



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101816045 A

(43) 申请公布日 2010.08.25

(21) 申请号 200880110509.4

(22) 申请日 2008.10.16

(30) 优先权数据

60/980,924 2007.10.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/080140 2008.10.16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/052271 EN 2009.04.23

(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 R·J·S·杨 M·罗斯

K·R·米克斯卡 A·F·卡罗尔

K·W·杭 A·G·普林斯

(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.

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

C03C 8/18 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/06 (2006.01)

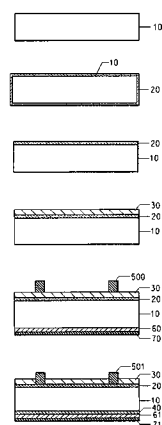
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 3 页

(54) 发明名称

无铅导电组合物以及用于制造半导体装置的方法：含镁添加剂

(57) 摘要

本文所述为硅半导体装置以及用于太阳能电池装置正面上的无铅导电银浆。



1. 结构,所述结构包括:
 - (a) 厚膜组合物,所述厚膜组合物包含:
 - a) 导电银粉;
 - b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料中的至少一种为无铅的;
 - c) 含镁添加剂,其中所述含镁添加剂选自(a) 镁,(b) 镁的金属氧化物,(c) 在焙烧时可生成镁的金属氧化物的任何化合物,以及(d) 它们的混合物,分散于
 - d) 有机介质;
 - (b) 一个或多个基板;其中,在焙烧时,所述有机介质被移除并且所述玻璃料和银粉被烧结。
2. 权利要求 1 的结构,其中所述含镁添加剂为 MgO。
3. 权利要求 2 的结构,其中所述含镁添加剂为所述总组合物的 0.1 至 10 重量%。
4. 权利要求 1 的结构,其中所述结构为半导体装置。
5. 权利要求 4 的结构,其中所述半导体装置还包括一个或多个绝缘膜。
6. 权利要求 5 的结构,其中,在焙烧时,所述一个或多个绝缘膜被所述厚膜组合物的组分穿透。
7. 权利要求 4 的结构,其中所述半导体装置为太阳能电池。
8. 权利要求 1 的结构,其中所述厚膜组合物还包含选自下列的附加添加剂:(a) 金属,其中所述金属选自锌、钐、铈、镨、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、钐、铈、镨、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时可生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d) 它们的混合物。
9. 权利要求 1 的结构,其中所述玻璃料包括:占所述玻璃料的 8-25 重量%的 Bi₂O₃、B₂O₃,并且还包含选自下列的一种或多种组分:SiO₂、P₂O₅、GeO₂、和 V₂O₅。
10. 权利要求 5 的结构,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、SiN_x:H、氧化硅、以及氧化硅 / 氧化钛。
11. 制造半导体装置的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供一个或多个半导体基板、一个或多个绝缘膜、以及厚膜组合物,其中所述厚膜组合物包含:a) 导电银,b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料中的至少一种为无铅的,c) 含镁添加剂,分散于 d) 有机介质中,
 - (b) 将所述绝缘膜施加在所述半导体基板上,
 - (c) 将所述厚膜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,其中在焙烧时,所述有机载体被移除,并且所述银和玻璃料被烧结。
12. 厚膜组合物,所述厚膜组合物包含:
 - a) 导电银;
 - b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料中的至少一种为无铅的;
 - c) 含镁添加剂,所述含镁添加剂选自(a) 镁,(b) 镁的金属氧化物,(c) 在焙烧时可生成镁的金属氧化物的任何化合物,以及(d) 它们的混合物,分散于
 - d) 有机介质。
13. 权利要求 12 的组合物,其中所述含镁添加剂为 MgO。

14. 权利要求 13 的组合物,其中所述含镁添加剂为总组合物的 0.1 至 10 重量%。

15. 权利要求 12 的组合物,其中所述厚膜组合物还包含选自下列的附加添加剂:(a) 金属,其中所述金属选自锌、钪、铈、镨、钛、锰、锡、钨、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、钪、铈、镨、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时可生成 (b) 的金属氧化物的任何化合物;以及

(d) 它们的混合物。

16. 权利要求 12 的组合物,其中所述玻璃料包括:占所述玻璃料的 8-25 重量%的 Bi_2O_3 、 B_2O_3 ,并且还包括选自下列的一种或多种组分: SiO_2 、 P_2O_5 、 GeO_2 、和 V_2O_5 。

无铅导电组合物以及用于制造半导体装置的方法 :含镁添加剂

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正面上的导电银浆。

[0002] 发明技术背景

[0003] 常规的具有 p 型基板的太阳能电池结构具有通常位于电池的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。

[0004] 尽管存在用于形成太阳能电池的多种方法及组合物,但是仍然需要具有改善的电性能的组合物、结构和装置、以及制造方法。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明的一个实施方案涉及结构,所述结构包括:

[0007] (a) 厚膜组合物,所述厚膜组合物包含:

[0008] a) 导电银;

[0009] b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料为无铅的;

[0010] c) 含镁添加剂,其中所述含镁添加剂选自 (a) 镁, (b) 镁的金属氧化物, (c) 在焙烧时可生成镁的金属氧化物的任何化合物,以及 (d) 它们的混合物,分散于

[0011] d) 有机介质;

[0012] (b) 一个或多个绝缘膜;

[0013] 其中厚膜组合物在一个或多个绝缘膜上形成,并且其中在焙烧时,一个或多个绝缘膜被厚膜组合物中的组分穿透并且有机介质被移除。

[0014] 在一个实施方案中,添加剂可为 MgO 。在该实施方案的一个方面,含镁添加剂为总组合物的 0.1 至 10 重量%。

[0015] 在该实施方案的一个方面,结构还包括一个或多个半导体基板。在另一个方面,一个或多个绝缘膜在一个或多个半导体基板上形成。本发明的一个方面涉及包括所述结构的半导体装置。另一个方面涉及包括所述结构的半导体装置,其中所述组合物已被焙烧,其中所述焙烧移除有机载体并烧结银和玻璃料,并且其中导电银与玻璃料混合物穿透绝缘膜。在一个方面,所述穿透在导电银和一个或多个半导体基板之间形成电接触。另一个方面涉及包括所述结构的太阳能电池。

[0016] 在该实施方案的一个方面,厚膜组合物还包含添加剂。在另一个方面,添加剂选自:(a) 金属,其中所述金属选自锌、镁、钒、铈、锆、钛、锰、锡、钨、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、镁、钒、铈、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时可生成 (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,添加剂为 ZnO 或 MgO 。

[0017] 在该实施方案的一个方面,玻璃料包括:占玻璃料的 8-25 重量%的 Bi_2O_3 、 B_2O_3 , 并且还包括选自下列的一种或多种组分: SiO_2 、 P_2O_5 、 GeO_2 和 V_2O_5 。

[0018] 在该实施方案的一个方面,绝缘膜包括的一种或多种组分选自:氧化钛、氮化硅、 SiN_x :H、氧化硅、以及氧化硅/氧化钛。

[0019] 在该实施方案的一个方面,所述结构用于光伏器件的制造。

[0020] 在该实施方案的一个方面,玻璃料包括的组分选自:(a) 金属,其中所述金属选自锌、镁、钐、铈、钆、钛、锰、锡、钨、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、镁、钐、铈、钆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时可生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d) 它们的混合物。

[0021] 本发明的一个实施方案涉及制造半导体装置的方法。所述方法包括以下步骤:

[0022] (a) 提供一个或多个半导体基板、一个或多个绝缘膜、以及厚膜组合物,其中所述厚膜组合物包含:a) 导电银,b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料为无铅的,c) 含镁添加剂,分散于 d) 有机介质中

[0023] (b) 将绝缘膜施加在半导体基板上,

[0024] (c) 将厚膜组合物施加在半导体基板上的绝缘膜上,以及

[0025] (d) 焙烧半导体、绝缘膜及厚膜组合物,

[0026] 其中在焙烧时,有机载体被移除,银和玻璃料被烧结,并且绝缘膜被厚膜组合物中的组分穿透。

[0027] 本发明的一个实施方案涉及制造半导体装置的方法。所述方法包括以下步骤:

[0028] (a) 提供一个或多个半导体基板,以及厚膜组合物,其中所述厚膜组合物包含:a) 导电银,b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料为无铅的,c) 含镁添加剂,分散于 d) 有机介质中,

[0029] (b) 将厚膜组合物施加在一个或多个半导体基板上,以及

[0030] (c) 焙烧半导体及厚膜组合物,

[0031] 其中在焙烧时,有机载体被移除,银和玻璃料被烧结。

[0032] 本发明的一个实施方案涉及厚膜组合物,所述厚膜组合物包括:

[0033] a) 导电银;

[0034] b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料为无铅的;

[0035] c) 含镁添加剂,所述含镁添加剂选自例如(a) 镁,(b) 镁的金属氧化物,(c) 在焙烧时可生成镁的金属氧化物的任何化合物,以及(d) 它们的混合物,分散于

[0036] d) 有机介质。

[0037] 附图简述

[0038] 图 1 为示出半导体装置制造过程的工艺流程图。

[0039] 图 1 中所示的附图标号说明如下。

[0040] 10:p 型硅基板

[0041] 20:n 型扩散层

[0042] 30:氮化硅膜、氧化钛膜或氧化硅膜

[0043] 40:p+ 层(背表面场,BSF)

[0044] 50:正面上形成的银浆

- [0045] 51 :银正面电极（通过焙烧正面银浆获得）
[0046] 60 :背面上形成的铝浆
[0047] 61 :铝背面电极（通过焙烧背面铝浆获得）
[0048] 70 :背面上形成的银浆或银 / 铝浆
[0049] 71 :银或银 / 铝背面电极（通过焙烧背面银浆获得）
[0050] 80 :焊接层

- [0051] 500 :根据本发明在正面上形成的银浆
[0052] 501 :根据本发明的银正面电极（通过焙烧正面银浆获得）

[0053] 图 2A 提供了示例性半导体的顶部侧视图,其中厚膜导体组合物已被印刷在基板上以形成两条母线。图 2B 提供了示例性半导体的顶部侧视图,其中厚膜导体组合物已被印刷在基板上以形成三条母线。

[0054] 发明详述

[0055] 本发明致力于对具有改善的电性能的半导体组合物、半导体装置、制造所述半导体装置的方法的需求。

[0056] 本发明的一个实施方案涉及厚膜导体组合物。在所述实施方案的一个方面,厚膜导体组合物可包括:导电粉末、焊剂材料、和有机介质。焊剂材料可以为玻璃料或玻璃料的混合物。厚膜导体组合物也可包括添加剂。厚膜导体组合物可包括附加的添加剂或组分。

[0057] 本发明的一个实施方案涉及结构,其中所述结构包括厚膜导体组合物。在一个方面,所述结构也包括一个或多个绝缘膜。在一个方面,所述结构不包括绝缘膜。在一个方面,所述结构包括半导体基板。在一个方面,厚膜导体组合物可在一个或多个绝缘膜上形成。在一个方面,厚膜导体组合物可在半导体基板上形成。在其中厚膜导体组合物可在半导体基板上形成的方面中,所述结构可以不包含施加的绝缘膜。

[0058] 在一个实施方案中,厚膜导体组合物可印刷在基板上以形成母线。所述母线可为两条以上的母线。例如,所述母线可为三条或更多条母线。除了母线之外,厚膜导体组合物还可印刷在基板上以形成连接线。所述连接线可接触母线。接触母线的连接线可在接触第二条母线的连接线之间叉合。

[0059] 在一个示例性实施方案中,三条母线可在基板上相互平行。母线可为矩形形状。中间母线的每一个侧边可接触连接线。在两侧母线的每一个上,仅仅矩形的一侧可接触连接线。接触两侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线叉合。例如,接触一侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线在一侧叉合,并且接触另一侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线在中间母线的另一侧叉合。

[0060] 图 2A 提供了其中有两条母线的实施方案的示例性代表。第一条母线 201 接触第一组连接线 203。第二条母线 205 接触第二组连接线 207。第一组连接线 203 与第二组连接线 207 叉合。

[0061] 图 2B 提供了其中有三条母线的实施方案的示例性代表。第一条母线 209 接触第一组连接线 211。第二条母线 213 既接触第二组连接线 215,也接触第三组连接线 217。第二组连接线 215 接触第二条母线 213 的一侧;第三组连接线 217 接触第二条母线 213 的相对侧。第三条母线 219 接触第四组连接线 221。第一组连接线 211 与第二组连接线 215 叉合。第三组连接线 217 与第四组连接线 221 叉合。

[0062] 在一个实施方案中,在基板上形成的母线可由以平行排列布置的两条母线组成,其中导线垂直于母线形成并以叉合平行线图案排列。作为另外一种选择,母线可为三条或更多条母线。在三条母线的情况中,中间母线一般可用在母线之间,每侧平行排列。在该实施方案中,三条母线的面积范围可调整至与使用两条母线的情况大约相同。在三条母线的情况中,将垂直线调整至适于成对母线之间的空间的较短尺寸。

[0063] 在一个实施方案中,厚膜导体组合物中的组分为分散于有机介质中的电功能银粉、含锌添加剂、以及无铅玻璃料。附加的添加剂可包括金属、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。

[0064] I. 无机组分

[0065] 本发明的一个实施方案涉及厚膜导体组合物。在所述实施方案的一个方面,厚膜导体组合物可包括:导电材料、焊剂材料、和有机介质。导电材料可包括银。在一个实施方案中,导电材料可为导电粉末。焊剂材料可包括一种玻璃料或多种玻璃料。玻璃料可为无铅的。厚膜导体组合物也可包括添加剂。添加剂可为金属/金属氧化物添加剂,所述金属/金属氧化物添加剂选自(a)金属,其中所述金属选自锌、镁、钐、钕、钆、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、镁、钐、钕、钆、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬;(c)在焙烧时可生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d)它们的混合物。厚膜导体组合物可包括附加组分。

[0066] 如本文所用,“母线”是指用于集合电流的共连接。在一个实施方案中,母线可为矩形形状。在一个实施方案中,母线可平行。

[0067] 如本文所用,“焊剂材料”是指用于促进熔合的物质或熔合的物质。在一个实施方案中,熔合可在等于或低于形成液相的所需工艺温度下发生。

[0068] 在一个实施方案中,本发明的无机组分包括(1)电功能银粉;(2)含锌添加剂;(3)无铅玻璃料;以及任选地(4)附加金属/金属氧化物添加剂,所述金属/金属氧化物添加剂选自(a)金属,其中所述金属选自锌、钐、钕、钆、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、钐、钕、钆、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬;(c)在焙烧时可生成(b)的金属氧化物的任何化合物;以及(d)它们的混合物。

[0069] A. 导电的功能性材料

[0070] 导电材料可包括银、铜、钯、以及它们的混合物。在一个实施方案中,导电颗粒为银。然而,这些实施方案旨在为非限制性的。设想并包含了其中利用其他导电材料的实施方案。

[0071] 银可为颗粒形式、粉末形式、薄片形式、球形形式、以胶态悬浮液提供、它们的混合物等。银可为例如银金属、银合金、或它们的混合物。银可包括例如氧化银(Ag_2O)或银盐,例如 AgCl 、 AgNO_3 、或 AgOOCCH_3 (乙酸银)、正磷酸银、 Ag_3PO_4 、或它们的混合物。可利用与其他厚膜组分相容的银的任何形式,并且将由本领域的技术人员认识到。

[0072] 银可为厚膜组合物的多个组成百分比中的任何一种。在一个非限制性实施方案中,银可为厚膜组合物中固体组分的约70%至约99%。在另一个实施方案中,银可为厚膜组合物中固体组分的约70至约85重量%。在另一个实施方案中,银可为厚膜组合物中固体组分的约90至约99重量%。

[0073] 在一个实施方案中,厚膜组合物的固体部分可包括约80至约90重量%的银粒子

和约 1 至约 10 重量%的银薄片。在一个实施方案中,厚膜组合物的固体部分可包括约 75 至约 90 重量%的银粒子和约 1 至约 10 重量%的银薄片。在另一个实施方案中,厚膜组合物的固体部分可包括约 75 至约 90 重量%的银薄片和约 1 至约 10 重量%的胶态银。在另一个实施方案中,厚膜组合物的固体部分可包括约 60 至约 90 重量%的银粉或银薄片和约 0.1 至约 20 重量%的胶态银。

[0074] 在一个实施方案中,厚膜组合物包括赋予组合物适当电功能性质的功能相。功能相可包括分散在有机介质中的电功能粉,所述有机介质充当用于形成组合物的功能相的载体。在一个实施方案中,可将组合物施用到基板上。在另一个实施方案中,可焙烧组合物和基板以烧掉有机相、以活化无机粘结剂相、以及赋予电功能性质。

[0075] 在一个实施方案中,组合物的功能相可以是涂覆的或未涂覆的导电银粒子。在一个实施方案中,银粒子可被涂覆。在一个实施方案中,银可涂覆有诸如磷的多种材料。在一个实施方案中,银粒子可至少部分地涂覆有表面活性剂。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。可利用其他表面活性剂,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。

[0076] 银的粒度不受任何特定限制。在一个实施方案中,平均粒度小于 10 微米;在另一个实施方案中,平均粒度小于 5 微米。

[0077] 在一个实施方案中,氧化银可在玻璃熔融 / 制造工艺期间溶解于玻璃中。

[0078] B. 添加剂

[0079] 本发明的一个实施方案涉及可包含添加剂的厚膜组合物。在该实施方案的一个方面,添加剂可为金属 / 金属氧化物添加剂,所述添加剂选自 (a) 金属,其中所述金属选自锌、镁、钐、钕、钆、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、镁、钐、钕、钆、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬;(c) 在焙烧时可生成 (b) 的金属氧化物的任何化合物;以及 (d) 它们的混合物。

[0080] 在一个实施方案中,添加剂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;在一个实施方案中,平均粒度可小于 5 微米。在一个实施方案中,平均粒度可为 0.1 至 1.7 微米。在另一个实施方案中,平均粒度可为 0.6 至 1.3 微米。在一个实施方案中,平均粒度可为 7 至 100nm。

[0081] 在一个实施方案中,金属 / 金属氧化物添加剂的粒度可在 7 纳米 (nm) 至 125nm 的范围内。在一个实施方案中,金属 / 金属氧化物添加剂的粒度可在 7 纳米 (nm) 至 100nm 的范围内。在一个实施方案中,具有 7 纳米 (nm) 至 125nm 的平均粒度范围 (d_{50}) 的 MnO_2 与 TiO_2 可用于本发明中。

[0082] 在一个实施方案中,添加剂可为含锌添加剂。含锌添加剂可选自例如 (a) 锌, (b) 锌的金属氧化物, (c) 在焙烧时可生成锌的金属氧化物的任何化合物,以及 (d) 它们的混合物。

[0083] 在一个实施方案中,含锌添加剂为 ZnO , 其中 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,含锌添加剂可具有小于 0.1 μm 的平均粒度。具体地讲,含锌添加剂可具有在 7 纳米至小于 100 纳米范

围内的平均粒度。

[0084] 在另一个实施方案中,含锌添加剂(例如锌、树脂酸锌等)可以2至16重量%范围内的含量存在于总厚膜组合物中。在另一个实施方案中,含锌添加剂可以总组合物的4至12重量%范围内的含量存在。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4至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至7重量%范围内的含量存在。

[0085] 在一个实施方案中,添加剂可为含镁添加剂。含镁添加剂可选自例如 (a) 镁, (b) 镁的金属氧化物, (c) 在焙烧时可生成镁的金属氧化物的任何化合物, 以及 (d) 它们的混合物。

[0086] 在一个实施方案中,含镁添加剂为 MgO,其中 MgO 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,MgO 可具有 40 纳米至 5 微米的平均粒度。在另一个实施方案中, MgO 可具有 60 纳米至 3 微米的平均粒度。在另一个实施方案中, MgO 可具有 0.1 至 1.7 微米的平均粒度。在另一个实施方案中, MgO 可具有 0.3 至 1.3 微米的平均粒度。在另一个实施方案中,含镁添加剂可具有小于 0.1 μm 的平均粒度。具体地讲,含镁添加剂可具有在 7 纳米至小于 100 纳米范围内的平均粒度。

[0087] MgO 可以总组合物的 0.1 至 10 重量%范围内的含量存在于组合物中。在一个实施方案中, MgO 可以总组合物的 0.5 至 5 重量%范围内的含量存在。在另一个实施方案中, MgO 可以总组合物的 0.75 至 3 重量%范围内的含量存在。

[0088] 在另一个实施方案中,含镁添加剂(例如镁、树脂酸镁等)可以 0.1 至 10 重量%范围内的含量存在于总厚膜组合物中。在另一个实施方案中,含镁添加剂可以总组合物的 0.5 至 5 重量%范围内的含量存在。在另一个实施方案中,MgO 可以总组合物的 0.75 至 3 重量%范围内的含量存在。

[0089] 在另一个实施方案中,含镁添加剂可具有小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。具体地讲,含镁添加剂可具有在 7 纳米至小于 100 纳米范围内的平均粒度。

[0090] 在一个实施方案中,添加剂可包含添加剂的混合物。添加剂可为金属 / 金属氧化物添加剂的混合物,所述金属 / 金属氧化物添加剂选自 (a) 金属,其中所述金属选自锌、镁、钒、铈、锆、钛、锰、锡、钨、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、镁、钒、铈、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬 ;(c) 在焙烧时可生成 (b) 的金属氧化物的任何化合物 ;以及 (d) 它们的混合物。

[0091] 在焙烧时可生成锌、镁、钒、铈、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜或铬的金属氧化物的化合物包括但不限于树脂酸盐、辛酸盐、有机功能单元等。

[0092] 在一个实施方案中,添加剂可包含 ZnO 与 MgO 的混合物。

[0093] C. 玻璃料

[0094] 如本文所用,“无铅”是指未添加铅。在一个实施方案中,痕量的铅可存在于组合物中,并且如果无添加铅,则仍可认为该组合物为无铅的。在一个实施方案中,无铅组合物可包含小于1000ppm的铅。在一个实施方案中,无铅组合物可包含小于300ppm的铅。本领域的技术人员将认识到包含较少量铅的组合物被术语无铅所包括。在一个实施方案中,无铅组合物不仅会不含铅,而且还会不含其他毒性材料,包括例如镉、镍及致癌的毒性材料。在一个实施方案中,无铅组合物可包含小于1000ppm的铅、小于1000ppm的镉、以及小于1000ppm

的镍。在一个实施方案中,无铅组合物可包含痕量的镉和 / 或镍;在一个实施方案中,没有镉、镍或致癌的毒性材料添加到无铅组合物中。

[0095] 在本发明的一个实施方案中,厚膜组合物可包括玻璃材料。在一个实施方案中,玻璃材料可包括三组组分中的一种或多种:玻璃生成体、中间氧化物、以及调节剂。示例性玻璃生成体可具有高的键合配位和较小的离子尺寸;玻璃生成体在加热并由熔体骤冷时可形成桥接共价键。示例性玻璃生成体包括但不限于:SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、V₂O₅、GeO₂等。示例性中间氧化物包括但不限于:TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、ZrO₂、CeO₂、SnO₂、Al₂O₃、HfO₂等。如本领域的技术人员所认识到的,中间氧化物可用于取代玻璃生成体。示例性调节剂可具有更多离子性,并且可终止键合。调节剂可影响具体性质:例如,调节剂可导致玻璃粘度的减小和 / 或诸如玻璃润湿性能的改性。示例性调节剂包括但不限于:诸如碱金属氧化物、碱土金属氧化物、PbO、CuO、CdO、ZnO、Bi₂O₃、Ag₂O、MoO₃、WO₃等的氧化物。

[0096] 在一个实施方案中,玻璃材料可由本领域的技术人员选择以有助于氧化物或氮化物绝缘层的至少部分穿透。如本文所述,这种至少部分穿透可导致形成与光伏器件结构的硅表面的有效电接触。配方组分不限于玻璃形成材料。

[0097] 在本发明的一个实施方案中,提供了玻璃料组合物(玻璃组合物)。玻璃料组合物的非限制性实例列于下表1中并在本文中有描述。设想了附加玻璃料组合物。

[0098] 需要注意的是,列于表1中的组合物并非是非限制性的,因为可以预料到,玻璃化学领域内的技术人员可用其他成分进行小幅度地替代而不会显著改变本发明玻璃组合物所需的性质。这样的话,玻璃生成体的替代物如P₂O₅ 0-3、GeO₂ 0-3、V₂O₅ 0-3(重量%)可单独或组合使用以实现类似性能。还可以用一种或多种中间氧化物,例如TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、ZrO₂、CeO₂、SnO₂来取代存在于本发明玻璃组合物中的其他中间氧化物(即,Al₂O₃、CeO₂、SnO₂)。由数据观察到一般玻璃中的较高SiO₂含量会降低性能。据认为SiO₂增加玻璃粘度并降低玻璃润湿。尽管未示于表1组合物中,但是不含SiO₂的玻璃预料到性能良好,因为其他玻璃生成体如P₂O₅、GeO₂等可用于替代低含量SiO₂的功能。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SrO、BaO和MgO。

[0099] 按总玻璃组合物的重量百分比计的示例性玻璃组合物示于表1中。在一个实施方案中,存在于实例中的玻璃组合物包括以下氧化物组分,所述氧化物组分按总玻璃组合物重量百分比计在以下组成范围内:SiO₂ 0.1-8、Al₂O₃ 0-4、B₂O₃ 8-25、CaO 0-1、ZnO 0-42、Na₂O 0-4、Li₂O 0-3.5、Bi₂O₃ 28-85、Ag₂O 0-3、CeO₂ 0-4.5、SnO₂ 0-3.5、BiF₃ 0-15。在另一个实施方案中,玻璃组合物包括按总玻璃组合物的重量百分比计:SiO₂ 4-4.5、Al₂O₃ 0.5-0.7、B₂O₃ 9-11、CaO 0.4-0.6、ZnO 11-14、Na₂O 0.7-1.1、Bi₂O₃ 56-67、BiF₃ 4-13。在一个实施方案中,玻璃料可包含少量的B₂O₃或者不含B₂O₃。

[0100] 表1中列出的组合物包括BiF₃作为氟化物组分。BiF₃旨在为示例性的非限制性氟化物组分。例如,其他氟化物化合物可用作替代物或部分替代物。非限制性实例包括:ZnF₂、AlF₃等。例如,可利用氧化物加氟组合物。

[0101] 表1:按总玻璃组合物重量百分比计的玻璃组成

[0102]	玻璃标号	玻璃组分(总玻璃组合物的重量%)
[0103]	SiO ₂ Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃ CaO ZnO Na ₂ O Li ₂ O Bi ₂ O ₃ Ag ₂ O CeO ₂ SnO ₂ BiF ₃	

[0104]	玻璃 I	4.00	2.50	21.00		40.00		30.00
								2.50
[0105]	玻璃 II	4.00	3.00	24.00		31.00		35.00
								3.00
[0106]	玻璃 III	4.30	0.67	10.21	0.55	13.35	0.94	57.85
								12.12
[0107]	玻璃 IV	4.16	0.65	9.87	0.53	12.90	0.91	66.29
								4.69
[0108]	玻璃 V	7.11	2.13	8.38	0.53	12.03		69.82
[0109]	玻璃 VI	5.00	2.00	15.00	0.50		2.00	3.00
								70.00
								2.50
[0110]	玻璃 VII	4.00		13.00			3.00	1.00
								75.00
								4.00
[0111]	玻璃 VIII	2.00		18.00		0.50		75.00
								2.50
								2.00
[0112]	玻璃 IX	1.50		14.90			1.00	1.00
								81.50
								0.10
[0113]	玻璃 X	1.30	0.11	13.76			0.54	1.03
								82.52
								0.74

[0114] 可用于本发明的玻璃料包括 ASF1100 和 ASF1100B, 这些玻璃料可从 Asahi Glass Company 商购获得。

[0115] 在本发明的一个实施方案中, 玻璃料 (玻璃组合物) 的平均粒度可在 0.5-1.5 μm 的范围内。在另一个实施方案中, 平均粒度可在 0.8-1.2 μm 的范围内。在一个实施方案中, 玻璃料的软化点 (T_s : DTA 的第二转化点) 在 300-600°C 的范围内。在一个实施方案中, 总组合物中玻璃料的量可在总组合物的 0.5 至 4 重量% 范围内。在一个实施方案中, 玻璃组合物的含量为总组合物的 1 至 3 重量%。在另一个实施方案中, 玻璃组合物的含量在总组合物的 1.5 至 2.5 重量% 范围内。

[0116] 可使用常规的玻璃制备技术来制备本文所述的玻璃。以 500-1000 克的量来制备玻璃。可对各种成分进行称量并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。如本领域内的人员所熟知的, 加热至峰值温度 (1000°C -1200°C), 并且加热一段时间使得熔融物完全变成液体且均匀。使熔融玻璃在反转的不锈钢辊之间骤冷以形成 10-20 密耳厚的玻璃片。随后研磨所得玻璃片以形成粉末, 其 50% 的体积分配设定在 1-3 微米之间。

[0117] 在一个实施方案中, 本文所述的一种或多种添加剂, 例如 ZnO、MgO 等, 可包含在玻璃中。包含一种或多种添加剂的玻璃料可用于本文所述的实施方案中。

[0118] 在一个实施方案中, 玻璃料可包括含量为总玻璃组合物的 8-25 重量% 的 Bi₂O₃、B₂O₃, 并且还包括一种或多种选自下列的组分: SiO₂、P₂O₅、GeO₂、和 V₂O₅。

[0119] 在一个实施方案中, 玻璃料可包括 Al₂O₃、CeO₂、SnO₂ 和 CaO 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面, 按总玻璃组合物的重量百分比计, Al₂O₃、CeO₂、SnO₂ 和 CaO 的含量可小

于 6。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 和 CaO 的含量可小于 1.5。

[0120] 在一个实施方案中,玻璃料可包括 BiF_3 和 Bi_2O_3 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, BiF_3 和 Bi_2O_3 的含量可小于 83。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, BiF_3 和 Bi_2O_3 的含量可小于 72。

[0121] 在一个实施方案中,玻璃料可包括 Na_2O 、 Li_2O 和 Ag_2O 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, Na_2O 、 Li_2O 和 Ag_2O 的含量可小于 5。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, Na_2O 、 Li_2O 和 Ag_2O 的含量可小于 2.0。

[0122] 在一个实施方案中,玻璃料可包括 Al_2O_3 、 Si_2O_2 和 B_2O_3 中的一种或多种。在该实施方案的一个方面,按总玻璃组合物的重量百分比计, Si_2O_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 的含量可小于 31。

[0123] 在一个实施方案中,玻璃料可包括 Bi_2O_3 、 BiF_3 、 Na_2O 、 Li_2O 和 Ag_2O 中的一种或多种。在一个实施方案中,按总玻璃组合物的重量百分比计, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiF}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O})$ 的含量可大于 14。

[0124] 焊剂材料

[0125] 本发明的一个实施方案涉及厚膜组合物、包括的结构和装置、以及制备所述结构和装置的方法,其中所述厚膜组合物包括焊剂材料。在一个实施方案中,焊剂材料可具有类似于玻璃材料的性能,例如具有较低的软化特性。例如,可利用诸如氧化物或卤素化合物的化合物。所述化合物可有助于穿透本文所述结构中的绝缘层。此类化合物的非限制性实例包括已被涂覆或包封在有机或无机屏蔽涂层中以防止与浆料介质中的有机基料组分的不利反应的材料。此类焊剂材料的非限制性实例可包括 PbF_2 、 BiF_3 、V205、碱金属氧化物等。

[0126] 玻璃共混

[0127] 在一个实施方案中,一种或多种玻璃料材料可作为混合物存在于厚膜组合物中。在一个实施方案中,第一玻璃料材料可由本领域的技术人员选择使其能够快速瓦解绝缘层;此外,所述玻璃料材料可具有强腐蚀力和低粘度。

[0128] 在一个实施方案中,可设计第二玻璃料材料以与第一玻璃料材料缓慢共混,同时延迟化学活性。可产生的止动条件为不受抑制的腐蚀性作用过程,所述止动条件可实现绝缘层的部分移除而不攻击可能分流装置的下面的发射器扩散区域。此类玻璃料材料的特征可在于具有足够高的粘度以提供稳定的制造窗口,以便移除绝缘层而不损害半导体基板的扩散 p-n 结区域。

[0129] 在一种非限制性示例混合物中,第一玻璃料材料可为 SiO_2 1.7 重量%、 ZrO_2 0.5 重量%、 B_2O_3 12 重量%、 Na_2O 0.4 重量%、 Li_2O 0.8 重量%和 Bi_2O_3 84.6 重量%,并且第二玻璃料材料可为 SiO_2 27 重量%、 ZrO_2 4.1 重量%、 Bi_2O_3 68.9 重量%。共混物的比例可用于调整共混比率以在本领域的技术人员识别的条件下满足厚膜导体浆料的最佳性能。

[0130] 分析玻璃测试

[0131] 若干种测试方法可用于将玻璃材料表征为适用于光伏银导体配方的候选,并且被本领域的技术人员认识到。在这些测量中,差热分析 (DTA) 和热力学分析 (TMA) 用于确定玻璃化转变温度和玻璃流动动力学。许多附加表征方法可按需采用,所述方法如热膨胀、热重量分析、X 射线衍射、X 射线荧光、以及电感耦合等离子体。

[0132] 惰性气体焙烧

[0133] 在一个实施方案中,光伏器件电池的加工利用制备电池的氮气或其他惰性气体焙烧。通常设置焙烧温度特征图,使得能够烧掉来自干燥的厚膜浆料的有机基料物质或存在的其他有机材料。在一个实施方案中,温度可介于 300 至 525℃之间。焙烧可在带式炉中利用高输送速率进行,例如介于 40 至 200 英寸每分钟之间。可利用多个温度区域以控制所需的热特征图。区域的数目可在例如 3 至 9 个区域之间变化。光伏电池可在例如介于 650 和 1000℃之间的设定温度下焙烧。焙烧并不限于此类焙烧,而是设想了本领域的技术人员已知的其他快速焙烧炉设计。

[0134] D. 有机介质

[0135] 无机组分可通过机械混合与有机介质混合以形成称为“浆”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。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。介质的流变性质必须能赋予组合物良好的应用性能,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、基板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。在本发明的一个实施方案中,用于本发明厚膜组合物中的有机载体可为非水惰性液体。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。有机介质可为一种或多种聚合物在一种或多种溶剂中的溶液。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、乙基纤维素和酚醛树脂的混合物、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板上之后快速硬化。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。

[0136] 聚合物在有机介质中的含量在总组合物的 8 重量%至 11 重量%的范围内。可使用有机介质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。

[0137] 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浆料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)。

[0138] 本发明的一个实施方案涉及厚膜组合物,其中所述厚膜组合物包括:

[0139] (a) 导电银粉;

[0140] (b) 一种或多种玻璃料;分散于

[0141] (c) 有机介质;

[0142] 其中所述玻璃料包括:占总玻璃料的 8-25 重量%的 Bi_2O_3 、 B_2O_3 , 并且还包括选自下列的一种或多种组分: SiO_2 、 P_2O_5 、 GeO_2 、和 V_2O_5 。在该实施方案的一个方面,玻璃料可以为无铅的。在该实施方案的一个方面,玻璃料包括: Bi_2O_3 28-85、 B_2O_3 8-25、以及下列组分中的一种或多种: SiO_2 0-8、 P_2O_5 0-3、 GeO_2 0-3、 V_2O_5 0-3。在该实施方案的一个方面,玻璃料包括 SiO_2 0.1-8。在该实施方案的一个方面,玻璃料可包括一种或多种中间氧化物。示例性中间氧化物包括但不限于: Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、和 ZrO_2 。在该实施方案的一

个方面,玻璃料可包括一种或多种碱土金属组分。示例性碱土金属组分包括但不限于:CaO、SrO、BaO、MgO。在一个实施方案中,玻璃料可包括的一种或多种组分选自:ZnO、Na₂O、Li₂O、AgO₂和 BiF₃。

[0143] 在该实施方案的一个方面,组合物也可包括添加剂。示例性添加剂包括:金属添加剂、或包含金属的添加剂,并且其中所述金属添加剂或包含金属的添加剂在加工条件下形成氧化物。所述添加剂可为金属氧化物添加剂。例如,所述添加剂可为一种或多种金属的金属氧化物,所述金属选自钐、铈、镧、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬。

[0144] 本发明的一个实施方案涉及包括组合物的半导体装置,所述组合物包括:

[0145] (a) 导电银粉;

[0146] (b) 一种或多种玻璃料;分散于

[0147] (c) 有机介质;

[0148] 其中所述玻璃料包括:占总玻璃料的8-25重量%的Bi₂O₃、B₂O₃,并且还包括选自下列的一种或多种组分:SiO₂、P₂O₅、GeO₂和 V₂O₅。该实施方案的一个方面涉及包括半导体装置的太阳能电池。

[0149] 本发明的一个实施方案涉及结构,所述结构包括:

[0150] (a) 厚膜组合物,所述厚膜组合物包括:

[0151] (a) 导电银粉;

[0152] (b) 一种或多种玻璃料;分散于

[0153] (c) 有机介质;

[0154] 其中所述玻璃料包括:占总玻璃料的8-25重量%的Bi₂O₃、B₂O₃,并且还包括选自下列的一种或多种组分:SiO₂、P₂O₅、GeO₂和 V₂O₅;以及

[0155] (b) 绝缘膜,

[0156] 其中厚膜组合物在绝缘膜上形成,并且其中在焙烧时,绝缘膜被厚膜组合物的组分穿透并且有机介质被移除。

[0157] 结构

[0158] 本发明的一个实施方案涉及包括厚膜组合物和基板的结构。在一个实施方案中,基板可为一个或多个绝缘膜。在一个实施方案中,基板可为半导体基板。在一个实施方案中,本文所述的结构可用于光伏器件的制造。本发明的一个实施方案涉及包含本文所述的一个或多个结构的半导体装置;本发明的一个实施方案涉及包含本文所述的一个或多个结构的光伏器件;本发明的一个实施方案涉及包含本文所述的一个或多个结构的太阳能电池;本发明的一个实施方案涉及包含本文所述的一个或多个结构的太阳能电池板。

[0159] 本发明的一个实施方案涉及由厚膜组合物形成的电极。在一个实施方案中,厚膜组合物已被焙烧以移除有机载体并烧结银和玻璃颗粒。本发明的一个实施方案涉及包含由厚膜组合物形成的电极的半导体装置。在一个实施方案中,电极为正面电极。

[0160] 本发明的一个实施方案涉及本文所述的结构,其中所述结构也包括背面电极。

[0161] 本发明的一个实施方案涉及结构,其中所述结构包括厚膜导体组合物。在一个方面,所述结构也包括一个或多个绝缘膜。在一个方面,所述结构不包括绝缘膜。在一个方面,所述结构包括半导体基板。在一个方面,厚膜导体组合物可在一个或多个绝缘膜上形成。在一个方面,厚膜导体组合物可在半导体基板上形成。在其中厚膜导体组合物可在半导体基

板上形成的方面中,所述结构可以不包含绝缘膜。

[0162] 厚膜导体与绝缘膜结构:

[0163] 本发明的一个方面涉及包括厚膜导体组合物与一种或多种绝缘膜的结构。厚膜导体组合物可包括:(a) 导电银粉;(b) 一种或多种玻璃料;分散于 c) 有机介质中。在一个实施方案中,玻璃料可为无铅的。在一个实施方案中,厚膜组合物也可包括如本文所述的添加剂。所述结构也可包括半导体基板。在本发明的一个实施方案中,在焙烧时,有机载体可被移除,并且银和玻璃料可被烧结。在该实施方案的另一个方面,在焙烧时,导电银与玻璃料混合物可穿透绝缘膜。

[0164] 厚膜导体组合物在焙烧时可穿透绝缘膜。所述穿透可为部分穿透。绝缘膜被厚膜导体组合物穿透可导致厚膜组合物导体与半导体基板之间的电接触。

[0165] 厚膜导体组合物可以图案形式印刷在绝缘膜上。例如,如本文所述,印刷可导致母线与连接线的形成。

[0166] 厚膜的印刷可通过例如电镀、挤出、喷墨、成型或多路印刷、或条带印刷。

[0167] 氮化硅层可存在于绝缘膜上。氮化硅可被化学沉积。沉积方法可为化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、或本领域的技术人员已知的其他方法。

[0168] 绝缘膜

[0169] 在本发明的一个实施方案中,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、以及氧化硅/氧化钛。在本发明的一个实施方案中,绝缘膜可为减反射涂层(ARC)。在本发明的一个实施方案中,绝缘膜可被施加;绝缘膜可被施加到半导体基板上。在本发明的一个实施方案中,绝缘膜可天然形成,例如在氧化硅情况下。在一个实施方案中,所述结构可以不包括已被施加的绝缘膜,但是可以包含可用作绝缘膜的天

[0170] 厚膜导体与半导体基板结构:

[0171] 本发明的一个方面涉及包括厚膜导体组合物与半导体基板的结构。在一个实施方案中,所述结构可以不包括绝缘膜。在一个实施方案中,所述结构可以不包括已施加到半导体基板上的绝缘膜。在一个实施方案中,半导体基板的表面可包括天然存在的物质,例如 SiO_2 。在该实施方案的一个方面,诸如 SiO_2 的天然存在的物质可具有绝缘性能。

[0172] 厚膜导体组合物可以图案形式印刷在半导体基板上。例如,如本文所述,印刷可导致母线与连接线的形成。在厚膜组合物导体与半导体基板之间可形成电接触。

[0173] 氮化硅层可存在于半导体基板上。氮化硅可被化学沉积。沉积方法可为化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、或本领域的技术人员已知的其他方法。

[0174] 其中氮化硅可被化学处理的结构

[0175] 本发明的一个实施方案涉及其中绝缘层的氮化硅被处理使得氮化硅的至少一部分被移除的结构。所述处理可为化学处理。氮化硅的至少一部分被移除可导致厚膜组合物导体与半导体基板之间改善的电接触。所述结构可具有改善的效率。

[0176] 在该实施方案的一个方面,绝缘膜中的氮化硅可为减反射涂层(ARC)的一部分。氮化硅可例如天然形成或化学沉积。化学沉积可通过例如化学气相沉积或等离子体化学气相沉积。

[0177] 其中厚膜组合物包括非玻璃料的焊剂材料的结构

[0178] 本发明的一个实施方案涉及包括厚膜组合物与一个或多个绝缘膜的结构,其中所述厚膜组合物包括导电银粉、一种或多种焊剂材料、以及有机介质,并且其中所述结构还包括一个或多个绝缘膜。在该实施方案的一个方面,焊剂材料为无铅的。在一个方面,焊剂材料不是玻璃料。在一个实施方案中,所述结构还可包括半导体基板。

[0179] 厚膜导体组合物在焙烧时可穿透绝缘膜。所述穿透可为部分穿透。例如,绝缘膜表面的 x、y、z% 可被厚膜导体组合物穿透。绝缘膜被厚膜导体组合物穿透可导致厚膜组合物导体与半导体基板之间的电接触。

[0180] 在本发明的一个实施方案中,提供了其中导体已被直接施加到半导体基板上的方法和结构。在该实施方案的一个方面,可将掩模以与导体图案对应的图案施加到半导体基板上。随后可施加绝缘膜,接着移除掩模。随后可将导体组合物以与移除掩模的区域相关的图案施加到半导体基板上。

[0181] 本发明的一个实施方案涉及包括组合物的半导体装置,其中所述组合物在焙烧之前包括:

[0182] a) 导电银粉;

[0183] b) 一种或多种玻璃料,其中所述玻璃料为无铅的;分散于

[0184] c) 有机介质。

[0185] 在该实施方案的一个方面,组合物可包括添加剂。示例性添加剂描述于本文中。该实施方案的一个方面涉及包括半导体装置的太阳能电池。该实施方案的一个方面涉及包括太阳能电池的太阳能电池板。

[0186] 母线

[0187] 在一个实施方案中,厚膜导体组合物可印刷在基板上以形成母线。所述母线可为两条以上的母线。例如,所述母线可为三条或更多条母线。除了母线之外,厚膜导体组合物还可印刷在基板上以形成连接线。所述连接线可接触母线。接触母线的连接线可在接触第二条母线的连接线之间叉合。

[0188] 在一个示例性实施方案中,三条母线可在基板上相互平行。母线可为矩形形状。中间母线的每一个较长侧边可接触连接线。在两侧母线的每一个上,仅仅较长矩形的一侧可接触连接线。接触两侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线叉合。例如,接触一侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线在一侧叉合,并且接触另一侧母线的连接线可与接触中间母线的连接线在中间母线的另一侧叉合。

[0189] 图 2A 提供了其中有两条母线的实施方案的示例性代表。第一条母线 201 接触第一组连接线 203。第二条母线 205 接触第二组连接线 207。第一组连接线 203 与第二组连接线 207 叉合。

[0190] 图 2B 提供了其中有三条母线的实施方案的示例性代表。第一条母线 209 接触第一组连接线 211。第二条母线 213 既接触第二组连接线 215,也接触第三组连接线 217。第二组连接线 215 接触第二条母线 213 的一侧;第三组连接线 217 接触第二条母线 213 的相对侧。第三条母线 219 接触第四组连接线 221。第一组连接线 211 与第二组连接线 215 叉合。第三组连接线 217 与第四组连接线 221 叉合。

[0191] 制造半导体装置的方法描述

[0192] 本发明的一个实施方案涉及制造半导体装置的方法。该实施方案的一个方面包括

以下步骤：

[0193] (a) 提供半导体基板、一个或多个绝缘膜、以及厚膜组合物，其中所述厚膜组合物包含：a) 导电银粉，b) 一种或多种玻璃料，分散于 c) 有机介质中，

[0194] (b) 将一个或多个绝缘膜施加在半导体基板上，

[0195] (c) 将厚膜组合物施加在半导体基板上的一个或多个绝缘膜上，以及

[0196] (d) 焙烧半导体、一个或多个绝缘膜以及厚膜组合物，

[0197] 其中在焙烧时，有机载体被移除，银和玻璃料被烧结，并且绝缘膜被厚膜组合物中的组分穿透。

[0198] 在该实施方案的一个方面，玻璃料可以为无铅的。在该实施方案的一个方面，一个或多个绝缘膜可选自：氮化硅膜、氧化钛膜、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 膜、氧化硅膜以及氧化硅 / 氧化钛膜。

[0199] 本发明的一个实施方案涉及通过本文所述的方法形成的半导体装置。本发明的一个实施方案涉及包括通过本文所述的方法形成的半导体装置的太阳能电池。本发明的一个实施方案涉及包括电极的太阳能电池，所述电极包括银粉和一种或多种玻璃料，其中所述玻璃料为无铅的。

[0200] 本发明的一个实施方案提供了可用于制造半导体装置的新型组合物。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本发明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穿透绝缘膜，从而实现与硅基板的电接触。在一个实施方案中，导电厚膜组合物可为厚膜浆料组合物，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℃ 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。

[0201] 在一个实施方案中，所述组合物可包括按总组合物的重量计小于 5% 的玻璃粉含量以及与任选的附加金属 / 金属氧化物添加剂组合的含锌添加剂，所述金属 / 金属氧化物添加剂的含量按总组合物的重量计不超过 6%。本发明的一个实施方案还提供了由相同方法制造的半导体装置。

[0202] 在本发明的一个实施方案中，氮化硅膜或氧化硅膜可用作绝缘膜。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。在一个实施方案中，氧化硅膜可通过热氧化、热 CFD 或等离子体 CFD 形成。

[0203] 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、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 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板上并进行焙烧来形成，或者通过热化学气相沉积来形成。在一个实施方案中，氮化硅膜可通过 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还提供了由该相同方法制造的半导体装置。

[0204] 在本发明的一个实施方案中，由本发明的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。

[0205] 图 1(a) 示出了其中提供基板的步骤,其中基板具有减少光反射的纹理化表面。在一个实施方案中,提供了单晶硅或多晶硅的半导体基板。在太阳能电池的情况中,基板可为通过拉伸或浇铸方法形成的铸锭切片。通过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蚀刻掉约 10 至 20 μm 的基板表面,可移除工具(例如用于切片的线锯)导致的基板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板的步骤以去除重金属,例如附着在基板表面上的铁。有时在此之后使用例如含水碱性溶液例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。这样就得到基板 10。

[0206] 接下来参见图 1(b),当所用基板为 p 型基板时,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,并且所形成的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。接着,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)施加到基板的仅一个表面上、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,如果也存在在基板的背面上形成 n 型层的风险,则可采用发明背景中详述的步骤增加完整度。

[0207] 接下来在图 1(d) 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,所述绝缘膜包括 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (即,绝缘膜包括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 30。该氮化硅膜 30 降低了太阳能电池对入射光的表面反射率,从而明显增大所产生的电流。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 Å 的厚度是合适的。这种氮化硅膜可通过诸如低压化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、或热化学气相沉积的方法形成。使用热化学气相沉积时,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°C 的温度下成膜。当使用热化学气相沉积时,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。即使在下一步中经受热处理时,其特性例如厚度和折射指数也保持不变。当通过等离子体化学气相沉积成膜时,所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°C 的温度下成膜。由于使用此类等离子体化学气相沉积法可以在比热化学气相沉积低的温度下成膜,原料气体中的氢也存在于所得的氮化硅膜中。此外,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能的薄膜进行热处理时,由于例如在电极焙烧步骤中消除了氢的影响,折射指数在薄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。

[0208] 在图 1(d) 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,或者通过热化学气相沉积来形成。在图 1(d) 中,也可在 n 型扩散层 20 上形成氧化硅膜,其代替氮化硅膜 30 充当减反射层。氧化硅膜通过热氧化、热化学气相沉积或等离子体化学气相沉积来形成。

[0209] 接下来,通过类似于图 10(e) 和 (f) 中所示那些的步骤形成电极。换句话说,如图 1(e) 所示,将铝浆 60 和背面银浆 70 丝网印刷到如图 1(e) 所示的基板 10 的背面上并随后干燥。此外,采用与在基板 10 的背面上相同的方式将形成正面电极的银浆 500 丝网印刷到氮化硅膜 30 上,随后在红外线加热炉中进行干燥和焙烧;设定值温度范围可为 700 至 975℃,时间段为一分钟至十分钟以上,同时使氧气与氮气的混合气体流穿过加热炉。

[0210] 如图 1(f) 所示,在焙烧过程中,铝作为杂质在背面上从铝浆扩散到硅基板 10 中,从而形成包含高浓度铝掺杂剂的 p+ 层 40。焙烧将干燥的铝浆 60 转变为铝背面电极 61。同时,将背面银浆 70 焙烧成银背面电极 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。铝电极占背面电极的大部分面积,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,因此在背面的有限面积上形成银或银 / 铝背面电极,作为用于通过铜带或类似物互连太阳能电池的电极。

[0211] 在正面上,本发明的正面电极银浆 500 由银、含锌添加剂、玻璃料、有机介质以及任选的金属氧化物组成,并且该浆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,即正面电极银浆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、正面电极银浆的组成,并且取决于焙烧条件。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

[0212] 本发明的厚膜组合物在本文描述于下表 2-6 中。

[0213] 浆液制备

[0214] 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,随后添加玻璃料和金属添加剂并另外混合 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,用三辊研磨机反复碾压浆料,压力从 0 逐渐增加至 400psi。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,FOG 值可等于或小于 20/10。

[0215] 用于以下实施例中的 ASF1100 玻璃料(得自 Asahi Glass Company)不按供应的原样使用。其在使用之前研磨成在 0.5 至 0.7 微米范围的 D_{50} 。

[0216] 测试程序 - 效率

[0217] 将根据上述方法制造的太阳能电池置于用来测量效率的商业 IV 测试仪 (ST-1000) 中。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 (four contact method) 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。

[0218] 将浆料效率和填充因数值归一化为用工业标准 PV145 (E. I. du Pont de Nemours and Company) 获得的相应值。

[0219] 测试程序 - 粘附力

[0220] 焙烧后,将焊料带(涂覆有 96.5 锡 /3.5 银的铜)焊接到印刷在电池正面的母线上。在一个实施方案中,焊接回流在 365℃下实现 5 秒钟。所用焊剂为非活性的 Alpha-100。焊接面积为大约 2mm×2mm。通过以与电池表面成 90° 的角度拉伸铜带以获得粘附强度。计算归一化粘附强度以相对 300g 的最小粘附值进行比较。

[0221] 表 2:玻璃组合物对厚膜银浆的影响

[0222]

玻璃标号	% 玻璃料	% ZnO	填充因数 (%)	归一化 填充因数	效率 (%)	归一化 效率
玻璃 I	1.8	6	54.7	74.7	9.8	74.8
玻璃 II	1.8	6	59	80.6	10.3	78.6
玻璃 III	1.8	6	73.6	100.5	13.3	101.5
玻璃 IV	1.8	6	71.8	98.1	13.1	100.0
玻璃 V	1.8	6	63.1	86.2	11.2	85.5
玻璃 VI	1.8	6	50.7	69.3	8.0	61.1
玻璃 VII	1.8	6	56.7	77.5	9.3	71.0
玻璃 VIII	1.8	6	67.2	91.8	12.0	91.6
玻璃 IX	1.8	6	70.0	100.0	12.8	97.7
玻璃 X	1.8	6	65.7	93.9	11.8	90.1
对照物 I (PV145)*			73.2	100.0	13.1	100.0
对照物 II (PV145)*			70.0	100.0	13.1	100.0

[0223] *对照物 I 与对照物 II 代表 PV145,其为包括含铅玻璃料的高性能厚膜组合物,可从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得。

[0224] 表 2 中给出的玻璃料与 ZnO 的百分比以总厚膜组合物的百分比给出。

[0225] 包含玻璃 III、IV、VIII 和 IX 的厚膜尤其实现了与太阳能电池的良好接触,如类似于对照物 I 和对照物 II 厚膜浆料组合物的良好电池性能所证实的。

[0226] 表 3:ZnO 添加剂对厚膜银浆的影响

[0227]

添加	添加%	ASF	填充因数 (%)	归一化	效率 (%)	归一化
		1100*		填充因数		效率
		% 玻璃料		相对于 PV145		相对于 PV145
无	0	1.8	29.6	38.8	3.3	23.9
ZnO	4	1.2	72.6	95.3	13.0	94.2
ZnO	4	2.4	71.2	93.4	13.3	96.4
ZnO	6	1.8	76.3	100.1	14.1	102.2
ZnO	8	1.2	76.4	100.3	13.7	99.3
ZnO	8	2.4	75.8	99.5	13.9	100.7
PV145 对照物			76.2	100.0	13.8	100.0

[0228] *ASF1100 玻璃料可从 Asahi Glass Company 商购获得

[0229] 表 3 中给出的玻璃料与添加剂的百分比以总厚膜组合物的百分比给出。

[0230] 与不含 ZnO 的银浆相比,包含 ZnO 的厚膜银浆组合物具有优异的电性能。通过添加 ZnO,银浆获得类似于或优于对照浆料 PV145 的高性能,所述 PV145 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得。

[0231] 表 4:各种锌添加剂对厚膜银浆的影响

[0232]

添加	添加%	ASF	填充因数 (%)	归一化	效率 (%)	归一化
		1100		填充因数		效率
		% 玻璃料		相对于 PV145		相对于 PV145
无	0	1.8	29.6	40.4	3.3	25.6
锌	6	1.8	74	101.0	13.2	102.3
[0233]						
ZnO 细粉	5.4	1.8	74.3	101.4	12.5	96.9
ZnO 细粉	6	1.8	72.4	98.8	12.7	98.4
树脂酸锌	12	1.2	67.9	92.6	12.1	93.8
树脂酸锌	16	1	69.3	94.5	11.8	91.5
PV145 对照物			73.3	100.0	12.9	100.0

[0234] 表 4 中给出的玻璃料与添加剂的百分比以总厚膜组合物的百分比给出。

[0235] 表 4 中进行并详述的实验示出了使用各种类型的含锌添加剂以及它们对厚膜组合物的影响。包含其他形式和粒度的锌与 ZnO 的厚膜银浆组合物也实现了与硅太阳能电池

的优异电接触。所用树脂酸锌为 22% 的锌 Hex-Cem, 得自 OMG, Cleveland, OH。

[0236] 表 5: 混合的氧化物添加剂对厚膜银浆的影响

[0237]

添加	添加%	ASF		归一化		归一化
		1100		填充因数		效率
		% 玻璃料	填充因数	相对于	效率	相对于
			(%)	PV145	(%)	PV145
无	0	1.8	29.6	42.3	3.3	25.2
ZnO + FeO	4/1.5	1.8	63.4	90.6	11.4	87.0
ZnO + SnO ₂	4.5/2.3	1.8	70.8	101.1	13.2	100.8
ZnO + GdO	4.5/1.5	1.8	69.6	99.4	12.7	96.9
PV145 对照物			70.0	100.0	13.1	100.0

[0238] 表 5 中给出的玻璃料与添加剂的百分比以总厚膜组合物的百分比给出。

[0239] 包含氧化物玻璃料的厚膜银浆组合物也示出许多改善的性能。

[0240] 表 6: 其他氧化物添加剂对厚膜银浆的影响

[0241]

添加	ASF			归一化		归一化	
	1100*			填充因数		效率	
	添加%	% 玻璃料	填充因数 (%)	相对于	效率 (%)	相对于	
				PV145		PV145	
无	0	1.8	29.6	41.6	3.3	26.0	
TiO ₂	6	1.8	53.4	75.1	9.2	72.4	
Cr ₂ O ₃	6	1.8	55.5	78.1	10.1	79.5	
MnO	6	1.8	26.8	37.7	1.6	12.6	
MnO	3	1.8	33.3	46.8	5.1	40.2	
MnO ₂	6	1.8	28.7	40.4	2.3	18.1	
FeO	6	1.8	59.4	83.5	10.5	82.7	
CoO	6	1.8	50.6	71.2	8.9	70.1	
Cu ₂ O	6	1.8	44.4	62.4	7.6	59.8	
ZnO	6	1.8	72	101.3	12.8	100.8	
ZrO ₂	6	1.8	30.5	42.9	4.4	34.6	
MoO ₃	4	1.8	25.8	36.3	1.4	11.0	
RuO ₂	6	1.8	34	47.8	5.8	45.7	
SnO ₂	6	1.8	58.4	82.1	9.7	76.4	
SnO ₂	9	1.8	58.9	82.8	10.1	79.5	
WO ₃	4	1.8	52.3	73.6	9.0	70.9	
CeO ₂	6	1.8	54	75.9	9.4	74.0	
GdO	6	1.8	62	87.2	11.2	88.2	
FeCoCrO _x	6	1.8	61.2	86.1	10.7	84.3	
CoCrO _x	6	1.8	38.2	53.7	5.7	44.9	
CuCrO _x	6	1.8	59	83.0	10.6	83.5	
CuRuO ₃	6	1.8	54	75.9	9.5	74.8	
PV145 对照物			71.1	100.0	12.7	100.0	

[0242] *ASF1100 玻璃料可从 Asahi Glass Company 商购获得

[0243] 表 6 中给出的玻璃料与添加剂的百分比以总厚膜组合物的百分比给出。

[0244] 以上表 6 中详述的添加到厚膜银浆中的所有氧化物导致太阳能电池的性能改善。

[0245] 表 7 :ZnO 添加剂含量对厚膜银浆对硅粘附力的影响

[0246] % ASF 1100 玻璃料 % ZnO 粘附力 (g) 归一化粘附力 (%)

[0247]

[0248] 1.2 4 558 186

[0249]	2.4	4	466	155
[0250]	1.8	6	441	147
[0251]	1.2	8	332	111
[0252]	2.4	8	282	94

[0253] *ASF1100 玻璃料可从 Asahi Glass Company 商购获得

[0254] 表 7 中给出的玻璃料与添加剂的百分比以总厚膜组合物的重量百分比给出。

[0255] 实施例

[0256] 含镁添加剂

[0257] 利用得自 Q-Cells 的 6 英寸 200um 的硅片,在一定加工温度范围上评价 MgO 的影响。银含量为总组合物的 82 重量%。表 8 和 9 中的 % MgO、% 玻璃料、[MgO]、以及 [ZnO] 为按总组合物计的重量%。

[0258] 表 8 :含有 % MgO 添加的电池的效率

[0259]

		加工设定温度		
	% MgO	900℃	925℃	950℃
样本 1	0	6.51	5.53	6.53
样本 2	0.25	5.12	7.72	7.78
样本 3	0.5	10.09	13.45	10.06
样本 4	0.75	11.57	13.08	11.95
样本 5	1	14.64	15.86	14.78
样本 6	1.5	15.52	15.62	15.40
样本 7	3	14.61	13.82	13.08
样本 8	4	14.68	13.50	10.64

[0260] 表 9 :焙烧电池上的电结果

[0261]

玻璃料	% 玻璃料	[MgO]	[ZnO]	区域 4	Voc	%效率	%填充 因数	Isc
玻璃 A	1.5	1.0		925	595.8	14.24	70.49	8.25
玻璃 A	2.0	1.0		925	598.4	15.25	74.67	8.30
玻璃 B	1.0	0.75	1.25	925	596.6	15.68	77.88	8.21
玻璃 B	1.0	1.0	1.0	925	597.8	15.44	75.00	8.38

玻璃料	%玻 璃料	[MgO]	[ZnO]	区域 4	Voc	%效率	%填充 因数	Isc
玻璃 B	1.0	1.25	0.75	925	598.1	13.95	69.28	8.10

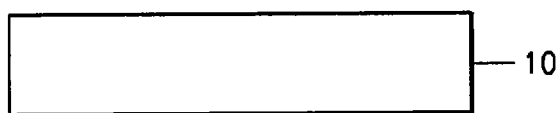


图 1A

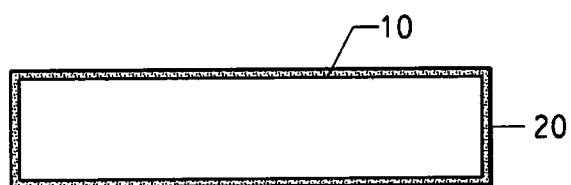


图 1B

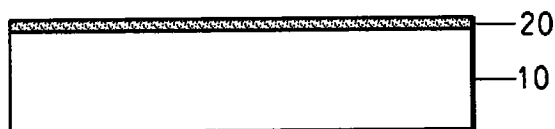


图 1C

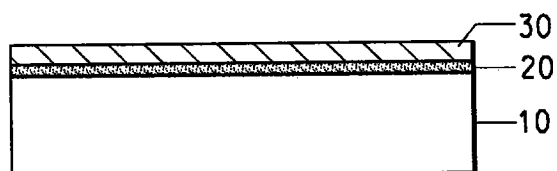


图 1D

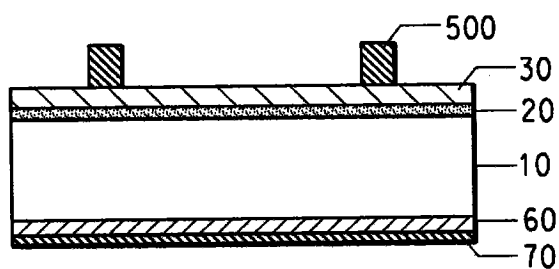


图 1E

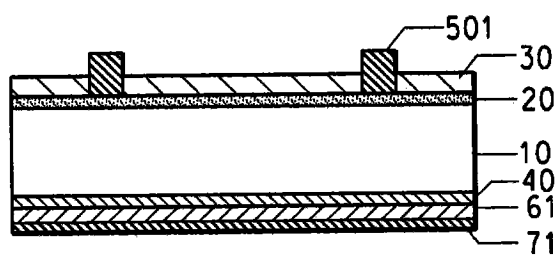


图 1F

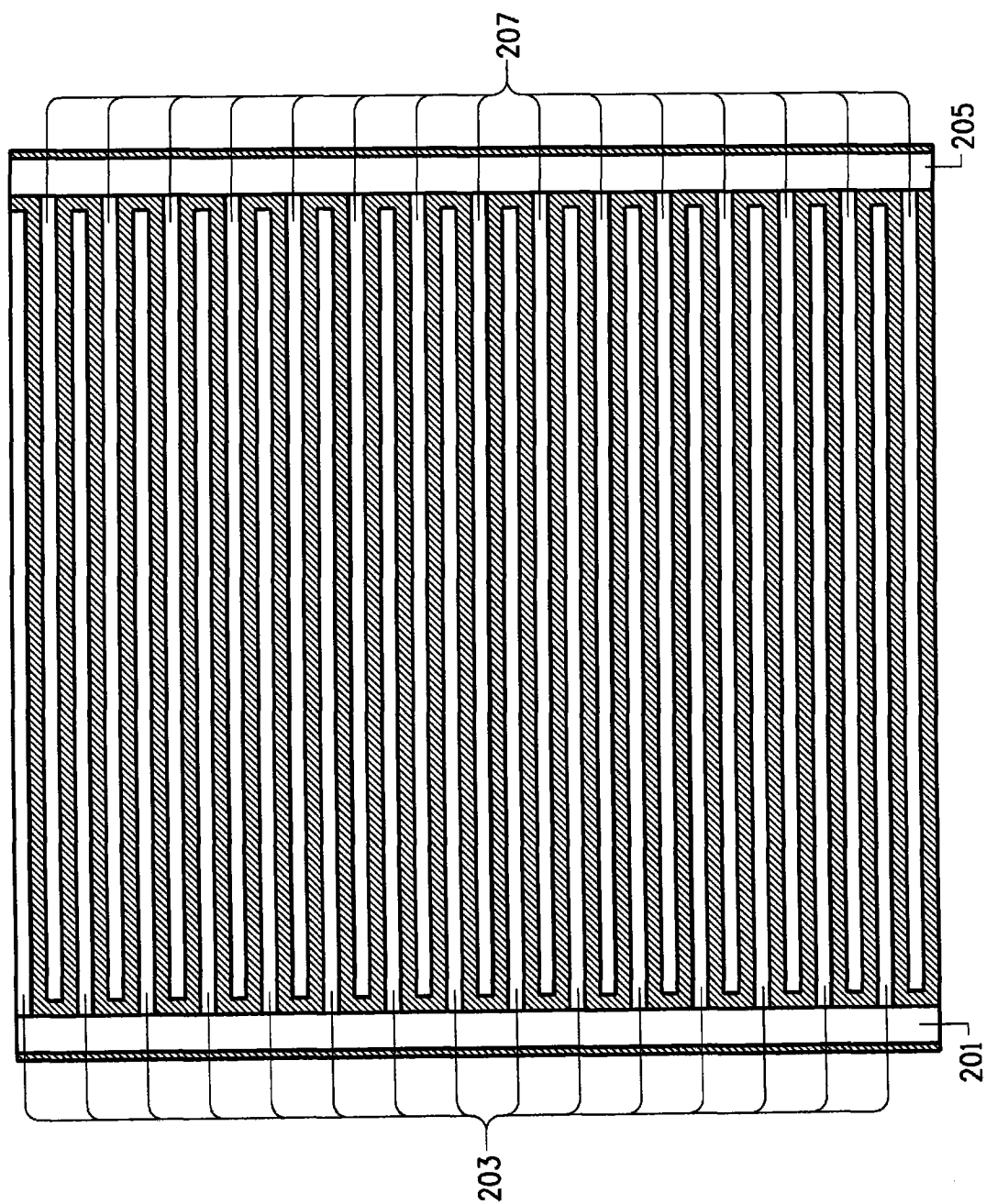


图 2A

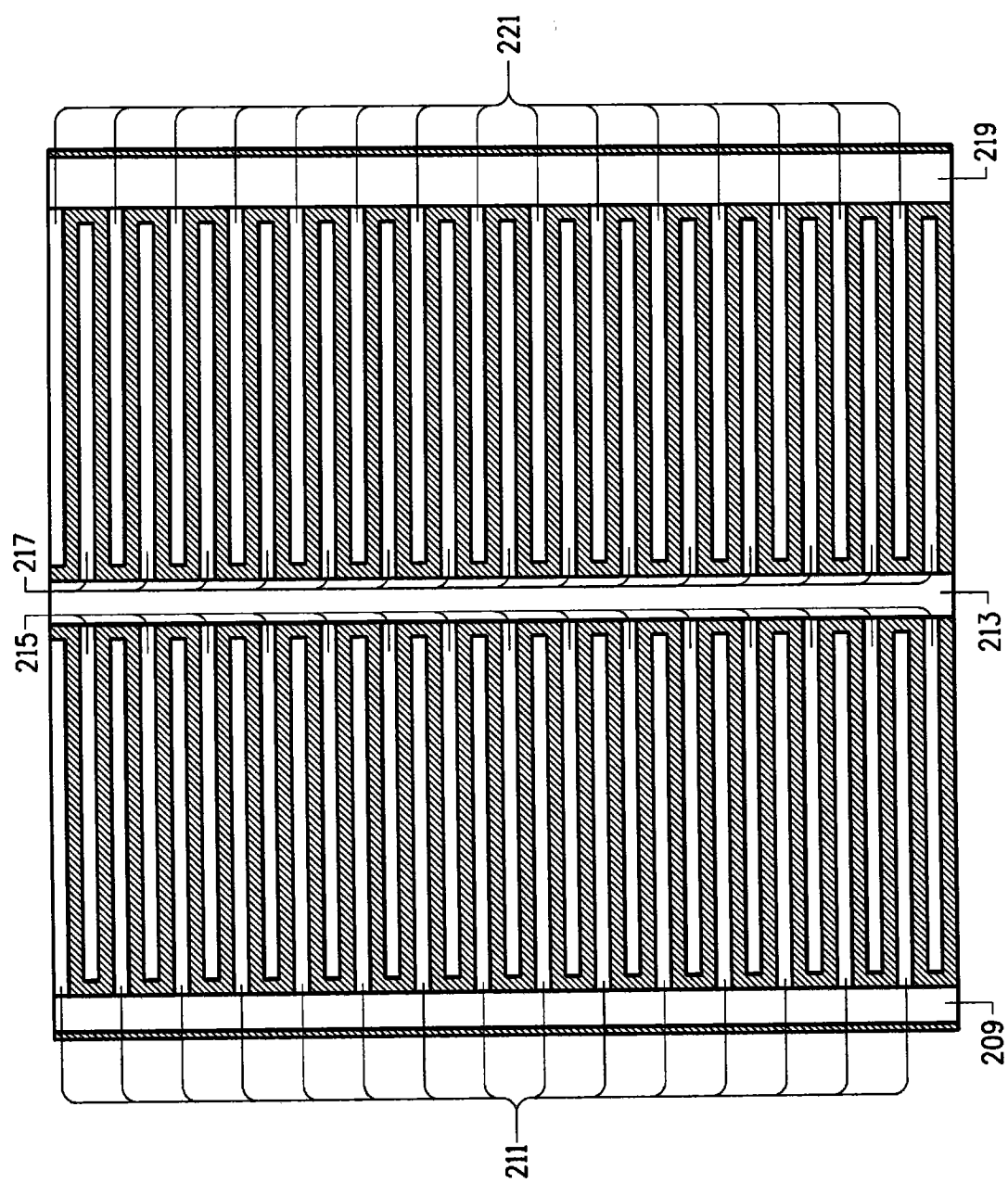


图 2B