



(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 I697015 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：108107156

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 05 日

(51) Int. Cl. : *H01B1/22 (2006.01)**H01B1/16 (2006.01)**H01L31/0224(2006.01)**H01L31/042 (2014.01)*

(71) 申請人：南韓商大州電子材料股份有限公司 (南韓) DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：金東宣 KIM, DONG SUN (KR)；李惠誠 LEE, HYE SUNG (KR)；金鎮玄 KIM, JIN HYUN (KR)；崔益壽 CHOI, IK SU (KR)；李聖恩 LEE, SEONG EUN (KR)；姜成學 KANG, SUNG HAK (KR)；林鍾贊 LIM, JONG CHAN (KR)

(74) 代理人：陳翠華

(56) 參考文獻：

TW 201145311A

TW 201308355A

TW 201419309A

TW 201841847A

CN 107293349A

EP 2566826B1

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 22 頁

(54) 名稱

太陽能電池前電極用糊劑組合物及其製備方法

(57) 摘要

根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含：導電金屬粉末；玻璃料，包含 PbO、Bi₂O₃、TeO₂、Ag₂O 及 Li₂O；以及有機載體。當利用根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物來製備太陽能電池前電極時，串聯電阻低，因此具有可製備更高效太陽能電池的優點。

The paste composition for a front electrode of a solar cell in the present invention comprises conductive metal powder; glass frit comprising PbO, Bi₂O₃, TeO₂, Ag₂O and Li₂O; and organic vehicle. The front electrode of a solar cell manufactured from the paste composition in the present invention shows low series resistance to provide advantage in manufacturing a solar cell with a higher efficiency.



I697015

【發明摘要】

【中文發明名稱】 太陽能電池前電極用糊劑組合物及其製備方法

【英文發明名稱】 PASTE COMPOSITION OF SOLAR CELL FRONT

ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含：導電金屬粉末；玻璃料，包含PbO、Bi₂O₃、TeO₂、Ag₂O及Li₂O；以及有機載體。當利用根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物來製備太陽能電池前電極時，串聯電阻低，因此具有可製備更高效太陽能電池的優點。

【英文】

The paste composition for a front electrode of a solar cell in the present invention comprises conductive metal powder; glass frit comprising PbO, Bi₂O₃, TeO₂, Ag₂O and Li₂O; and organic vehicle. The front electrode of a solar cell manufactured from the paste composition in the present invention shows low series resistance to provide advantage in manufacturing a solar cell with a higher efficiency.

【指定代表圖】：無。

【代表圖之符號簡單說明】：無。

【特徵化學式】：無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 太陽能電池前電極用糊劑組合物及其製備方法

【英文發明名稱】 PASTE COMPOSITION OF SOLAR CELL FRONT

ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含用於太陽能電池前電極的導電性金屬粉末、玻璃料及有機載體的太陽能電池前電極用糊劑組合物。

【先前技術】

【0002】 近來，由於對化石能源導致的環境污染以及能源耗盡的顧慮，已經積極進行著下一代清潔能源的研究開發。其中，太陽能的資源豐富，並且在能源的生產過程中不排放污染物質，因此為了用作代替化石能源的能源，進行著很多研究，通常，利用太陽能電池來將太陽能轉換為電能的研究進行得較多。

【0003】 然而，這種太陽能電池存在如下問題：作為入射的太陽能與輸出的電能的比率的轉換效率低，因此需要大型設備來生產大量的電，相對於太陽能電池的成本，能源效率低。

【0004】 這種太陽能電池的效率取決於多種因素，例如，與電極的材質、半導體基板的材質、電極或半導體基板的層疊結構、電極或半導體基板的形態及電極的電阻等密切相關。尤其，在前電極的情況下，因太陽能電池的特性而使太陽光無法直接施加到半導體基板上，而是經過前電極來滲透，因此為了提高太陽能電池的效率，這種前電極需要在確保透光率的同時降低前電極及半導體基板之間的電阻。

【0005】 韓國專利第10-1210112號中也揭露一種可提高光電轉換效率的玻璃料，然而在此情況下仍然存在呈現相對較低的光電轉換效率的問題。

【0006】 現有技術文獻

【0007】 專利文獻

【0008】 專利文獻1：韓國專利第10-1210112號

【發明內容】

【0009】 本發明的目的在於，提供一種用於製備低串聯電阻且高效率的太陽能電池前電極用糊劑組合物。

【0010】 本發明的另一目的在於，提供一種具有相對低的氧化鉛含量的太陽能電池前電極用糊劑組合物。

【0011】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含：導電金屬粉末；玻璃料，包含PbO、Bi₂O₃、TeO₂、Ag₂O及Li₂O；以及有機載體。

【0012】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可包含15重量%至30重量%的PbO、20重量%至40重量%的Bi₂O₃、30重量%至50重量%的TeO₂、1重量%至5重量%的Ag₂O、及1重量%至5重量%的Li₂O。

【0013】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料還可包含選自SiO₂、BaO、ZnO、B₂O₃、Na₂O、CaO、WO₃及MgO中的一種或二種以上的玻璃料添加物。

【0014】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料還可包含0.1重量%至20重量%的上述玻璃料添加物。

【0015】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可以為包含15重量%至30重量%的PbO、20重量%至55重量%的Bi₂O₃、20重量%至45重量%的TeO₂、及1重量%至5重量%的Li₂O的第一玻璃料，以及包

第2頁，共 17 頁(發明說明書)

含1重量%至25重量%的 Bi_2O_3 、40重量%至80重量%的 TeO_2 、1重量%至25重量%的 Ag_2O 、及1重量%至10重量%的 Li_2O 的第二玻璃料的混合物。

【0016】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料：第二玻璃料的重量比可以為1：0.1至2。

【0017】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可以為第一玻璃料以及第三玻璃料的混合物，所述第一玻璃料包含15重量%至30重量%的 PbO 、20重量%至55重量%的 Bi_2O_3 、20重量%至45重量%的 TeO_2 、及1重量%至5重量%的 Li_2O ，所述第三玻璃料包含8重量%至25重量%的 PbO 、15重量%至45重量%的 Bi_2O_3 、35重量%至55重量%的 TeO_2 、1重量%至10重量%的 Li_2O 、0.5重量%至5重量%的 Ag_2O 、及0.1重量%至3重量%的 SiO_2 。

【0018】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料：第三玻璃料的重量比可以為1：0.1至2。

【0019】 根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物可包含1重量%至10重量%的上述玻璃料。

【0020】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述導電金屬粉末可以為選自金、銀、銅、鎳、鋁、鈮、鉻、鈷、錫、鉛、鋅、鐵、鎢、鎂及它們的合金中的一種或二種以上。

【0021】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述導電金屬粉末可以為包含內部孔隙的銀粉末。

【0022】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述有機載體可以為向選自三甲基戊基二異丁酸酯（Trimethyl Pentanyl Diisobutylate）、二元酯（Dibasic ester）、二乙二醇單丁醚（Diethylene glycol monobutyl ether）、二乙二醇正丁醚醋酸酯（Diethylene Glycol n-butyl Ether Acetate）、二乙二醇乙酸單乙酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、乙

二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、乙醚丙酸酯、松油醇 (terpineol)、丙二醇單甲醚乙酸酯、二甲胺基甲醛、甲基乙基酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、及酯醇 (Texanol) 中的一種以上溶劑中添加選自纖維素類樹脂、丙烯酸類樹脂、及聚乙烯類樹脂中的一種以上樹脂而製成。

【0023】 本發明還提供一種太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法，根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法包括：第一玻璃料的製備步驟，將15重量%至30重量%的PbO、20重量%至55重量%的Bi₂O₃、20重量%至45重量%的TeO₂、及1重量%至5重量%的Li₂O進行混合，並熔融後冷卻；第二玻璃料的製備步驟，將1重量%至25重量%的Bi₂O₃、40重量%至80重量%的TeO₂、1重量%至25重量%的Ag₂O、及1重量%至10重量%的Li₂O進行混合，並熔融後冷卻；以及混合步驟，混合上述第一玻璃料及第二玻璃料。

【0024】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法包括：第一玻璃料的製備步驟，將15重量%至30重量%的PbO、20重量%至55重量%的Bi₂O₃、20重量%至45重量%的TeO₂、及1重量%至5重量%的Li₂O進行混合，並熔融後冷卻；第三玻璃料的製備步驟，將8重量%至25重量%的PbO、15重量%至45重量%的Bi₂O₃、35重量%至55重量%的TeO₂、1重量%至10重量%的Li₂O、0.5重量%至5重量%的Ag₂O、及0.1重量%至3重量%的SiO₂進行混合，並熔融後冷卻；以及混合步驟，混合上述第一玻璃料及第三玻璃料。

【0025】 本發明還提供一種太陽能電池前電極，根據本發明的太陽能電池前電極可由根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物製備而成。

【0026】 本發明還提供一種太陽能電池，根據本發明的太陽能電池可使用根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極。

【0027】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物具有如下優點，即可利用包含PbO、Bi₂O₃、TeO₂、Ag₂O及Li₂O的玻璃料來製備具有低串聯電阻的太陽能電池前電極。

【圖式簡單說明】：無。

【實施方式】

【0028】 以下，詳細說明本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物。其中，除非另有定義，所使用的技術術語及科學術語具有本發明所屬技術領域的普通技術人員通常所理解的含義，在以下說明中省略有可能使本發明的主旨模糊不清且多餘的習知功能及結構的說明。

【0029】 本發明係關於一種包含導電金屬粉末、包含PbO、Bi₂O₃、TeO₂、Ag₂O及Li₂O的玻璃料以及有機載體的太陽能電池前電極用糊劑組合物。

【0030】 當利用根據本發明的組合物來製備太陽能電池時，具有串聯電阻低且轉換效率高的優點。

【0031】 具體而言，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可包含15重量%至30重量%的PbO、20重量%至40重量%的Bi₂O₃、30重量%至50重量%的TeO₂、1重量%至5重量%的Ag₂O、及1重量%至5重量%的Li₂O。

【0032】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可僅包含PbO來作為含鉛成分。

【0033】 根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物具有可進一步提高光電效率的優點。

【0034】 具體而言，根據本發明一實施態樣的玻璃料包含如上所述的組成的氧化物，從而可改善光電轉換效率。詳細地，當利用包含如上所述的組成的金屬氧化物的玻璃料來製備太陽能電池前電極時，相對於利用排除了一部分組成

的玻璃料的情況，可具有提高5%以上的光電轉換效率的優點。換言之，根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含如上所述的組成的氧化物，即使用較低的氧化鉛也可製備具有優異的效率的太陽能電池，憑藉這些優點，使後續的抗反射膜的蝕刻製程中所洩漏的氧化鉛最小化，因此具有環保的優點。

【0035】 進而，根據本發明一實施態樣的上述玻璃料還可包含選自 SiO_2 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 WO_3 及 MgO 中的一種或二種以上的玻璃料添加物，具體地，相對於玻璃料總重量，可包含0.1重量%至20重量%的這種添加物。當進一步包含如上所述的玻璃料添加物時，具有可藉由提高開路電壓來製備更高效太陽能電池的優點。

【0036】 本發明的玻璃料可以由具有包含氧的網狀結構（network structure），具體地，具有不規則網狀結構（random network structure）的氧多面體來構成。玻璃料的軟化點較佳為 300°C 至 500°C 溫度，在上述範圍內玻璃熔體的黏度適當，因此對電極形成方面上係較佳的，但不限定於此。

【0037】 上述玻璃料可利用習知方法製備。例如，能夠以上述組成比添加之後，在 900°C 至 1300°C 的條件下熔融並淬火（quenching）。可藉由球磨機（ball mill）、盤磨機（disk mill）或行星式磨機（planetary mill）等粉碎所混合的組合物並獲得玻璃料。藉由這種粉碎的玻璃料的平均粒徑（D50）可以為0.1微米（ μm ）至5微米，較佳地，可以為0.5微米至3微米，但不限定於此。

【0038】 進而，根據本發明一實施態樣的上述玻璃料可以為第一玻璃料及第二玻璃料的混合物，所述第一玻璃料包含15重量%至30重量%的 PbO 、20重量%至55重量%的 Bi_2O_3 、20重量%至45重量%的 TeO_2 、及1重量%至5重量%的 Li_2O ，所述第二玻璃料包含1重量%至25重量%的 Bi_2O_3 、40重量%至80重量%的 TeO_2 、1重量%至25重量%的 Ag_2O 、及1重量%至10重量%的 Li_2O 。

【0039】 即，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，玻璃料可以為包含鉛的第一玻璃料及不包含鉛的第二玻璃料的混合物。像這樣，當用單獨的方法來製備第一玻璃料及第二玻璃料並進行混合時，相對於單純地混合來製備單一的玻璃料的情況，可具有更優異的串聯電阻。雖然未被明確證實，但判斷為因玻璃料的製備製程中單獨的熱處理而產生的效果，具體而言，當根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物同時包含具有如上所述的組成的第一玻璃料及第二玻璃料時，相對於利用單一的玻璃料來製備太陽能電池的情況，可具有低10%以上的串聯電阻，更具體地，可具有低10%至30%的串聯電阻，具有可呈現因低串聯電阻而引起的優異的能量轉換效率的優點。

【0040】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料可僅包含PbO來作為含鉛成分，上述第二玻璃料可不包含含鉛成分。

【0041】 詳細地，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料：第二玻璃料的重量比可以為1：0.1至2，具體而言，可以為1：0.2至1.5，具有可在上述範圍內呈現更低的串聯電阻的優點。

【0042】 在根據本發明的另一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述玻璃料可以為第一玻璃料及第三玻璃料的混合物，所述第一玻璃料包含15重量%至30重量%的PbO、20重量%至55重量%的Bi₂O₃、20重量%至45重量%的TeO₂、及1重量%至5重量%的Li₂O，所述第三玻璃料包含8重量%至25重量%的PbO、15重量%至45重量%的Bi₂O₃、35重量%至55重量%的TeO₂、1重量%至10重量%的Li₂O、0.5重量%至5重量%的Ag₂O、及0.1重量%至3重量%的SiO₂。

【0043】 像這樣，當單獨地製備並混合第一玻璃料及第三玻璃料時，相對於混合各個氧化物來製備單一的玻璃料情況，可具有低10%以上的串聯電阻。

【0044】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料及第三玻璃料可僅包含PbO來作為含鉛成分。

【0045】 詳細地，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述第一玻璃料：第三玻璃料的重量比可以為1：0.1至2，具體而言，可以為1：0.2至1.5，具有可在上述範圍內呈現更低的串聯電阻的優點。

【0046】 進而，為了提高開路電壓，根據本發明一實施態樣的各玻璃料還可相互獨立地包含選自SiO₂、BaO、ZnO、B₂O₃、Na₂O、CaO、WO₃及MgO中的一種或二種以上的玻璃料添加物，各玻璃料還可相互獨立地包含0.1重量%至20重量%的上述玻璃料添加物，但本發明不限定於此。

【0047】 另外，為了確保優異的轉換效率並防止可焊性的降低等，根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物可包含0.1重量%至15重量%的上述玻璃料，但本發明不限定於此。

【0048】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含導電金屬粉末，根據本發明的上述導電金屬粉末可以為通常用於製備太陽能電池的電極時所使用的金屬粉末，例如可包含選自銀、金、銅、鎳、鋁、鈮、鉻、鈷、錫、鉛、鋅、鐵、鎢、鎂及它們的合金中的一種以上，較佳地，可以為具有優異的導電性且與如矽等的結晶無機半導體形成強介面結合的銀（Ag）。

【0049】 作為導電金屬粉末，較佳地，可使用銀粉末的純度為80%以上，更佳地，可使用95%以上的銀粉末，只要是滿足作為電極通常所需的條件的純度，就不做特別限定。

【0050】 只要是本發明的技術領域中所習知的形態，導電金屬粉末的形態不作特別限定。可使用例如，球形、薄片形（flake）或它們的組合，但不限定於此。

【0051】 並且，考慮到所需的燒成速度及形成電極的製程的影響等，可將導電金屬粉末的粒徑調節為適當的範圍。在本發明中，為了實現接觸電阻降低的效果，上述導電金屬粉末的平均粒徑可具有約0.1微米至5微米的尺寸，但不限定於此。

【0052】 就防止黏度降低及相分離等觀點而言，根據本發明一實施態樣的上述玻璃料組合物可包含60重量%至99.5重量%的導電金屬粉末，較佳地，可包含70重量%至99.5重量%的導電金屬粉末，更佳地，可包含80重量%至99.5重量%的導電金屬粉末，但本發明不限定於此。

【0053】 另外，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物中，上述導電金屬粉末可以為包含內部孔隙的銀粉末。像這樣，當利用包含內部孔隙的銀粉末來作為導電金屬粉末時，具有燒結特性優異，降低電極電阻且提高電池效率的優點。進而，包含內部孔隙的銀粉末可呈球形，其中，直徑可以為0.1微米至5微米，但理所當然地可調節為適當的範圍。

【0054】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物包含有機載體。根據本發明的有機載體可調節太陽能電池前電極用糊劑組合物的黏度，可對固體顆粒起到分散介質的作用。具體而言，上述有機載體只要是通常用於太陽能電池電極糊劑，就不限定，但有機黏結劑可以為溶解於溶劑中的黏結劑溶液。

【0055】 具體而言，根據本發明一實施態樣的上述有機載體可以為向選自三甲基戊基二異丁酸酯(Trimethyl Pentanyl Diisobutylate)、二元酯(Dibasic ester)、二乙二醇單丁醚(Diethylene glycol monobutyl ether)、二乙二醇正丁醚醋酸酯(Diethylene Glycol n-butyl Ether Acetate)、二乙二醇乙酸單乙酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、乙醚丙酸酯、松油醇(terpineol)、丙二醇單甲醚乙酸酯、二甲胺基甲醛、甲基乙基酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、及酯

醇 (Texanol) 中的一種或二種以上的溶劑中添加選自纖維素類樹脂、丙烯酸類樹脂、及聚乙烯類樹脂中的一種以上樹脂而製成。

【0056】 其中，上述纖維素類樹脂可以為選自乙基纖維素、甲基纖維素、硝化纖維素、羧甲基纖維素、羥基纖維素、乙基羥乙基纖維素、胺乙基纖維素、氧乙基纖維素、羥乙基纖維素、苄基纖維素、三甲基纖維素及乙基羥甲基纖維素等中的一種或二種以上，上述丙烯酸類樹脂可以為選自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯及丙烯酸酯等中的一種或二種以上。並且，聚乙烯類樹脂可包含選自聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛及聚乙烯吡咯烷酮等中的一種或二種以上，但本發明不限定於此。

【0057】 其中，上述有機載體可包含10重量%至30重量%的有機黏合劑及剩餘量的溶劑，但本發明不限定於此。進而，就為了防止導電性降低且確保糊劑組合物的均勻分散的觀點而言，根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物可包含0.1至35重量%的有機載體，較佳地，可包含10至25重量%的有機載體，但本發明不限定於此。

【0058】 並且，根據需要，根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物還可包含通常所添加的添加劑。具體而言，這種添加劑可包含選自增稠劑、觸變劑、穩定劑、分散劑、觸變劑、流平劑及消泡劑等中的一種或二種以上。就確保導電性、分散性及低電阻的觀點而言，這種添加劑含量相對於總體糊劑組合物為0.1重量%至10重量%，但本發明不限定於此。

【0059】 本發明還提供一種太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法。

【0060】 根據本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法包括：第一玻璃料的製備步驟，將15重量%至30重量%的PbO、20重量%至55重量%的Bi₂O₃、20重量%至45重量%的TeO₂、及1重量%至5重量%的Li₂O進行混合，並熔

融後冷卻；第二玻璃料的製備步驟，將1重量%至25重量%的 Bi_2O_3 、40重量%至80重量%的 TeO_2 、1重量%至25重量%的 Ag_2O 、及1重量%至10重量%的 Li_2O 進行混合，並熔融後冷卻；以及混合步驟，混合上述第一玻璃料及第二玻璃料。

【0061】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法中，上述第一玻璃料的製備步驟中可僅混合 PbO 來作為含鉛成分，在上述第二玻璃料的製備步驟中可不混合含鉛成分。

【0062】 根據本發明的另一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法可包括：第一玻璃料的製備步驟，將15重量%至30重量%的 PbO 、20重量%至55重量%的 Bi_2O_3 、20重量%至45重量%的 TeO_2 、及1重量%至5重量%的 Li_2O 進行混合，並熔融後冷卻；第三玻璃料的製備步驟，將8重量%至25重量%的 PbO 、15重量%至45重量%的 Bi_2O_3 、35重量%至55重量%的 TeO_2 、1重量%至10重量%的 Li_2O 、0.5重量%至5重量%的 Ag_2O 、及0.1重量%至3重量%的 SiO_2 進行混合，並熔融後冷卻；以及混合步驟，混合上述第一玻璃料及第三玻璃料。

【0063】 在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法中，上述第一玻璃料及第三玻璃料的製備步驟中僅混合 PbO 來作為含鉛成分。

【0064】 如上所述，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法中，藉由單獨地製備並混合第一玻璃料及第二玻璃料或第一玻璃料及第三玻璃料，從而相對於製備並混合單一的玻璃料的情況相比，具有所製備的太陽能電池呈現出更低的串聯電阻的優點。

【0065】 具體而言，在根據本發明一實施態樣的太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法中，各玻璃料的製備步驟中的熔融可相互獨立地在 900°C 至 1400°C 溫度下進行。進而，這種熔融可進行10小時至12小時，具體而言，可進行

10小時至4小時，但在可使如上所述的組成全部熔融的溫度及時間範圍的情況下是沒有限定的。

【0066】 進而，在各玻璃料的製備步驟中，上述冷卻是指將熔體的溫度降至常溫的意思，其中，冷卻方法可以為利用純水進行淬火（quenching）的方法，但本發明不限定於此。另外，各玻璃料製備方法可包括藉由粉碎經淬火的熔體來最終製備玻璃料的步驟。其中，粉碎可利用習知的粉碎機，其中，用粉碎製備的玻璃料的平均粒徑（D50）可以為0.1微米至5微米，但本發明不限定於此。

【0067】 本發明還提供一種太陽能電池前電極，根據本發明的太陽能電池前電極可以為利用如上所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物所製備而成的。

【0068】 具體而言，根據本發明一實施態樣的上述前電極可包括利用絲網印刷、凹版印刷、膠版印刷、卷對卷印刷、氣溶膠印刷或噴墨印刷等方法在基板上印刷糊劑組合物之後進行乾燥及燒成的製程，但本發明不限定於此。

【0069】 進而，本發明提供一種太陽能電池，根據本發明的太陽能電池可藉由包含如上所述的太陽能電池前電極來製備而成。根據本發明一實施態樣的太陽能電池具有低串聯電阻，由此具有呈現高能量轉換效率的特徵。

【0070】 以下，藉由實施例來具體說明本發明。在下文中所說明的實施例僅為了便於理解本發明，本發明並不限定於實施例。

【0071】 玻璃料的製備

【0072】 混合包含下列表1的組成的成分之後，在1100°C溫度下熔融30分鐘，並用純水（H₂O）進行了淬火。利用對轉圓盤式破碎機（Attrition-mill）粉碎所淬火的玻璃熔體，使之平均粒徑為1微米至3微米，並製備了玻璃料。

【0073】 表1

玻璃	PbO	Bi ₂ O ₃	TeO ₂	Ag ₂ O	Li ₂ O	SiO ₂	BaO	ZnO	合計
玻璃料 (1)	17	28	45	5	3.5	1.5			100
玻璃料 (2)	28	32	30	-	3	5	-	2	100
玻璃料 (3)	-	9	60	10	5	2.5	3.5	10	100
玻璃料 (4)	10	55	15	-	7	8	2.5	2.5	100
玻璃料 (5)	32	15	45	-	2	3	1.5	1.5	100
玻璃料 (6)	-	15	65	13	2.5	2	1.5	1	100

【0074】 實施例1

【0075】 太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備

【0076】 均勻混合3重量%的上述表1的玻璃料(1)、89.5重量%的作為導電金屬粉末的具有0.1至3微米粒徑的銀粉末、各1重量%的作為有機黏合劑的纖維素酯(CAB, 美國伊士曼公司(EASTMAN))及乙基纖維素樹脂(ECN, 美國亞跨龍(AQUALON)公司)、作為有機溶劑的2重量%的三甲基戊基二異丁酸酯(TXIB, Trimethyl Pentanyl Diisobutylate)、2.5重量%的二元酯(Dibasic ester, 日本東京化成工業株式會社(TCI), 己二酸二甲酯/戊二酸二甲酯/琥珀酸二甲酯(Dimethyl adipate /dimethyl glutarate/ dimethyl succinate)混合物)以及1重量%的丁基卡必醇(BC, BUTYL CARBITOL), 由此製備太陽能電池前電極用糊劑組合物。

【0077】 太陽能電池的製備

【0078】 在太陽能電池的製備中，藉由利用156毫米x156毫米的單晶矽片在管式爐（tube furnace）中以810°C溫度下用 POCl_3 的擴散製程來摻雜磷（P），並形成片電阻為 $95\Omega/\square$ 的半導體層，在上述半導體層上藉由化學氣相沉積（電漿增強化學氣相沉積（PECVD）方法）並利用前驅物 SiH_4 及 NH_3 來使氮化矽膜沉積，由此形成75奈米厚度並形成了抗反射膜。

【0079】 在後電極中，利用包含鋁粉末以代替銀粉末的上述電極糊劑組合物，藉由絲網印刷法以30微米厚度塗敷於後部面之後，在250°C溫度的乾燥爐中乾燥了60秒。在前電極中，利用本發明的實施例及比較例中所製備的糊劑組合物藉由絲網印刷法以20微米厚度塗敷之後，在200°C溫度的乾燥爐中乾燥了60秒。完成印刷的太陽能電池在820°C溫度的帶式燒成爐中進行1分鐘的燒成製程，由此製備了太陽能電池。

【0080】 實施例2

【0081】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（1），將1.5重量%的玻璃料（1）及1.5重量%的玻璃料（2）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0082】 實施例3

【0083】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（1），將2.4重量%的玻璃料（1）及0.6重量%的玻璃料（2）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0084】 實施例4

【0085】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（1），將0.9重量%的玻璃料（1）及2.1重量%的玻璃料（2）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0086】 實施例5

【0087】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（1），將2.7重量%的玻璃料（1）及0.3重量%的玻璃料（2）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0088】 實施例6

【0089】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（2），將1.5重量%的玻璃料（2）及1.5重量%的玻璃料（3）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0090】 實施例7

【0091】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（2），將2.4重量%的玻璃料（2）及0.6重量%的玻璃料（3）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0092】 實施例8

【0093】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（2），將0.9重量%的玻璃料（2）及2.1重量%的玻璃料（3）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0094】 實施例9

【0095】 利用與實施例1相同的方法製備，代替3重量%的上述表1的玻璃料（2），將2.7重量%的玻璃料（2）及0.3重量%的玻璃料（3）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0096】 比較例1

【0097】 利用與實施例1相同的方法製備，代替玻璃料（1）至（3），將3重量%的玻璃料（4）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0098】 比較例2

【0099】 利用與實施例1相同的方法製備，代替玻璃料（1）至（3），將3重量%的玻璃料（5）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0100】 比較例3

【0101】 利用與實施例1相同的方法製備，代替玻璃料（1）至（3），將3重量%的玻璃料（6）進行混合以製備糊劑，並利用該糊劑製備了太陽能電池。

【0102】 所製備的太陽能電池的特性評估

【0103】 製備了以4母線（bus bar）結構、指紋（finger）線寬50微米、細線（finer line）數量105個的圖案來印刷／燒成的太陽能電池並進行了特性評價。

【0104】 對於實施例及比較例的太陽能電池，利用太陽模擬器（Solar simulator）來測量了開路電壓（Voc）、短路最大電流（Isc）、充電因素（FF）、串聯電阻（Rs）及能量轉換效率（Effi.），並示於下表2。

【0105】 表2

	玻璃料 （1）	玻璃料 （2）	玻璃料 （3）	玻璃料 （4）	玻璃料 （5）	玻璃料 （6）	Voc	Isc	FF	Rs	Effi.
	重量（%）						（V）	（A）	（%）	（毫歐姆 （mΩ））	（%）
實施例 1	3						0.628	8.631	76.05	7.12	16.94
實施例 2	1.5	1.5					0.632	8.637	78.59	5.68	17.63
實施例 3	2.4	0.6					0.633	8.629	76.87	6.67	17.26
實施例 4	0.9	2.1					0.632	8.616	78.22	5.84	17.49
實施例 5	2.7	0.3					0.633	8.600	77.61	6.66	17.37
實施例 6		1.5	1.5				0.630	8.741	78.69	5.45	17.81
實施例 7		2.4	0.6				0.630	8.740	78.16	5.64	17.70
實施例 8		0.9	2.1				0.630	8.69	78.27	6.66	17.60
實施例 9		2.7	0.3				0.630	8.673	77.83	5.81	17.49
比較例 1				3			0.630	8.659	27.69	52.73	6.21
比較例 2					3		0.623	8.783	43.26	28.58	9.72
比較例 3						3	0.625	8.692	71.60	8.372	15.99

【0106】 如表2中所整理，本發明的太陽能電池前電極用糊劑組合物製備的太陽能電池顯示，與比較例相比，本發明的實施例中電極與太陽能電池基板之間的串聯電阻降低。由此可知，開路電壓及充電因素特性得以提高，並且具有優異的太陽能電池能量轉換效率。

【0107】 如上所述，本發明中藉由特定的事項及限定的實施例進行了說明，但這僅為了便於更全面地理解本發明而提供，本發明並不由上述的實施例來限定，本發明所屬技術領域的通常技術人員可從這些描述進行多種修改及變更。

【0108】 因此，本發明的精神不應局限於所說明的實施例來被解釋，並且後文中闡述的發明申請專利範圍以及所有與該發明申請專利範圍等同或具有等價變形的均屬於本發明精神的範圍。

【符號說明】：無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種太陽能電池前電極用糊劑組合物，其包含：

導電金屬粉末；

玻璃料；以及

有機載體，

其中，該玻璃料包含 15 重量%至 30 重量%的 PbO、20 重量%至 40 重量%的 Bi₂O₃、30 重量%至 50 重量%的 TeO₂、1 重量%至 5 重量%的 Ag₂O、及 1 重量%至 5 重量%的 Li₂O。

【第2項】 如請求項 1 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該玻璃料還包含選自 SiO₂、BaO、ZnO、B₂O₃、Na₂O、CaO、WO₃ 及 MgO 中的一種或二種以上的玻璃料添加物。

【第3項】 如請求項 2 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該玻璃料還包含 0.1 重量%至 20 重量%的該玻璃料添加物。

【第4項】 一種太陽能電池前電極用糊劑組合物，其包含：

導電金屬粉末；

玻璃料；以及

有機載體，

其中，該玻璃料為第一玻璃料及第二玻璃料的混合物，

該第一玻璃料包含 15 重量%至 30 重量%的 PbO、20 重量%至 55 重量%的 Bi₂O₃、20 重量%至 45 重量%的 TeO₂、及 1 重量%至 5 重量%的 Li₂O，

該第二玻璃料包含 1 重量%至 25 重量%的 Bi_2O_3 、40 重量%至 80 重量%的 TeO_2 、1 重量%至 25 重量%的 Ag_2O 、及 1 重量%至 10 重量%的 Li_2O 。

【第5項】如請求項 4 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該第一玻璃料：該第二玻璃料的重量比為 1：0.1 至 2。

【第6項】一種太陽能電池前電極用糊劑組合物，其包含：

導電金屬粉末；

玻璃料；以及

有機載體，

其中，該玻璃料為第一玻璃料及第三玻璃料的混合物，

該第一玻璃料包含 15 重量%至 30 重量%的 PbO 、20 重量%至 55 重量%的 Bi_2O_3 、20 重量%至 45 重量%的 TeO_2 、及 1 重量%至 5 重量%的 Li_2O ，

該第三玻璃料包含 8 重量%至 25 重量%的 PbO 、15 重量%至 45 重量%的 Bi_2O_3 、35 重量%至 55 重量%的 TeO_2 、1 重量%至 10 重量%的 Li_2O 、0.5 重量%至 5 重量%的 Ag_2O 、及 0.1 重量%至 3 重量%的 SiO_2 。

【第7項】如請求項 6 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該第一玻璃料：該第三玻璃料的重量比為 1：0.1 至 2。

【第8項】如請求項 1 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該太陽能電池前電極用糊劑組合物包含 0.1 重量%至 15 重量%的該玻璃料。

- 【第9項】如請求項 1 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該導電金屬粉末為選自金、銀、銅、鎳、鋁、鈮、鉻、鈷、錫、鉛、鋅、鐵、鎢、鎂及它們的合金中的一種或二種以上。
- 【第10項】如請求項 1 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該導電金屬粉末為包含內部孔隙的銀粉末。
- 【第11項】如請求項 1 所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物，其中，該有機載體為向選自三甲基戊基二異丁酸酯、二元酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇正丁醚醋酸酯、二乙二醇乙酸單乙酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚丙酸酯、乙醚丙酸酯、松油醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、二甲胺基甲醛、甲基乙基酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、及酯醇中的一種以上溶劑中添加選自纖維素類樹脂、丙烯酸類樹脂、及聚乙烯類樹脂中的一種以上的樹脂而製成。
- 【第12項】一種太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法，其包括：
- 第一玻璃料的製備步驟，將 15 重量%至 30 重量%的 PbO 、20 重量%至 55 重量%的 Bi_2O_3 、20 重量%至 45 重量%的 TeO_2 、及 1 重量%至 5 重量%的 Li_2O 進行混合，並熔融後冷卻；
- 第二玻璃料的製備步驟，將 1 重量%至 25 重量%的 Bi_2O_3 、40 重量%至 80 重量%的 TeO_2 、1 重量%至 25 重量%的 Ag_2O 、及 1 重量%至 10 重量%的 Li_2O 進行混合，並熔融後冷卻；以及
- 混合步驟，混合該第一玻璃料及該第二玻璃料。
- 【第13項】一種太陽能電池前電極用糊劑組合物的製備方法，其包括：

第一玻璃料的製備步驟，將 15 重量%至 30 重量%的 PbO 、20 重量%至 55 重量%的 Bi_2O_3 、20 重量%至 45 重量%的 TeO_2 、及 1 重量%至 5 重量%的 Li_2O 進行混合，並熔融後冷卻；

第三玻璃料的製備步驟，將 8 重量%至 25 重量%的 PbO 、15 重量%至 45 重量%的 Bi_2O_3 、35 重量%至 55 重量%的 TeO_2 、1 重量%至 10 重量%的 Li_2O 、0.5 重量%至 5 重量%的 Ag_2O 、及 0.1 重量%至 3 重量%的 SiO_2 進行混合，並熔融後冷卻；以及

混合步驟，混合該第一玻璃料及該第三玻璃料。

【第14項】一種太陽能電池前電極，其係由如請求項 1 至 11 中任一項所述的太陽能電池前電極用糊劑組合物製備而成。

【第15項】一種太陽能電池，其係使用如請求項 14 所述的太陽能電池前電極。