



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1877748 B

(45) 授权公告日 2012.02.08

(21) 申请号 200610074810.7

(22) 申请日 2006.04.14

(30) 优先权数据

11/106,261 2005.04.14 US

(73) 专利权人 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

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 张宜红

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01B 1/02(2006.01)

H01L 31/0224(2006.01)

H01L 31/04(2006.01)

审查员 高明月

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

导电的厚膜组合物、电极和由其形成的太阳能电池

(57) 摘要

本发明的导电性厚膜糊为导电性银糊,包括银粒子、玻璃粒子和有机载体、并用于电极内,以将背面终端连接至太阳能电池的硅基材,且其特征在于,所述银粒子的平均粒径为 3.0-15.0 μm 。本发明还涉及一种上述组合物形成的电极、以及包含所述电极的太阳能电池。

1. 一种厚膜导电组合物,包含 :以总组合物重量百分比计,
 - (a) 40-93 重量%的金属粒子,选自 :Cu、Au、Ag、Pd、Pt 中的至少一种, Cu、Au、Ag、Pd、Pt 的合金中的至少一种,或它们的混合物 ;
 - (b) 2-10 重量%的玻璃粒子 ;分散于
 - (c) 5-50 重量%的有机载体,和其中,所述组合物用于这样的电极中,它连接太阳能电池的硅基材上的背面终端,所述厚膜导电组合物以与包含铝的糊料重叠的方式铺展,
其中,所述金属粒子的平均粒径在 3.0-15.0 μm 范围内。
2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述玻璃粒子的软化点在 450-550 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。
3. 如权利要求 1 所述的组合物,它还包含铝。
4. 一种由权利要求 1 所述组合物形成的电极,其特征在于所述组合物经烧制,以除去有机载体,并烧结所述玻璃粒子。

导电的厚膜组合物、电极和由其形成的太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及硅半导体装置。具体涉及一种导电性组合物,用于形成太阳能电池的厚膜电极。本发明还涉及用于太阳能电池的导电性银厚膜组合物(糊)。

背景技术

[0002] 本发明可广泛用于各类半导体设备,尽管它特别适用于光接收组件,例如光电二级管和太阳能电池。以下引用太阳能电池作为现有技术的具体例子,对本发明的背景进行具体描述。

[0003] 常规的 p- 型基太阳能电池的结构具有负电极,它一般位于电池的正面或朝太阳面,以及位于背面的正电极。目前已知,波长合适的、落入半导体主体的 p-n 连接的辐射作为一种外能量源,以在该主体中产生孔-电子对。由于 p-n 连接处存在潜在差异,孔和电子以相反反向移经该连接,从而引起电流流动,能传递能量给外电路。多数太阳能电池是以金属化的硅晶片的形式,即为其提供具导电性的金属触点。

[0004] 目前已有的多数产生电能的太阳能电池为硅太阳能电池。大规模生产的工艺流程一般旨在尽可能简化并最小化生产成本。特别是使用如丝网印刷的方法,自金属糊制造电极。

[0005] 该生产方法的例子结合图 1 具体描述如下。

[0006] 图 1 示 p- 型硅基材 10。

[0007] 在图 1(b) 中, n- 型扩散层 20, 具反向的导电类型, 通过磷 (P) 或类似物的热扩散形成。三氯化磷 (P₂Cl₃) 常用于磷扩散源。在不进行任何更改的情况下, 扩散层 20 形成于整个硅基材 10 的表面。扩散层的表面电阻率为几十个欧姆每平方 (W/o), 厚度约 0.3 至 0.5 μm。

[0008] 当用保护层或类似物保护扩散层的正面之后, 如图 1(c) 所示, 通过蚀刻将扩散层 20 从其余表面除去, 从而保护层仅留下正面。然后用有机溶剂或类似物将保护层除去。

[0009] 然后, 在 n- 型扩散层 20 上形成减反射涂层氮化硅膜 30, 厚度约 700-900 Å, 如图 1(d) 所示, 使用如等离子体化学气象沉淀 (CVD) 等方法。

[0010] 如图 1(e) 所示, 用于正面电极的银糊 500 经丝网印刷干燥于氮化硅膜 30 上。此外, 一背面银或银 / 铝糊 70 以及铝糊 60 经丝网印刷依次干燥于基材背面。然后, 在红外线炉中, 约 700-950°C 下, 用一般方法进行烧制几分钟至几十分钟的时间。

[0011] 然后, 如图 1(f) 所示, 铝从铝糊扩散至硅基材 10, 在烧制时作为掺和剂, 形成 p+ 层 40, 包含高浓度的铝掺和剂。该层一般称为背称面区域 (BSF) 层, 并有助于提高太阳能电池的能转化效率。

[0012] 铝糊通过烧制, 从干燥状态 60 变为铝背电极 61。背面的银或银 / 铝糊 70 在同时进行烧制, 形成银或银 / 铝背电极 71。烧制时, 背面铝和背面银或银 / 铝间的边界设定为合金状态, 并作电学连接。铝电极占背电极的大部分区域, 部分地由于需要形成 p+ 层 40。由于不可能对铝电极进行焊接, 银或银 / 铝背面电极通过铜带或类似物的方式, 作为互连

太阳能电池的电极,形成于背面(一般为5-6mm宽的母线)部分。此外,正面成电极银糊500,在烧制时,烧结并透过氮化硅膜30,从而能电连接n-型层20。这类工艺一般称为“烧透(firing through)”。该烧透状态在图1(f)的层501上很明显。

[0013] 在形成背面电极时,有两种现有技术的方法典型用于形成铝和银电极(Ag/Al电极)。第一种方法公开于日本Kokai专利申请2001-127317和2004-146521,其中将银糊印刷并干燥,将铝糊印刷并干燥,并将两种糊烘培(以形成银和铝电极)。

[0014] 第二种方法公布于日本Kokai专利申请Hei 11[1999]-330512,该方法与第一种方法的铝电极和银电极的形成次序相反,其中先将用于铝电极的糊印刷并干燥,然后将银糊进行印刷并干燥,并将两种糊烘培。

[0015] 第二种方法中,由于铝电极和银电极的热收缩性能差异,易在两电极的重叠部分产生龟裂,因此太阳能电池I的电学特性(转化效率等)退化。

[0016] 日本Kokai专利申请No. 2003-223813中考虑了铝的热收缩。在该公告中提出,通过加入具低热膨胀系数的材料改善铝的热收缩性,例如糊组合物中的SiO₂。然而,在该公告中,虽然太阳能电池I的减退的特性因加入SiO₂得到了改善,它并未描述因加入SiO₂铝电极和银电极的重叠部分的龟裂就不会产生。

[0017] 此外,当使用了SiO₂时,可能会使可焊性降低,且热收缩和可焊性的抑制具有权衡关系。通常,由于用作理解电极的第二电极的材料需粘附力以及可焊性,需设计使作为粘合剂的玻璃粒子需包括在材料中以提高同硅基材的粘附力。

[0018] 在常规导电性糊中,很难获得用于连接的导电性糊,而所述导电糊抑制龟裂的生成并可形成既具足够粘附力、又能保持足够电池特性的第二电极。

[0019] 本发明通过提供一种基本不在重叠部分产生龟裂的导电性糊,甚至通过同时烘烤背面的铝电极和银电极,解决上述问题。本发明可形成一种具有足够粘附力的电极,同时保持足够的太阳能电池I特性。

[0020] 发明简述

[0021] 本发明的导电性厚膜糊是导电性银糊,包括银粒子、玻璃粒子和有机载体,并用于这样的电极,该电极将背面终端连接至太阳能电池的硅基材上。该糊的特征在于银粒子的平均粒径为3.0-15.0 μm。本发明还涉及自组合物形成的电极,如上所述,以及包含所述电极的太阳能电池。

附图说明

[0022] 图1为加工流程图,显示半导体装置的制造。图1中所示的编号解释如下。

[0023] 10:p-型硅基材

[0024] 20:n-型扩散层

[0025] 30:氮化硅膜、氧化钛膜或氧化硅膜

[0026] 40:p+层(背面区域,BSF)

[0027] 60:形成于背面的铝糊

[0028] 61:铝背面电极(通过烧制背面铝糊获得)

[0029] 70:形成于背面上的银或银/铝糊

[0030] 71:银或银/铝背面电极(通过烧制背面的银糊获得)

[0031] 500 :形成于正面的银糊

[0032] 501 :银正面电极 (通过烧制正面的银糊形成)

[0033] 图 2(a)-(d) 解释使用本发明的导电性糊体制造太阳能电池的制造过程。图 2 中所示的编号解释如下。

[0034] 102 硅基材

[0035] 104 光接收面侧电极

[0036] 106 用于第一电极的糊组合物

[0037] 108 用于第二电极的导电糊

[0038] 110 第一电极

[0039] 112 第二电极

具体实施方式

[0040] 本发明的导电厚膜组合物 (糊) 提供自所述糊形成电极的能力, 其中电极基本不在重叠部分 (背电极铝, 银电极) 产生龟裂, 甚至是当同时烘培太阳能电池 I 背面所装的铝电极和银电极时。

[0041] 为了达到上述目的, 本发明为一种导电厚膜组合物, 尤其是银 / 铝导电糊, 所述糊包括银和铝粒子、玻璃粒子、任选的无机添加剂和有机载体, 并应用于太阳能电池硅基材上的背面端的电极。事实证明, 所述银 / 铝粒子的平均粒径为 $0.5-10.0 \mu\text{m}$ 。本发明中, 优选包括以糊总重量计 40-93wt% 的银粒子、以糊总重量计 1-5wt% 的铝、以糊总重量计 2-0wt% 的玻璃粒子、为以糊总重量计 0-2wt% 的无机添加剂, 以及以糊总重量计 5-50wt% 的有机载体。此外, 优选在银导电糊中包括玻璃粉末, 从而获得 $300-550^\circ\text{C}$ 的软化温度。

[0042] 根据本发明, 使用导电性银糊作为第二电极, 抑制第一电极和第二电极的重叠部分中龟裂的生成, 同时第二电极具有足够粘附力且不使太阳能电池 I 的特征退化。

[0043] 本发明涉及一种导电性银糊, 包括导电金属、特别是银粒子, 粘合剂、特别是玻璃粒子, 以及有机载体, 并用于电极用来连接位于太阳能电池硅基材上的背面终端。本发明的导电性糊用于上述的第二种方法, 即, 印刷并干燥用于铝电极的导电性糊的方法, 印刷并干燥用于银电极的一种导电性糊, 并在形成太阳能电池的背电极中对其进行烘培。

[0044] 以下解释本发明的导电性厚膜糊的成份。

[0045] 1. 导电金属

[0046] 作为可用于本发明导电性糊的导电金属, 可用银 (Ag) 粒子并优选银粒子。银粒子优选呈絮片状形式或粉末形式。当作为一般导电性糊使用时, 银粒子粒径并不特别受到技术效果的限制, 然而, 由于粒径能影响银 (如粒径较大的银粒子烧结速率小于粒径较小的银粒子) 的烧结特性, 优选粒子具有适合本发明目的的粒径。此外, 也需要银粒子具有适合用于扩增导电性糊方法 (例如, 丝网印刷) 的粒径。

[0047] 为了实现上述要求, 平均银粒子粒径为 $3.0-15.0 \mu\text{m}$, 优选 $5.0-11.0 \mu\text{m}$ 。使用了具有该种粒径的银粒子, 导电性糊被适当地分散, 将背面的第一电极铝糊熔融收缩的性能与第二电极导电性银糊的烧结性能相匹配, 且的生成在两个电极的重叠部分生成的龟裂可受到抑制。

[0048] 如果银粒子粒径小于上述范围, 导电性银糊则显示暴增的烧结性能, 并由于同铝

糊的烧结速率不匹配,易在 2 电极间产生龟裂。还有,若银粒子粒径大于上述范围,由于烧结不够先进,则电导率下降,电极膜的强度减退。

[0049] 优选具高(99+%)纯度的银;然而,可对应电极模式的电需求,使用低纯度物质。

[0050] 在本发明中,导电金属最优选上述的银粒子;然而,也可使用除银外的导电金属。可使用如 Cu、Au、Ag、Pd 和 Pt 等金属。此外,本发明也可使用上述金属的合金和混合物。如可使用 Cu、Au、Ag-Pd、Pt-Au 等。可理解,上述关于银粒子的讨论并不起限制作用,并适用于上述其它金属、合金和混合物。

[0051] 对导电金属的含量并不特别限制,只要该量能达到本发明的目的;然而,银粒子优选以导电性糊重量计为 40-93wt%。此外,可将铝加入组合物来增强所需的特性。

[0052] 2. 无机粘合剂

[0053] 本发明的导电性糊优选包括无机粘合剂。可用于本发明的无机粘合剂是一软化温度为 450-550°C 的玻璃釉,因此导电性糊烘焙于 600-800°C,并进行适合的烧结和湿润,并适合地粘附至硅基材。若软化温度低于 450°C,烧结过度,则本发明的效果有时并不能充分达到。另一方面,若软化温度高于 550°C,由于烘烤中并不能引起足够的熔体流动,并未施加足够的粘附力,且有时并不能促进银的液相烧结。

[0054] 此处,“软化温度”为由 ASTM C338-57 纤维延长法获得的软化温度。

[0055] 由于玻璃料的化学组成在本发明中并不重要,可应用任何用于电子材料导电性糊的玻璃料。例如,可适当使用硼硅酸铅玻璃等。无论就软化温度范围还是玻璃可熔性来说,硅酸铅玻璃和硼硅酸铅玻璃都是本发明的优异材料。也可使用无铅玻璃,例如锌。

[0056] 作为无机粘合剂的玻璃料并不受特别限制,只要它的量能达到本发明的目的;然而,以导电性糊总重量计,它的含量为 2.0-10.0wt%,优选 3.0-6.0wt%。

[0057] 若无机粘合剂的量小于 2.0wt%,粘附力有时会不足,而如果无机粘合剂的量多于 10.0wt%,作为后续处理的烧结有时会受到玻璃浮动等的影响。

[0058] 3. 有机载体

[0059] 本发明的导电性糊包括有机载体。本发明中,任选的惰性液体可用作有机载体。作为可用的有机液体,如乙醇;醇酯(例如乙酸酯或丙酸酯);淀粉(如松树油和萜品醇);各类溶液,例如松树油溶液或树脂(聚甲基丙烯酸酯等)或乙基纤维素的乙烯乙二醇一丁醚一醋酸酯溶液,或乙基纤维素的萜品醇溶液。本发明中优选乙基纤维素的萜品醇溶液(乙基纤维素含量为 5-50wt%)。

[0060] 有机载体含量为基于导电性糊总重量的 5-50wt%。

[0061] 4. 添加剂

[0062] 在本发明的导电性糊中,可或不使用一种增稠剂和/或一种稳定剂和/或其它一般添加剂。当使用添加剂时,可加入增粘剂(增稠剂)、稳定剂等,或作为其它一般添加剂,也可加入分散剂、粘度调整剂等。添加剂的使用量依照最终获得的导电性糊的特性而定。添加剂量可由有关制造商来适当决定。并且可使用多种添加剂。

[0063] 以下将进一步解释,本发明的导电性糊优选具有预定范围粘度的。为了赋予导电性糊适合的粘度,需要时可加入增粘剂(增稠剂)。增粘剂的例子,参见上述例子。加入的增粘剂的量等,随最终导电性糊的粘度而定;然而,这可由相关制造商来适当决定。

[0064] 本发明的导电性糊可通过以三辊搅拌器混合上述各个组分方便地制得。本发明的

导电糊优选通过丝网印刷散布于太阳能电池背面的所需部分;在使用该方法散布的同时,优选具有法定范围内的粘度。本发明的导电糊粘度优选 50-300PaS,这是用 Brookfield HBT 粘度计和 14 号轴的通用杯子在 10rpm 和 25°C 下测量的。

[0065] 本发明的导电性糊用于部分层叠形成的第二电极,同主要包括铝的导电性糊形成的第一电极。换言之,本发明的导电性糊通过印刷和干燥用于铝电极的导电性糊来形成,印刷和干燥用于银电极的导电性糊,并同时烘培两者,并用于电极以连接背面电极。接下来,结合附图(图 2)解释使用本发明的导电糊(银导电糊)制备太阳能电池的例子。

[0066] 首先,制备硅基材 102。在硅基材的光接收侧面(表面),安装电极(如主要由 Ag 组成的电极)104(图 2(a))。在基材背面,为太阳能电池用作背面电极的铝糊(尽管只要将其用作太阳能电池,就并不受到特别限制,如 PV333, PV322(购自 E. I. du Pont de Nemours and Company))106 通过丝网印刷等使散布,然后干燥(图 2(b))。然后将本发明的导电糊以部分重叠的方式同铝糊一起散布,事先将铝糊印刷并干燥(图 2(c))。每种糊体的干燥温度优选 180°C 或更低。而且,铝糊优选干燥膜厚度为 40-60 μm ,且本发明导电糊的银/铝厚度优选 20-30 μm 。同时,铝糊和银/铝导电糊的重叠部分优选约 0.5-2.5mm。

[0067] 接下来,获得的基材在 600-900°C 温度下烧制,如烧制约 2-15 分钟,从而获得所需的太阳能电池(图 2(d))。

[0068] 使用本发明的导电糊获得的太阳能电池,如图 2(d) 所述,具在基材(如硅基材)102 的光接收面(表面)的电极 104,在背面,铝电极(第一电极)110 主要包含铝,银/铝电极 112 主要包含银和 Al。

[0069] 实施例

[0070] 接下来,本发明结合实施例进一步叙述。在以下应用实施例中解释了本发明的导电性银糊的制造实施例,以及将导电性银糊作为作为电极材料在制造太阳能电池 I 中应用于硅基材背面的实施例。

[0071] 实施例 1

[0072] 实施例 1 详述如下。

[0073] 导电糊的制造

[0074] 将 1.7wt% 的粘度调整剂和 22.5wt% 的有机载体(乙基纤维素的萘品醇溶液(包含 20 份的乙基纤维素))加入 4.8wt% 玻璃釉(Si-B-Pb-O 系统)和平均粒径为 8.5 μm 的 71.0wt% 的银粉的混合物中。该混合物用普通搅拌机混合并用三辊轴搅拌器搅拌,从而获得导电性银糊。所用材料的粒径、含量和特性如图 2 所示。

[0075] 太阳能电池 I 的制造

[0076] 使用获得的导电性银糊,以以下顺序形成太阳能电池 I。

[0077] (1) 表面具银电极的硅基材背面,将用于太阳能电池 I 的背面电极(购自 E. I. du Pont de Nemours and Company)的铝糊 PV333 以干燥膜厚度 40-60 μm 进行丝网印刷,并于 180°C 或更低的温度下干燥。干燥本发明的导电性银糊后,获得 20-30 μm 的膜厚度;将银糊进行丝网印刷,从而使其以宽度为 1mm 与上述铝糊重叠,并干燥。

[0078] (2) 同时将铝糊和导电性银糊置于红外烤炉,在 800°C 温度下烘烤 10 分钟的时间。

[0079] 评估

[0080] 所获得的烘制产品的背面电极的重叠部分经显微镜(电子显微镜)100 倍放大并

进行观察；裸眼观测是否存在龟裂。

[0081] 观察龟裂之外，还要测量第二电极的粘附力。其测量方法为，使用净角 (peeling-off angle) 为 90 度的“Instron”拉力检验器，以 2 寸 (5.08cm) 每分钟的拉伸率来测量粘附力。

[0082] 此外，测定太阳能电池 I 所需的其它特点，包括转化系数。

[0083] 其结果如表 II 所示。

[0084] 对比实施例 1-3

[0085] 使用具有如表 I 所示的混合物组成及特征的导电性糊代替实施例 1 中解释的本发明的导电性糊；以实施例 1 所示的顺序制造太阳能电池 I。还有，对比实施例 1 对应于常规导电糊。

[0086] 获得的太阳能电池 I 经评价，等同实施例 1。其结果如表 II 所示。

[0087]

表 I

			实施例 1	对比实施例 1 (常规实施例)	对比实施例 2	对比实施例 3
银粒子	平均粒径	μm	8.5	2.5	8.5	8.5
	含量	wt%	71.0	71.0	71.0	71.0
玻璃料	软化温度	$^{\circ}\text{C}$	500.0	500.0	500.0	600.0
	含量	wt%	4.8	2.5	1.0	4.8
有机载体、		wt%	22.5	25.0	26.5	22.5
粘度调整剂		wt%	1.7	1.5	1.5	1.7

[0088]

表 II

	实施例 1	对比实施例 1 (常 规实施例)	对比实施例 2	对比实施例 3
龟裂的生成 1)	OK	NG	OK	OK
粘附力 (牛)	2.2	2.7	0.7	0.3
太阳能电池 I 的特点 2)	OK	NG	OK	OK

[0089] 1) 至于龟裂的生成，当基本不生成龟裂 (无龟裂生成，或甚至如果极少数龟裂生成，而这些龟裂对特征不产生影响)，判定为 OK；当生成龟裂时，将其判定为 NG。

[0090] 2) 判定太阳能电池 I 所需的包括转化系数的特性 1。当获得足够的实用特征后，判定为 OK，当获得不实用的特征时，将其判定为 NG。

[0091] 依照实施例 1，在太阳能电池 I 中，使用本发明的导电性银糊，基本未有龟裂的生成，并保持了粘附特性和太阳能电池 I 特性 (足够实际)。相反，在对比实施例 1 (常规实施例) 中，由于银粒子粒径小于本发明的导电性银糊，生产了龟裂，且太阳能电池 I 的特性不足。此外，在对比实施例 2 中，由于玻璃料的含量较低，无法得到足够的粘附力。此外，对比实施例 3 中，由于玻璃软化温度高于本发明的导电性糊的玻璃软化温度，不能获得足够的

粘附力。

[0092] 工业适用性

[0093] 本发明的导电性糊可用于制造太阳能电池 I。



图 1A

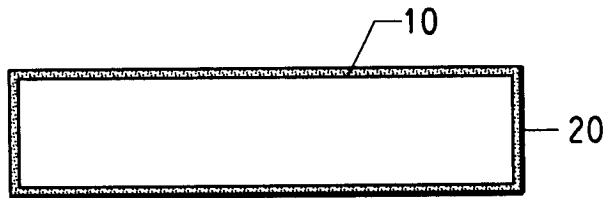


图 1B

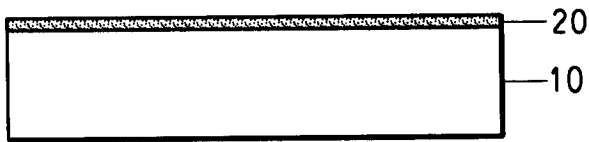


图 1C

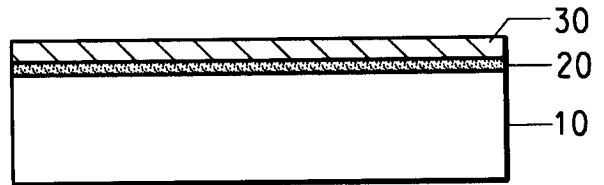


图 1D

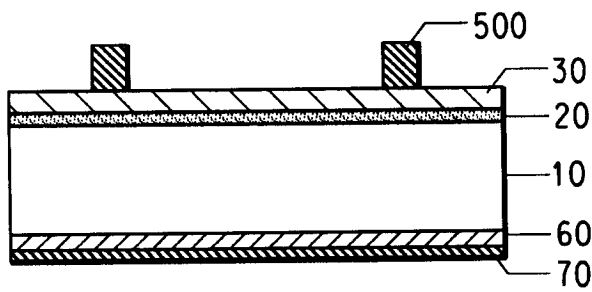


图 1E

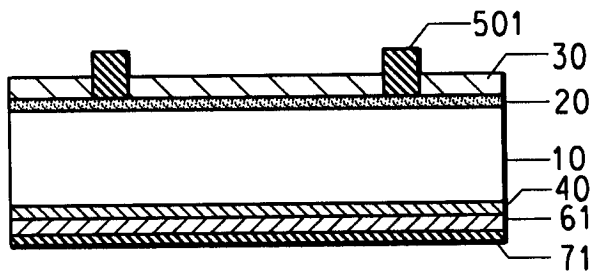


图 1F

2/2

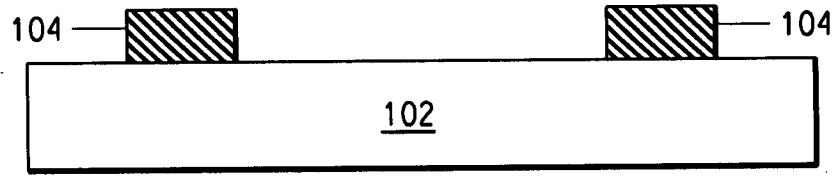


图 2A

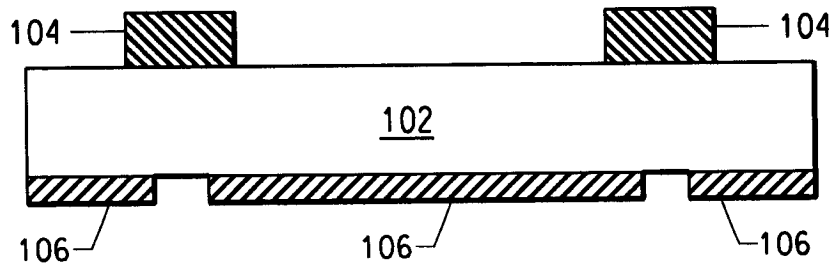


图 2B

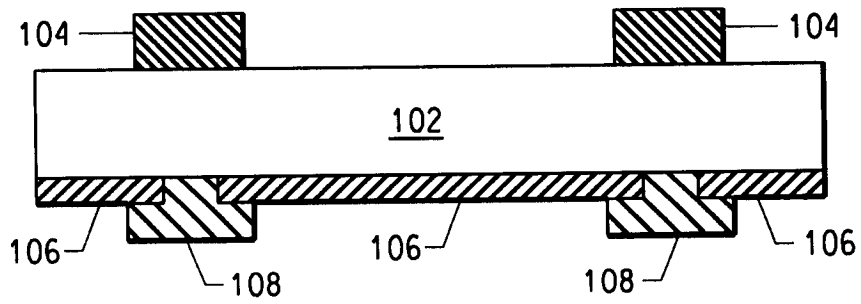


图 2C

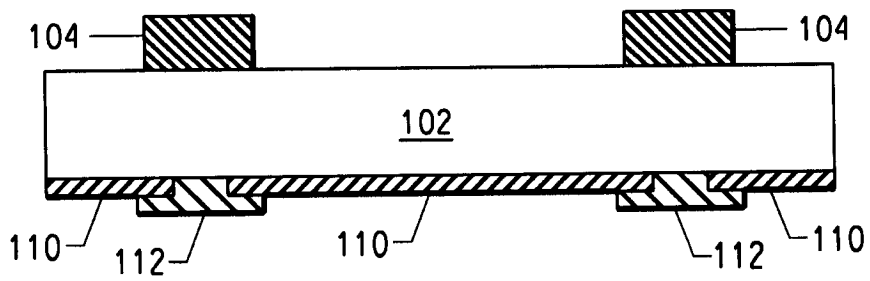


图 2D