



(21)申請案號：103111608

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)**

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/02 歐洲專利局

13001679.3

2013/04/04 美國

61/808,432

(71)申請人：黑拉耶烏斯貴金屬公司 (德國) HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG
(DE)

德國

(72)發明人：寇尼格 馬克斯 KOENIG, MARKUS (DE) ; 路朵 亞歷山大 RUDL, ALEXANDER
(DE) ; 霍爾提斯 瑪提亞斯 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：22 項 圖式數：4 共 56 頁

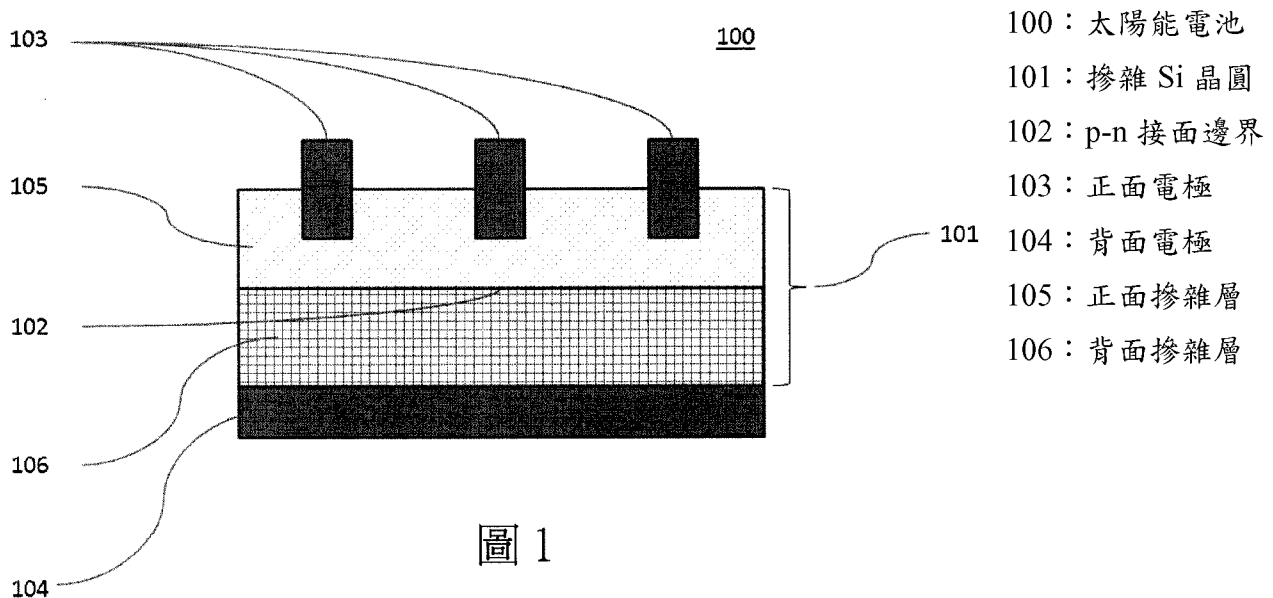
(54)名稱

在導電膏中包含 Al 及 Ag 的粒子及太陽能電池的製備

PARTICLES COMPRISING AL AND AG IN ELECTRO-CONDUCTIVE PASTES AND SOLAR CELL PREPARATION

(57)摘要

一般而言，本發明係關於包含含有 Al 及 Ag 之粒子的導電膏及其用於製備光電太陽能電池，較佳為 n 型光電太陽能電池之用途。更特定而言，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅體、製備太陽能電池之方法、太陽能電池及太陽能模組。本發明係關於一種包含以下各物作為膏成分之膏：a. 基於該膏之總重量計至少 80 wt.% 之銀粉；b. 無機反應系統；c. 有機媒劑；d. 包含 Al 及 Ag 作為粒子成分之添加劑粒子，其中 Al 及 Ag 以元素形式或以包含 Al 與 Ag 中一或兩者之一或多種單相元素混合物形式或以元素形式之 Al 與 Ag 中一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於該等添加劑粒子中。一或多種元素與一或多種元素混合物之組合。





(21)申請案號：103111608

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)**

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/02 歐洲專利局

13001679.3

2013/04/04 美國

61/808,432

(71)申請人：黑拉耶烏斯貴金屬公司 (德國) HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG
(DE)

德國

(72)發明人：寇尼格 馬克斯 KOENIG, MARKUS (DE)；路朵 亞歷山大 RUDL, ALEXANDER
(DE)；霍爾提斯 瑪提亞斯 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：22 項 圖式數：4 共 56 頁

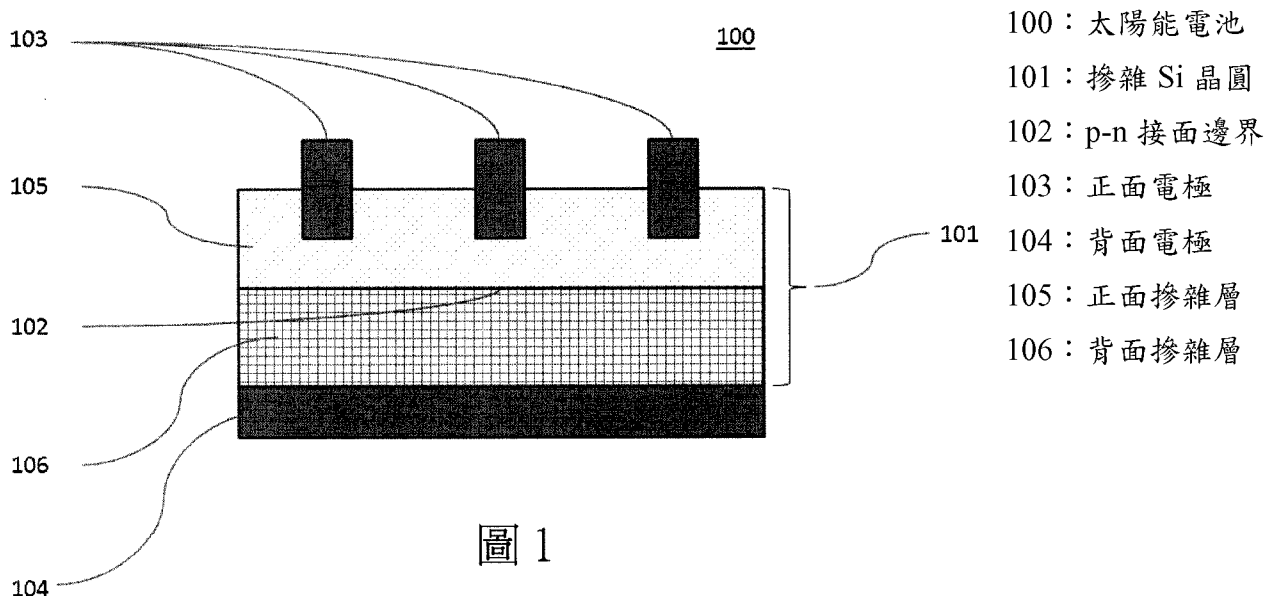
(54)名稱

在導電膏中包含 Al 及 Ag 的粒子及太陽能電池的製備

PARTICLES COMPRISING AL AND AG IN ELECTRO-CONDUCTIVE PASTES AND SOLAR CELL PREPARATION

(57)摘要

一般而言，本發明係關於包含含有 Al 及 Ag 之粒子的導電膏及其用於製備光電太陽能電池，較佳為 n 型光電太陽能電池之用途。更特定而言，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅體、製備太陽能電池之方法、太陽能電池及太陽能模組。本發明係關於一種包含以下各物作為膏成分之膏：a. 基於該膏之總重量計至少 80 wt.% 之銀粉；b. 無機反應系統；c. 有機媒劑；d. 包含 Al 及 Ag 作為粒子成分之添加劑粒子，其中 Al 及 Ag 以元素形式或以包含 Al 與 Ag 中一或兩者之一或多種單相元素混合物形式或以元素形式之 Al 與 Ag 中一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於該等添加劑粒子中。一或多種元素與一或多種元素混合物之組合。



發明摘要

※ 申請案號：103111608

※ 申請日：103.3.28

※IPC 分類：H01B 1/22 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

在導電膏中包含 Al 及 Ag 的粒子及太陽能電池的製備

PARTICLES COMPRISING AL AND AG IN ELECTRO-CONDUCTIVE
PASTES AND SOLAR CELL PREPARATION

【中文】

一般而言，本發明係關於包含含有 Al 及 Ag 之粒子的導電膏及其用於製備光電太陽能電池，較佳為 n 型光電太陽能電池之用途。更特定而言，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅體、製備太陽能電池之方法、太陽能電池及太陽能模組。

本發明係關於一種包含以下各物作為膏成分之膏：

- a. 基於該膏之總重量計至少 80 wt.%之銀粉；
- b. 無機反應系統；
- c. 有機媒劑；
- d. 包含 Al 及 Ag 作為粒子成分之添加劑粒子，

其中 Al 及 Ag 以元素形式或以包含 Al 與 Ag 中一或兩者之一或多種單相元素混合物形式或以元素形式之 Al 與 Ag 中一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於該等添加劑粒子中。

一或多種元素與一或多種元素混合物之組合。

【英文】

In general, the invention relates to electro-conductive pastes comprising particles with comprise Al and Ag and their use in the preparation of photovoltaic solar cells, preferably n-type photovoltaic solar cells. More specifically, the invention relates to electro-conductive pastes, solar cell precursors, processes for preparation of solar cells, solar cells and solar modules.

The invention relates to a paste comprising as paste constituents:

- a. At least 80 wt. % silver powder, based on the total weight of the paste;
- b. An inorganic reaction system;
- c. An organic vehicle;
- d. Additive particles comprising Al and Ag as particle constituents,

wherein Al and Ag are present in the additive particles as elements or in one or more single phase mixtures of elements comprising one or both of Al and Ag, or a combination of one or both of Al and Ag as elements with one or more mixtures of elements.

a combination of one or more elements with one or more mixtures of elements.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：太陽能電池

101：摻雜 Si 晶圓

102：p-n 接面邊界

103：正面電極

104：背面電極

105：正面摻雜層

106：背面摻雜層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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)

在導電膏中包含 Al 及 Ag 的粒子及太陽能電池的製備

PARTICLES COMPRISING AL AND AG IN ELECTRO-CONDUCTIVE
PASTES AND SOLAR CELL PREPARATION

【技術領域】

【0001】 一般而言，本發明係關於包含含有 Al 及 Ag 之粒子的導電膏及其用於製備光電太陽能電池，較佳為 n 型光電太陽能電池之用途。更特定而言，本發明係關於導電膏、太陽能電池前驅體、製備太陽能電池之方法、太陽能電池及太陽能模組。

【先前技術】

【0002】 太陽能電池係使用光電效應將光能轉化為電能之裝置。太陽能因其可持續且僅產生非污染性副產物而係一種具有吸引力之綠色能源。因此，目前大量研究正致力於研發具有增強效率，同時持續降低材料及製造成本之太陽能電池。當光碰撞太陽能電池時，一部分入射光經表面反射且剩餘部分透射至太陽能電池中。透射光子經太陽能電池吸收，太陽能電池通常係由半導體材料（諸如常經適當摻雜之矽）製得。所吸收之光子能激發半導體材料之電子，產生電子-電洞對。該等電子-電洞對隨後由 p-n 接面分開且由導電電極收集在太陽能電池表面上。圖 1 展示一種簡單太陽能電池之最小組態。

【0003】 太陽能電池極常見以矽為基礎，通常為 Si 晶圓之形式。此處，通常藉由提供 n 型摻雜 Si 基板且向一面上塗覆 p 型摻雜層或藉由提供

p 型摻雜 Si 基板且向一面上塗覆 n 型摻雜層以在兩種情形下均產生所謂 p-n 接面來製備 p-n 接面。塗覆有摻雜劑層之面一般充當電池之正面，具有初始摻雜劑之相反 Si 側充當背面。n 型與 p 型太陽能電池均係可能的且在工業上已被採用。亦可能設計用以掌控入射在兩個面上之光線的電池，但其使用尚未被廣泛掌控。

【0004】 為使太陽能電池正面上之入射光進入且被吸收，正面電極通常配置為兩組分別稱作「指狀體」與「匯流排」之垂直線。指狀體與正面形成電接觸且匯流排使該等指狀體連接以使電荷可有效抽離至外部電路。此配置之指狀體與匯流排通常以導電膏之形式應用，該導電膏經燃燒產生固體電極體。背面電極亦常以導電膏之形式應用，該導電膏隨後經燃燒以產生固體電極體。典型之導電膏含有金屬粒子、玻璃粉及有機媒劑。

【0005】 近來對於 n 型太陽能電池之興趣日益增加，其中正面係 p 型摻雜。n 型太陽能電池相對於類似 p 型電池而言具有電池效能增加之潛能，但由於燃燒期間損害電池導致效率降低而仍存在不足。

【0006】 先前技術中已進行一些嘗試來改良太陽能電池之特性。EP2472526A2 中描述一種此嘗試。

【0007】 因此，現有技術中需要對生產 n 型太陽能電池之方法進行改良。

【發明內容】

【0008】 本發明通常係基於克服現有技術中所遇到之至少一個問題的目標，該等問題關於太陽能電池，尤其關於正面上經 p 型摻雜之以晶圓為基礎之彼等太陽能電池，通常稱作 n 型太陽能電池。

【0009】 更特定而言，本發明進一步係基於提供具有改良電學特性（諸如有利之接觸電阻）之太陽能電池的目標，尤其在 n 型太陽能電池中。

【0010】 本發明之另一目標係提供製備太陽能電池、尤其 n 型太陽能電池之方法。

【0011】 由形成本發明申請專利範圍之主題類別實現達成至少一種上述目標之貢獻。由代表本發明特定具體實例之本發明附屬項之主題來實現另一貢獻。

【圖式簡單說明】

【0012】 現藉助於圖式解釋本發明，該等圖僅欲說明本發明且不應理解為限制本發明之範疇。簡言之，

圖 1 展示太陽能電池之最小層組態之橫截面圖，

圖 2 展示太陽能電池之常見層組態之橫截面圖，

圖 3a、3b 及 3c 一起說明燃燒正面膏之過程，

圖 4 展示切割位置供下文測試方法量測比接觸電阻。

【實施方式】

【0013】 由包含以下各物作為膏成分之膏來實現達成至少一種上述目標之貢獻：

- a. 基於膏之總重量計至少 55 wt.%、或至少 75 wt.%、或至少 80 wt.% 之銀粉；
- b. 無機反應系統，較佳為玻璃粉；
- c. 有機媒劑；
- d. 包含 Al 及 Ag 作為粒子成分之添加劑粒子，

其中 Al 及 Ag 以元素形式或以包含 Al 與 Ag 中一或兩者之一或多種單相元素混合物形式或以元素形式之 Al 與 Ag 中一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於添加劑粒子中。

【0014】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子基於膏之總重量計係在約 0.1 wt.% 至約 5 wt.% 之範圍內、或在約 0.2 wt.% 至約 3 wt.% 之範圍內或在約 0.3 wt.% 至約 2 wt.% 之範圍內。

【0015】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計含有不大於 0.1 wt.%、較佳不大於 0.05 wt.%、更佳不大於 0.01 wt.% 之除 Al 或 Ag 以外之元素。

【0016】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計包含至少約 95 wt.%、較佳至少約 98 wt.%、更佳至少約 99 wt.% 之至少一種 Al 與 Ag 之單相混合物，較佳為 Al-Ag 合金。

【0017】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子具有至少 50%、較佳至少 75%、更佳至少 80% 之結晶度。當存在如上所述之 Al 與 Ag 之單相混合物時，其較佳具有以上結晶度。在一些情況下，當使本發明所採用之添加劑粒子經受下文所述之 X 射線分析時，未觀測到非晶相。

【0018】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子包含至少一個核（較佳一個核）及至少一個殼（較佳一個殼），其中至少一個核具有疊加在其表面積之至少 80%、較佳至少 90%、更佳至少 95%、最佳 100% 上之至少一個殼。

【0019】 在本發明之膏之一具體實例中，較佳其中添加劑粒子具有如上所述之核-殼結構，滿足至少一或多個（較佳所有）以下標準：

- a. 至少一個核基於核之總重量計包含至少 90 wt.%、較佳至少 95 wt.%、更佳至少 99 wt.%之 Al；
- b. 至少一個殼基於殼之總重量計包含至少 90 wt.%、較佳至少 95 wt.%、更佳至少 99 wt.%之 Ag；
- c. 一或多個核（較佳單一核）之合併重量基於粒子之總重量計係至少 50 wt.%、較佳至少 60 wt.%、更佳至少 70 wt.%；
- d. 至少一個殼基於粒子之總重量計具有小於 50 wt.%、較佳小於 40 wt.%、更佳小於 30 wt.%之個別重量。

【0020】 此具體實例之態樣係關於如上標記之以下標準組合，其滿足：a、ab、ac、ad、abc、abd、acd、abed、b、be、bd、bed、c、cd、d。

【0021】 在本發明之膏之一具體實例中，較佳其中添加劑粒子具有如上所述之合金，滿足至少一或兩個以下標準：

- a. 添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計包含約 5 wt.%至約 70 wt.%範圍內、較佳約 10 wt.%至約 65 wt.%範圍內、更佳約 15 wt.%至約 62 wt.%範圍內之 Al；
- b. 添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計包含約 30 wt.%至約 95 wt.%範圍內、較佳約 35 wt.%至約 90 wt.%範圍內、更佳約 38 wt.%至約 85 wt.%範圍內之 Ag。

【0022】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子包含 Al 與 Ag 之共晶混合物，較佳為合金。Al 核與 Ag 殼結構添加劑粒子在熔體中較佳展示共晶混合物。

【0023】 在本發明之膏之一具體實例中，較佳其中在如上所述之添加

劑粒子中存在 Al-Ag 核殼，滿足至少一或兩個以下標準：

a. 添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計包含約 50 wt.%至約 90 wt.%範圍內、較佳約 55 wt.%至約 85 wt.%範圍內、更佳約 60 wt.%至約 80 wt.%範圍內之 Al；

b. 添加劑粒子基於添加劑粒子之總重量計包含約 10 wt.%至約 50 wt.%範圍內、較佳約 15 wt.%至約 45 wt.%範圍內、更佳約 20 wt.%至約 40 wt.%範圍內之 Ag。

【0024】 在本發明之膏之一具體實例中，無機反應系統基於膏之總重量計係在約 0.1 wt.%至約 7 wt.%之範圍內、較佳在約 0.5 wt.%至約 6 wt.%之範圍內、更佳在約 1 wt.%至約 5 wt.%之範圍內。

【0025】 在本發明之膏之一具體實例中，無機反應系統係玻璃粉。

【0026】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子具有約 0.1 μm 至約 15 μm 範圍內、較佳約 1 μm 至約 12 μm 範圍內、更佳約 1 μm 至約 7 μm 範圍內之 d_{50} 值。

【0027】 在本發明之膏之一具體實例中，添加劑粒子具有約 0.01 m^2/g 至約 25 m^2/g 範圍內、較佳約 0.1 m^2/g 至約 20 m^2/g 範圍內、更佳約 1 m^2/g 至約 15 m^2/g 範圍內之比表面積。

【0028】 由包含以下太陽能電池前驅體成分之太陽能電池前驅體來實現達成至少一種上述目標之貢獻：

a. 晶圓；

b. 疊加在晶圓上之本發明之膏。

【0029】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，晶圓具有 p

摻雜層及 n 摻雜層。

【0030】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，膏疊加在 p 摻雜層上。

【0031】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，n 摻雜層之厚度大於 p 摻雜層之厚度。

【0032】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，膏疊加在兩個摻雜層中之較薄者上。

【0033】 由包含以下製備步驟之用以製備太陽能電池之方法來實現達成至少一種上述目標之貢獻：

- a. 提供本發明之太陽能電池前驅體；
- b. 使太陽能電池前驅體燃燒以獲得太陽能電池。

【0034】 由本發明之方法可獲得之太陽能電池來實現達成至少一種上述目標之貢獻。

【0035】 在本發明之一具體實例中，太陽能電池係 n 型太陽能電池。

【0036】 由包含至少兩個太陽能電池之模組來實現達成至少一種上述目標之貢獻，其中至少一者係根據本發明。

【0037】 以上具體實例可相互組合。每種可能之組合在此均係說明書揭示內容之一部分。

晶圓

【0038】 本發明之較佳晶圓尤其係太陽能電池中能夠高效吸收光線以產生電子-電洞對且沿邊界（較佳沿所謂 p-n 接面邊界）高效分離電洞與電子之區域。本發明之較佳晶圓係包含由正面摻雜層與背面摻雜層組成之

單一主體的彼等晶圓。

【0039】 彼晶圓較佳由經適當摻雜之四價元素、二元化合物、三元化合物或合金組成。在此情形下，較佳四價元素為 Si、Ge 或 Sn，較佳為 Si。較佳二元化合物為兩種或兩種以上四價元素之組合、III 族元素與 V 族元素之二元化合物、II 族元素與 VI 族元素之二元化合物或 IV 族元素與 VI 族元素之二元化合物。四價元素之較佳組合為兩種或兩種以上選自 Si、Ge、Sn 或 C 之元素的組合，較佳為 SiC。III 族元素與 V 族元素之較佳二元化合物為 GaAs。本發明之晶圓最佳以 Si 為基礎。Si 在本申請案之剩餘部分中被明確作為用於晶圓之最佳材料而提及。下文明確提及 Si 之章節亦適用於上文所述之其他晶圓組合物。

【0040】 晶圓之正面摻雜層與背面摻雜層接觸處係 p-n 接面邊界。在 n 型太陽能電池中，背面摻雜層經推電子 n 型摻雜劑摻雜且正面摻雜層經受電子或推電洞 p 型摻雜劑摻雜。在 p 型太陽能電池中，背面摻雜層經 p 型摻雜劑摻雜且正面摻雜層經 n 型摻雜劑摻雜。根據本發明較佳藉由首先提供經摻雜之 Si 基板且隨後向彼基板之一面塗覆相反類型之摻雜層來製備具有 p-n 接面邊界之晶圓，在本發明之情形下較佳為 n 型太陽能電池。在本發明之另一具體實例中，p 摻雜層與 n 摻雜層可配置於晶圓之同一面上。如光電科學與工程手冊（Handbook of Photovoltaic Science and Engineering），第 2 版，John Wiley & Sons, 2003, 第 7 章中所例示，此晶圓設計常被稱作指叉背接觸。

【0041】 摻雜 Si 基板為熟習此項技術者所熟知。摻雜 Si 基板可由熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何方式來製備。根據本發

明之較佳 Si 基板來源為單晶 Si、多晶 Si、非晶 Si 及升級冶金 Si，以單晶 Si 或多晶 Si 為最佳。摻雜以形成摻雜 Si 基板可藉由在製備 Si 基板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 基板後之摻雜例如可藉由氣體擴散磊晶法來進行。摻雜 Si 基板亦由市售易得。根據本發明，一種選擇為藉由向 Si 混合物中添加摻雜劑而使 Si 基板之初始摻雜與其形成同時進行。根據本發明，一種選擇為正面摻雜層及背面高度摻雜層（若存在）藉由氣相磊晶法來進行塗覆。此氣相磊晶法較佳在約 500°C 至約 900°C 範圍內、更佳在約 600°C 至約 800°C 範圍內且最佳在約 650°C 至約 750°C 範圍內之溫度下，在約 2 kPa 至約 100 kPa 範圍內、較佳在約 10 kPa 至約 80 kPa 範圍內、最佳在約 30 kPa 至約 70 kPa 範圍內之壓力下進行。

【0042】 熟習此項技術者已知 Si 基板可展現多種形狀、表面紋理及尺寸。形狀可為尤其包括立方體、盤狀、晶圓及不規則多面體之多種不同形狀之一。根據本發明之較佳形狀呈晶圓形，其中彼晶圓為其中兩個維度類似、較佳相等且第三維度顯著小於其他兩個維度之立方體。在本文中顯著較小較佳為至少約 100 分之一。

【0043】 熟習此項技術者已知多種表面類型。根據本發明，具有粗糙表面之 Si 基板較佳。一種評估基板粗糙度之方式係評估基板亞表面之表面粗糙度參數，其與基板之總表面積相比而言較小，較佳小於總表面積之百分之一，且基本上係平坦的。表面粗糙度參數之值係由亞表面之面積與理論表面之面積的比值給定，該理論表面之面積係藉由使彼亞表面投影至藉由使均方位移最小化而與亞表面最佳擬合之平面上所形成。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

愈光滑、愈平坦。根據本發明，Si 基板之表面粗糙度較佳經改進以使多種因素（包括（但不限於）光吸收及指狀體與表面之黏附性）之間產生最佳平衡。

【0044】 Si 基板之兩個較大維度可變化以適應需要所得太陽能電池之應用。根據本發明，Si 晶圓之厚度較佳低於約 0.5 mm，更佳低於約 0.3 mm 且最佳低於約 0.2 mm。一些晶圓具有約 0.01 mm 或大於 0.01 mm 之最小尺寸。

【0045】 根據本發明，較佳為正面摻雜層比背面摻雜層薄。在本發明之一具體實例中，p 摻雜層具有約 10 nm 至約 4 μ m 範圍內、較佳約 50 nm 至約 1 μ m 範圍內且最佳約 100 nm 至約 800 nm 範圍內之厚度。

【0046】 正面摻雜層通常比背面摻雜層薄。在本發明之一具體實例中，背面包含比 p 摻雜層厚之 n 摻雜層。

【0047】 可在背面摻雜層與任何其他層之間向 Si 基板之背面塗覆一高度摻雜層。此高度摻雜層與背面摻雜層具有相同之摻雜類型且此層通常以 a+表示(向 n 型背面摻雜層塗覆 n⁺型層且向 p 型背面摻雜層塗覆 p⁺型層)。此背面高度摻雜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，背面高度摻雜層（若存在）較佳具有約 10 nm 至約 30 μ m 範圍內、較佳約 50 nm 至約 20 μ m 範圍內且最佳約 100 nm 至約 10 μ m 範圍內之厚度。

摻雜劑

【0048】 較佳摻雜劑係在添加至 Si 晶圓時藉由向帶結構中引入電子或電洞而形成 p-n 接面邊界之彼等摻雜劑。根據本發明，該等摻雜劑之特性及濃度較佳經特定選擇以調節 p-n 接面之帶結構特徵且視需要設定光吸收

及導電率特徵。根據本發明之較佳 p 型摻雜劑係向 Si 晶圓帶結構加入電洞之彼等摻雜劑。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合本發明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，尤其為元素週期表之第 13 族之彼等元素。在此情形下，元素週期表之第 13 族元素較佳包括（但不限於）B、Al、Ga、In、Tl 或其至少兩者之組合，其中 B 尤其較佳。在本發明之一具體實例中，p 摻雜層包含 B 作為摻雜劑。

【0049】 根據本發明之較佳 n 型摻雜劑係向 Si 晶圓帶結構加入電子之彼等摻雜劑。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合本發明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 型摻雜劑為元素週期表之第 15 族元素。在此情形下，元素週期表之第 15 族元素較佳包括 N、P、As、Sb、Bi 或其至少兩者之組合，其中 P 尤其較佳。在本發明之一具體實例中，n 摻雜層包含 P 作為摻雜劑。

【0050】 如上所述，可改變 p-n 接面之各種摻雜含量以調節所得太陽能電池之所需特性。

【0051】 根據本發明，背面摻雜層較佳經輕度摻雜，較佳具有約 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內、較佳約 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內、最佳約 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內之摻雜劑濃度。一些市售產品具有摻雜劑濃度約為 1×10^{16} 之背面摻雜層。

【0052】 在本發明之一具體實例中，背面高度摻雜層（若存在一個）係經高度摻雜，較佳具有約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內、更佳約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內且最佳約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 範圍內之濃

度。

導電膏

【0053】 根據本發明之較佳導電膏係可塗覆至表面上且在燃燒時形成與彼表面電接觸之固體電極主體的膏。膏之成分及其比例可由熟習此項技術者來選擇以使膏具有諸如燒結及可印性之所需特性且所得電極具有所需電學及物理特性。膏中可存在金屬粒子，主要使得所得電極主體具導電性。爲了使整個表面層及 Si 晶圓產生適當燒結，可採用無機反應系統。在本發明情形下較佳之導電膏之一種實例組成物可包含：

i) 較佳至少約 50 wt.%、更佳至少約 70 wt.%且最佳至少約 80 wt.%之金屬粒子，較佳爲銀粒子；

ii) 較佳在約 0.1 wt.%至約 6 wt.%範圍內、更佳在約 0.5 wt.%至約 5 wt.%範圍內且最佳在約 1 wt.%至約 4 wt.%範圍內之無機反應系統，較佳爲玻璃粉；

iii) 較佳在約 5 wt.%至約 40 wt.%範圍內、更佳在約 5 wt.%至約 30 wt.%範圍內且最佳在約 5 wt.%至約 15 wt.%範圍內之有機媒劑；

iv) 較佳在約 0.1 wt.%至約 5 wt.%範圍內、或在約 0.2 wt.%至約 3 wt.%範圍內或在約 0.3 wt.%至約 2 wt.%範圍內之包含 Al 及 Ag 作爲粒子成分之添加劑粒子，其中 Al 及 Ag 以元素形式或以一或多種包含 Al 及 Ag 之一或兩者之單相元素混合物形式或以 Al 及 Ag 元素形式之一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於添加劑粒子中；及

v) 較佳在約 0 wt.%至約 15 wt.%範圍內、更佳在約 0 wt.%至約 10 wt.%範圍內且最佳在約 0.3 wt.%至約 5 wt.%範圍內之其他添加劑；

其中 wt.%各自係基於導電膏之總重量計且總計為 100 wt.%。

【0054】 為促進導電膏之可印性，根據本發明，導電膏較佳具有促進可印性之黏度及搖變度。膏中之所有溶劑亦較佳具有高於印刷過程中之溫度、但低於燃燒過程之溫度的沸點。在本發明之一具體實例中，導電膏滿足至少一個以下標準：

- 黏度在約 5 Pas 至約 35 Pas 範圍內、較佳在約 10 Pas 至約 25 Pas 範圍內且最佳在約 15 Pas 至約 20 Pas 範圍內。
- 膏中存在之所有溶劑具有約 90°C 至約 300°C 範圍內之沸點。

包含 Al 及 Ag 之添加劑粒子

【0055】 包含 Al 及 Ag 之較佳添加劑粒子係向太陽能電池貢獻有利特性（尤其電學特性）之添加劑。添加劑粒子可呈現單相或兩相或兩相以上。添加劑粒子中之各相例如在其化學組成、結構或兩個方面可彼此不同。兩相之間化學組成之差異可起因於在一相中存在而在另一相中不存在之一或多種元素、或起因於兩相中所存在之元素比例的差異（例如在具有不同成分比例之合金中）或起因於成分元素差異與比例差異的組合。兩相間之結構差異可呈現為不同對稱特性、或長程有序、短程有序或佔位有序之程度及/或性質差異或其組合的形式。一種實例可為例如不同同素異形體（較佳為合金之同素異形體）之間的點群對稱、空間群對稱或定向有序程度的差異。另一種實例可為原子在位點上之有序程度及/或性質不同的合金（例如有序合金、部分有序合金或無序合金）之間的差異。若存在超過一個相，則一些較佳配置為積聚物或由中心核與外部塗層組成之結構。較佳之積聚物為包含兩相或兩相以上之粒子，其在化學組成、結構或兩個方面彼此不

同。在此情形下，一種類型之較佳積聚物係可藉由諸如壓力、加熱、燒結、壓製、輥壓或研磨之方式使兩種或兩種以上成分粒子接合產生之粒子。在此情形下，另一種類型之較佳積聚物係由將一或多相分離為兩相或兩相以上所產生之粒子，該分離諸如在溫度變化、壓力變化、加入添加劑或接種劑期間或以其他方式可發生。以此方式形成之一種較佳積聚物係例如在冷卻時自一或多個其他相分離出共晶相之積聚物。在本發明之一具體實例中，粒子包含單一相。在本發明之另一具體實例中，粒子包含至少兩相或兩相以上。

【0056】 Al 及 Ag 可以元素形式或以一或多種單相混合物形式存在。此處，元素應理解為意謂各自主要由選自 Al 或 Ag 之一者組成之一或多個區域，彼元素較佳至少為 90 wt.%、較佳至少為 99 wt.%、更佳至少為 99.9 wt.%。可採用具有高達 99.9999 wt.%純度之元素。在本發明之一具體實例中，添加劑粒子包含至少一或兩種以元素形式存在之 Al 或 Ag，較佳包含至少 90 wt.%、更佳至少 99 wt.%、最佳至少 99.9 wt.%之彼元素。

【0057】 其中可包含選自 Al 及 Ag 中至少一或兩者之較佳單相混合物亦可包含一或多種除 Al 或 Ag 以外之元素，或可完全由 Al 及 Ag 組成。在兩種彼等情形下，較佳為 Al 及 Ag 不會被認為與另一元素共價或離子鍵結。在此情形下，較佳單相混合物係合金或摻合物，較佳為合金。在此情形下，除 Al 及 Ag 以外之較佳元素為金屬，較佳為過渡金屬，較佳選自 Cu、Au、Pt、Pd 及 Ni，較佳為 Au 或 Cu，更佳為 Au。單相混合物可為非晶形、結晶或部分結晶及部分非晶形，較佳具有高水平結晶度，較佳具有至少 50%、更佳至少 75%、最佳至少 80%之結晶度。在一些情況下，當使本發明

所採用之添加劑粒子經受下文所述之 X 射線分析時，未觀測到非晶相。當添加劑粒子中存在單相混合物時，根據本發明，包含 Al 及 Ag 中一或多者之單相混合物中的至少一者較佳具有高水平結晶度，較佳具有至少 50%、更佳至少 75%、最佳至少 80%之結晶度。在一些情況下，當使本發明所採用之添加劑粒子經受下文所述之 X 射線分析時，未觀測到非晶相。在本發明之一具體實例中，粒子包含不大於 5 wt.%、較佳小於 1 wt.%、更佳小於 0.1 wt.%之除 Al 及 Ag 以外之元素。

【0058】 在本發明之一具體實例中，粒子包含至少一種包含 Al 及 Ag 之單相混合物，較佳具有不大於 5 wt.%、更佳不大於 1 wt.%、最佳不大於約 0.1 wt.%之除 Al 及 Ag 以外之元素。在此具體實例之一態樣中，添加劑粒子包含至少一種 Al-Ag 合金。在此具體實例之另一態樣中，添加劑粒子包含 Al-Ag 合金之共晶混合物。在此具體實例之另一態樣中，至少一種包含 Al 及 Ag 之該單相具有高結晶度，較佳具有至少 50%、更佳至少 75%、最佳至少 80%之結晶度。在一些情況下，當使本發明所採用之添加劑粒子經受下文所述之 X 射線分析時，未觀測到非晶相。

【0059】 在一具體實例中，添加劑粒子包含至少一個由至少一個殼相或塗層囊封之核相。較佳之核相係在其至少部分、較佳整個表面區域上疊加有另一相之彼等核相。較佳之殼相係疊加在另一相之至少部分、較佳整個表面區域上的彼等殼相。在核-殼具體實例中，至少一個核（較佳一個核）較佳具有疊加在其表面區域之至少 80%、更佳至少 90%、進一步更佳至少 99%、最佳 100%上之至少一個殼（較佳一個殼）。核-殼結構另外稱為塗佈粒子。在本發明之一具體實例中，添加劑粒子包含經銀塗佈之鋁。

【0060】 熟習此項技術者熟知，添加劑粒子可呈現各種形狀、表面、尺寸、表面積與體積比及氧化物層。熟習此項技術者已知多種形狀。一些實例為球形、尖角形、狹長形（桿狀或針狀）及平坦形（薄片狀）。添加劑粒子亦可以不同形狀粒子之組合形式存在。具有有利於所產生電極之有利電接觸、黏附性及電導率之形狀或形狀組合之添加劑粒子根據本發明係較佳的。在不考慮表面性質之情況下，特性化該等形狀之一種方式係經由參數長度、寬度及厚度。在本發明之情形下，粒子長度由最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。粒子寬度由與上文定義之長度向量垂直之最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。粒子厚度由與上文定義之長度向量及寬度向量兩者均垂直之最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。在本發明之一具體實例中，具有儘可能均勻形狀之添加劑粒子係較佳的，亦即其中關於長度、寬度及厚度之比率儘可能接近 1，較佳所有比率在約 0.7 至約 1.5 範圍內、更佳在約 0.8 至約 1.3 範圍內且最佳在約 0.9 至約 1.2 範圍內之形狀。因此，在此具體實例中添加劑粒子之較佳形狀實例為球形及立方體或其組合，或其一或多者與其他形狀之組合。在本發明之一具體實例中，添加劑粒子為球形。在根據本發明之另一具體實例中，具有低均勻度形狀之添加劑粒子係較佳的，較佳關於長度、寬度及厚度尺寸之至少一種比率大於約 1.5、更佳大於約 3 且最佳大於約 5。根據此具體實例之較佳形狀係片狀、桿狀或針狀或片狀、桿狀或針狀與其他形狀之組合。

【0061】 熟習此項技術者已知多種表面類型。使所產生之電極具有有利電接觸及電導率之表面類型對於本發明之添加劑粒子的表面類型而言係

有利的。

【0062】 粒徑 d_{50} 及相關值 d_{10} 與 d_{90} 係熟習此項技術者熟知之粒子特徵。根據本發明，添加劑粒子之平均粒徑 d_{50} 較佳在約 $0.1 \mu\text{m}$ 至約 $15 \mu\text{m}$ 之範圍內，更佳在約 $1 \mu\text{m}$ 至約 $12 \mu\text{m}$ 之範圍內且最佳在約 $5 \mu\text{m}$ 至約 $10 \mu\text{m}$ 之範圍內。粒徑 d_{50} 之測定為熟習此項技術者所熟知。

【0063】 在本發明之一具體實例中，添加劑粒子具有約 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內、較佳約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內、更佳約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積。

金屬粒子

【0064】 銀係根據本發明之較佳金屬粒子。在本發明之情形下，除上文關於添加劑粒子之部分中明確提及之彼等金屬粒子以外且與其不同之較佳金屬粒子係展現金屬導電性或在燃燒時產生展現金屬導電性之物質的彼等金屬粒子。導電膏中存在之金屬粒子使在導電膏經燃燒燒結時形成之固體電極產生金屬導電性。有利於有效燒結且產生具有高傳導率及低接觸電阻之電極的金屬粒子係較佳的。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合本發明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係金屬、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。包含 Al 與 Ag 兩者之粒子總含量之較佳範圍已在上文關於添加劑粒子之章節中給出。金屬粒子對該等粒子之總含量較佳無進一步貢獻。在一具體實例中，無金屬粒子包含大於 $1 \text{ wt.}\%$ 之 Al 及大於 $1 \text{ wt.}\%$ 之 Ag。在另一具體實例中，金屬粒子基於金屬粒子之總重量計包含小於 $10 \text{ wt.}\%$ 、較佳小於

1 wt.%、更佳小於 0.1 wt.%之 Al。

【0065】 根據本發明，以與銀相同之方式、較佳除銀以外可用作金屬粒子之較佳金屬係 Au、Cu、Zn、Pd、Ni、Pb 及其至少兩者之混合物，較佳為 Au。根據本發明，可用作金屬粒子之較佳合金係含有至少一種選自 Au、Ag、Cu、Zn、Ni、W、Pb 及 Pd 之清單之金屬或其混合物的合金或彼等合金中之兩者或兩者以上。

【0066】 在本發明之一具體實例中，金屬粒子包含經一或多種其他不同金屬或合金塗佈之金屬或合金，例如經銀塗佈之銅。

【0067】 除上文提及之成分以外，對所形成電極之更有利燒結特性、電接觸、黏附性及電導率有貢獻之彼等成分根據本發明較佳作為金屬粒子之其他成分。熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之所有其他成分均可用於金屬粒子中。對於導電膏欲塗覆之面而言代表補充摻雜劑之彼等其他取代物根據本發明係較佳的。在形成與 n 型摻雜 Si 層具有接面之電極時，能夠在 Si 中充當 n 型摻雜劑之添加劑係較佳的。在此情形下，較佳 n 型摻雜劑係第 15 族元素或在燃燒時產生該等元素之化合物。根據本發明，在此情形下之第 15 族元素較佳為 P 及 Bi。在形成與 p 型摻雜 Si 層具有接面之電極時，能夠在 Si 中充當 p 型摻雜劑之添加劑係較佳的。較佳之 p 型摻雜劑係第 13 族元素或在燃燒時產生該等元素之化合物。根據本發明，在此情形下之第 13 族元素較佳為 B 及 Al。

【0068】 熟習此項技術者熟知，金屬粒子可呈現各種形狀、表面、尺寸、表面積與體積比、氧含量及氧化物層。熟習此項技術者已知多種形狀。一些實例為球形、尖角形、狹長形（桿狀或針狀）及平坦形（薄片狀）。金

屬粒子亦可以不同形狀粒子之組合形式存在。具有有利於所產生電極之有利燒結、電接觸、黏附性及電導率之形狀或形狀組合之金屬粒子根據本發明係較佳的。在不考慮表面性質之情況下，特性化該等形狀之一種方式係經由參數長度、寬度及厚度。在本發明之情形下，粒子長度由最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。粒子寬度由與上文定義之長度向量垂直之最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。粒子厚度由與上文定義之長度向量及寬度向量兩者均垂直之最長空間位移向量之長度給定，其兩個端點包含於粒子內。在根據本發明之一具體實例中，具有儘可能均勻形狀之金屬粒子係較佳的，亦即其中關於長度、寬度及厚度之比率儘可能接近 1，較佳所有比率在約 0.7 至約 1.5 範圍內、更佳在約 0.8 至約 1.3 範圍內且最佳在約 0.9 至約 1.2 範圍內之形狀。因此，在此具體實例中金屬粒子之較佳形狀實例為球形及立方體或其組合，或其一或多者與其他形狀之組合。在本發明之一具體實例中，導電膏中之 Ag 粒子係球形的。在根據本發明之另一具體實例中，具有低均勻度形狀之金屬粒子係較佳的，較佳關於長度、寬度及厚度尺寸之至少一種比率大於約 1.5、更佳大於約 3 且最佳大於約 5。根據此具體實例之較佳形狀係片狀、桿狀或針狀或片狀、桿狀或針狀與其他形狀之組合。

【0069】 熟習此項技術者已知多種表面類型。有利於所產生之電極有效燒結且產生有利電接觸及電導率之表面類型對於本發明之金屬粒子的表面類型而言係有利的。

【0070】 粒徑 d_{50} 及相關值 d_{10} 與 d_{90} 係熟習此項技術者熟知之粒子特徵。根據本發明，金屬粒子之平均粒徑 d_{50} 較佳在約 $0.5 \mu\text{m}$ 至約 $10 \mu\text{m}$ 之

範圍內，更佳在約 1 μm 至約 10 μm 之範圍內且最佳在約 1 μm 至約 5 μm 之範圍內。粒徑 d_{50} 之測定為熟習此項技術者所熟知。

【0071】 在本發明之一具體實例中，銀粒子具有約 1 μm 至約 4 μm 範圍內、較佳約 2 μm 至約 3.5 μm 範圍內、更佳約 2.8 μm 至約 3.2 μm 範圍內之 d_{50} 。

【0072】 在本發明之另一具體實例中，鋁粒子具有約 1 μm 至約 5 μm 範圍內、較佳約 2 μm 至約 4 μm 範圍內、更佳約 2.5 μm 至約 3.5 μm 範圍內之 d_{50} 。

【0073】 金屬粒子可存在有表面塗層。熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何該種塗層均可用在金屬粒子上。根據本發明之較佳塗層係促進導電膏之印刷、燒結及蝕刻特徵改良之彼等塗層。若存在該種塗層，則根據本發明彼塗層較佳對應於不大於約 10 wt.%、較佳不大於約 8 wt.%、最佳不大於約 5 wt.%，在每一情形下均係基於金屬粒子之總重量計。

【0074】 在根據本發明之一具體實例中，銀粒子係以佔導電膏大於約 50 wt.%、較佳大於約 70 wt.%、最佳大於約 80 wt.% 之比例存在。

無機反應系統

【0075】 根據本發明，導電膏中存在無機反應系統（較佳為玻璃粉）以達成蝕刻及燒結。較佳之無機反應系統較佳為玻璃，較佳為玻璃粉或在燃燒時能夠形成玻璃之材料。將已塗覆至 Si 晶圓且因此位於正面摻雜層與所塗覆導電膏之間之任何其他層蝕穿以及蝕入 Si 晶圓中至適當程度需要有效蝕刻。適當蝕刻 Si 晶圓意謂足夠深以使得電極與正面摻雜層之間達成良好電接觸且從而降低接觸電阻，但並非深至抵觸 p-n 接面邊界。在本發明之

情形下，較佳之無機反應系統（較佳為玻璃粉）係展現玻璃轉移之非晶形或部分結晶固體粉末。玻璃轉移溫度 T_g 係非晶形物質在加熱時自剛性固體轉變為部分可移動過冷熔體時之溫度。測定玻璃轉移溫度之方法為熟習此項技術者所熟知。由無機反應系統（較佳為玻璃粉）達成之蝕刻及燒結在高於無機反應系統（較佳為玻璃粉）之玻璃轉移溫度時發生，且玻璃轉移溫度較佳低於所需之峰燃燒溫度。無機反應系統（較佳為玻璃粉）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合本發明情形之所有無機反應系統（較佳為玻璃粉）均可用作導電膏中之無機反應系統。

【0076】 在本發明之情形下，導電膏中所存在之無機反應系統（較佳為玻璃粉）較佳包含元素、氧化物、在加熱時產生氧化物之化合物、其他化合物或其混合物。在此情形下，較佳元素為 Si、B、Al、Bi、Li、Na、Mg、Pb、Zn、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Ba 及 Cr 或此清單中兩者或兩者以上之混合物。在本發明之情形下，無機反應系統（較佳為玻璃粉）可包含之較佳氧化物係鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物、稀土元素氧化物、V 族與 VI 族氧化物、其他氧化物或其組合。在此情形下，較佳鹼金屬氧化物係氧化鈉、氧化鋰、氧化鉀、氧化銻、氧化銻或其組合。在此情形下，較佳鹼土金屬氧化物係氧化鈹、氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇或其組合。在此情形下，較佳 V 族氧化物係磷氧化物（諸如 P_2O_5 ）、鉍氧化物（諸如 Bi_2O_3 ）或其組合。在此情形下，較佳 VI 族氧化物係碲氧化物（諸如 TeO_2 或 TeO_3 ）、硒氧化物（諸如 SeO_2 ）或其組合。較佳稀土元素氧化物係氧化鈾（諸如 CeO_2 ）及氧化釧（諸如 La_2O_3 ）。在此情形下，其他較佳氧化物係矽氧化物（諸如 SiO_2 ）、鋅氧化物（諸如 ZnO ）、鋁氧化物（諸如

Al₂O₃)、銻氧化物(諸如 GeO₂)、釩氧化物(諸如 V₂O₅)、鈮氧化物(諸如 Nb₂O₅)、氧化硼、鎢氧化物(諸如 WO₃)、鉬氧化物(諸如 MoO₃)及銦氧化物(諸如 In₂O₃)，作為較佳元素之上文所列彼等元素之其他氧化物或其組合。較佳氧化物亦為含有所列元素中至少兩者作為無機反應系統之較佳元素成分的混合氧化物(較佳為玻璃粉)或藉由加熱上文提及氧化物中之至少一者與上文提及金屬中之至少一者所形成之金屬氧化物。至少兩種上文所列氧化物與混合氧化物之混合物在本發明之情形下亦較佳。

【0077】 如上文所提及，無機反應系統(較佳為玻璃粉)較佳具有低於導電膏之所需燃燒溫度的玻璃轉移溫度。在本發明之一具體實例中，無機反應系統(較佳為玻璃粉)具有約 250°C 至約 530°C 範圍內、更佳約 300°C 至約 500°C 範圍內且最佳約 320°C 至約 450°C 範圍內之玻璃轉移溫度。

【0078】 熟習此項技術者熟知，玻璃粉粒子可呈現各種形狀、表面性質、尺寸、表面積與體積比及塗層。熟習此項技術者已知玻璃粉粒子之多種形狀。一些實例為球形、尖角形、狹長形(桿狀或針狀)及平坦形(薄片狀)。玻璃粉粒子亦可以不同形狀粒子之組合形式存在。具有有利於所產生電極之有利燒結、黏附性、電接觸及電導率之形狀或形狀組合之玻璃粉粒子根據本發明係較佳的。

【0079】 平均粒徑 d₅₀ 及相關參數 d₁₀ 與 d₉₀ 係熟習此項技術者熟知之粒子特徵。根據本發明，玻璃粉之平均粒徑 d₅₀ 較佳在約 0.1 μm 至約 10 μm 之範圍內，更佳在約 0.2 μm 至約 7 μm 之範圍內且最佳在約 0.5 μm 至約 5 μm 之範圍內。

【0080】 在本發明之一具體實例中，玻璃粉粒子具有約 0.1 μm 至約

3 μm 範圍內、較佳約 0.5 μm 至約 2 μm 範圍內、更佳約 0.8 μm 至約 1.5 μm 範圍內之 d_{50} 。

有機媒劑

【0081】 本發明情形下之較佳有機媒劑係以一或多種溶劑(較佳為有機溶劑)為基礎之溶液、乳液或分散液，其確保導電膏之成分以溶解、乳化或分散之形式存在。較佳之有機媒劑係提供成分在導電膏中之最佳穩定性且賦予導電膏以允許有效線可印性之黏度的彼等有機媒劑。根據本發明之較佳有機媒劑包含以下作為媒劑組分：

(i) 較佳在約 1 wt.%至約 10 wt.%範圍內、更佳在約 2 wt.%至約 8 wt.%範圍內且最佳在約 3 wt.%至約 7 wt.%範圍內之黏合劑；

(ii) 較佳在約 0 wt.%至約 10 wt.%範圍內、更佳在約 0 wt.%至約 8 wt.%範圍內且最佳在約 0.01 wt.%至約 6 wt.%範圍內之界面活性劑；

(iii) 一或多種溶劑，其比例由有機媒劑中其他成分之比例決定；

(iv) 較佳在約 0 wt.%至約 10 wt.%範圍內、更佳在約 0 wt.%至約 8 wt.%範圍內且最佳在約 1 wt.%至約 5 wt.%範圍內之可選添加劑，

其中 wt.%各自係基於有機媒劑之總重量計且總計為 100 wt.%。根據本發明，較佳有機媒劑係允許達成上述導電膏之較佳高水平可印性之彼等有機媒劑。

黏合劑

【0082】 在本發明之情形下，較佳黏合劑係對形成具有有利穩定性、可印性、黏度、燒結及蝕刻特性之導電膏有貢獻之彼等黏合劑。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合本發明情形之

所有黏合劑均可用作有機媒劑中之黏合劑。根據本發明之較佳黏合劑（常屬於稱作「樹脂」之分類中）係聚合黏合劑、單體黏合劑及聚合物與單體組合之黏合劑。聚合黏合劑亦可為在單一分子中含有至少兩個不同單體單元之共聚物。較佳之聚合黏合劑係在聚合物主鏈中帶有官能基之彼等聚合黏合劑、在主鏈外帶有官能基之彼等聚合黏合劑及在主鏈中與主鏈外均帶有官能基之彼等聚合黏合劑。在主鏈中帶有官能基之較佳聚合物為例如聚酯、經取代聚酯、聚碳酸酯、經取代聚碳酸酯、在主鏈中帶有環狀基團之聚合物、聚糖、經取代聚糖、聚胺甲酸酯、經取代聚胺甲酸酯、聚醯胺、經取代聚醯胺、酚系樹脂、經取代酚系樹脂、一或多種前述聚合物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。在主鏈中帶有環狀基團之較佳聚合物為聚丁酸乙烯酯（polyvinylbutylate，PVB）及其衍生物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。在聚合物主鏈外帶有官能基之較佳聚合物係帶有醯胺基團之彼等聚合物、帶有酸及/或酯基之彼等聚合物（常稱作丙烯酸系樹脂）或帶有前述官能基組合之聚合物或其組合。在主鏈外帶有醯胺之較佳聚合物為例如聚乙烯吡咯啉酮（polyvinyl pyrrolidone；PVP）及其衍生物。在主鏈外帶有酸及/或酯基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係以乙二醇為基礎之單體、萜品醇樹脂或松香衍生物，或其混合物。以乙二醇為基礎之較佳單體黏合劑係具有醚基、酯基之彼等單體

黏合劑或具有醚基與酯基之彼等單體黏合劑，較佳醚基為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及高碳數烷基醚，較佳酯基為乙酸酯基及其烷基衍生物，較佳為乙二醇單丁基醚單乙酸酯或其混合物。烷基纖維素，較佳為乙基纖維素、其衍生物及其與前述黏合劑清單或其他種類之其他黏合劑的混合物係本發明情形下之最佳黏合劑。

界面活性劑

【0083】 在本發明之情形下，較佳界面活性劑係對形成具有有利穩定性、可印性、黏度、燒結及蝕刻特性之導電膏有貢獻之彼等界面活性劑。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合本發明情形之所有界面活性劑均可用作有機媒劑中之界面活性劑。在本發明之情形下，較佳界面活性劑係以直鏈、分支鏈、芳族鏈、氟化鏈、矽氧烷鏈、聚醚鏈及其組合為基礎之彼等界面活性劑。較佳界面活性劑係單鏈、雙鏈或多鏈的。根據本發明之較佳界面活性劑具有非離子性、陰離子性、陽離子性或兩性離子頭。較佳界面活性劑係聚合界面活性劑及單體界面活性劑或其混合物。根據本發明之較佳界面活性劑可具有顏料親和性基團，較佳為具有顏料親和性基團之羥基官能基羧酸酯（例如，DISPERBYK[®]-108，由 BYK USA 公司製造）、具有顏料親和性基團之丙烯酸酯共聚物（例如，DISPERBYK[®]-116，由 BYK USA 公司製造）、具有顏料親和性基團之經改質聚醚（例如，TEGO[®] DISPERS 655，由 Evonik Tego Chemie 有限公司製造）、具有高顏料親和度基團之其他界面活性劑（例如，TEGO[®] DISPERS 662 C，由 Evonik Tego Chemie 有限公司製造）。未列入上述清單之根據本發明之其他較佳聚合物係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係聚(乙二醇)乙酸。較佳烷基羧酸係具有完全飽和烷基鏈之彼等烷基羧酸及具有單不飽和或多不飽和烷基鏈之彼等烷基羧酸或其混合物。具有飽和烷基鏈之較佳羧酸為烷基鏈長度在約 8 至約 20 個碳原子範圍內之彼等羧酸，較佳為 $C_9H_{19}COOH$ (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) 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係苯并三唑及其衍生物。

溶劑

【0084】 根據本發明之較佳溶劑係在燃燒期間自膏顯著程度移除之導電膏成分，較佳為所存在之在燃燒後絕對重量與燃燒前相比減少至少約 80%、較佳與燃燒前相比減少至少約 95% 的彼等溶劑。根據本發明之較佳溶劑係使得可形成具有有利黏度、可印性、穩定性及燒結特徵且產生具有有利電導率且與基板電接觸之電極之導電膏的彼等溶劑。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合本發明情形之所有溶劑均可用作有機媒劑中之溶劑。根據本發明，較佳溶劑係允許達成上述導電膏之較佳高度可印性之彼等溶劑。根據本發明之較佳溶劑係在標準周圍溫度及壓力 (standard ambient temperature and pressure; SATP) (298.15 K, 100 kPa) 下以液體形式存在之彼等溶劑，較佳為具有大於約 90°C 之沸點及大於約 -20°C 之熔點的彼等溶劑。根據本發明之較佳溶劑係極性或非極性、質子性或非質子性、芳族或非芳族的。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、包含該等種類官能基中至少

一或多者、視情況包含其他種類官能基之溶劑（該官能基較佳為環狀基團、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）及兩種或兩種以上上述溶劑之混合物。在此情形下，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、己基及高碳數烷基或兩種不同該等烷基之組合，較佳為己二酸二甲酯，及兩種或兩種以上己二酸酯之混合物。在此情形下，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、己基及高碳數烷基或兩種不同該等烷基之組合，及兩種二醚之混合物。在此情形下，較佳醇為一級醇、二級醇及三級醇，較佳為三級醇，以萘品醇及其衍生物為較佳，或兩種或兩種以上醇之混合物。一種以上不同官能基組合之較佳溶劑為 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯（常稱作 texanol 酯醇）及其衍生物，2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇（常稱作卡必醇（carbitol））、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（較佳為丁基卡必醇乙酸酯）或至少 2 種前述各物之混合物。

有機媒劑中之添加劑

【0085】 有機媒劑中之較佳添加劑係不同於前述媒劑組分且對導電膏之有利特性有貢獻之彼等添加劑，該等有利特性諸如所產生電極之有利黏度、燒結、電導率及與基板之良好電接觸。熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之所有添加劑均可用作有機媒劑中之添加劑。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。較佳之脂肪酸衍生物為 $C_9H_{19}COOH$ （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

【0086】 在本發明之情形下，較佳添加劑係除明確提及之其他成分以外添加至導電膏中之對導電膏、由其產生之電極或所得太陽能電池之效能增加有貢獻的成分。熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之所有添加劑均可用作導電膏中之添加劑。除媒劑中存在添加劑以外，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，而以無機添加劑為最佳。根據本發明，在此情形下之較佳無機添加劑係 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，其氧化物，在燃燒時可產生彼等金屬氧化物之化合物，或至少兩種前述金屬之混合物，至少兩種前述氧化物之混合物，至少兩種在燃燒時可產生彼等金屬氧化物之前述化合物的混合物或兩種或兩種以上任何上述各物之混合物。

太陽能電池前驅體

【0087】 由包含以下太陽能電池前驅體成分之太陽能電池前驅體來實現達成至少一種上述目標之貢獻：

- a. 晶圓，較佳為 Si 晶圓；
- b. 疊加在晶圓上之本發明之膏。

【0088】 在一具體實例中，在晶圓上疊加一或多種其他膏。

【0089】 較佳之太陽能電池前驅體係經燃燒而得到 n 型太陽能電池之彼等物，較佳為其中本發明之導電膏在燃燒時形成正面電極之彼等物。

【0090】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，膏疊加在 p 摻雜層上。

【0091】 在本發明之太陽能電池前驅體之一具體實例中，膏疊加在兩摻雜層中之較薄者上。

製造太陽能電池之方法

【0092】 由至少包含以下步驟作為加工步驟之製造太陽能電池之方法來實現達成至少一種上述目標之貢獻：

- i) 提供如上所述之太陽能電池前驅體，特定而言合併任何上述具體實例；及
- ii) 使太陽能電池前驅體燃燒以獲得太陽能電池。

印刷

【0093】 根據本發明，較佳藉由塗覆導電膏且隨後使該導電膏燃燒以獲得燒結體來塗覆正面電極及背面電極。導電膏可以熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何方式來塗覆，包括（但不限於）浸滲、浸漬、澆注、滴液、注射、噴霧、刮刀塗佈、簾式塗佈、刷塗或印刷或其至少兩者之組合，其中較佳之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。根據本發明，導電

膏較佳藉由印刷、較佳藉由網版印刷來塗覆。在本發明之一具體實例中，經篩網將導電膏塗覆至正面。在此具體實例之一態樣中，經篩網塗覆滿足至少一種以下參數：

- 網目數在約 290 至約 400 範圍內、較佳在約 310 至約 390 範圍內、更佳在約 330 至約 370 範圍內；
- 線厚度在約 10 μm 至約 30 μm 範圍內、較佳在約 12 μm 至約 25 μm 範圍內、更佳在約 15 μm 至約 23 μm 範圍內；
- 網目上之乳液(Emulsion over mesh; EoM)厚度在約 5 μm 至約 25 μm 範圍內、較佳在約 10 μm 至約 20 μm 範圍內、更佳在約 13 μm 至約 18 μm 範圍內；
- 指狀體間距在約 1 mm 至約 3 mm 範圍內，較佳在約 1.8 mm 至約 2.5 mm 範圍內、更佳在約 2 mm 至約 2.3 mm 範圍內。

【0094】 在本發明之一具體實例中，導電膏以柵格圖案疊加於正面之第一區域上。在此具體實例之一態樣中，此柵格圖案包含寬度在約 20 μm 至約 100 μm 範圍內、較佳在約 30 μm 至約 80 μm 範圍內、更佳在約 30 μm 至約 60 μm 範圍內之指狀體及與其呈約 70°至約 90°範圍內角度之匯流排，該等匯流排具有約 0.5 mm 至約 2.5 mm 範圍內、較佳約 1 mm 至約 2 mm 範圍內、更佳約 1.3 mm 至約 1.8 mm 範圍內之寬度。

【0095】 在本發明之又一具體實例中，導電膏以柵格圖案疊加於背面之另一區域上。在此具體實例之一態樣中，此柵格圖案包含寬度在約 20 μm 至約 180 μm 範圍內、較佳在約 30 μm 至約 100 μm 範圍內、更佳在約 40 μm 至約 60 μm 範圍內之指狀體及與其呈約 70°至約 90°範圍內角度之匯流

排，該等匯流排具有約 0.5 mm 至約 2.5 mm 範圍內、較佳約 1 mm 至約 2 mm 範圍內、更佳約 1.3 mm 至約 1.8 mm 範圍內之寬度。

燃燒

【0096】 根據本發明，較佳藉由首先塗覆導電膏且隨後使該導電膏燃燒以產生固體電極主體來形成電極。燃燒為熟習此項技術者所熟知且可以其已知且其認為適合本發明情形之任何方式來進行。燃燒必須在膏中存在之至少一種玻璃粉、較佳兩種或兩種以上玻璃粉且更佳所有玻璃粉之玻璃轉移溫度以上進行。

【0097】 在本發明之一具體實例中，燃燒階段滿足至少一個以下標準：

- 根據下文以標題「燃燒爐中之溫度特徵」給出之方法量測之保持溫度係在約 700°C 至約 900°C 之範圍內，較佳在約 730°C 至約 880°C 之範圍內；
- 保持溫度下之時間係在約 1 秒至約 10 秒之範圍內。

【0098】 根據本發明，燃燒較佳進行約 10 秒至約 2 分鐘範圍內、更佳約 25 秒至約 90 秒範圍內且最佳約 40 秒至約 1 分鐘範圍內之保持時間。

【0099】 正面與背面上之導電膏燃燒可同時或相繼進行。若塗覆至兩面之導電膏具有類似、較佳相同之最佳燃燒條件，則宜同時燃燒。若適當，則根據本發明較佳同時進行燃燒。若相繼實施燃燒，則根據本發明較佳首先塗覆且燃燒背面導電膏，繼而塗覆且燃燒正面之導電膏。

太陽能電池

【0100】 由本發明之方法可獲得之太陽能電池來實現達成至少一種上述目標之貢獻。根據本發明之較佳太陽能電池係就轉化為電能輸出之入

射光之總能量比例而言具有高效率且係輕質且耐用之彼等太陽能電池，較佳為 n 型太陽能電池。如圖 2 中所例示，太陽能電池之一種層組態如下：(i) 正面電極、(ii) 抗反射塗層、(iii) 正面鈍化層、(iv) 正面摻雜層、(v) p-n 接面邊界、(vi) 背面摻雜層、(vii) 背面高度摻雜層、(viii) 背面鈍化層、(ix) 背面電極。個別層可自此常見層組態省略或個別層的確可執行上文所列常見具體實例中所述之一個以上層之功能。在本發明之一具體實例中，單一層充當抗反射層與鈍化層。如圖 1 中所例示，另一種層構造如下：(I) 正面電極、(II) 正面摻雜層、(III) p-n 接面邊界、(IV) 背面摻雜層、(V) 背面電極。

抗反射塗層

【0101】 根據本發明，在太陽能電池正面上之電極之前可塗覆抗反射塗層作為外層，且常作為最外層。根據本發明之較佳抗反射塗層係使由正面反射之入射光比例減少且使穿過正面經晶圓吸收之入射光比例增加的彼等抗反射塗層。產生有利吸收/反射比之抗反射塗層易受所採用導電膏之蝕刻影響，但另外對導電膏燃燒所需之溫度具有抗性，且並不有助於電極界面附近之電子與電洞再結合增加，此係有利的。可採用熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之所有抗反射塗層。根據本發明之較佳抗反射塗層為 SiN_x 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或其至少兩者之混合物及/或其至少兩層之組合，其中 SiN_x 尤其較佳，特定而言在採用 Si 晶圓時。

【0102】 抗反射塗層之厚度與適當光線之波長相適應。根據本發明，抗反射塗層較佳具有約 20 nm 至約 300 nm 範圍內、更佳約 40 nm 至約 200 nm 範圍內且最佳約 60 nm 至約 90 nm 範圍內之厚度。

鈍化層

【0103】 根據本發明，可在電極之前或在抗反射層之前(若存在一者)向正面及/或背面塗覆一或多個鈍化層作為外層或最外層。較佳鈍化層係使電極界面附近之電子/電洞再結合速率減小之彼等鈍化層。可採用熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何鈍化層。根據本發明之較佳鈍化層係氮化矽、二氧化矽及二氧化鈦，以氮化矽為最佳。根據本發明，鈍化層較佳具有約 0.1 nm 至約 2 μ m 範圍內、更佳約 10 nm 至約 1 μ m 範圍內且最佳約 30 nm 至約 200 nm 範圍內之厚度。

【0104】 單一層可充當抗反射層及鈍化層。在本發明之一具體實例中，在太陽能電池前驅體之 p 摻雜層與首先疊加之膏之間存在一或多個充當抗反射層及/或鈍化層之層。在此具體實例之一態樣中，充當抗反射層及/或鈍化層之至少一層包含 SiN_x ，其中 x 代表正數，但非必然係整數。

其他保護層

【0105】 除上述對太陽能電池之主要功能有直接貢獻之層以外，可添加其他層用於機械及化學保護。電池可經囊封以提供化學保護。囊封為熟習此項技術者所熟知且可採用其已知且其認為適合本發明情形之任何囊封。根據本發明，若存在此種囊封，則透明聚合物（常稱為透明熱塑性樹脂）較佳作為囊封材料。在此情形下，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）。

【0106】 可向太陽能電池正面添加一透明玻璃薄片以向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可採用其已知且其認為適合本發明情形之任何透明玻璃薄片作為對太陽能電池正面上之保

護。

【0107】 可向太陽能電池背面加上背保護材料以提供機械保護。背保護材料為熟習此項技術者所熟知且可採用熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何背保護材料作為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係具有良好機械特性及耐候性之彼等材料。根據本發明之較佳背保護材料係具有一層聚氟乙烯之聚對苯二甲酸乙二酯。根據本發明，背保護材料較佳存在於囊封層下方（在背保護層與囊封兩者均存在之情況下）。

【0108】 可向太陽能電池外部添加一框架材料以給予機械支撐。框架材料為熟習此項技術者所熟知且可採用熟習此項技術者已知且其認為適合本發明情形之任何框架材料作為框架材料。根據本發明之較佳框架材料係鋁。

太陽能板

【0109】 由包含至少一個如上文所述（特定而言根據至少一個上述具體實例）獲得之太陽能電池與至少一個其他太陽能電池之模組來實現達成至少一個上述目標之貢獻。根據本發明之多個太陽能電池可經空間配置及電連接以形成稱作模組之集中配置。根據本發明之較佳模組可採用多種形式，較佳為稱作太陽能板之矩形表面。使太陽能電池電連接之多種方式以及機械配置且固定該等電池以形成集中配置之多種方式為熟習此項技術者所熟知且可採用其已知且其認為適合本發明情形之任何該等方法。根據本發明之較佳方法係導致低質量與功率輸出比、低體積與功率輸出比及高耐久性之彼等方法。鋁係根據本發明用於機械固定太陽能電池之較佳材料。

【0110】 圖1展示太陽能電池100之橫截面圖且代表根據本發明之太陽能電池所需之最小層組態。由背面開始且繼續朝向正面，太陽能電池100包含一背面電極104、一背面摻雜層106、一p-n接面邊界102、一正面摻雜層105及一正面電極103，其中正面電極穿入正面摻雜層105中的程度足以與其形成良好電接觸，但並非多至使p-n接面邊界102分路。背面摻雜層106與正面摻雜層105一起構成單一摻雜Si晶圓101。在100代表n型電池之情形下，背面電極104較佳為銀電極，背面摻雜層106較佳為經P輕度摻雜之Si，正面摻雜層105較佳為經B重度摻雜之Si且正面電極103較佳為混合銀與鋁電極。在100代表p型電池之情形下，背面電極104較佳為銀與鋁混合電極，背面摻雜層106較佳為經B輕度摻雜之Si，正面摻雜層105較佳為經P重度摻雜之Si且正面電極103較佳為銀與鋁電極。正面電極103在圖1中已表示為完全由三個主體組成以示意性地說明正面電極103未覆蓋其整個正面的事實。本發明並未將正面電極103限制於由三個主體組成之彼等電極。

【0111】 圖2展示根據本發明之太陽能電池200之一種常見層組態的橫截面圖（不包括完全用於化學及機械保護之其他層）。由背面開始且繼續朝向正面，太陽能電池200包含一背面電極104、一背面鈍化層208、一背面高度摻雜層210、一背面摻雜層106、一p-n接面邊界102、一正面摻雜層105、一正面鈍化層207、一抗反射層209、正面電極指狀體214及正面電極匯流排215，其中正面電極指狀體穿過抗反射層209及正面鈍化層207且穿入正面摻雜層105中的程度足以與正面摻雜層形成良好電接觸，但並非遠至使p-n接面邊界102分路。在200代表n型電池之情形下，背面電極104

較佳為銀電極，背面高度摻雜層 210 較佳為經 P 重度摻雜之 Si，背面摻雜層 106 較佳為經 P 輕度摻雜之 Si，正面摻雜層 105 較佳為經 B 重度摻雜之 Si，抗反射層 209 較佳為一層氮化矽且正面電極指狀體與匯流排 214 與 215 較佳為銀與鋁之混合物。在 200 代表 p 型電池之情形下，背面電極 104 較佳為銀與鋁混合電極，背面高度摻雜層 210 較佳為經 B 重度摻雜之 Si，背面摻雜層 106 較佳為經 B 輕度摻雜之 Si，正面摻雜層 105 較佳為經 P 重度摻雜之 Si，抗反射層 209 較佳為一層氮化矽且正面電極指狀體與匯流排 214 與 215 較佳為銀。圖 2 具示意性且本發明並非將正面電極指狀體之數目限制於所示之三個。此橫截面圖無法有效展示沿與正面電極指狀體 214 垂直之平行線配置之多個正面電極匯流排 215。

【0112】 圖 3a、圖 3b 及圖 3c 一起說明燃燒正面膏以產生正面電極之過程。圖 3a、圖 3b 及圖 3c 具示意性及通用性且在不更詳細考慮之情形下，除構成 p-n 接面之彼等層以外的其他層僅考慮作為可選之其他層。

【0113】 圖 3a 說明在塗覆正面電極之前之晶圓 300a。由背面開始且繼續朝向正面，塗覆正面電極之前之晶圓 300a 視情況包含位於背面 311 上之其他層、一背面摻雜層 106、一 p-n 接面邊界 102、一正面摻雜層 105 及位於正面 312 上之其他層。背面 311 上之其他層可包含背面電極、背面鈍化層、背面高度摻雜層中之任一者或不包含以上各層。正面 312 上之其他層可包含正面鈍化層、抗反射層中之任一者或不包含以上各層。

【0114】 圖 3b 展示在燃燒之前正面塗有導電膏之晶圓 300b。除上述 300a 中存在之各層以外，在正面之表面上存在導電膏 313。

【0115】 圖 3c 展示塗覆有正面電極之晶圓 300c。除上述 300a 中存在

之各層以外，存在一正面電極 103，其自正面之表面穿透其他正面層 312 且穿入正面摻雜層 105，且由圖 3b 之導電膏 313 燃燒而形成。

【0116】 在圖 3b 及圖 3c 中，所塗覆之導電膏 313 及正面電極 103 係示意性地展示為以三個主體之形式存在。此完全係一種表示由膏/電極非完全覆蓋正面之示意性方式，且本發明並非將膏/電極限制於以三個主體之形式存在。

【0117】 圖 4 展示對於下文量測比接觸電阻之測試方法而言，相對於晶圓 420 中之指狀線 422 的切割位置 421。

測試方法

【0118】 本發明中使用以下測試方法。在不存在測試方法之情形下，應用欲量測之特徵最接近本申請案之最早申請日期的 ISO 測試方法。在不存在獨特量測條件之情形下，應用標準周圍溫度及壓力 (SATP) (298.15 K 之溫度及 100 kPa 之絕對壓力)。

結晶度

【0119】 在溫度為 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 之空調室中，使設備及材料在量測之前平衡。使用裝配有 $\text{CuK}\alpha_1$ (0.154056 nm) x 射線源、彎曲 Ge 單晶 (111) 單色器、透射設備 (偵測器：來自 STOE 之線性 PSD (position sensitive detector；位置敏感偵測器))、來自 GE Sensing and inspection Technologies 有限公司之發電機「Seifert ISO-DEBYEFLEX 3003」(40 kV，40 mA) 及來自 STOE 之軟體「STOE 粉末繞射軟體 (win x-pow) 3.05 版」的來自 STOE & Cie 有限公司, Darmstadt, Germany 之「STOE Stadi P」來進行結晶度量測。此裝置係應用 x 射線散射量測原理。裝置之校準係根據 NIST-標準 Si (批號：640 c)。

作為分析之參考，ICDD 數據庫適用。置放一定量樣品以便在樣品固持器中間之兩個箔（與樣品固持器一起來自 STOE）之間達成薄膜，隨後將薄膜置於 x 射線束中。在 22°C 下以透射模式由以下參數量測樣品： 2θ ：3.0-99.8°， ω ：1.5-49.9°，步進： 2θ 0.55°， ω ：0.275°，步進時間：20 秒，量測時間：1.03 小時。在使用所配備的軟體套裝對 2θ 相對於強度作圖時，基本上無法偵測到非晶形量之樣品。

黏度

【0120】 使用裝配有接地板 MPC60 Ti 與錐板 20/0.5° Ti 及軟體「Haake Rheo Win Job Manager 4.30.0」之 Thermo Fischer Scientific 公司「Haake Rheostress 600」來進行黏度量測。在設定距離零點之後，將足夠用以量測之膏樣品置於接地板上。將錐以 0.026 mm 之間隙距離移至量測位置中且使用刮勺移除多餘材料。使樣品平衡至 25°C 歷時三分鐘且開始旋轉量測。使剪切速率在 48 秒及 50 個等距量測點內由 0 增加至 20 秒⁻¹，且在 312 秒及 156 個等距量測點內進一步增加至 150 秒⁻¹。在 150 秒⁻¹之剪切速率下之 60 秒等待時間之後，使剪切速率在 312 秒及 156 個等距量測點內由 150 秒⁻¹降低至 20 秒⁻¹，且在 48 秒及 50 個等距量測點內進一步降低至 0。啟動微扭矩校正、微應力控制及質量慣性校正。以向下剪切斜坡之 100 秒⁻¹之剪切速率的量測值給定黏度。

比表面積

【0121】 根據 DIN ISO 9277:1995 來進行 BET 量測以測定粒子之比表面積。使用根據 SMART 方法（具有適應性配料速率之吸著方法）運作之 Gemini 2360（來自 Micromeritics）來進行量測。使用可購自 BAM（Bundesanstalt

für Materialforschung und-prüfung) 之 α 氧化鋁 CRM BAM-PM-102 作為參考材料。向參考物及樣品光析槽中添加熔填條以減小怠體積。將光析槽安裝於 BET 裝置上。測定氮氣 (N₂ 5.0) 之飽和蒸氣壓。以使具有熔填條之光析槽被完全填充且產生最小怠體積之量稱取樣品置入玻璃光析槽中。樣品在 80°C 下保持 2 小時以使其乾燥。冷卻之後，記錄樣品重量。將含有樣品之玻璃光析槽安裝在量測裝置上。為使樣品除氣，以經選擇而不會使材料被吸入泵中之抽吸速度對其抽真空。使用除氣後之樣品質量進行計算。使用氦氣 (He 4.6) 測定怠體積。使用液氮浴將玻璃光析槽冷卻至 77 K。對於吸附而言，使用在 77 K 下具有 0.162 nm² 之分子橫截面積之 N₂ 5.0 進行計算。進行具有 5 個量測點之多點分析且所得比表面積以 m²/g 給出。

Ag 粒度測定 (d₁₀、d₅₀、d₉₀)

【0122】 根據 ISO 13317-3:2001 進行 Ag 粒子之粒度測定。使用根據 X 射線重力技術運作之具有軟體 Win 5100 V2.03.01 之 Sedigraph 5100 (來自 Micromeritics) 進行量測。稱取約 400 mg 至 600 mg 之樣品置入 50 ml 玻璃燒杯中且添加 40 ml Sedisperse P11 (來自 Micromeritics, 密度為約 0.74 g/cm³ 至 0.76 g/cm³ 且黏度為約 1.25 mPa*s 至 1.9 mPa*s) 作為懸浮液體。向懸浮液中添加一磁力攪拌棒。使用以 2 級功率操作之超音波探針 Sonifer 250 (來自 Branson) 使樣品分散 8 分鐘，同時以攪拌棒攪拌懸浮液。將此預處理樣品置於儀器中且開始量測。記錄懸浮液之溫度 (典型範圍為 24°C 至 45°C) 且使用分散溶液在此溫度下之所測黏度的計算數據。使用樣品之密度及重量 (銀之密度為 10.5 g/cm³) 來測定粒度分佈且以 d₅₀、d₁₀ 及 d₉₀ 給出。

Al 及 Ag 之粒度測定

【0123】 為測定含有 Al 及 Ag 之粒子的粒度，根據 ISO 標準 13320 使用雷射繞射方法。採用裝配有氮-氬-雷射及乾式分散單元之來自 Sympatec 有限公司之 Helos BR 在 23°C 之室溫下進行量測。乾式分散單元之條件設定為 3 巴 40% 1 mm。使用軟體 WINDOX 5.1.2.0、HRLD、形態因子 1 及夫朗和斐理論 (Fraunhofer theory) 來測定 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 之值。使用以下值作為密度：Al-Ag 粉末為 5.04 g/cm³ 且 Al 粉末為 2.7 g/cm³。

摻雜劑含量

【0124】 使用次級離子質譜分析量測摻雜劑含量。

比接觸電阻

【0125】 在溫度為 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 之空調室中，使所有設備及材料在量測之前平衡。為量測矽太陽能電池之正面摻雜層上之燃燒銀電極的比接觸電阻，使用來自 GP 太陽能有限公司之裝配有「GP-4 Test 1.6.6 Pro」軟體套裝之「GP4-Test Pro」。此裝置應用 4 點量測原理且藉由傳遞長度方法 (transfer length method; TLM) 來估算比接觸電阻。為量測比接觸電阻，如圖 4 中所示，垂直於晶圓之印刷指狀線切割兩條 1 cm 寬之晶圓條。每一條之精確寬度由測微計以 0.05 mm 之精度來量測。以來自 Keyence 公司之裝配有寬範圍變焦透鏡 VH-Z100R 之數位顯微鏡「VHX-600D」在條上之三個不同點處量測燃燒銀指狀體之寬度。在每一點處，由 2 點量測法測定十次寬度。指狀體寬度值為所有 30 次量測之平均值。軟體套裝使用指狀體寬度、條寬度及印刷指狀體彼此間之距離來計算比接觸電阻。量測電流設定為 14 mA。安裝適合接觸 6 個鄰近指狀線之多接觸量測頭 (部件編號 04.01.0016) 且使其與 6 個鄰近指狀體接觸。在每一條上等距分佈之 5 個點上進行量測。開始量測

之後，軟體測定條上每一點之比接觸電阻值 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。採用所有十個點之平均值作為比接觸電阻之值。

燃燒爐中之溫度概況

【0126】 由與來自 Despatch 之晶圓測試總成 1-T/C 156mm SQ (部件編號 DES-300038) 連接之來自 Datapaq 有限公司, Cambridge, UK 之 Datapaq DQ 1860 A 數據記錄器來量測燃燒過程之溫度特徵。數據記錄器由來自 Datapaq 有限公司, Cambridge, UK 之屏蔽箱 TB7250 保護且與晶圓測試總成之熱電偶線相連接。將太陽能電池模擬器緊隨最後一個晶圓置放於燃燒爐帶上以使得可準確量測燃燒過程之量測溫度特徵。所屏蔽數據記錄器位於晶圓測試總成後約 50 cm 距離處以不影響溫度特徵之穩定性。由數據記錄器記錄數據且隨後使用電腦以來自 Datapaq 有限公司, Cambridge, UK 之 Datapaq Insight Reflow Tracker V7.05 軟體進行分析。

實施例

【0127】 現藉助於實施例來解釋本發明，該等實施例僅欲用於說明且不應理解為限制本發明之範疇。

實施例 1-膏製備

【0128】 藉由藉助於 Kenwood Major Titanium 混合器混合適量之有機媒劑 (表 1)、Ag 粉末 (來自 Ames 公司之 d_{50} 為 $2 \mu\text{m}$ 之 PV 4)、研磨成 d_{50} 為 $2 \mu\text{m}$ 之玻璃粉、氧化鋅 (Sigma Aldrich 有限公司, 貨號 204951) 及 Al-Ag 粉末 (「Sil-Shield Ag/Al 10/30 Cl」, Ecka Granules Germany 有限公司, d_{50} $6 \mu\text{m}$ 、 d_{50} $11 \mu\text{m}$ 、 d_{50} $19 \mu\text{m}$, 具有 Ag 殼之 Al 核) 或 Al 粉末 (「ASP-8」, Rusal Moscow, d_{50} 約 $8 \mu\text{m}$) 來製備膏。使膏穿過具有不鏽鋼輥之 3 輥研磨機 Exact

80 E，其中使 120 μm 之第一間隙及 60 μm 之第二間隙漸進式地減小間隙至 20 μm 之第一間隙及 10 μm 之第二間隙數次直至均勻。如上文所述量測黏度且添加適量之具有表 1 中給定組成之有機媒劑以將膏黏度調整至約 16 至約 20 Pas 範圍內之目標。表 2 中給出膏中各成分之 wt.%。

表 1-有機媒劑之構成

有機媒劑組分	組分之比例
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 [®] E [搖變劑]	10

表 2-膏實施例

實施例	銀 [wt.%]	Al [wt.%]	Al-Ag [wt.%]	玻璃粉 [wt.%]	ZnO [wt.%]	媒劑 [wt.%]
1 (本發明)	84.5	0	0.75	3.5	0.5	10.75
2 (比較)	84.7	0.55	0	3.5	0.5	10.75

實施例 2-太陽能電池製備及接觸電阻量測

【0129】 將膏塗覆至具有硼摻雜正面與磷摻雜背面之單晶 Cz-n 型矽晶圓。晶圓具有 156×156 mm² 之尺寸及準正方形。在晶圓之兩面上具有厚度為約 75 nm 之 SiN_x 抗反射/鈍化層。藉由鹼性蝕刻使所用太陽能電池具有紋理。使用設定為以下篩網參數之來自 Asys Group, EKRA Automatisierungssysteme 之半自動網版印刷機 X1 SL 將實施例膏經網版印刷至晶圓之 p 摻雜面上：290 網目、20 μm 線厚度、18 μm 網目上之乳液、72 個指狀體、60 μm 指狀體開口、3 個匯流排、1.5 mm 匯流排寬度。使用相同印刷機及以下篩網參數將可購自 Heraeus Precious Metals 有限公司之市售 Ag 膏 SOL9600A 印刷至裝置之 n 摻雜背面上：325 網目、30 μm 線厚度、18 μm 網目上之乳液、156 個指狀體、80 μm 指狀體開口、3 個匯流排、1.5 mm 匯流排寬度。在印刷每一側之後，使具有印刷圖案之裝置在 150°C 烘箱

中乾燥 10 分鐘。隨後使基板以 p 摻雜側朝上在 Centrotherm DO-FF 8600-300 烘箱中燃燒 1.5 分鐘。對於每一實施例而言，以 800°C 之最大燃燒溫度進行燃燒。隨後測試經完全加工樣品之比接觸電阻。表 3 展示所得接觸電阻。

表 3-太陽能電池之電學特性。

實施例	接觸電阻
1	++
2	--

結果顯示為--極爲不利、-不利、+有利、++極爲有利

【符號說明】

【0130】

- 100：太陽能電池
- 101：摻雜 Si 晶圓
- 102：p-n 接面邊界
- 103：正面電極
- 104：背面電極
- 105：正面摻雜層
- 106：背面摻雜層
- 200：太陽能電池
- 207：正面鈍化層
- 208：背面鈍化層
- 209：抗反射層
- 210：背面高度摻雜層
- 300：晶圓

- 311：背面上之其他層
- 312：正面上之其他層
- 313：導電膏
- 214：正面電極指狀體
- 215：正面電極匯流排
- 400：太陽能電池前驅體
- 401：晶圓
- 402：背面
- 403：正面
- 404：p 摻雜層
- 405：n 摻雜層
- 406：背面
- 407：第一區域
- 408：第一膏
- 409：其他區域
- 410：抗反射及/或鈍化層
- 420：晶圓
- 421：切割
- 422：指狀線

申請專利範圍

1. 一種膏 (313)，其包含以下各物作為膏成分：
 - a. 基於該膏 (313) 之總重量計至少 80 wt.% 之銀粉；
 - b. 無機反應系統；
 - c. 有機媒劑；
 - d. 包含 Al 及 Ag 作為粒子成分之添加劑粒子，
其中 Al 及 Ag 以元素形式或以包含 Al 與 Ag 中一或兩者之一或多種單相元素混合物形式或以元素形式之 Al 與 Ag 中一或兩者與一或多種元素混合物之組合形式存在於該等添加劑粒子中。
2. 如申請專利範圍第 1 項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子基於該膏 (313) 之總重量計係在約 0.1 wt.% 至約 5 wt.% 之範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計含有不大於 0.1 wt.% 之除 Al 或 Ag 以外之元素。
4. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計包含至少 95 wt.% 之至少一種 Al 與 Ag 單相混合物。
5. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子具有至少 75% 之結晶度。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子包含至少一個核及至少一個殼，其中至少一個核具有疊加於其表面積之至少 80% 上之至少一個殼。

7. 如申請專利範圍第 6 項之膏 (313)，其中滿足至少一或多個以下標準：
 - a. 至少一個核基於該核之總重量計包含至少 90 wt.%之 Al；
 - b. 至少一個殼基於該殼之總重量計包含至少 90 wt.%之 Ag；
 - c. 一或多個核之合併重量基於該粒子之總重量計係至少 70 wt.%；
 - d. 至少一個殼基於該粒子之總重量計具有小於 30 wt.%之個別重量。
8. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中滿足至少一或兩個以下標準：
 - a. 該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計包含約 5 wt.%至約 70 wt.%範圍內之 Al；
 - b. 該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計包含約 30 wt.%至約 95 wt.%範圍內之 Ag。
9. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中滿足至少一或兩個以下標準：
 - a. 該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計包含約 50 wt.%至約 90 wt.%範圍內之 Al；
 - b. 該等添加劑粒子基於該等添加劑粒子之總重量計包含約 10 wt.%至約 50 wt.%範圍內之 Ag。
10. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該無機反應系統基於該膏 (313) 之總重量計係在約 0.1 wt.%至約 7 wt.%之範圍內。
11. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該無機反應系統係玻璃粉。
12. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子具有

約 0.1 μm 至約 15 μm 範圍內之 d_{50} 值。

13. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其中該等添加劑粒子具有約 0.01 m^2/g 至約 25 m^2/g 範圍內之比表面積。
14. 一種太陽能電池前驅體 (400)，其包含以下太陽能電池前驅體成分：
 - a. 晶圓 (401)；
 - b. 如申請專利範圍中前述任一項之膏 (313)，其疊加在該晶圓 (401) 上。
15. 如申請專利範圍第 14 項之太陽能電池前驅體 (400)，其中該晶圓 (401) 具有一 p 摻雜層 (404) 與一 n 摻雜層 (405)。
16. 如申請專利範圍第 15 項之太陽能電池前驅體 (400)，其中該膏 (313) 係疊加於該 p 摻雜層 (404) 上。
17. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之太陽能電池前驅體 (400)，其中該 n 摻雜層 (405) 之厚度係大於該 p 摻雜層 (404) 之厚度。
18. 如申請專利範圍第 15 項至第 17 項中任一項之太陽能電池前驅體 (400)，其中該膏 (313) 係疊加在該兩個摻雜層中之較薄者上。
19. 一種製備太陽能電池之方法，其包含以下製備步驟：
 - a. 提供如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項之太陽能電池前驅體 (400)；
 - b. 使該太陽能電池前驅體 (400) 燃燒以獲得太陽能電池。
20. 一種可根據申請專利範圍第 19 項獲得之太陽能電池。
21. 如申請專利範圍第 20 項之太陽能電池，其中該太陽能電池係一 n 型太陽能電池。

22. 一種包含至少兩個太陽能電池之模組，其中至少一者係如申請專利範圍第 20 項或第 21 項之太陽能電池。

圖式

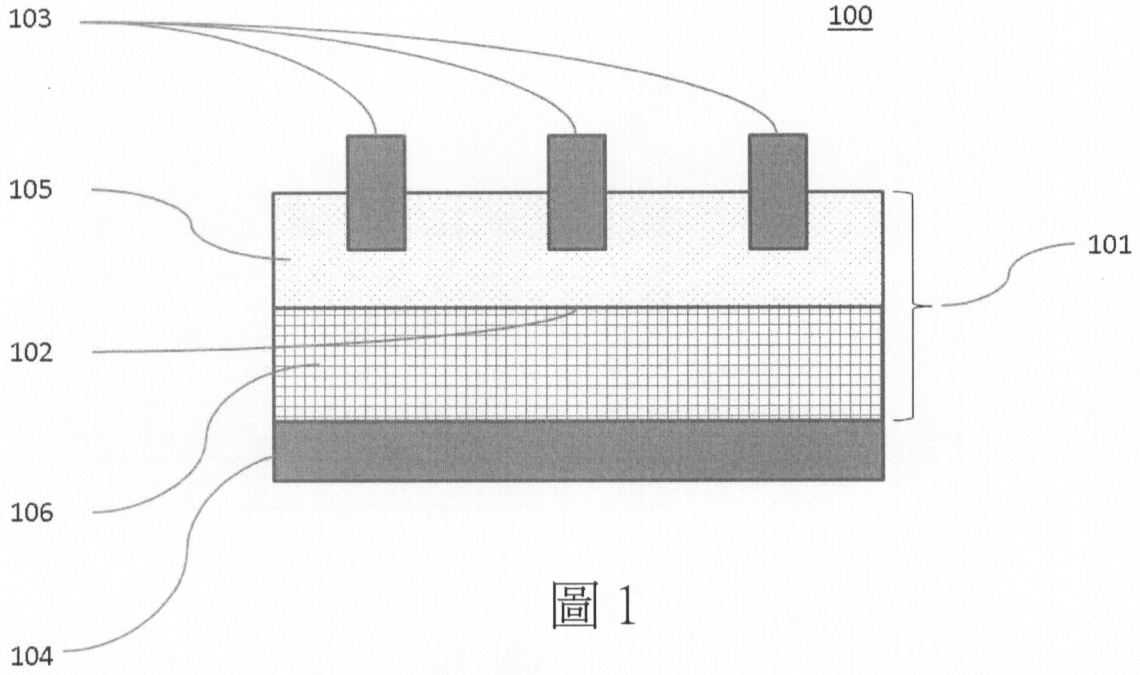


圖 1

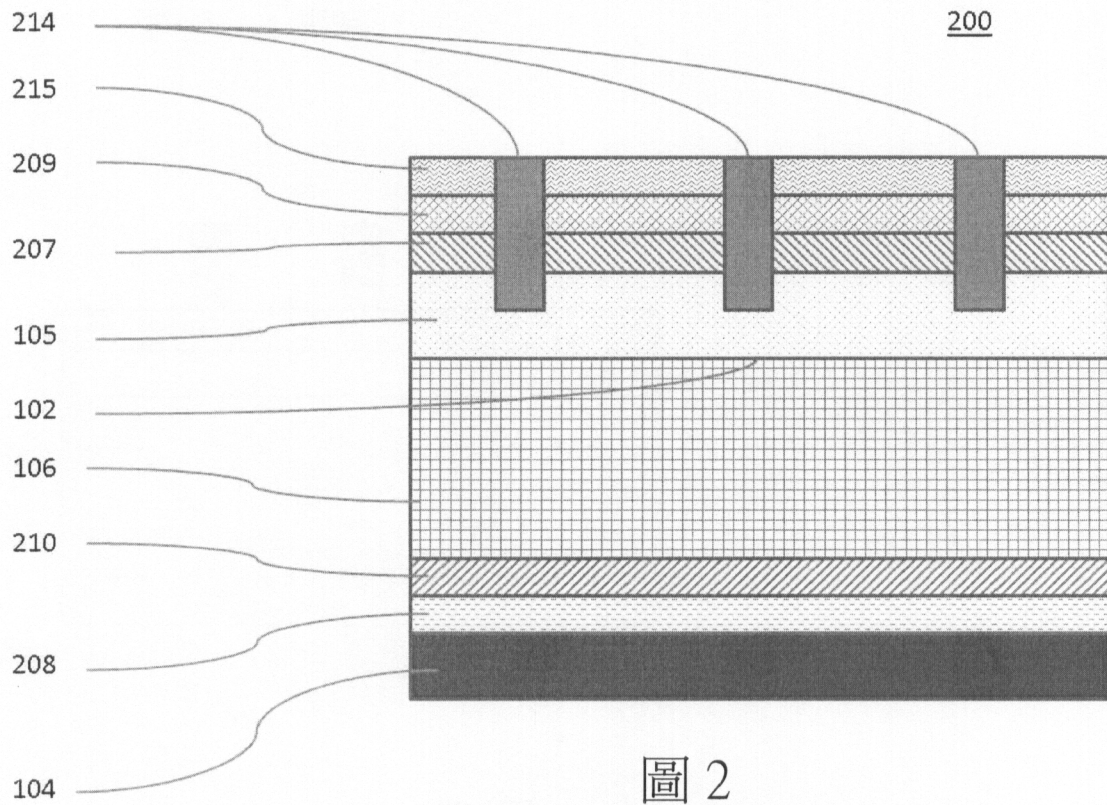


圖 2

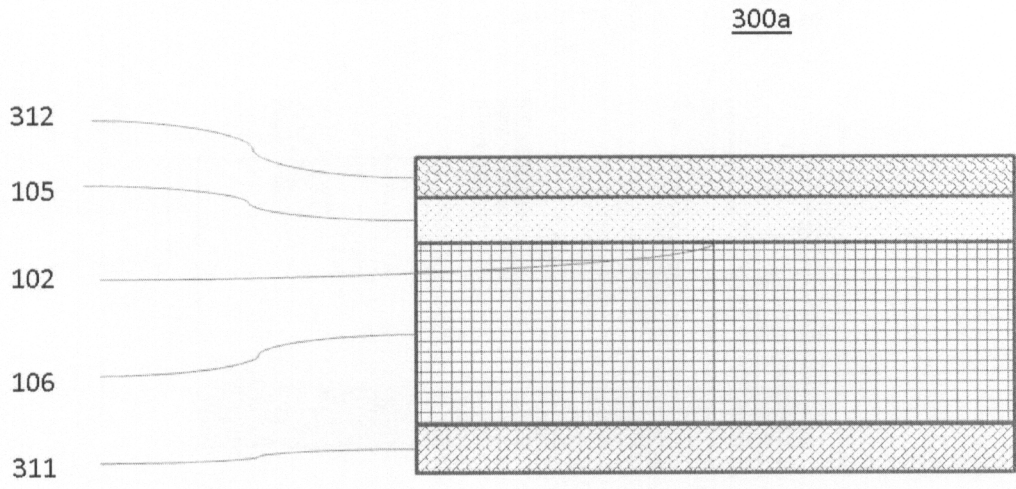


圖 3a

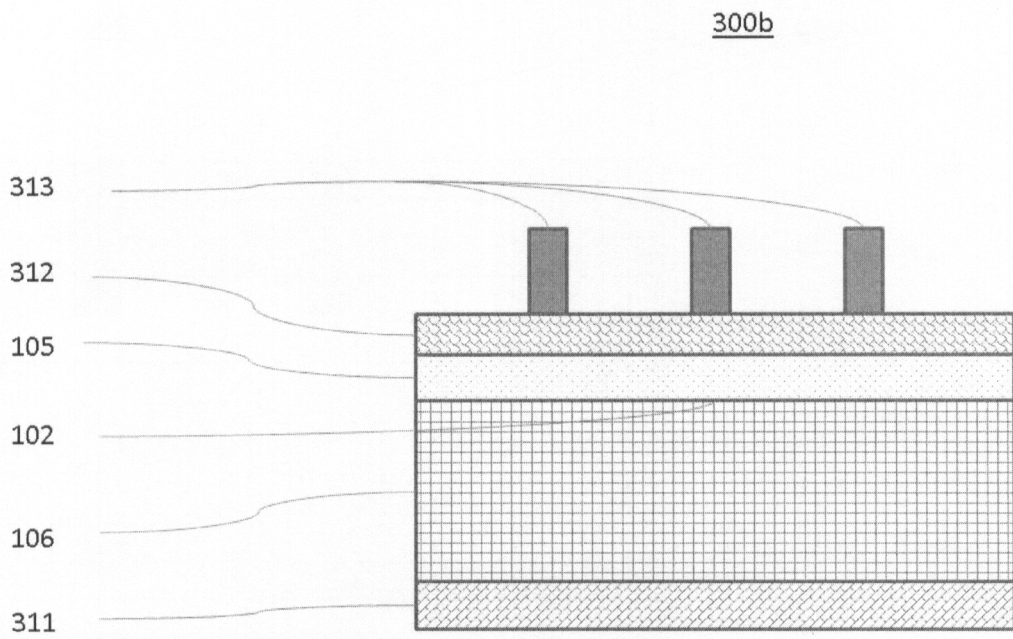


圖 3b

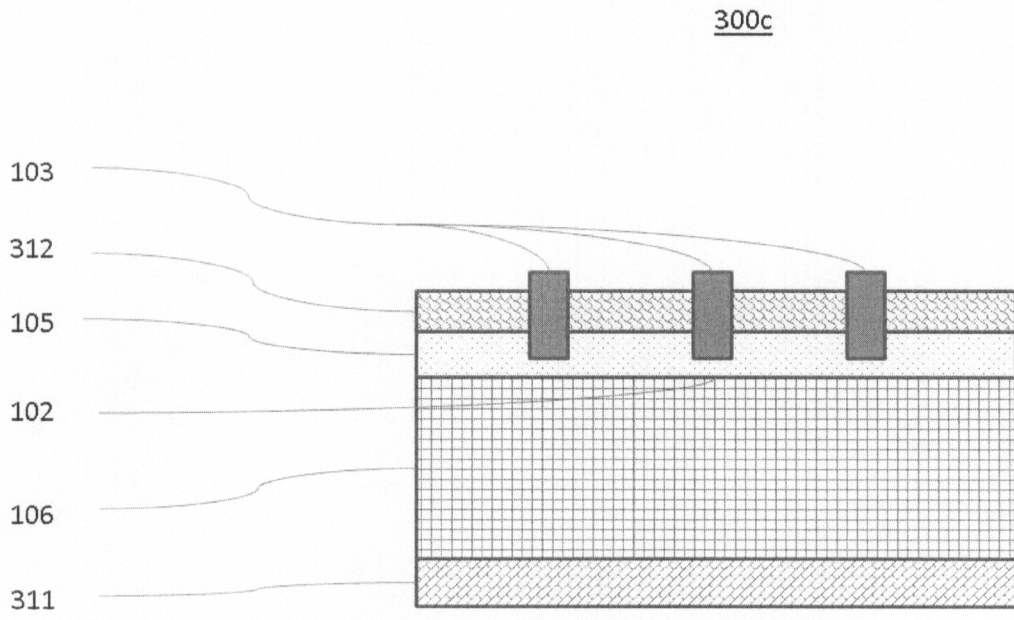


圖 3c

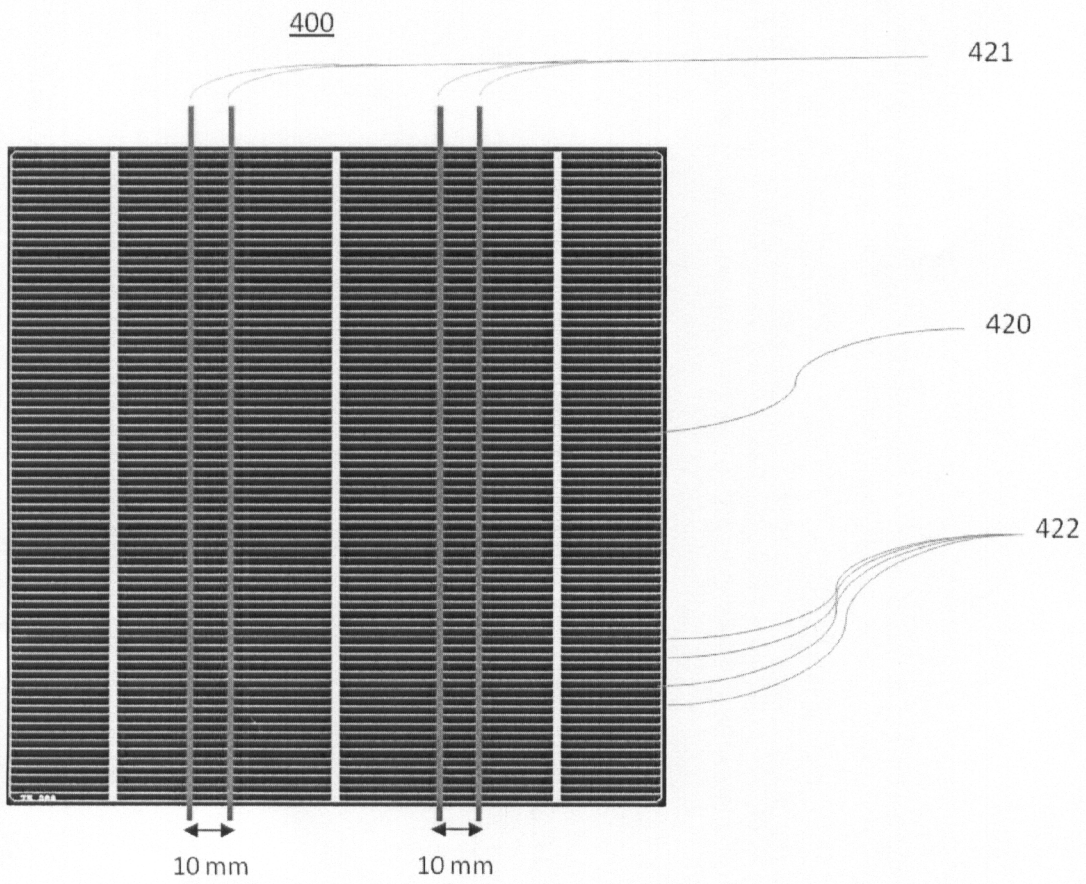


圖 4