



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102017014 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200980115741. 1

H01B 1/16(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 28

(30) 优先权数据

61/056, 592 2008. 05. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/045389 2009. 05. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/146348 EN 2009. 12. 03

(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 H·杨 R·伊瑞扎瑞

P·J·奥利维耶

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006. 01)

H01L 31/0224(2006. 01)

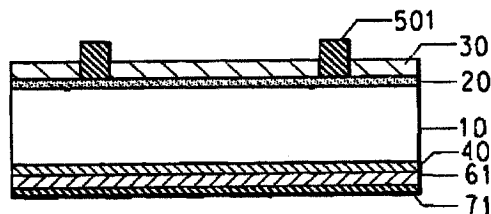
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包含光伏电池导体中所用的亚微米颗粒的组合物

(57) 摘要

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导电厚膜组合物。



1. 组合物，所述组合物包含：
 - (a) 一种或多种导电材料；
 - (b) 一种或多种无机粘合剂；和
 - (c) 有机载体，其中 1% 至 15% 的所述无机组分为亚微米颗粒。
2. 权利要求 1 的组合物，其中 85% 至 99% 的所述无机组分具有 1.5 至 10 微米的 d50。
3. 权利要求 1 的组合物，其中所述一种或多种导电材料包含银。
4. 权利要求 3 的组合物，其中所述亚微米颗粒包含银。
5. 权利要求 1 的组合物，其中所述亚微米颗粒具有 0.1 至 1 微米的 d50。
6. 权利要求 1 的组合物，其中所述亚微米颗粒具有 0.1 至 0.6 微米的 d50。
7. 权利要求 1 的组合物，其中所述无机组分具有双峰粒度分布。
8. 权利要求 1 的组合物，所述组合物还包含一种或多种添加剂。
9. 权利要求 8 的组合物，其中所述一种或多种添加剂包含选自下列的组分：
 - (a) 金属，其中所述金属选自锌、铅、铋、钷、铈、镨、钽、镆、锡、钆、钴、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、钴、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。
10. 权利要求 9 的组合物，其中所述一种或多种无机添加剂包括 ZnO。
11. 权利要求 4 的组合物，其中所述亚微米颗粒还包含 ZnO 和无机粘合剂。
12. 权利要求 1 的组合物，其中所述一种或多种无机粘合剂包含玻璃料。
13. 权利要求 1 的组合物，其中所述无机组分占所述总组合物的 70 至 95 重量%。

包含光伏电池导体中所用的亚微米颗粒的组合物

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导电厚膜组合物。

[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（也称为光照面和受光面）的负极和可位于相对侧的正极。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] 本发明的一个实施方案涉及组合物，所述组合物包含：(a) 一种或多种导电材料；(b) 一种或多种无机粘合剂；以及 (c) 有机载体，其中 1% 至 15% 的无机组分为亚微米颗粒。在一个实施方案中，85% 至 99% 的无机组分可具有 1.5 至 10 微米的 d50。在一个实施方案中，一种或多种导电材料可包括银。在一个实施方案中，一部分银包含亚微米颗粒。在一个实施方案中，亚微米颗粒具有 0.1 至 1 微米的 d50。在一个实施方案中，亚微米颗粒具有 0.1 至 0.6 微米的 d50。在一个实施方案中，该颗粒具有双峰粒度分布。

[0007] 组合物可包含一种或多种添加剂，所述添加剂选自：(a) 金属，其中所述金属选自锌、铅、铋、钷、钆、铈、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬；(b) 一种或多种金属的金属氧化物，所述金属选自锌、铅、铋、钷、钆、铈、钛、锰、锡、钇、钴、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。在一个实施方案中，添加剂可包括 ZnO 或在焙烧时形成 ZnO 的化合物。在一个实施方案中，ZnO 和 / 或无机粘合剂可包括亚微米颗粒。ZnO 可占总组合物的 2 至 10 重量%。玻璃料可占总组合物的 1 至 6 重量%。导电材料可包括银。银可占组合物中固体的 90 至 99 重量%。在一个实施方案中，无机组分可占总组合物的 70 至 95 重量%。

[0008] 另一个实施方案涉及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、和本文所述的厚膜组合物；(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的绝缘膜上，以及 (d) 焙烧半导体、绝缘膜和厚膜组合物。在一个方面，绝缘膜可包括一种或多种组分，所述组分选自：氧化钛、氮化硅、SiNx:H、氧化硅、和氧化硅 / 氧化钛。

[0009] 另一个实施方案涉及用本文所述方法制造的半导体装置。一个方面涉及包括电极的半导体装置，其中电极在焙烧之前包括本文所述组合物。一个实施方案涉及包括半导体装置的太阳能电池。

[0010] 一个实施方案涉及包括半导体基板、绝缘膜和正面电极的半导体装置，其中正

面电极包含一种或多种组分，所述组分选自硅酸锌、硅锌矿和硅酸铋。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 为示出半导体装置制造过程的工艺流程图。

[0013] 图 1 中所示的附图标号说明如下。

[0014] 10：p 型硅基板

[0015] 20：n 型扩散层

[0016] 30：氮化硅膜、氧化钛膜或氧化硅膜

[0017] 40：p+ 层（背表面场，BSF）

[0018] 60：背面上形成的铝浆

[0019] 61：铝背面电极（通过烧制背面铝浆获得）

[0020] 70：背面上形成的银浆或银 / 铝浆

[0021] 71：银背面电极或银 / 铝背面电极（通过烧制背面银浆获得）

[0022] 500：根据本发明在正面上形成的银浆

[0023] 501：根据本发明的银正面电极（通过焙烧正面银浆获得）

[0024] 发明详述

[0025] 需要具有更高效率的改善的太阳能电池。需要适于形成具有更高的高度的狭窄导线的导电组合物。本发明的一个方面涉及包含亚微米颗粒的组合物。这些组合物可为厚膜组合物。这些组合物可用于形成太阳能电池的电极。该电极可位于太阳能电池正面。在一个实施方案中，电极导线可为狭窄的并具有更高的高度。

[0026] 如本文所用，“厚膜组合物”是指在焙烧到基板上之后具有 1 至 100 微米厚度的组合物。厚膜组合物可包含导电材料、玻璃组合物和有机载体。厚膜组合物可包含附加组分。如本文所用，附加组分称为“添加剂”。

[0027] 本文所述组合物包含分散在有机介质内的一种或多种电功能性材料和一种或多种玻璃料。这些组合物可为厚膜组合物。这些组合物也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。

[0028] 在一个实施方案中，电功能粉可为导电粉。在一个实施方案中，组合物例如导电性组合物可以在半导体装置中使用。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。在该实施方案的另一个方面，半导体装置可为多种半导体装置中的一种。在一个实施方案中，半导体装置可为太阳能电池。

[0029] 在一个实施方案中，本文所述厚膜组合物可用于太阳能电池中。在该实施方案的一个方面，太阳能电池的效率可比基准太阳能电池的效率 70%。在另一个实施方案中，太阳能电池的效率可比基准太阳能电池的效率 80%。太阳能电池的效率可比基准太阳能电池的效率 90%。

[0030] 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，为获得良好的润湿，分散体可包含 70 至 95 重量%的无机组分和 5 至 30 重量%的有机介质（载体）。

[0031] 在一个实施方案中，无机组分的一部分可为亚微米颗粒。在该实施方案的一个方面，亚微米颗粒可具有 0.1 至 1 微米的 d50。在另一个方面，亚微米颗粒可具有 0.1 至

0.8 微米的 d50。在另一个方面，亚微米颗粒可具有 0.2 至 0.6 微米的 d50。

[0032] 在一个实施方案中，亚微米颗粒可占组合物的 1 至 15 重量%。在另一个实施方案中，亚微米颗粒可占组合物的 2 至 10 重量%。在另一个实施方案中，亚微米颗粒可占组合物的 3 至 6 重量%。

[0033] 在一个实施方案中，亚微米颗粒可包括一部分导电材料。在一个方面，1 至 15 重量%的导电材料可为亚微米颗粒。在另一个方面，2 至 10 重量%的导电材料可为亚微米颗粒。在另一个方面，3 至 6 重量%的导电组合物可为亚微米颗粒。

[0034] 在一个实施方案中，组合物的一部分可具有 1.5 至 10 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，组合物的 85 至 99 重量%的无机组分可具有 1.5 至 10 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，组合物的一部分可具有 2.0 至 7.0 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，组合物的一部分可具有 2.5 至 5.0 微米的 d50。

[0035] 在另一个方面，导电材料可包括银。在一个方面，50 至 100 重量%的导电材料可为银。在另一个方面，70 至 99 重量%、70 至 98 重量%、或 80 至 95 重量%的导电材料可为银。

[0036] 玻璃料

[0037] 在本发明的一个方面，组合物包含玻璃料组合物。可用于本发明的玻璃料组合物是本领域的技术人员易于识别的。例如，可使用在用于制备正面太阳能电池电极的组合物中可用的玻璃料组合物。示例性玻璃料组合物包括硼硅酸铅玻璃。在一个实施方案中，可用于本发明的玻璃料组合物可包含 20 至 24 重量% SiO_2 、0.2 至 0.8 重量% Al_2O_3 、40 至 60 重量% PbO 、以及 5 至 8 重量% B_2O_3 。在一个实施方案中，玻璃料组合物也可任选地包含 3 至 7 重量% TiO_2 。在一个实施方案中，玻璃料组合物也可任选地包含一种或多种含氟组分，包括但不限于：氟的盐、氟化物、金属氟氧化物化合物等。此类含氟组分包括但不限于 PbF_2 、 BiF_3 、 AlF_3 、 NaF 、 LiF 、 KF 、 CsF 、 ZrF_4 、 TiF_4 和 / 或 ZnF_2 。在一个实施方案中，玻璃料组合物可包含 8 至 13 重量% PbF_2 。

[0038] 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。

[0039] 导电材料

[0040] 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。在一个实施方案中，电功能粉可为导电粉。在一个实施方案中，电功能相可包括导电材料（本文也称之为导电颗粒）。例如，导电颗粒可包括导电粉、导电薄片、或它们的混合物。

[0041] 在一个实施方案中，导电颗粒可包括银。在另一个实施方案中，导电颗粒可包括银 (Ag) 和铝 (Al)。在另一个实施方案中，导电颗粒可包括例如下列一种或多种：铜、金、银、钯、铂、铝、银-钯、铂-金等。在一个实施方案中，导电颗粒可包括下列一种或多种：(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。

[0042] 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。

[0043] 在一个实施方案中，银可占浆料组合物的 60 至 90 重量%。在另一个实施方案中，银可占浆料组合物的 70 至 85 重量%。在另一个实施方案中，银可占浆料组合物的 75 至 85 重量%。在另一个实施方案中，银可占浆料组合物的 78 至 82 重量%。

[0044] 在一个实施方案中，银可占组合物中固体（即，不包括有机载体）的 90 至 99 重量%。在另一个实施方案中，银可占组合物中固体的 92 至 97 重量%。在另一个实施方案中，银可占组合物中固体的 93 至 95 重量%。

[0045] 如本文所用，“粒度”旨在表示“平均粒度”，“平均粒度”是指 50% 体积分布粒度。体积分布粒度可通过本领域的技术人员理解的许多方法确定，包括但不限于使用 Microtrac 粒度分析仪的激光衍射和分散方法。

[0046] 在一个实施方案中，导电材料的一部分可为亚微米颗粒。在该实施方案的一个方面，亚微米颗粒可具有 0.1 至 1 微米的 d50。在另一个方面，亚微米颗粒可具有 0.1 至 0.8 微米的 d50。在另一个方面，亚微米颗粒可具有 0.2 至 0.6 微米的 d50。

[0047] 在一个实施方案中，1 至 15 重量%的导电材料可为亚微米颗粒。在另一个方面，2 至 10 重量%的导电材料可为亚微米颗粒。在另一个方面，3 至 6 重量%的导电组合物可为亚微米颗粒。

[0048] 在一个实施方案中，导电材料的一部分可具有 1.5 至 10 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，85 至 99 重量%的导电材料可具有 1.5 至 10 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，导电材料的一部分可具有 2.0 至 7.0 微米的 d50。在该实施方案的一个方面，导电材料的一部分可具有 2.5 至 5.0 微米的 d50。

[0049] 添加剂

[0050] 在一个实施方案中，厚膜组合物可包含一种或多种添加剂。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、钆、铈、锆、钛、锰、锡、钇、钴、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、钆、铈、锆、钛、锰、锡、钇、钴、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。

[0051] 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。

[0052] 在一个实施方案中，含锌添加剂可包括 ZnO。在一个实施方案中，ZnO 的一部分可包括亚微米颗粒。

[0053] 在一个实施方案中，ZnO 可以总组合物的 2 至 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 3 至 7 重量%的范围存在。在一个实施方案中，ZnO 可以总组合物的 4 至 6 重量%的范围存在。

[0054] 有机介质

[0055] 在一个实施方案中，本文所述的厚膜组合物可包含有机介质。无机组分可通过

例如机械搅拌与有机介质混合以形成浆料。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，本文所述的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。

[0056] 在一个实施方案中，聚合物可以总组合物的例如 8 重量%至 11 重量%范围内的比例存在于有机介质中。可使用有机介质将厚膜银组合物调整为预定的、可进行丝网印刷的粘度。

[0057] 焙烧的厚膜组合物

[0058] 在一个实施方案中，可以在干燥和焙烧半导体装置过程中移除有机介质。在一个方面，可以在焙烧过程中将玻璃料、银和添加剂烧结，以形成电极。焙烧电极可包括焙烧和烧结过程产生的组分、组合物等。

[0059] 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。

[0060] 半导体装置的制备方法

[0061] 一个实施方案涉及半导体装置的制备方法。在一个实施方案中，半导体装置可用于太阳能电池装置中。半导体装置可包括正面电极，其中在焙烧之前正面（受光面）电极可包括本文所述组合物。

[0062] 在一个实施方案中，制备半导体装置的方法包括以下步骤：(a) 提供半导体基板；(b) 将绝缘膜施加到半导体基板上；(c) 将本文所述的组合物施加到绝缘膜上；以及 (d) 焙烧该装置。

[0063] 可用于本文所述方法和装置中的示例性半导体基板是本领域技术人员认识的并且包括但不限于：单晶硅、多晶硅、带状硅等。半导体基板可以是承载结点的。半导体基板可掺入磷和硼以形成 p/n 结。半导体基板的掺杂方法是本领域技术人员所了解的。

[0064] 如本领域技术人员所知的，半导体基板的尺寸（长度 × 宽度）和厚度可以变化。在一个非限制性实例中，半导体基板的厚度可为 50 至 500 微米、100 至 300 微米、或 140 至 200 微米。在一个非限制性实例中，半导体基板的长度和宽度均可为 100 至 250mm、125 至 200mm、或 125 至 156mm。

[0065] 可用于本文所述方法和装置中的示例性绝缘膜是本领域技术人员认识的并且包括但不限于：氮化硅、氧化硅、氧化钛、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氢化非晶氮化硅、和氧化硅 / 氧化钛膜。绝缘膜可通过等离子体增强化学气相沉积、化学气相沉积、和 / 或本领域技术人员

已知的其他技术形成。在绝缘膜为氮化硅的一个实施方案中，氮化硅膜可通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)、热化学气相沉积或物理气相沉积 (PVD) 方法形成。在绝缘膜为氧化硅的一个实施方案中，氧化硅膜可通过热氧化、热化学气相沉积、等离子化学气相沉积、或物理气相沉积形成。绝缘膜 (或层) 也可称为减反射涂层 (ARC)。

[0066] 本文所述的组合物可通过本领域技术人员已知的多种方法施加到涂覆 ARC 的半导体基板上，所述方法包括但不限于丝网印刷、喷墨、共挤出、注射器分配、直接描绘和气溶胶喷墨。在一个实施方案中，可使用美国专利申请公布 2003/0100824 中描述的方法和装置将组合物施加到基板上，据此该专利以引用方式并入本文中。可将组合物施加成图案。可将组合物在预定位置施加成预定形状。在一个实施方案中，可用组合物形成正面电极的导电指状物和母线。在一个实施方案中，导电指状物的导线宽度可为 10 至 200 微米、40 至 150 微米、或 60 至 100 微米。在一个实施方案中，导电指状物的导线宽度可为 10 至 100 微米、15 至 80 微米、或 20 至 75 微米。在一个实施方案中，导电指状物的导线厚度可为 5 至 50 微米、10 至 35 微米、或 15 至 30 微米。在另一个实施方案中，可用组合物形成导电性硅接触指状物。

[0067] 如本领域技术人员所知，可将涂覆 ARC 的半导体基板上涂覆的组合物干燥例如 0.5 至 10 分钟，然后再焙烧。在一个实施方案中，可在干燥过程中移除挥发性溶剂和有机物。焙烧条件为本领域的技术人员所了解的。在示例的非限制性焙烧条件中，硅片基板被加热至介于 600 和 900°C 之间的最高温度，持续时间为 1 秒至 2 分钟。在一个实施方案中，焙烧过程中达到的硅片最高温度在 650 至 800°C 之间的范围内，持续时间为 1 至 10 秒。在另一个实施方案中，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。在另一个实施方案中，由导电厚膜组合物形成的电极可在有机介质移除温度以上在不含氧气的惰性气氛中焙烧。该焙烧方法烧结或熔融厚膜组合物内的贱金属导电材料，例如铜。

[0068] 在一个实施方案中，焙烧过程中，被焙烧的电极 (优选指状物) 可与绝缘膜反应并穿透绝缘膜，从而与硅基板之间形成电接触。

[0069] 在另一个实施方案中，焙烧之前，将其他导电性装置增强材料施加到半导体装置的反型区域，并与本文所述组合物一起焙烧或依次焙烧。半导体装置的反型区域位于该装置的相对侧。该材料充当电接触、钝化层和可软焊固定区域。

[0070] 在一个实施方案中，反型区域可位于该装置的非受光面 (背面)。在该实施方案的一个方面，背面导电材料可包含铝。示例性背面含铝组合物和施加方法在例如 US 2006/0272700 中有所描述，据此该专利以引用方式并入本文中。

[0071] 在另一个方面，可软焊固定材料可包含铝和银。含铝和银的示例性固定组合物在例如 US 2006/0231803 中有所描述，据此该专利以引用方式并入本文中。

[0072] 在另一个实施方案中，由于 p 区和 n 区并排成形，施加到装置反型区域的材料邻近本文所述材料。该装置将金属接触材料全部设置在装置的非受光面 (背面) 以最大限度增加受光面 (正面) 的入射光。

[0073] 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导电厚膜组合物以预定的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且穿透绝缘膜，从而形成与硅基板的电接触。导电厚膜组合物为厚膜浆料组合物。如本文所述，所述组合物由分散在有机载体中的银粉、含锌添加剂、具有 300 至 600°C 的软化点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。

[0074] 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。含本文所述组合物的装置可包含硅酸锌，如上所述。

[0075] 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。

[0076] 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号 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。

实施例

[0077] 将聚合物在约 100°C 下溶于有机溶剂以制备有机介质。在有机介质中加入其他成分，包括银粉、玻璃料、氧化锌和其他添加剂。通过厚膜浆料制造业已知的三辊轧制方法分散所得混合物。形成表 1 所示组合物 I、II 和 III。

[0078] 将来自组合物 I 和 II 的浆料在印刷前通过 Roki 40L-SHP-200XS 囊式过滤器进行过滤。组合物 III 使用时不进行过滤。

[0079] 室温下，使用 nScript Inc 制造的 3D-450Smart Pump™ 打印机和可重复使用的 ID/OD 50/75 μm 陶瓷笔尖评估浆料。泵压介于 10psi 和 100psi 之间。打印速度介于 200mm/s 和 300mm/s 之间。笔尖和基板表面之间的间隙为 150 μm。

[0080] 打印 10 组 4 英寸长的线，在 150°C 的烘箱内干燥 20 分钟，然后在峰值温度 850°C 的带式炉内焙烧 2 分钟。

[0081] 表 I：银浆组合物汇总

[0082]

成分	组合物 I	组合物 II	组合物 III
银粉 I	81.05		
银粉 II		81.05	
银粉 III			81.05
玻璃料 I	2.5		
玻璃料 II		2.5	
玻璃料 III			2.5

氧化锌	5.5	5.5	5.5
有机介质	10.95	10.95	10.95

[0083] * 按总组合物的重量%计

[0084] 银粉 I 为球形和薄片形混合物，其粒度 $D_{10} = 0.88$ 微米， $D_{50} = 4.60$ 微米， $D_{95} = 10.73$ 微米。

[0085] 银粉 II 为球形粉末，其粒度 $D_{10} = 1.0$ 微米， $D_{50} = 1.71$ 微米， $D_{95} = 4.41$ 微米，表面积为 $0.44\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0086] 银粉 III 为球形粉末，其粒度 $D_{10} = 0.26$ 微米， $D_{50} = 0.45$ 微米， $D_{95} = 1.67$ 微米，固体含量为 99.5%。其表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0087] 玻璃料 I 按玻璃组合物的重量%计包含 SiO_2 23.0%、 Al_2O_3 0.4%、 PbO 58.8%、以及 B_2O_3 7.8%，其粒度 $D_{10} = 0.36$ 微米， $D_{50} = 0.61$ 微米， $D_{95} = 1.44$ 微米。

[0088] 玻璃料 II 按玻璃组合物的重量%计包含 SiO_2 22.08%、 Al_2O_3 0.38%、 PbO 46.68%、 B_2O_3 6.79%、 TiO_2 5.86%、 PbF_2 10.72%，其粒度 $D_{10} = 0.42$ 微米， $D_{50} = 0.77$ 微米， $D_{90} = 1.96$ 微米。

[0089] 玻璃料 III 按玻璃组合物的重量计包含 SiO_2 22.08%、 Al_2O_3 0.38%、 PbO 46.68%、 B_2O_3 6.79%、 TiO_2 5.86%、 PbF_2 10.72%，其粒度 $D_{10} = 0.34$ 微米， $D_{50} = 0.50$ 微米， $D_{95} = 0.89$ 微米。

[0090] 氧化锌，购自 Aldrich Chemicals。

[0091] 实施例 I：在泵压小于 50psi 的情况下，组合物 I 能够从 50/75 微米的笔尖中通过，在不到 5 分钟的时间内笔尖堵塞。所得最佳焙烧线宽 83 微米，高 13 微米。

[0092] 实施例 II：在泵压小于 60psi 的情况下，组合物 I 能够从 75/125 微米的笔尖中通过，在不到 30 分钟的时间内笔尖堵塞。所得最佳焙烧线宽 100 微米，高 12 微米。

[0093] 实施例 III：泵压在 10psi 至 100psi 范围内的情况下，组合物 II 能够从 50/75 微米的笔尖中通过，至少经过 30 分钟印刷才停止。所得最佳焙烧线宽 89 微米，高 19 微米。

[0094] 实施例 IV：泵压在 10psi 至 80psi 范围内的情况下，重量百分比比率为 95.5 比 4.5 的组合物 II 和组合物 III 的共混物能够从 50/75 微米的笔尖中通过，至少经过 3 小时印刷才停止。所得最佳焙烧线宽 67 微米，高 25 微米。

[0095] 实施例 V：在大于 30psi 的泵压下，组合物 III 无法穿过 50/75 微米的笔尖进行印刷。在 30psi 下，印刷持续不到 5 秒笔尖就出现堵塞。

[0096] 实施例 VI：在大于 60psi 的泵压下，组合物 III 无法穿过 75/125 微米的笔尖进行印刷。在 60psi 下，印刷持续不到 5 分钟笔尖就出现堵塞。

[0097] 实施例 VII：制备重量百分比比率在 90 比 10 至 10 比 90 的范围内的组合物 II 和组合物 III 的一系列共混物，并进行印刷。当组合物 III 大于 30% 时，50/75 微米的笔尖在 1 分钟内堵塞。

[0098] 实施例 VIII：对上述印刷基板的效率进行分析。下面提供了示例性的效率测试。据预测，实施例 IV 的太阳能电池的效率高于其他实施例的太阳能电池的效率。

[0099] 测试程序 - 效率

[0100] 测试根据本文所述方法形成的太阳能电池的转换效率。下面提供了示例性的效率测试方法。

[0101] 在一个实施方案中，将根据本文所述方法形成的太阳能电池放入测量效率的商用 I-V 测试仪 (ST-1000)。用 I-V 测试仪中已知强度的氙弧灯模拟日光，并照射电池正面。

[0102] 测试仪利用多点接触方法测量大约 400 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。填充因数 (FF) 和效率 (Eff) 均由电流电压曲线计算。



图 1A

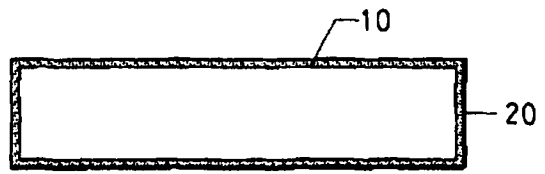


图 1B

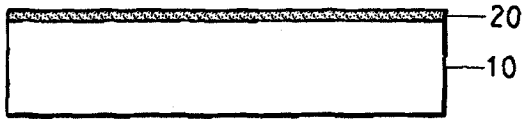


图 1C

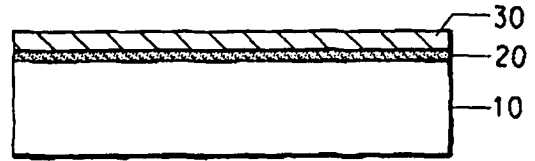


图 1D

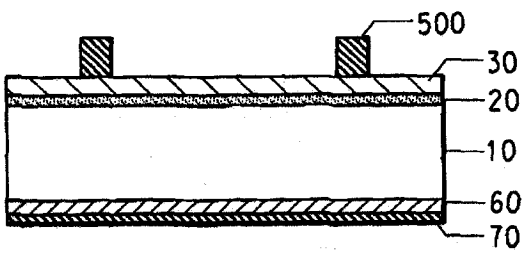


图 1E

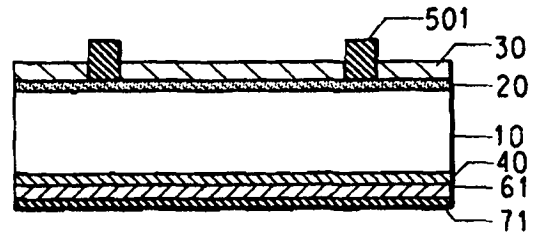


图 1F