



(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 201245361 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101110036

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : **C09D5/24 (2006.01)**

C09D7/12 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H01L21/283 (2006.01)

H01L31/0224(2006.01)

(30)優先權：2011/03/24 美國

61/467,003

2011/08/11 美國

61/522,368

2011/10/20 美國

61/549,384

(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 肯尼斯 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；密凱斯卡 柯特 李察
MIKESKA, KURT RICHARD (US)；羅真瑞 瑞 G RAJENDRAN, RAJ G. (US)；
托拉第 卡蜜 TORARDI, CARMINE (US)；伯努立 保羅 道格拉斯 VERNOOY,
PAUL DOUGLAS (US)；王裕力 WANG, YUELI (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

導電膏組成物與以其製成之半導體裝置

CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICES MADE THEREWITH

(57)摘要

一種導電膏組成物含有一導電金屬來源、一鉛碲基氧化物、一黏著性促進元素之分離氧化物與一有機媒劑。一種物品如一高效率光伏打電池係藉由下列方法形成，即將該膏組成物沉積於一半導體基板上（例如藉由網版印刷）並且燒製該膏以去除該有機媒劑並燒結該金屬與鉛碲基氧化物。



(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 201245361 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101110036

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : **C09D5/24 (2006.01)**

C09D7/12 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H01L21/283 (2006.01)

H01L31/0224(2006.01)

(30)優先權：2011/03/24 美國

61/467,003

2011/08/11 美國

61/522,368

2011/10/20 美國

61/549,384

(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 肯尼斯 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；密凱斯卡 柯特 李察
MIKESKA, KURT RICHARD (US)；羅真瑞 瑞 G RAJENDRAN, RAJ G. (US)；
托拉第 卡蜜 TORARDI, CARMINE (US)；伯努立 保羅 道格拉斯 VERNOOY,
PAUL DOUGLAS (US)；王裕力 WANG, YUELI (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

導電膏組成物與以其製成之半導體裝置

CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICES MADE THEREWITH

(57)摘要

一種導電膏組成物含有一導電金屬來源、一鉛碲基氧化物、一黏著性促進元素之分離氧化物與一有機媒劑。一種物品如一高效率光伏打電池係藉由下列方法形成，即將該膏組成物沉積於一半導體基板上（例如藉由網版印刷）並且燒製該膏以去除該有機媒劑並燒結該金屬與鉛碲基氧化物。

六、發明說明：

【相關申請案之交互參照】

本申請案主張美國臨時專利申請案第 61/467,003 號(2011 年 3 月 24 日提出申請);美國臨時專利申請案第 61/522,368 號(2011 年 8 月 11 日提出申請);以及美國臨時專利申請案第 61/549,384 號(2011 年 10 月 20 日提出申請)之利益。本申請案之標的進一步係關於美國專利申請案第 13/100,540 號(2011 年 5 月 4 日提出申請)以及美國專利申請案第 13/401,191 號(2012 年 2 月 22 日提出申請)之利益。各前述申請案係針對所有目的而以引用方式全文併入本說明書中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種導電膏組成物，其可用於建構各式電氣與電子裝置，並且特別關於一種膏組成物，其可用於創建導電結構，包括用於光伏打裝置的前側電極。

【先前技術】

傳統光伏打電池結合具有接面的半導體結構，諸如以 n 型半導體與 p 型半導體形成的 p-n 接面。針對典型的 p 基配置，負電極典型為位於該電池暴露於光源之一側(即「前」側，在太陽能電池之情況中為暴露於陽光之一側)，並且正電極係位於該電池之另一側(即「背」側)。落於 p-n 接面的適當波長幅射(如陽光)係作為一外部能量來源，以產生電子-電洞對電荷載子。這些電子-電洞對電荷載子在電場(由該 p-n 接面所產生)中

會遷移，並由該半導體之各別表面上的電極接收。因此該電池適用於供應電流至連接於該些電極的電負載，從而提供電能，此電能係由入射太陽能轉換而來並且可作有用之功。太陽能驅動之光伏打系統被視為是對環境有利的，因為它們減少了對傳統電廠所用之化石燃料的需求。

工業光伏打電池一般係以結構體之形式提供，諸如以一經摻雜結晶質矽晶圓為基礎者，並且該結構體已經金屬化，亦即該結構體係提供有導電金屬接觸形式之電極，所產生之電流可通過該電極而流至外部電路負載。最常見的是，將這些電極提供於一大致上為平面之電池結構的相對兩側。傳統上，它們可藉由將合適導電金屬膏施用於半導體主體的各個表面並且之後燒製該些膏而產生。

光伏打電池通常製造為具有一絕緣層在其前側，以提供一抗反射性質該抗反射性質使入射光的利用最大化。然而，在此種配置中，通常必須將此絕緣層移除，以使一覆蓋前側電極得以與其下之半導體表面形成接觸。該前側導電金屬膏典型為包括一玻璃料與一導電物種（例如銀顆粒），該導電物種係攜帶於一作為媒劑之有機介質中。此電極可藉由下列方式形成，即將該膏組成物沉積為一合適圖案（例如藉由網版印刷）之後燒製該膏組成物與基板以溶解或以其他方式穿透該絕緣層並且燒結該金屬粉末，從而與該半導體結構形成一電連接。

該膏組成物在燒製時穿透該抗反射塗層以及與該基板形成一強黏著性結合之能力，係與該導電膏之組成及燒製條件高度相關。光伏打電池電性能的關鍵量度方式如效率，亦受該經燒製導電膏與該基板間之電接觸的品質影響。

雖然已知有各式方法與組成物可用於形成諸如光伏打電池之裝置，然而對於下列組成物仍有需求，即能夠製造圖案化導電結構且改善整體裝置電性能以及利於有效製造此類裝置之組成物。

【發明內容】

本發明之一實施例涉及一種膏組成物，其包含為摻合物之下列物質：

(a) 一導電金屬來源；

(b) 一鉛碲基氧化物；

(c) 一分離添加劑，其為：(i)一金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組，(ii)一在加熱時能夠形成此一氧化物之化合物，或者(iii)一上述(i)與(ii)之混合物；以及

(d) 一有機媒劑。

在某些實施例中，該膏組成物包含 0.01 至 5 wt.%，或 0.01 至 2.5 wt.%，或 0.01 至 1 wt.%的該分離添加劑。

另一種態樣則提供一種用於在一基板上形成一導電結構之方法，該方法包含：

- 提供一基板，其具有一第一主要表面；

- 將一膏組成物施用於該第一主要表面之一預選定部分上，其中該膏組成物包含為摻合物之下列物質：

- 一導電金屬來源，
- 一鉛碲基氧化物，
- 一分離添加劑，其為：(A)一金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組，(B)一在加熱時能夠形成此一氧化物之化合物，或者(C)一上述(A)與(B)之混合物；以及
- 一有機媒劑；

以及

- 燒製該基板與其上之膏組成物，從而使該導電結構形成於該基板上。

再者，提供一種物品，該物品包含一基板與一其上之導電結構，該物品係藉由前述方法形成。此類代表性物品包括一半導體裝置與一光伏打電池。在一實施例中，該基板包含一矽晶圓。

【實施方式】

本發明滿足對於製造高效能半導體裝置之方法的需求，並且所製成之半導體裝置具有機械上堅固及高導電性之電極。本說明書中所提供之導電膏組成物在使用於製造光伏打裝置之前側電極時會帶來益處。理想上，一膏組成物會促進在前側金屬化層與其下之半導體基

板間建立一相對低電阻之接觸。據信合適之膏組成物有助於蝕刻表面絕緣層（常用於半導體結構如光伏打電池），以在導電電極與其下之半導體間形成接觸。

5 在一態樣中，本發明提供一種膏組成物，其包含：
一功能性導電成分，諸如一導電金屬來源；一鉛碲基氧化物；一分離添加劑；以及一有機媒劑。某些實施例涉及一光伏打電池，其包括一以本膏組成物製成之導電結構。此類電池可提供一或多種下列性質之任何組合，包括高光伏打轉換效率、高填充因子、低串聯電阻以及該
10 導電結構與其下基板間之高機械黏著性。

在各種實施例中，本發明膏組成物可包括為摻合物之一無機固體部分，其包含(a)以重量計約 85%至約 99.5%，以重量計約 90 至約 99%，或以重量計約 95 至約 99%的一導電金屬來源；(b)以重量計約 0.5%至約 15%，或以重量計約 0.5%至約 8%，或以重量計約 2%
15 至約 8%，或以重量計約 0.5 至約 5%，或以重量計約 1 至約 3%的一鉛碲基氧化物材料並且其組合一金屬元素之分離氧化物，其中成分(a)與(b)之上述含量係基於該組成物之無機固體部分的所有成分總重量，但不計入該
20 有機介質。

如進一步說明於後者，該膏組成物進一步包含一有機媒劑，其作為分散於其中之無機成分的載體。該膏組成物仍可包括額外成分如表面活性劑、增稠劑、觸變劑與黏合劑。

25 典型的是，電極與其他導電跡線(trace)係藉由將該膏組成物網版印刷於一基板上而提供，雖然其他印刷形

式如電鍍、擠出、噴墨、塑形或多重印刷或色帶亦可使用。在沉積後，該組成物（其典型包含一導電金屬粉末如 Ag 於一有機載體中）係在升高之溫度下燒製。

該組成物亦可用於形成導電跡線，諸如用於一半導體模組中者，該模組係結合至一電氣或電子裝置。如一熟悉技藝人士所會認知者，本說明書所述之膏組成物可稱為「導電性的」，意指該組成物可形成為一結構並且之後經加工以展現一導電性，並且此導電性足以在裝置間或在連接其之電路間傳導電流。

I. 無機成分

本發明之一實施例涉及一種膏組成物，其可包括：一無機固體部分，其包含一提供導電性之功能性材料、一鉛碲基氧化物可熔材料；一金屬之分離氧化物；以及一有機媒劑，該無機固體係分散於其中。該膏組成物可進一步包括額外成分如表面活性劑、增稠劑、觸變劑與黏合劑。

A. 導電金屬

本發明膏組成物包括一導電金屬來源。例示性金屬包括但不限於銀、金、銅、鎳、鈮、鉑、鋁與其合金及混合物。銀為較佳者，因為其具有可加工性與高導電性。然而，可使用一包括至少一些非貴金屬的組成物以降低成本。

該導電金屬可為一金屬粉末而直接結合於本膏組成物中。在另一實施例中，則直接結合兩種或多種此類

金屬之混合物。或者，該金屬可藉由一金屬氧化物或鹽而供應，其在暴露於燒製之熱時會分解而形成該金屬。如本說明書中所用者，係將用語「銀」理解為指稱元素銀金屬、銀合金與其混合物，並且可進一步包括衍生自下列的銀，如氧化銀(Ag_2O 或 AgO)或銀鹽如 AgCl 、 AgNO_3 、 AgOOCCH_3 (乙酸銀)、 AgOOCF_3 (三氟乙酸銀)、 Ag_3PO_4 (正磷酸銀) 或其混合物。亦可使用任何與該膏組成物之其他成分相容的其他導電金屬形式。

用於本膏組成物之導電金屬粉末可以細分顆粒供應，其具有任何一或多種下列形態：一粉末形式、一薄片形式、一球狀形式、一粒狀形式、一節狀(nodular)形式、一結晶質形式、其他不規則形式或其混合物。該導電金屬或其來源亦可提供為一膠體懸浮液，在此情形下不將其膠體載體納入固體(該膠體材料為其一部分)重量百分比之計算中。

該金屬之粒徑不受任何特定限制。如本說明書中所用者，「粒徑」意指「中位數粒徑」或 d_{50} ，此係意指 50% 體積分布粒徑。此分布之特徵亦可為 d_{90} ，意指以體積計 90% 的顆粒係小於 d_{90} 。體積分布粒徑可藉由多種熟習該項技術者所瞭解之方法測定，包括但不限於以 Microtrac 粒徑分析儀(Montgomeryville, PA)進行之雷射繞射與分散法。亦可使用雷射光散射，例如使用型號 LA-910 之粒徑分析儀，其商業可得自 Horiba Instruments Inc. (Irvine, CA)。在各種實施例中，其中位數粒徑係大於 $0.2\ \mu\text{m}$ 且小於 $10\ \mu\text{m}$ ，或者其中位數粒徑

係大於 0.4 μm 且小於 5 μm ，此係以 Horiba LA-910 分析儀測得。

該導電金屬亦可以各種組成百分比包括於該膏組成物中。為了在最終導電結構中達成高導電性，通常較佳為使該導電金屬的濃度儘可能地高，同時維持該膏組成物其他涉及加工或最終使用所需的特性。在一實施例中，該銀或其他導電金屬可佔以重量計約 75% 至約 99%，或以重量計約 85 至約 99%，或以重量計約 95 至約 99% 的該膏組成物之無機固體成分。在另一實施例中，該膏組成物之固體部分可包括約 80 至約 90 wt.% 銀顆粒與約 1 至約 9 wt.% 銀薄片。在另一實施例中，該膏組成物之固體部分可包括約 70 至約 90 wt.% 銀顆粒與約 1 至約 9 wt.% 銀薄片。在另一實施例中，該膏組成物之固體部分可包括約 70 至約 90 wt.% 銀薄片與約 1 至約 9 wt.% 的膠體銀。在進一步實施例中，該膏組成物之固體部分可包括約 60 至約 90 wt.% 銀顆粒或銀薄片與約 0.1 至約 20 wt.% 的膠體銀。

本說明書中所用之導電金屬（特別是其為粉末形式時）可為經塗覆或未經塗覆；例如，其可至少部分以一表面活性劑塗覆以利於加工。合適之塗覆表面活性劑包括如硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鹽、棕櫚酸鹽與其混合物。其他亦可使用之表面活性劑包括月桂酸、油酸、癸酸、肉豆蔻酸、亞麻油酸與其混合物。其他尚可使用之表面活性劑包括聚氧化乙烯 (polyethylene oxide)、聚乙二醇、苯并三唑、聚(乙二醇)乙酸與其他類似有機分子。適用於一塗覆表面活性劑之相對離子(counterion)包括

但不限於氫、銨、鈉、鉀與其混合物。當該導電金屬為銀時，其可以如一含磷化合物塗覆。

在一實施例中，除了任何作為導電金屬粉末（用於本膏組成物）之塗層而包括的表面活性劑外，可將一或多種表面活性劑包括於該有機媒劑中。

如進一步說明於後者，該導電金屬可分散於一有機媒劑中，該有機媒劑係作為該金屬相以及存在於該配方中之其他成分的載體。

B. 鉛碲基氧化物

本膏組成物包括一可熔鉛碲基氧化物。用語「可熔」如本說明書中所用者，係指一材料在加熱時變成流體的能力，該加熱諸如燒製操作中所用之加熱。在某些實施例中，該可熔材料係由一或多種可熔次成分所構成。例如，該可熔材料可包含一玻璃材料，或者兩種或多種玻璃材料之混合物。精細粉末形式的玻璃材料（例如由於粉碎操作的結果）常稱為「玻璃料」並且輕易結合於本發明膏組成物中。

如本說明書中所用者，用語「玻璃」係指一種微粒固體形式如氧化物或氧氟化物，其至少主要為非晶質，意指在任何選定原子之緊鄰區域內（亦即在其第一配位環(first coordination)內）保留了短範圍之原子次序，但其在較大之分子層次距離下會消失（即沒有長範圍之周期性次序）。因此，完全非晶質材料之 X 射線繞射圖案會展現寬廣之擴散峰，而非結晶質材料之清晰窄峰。在後者中，特徵結晶面的規律間隔導致窄峰，而其在倒空

間(reciprocal space)中之位置係遵守布拉格定律。玻璃材料在加熱至接近或超過其玻璃轉移溫度或軟化點(T_g)時，亦不會顯示明顯之結晶放熱，軟化點係定義為在微差熱分析(DTA)掃描中所見到的第二個轉移點。在一實施例中，本膏組成物中所用之玻璃材料的軟化點係在300至800°C的範圍中。

亦可預想到，部分或所有鉛碲基氧化物材料可由展現某種結晶度之材料所構成。例如在某些實施例中，如上所述將複數種氧化物一起熔化並驟冷，產生一為部分非晶質且部分結晶質之材料。如熟悉技藝人士所會認知者，此一材料會產生具有窄結晶質峰之 X 射線繞射圖案，而此圖案係疊合於一具有寬非晶質峰之圖案上。或者，可熔材料的一或多種成分，或甚至實質上全部可熔材料可主要為或甚至實質上完全為結晶質。在一實施例中，可用於本膏組成物之可熔材料中的結晶質材料可具有至多800°C的熔點。

用於本膏組成物中之可熔材料為一鉛碲基氧化物。如本說明書中所用者，用語「鉛碲基氧化物」係指一同時含有鉛與碲陽離子之材料，其共同佔至少50%的該材料之陽離子。在各種實施例中，鉛與碲陽離子之組合代表至少50%、60%、70%或80%或更多在該鉛碲基氧化物中的陽離子。在各種實施例中，鉛碲基氧化物中之鉛陽離子百分比對碲陽離子百分比的比例係在5:95至95:5、10:90至90:10、15:85至85:15、25:75至75:25、35:65至65:35或45:55至55:45的範圍。

本膏組成物可進一步包含一黏著性促進元素之氧化物，諸如一或多種選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組的金屬元素，或者選自由 Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni 或其混合物所組成之群組的金屬元素。可預想到，可使用此一金屬元素的單獨氧化物，或者可將此類元素之兩種或多種氧化物或多種金屬元素之混合氧化物包括於本發明膏組成物中。如本說明書中所用者，用語「一金屬元素之氧化物」同時包括該氧化物化合物本身，以及任何其他在加熱時能夠分解以形成前述氧化物之該金屬的有機或無機化合物。已知在加熱時會分解之此類化合物包括但不限於前述元素之碳酸鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氫氧化物、乙酸鹽、甲酸鹽、檸檬酸鹽與皂以及其混合物。

在一方式中，本膏組成物中之該金屬元素係密切混合並包括於該鉛碲基氧化物中，意指該金屬元素係在原子層次下混合。密切混合可例如藉由將所欲氧化物包括於用以製備該鉛碲基氧化物之熔體中而達成。該金屬元素亦可藉由下列方式密切混合於該鉛碲基氧化物中，即在形成該鉛碲基氧化物所需之熔融操作期間，將能夠分解以形成所需氧化物之金屬元素的無機或有機化合物包括於該熔融成分中。在這些各種實施例中，密切混合於該鉛碲基氧化物中之物質的量係使該金屬元素之陽離子百分比（基於鉛碲基氧化物與該額外金屬元素之氧化物的總陽離子）可為 1 至 15%，或 2 至 10%，或 3 至 7%。

在一替代方式中，該金屬元素可替代地作為一分離之黏著性促進添加劑而結合於本發明膏組成物中，例如藉由包括該元素之氧化物，或者包括在加熱時能夠分解以形成該氧化物之該元素的有機或無機化合物。該分離
5 添加劑可存在於此膏組成物形式之實施例中的量，為在 0.01 至 5 wt.%，或 0.01 至 2.5 wt.%，或 0.01 至 1 wt.% 的範圍，此係基於該膏組成物之總重量。

在各種實施例中，膏組成物（其中該額外金屬元素之氧化物係以其中任一種形式結合者）可用以形成導電
10 結構，其對於該基板之黏著性有所改善。例如，使用本膏組成物以形成前側導電結構而建構的光伏打電池在製造與終端使用期間，其因為剝離而故障的可能性相較於以先前技術膏製成之裝置大幅降低。

在燒製期間，該導電金屬粉末與本膏組成物之可熔
15 材料粉末皆會進行燒結，並典型上會造成收縮。因而所得導電結構係處於張力狀態下。額外應力來自於該導電結構與其下之基板間不同的熱膨脹率。該結構對基板之黏著性必須足夠強固，以防止在製造期間產生剝離與電池故障。良好黏著性在光伏打電池的整個生命週期中仍
20 持續具有重要性，光伏打電池正常會應用於室外並承受極端天候，而重複的加熱與冷卻循環亦會導致應力（來自不同膨脹率）。本膏組成物之某些實施例所提供之黏著性改善會減少故障，包括前述者。

包括於本發明膏組成物中之鉛碲基氧化物選擇性
25 地(optionally)包含其他氧化物，包括一或多種下列元素之氧化物：Li、B、Si、Na、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、

Zr、Nb、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Bi、P、Y、La 與其他鑼系元素及其混合物。此列表意欲作為說明而非限制之用。

在各種實施例中，該鉛碲基氧化物可包含任何一或多種下列者：

B_2O_3 ，在 0.1 至 10 wt.%，0.25 至 5 wt.%，或 0.4 至 2 wt.%；

Bi_2O_3 ，在 0.1 至 20 wt.%，2 至 15 wt.%，或 5 至 10 wt.%；

SiO_2 ，在 0.1 至 10 wt.%，0.25 至 9 wt.%，或 2 至 9 wt.%；

SnO_2 ，在 0.1 至 4 wt.%，0.25 至 3 wt.%，或 0.5 至 1.5 wt.%；

Ag_2O ，在 0.1 至 30 wt.%，0.25 至 20 wt.%，或 3 至 15 wt.%；

P_2O_5 ，在 0.1 至 4 wt.%，0.25 至 3 wt.%，或 0.5 至 1.5 wt.%；

Li_2O ，在 0.1 至 5 wt.%，0.25 至 3 wt.%，或 0.5 至 2.5 wt.%；以及

Na_2O ，在 0.1 至 7 wt.%，0.25 至 4 wt.%，或 0.5 至 3 wt.%。

選擇性地，部分或全部的 Li_2O 或 Na_2O 可以 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O 在類似的陽離子百分比下置換，產生一具有類似於上列組成物之性質的鉛碲基氧化物組成物。

在一實施例中，該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲硼基氧化物，該起始混合物包含 80 至 98

wt.%, 或 85 至 95 wt.%, 或 90 至 95 wt.% 的 PbO 、 TeO_2 與 B_2O_3 。在另一實施例中, 該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲硼基氧化物, 該起始混合物包含 25 至 75 wt.%, 30 至 60 wt.%, 或 30 至 50 wt.% PbO ; 10 至 70 wt.%, 25 至 60 wt.%, 或 40 至 60 wt.% TeO_2 ; 以及 0.1 至 15 wt.%, 0.25 至 5 wt.%, 或 0.4 至 2 wt.% B_2O_3 。在各種實施例中, 前述鉛碲硼基氧化物可進一步包含一金屬元素之氧化物, 該金屬元素係選自由 Ca 、 Ti 、 V 、 Sc 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組, 該氧化物係密切混合於其中, 其量為使該額外金屬元素佔 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的陽離子百分比, 此係基於該氧化物配方中之總陽離子。

在另一實施例中, 該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲鋰基氧化物, 該起始混合物包含 80 至 98 wt.%, 或 85 至 95 wt.%, 或 90 至 95 wt.% 的 PbO 、 TeO_2 與 Li_2O 。在另一實施例中, 該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲鋰基氧化物, 該起始混合物包含 30 至 60 wt.%, 40 至 55 wt.%, 或 45 至 50 wt.% PbO ; 40 至 65 wt.%, 45 至 60 wt.%, 或 50 至 55 wt.% TeO_2 ; 以及 0.1 至 5 wt.%, 0.2 至 3 wt.%, 或 0.3 至 1 wt.% Li_2O 。在各種實施例中, 前述鉛碲鋰基氧化物可進一步包含一金屬元素之氧化物, 該金屬元素係選自由 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組, 該氧化物係密切混合於其中, 其量為使該額外金屬元素佔 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7

的陽離子百分比，此係基於該氧化物配方中之總陽離子。

在又一實施例中，該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲鋰鈦基氧化物，該起始混合物包含 80 至 98 wt.%，或 85 至 95 wt.%，或 90 至 95 wt.% 的 PbO、TeO₂、Li₂O 與 TiO₂。在另一實施例中，該鉛碲基氧化物為一製備自一起始混合物的鉛碲鋰鈦基氧化物，該起始混合物包含 25 至 65 wt.%，30 至 60 wt.%，或 30 至 50 wt.% PbO；25 至 70 wt.%，30 至 65 wt.%，或 50 至 65 wt.% TeO₂；0.1 至 5 wt.%，0.25 至 3 wt.%，或 0.5 至 2.5 wt.% Li₂O；0.1 至 5 wt.%，0.25 至 5 wt.%，或 0.5 至 3 wt.% TiO₂。在各種實施例中，前述鉛碲鋰鈦基氧化物可進一步包含一金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組，該氧化物係密切混合於其中，其量為使該黏著性促進元素佔 1 至 15，2 至 10，或 3 至 7 的陽離子百分比，此係基於該氧化物配方中之總陽離子。

在又一實施例中，該鉛碲基氧化物為一鉛碲鉍基氧化物，其包含 80 至 98 wt.%，或 85 至 95 wt.%，或 90 至 95 wt.% 的 PbO、TeO₂、Bi₂O₃，並且選擇性地包含 0.1 至 5 wt.%，0.25 至 3 wt.%，或 0.5 至 2.5 wt.% Li₂O。在另一實施例中，該鉛碲基氧化物為一鉛碲鉍基氧化物，其包含 25 至 65 wt.%，30 至 60 wt.%，或 30 至 50 wt.% PbO；25 至 70 wt.%，30 至 65 wt.%，或 50 至 65 wt.% TeO₂；0.1 至 10 wt.%，0.25 至 8 wt.%，或 0.5 至 6 wt.%

Bi_2O_3 ; 並且選擇性地包含 0.1 至 5 wt.%, 0.25 至 3 wt.%, 或 0.5 至 2.5 wt.% Li_2O 。在各種實施例中, 前述鉛碲鉍基氧化物可進一步包含一金屬元素之氧化物, 該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組, 該氧化物係密切混合於其中, 其量為使該額外金屬元素佔 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的陽離子百分比, 此係基於該氧化物配方中之總陽離子。

用於本膏組成物中之鉛碲基氧化物在本說明書中係描述為佔某些成分之百分比。特定的是, 該組成物可藉由指定個別成分而具體描述, 該些個別成分可以特定百分比組合以形成一起始材料, 此起始材料之後進行加工 (例如同本說明書中所述者) 以形成一玻璃或其他可熔材料。此類命名法對於熟習該項技術者來說早為已知。換言之, 該組成物含有某些成分, 並且這些成分的百分比係表示為對應氧化物或其他形式之百分比。部分本說明書中之組成物係藉由陽離子百分比而提出, 該百分比係基於該鉛碲基氧化物中所含有之總陽離子。當然, 如此具體描述之組成物包括與該各式陽離子相關之氧或其他陰離子。熟悉技藝人士會認知到, 組成物可藉由其成分之重量百分比而以等效的方式具體描述。

玻璃化學技術中具有通常知識者會進一步認知到, 以此方式具體描述之鉛碲基氧化物材料組成物另可藉由以所需量供應來自不同成分之所需陰離子與陽離子而製備, 而在混合與燒製時產出相同之整體組成物。例如在各種實施例中, 磷可供應自 P_2O_5 或者自一合適

有機或無機磷酸鹽，其在加熱時會分解以產出 P_2O_5 。熟悉技藝人士亦會認知到，一部分的揮發性物種如氧可能在製造可熔材料程序期間釋出。

5 雖然氧典型在本膏組成物之鉛碲基氧化物中為主要陰離子，一部分的氧可由氟或其他鹵化物陰離子置換以修改某些性質，諸如會影響燒製之該氧化物的化學、熱或流變性質。在一實施例中，至多 10% 的本膏組成物之鉛碲基氧化物的氧陰離子係由一或多種鹵素陰離子置換，包括氟。例如，至多 10% 的氧陰離子可由氟置換。
10 鹵化物陰離子可供應自該組成物之任何陽離子的鹵化物，包括但不限於 $NaCl$ 、 KBr 、 NaI 、 LiF 、 ZnF_2 、 PbF_2 與 BiF_3 。用於本膏組成物中之黏著性促進元素的氧化物中之氧陰離子亦可經鹵素陰離子取代。在一實施例中，這些氧陰離子的至多 10 陰離子百分比可經鹵素取代，
15 包括氟。

例如，具有通常知識者會認知到，該鉛碲基氧化物材料含有氟之實施例可使用供應自一簡單氟化物或一氧氟化物的氟陰離子製備。在一實施例中，所欲氟含量可藉由以相同陽離子之對應氟化物置換部分或全部列
20 名結合於該組成物中之氧化物，諸如藉由以 LiF 、 NaF 或 BiF_3 置換部分或全部列名包括的 Li_2O 、 Na_2O 或 Bi_2O_3 ，其置換量為達到所欲 F 含量程度所需者。當然若需要時，所需 F 量可藉由置換該鉛碲基氧化物之超過一種陽離子的氧化物而得到。亦可使用其他氟化物來源，包括諸如氟化銨之來源，其會在典型玻璃製程中之
25 加熱期間分解而留下殘餘氟化物陰離子。有用之氟化物

包括但不限於 BiF_3 、 AlF_3 、 NaF 、 LiF 、 ZrF_4 、 TiF_4 與 ZnF_2 。

熟習該項技術者已知道，一鉛碲基氧化物（諸如由一本說明書所述之熔融技術所製備者）可藉由習知分析方法特徵化，包括但不限於：感應耦合電漿發射光譜法 (ICP-ES)、感應耦合電漿原子發射光譜法 (ICP-AES) 與類似者。此外，亦可使用下列例示性技術：X 射線螢光光譜法 (XRF)、核磁共振光譜法 (NMR)、電子順磁共振光譜法 (EPR)、梅斯堡 (Mössbauer) 光譜法、電子微探針能量色散光譜法 (EDS)、電子微探針波長色散光譜法 (WDS) 與陰極發光 (CL)。熟悉技藝人士可計算出起始成分之百分比，而使起始成分經加工後產出特定之可熔材料，此係基於前述分析方法所得之結果。

本說明書中所述之鉛碲基氧化物材料（包括列於表 I 之組成物）未有限制；可預想到玻璃化學領域中具有通常知識者可進行額外成分的小規模取代，並且不會實質改變該鉛碲基氧化物組成物之所欲性質，包括其與一基板及任何其上絕緣層之交互作用。

本發明組成物中之鉛碲基氧化物材料的中位數粒徑可在約 0.5 至 $10\ \mu\text{m}$ ，或約 0.8 至 $5\ \mu\text{m}$ ，或約 1 至 $3\ \mu\text{m}$ 的範圍，其測量係使用 Horiba LA-910 分析儀。

在一實施例中，該鉛碲基氧化物可藉由現有玻璃製造技術與設備生產。針對本說明書中所提供之實例，其成分係經秤重並以所欲比例混合，並在爐中之鉑合金坩堝內加熱。可將其成分加熱至一尖峰溫度（例如 800°C 至 1400°C ，或 1000°C 至 1200°C ）並持溫一段時間（例

如 20 分鐘至 2 小時) 而使該材料形成一熔體，該熔體實質上為液體並且為均質。選擇性地間歇攪拌或連續攪拌該熔體。在一實施例中，該熔融程序會生成一種組成化學元素在原子層次下完全混合的材料。而後典型為以
5 任何合適方式驟冷該熔融之材料，包括且不限於使其通過反向旋轉之不鏽鋼輥以形成 0.25 至 0.50 mm 厚的板片、將其倒至一厚不鏽鋼板上或將其倒入水或其他驟冷流體中。而後研磨所得顆粒以形成粉末或玻璃料，其典型之 d_{50} 為 0.1 至 3.0 μm 。

10 其他生產技術亦可用於本鉛碲基氧化物材料。熟習此類材料之生產技術者從而可利用其他合成技術，包括但不限於熔融於非貴金屬坩堝中、熔融於陶瓷坩堝中、溶膠-凝膠法、噴霧熱裂解或其他適於製造玻璃粉末形式者。

15 熟悉技藝人士會認知到，原始材料的選擇可能非刻意地包括雜質，其可能在加工期間結合至該鉛碲基氧化物中。例如，雜質可能存在的範圍在每百萬份之數百至數千份。通常出現在本說明書中所用之工業材料中的雜質為具有通常知識者所習知者。

20 雜質存在不會實質上改變該鉛碲基氧化物本身、以該鉛碲基氧化物製成之膏組成物或使用該膏組成物製造之經燒製裝置的性質。例如，一利用導電結構（使用本膏組成物製成）之太陽能電池可具有本說明書所述之效率，即使該組成物包括雜質。

25 據信用於本組成物之鉛碲基氧化物可協助部分或完全穿透氧化物或氮化物絕緣層，而此絕緣層在燒製期

間通常會存在於一矽半導體晶圓上。如本說明書所述中者，此至少部分穿透可利於在一光伏打裝置結構之導電結構（使用本組成物製造）與其下之矽半導體間，形成一有效、機械上堅固的電接觸。

5 本膏組成物之鉛碲基氧化物材料可選擇性地包含複數分開之可熔物質，諸如一或多種玻璃料，或者一具有額外玻璃料材料且實質上為結晶質之材料。在一實施例中，一第一可熔次成分係由於其具有迅速蝕刻一絕緣層之能力而選擇，該絕緣層典型為存在於一光伏打電池的前表面上；進一步，該第一可熔次成分可具有強蝕刻力與低黏度。選擇性地包括一第二可熔次成分，以與該第一可熔次成分緩慢摻合而改變其化學活性。較佳的是，該組成物係將該絕緣層部分去除但未侵蝕其下之射極擴散區(emitter diffused region)，此侵蝕可能會使該裝置產生旁路現象(shunt)，從而在該裝置中引起未被檢出的侵蝕作用。此類可熔材料的特徵可為具有夠高之黏度，以提供穩定的製造空窗來去除絕緣層並且不會損及半導體基板上的經擴散 p-n 接面區。理想上，該燒製程序會導致絕緣層實質上完全去除，並且不會進一步與其下之 Si 基板結合或者形成顯著量的非導電或低導電內含物。

10

15

20

C. 黏著性促進添加劑

如上所述，可將一額外物質包括於本膏組成物中而作為一分離添加劑，諸如一或多種金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

25

Co、Ni、Cu、Zn、Al 與其混合物所組成之群組，其為一種在加熱時能夠形成此一氧化物之物質或其混合物。在另一實施例中，該金屬元素為 Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni 或其混合物。在一實施例中，發現包括此類材料會促進一導電結構（以本膏組成物所形成者）於一基板上之黏著性。該黏著性促進添加劑可以得自供應商之粉末形式而結合，或者該粉末可磨碎或研磨為較小之平均粒徑。可使用任何大小之顆粒，只要其可結合至本膏組成物中並且提供所需之功能性。

任何熟習該項技術者習知的縮小粒徑方法皆可用於將粒徑縮小至所欲程度。此類方法包括且不限於球磨、介質磨、噴射磨、振動磨與類似者，無論是否有溶劑存在。若使用溶劑，則水為較佳溶劑，但其他溶劑亦可使用，諸如醇、酮與芳族者。若需要時可將表面活性劑加入至該溶劑中以利於顆粒之分散。

在不受任何特定操作理論限定下，據信在基板燒製程序期間，一分離黏著性促進添加劑係部分或完全溶於該膏組成物之可熔材料中。結合的比例將取決於許多因素，諸如其各別組成、粒徑與膏中之濃度。據信此結合會在該經印刷導電結構與該基板間提供增強的黏著性。

II. 有機媒劑

本組成物之無機成分典型為與一有機媒劑混合以形成一相對黏稠之材料，該材料稱為一「膏」或一「墨水」，其稠度與流變性使其適用於印刷程序，包括但不限於網版印刷。該混合典型為以一機械式系統進行，並

且其成分可以任何順序組合，只要它們均勻分散且最後製劑的特徵使其在終端使用期間得以成功應用。

5 可摻合於本組成物之有機介質中的廣泛各式惰性黏性材料包括但不限於一惰性非水性液體，其可含或不含增稠劑或安定劑。所謂「惰性」意指一可由燒製操作去除的材料，並且不會留下任何對最終導線性質有害之實質殘餘物或其他不利效果。

10 有機媒劑與無機成分在本膏組成物中之比例，可隨施用該膏之方法與所用有機媒劑之種類而變化。在一實施例中，本膏組成物典型為含有約 50 至 95 wt.%，76 至 95 wt.%，或 85 至 95 wt.%的無機成分與約 5 至 50 wt.%，5 至 24 wt.%，或 5 至 15 wt.%的有機媒劑。

15 該有機媒劑典型為提供一種介質，該無機成分可分散於其中並具有良好之安定性。尤其是，該組成物較佳為不只具有與需要之製造、運輸及儲存搭配的穩定性，並且亦與在沉積（例如藉由網版印刷程序）時所會遭遇之條件搭配的穩定性。理想的是，該媒劑之流變性質會為該組成物帶來優良之施用性質，包括穩定且均勻之固體分散、適用於網版印刷之黏度與觸變性、膏固體與印刷進行之基板的合適可濕性、沉積後之快速乾燥速率以及穩定之燒製性質。

20 可用於本膏組成物之有機媒劑配方的物質包括但不限於揭露於美國專利第 7,494,607 號與國際專利申請案公開第 WO 2010/123967 A2 號，此兩者皆針對所有目的而以引用方式全文結合於本說明書中。所揭露的物質
25 包括乙基羥乙基纖維素、木松香、乙基纖維素與酚樹脂

的混合物、乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、低碳醇之聚
甲基丙烯酸酯、乙二醇之單丁醚、單乙酸酯醇與萜烯如
阿伐或貝他萜品醇(alpha- or beta-terpineol)或前述物質
與其他溶劑之混合物，其他溶劑諸如煤油、鄰苯二甲酸
5 二丁酯、丁基卡必醇(butyl carbitol)、卡必醇乙酸丁酯、
己二醇與高沸點醇及醇酯。

可用於該有機媒劑之溶劑包括但不限於酯醇與萜
烯如阿伐或貝他萜品醇或前述物質與其他溶劑之混合
物，其他溶劑諸如煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、丁基卡必
10 醇、卡必醇乙酸丁酯、己二醇與高沸點醇及醇酯。一較
佳的酯醇為 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇之單異丁酸酯，其
商業可得自 Eastman Chemical (Kingsport, TN)而為
TEXANOL™。某些實施例亦可結合揮發性液體於該有
機媒劑中，以在施用於基板上後促進快速硬化。可配製
15 這些物質與其他溶劑之各式組合以提供所欲之黏度與
揮發性。

在一實施例中，該有機媒劑可包括一或多種選自下
列所組成之群組的成分：雙(2-(2 丁氧乙氧基)乙基)己二
酸酯、二元酯、環氧基樹脂酸辛酯(DRAPEX® 4.4 來自
20 Witco Chemical)、Oxocol™ (異十四醇，由 Nissan
Chemical 製造)與 FORALYN™ 110 (氫化松香之季戊
四醇酯，來自 Eastman Chemical BV)。本膏組成物亦可
包括額外添加劑或成分。

可用於本發明膏組成物中之二元酯可包含一或多
25 種二甲酯，該二甲酯係選自由己二酸之二甲酯、戊二酸
之二甲酯與琥珀酸之二甲酯所組成之群組。此類含不同

比例二甲酯之材料的各式形式可以 DBE®商品名得自 Invista (Wilmington, DE)。針對本膏組成物，一較佳型號係以 DBE-3 為名而銷售者，並且據製造商所述其含 85 至 95 重量百分比己二酸二甲酯、5 至 15 重量百分比戊二酸二甲酯與 0 至 1.0 重量百分比琥珀酸二甲酯，此係基於二元酯之總重量。

可選擇性地結合更多成分於該有機媒劑中，諸如增稠劑、安定劑與/或其他熟習該項技術者習知的常用添加劑。該有機媒劑可為一或多種聚合物於一溶劑中之溶液。此外，有效量的添加劑（諸如表面活性劑或潤濕劑）可為該有機媒劑的一部分。除了任何作為該膏組成物之導電金屬粉末上的塗層而包括的表面活性劑外，可將此一外加的表面活性劑包括於該有機媒劑中。合適潤濕劑包括磷酸酯與大豆卵磷脂。亦可同時存在無機與有機觸變劑。

常用的有機觸變劑為氫化蓖麻油與其衍生物，但其他合適藥劑可用以取代這些物質或與這些物質一起使用。當然，不總是必須結合一觸變劑，因為該溶劑與樹脂性質在結合任何懸浮液固有的剪切減黏性時，在此方面本身即為合適。

常用於可印刷導電金屬膏之聚合物為乙基纖維素。其他可用之例示性聚合物包括乙基羥乙基纖維素、木松香與其衍生物、乙基纖維素與酚樹脂之混合物、乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、低碳醇之聚(甲基丙烯酸)與乙二醇單乙酸酯之單烷醚。

任何這些聚合物可溶於一合適溶劑，包括本說明書所述者。

該有機媒劑中之聚合物可存在的範圍在 0.1 wt.% 至 5 wt.% 的總組成物，本膏組成物可調整為預定之可網版印刷黏度，例如以額外溶劑調整。

III. 導電結構之形成

本發明之一態樣提供一種方法，其可用以於一基板上形成一導電結構。該方法通常包含下列步驟：提供該基板、施用一膏組成物以及燒製該基板。一般而言，該基板為平板狀且相對薄形，從而在其相對兩側定義出第一與第二主要表面。

施用

本組成物可作為一膏施用於該基板之一主要表面的一預選定部分，並施用為各式不同之配置或圖案。該預選定部分可包含第一主要表面總區域的任何部分，包括實質上所有該區域。在一實施例中，該膏係施用於一半導體基板上，該基板可為單晶、多晶、複晶或條帶矽，或任何其他半導體材料。

該施用可藉由各式沉積程序達成，包括印刷。例示性的沉積程序包括且不限於電鍍、擠出或共擠出、由一注射器分送與網版、噴墨、塑形、多重與色帶印刷。該膏組成物通常為施用於任何存在於該基板之第一主要表面上的絕緣層上。

該導電組成物可印刷為任何有用的圖案。例如，用於一光伏打電池前側之電極圖案一般包括複數連接至一或多個匯流排之窄柵線或指狀電極(finger)。在一實施例中，該導電指狀電極的線寬可為 20 至 200 μm ；40 至 150 μm ；或 60 至 100 μm 。在一實施例中，該導電指狀電極的線厚可為 5 至 50 μm ；10 至 35 μm ；或 15 至 30 μm 。此圖案使所產生之電流得以被取出而不會有過度之電阻損失，同時將因金屬化而被阻蓋的前側面積最小化，此阻蓋會使可被轉換為電能之入射光能量之量降低。理想的是，應將該電極圖案之特徵結構充分定義，具有預先選定的厚度與形狀，並且應使其具有高導電度與低接觸電阻（與其下之結構）。

藉由印刷與燒製一膏（如本說明書中所提供者）而形成之導體常命名為「厚膜」導體，因為其通常實質上厚於以原子式製程所形成之跡線，諸如用於製造積體電路者。例如，厚膜導體燒製後之厚度可為約 1 至 100 μm 。因此，會提供導電性並且適於使用印刷程序施用之經加工形式膏組成物常稱為「厚膜膏」或「導電墨水」。

燒製

可使用一燒製操作於本方法中，以使來自經沉積之膏的有機媒劑實質上完全燒除。該燒製典型涉及該有機材料之揮發作用與/或熱裂解。在該燒製操作前可選擇性地進行一乾燥操作，並在中等溫度下進行以硬化該膏組成物（藉由去除其揮發性有機物）。

據信該燒製方法可去除該有機媒劑、燒結該組成物中之導電金屬並且在該半導體基板與該經燒製之導電金屬間建立電接觸。燒製可在一由空氣、氮、一惰性氣體所構成之氣氛中或者或一含氧混合物如一氧與氮之混合氣體中進行。

在一實施例中，該燒製之溫度可在約 300°C 至約 1000°C，或約 300°C 至約 525°C，或約 300°C 至約 650°C，或約 650°C 至約 1000°C 間的範圍。該燒製可使用任何合適之熱源進行。在一實施例中，該燒製係藉由使帶有經印刷膏組成物圖案之基板以高輸送率通過一帶式爐(belt furnace)而達成，該輸送率例如每分鐘約 100 至約 500 公分，並且所得之停留時間介於約 0.05 至約 5 分鐘。可使用多重溫度區間以控制所欲之溫度曲線，並且區間之數目可在例如 3 至 11 個區間間變化。使用帶式爐進行之燒製操作的溫度傳統上係由該爐之最熱區間中的爐設定點而指定，但已知藉由在此一程序中通過基板所得之尖峰溫度在某種程度上會低於其最高設定點。亦可預想到熟習該項技術者習知的其他批次式與連續式快速燒製爐設計。

在一進一步實施例中，在燒製前將其他導電與裝置強化材料施用於該半導體裝置的相反類型區域。可施用而後共燒製此各種材料，或者可施用並且依序燒製各種材料。

在一實施例中，該相反類型區域可在該裝置的非照光(背)側，即其第二主要表面。該材料作用為電接觸、鈍化層與可焊接的黏合(tabbing)區域。在此實施例之一

態樣中，該背側導電材料可含有鋁。例示性背側含鋁組成物與施用方法係描述於例如 US 2006/0272700，其針對所有目的而以引用方式全文結合於本說明書中。合適的可焊接黏合材料包括含鋁與銀者。例示性的含鋁與銀黏合組成物係描述於例如 US 2006/0231803 中，其為所有目的以引用方式全文結合於本說明書中。

在一進一步實施例中，本膏組成物可使用於建構半導體裝置，其中 p 與 n 區係以側對側的方式形成於一基板中，而非各別鄰接於該基板的相對主要表面。在此配置的一種實施方式中，該電極形成材料可施用在該基板單側的不同部分中，例如在該裝置的非照光（背）側，從而使入射於照光（前）側的光量最大化。

絕緣層

在本發明的某些實施例中，該膏組成物係與一基板（諸如半導體基板）同時使用，並且在該基板的一或多個主要表面係存在有一絕緣層。該層可包含一或多種選自氧化鋁、氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ （氮化矽，其含有在後續燒製加工期間用於鈍化之氫）、氧化矽與氧化矽/氧化鈦之成分，並且可為任何這些材料之單一均質層或多重連續次層的形式。廣泛使用氮化矽與 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 。

該絕緣層會為該電池之某些實施例提供抗反射性質，其會降低該電池表面入射光之反射率，從而改善該電池對入射光的利用率並且增加其可產生的電流。因此，該絕緣層常表示為一抗反射塗層(ARC)。該層厚度較佳為依照該層材料之組成與折射率而選擇以使其抗

反射性質最大化。在一種方式中，係調整其沉積加工條件以改變該層之化學計量，從而將諸如折射率等之性質修改為所欲值。針對折射率為約 1.9 至 2.0 之氮化矽層，約 700 至 900 Å (70 至 90 nm) 之厚度係為合適。

5 可藉由微電子技術中習知之方法將該絕緣層沉積於該基板上，諸如任何形式之化學氣相沉積(CVD) (包括電漿加強 CVD (PECVD)與熱 CVD)、熱氧化或濺鍍。在另一實施例中，該基板係以一在熱處理下會分解或與該基板反應而形成該絕緣層之液體材料塗覆。在又一實施例中，該基板係於一含氧或含氮氣氛存在下熱處理以形成一絕緣層。或者，並未特地將絕緣層施用於該基板上，而是一自然形成物質(如矽晶圓上之氧化矽)可作用為一絕緣層。

10

 本方法選擇性地包括下列步驟，即在施用該膏組成物前先在該半導體基板上形成該絕緣層。

15

 在本方法之某些實施方式中，該膏組成物係施用在存在於該基板上之任何絕緣層上，無論其為特地施用或自然出現。該膏之可熔材料與任何存在之添加劑可配合作用，以在燒製時結合、溶解或以其他方式穿透任何絕緣層材料的部分或所有厚度。較佳的是，從而在該膏組成物與其下之半導體基板間建立良好之電接觸。理想上，該燒製會導致該導電金屬結構牢固連接於該基板，並且實質上在該導電元素所覆蓋之所有基板區域上形成一冶金鍵(metallurgical bond)。在一實施例中，該導電金屬係藉由一奈米尺度界面膜層(典型為在 5 nm 或更低之量級)而與矽分隔，光電子係透過此膜層而穿隧

20

25

(tunnel)。在另一實施例中，係藉由直接金屬對矽接觸 (direct metal-to-silicon contact) 與透過薄界面膜層穿隧之組合而在該導電金屬與矽間形成接觸。

該導電金屬結構與其下基板之連接的機械品質，可藉由一拉力試驗 (pull test) 而特徵化。在一種實施方式中，此拉力試驗可進行如下。首先，可將一背板（以陶瓷或其他合適不可變形材料製成）膠合至該基板背側，以提供勁度與機械強化。而後進行焊接操作以將一焊帶連接至該導電金屬結構的某一部分，諸如匯流排。可事先施用一合適助熔劑而後由一傳統焊鐵之尖端供應熱，以將該焊帶的一部分熔化並形成連接。而後該金屬化層與該基板之結合強度係由將該焊帶從該基板分離所需的正向力（正向於該基板之主要表面）而決定。可使用一機械測試機以便利進行此一試驗，諸如由 Instron Company (Norwood, MA) 所製造者。

燒製亦會同時促進下列兩者之形成，即該導電元素本身的良好導電性以及與該基板的低電阻連接，此係例如藉由燒結該導電金屬顆粒與蝕刻穿過該絕緣層。雖然某些實施例在電接觸僅限於分散在經印刷區域上的導電範圍時仍可作用，但較佳為在整個經印刷區域上該接觸皆實質上均勻。

結構

本發明之一實施例涉及一結構，其包含一基板與一導電電極，其可以上述方法形成。

半導體裝置製造

本說明書所述之結構可用於製造半導體裝置，包括光伏打裝置。本發明之一實施例涉及一半導體裝置，其含有一或多個本說明書所述之結構。另一實施例涉及一
5 光伏打裝置，其含有一或多個本說明書所述之結構。再進一步，此處所提供者為一光伏打電池，其含有一或多個本說明書所述之結構，以及一太陽能板，其含有一或多個此些結構。

在另一態樣中，本發明涉及一種裝置，諸如一電
10 氣、電子、半導體、光二極體或光伏打裝置。該裝置之各種實施例包含一帶有接面之半導體基板與一絕緣層，諸如一氮化矽層，其存在於該基板之第一主要表面。

一種實施本方法以製造一光伏打電池裝置的可能步驟順序係繪示於圖 1A-1F 中。

圖 1A 顯示一 p 型基板 10，其可為單晶、多晶或複
15 晶矽。基板 10 可例如藉由從一晶錠切割出一薄層而獲得，該晶錠係形成自一拉製或鑄製程序。表面損傷與汙染（例如因以線鋸切割）可藉由蝕刻掉約 10 至 20 μm 的基板表面而去除，其蝕刻係使用鹼水溶液如氫氧化鉀
20 水溶液或氫氧化鈉水溶液，或使用氫氟酸與硝酸之混合物。此外，可以氫氟酸與選擇性過氧化氫之混合物洗滌該基板，以去除黏附於該基板表面之重金屬（諸如鐵）。基板 10 可具有一第一主要表面 12，其係設有紋路以降低光反射。其紋路可藉由以鹼水溶液蝕刻一主要表面而
25 產生，鹼水溶液諸如氫氧化鉀水溶液或氫氧化鈉水溶液。基板 10 亦可由一矽帶形成。

在圖 1B 中，係形成一 n 型擴散層 20 以創造一 p 型材料在下方之 p-n 接面。該 n 型擴散層 20 可藉由任何合適之摻雜程序而形成，摻雜程序諸如磷(P)之熱擴散，磷係提供自磷醯氯(POCl_3)。在不作任何特定修改下，該 n 型擴散層 20 係形成於該矽 p 型基板之整個表面上。該擴散層之深度可藉由控制其擴散溫度與時間而變化，並且通常所形成之厚度範圍為約 0.3 至 0.5 μm 。該 n 型擴散層之片電阻率(sheet resistivity)可為每平方數十歐姆至高達每平方約 120 歐姆。

在以光阻或類似者保護該 n 型擴散層 20 之一個表面後，該 n 型擴散層 20 係藉由蝕刻而從大部分表面移除，以使其僅保持在該基板 10 之第一主要表面 12 上，如圖 1C 所示。而後使用一有機溶劑或類似者移除該光阻。

接下來，如圖 1D 所示，一絕緣層 30（亦作用為一抗反射塗層）係形成於該 n 型擴散層 20 上。該絕緣層通常為氮化矽，但亦可為另一材料之層，諸如 $\text{SiN}_x\text{:H}$ （即該絕緣層包含後續燒製加工期間用於鈍化之氫）、氧化鈦、氧化矽、混合之氧化矽/氧化鈦或氧化鋁。該絕緣層可為相同或不同材料之單層或多層形式。

接下來，電極係形成於該基板之兩個主要表面 12 與 14 上。如圖 1E 中所示，本發明之膏組成物 500 係網版印刷於該第一主要表面 12 之絕緣層 30 上而後乾燥。針對光伏打電池，典型為以一預定導線圖案施用膏組成物 500，該導線圖案係由一或多個匯流排延伸出來，該匯流排係佔據該表面之一預定部分。此外，鋁膏 60 與

背側銀膏 70 係網版印刷於背側（該基板之第二主要表面 14）並接著乾燥。此網版印刷作業可以任何順序進行。為了生產效率起見，所有這些膏皆典型為藉由在空氣或含氧氣氛中將其共燒製(co-firing)而加工，其共燒製溫度在約 700°C 至約 975°C 之範圍，共燒製期間為數秒鐘至數十分鐘。傳統上使用紅外線加熱帶式爐以達到高生產量。

如圖 1F 所示，該燒製會造成所繪示之膏組成物 500（在前側上）燒結並穿透該絕緣層 30，從而與該 n 型擴散層 20 達成電接觸，即已知為「燒穿(fire through)」之狀況。此燒穿狀態，也就是該膏與該絕緣層 30 反應之程度以及穿透該絕緣層之程度，係取決於該絕緣層 30 之品質與厚度、該膏之組成以及燒製條件。據信一高品質之燒穿狀態對於獲得光伏打電池之高轉換效率係關重要。燒製因而會將膏 500 轉化為電極 501，如圖 1F 所示。

該燒製會進一步造成鋁由背側鋁膏擴散至該矽基板，從而形成一 p+層 40，其含有高濃度之鋁摻雜物。此層通常被稱為背面電場(back surface field, BSF)層，並且有助於改善該太陽能電池之能量轉換效率。燒製會將經乾燥之鋁膏 60 轉化為一鋁背電極 61。該背側銀膏 70 係同時燒製，並轉變為一銀或銀/鋁背電極 71。在燒製期間，該背側鋁與該背側銀間之邊界呈現一合金狀態，從而達成電連接。該背電極之大部分區域皆由該鋁電極所佔據，部分是由於需要形成一 p+層 40。因為入射光不需穿透背側，故可實質上覆蓋整個表面。同時，

因為鋁電極無法焊接，故將一銀或銀/鋁背電極形成於背側之有限區域而作為一電極，以使互相連接之銅帶或類似者能夠以焊接方式連接。

雖然本發明不受任何特定之操作理論所限制，但據信在燒製時，該鉛碲基氧化物係與任何存在之添加成分配合作用，以促進該絕緣層之快速蝕刻，此絕緣層係傳統上用於一光伏打電池之前側者。此有效蝕刻造成在該組成物之金屬與其下之基板間得以形成一低電阻之前側電接觸。

會理解到本膏組成物與方法亦可用以形成一光伏打電池之電極（包括前側電極），在該光伏打電池中其p型與n型層係與圖1A-1F所示之結構相反，所以其基板為n型而一p型材料係形成於前側上。

在又一實施例中，本發明提供一種半導體裝置，其包含一具有一第一主要表面之半導體基板；一選擇性地存在於該基板之第一主要表面上的絕緣層；以及一沉積於該第一主要表面上之導電電極圖案，其具有一預選定之配置且係藉由燒製一如上所述之膏組成物而形成。

可將一如上所述製造之半導體裝置結合至一光伏打電池中。在另一實施例中，本發明因而提供一種光伏打電池陣列，其包括複數如本說明書中所述之半導體裝置，並且係如本說明書中所述者製造。

實例

某些本發明實施例之操作與效果可由一系列之下述實例（實例1-52）而更充分地為人所理解。這些實

例所依據之實施例僅為代表性，並且選擇這些實施例來說明本發明之態樣並不表示實例中未述及之材料、成分、反應物、條件、技術與/或配置不適用於本說明書中，或者將實例中未述及之標的排除於隨附申請專利範圍及其等效者之範疇外。

實例 1a-41a

膏之製備

依據本發明之揭露，製備如表 I 所提出之一系列鉛碲基氧化物材料。藉由組合所需量的氧化物 PbO 、 TeO_2 、 Li_2O 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 與各式添加元素之氧化物而配製成該組成物。例示性組成物包括一或兩種該添加元素（表示為「M1」與「M2」）的氧化物，但包括多種此類元素之氧化物的組成物亦為可能。選擇各氧化物之量，以提供陽離子百分比如表 I 所列示者之組合鉛碲基氧化物。

各組成物之不同氧化物成分係藉由將其熔化於一加蓋 Pt 坩堝中而密切混合，該坩堝係在空氣中在 1.5 小時期間內由室溫加熱至 900°C ，並且在各別溫度下持溫 1 小時。將各熔體分別倒至一圓柱形不鏽鋼塊（8 cm 高，直徑 10 cm）的平坦表面上。將該冷卻之黃色或琥珀色小球磨成 100 網目之粗粉末。

而後在一聚乙烯容器中以氧化鋯介質與一合適液體球磨該粗粉末，該液體如水、異丙醇或含 0.5 wt.% TRITON™ X-100 乙氧基化辛苯酚 (octylphenol

ethoxylate)表面活性劑(可得自 Dow Chemical Company, Midland, MI) 之水，直到其 d_{50} 在 0.5 至 2 μm 的範圍。

表 I

鉛碲基氧化物材料組成物

實例	鉛碲基氧化物成分 (陽離子%)						黏著性促進元素 (陽離子%)		
	Pb	Te	Li	Bi	B	Na	M1	M2	M1/M2
1a	34.99	55.99	6.02	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	Al/--
2a	34.88	52.80	5.23	0.00	5.00	0.00	1.01	1.08	Al/Ti
3a	34.99	51.89	6.13	0.00	0.00	0.00	6.00	0.99	Al/Ti
4a	35.48	53.23	6.37	0.00	0.00	0.00	4.92	0.00	Co/--
5a	35.00	47.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Cr/--
6a	35.00	50.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Cr/--
7a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Cr/--
8a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Cr/--
9a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
10a	32.00	48.00	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	2.50	Cr/Fe
11a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
12a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
13a	32.00	48.00	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	2.50	Cr/Ni
14a	33.60	50.40	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	0.00	Cu/--
15a	33.20	49.80	5.00	5.00	5.00	0.00	2.00	0.00	Cu/--
16a	34.95	49.91	5.04	0.00	5.01	0.00	5.10	0.00	Cu/--
17a	34.98	49.96	5.01	5.00	2.52	0.00	2.53	0.00	Fe/--
18a	34.98	49.96	5.01	5.00	2.52	0.00	2.53	0.00	Fe/--
19a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
20a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Fe/--
21a	34.95	50.05	5.03	0.00	4.96	0.00	5.00	0.00	Fe/--
22a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
23a	34.86	54.78	5.39	0.00	0.00	0.00	4.97	0.00	Fe/--
24a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
25a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Mn/--
26a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Ni/--
27a	35.00	47.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Ni/--
28a	35.00	50.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Ni/--
29a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Ni/--
30a	35.95	53.94	5.11	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Sc/--

31a	33.60	50.40	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	0.00	Ti/--
32a	33.00	49.50	5.00	5.00	5.00	0.00	2.50	0.00	Ti/--
33a	35.94	53.92	5.15	0.00	0.00	0.00	4.99	0.00	Ti/--
34a	31.00	46.50	10.00	5.00	5.00	0.00	2.50	0.00	Ti/--
35a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Ti/--
36a	34.00	51.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Ti/--
37a	35.94	53.92	5.15	0.00	0.00	0.00	4.99	0.00	Ti/--
38a	34.20	51.30	5.00	5.00	2.50	0.00	1.00	1.00	Ti/Cu
39a	33.20	49.80	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	1.00	Ti/Cu
40a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	V/--
41a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Zn/--

依據本發明之一種態樣，實例 1a 至 41a 之鉛碲基
 氧化物材料係配製為適用於網版印刷之膏組成物。該膏
 （在以額外溶劑調整其黏度前）係由約 9.7 wt.% 媒劑與
 2 至 5 wt.% 鉛碲基氧化物材料所組成，其餘者為銀粉末。

該有機媒劑係製備為一母料，其使用一行星式離心
 Thinky 混合器（可得自 Thinky USA, Inc., Laguna Hills,
 CA）以混合下表 II 中所列示之成分，並且百分比係以
 重量計。

表 II

有機媒劑組成物

成分	wt. %
11% 乙基纖維素（50-52% 乙氧基），其溶於 TEXANOL™ 溶劑	13.98%
8% 乙基纖維素（48-50% 乙氧基），其溶於 TEXANOL™ 溶劑	5.38%
牛脂丙二胺二油酸酯	10.75%
氫化松香之季戊四醇酯	26.88%
氫化蓖麻油衍生物	5.38%
二元酯	37.63%

針對各膏，在三輥磨後加入合適之小量
TEXANOL™，以將該組成物之最終黏度調整為能夠網
版印刷於一基板上之程度。典型上，發現約 300 Pa-s 的
黏度可產生良好之網版印刷結果，但是例如在±50 Pa-s
5 或更多的某些變化仍可接受，取決於確切的印刷參數。

將銀粉末（製造商表示其主要為球形且其粒徑分布
為約 2.3 μm 的 d₅₀，此係使用 Horiba LA-910 分析儀於
異丙醇分散液中所測得）與經研磨之可熔材料粉末在一
玻璃罐中組合並滾動混合 15 分鐘。而後將無機混合物
10 分成三份加入至 Thinky 罐中，罐中含有有機成分，並
且在每次加入後在 2000 RPM 下進行 Thinky 混合 1 分
鐘。在最終加入後，將膏冷卻並藉由加入溶劑將其黏度
調整為在約 300 與 400 Pa-s 間，並且在 2000 RPM 下進
行 Thinky 混合 1 分鐘。重複此步驟直到達成正確黏度。
15 而後在具有 25 μm 間隙之三輥磨(Charles Ross and Son,
Hauppauge, New York)上研磨此膏，並且在零壓力下通
過 3 次且在 100 psi (689 kPa)下通過 3 次。

在輥磨後使各膏組成物靜置至少 16 小時，而後調
整其黏度使其適用於網版印刷。黏度計為 Brookfield 黏
20 度計(Brookfield Inc., Middleboro, MA)並且具有一#14
軸與一#6 杯。在 3 分鐘後在 10 RPM 下測得黏度值。

對照實例 CE1a-CE5a

膏之製備

25 亦使用與製備實例 1a 至 41a 之鉛碲基氧化物材料
及膏組成物相同之程序，來製備不包括任何本說明書所

述之添加金屬元素的鉛碲基氧化物。組成物 CE1a 至 CE5a 係提出於表 III 中，其亦以不同氧化物成分之陽離子百分比來指定。

5

表 III

鉛碲基氧化物材料組成物

對照 實例	鉛碲基氧化物成分（陽離子%）				
	Pb	Te	Li	Bi	B
CE1a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41
CE2a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41
CE3a	37.87	56.75	0.00	0.00	5.38
CE4a	38.01	57.02	4.97	0.00	0.00
CE5a	34.92	54.88	5.17	0.00	5.03

實例 1b 至 41b

對照實例 CE1b 至 CE5b

10

光伏打電池之製造與測試

電池製造

15

依據本發明之一種態樣製造光伏打電池，實例 1b 至 41b 之電池係分別使用實例 1a 至 41a 之膏組成物以形成前側電極。分別使用對照實例 1a 至 5a 之膏組成物來製造對照實例 1b 至 5b 之電池，此亦使用相同方式製造。各實例中之可熔材料量（以 wt.%計，此係基於總膏組成物）係列於下表 IV 中。為方便起見，添加元素 M1 與 M2 之含量係重複自表 I。

20

為方便起見，使用 28 mm × 28 mm「縮切(cut down)」測定晶圓來進行製造與電性測試，該晶圓係使用鑽石晶圓切割鋸由 156 mm × 156 mm 起始晶圓切出。使用

AMI-Presco (AMI, North Branch, NJ) MSP-485 網版印刷機網版印刷測試晶圓 (Deutsche Cell, 200 μm 厚, 每平方 65 歐姆), 先使用傳統含 Al 膏 SOLAMET® PV381 (可得自 DuPont, Wilmington, DE) 形成一全接地平面背側導體, 而後使用本說明書中之各例示性膏組成物在前表面上形成一匯流排與十一條導線 (0.254 cm 節距)。在印刷與乾燥後, 電池係在 BTU 快速熱處理多區間帶式爐 (BTU International, North Billerica, MA) 中燒製。實例中所記述之燒製溫度為最熱爐區間之爐設定點溫度。發現此溫度係較電池通過該爐期間實際所得之晶圓溫度高出約 150°C。使用各膏印刷二十五個電池; 各個設定點溫度下燒製 5 個電池並且進行範圍在 900 至 940°C 的 5 溫度階梯控溫。在燒製後, 中位數導線寬度為 120 μm 並且中位數線高為 15 μm 。該匯流排為 1.25 mm 寬。中位數線電阻率為 3.0 $\mu\Omega\text{-cm}$ 。已知「縮切」28 mm $\times$ 28 mm 電池之性能會受邊緣效應影響, 其整體太陽能電池效率比全尺寸晶圓所得者降低達約 5%。

電測試

如上所述製造之光伏打電池 (使用實例 1a 至 41a 與對照實例 1a 至 5a 之膏組成物) 的電性質係在 $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 下使用 ST-1000 IV 測試儀 (Telecom STV Co., Moscow, Russia) 測量。IV 測試儀中之 Xe 弧光燈係以已知強度模擬日光並照射該電池之前表面。該測試儀在接近 400 負載電阻設定值下, 利用一四接點法來測量電流 (I) 及電壓 (V) 以測定該電池之 I-V 曲線。各電池之效率、填充因

子(FF)與 R_a 係由其 I-V 曲線得到。 R_a 係依傳統方式定義為 I-V 曲線在開路電壓附近之局部斜率的負倒數值。如具有通常知識者所認知者， R_a 為可便利測得者並且其為 R_s (該電池的真正串聯電阻) 的接近概略值。針對各組成物，一最佳燒製溫度係定義為導致最高中位數效率之溫度，此係基於各組成物與溫度之 5 電池測試組。在各別最佳燒製溫度下燒製之電池組的電性質結果係記述於下表 IV。當然，此測試方式為例示性，並且該項技術中具有通常知識者會認知到其他用於測試效率之儀器與程序。

黏著性測試

以實例 1a 至 41a 與對照實例 1a 至 5a 之膏組成物製成導電結構並測試其黏著性。針對各組成物，準備兩個與前述者相同類型之新晶圓 (Deutsche Cell 28 mm × 28 mm 「縮切」晶圓)。使用 AMI-Presco (AMI, North Branch, NJ) MSP-485 網版印刷機網版印刷測試晶圓，先使用傳統含 Al 膏 SOLAMET® PV381 (可得自 DuPont, Wilmington, DE) 形成一全接地平面背側導體，而後在前側上形成三條平行線 (2 mm 寬且 19 mm 長)，其為大致複製傳統電池之匯流排結構。這些黏著性測試電池係在各組成物之最佳溫度下燒製，此溫度係以上述電性質測試決定。

而後將一陶瓷背板膠合至各經燒製測試晶圓之背側，以提供機械強化與增加勁度。使用助熔劑筆將傳統焊接助熔劑 (種類 959T, 可得自 Kester, Inc., Itaska, IL)

施用至晶圓上之前側跡線並使其風乾。而後將一標稱為
2 mm 寬× 0.17 mm 厚且兩側具有 10 至 17.5 μm 之
62/36/2 Sn/Pb/Ag 焊料層的黏合銅帶（種類 7746-9932，
可得自 Ulbrich, Westminster, SC）連接至該 Si 晶圓之各
5 前側跡線，此係藉由將一加熱至 320°C 之焊鐵尖端沿該
銅帶之頂側劃過，其速度固定為 3-6 mm/s 間且固定施
加~100 克的負載於該焊鐵尖端。

在晶圓與銅帶冷卻後，使用配備一經校正荷重元之
Instron 型號 1123 荷重基座(load frame)測量其黏著力。
10 將該晶圓夾固至一基板並且該基板具有一切口，該黏合
銅帶的一自由端係由該切口突出。而後將該自由端沿垂
直於該電池平面的方向拉拔，其位移速率固定為 12.5
mm/min。針對每次拉拔，記錄在整個位移期間內的即
時負荷值。為排除可能的終端效應，此分析係包括在一
15 計量範圍（為方便起見選擇為 3 至 16 mm）內的所有數
據而進行。藉由這些數據，決定該次拉拔的中位數黏著
力。各組成物因而產生 6 個中位數值（每個電池 3 條跡
線× 2 個電池）。而後由此 6 個個別中位數值決定整體之
中位數黏著力，以提供表 IV 中所記述之值。亦列示者
20 為所測試跡線之平均厚度，其使用 DEKTAK 3030 表面
輪廓量測系統（可得自 Veeco, Plainview, NY）測定。

發現該黏合銅帶穩固黏著至該晶圓之導電跡線頂
面上，所以故障反映的是該跡線從其下之基板剝離，從
而證實此數據指示其黏著力。

25 實例 1b 至 41b 與 CE1b 至 5b 樣品之黏著力數據（如
上述者測定）係於表 IV 中提出。雖然對照樣品產生的

值在約 0.75 至 1.5 N 的範圍，然而鉛碲基氧化物進一步結合一或多種額外金屬元素之氧化物的樣品展現更佳之值，例如多達 3 或 4 倍之值或更高，顯示加入氧化物之效力。雖然至少 2 N 的值為所欲者並且據信此對於商用光伏打電池即足夠，但使用某些本發明膏組成物之實施例已見到大於 2.5、3 或 4 N 的值。

表 IV

光伏打電池之電與機械性質

實例	可熔材料	黏著性促進元素 (陽離子%)			電性質			機械性質	
	(wt.%)	M1	M2	M1/M2	Eff (%)	FF (%)	Ra (Ω)	黏著性 (N)	匯流排厚度 (μ M)
CE1b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.96	78.60	0.1637	1.14	14.6
CE2b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.96	78.60	0.1637	1.28	20.0
CE3b	2.0	0.00	0.00	--/--	15.42	78.80	0.1712	0.73	14.7
CE4b	2.0	0.00	0.00	--/--	15.42	78.80	0.1712	1.40	14.8
CE5b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.8	78.3	0.163	0.91	16.2
1b	3.0	3.00	0.00	Al/--	15.29	78.30	0.1825	3.00	15.0
2b	2.0	1.01	1.08	Al/Ti	14.98	76.45	0.2060	3.22	15.9
3b	2.5	6.00	0.99	Al/Ti	14.63	76.30	0.2193	3.03	14.5
4b	2.5	4.92	0.00	Co/--	15.90	78.20	0.1765	2.01	12.7
5b	2.0	5.00	0.00	Cr/--	16.10	79.50	0.1592	2.60	14.0
6b	2.0	2.50	0.00	Cr/--	16.10	79.50	0.1609	2.60	14.0
7b	2.0	2.50	0.00	Cr/--	16.21	78.20	0.1650	3.72	16.5
8b	4.0	5.00	0.00	Cr/--	15.90	79.10	0.1623	3.20	18.0
9b	2.0	2.57	2.49	Cr/Fe	15.74	78.00	0.1790	2.14	15.3
10b	2.0	2.50	2.50	Cr/Fe	16.00	78.20	0.1653	3.10	13.8
11b	2.5	2.57	2.49	Cr/Fe	15.83	78.00	0.1751	2.49	14.2
12b	3.0	2.57	2.49	Cr/Fe	15.76	78.60	0.1750	3.00	13.9
13b	2.0	2.50	2.50	Cr/Ni	15.92	78.50	0.1614	1.70	14.2
14b	2.0	1.00	0.00	Cu/--	15.56	79.75	0.1587	0.75	13.0
15b	2.0	2.00	0.00	Cu/--	15.82	79.15	0.1649	1.30	13.4

16b	2.5	5.10	0.00	Cu/--	15.14	78.60	0.1688	7.18	16.3
17b	2.0	2.53	0.00	Fe/--	15.50	79.30	0.1630	0.75	14.2
18b	2.0	2.53	0.00	Fe/--	--	--	--	1.54	13.7
19b	2.0	2.58	0.00	Fe/--	15.68	77.80	0.1747	2.45	14.6
20b	2.0	2.50	0.00	Fe/--	15.94	78.20	0.1663	2.55	16.7
21b	2.0	5.00	0.00	Fe/--	15.76	79.10	0.1709	3.64	14.2
22b	2.5	2.58	0.00	Fe/--	15.66	78.40	0.1735	2.90	14.3
23b	2.5	4.97	0.00	Fe/--	15.60	79.70	0.1654	4.38	13.4
24b	3.0	2.58	0.00	Fe/--	15.60	78.10	0.1710	3.30	14.9
25b	2.0	5.00	0.00	Mn/--	15.70	77.50	0.1884	2.80	20.0
26b	2.0	2.50	0.00	Ni/--	16.03	78.30	0.1651	2.85	13.9
27b	3.0	5.00	0.00	Ni/--	15.50	79.20	0.1597	2.00	13.0
28b	3.0	2.50	0.00	Ni/--	15.80	79.10	0.1618	2.30	14.0
29b	4.0	5.00	0.00	Ni/--	15.30	79.10	0.1678	2.70	17.0
30b	2.5	5.00	0.00	Sc/--	15.80	78.30	0.1735	1.49	15.6
31b	2.0	1.00	0.00	Ti/--	15.68	79.55	0.1638	1.07	14.2
32b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.45	79.65	0.1616	1.29	15.0
33b	2.0	4.99	0.00	Ti/--	15.69	78.30	0.1669	1.64	13.2
34b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.50	79.66	0.1634	2.12	13.6
35b	2.0	5.00	0.00	Ti/--	15.46	78.90	0.1729	2.73	14.8
36b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.82	79.05	0.1667	2.74	15.5
37b	3.0	4.99	0.00	Ti/--	15.64	77.60	0.1730	1.71	13.4
38b	2.0	1.00	1.00	Ti/Cu	15.49	79.25	0.1617	1.49	12.5
39b	2.0	1.00	1.00	Ti/Cu	15.70	79.80	0.1615	1.51	12.0
40b	2.0	5.00	0.00	V/--	15.07	78.90	0.1707	1.60	14.2
41b	2.0	5.00	0.00	Zn/--	15.80	79.30	0.1643	2.20	17.0

表 IV 數據顯示，以包括至少一種添加金屬元素(如本說明書所述者)之氧化物之膏組成物製成的導電跡線在黏著力方面會展現出有利的增加，其超過在使用缺乏這些元素的膏組成物時的黏著力，諸如對照實例 1a 至 5a。再者，若膏組成物具有包括黏著性促進元素之氧化物之鉛碲基氧化物，則以此膏組成物製成的 PV 電池的電特性在大多數情況下會等同或優於不具此類元素

者。雖然某些樣品顯示較差之性質，但此性質劣化即使在最差的例子中亦相當微小且可容忍，可由來自改善黏著性之利益獲得補償。

5

實例 42a-52a

膏之製備

依據本發明之揭露，製備一系列鉛碲基氧化物材料並將其配製為膏組成物，其亦包括於一分離添加劑中之一添加元素。

10

針對實例 42a 至 45a，藉由組合所需量之氧化物 PbO 、 TeO_2 、 Li_2O 、 Bi_2O_3 與 B_2O_3 並將其熔融在一起而配製一母鉛碲基氧化物；由該熔體製備一粗粉末；並且球磨。而後藉由混合與輥磨而製備一初始膏組成物。所用之熔融與粉碎方式及膏配製技術係與以上提出用於實例 1a 至 41a 中者相同。之後，藉由摻合一 FeOOH 黏著性促進添加劑與該初始膏組成物而獲得最終膏組成物，此係使用額外之 Thinky 混合並接著進行輥磨操作。

15

20

針對實例 46a 至 52a，其鉛碲基氧化物組成物係由兩種分開之鉛碲氧化物基材料提供，其係以與實例 1a 至 41a 相同之熔融與粉碎方式製備。而後組合這兩種氧化物材料與一添加劑（ Cr_2O_3 、 ZnO 、 Al_2O_3 或 CaCO_3 其中一者）並將其配製為最終膏組成物，其亦如同針對實例 1a 至 41a 所提出者。表 V 說明實例 42a 至 52a 之膏組成物所含鉛碲基氧化物與分離添加劑的整體組成。

25

表 V

鉛碲基氧化物材料組成物

實例	鉛碲基氧化物成分 (陽離子%)						分離添加劑	
	Pb	Te	Li	Bi	B	Ti	(wt.%)	
42a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.05	FeOOH
43a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.10	FeOOH
44a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.20	FeOOH
45a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.40	FeOOH
46a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.10	Cr ₂ O ₃
47a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.03	Cr ₂ O ₃
48a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.07	Cr ₂ O ₃
49a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.05	ZnO
50a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.88	Al ₂ O ₃
51a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	1.77	Al ₂ O ₃
52a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.60	CaCO ₃

這些膏 (在將其黏度以額外溶劑進行最終調整前) 包含約 9.7 wt.% 的相同有機媒劑 (如表 II 中所提出者)、1.93 wt.% 的鉛碲基氧化物材料與所列表量之分離添加劑。其餘者為用於實例 1a 至 41a 之相同種類銀粉末。

實例 42b 至 52b

光伏打電池之製造與測試

電池製造

以用於製備與測試實例 1a 至 41a 之光伏打電池的相同技術與方式來製備與測試實例 42b 至 52b 之電池 (分別使用實例 42a 至 52a 的膏組成物)。

電與黏著性測試

實例 42b 至 52b 之光伏打電池的電與機械性質係以用於實例 1b 至 41b 之相同方式進行測試。結果係說明

於下表 VI 中。為便於比較，亦包括對照實例 1b 至 5b 之數據。

表 VI

光伏打電池之電與機械性質

實例	可熔材料 (wt.%)	黏著性促進元素		電性質			機械性質	
			Wt. %	Eff (%)	FF (%)	Ra (Ω)	黏著性 (N)	匯流排厚度 (μ M)
CE1b	1.9	--	--	15.96	78.60	0.1637	1.14	14.6
CE2b	1.9	--	--	15.96	78.60	0.1637	1.28	20.0
CE3b	2.0	--	--	15.42	78.80	0.1712	0.73	14.7
CE4b	2.0	--	--	15.42	78.80	0.1712	1.40	14.8
CE5b	1.93	--	--	15.8	78.3	0.163	0.91	16.2
42b	1.93	FeOOH	0.05	15.61	77.5	0.1812	2.94	14.7
43b	1.93	FeOOH	0.10	15.64	77.6	0.1795	2.84	14.2
44b	1.93	FeOOH	0.20	15.74	77.9	0.1745	2.88	14.3
45b	1.93	FeOOH	0.40	15.72	77.5	0.1757	3.11	14.0
46b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.10	15.52	77.5	0.1753	2.69	13.5
47b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.03	15.44	78.5	0.1667	2.52	14.9
48b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.07	15.45	78.1	0.1687	2.51	14.0
49b	1.93	ZnO	0.05	15.72	77.7	0.1721	3.38	14.0
50b	1.93	Al ₂ O ₃	0.88	15.74	77.6	0.1671	1.99	11.2
51b	1.93	Al ₂ O ₃	1.77	15.03	76.2	0.1786	2.24	13.3
52b	1.93	CaCO ₃	0.60	14.95	74.1	0.2223	3.30	12.2

5 藉由比較實例 42b 至 52b 與對照實例 1b 至 5b 之數據，可發現將某些分離添加劑包括在本發明膏組成物中會導致黏著性增加，並且頂多只會在某些例子中造成本光伏打電池效率的些微降低，此係與缺乏這些黏著性促進劑的對照實例比較而得知。

10 在已如上所述相當詳細說明本發明後，將會瞭解到此詳細說明不必需被嚴格遵守，對於熟習該項技術者而

言可思及其進一步之變化與修改，只要所有變化與修改仍落於如隨附申請專利範圍所界定之本發明範疇中。

若本說明書中敘述或建立一數值範圍，則該範圍包括其端點以及所有範圍內之個別整數及小數，也包括各
5 其中藉由所有端點及內部整數和小數形成之各種可能組合的所有較窄範圍，以形成所述範圍內較大值群組的次群組，使各個較窄範圍猶如被明確陳述。當本說明書中所述及之數值範圍大於所述及之值時，該範圍仍為有限且侷限於本說明書所揭示之發明內容中可實施值之
10 高端。當本說明書中所述及之數值範圍小於所述及之值時，該範圍仍為有限地侷限於其較低端且為非零之值。

在此說明書中，除非另有明確說明或以上下文之用法來作出相反指示，若本說明書標的之一實施例係說明或描述為包含、包括、含有、具有某些特性或要素、由
15 某些特性或要素所構成或建構，則這些明確說明或描述者以外的一或多個特性或要素可存在於該實施例中。然而，本說明書標的之一替代實施例可說明或描述為主要由某些特性或要素所組成，在此實施例中不存在會實質上改變操作原理或該實施例之區別性特徵的特性或要素。本說明書標的之一進一步替代實施例可說明或描述
20 為由某些特性或要素所組成，在此實施例或其非實質性變化型中僅存在所具體說明或描述的特性或要素。此外，用語「包含」意欲包括以用語「主要由所組成」與「由所組成」所涵蓋的實例。同樣地，用語「主要由所組成」意欲包括以用語「由所組成」所涵蓋的實例。
25

當一數量、濃度或其他數值或參數係以一範圍、較佳範圍或一上較佳值與下較佳值之清單給出時，係將其理解為具體揭露由任何成對之任何上範圍界限或較佳值與任何下範圍界限或較佳值所形成之所有範圍，無論是否分別揭露那些範圍。若本說明書中敘述一數值範圍，則除非另有說明，該範圍意欲包括其端點以及該範圍內的所有整數和小數。當界定一個範圍時，不意欲將本發明範疇限定於所敘述之具體數值。

在此說明書中，除非另有明確說明或以上下文之用法來作出相反指示，

(a) 本說明書中所述之數量、尺寸、範圍、配方、參數與其他數量及特徵，特別是在以用語「約」修飾時，可為但不必需為確切並且可為概略等於與/或大於或小於（如所欲者）所述者，以反映公差、轉換因子、捨入、量測誤差與類似者，並且這些值之所述值包括外於這些值且功能性與/或操作性等效於該所述值者；並且

(b) 所有份數、百分比或比例之數量係給出為以重量計之份數、百分比或比例；所述以重量計之份數、百分比或比例之加總可為或非為 100。

【圖式簡單說明】

在參照下列本發明較佳實施例之詳細說明與隨附圖式後，將會更加充分理解本發明並且其進一步優點將會更加顯明，在這幾個視圖中相似的標號代表類似的元件並且其中：

圖 1A-1F 繪示一方法之連續步驟，而一半導體裝置可藉由該方法而製成。該裝置可接著結合為一光伏打電池。用於圖 1A-1F 中之標號包括下列：

- 10：p 型基板
- 5 12：基板 10 之第一主要表面（前側）
- 14：基板 10 之第二主要表面（背側）
- 20：n 型擴散層
- 30：絕緣層
- 40：p⁺層
- 10 60：形成於背側上之鋁膏
- 61：鋁背電極（藉由燒製背側鋁膏而得）
- 70：形成於背側上之銀膏或銀/鋁膏
- 71：銀或銀/鋁背電極（藉由燒製背側膏而得）
- 500：根據本發明形成於前側上之銀膏
- 15 501：根據本發明之銀前電極（藉由燒製前側銀膏而形成）

【主要元件符號說明】

	10...p 型基板
	12... 第一主要表面
5	14... 第二主要表面
	20...n 型擴散層
	30...絕緣層
	40...p+層
	500... 膏組成物
10	501... 電極
	60...鋁膏
	61...鋁背電極
	70...銀膏
	71...銀或銀/鋁背電極

15

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110036

※申請日：101.3.23

※IPC 分類：

COPD 5/24
H01B 1/22
H01C 21/33
3/52x
2006.011
2006.011
2006.011
2006.011
2006.011

5 一、發明名稱：(中文/英文)

導電膏組成物與以其製成之半導體裝置

CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION AND
SEMICONDUCTOR DEVICES MADE THEREWITH

10 二、中文發明摘要：

一種導電膏組成物含有一導電金屬來源、一鉛碲基
氧化物、一黏著性促進元素之分離氧化物與一有機媒
劑。一種物品如一高效率光伏打電池係藉由下列方法形
成，即將該膏組成物沉積於一半導體基板上（例如藉由
15 網版印刷）並且燒製該膏以去除該有機媒劑並燒結該金
屬與鉛碲基氧化物。

20 三、英文發明摘要：

A conductive paste composition contains a source of
20 an electrically conductive metal, a lead-tellurium-based
oxide, a discrete oxide of an adhesion promoting element,
and an organic vehicle. An article such as a
high-efficiency photovoltaic cell is formed by a process
of deposition of the paste composition on a semiconductor
25 substrate (e.g., by screen printing) and firing the paste to

201245361

remove the organic vehicle and sinter the metal and lead-tellurium-based oxide.

七、申請專利範圍：

1. 一種膏組成物，其包含為摻合物之下列物質：

一導電金屬來源；

一鉛碲基氧化物；以及

- 5 一分離添加劑，其為：(i)一金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組，(ii)一在加熱時能夠形成此一氧化物之化合物，或者(iii)一上述(i)與(ii)之混合物；以及
- 10 一有機媒劑。

2. 如請求項 1 所述之膏組成物，其包含 0.01 至 5 wt.%的該分離添加劑，此係基於總膏組成物。

- 15 3. 如請求項 2 所述之膏組成物，其包含 0.01 至 2.5 wt.%的該分離添加劑，此係基於總膏組成物。

4. 如請求項 3 所述之膏組成物，其包含 0.01 至 1 wt.%的該分離添加劑，此係基於總膏組成物。

20

5. 如請求項 4 所述之膏組成物，其中該金屬元素係選自由 Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni 或其混合物所組成之群組。

- 25 6. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中該分離添加劑為一有機或無機化合物，其在加熱時能夠分解以形成一黏著性促進元素之氧化物。

7. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中該分離添加劑為該金屬元素之氧化物。

5 8. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中鉛碲基氧化物中之鉛陽離子百分比對碲陽離子百分比的比例係在 5:95 至 95:5 的範圍。

9. 如請求項 8 所述之膏組成物，其中該比例係在 35:65 至
10 65:35 的範圍。

10. 如請求項 1 所述之膏組成物，其包含 0.5 至 10 重量%的該鉛碲基氧化物。

15 11. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中該鉛碲基氧化物包含 70 至 95 陽離子百分比的鉛與碲。

12. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中該鉛碲基氧化物進一步包含至少一種選自由下列所組成之群組的氧化物：
20 Li、B、Si、Na、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Zr、Nb、
Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Bi、P、Y、
La 與其他鑰系元素、及其混合物。

13. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中至多 10 陰離子百分比
25 的氧陰離子係由鹵素陰離子置換。

14. 請求項 13 所述之膏組成物，其中部分氧陰離子係由氟陰離子置換。

15. 請求項 1 所述之膏組成物，其中該導電金屬之來源為一導電金屬粉末。

16. 如請求項 1 所述之膏組成物，其中該導電金屬包含 Ag。

17. 如請求項 16 所述之膏組成物，其中該 Ag 包含 75 至 99.5 wt.% 的該組成物中之固體。

18. 一種用於在一基板上形成一導電結構之方法，該方法包含：

(a) 提供一基板，其具有一第一主要表面；

(b) 將一膏組成物施用於該第一主要表面之一預選定部分上，其中該膏組成物包含為摻合物之下列物質：

i) 一導電金屬來源，

ii) 一鉛碲基氧化物，

iii) 一分離添加劑，其為：(A) 一金屬元素之氧化物，該金屬元素係選自由 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 與 Al 及其混合物所組成之群組，(B) 一在加熱時能夠形成此一氧化物之化合物，或者 (C) 一上述 (A) 與 (B) 之混合物；以及

iv) 一有機媒劑；以及

(c) 燒製該基板與其上之膏組成物，從而使該導電結構形成於該基板上。

19. 如請求項 18 所述之方法，其中該請求項 1 所述之膏組成物包含 0.01 至 5 wt.% 的該分離添加劑，此係基於總膏組成物。

5

20. 如請求項 18 所述之方法，其中該導電金屬之來源為銀粉末。

10

21. 如請求項 18 所述之方法，其中該基板包含一至少存在於該第一主要表面上之絕緣層並且該膏組成物係施用於該第一主要表面之絕緣層上，並且其中該絕緣層為至少一由氧化鋁、氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽或氧化矽/氧化鈦所構成之層。

15

22. 如請求項 21 所述之方法，其中該絕緣層係由氮化矽或 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 所構成。

20

23. 如請求項 21 所述之方法，其中在該燒製期間係穿透該絕緣層並且燒結該導電金屬，從而在該導電金屬與該基板間形成一電接觸。

24. 一種物品，其包含一基板與一其上之導電結構，該物品係藉由請求項 18 所述之方法形成。

25

25. 如請求項 24 所述之物品，其中該基板為一矽晶圓。

201245361

26. 如請求項 24 所述之物品，其中該物品包含一半導體裝置。

27. 如請求項 26 所述之物品，其中該物品包含一光伏打電池。

八、圖式：

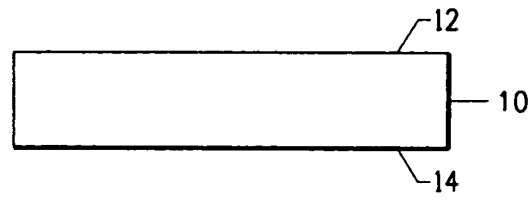


圖 1A

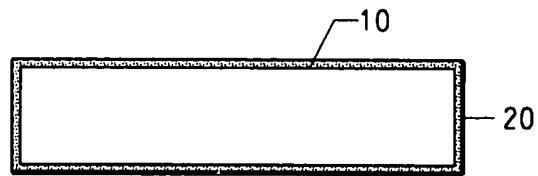


圖 1B



圖 1C

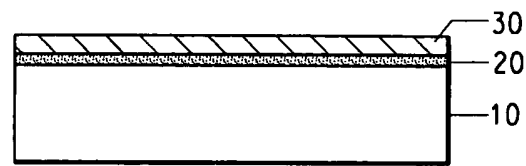


圖 1D

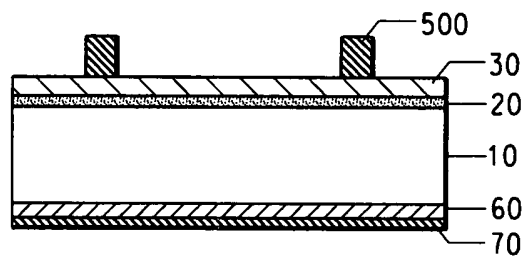


圖 1E

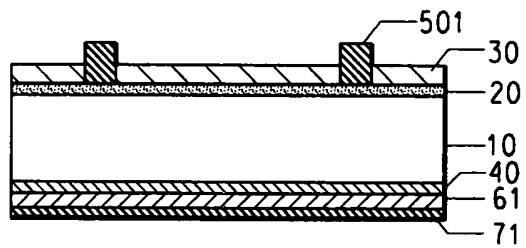


圖 1F

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

5

10

15 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