



(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 201041821 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099111163

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C03C8/14 (2006.01)* *H01B1/16 (2006.01)*
 C03C3/064 (2006.01) *H01L21/283 (2006.01)*
 H01L31/0224(2006.01) *H01L31/042 (2006.01)*

(30)優先權：2009/04/09 美國 61/167,900

(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：勞林 布萊恩 J LAUGHLIN, BRIAN J. (US)；卡羅 艾倫 弗瑞德瑞克 CARROLL, ALAN FREDERICK (US)；漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；王約利 WANG, YUELI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 32 頁

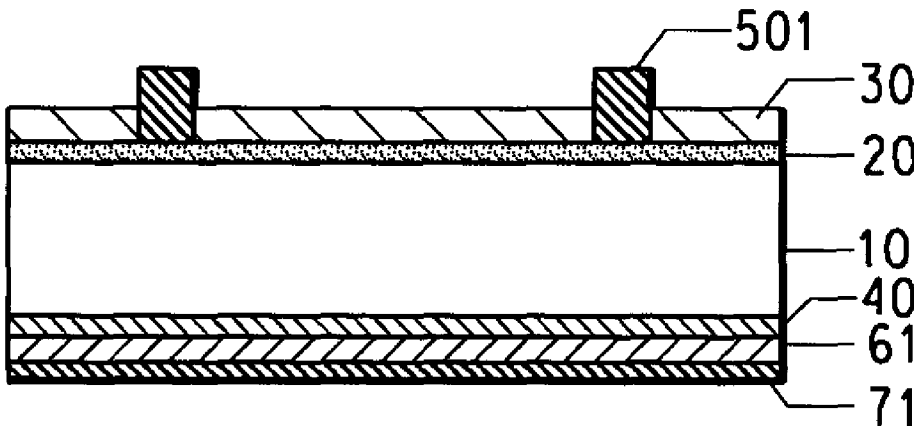
(54)名稱

用於光伏打電池之導體中的玻璃組合物

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

(57)摘要

本發明係關於矽半導體裝置及光伏打電池之導電膏中所用的玻璃組成物。



- 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(背面電場，BSF)
- 61：鋁背側電極(藉由燒製背側鋁膏所獲得)
- 71：銀或銀/鋁背面電極(藉由燒製背面銀膏所獲得)
- 501：根據本發明之銀前側電極(藉由燒製前側銀膏所獲得)



(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 201041821 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099111163

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. :

C03C8/14 (2006.01)

H01B1/16 (2006.01)

C03C3/064 (2006.01)

H01L21/283 (2006.01)

H01L31/0224(2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/09 美國 61/167,900

(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：勞林 布萊恩 J LAUGHLIN, BRIAN J. (US)；卡羅 艾倫 弗瑞德瑞克 CARROLL, ALAN FREDERICK (US)；漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN (US)；王約利 WANG, YUELI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 32 頁

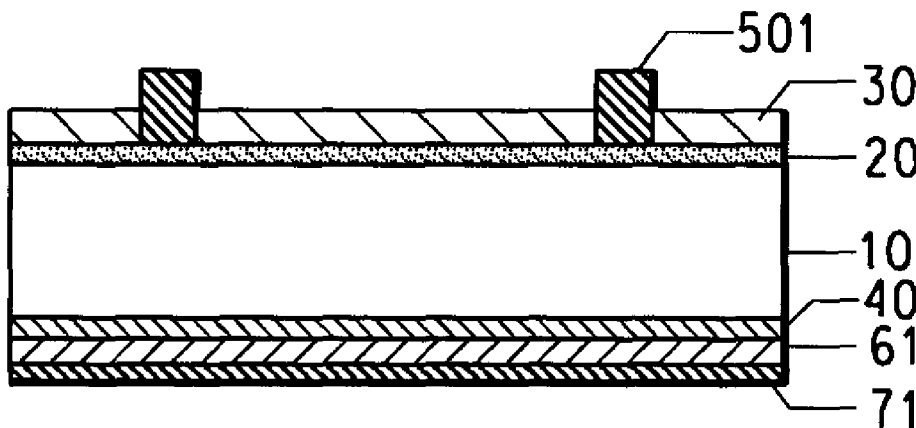
(54)名稱

用於光伏打電池之導體中的玻璃組合物

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS

(57)摘要

本發明係關於矽半導體裝置及光伏打電池之導電膏中所用的玻璃組成物。



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(背面電場，BSF)

61：鋁背側電極(藉由燒製背側鋁膏所獲得)

71：銀或銀/鋁背面電極(藉由燒製背面銀膏所獲得)

501：根據本發明之銀前側電極(藉由燒製前側銀膏所獲得)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之實施例係關於一種矽半導體裝置，及一種導電厚膜組成物，其含有用於一太陽能電池裝置中的玻璃熔塊 (glass frit)。

【先前技術】

具有 p 型基極之一傳統太陽能電池結構具有一負電極及一正電極，該負電極可位在該電池之前側上 (亦稱為受光面 (sun-side) 或受照面 (illuminated side))，且該正電極係位在相反面上。入射在一半導體本體之 p-n 接面上具有適當波長的輻射係用以做為一外部能源，以在該半導體本體中產生電洞電子對。由於在一 p-n 接面上存有電位差，故電洞及電子以相反方向移動橫越該接面，且因此引起能夠供給電力予一外部電路的電流流動。大部份的太陽能電池係為一已被金屬化之矽晶圓的形式，亦即，其具備有導電之金屬接觸點。

因此，需要具有改善電氣性能之組成物、結構 (例如，半導體、太陽能電池或光二極體結構) 及半導體裝置 (例如，半導體、太陽能電池或光二極體裝置)，及其製作方法。

【發明內容】

本發明之一實施例關於一種組成物，包括：(a) 一或多個導電材料，以該玻璃組成物的重量百分比 (wt%) 表示；(b) 一或多個玻璃熔塊，其中該等玻璃熔塊之至少一者包括：

17至26重量百分比的 SiO_2 ，2至9重量百分比的 B_2O_3 ，1至17重量百分比的F，47至75重量百分比的Bi；以及(c)有機載體。在一態樣中，上述之鉍(Bi)可選自於下列所組成的群組： Bi_2O_3 和 BiF_3 ，及其中前述之 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{BiF}_3$ 佔該玻璃組成物的重量百分比為55至85重量百分比。在另一態樣中，上述之氟(F)可選自於下列所組成的群組： NaF 、 LiF 、 BiF_3 及 KF 。該組成物可包括一或多個添加劑，其選自於下列組成的群組：(a)一金屬，其中該金屬係選自於Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)選自於Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr之金屬之一或多者的一金屬氧化物；(c)在燒製時可產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；以及(d)它們的混合物。在一實施例中，該等添加劑可包括ZnO，或在燒製時形成ZnO的一化合物。上述之ZnO可佔該組成物總重量之2至10重量百分比。上述之玻璃熔塊可佔該組成物總重量之1至6重量百分比。上述之導電材料可包括Ag。上述之Ag在該組成物中所佔之固體部分為90至99重量百分比。

另一實施例關於一種製造半導體裝置之方法，其包括以下步驟：(a)提供一半導體基板，一或多個絕緣膜、及本文所述之該厚膜組成物；(b)塗敷該絕緣膜至該半導體基板；(c)塗敷該厚膜組成物至該半導體基板上的絕緣膜；以及(d)燒製該半導體、該絕緣膜及該厚膜組成物。在一態樣中，該絕緣膜可包括一或多個成分，其選自於：氧化鈦、

氮化矽、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 、氧化矽及氧化矽/氧化鈦。
在一實施例中，該絕緣膜可包括氮化矽。

另一實施例關於一種藉由本文所述之方法所製成的半導體裝置。一態樣係關於一種含有一電極之半導體裝置，其中在燒製之前，該電極包括本文所述之該組成物。一實施例關於一種包含該半導體裝置之太陽能電池。

一實施例關於包含一半導體基板、一絕緣膜及一前側電極之半導體裝置，其中該前側電極包括一或多個選自於由矽酸鋅、矽鋅礦及矽酸鈹所組成之群組的成分。

【實施方式】

如本文所運用方式，「厚膜組成物」係指一組成物，一旦在一基板上遭燒製後，它具有厚度1至100微米。該等厚膜組成物包含一導電材料、一玻璃組成物及有機載體。該厚膜組成物可包括額外成分。如本文所運用方式，該等額外成分稱為「添加劑」。

本文所述之組成物包括分散在一有機介質中的一或多個電功能性材料及一或多個玻璃熔塊。此等組成物可為厚膜組成物。該等組成物亦可包括一或多個添加劑。例示性的添加劑可包括金屬、金屬氧化物或在燒製期間可產生此等金屬氧化物的任何化合物。

在一實施例中，電功能性粉末可為導電粉末。在一實施例中，可在一半導體裝置中使用該(該等)組成物，例如導電組成物。在此實施例的一態樣中，該半導體裝置可為一太陽能電池或一光二極體。在此實施例的另一態樣中，該

半導體裝置可為範圍廣泛的半導體裝置之其中一種。在一實施例中，該半導體裝置可為一太陽能電池。

在一實施例中，本文所述之厚膜組成物可使用在一太陽能電池中。在此實施例的一態樣中，該太陽能電池的效率可大於參考太陽能電池之70%。在另一實施例中，該太陽能電池效率可大於參考太陽能電池效率之80%。該太陽能電池效率可大於參考太陽能電池效率之90%。

玻璃熔塊

本發明之一態樣係關於玻璃熔塊組成物。在一實施例中，於下表I中列出玻璃熔塊組成物(亦稱為玻璃組成物)。

本文所述之玻璃組成物，亦稱為玻璃熔塊，包含特定的百分比成分(亦稱為元素構成區(元素含量constituency))。明確言之，上述之百分比係原料中所使用之成分的百分率比例，而隨後會如本文所述處理該原料，以形成一玻璃組成物。此命名法為熟習本項技藝者所習知。換句話說，該組成物包含特定的成分，且此等成分的百分比係表示成對應氧化物形式的百分比。如熟習本項技藝者在玻璃化學中所理解，在製作玻璃的過程中，可能會釋放出一特定部分的揮發性物種(volatile species)。揮發性物種的一實例係氧氣。

若以一經燒製之玻璃開始，則熟習本項技藝者可使用本技藝中已知的方法計算出本文所述之原料成分的百分比(元素構成區)，該等方法包括但不侷限於：感應耦合電漿放射光譜儀(ICPES)、感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP-

AES)及類似者。此外，可使用下列的例示性技術：X射線螢光光譜學(XRF)；核磁共振光譜學(NMR)；電子順磁共振光譜學(EPR)；梅斯堡光譜學(Mössbauer spectroscopy)；電子微探針能量散佈光譜學(EDS)；電子微探針波長散佈分譜學(WDS)；陰極發光(CL)。

本文所述之玻璃組成物包括表I所列的組成物但不侷限於此；熟習玻璃化學技藝者可構思製出具有額外組成成分的微量取代物，且不會實質上改變該玻璃組成物的期望性質。例如，可分別使用或結合使用玻璃形成劑的取代物(如，以重量百分比(wt%)計，0至3的 P_2O_5 、0至3重量百分比的 GeO_2 、0至3重量百分比的 V_2O_5)，以達到類似的性能。例如，一或多個中間氧化物，如 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 CeO_2 及 SnO_2 可取代存在於一玻璃組成物中的其它中間氧化物(即 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2)。

一態樣關於包含一或多個含氟成分的玻璃熔塊組成物，其包括但不侷限於：氟之鹽類、氟化物、金屬含氟氧化化合物及類似者。此等含氟成分包括但不侷限於， BiF_3 、 AlF_3 、 NaF 、 LiF 、 KF 、 CsF 、 ZrF_4 、 TiF_4 及/或 ZnF_2 。

用於製造本文所述之玻璃熔塊的一例示性方法係藉由傳統的玻璃製作技術。先以所需比例稱重組成成分，然後將其混合，再於一熔爐中加熱，以在鉑合金坩堝中形成一熔體(melt)。熟習製造玻璃熔塊之技藝者可運用氧化物當作原料，或者氟化物或含氟氧鹽類亦可。作為另一替代方式，可使用在低於玻璃熔化溫度(glass melting temperature)

的溫度下分解成氧化物、氟化物或含氟氧化物的鹽類當作原料，該等鹽類如硝酸鹽(nitrate)、亞硝酸鹽(nitrites)、碳酸鹽(carbonate)或水合物(hydrates)。如在本技藝中熟知，加熱會導致一峰值溫度(800至1400°C)，且經過一段時間後會使得該熔體完全變成均質液體，及不會含有該等原料的任何殘餘分解產物。於相互對轉的不鏽鋼滾輪之間淬火熔化的玻璃，以形成10至15密耳(mil)厚的玻璃薄板。接著磨碾所得的玻璃薄板，以形成一在期望目標(例如0.8至1.5 μm)間具有50%體積分佈集合的粉末。熟習製造玻璃熔塊技藝者可運用替代性的合成技術方案，其包括但不侷限於，於非貴重金屬坩堝中熔化、於陶瓷坩堝中熔化、水淬火、溶膠-凝膠法(sol-gel)、噴霧熱裂解法(spray pyrolysis)或其它用於製作玻璃之粉末形態的合適方法。

表1示出本文所述之例示性但非限制性之玻璃組成物，其以玻璃組成物總重量之重量百分比表示。除非另有指示，如本文所運用方式，重量百分比意謂玻璃組成物的重量百分比。在一實施例中，本文所述之玻璃熔塊組成物可包括： SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 BiF_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CuO 、 Na_2O 、 NaF 、 Li_2O 、 LiF 之一或多者。在此實施例的態樣中，上述之

SiO_2 可為17至26重量百分比，19至24重量百分比，或20至22重量百分比； B_2O_3 可為2至9重量百分比，3至7重量百分比，或3至4重量百分比；

Al_2O_3 可為0.2至5重量百分比，0.2至2.5重量百分比，或0.2

至0.3重量百分比；

Bi_2O_3 可為0至65重量百分比，25至64重量百分比，或46至64重量百分比；

BiF_3 可為1至67重量百分比，2至43重量百分比，或2至19重量百分比；

ZrO_2 可為0至5重量百分比，2至5重量百分比，或4至5重量百分比；

TiO_2 可為1至7重量百分比，1至5重量百分比，或1至3重量百分比；

CuO 可為0至3重量百分比或2至3重量百分比；

Na_2O 可為0至2重量百分比或1至2重量百分比；

NaF 可為0至3重量百分比或2至3重量百分比；

Li_2O 可為0至2重量百分比或1至2重量百分比；或 LiF 可為0至3重量百分比或2至3重量百分比

熟習製作玻璃技藝者可以 K_2O 取代一些或全部的 Na_2O 或 Li_2O ，或以 KF 取代一些或全部的 NaF 或 LiF ，且所產出玻璃的性質具有類似於上文所列出之組成物的性質。可另外以表II所示之玻璃組成物的元素(以重量百分比計)描述該等玻璃組成物。在一實施例中，該玻璃部分地可為砂8至12元素含量重量百分比，9至11元素含量重量百分比，或9.5至10.75元素含量重量百分比；

鋁0.1至3元素含量重量百分比，0.1至0.2元素含量重量百分比，或0.14至0.16元素含量重量百分比；

鋇0至4元素含量重量百分比，2至4元素含量重量百分比，

或3至4元素含量重量百分比；

硼0.5至3元素含量重量百分比，.05至2元素含量重量百分比，或1至1.25元素含量重量百分比；

銅0至3元素含量重量百分比，0至2.5元素含量重量百分比，或2至2.5元素含量重量百分比；

鈦0.5至4元素含量重量百分比，1至4元素含量重量百分比，或1至1.5元素含量重量百分比；

鋰0至1元素含量重量百分比，0至0.8元素含量重量百分比，或0.6至0.8元素含量重量百分比；

鈉0至2元素含量重量百分比，0至1.5元素含量重量百分比，或1至1.5元素含量重量百分比；

氟0至17元素含量重量百分比，0至7元素含量重量百分比，或3至7元素含量重量百分比；或

鉍49至58元素含量重量百分比，52至58元素含量重量百分比，或55至58元素含量重量百分比。

在一實施例中， $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiF}_3$ 係55至85重量百分比。在另一實施例中， $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiF}_3$ 係58至67重量百分比。

在一另外實施例中，本文之該(該等)玻璃熔塊組成物可包括一第三組成分之一或多者： CeO_2 、 SnO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 MoO_3 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 FeO 、 HfO_2 、 Cr_2O_3 、 CdO 、 Nb_2O_5 、 Ag_2O 、 Sb_2O_3 及金屬鹵化物(例如， NaCl 、 KBr 、 NaI)。

熟習本項技藝者應理解，在選擇原料時可能會無意中包括於處理過程期間混入玻璃中的雜質。例如，雜質可存在

於數百至數千ppm(百萬分之一，濃度單位)的範圍內。

雜質的存在並不會改變玻璃、厚膜組成物或已燒製裝置的特性。例如，即使厚膜組成物含有雜質，但是包含該厚膜組成物的太陽能電池仍可具有本文所述之效率。

在此實施例之另一態樣中，厚膜組成物可包括分散在一有機介質中的電功能性粉末及玻璃陶瓷熔塊。在一實施例中，可在一半導體裝置中使用此等厚膜導電組成物。在此實施例的一態樣中，該半導體裝置可為一太陽能電池或一光二極體。

玻璃熔塊佔全部組成物的量係在該組成物總重量之0至8重量百分比的範圍內。在一實施例中，該玻璃組成物所存在的量係佔該全部組成物總重量之1至6重量百分比。在另一實施例中，該玻璃組成物所存在的量係佔該全部組成物總重量之2至5重量百分比。

導電材料

在一實施例中，該厚膜組成物可包括一個功能相，該功能相能夠賦予組成物適當的電功能特性。在一實施例中，電功能性粉末可為導電粉末。在一實施例中，該電功能相可包括導電材料(本文亦稱為導電粒子)。該等導電粒子例如可包括導電粉末、導電薄片或它們的一混合物。

在一實施例中，該等導電粒子可包括Ag。在另一實施例中，該等導電粒子可包括銀(Ag)及鋁(Al)。在另一實施例中，該等導電粒子可包括例如下列元素之一或多者：Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Al、Ag-Pd、Pt-Au等等。在一實施例

中，該等導電粒子可包括下列之一或多者：(1) Al、Cu、Au、Ag、Pd及Pt；(2) Al、Cu、Au、Ag、Pd及Pt之合金；以及(3)它們的混合物。

在一實施例中，該組成物的功能相最好可塗佈有或沒有塗佈導電銀粒子。在塗佈有銀粒子的一實施例中，該等銀粒子至少部分塗佈有一界面活性劑(surfactant)。在一實施例中，該界面活性劑可包括下列非限制性界面活性劑之一或多者：硬脂酸(stearic acid)、軟脂酸(palmitic acid)、硬脂酸鹽；軟脂酸鹽(palmitate)、月桂酸(lauric acid)、棕櫚酸(palmitic acid)、油酸(oleic acid)、硬脂酸(stearic acid)、癸酸(capric acid)、肉豆蔻酸(myristic acid)及亞麻油酸(linoleic acid)之鹽類；及它們的混合物。反離子(counter-ion)可為但不限於，氫、銨、鈉、鉀及它們的混合物。

該銀粒子的粒度(particle size)並未受到任何特殊限制。在一實施例中，平均粒度可小於10微米，及在另一實施例中，其不大於5微米。於一態樣中，該平均粒度例如可為0.1至5微米。

在一實施例中，該銀可佔該膏組成物之60至90重量百分比。在另一實施例中，該銀可佔該膏組成物之70至85重量百分比。在另一實施例中，該銀可佔該膏組成物之75至85重量百分比。在另一實施例中，該銀可佔該膏組成物之78至82重量百分比。

在一實施例中，該銀可佔該組成物之固體部分(即，不

包括有機載體)之90至99重量百分比。在另一實施例中，該銀可佔該組成物的固體部分之92至97重量百分比。在另一實施例中，該銀可佔該組成物的固體部分之93至95重量百分比。

如本文所運用方式，「粒度」意指「平均粒度」；「平均粒度」意謂著50%的體積分佈大小。可藉由熟習本項技藝者人士所理解的多個方法決定體積分佈大小，這些方法包括但不侷限於，使用一Microtrac粒度分析儀的雷射繞射及分散法。

添加劑

在一實施例中，該厚膜組成物可包括一添加劑。在一實施例中，該添加劑可選自於下列之一或多者：(a)一金屬，其中該金屬係選自於Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr；(b)選自於Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu及Cr之金屬之一或多者的一金屬氧化物；(c)在燒製時可產生(b)之金屬氧化物的任何化合物；以及(d)它們的混合物。

在一實施例中，該添加劑可包括一含Zn添加劑。該含Zn添加劑可包括下列之一或多者：(a)Zn；(b)Zn之金屬氧化物；(c)在燒製時可產生Zn之金屬氧化物的任何化合物；以及(d)它們的混合物。在一實施例中，該含Zn添加劑可包括樹脂酸鋅(Zn resinate)。

在一實施例中，該含Zn添加劑可包括氧化鋅(ZnO)。該ZnO可具有一平均粒度在1奈米至10微米的範圍內。在另

一實施例中，該 ZnO 可具有一平均粒度在 40 奈米至 5 微米的範圍內。在另一實施例中，該 ZnO 可具有一平均粒度在 60 奈米至 3 微米的範圍內。在另一實施例中，該 ZnO 可具有一平均粒度例如小於 100 nm；小於 90 nm；小於 80 nm；1 nm 至小於 100 nm；1 nm 至 95 nm；1 nm 至 90 nm；1 nm 至 80 nm；7 nm 至 30 nm；1 nm 至 7 nm；35 nm 至 90 nm；35 nm 至 80 nm；65 nm 至 90 nm；60 nm 至 80 nm；及在其等之間的範圍內。

在一實施例中，ZnO 在該組成物中所存在的量係佔全部組成物總重量之 2 至 10 重量百分比的範圍內。在一實施例中，ZnO 所存在的量係佔全部組成物總重量之 4 至 8 重量百分比的範圍內。在另一實施例中，ZnO 所存在的量係佔全部組成物總重量之 5 至 7 重量百分比的範圍內。在另一實施例中，該 ZnO 所存在的量係佔全部組成物總重量大於 4.5 重量百分比、5 重量百分比、5.5 重量百分比、6 重量百分比、6.5 重量百分比、7 重量百分比或 7.5 重量百分比的範圍內。

在另一實施例中，該含 Zn 添加劑(例如 Zn、樹脂酸鋅等等)在全部厚膜組成物中所存在的量係在 2 至 16 重量百分比的範圍內。在另一實施例中，該含 Zn 添加劑所存在的量係佔全部組成物總重量之 4 至 12 重量百分比的範圍內。在另一實施例中，該含 Zn 添加劑所存在的量係佔全部組成物總重量大於 4.5 重量百分比、5 重量百分比、5.5 重量百分比、6 重量百分比、6.5 重量百分比、7 重量百分比或 7.5 重量百

分比的範圍內。

在一實施例中，該金屬/金屬氧化物添加劑(如Zn)的粒度係在7奈米(nm)至125 nm的範圍內；在另一實施例中，該粒度可例如小於100 nm、90 nm、85 nm、80 nm、75 nm、70 nm、65 nm或60 nm。

有機介質

在一實施例中，本文所述之厚膜組成物可包括有機介質。例如，可藉由機械混合將無機成分與一有機介質混合，以形成膏。可使用廣泛範圍之惰性黏性材料作為有機介質。在一實施例中，該有機介質可為一種有機介質，其中無機成分係以一適當穩定度分散。在一實施例中，該介質的流變性質有助於該組成物的某些特定應用特性，包括：固體之穩定分散性、用於網版印刷的適當黏度及搖變性、基板及膏固體之適當可濕性、良好的乾燥速率及良好的燒製特性。在一實施例中，使用在該厚膜組成物中的有機載體可為一非水惰性液體。可考慮使用多種有機載體，該載體可以包含或不包含增稠劑、穩定劑和/或其他常用添加劑。該有機介質係一在溶劑中之聚合物溶液。在一實施例中，該有機介質亦可包括一或多個成分，如界面活性劑。在一實施例中，該聚合物可為乙基纖維素。其他例示性聚合物包括乙基羥乙基纖維素、木松香、乙基纖維素和酚醛樹脂的混合物、低級醇的聚甲基丙烯酸酯，以及乙二醇單乙酸酯的單丁基醚，或它們的混合物。在一實施例中，有用於本文所述之厚膜組成物中的溶劑包括酯醇

(ester alcohols)和萜烯(terpenes)，例如 α -或 β -萜品醇(alpha-or beta-terpineol)或它們與其他溶劑的混合物，所述其他溶劑例如煤油(kerosene)、鄰苯二甲酸二丁酯(dibutylphthalate)、丁基卡必醇(butyl carbitol)、丁基卡必醇醋酸酯(butyl carbitol acetate)、己二醇(hexylene glycol)以及高沸點醇(high boiling alcohols)和醇酯(alcohol esters)。在另一實施例中，該有機介質可包括揮發性液體，用於在基板上塗敷之後促進快速硬化。

在一實施例中，該聚合物在該有機介質中所存在的量例如係佔全部組成物之8至11重量百分比的範圍內。可使用該有機介質將該厚膜銀組成物調節成一預定的、可進行網版印刷的黏度。

在一實施例中，在厚膜組成物中之有機介質與在分散體中之無機成分的比率可取決於塗敷該膏所用的方法及所使用之有機介質的種類，這一點可由熟習本項技藝者所決定。在一實施例中，為獲得良好的潤濕，分散體可包含70至95重量百分比的無機成分和為5至30重量百分比的有機介質(載體)。

經燒製之厚膜組成物

在一實施例中，可在該半導體裝置的乾燥及燒製期間移除該有機介質。於一態樣中，可在燒製(firing)期間燒結(sinter)該玻璃熔塊、Ag及添加劑，以形成一電極。經燒製的電極可包括得自於燒製及燒結處理所產生的成分、組成物及類似者。例如，於一實施例中，經燒製的電極可包

括矽酸鋅 (zinc-silicates)，其包含但不限於矽鋅礦 (Zn_2SiO_4)及 $Zn_{1.7}SiO_{4-x}$ (於一實施例中 x 可為 0-1)。在另一實施例中，經燒製的電極可包括矽酸鉍 (bismuth silicates)，其包含但不限於 $Bi_4(SiO_4)_3$ 。

在此實施例的一態樣中，該半導體裝置可為一太陽能電池或一光二極體。

製作一半導體裝置之方法

一實施例係關於製作一半導體裝置之方法。在一實施例中，該半導體裝置可使用在一太陽能電池裝置中。該半導體裝置可包括一前側電極，其中，在燒製之前，該前側(受照側)電極可包括本文所述之組成物。

在一實施例中，製作一半導體裝置之該方法包括下列步驟：(a)提供一半導體基板；(b)塗敷一絕緣膜至該半導體基板；(c)塗敷本文所述之一組成物至該絕緣膜；以及(d)燒製該裝置。

有益於本文所述之方法及裝置中的例示性半導體基板為熟習本項技藝者所理解，其包括但不侷限於：單晶矽、多晶矽、帶狀矽 (ribbon silicon) 及類似者。該半導體基板可為接面軸承半導體基板。該半導體基板可摻雜有磷及硼，以形成一 p/n 接面。熟習本項技藝者應理解摻雜半導體基板之方法。

如熟習本項技藝者所認知，該等半導體基板的尺寸(長度乘以寬度)及厚度可有所不同。於一非限制性實例中，半導體基板的厚度可為 50 至 500 微米；100 至 300 微米；或

140至200微米。於一非限制性實例中，半導體基板的長度及寬度可同樣地皆為100至250 mm；125至200 mm；或125至156 mm。

有益於本文所述之方法及裝置中的例示性絕緣膜為熟習本項技藝者所理解，其包括但不侷限於：氮化矽、氧化矽、氧化鈦、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 、氮化的非晶氮化矽及氧化矽/氧化鈦膜。在一實施例中，該絕緣膜可包括氮化矽。該絕緣膜可藉由PECVD、CVD及/或熟習本技藝者已知的其它技術形成。在該絕緣膜係氮化矽的一實施例中，可藉由一電漿增強化學氣相沈積(PECVD)、熱CVD程序或物理氣相沈積(PVD)來形成該氮化矽膜。在該絕緣膜係氧化矽的一實施例中，可藉由熱氧化、熱CVD、電漿CVD或PVD來形成該氧化矽膜。該絕緣膜(或層)亦可稱作抗反射塗層(ARC)。

本文所述之組成物可藉由熟習本項技藝者已知的各種不同方法塗敷至塗佈有ARC之半導體基板(ARC-coated semiconductor substrate)上，該等方法包括但不侷限於，網版印刷(screen-printing)、噴墨(ink-jet)、共擠壓(coextrusion)、注射器計量分配(syringe dispense)、直接寫入(direct writing)、及氣溶膠噴墨(aerosol ink jet)。可以一圖案塗敷該組成物。可以一預定形狀及在一預定位置塗敷該組成物。在一實施例中，該組成物可用以形成該前側電極的導電指狀物(finger)及匯流排(busbar)。在一實施例中，該等導電指狀物之線路的寬度可為20至200微米；40

至150微米；或60至100微米。在一實施例中，該等導電指狀物之線路的厚度可為5至50微米；10至35微米；或15至30微米。

在另一實施例中，該組成物可用以形成導電的、矽接觸指狀物。

如熟習本項技藝者所理解，可將塗佈在該塗佈有ARC之半導體基板上的組成物乾燥達0.5至10分鐘，然後再燒製。在一實施例中，可在乾燥過程期間移除揮發性溶劑及有機物。熟習本項技藝者應將理解燒製條件。在例示性、非限制性燒製條件中，矽晶圓基板在1秒鐘至2分鐘的期間係持續加熱至最大溫度(在600及900°C之間)。在一實施例中，該矽晶圓於燒製過程中在1至10秒鐘的期間達到最大溫度(在650至800°C的範圍內)。在另一實施例中，可在由氧氣及氮氣之混合氣體的一大氣環境中燒製自導電厚膜組成物所形成的電極。此燒製處理移除該有機介質，且燒結在該導電厚膜組成物中具有Ag粉末的玻璃熔塊。在另一實施例中，可在不含有氧氣的一惰性大氣環境中，在高於有機介質移除溫度之溫度燒製自導電厚膜組成物所形成的電極。此燒製處理燒結或熔化在該厚膜組成物中的基金屬導電材料，如銅。

在一實施例中，於燒製期間，經燒製的電極(較佳的是該等指狀物)可與該絕緣膜反應且滲透該絕緣膜，形成與該矽基板的電氣接點。

在另一實施例中，於燒製之前，塗敷其它導電及裝置強

化材料至該半導體裝置之相反型區域，且使用本文所述之組成物共同燒製(cofired)或循序燒製(sequentially fired)。該裝置之相反型區域係位在該裝置之相反面上。該等材料用作電氣接點、鈍化層及可焊黏合區(solderable tabbing area)。

在一實施例中，該相反型區域可位在該裝置的非受照側(背側)上。在此實施例的一態樣中，該背側導電材料可包含鋁。例示性之背側含鋁組成物及塗敷方法係描述在例如US 2006/0272700中，其以提及方式併入本文中。

在另一態樣中，該可焊黏合材料(solderable tabbing material)可包括鋁及銀。包含鋁及銀之例示性黏合組成物係描述於例如US 2006/0231803中，其以提及方式併入本文中。

在另一實施例中，由於p及n區域係並排地形成，故塗敷在該裝置之相反型區域的該等材料係相鄰於本文所述之該等材料。此種裝置將所有金屬接觸材料放置在該裝置之非受照側(背側)上，以最大化入射在該受照側(前側)上的光。

可藉由下面方法從一結構元件開始製造該半導體裝置，其中該結構元件係由一接面軸承半導體基板(junction-bearing semiconductor substrate)和一在其一主要表面上所形成之氮化矽絕緣膜所構成。製造一半導體裝置之方法包括以下步驟：將導電厚膜組成物以一預定形狀和在一預定位置塗敷(例如塗佈及印刷)至該絕緣膜上，該導電厚膜組

成物具有可滲透該絕緣膜之能力；接著，燒製該導電厚膜組成物，使該導電厚膜組成物熔化且穿過該絕緣膜，以造成與矽基板的電氣接觸。該導電厚膜組成物係一厚膜膏組成物，如本文所述，其係由一銀粉末、含Zn添加劑、分散在一有機載體中的一玻璃或玻璃粉末混合物，及視需要額外金屬/金屬氧化物添加劑所製成。

本發明之一實施例係關於一種用本文所述之方法製造的半導體裝置。含有本文所述之組成物的裝置可包括矽酸鋅，如上述。

本發明之一實施例係關於一種用上文所述之方法製造的半導體裝置。

可與本文所述之厚膜組成物一起使用的額外基板、裝置、製造方法及類似者係描述於美國專利申請公開案第US 2006/0231801號、第US 2006/0231804號及第2006/0231800號，其以提及方式完整併入本文中。

實例

玻璃性質測定

表I及表II中概述玻璃熔塊組成物；其特徵在於，決定密度、軟化點、TMA收縮率、透明度及結晶度。於表III中顯示一些玻璃組成物之密度值，其使用已為熟習本項技藝者所知之阿基米德法(Archimedes method)計算得出，其係使用玻璃之乾燥鑄形樣品及懸浮於去離子水的已測定質量。

膏之製備

一般而言，使用下列程序完成膏的製備：先稱重適當量

的溶劑、介質及界面活性劑，然後將其混合在一混合罐中達15分鐘，接著加入本文所述之玻璃熔塊及視需要加入金屬添加劑，再度混合達15分鐘。由於Ag佔有該等固體的大部分，所以將其遞增地加入以確保較佳的潤濕性。當完全混合後，以從0至300磅每平方吋(psi)的漸增壓力，使該膏重覆地經過一個三輥磨機(3-roll mill)。調整輥間之間隙至1密耳(mil)。以磨料細度(FOG)測量分散度。用於一膏的一典型FOG值係小於20微米，其係針對第四長的連續刮痕(scratch)，及小於10微米，其係針對已有50%刮痕之膏的點(point)。

使用上文所述之用於製作膏組成物的程序得出表IV的膏實例，該等膏組成物列於根據下列細節的表中。所測試的膏含有79至81%的銀粉末。類型1的銀具有一窄的粒度分佈。類型2的銀具有一寬的粒度分佈。含有ZnO的膏包括3.5至6重量百分比的ZnO及2至3重量百分比的玻璃熔塊。沒有包含ZnO的膏實例包括5重量百分比的玻璃熔塊。膏係塗敷成1"×1"的剪切單元格(cut cell)，且測量用於每一試樣的效率及填充因子。對於每一膏，因為相對值已標準化為一商用膏(控制組)的平均值，故顯示出用於5個試樣之效率及填充因子的平均值。

膏係塗敷成1"的剪切單元格(cut cell)，且測量用於每一試樣的效率及填充因子。對於每一膏，相對於一控制組的平均值，顯示出用於5個試樣之效率及填充因子的平均值。每一試樣包括藉由網版印刷(使用以250 mm/sec的刮

漿板速率設定的一ETP模型L555印表機)製成的控制組。所使用之篩網在一具有280個篩目及23 μm 金屬絲的篩網中的10 μm 乳膠上具有11條指狀線(具有一100 μm 的開口)和1條匯流排(具有一1.5 mm的開口)的一圖案。所使用之基板係以一切割機(dicing saw)自多晶單元、酸性結構的60 Ω/\square 發射體所切割的1.1平方英吋區段，且其塗佈有PECVD $\text{SiN}_x\text{:H}$ ARC。一商用鋁膏DuPont PV381係印在該裝置的非受照側(背側)上。接著，在一乾燥烘箱(drying oven)中，以150°C的峰值溫度乾燥於兩面皆印刷有圖案的裝置達10分鐘。然後，以RTC PV-614第6區的紅外線高溫爐(IR furnace)，使用4,572 mm/min的帶速度和550-600-650-700-800-860°C的溫度設定點，激發該等基板的受光側。於處理過程中測量該部分的實際溫度。每一部分的測定峰值溫度係760°C，及每一部分在總計時間4秒中係高於650°C。接著，使用一經校準Telecom STV ST-1000測試儀，針對PV性能而測試已完全處理過的試樣。

測試程序-效率

針對轉換效率來測試根據本文所述之方法建造的太陽能電池。以下提供測試效率之一例示性方法。

在一實施例中，將根據本文所述之方法建造的太陽能電池放置在用於測量效率的一商業I-V測試儀中(ST-1000)。該I-V測試儀中的Xe弧光燈以一已知強度模擬日光，且照射該電池的前表面。

該測試儀使用一多點接觸方法在負載電阻設定值近似為

400之處測量電流(I)及電壓(V)，以決定該電池的I-V曲線。填充因子(FF)及效率(Eff)兩者皆從I-V曲線計算得出。

膏的效率及填充因子值被標準化而成為使用與工業標準有關之電池所獲得的對應值。

以上的效率測試僅為例示性。熟習本項技藝者應將理解用於測試效率之其它設備及程序。

表 I：以氧化物及氟化物鹽類的重量百分比為基礎所描述的玻璃組成物

熔塊	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	CuO	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	NaF	TiO ₂	LiF	BiF ₃	Bi ₂ O ₃ +BiF ₃
1	21.46	0.27	4.71	3.76	0	0	61.01	2.18	1.97	2.55	2.09	63.10
2	20.71	0.26	4.54	3.63	0	0	46.11	2.10	1.90	2.46	18.28	64.39
3	17.31	0.52	0	8.06	2.62	1.84	50.34	0	6.17	0	13.14	63.48
4	25.02	4.20	0	8.01	0	0.80	50.90	0	3.27	0	7.80	58.70
5	20.10	0.26	4.41	3.52	0	0	0	1.50	1.84	1.38	66.99	66.99
6	21.54	0.37	0	7.31	0	0	57.49	0	5.72	0	7.57	65.06
7	25.34	1.00	3.78	2.85	0	0	55.64	1.27	1.64	2.14	6.34	61.98
8	22.74	0.29	4.99	3.98	0	0	12.94	2.31	2.09	2.70	47.96	60.90

表 II：以元素含量重量百分比為基礎所描述的玻璃組成物

熔塊	Si	Al	Zr	B	Cu	Ti	F	O	Bi	Li	Na
1	10.03	0.15	3.49	1.17		1.18	3.30	22.45	56.37	0.68	1.19
2	9.68	0.14	3.36	1.13		1.14	6.67	20.35	55.72	0.66	1.15
3	8.09	0.28		2.50	2.09	3.70	2.81	24.19	55.48	0.86	0
4	11.69	2.22	0	2.49	0	1.96	1.67	27.81	51.79	0.37	0
5	9.39	0.14	3.26	1.09		1.10	16.04	15.14	52.64	0.37	0.82
6	10.07	0.20		2.27		3.43	1.62	24.90	57.52	0	0
7	11.85	0.53	2.80	0.88		0.98	3.50	23.30	54.89	0.57	0.69
8	10.63	0.15	3.69	1.24		1.25	13.30	18.46	49.29	0.72	1.26

表 III：玻璃組成物的物理性質

熔塊	密度g/cc
1	4.94
2	4.93
3	4.84
4	4.26
5	5.13
6	4.91
7	4.62
8	4.74

表 IV：銀膏的電氣性質

熔塊	Ag 類型	ZnO 的存在	效率 (%)	填充因子 (%)
			標準化以控制	
1	1	有	97.6	101.1
2	1	有	101.1	101.3
3	2	有	96.7	97.3
4	1	有	92.5	92.2
7	1	有	98.9	97.3
1	1	無	18.6	37.1
7	1	無	5.7	3.5
控制組	2	有	100.0	100.0

【圖式簡單說明】

圖 1A 至圖 1F 係說明一半導體裝置之製造的流程圖。

圖 1A 至圖 1F 中所示的元件符號說明如下。

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 (背面電場, BSF)

60：背側上所形成之鋁膏

61：鋁背側電極(藉由燒製背側鋁膏所獲得)

70：背側上所形成之銀或銀/鋁膏

71：銀或銀/鋁背側電極(藉由燒製背側銀膏所獲得)

500：根據本發明在前側上所形成之銀膏

501：根據本發明之銀前側電極(藉由燒製前側銀膏所獲得)

【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、氧化鈦膜或氧化矽膜
40	p+層(背面電場, BSF)
60	背側上所形成之鋁膏
61	鋁背側電極(藉由燒製背側鋁膏所獲得)
70	背側上所形成之銀或銀/鋁膏
71	銀或銀/鋁背面電極(藉由燒製背面銀膏所獲得)
500	根據本發明在前側上所形成之銀膏
501	根據本發明之銀前側電極(藉由燒製前側銀膏所獲得)

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：99111163 (03) 3/4 (2006.01)
 ※申請日：99.4.9 ※IPC 分類：H01B 3/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) (03) 3/4 (2006.01)
 用於光伏打電池之導體中的玻璃組成物 H01C 3/23 (2006.01)

GLASS COMPOSITIONS USED IN CONDUCTORS FOR
 PHOTOVOLTAIC CELLS H01C 3/24 (2006.01)

二、中文發明摘要： H01C 3/42 (2006.01)

本發明係關於矽半導體裝置及光伏打電池之導電膏中所用的玻璃組成物。

三、英文發明摘要：

The invention relates to glass compositions useful in conductive pastes for silicon semiconductor devices and photovoltaic cells.

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，該組成物包括：

(a) 一或多個導電材料；

(b) 一或多個玻璃熔塊，其中該等玻璃熔塊之至少一者佔該玻璃組成物的重量百分比為：

SiO_2 為 17 至 26 重量百分比，

B_2O_3 為 2 至 9 重量百分比；

F 為 1 至 17 重量百分比；

Bi 為 47 至 75 重量百分比；

(c) 有機載體。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該鉍(Bi)係選自於由下列所組成的群組： Bi_2O_3 和 BiF_3 ，及其中前述之 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiF}_3$ 佔該玻璃組成物的重量百分比為 55 至 85 重量百分比。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該氟(F)係選自於由下列所組成的群組： NaF 、 LiF 、 BiF_3 及 KF 。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其進一步包括一或多個添加劑，其選自於由下列所組成的群組：(a) 一金屬，其中該金屬係選自於 Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr；(b) 選自於 Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu 及 Cr 之金屬之一或多者的一金屬氧化物；(c) 在燒製時可產生 (b) 之金屬氧化物的任何化合物；以及 (d) 它們的混合物。

5. 申請專利範圍第4項所述之組成物，其中該等添加劑之至少一者包括ZnO，或在燒製時形成ZnO的一化合物。
6. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該玻璃熔塊佔全部組成物之1至6重量百分比。
7. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該導電材料包括Ag。
8. 如申請專利範圍第7項所述之組成物，其中該銀(Ag)在該組成物中的固體部分之90至99重量百分比。
9. 如申請專利範圍第5項所述之組成物，其中該氧化鋅(ZnO)佔全部組成物之2至10重量百分比。
10. 一種製造半導體裝置之方法，該方法包括以下步驟：
 - (a)提供一半導體基板、一或多個絕緣膜及如申請專利範圍第1項所述之厚膜組成物；
 - (b)塗敷該絕緣膜至該半導體基板；
 - (c)塗敷該厚膜組成物至該半導體基板上的該絕緣膜；以及
 - (d)燒製該半導體、絕緣膜及厚膜組成物。
11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該絕緣膜包括一或多個成分，其選自於：氧化鈦、氮化矽、SiNx:H、氧化矽及氧化矽/氧化鈦。
12. 一種藉由如申請專利範圍第10項所述之方法所製成之半導體裝置。
13. 一種半導體裝置，其包括一電極，其中於燒製之前，該電極包括如申請專利範圍第1項所述之組成物。

14. 一種太陽能電池，包括如申請專利範圍第13項所述之半導體裝置。
15. 一種半導體裝置，其包括一半導體基板、一絕緣膜及一前側電極，其中該前側電極包括一或多個成分，其係選自於由矽酸鋅、矽鋅礦及矽酸鈹所組成的群組。

八、圖式：



圖 1A

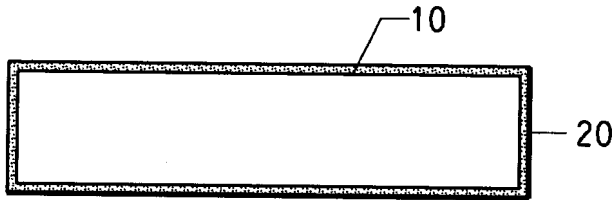


圖 1B

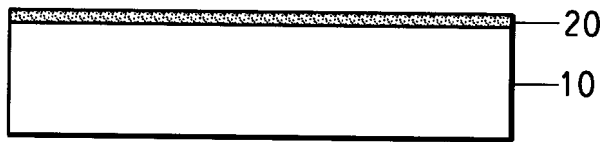


圖 1C

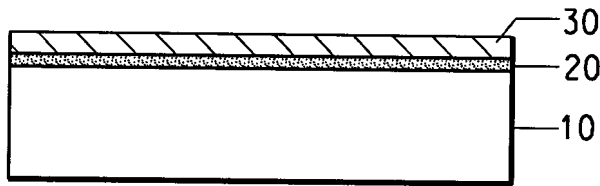


圖 1D

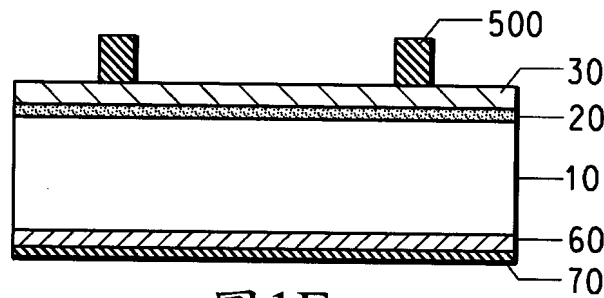


圖 1E

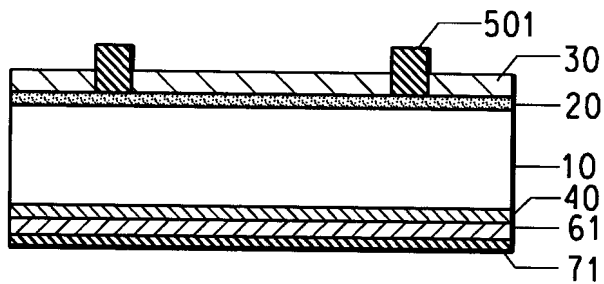


圖 1F

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(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、氧化鈦膜或氧化矽膜
40	p+層(背面電場，BSF)
61	鋁背側電極(藉由燒製背側鋁膏所獲得)
71	銀或銀/鋁背面電極(藉由燒製背面銀膏所獲得)
501	根據本發明之銀前側電極(藉由燒製前側銀膏所獲得)

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)