



(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 201007773 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098118987

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 06 日

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

(30)優先權：2008/06/26	美國	61/075,826
2008/07/08	美國	61/078,888
2008/10/21	美國	61/107,035
2008/11/12	美國	61/113,701
2008/12/23	美國	61/140,235
2009/01/09	美國	61/143,525
2009/02/05	美國	61/150,044

(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：今野卓哉 KONNO, TAKUYA (JP)；勞林 布莱恩 J LAUGHLIN, BRIAN J. (US)；
松野久 MATSUNO, HISASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

用於光伏打電池之導體中的玻璃組合物

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

(57)摘要

本發明係關於在用於矽半導體裝置及光伏打電池之導電性漿料中 useful 之玻璃組合物。該等厚膜導體組合物包括一或多種電功能粉末及分散於有機介質中之一或多種玻璃粉。該等厚膜組合物亦可包括一或多種添加劑。例示性添加劑可包括金屬、金屬氧化物或可在燃燒期間產生此等金屬氧化物之任何化合物。



(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 201007773 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098118987

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 06 日

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

(30)優先權：2008/06/26	美國	61/075,826
2008/07/08	美國	61/078,888
2008/10/21	美國	61/107,035
2008/11/12	美國	61/113,701
2008/12/23	美國	61/140,235
2009/01/09	美國	61/143,525
2009/02/05	美國	61/150,044

(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：今野卓哉 KONNO, TAKUYA (JP)；勞林 布莱恩 J LAUGHLIN, BRIAN J. (US)；
松野久 MATSUNO, HISASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

用於光伏打電池之導體中的玻璃組合物

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

(57)摘要

本發明係關於在用於矽半導體裝置及光伏打電池之導電性漿料中 useful 之玻璃組合物。該等厚膜導體組合物包括一或多種電功能粉末及分散於有機介質中之一或多種玻璃粉。該等厚膜組合物亦可包括一或多種添加劑。例示性添加劑可包括金屬、金屬氧化物或可在燃燒期間產生此等金屬氧化物之任何化合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之實施例係關於一種矽半導體裝置，及一種含有用於在太陽能電池裝置中使用之玻璃粉的導電性銀漿料。

【先前技術】

具有p型基質之習知太陽能電池結構具有一可處於電池之前側或太陽側上之負電極及一可處於相對側上之正電極。落在半導體主體之p-n接面上之適當波長的輻射充當在彼主體中產生電洞電子對之外部能量源。由於存在於p-n接面處之電位差，電洞及電子以相反之方向移動跨越該接面且藉此引起能夠將電力傳送至外部電路之電流流動。大多數太陽能電池呈已經金屬化之矽晶圓的形式，亦即，具備導電性的金屬接點。

存在對具有改良之電效能的組合物、結構(例如，半導體、太陽能電池或光電二極體結構)及半導體裝置(例如，半導體、太陽能電池或光電二極體裝置)，及製造之方法的需要。

【發明內容】

本發明之一實施例係關於一種組合物，其包括：(a)一或多種導電材料，(b)一或多種玻璃粉，其包括12至28重量百分比之 SiO_2 、0.1至5重量百分比之 Al_2O_3 、70至90重量百分比之 PbO 、0至6重量百分比之 B_2O_3 、0.2至2重量百分比之 ZrO_2 ；及有機介質。在一態樣中，玻璃粉之軟化點可為 400°C 至 600°C 。此外，玻璃粉可為全部組合物之1至6重量

百分比。導電性材料可包括Ag。Ag可為組合物中的固體之90至99重量百分比。

本發明之一實施例係關於一種組合物，其包括：(a)一或多種導電材料；(b)一或多種玻璃粉，其包括12至28重量百分比之 SiO_2 、0.1至5重量百分比之 Al_2O_3 、70至90重量百分比之 PbO 、0至6重量百分比之 B_2O_3 、0.2至2重量百分比之 ZrO_2 ；(c)一或多種添加劑；及(d)有機介質。該組合物可進一步包括選自由下列各物組成之群的一或多種添加劑：(a)金屬，其中該金屬係選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr的該等金屬中之一或多者之金屬氧化物；(c)可在燃燒後即產生(b)之該等金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。

本發明之另一態樣係關於一種製造一半導體裝置之方法，其包括下列步驟：(a)提供一半導體基板、一或多個絕緣膜及厚膜組合物，(b)將該絕緣膜塗覆至該半導體基板，(c)將該厚膜組合物塗覆至該半導體基板上之該絕緣膜，及(d)燃燒該半導體、該絕緣膜及該厚膜組合物。

本發明之另一態樣係關於一種太陽能電池，其包括一包括一半導體基板、一絕緣膜及一電極之半導體裝置，其中前側電極包括含有12至28重量百分比之 SiO_2 、0.1至5重量百分比之 Al_2O_3 、70至90重量百分比之 PbO 、0至6重量百分比之 B_2O_3 、0.2至2重量百分比之 ZrO_2 的玻璃粉。

【實施方式】

本文中描述之厚膜導體組合物包括一或多種電功能粉末及分散於有機介質中之一或多種玻璃粉。厚膜組合物亦可包括一或多種添加劑。例示性添加劑可包括金屬、金屬氧化物或可在燃燒期間產生此等金屬氧化物之任何化合物。本發明之一態樣係關於在(若干)厚膜導體組合物中有一或多種玻璃粉。在一實施例中，此等厚膜導體組合物係用於在半導體裝置中使用。在此實施例之一態樣中，半導體裝置可為太陽能電池或光電二極體。一實施例係關於廣泛範圍的半導體裝置。一實施例係關於光接收元件，諸如光電二極體及太陽能電池。

玻璃粉

一實施例係關於玻璃粉組合物(本文中亦稱作玻璃粉或玻璃組合物)。例示性玻璃粉組合物列於下表1至4中。在表1至4中列出之玻璃組合物並非限制性的。預期，一般熟習玻璃化學技術者可進行額外成份之較少量取代，且大體上不改變本發明之玻璃組合物的所要性質。舉例而言，可個別地或組合使用以重量百分比計的諸如 P_2O_5 0-3、 GeO_2 0-3、 V_2O_5 0-3之玻璃形成劑的取代來達成類似效能。舉例而言，可用諸如 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 及 SnO_2 之一或多種中間氧化物來取代存在於本發明之玻璃組合物中的其他中間氧化物(亦即， Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2)。

一用於生產本文中描述之玻璃粉的例示性方法為藉由習知玻璃製造技術。成份經稱重，接著按所要之比例混合且在爐中加熱以在鉑合金坩堝中形成熔融物。如此項技術中

所熟知的，進行加熱至峰值溫度(80°C至140°C)且持續一段時間以使得熔融物完全變為液體且為均質的。接著在反旋轉不鏽鋼滾筒之間淬火該熔融玻璃以形成10至15密耳厚的玻璃薄片。接著碾碎所得之玻璃薄片以形成粉末，其50%之體積分布經設定至所要目標間(例如，0.8 μm至1.5 μm)。熟習此項技術者可使用替代合成技術，諸如(但不限於)水淬滅、溶膠-凝膠、噴霧熱裂解或適用於製造粉末形式之玻璃的其他技術。

在一實施例中，玻璃粉包括SiO₂、PbO及ZnO，其在一實施例中可為大致相等的莫耳比。在此實施例之一態樣中，厚膜組合物中的粉之一部分可在燃燒後即反玻化，從而導致矽鉛鋅礦(PbZnSiO₄)之結晶。

在另一實施例中，玻璃粉可包括其他化學成分，諸如(但不限於)鐵氧化物、錳氧化物、鉻氧化物、稀土氧化物、MgO、BeO、SrO、BaO或CaO。不受理論約束，推測在將CaO添加至組合物之實施例中，矽鈣鉛鋅礦(亦稱作鈣矽鉛鋅礦、PbCa₃Zn₄(SiO₄)₄)可在反玻化後即形成。

在另一實施例中，玻璃粉可包括在形成陶瓷後之殘餘玻璃可具有具體化學性之玻璃陶瓷；舉例而言，在一實施例中，表1之玻璃#11可在形成陶瓷後之殘餘玻璃中具有最少限度的矽石含量。

與玻璃組合物有關的例示性實施例按全部玻璃組合物之重量百分比展示於表1中。根據本文中描述之方法製造此等玻璃粉組合物。除非另有規定，否則如本文中使用的，重

量百分比僅意謂玻璃組合物之重量百分比。在一實施例中，玻璃粉可包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 PbO 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 或 Na_2O ， Ta_2O_5 或 Li_2O 中之一或多者。在此實施例之態樣中，基於全部玻璃組合物之重量， SiO_2 可為10至30重量百分比、15至25重量百分比或17至19重量百分比， Al_2O_3 可為0至11重量百分比、1至7重量百分比或1.5至2.5重量百分比， PbO 可為40至70重量百分比、45至60重量百分比或50至55重量百分比， B_2O_3 可為0至5重量百分比、1至4重量百分比或3至4重量百分比， CaO 可為0至30重量百分比、0.1至30重量百分比或0.1至1重量百分比， ZnO 可為0至30重量百分比、15至30重量百分比或16至22重量百分比， Na_2O 可為0至2重量百分比、0.1至1重量百分比或0.2至0.5重量百分比， Ta_2O_5 可為0至5重量百分比、0至4重量百分比或3至4重量百分比， Li_2O 可為0至2重量百分比、0.1至1重量百分比或0.5至0.75重量百分比。根據以上描述的矽鉛鋅礦(PbZnSiO_4)之結晶，亦可按莫耳百分比來表達玻璃粉。在莫耳百分比中，玻璃粉可包括25至45莫耳百分比之 SiO_2 、15至35莫耳百分比之 PbO 及15至35莫耳百分比之 ZnO 。在一實施例中， SiO_2 、 PbO 及 ZnO 可具有大致相等的莫耳比。

熟習製造玻璃技術者可用 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O 替代 Na_2O 或 Li_2O 中之一些或全部，且產生具有類似於以上列出之組合物之性質的玻璃，在此實施例中，鹼金屬氧化物總含量可為0至2重量百分比、0.1至1重量百分比或0.75至1重量百分

比。又在此實施例中，ZnO與CaO之總量可為10至30重量百分比、15至25重量百分比或19至22重量百分比。例示性、非限制性鹼金屬氧化物包括氧化鈉 Na_2O 、氧化鋰 Li_2O 、氧化鉀 K_2O 、氧化銣 Rb_2O 及氧化銇 Cs_2O 。

在一實施例中，玻璃粉可具有 500°C 與 600°C 之間的軟化點。

表1：按重量百分比(wt%)計之玻璃組合物

ID #	SiO_2	Al_2O_3	PbO	B_2O_3	CaO	ZnO	MgO	Na_2O	FeO	Li_2O	Ta_2O_5
1	14.4	6.6	56.2	-	-	19.6	-	-	-	-	3.2
2	14.9	6.8	58.1	-	-	20.3	-	-	-	-	-
3	14.7	6.0	56.4	2.3	-	20.6	-	-	-	-	-
4	16.1	-	59.8	2.3	-	21.8	-	-	-	-	-
5	14.5	5.9	54.0	2.3	-	19.7	-	-	-	-	3.6
6	14.8	7.8	55.0	2.4	-	20.1	-	-	-	-	-
7	14.5	9.6	53.9	2.4	-	19.7	-	-	-	-	-
8	14.7	6.2	54.5	4.8	-	19.9	-	-	-	-	-
9	17.2	6.3	53.4	3.7	-	19.5	-	-	-	-	-
10	18.6	6.3	53.2	2.5	-	19.4	-	-	-	-	-
11	15.6	6.0	56.6	2.3	-	19.5	-	-	-	-	-
12	20.0	10.5	47.9	4.1	-	17.5	-	-	-	-	-
13	18.6	2.0	54.0	3.6	0.5	20.4	-	0.3	-	0.6	-
14	18.6	2.0	53.8	3.5	-	21.1	-	0.3	-	0.6	-
15	19.9	2.1	57.6	3.8	15.6	-	-	0.3	-	0.6	-
16	19.9	2.1	57.5	3.8	15.0	0.8	-	0.3	-	0.6	-
17	18.7	2.0	54.2	3.6	0.5	20.5	-	0.2	-	0.3	-
18	18.8	2.0	54.3	3.6	0.5	20.6	-	0.1	-	0.2	-

在一實施例中，玻璃粉可具有高百分比的Pb。在此實施例之一態樣中，可出現金屬Pb在燃燒後的沈澱；在此實施

例之一態樣中，可改良燒結的電功能粉末與半導體基板之間的電接觸。與玻璃組合物有關的例示性實施例按全部玻璃組合物之重量百分比展示於表2中。根據本文中描述之方法製造此等玻璃組合物。在一實施例中，玻璃粉可包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 PbO 、 ZnO 或 Na_2O ，或 Li_2O 中之一或多者。在此實施例之態樣中，基於全部玻璃組合物之重量， SiO_2 可為5至36重量百分比、12至30重量百分比或15至25重量百分比， Al_2O_3 可為0.1至10重量百分比、0.2至5重量百分比或0.2至0.4重量百分比， ZrO_2 可為0至2.5重量百分比、0.1至1重量百分比或0.25至0.75重量百分比， B_2O_3 可為0至22重量百分比、0.1至5重量百分比或0.5至3重量百分比， PbO 可為65至90重量百分比、70至85重量百分比或75至80重量百分比， ZnO 可為0至50重量百分比、30至50重量百分比或40至50重量百分比， Na_2O 可為0至3重量百分比、0.1至3重量百分比或1至2重量百分比， Li_2O 可為0至3重量百分比、0.1至3重量百分比或1.25至2.25重量百分比。

熟習製造玻璃技術者可用 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O 替代 Na_2O 或 Li_2O 中之一些或全部，且產生具有類似於以上列出之組合物之性質的玻璃，在此實施例中，總的鹼金屬氧化物含量可為0至5重量百分比、2至4重量百分比或2至3重量百分比。

在一實施例中，玻璃粉可具有 400°C 與 600°C 之間的軟化點。

表 2：按重量百分比 (wt%) 計之玻璃組合物

ID #	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
19	20.15	0.26	79.08	-	0.51
20	24.20	0.46	74.94	-	0.40
21	17.58	0.41	81.65	-	0.36
22	14.78	0.39	84.49	-	0.34
23	19.60	0.99	76.93	1.99	0.50
24	17.45	1.17	81.03	-	0.36
25	12.80	0.40	81.43	4.96	0.40
26	15.77	0.41	81.53	1.88	0.41
27	11.32	0.37	86.06	1.89	0.37
28	13.27	0.38	85.97	-	0.38
29	28.40	3.73	67.87	-	-
30	29.21	0.49	69.80	-	0.50

一實施例係關於無鉛玻璃粉。與玻璃組合物有關的例示性實施例按全部玻璃組合物之重量百分比展示於表3中。根據本文中描述之方法製造此等玻璃粉組合物。在一實施例中，本文中描述之玻璃粉組合物可包括 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Na₂O、Li₂O、ZrO₂、Bi₂O₃ 或 TiO₂ 中之一或多者。在此實施例之態樣中，基於全部玻璃組合物之重量百分比，SiO₂ 可為 7 至 25 重量百分比、15 至 24 重量百分比或 20 至 22 重量百分比，Al₂O₃ 可為 0 至 1 重量百分比、0 至 0.3 重量百分比或 0.1 至 0.3 重量百分比，B₂O₃ 可為 0.5 至 5 重量百分比、0.8 至 4.5 重量百分比或 3 至 4 重量百分比，Na₂O 可為 0.1 至 4 重量百分比、0.5 至 3 重量百分比或 1.5 至 2.5 重量百分

比， Li_2O 可為0.1至4重量百分比、0.5至3重量百分比或1.5至2.5重量百分比， ZrO_2 可為1至8重量百分比、1.25至6重量百分比或4至5重量百分比， Bi_2O_3 可為55至90重量百分比、60至80重量百分比或60至70重量百分比， TiO_2 可為0至5重量百分比、0至3重量百分比或1.5至2.5重量百分比。

熟習製造玻璃技術者可用 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O 替代 Na_2O 或 Li_2O 中之一些或全部，且產生具有類似於以上列出之組合物之性質的玻璃，在此實施例中，總的鹼金屬氧化物含量可為0至8重量百分比、1.5至5重量百分比或4至5重量百分比。

在另一實施例中，本文中之(若干)玻璃粉組合物可包括一額外組的組份中之一或多者： CeO_2 、 SnO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 FeO 、 HfO_2 、 Cr_2O_3 、 CdO 、 Nb_2O_5 、 Ag_2O 、 Sb_2O_3 及金屬鹵化物(例如， NaCl 、 KBr 、 NaI)。

熟習此項技術者將認識到，原材料之選擇可無意中包括可在處理期間併入至玻璃中之雜質。舉例而言，雜質可按數百至數千ppm的範圍存在。

在一實施例中，組合物可包括基於全部組合物的重量百分比之小於1.0重量百分比之無機添加劑。在一實施例中，組合物可包括基於全部組合物的重量百分比之小於0.5重量百分比之無機添加劑。在另一實施例中，組合物可能不包括無機添加劑。在一實施例中，本文中所提及之玻璃粉可具有 500°C 與 600°C 之間的軟化點。

表 3：按重量百分比 (wt%) 計之玻璃組合物

ID #	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃	TiO ₂
31	16.36	-	1.92	1.20	1.20	2.71	76.62	-
32	11.28	-	1.32	0.94	0.94	1.87	83.65	-
33	7.66	-	0.90	0.79	0.79	1.27	88.60	-
34	21.02	-	3.70	2.31	2.31	5.23	65.43	-
35	21.90	0.25	3.80	1.60	1.50	4.10	64.85	2.0

在全部組合物中的玻璃粉之量處於全部組合物之 0.1 重量百分比至 10 重量百分比之範圍中。在一實施例中，玻璃組合物按全部組合物的 1 至 8 重量百分比的量存在。在另一實施例中，玻璃組合物按全部組合物的 4 至 6 重量百分比的範圍存在。

表 4：按重量百分比 (wt%) 計之玻璃組合物

ID #	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	CaO	ZnO	MgO	Na ₂ O	FeO	Li ₂ O	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃	TiO ₂
36	5.01	0.37	86.09	8.17		0.37					0.38		-
37	13.27	0.38	85.97								0.38		-
38	17.26	9.31	-	21.86	-	46.81	-	1.13	-	1.39	2.24	76.7	-
39	18.41	8.99	-	18.08	-	49.92	-	1.09	-	1.34	2.17	-	-
40	35.70	5.47	-	11.77	-	41.68	-	1.82	-	2.24	1.32	-	-
41	19.8	-	-	1.0	-	-	-	0.6	-	0.6	1.4	76.7	-
42	16.7	7.1	-	29.0	-	45.2	-	-	-	2.1	-	-	-
43	19.8	0.3	77.5	2.0	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
44	15.8	-	81.9	1.8	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
45	15.8	-	81.6	1.9	-	-	-	0.1	-	0.2	0.4	-	-
46	15.7	0.4	81.0	1.9	-	-	-	0.2	-	0.4	0.4	-	-
47	15.7	0.4	81.3	1.9	-	-	-	0.1	-	0.2	0.4	-	-
48	15.8	0.2	81.5	1.9	-	-	-	0.1	-	0.2	0.4	-	-
49	19.7	0.2	77.6	2.0	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
50	19.6	0.2	77.1	2.0	-	-	-	0.2	-	0.4	0.5	-	-

ID #	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	CaO	ZnO	MgO	Na ₂ O	FeO	Li ₂ O	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃	TiO ₂
51	19.7	0.2	77.3	2.0	-	-	-	0.1	-	0.2	0.5	-	-
52	3.1	2.9	56.0	-	6.3	8.9	1.0	-	21.8	-	-	-	-
53	4.4	3.0	56.0	-	9.1	8.9	1.3	-	17.4	-	-	-	-
54	3.3	1.2	85.0	-	6.8	3.0	0.7	-	-	-	-	-	-
55	33.4	5.5	-	9.1	-	45.3	-	2.1	-	3.3	1.3	-	-
56	28.4	5.5	-	7.0	-	52.3	-	2.1	-	3.3	1.3	-	-
57	13.4	5.5	-	19.0	-	55.4	-	2.1	-	3.3	1.3	-	-
58	10.4	5.5	-	14.2	-	63.2	-	2.1	-	3.3	1.3	-	-
59	27.4	5.3	-	6.8	-	50.4	-	5.5	-	3.4	1.3	-	-
60	-	-	82.8	17.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
61	5.1	-	86.7	8.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	4.9	-	84.6	8.0	-	-	-	0.5	-	2.0	-	-	-
63	4.9	-	84.4	8.0	-	-	-	0.9	-	1.8	-	-	-
64	5.0	-	85.9	8.2	-	-	-	0.3	-	0.6	-	-	-
65	3.6	0.4	84.0	11.6	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
66	3.5	0.4	82.7	11.5	-	-	-	0.6	-	1.1	0.4	-	-
67	4.9	0.4	84.7	8.0	-	-	-	0.5	-	1.1	0.4	-	-
68	12.2	0.3	-	4.2	-	-	-	2.4	-	2.3	4.7	71.6	2.2
69	22.6	0.3	-	3.9	-	-	-	-	-	-	4.2	66.9	2.1
70	22.4	0.3	-	3.9	-	-	-	0.2	-	0.5	4.2	66.5	2.1

導電性粉末

在一實施例中，厚膜組合物可包括將適當電功能性質賦予組合物之功能相。該功能相包含分散於有機介質中的電功能粉末，該有機介質充當形成組合物的功能相之載體。燃燒組合物以燒掉有機相，啟動無機黏合劑相，且賦予電功能性質。在一實施例中，電功能粉末可為導電性粉末。

在一實施例中，導電性粉末可包括Ag。在另一實施例中，導電性粉末可包括銀(Ag)及鋁(Al)。在另一實施例中，導電性粉末可(例如)包括下列中之一或多者：Cu、

Au、Ag、Pd、Pt、Al、Ag-Pd、Pt-Au等。在一實施例中，導電性粉末可包括下列中之一或多者：(1)Al、Cu、Au、Ag、Pd及Pt；(2)Al、Cu、Au、Ag、Pd及Pt之合金；及(3)其混合物。

在一實施例中，該組合物之功能相可包括導電的經塗布或未經塗布之銀粒子。在塗布銀粒子之實施例中，其可至少部分塗布有界面活性劑。在一實施例中，界面活性劑可包括下列非限制性界面活性劑中之一或多者：硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鹽、棕櫚酸鹽、月桂酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、癸酸、肉豆蔻酸及亞麻油酸，及其混合物。反離子可為(但不限於)氫、銨、鈉、鉀及其混合物。

銀之粒徑不受任何特定限制。在一實施例中，平均粒徑可小於10微米，且在另一實施例中，不大於5微米。在一態樣中，舉例而言，平均粒徑可為0.1微米至5微米。在一實施例中，銀粉末可為70重量百分比至85重量百分比之漿料組合物。在另一實施例中，銀可為組合物中的固體之90重量百分比至99重量百分比(亦即，排除有機媒劑)。

添加劑

在一實施例中，厚膜組合物可包括一添加劑。在一實施例中，組合物可能不包括添加劑。在一實施例中，添加劑可選自下列中之一或多者：(a)金屬，其中該金屬係選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr的金屬中之一或多者之金屬氧

化物；(c)可在燃燒後即產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。

在一實施例中，添加劑可包括含Zn添加劑。含Zn添加劑可包括下列中之一或多者：(a)Zn，(b)Zn的金屬氧化物，(c)可在燃燒後即產生Zn之金屬氧化物的任何化合物，及(d)其混合物。在一實施例中，含Zn添加劑可包括樹脂酸鋅。

在一實施例中，含Zn添加劑可包括ZnO。ZnO可具有10奈米至10微米之範圍中的平均粒徑。在另一實施例中，ZnO可具有之平均粒徑為40奈米至5微米。在另一實施例中，ZnO可具有之平均粒徑為60奈米至3微米。在另一實施例中，舉例而言，ZnO可具有之平均粒徑為小於1- nm；小於90 nm；小於80 nm；1 nm至小於1- nm；1 nm至95 nm；1 nm至90 nm；1 nm至80 nm；7 nm至30 nm；1 nm至7 nm；35 nm至90 nm；35 nm至80 nm，65 nm至90 nm，60 nm至80 nm，及其間之範圍。

在一實施例中，ZnO可按全部組合物的2至10重量百分比之範圍存在於組合物中。在一實施例中，ZnO可按全部組合物的4至8重量百分比之範圍存在。在另一實施例中，ZnO可按全部組合物的5至7重量百分比之範圍存在。在另一實施例中，ZnO可按大於全部組合物的4.5重量百分比、5重量百分比、5.5重量百分比、6重量百分比、6.5重量百分比、7重量百分比或7.5重量百分比之範圍存在。

在另一實施例中，含Zn添加劑(例如，Zn、樹脂酸鋅等)

可按2至16重量百分比之範圍存在於全部厚膜組合物中。在另一實施例中，含Zn添加劑可按全部組合物的4至12重量百分比之範圍存在。在另一實施例中，含Zn添加劑可按大於全部組合物的4.5重量百分比、5重量百分比、5.5重量百分比、6重量百分比、6.5重量百分比、7重量百分比或7.5重量百分比之範圍存在。

在一實施例中，金屬/金屬氧化物添加劑(諸如，Zn)之粒徑處於7奈米(nm)至125 nm之範圍中；在另一實施例中，舉例而言，粒徑可小於1- nm、90 nm、85 nm、80 nm、75 nm、70 nm、65 nm或60 nm。

有機介質

在一實施例中，本文中描述之厚膜組合物可包括有機介質。舉例而言，藉由機械混合將無機組份與有機介質混合來形成稱為「漿料」之黏性組合物，其具有適合於印刷之稠度及流變能力。廣泛多種惰性黏性材料可用作有機介質。在一實施例中，該有機介質可為無機組份可以足夠穩定度分散於其中之有機介質。在一實施例中，介質之流變性質可對組合物提供某些應用性質，包括：固體之穩定分散性、用於絲網印刷之適當之黏度及搖變性、基板及漿料固體之適當可濕性、良好乾燥速率及良好的燃燒性質。在一實施例中，在厚膜組合物中使用之有機媒劑可為非水惰性液體。涵蓋可能或可能不含有稠化劑、穩定劑及/或其他普通添加劑之各種有機媒劑的使用。有機介質可為(若干)聚合物在(若干)溶劑中之溶液。在一實施例中，有機介

質亦可包括一或多個組份，諸如界面活性劑。在一實施例中，聚合物可為乙基纖維素。其他例示性聚合物包括乙基羥乙基纖維素、木松香、乙基纖維素與酚系樹脂之混合物、低級醇之聚甲基丙烯酸酯，及乙二醇單乙酸酯之單丁醚，或其混合物。在一實施例中，在本文中描述的厚膜組合物中 useful 之溶劑包括酯醇及萜類，諸如 α -或 β -松油醇或其與其他溶劑如煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇 (butyl carbitol)、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇，及高沸點醇及醇酯的混合物。在另一實施例中，有機介質可包括用於在塗覆於基板上後促進快速硬化之揮發性液體。

在一實施例中，舉例而言，聚合物可按有機介質之5至20重量百分比或8重量百分比至11重量百分比之範圍存在於有機介質中。組合物可由一般熟習此項技術者用有機介質調整至預定可絲網印刷之黏度。

在一實施例中，厚膜組合物中之有機介質對分散液中之無機組份的比率可視塗覆漿料之方法及所使用的有機介質之種類(如由熟習此項技術者判定)而定。在一實施例中，分散液可包括70至95重量百分比之無機組份及5至30重量百分比之有機介質(媒劑)以便獲得良好濕化。

製造半導體裝置之方法的描述

本發明之一實施例係關於可用於半導體裝置之製造中的(若干)厚膜組合物。該半導體裝置可藉由以下方法自結構元件製造，該結構元件由接面承載半導體基板及形成於其主表面上之氮化矽絕緣膜構成。製造半導體裝置之方法包

括下列步驟：以預定形狀且在預定位置處將具有滲透絕緣膜之能力的組合物塗覆(諸如，塗布及印刷)至絕緣膜上，接著燃燒以使得導電性厚膜組合物熔融且穿過絕緣膜，進行與矽基板電接觸。

本發明之一實施例係關於一種自本文中描述之方法製造的半導體裝置。

在一實施例中，絕緣膜可包括氮化矽膜或氧化矽膜。可藉由電漿化學氣相沈積(CVD)或熱CVD製程來形成氮化矽膜。可藉由熱氧化、熱CFD或電漿CFD來形成氧化矽膜。

在一實施例中，製造半導體裝置之方法之特徵亦可在於，自結構元件來製造半導體裝置，該結構元件由接面承載半導體基板及形成於其一主表面上之絕緣膜構成，其中絕緣層選自氧化鈦氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽及氧化矽/氧化鈦膜，該方法包括下列步驟：在絕緣膜上按預定形狀且在預定位置處形成具有起反應及滲透絕緣膜之能力的金屬漿料材料，形成與矽基板之電接觸。該氧化鈦膜可藉由將含鈦有機液體材料塗布至半導體基板上且燃燒或藉由熱CVD來形成。氮化矽膜通常藉由PECVD(電漿增強型化學氣相沈積)形成。本發明之一實施例係關於一種自以上描述之方法製造之半導體裝置。

在一實施例中，舉例而言，可使用熟習此項技術者已知之印刷技術塗覆組合物，諸如絲網印刷。

在一實施例中，可將自(若干)導電性厚膜組合物形成之電極在由氧與氮之混合氣體構成之氣氛中燃燒。此燃燒過

程移除有機介質且燒結導電性厚膜組合物中之玻璃粉與Ag粉末。舉例而言，半導體基板可為單晶矽或多晶矽。

可與本文中描述之厚膜組合物一起利用的額外基板、裝置、製造方法及其類似者描述於美國專利申請公開案第US 2006/0231801號、第US 2006/0231804號及第US 2006/0231800號中，其全文特此以引用的方式併入本文中。

雜質之存在將不會更改玻璃、厚膜組合物或經燃燒之裝置之性質。舉例而言，含有厚膜組合物之太陽能電池可具有本文中描述之效率，即使該厚膜組合物包括雜質亦如此。

在此實施例之另一態樣中，厚膜組合物可包括分散於有機介質中之電功能粉末及玻璃陶瓷粉。在一實施例中，此等厚膜導體組合物可用於半導體裝置中。在此實施例之一態樣中，半導體裝置可為太陽能電池或光電二極體。

實例

漿料製備中所使用之材料及每一組份之含量如下。

玻璃性質量測

在表1、表2及表3中概括之玻璃粉組合物經特徵化以判定密度、軟化點、TMA收縮率、透明度及結晶度。將表1中之每一玻璃粉粉末與有機媒劑組合以製造與絕緣膜一起印刷於結晶矽上之厚膜漿料，燃燒，且接著以橫截面檢視以評估粉反應且滲透絕緣膜之能力。另外，在基板(例如，玻璃、氧化鋁、氮化矽、矽及/或銀箔)上燃燒粉之顆粒以評估其在此等基板上之流動特徵。

漿料製備

大體而言，漿料製備係用下列程序完成：適當量的溶劑、介質及界面活性劑經稱重，接著混合於混合罐中持續15分鐘，接著添加本文中描述之玻璃粉及視情況金屬添加劑且再混合15分鐘。因為Ag為組合物之固體的主要部分，所以其以增量形式添加以確保更好的濕化。當經良好混合時，在0至4-psi的逐漸增大的壓力下使漿料反覆通過3輓研磨機。將輓的間隙調整為1密耳。按研細度(FOG)來量測分散度。對於導體而言，典型的FOG值大體等於或小於20/10。

測試程序效率及結果

如表5及表6中所示，針對效率測試根據本文中描述之方法所建置的太陽能電池。下文提供一測試效率之例示性方法。

在一實施例中，將根據本文中描述之方法所建置的太陽能電池置放於商業IV測試器中用於量測效率(NPC Co., Ltd.之NCT-150AA)。使IV測試器中之Xe弧光燈模擬具有已知強度之太陽光並輻射該電池之前表面。該測試器使用四接點方法在大致4-負載電阻設置下量測電流(I)及電壓(V)以判定電池之I-V曲線。自I-V曲線計算效率(Eff)。

以上效率測試為例示性的。一般熟習此項技術者認識到用於測試效率之其他設備及程序。

表 5

玻璃ID #	Si晶圓	EFF(%)
1	單晶	14.31
2	單晶	13.47
3	單晶	15.72
4	單晶	15.72
5	單晶	14.82
6	單晶	14.11
7	單晶	14.72
8	單晶	14.04
9	單晶	7.36
10	單晶	6.47
11	多晶	14.55
12	多晶	10.68
13	多晶	16.11
14	多晶	16.16
15	多晶	16.14
16	多晶	16.26
17	多晶	16.21
18	多晶	15.38

表 6

玻璃ID #	Si晶圓	EFF(%)
19	多晶	15.92
20	多晶	15.48
21	多晶	15.86
22	多晶	15.68
23	多晶	15.92
24	多晶	15.69
25	多晶	12.44
26	多晶	15.87
27	多晶	15.00
28	多晶	15.62
29	多晶	10.86
30	多晶	12.62

FF之測試程序及結果

使用由NPC Co.製造之模型NCT-M-150AA電池測試器評估具有含有為習知玻璃組合物之玻璃ID#31-34及ID#35之電極的所得太陽能電池基板之電特徵(I-V特徵)。藉由量測之結果製作電流-電壓曲線(I-V曲線)以計算填充因數(FF值)。大體而言，較高FF值指示太陽能電池中之更好的電產生性質。用#31-34之玻璃粉形成之電極獲得比用#35形成之電極高的FF。

以上效率測試為例示性的。一般熟習此項技術者認識到用於測試效率之其他設備及程序。

表 7

ID #	FF
31	0.74
32	0.55
33	0.54
34	0.76
35	0.41

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： 9811 8 987

※ 申請日： 98. 6. 6.!

H01B 1/22 (2006.01)

※IPC 分類：H01L 31/042(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光伏打電池之導體中的玻璃組合物

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR
PHOTOVOLTAIC CELLS

二、中文發明摘要：

本發明係關於在用於矽半導體裝置及光伏打電池之導電性漿料中 useful 之玻璃組合物。該等厚膜導體組合物包括一或多種電功能粉末及分散於有機介質中之一或多種玻璃粉。該等厚膜組合物亦可包括一或多種添加劑。例示性添加劑可包括金屬、金屬氧化物或可在燃燒期間產生此等金屬氧化物之任何化合物。

三、英文發明摘要：

The invention relates to glass compositions useful in conductive pastes for silicon semiconductor devices and photovoltaic cells. The thick film conductor compositions include one or more electrically functional powders and one or more glass frits dispersed in an organic medium. The thick film compositions may also include one or more additive(s). Exemplary additives may include metals, metal oxides or any compounds that can generate these metal oxides during firing.

七、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其基本上由下列各物組成：
 - (a) 一或多種導電性材料；
 - (b) 一或多種玻璃粉，其中該等玻璃粉中之一或多者基於該玻璃粉之重量百分比包含：
 - 12至28重量百分比之 SiO_2 ，
 - 0.1至5重量百分比之 Al_2O_3 ，
 - 70至90重量百分比之 PbO ，
 - 0至6重量百分比之 B_2O_3 ，
 - 0.2至2重量百分比之 ZrO_2 ；及
 - (c) 有機介質。
2. 如請求項1之組合物，其中該玻璃粉之軟化點為 400°C 至 600°C 。
3. 如請求項1之組合物，其中該玻璃粉為該全部組合物的1重量百分比至6重量百分比。
4. 如請求項1之組合物，其中該導電性材料包含Ag。
5. 如請求項4之組合物，其中該Ag為該組合物中的固體之90重量百分比至99重量百分比。
6. 一種組合物，其基本上由下列各物組成：
 - (a) 一或多種導電性材料；
 - (b) 一或多種玻璃粉，其中該等玻璃粉中之一或多者基於該玻璃粉之重量百分比包含：
 - 12至28重量百分比之 SiO_2 ，
 - 0.1至5重量百分比之 Al_2O_3 ，

70至90重量百分比之PbO，

0至6重量百分比之B₂O₃，

0.2至2重量百分比之ZrO₂；

(c) 一或多種添加劑；及

(d) 有機介質。

7. 如請求項6之組合物，其中該一或多種添加劑係選自由下列各物組成之群：(a)金屬，其中該金屬係選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)選自Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr的該等金屬中之一或多者之金屬氧化物；(c)可在燃燒後產生(b)之該等金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。
8. 如請求項7之組合物，其中該等添加劑中之至少一者包含ZnO或在燃燒後形成ZnO之化合物。
9. 如請求項8之組合物，其中該ZnO為該全部組合物的2重量百分比至10重量百分比。
10. 一種製造一半導體裝置之方法，其包含下列步驟：
 - (a) 提供一半導體基板、一或多個絕緣膜及如請求項1之組合物；
 - (b) 將該絕緣膜塗覆至該半導體基板，
 - (c) 將該組合物塗覆至該半導體基板上之該絕緣膜，及
 - (d) 燃燒該半導體、該絕緣膜及該厚膜組合物。
11. 如請求項10之方法，其中該絕緣膜包含選自下列各物之一或多種組份：氧化鈦、氮化矽、SiN_x:H、氧化矽及氧

化矽/氧化鈦。

12. 一種藉由如請求項10之方法製造之半導體裝置。
13. 一種半導體裝置，其包含一電極，其中該電極在燃燒前包含如請求項1之組合物。
14. 一種太陽能電池，其包含如請求項13之半導體裝置。

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)