



(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 201013703 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098118103

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 01 日

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

(30)優先權：2008/05/30 美國 61/057,348

(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：羅迪席歐 喬凡納 LAUDISIO, GIOVANNA (IT)；奧利微 派翠西亞 J OLLIVIER,
PATRICIA J. (US)；羅斯 麥可 ROSE, MICHAEL (GB)；史密斯 傑洛米 大衛
SMITH, JEROME DAVID (US)；楊 理查 YOUNG, RICHARD (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 61 頁

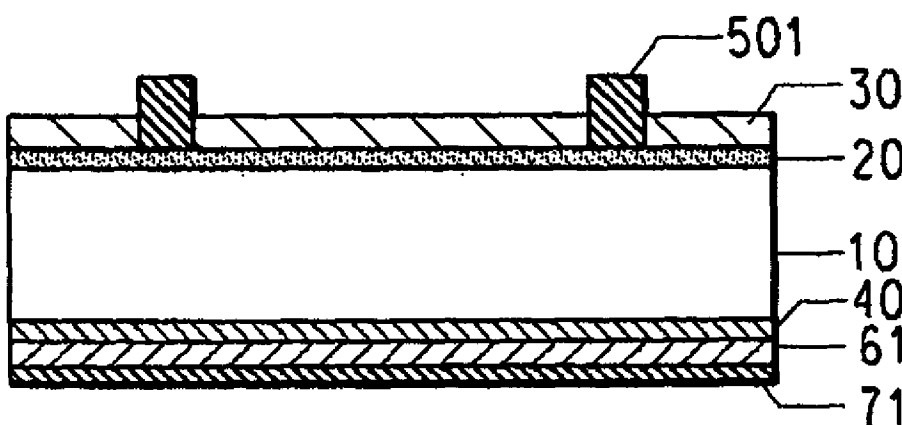
(54)名稱

用於半導體裝置之製造之導體組合物及方法

CONDUCTIVE COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR USE IN THE MANUFACTURE OF
SEMICONDUCTOR DEVICES

(57)摘要

本發明實施例係關於矽半導體裝置及用於太陽能電池裝置正面之導電膏。



10：p-型矽基板

20：n-型擴散層

30：氮化矽膜/氧化鈦
膜/氧化矽膜

40：p+層

61：背面鋁電極

71：背面銀或銀/鋁電
極

501：本發明正面銀電
極



(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 201013703 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098118103

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 01 日

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

(30)優先權：2008/05/30 美國 61/057,348

(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：羅迪席歐 喬凡納 LAUDISIO, GIOVANNA (IT)；奧利微 派翠西亞 J OLLIVIER,
PATRICIA J. (US)；羅斯 麥可 ROSE, MICHAEL (GB)；史密斯 傑洛米 大衛
SMITH, JEROME DAVID (US)；楊 理查 YOUNG, RICHARD (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 61 頁

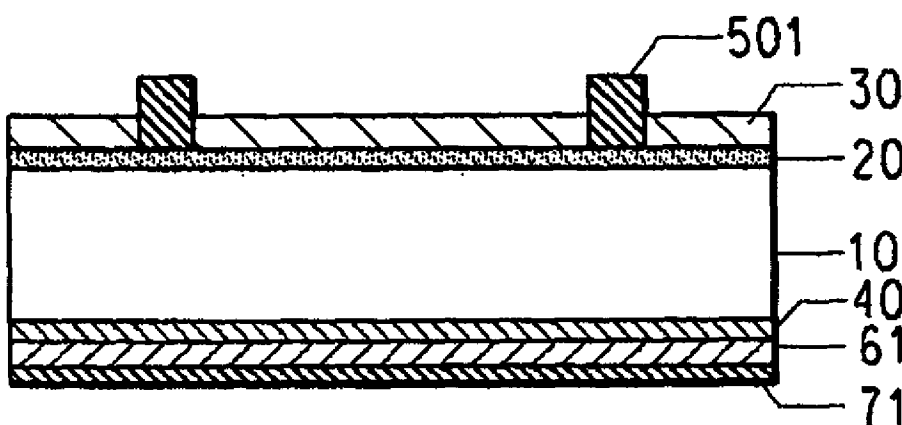
(54)名稱

用於半導體裝置之製造之導體組合物及方法

CONDUCTIVE COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR USE IN THE MANUFACTURE OF
SEMICONDUCTOR DEVICES

(57)摘要

本發明實施例係關於矽半導體裝置及用於太陽能電池裝置正面之導電膏。



10：p-型矽基板

20：n-型擴散層

30：氮化矽膜/氧化鈦
膜/氧化矽膜

40：p+層

61：背面鋁電極

71：背面銀或銀/鋁電
極

501：本發明正面銀電
極

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明實施例係關於矽半導體裝置及用於太陽能電池裝置正面之導電膏。

【先前技術】

具有p-型基體之習用太陽能電池結構通常在電池之正面或陽光照射面具有負極且在背面具有正極。眾所周知，射至半導體本體之p-n接面上之適宜波長的輻射作為外部能量源用來在該本體中產生電洞-電子對。由於在p-n接面處存在電勢差，因此電洞及電子以相反方向跨越接面而移動且由此產生能將電力傳送至外部電路之電流。大多數太陽能電池呈已經金屬化之矽晶圓形式，即與導電金屬觸點一起提供。

太陽能電池之電極通常係藉由將導電膏施加至基板上並對其進行燒製來形成。將導電膏施加至太陽能電池表面上並燒製該膏糊用於燒結。膏糊通常含有(a)導電粉末，例如銀或鋁，(b)玻璃料，如無機黏結劑，(c)有機媒介及(d)可選添加劑。美國專利第7494607號揭示包含下列之習用有機媒介：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、碳原子數較低醇之聚甲基丙烯酸酯、乙二醇單乙酸酯醇之單丁基醚及萜類(例如 α -或 β -萜品醇)或其與其他溶劑(例如煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇及高沸點醇及醇酯)之混合物。

儘管有多種形成太陽能電池之方法及組合物，但業內仍需要具有經改良電學性能、黏合特性之組合物、結構及裝置、及其製造方法。

【發明內容】

本發明之一個實施例係關於厚膜導體組合物，其包括：

- (a) 一或多種導電粉末；
- (b) 一或多種玻璃料；其分散於
- (c) 有機媒介，其係選自由下列組成之群：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯(Octyl Epoxy Tallate)、異十四烷醇、及氫化松香之異戊四醇酯。

在該實施例之一個態樣中，玻璃料以總玻璃組合物之重量%計可包括： SiO_2 1-36、 Al_2O_3 0-7、 B_2O_3 1.5-19、 PbO 20-83、 ZnO 0-42、 CuO 0-4、 Bi_2O_3 0-35、 ZrO_2 0-8、 TiO_2 0-7、 PbF_2 3-34。

在一個實施例中，該組合物可進一步包括添加劑。在一個態樣中，添加劑可係選自下列之金屬/金屬氧化物添加劑：(a)金屬，其中該金屬選自Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)一或多種選自下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(c)燒製後可產生(b)之金屬氧化物之任何化合物；及(d)其混合物。在該實施例之一個態樣中，含Zn添加劑係ZnO。

本發明之一個實施例係關於結構，其中該結構包括厚膜

組合物及基板。基板可為一或多個絕緣層。基板可為一或多個半導體基板。在一個態樣中，厚膜組合物可形成於一或多個絕緣層上。在一個態樣中，一或多個絕緣層可形成於半導體基板上。在另一態樣中，燒製後除去有機媒劑並燒結銀及玻璃料。

在本發明之一個實施例中，電極由組合物形成，且該組合物已經燒製以除去有機媒劑並燒結玻璃顆粒。

本發明之一個實施例係關於製造半導體裝置之方法。該方法包括以下步驟：

(a) 提供一或多個半導體基板、一或多個絕緣膜及厚膜組合物，其中該厚膜組合物包括：a)一或多種導電粉末，b)一或多種玻璃料，其分散於c)有機媒介，其係選自由下列組成之群：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯、異十四烷醇、及氫化松香之異戊四醇酯，

(b) 將絕緣膜施加至半導體基板上，

(c) 將厚膜組合物施加至半導體基板上之絕緣膜上；及

(d) 燒製半導體、絕緣膜及厚膜組合物，其中燒製後除去有機媒劑，對銀及玻璃料實施燒結，並由厚膜組合物組份穿透絕緣膜。

在該實施例之一個態樣中，絕緣膜包括一或多種選自下列之組份：氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽、及氧化矽/氧化鈦。

另一實施例係關於包含厚膜導體組合物之結構。該結構

可包含絕緣層。該結構可包含半導體基板。本發明之一個態樣係關於含有該結構之半導體裝置。本發明之一個態樣係關於含有該結構之光電伏打裝置。本發明之一個態樣係關於含有該結構之太陽能電池。本發明之一個態樣係關於含有該結構之太陽能電池板。

【實施方式】

本發明旨在解決對具有經改良電學性能之半導體組合物、半導體裝置、製造半導體裝置之方法及諸如此類等需求。

本發明之一個實施例係關於厚膜導體組合物。在該實施例之一個態樣中，厚膜導體組合物可包含：導電粉末、助熔劑材料、及有機媒介。助熔劑材料可為玻璃料或玻璃料混合物。有機媒介可包含一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯；二元酯，例如 DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB(DBE 系列因組份混合比率而不同)；得自 Witco Chemical 之辛基環氧妥爾酸酯 [DRAPEX (R) 4.4]；及 Oxocol(異十四烷醇，由 Nissan Chemical 製造)及 Foralyn™ 110 (氫化松香之異戊四醇酯，得自 Eastman Chemical BV)。厚膜導體組合物亦可包含添加劑。厚膜導體組合物可包含其他添加劑或組份。

本發明之一個實施例係關於結構，其中該等結構包含厚膜導體組合物。在一個態樣中，該結構亦包含一或多個絕緣膜。在一個態樣中，該結構不包含絕緣膜。在一個態樣

中，該結構包含半導體基板。在一個態樣中，厚膜導體組合物可形成於一或多個絕緣膜上。在一個態樣中，厚膜導體組合物可形成於半導體基板上。在厚膜導體組合物可形成於半導體基板上之態樣中，該結構可不含所施加絕緣膜。

在一個實施例中，可將厚膜導體組合物印刷在基板上以形成匯流排。匯流排可為兩個以上的匯流排。舉例而言，匯流排可為三個或更多個匯流排。除匯流排外，可將厚膜導體組合物印刷在基板上以形成連接線。連接線可與匯流排接觸。與匯流排接觸之連接線可與接觸另一匯流排之連接線之間相互交叉。

在一個例示性實施例中，基板上三個匯流排可彼此平行。匯流排可呈矩形形狀。中央匯流排之每一側皆可與連接線接觸。在各側匯流排上，僅矩形之一側可與連接線接觸。接觸側匯流排之連接線可與接觸中央匯流排之連接線相互交叉。舉例而言，接觸一個側匯流排之連接線可與在一側接觸中央匯流排之連接線相互交叉，且接觸另一個側匯流排之連接線可與在中央匯流排之另一側接觸中央匯流排之連接線相互交叉。

圖2A提供其中有兩個匯流排之實施例的例示性示意圖。第一匯流排201與第一組連接線203接觸。第二匯流排205與第二組連接線207接觸。第一組連接線203與第二組連接線207相互交叉。

圖2B提供其中有三個匯流排之實施例的例示性示意圖。

第一匯流排209與第一組連接線211接觸。第二匯流排213與第二組連接線215及第三組連接線217二者接觸。第二組連接線215接觸第二匯流排213之一側；第三組連接線217接觸第二匯流排213之對側。第三匯流排219與第四組連接線221接觸。第一組連接線211與第二組連接線215相互交叉。第三組連接線217與第四組連接線221相互交叉。

在一個實施例中，形成於基板上之匯流排可由兩個以平行佈置排列之匯流排組成，且所形成導線垂直於匯流排並以相互交叉的平行線模式排列。或者，匯流排可為三個或更多個匯流排。在三個匯流排之情況下，中央匯流排可用作彼此各側呈平行佈置之匯流排的共用匯流排。在此實施例中，可將三個匯流排之區域範圍調整至與使用兩個匯流排之情況大致相同。在三個匯流排之情況下，可將垂直線調整至適合於匯流排對之間間距之較短尺寸。

在一個實施例中，厚膜導體組合物之組份係電功能銀粉、一或多種添加劑及分散於有機媒介中之玻璃料，其中有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB、得自Witco Chemical之辛基環氧妥爾酸酯[DRAPEX (R) 4.4]、及Oxocol (異十四烷醇，由Nissan Chemical製造)及Foralyn™ 110(氫化松香之異戊四醇酯，得自Eastman Chemical BV)。玻璃料可不含鉛。其他添加劑可包含金屬、金屬氧化物或在燒製期間可產生該等金屬氧化物之任何化合物。該等組份論述於

下文中。

I. 無機組份

本發明之一個實施例係關於厚膜導體組合物。在該實施例之一個態樣中，厚膜導體組合物可包含：導電材料、助熔劑材料、及有機媒介。導電材料可包含銀。在一個實施例中，導電材料可為導電粉末。助熔劑材料可包含一或多種玻璃料。玻璃料可不含鉛。厚膜導體組合物亦可包含添加劑。添加劑可係選自下列之金屬/金屬氧化物添加劑：(a) 金屬，其中該金屬係選自 Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr；(b) 一或多種選自下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr；(c) 燒製後可產生(b)之金屬氧化物之任何化合物；及(d) 其混合物。厚膜導體組合物可包含其他組份。

本文所用「匯流排」意指用於彙集電流之共用連接。在一個實施例中，匯流排可呈矩形形狀。在一個實施例中，匯流排可彼此平行。

本文所用「助熔劑材料」意指用於促進熔合之物質、或發生熔合之物質。在一個實施例中，可在形成液相所需製程溫度下或更低溫度下進行熔合。

在一個實施例中，本發明無機組份包括(1)電功能銀粉；(2)玻璃料；及視需要(3)一或多種選自下列之金屬/金屬氧化物添加劑：(a)金屬，其中該金屬係選自 Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr；(b)一

或多種選自下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(c)燒製後可產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。在一個實施例中，玻璃料可不含鉛。

A. 導電功能材料

導電材料可包含Ag、Cu、Pd及其混合物。在一個實施例中，導電顆粒係Ag。然而，該等實施例意欲為非限制性。本發明闡述並涵蓋使用其他導電材料之實施例。

銀可呈顆粒形式、粉末形式、薄片形式、球形形式、以膠體懸浮液提供之形式、其混合物等。銀可為(例如)銀金屬、銀合金、或其混合物。舉例而言，銀可包含氧化銀(Ag_2O)或銀鹽，例如 AgCl 、 AgNO_3 、或 AgOOCCH_3 (乙酸銀)、正磷酸銀、 Ag_3PO_4 、或其混合物。可使用與其他厚膜組份相容之任一形式的銀，且應為熟習此項技術者所瞭解。

銀可佔厚膜組合物組成中多種百分比之任一種。在非限制性實施例中，銀可佔厚膜組合物中各固體組份之約70-約99重量%。在另一實施例中，銀可佔厚膜組合物中各固體組份之約70-約85重量%。在另一實施例中，銀可佔厚膜組合物中各固體組份之約90-約99重量%。

在一個實施例中，厚膜組合物之固體部分可包含約80-約90重量%銀顆粒及約0-約100重量%(例如0-50重量%、0-20重量%)銀薄片。在一個實施例中，厚膜組合物之固體部分可包含約50-約90重量%銀顆粒及約0-約10重量%銀薄

片。在另一實施例中，厚膜組合物之固體部分可包含約75-約90重量%銀薄片及約1-約10重量%膠態銀。在另一實施例中，厚膜組合物之固體部分可包含約60-約90重量%之銀粉或銀薄片及約0.1-約20重量%之膠態銀。

在一個實施例中，厚膜組合物包含賦予組合物以適宜電功能特性之功能相。功能相可包含分散於有機媒介中之電功能粉末，該有機媒介用作形成組合物之功能相的載劑。在一個實施例中，可將組合物施加至基板上。在另一實施例中，可燒製組合物及基板以燃盡有機相，活化無機黏結劑相並賦予電功能特性。

在一個實施例中，組合物之功能相可係經塗佈或未經塗佈之導電銀顆粒。在一個實施例中，銀顆粒可經塗佈。在一個實施例中，銀可經諸如磷等各種材料塗佈。在一個實施例中，銀顆粒可至少部分地經表面活性劑塗佈。表面活性劑可選自(但不限於)硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鹽、棕櫚酸鹽及其混合物。可使用其他表面活性劑，其包含月桂酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、癸酸、肉豆蔻酸及亞油酸。抗衡離子可為(但不限於)氫、銨、鈉、鉀及其混合物。

銀之粒徑不受任何具體限制。在一個實施例中，平均粒徑小於10微米；在另一實施例中，平均粒徑小於5微米。在一個實施例中，平均粒徑可為0.1至5微米。

在一個實施例中，在玻璃熔化/製造製程期間可將氧化銀溶於玻璃中。

B. 添加劑

本發明之一個實施例係關於含有一或多種添加劑之厚膜組合物。在該實施例之一個態樣中，添加劑可為選自下列之金屬/金屬氧化物添加劑：(a)金屬，其中該金屬係選自Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)一或多種選自下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(c)燒製後可產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。

在一個實施例中，添加劑之粒徑不受任何具體限制。在一個實施例中，平均粒徑可小於10微米；在一個實施例中，平均粒徑可小於5微米。在一個實施例中，平均粒徑可為0.1-1.7微米。在另一實施例中，平均粒徑可為0.6-1.3微米。在一個實施例中，平均粒徑可為7-100奈米。在另一實施例中，當使用有機金屬化合物(例如金屬之樹脂酸鹽)時，添加劑之粒徑可處於原子或分子級。

在一個實施例中，金屬/金屬氧化物添加劑之粒徑可在7奈米(nm)至125奈米範圍內。在一個實施例中，金屬/金屬氧化物添加劑之粒徑可在7奈米(nm)至100奈米範圍內。在一個實施例中，可使用於本發明中之 MnO_2 及 TiO_2 的平均粒徑範圍(d_{50})為7奈米(nm)至125奈米。在另一實施例中，當使用有機金屬化合物(例如金屬之樹脂酸鹽)時，添加劑之粒徑可處於原子或分子級。

在一個實施例中，其他添加劑可為含Zn添加劑。含Zn添加劑可係(例如)選自(a)Zn，(b)Zn之金屬氧化物，(c)燒製

後可產生Zn之金屬氧化物的任何化合物，及(d)其混合物。

在一個實施例中，含Zn添加劑係ZnO，其中ZnO之平均粒徑可在10奈米至10微米範圍內。在另一實施例中，ZnO之平均粒徑可為40奈米至5微米。在再一實施例中，ZnO之平均粒徑可為60奈米至3微米。在又一實施例中，含Zn添加劑之平均粒徑可小於0.1微米。具體而言，含Zn添加劑之平均粒徑可在7奈米至100奈米以下之範圍內。

在另一實施例中，含Zn添加劑(例如Zn、樹脂酸Zn等)可以2-16重量%之範圍存在於總厚膜組合物中。在另一實施例中，含Zn添加劑可以佔總組合物4-12重量%之範圍存在。在一個實施例中，ZnO可以佔總組合物2-10重量%之範圍存在於組合物中。在一個實施例中，ZnO可以佔總組合物4-8重量%之範圍存在。在又一實施例中，ZnO可以佔總組合物5-7重量%之範圍存在。

在一個實施例中，其他添加劑可係含Mg添加劑。含Mg添加劑可係(例如)選自(a)Mg，(b)Mg之金屬氧化物，(c)燒製後可產生Mg之金屬氧化物的任何化合物，及(d)其混合物。

在一個實施例中，含Mg添加劑係MgO，其中MgO之平均粒徑可在10奈米至10微米範圍內。在另一實施例中，MgO之平均粒徑可為40奈米至5微米。在又一實施例中，MgO之平均粒徑可為60奈米至3微米。在再一實施例中，MgO之平均粒徑可為0.1-1.7微米。在另一實施例中，MgO

之平均粒徑可為0.3-1.3微米。在再一實施例中，含Mg添加劑之平均粒徑可小於0.1微米。具體而言，含Mg添加劑之平均粒徑可在7奈米至100奈米以下之範圍內。

MgO可以佔總組合物0.1-10重量%之範圍存在於組合物中。在一個實施例中，MgO可以佔總組合物0.5-5重量%之範圍存在。在又一實施例中，MgO可以佔總組合物0.75-3重量%之範圍存在。

在另一實施例中，含Mg添加劑(例如Mg、樹脂酸Mg、MgO等)可以0.1-10重量%之範圍存於總厚膜組合物中。在另一實施例中，含Mg添加劑可以佔總組合物0.5-5重量%之範圍存在。在又一實施例中，含Mg添加劑可以佔總組合物0.75-3重量%之範圍存在。

在另一實施例中，含Mg添加劑之平均粒徑可小於0.1微米。具體而言，含Mg添加劑之平均粒徑可在7奈米至100奈米以下之範圍內。

在一個實施例中，添加劑可含有添加劑混合物。其他添加劑可係選自下列之金屬/金屬氧化物添加劑之混合物：
(a)金屬，其中該金屬係選自Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)一或多種選自下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(c)燒製後可產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；及(d)其混合物。

燒製後可產生Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu或Cr之金屬氧化物的化合物包含(但不限

於)樹脂酸鹽、辛酸鹽、有機功能單元、及諸如此類。

在一個實施例中，其他添加劑可含有ZnO與MgO之混合物。

C. 玻璃料

在本發明之一個實施例中，厚膜組合物可包含玻璃材料。在一個實施例中，玻璃材料可包含三類組份中之一或多種：玻璃形成劑、中間氧化物(中間氧化物)及改良劑。例示性玻璃形成劑可具有高結合配位性及較小離子尺寸；玻璃形成劑當在加熱並自熔體驟冷時可形成橋接共價鍵。例示性玻璃形成劑包含(但不限於)： SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 GeO_2 等。例示性中間氧化物包含(但不限於)： TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 及諸如此類。如熟習此項技術者所瞭解，中間氧化物可用於替代玻璃形成劑。例示性改良劑可具有較強離子性。改良劑可影響具體特性；例如，改良劑可導致玻璃黏度降低及/或玻璃潤濕特性改變。例示性改良劑包含(但不限於)：氧化物，例如鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物、 PbO 、 CuO 、 CdO 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Ag_2O 、 MoO_3 、 WO_3 及諸如此類。

在一個實施例中，熟習此項技術者可選擇玻璃材料以幫助至少部分地滲透氧化物或氮化物絕緣層。如本文所述，此至少部分地滲透可導致形成與光電伏打裝置結構之矽表面的有效電接觸。調配物組份並不限於玻璃形成材料。

在本發明之一個實施例中，提供玻璃料組合物(玻璃組

合物)。玻璃料組合物之非限制性實例列於下表1中並在本文中進行闡述。本文涵蓋其他玻璃料組合物。

重要的是應注意，列於表1中之組合物不具限制性，此乃因預期熟習玻璃化學者可進行其他成份之少量替代而實質上不改變本發明玻璃組合物之特性。這樣，可單獨或組合使用玻璃形成劑之0-3重量%替代物(例如 P_2O_5 、 GeO_2 、 V_2O_5)來達成類似性能。亦可用一或多種中間氧化物(例如 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2)來替代存在於本發明玻璃組合物中之其他中間氧化物(即 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2)。由數據可觀察到，通常玻璃中較高的 SiO_2 含量可使性能降低。人們認為 SiO_2 可提高玻璃黏度並降低玻璃潤濕性。儘管表1組合物中並未闡述，但預期具有零 SiO_2 之玻璃性能良好，同時可使用諸如 P_2O_5 、 GeO_2 等其他玻璃形成劑來代替低含量 SiO_2 之作用。亦可用諸如 SrO 、 BaO 及 MgO 等其他鹼土金屬組份部分或完全代替鹼土金屬內容物 CaO 。

例示非限制性玻璃組合物(以重量%總玻璃組合物計)示於表1中。在一個實施例中，玻璃組合物可包括在以下組成範圍內之氧化物組份： SiO_2 1-36、 Al_2O_3 0-7、 B_2O_3 1.5-19、 PbO 20-83、 ZnO 0-42、 CuO 0-4、 Bi_2O_3 0-35、 ZrO_2 0-8、 TiO_2 0-7、 PbF_2 3-34，該等係以總玻璃組合物之重量%計。在另一實施例中，玻璃組合物可包括： SiO_2 20-24、 Al_2O_3 0.2-0.5、 B_2O_3 5-9、 PbO 20-55、 Bi_2O_3 0-33、 TiO_2 5-7、 BiF_3 4-22，該等係以總玻璃組合物之重量%

計。組合物中所用氟化物可源自諸如 PbF_2 、 BiF_3 、 AlF_3 等具有可用組成之化合物或其他以適宜計算維持相同目標組成之此類化合物。對於玻璃 ID 1 號而言此計算等效性之實例展示如下： SiO_2 22.08、 Al_2O_3 0.38、 PbO 56.44、 B_2O_3 7.49、 TiO_2 5.86、 Bi_2O_3 6.79、F 1.66 該等係以重量%計，其中氟表現為元素氟及相關氧化物。熟習此項技術者可容易地實施該等轉化計算。在一個實施例中，玻璃組合物之總 PbO 、 Bi_2O_3 及 PbF_2 可介於 60-70 重量%之間。在一個實施例中，玻璃組合物通常可由以下物質(以總玻璃組合物之重量%計)闡述： SiO_2 1-36、 PbO 20-83、 B_2O_3 1.5-19、 PbF_2 4-22 且可選組份包含： Al_2O_3 0-7、 ZrO_2 0-8、 ZnO 0-12、 CuO 0-4、 Bi_2O_3 0-35 及 TiO_2 0-7。亦可將組成範圍闡述為 SiO_2 、 PbO 、F 及 B_2O_3 及可選添加物 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 及作為源化合物以將氟提供至組合物之化合物氟化物。

表 1：各玻璃組合物佔總玻璃組合物之重量%

ID#	玻璃組份(重量%總玻璃組合物)											°C	密度
	SiO_2	Al_2O_3	PbO	ZrO_2	B_2O_3	ZnO	CuO	Bi_2O_3	TiO_2	PbF_2	CdO	T_g	(g/cc)
1	22.08	0.38	46.68		7.49			6.79	5.86	10.7		510	4.83
2	29.32	3.13	51.55		3.06	2.57	2.74			7.64		525	4.59
3	14.87	6.56	46.66		14.82					17.1		490	4.47
4	9.5	1.46	63.94		13.05	3				9.04		458	5.59
5	1.1		82.7		11.2					5		298	6.2
6	14.64	6.46	30.63		14.6					33.7		465	4.61
7	20.94	1.97	25.93	7.95	17.98	10.5	2.05			12.7		503	3.8
8	21.84	0.38	21.48		7.41			32.5	5.79	10.6		485	4.69
9	21.87	0.38	36.57		7.42			6.73	5.8	21.2		455	4.81
10	22.14	0.39	53.34		7.51				5.87	10.8		478	4.84
11	30.61	2.55	55.02		1.83	2.7				7.29		524	4.63
12	32.54	3.77	23.35		10.71	10				19.6		523	3.78
13	34.99	5.09	42.87		3.36	5.22				8.46		5.26	4.04
14	23	0.4	58.8		7.8				6.1		3.9	505	4.2

本發明中有用玻璃料包含ASF1100及ASF1100B，其可自Asahi Glass公司購得。在本發明之一個實施例中，玻璃料(玻璃組合物)之平均粒徑可在0.5-1.5微米範圍內。在另一實施例中，平均粒徑可在0.8-1.2微米範圍內。在一個實施例中，玻璃料之軟化點(T_g ：DTA之第二轉化點)在300-600°C範圍內。 T_g 係藉由在具體材料之DTA曲線上繪製之兩條延長線的交叉來確定，其中基線向下傾斜至與顆粒燒結起始相關之吸熱曲線中。在一個實施例中，總組合物中玻璃料之量可在總組合物之0.5-4重量%範圍內。在一個實施例中，玻璃組合物係以佔總組合物1-3重量%之量存在。在另一實施例中，玻璃組合物係以佔總組合物1.5-2.5重量%之量存在。

本文所述玻璃係藉由習用玻璃製造技術來製造。以500-1000克之量製備玻璃。將各成份稱重並以期望比例混合，且將其底部填料爐中加熱以在鉑合金坩堝中形成熔融物。如業內所熟知，加熱至峰值溫度(1000°C-1200°C)並保持一段時間以使熔融物完全變成均勻液體。在相對旋轉之不銹鋼輥之間驟冷熔融態玻璃以形成10-20密爾厚之玻璃小板。隨後對所得玻璃小板實施研磨以形成其50%體積分佈置於0.8-1.5微米之間的粉末。

表1中 T_g 數據由使用TA儀器Q400在厚2.0-2.5毫米之經壓縮粉末小片上以0.05牛頓(Newton)之動力實施之熱-機械分析(TMA)量測得到。以10°C/分鐘之速率將樣品自室溫加熱至在其熱變形中以黏稠流動為主之溫度。

在一個實施例中，玻璃中可含有一或多種本文所述添加劑，例如 ZnO 、 MgO 等。含有一或多種添加劑之玻璃料可用於本文所述實施例中。

在一個實施例中，玻璃料可包含 Bi_2O_3 、 B_2O_3 8-25(以總玻璃組合物之重量%計)，且進一步包括一或多種選自由下列組成之群之組份： SiO_2 、 P_2O_5 、 GeO_2 及 V_2O_5 。

在一個實施例中，玻璃料可包含 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 及 CaO 中之一或多種。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 及 CaO 之量可低於 6。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 及 CaO 之量可低於 1.5。

在一個實施例中，玻璃料可包含 BiF_3 及 Bi_2O_3 中之一或多種。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， BiF_3 及 Bi_2O_3 之量可低於 83。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， BiF_3 及 Bi_2O_3 之量可低於 72。

在一個實施例中，玻璃料可包含 Na_2O 、 Li_2O 及 Ag_2O 中之一或多種。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， Na_2O 、 Li_2O 及 Ag_2O 之量可低於 5。在該實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， Na_2O 、 Li_2O 及 Ag_2O 之量可低於 2.0。

在一個實施例中，玻璃料可包含 Al_2O_3 、 Si_2O_2 及 B_2O_3 中之一或多種。在此實施例之一個態樣中，以總玻璃組合物之重量%計， Si_2O_2 、 Al_2O_3 及 B_2O_3 之量可低於 31。

在一個實施例中，玻璃料可包含 Bi_2O_3 、 BiF_3 、 Na_2O 、

Li_2O 及 Ag_2O 中之一或多種。在一個實施例中，以總玻璃組合物之重量%計， $(\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{BiF}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Ag}_2\text{O})$ 之量可大於14。

本文所用「無鉛」意指未添加鉛。在一個實施例中，組合物中可存在痕量鉛且若不添加鉛則該組合物仍可視為無鉛。在一個實施例中，無鉛組合物可含有小於1000 ppm之鉛。在一個實施例中，無鉛組合物可含有小於300 ppm之鉛。熟習此項技術者應瞭解，術語無鉛涵蓋含有較少量鉛之組合物。在一個實施例中，無鉛組合物可能不僅不含鉛，且亦不含其他毒性材料，包括(例如) Cd 、 Ni 、及致癌毒性材料。在一個實施例中，無鉛組合物可含有小於1000 ppm之鉛、小於1000 ppm之 Cd 、及小於1000 ppm之 Ni 。在一個實施例中，無鉛組合物可含有痕量 Cd 及/或 Ni ；在一個實施例中，未向無鉛組合物添加 Cd 、 Ni 或致癌毒性材料。

助熔劑材料

本發明之一個實施例係關於厚膜組合物、包括該組合物之結構及裝置、及製備該等結構及裝置之方法，其中該厚膜包含助熔劑材料。在一個實施例中，助熔劑材料可具有與玻璃材料類似之特性，例如具有較低軟化特徵。舉例而言，可使用諸如氧化物或鹵素化合物等化合物。該等化合物可幫助本文所述結構中絕緣層之滲透。該等化合物之非限制性實例包含已塗佈或埋入有機或無機障壁塗層中以防止與膏糊媒介之有機黏結劑組份發生不利反應之材料。該等助熔劑材料之非限制性實例可包含 PbF_2 、 BiF_3 、 V_2O_5 、

鹼金屬氧化物及諸如此類。

玻璃摻合

在一個實施例中，一或多種玻璃料材料可以混合物形式存在於厚膜組合物中。在一個實施例中，熟習此項技術者可針對快速浸漬絕緣層之能力選擇第一玻璃料材料；此外該玻璃料材料可具有強腐蝕能力及低黏度。

在一個實施例中，第二玻璃料材料可經設計以與第一玻璃料材料緩慢摻合同時阻礙其化學活性。停止條件係腐蝕作用不受抑制地繼續進行，該停止條件可產生的結果係可實現絕緣層之部分移除但不會影響下伏發射極擴散區域而可能使裝置分流。此玻璃料材料之特徵可為具有足夠高黏度以提供穩定製造窗口，從而移除絕緣層但不損壞半導體基板之經擴散p-n接面區域。

在非限制性例示性混合物中，第一玻璃料材料可係SiO₂ 1.7重量%、ZrO₂ 0.5重量%、B₂O₃ 12重量%、Na₂O 0.4重量%、Li₂O 0.8重量%及Bi₂O₃ 84.6重量%，且第二玻璃料材料可係SiO₂ 27重量%、ZrO₂ 4.1重量%、Bi₂O₃ 68.9重量%。在熟習此項技術者已知條件下，可使用摻合比例來調整摻合物比率以獲得厚膜導體膏糊之最適性能。

分析玻璃測試

可使用若干種測試方法來確定作為施用至光電伏打Ag導體調配物之候選物之玻璃材料的特徵，且該等方法為熟習此項技術者已知。在該等量測中，差熱分析、DTA及熱-機械分析(TMA)可用於測定T_g及玻璃流動動力學。根據需

要，可使用許多其他定性方法，例如膨脹測量法、熱重分析法、XRD、XRF及ICP。

惰性氣體燒製

在一個實施例中，光電伏打裝置電池之處理使用所製備電池之氮或其他惰性氣體燒製。通常設置燒製溫度曲線以使乾燥厚膜膏糊中之有機黏結劑材料或所存在之其他有機材料燃盡。在一個實施例中，溫度可介於300-525°C之間。可在帶式爐中以高傳輸速率(例如介於40- 200英吋/分鐘之間)來實施燒製。可使用多個溫度區來控制期望熱曲線。例如，溫度區之數量可在3-9個區之間變化。光電伏打電池可在(例如)650與1000°C之間之設置溫度下進行燒製。燒製並不限於此類型燒製，且本文涵蓋熟習此項技術者所習知之其他快速燒製爐設計。

II. 有機媒介

可藉由機械混合將無機組份與有機媒介混合以形成稱為「膏糊」之黏稠組合物，其具有適合印刷之稠度及流變性。在本發明之一個實施例中，有機媒介可包含一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯(例如DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9及DBE-1B)、得自Witco Chemical之辛基環氧妥爾酸酯[DRAPEX (R) 4.4]、及Oxocol(異十四烷醇，由Nissan Chemical製造)及Foralyn™ 110(氫化松香之異戊四醇酯，得自Eastman Chemical BV)。在本發明之一個實施例中，有機媒介可包含一或多種在400°C以上或

在另一實施例中500°C之溫度下燃盡之組份。

多種惰性黏性材料皆可納入有機媒介中。有機媒介可係無機組份可以充分穩定度分散於其中之媒介。該媒介之流變性使得其將良好的施用特性賦予組合物，其包含：穩定的固體分散、適宜的網印黏性及觸變性、基板及膏糊固體之適宜濕潤性、良好的乾燥速率及良好的燒製特性。在本發明之一個實施例中，本發明厚膜組合物中所用有機媒劑可為非水性惰性液體。存在於導體組合物中之有機媒介可在總組合物之10重量%至20重量%範圍內。

在一個實施例中，有機媒介可包含一或多種其他組份。在一個態樣中，一或多種其他組份可包含一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯(包含DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB)、得自Witco Chemical之辛基環氧妥爾酸酯[DRAPEX (R) 4.4]及Oxocol(異十四烷醇，由Nissan Chemical製造)及Foralyn™ 110(氫化松香之異戊四醇酯，得自Eastman Chemical BV)。

在本發明之一個實施例中，有機媒介可包含一或多種在400°C以上或在另一實施例中500°C之溫度下燃盡之組份。

二元酯包括一或多種選自由下列組成之群之二甲酯：己二酸之二甲酯、戊二酸之二甲酯或琥珀酸之二甲酯。可使用8種DBE部分，該等部分中存在的三種二酯己二酸二甲酯、戊二酸二甲酯及琥珀酸二甲酯中每一種的量不同，如表2中所示。本發明中呈固體以DBE-3表示之二元酯較

佳。據DBE-3製造商所言，該材料DBE-3含有85-95重量%己二酸二甲酯、5-15重量%戊二酸二甲酯及0-1.0重量%琥珀酸二甲酯，該等係以二元酯之總重量計。

上述該一或多種選自由下列組成之群之組份可以佔有機媒介1重量%至99.9重量%之範圍存在於有機媒介中：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯[DRAPEX (R) 4.4]、Oxocol及Foralyn™ 110。最小含量更佳地為有機媒介之10重量%以在太陽能電池中獲得良好的電特性。最小含量進一步更佳地30重量%。最大含量更佳地為有機媒介之95重量%。最大含量進一步更佳地90重量%。雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯及異十四烷醇具有幾乎與溶劑等同之作用。因此，組合物中雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯及異十四烷醇可用部分或全部習用溶劑(例如texanol)替代。

表 2

	DBE	DBE-2	DBE-3	DBE-4	DBE-5	DBE-6	DBE-9	DBE-1B
酯含量，重量%， 最小值	99	99	99	98.5	99.5	99	99	98.5
水含量，重量%， 最大值	0.1	0.1	0.2	0.04	0.1	0.05	0.1	0.2
酸值，毫克KOH/克， 最大值	0.3	1	1	0.5	0.5	1	0.5	1
己二酸二甲酯， 重量%	10-25	20-28	85-95	0-0.1	0-0.2	98.5-100	0-0.3	10-25*
戊二酸二甲酯， 重量%	55-65	72-78	5-15	0-0.4	98.5-100	0-1.0	65-69	55-70*
琥珀酸二甲酯， 重量%	15-25	0-1.0	0-1.0	98-100	0-1.0	0-0.15	31-35	15-30*

*二-異丁基酯

有機媒介可含有一或多種其他組份，例如，增稠劑、穩定劑、表面活性劑、黏度改良劑及/或聚合物。例示性聚

合物包含(但不限於)：乙基纖維素、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、碳原子數較低醇之聚甲基丙烯酸酯、及乙二醇單乙酸酯之單丁基醚。例示性溶劑包含(但不限於)酯醇及萆(例如 α -或 β -萆品醇)或其他溶劑(例如煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇及高沸點醇及醇酯)之混合物。此外，揮發性液體亦可納入媒劑中。該等及其他溶劑之各種組合經調配以獲得期望黏度及揮發性需求。

存於有機媒介中之聚合物可在總組合物之0.1重量%至6重量%範圍內。可用有機媒介將本發明厚膜銀組合物調節至預定可網印黏度。

厚膜組合物中有機媒介與分散液中無機組份之比率取決於施加膏糊之方法及所使用有機媒介之種類，且其可變化。通常，分散液可含有70-95重量%的無機組份及5-30重量%的有機媒介(媒劑)以獲得良好濕潤性。

本發明之一個實施例係關於厚膜組合物，其中該厚膜組合物包含：

(a) 導電銀粉；

(b) 一或多種玻璃料；其分散於

(c) 有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB、辛基環氧妥爾酸酯及異十四烷醇及氫化松香之異戊四醇酯。

在該實施例之一個態樣中，玻璃料包含： Bi_2O_3 28-85、 B_2O_3 8-25及一或多種下列物質： SiO_2 0-8、 P_2O_5 0-3、 GeO_2 0-3、 V_2O_5 0-3。在該實施例之一個態樣中，玻璃料包含 SiO_2 0.1-8。在該實施例之一個態樣中，玻璃料可包含一或多種中間氧化物。例示性中間氧化物包含(但不限於)： Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 及 ZrO_2 。在此實施例之一個態樣中，玻璃料可包含一或多種鹼土金屬組份。例示性鹼土金屬組份包含(但不限於)： CaO 、 SrO 、 BaO 、 MgO 。在一個實施例中，玻璃料可包含一或多種選自由下列組成之群之組份： ZnO 、 Na_2O 、 Li_2O 、 AgO_2 及 BiF_3 。

在此實施例之一個態樣中，組合物亦可包含添加劑。例示性添加劑包含：金屬添加劑或含金屬添加劑，且其中該金屬添加劑或含金屬添加劑在處理條件下形成氧化物。添加劑可係金屬氧化物添加劑。舉例而言，添加劑可係一或多種選自下列之金屬的金屬氧化物： Gd 、 Ce 、 Zr 、 Ti 、 Mn 、 Sn 、 Ru 、 Co 、 Fe 、 Cu 及 Cr 。

本發明之一個實施例係關於半導體裝置，其包含包括下列之組合物：

- (a) 導電銀粉；
- (b) 一或多種玻璃料；其分散於
- (c) 有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-

6、DBE-9、DBE-IB、辛基環氧妥爾酸酯及異十四烷醇及氫化松香之異戊四醇酯。

本發明之一個實施例係關於包含以下之結構：

(a) 厚膜組合物，其包含：

(a) 導電銀粉；

(b) 一或多種玻璃料；其分散於

(c) 有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB、辛基環氧妥爾酸酯、及異十四烷醇及氫化松香之異戊四醇酯。

(b) 絕緣膜

其中厚膜組合物形成於絕緣膜上，且其中燒製後使厚膜組合物中各組份滲透至絕緣膜中並移除有機媒介。

結構

本發明之一個實施例係關於包含厚膜組合物及基板之結構。在一個實施例中，基板可為一或多個絕緣膜。在一個實施例中，基板可為半導體基板。在一個實施例中，本文所述結構可用於製造光電伏打裝置。本發明之一個實施例係關於含有一或多種本文所述結構之半導體裝置；本發明之一個實施例係關於含有一或多種本文所述結構之光電伏打裝置；本發明之一個實施例係關於含有一或多種本文所述結構之太陽能電池；本發明之一個實施例係關於含有一或多種本文所述結構之太陽能電池板。

本發明之一個實施例係關於自厚膜組合物形成之電極。在一個實施例中，厚膜組合物已經燒製以除去有機媒劑並燒結銀及玻璃顆粒。本發明之一個實施例係關於含有自厚膜組合物形成之電極之半導體裝置。在一個實施例中，電極係正面電極。

本發明之一個實施例係關於本文所述結構，其中該等結構亦包含背面電極。

本發明之一個實施例係關於結構，其中該等結構包含厚膜導體組合物。在一個態樣中，結構亦包含一或多個絕緣膜。在一個態樣中，結構不包含絕緣膜。在一個態樣中，結構包含半導體基板。在一個態樣中，厚膜導體組合物可形成於一或多個絕緣膜上。在一個態樣中，厚膜導體組合物可形成於半導體基板上。在厚膜導體組合物可形成於半導體基板上之態樣中，結構可能不含絕緣膜。

厚膜導體及絕緣膜結構

本發明之一個態樣係關於包含厚膜導體組合物及一或多個絕緣膜之結構。厚膜組合物可包含：(a)導電銀粉；(b)一或多種玻璃料；其分散於(c)有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB、辛基環氧妥爾酸酯、及異十四烷醇及氫化松香之異戊四醇酯。在一個實施例中，玻璃料可不含鉛。在一個實施例中，厚膜組合物亦可包含添加劑，如本文所述。該結構亦可包含半導體基板。

在本發明之一個實施例中，燒製後可除去有機媒劑且可燒結銀及玻璃料。在此實施例之另一態樣中，燒製後，導電銀及玻璃料混合物可滲透絕緣膜。

厚膜導體組合物可於燒製後滲透絕緣膜。滲透可係部分滲透。厚膜導體組合物滲透絕緣膜可在厚膜組合物導體與半導體基板之間形成電接觸。

可以圖案形式將厚膜導體組合物印刷在絕緣膜上。舉例而言，印刷可導致形成匯流排及連接線，如本文所述。

厚膜之印刷可藉由以下方式來實施：例如電鍍、擠出、噴墨、成形或多重印刷、或帶式印刷。

絕緣膜上可存在氮化矽層。氮化矽可以化學方式沈積。沈積方法可為CVD、PCVD、或熟習此項技術者所習知之其他方法。

絕緣膜

在本發明之一個實施例中，絕緣膜可包含一或多種選自下列之組份：氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽、及氧化矽/氧化鈦。在本發明之一個實施例中，絕緣膜可為抗反射塗層(ARC)。在本發明之一個實施例中，可施用絕緣膜；可將絕緣膜施加至半導體基板。在本發明之一個實施例中，絕緣膜可自然形成，例如在氧化矽情況下。在一個實施例中，結構可不包含經施加絕緣膜，但可含有可用作絕緣膜之自然形成之物質，例如氧化矽。

厚膜導體及半導體基板結構

本發明之一個態樣係關於包含厚膜導體組合物及半導體

基板之結構。在一個實施例中，結構可不包含絕緣膜。在一個實施例中，結構可不包含已施加至半導體基板上之絕緣膜。在一個實施例中，半導體基板表面可包含自然出現之物質，例如 SiO_2 。在此實施例之一個態樣中，自然出現之物質(例如 SiO_2)可具有絕緣特性。

可以圖案形式將厚膜導體組合物印刷在半導體基板上。舉例而言，印刷可導致形成匯流排及連接線，如本文所述。可在厚膜組合物導體與半導體基板之間形成電接觸。

半導體基板上可存在氮化矽層。氮化矽可以化學方式沈積。沈積方法可為CVD、PCVD、或熟習此項技術者所習知之其他方法。

氮化矽可經化學方式處理之結構

本發明之一個實施例係關於可對絕緣層之氮化矽實施處理從而導致移除至少部分氮化矽之結構。該處理可為化學處理。至少部分氮化矽之移除可在厚膜組合物導體與半導體基板之間形成經改良電接觸。該結構可具有經改良效率。

在此實施例之一個態樣中，絕緣膜中之氮化矽可為抗反射塗層(ARC)之一部分。例如，氮化矽可係自然形成或以化學方式沈積。化學沈積可藉由(例如)CVD或PCVD來實施。

厚膜組合物包含非玻璃料助熔劑材料之結構

本發明之一個實施例係關於包含厚膜組合物及一或多個絕緣膜之結構，其中該厚膜組合物包含導電銀粉、一或多

種助熔劑材料、及有機媒介，且其中該結構進一步包括一或多個絕緣膜。在此實施例之一個態樣中，助熔劑材料不含鉛。在一個態樣中，助熔劑材料並非玻璃料。在一個實施例中，結構可進一步包含半導體基板。

厚膜導體組合物可於燒製後滲透絕緣膜。滲透可為部分滲透。舉例而言，一定比例之絕緣膜表面可經厚膜導體組合物滲透。厚膜導體組合物滲透絕緣膜可在厚膜組合物導體與半導體基板之間形成電接觸。

在本發明之一個實施例中，提供已將導體直接施加至半導體基板上之方法及結構。在此實施例之一個態樣中，可根據與導體圖案相關之圖案將遮罩施加至半導體基板上。隨後可施加絕緣膜，隨後移除遮罩。然後可根據與遮罩移除區域相關之圖案將導體組合物施加至半導體基板上。

本發明之一個實施例係關於包含組合物之半導體裝置，其中在燒製前該組合物包含：

導電銀粉；

一或多種玻璃料，其中該等玻璃料不含鉛；其分散於有機媒介。

在此實施例之一個態樣中，組合物可包含添加劑。例示性添加劑闡述於本文中。此實施例之一個態樣係關於包含該半導體裝置之太陽能電池。此實施例之一個態樣係關於包含太陽能電池之太陽能電池板。

匯流排

在一個實施例中，可將厚膜導體組合物印刷在基板上以

形成匯流排。匯流排可為兩個以上匯流排。舉例而言，匯流排可為三個或更多個匯流排。除匯流排外，可將厚膜導體組合物印刷在基板上以形成連接線。連接線可與匯流排接觸。接觸匯流排之連接線可與接觸另一匯流排之連接線之間相互交叉。

在一例示性實施例中，基板上的三個匯流排可彼此平行。匯流排可呈矩形形狀。中央匯流排之各較長側可與連接線接觸。在各側匯流排上，僅較長矩形之一側可與連接線接觸。接觸側匯流排之連接線可與接觸中央匯流排之連接線相互交叉。舉例而言，接觸一個側匯流排之連接線可與在一側接觸中央匯流排之連接線相互交叉，且接觸另一個側匯流排之連接線可與在中央匯流排之另一側接觸中央匯流排之連接線相互交叉。

圖2A提供其中有兩個匯流排之實施例的例示性示意圖。第一匯流排201與第一組連接線203接觸。第二匯流排205與第二組連接線207接觸。第一組連接線203與第二組連接線207相互交叉。

圖2B提供其中有三個匯流排之實施例的例示性示意圖。第一匯流排209與第一組連接線211接觸。第二匯流排213與第二組連接線215及第三組連接線217二者接觸。第二組連接線215接觸第二匯流排213之一側；第三組連接線217接觸第二匯流排213之對側。第三匯流排219與第四組連接線221接觸。第一組連接線211與第二組連接線215相互交叉。第三組連接線217與第四組連接線221相互交叉。

半導體裝置製造方法之闡述

本發明之一個實施例係關於製造半導體裝置之方法。此實施例之一個態樣包含以下步驟：

(a) 提供半導體基板、一或多個絕緣膜及厚膜組合物，其中該厚膜組合物包括：a)導電銀粉，b)一或多種玻璃料，其分散於c)有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-IB、辛基環氧妥爾酸酯、及異十四烷醇及氫化松香之異戊四醇酯。

(b) 將一或多個絕緣膜施加至半導體基板上，

(c) 將厚膜組合物施加至半導體基板上之一或多個絕緣膜上，及

(d) 燒製半導體、一或多個絕緣膜及厚膜組合物，其中燒製後，除去有機媒劑，燒結銀及玻璃料，並使厚膜組合物中之各組份滲透該絕緣膜。

在此實施例之一個態樣中，玻璃料可不含鉛。在此實施例之一個態樣中，一或多個絕緣膜可選自包含以下之群：氮化矽膜、氧化鈦膜、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 膜、氧化矽膜及氧化矽/氧化鈦膜。

本發明之一個實施例係關於藉由本文所述方法形成之半導體裝置。本發明之一個實施例係關於包含藉由本文所述方法形成之半導體裝置的太陽能電池。本發明之一個實施例係關於包含電極之太陽能電池，該電極包含銀粉及一或

多種玻璃料，其中該等玻璃料不含鉛。

本發明之一個實施例提供可用於製造半導體裝置之新穎組合物。半導體裝置可藉由以下方法由結構元件來製造，該結構元件係由具有接面之半導體基板及在其主要表面上形成之氮化矽絕緣膜構成。製造半導體裝置之方法包含以下步驟：以預定形狀且在預定位置將能滲透絕緣膜之本發明導電厚膜組合物施加(例如塗佈及印刷)至絕緣膜上，然後實施燒製以使導電厚膜組合物熔化並流經絕緣膜，從而達成與矽基板電接觸。在一個實施例中，導電厚膜組合物可係厚膜膏糊組合物，如本文所述，其由銀粉、含Zn添加劑、玻璃或玻璃粉末混合物(具有300-600°C之軟化點，分散於有機媒劑中)及視情況其他金屬/金屬氧化物添加劑製成。

在一個實施例中，組合物可包含低於總組合物5重量%之玻璃粉末內容物及含Zn添加劑以及不超過總組合物6重量%之可選其他金屬/金屬氧化物添加劑內容物。本發明之一個實施例亦提供以相同方法製造之半導體裝置。

在本發明之一個實施例中，可使用氮化矽膜或氧化矽膜作為絕緣膜。氮化矽膜可藉由電漿化學氣相沈積(CVD)或熱CVD方法來形成。在一個實施例中，氧化矽膜可藉由熱氧化、熱CFD或電漿CFD來形成。

在一個實施例中，製造半導體裝置之方法的特徵亦可在於自結構元件製造半導體裝置，該結構元件由具有接面之半導體基板及在其一個主要表面上形成之絕緣膜構成，其

中該絕緣層係選自氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽及氧化矽/氧化鈦膜，該方法包含以下步驟：以預定形狀且在預定位置在絕緣膜上形成能反應並滲透該絕緣膜之金屬膏糊材料，從而與矽基板形成電接觸。可藉由將含鈦有機液體材料塗佈至半導體基板上並實施燒製、或藉由熱CVD來形成氧化鈦膜。在一個實施例中，可藉由PECVD(電漿增強化學氣相沈積)來形成氮化矽膜。本發明之一實施例亦提供以此相同方法製造之半導體裝置。

在本發明之一實施例中，可在由氧氮混合氣體組成之氣氛中燒製由本發明導電厚膜組合物形成之電極。此燒製製程將有機媒介除去並燒結導電厚膜組合物中之玻璃料及Ag粉。半導體基板可為(例如)單晶或多晶矽。

圖1(a)展示提供基板之步驟，其具有降低光反射之紋理化表面。在一個實施例中，提供單晶矽或多晶矽之半導體基板。在太陽能電池情況下，可由用拉拔或澆注製程所形成之錠塊切取基板。可使用諸如氫氧化鉀水溶液或氫氧化鈉水溶液等鹼性水溶液、或使用氫氟酸與硝酸之混合物藉由蝕刻去除約10-20微米基板表面來移除諸如線鋸等用於切割之工具對基板表面造成之損傷及晶圓切割步驟產生之污染。此外，可增加用鹽酸與過氧化氫之混合物洗滌基板之步驟以移除諸如鐵等黏著至基板表面之重金屬。有時，隨後使用(例如)諸如氫氧化鉀水溶液或氫氧化鈉水溶液等鹼性水溶液來形成抗反射紋理化表面。由此獲得基板10。

接著，參照圖1(b)，當所用基板為p-型基板時，形成n-

型層以產生p-n接面。用來形成此n-型層之方法可係使用磷醯氯(POCl_3)實施之磷(P)擴散。在此情況下擴散層之深度可藉由控制擴散溫度及時間來改變，且所形成厚度一般在約0.3-0.5微米範圍內。以此方式所形成之n-型層以參照編號20示於圖示中。接著，可藉由本發明背景中所闡述之方法來實施正面及背面上之p-n分離。當藉由諸如旋塗等方法將諸如磷矽酸鹽玻璃(PSG)等含磷液體塗佈材料僅施加至基板之一個表面上，且藉由在適宜條件下退火來達成擴散時，該等步驟並非總是必需的。當然，倘若存在亦在基板背面上形成n-型層之風險，則可藉由採用本發明背景中詳述之步驟來提高完成度。

接著，在圖1(d)中，氮化矽膜或包含 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (即絕緣膜包括氫以在隨後燒製處理期間鈍化)膜之其他絕緣膜、氧化鈦膜及氧化矽膜30(用作抗反射塗層)形成於上述n-型擴散層20上。氮化矽膜30之厚度取決於其折射率，但約700-900Å之厚度適合於約1.9-2.0之折射率。此氮化矽膜可藉由諸如低壓CVD、電漿CVD或熱CVD等方法來形成。當使用熱CVD時，起始材料經常為二氯矽烷(SiCl_2H_2)及氨(NH_3)氣，且膜形成係在至少700°C之溫度下實施。當使用熱CVD時，起始氣體在高溫下熱解導致在氮化矽膜中基本上不存在氫，從而使得 Si_3N_4 中矽與氮之組成比率基本上符合化學計量。折射率基本上在1.96-1.98範圍內。因此，此類氮化矽膜係極緻密膜，其諸如厚度及折射率等特徵保持不變，甚至當在隨後步驟中使其經受加熱處理時亦如此。

當藉由電漿CVD實施膜形成時所用起始氣體通常為 SiH_4 與 NH_3 之氣體混合物。藉由電漿分解起始氣體，且在300-550°C之溫度下實施膜形成。由於藉由此電漿CVD方法實施之膜形成係在比熱CVD低之溫度下實施，因此起始氣體中的氫亦存在於所得氮化矽膜中。同樣，由於藉由電漿實施氣體分解，因此此方法之另一獨特特徵在於能顯著改變矽與氮之組成比率。具體而言，藉由改變諸如起始氣體之流速比率及膜形成期間之壓力及溫度等條件，可以矽、氮與氫之間之變化組成比率來形成氮化矽膜，且其折射率在1.8-2.5範圍內。當在後續步驟中加熱處理具有該等特性之膜時，折射率可在膜形成之前及之後因電極燒製步驟中諸如氫消除反應等效應而改變。在該等情況下，太陽能電池中所需氮化矽膜可藉由在首先考慮因後續步驟中之熱處理而發生之膜品質變化後而選擇膜形成條件來獲得。

在圖1(d)中，氧化鈦膜可形成於n-型擴散層20上，其取代氮化矽膜30用作抗反射塗層。氧化鈦膜係藉由將含鈦有機液體材料塗佈至n-型擴散層20上並燒製、或藉由熱CVD來形成。在圖1(d)中，亦可在n-型擴散層20上形成氧化矽膜，其取代氮化矽膜30用作抗反射層。氧化矽膜係藉由熱氧化、熱CVD或電漿CVD來形成。

接著，藉由與圖1(e)及(f)中所示步驟類似之彼等來形成電極。亦即，如圖1(e)中所示，將鋁膏糊60及背面銀膏糊70絲網印刷至如圖1(e)中所示之基板10背面上，並相繼實施乾燥。此外，以與在基板10背面上相同之方式將形成正

面電極之銀膏糊絲網印刷至氮化矽膜30上，之後在紅外爐中實施乾燥及燒製；在1分鐘至多於10分鐘之時間內設定點溫度範圍可為700-975℃，同時使氧與氮之混合氣流流經該爐。

如圖1(f)中所示，在燒製期間，鋁作為雜質在背面自鋁膏糊擴散至矽基板10中，藉此形成含有較高鋁摻雜物濃度之p+層40。燒製將乾燥鋁膏糊60轉化為鋁背面電極61。同時燒製背面銀膏糊70，變成銀背面電極71。在燒製期間，背面鋁與背面銀之間的邊界假定為合金態，藉此達成電連接。背面電極之大部分面積由鋁電極佔用，部分地係由於形成p+層40之需求。銀或銀/鋁背面電極作為電極形成於背面之有限面積上以借助於銅絲帶或諸如此類使太陽能電池互連。

在正面上，本發明正面電極銀膏糊500係由銀、含Zn添加劑、玻璃料、有機媒介及可選金屬氧化物組成，且在燒製期間其能反應並滲透氮化矽膜30以達成與n-型層20之電接觸(燒透(fire through))。此燒透狀態(即正面電極銀膏糊熔化並流經氮化矽膜30之程度)視氮化矽膜30之品質及厚度、正面電極銀膏糊之組成、及燒製條件而定。太陽能電池之轉化效率及防潮安全性顯然主要取決於此燒透狀態。

實例

本發明厚膜組合物闡述於下文表3-8中。

膏糊製備

一般而言，膏糊製備係使用以下程序來實現：稱量適宜

量的溶劑、媒介及表面活性劑，隨後在混合罐中將其混合15分鐘，之後添加玻璃料及金屬添加劑並再混合15分鐘。由於Ag係本發明固體之主要部分，因此對其實施遞增添加以確保較佳潤濕性。當充分混合時，在0-400 psi之漸增壓力下使膏糊反覆流經3-輥磨機。將各輥間之間隙調整至1密爾。藉由研磨細度(FOG)來量測分散度。對於導體而言，FOG值可等於或小於20/10。

以下實例中所使用之ASF1100玻璃料(自Asahi Glass公司購得)並非以提供狀態使用。而是在使用前將其研磨至D₅₀在0.5-0.7微米範圍內。

測試程序-效率

將根據本文所述方法構造之太陽能電池置於EETS(Energy Equipment Testing Service有限公司，Cardiff, UK)PVcell測試儀200中用於量測效率。PV電池測試儀中之Xe弧光燈模擬具有已知強度之陽光並輻射電池正表面。測試儀在約400個負載電阻設置下使用四觸點法(four contact method)來量測電流(I)及電壓(V)以確定電池的I-V曲線。根據I-V曲線計算填充因數(FF)及效率(Eff)二者。

將膏糊效率及填充因數值標準化為用與工業標準品接觸之電池所獲得之相應值。

媒劑設計

在厚膜組合物以及一組標準固體系統(包括銀粉末及業內所習知之無機組成以在使用基於氮化矽之抗反射塗層之矽太陽能電池中提供良好電特性)對包括如本文所述不同

樹脂及溶劑之混合物之一系列媒劑進行測試。

因此，將包括業內所用溶劑及樹脂之混合物之基礎組合物作為媒劑A、B、C、D、E及F闡述於表3-6中。對於每一媒劑及標準固體系統而言，該等實例展示選自由下列組成之群之添加劑：

雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯，

DBE-3二元酯(其係85-95%己二酸二甲酯及5-15%戊二酸二甲酯，得自Invista)，

辛基環氧妥爾酸酯 [DRAPEX (R) 4.4]，得自 Witco Chemical，

及 Oxocol(異十四烷醇，由 Nissan Chemical製造)，

對於每一媒劑而言，其係以1%及2%之兩種添加量添加。Foralyn™ 110(氫化松香之異戊四醇酯，得自 Eastman Chemical BV)之添加採用一種量1.25%。

藉助經設計以與65歐姆/平方發射極相適合之寬200微米線電池圖案將構成組合物B1至B9之媒劑B及添加劑絲網印刷至157×157毫米多晶晶圓上。用設計用以製備太陽能電池之氮化矽抗反射塗層對晶圓實施塗佈。使用 DuPont PV381鋁膏糊作為p-型導體且使用PV502作為後表面固定銀組合物。在峰值溫度為925℃之4區Centrotherm爐中燒製該等電池。在1太陽條件下以電性方式量測電池。

樣品B1至B9之5個電池之效率分佈及平均值示於圖3中且清晰地表明在A0與B9之間對於該等實驗中全部添加劑而言性能皆增加+0.6%。藉助100微米圖案將膏糊B7及B9

印刷在同一組晶圓材料上且結果示於圖4中，從而可達成比基礎系統A0增加+1.1%之效率。

圖5展示媒劑與所選添加劑之組合的影響。

表 3

成份	A	媒劑A及添加基質								
	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
媒劑A	12.10	12.10	11.10	10.10	11.10	10.10	11.10	10.10	11.10	10.10
媒劑B										
媒劑C										
媒劑D										
媒劑E										
媒劑F										
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110										
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 4

成份	A	媒劑B及添加基質								
	A0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
媒劑A	12.10									
媒劑B		10.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85
媒劑C										
媒劑D										
媒劑E										
媒劑F										
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 5

成份	A	媒劑C及添加基質								
	A0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
媒劑A	12.10									
媒劑B										
媒劑C		10.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85
媒劑D										
媒劑E										
媒劑F										
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 6

成份	A	媒劑D及添加基質								
	A0	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
媒劑A	12.10									
媒劑B										
媒劑C										
媒劑D		10.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85
媒劑E										
媒劑F										
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 7

成份	A	媒劑E及添加基質								
	A0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
媒劑A	12.10									
媒劑B										
媒劑C										
媒劑D										
媒劑E		10.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85
媒劑F										
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 8

成份	A A0	媒劑F及添加基質								
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
媒劑A	12.10									
媒劑B										
媒劑C										
媒劑D										
媒劑E										
媒劑F		10.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85	9.85	8.85
基礎固體	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90	87.90
媒劑添加物										
Foralyn 110		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
3-乙氧基丙酸乙酯			1.00							
3-乙氧基丙酸乙酯				2.00						
精細OXOCOL-140N					1.00					
精細OXOCOL-140N						2.00				
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯							1.00			
雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯								2.00		
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)									1.00	
DBE-3二元酯(己二酸二甲酯與戊二酸二甲酯之混合物)										2.00
共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

其次，對太陽能電池基板之電產生特性進行量測，該基板具有用含有二元酯之導電膏製備之電極。這裏，二元酯之量有所改變。

膏糊製備

膏糊製備中所用材料如下。各材料之含量示於表9中。

導電功能粉末：使用76重量%球形銀粉之混合物[d₅₀ 1.7-2.8微米，如用雷射散射型粒度分佈量測儀器測定]。

玻璃料：使用硼矽酸鈹玻璃料。總玻璃料之含量為導電膏之3.2重量%。

有機媒介：使用由乙基纖維素樹脂、二元酯(DBE-3，INVISTA公司)及Texanol組成之有機媒介，如表9中所示。此外，將1.6重量%的黏度改良劑添加至有機媒介中。

添加劑：每一導電膏皆含有3.7重量%的ZnO作為添加劑。

膏糊製備通常係由以下程序來達成：稱量適宜量的上述乙基纖維素樹脂、二元酯(DBE-3，INVISTA公司)及Texanol，隨後將其在混合罐中混合15分鐘，之後添加上述銀粉及玻璃料與ZnO並將其再混合5分鐘。當充分混合後，在0-400 psi之漸增壓力下使膏糊反覆流經3-輥磨機。將各輥間之間隙調整至1毫米。藉由研磨細度(FOG)來量測分散度。對於導體而言，典型FOG值通常等於或小於20/10。

表

9

組合物	比較 實例1	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5
Ag	76	76	76	76	76	76
玻璃	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
ZnO	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
有機媒介						
乙基纖維素	2.3	2.3	2.4	2.4	2.5	0.4
黏度改良劑	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
DBE-3	0.0	0.9	1.8	2.7	3.6	14.7
TEXANOL	13.1	12.1	11.2	10.3	9.4	0.0
DBE-3/有機媒介比率	0.00	0.05	0.11	0.16	0.21	0.88

電極製造方法

藉由使用上文(A)中所述之四種導電膏來形成太陽能電池。首先，製備矽(Si)晶圓(38平方毫米及0.2毫米厚)。將鋁膏糊(PV322，E.I. du Pont de Nemours and Company)絲

網印刷在該等Si晶圓之背面上，且隨後在150℃之溫度下乾燥5分鐘。鋁膏糊之經印刷圖案乾燥後係34毫米×34毫米及25微米厚。將Ag膏糊印刷在Si晶圓之正面上以形成具有匯流排及位於匯流排兩側之14個指狀結構線的電極圖案。將具有經印刷圖案之晶圓在150℃下乾燥5分鐘。在IR加熱帶式爐中於空氣中燒製乾燥圖案。最大設置溫度為980℃且其出入時間為(In-Out time)為120秒。匯流排寬為2毫米且厚為15微米，且燒製後指狀結構線寬為150微米且厚為15微米。

FF之測試程序

使用由NPC公司製造之模組NCT-M-150AA電池測試儀評價比較實例1及實例1-5中所得太陽能電池基板的典型特徵(I-V特徵)。根據量測結果繪製電流-電壓曲線(I-V曲線)以計算填充因數(FF值)。一般而言，FF值越高表明太陽能電池的電產生特性越好。

結果

實例1-5之FF值比比較實例高。換言之，據說用二元酯替代部分或全部習用溶劑，太陽能電池之電產生特性可更佳。且亦可看到，放入組合物中之二元酯的量越多，所得FF值越高。

表 10

	比較 實例1	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5
FF	0.725	0.740	0.745	0.744	0.750	0.76

【圖式簡單說明】

圖 1A 至 1F 展示闡釋製作半導體裝置之製程流程圖。

圖 1 中所示參考編號解釋如下：

10：p-型矽基板

20：n-型擴散層

30：氮化矽膜、氧化鈦膜或氧化矽膜

40：p⁺層(背表面電場，BSF)

60：在背面形成之鋁膏糊

61：背面鋁電極(藉由燒製背面鋁膏糊而獲得)

70：在背面形成之銀或銀/鋁膏糊

71：背面銀或銀/鋁電極(藉由燒製背面銀膏糊而獲得)

500：根據本發明在正面上形成之銀膏糊

501：本發明正面銀電極(藉由燒製正面銀膏糊而形成)

圖 2A 提供其中厚膜導體組合物已印刷在基板上以形成兩個匯流排之例示性半導體的俯視圖；

圖 2B 提供其中厚膜導體組合物已印刷在基板上以形成三個匯流排之例示性半導體的俯視圖；

圖 3 闡釋採用本文所述組合物 A0 及 B1 至 B9 之寬 200 微米線之 % 效率；

圖 4 闡釋採用本文所述組合物之 100 微米線之 % 效率；及

圖 5 闡釋採用本文所述組合物的寬 200 微米線之 % 效率。

【主要元件符號說明】

10 p-型矽基板

20 n-型擴散層

30	氮化矽膜/氧化鈦膜/氧化矽膜
40	p+層
60	在背面形成之鋁膏糊
61	背面鋁電極
70	在背面形成之銀或銀/鋁膏糊
71	背面銀或銀/鋁電極
201	第一匯流排
203	第一組連接線
205	第二匯流排
207	第二組連接線
209	第一匯流排
211	第一組連接線
213	第二匯流排
215	第二組連接線
217	第三組連接線
219	第三匯流排
221	第四組連接線
500	根據本發明在正面上形成之銀膏糊
501	本發明正面銀電極

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：98118103

※申請日：98.6.1

※IPC 分類：H01B1/22(2006.01)
H01L31/0224(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於半導體裝置之製造之導體組合物及方法

CONDUCTIVE COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR USE IN THE
MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICES

二、中文發明摘要：

本發明實施例係關於矽半導體裝置及用於太陽能電池裝置正面之導電膏。

三、英文發明摘要：

Embodiments of the invention relate to a silicon semiconductor device,
and a conductive paste for use in the front side of a solar cell device.

七、申請專利範圍：

1. 一種厚膜導體組合物，其包括：
 - a) 一或多種導電粉末；
 - b) 一或多種玻璃料；其分散於
 - c) 有機媒介，其中該有機媒介包括一或多種選自由下列組成之群之組份：雙(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯(Octyl Epoxy Tallate)、異十四烷醇、及氫化松香之異戊四醇酯。
2. 如請求項1之厚膜導體組合物，其中該二元酯係一或多種選自由己二酸、戊二酸及琥珀酸之二甲酯組成之群之化合物。
3. 如請求項1之厚膜導體組合物，其中該玻璃料以該總玻璃組合物之重量%計包括： SiO_2 1-36、 Al_2O_3 0-7、 B_2O_3 1.5-19、 PbO 20-83、 ZnO 0-42、 CuO 0-4、 Bi_2O_3 0-35、 ZrO_2 0-8、 TiO_2 0-7、 PbF_2 3-34。
4. 如請求項1之厚膜導體組合物，其中其進一步包括金屬/金屬氧化物添加劑。
5. 如請求項4之厚膜導體組合物，其中該金屬/金屬氧化物添加劑係選自由下列組成之群：
 - a) 金屬，其中該金屬係選自Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；
 - b) 一或多種選自由下列之金屬的金屬氧化物：Zn、Mg、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr。
 - c) 在燒製後可產生(b)中之該等金屬氧化物之化合物；及

d) 其混合物。

6. 如請求項5之厚膜導體組合物，其中該含Zn添加劑係ZnO。

7. 一種於基板上包括如請求項1之厚膜導體組合物之結構。

8. 如請求項7之結構，其中該基板係一或多個絕緣層。

9. 如請求項7之結構，其包括一或多個半導體基板。

10. 一種製造半導體裝置之方法，其包括：

a) 提供一或多個半導體基板、一或多個絕緣膜、及厚膜導體組合物，其中該厚膜導體組合物包括：

i) 一或多種導電粉末，

ii) 一或多種玻璃料，其分散於

iii) 有機媒介，其係選自由下列組成之群：雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、辛基環氧妥爾酸酯、異十四烷醇、及氫化松香之異戊四醇酯，

b) 將該絕緣膜施加至該半導體基板上；

c) 將該厚膜組合物施加至該半導體基板上之該絕緣膜上；及

d) 燒製該半導體、絕緣膜及厚膜組合物。

11. 如請求項10之方法，其中該絕緣膜包括一或多種選自下列之組份：氧化鈦、氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化矽、及氧化矽/氧化鈦。

12. 一種太陽能電池之電極，其係藉由將如請求項1之厚膜

導體組合物施加至太陽能電池之基板上及燒製該所施加厚膜導體組合物而形成。

八、圖式：



圖 1A

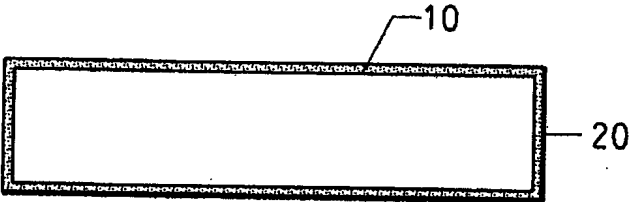


圖 1B

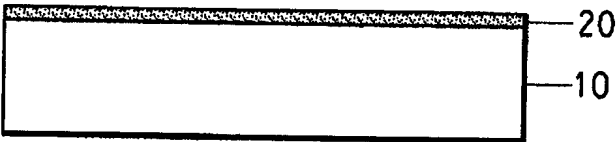


圖 1C

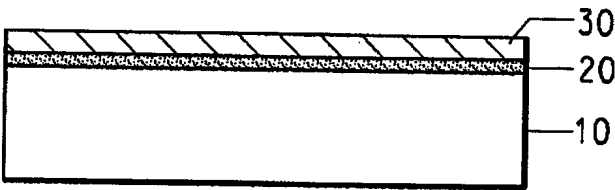


圖 1D

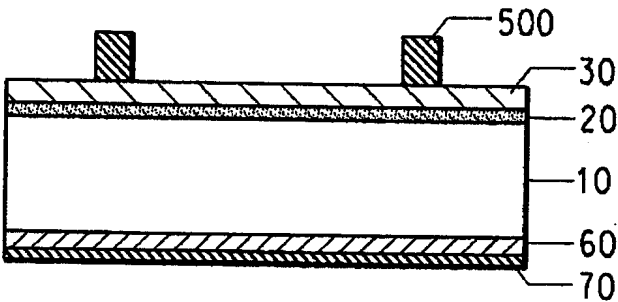


圖 1E

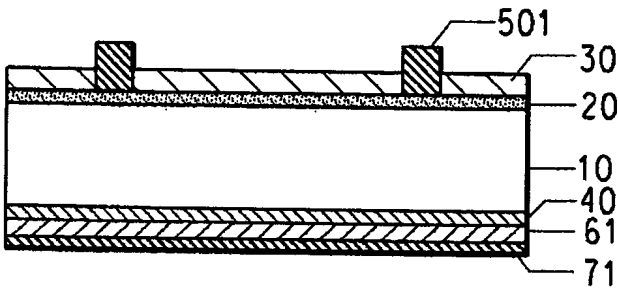


圖 1F

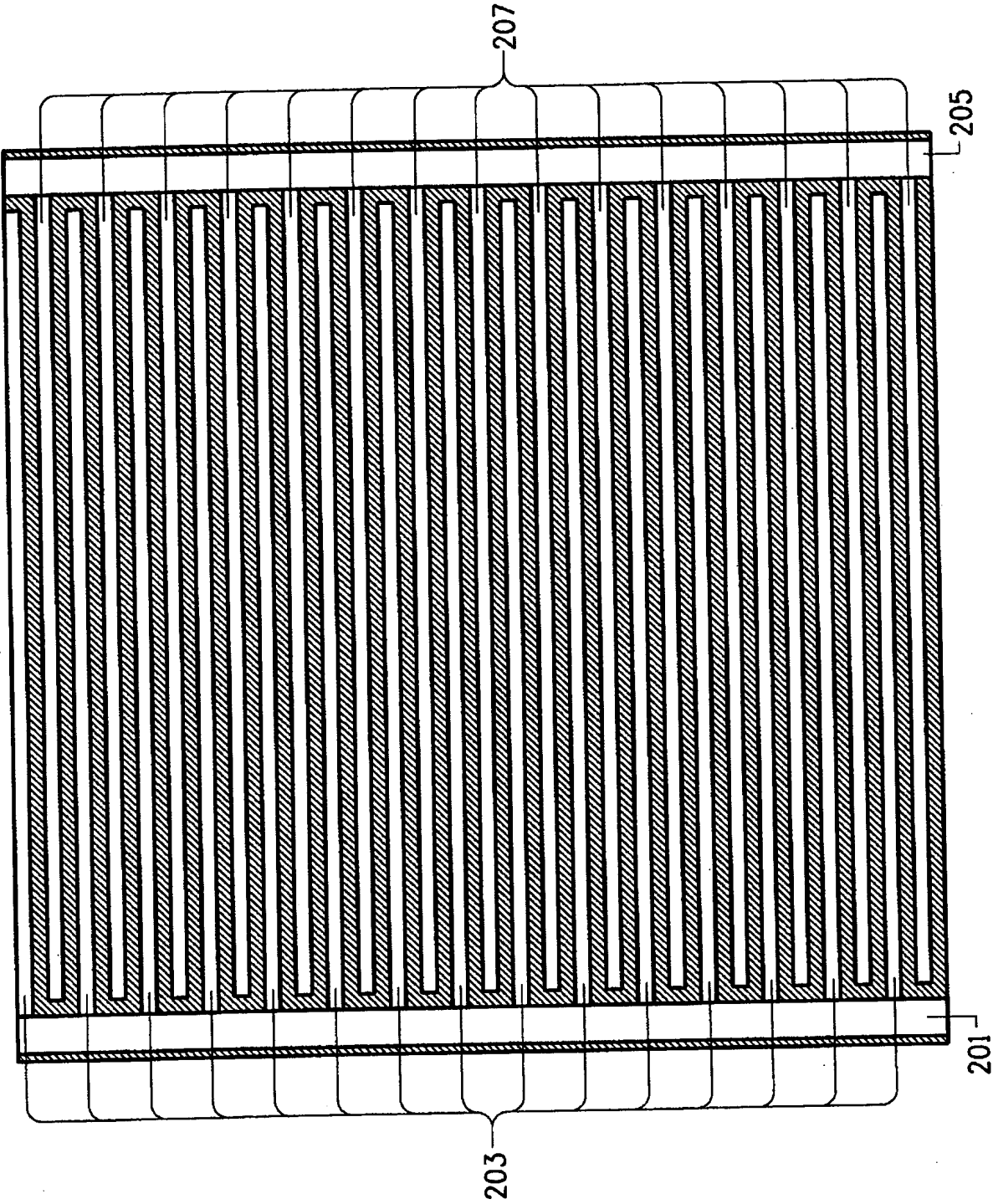


圖 2A

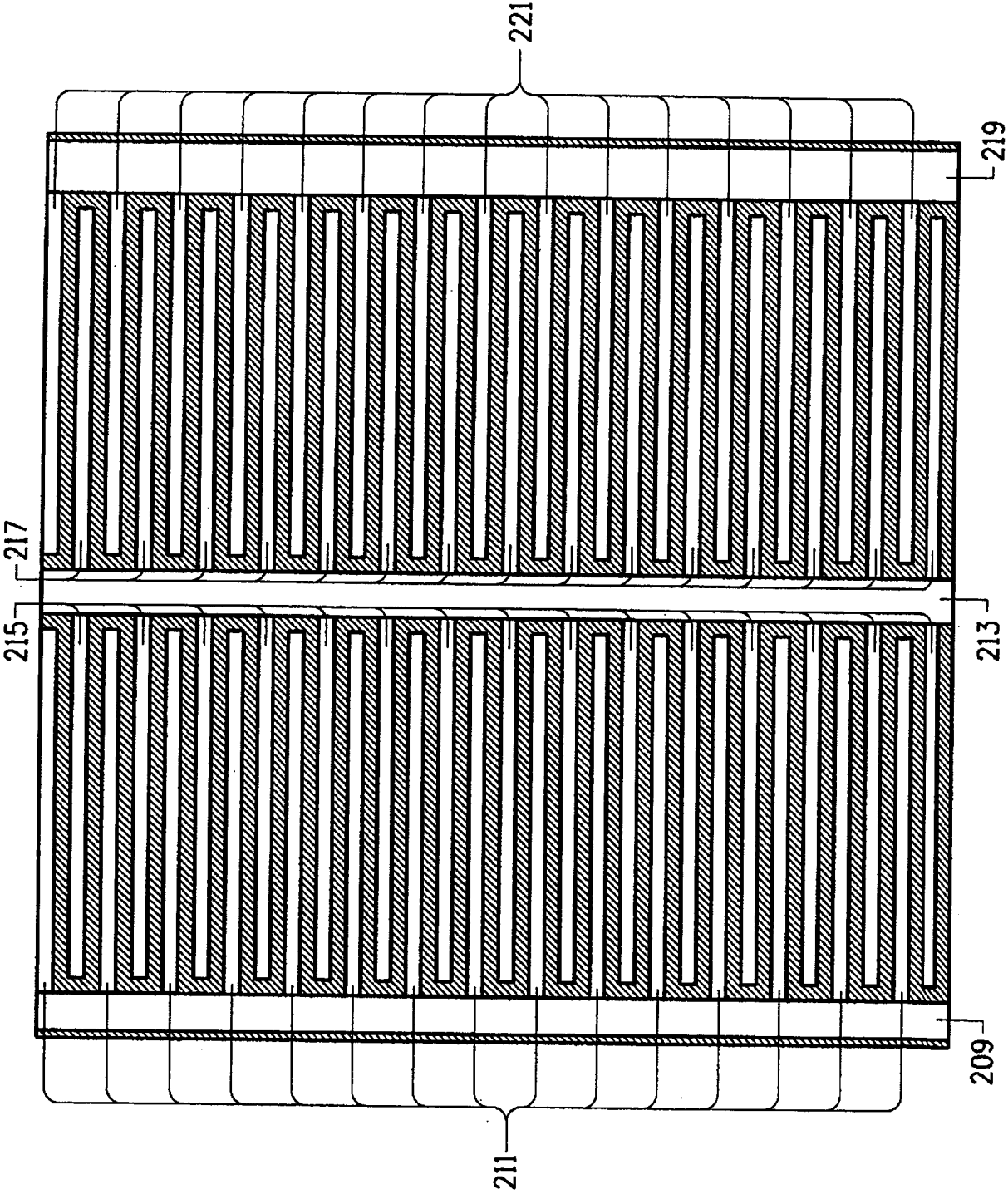


圖 2B

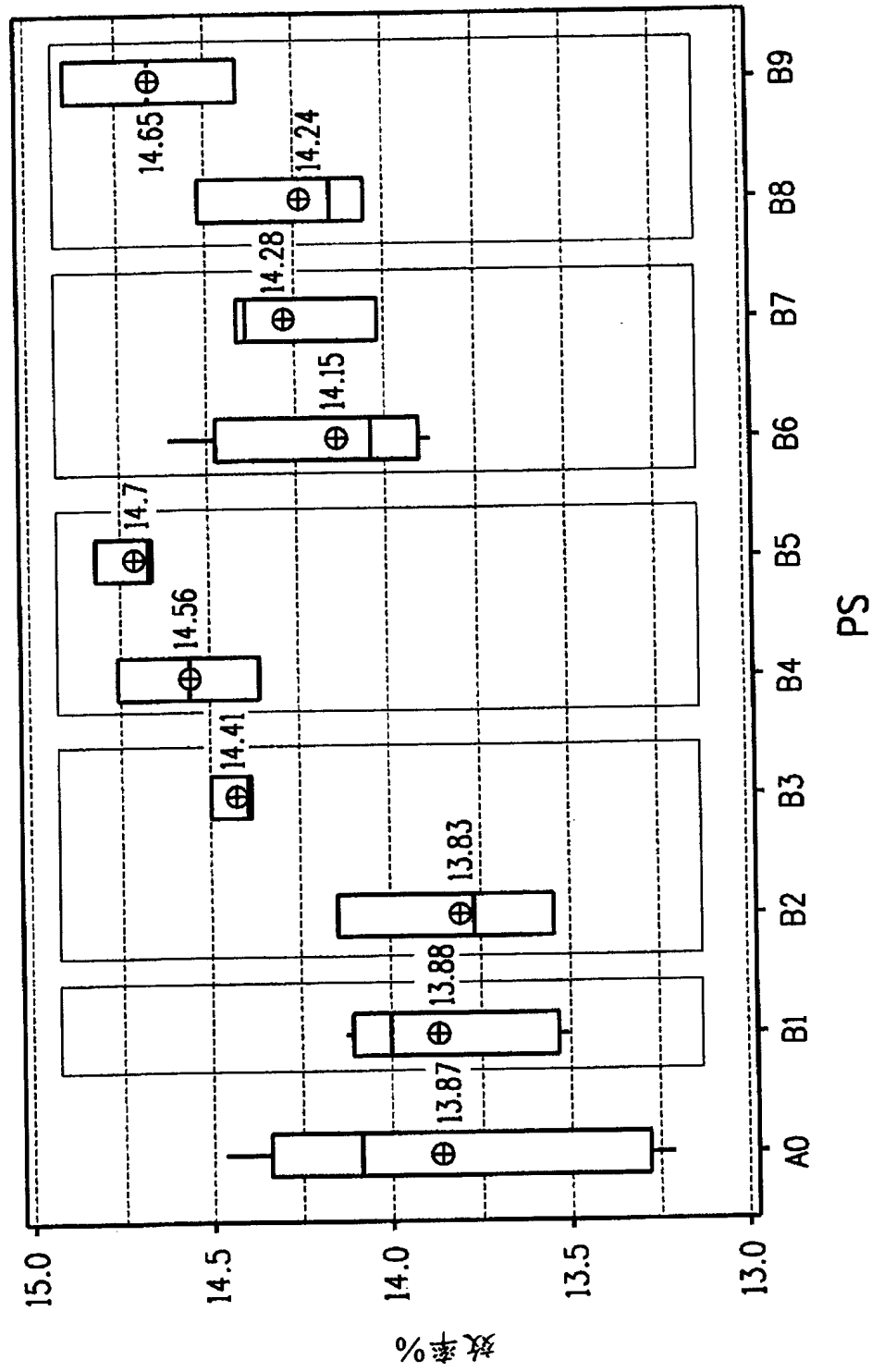
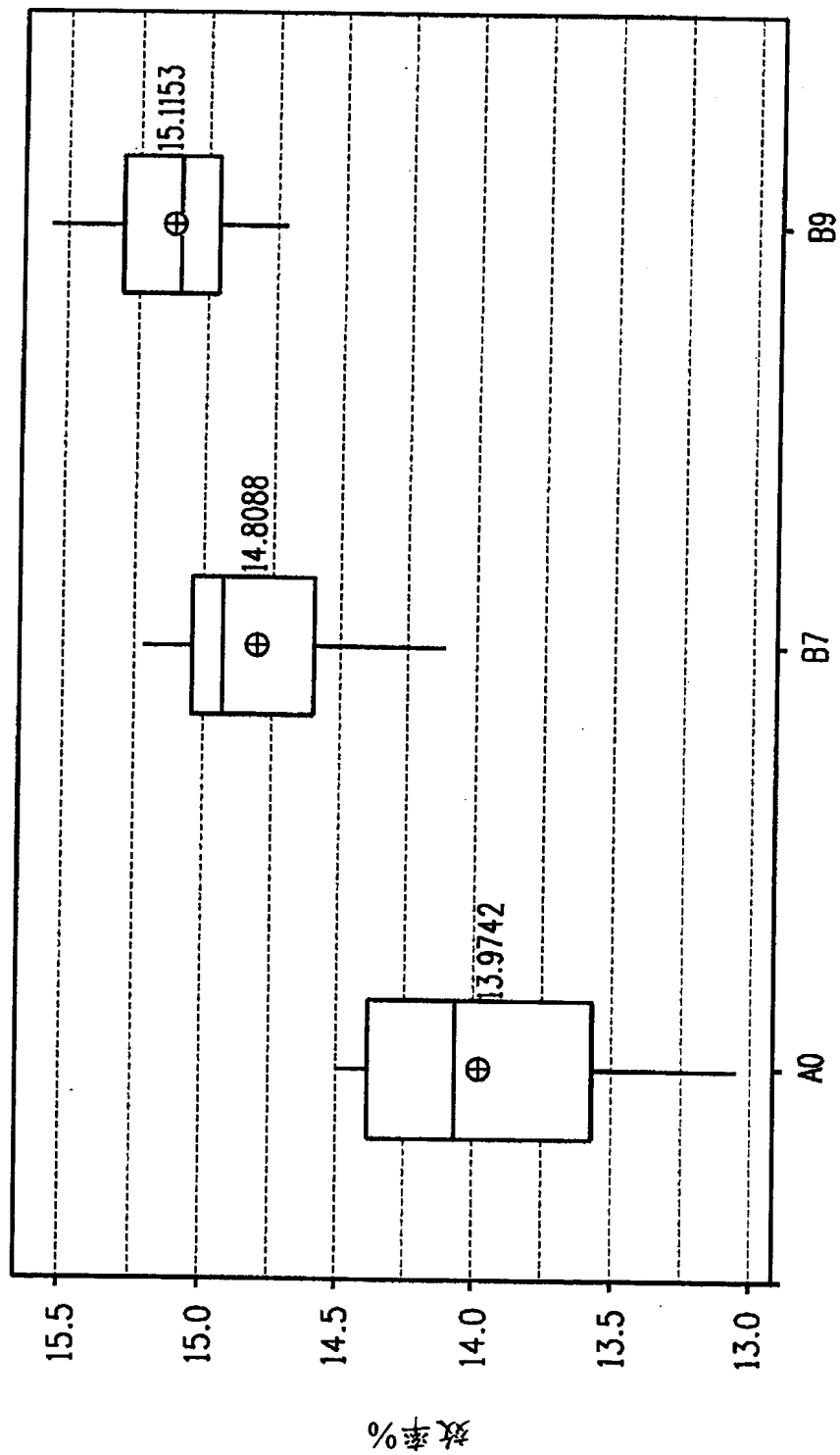
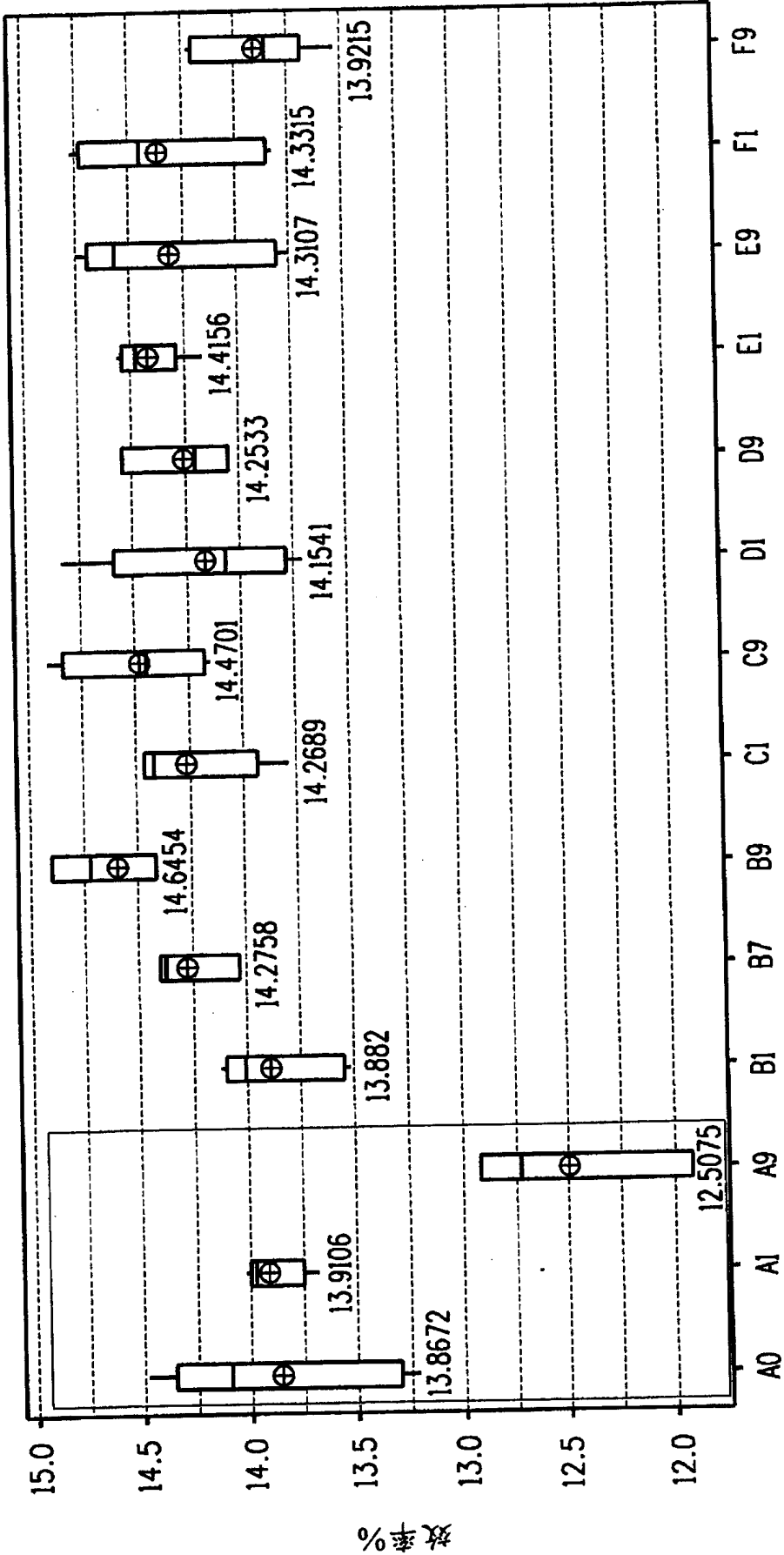


圖 3



實例組合物
圖 4



正面 Ag

圖 5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1F)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|------------------|
| 10 | p-型矽基板 |
| 20 | n-型擴散層 |
| 30 | 氮化矽膜/氧化鈦膜/氧化矽膜 |
| 40 | p ⁺ 層 |
| 61 | 背面鋁電極 |
| 71 | 背面銀或銀/鋁電極 |
| 501 | 本發明正面銀電極 |

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)