



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102056854 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 11

| | |
|--------------------------------|------------------------------|
| (21) 申请号 200980121355. 3 | (51) Int. Cl. |
| (22) 申请日 2009. 06. 08 | <i>C03C 3/064</i> (2006. 01) |
| (30) 优先权数据 | <i>C03C 3/066</i> (2006. 01) |
| 61/075, 826 2008. 06. 26 US | <i>C03C 3/07</i> (2006. 01) |
| 61/078, 888 2008. 07. 08 US | <i>C03C 3/072</i> (2006. 01) |
| 61/107, 035 2008. 10. 21 US | <i>C03C 3/074</i> (2006. 01) |
| 61/113, 701 2008. 11. 12 US | <i>C03C 3/14</i> (2006. 01) |
| 61/140, 235 2008. 12. 23 US | <i>C03C 8/04</i> (2006. 01) |
| 61/143, 525 2009. 01. 09 US | <i>C03C 8/10</i> (2006. 01) |
| 61/150, 044 2009. 02. 05 US | <i>C03C 8/12</i> (2006. 01) |
| (85) PCT申请进入国家阶段日 | <i>C03C 8/14</i> (2006. 01) |
| 2010. 12. 03 | <i>C03C 8/18</i> (2006. 01) |
| (86) PCT申请的申请数据 | <i>C03C 8/20</i> (2006. 01) |
| PCT/US2009/046568 2009. 06. 08 | <i>C03C 10/00</i> (2006. 01) |
| (87) PCT申请的公布数据 | <i>C03C 14/00</i> (2006. 01) |
| W02010/011430 EN 2010. 01. 28 | <i>H01B 1/16</i> (2006. 01) |
| (71) 申请人 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 B·J·劳克林 松野久 | |
| (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 | |
| 31100 | |
| 代理人 陈哲锋 | |

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

在用于光伏电池的导体中使用的玻璃组合物

(57) 摘要

本发明涉及可用于导体浆料的玻璃组合物，其中所述导体浆料用于制备硅半导体装置和光伏电池。所述厚膜导体组合物包含一种或多种电功能粉和分散在有机介质中的一种或多种玻璃料。厚膜组合物还可包含一种或多种添加剂。示例性添加剂可包括金属、金属氧化物或任何在焙烧时能够生成这些金属氧化物的化合物。

1. 一种组合物,所述基本上由下列组成:
 - (a) 一种或多种导电材料;
 - (b) 一种或多种玻璃料,其中所述一种或多种玻璃料包含按所述玻璃料的重量%计:
12-28 重量%的 SiO_2 ,
0.1-5 重量%的 Al_2O_3 ,
70-90 重量%的 PbO ,
0-6 重量%的 B_2O_3 ,
0.2-2 重量%的 ZrO_2 ; 以及
 - (c) 有机介质。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述玻璃料的软化点为 400-600°C。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述玻璃料为所述总组合物的 1-6 重量%。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述导电材料包括银。
5. 权利要求 4 的组合物,其中所述银为所述组合物中的固体的 90-99 重量%。
6. 一种组合物,所述组合物基本上由下列组成:
 - (a) 一种或多种导电材料;
 - (b) 一种或多种玻璃料,其中所述一种或多种玻璃料包含按所述玻璃料的重量%计:
12-28 重量%的 SiO_2 ,
0.1-5 重量%的 Al_2O_3 ,
70-90 重量%的 PbO ,
0-6 重量%的 B_2O_3 ,
0.2-2 重量%的 ZrO_2 ;
 - (c) 一种或多种添加剂; 以及
 - (d) 有机介质。
7. 权利要求 6 的组合物,其中所述一种或多种添加剂选自下列组成的组:(a) 金属,其中所述金属选自锌、铅、铋、钷、铈、镨、钽、镆、锡、钆、铁、铜和铬;(b) 一种或多种金属的金属氧化物,所述一种或多种金属选自锌、铅、铋、钷、铈、镨、钽、镆、锡、钆、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时能够生成 (b) 的金属氧化物的任何化合物; 以及 (d) 它们的混合物。
8. 权利要求 7 的组合物,其中至少一种所述添加剂包含 ZnO 、或在焙烧时形成 ZnO 的化合物。
9. 权利要求 8 的组合物,其中所述 ZnO 为所述总组合物的 2-10 重量%。
10. 一种制造半导体装置的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供半导体基板、一个或多个绝缘膜、以及权利要求 1 的组合物;
 - (b) 将所述绝缘膜施加在所述半导体基板上,
 - (c) 将所述组合物施加在所述半导体基板上的绝缘膜上, 以及
 - (d) 焙烧所述半导体、绝缘膜和厚膜组合物。
11. 权利要求 10 的方法,其中所述绝缘膜包含选自下列的一种或多种组分:氧化钛、氮化硅、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化硅、以及氧化硅 / 氧化钛。
12. 由权利要求 10 的方法制造的半导体装置。
13. 包括电极的半导体装置,其中所述电极在焙烧前包含权利要求 1 的组合物。

14. 包括权利要求 13 的半导体装置的太阳能电池。

在用于光伏电池的导体中使用的玻璃组合物

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及硅半导体装置,以及用于太阳能电池装置的包含玻璃料的导电银浆。

[0002] 发明技术背景

[0003] 具有 p 型基板的常规太阳能电池结构具有可位于电池正面或光照面上的负极和可位于相对侧上的正极。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。

[0004] 需要具有改善的电气性能和制备方法的组合物、结构(例如半导体、太阳能电池或光电二极管结构)以及半导体装置(例如半导体、太阳能电池或光电二极管装置)。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明的实施方案涉及包含下列物质的组合物:(a)一种或多种导电材料;(b)一种或多种玻璃料,该玻璃料包含 12-28 重量%的 SiO_2 , 0.1-5 重量%的 Al_2O_3 , 70-90 重量%的 PbO , 0-6 重量%的 B_2O_3 , 0.2-2 重量%的 ZrO_2 , 以及有机介质。在一个方面,玻璃料的软化点可为 400-600 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,玻璃料可为总组合物的 1-6 重量%。导电材料可包括银。所述银可为所述组合物中的固体的 90-99 重量%。

[0007] 本发明的实施方案涉及包含下列物质的组合物:(a)一种或多种导电材料;(b)一种或多种玻璃料,该玻璃料包含 12-28 重量%的 SiO_2 , 0.1-5 重量%的 Al_2O_3 , 70-90 重量%的 PbO , 0-6 重量%的 B_2O_3 , 0.2-2 重量%的 ZrO_2 ;(c)一种或多种添加剂;以及(d)有机介质。组合物还可包含一种或多种添加剂,这些添加剂选自下列组成的组:(a)金属,其中所述金属选自锌、铅、铋、钐、钍、铀、钆、铈、镧、铷、铯、铊、铟、锡、铪、锆、铌、钽、钨、钼、钽、铍、钛、锰、铁、铜和铬;(b)一种或多种金属的金属氧化物,所述一种或多种金属选自锌、铅、铋、钐、钍、铀、钆、铈、镧、铷、铯、铊、铟、锡、铪、锆、铌、钽、钨、钼、钽、铍、钛、锰、铁、铜和铬;(c)在焙烧时能够生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d)它们的混合物。

[0008] 本发明的另一方面涉及一种制造半导体装置的方法,该方法包括以下步骤:(a)提供半导体基板、一个或多个绝缘膜、和厚膜组合物;(b)将绝缘膜施加到半导体基板上;(c)将厚膜组合物施加到半导体基板上的绝缘膜上,以及(d)焙烧半导体、绝缘膜和厚膜组合物。

[0009] 本发明的另一方面涉及包括半导体装置的太阳能电池,该半导体装置包括半导体基板、绝缘膜和电极,其中电极的正面包括玻璃料,该玻璃料包含 12-28 重量%的 SiO_2 , 0.1-5 重量%的 Al_2O_3 , 70-90 重量%的 PbO , 0-6 重量%的 B_2O_3 , 0.2-2 重量%的 ZrO_2 。

[0010] 发明详述

[0011] 本文所述的厚膜导体组合物包含一种或多种电功能粉和分散在有机介质中的一种或多种玻璃料。厚膜组合物还可包含一种或多种添加剂。示例性添加剂可包括金属、金属氧化物或任何在焙烧时能够生成这些金属氧化物的化合物。本发明的一个方面涉及可用于厚膜导体组合物的一种或多种玻璃料。在一个实施方案中,这些厚膜导体组合物用于半

导体装置中。在该实施方案的一个方面,半导体装置可为太阳能电池或光电二极管。一个实施方案涉及各种半导体装置。一个实施方案涉及光接收元件,例如光电二极管和太阳能电池。

[0012] 玻璃料

[0013] 一个实施方案涉及玻璃料组合物(在本文中也称为玻璃料,或玻璃组合物)。下文的表 1 至 4 列出了示例性的玻璃料组合物。表 1 至 4 列出的玻璃组合物是非限制性的。预期玻璃化学领域的普通技术人员可使用相似物质来替代附加成分而不会显著改变本发明的玻璃组合物的所需性质。例如,可单独使用或组合使用玻璃生成体的替代品,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。例如,可使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 和 SnO_2 来取代存在于本发明玻璃组合物中的其他中间氧化物(即, Al_2O_3 、 CeO_2 和 SnO_2)。

[0014] 本文所述的制备玻璃料的示例性方法为常规玻璃制造技术。先对各种成分进行称量,然后按所需比例进行混合,并在熔炉中加热,以在铂合金坩埚中形成熔融物。如本领域的人员所熟知的,加热至峰值温度(80-140°C),并且加热一段使熔融物完全变成液体且均匀的时间。随后,使熔融的玻璃在反转的不锈钢辊之间骤冷以形成 10-15 密耳厚的玻璃片。然后研磨所得的玻璃片以得到粉末,该粉末中介于目标粒度范围(例如 0.8-1.5 μm) 内的颗粒占粉末总体积的 50%。本领域的技术人员可采用可供选择的合成技术,例如但不限于水淬法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法,或其他合适的合成技术,来使玻璃粉末成形。

[0015] 在一个实施方案中,玻璃料包含 SiO_2 、 PbO 和 ZnO 。在一个实施方案中,这三者的摩尔比大约为 1 : 1 : 1。在该实施方案的一个方面,厚膜组合物中的一部分玻璃料可在焙烧时析晶,得到硅铅锌矿($PbZnSiO_4$) 结晶。

[0016] 在另一个实施方案中,玻璃料可包含其他化学组分,例如但不限于氧化铁、氧化锰、氧化铬、稀土氧化物、氧化镁、氧化铍、氧化锶、氧化钡或氧化钙。不受理论的约束,据推测在一个将氧化钙加入到组合物中的实施方案中,析晶时可形成矽钙铅锌矿(也称钙硅铅锌矿, $PbCa_3Zn_4(SiO_4)_4$)。

[0017] 在另一个实施方案中,玻璃料可包含玻璃陶瓷,陶瓷化后的残余玻璃可具有特定的化学性质。例如,在一个实施方案中,在将表 I 的玻璃 #11 陶瓷化后,残余的玻璃可具有极低的硅含量。

[0018] 示例性的实施方案涉及玻璃组合物,这些组合物中的组分的重量百分比按组合物的总重量计示于表 1 中。这些玻璃料组合物是根据本文所述的方法制备的。除非另行指出,否则本文所使用的重量%均是指玻璃组合物的重量%。在一个实施方案中,玻璃料可包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 PbO 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 或 Na_2O 、 Ta_2O_5 、或 Li_2O 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面:按玻璃组合物的总重量计, SiO_2 可为 10-30 重量%, 15-25 重量%, 或 17-19 重量%; Al_2O_3 可为 0-11 重量%, 1-7 重量%, 或 1.5-2.5 重量%; PbO 可为 40-70 重量%, 45-60 重量%, 或 50-55 重量%; B_2O_3 可为 0-5 重量%, 1-4 重量%, 或 3-4 重量%; CaO 可为 0-30 重量%, 0.1-30 重量%, 或 0.1-1 重量%; ZnO 可为 0-30 重量%, 15-30 重量%, 或 16-22 重量%; Na_2O 可为 0-2 重量%, 0.1-1 重量%, 或 0.2-0.5 重量%; Ta_2O_5 可为 0-5 重量%, 0-4 重量%, 或 3-4 重量%; 而 Li_2O 可为 0-2 重量%, 0.1-1 重量%, 或 0.5-0.75 重量%。根据上述硅铅锌矿($PbZnSiO_4$) 晶体,将玻璃料的组成还可以摩尔%的形式来表示。当采用摩尔

百分比形式时,玻璃料可包含 25-45 摩尔%的 SiO_2 , 15-35 摩尔%的 PbO , 和 15-35 摩尔%的 ZnO 。在一个实施方案中, SiO_2 、 PbO 和 ZnO 可具有大约为 1 : 1 : 1 的摩尔比。

[0019] 玻璃制造领域的技术人员可将 Na_2O 或 Li_2O 中的一些或全部替换为 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O , 并制造出性质类似上方列出实施方案中的组合物的玻璃。在该实施方案中,总碱金属氧化物含量可为 0-2 重量%, 0.1-1 重量%, 或 0.75-1 重量%。同时,在该实施方案中, ZnO 和 CaO 的总量可为 10-30 重量%, 15-25 重量%, 或 19-22 重量%。示例性的非限制性碱金属氧化物包括 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 和 Cs_2O 。

[0020] 在一个实施方案中,玻璃料可具有介于 500-600°C 之间的软化点。

[0021] 表 1 :玻璃组合物中组分的重量百分比 (重量%)

[0022]

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

[0023]

| | | | | | | | | | | | |
|----|------|-----|------|-----|------|------|---|-----|---|-----|---|
| 16 | 19.9 | 2.1 | 57.5 | 3.8 | 15.0 | 0.8 | - | 0.3 | - | 0.6 | - |
| 17 | 18.7 | 2.0 | 54.2 | 3.6 | 0.5 | 20.5 | - | 0.2 | - | 0.3 | - |
| 18 | 18.8 | 2.0 | 54.3 | 3.6 | 0.5 | 20.6 | - | 0.1 | - | 0.2 | - |

[0024] 在一个实施方案中,玻璃料可含有高百分比的 Pb 。在该实施方案的一个方面,在焙烧时可能出现金属 Pb 沉淀。在该实施方案的一个方面,烧结的电气功能粉末和半导体基板之间的电接触可得到改善。示例性实施方案涉及玻璃组合物,这些组合物中组分的重量百分比按组合物的总重量计示于表 2 中。这些玻璃料组合物是根据本文所述的方法制备的。在一个实施方案中,玻璃料可包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 PbO 、 ZnO 或 Na_2O 、或 Li_2O 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面:按玻璃组合物的总重量计, SiO_2 可为 5-36 重量%, 12-30 重量%, 或 15-25 重量%; Al_2O_3 可为 0.1-10 重量%, 0.2-5 重量%, 或 0.2-0.4 重量%; ZrO_2 可为 0-2.5 重量%, 0.1-1 重量%, 或 0.25-0.75 重量%; B_2O_3 可为 0-22 重量%, 0.1-5 重量%, 或 0.5-3 重量%; PbO 可为 65-90 重量%, 70-85 重量%, 或 75-80 重量%; ZnO 可为

0-50 重量%，30-50 重量%，或 40-50 重量%； Na_2O 可为 0-3 重量%，0.1-3 重量%，或 1-2 重量%；而 Li_2O 可为 0-3 重量%，0.1-3 重量%，或 1.25-2.25 重量%。

[0025] 玻璃制造领域的技术人员可将 Na_2O 或 Li_2O 中的一些或全部替换为 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O ，并制造出性质类似上方列出实施方案中的组合物的玻璃。在该实施方案中，总碱金属氧化物含量可为 0-5 重量%，2-4 重量%，或 2-3 重量%。

[0026] 在一个实施方案中，玻璃料可具有介于 400-600°C 之间的软化点。

[0027] 表 2：玻璃组合物中组分的重量百分比（重量%）

[0028]

| ID# | SiO_2 | Al_2O_3 | PbO | B_2O_3 | ZrO_2 |
|-----|----------------|-------------------------|--------------|------------------------|----------------|
| 19 | 20.15 | 0.26 | 79.08 | - | 0.51 |
| 20 | 24.20 | 0.46 | 74.94 | - | 0.40 |
| 21 | 17.58 | 0.41 | 81.65 | - | 0.36 |
| 22 | 14.78 | 0.39 | 84.49 | - | 0.34 |
| 23 | 19.60 | 0.99 | 76.93 | 1.99 | 0.50 |
| 24 | 17.45 | 1.17 | 81.03 | - | 0.36 |
| 25 | 12.80 | 0.40 | 81.43 | 4.96 | 0.40 |
| 26 | 15.77 | 0.41 | 81.53 | 1.88 | 0.41 |

[0029]

| | | | | | |
|----|-------|------|-------|------|------|
| 27 | 11.32 | 0.37 | 86.06 | 1.89 | 0.37 |
| 28 | 13.27 | 0.38 | 85.97 | - | 0.38 |
| 29 | 28.40 | 3.73 | 67.87 | - | - |
| 30 | 29.21 | 0.49 | 69.80 | - | 0.50 |

[0030] 一个实施方案涉及无铅玻璃料。示例性的实施方案涉及玻璃组合物，这些组合物中组分的重量百分比按组合物的总重量计示于表 3 中。这些玻璃料组合物是根据本文所述的方法制备的。在一个实施方案中，本文所述的玻璃料组合物包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 或 TiO_2 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面：按玻璃组合物的总重量计， SiO_2 可为 7-25 重量%，15-24 重量%，或 20-22 重量%； Al_2O_3 可为 0-1 重量%，0-0.3 重量%，或 0.1-0.3 重量%； B_2O_3 可为 0.5-5 重量%，0.8-4.5 重量%，或 3-4 重量%； Na_2O 可为 0.1-4 重量%，0.5-3 重量%，或 1.5-2.5 重量%； Li_2O 可为 0.1-4 重量%，0.5-3 重量%，或 1.5-2.5 重量%； ZrO_2 可为 1-8 重量%，1.25-6 重量%，或 4-5 重量%； Bi_2O_3 可为 55-90 重量%，60-80 重量%，或 60-70 重量%；而 TiO_2 可为 0-5 重量%，0-3 重量%，或 1.5-2.5 重量%。

[0031] 玻璃制造领域的技术人员可将 Na_2O 或 Li_2O 中的一些或全部替换为 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O ，并制造出性质类似上方列出实施方案中的组合物的玻璃。在该实施方案中，总碱金属氧化物含量可为 0-8 重量%，1.5-5 重量%，或 4-5 重量%。

[0032] 在另一个实施方案中，本文的玻璃料组合物可包含下列组分的一种或多种： 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 和金属卤化物（例如 NaCl 、 KBr 、 NaI ）。

[0033] 本领域的技术人员应认识到，选择的原材料可能无意地含有杂质，这些杂质在加工过程中可能会被掺入到玻璃中。例如，存在的杂质的含量可在数百至数千 ppm 的范围内。

[0034] 在一个实施方案中，组合物可包含按总组合物的重量计小于 1.0 重量%的无机添加剂。在一个实施方案中，组合物可包含按总组合物的重量计小于 0.5 重量%的无机添加剂。在另一个实施方案中，组合物可不含无机添加剂。在一个实施方案中，本文提及的玻璃料可具有介于 500-600°C 之间的软化点。

[0035] 表 3：玻璃组合物中组分的重量百分比（重量%）

[0036]

| ID# | SiO_2 | Al_2O_3 | B_2O_3 | Na_2O | Li_2O | ZrO_2 | Bi_2O_3 | TiO_2 |
|-----|----------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| 31 | 16.36 | - | 1.92 | 1.20 | 1.20 | 2.71 | 76.62 | - |
| 32 | 11.28 | - | 1.32 | 0.94 | 0.94 | 1.87 | 83.65 | - |
| 33 | 7.66 | - | 0.90 | 0.79 | 0.79 | 1.27 | 88.60 | - |
| 34 | 21.02 | - | 3.70 | 2.31 | 2.31 | 5.23 | 65.43 | - |
| 35 | 21.90 | 0.25 | 3.80 | 1.60 | 1.50 | 4.10 | 64.85 | 2.0 |

[0037] 总组合物中的玻璃料的量可在总组合物的 1-10 重量%范围内。在一个实施方案中，玻璃组合物以总组合物的 1-8 重量%的量存在。在另一个实施方案中，玻璃组合物以总组合物 4-6 重量%范围内的量存在。

[0038] 表 4：玻璃组合物中组分的重量百分比（重量%）

[0039]

| ID # | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | PbO | B ₂ O ₃ | CaO | ZnO | MgO | Na ₂ O | FeO | Li ₂ O | ZrO ₂ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------------------|-----|-------|-----|-------------------|------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| 36 | 5.01 | 0.37 | 86.09 | 8.17 | | 0.37 | | | | | 0.38 | | - |
| 37 | 13.27 | 0.38 | 85.97 | | | | | | | | 0.38 | | - |
| 38 | 17.26 | 9.31 | - | 21.86 | - | 46.81 | - | 1.13 | - | 1.39 | 2.24 | 76.7 | - |
| 39 | 18.41 | 8.99 | - | 18.08 | - | 49.92 | - | 1.09 | - | 1.34 | 2.17 | - | - |
| 40 | 35.70 | 5.47 | - | 11.77 | - | 41.68 | - | 1.82 | - | 2.24 | 1.32 | - | - |
| 41 | 19.8 | - | - | 1.0 | - | - | - | 0.6 | - | 0.6 | 1.4 | 76.7 | - |
| 42 | 16.7 | 7.1 | - | 29.0 | - | 45.2 | - | - | - | 2.1 | - | - | - |
| 43 | 19.8 | 0.3 | 77.5 | 2.0 | - | - | - | - | - | - | 0.5 | - | - |
| 44 | 15.8 | - | 81.9 | 1.8 | - | - | - | - | - | - | 0.4 | - | - |
| 45 | 15.8 | - | 81.6 | 1.9 | - | - | - | 0.1 | - | 0.2 | 0.4 | - | - |
| 46 | 15.7 | 0.4 | 81.0 | 1.9 | - | - | - | 0.2 | - | 0.4 | 0.4 | - | - |
| 47 | 15.7 | 0.4 | 81.3 | 1.9 | - | - | - | 0.1 | - | 0.2 | 0.4 | - | - |
| 48 | 15.8 | 0.2 | 81.5 | 1.9 | - | - | - | 0.1 | - | 0.2 | 0.4 | - | - |
| 49 | 19.7 | 0.2 | 77.6 | 2.0 | - | - | - | - | - | - | 0.5 | - | - |
| 50 | 19.6 | 0.2 | 77.1 | 2.0 | - | - | - | 0.2 | - | 0.4 | 0.5 | - | - |
| 51 | 19.7 | 0.2 | 77.3 | 2.0 | - | - | - | 0.1 | - | 0.2 | 0.5 | - | - |
| 52 | 3.1 | 2.9 | 56.0 | - | 6.3 | 8.9 | 1.0 | - | 21.8 | - | - | - | - |
| 53 | 4.4 | 3.0 | 56.0 | - | 9.1 | 8.9 | 1.3 | - | 17.4 | - | - | - | - |
| 54 | 3.3 | 1.2 | 85.0 | - | 6.8 | 3.0 | 0.7 | - | - | - | - | - | - |

[0040]

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-----|------|------|---|------|---|-----|---|-----|-----|---|---|
| 55 | 33.4 | 5.5 | - | 9.1 | - | 45.3 | - | 2.1 | - | 3.3 | 1.3 | - | - |
| 56 | 28.4 | 5.5 | - | 7.0 | - | 52.3 | - | 2.1 | - | 3.3 | 1.3 | - | - |
| 57 | 13.4 | 5.5 | - | 19.0 | - | 55.4 | - | 2.1 | - | 3.3 | 1.3 | - | - |
| 58 | 10.4 | 5.5 | - | 14.2 | - | 63.2 | - | 2.1 | - | 3.3 | 1.3 | - | - |
| 59 | 27.4 | 5.3 | - | 6.8 | - | 50.4 | - | 5.5 | - | 3.4 | 1.3 | - | - |
| 60 | - | - | 82.8 | 17.2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 61 | 5.1 | - | 86.7 | 8.2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 62 | 4.9 | - | 84.6 | 8.0 | - | - | - | 0.5 | - | 2.0 | - | - | - |
| 63 | 4.9 | - | 84.4 | 8.0 | - | - | - | 0.9 | - | 1.8 | - | - | - |
| 64 | 5.0 | - | 85.9 | 8.2 | - | - | - | 0.3 | - | 0.6 | - | - | - |
| 65 | 3.6 | 0.4 | 84.0 | 11.6 | - | - | - | - | - | - | 0.4 | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-----|------|------|---|---|---|-----|---|-----|-----|------|-----|
| 66 | 3.5 | 0.4 | 82.7 | 11.5 | - | - | - | 0.6 | - | 1.1 | 0.4 | - | - |
| 67 | 4.9 | 0.4 | 84.7 | 8.0 | - | - | - | 0.5 | - | 1.1 | 0.4 | - | - |
| 68 | 12.2 | 0.3 | - | 4.2 | - | - | - | 2.4 | - | 2.3 | 4.7 | 71.6 | 2.2 |
| 69 | 22.6 | 0.3 | - | 3.9 | - | - | - | - | - | - | 4.2 | 66.9 | 2.1 |
| 70 | 22.4 | 0.3 | - | 3.9 | - | - | - | 0.2 | - | 0.5 | 4.2 | 66.5 | 2.1 |

[0041] 导电粉末

[0042] 在一个实施方案中,厚膜组合物可包括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。在一个实施方案中,电功能粉可为导电粉末。

[0043] 在一个实施方案中,导电粉末可包括银。在另一个实施方案中,导电粉末可包括银(Ag)和铝(Al)。在另一个实施方案中,导电粉末可包括例如下列一种或多种物质:铜、金、银、钯、铂、铝、银-钯、铂-金等等。在一个实施方案中,导电粉末可包括下列一种或多种物质:(1) 铝、铜、金、银、钯和铂;(2) 铝、铜、金、银、钯和铂的合金;以及(3) 它们的混合物。

[0044] 在一个实施方案中,组合物的功能相可包括涂覆的或未涂覆的导电银粒子。在涂覆银粒子的一个实施方案中,它们可至少部分地涂覆有表面活性剂。在一个实施方案中,表面活性剂可包括下列一种或多种非限制性表面活性剂:硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐、月桂酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸、癸酸、肉豆蔻酸和亚油酸,以及它们的混合物。抗衡离子可为(但不限于)氢离子、铵离子、钠离子、钾离子以及它们的混合物。

[0045] 银的粒度不受任何特定限制。在一个实施方案中,平均粒度可小于10微米;在另一个实施方案中不超过5微米。一方面,例如,平均粒度可为0.1至5微米。在一个实施方案中,银粉可占浆料组合物的70-85重量%。在另一个实施方案中,银可占组合物中的固体(即不包括有机载体)的90-99重量%。

[0046] 添加剂

[0047] 在一个实施方案中,厚膜组合物可包含添加剂。在一个实施方案中,组合物可不包含添加剂。在一个实施方案中,添加剂可选自以下一种或多种:(a) 金属,其中所述金属选自锌、铅、铋、钷、铈、钆、铟、铊、铋、铁、铜和铬;(b) 一种或多种金属的金属氧化物,所述一种或多种金属选自锌、铅、铋、钷、铈、钆、铟、铊、铋、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时能够生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d) 它们的混合物。

[0048] 在一个实施方案中,添加剂可包括含锌添加剂。含锌添加剂可包括以下一种或多种:(a) 锌,(b) 锌的金属氧化物,(c) 在焙烧时能够生成锌的金属氧化物的任何化合物,以及(d) 它们的混合物。在一个实施方案中,含锌添加剂可包括树脂酸锌。

[0049] 在一个实施方案中,含锌添加剂可包括ZnO。ZnO可具有在10纳米至10微米范围内的平均粒度。在另一个实施方案中,ZnO可具有40纳米至5微米的平均粒度。在另一个实施方案中,ZnO可具有60纳米至3微米的平均粒度。在另一个实施方案中,ZnO可具有例如小于1nm,小于90nm,小于80nm的平均粒度,以及位于以下范围的平均粒度:1nm至小于

1nm, 1nm 至 95nm, 1nm 至 90nm, 1nm 至 80nm, 7nm 至 30nm, 1nm 至 7nm, 35nm 至 90nm, 35nm 至 80nm, 65nm 至 90nm, 60nm 至 80nm。

[0050] 在一个实施方案中, ZnO 可以总组合物的 2-10 重量%的范围存在于组合物中。在一个实施方案中, ZnO 可以总组合物的 4-8 重量%范围内的含量存在。在另一个实施方案中, ZnO 可以总组合物的 5-7 重量%范围内的含量存在。在另一个实施方案中, ZnO 可以大于总组合物的 4.5 重量%、5 重量%、5.5 重量%、6 重量%、6.5 重量%、7 重量%或 7.5 重量%范围内的含量存在。

[0051] 在另一个实施方案中, 含锌添加剂(例如锌、树脂酸锌等)在厚膜组合物中的含量可在 2-16 重量%的范围内。在另一个实施方案中, 含锌添加剂可以总组合物的 4-12 重量%范围内的含量存在。在另一个实施方案中, 含锌添加剂可以大于总组合物的 4.5 重量%、5 重量%、5.5 重量%、6 重量%、6.5 重量%、7 重量%或 7.5 重量%范围内的含量存在。

[0052] 在一个实施方案中, 金属/金属氧化物添加剂(例如锌)的粒度在 7nm 至 125nm 的范围内。在另一个实施方案中, 该粒度可小于例如 1nm、90nm、85nm、80nm、75nm、70nm、65nm 或 60nm。

[0053] 有机介质

[0054] 在一个实施方案中, 本文所述厚膜组合物可包含有机介质。通过例如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。在一个实施方案中, 有机介质可使得无机组分能够以适当的稳定度在其中分散。在一个实施方案中, 介质的流变学特性可赋予组合物某些应用特性, 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、基板与浆料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。在一个实施方案中, 厚膜组合物中所用有机载体可以为非水性惰性液体。可以想到使用多种有机载体, 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。有机介质可为一种或多种聚合物在一种或多种溶剂中的溶液。在一个实施方案中, 有机介质也可以包括一种或多种组分, 例如表面活性剂。在一个实施方案中, 聚合物可以为乙基纤维素。其他示例性聚合物包括乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素和酚醛树脂的混合物、低级醇的聚甲基丙烯酸酯、以及乙二醇单乙酸酯的单丁基醚、或它们的混合物。在一个实施方案中, 本文所述厚膜组合物中可用的溶剂包括醇酯和萘烯, 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。在另一个实施方案中, 有机介质可包括挥发性液体, 该液体在施加到基板上后有助于快速硬化。

[0055] 在一个实施方案中, 聚合物可以有有机介质的例如 5-20 重量%, 或 8-11 重量%范围内的比例存在于有机介质中。本领域的普通技术人员可使用有机介质将组合物调节为具有预先确定的能够进行丝网印刷的粘度。

[0056] 在一个实施方案中, 厚膜组合物中的有机介质与分散体中的无机组分的比率可取决于施加浆料的方法和所用有机介质的类型, 具体由本领域的技术人员确定。在一个实施方案中, 为了获得良好的润湿, 分散体可包含 70-95 重量%的无机组分和 5-30 重量%的有机介质(载体)。

[0057] 制造半导体装置的方法描述

[0058] 本发明的一个实施方案涉及可用于制造半导体装置的厚膜组合物。半导体装置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板和在其主表面上形成的氮化硅绝缘膜构成。制造半导体装置的方法包括以下步骤:将能够穿透绝缘膜的组合物以预定形状并在预定位置施加(例如涂覆和印刷)到绝缘膜上,然后进行焙烧以便使导电厚膜组合物熔融并穿透绝缘膜,从而形成与硅基板的电接触。

[0059] 本发明的一个实施方案涉及按本文所述方法制造的半导体装置。

[0060] 在一个实施方案中,绝缘膜可包括氮化硅膜或氧化硅膜。氮化硅膜可通过等离子体化学气相沉积(CVD)或热化学气相沉积方法形成。氧化硅膜可通过热氧化、热CFD或等离子体CFD形成。

[0061] 在一个实施方案中,半导体装置的制造方法的特征也可在于由结构元件制造半导体装置,所述结构元件由承载结点的半导体基板和在其一个主表面上形成的绝缘膜构成,其中所述绝缘层选自氧化钛膜、氮化硅膜、SiNx:H膜、氧化硅膜、以及氧化硅/氧化钛膜,其方法包括以下步骤:在绝缘膜上以预定形状并在预定位置形成金属浆料,所述浆料能够与绝缘膜反应并穿透该膜,从而与硅基板形成电接触。氧化钛膜可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来形成,或者通过热CVD来形成。氮化硅膜通常通过PECVD(等离子体增强化学气相沉积)来形成。本发明的一个实施方案涉及按上述方法制造的半导体装置。

[0062] 在一个实施方案中,可使用本领域技术人员已知的印刷技术例如丝网印刷来施加组合物。

[0063] 在一个实施方案中,由导电厚膜组合物形成的电极可在由氧气与氮气的混合气体构成的气氛中进行焙烧。该焙烧方法移除有机介质并烧结导电厚膜组合物中含有银粉的玻璃料。半导体基板可为例如单晶硅或多晶硅。

[0064] 可使用本文所述厚膜组合物的其他基板、装置、制造方法等在美国专利申请公布US 2006/0231801、US 2006/0231804和US 2006/0231800中有所描述,据此这些专利以引用方式全文并入本文中。

[0065] 存在的杂质不会改变玻璃、厚膜组合物或焙烧装置的性质。例如,即使厚膜组合物含有杂质,包含该厚膜组合物的太阳能电池亦可具有本文所述的效能。

[0066] 在该实施方案的另一个方面,厚膜组合物可包含分散在有机介质内的电功能粉和玻璃陶瓷料。在一个实施方案中,这些厚膜导体组合物可用于半导体装置中。在该实施方案的一个方面,半导体装置可为太阳能电池或光电二极管。

实施例

[0067] 浆料制备中使用的材料以及各组分的含量如下。

[0068] 玻璃性能测量

[0069] 表征表1、表2和表3所列的玻璃料组合物以确定密度、软化点、TMA收缩、透明度和结晶度。表I中的每种玻璃料粉末与有机载体结合后形成厚膜浆料,该厚膜浆料被印刷到具有绝缘膜的结晶硅上,随后进行焙烧并观察其横截面,评价玻璃料与绝缘膜的反应程度以及玻璃料穿透绝缘膜的能力。此外,将玻璃料置于基板(例如玻璃、氧化铝、氮化硅、硅和/或银箔)上焙烧,以评估玻璃料在这些基板上的流动性。

[0070] 浆料制备

[0071] 一般来讲,浆料制备按照以下程序完成:称量适量的溶剂、介质和表面活性剂并在混合罐中混合 15 分钟,随后添加本文所述的玻璃料,并任选地加入金属添加剂,另外混合 15 分钟。由于银是组合物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,用三辊研磨机反复碾压糊剂,压力从 0 逐渐增加至 4psi。将辊的间隙调整为 1 密耳。用研磨细度 (FOG) 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。

[0072] 效能测试程序与结果

[0073] 对根据本文所述方法制备的太阳能电池进行效能测试,如表 5 和表 6 所示。下文提供测试效能的示例性方法。

[0074] 在一个实施方案中,将根据本文所述方法制备的太阳能电池置于市售的 IV 测试仪 (NCT-150AA, NPC Co., Ltd.) 中,测定其效能。IV 测试仪中的氙弧灯模拟具有已知强度的日光并辐射电池的正面。测试仪利用四点接触方法测量大约 4 负载电阻设置下的电流 (I) 和电压 (V) 以确定电池的电流电压曲线。根据电流电压曲线计算电池的效能 (Eff)。

[0075] 上述的效能测试是示例性的。测试电池效能的其他仪器和程序为本领域普通技术人员所周知。

[0076] 表 5

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

[0077]

[0078] 表 6

[0079]

| 玻璃 ID # | 硅晶片 | 效能 (%) |
|---------|-----|--------|
| 19 | 多晶 | 15.92 |
| 20 | 多晶 | 15.48 |
| 21 | 多晶 | 15.86 |
| 22 | 多晶 | 15.68 |
| 23 | 多晶 | 15.92 |
| 24 | 多晶 | 15.69 |
| 25 | 多晶 | 12.44 |
| 26 | 多晶 | 15.87 |
| 27 | 多晶 | 15.00 |
| 28 | 多晶 | 15.62 |
| 29 | 多晶 | 10.86 |
| 30 | 多晶 | 12.62 |

[0080] 填充因子 (FF) 测试程序与结果

[0081] 使用 NPC Co. 制造的型号为 NCT-M-150AA 的电池测试仪来评价所得太阳能电池基板的电特性 (I-V 特性), 其中该基板具有包含玻璃 ID#31 至 34 和 ID#35 (均为常规玻璃组合物) 的电极。将测试结果绘制为电流电压曲线 (I-V 曲线), 并使用该曲线计算填充因子 (FF 值)。一般来讲, FF 值越高, 表明太阳能电池的发电性能越佳。使用玻璃料 #31 至 34 形成的电极的 FF 值高于使用玻璃料 #35 形成的电极。

[0082] 上述的效能测试是示例性的。测试电池效能的其他仪器和程序为本领域普通技术人员所熟知。

[0083] 表 7

[0084]

| ID# | 填充因子 |
|-----|------|
| 31 | 0.74 |
| 32 | 0.55 |
| 33 | 0.54 |
| 34 | 0.76 |
| 35 | 0.41 |