



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101641796 B

(45) 授权公告日 2011. 03. 16

(21) 申请号 200880009314. 0

(22) 申请日 2008. 04. 09

(30) 优先权数据

11/786, 717 2007. 04. 12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/004657 2008. 04. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02008/127624 EN 2008. 10. 23

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 今野卓哉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0231801 A1, 2006. 10. 19, 全文.

CN 1881482 A, 2006. 12. 20, 全文.

审查员 刘国梁

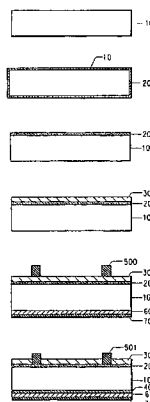
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

厚膜导电组合物、由其形成的制品和半导体器件制造方法

(57) 摘要

本发明涉及厚膜导电组合物,所述厚膜导电组合物包含:a) 导电的银粉;b) 氧化锌粉;c) 无铅玻璃料,其中按总玻璃料计: $\text{Bi}_2\text{O}_3 > 5\text{mol}\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 < 15\text{mol}\%$, $\text{BaO} < 5\text{mol}\%$, $\text{SrO} < 5\text{mol}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 5\text{mol}\%$;以及 d) 有机介质,其中(氧化锌的含量/银粉的含量) $\times 100$ 大于 2.5。



厚膜导电组合物、由其形成的制品和半导体器件制造方法

发明领域

[0001] 本发明主要涉及硅半导体器件。具体地讲,本发明涉及用于太阳能电池器件的正面的导电性银糊剂。

[0002] 发明技术背景

[0003] 本发明可应用于范围广泛的半导体器件,尽管本发明对诸如光电二极管和太阳能电池等光接收元件尤其有效。下面以太阳能电池作为现有技术的具体实例对本发明背景进行描述。

[0004] 常规的具有 p 型基底的太阳能电池结构具有通常位于电池正面或光照面上的负极和位于背面上的正极。众所周知,在半导体的 p-n 结上入射的合适波长的辐射充当在该半导体中产生空穴-电子对的外部能源。由于 p-n 结处存在电势差,因此空穴和电子以相反的方向跨过该结移动,从而产生能够向外部电路输送电力的电流。大部分太阳能电池为金属化的硅片形式,即,具有导电的金属触点。

[0005] 目前,地面太阳能发电电池大多为硅太阳能电池。在大规模的生产中,工艺流程一般要求实现最大程度的简化和尽量降低制造成本。具体地讲,使用例如丝网印刷等方法以形成金属糊剂来制造电极。下面结合图 1 来描述该制造方法的实例。

[0006] 图 1A 示出 p 型硅基底 10。

[0007] 在图 1B 中,反向导电型的 n 型扩散层 20 通过磷 (P) 等的热扩散形成。通常使用三氯化磷 (POCl_3) 作为磷扩散源。在没有任何具体变型的情况下,扩散层 20 在硅基底 10 的整个表面之上形成。该扩散层通常具有约数十欧姆/平方 ($\Omega/\square$) 的薄膜电阻率,以及约 0.3 至 0.5 μm 的厚度。

[0008] 在使用抗蚀膜等保护住该扩散层的一个表面之后,如图 1C 所示,通过蚀刻将扩散层 20 从大部分表面上移除,使得扩散层只保留在一个主表面上。然后使用有机溶剂等移除抗蚀膜。

[0009] 接下来,使用例如等离子体化学气相沉积 (CVD) 等方法,以图 1D 所示的方式在 n 型扩散层 20 上形成作为减反射涂层的氮化硅膜 30,该氮化硅膜的厚度通常为约 700 至 900 Å。

[0010] 如图 1E 所示,将用于前电极的银糊剂 500 丝网印刷在氮化硅膜 30 之上,然后使其干燥。此外,随后将背面银糊剂或银/铝糊剂 70 和铝糊剂 60 丝网印刷在基底的背面上,并依次使其干燥。然后在大约 700°C 至 975°C 温度的范围内的红外线加热炉中焙烧几分钟至几十分钟。

[0011] 因此,如图 1F 所示,焙烧时作为掺杂剂的铝从铝糊剂扩散到硅基底 10 中,从而形成包含高浓度铝掺杂剂的 p+ 层 40。该层一般被称为背表面区域 (BSF) 层,并且有助于改善太阳能电池的能量转化效率。

[0012] 铝糊剂通过焙烧从干燥状态 60 转化为铝背电极 61。同时,将背面银糊剂或银/铝糊剂 70 焙烧成银或银/铝背电极 71。在焙烧期间,背面铝与背面银或银/铝之间的边界呈现合金状态,并且实现电连接。铝电极占背电极的大部分区域,这部分归因于需要形成 p+

层 40。由于不可能对铝电极进行焊接,因此在背面的部分上形成了银背电极,作为用于通过铜带或类似物互连太阳能电池的电极。此外,在焙烧期间,形成前电极的银糊剂 500 烧结并透过氮化硅膜 30,从而能够与 n 型层 20 发生电接触。此类方法一般称为“烧透”。在图 1F 的层 501 中清楚地示出了该烧透状态。

[0013] 授予 Fujii 等人的 JP-2001-313400A 提出了一种通过以下方式获得的太阳能电池:在半导体基底的一个主表面上形成表现出其他类型的导电性区域,并且在所述半导体基底的该主表面上形成减反射涂层。所得的太阳能电池具有涂覆在所述减反射涂层之上并且经过焙烧的电极材料。所述电极材料包括例如铅、硼和硅,并且附加包含具有约 300 至 600℃ 的软化点的玻璃料、以及一种或多种选自钛、铋、钴、锌、锆、铁和铬的粉末。

[0014] 授予 Nagahara 等人的美国专利 4,737,197 公开了一种太阳能电池,所述太阳能电池包含半导体基底、由于掺杂剂杂质的扩散而在所述半导体基底中形成的扩散层、以及由在所述扩散层上形成的金属糊剂制成的触点。所述金属糊剂包括用作主要触点材料的金属粉、玻璃料、有机粘结剂、溶剂、以及属于元素周期表第 5 族的元素。

[0015] 授予 Alan 等人的美国专利公开 2006-0231801 A1 提出了一种厚膜导电组合物,所述厚膜导电组合物包含:(a) 导电的银粉;(b) 含锌的添加剂;(c) 玻璃料,其中所述玻璃料不含铅;分散在(d) 有机介质中。作为优选的玻璃,提到了以下组成:0.1-8 重量%的 SiO_2 、0-4 重量%的 Al_2O_3 、8-25 重量%的 B_2O_3 、0-1 重量%的 CaO 、0-42 重量%的氧化锌、0-4 重量%的 Na_2O 、0-3.5 重量%的 Li_2O 、28-85 重量%的 Bi_2O_3 、0-3 重量%的 Ag_2O 、0-4.5 重量%的 CeO_2 、0-3.5 重量%的 SnO_2 、以及 0-15 重量%的 BiF_3 。

[0016] 授予 Sridharan 等人的美国专利公开 2006-0289055 提出了一种包含由混合物制成的触点的太阳能电池,其中在焙烧之前,所述混合物包含:固体部分和有机部分,其中所述固体部分包含(i) 约 85 至约 99 重量%的导电性金属组分,和(ii) 约 1 至约 15 重量%的玻璃组分,其中所述玻璃组分不含铅。

[0017] 尽管如上所述已有多种用于形成太阳能电池的方法和组合物,但人们仍在不断努力以提供既不含铅同时又保持电性能的组合物。本发明人发明了新型的组合物以及制造半导体器件的方法,所述组合物和方法即提供这样的无铅体系并且保持电性能和焊接附着力。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明涉及厚膜导电组合物,所述厚膜导电组合物包含:a) 导电的银粉;b) 氧化锌粉;c) 无铅玻璃料,其中按总玻璃料计: $\text{Bi}_2\text{O}_3 > 5\text{mol}\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 < 15\text{mol}\%$, $\text{BaO} < 5\text{mol}\%$, $\text{SrO} < 5\text{mol}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 5\text{mol}\%$;以及 d) 有机介质,其中(氧化锌的含量/银粉的含量) $\times 100$ 大于 2.5。

[0020] 本发明还涉及由上述组合物形成的电极,其中所述组合物已经通过焙烧以移除有机介质并烧结所述玻璃颗粒。此外,本发明还涉及由结构元件来制造半导体器件的方法,所述结构元件由具有 p-n 结的半导体和在该半导体主表面上形成的绝缘膜构成,所述方法包括以下步骤:(a) 将上述厚膜组合物施加到所述绝缘膜上;和(b) 焙烧所述半导体、绝缘膜和厚膜组合物以形成电极。此外,本发明还涉及通过上述方法形成的半导体器件和由上述厚膜导电组合物形成的半导体器件。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 为示出半导体器件制造过程的工艺流程图。

[0023] 图 2 为示出 Bi_2O_3 与 Rc 之间关系的图。

[0024] 图 3 为示出 BaO 与 Rc 之间关系的图。

[0025] 图 4 为示出 SrO 与 Rc 之间关系的图。

[0026] 图 5 为示出 B_2O_3 与 Rc 之间关系的图。

[0027] 图 6 为示出 Al_2O_3 与 Rc 之间关系的图。

[0028] 图 7 为示出 (氧化锌 / 银) $\times 100$ 与效率之间关系的图。

[0029] 发明详述

[0030] 厚膜导体组合物的主要组分为分散在有机介质中的电功能银粉、氧化锌粉、和无铅玻璃料。本发明的玻璃料具有规定含量的 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 SrO 和 Al_2O_3 。此外,本发明的组合物满足氧化锌与银之间的具体关系。附加添加剂可包括金属、金属氧化物或任何在焙烧时可生成这些金属氧化物的化合物。本文下面开始讨论各个组分。

[0031] 无机组分

[0032] 本发明的无机组分包含 (1) 电功能银粉 ; (2) 氧化锌 (ZnO) ; 和 (3) 无铅玻璃料 ; 以及任选地 (4) 附加的金属 / 金属氧化物添加剂, 所述添加剂选自 (a) 金属, 所述金属选自锌、钆、铈、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬 ; (b) 金属的氧化物, 所述金属选自锌、钆、铈、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬 ; (c) 任何经过焙烧可生成 (b) 的金属氧化物的化合物 ; 以及 (d) 它们的混合物。

[0033] A. 电功能银粉

[0034] 一般来讲, 厚膜组合物包含赋予组合物适当电功能性质的功能相。功能相包含分散在有机介质中的电功能粉末, 所述有机介质充当用于形成组合物的功能相的载体。焙烧组合物以烧掉有机相、活化无机粘结剂相以及赋予电功能性质。

[0035] 组合物的功能相可以是涂覆的或未涂覆的导电银颗粒。当涂覆银颗粒时, 可以用表面活性剂部分地涂覆。表面活性剂可选自但不限于硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐以及它们的混合物。可使用其他表面活性剂, 包括月桂酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、癸酸、肉豆蔻酸以及亚油酸。抗衡离子可以为但不限于氢离子、铵离子、钠离子、钾离子以及它们的混合物。

[0036] 银的粒度不受任何具体限制, 然而期望平均粒度不超过 $10\ \mu\text{m}$, 并且优选不超过 $5\ \mu\text{m}$ 。银粉占糊剂组合物的 70 至 85 重量%, 并且一般占组合物中的固体 (即, 不包括有机载体) 的 85 至 99 重量%, 但并不限于这些范围。

[0037] B. 氧化锌 (ZnO) 粉

[0038] 在一个实施方案中, 氧化锌粉具有在 10nm 至 $10\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。在另一个实施方案中, 氧化锌粉具有 40nm 至 $5\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。在另一个实施方案中, 氧化锌粉具有 60nm 至 $3\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0039] 如以下实施例部分所示, 已发现与银相比, 较高的氧化锌含量可提高所形成的电极的电性能。例如, 太阳能转化效率得以改进。就此而言, 氧化锌的含量与银的含量满足以下公式:

[0040] $(\text{氧化锌的含量} / \text{银粉的含量}) \times 100 > 2.5$

[0041] 该公式的值优选大于 4.0, 并且更优选大于 5.0。

[0042] 通常,氧化锌在组合物中的含量按总组合物计在 0.5 至 15.0 重量%的范围内。在一个实施方案中,氧化锌的含量按总组合物计在 2.0 至 7.0 重量%的范围内。

[0043] C. 玻璃料

[0044] 如以下实施例部分所示,更高的 Bi_2O_3 含量可提高所形成的电极的电性能。例如,降低太阳能电池与电极之间的接触电阻,从而使所形成的太阳能电池获得优异的性能。相反,玻璃中的 B_2O_3 、 BaO 、 SrO 和 Al_2O_3 含量更高会使性能下降。就此而言,本发明的玻璃料包含处于规定范围内的以下氧化物组分:

[0045] $\text{Bi}_2\text{O}_3 : > 5\text{mol}\%$

[0046] $\text{B}_2\text{O}_3 : < 15\text{mol}\%$

[0047] $\text{BaO} : < 5\text{mol}\%$

[0048] $\text{SrO} : < 5\text{mol}\%$

[0049] $\text{Al}_2\text{O}_3 : < 5\text{mol}\%$ 。

[0050] Bi_2O_3 的含量优选在 10.0 至 60.0mol% 范围内。 B_2O_3 的含量优选小于 15.0mol%,更优选小于 10.0mol%。 BaO 的含量优选小于 2.0mol%,更优选基本上为 0mol%。 SrO 的含量优选小于 2.0mol%,更优选为 0mol%。 Al_2O_3 的含量优选小于 2.0mol%,更优选为 0mol%。

[0051] 作为玻璃料的实例,可使用包含 Bi_2O_3 作为主要组分的玻璃料。在 Bi_2O_3 用作玻璃料的主要组分的情况下, Bi_2O_3 的含量优选为 10.0-60.0mol%。 B_2O_3 的含量优选为 0.0-15.0mol%。

[0052] 可以单独或组合使用玻璃形成体的替代品,例如 0-3 重量%的 P_2O_5 、0-3 重量%的 GeO_2 、0-3 重量%的 V_2O_5 ,以获得相似的性能。还可以用一种或多种中间氧化物,例如 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 来取代存在于本发明的玻璃组合物中的其他中间氧化物(即, CeO_2 、 SnO_2)。也可将碱土金属含量, CaO , 部分地或全部地替换为其他碱土金属组分,例如 MgO , 但 CaO 可以是优选的。

[0053] 优选平均粒度在 1.0-4.0 μm 的范围内。玻璃料的软化点 (T_s : DTA 的第二转变点) 优选在 450-650°C 的范围内。玻璃料在总组合物中的含量按总组合物计优选在 0.5 至 7.0 重量%的范围内。在一个实施方案中,玻璃组分的含量按总组合物计为 0.5 至 4.0 重量%。在另一个实施方案中,玻璃组分的含量按总组合物计在 1.0 至 3.0 重量%的范围内。

[0054] 可使用常规的玻璃制备技术来制备本文所述的玻璃。可以用 500-1000 克的量来制备玻璃。通常,先对各种成分进行称量,然后按所需的比例进行混合,并且在底部装料式熔炉中加热以便在铂合金坩埚中形成熔体。加热至峰值温度 (1000°C -1200°C), 并且加热一段使得熔体完全变成液体并且均匀的时间。在反向旋转的不锈钢辊之间使熔融玻璃骤冷以形成 10-20 密耳厚的玻璃板。然后将所得的玻璃板研磨成粉末,使该粉末的 50% 体积分布设定在 1-3 μm 之间。

[0055] D. 附加的金属 / 金属氧化物添加剂

[0056] 本发明的附加的金属 / 金属氧化物添加剂可以选自 (a) 金属,其中所述金属选自钐、铈、镨、钽、铪、锡、钨、钴、铁、铜和铬; (b) 一种或多种金属的氧化物,所述金属选自钐、铈、镨、钽、铪、锡、钨、钴、铁、铜和铬; (c) 任何经过焙烧可生成 (b) 的金属氧化物的化合物; 以及 (d) 它们的混合物。

[0057] 附加的金属 / 金属氧化物添加剂的粒度不受任何具体限制,然而期望平均粒度不

超过 10 μm , 并且优选不超过 5 μm 。

[0058] 在一个实施方案中, 金属 / 金属氧化物添加剂的粒度在 10 纳米 (nm) 至 10 微米 (μm) 的范围内。

[0059] 有机组分

[0060] E. 有机介质

[0061] 通常, 通过机械式混合使无机组分与有机介质混合以形成称为“糊剂”的粘稠组合物, 该组合物具有适用于印刷或涂覆的稠度和流变学性质。可将多种惰性粘稠材料用作有机介质。有机介质必须使得无机组分能够以适当的稳定度在其中分散。介质的流变学性质优选能赋予组合物良好的施用性能, 包括: 固体物质的稳定分散性、适合于丝网印刷的粘度和触变性、基底与糊剂固体物质的合适的可润湿性、良好的干燥速率、以及良好的焙烧性能。用于本发明的厚膜组合物中的有机载体优选为非水性惰性液体。可使用多种有机载体中的任一种, 所述载体可以包含或不包含增稠剂、稳定剂和 / 或其他常用添加剂。有机介质通常为聚合物在溶剂中的溶液。此外, 少量添加剂例如表面活性剂可以为有机介质的一部分。最常用于该用途的聚合物为乙基纤维素。聚合物的其他实例包括乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素与酚醛树脂的混合物、低级醇的聚甲基丙烯酸酯, 也可使用乙二醇单乙酸酯的单丁基醚。存在于厚膜组合物中的最广泛使用的溶剂为醇酯和萘烯, 例如 α -或 β -萘品醇或它们与其他溶剂例如煤油、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、己二醇和高沸点醇以及醇酯的混合物。此外, 在载体中可包含挥发性液体以促进载体在涂覆到基底上之后快速硬化。对这些溶剂和其他溶剂的各种组合进行配制, 以达到所需的粘度和挥发性要求。

[0062] 聚合物在有机介质中的含量按总组合物计在 8 重量%至 11 重量%的范围内。可使用有机介质来将本发明的厚膜银组合物调整为预定的、可进行丝网印刷的粘度。

[0063] 厚膜组合物中的有机介质与分散体中的无机组分的比率取决于涂覆糊剂的方法和所用的有机介质类型, 并且可以变化。通常, 为获得良好的润湿, 分散体包含 70-95 重量%的无机组分和 5-30 重量%的有机介质 (载体)。

[0064] 制造半导体器件的方法描述

[0065] 因此, 本发明提供了可用于制造半导体器件的新型组合物。半导体器件可通过以下方法由结构元件制造, 所述结构元件由承载结点的半导体基底和在该半导体基底的主表面上形成的氮化硅绝缘膜构成。制造半导体器件的方法包括以下步骤: 将能够穿透绝缘膜的本发明的导电厚膜组合物以预定的形状并在预定的位置施加 (通常为涂覆和印刷) 到绝缘膜上, 然后进行焙烧以使导电厚膜组合物熔融并且穿透绝缘膜, 从而形成与硅基底的电接触。如本文所述, 导电厚膜组合物为厚膜糊剂组合物, 该组合物由分散在有机载体中的银粉、氧化锌粉、软化点为 450 至 650 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃或玻璃粉混合物、以及任选地附加的金属 / 金属氧化物添加剂制成。

[0066] 组合物具有的玻璃粉含量按总组合物的重量计小于 7 重量%, 并且氧化锌粉连同任选的附加的金属 / 金属氧化物添加剂的含量按总组合物的重量计不超过 15%。本发明还提供了由相同方法制造的半导体器件。

[0067] 本发明的特征还在于使用氮化硅膜或氧化硅膜作为绝缘膜。氮化硅膜通常通过等离子体化学气相沉积 (CVD) 或热 CVD 法来形成。氧化硅膜通常通过热氧化、热 CFD 或等离

子体 CVD 来形成。

[0068] 制造半导体器件的方法的特征还在于由结构元件来制造半导体器件,所述结构元件由承载结点的半导体基底和在该半导体基底的主表面上形成的绝缘膜构成,其中绝缘膜选自氧化钛膜、氮化硅膜、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 膜、氧化硅膜、以及氧化硅 / 氧化钛膜,该方法包括以下步骤:在绝缘膜上以预定的形状并在预定的位置形成能够反应并穿透绝缘膜的金属糊剂材料,从而与硅基底形成电接触。氧化钛膜通常通过将包含钛的有机液体材料涂覆到半导体基底上并进行焙烧而形成,或者通过热 CVD 而形成。氮化硅膜通常通过 PECVD(等离子体增强化学气相沉积)来形成。本发明还提供了由该相同方法制造的半导体器件。

[0069] 由本发明的导电厚膜组合物形成的电极通常在优选由氧气与氮气的混合气体构成的气氛中进行焙烧。该焙烧方法移除了有机介质并且烧结了导电厚膜组合物中的玻璃料和银粉。半导体基底通常为单晶硅或多晶硅。

[0070] 图 1A 示出了其中提供单晶硅基底或多晶硅基底的步骤,其中基底通常具有减少光反射的纹理化表面。就太阳能电池而言,基底通常使用通过拉伸或浇铸方法形成的铸锭切片。通常使用含水碱性溶液例如含水氢氧化钾或含水氢氧化钠,或者使用氢氟酸与硝酸的混合物来蚀刻掉约 10 至 20 μm 的基底表面,以此去除工具(例如用于切片的线锯)导致的基底表面损坏和硅片切片步骤产生的污染。此外,可添加其中用盐酸与过氧化氢的混合物来洗涤基底的步骤以去除重金属,例如附着在基底表面上的铁。有时在此之后使用例如含水碱性溶液如含水氢氧化钾或含水氢氧化钠来形成减反射的纹理化表面。这样就得到基底 10。

[0071] 接下来参见图 1B,如果使用的基底为 p 型基底,则形成 n 型层以产生 p-n 结。用于形成此类 n 型层的方法可为使用三氯化磷(POCl_3)的磷(P)扩散。在这种情况下,通过控制扩散的温度和时间可改变扩散层的深度,并且所形成扩散层的深度一般在约 0.3 至 0.5 μm 的厚度范围内。以这种方式形成的 n 型层在此图中以附图标号 20 表示。然后,可以通过发明背景中描述的方法进行正面和背面上的 p-n 分离。当通过例如旋涂等方法将含磷的液体涂覆材料(例如磷硅酸盐玻璃(PSG))施加到基底的仅一个表面上、并且通过在合适条件下进行退火而实现扩散时,这些步骤并非总是必要的。当然,如果也存在在基底的背面上形成 n 型层的风险,则可以采用发明背景中详细描述的方法来增加完整度。

[0072] 接下来在图 1D 中,在上述 n 型扩散层 20 上形成充当减反射涂层的氮化硅膜或其他绝缘膜 30,包括 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (即,该绝缘膜包含在随后的焙烧过程中起钝化作用的氢)膜、氧化钛膜、和氧化硅膜。该氮化硅膜 30 降低了太阳能电池对入射光的表面反射率,从而大幅增大所产生的电流。氮化硅膜 30 的厚度取决于它的折射指数,但对于约 1.9 至 2.0 的折射指数而言,约 700 至 900 $\text{\AA}$ 的厚度是合适的。该氮化硅膜可通过例如低压 CVD、等离子体 CVD 或热 CVD 来形成。当使用热 CVD 时,原料常常为二氯甲基硅烷(SiCl_2H_2)和氨(NH_3)气,并且在至少 700 $^\circ\text{C}$ 的温度下形成膜。当使用热 CVD 时,由于原料气体在高温下热分解,因而氮化硅膜中基本上没有氢存在,这使得硅与氮之间的组成比率为 Si_3N_4 ,基本上符合化学计量比。折射指数处于大约 1.96 至 1.98 的范围内。因此,这种类型的氮化硅膜是非常致密的膜。即使在下一步中经热处理时,其特性例如厚度和折射指数也保持不变。当通过等离子体 CVD 来形成膜时,使用的原料气体一般为 SiH_4 与 NH_3 的气体混合物。原料气体被等离子体分解,并且在 300 至 550 $^\circ\text{C}$ 的温度下形成膜。由于使用此类等离子体 CVD 法可以在比热

CVD 更低的温度下形成膜,原料气体中的氢也存在于所得的氮化硅膜中。而且,由于通过等离子体实现气体分解,因此该方法的另一个显著特征是能够大幅改变硅与氮之间的组成比率。具体地讲,通过改变条件,例如原料气体的流量比率以及膜形成过程中的压力和温度,可以形成硅、氮与氢之间的组成比率不同并且折射指数在 1.8 至 2.5 的范围内的氮化硅膜。当在随后的步骤中对具有此类性质的膜进行热处理时,由于例如在电极焙烧步骤中消除了氢的影响,折射指数在膜的形成之前和之后可能会发生变化。在此类情况下,可以首先考虑由于随后步骤中的热处理将产生的膜质量变化,然后通过选择成膜条件来获得太阳能电池所需的氮化硅膜。

[0073] 在图 1D 中,可在 n 型扩散层 20 上形成氧化钛膜,代替氮化硅膜 30 充当减反射涂层。氧化钛膜通过将含钛的有机液体材料涂覆到 n 型扩散层 20 上并进行焙烧来形成,或者通过热 CVD 来形成。在图 1D 中,也可在 n 型扩散层 20 上形成氧化硅膜,代替氮化硅膜 30 充当减反射层。氧化硅膜通过热氧化、热 CVD 或等离子体 CVD 来形成。

[0074] 接下来,通过与图 1E 和图 1F 所示步骤类似的步骤形成电极。也就是说,如图 1E 所示,将铝糊剂 60 和背面银糊剂 70 丝网印刷在图 1E 所示的基底 10 的背面,并依次使其干燥。此外,采用与在基底 10 的背面上相同的方式将形成前电极的银糊剂丝网印刷到氮化硅膜 30 上,随后在设定温度范围通常为 700 至 975℃ 的红外线加热炉中干燥和焙烧一段从一分钟至十分钟以上的时间,同时使氧气与氮气的混合气流穿过加热炉。

[0075] 如图 1F 所示,在焙烧过程中,铝作为杂质在背面上从铝糊剂扩散到硅基底 10 中,从而形成包含高浓度铝掺杂剂的 p+ 层 40。焙烧将干燥的铝糊剂 60 转变为铝背电极 61。与此同时,将背面银糊剂 70 焙烧成银背电极 71。在焙烧期间,背面铝与背面银之间的边界呈现合金状态,从而实现电连接。铝电极占背电极的大部分区域,部分归因于需要形成 p+ 层 40。同时,由于不可能对铝电极进行焊接,所以在背面的有限区域上形成银或银 / 铝背电极,作为用于通过铜带或类似物互连太阳能电池的电极。

[0076] 在正面上,本发明的前电极银糊剂 500 由银、氧化锌、玻璃料、有机介质和任选的金属氧化物组成,并且该糊剂能够在焙烧期间发生反应并穿透氮化硅膜 30,实现与 n 型层 20 的电接触(烧透)。这种烧透状态,即前电极银糊剂熔融并穿透氮化硅膜 30 的程度,取决于氮化硅膜 30 的质量和厚度、前电极银糊剂的组成、以及焙烧条件。显然,太阳能电池的转化效率和耐湿可靠性在很大程度上取决于这种烧透状态。

实施例

[0077] 下面对本发明的厚膜组合物进行描述。

[0078] (I) 对玻璃料中包含的组分的研究

[0079] (A) 糊剂制备

[0080] 糊剂制备中使用的材料以及各组分的含量如下。

[0081] i) 电功能银粉:球形银颗粒 [d_{50} 2.5 μm (用激光散射型粒度分布测量仪测定)。银粉的含量为 81.0 重量份。

[0082] ii) 氧化锌 (ZnO) 粉:不规则形状。氧化锌粉的含量为 4.4 重量份。

[0083] iii) 玻璃料:制备如表 1-5 所示的各种玻璃料以研究玻璃料中包含的每种氧化物的影响。玻璃料的含量为 2.4 重量份。

[0084] iv) 有机介质 : 乙基纤维素树脂 (Aqualon, Hercules) 和萘品醇。有机介质的含量为 9.6 重量份。

[0085] 一般按照以下程序完成糊剂制备 : 称取适量的溶剂、介质和表面活性剂并在混合器中混合 15 分钟, 接着加入玻璃料和金属添加剂, 然后再混合 15 分钟。由于银是本发明的固体中的主要成分, 因此要逐步增量添加以确保较好的润湿。充分混合之后, 用 3 辊研磨机反复碾压糊剂, 压力从 0 逐渐增加至 400 磅 / 平方英寸。辊的间隙调整为 1 密耳。用研磨细度 (FOG) 来衡量分散程度。对导体而言, 典型的 FOG 值一般等于或小于 20/10。

[0086] (B) 测试程序 - 接触电阻 (Rc)

[0087] 用 TLM 法来计算接触电阻 (Rc)。接受 TLM 测量的电极的形状为 10mm 宽和 1mm 长。电极之间的距离为 1mm、2mm、3mm、4mm 和 5mm。

[0088] 焙烧条件 : 使用带式红外线加热炉在以下条件下焙烧硅片。

[0089] 最大设定温度 : 870℃

[0090] 进出时间 : 120 秒

[0091] (C-1) Bi₂O₃ 的影响

[0092] 为了观察 Bi₂O₃ 的影响, 使用多种 Bi₂O₃ 含量的玻璃料来制备导电糊剂。按照上述程序来测量所形成的电极的 Rc。数据在表 1 中示出。在图 2 中示出了绘出结果的图。如图 2 所示, 如果 Bi₂O₃ 的含量大于 5mol%, 则 Rc 性能优异。

[0093] 表 1 : Bi₂O₃ 与 Rc

[0094]

Bi ₂ O ₃	Rc
0.0	300
0.0	200
0.0	76
0.0	300
0.0	78
0.0	60
0.0	140
0.0	150
16.8	66
8.0	20.0
30.2	45
49.6	19
0.0	45
22.9	46
13.5	14
17.7	43
18.3	43
34.0	24
9.8	69
19.9	8
12.2	6

[0095] [0095] (C-2) BaO 的影响

[0096] 为了观察 BaO 的影响, 使用多种 BaO 含量的玻璃料来制备导电糊剂。按照上述程

序来测量所形成的电极的 R_c 。数据在表 2 中示出。在图 3 中示出了绘出结果的图。如图 3 所示,如果 BaO 的含量小于 5mol%,则 R_c 性能优异。

[0097] 表 2 :BaO 与 R_c

[0098]

BaO	R_c
18.1	300
17.6	200
25.5	76
12.5	300
8.9	78
9.0	60
10.3	140
18.0	150
0.0	66
0.0	20.0
0.0	45
0.0	19
0.0	45
0.0	46
0.0	14
0.0	43
0.0	43
0.0	24
0.0	69
0.0	8
0.0	6

[0099] (C-3)SrO 的影响

[0100] 为了观察 SrO 的影响,使用多种 SrO 含量的玻璃料来制备导电糊剂。按照上述程序来测量所形成的电极的 R_c 。数据在表 3 中示出。在图 4 中示出了绘出结果的图。如图 4 所示,如果 SrO 的含量小于 5mol%,则 R_c 性能优异。

[0101] 表 3 :SrO 与 R_c

[0102]

SrO	R_c
0.0	300
0.0	200
9.9	76
23.8	300
0.0	78
0.0	60
0.0	140
0.0	150
0.0	66
0.0	20.0
0.0	45
0.0	19

0.0	45
0.0	46
0.0	14
0.0	43
0.0	43
0.0	24
0.0	69
0.0	8
0.0	6

[0103] (C-4)B₂O₃ 的影响

[0104] 为了观察 B₂O₃ 的影响,使用多种 B₂O₃ 含量的玻璃料来制备导电糊剂。按照上述程序来测量所形成的电极的 Rc。数据在表 4 中示出。在图 5 中示出了绘出结果的图。如图 5 所示,如果 B₂O₃ 的含量小于 15mol%,则 Rc 性能优异。

[0105] 表 4 :B₂O₃ 与 Rc

[0106]

B2O3	Rc
42.9	66
8.8	20
39.0	45
29.7	19
17.1	45
28.6	46
16.2	14
28.1	43
23.2	43
30.6	24
29.8	69
7.9	8
5.3	6

[0107] (C-5)Al₂O₃ 的影响

[0108] 为了观察 Al₂O₃ 的影响,使用多种 Al₂O₃ 含量的玻璃料来制备导电糊剂。按照上述程序来测量所形成的电极的 Rc。数据在表 5 中示出。在图 6 中示出了绘出结果的图。如图 6 所示,如果 Al₂O₃ 的含量小于 5mol%,则 Rc 性能优异。

[0109] 表 5 :Al₂O₃ 与 Rc

[0110]

Al2O3	Rc
7.9	66
2.8	20
0.0	45
0.0	19
2.1	45
18.4	46
0.0	14
11.2	43

18.3	43
7.6	24
10.3	69
0.4	8
0.8	6

[0111] (II) 对锌 / 银的研究

[0112] (A) 糊剂制备

[0113] 糊剂制备中使用的材料以及各组分的含量如下。

[0114] i) 电功能银粉 : 球形银颗粒 [d_{50} 2.5 μm (用激光散射型粒度分布测量仪测定)。银粉的含量为 84.0 重量份。

[0115] ii) 不规则形状的氧化锌 (ZnO) 粉。氧化锌的含量为 0.0 至 5.5 重量份。

[0116] iii) 玻璃料 : 制备如表 1-5 所示的各种玻璃料以研究玻璃料中包含的每种氧化物的影响。玻璃料的含量为 2.5 重量份。

[0117] iv) 有机介质 : 乙基纤维素树脂 (Aqualon, Hercules) 和萘品醇。有机介质的含量为 20.2 至 23.2 重量份。

[0118] 调整氧化锌的含量, 使得 (氧化锌 / 银) $\times 100$ 的值处于 0.0 至 7.7 的范围内。

[0119] (B) 测试程序

[0120] 按照以下程序来制备太阳能电池。

[0121] 首先, 制备硅基底。在此硅基底的背面上, 通过丝网印刷来涂覆用于焊料连接的导电糊剂 (银糊剂) 并且使其干燥。然后, 通过丝网印刷来涂覆用于背电极的铝糊剂 PV333 (可从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得) 并且使其干燥, 以便它与已干燥的银糊剂部分重叠。每种糊剂的干燥温度均为 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0122] 此外, 涂覆使得干燥之后, 背面上铝糊剂形成的电极的膜厚度为 35 μm , 银糊剂形成的电极的膜厚度为 20 μm 。

[0123] 此外, 使用 Price Company 制造的印刷机通过丝网印刷将本发明的糊剂涂覆到光接收表面上, 并使其干燥。使用具有 8" $\times$ 10" 框架的 250 目不锈钢丝网作为丝网。测试图案是由 TLM 图案组成的 1.5 英寸的正方形, TLM 图案具有 10mm 宽和 1mm 长的电极。电极之间的距离为 1mm、2mm、3mm、4mm 和 5mm。焙烧之后的膜厚度为 13 μm 。

[0124] 将所得的基底与涂覆的糊剂在红外线加热炉中同时进行焙烧, 峰值温度为约 870 $^{\circ}\text{C}$, 进出时间为约 2 分钟, 以此获得所需的太阳能电池。

[0125] 使用 ADVANTEST Co. 制造的 R6871E 型万用表来测量电极之间的电阻。

[0126] (C-6) 氧化锌 / 银的影响

[0127] 为了观察电特性与氧化锌 / 银之间的关系, 制备多种氧化锌 / 银值的糊剂。按照上述程序来测量所形成的电极的转化效率 (%)。为每种糊剂制备五个样本, 并且采用这五个样本的平均值。结果在图 7 中示出。效率用相对值 (r%) 表示。如图 7 所示, 如果 (氧化锌 / 银) 的含量 $\times 100$ 大于 2.5, 则 Rc 性能优异。



图 1A

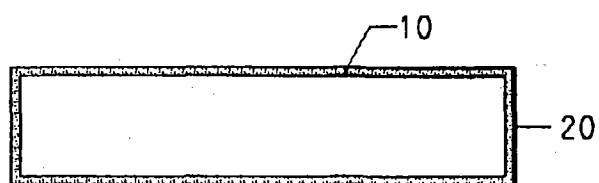


图 1B

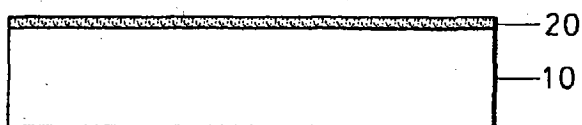


图 1C

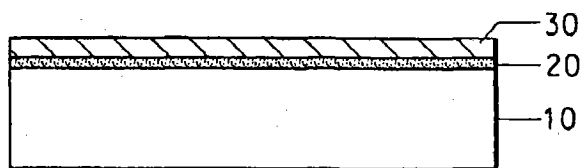


图 1D

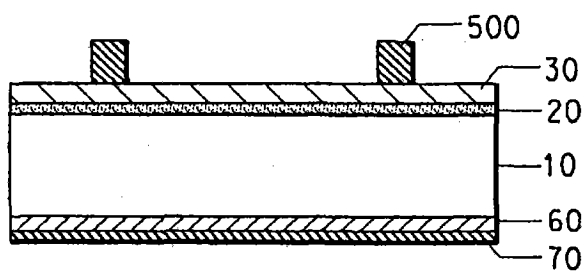


图 1E

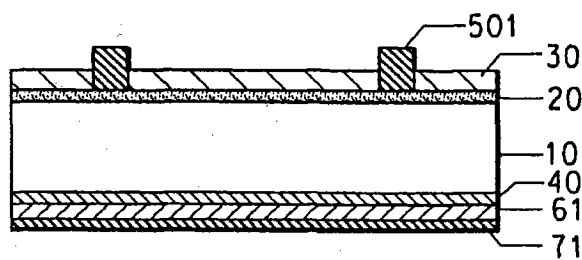


图 1F

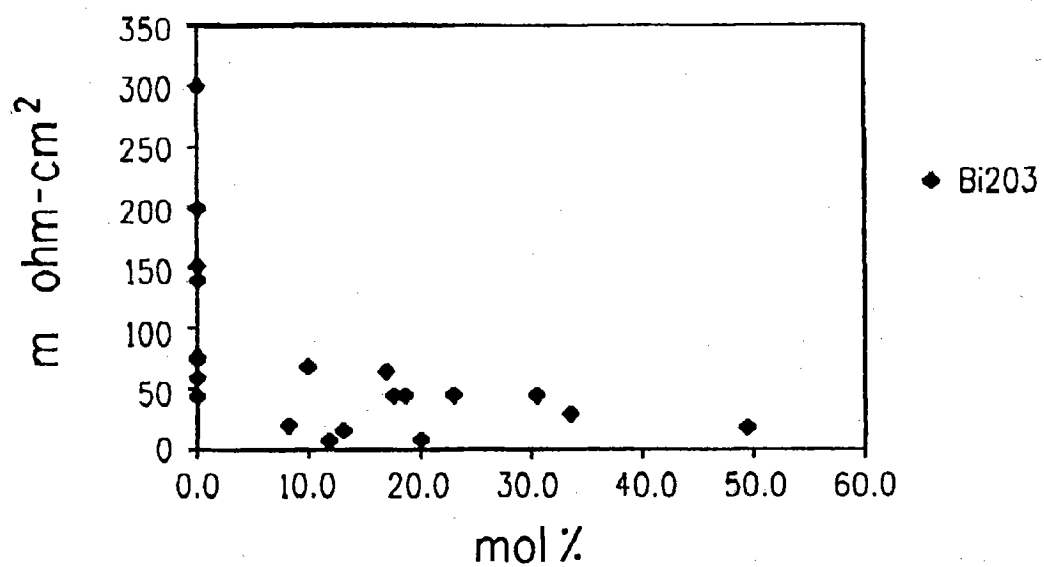


图 2

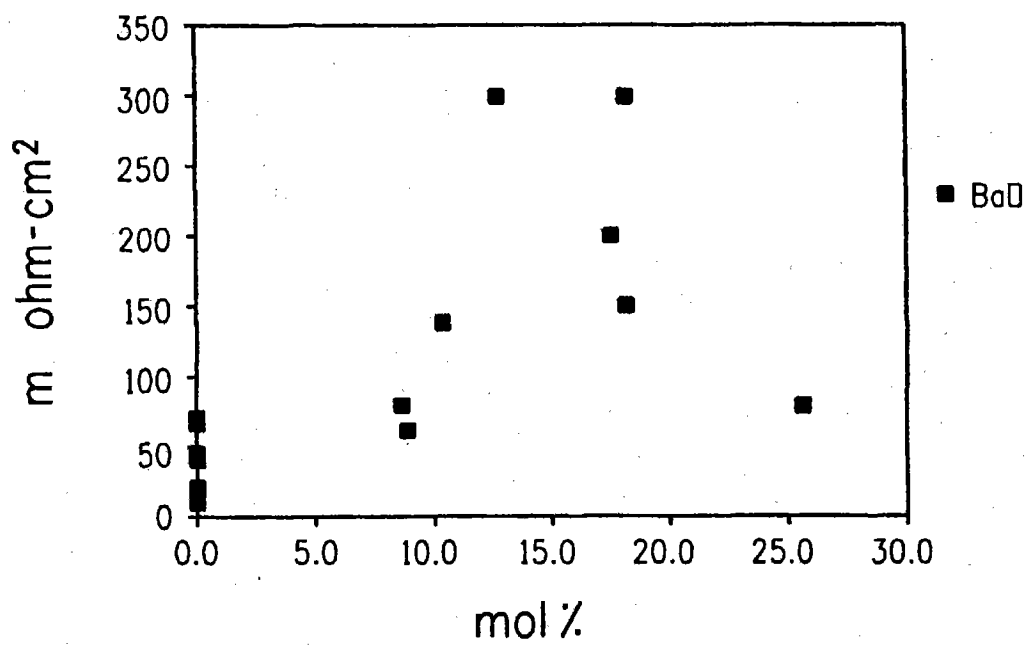


图 3

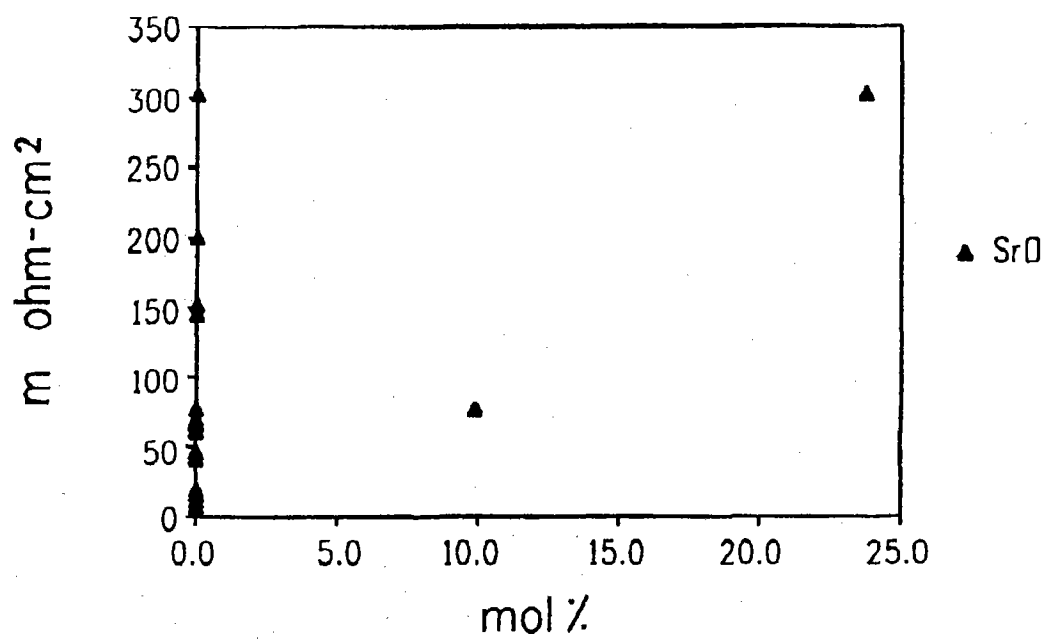


图 4

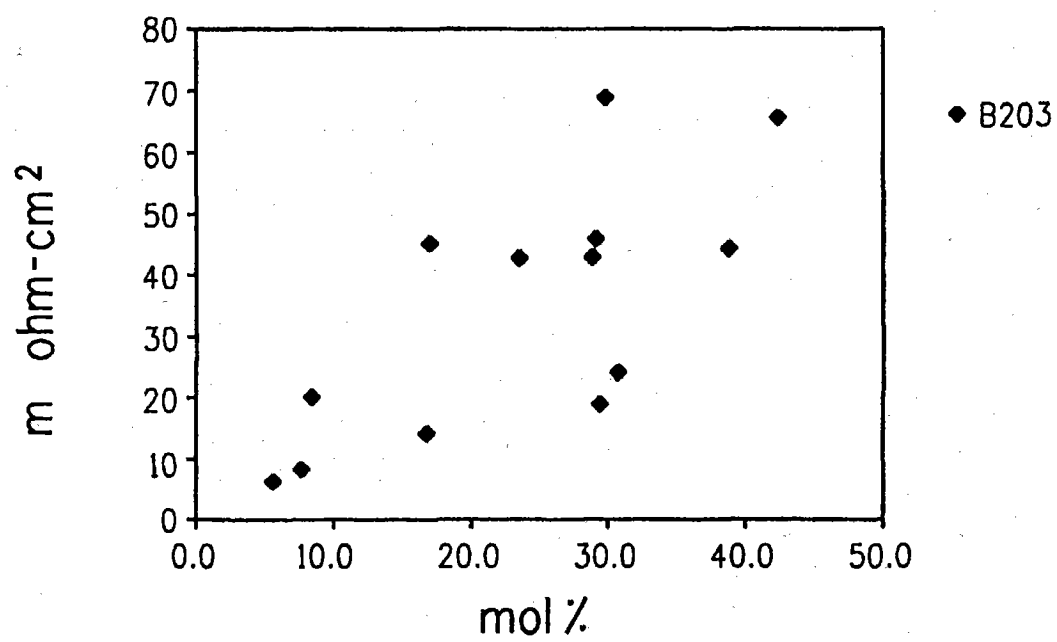


图 5

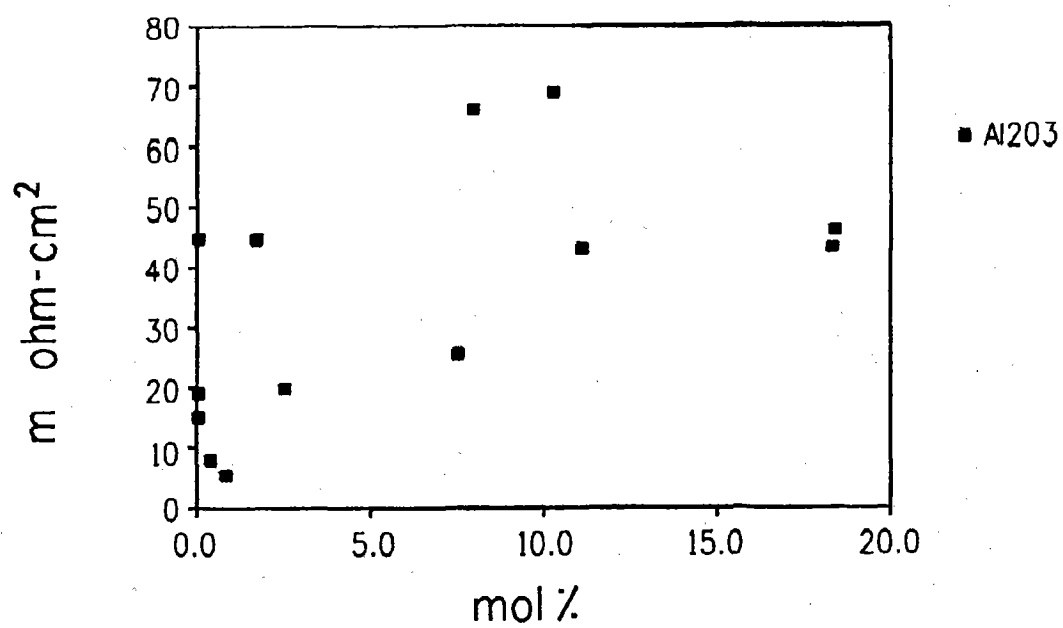


图 6

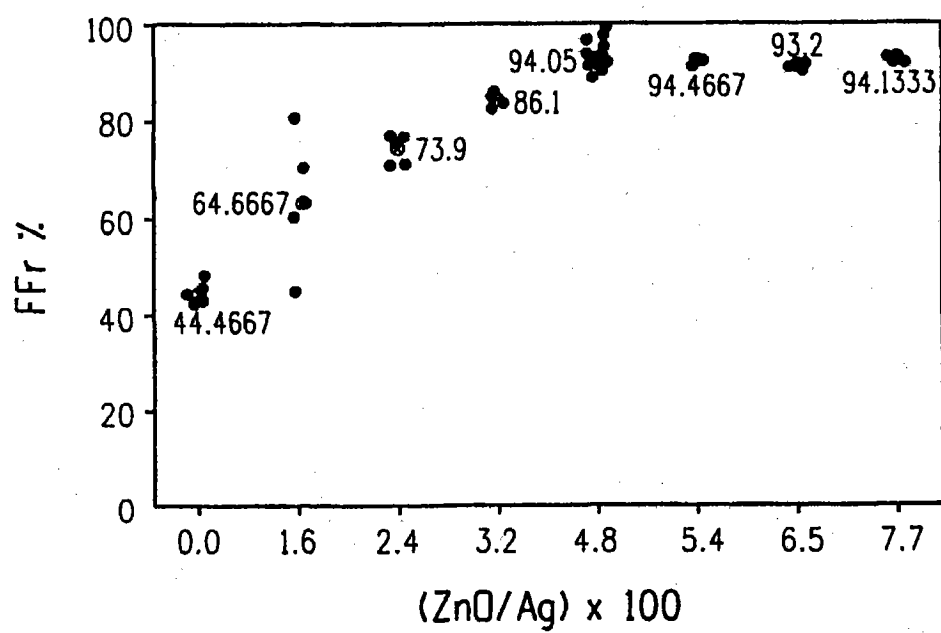


图 7