



(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 201133917 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

---

(21)申請案號：100104170 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日  
(51)Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*  
(30)優先權：2010/02/08 美國 61/302,245  
(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：漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；羅迪席歐 喬凡納  
LAUDISIO, GIOVANNA (IT)；普林斯 艾利斯泰爾 葛瑞 PRINCE, ALISTAIR  
GRAEME (GB)；楊 理查 約翰 薛費爾德 YOUNG, RICHARD JOHN  
SHEFFIELD (GB)  
(74)代理人：黃章典  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

---

(54)名稱

製造金屬貫穿孔 (MWT) 矽太陽能電池之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MWT SILICON SOLAR CELL

(57)摘要

一種製造 MWT 矽太陽能電池的程序，包含下列步驟：(1)提供一 n 型矽晶圓，其具有(i)在該晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔、及(ii)延伸於該些孔之整個前側及內部的一 p 型射極，(2)施加一導電金屬膏至該矽晶圓的該些孔，以提供一敷金屬至至少該些孔的該內部，(3)乾燥該已施加的導電金屬膏，以及(4)燒製該經乾燥的導電金屬膏，藉此該晶圓到達 700 至 900°C 之一峰值溫度，其中該導電金屬膏沒有或僅有不良的燒透能力且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒 p 型摻質以及(c)一有機媒劑。



(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 201133917 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

---

(21)申請案號：100104170 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日  
(51)Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*  
(30)優先權：2010/02/08 美國 61/302,245  
(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：漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；羅迪席歐 喬凡納  
LAUDISIO, GIOVANNA (IT)；普林斯 艾利斯泰爾 葛瑞 PRINCE, ALISTAIR  
GRAEME (GB)；楊 理查 約翰 薛費爾德 YOUNG, RICHARD JOHN  
SHEFFIELD (GB)  
(74)代理人：黃章典  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

---

(54)名稱

製造金屬貫穿孔 (MWT) 矽太陽能電池之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MWT SILICON SOLAR CELL

(57)摘要

一種製造 MWT 矽太陽能電池的程序，包含下列步驟：(1)提供一 n 型矽晶圓，其具有(i)在該晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔、及(ii)延伸於該些孔之整個前側及內部的一 p 型射極，(2)施加一導電金屬膏至該矽晶圓的該些孔，以提供一敷金屬至至少該些孔的該內部，(3)乾燥該已施加的導電金屬膏，以及(4)燒製該經乾燥的導電金屬膏，藉此該晶圓到達 700 至 900°C 之一峰值溫度，其中該導電金屬膏沒有或僅有不良的燒透能力且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒 p 型摻質以及(c)一有機媒劑。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關於具有n型矽基底之金屬貫穿式(metal-wrap-through; MWT)矽太陽能電池之製造方法。本發明亦有關於個別的MWT矽太陽能電池。

### 【先前技術】

目前製造的大部分太陽能電池係以結晶矽為主。

具有p型(p摻雜)的矽基底之傳統太陽能電池在其前側上具有為n型擴散層形式之n型(n摻雜)的射極。這類傳統的矽太陽能電池結構使用負電極來接觸電池之前側或向陽側，且在背側上具有一正電極。眾所周知，落在半導體主體的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敷金屬的矽晶圓之形式，亦即，其設有導電的金屬接點。典型上，前側敷金屬具有所謂H圖案的形式，亦即，具有銀格柵陰極的形式，包含薄平行指狀線(集極線)及以直角交叉指狀線的匯流條，而背側的敷金屬為與銀或銀/鋁匯流條或凸片電連接之鋁陽極。從前側匯流條與背側匯流條或凸片收集光電式電流。

或者，具有n型矽基底的一反向太陽能電池結構亦為人所知。這類電池具有一前p型矽表面(前p型射極)，其具有位於該前側上的一正電極和用於接觸該電池背側的一負電

極。由於在n型摻雜矽中的電子之再組合速度已降低，所以相較於具有p型矽基底的太陽能電池來說，具有n型矽基底的太陽能電池(n型矽太陽能電池)理論上可產生上達1%的絕對效率增益。

MWT矽太陽能電池為具有非上述矽太陽能電池的另一種電池設計之矽太陽能電池的實例。MWT矽太陽能電池為熟悉此技藝人士所熟知(比照例如，網站「<http://www.sollandsolar.com/IManager/Content/4680/qfl7/mt1537/mi30994/mu1254913665/mv2341>」及可從該網站下載的散頁印刷品「初步資料表Sunweb」以及在2009年「太陽能材料」期刊之「太陽能電池93」一篇中，第1051至1055頁，F. Clement等人所著之「具有超過16%效率且工業上可行的多晶矽金屬穿透式矽太陽能電池」。MWT矽太陽能電池代表一種特別的矽太陽能電池；其為背接觸電池，因此比傳統矽太陽能電池有較少的前側遮蔽。

正如同在上述之標準矽太陽能電池的情況中，可製造MWT矽太陽能電池為具有p型矽基底之MWT矽太陽能電池，或者在替代例中，具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池。

具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池的矽晶圓設置有小孔，形成在電池之前及背側之間的通孔。具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池具有延伸在整個前側上及孔內之p型射極。p型射極被一電介質鈍化層所覆蓋，其充當矽太陽能電池之傳統的抗反射塗覆(ARC)層。p型射極不僅延伸於

整個前側上，且亦覆蓋孔的內部上，電介質鈍化層並未省略孔的內部，而且，選擇性地，孔的前緣周圍具有一窄輪緣。假如存在的話，孔的內部以及孔之前緣周圍的窄輪緣，亦即未被電介質鈍化層覆蓋的p型擴散層，設有呈導電金屬層(開孔)形式或導電金屬栓(以導電金屬填滿之孔)形式之敷金屬。典型地，從一或兩個導電金屬膏施加並燒製孔之敷金屬。為了避免誤解，若使用兩種不同的導電金屬膏，並非施加它們以形成雙層敷金屬；而是從孔的前側施加一種導電金屬膏至孔，並從背側施加另外一種導電金屬膏。孔之敷金屬係充當射極接點並形成MWT矽太陽能電池之陽極式背接點。此外，MWT矽太陽能電池之前側設有呈薄導電金屬集極線形式之前側敷金屬，其係以典型用於MWT矽太陽能電池之圖案配置，例如，以格柵或網絡狀圖案或作為薄平行指狀線。「典型用於MWT矽太陽能電池之圖案」一詞意指集極線的端子與孔的敷金屬重疊並因而與其電連接。從具有燒透(fire-through)能力之導電金屬膏施加集極線。在乾燥如此施加的集極線之後，將它們燒透過前側電介質鈍化層，因而與矽基板之前表面進行接觸。

用於本說明及申請專利範圍中的「具有燒透能力之金屬膏」一詞意指在燒製期間蝕刻並穿透(燒透)鈍化或ARC層之金屬膏，從而與矽基板之表面進行電接觸。具有不良或甚至無燒透能力之金屬膏則反其道而行；其在燒製時不會燒透鈍化或ARC層且與矽基板無電接觸。為了避免誤解；

在此本文中，「無電接觸」一詞不應解釋為絕對的；更確切地，其應意指經燒製的金屬膏和矽表面之間的接觸電阻率超過  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而在電接觸的情況中，經燒製的金屬膏和矽表面之間的接觸電阻率在  $1$  至  $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  之範圍中。

可由傳輸長度法(Transfer Length Method; TLM)來測量接觸電阻率。為達此目的，可使用下列樣品備置及測量程序：將具有ARC或鈍化層(例如， $75 \text{ nm}$ 厚之 $\text{SiN}_x$ 層)的矽晶圓以平行線的圖案(例如 $127 \mu\text{m}$ 寬及 $6 \mu\text{m}$ 厚的線，且線間有 $2.2 \text{ mm}$ 之間距)網板印刷至待測試且具有銀膏之該層上，並接著加以燒製使晶圓到達例如 $800^\circ\text{C}$ 之峰值溫度。將經燒製的晶圓以雷射切割成 $10 \text{ mm}$ 乘 $28 \text{ mm}$ 長的帶，其中平行線不互相碰觸且包括至少6條線。接著這些帶接受在黑暗中於 $20^\circ\text{C}$ 之傳統TLM測量。使用來自GP Solar之GP 4-Test Pro裝置來進行TLM測量。

具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池的背側設有陰極式金屬集極背接點，其在任何情況中與孔的敷金屬電絕緣。從MWT矽太陽能電池之陽極式背接點與陰極式導電金屬集極背接點收集光電式電流。

與上述反向型的矽太陽能電池之製造類似，具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池的製造是從形成具有矽晶圓形式之n型矽基板開始。為達此目的，n型摻雜基底典型地經由使含有諸如 $\text{POCl}_3$ 的前驅物之一磷熱擴散到該矽晶圓中而形成。典型地，矽晶圓具有在例如 $140$ 至 $220 \mu\text{m}$ 的範圍中之厚度及在例如 $150$ 至 $400 \text{ cm}^2$ 的範圍中之面積。典型藉

由雷射鑽孔來施加在晶圓之前側與後側之間形成通孔的小孔。如此製造的孔具有例如30至250  $\mu\text{m}$ 的直徑，且均勻分散於整個晶圓上。其數量落在例如每晶圓10至100的範圍中。如此製造的孔為均勻分散於整個晶圓上且其之數量落在例如每晶圓10至100的範圍中。接著形成一p型擴散層，其典型係經由含有諸如 $\text{BBr}_3$ 之前驅物的硼之熱擴散。p型擴散層形成在矽基板之整個前表面上，包括孔的內部。p-n接面形成在n型摻質濃度等於p型摻質濃度之處。有接近向陽側之p-n接面的電池具有在50至500 nm之間的接面深度。

在形成擴散層之後，藉由特別是在例如氫氟酸之強酸中蝕刻而從射極表面移除多餘的表面玻璃。典型地，接著在除了孔的內部以及，隨意地，還有孔之前側邊緣周圍的窄輪緣的前側p型擴散層上形成 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 之一電介質層或者，特別是 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ 之一電介質堆疊。可例如使用諸如在有氫存在下之電漿化學蒸氣沉積(CVD)或濺鍍的程序來執行電介質的沉積。該電介質層充當MWT矽太陽能電池之前側的ARC與鈍化層兩者。

正如同具有n型基底的傳統太陽能電池結構般，具有n型基底之MWT矽太陽能電池典型在其前側上具有正電極且在其背側上具有負電極。正前電極具有配置在典型用於MWT矽太陽能電池之圖案中的薄導電集極線之形式。典型地，藉由在電池的前側上之ARC層上進行網板印刷、乾燥及燒製前側導電金屬膏(前電極形成導電金屬膏)來施加

薄導電集極線，藉此集極線的端子與孔的敷金屬重疊而產生電連結。典型地在一帶爐中實行一1至5分鐘的週期燒製，連同該晶圓達到位於700至900°C之範圍內的峰值溫度。

如已述，MWT矽太陽能電池之矽晶圓的孔設有敷金屬。針對此，藉由施加具有導電金屬層(開孔)形式或導電金屬栓(填有導電金屬之孔)形式之導電金屬膏至孔來敷金屬孔本身。敷金屬可僅覆蓋孔的內部或還有孔之邊緣周圍的窄輪緣，藉此使窄輪緣可存在於孔之前側邊緣上、孔之背側邊緣上或兩者上。可從一單一導電金屬膏施加敷金屬。亦可從兩種不同的導電金屬膏施加敷金屬，亦即一種導電金屬膏可施加至孔的前側而另一種至其背側。在施加一或兩種導電金屬膏之後，將其予以乾燥及燒製而形成射極接點以及，分別地，MWT矽太陽能電池之陽極式背接點。典型地在一帶爐中實行一1至5分鐘的週期燒製，連同該晶圓達到位於700至900°C之範圍內的峰值溫度。孔之經燒製的敷金屬與薄前側導電集極線電連結。

此外，施加一背側銀膏，典型地在n型矽基板的背側上經網板印刷且接續乾燥，避開與孔之敷金屬的任何接觸。換言之，施加背側銀膏，確保在燒製之前與之後其與孔之敷金屬保持電絕緣。在n型矽基板的背側上方均勻分散地施加背側銀膏。接著藉由燒製將經乾燥的背側銀膏轉變成均勻分散的陰極式銀背集極接點。典型地在一帶爐中實行一1至5分鐘的週期燒製，連同該晶圓達到位於700至900°C

之範圍內的峰值溫度。可順序燒製或共同燒製前陽極、孔之敷金屬及背陰極。銀背集極接點僅佔n型矽基板的背側之一小面積。此外，施加成於燒製期間燒透ARC層之薄集極線的前側導電金屬膏因此能夠電接觸前側p型射極。

### 【發明內容】

本發明有關於具有n型矽基底之MWT矽太陽能電池之製造的程序。同時，該程序為用於這類MWT矽太陽能電池之陽極式背接點的製造之程序。該程序包含以下步驟：

- (1) 提供一n型矽晶圓，其具有(i)在該晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔及(ii)延伸於該些孔之整個前側及內部的一p型射極，
- (2) 施加一導電金屬膏至該矽晶圓的該些孔以提供一敷金屬至至少該些孔的該內部，
- (3) 乾燥該已施加的導電金屬膏，以及
- (4) 燒製該經乾燥的導電金屬膏，藉此該晶圓到達700至900°C之一峰值溫度，

其中該導電金屬膏沒有或僅有不良的燒透能力且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒p型摻質以及(c)一有機媒劑，其中該至少一微粒p型摻質選自由硼、鋁及p型矽合金所組成之群組，該p型矽合金選自由包含矽及硼之合金、包含矽及鋁之合金及包含矽、硼及鋁之合金所組成之群組。依此，本發明亦關於如此製造之MWT矽太陽能電池且，分別地，至如此製造之其陽極式背接點。

在說明書及申請專利範圍中，使用「p型矽合金」一詞。其意指一p型矽合金，亦即，在這類矽合金中的硼及/或鋁具有足夠高的比例，以確保該矽合金具有一p型特性。

### 【實施方式】

本發明之方法允許製造出具有改善電效率之MWT矽太陽能電池。共同燒製的導電金屬膏與孔(亦即矽晶圓之孔的內部之p型矽射極表面)有良好的歐姆接觸及良好的黏合。良好的黏合對於MWT矽太陽能電池之長使用壽命至關緊要。

並未受限於理論，咸信導電金屬膏由於其燒透能力不佳之緣故，在進行本發明之方法的步驟(3)及(4)時不會或不明顯地損壞p型射極。避免或減少p型射極之損壞至關緊要，以避免分路特性。

在本發明之方法的步驟(1)中，提供一n型矽晶圓，其具有(i)在晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔、及(ii)延伸於孔之整個前側及內部的一p型射極。矽晶圓是單晶或多晶矽晶圓，誠如習知用於製造矽太陽能電池的矽晶圓；其具有一p型區域及一n型區域兩者及一p-n接面。典型地，矽晶圓在其前側上具有 $TiO_x$ 、 $SiO_x$ 、 $TiO_x/SiO_x$ 、 $SiN_x$ 之一ARC層或，特別是， $SiN_x/SiO_x$ 之一電介質堆疊。倘若存在有此ARC層，其避開孔之內部，且選擇性地還有孔之邊緣周圍的窄輪緣。這類矽晶圓已為熟悉此項技術者所熟知；為了簡明，明確參照「先前技術」一節。矽晶圓可已設有

前側導電金屬集極線及/或陰極式背集極接點，如上於「先前技術」一節中所述般。

在本發明之方法的步驟(2)中，施加具有無或不良燒透能力且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒p型摻質、以及(c)一有機媒劑的一導電金屬膏至矽晶圓的孔，以提供敷金屬給至少孔之內部。

在本發明之方法的一特定實施例中，導電金屬膏包含，作為成分，(d)選自由下列構成之群組的至少一玻璃熔塊：  
(i)無鉛玻璃熔塊，具有在550至611°C之範圍中的軟化點溫度且含有11至33重量百分比的SiO<sub>2</sub>、>0至7重量百分比，特別是，5至6重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及2至10重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及(ii)含鉛玻璃熔塊，具有在571至636°C的範圍中之軟化點溫度且含有53至57重量百分比的PbO、25至29重量百分比的SiO<sub>2</sub>、2至6重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及6至9重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在說明書及申請專利範圍中使用「軟化點溫度」一詞。這係指玻璃轉變溫度，其係由在10 K/min之加熱速率的熱差分析DTA所判斷。

導電金屬膏包含至少一微粒導電金屬，其選自由銀、銅和鎳所組成的群組。較佳地，微粒導電金屬為銀。微粒銀可由銀或具有一或更多其他金屬(例如銅)的銀合金所構成。在銀合金的情況中，銀含量為例如99.7至低於100重量百分比。微粒導電金屬或銀可無覆蓋或被一界面活性劑

至少部分地覆蓋。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(例如，銨、鈉或鉀鹽)。

微粒導電金屬或銀的平均粒度在例如0.5至5  $\mu\text{m}$ 的範圍內。以總導電金屬膏組成物為基礎，微粒導電金屬或銀可以50至92重量百分比，或者，在一實施例中，65至84重量百分比的比例存在於導電金屬膏中。

在本說明書與申請專利範圍中，使用「平均粒度」一詞。這係指由雷射散射所判斷之平均粒度(均值粒子直徑， $d_{50}$ )。

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於導電金屬膏組成物中之相關材料的平均粒度。

可以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，以該導電金屬膏所含有的微粒金屬總量為基礎，這類其他一或多個微粒金屬的比例為0至10重量百分比。對該導電金屬膏而言，特別有利地含有作為一或多個微粒金屬的微粒銻、微粒鉑及/或微粒鈮，以取代一小部分的該導電金屬。舉例來說，以該導電金屬膏所含有的微粒金屬總量為基礎，微粒銻、鉑及/或鈮可以0.5至5重量百分比的總比例內含在該導電金屬膏中。

該導電金屬膏包含至少一微粒p型摻質，其中該至少一微粒p型摻質選自由硼、鋁及p型矽合金組成之群組，該p

型矽合金選自由包含矽與硼之合金、包含矽與鋁之合金及包含矽、硼及鋁之合金所組成之群組。

該至少一微粒p型摻質的平均粒度是在例如0.5至 $<10\ \mu\text{m}$ 的範圍內。該至少一微粒p型摻質在導電金屬膏中的總含量為例如0.5至10重量百分比，或者，在一實施例中，其為1至5重量百分比，或特別是1.5至3重量百分比。

該p型矽合金選自由含有矽和硼的合金、含有矽和鋁的合金及含有矽、硼和鋁的合金所構成的群組。該等含有矽與硼的二元合金、矽與鋁的二元合金、矽與鋁和硼的三元合金、矽與硼和其他除了鋁以外之化學元素的合金、矽與鋁和其他除了硼以外之化學元素的合金、以及矽與鋁、硼和其他除了鋁和硼以外之化學元素的合金。較佳的是使用矽與硼之二元合金、矽與鋁之二元合金及/或矽與鋁和硼之三元合金的粉末，以作為微粒p型矽合金。該二元合金，特別是矽與鋁的二元合金，在作為p型矽合金上尤為首選。

舉例來說，該p型矽合金中的矽含量位於5至20重量百分比的範圍內。在尤為首選之矽與鋁之二元合金的實例中，矽含量位於諸如10至15重量百分比的範圍內。共熔的鋁/矽合金(AlSi12)為最佳首選。

該導電金屬膏包含一有機媒劑。多種惰性黏性材料可用作有機媒劑。該有機媒劑可為其中微粒組分(微粒金屬、微粒p型摻質、玻璃熔塊、進一步選擇性存在的無機微粒組分)可以足夠穩定程度分散者。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導電金屬膏組成物，這些性質包括：穩定固體分散、用於施加之適當的黏性及流動減凝性(thixotropy)、膏固體之適當可濕性、良好的乾燥速率及良好燒製特性。用在導電金屬膏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。在一實施例中，針對此目的之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， $\alpha$ -或 $\beta$ -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，用於在本發明之方法的步驟(2)中之導電金屬膏的施加之後促進迅速硬化的揮發性有機溶劑可包括在該有機媒劑之中。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。

導電金屬膏中之有機媒劑含量可取決於施加膏之方法及所使用之有機媒劑的種類，且其可有所變化。在一實施例中，依據總導電金屬膏組成物，其可在從10至45重量百分比，或者，在一實施例中，其可在12至35重量百分比的範圍中。10至45重量百分比之數值包括一或多種有機溶劑、可能的一或多種有機聚合物及可能的一或多種有機添加劑。

依據總導電金屬膏組成物，導電金屬膏中之有機溶劑含量可在從5至25重量百分比的範圍中，或者，在一實施例中，10至20重量百分比的範圍中。

依據總導電金屬膏組成物，一或多種有機聚合物可以在0至20重量百分比，或者，在一實施例中，5至10重量百分比的範圍中之比例存在於有機媒劑中。

在本發明之方法的特定實施例中，導電金屬膏包含選自由下列組成之群組的至少一玻璃熔塊：(i)無鉛玻璃熔塊，具有在550至611°C之範圍中的軟化點溫度且含有11至33重量百分比的SiO<sub>2</sub>、>0至7重量百分比，特別是，5至6重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及2至10重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及(ii)含鉛玻璃熔塊，具有在571至636°C的範圍中之軟化點溫度且含有53至57重量百分比的PbO、25至29重量百分比的SiO<sub>2</sub>、2至6重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及6至9重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在類型(i)的無鉛玻璃熔塊之情況中，SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之重量百分比並不加總為100重量百分比，且缺少的重量百分比特別是由一或多個的其他氧化物所貢獻，例如鹼金屬氧化物(像是Na<sub>2</sub>O)、鹼土金屬氧化物(像是MgO)和金屬氧化物(像是Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>及ZnO)。

類型(i)的無鉛玻璃熔塊可含有40至73重量百分比，特別是48至73重量百分比的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的重量百分比可或可不加總成100重量百分比。在不加總成100重量百分比的情況中，缺少的重量百分比可尤其係由一或更多其他氧化物所貢獻，例如，鹼金屬氧化物(像

是 $\text{Na}_2\text{O}$ )、鹼土金屬氧化物(像是 $\text{MgO}$ )和金屬氧化物(像是 $\text{TiO}_2$ 及 $\text{ZnO}$ )。

在類型(i)的含鉛玻璃熔塊之情況中， $\text{PbO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{B}_2\text{O}_3$ 之的重量百分比可或可不加總成100重量百分比。在不加總成100重量百分比的情況中，缺少的重量百分比可尤其係由一或更多其他氧化物所貢獻，例如，鹼金屬氧化物(像是 $\text{Na}_2\text{O}$ )、鹼土金屬氧化物(像是 $\text{MgO}$ )和金屬氧化物(像是 $\text{TiO}_2$ 及 $\text{ZnO}$ )。

在導電金屬膏包含類型(i)的無鉛玻璃熔塊以及類型(ii)之含鉛玻璃熔塊的情況中，這兩種玻璃熔塊類型之間的比率可為任何或，換言之，在 $>0$ 至無限的範圍中。較佳地，用於本發明之方法的特定實施例中之導電金屬膏沒有包含除了類型(i)及/或類型(ii)之玻璃熔塊之外的其他玻璃熔塊。

選自群組(i)及/或(ii)之一或更多玻璃熔塊充當無機黏合劑。一或多個玻璃熔塊之平均粒度在例如 $0.5$ 至 $4\ \mu\text{m}$ 的範圍中。在用於本發明之方法的特定實施例中的導電金屬膏中，選自由類型(i)及/或(ii)所組成之群組的玻璃熔塊之總含量，舉例而言，為 $0.25$ 至 $8$ 重量百分比，或者，在一實施例中為 $0.8$ 至 $3.5$ 重量百分比。

玻璃熔塊之備置為眾所皆知且在於，例如，將尤其具有組分的氧化物形式之玻璃的組分一起熔化，並將此熔化的組成物倒入水中以形成熔塊。誠如本項技藝中眾所週知，可進行加熱至在例如 $1050$ 至 $1250^\circ\text{C}$ 的範圍中之峰值溫度，

且維持一段時間使得融熔變成完全液態且均質，典型其為0.5至1.5小時。

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。

導電金屬膏可包含一或更多有機添加劑，例如，界面活性劑、增稠劑、流變性調節劑及穩定劑。一或多個有機添加劑可為有機媒劑的部份。然而，亦可在備置導電金屬膏時個別地添加一或多個有機添加劑。依據總導電金屬膏組成物，一或多個有機添加劑可以例如0至10重量百分比的總比例存在於導電金屬膏中。

用於本發明之方法中之導電金屬膏為黏滯組成物，其可藉由機械混合微粒金屬、微粒p型摻質及具有有機媒劑的一或多個玻璃熔塊來加以備置。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。

可依照上述方式使用導電金屬膏，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，導電金屬膏之所有其他組分的重量百分比可因而減少。

當藉由使用Brookfield HBT黏度計及14號轉軸的實用杯在10 rpm的轉軸速度及25°C加以測量時，導電金屬膏之施加黏度可為20至350 Pa·s。

將導電金屬膏施加至矽晶圓的孔以提供敷金屬給至少孔的內部，亦即，以形成孔之至少內部之敷金屬。可以導電金屬層(開孔)之形式或導電金屬栓(填有導電金屬之孔)之形式施加導電金屬膏。導電金屬膏施加之方法可為印刷，例如，網板印刷。可從孔之前側及/或孔之背側執行該施加。施加導電金屬膏以用一敷金屬覆蓋孔的至少內部；亦即，可施加導電金屬膏以僅覆蓋孔之內部或還有孔之邊緣周圍的窄輪緣，藉此窄輪緣可存在孔之前側邊緣周圍、孔之背側邊緣周圍或兩者周圍。亦可施加非在本發明之方法的步驟(2)中施加的導電金屬膏之一額外第二導電金屬膏；在這種情況中，可藉由從孔之前側施加一種導電金屬膏並從其背側施加另一種來形成孔之敷金屬，其中從用於本發明之方法的步驟(2)中之沒有或僅有不良燒透能力的導電金屬膏施加孔之內部的敷金屬。

在本發明之方法的步驟(3)中，乾燥於步驟(2)中所施加之導電金屬膏一段例如1至100分鐘的時期，其中矽晶圓到達在100至300°C之範圍中的峰值溫度。乾燥可使用例如帶式、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(4)中，燒製經乾燥的導電金屬膏以形成孔之成品敷金屬。這些敷金屬充當射極接點並形成MWT矽太陽能電池之陽極式背接點。舉例來說，步驟(4)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(例如，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。於燒製期間移除的有機物質包括有機溶劑、選擇性存在的有機聚合物、及選擇性存在的有機添加劑。至少在本發明之方法的特定實施例之情況中，在燒製期間發生進一步的程序，亦即玻璃熔塊與微粒導電金屬之燒結。

可以與具有配置在典型用於MWT矽太陽能電池的圖案中之薄導電金屬集極線形式並從一導電金屬膏施加之前側敷金屬及/或從一背側銀膏施加之銀背集極接點共同燒製之方式，來執行該燒製。

下列實例說明銀膏之燒透能力的判斷。這些實例亦顯示如何測試經燒製銀膏與n型矽基板表面間的黏合力，其中利用傳統樣品n型矽晶圓來進行黏合力的測試，因為無法測試經燒製銀膏與MWT矽太陽能電池之孔的內部之間的黏合力。

### 實例

(1)測試樣品之製造：

(i)實例銀膏1及3：

銀膏1至3的組成物顯示於表1中。這些膏由銀粉末(平均粒度2  $\mu\text{m}$ )、有機媒劑(聚合物樹脂及有機溶劑)及玻璃熔塊(平均粒度8  $\mu\text{m}$ )所構成。表2提供所採用之玻璃熔塊類型

的組成資料。

表 1

銀膏	組成(重量百分比)		
	銀粉末	有機媒劑	玻璃熔塊類型
1	85.0	14.5	0.5的類型1
2	81.0	17.0	2.0的類型1
3	86.0	9.3	4.7的類型2

表 2

玻璃 類型	軟化點溫度 (°C)	玻璃成分(重量百分比)						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O
1	573	28	4.7	8.1	55.9	3.3	-	-
2	438	17.8	0.2	1.9	79.5	-	0.5	0.1

(ii) TLM樣品之形成：

在Si基板(面積243 cm<sup>2</sup>、n型(磷)塊矽之200 μm厚的多晶矽晶圓，其具有p型擴散BBr<sub>3</sub>射極、以酸表面粗糙化及藉由CVD施加於晶圓的射極上之75 nm厚的SiN<sub>x</sub>ARC層)的前面上，網板印刷銀膏1至3為127 μm寬及6 μm厚的平行指狀線，互相之間具有2.2 mm之距離。在燒製之前先乾燥銀膏。

接著在分派爐中以3000 mm/min的帶速燒製印刷好的晶圓，其中區溫度界定為區1=500°C、區2=525°C、區3=550°C、區4=600°C、區5=925°C及最終區設定在890°C，因此晶圓達到800°C的峰值溫度。

為了製造TLM樣品，接著雷射劃割經燒製的晶圓並折成

10 mm乘以28 mm的TLM樣品，其中平行的銀敷金屬線不互相碰觸。使用由Optek所供應之1064 nm紅外線雷射來執行雷射劃割。

(iii)供黏合力測量之樣品的形成：

在無鈍化Si基板(面積 $243\text{ cm}^2$ 、n型(磷)塊矽之 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚的多晶矽晶圓，其具有p型擴散 $\text{BBr}_3$ 射極並以酸表面粗糙化)的前面上，網板印刷並乾燥銀膏1至3為 $2\text{ mm}$ 寬及 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚的匯流條。

接著在分派爐內以 $3000\text{ mm/min}$ 的帶速燒製印刷好的晶圓，其中區溫度界定為區1= $500^\circ\text{C}$ 、區2= $525^\circ\text{C}$ 、區3= $550^\circ\text{C}$ 、區4= $600^\circ\text{C}$ 、區5= $925^\circ\text{C}$ 、及最終區設定在 $890^\circ\text{C}$ ，因此晶圓達到 $800^\circ\text{C}$ 的峰值溫度。

(2)測試程序與結果

(i) TLM測量：

藉由將TLM樣品放置在由GP Solar提供的用來測量接觸電阻率之GP 4-Test Pro儀器中來測量它們。對黑暗中的樣品在 $20^\circ\text{C}$ 執行測量。該設備之測試探針與TLM樣品的6條相鄰細線銀電極接觸，且記錄接觸電阻率( $\rho_c$ )。

(ii)經燒製之黏合力測量：

針對黏合力測試，可採用從Semtek (PV焊接機，型號SCB-160)購得之自動化焊接機。焊接程序涉及以焊劑(Kester 952S)塗覆一焊帶( $62\text{Sn}-36\text{Pb}-2\text{Ag}$ )並施加10個加熱接腳的力量至經塗覆焊帶及匯流條以促使矽基板之經燒製銀表面的潤濕，造成匯流條與色帶間的黏合。將加熱接腳

設定至 260°C 的溫度並，且將其上放置有關注樣品之焊接預熱板設定至 180°C。

藉由以 100 mm/s 的速度及 90° 的角度在沿匯流條之多處拉扯焊帶來測量黏合力。

表 3 呈現測量的接觸電阻率及平均黏合力資料。

表 3

實例	銀膏	接觸電阻率( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	平均黏合力(N)
1(根據本發明)	1	$>364 \Omega\cdot\text{cm}^2$ *	$5.1 \pm 1.6$
2(根據本發明)	2	$>364 \Omega\cdot\text{cm}^2$ *	$4.8 \pm 1.1$
3(對照實例)	3	$1.9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$3.1 \pm 1.2$

\*) 接觸電阻率超出 GP 4-Test Pro 設備的可測量上限 ( $>364 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )。

# 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：100104170

※ 申請日：100.2.8

※IPC 分類：H01L 31/18 (2006.01)  
H01L 31/042 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

金屬貫穿式太陽能電池之製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MWT SILICON SOLAR  
CELL

## 二、中文發明摘要：

一種製造MWT矽太陽能電池的程序，包含下列步驟：

- (1) 提供一n型矽晶圓，其具有(i)在該晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔、及(ii)延伸於該些孔之整個前側及內部的一p型射極，
- (2) 施加一導電金屬膏至該矽晶圓的該些孔，以提供一敷金屬至至少該些孔的該內部，
- (3) 乾燥該已施加的導電金屬膏，以及
- (4) 燒製該經乾燥的導電金屬膏，藉此該晶圓到達700至900°C之一峰值溫度，

其中該導電金屬膏沒有或僅有不良的燒透能力且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒p型摻質以及(c)一有機媒劑。

三、英文發明摘要：

A process for the production of a MWT silicon solar cell comprising the steps:

- (1) providing an n-type silicon wafer with (i) holes forming vias between the front-side and the back-side of the wafer and (ii) a p-type emitter extending over the entire front-side and the inside of the holes,
- (2) applying a conductive metal paste to the holes of the silicon wafer to provide at least the inside of the holes with a metallization,
- (3) drying the applied conductive metal paste, and
- (4) firing the dried conductive metal paste, whereby the wafer reaches a peak temperature of 700 to 900°C,

wherein the conductive metal paste has no or only poor fire-through capability and comprises (a) at least one particulate electrically conductive metal selected from the group consisting of silver, copper and nickel, (b) at least one particulate p-type dopant, and (c) an organic vehicle.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製造金屬貫穿式(MWT)矽太陽能電池的方法，包含下列步驟：

(1) 提供一n型矽晶圓，其具有(i)在該晶圓之前側與背側之間的孔形成通孔、及(ii)延伸於該些孔之整個前側及內部的一p型射極，

(2) 施加一導電金屬膏至該矽晶圓的該些孔，以提供一敷金屬至至少該些孔的該內部，

(3) 乾燥該已施加的導電金屬膏，以及

(4) 燒製該經乾燥的導電金屬膏，藉此該晶圓到達700至900°C之一峰值溫度，

其中該導電金屬膏沒有或僅有不良的燒透能力，且包含(a)選自由銀、銅及鎳所組成之群組的至少一微粒導電金屬、(b)至少一微粒p型摻質、以及(c)一有機媒劑，其中該至少一微粒p型摻質選自由硼、鋁及p型矽合金所組成之群組，該p型矽合金選自由包含矽及硼之合金、包含矽及鋁之合金及包含矽、硼及鋁之合金所組成之群組。

2. 如請求項1中所述之方法，其中該n型矽晶圓在其前側上具有避開該些孔之該內部的一ARC層。

3. 如請求項1或2中所述之方法，其中，依據總導電金屬膏組成物，該有機媒劑含量係從10至45重量百分比。

4. 如請求項1或2中所述之方法，其中該導電金屬以50至92重量百分比的比例存在於該導電金屬膏中。

5. 如請求項1或2中所述之方法，其中該導電金屬為銀。

6. 如請求項1或2中所述之方法，其中該導電金屬膏含有，依據包含在該總導電金屬膏中之微粒金屬的總和，在0.5至5重量百分比的總比例中之選自由微粒鈹、微粒鉑及微粒鈾所組成之群組的至少一其他微粒金屬。
7. 如請求項1或2中所述之方法，其中在該導電金屬膏中之該至少一p型摻質的總含量為0.5至10重量百分比。
8. 如請求項1或2中所述之方法，其中該p型矽合金為共熔鋁/矽合金(AlSi12)。
9. 如請求項1中所述之方法，其中該導電金屬膏包含，作為成分，(d)選自由下列組成之群組的至少一玻璃熔塊：  
(i)無鉛玻璃熔塊，具有在550至611°C之範圍中的軟化點溫度且含有11至33重量百分比的SiO<sub>2</sub>、>0至7重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及2至10重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及(ii)含鉛玻璃熔塊，具有在571至636°C的範圍中之軟化點溫度且含有53至57重量百分比的PbO、25至29重量百分比的SiO<sub>2</sub>、2至6重量百分比的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及6至9重量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。
10. 如請求項9中所述之方法，其中該無鉛玻璃熔塊之一或更多包含40至73重量百分比的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。
11. 如請求項9或10中所述之方法，其中在該導電金屬膏中之選自由類型(i)及(ii)所組成之該群組的玻璃熔塊的總含量為0.25至8重量百分比。
12. 如請求項1、2、9或10中所述之方法，其中施加該導電金屬膏為一導電金屬層或一導電金屬栓。
13. 如請求項1、2、9或10中所述之方法，其中藉由印刷施

加該導電金屬膏。

14. 如請求項1、2、9或10中所述之方法，其中執行燒製為一起共同燒製(1)具有配置在典型用於MWT矽太陽能電池的一圖案中之薄導電金屬集極線形式並已施加至該前側而形成一前側敷金屬的一導電金屬膏、及(2)已施加至該背側而形成一銀背集極接點的一背側銀膏。
15. 一種藉由上述請求項1至14中任一項所述之方法所製成之MWT矽太陽能電池。

**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)