



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104769683 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201380057732.8

(22)申请日 2013.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104769683 A

(43)申请公布日 2015.07.08

(30)优先权数据

61/697,463 2012.09.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/057900 2013.09.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/039462 EN 2014.03.13

(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 Z·R·李 K·R·米克斯卡

D·H·罗奇 C·托拉迪

P·D·韦尔努伊

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 江磊 朱黎明

(51)Int.Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01L 31/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012083291 A1,2012.06.21,

WO 2012083291 A1,2012.06.21,

CN 101164943 A,2008.04.23,

CN 1881621 A,2006.12.20,

CN 1687992 A,2005.10.26,

WO 2012116052 A1,2012.08.30,

US 2011308597 A1,2011.12.22,

审查员 赵亚楠

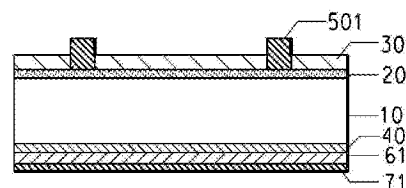
权利要求书2页 说明书33页 附图1页

(54)发明名称

导电膏组合物及由其制成的半导体器件

(57)摘要

本发明公开了一种导电膏组合物,所述导电膏组合物包含导电金属源、碱土金属硼碲氧化物和有机载体。本发明公开了一种制品,诸如高效率光伏电池,所述制品通过以下方法形成:将糊料组合物沉积在半导体器件基板上(例如,通过丝网印刷)并焙烧糊料以除去有机载体,以及烧结金属并建立金属与器件之间的电接触。



1. 糊料组合物,包含:

(a) 导电金属的源;

(b) 1-10重量%碱土金属硼碲氧化物;和

(c) 有机载体,所述导电金属的源和所述碱土金属硼碲氧化物分散在所述有机载体中,所述碱土金属硼碲氧化物包括:

5-35阳离子%碱土金属;

25-70阳离子%Te;和

7.5-40阳离子%B。

2. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中碱土金属、硼和碲阳离子占所述碱土金属硼碲氧化物的70至95阳离子%。

3. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述碱土金属硼碲氧化物还包含至少一种选自下列的氧化物:Al、Li、Na、K、Rb、Cs、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Si、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Ru、Bi、P、Y、La以及其它镧系元素的氧化物、以及它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述导电金属包括Ag。

5. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述糊料组合物是无铅的。

6. 根据权利要求1所述的糊料组合物,所述糊料组合物还包含至少一种氧化物添加剂,所述氧化物添加剂选自下列物质的氧化物和在焙烧时形成此类氧化物的物质:Al、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Si、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Ru、Bi、P、Y、La以及其它镧系元素的氧化物、以及它们的混合物。

7. 用于在基板上形成导电结构的方法,所述方法包括:

(a) 提供具有第一主表面的基板;

(b) 将糊料组合物施涂在所述第一主表面的预先选定的部分上,其中所述糊料组合物包含:

i) 导电金属的源;

ii) 1-10重量%碱土金属硼碲氧化物,和

iii) 有机载体,所述导电金属的源和所述碱土金属硼碲氧化物分散在所述有机载体中;以及

(c) 焙烧所述基板和在所述基板上的糊料组合物,由此在所述基板上形成所述导电结构,

所述碱土金属硼碲氧化物包括:

5-35阳离子%碱土金属;

25-70阳离子%Te;和

7.5-40阳离子%B。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述基板包括存在于至少所述第一主表面上的绝缘层,并且将所述糊料组合物施涂在所述第一主表面的所述绝缘层上,并且其中所述绝缘层包含选自氧化铝、氧化钛、氮化硅、SiN_x:H、氧化硅、和氧化硅/氧化钛的一种或多种组分,并且其中在所述焙烧期间所述绝缘层被穿透并且所述导电金属被烧结,由此在所述导电金属与所述基板之间形成电接触。

9. 一种半导体器件,所述器件包括基板和在所述基板上的导电结构,所述器件已通过

权利要求8所述的方法形成。

10. 根据权利要求9所述的器件,其中所述器件包括光伏电池。

导电膏组合物及由其制成的半导体器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年9月6日提交的名称为“Conductive Paste Composition and Semiconductor Devices Made Therewith”的美国临时专利申请序列号61/697,463的权益,该临时专利申请的内容以全文引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种可用于构造多种电器件和电子器件的导电膏组合物,并且更具体地,本发明涉及一种可用于生成包括用于光伏器件的前侧面电极的导电结构的糊料组合物。

背景技术

[0004] 常规光伏电池装配了具有结诸如p-n结的半导体结构,所述p-n结被成形为具有n型半导体和p型半导体。更具体地,Si太阳能电池通常是通过将纯化的Si添加受控的杂质(称为掺杂物)制成的。不同的掺杂物产生p型或n型材料,其中分别有正或负的多数电荷载体。电池结构包括p型与n型Si之间的边界或结。当由适当波长的辐射(诸如日光)照射电池时,跨越结的电势(电压)差产生自由的电荷载体。这些电子-空穴对电荷载体在由p-n结产生的电场中迁移,并且被半导体的相应表面上的电极收集起来。该电池因此适于向连接到这些电极的电力负荷提供电流,从而提供从入射太阳能转换的电能,所述电能能够做有用功。对于典型的p基构型,负极通常位于电池的旨在暴露于光源的侧面(“前”侧面,其在太阳能电池的情形中为暴露于日光的侧面)上,并且正极位于电池的另一个侧面(“背”侧面)上。太阳能光伏系统被认为是对环境有益的,因为它们减少了对用于常规发电站的化石燃料的需求。

[0005] 工业光伏电池通常是以结构诸如基于掺杂质的结晶硅晶片的结构的形式提供,所述晶片已被金属化,即具有导电金属触点形式的电极,所生成的电流可通过所述电极流至外部电路负荷。最常见的情况是,这些电极设置在大致为平面的电池结构的相对两侧上。常规地,它们通过如下方式来产生:将合适的导电金属糊料施涂到半导体主体的相应的表面上并且然后焙烧糊料。

[0006] 光伏电池通常被制造成在它们的前侧面上具有绝缘层以提供减反射特性,所述特性最大化对入射光的利用率。然而,在该构型中,通常必须除去绝缘层以允许铺叠的前侧面电极与下面的半导体表面接触。前侧面导电金属糊料通常包含用作印刷用载体的有机介质中携带的玻璃料和导电物质(例如,银粒子)。可通过以下方式形成电极,即以合适的模式(例如,通过丝网印刷)沉积糊料组合物并然后焙烧糊料组合物和基板,以溶解或以其它方式穿透绝缘减反射层并烧结金属粉末,使得形成与半导体结构的电连接。

[0007] 糊料组合物在焙烧时穿透或蚀穿减反射层并与基板形成强粘结的能力高度取决于导电膏的成分及焙烧条件。光伏电池电性能的关键量度诸如效率也受到在焙烧的导电膏与基板之间制成的电触点的品质的影响。

[0008] 虽然可用于形成器件诸如光伏电池的各种方法和组合物是已知的,但仍然需要允许制造出图案化导电结构的组合物,所述导电结构提供改善的总体器件电性能并有利于高效地制造此类器件。

[0009] 一种常见类别的Si太阳能电池设计使用200 μm 厚的p型Si晶片,其在晶片的前表面上具有0.4 μm 的n型Si层。p型晶片提供基板,并且n型层是发射极。在各种实施方式中,n型层是通过将磷(P)掺杂物扩散或离子注入到Si晶片当中制成的。

[0010] 必须控制掺杂物浓度以获得最佳的电池性能。发射极中的高掺杂物浓度赋予低电发射极薄层电阻率,并使得能够在Si表面处制成低电阻率金属触点,从而减少电阻损耗。然而,高掺杂物浓度也在Si晶格中引入了晶体缺陷或电扰动,其增加了复合损耗,这会减少电池的电流和电压两者。

[0011] 本领域技术人员已知的是(参见例如S.W.Jones,“Diffusion in Silicon,”IC Knowledge LLC (2008), pp.56-62),通常使用SIMS(二次离子质谱)深度剖析方法测量总掺杂物浓度,并且使用SRP(扩展电阻探测)或ECV(电化学电容电压)方法测量活性掺杂物浓度。

[0012] 在制备有发射极的常规光伏电池中最常用的晶片在表面处具有的P掺杂物的总浓度 $[P_{\text{表面}}]$ 范围是从9至 15×10^{20} 原子/ cm^3 。活性 $[P_{\text{表面}}]$ 范围通常是从3至 4×10^{20} 原子/ cm^3 。此类发射极被称为高度或重度掺杂的发射极(HDE),并且组装了这些发射极的晶片常被简称为“HDE晶片”。

[0013] 在Si中前表面($[P_{\text{表面}}]$)高于 $\sim 1 \times 10^{20}$ 原子/ cm^3 的P掺杂物浓度导致各种类型的复合。复合的电荷载体结合到Si晶格,并且无法作为电能被收集。太阳能电池能量损耗是由于 V_{oc} (开路电压)和 I_{sc} (短路电流)两者的减小导致的。超过活性浓度的P掺杂物(非活性P)导致肖克莱-里德-霍尔(SRH)复合能量损耗。高于 $\sim 1 \times 10^{20}$ 原子/ cm^3 的活性P掺杂物导致俄歇复合能量损耗(Auger recombination energy loss)。

[0014] 在晶片表面处以低掺杂物浓度制成的发射极被称为轻掺杂发射极或低掺杂发射极(LDE)。 $[P_{\text{表面}}] < 1 \times 10^{20}$ 原子/ cm^3 的晶片通常被称作LDE晶片。采用轻掺杂发射极的太阳能电池实施例在一些情况下通过减少由于在前表面的电子-空穴复合造成的损耗而实现改善的太阳能电池性能。然而,基于LDE的电池的电池性能提高的内在潜力在实践中经常因为较难形成从操作电池中有效地提取电流所需的高质量金属触点而降低。

[0015] 因此,用于商业化太阳能电池的晶片通常采用如上文所讨论的高 $[P_{\text{表面}}]$ 发射极,其降低短波长响应(短波长在硅中具有非常高的吸收系数并且非常接近表面被吸收)并导致较低的开路电压(V_{oc})和短路电流密度(J_{sc})。高 $[P_{\text{表面}}]$ 发射极使得能够形成低接触电阻率金属化触点,没有它则接触不良且电池性能下降。

[0016] 然而,用基于LDE的电池是有可能实现电池性能提高的。此类电池将需要厚膜金属化糊料,所述糊料能可靠地接触轻掺杂低 $[P_{\text{表面}}]$ 发射极而不损坏发射极层表面,同时仍提供低接触电阻。理想的是,此类糊料将使得丝网印刷的晶硅太阳能电池能够在前表面处具有减小的饱和电流密度(J_0e)及伴随的增加的 V_{oc} 和 J_{sc} ,并因此改善太阳能电池性能。糊料的其它期望的特性将包括高体积电导率、在金属化图案中形成窄的高纵横比接触线以进一步减小串联电阻和最小化电极对入射光遮蔽的能力、以及对基板良好的附着性。

发明内容

[0017] 本发明的实施例涉及糊料组合物,该糊料组合物包含:

[0018] (a) 导电金属源;

[0019] (b) 碱土金属硼碲氧化物;和

[0020] (c) 有机载体,所述导电金属源和所述碱土金属硼碲氧化物分散在所述有机载体中。

[0021] 在某些实施例中,糊料组合物还包含0.01-5重量%、或0.05至2.5重量%、或0.1至1重量%的离散的氧化物添加剂或者在焙烧时产生氧化物的金属或化合物。

[0022] 另一方面提供了一种用于在基板上形成导电结构的方法,该方法包括:

[0023] (a) 提供具有第一主表面的基板;

[0024] (b) 将糊料组合物施涂在所述第一主表面的预先选定的部分上,其中

[0025] 所述糊料组合物包含:

[0026] i) 导电金属源;

[0027] ii) 碱土金属硼碲氧化物,和

[0028] iii) 有机载体,所述导电金属源和所述碱土金属硼碲氧化物分散在所述有机载体中;以及

[0029] (c) 焙烧所述基板和在所述基板上的糊料组合物,由此在所述基板上形成导电结构。

[0030] 在进一步的实施方式中,基板包括在其表面上的减反射层,并且焙烧导致糊料至少部分地蚀穿减反射层,使得在导电结构与基板之间建立起电接触。

[0031] 另外,还提供了一种包括基板和在基板上的导电结构的制品,该制品是通过前述方法形成。该类型的代表性制品包括半导体器件和光伏电池。在一个实施例中,基板包括硅晶片。

附图说明

[0032] 当参考本发明的具体实施方式及附图时,将更充分地理解本发明并且其它优点将变得显而易见,其中类似的附图标号指示所有若干视图的相似元件,并且其中:

[0033] 图1A-1F示出可用来制造半导体器件的方法的连续步骤。该器件继而可并入到光伏电池中。图1A-1F中所用的附图标号包括下列:

[0034] 10:p型基板

[0035] 12:基板10的第一主表面(前侧面)

[0036] 14:基板10的第二主表面(背侧面)

[0037] 20:n型扩散层

[0038] 30:绝缘层

[0039] 40:p+层

[0040] 60:在背侧面上形成的铝浆

[0041] 61:铝背面电极(通过焙烧背侧面铝浆获得)

[0042] 70:在背侧面上形成的银浆或银/铝浆

- [0043] 71:银或银/铝背面电极(通过焙烧背侧面糊料获得)
- [0044] 500:根据本发明在前侧面上形成的导电膏
- [0045] 501:根据本发明的导电前面电极(通过焙烧前侧面导电膏形成)

具体实施方式

[0046] 本发明解决了对用以制造具有高机械强度的高导电性电极的高性能半导体器件的方法的需求。本文提供的导电膏组合物有利地用于制造光伏器件的前侧面电极。理想的是,糊料组合物促进前侧面金属化的形成,所述前侧面金属化:(a)牢固地附着于下面的半导体基板;并且(b)提供与基板的相对低电阻的接触。合适的糊料组合物据信有助于蚀刻常用于半导体结构诸如光伏电池中的表面绝缘层以允许在导电电极与下面的半导体之间发生接触。

[0047] 在一个方面,本发明提供了一种糊料组合物,其包含:功能性导电组分,诸如导电金属源;碱土金属硼碲氧化物;任选的离散的无机添加剂;和有机载体。某些实施例涉及包括用本发明的糊料组合物制成的导电结构的光伏电池。此类电池可提供高光伏转换效率、高填充因数和低串联电阻中的一种或多种的任意组合。

[0048] 在各种实施例中,本发明的糊料组合物可包含以下成分的掺加物:无机固体部分,该部分包含:(a)约85重量%至约99重量%、或约90重量%至约99重量%、或约95重量%至约99重量%的导电金属源;(b)约1重量%至约15重量%、或约1重量%至约8重量%、或约2重量%至约8重量%、或约1重量%至约5重量%、或约1重量%至约3重量%的碱土金属硼碲氧化物材料,其中成分(a)和(b)的上述含量是基于除了有机介质外组合物的无机固体部分的所有组分的总重量计的。

[0049] 如下文进一步所详述,糊料组合物还包含有机载体,其用作分散在有机载体中的无机组分的载体。糊料组合物还可包含其它附加组分诸如表面活性剂、增稠剂、触变胶、和粘合剂。

[0050] 通常,电极和其它导电迹线是通过将糊料组合物丝网印刷到基板上提供的,虽然也可使用其它印刷形式,诸如电镀、挤出、喷墨、成型印刷或多版印刷、或带式印刷。沉积后,在升高的温度下焙烧通常在有机载体中包含导电金属粉末(例如Ag)、玻璃料和任选的无机添加剂的组合物。

[0051] 该组合物也可用来形成导电迹线,诸如用于要并入到电器件或电子器件中的半导体模块中的那些。如技术人员将会认识到的那样,本文所述的糊料组合物可被称为“导电的”,这是指该组合物可被成形为某种结构,并且然后被加工成表现出足以用于在器件或与其连接的电路之间传导电流的导电性。

[0052] I. 无机组分

[0053] 本发明的一个实施例涉及一种糊料组合物,其可包含:包含提供导电性的功能性材料的无机固体部分、碱土金属硼碲氧化物易熔材料;和无机固体分散在其中的有机载体。糊料组合物还可包含附加组分,诸如表面活性剂、增稠剂、触变胶、和粘合剂。

[0054] A. 导电金属

[0055] 本发明的糊料组合物包含导电金属源。示例性金属包括但不限于银、金、铜、镍、钯、铂、铝、以及它们的合金和混合物。银是优选的,因为其具有可加工性和高导电性。然而,

可使用至少包含一些非贵金属的组合物来减少成本。

[0056] 导电金属可作为金属粉末直接掺入到本发明的糊料组合物中。在另一个实施例中,直接掺入两种或更多种此类金属的混合物。另选地,所述金属由金属氧化物或盐提供,所述金属氧化物或盐在暴露于焙烧热时发生分解以形成所述金属。如本文所用,术语“银”应当被理解是指元素性银金属、银的合金、以及它们的混合物,并且还可包括来源于银氧化物(Ag_2O 或 AgO)或银盐诸如 AgCl 、 AgNO_3 、 AgOOCCH_3 (乙酸银)、 AgOOCF_3 (三氟乙酸银)、 Ag_3PO_4 (正磷酸银)、或它们的混合物的银。也可使用与糊料组合物的其它组分相容的任何其它形式的导电金属。

[0057] 可以将本发明的糊料组合物中使用的导电金属粉末提供为具有以下形态中的任一种或多种的细碎颗粒:粉末形式、薄片形式、球状形式、棒形式、粒状形式、结节形式、结晶形式、其它不规则形式或它们的混合物。导电金属或导电金属源也可被提供为胶态悬浮液,在这种情况下,胶态载体将不被包括在对所述固体(胶态材料为它们的一部分)的重量百分比的任何计算中。

[0058] 金属的粒度不受任何特定限制。如本文所用,“粒度”旨在指“中值粒度”或 d_{50} ,所述中值粒度是指50%体积分布尺寸。该分布也可通过 d_{90} 来表征,意思是90体积%的颗粒小于 d_{90} 。体积分布尺寸可通过本领域的技术人员所理解的多种方法来测定,包括但不限于Microtrac粒度分析仪(Montgomeryville,PA)所利用的激光衍射方法和色散方法。也可使用激光散射,例如,使用可商购得自Horiba Instruments Inc.(Irvine,CA)的型号为LA-910的粒度分析仪。在各种实施例中,中值粒度如使用Horiba LA-910分析仪所测量大于 $0.2\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$,或中值粒度大于 $0.4\mu\text{m}$ 且小于 $5\mu\text{m}$ 。

[0059] 导电金属可占糊料组合物的组成的多种百分比中的任何一种。为了在成品导电结构中获得高导电性,一般可优选地使导电金属的浓度尽可能地高,同时保持关联于加工或最终用途的糊料组合物的其它所需特性。在一个实施例中,银或其它导电金属可占糊料组合物的无机固体组分的约75重量%至约99重量%、或约85重量%至约99重量%、或约95重量%至约99重量%。在另一个实施例中,糊料组合物的固体部分可包含约80重量%至约90重量%的银粒子和约1重量%至约9重量%的银薄片。在一个实施例中,糊料组合物的固体部分可包含约70重量%至约90重量%的银粒子和约1重量%至约9重量%的银薄片。在另一个实施例中,糊料组合物的固体部分可包含约70重量%至约90重量%的银薄片和约1重量%至约9重量%的胶态银。在另一个实施例中,糊料组合物的固体部分可包含约60重量%至约90重量%的银粒子或银薄片和约0.1重量%至约20重量%的胶态银。

[0060] 本文所用的导电金属,尤其是当呈粉末形式时,可为涂覆的或未涂覆的;例如,其可以至少部分地涂覆有表面活性剂以方便处理。合适的涂层表面活性剂包括例如硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐、以及它们的混合物。也可利用的其它表面活性剂包括月桂酸、油酸、癸酸、肉豆蔻酸、亚油酸、以及它们的混合物。也可利用的其它表面活性剂包括聚环氧乙烷、聚乙二醇、苯并三唑、聚(乙二醇)乙酸和其它类似的有机分子。适用于涂层表面活性剂的抗衡离子包括但不限于氢、铵、钠、钾、以及它们的混合物。当导电金属为银时,其可为涂覆的,例如,涂覆有含磷化合物。

[0061] 在一个实施例中,除了作为用于本发明的糊料组合物中的导电金属粉末的涂层而被包含的任何表面活性剂以外,还可在有机载体中包含一种或多种表面活性剂。

[0062] 如下文进一步所详述,导电金属可分散在有机载体中,所述有机载体用作用于存在于该制剂中的金属相和其它组分的载体。

[0063] B. 碱土金属硼碲氧化物

[0064] 本发明的糊料组合物包含易熔的碱土金属硼碲氧化物。如本文所用,术语“易熔的”是指材料在加热时变成流体的能力,诸如用于焙烧操作的加热。在一些实施例中,易熔材料由一种或多种易熔子组分组成。例如,易熔材料可包含玻璃材料、或两种或更多种玻璃材料的混合物。细粉形式的玻璃材料(例如,起因于粉碎操作)常常被称为“玻璃料”,并且容易掺入到本发明的糊料组合物中。

[0065] 如本文所用,术语“玻璃”是指微粒固体形式,诸如氧化物或氟氧化物,其至少主要为非晶态的,意思是紧邻任何选定原子(即,在第一配位壳层中)保存了短程有序性,但以更大的原子能级距离耗散(即,不存在长程周期有序性)。因此,完全无定形材料的X射线衍射图显示出宽的扩散峰而非结晶材料界限清楚的窄峰。在后一种情况下,特征晶面的规则间距产生窄峰,所述窄峰在倒晶格空间中的位置符合布拉格定律(Bragg's law)。玻璃材料在加热接近或超过其玻璃化转变温度或软化点 T_g 时也不表现出基本的结晶放热,所述软化点被定义为差热分析(DTA)扫描中所见的第二转化点。在一个实施例中,本发明的糊料组合物中所用的玻璃材料的软化点在300至800°C的范围内。

[0066] 也设想了一些或所有的碱土金属硼碲氧化物材料可以由显示出一定程度的结晶性的材料组成。例如,在一些实施例中,可以将多种氧化物一起熔化,产生部分无定形且部分结晶的材料。技术人员将会认识到,此类材料将产生窄结晶峰叠加在具有宽扩散峰的图上的X射线衍射图。另选地,一种或多种组分或甚至基本上所有易熔材料可为主要或甚至基本上完全结晶的。在一个实施例中,在本发明的糊料组合物的易熔材料中可用的结晶材料可具有最多800°C的熔点。

[0067] 在本发明的糊料组合物中使用的易熔材料是碱土金属硼碲氧化物。如本文所用,术语“碱土金属硼碲氧化物”是指一种氧化物材料,其含有碱土金属、硼和碲阳离子,它们一起构成存在于材料中的阳离子的至少70%,并且其中碱土金属、硼和碲阳离子的最少含量分别为至少5阳离子%、5阳离子%和25阳离子%。在各种实施例中,碱土金属、硼和碲阳离子的组合达到了碱土金属硼碲氧化物中的阳离子的至少70%、75%、80%、90%、95%或至多100%。可用于本发明的糊料组合物的碱土金属为Mg、Ca、Sr、Ba以及它们的混合物。

[0068] 用于本发明的糊料组合物中的碱土金属硼碲氧化物在本文中被描述为包含各种百分比的某些组分。具体地,可通过命名各个组分来指定该组合物,所述各个组分可以指定百分比组合以形成起始材料,所述起始材料随后被加工,例如,如本文所述地加工以形成玻璃或其它易熔材料。此类命名对于本领域的技术人员为常规的。换句话讲,组合物含有某些组分,并且可以将这些组分的百分比表示为对应氧化物或其它形式的重量百分比。

[0069] 另选地,本文的一些组合物是通过基于碱土金属硼碲氧化物中所含的总阳离子的阳离子百分比示出的。当然,如此指定的组合物包括氧或与所述各种阳离子相关联的其它阴离子。技术人员将会认识到,可以等价地通过成分的重量百分比来指定组合物,并且将能够进行所需的数值转换。

[0070] 包含在本发明的糊料组合物中的碱土金属硼碲氧化物任选地掺入了其它的氧化物,包括以下元素中的一种或多种的氧化物:Al、Li、Na、K、Rb、Cs、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、

Cu、Zn、Zr、Nb、Si、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Ru、Bi、P、Y、La以及其它镧系元素,以及它们的混合物。(术语“镧系元素”应被理解为包括元素周期表中原子数为57至71的元素,即La-Lu。)该列表旨在为例证性而非限制性的。在各种实施例中,用于本发明的糊料组合物中的碱土金属硼碲氧化物可以至多总计5阳离子%或10阳离子%或12阳离子%掺入前述阳离子的氧化物或它们的任意混合物。包含的氧化银可多达10阳离子%、或15阳离子%、或20阳离子%。可以将此类物质例如通过在一起熔化而使物质在原子水平上在碱土金属硼碲氧化物中紧密混合。在不同的实施例中,掺入的这些其它氧化物的量使得它们在碱土金属硼碲氧化物中的总阳离子百分比为至多25%。

[0071] 虽然氧通常是本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物中的主要阴离子,但氧的一些部分可以被氟或其它卤素阴离子置换以改变某些性质,如影响焙烧的氧化物的化学性质、热性质或流变性质。在一个实施例中,在本发明的糊料组合物的任意配方中,碱土金属硼碲氧化物的至多10%的氧阴离子被包括氟的一种或多种卤素阴离子置换。例如,至多10%的氧阴离子可被氟置换。卤阴离子可由组合物的阳离子中的任一者的卤化物提供,包括但不限于NaCl、KBr、NaI、LiF、CaF₂、MgF₂、BaCl₂和BiF₃。

[0072] 例如,普通技术人员将会认识到,其中碱土金属硼碲氧化物含有氟的实施例可以使用由简单的氟化物或氟氧化物提供的氟阴离子来制备。在一个实施例中,可通过将标称的掺入组合物中的一些或所有的氧化物用相同阳离子的对应氟化物置换来提供所需的氟含量,诸如通过用达到所需F含量水平所需量的MgF₂、CaF₂、SrF₂或BaF₂置换标称的包括的一些或所有的MgO、CaO、SrO或BaO。当然,如果需要的话,可以通过置换碱土金属硼碲氧化物的多于一种阳离子的氧化物来递送F的规定量。也可使用其氟化物源,包括诸如氟化铵之类的源,氟化铵在典型的玻璃制备中的加热期间将分解以留下残余的氟化物阴离子。可用的氟化物包括但不限于CaF₂、BiF₃、AlF₃、NaF、LiF、ZrF₄、TiF₄和ZnF₂。

[0073] 本发明的糊料组合物还可包含任选的离散的氧化物添加剂。预期添加剂可包含一种元素的氧化物、各种元素的两种或更多种离散的氧化物或多种元素的离散的混合氧化物。如本文所用,术语“元素的氧化物”包括氧化物化合物本身及元素的任何其它有机或无机化合物,或者纯元素本身,如果其在加热时氧化或分解以形成相关氧化物的话。此类已知在加热发生时分解的化合物包括但不限于碳酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、氢氧化物、乙酸盐、甲酸盐、柠檬酸盐、和前述元素的皂、以及它们的混合物。例如,Zn金属、乙酸锌、碳酸锌和甲醇锌是可能的添加剂,其在焙烧时将会氧化或分解以形成氧化锌。氧化物是离散的,因为其未在原子水平上与基料碱土金属硼碲氧化物混合,而是单独地存在于糊料组合物中。在一个实施例中,基于糊料组合物的总重量计,离散的氧化物添加剂在糊料组合物中可以0.01至5重量%、或0.05至2.5重量%、或0.1至1重量%的范围的量存在。

[0074] 在一个实施例中,本发明的组合物(包括含在其中的易熔材料)是无铅的。如本文所用,术语“无铅的糊料组合物”是指这样的糊料组合物,其里面没有被特意地加入铅(无论是作为元素铅还是作为含铅合金、化合物或其它类似的物质),并且其中作为微量组分或杂质的铅的存在量为百万分之1000(ppm)或更少。在一些实施例中,作为微量组分或杂质存在的铅的量少于500ppm、或少于300ppm、或少于100ppm。令人惊讶且意料不到的是,在本公开的一些实施例中得到了显示出可取的电性能(诸如高转换效率)的光伏电池,尽管本领域中先前认为必须要在糊料组合物中包含大量的铅以达到这些水平。

- [0075] 在各种实施例中,碱土金属硼碲氧化物可包含下列中的任一种或多种:
- [0076] 0.1至25重量%、1至20重量%、或5至12重量%的 B_2O_3 ;
- [0077] 0.1至15重量%、1至12重量%、或2至7重量%的 MgO ;
- [0078] 0.25至25重量%、2至20重量%、或5至15重量%的 CaO ;
- [0079] 0.5至33重量%、3至30重量%、或10至25重量%的 SrO ;
- [0080] 1至45重量%、5至35重量%、或15至30重量%的 BaO ;
- [0081] 30至85重量%、35至75重量%、或40至70重量%的 TeO_2 ;
- [0082] 0.1至20重量%、1至10重量%、或2至5重量%的 SiO_2 ;
- [0083] 0.1至4重量%、0.25至3重量%、或0.5至1.5重量%的 TiO_2 ;
- [0084] 0.1至5重量%、0.5至4重量%、或1至3重量%的 Al_2O_3 ;
- [0085] 0.1至30重量%、0.25至20重量%、或3至15重量%的 Ag_2O ;
- [0086] 0.1至15重量%、0.5至10重量%、或1至5重量%的 Bi_2O_3 ;
- [0087] 0.1至4重量%、0.25至3重量%、或0.5至1.5重量%的 P_2O_5 ;
- [0088] 0.1至5重量%、0.2至3重量%、或0.3至2.5重量%的 Li_2O ;和
- [0089] 0.1至7重量%、0.25至4重量%、或0.5至3重量%的 Na_2O 。
- [0090] 在一些实施例中,可以用 K_2O 、 Cs_2O 或 Rb_2O 以类似的阳离子百分比置换一些或所有的 Li_2O 或 Na_2O ,得到性质类似于上面列出的组合物的碱土金属硼碲氧化物组合物。
- [0091] 在其它实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含:
- [0092] 5至35、或10至30、或15至25阳离子%的碱土金属;
- [0093] 25至70、或30至65、或35至60阳离子%的 Te ;或
- [0094] 7.5至40、或10至40、或20至40阳离子%的 B 。
- [0095] 在其它实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含以下或基本上由以下组成:
- [0096] 25至72阳离子%的 Te ;
- [0097] 5至45阳离子%的 B ;
- [0098] 0至30阳离子%的 Ca ;
- [0099] 0至30阳离子%的 Ba ;
- [0100] 0至30阳离子%的 Sr ;
- [0101] 0至10阳离子%的 Mg ;
- [0102] 0至25阳离子%的 Li ;
- [0103] 0至25阳离子%的 Na ;
- [0104] 0至10阳离子%的 Si ;
- [0105] 0至12阳离子%的 Zn ;和
- [0106] 0至10阳离子%的 Ti ,加上附带的杂质,
- [0107] 条件是 $Ba+Sr+Ca$ 阳离子的含量为至少5阳离子%。在另一个实施例中,前述组合物包含至少2阳离子%的 Li 。
- [0108] 在另一个实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含以下或基本上由以下组成:
- [0109] 32至67阳离子%的 Te ;

- [0110] 10至35阳离子%的B;
- [0111] 0至20阳离子%的Ca;
- [0112] 0至20阳离子%的Ba;
- [0113] 0至20阳离子%的Sr;
- [0114] 0至7.5阳离子%的Mg;
- [0115] 2至20阳离子%的Li;
- [0116] 0至20阳离子%的Na;
- [0117] 0至10阳离子%的Si;
- [0118] 0至7.5阳离子%的Zn;和
- [0119] 0至7.5阳离子%的Ti,加上附带的杂质,
- [0120] 条件是Ba+Sr+Ca阳离子的含量为至少5阳离子%。
- [0121] 在另一个实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含以下或基本上由以下组成:
- [0122] 42至62阳离子%的Te;
- [0123] 15至30阳离子%的B;
- [0124] 5至15阳离子%的Ca;
- [0125] 5至15阳离子%的Ba;
- [0126] 0至15阳离子%的Sr;
- [0127] 0至5阳离子%的Mg;
- [0128] 5至15阳离子%的Li;
- [0129] 5至15阳离子%的Na;
- [0130] 0至5阳离子%的Si;
- [0131] 0至5阳离子%的Zn;
- [0132] 0至5阳离子%的Ti,加上附带的杂质,
- [0133] 条件是Ba+Sr+Ca阳离子的含量为至少5阳离子%。
- [0134] 在其它实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含以下或基本上由以下组成:
- [0135] 35至50阳离子%的Te;
- [0136] 25至35阳离子%的B;
- [0137] 10至25阳离子%的Mg、Ca、Ba、镧系元素中的至少一种或它们的混合物;
- [0138] 4至20阳离子%的Li、Na中的至少一种或它们的混合物;
- [0139] 0至12阳离子%的Zn;
- [0140] 0至20阳离子%的Ag;和
- [0141] 0至10阳离子%的Cr、Cu、Fe、Ti中的至少一种或它们的混合物,
- [0142] 加上附带的杂质。
- [0143] 在其它实施例中,本发明的糊料组合物的碱土金属硼碲氧化物包含以下或基本上由以下组成:
- [0144] 35至45阳离子%的Te;
- [0145] 20至35阳离子%的B;

- [0146] 5至15阳离子%的Ba、Ca中的至少一种或它们的混合物;
- [0147] 4至16阳离子%的Li、Na中的至少一种或它们的混合物;
- [0148] 0至8阳离子%的Zn;
- [0149] 0至20阳离子%的Ag;和
- [0150] 0至5阳离子%的Cr、Cu、Fe、Ti中的至少一种或它们的混合物,
- [0151] 加上附带的杂质。

[0152] 玻璃化学领域的普通技术人员将会进一步认识到,任何前述的碱土金属硼碲氧化物材料组合物,无论是通过其组成氧化物的重量百分比还是阳离子百分比指定的,均可替代地通过由不同的组分以规定量提供所需的阴离子和阳离子来制备,所述不同的组分当合并焙烧时产生相同的总成分。例如,在各种实施例中,磷可由 P_2O_5 提供,或者替代地由在加热时分解产生 P_2O_5 的合适有机或无机磷酸盐提供,或者由金属磷酸盐提供,其中的金属也是最终材料的所需组分。技术人员还将会认识到,在制备易熔材料的过程期间可能会释放出一定部分的挥发性物质,例如二氧化碳。

[0153] 本领域技术人员已知的是,可以通过已知的分析方法来表征碱土金属硼碲氧化物(诸如通过本文描述的熔融技术制备的碱土金属硼碲氧化物),这些方法包括但不限于:电感耦合等离子体发射光谱(ICP-ES)、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)等。此外,可以使用以下示例性技术:X射线荧光光谱(XRF)、核磁共振光谱(NMR)、电子顺磁共振光谱(EPR)、穆斯堡尔(Mossbauer)光谱、电子微探针能量色散光谱(EDS)、电子微探针波长色散谱(WDS)和阴极发光(CL)。技术人员可基于用此类分析方法所获得的结果计算出可被加工以产生特定易熔材料的起始组分的百分比。

[0154] 本文描述的包括表I、IV、VI、VIII、X和XII中所列组成的碱土金属硼碲氧化物材料的实施例不是限制性的;玻璃化学领域的普通技术人员可预期少量地替换另外的成分并且基本上不改变碱土金属硼碲氧化物组合物的所需性质,包括其与基板及在基板上的任何绝缘层的相互作用。

[0155] 如使用Horiba LA-910分析仪所测定,本发明组合物中的碱土金属硼碲氧化物材料的中值粒度可以在约0.5至10 μm 、或约0.8至5 μm 、或约1至3 μm 的范围内。

[0156] 在一个实施例中,可以通过常规的玻璃制造技术和设备来制备碱土金属硼碲氧化物。对于本文所提供的示例,将这些成分称重并以所期望的比例混合并且在加热炉中的铂合金坩埚中加热。可以将各成分加热至峰值温度(例如,800 $^{\circ}C$ 至1400 $^{\circ}C$ 、或1000 $^{\circ}C$ 至1200 $^{\circ}C$)并保持一段时间,使得材料形成基本上是液体且均匀的熔体(例如,20分钟至2小时)。任选地搅拌该熔体,间歇地或连续地搅拌。在一个实施例中,熔融工艺导致如下材料,其中组分化学元素在原子水平上完全混合。然后通常将熔融的材料以任何合适的方式淬火,所述方式包括但不限于使其在反转不锈钢辊之间穿过以形成0.25至0.50mm厚的板片、通过将其倾倒在厚的不锈钢钢板上、或通过将其倾倒到水或其它淬灭流体中。然后研磨所得颗粒以形成粉末或玻璃料,它们通常可具有0.2至3.0 μm 的 d_{50} 。

[0157] 其它制备技术也可用于本发明的碱土金属硼碲氧化物材料。此类材料制备领域的技术人员因此可利用另选的的合成技术,包括但不限于在非贵金属坩埚中熔融、在陶瓷坩埚中熔融、溶胶-凝胶、喷雾热解、或适用于制备粉末形式的玻璃的其它技术。

[0158] 技术人员将会认识到,原材料的选择可能会无意中包括杂质,所述杂质可能是在

处理期间掺入到碱土金属硼碲氧化物材料里的。例如,这些附带杂质的存在范围可以是百万分之数百至数千。通常在本文所用的工业材料中出现的杂质是普通技术人员已知的。

[0159] 杂质的存在将不会实质上改变碱土金属硼碲氧化物本身、用碱土金属硼碲氧化物制成的糊料组合物、或使用糊料组合物制造的焙烧器件的性质。例如,利用了使用本发明的糊料组合物制成的导电结构的太阳能电池可具有本文所述的效率,即使该组合物包含杂质也是如此。

[0160] 据信用于本发明组合物中的碱土金属硼碲氧化物有助于在焙烧期间通常存在于硅半导体晶片上的氧化物或氮化物绝缘层的部分或完全穿透。如本文所述,这种至少部分穿透可有利于在使用本发明组合物制造的导电结构与下面的光伏器件结构的硅半导体之间形成有效的高机械强度的电接触。

[0161] 本发明的糊料组合物中的碱土金属硼碲氧化物材料可任选地包含多种单独的易熔物质,诸如一种或多种玻璃料,或具有另外的玻璃料材料的基本上结晶的材料。在一个实施例中,选择第一易熔子组分以便其能够快速蚀刻绝缘层,诸如通常存在于光伏电池的前表面上的;进一步地,第一易熔子组分可具有强蚀刻力和低粘度。任选地包括第二易熔子组分以缓慢地与第一易熔子组分共混从而改变化学活性。优选地,该组合物使得绝缘层部分地被除去,但不侵害下面的发射极扩散区域;如果腐蚀作用无阻碍地进行下去,所述侵害将使该器件产生分路。此类易熔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,从而除去绝缘层而不损伤半导体基板的扩散的p-n结区域。理想的是,焙烧过程导致基本上完全除去绝缘层而不与下面的Si基板进一步组合或形成大量的不导电或导电性较差的内含物。

[0162] C. 任选的氧化物添加剂

[0163] 如上所述,本发明的糊料组合物中可包含任选的氧化物作为离散添加剂,诸如以下中的一种或多种的氧化物或在加热时形成此类氧化物的物质:Al、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Si、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Ru、Bi、P、Y、La、或它们的混合物。可以将氧化物添加剂以从供应商得到时的粉末形式掺入糊料组合物中,或者可以将粉末研磨或碾磨到较小的平均粒度。可利用任何尺寸的颗粒,只要它们能够掺入到本发明的糊料组合物中并提供其所需的功能即可。在一个实施例中,糊料组合物包含至多5重量%的离散的氧化物添加剂。

[0164] 可利用本领域的技术人员已知的任何尺寸减小方法来将粒度减小至所期望的水平。此类方法包括但不限于在存在或不存在溶剂的情况下进行球磨、介质研磨、射流研磨、振动研磨等。如果使用溶剂,则水为优选的溶剂,但也可利用其它溶剂,诸如醇、酮、和芳族化合物。如果需要,可将表面活性剂添加到溶剂中以有助于颗粒的分散。

[0165] II. 有机载体

[0166] 本发明的组合物的无机组分通常与有机载体混合以形成被称为“糊料”或“墨”的相对粘稠的材料,其所具有的稠度和流变性使其适用于印刷工艺,包括但不限于丝网印刷。所述混合通常是用机械系统进行的,并且这些组分可以任何顺序进行组合,只要它们均匀地分散即可,并且最终制剂所具有的特性使得其在最终使用期间可被成功地应用。

[0167] 在本发明的组合物中可以将许多种惰性材料混合在有机介质中,包括但不限于惰性的非水性液体,其可以含有或可以不含增稠剂、粘合剂或稳定剂。所谓“惰性”指的是可以

通过焙烧操作除去而不留下任何显著的残余物并且对糊料或最终导体线性质没有其它不利影响的材料。

[0168] 本发明的糊料组合物中的有机载体和无机组分的比例可根据施涂糊料的方法和所用有机载体的种类而变化。在一个实施例中,本发明的糊料组合物通常包含约50至95重量%,76至95重量%,或85至95重量%的无机组分和约5至50重量%,5至24重量%,或5至15重量%的有机载体。

[0169] 有机载体通常提供如下介质,无机组分以良好的稳定度分散在所述介质中。具体地,该组合物优选地具有如下稳定性,所述稳定性不仅与必备的制造、装运、和储存相容,而且也与在沉积例如通过丝网印刷方法沉积过程中所遇到的条件相容。理想的是,载体的流变性质是这样的,即其导致组合物具有良好的应用特性,包括稳定和均匀的固体分散、针对印刷的适当粘度和触变性、糊料固体和将要在其上进行印刷的基板的适当的可润湿性、沉积后的快速干燥速率以及稳定的焙烧性质。

[0170] 可用于本发明的糊料组合物的有机载体制剂中的物质包括但不限于美国专利7,494,607和国际专利申请公布W0 2010/123967 A2中所公开的物质,它们两者均全文以引用方式并入本文以用于所有目的。所公开的物质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、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、低级醇的聚甲基丙烯酸酯、乙二醇的单丁基醚、单乙酸酯醇和、萜烯诸如 α -或 β -萜品醇或与其它溶剂的混合物,所述其它溶剂如煤油、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇以及高沸点醇和醇酯。

[0171] 可用于有机载体中的溶剂包括但不限于醇酯和萜烯,诸如 α -或 β -萜品醇或它们与其它溶剂诸如煤油、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。一种优选的酯醇为2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的单异丁酸酯,其可以TEXANOL™从Eastman Chemical (Kingsport, TN) 商购获得。一些实施例也可在有机载体中掺入挥发性液体以在施涂在基板上之后促进快速硬化。对这些和其它溶剂的各种组合进行配制以提供所期望的粘度和挥发性。

[0172] 在一个实施例中,有机载体可包括选自下列的一种或多种组分:双(2-(2丁氧基乙氧基)乙基)己二酸酯、二元酯、环氧化妥儿油脂肪酸辛酯、异十四烷醇和氢化松香的季戊四醇酯。糊料组合物也可包含附加添加剂或组分。

[0173] 可用于本发明的糊料组合物中的二元酯可包括选自下列的一种或多种二甲酯:己二酸的二甲酯、戊二酸的二甲酯、和琥珀酸的二甲酯。包含不同比例的这些二甲酯的各种形式的此类材料可以商品名DBE®购自Invista (Wilmington, DE)。对于本发明的糊料组合物,一种优选的型式以DBE-3销售并且制造商称其包含基于二元酯的总重量计85至95重量%的己二酸二甲酯、5至15重量%的戊二酸二甲酯、和0至1.0重量%的琥珀酸二甲酯。

[0174] 任选地可在有机载体中掺入另外的成分,诸如增稠剂、稳定剂、和/或本领域的技术人员已知的其它常见添加剂。有机载体可为一种或多种聚合物在溶剂中的溶液。另外,有效量的添加剂诸如表面活性剂或润湿剂也可作为有机载体的一部分。除了在糊料组合物的导电金属粉末上作为涂层而包含的任何表面活性剂以外,还可将此类添加的表面活性剂包含在有机载体中。合适的润湿剂包括磷酸酯和大豆卵磷脂。也可存在无机和有机触变胶两者。

[0175] 在通常所用的有机触变剂中有氢化蓖麻油及其衍生物,但替代或除了这些物质以外还可使用其它合适的试剂。当然,并非总是有必要掺入触变剂,因为溶剂和树脂特性连同

任何悬浮液中所固有的剪切致稀可单独适用于该方面。

[0176] 一种在很多情况下用于可印刷导电金属糊料中的聚合物为乙基纤维素。其它可使用的示例性聚合物包括乙基羟乙基纤维素、木松香及其衍生物、乙基纤维素和酚醛树脂的混合物、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、低级醇的聚(甲基丙烯酸酯)、和乙二醇单乙酸酯的单烷基醚。

[0177] 这些聚合物中的任一种可溶解在合适的溶剂中,包括本文所述的那些。

[0178] 有机载体中的聚合物可以在总组合物的0.1重量%至5重量%的范围内存在。可将本发明的糊料组合物调节至预先确定的、能够进行丝网印刷的粘度,例如,用附加溶剂来调节。

[0179] III. 导电结构的形成

[0180] 本发明的一个方面提供了一种可用来在基板上形成导电结构的方法。该方法一般包括如下步骤:提供基板、施涂糊料组合物、以及焙烧基板。通常,基板为平面的且相对薄的,因此在其相对两侧上限定第一主表面和第二主表面。

[0181] 应用

[0182] 本发明的组合物可作为糊料以多种不同的构型或图案施涂在基板主表面的预先选定的部分上。预先选定的部分可包括总第一主表面区域的任何部分,包括基本上整个区域。在一个实施例中,将糊料施涂在半导体基板上,所述半导体基板可以是单晶体、类单晶(cast mono)、多晶体、多晶或带状硅或任何其它半导体材料。

[0183] 所述施涂可通过多种沉积工艺来实现,包括印刷。示例性沉积工艺包括但不限于电镀、挤出或共挤出、从注射器分配、以及丝网印刷、喷墨印刷、成型印刷、多版印刷、和带式印刷。通常将糊料组合物施涂在存在于基板的第一主表面上的任何绝缘层上方。

[0184] 导电组合物可以任何可用的图案进行印刷。例如,用于光伏电池的前侧面的电极图案通常包括连接到一个或多个汇流条的多个窄的网格线或指状物。在一个实施例中,导电指状物的线宽度可为20至200 μm ; 25至100 μm ; 或35至75 μm 。在一个实施例中,导电指状物的线厚可以是5至50 μm ; 10至35 μm ; 或15至30 μm 。此类图案允许所产生的电流被引出而不产生过度的电阻损耗,同时最小化因金属化而模糊的前侧面的面积,这降低了可被转换为电能的入射光能的量。理想的是,电极图案的特征结构应当是良好限定的,具有预先选定的厚度和形状,并且具有高电导率和与下面的结构的低接触电阻。

[0185] 通过印刷和焙烧糊料诸如本文提供的糊料而形成的导体常常被命名为“厚膜”导体,因为它们通常基本上厚于通过原子方法诸如用于制造集成电路的那些所形成的迹线。例如,厚膜导体在焙烧之后可具有约1至100 μm 的厚度。因此,呈被加工过的形式的糊料组合物提供导电性,因而适于使用印刷方法来施涂,它们常被称为“厚膜糊料”或“导电油墨”。

[0186] 焙烧

[0187] 焙烧操作可用于本发明的方法以实现有机载体从沉积的糊料中基本上被完全除去。焙烧通常涉及有机材料的挥发和/或热解。干燥操作任选地先于焙烧操作进行,并且在适度的温度下进行以通过除去其最具挥发性的有机物来硬化糊料组合物。

[0188] 据信焙烧工艺除去了有机载体,烧结该组合物中的导电金属,并且在半导体基板与焙烧的导电金属之间建立电接触。焙烧可在由空气、氮气、和惰性气体组成的气氛、或由含氧混合物诸如氧气和氮气的混合气体组成的气氛中进行。

[0189] 在一个实施例中,焙烧温度可以在介于约300℃至约1000℃、或约300℃至约525℃、或约300℃至约650℃、或约650℃至约1000℃之间的范围内。焙烧可使用任何合适的热源来进行。在一个实施例中,通过如下方式来实现焙烧:使载有印刷的糊料组合物图案的基板以高传送速率例如介于约100至约500cm/分钟之间的传送速率穿过带式炉,其中所得停留时间介于约0.05至约5分钟之间。可使用多个温度区来控制所期望的热特征图,并且所述区的数目可变化,例如,介于3至11个区之间。使用带式炉进行的焙烧操作的温度常规上由加热炉的最热区中的加热炉设定值指定,但已知的是通过使基板在这种过程中通过所获得的峰值温度一定程度地低于最高设定值。本发明也设想到了本领域的技术人员已知的其它批量和连续的快速焙烧加热炉设计。

[0190] 在另一个实施例中,在焙烧半导体器件的相对型区域之前,施涂其它导电材料和器件增强材料。所述各种材料可被施涂并然后共焙烧,或它们可被顺序地施涂并焙烧。

[0191] 在一个实施例中,相对型区域可位于该器件的非照明(背)侧面即其第二主表面上。该材料用作电触点、钝化层和可焊固定区域。在该实施例的一个方面,背面导电材料可包含铝。示例性背侧面含铝组合物和施涂方法描述于例如US 2006/0272700中,其以引用方式全文并入本文以用于所有目的。合适的可焊接的突出材料包括含有铝和银的那些。包含铝和银的示例性突出部组合物描述于例如US 2006/0231803中,其全文以引用方式并入本文以用于所有目的。

[0192] 在另一个实施例中,本发明的糊料组合物可用于构造半导体器件,其中p区域和n区域是并列地形成在基板中的,而不是分别邻近于基板的相对主表面。在一种具体实施中,在该构型中,电极形成材料可施涂在基板的单一侧面的不同部分中,例如,施涂在该器件的非照明(背)侧面上,从而最大化入射到受照(前)侧面上的光的量。

[0193] 绝缘层

[0194] 在本发明的一些实施例中,糊料组合物与基板诸如具有绝缘层的半导体基板一起使用,所述绝缘层存在于基板的主表面中的一个或多个上。该层可包含选自氧化铝、氧化钛、氮化硅、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (含有在后续的焙烧加工过程中用于钝化的氢的氮化硅)、氧化硅、和氧化硅/氧化钛的一种或多种组分,并且可呈任何这些材料的单一均匀层或多个顺序亚层的形式。氮化硅和 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 是广泛使用的。

[0195] 绝缘层提供具有减反射特性的电池的一些实施例,所述减反射特性降低了电池的表面对入射在其上的光的反射率,从而改善了电池对入射光的利用率并增加了其可生成的电流。因此,绝缘层常被称为减反射涂层(ARC)。优选地根据该层材料的组合物和折射率选择该层的厚度以最大化减反射特性。在一种方法中,调节沉积工艺条件以改变该层的化学计量,从而将特性诸如折射率改变成所期望的值。对于折射率为约1.9至2.0的氮化硅层,约700至900Å(70至90nm)的厚度是合适的。

[0196] 绝缘层可通过微电子学领域已知的方法沉积在基板上,诸如任何形式的化学气相沉积(CVD),包括等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或热化学气相沉积、热氧化、或溅射。在另一个实施例中,基板涂覆有液体材料,所述材料在热处理下分解或与基板反应以形成绝缘层。在另一个实施例中,在含氧气氛或含氮气氛的存在下对基板进行热处理以形成绝缘层。另选地,无绝缘层被特别地施涂到基板上,但天然形成的物质诸如硅晶片上的氧化硅可用作绝缘层。

[0197] 本发明的方法任选地包括如下步骤：在施涂糊料组合物之前，在半导体基板上形成绝缘层。

[0198] 在本发明的方法的一些具体实施中，将糊料组合物施涂在存在于基板上的任何绝缘层上方，无论是特别地施涂还是天然存在的。糊料的易熔材料和所存在的任何添加剂可协同作用以在焙烧期间结合、溶解、或以其他方式穿透任何绝缘层材料厚度的一些或全部。优选地，从而在糊料组合物与下面的半导体基板之间建立良好的电接触。理想的是，所述焙烧导致导电金属结构牢靠地附接到基板，其中冶金连结形成在由导电元件覆盖的基板的基本上全部区域上方。在一个实施例中，导电金属通过光电子洞穿的纳米尺度界面膜层（通常是5nm或更小数量级的）与硅分开。在另一个实施例中，通过组合金属对硅的直接接触和以隧道形式穿过薄的界面膜层而在导电金属与所述硅之间建立接触。

[0199] 焙烧也促进了导电元件自身中的良好的导电性和对基板的低电阻连接的形成，例如，通过烧结导电金属颗粒以及蚀穿绝缘层。尽管一些实施例可用仅限于分散在印刷区域上方的导电域的电触点来起作用，但优选的是所述触点在基本上整个印刷区域上方是均匀的。

[0200] 结构

[0201] 本发明的一个实施例涉及一种结构，该结构包括可通过上述方法形成的基板和导电电极。

[0202] 半导体器件的制造

[0203] 本文所述的结构可用于包括光伏器件在内的半导体器件的制造。本发明的一个实施例涉及包括本文所述的一个或多个结构的半导体器件。另一个实施例涉及包括本文所述的一个或多个结构的光伏器件。另外，还提供了包括本文所述的一个或多个结构的光伏电池和包括这些结构中的一个或多个的太阳能电池板。在各种实施例中，本发明的糊料组合物可用于构造具有高掺杂发射极（HDE）和轻掺杂发射极（LDE）两者的光伏电池。

[0204] 在另一方面，本发明涉及一种器件，诸如电器件、电子器件、半导体器件、光电二极管器件、或光伏器件。该器件的各种实施例包括承载结点的半导体基板和绝缘层诸如存在于基板的第一主表面上的氮化硅层。

[0205] 图1A-1F描述实施本发明方法用于制造光伏电池器件的一种可能的步骤顺序。

[0206] 图1A示出了p型基板10，其可为单晶硅（single-crystal）、多晶硅（multi-crystalline）、或聚晶硅（polycrystalline silicon）。例如，基板10可通过从铸块切出薄层来获得，所述铸块已由牵拉或浇铸工艺形成。通过使用碱性水溶液诸如氢氧化钾水溶液或氢氧化钠水溶液，或使用氢氟酸和硝酸的混合物来蚀刻掉约10至20 μm 的基板表面，可去除表面损伤（例如，由于用线锯进行切片）和污染。此外，还可使用盐酸与任选的过氧化氢的混合物来洗涤基板，以除去重金属，例如附着到基板表面的铁。基板10可具有第一主表面12，第一主表面12为纹理化的以降低光反射。纹理化可通过用碱性水溶液诸如氢氧化钾水溶液或氢氧化钠水溶液蚀刻主表面来产生。基板10也可由硅带形成。

[0207] 在图1B中，形成了n型扩散层20以与下面的p型材料形成p-n结。可通过任何合适的掺杂方法来形成n型扩散层20，诸如由三氯氧磷（ POCl_3 ）提供的磷（P）的热扩散或离子注入。在没有任何具体变型的情况下，n-型扩散层20在硅p型基板的整个表面上方形成。通过控制扩散温度和时间可改变扩散层的深度，并且所产生的扩散层一般在约0.3至0.5 μm 的厚度范

围内。该n型扩散层可具有数十欧姆每平方直至约120欧姆每平方的薄层电阻率。

[0208] 在用抗蚀剂等保护n型扩散层20的一个表面之后,通过蚀刻从大多数表面上除去n型扩散层20,使得其仅保留在基板10的第一主表面12上,如图1C所示。然后使用有机溶剂等将抗蚀剂去除。

[0209] 接着,如图1D所示,也用作减反射涂层的绝缘层30在n型扩散层20上形成。绝缘层通常为氮化硅,但也可为另一种材料的层,诸如 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (即,该绝缘膜包含在后续的焙烧加工过程中用于钝化的氢)、氧化钛、氧化硅、混合的氧化硅/氧化钛、或氧化铝。绝缘层可呈相同或不同材料的单一层或多个层的形式。

[0210] 接着,电极在基板的两个主表面12和14上形成。如图1E所示,将本发明的糊料组合物500丝网印刷在第一主表面12的绝缘层30上,然后将其干燥。对于光伏电池,糊料组合物500通常以预先确定的导电线图案来施涂,所述导电线从一个或多个汇流条延伸,所述汇流条占据所述表面的预先确定的部分。此外,还将铝浆60和背侧面银浆70丝网印刷到背侧面(基板的第二主表面14)上,并且依次将它们干燥。丝网印刷操作可以任何顺序来进行。为了生产效率的原因,通常通过以下方式处理所有这些糊料,即在空气或含氧气氛中将它们在约700℃至约975℃范围内的温度下共焙烧数秒至数十分钟的一段时间。方便地使用红外加热带式炉以便具有高通量。

[0211] 如图1F所示,焙烧导致所描绘的前侧面上的糊料组合物500烧结并穿透绝缘层30,从而获得与n型扩散层20的电接触,这是一种被称为“烧透”的状况。这种烧透状态,即,糊料与绝缘层30反应并穿过绝缘层30的程度,取决于绝缘层30的品质和厚度、糊料的成分,并且取决于焙烧条件。据信高品质的烧透状态在获得光伏电池的高转换效率方面是一个重要因素。因此焙烧将糊料500转变为电极501,如图1F所示。

[0212] 焙烧还导致铝从背侧面铝浆扩散到硅基板中,从而形成含有高浓度的铝掺杂物的p+层40。该层一般称为背表面场(BSF)层,并且有助于改善太阳能电池的能量转化效率。焙烧将干燥的铝浆60转变为铝背面电极61。同时,将背侧面的银浆70焙烧,变成银或银/铝背面电极71。在焙烧期间,介于背侧面铝与背侧面银之间的边界呈现合金状态,从而实现电连接。铝电极占据背面电极的大部分面积,这部分归因于需要形成p+层40。由于入射光无需穿透背侧面,因此可覆盖基本上整个表面。同时,由于不能够对铝电极进行焊接,因此在背侧面的有限区域上形成银或银/铝背面电极,以作为允许焊接互连的铜带等的附接的电极。

[0213] 虽然本发明不受任何具体操作理论的限制,但据信在焙烧时,碱土金属硼碲氧化物材料与存在的任何添加剂组分协同作用,促进了常规用在光伏电池的前侧面上的绝缘层的快速蚀刻。高效的蚀刻继而允许在该组合物的一种或多种金属与下面的基板之间形成低电阻的前侧面电接触。

[0214] 应当理解,本发明的糊料组合物及方法也可用于形成电极,包括光伏电池的前侧面电极,其中p型层和n型层与图1A-1F中所示的构造颠倒,使得基板是n型的,并且p型材料形成在前侧面上。

[0215] 在另一个实施例中,本发明提供了一种半导体器件,其包括具有第一主表面的半导体基板;任选地存在于基板的第一主表面上的绝缘层;和设置在第一主表面上的导电电极图案,所述导电电极图案具有预先选定的构型并且是通过焙烧如上所述的糊料组合物形成的。

[0216] 如上所述地制造的半导体器件可被结合到光伏电池中。在另一个实施例中,本发明因此提供了一种光伏电池阵列,所述阵列包括多个本文所述的且如本文所述地制备的半导体器件。

[0217] 实例

[0218] 由下文描述的一系列实例(实例1-189)可以更充分地理解本发明的某些实施例的操作及效果。这些实例所基于的实施例仅是代表性的,并且选择那些实施例来示例本发明的方面并不表示未描述在实例中的材料、组分、反应物、条件、技术和/或构型不适用于本发明,或者未在实例中描述的主题就被排除在所附权利要求及其等同物的范围之外。

[0219] 实例1a至15a糊料制备

[0220] 根据本公开制备一系列的碱土金属硼碲氧化物材料。通过合并规定量的Ba、Ca、Mg、Bi、Te、Li、B、Si和Zn的氧化物或碳酸盐来配制表1中示出的组合物。选择每种氧化物或碳酸盐的量以在合并的碱土金属硼碲氧化物中提供表I中所列的阳离子百分比。

[0221] 通过以下方式将每种组合物的各种成分紧密混合,即将它们在被覆盖的Pt坩锅中熔化,所述坩锅在空气中经1小时的时间从室温被加热至1000℃,并在相应的温度下保持30分钟。将每种熔体独立地倾倒入圆筒形不锈钢块(高为8cm,直径为10cm)的平坦表面上。将冷却的钮扣形物粉碎成100目粗粉末。

[0222] 然后将粗粉放置在聚乙烯容器中用氧化锆介质和合适的液体诸如水、异丙醇、或含水的0.5重量% TRITON™X-100辛基苯酚乙氧基化物表面活性剂(购自Dow Chemical Company, Midland, MI)进行球磨,直到 d_{50} 在0.5至2 μm 的范围内。

[0223] 表I:

[0224] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0225]

实例 #	阳离子 % Te	阳离子 % B	阳离子 % Mg	阳离子 % Ca	阳离子 % Ba	阳离子 % Si	阳离子 % Bi	阳离子 % Zn	阳离子 % Li
1a	59.92	5.13	0.00	0.00	29.96	0.00	4.99	0.00	0
2a	63.60	17.60	0.00	7.70	9.00	2.10	0.00	0.00	0
3a	63.50	21.20	0.00	0.00	12.70	2.60	0.00	0.00	0
4a	62.90	13.70	0.00	7.90	9.10	2.20	0.00	0.00	4.2
5a	60.00	5.00	0.00	16.50	16.50	2.00	0.00	0.00	0
6a	59.30	21.40	0.00	5.00	11.70	2.60	0.00	0.00	0
7a	56.20	21.50	0.00	8.00	8.80	0.00	0.00	5.50	0

[0226]

8a	55.63	21.42	0.00	9.42	10.94	2.59	0.00	0.00	0
9a	55.63	16.42	0.00	9.42	10.94	2.59	0.00	0.00	5
10a	52.00	18.50	2.50	7.00	15.00	0.00	0.00	5.00	0
11a	49.99	5.00	0.00	10.00	29.98	0.00	0.00	0.00	5.02
12a	45.90	20.00	0.00	11.50	13.30	3.20	0.00	0.00	6.1
13a	39.99	28.96	0.00	12.74	14.80	3.51	0.00	0.00	0
14a	61.00	15.00	2.00	3.00	15.00	0.00	0.00	4.00	0
15a	61.00	14.00	2.00	3.00	14.00	0.00	0.00	4.00	2

[0227] 根据本发明的一方面,在适于丝网印刷的糊料组合物中配制实例1a至15a的碱土金属硼碲氧化物材料。在用另外的溶剂调节糊料的粘度之前,其包括大约9.7重量%的载体和2至6重量%的碱土金属硼碲氧化物材料,余者为银粉末。

[0228] 使用行星离心式Thinky混合器(购自Thinky USA, Inc., Laguna Hills, CA)将有机载体制备为母料,从而以按重量给出的百分比混合下表II所列成分。

[0229] 表II

[0230] 有机载体组合物

成分	重量%
溶解在 TEXANOL™ 溶剂中的 11% 乙基纤维素 (50-52% 羟乙基)	13.98%
溶解在 TEXANOL™ 溶剂中的 8% 乙基纤维素 (48-50% 羟乙基)	5.38%
牛油丙二胺油酸酯	10.75%
氢化松香的季戊四醇	26.88%
氢化蓖麻油衍生物	5.38%
二元酯	37.63%

[0231] 对于每种糊料,在三辊研磨后加入合适的一小份TEXANOL™以将最终粘度调节至允许将该组合物丝网印刷到基板上的水平。通常情况下,发现约300Pa·s的粘度得到的丝网印刷结果是良好的,但是例如±50Pa·s或更大的一些变化将是接受的,这取决于精确的印刷参数。

[0232] 将制造商描述为具有主要呈球形的形状且具有 d_{50} 为约2.3 μm 的粒度分布(使用Horiba LA-910分析仪在异丙醇分散液中测定)的银粉末与磨碎的玻璃料在玻璃广口瓶中合并并翻滚混合15分钟。然后将无机混合物按三份加入到含有有机成分的Thinky广口瓶中,并且在每次加入后以2000RPM的转速Thinky混合1分钟,由此将各成分良好地分散在有机载体中。在最终添加之后,使糊料冷却,并且通过添加溶剂并以2000RPM的转速Thinky混合1分钟将粘度调节为介于300和400Pa·s之间。然后将糊料在三辊磨(Charles Ross and Son, Hauppauge, New York)上研磨,用25 μm 的间隙在零压力下经过3次行程并且在100psi (689kPa)的压力下经过3次行程。

[0233] 在辊磨后允许每种糊料组合物静置至少16小时,然后用另外的溶剂将其粘度调节到~300Pa·s以使其适于丝网印刷。所述粘度计为具有#14锭子和#6杯的布氏粘度计

(Brookfield Inc., Middleboro, MA)。在以10RPM的转速在搅拌3分钟之后获取了粘度值。

[0235] 实例1b至15b

[0236] 光伏电池的制造和测试

[0237] 电池制造

[0238] 根据本发明的一个方面如下制造了光伏电池：使用实例1a至15a的糊料组合物以形成分别用于实例1b至15b的电池的前侧面电极。每个实例中的玻璃料的量(基于全部糊料组合物以重量%计)列于下表III。

[0239] 常规的Deutsche Cell HDE多晶晶片(厚度为 $\sim 200\mu\text{m}$,电阻率为 $\sim 65\Omega/\text{cm}^2$)用于制造和电测试。为方便起见,使用通过用金刚石晶片切割锯切割 $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ 起始晶片制备的 $28\text{mm} \times 28\text{mm}$ “切下的”晶片进行实验。使用AMI-Presco (AMI, North Branch, NJ) MSP-485丝网印刷机对测试晶片进行丝网印刷,首先使用常规的含Al糊料SOLAMET[®] PV381 (购自DuPont, Wilmington, DE)形成全接地层背侧面导体,此后使用本文中的各种示例性糊料组合物在前表面上按 0.254cm 间距形成汇流条和十一个导体线。在印刷和干燥之后,在BTU快速热加工的多区带式炉(BTU International, North Billerica, MA)中焙烧电池。使用每种糊料印刷二十五个电池;在从 880 至 940°C 范围的5温度阶梯中在每个设定值温度下焙烧5个电池。在焙烧之后,中值导体线宽度为 $110\mu\text{m}$,并且平均线高度为 $15\mu\text{m}$ 。汇流条为 1.25mm 宽。中值线电阻率为 $3.0\mu\Omega/\text{cm}$ 。已知“切下的” $28\text{mm} \times 28\text{mm}$ 电池的性能受到边缘效应的影响,与用全尺寸晶片所获得的相比,所述边缘效应将总体光伏电池效率减小了 $\sim 5\%$ 。

[0240] 电测试

[0241] 使用ST-1000IV测试仪(Telecom STV Co., Moscow, Russia)在 $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 下测量使用实例1a至15a的糊料组合物如此制造的光伏电池的电性能。IV测试仪中的氙弧灯模拟已知强度的日光,并照射电池前表面。测试仪利用四点接触方法来测量在负载电阻设定值为大约 400Ω 时的电流(I)和电压(V),以确定电池的电流电压曲线。由针对每个电池的I-V曲线获得效率、填充因数(FF)和串联电阻(R_s)。 R_s 以常规方式被限定为靠近开路电压的电流电压曲线的局部斜率的倒数的负数。如普通技术人员所认识到的那样, R_s 是方便地确定的并且非常逼近电池的真实串联电阻 R_{s0} 。基于针对每种组合物和温度的所述5-电池测试组,对于每种组合物,最佳焙烧温度被识别为导致最高中值效率的温度。下表III中描述在相应的最佳焙烧温度下焙烧的电池组的电学结果。当然,该测试方案为示例性的、并且本领域的普通技术人员将会认识到用于测试效率的其它设备和程序。

[0242] 表III

[0243] 多晶光伏电池的电性能

[0244]

实例 #	糊料中玻璃 料重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
1b	6	5.62	35.2	1.323
2b	3	12.28	60.9	0.4519
3b	3	1.90	32.5	6.0831
4b	3	15.68	75.6	0.2061
5b	3	7.36	41.7	1.0373
6b	3	13.60	66.3	0.3521
7b	3	13.43	66.4	0.282
8b	3	15.89	77.8	0.1786
9b	3	15.68	77.7	0.1763
10b	3	15.35	76.7	0.1934
11b	3	12.17	61.2	0.4017
12b	3	15.50	76.1	0.2161
13b	3	15.33	75.4	0.2004

[0245]

14b	2	15.94	77.2	0.1827
15b	2	15.17	75.7	0.2145

[0246] 实例16a至69a[0247] 糊料制备

[0248] 根据本公开制备如表IV中示出的另一系列的碱土金属硼碲氧化物糊料组合物。再次使用用于制备实例1a至15a的糊料组合物的相同实验程序。

[0249] 表IV[0250] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0251]

实例 #	阳离子% Te	阳离子% B	阳离子% Mg	阳离子% Ca	阳离子% Ba	阳离子% Si	阳离子% Li
16a	72.00	10.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
17a	62.00	15.00	0.00	7.50	7.50	3.00	5
18a	62.00	10.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
19a	62.00	10.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
20a	57.00	15.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
21a	57.00	15.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
22a	52.00	30.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
23a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
24a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
25a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
26a	52.00	10.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5
27a	47.00	25.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
28a	47.00	25.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
29a	42.00	30.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
30a	42.00	30.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
31a	42.00	25.00	0.00	12.50	12.50	3.00	5
32a	32.00	30.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5
33a	72.00	10.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
34a	62.00	15.00	0.00	7.50	7.50	3.00	5
35a	62.00	10.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
36a	62.00	10.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
37a	57.00	15.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
38a	57.00	15.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
39a	55.63	16.42	0.00	9.42	10.94	2.59	5
40a	53.61	20.62	0.00	10.31	10.31	0.00	5.15
41a	52.00	30.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
42a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
43a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
44a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
45a	52.00	10.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5

[0252]

46a	47.00	25.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
47a	47.00	25.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
48a	42.00	30.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
49a	42.00	30.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
50a	42.00	25.00	0.00	12.50	12.50	3.00	5
51a	32.00	30.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5
52a	72.00	10.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
53a	62.00	15.00	0.00	7.50	7.50	3.00	5
54a	62.00	10.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
55a	62.00	10.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
56a	57.00	15.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
57a	57.00	15.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
58a	53.61	20.62	0.00	10.31	10.31	0.00	5.15
59a	52.00	30.00	0.00	5.00	5.00	3.00	5
60a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
61a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
62a	52.00	20.00	0.00	10.00	10.00	3.00	5
63a	52.00	10.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5
64a	47.00	25.00	0.00	12.50	7.50	3.00	5
65a	47.00	25.00	0.00	7.50	12.50	3.00	5
66a	42.00	30.00	0.00	5.00	15.00	3.00	5
67a	42.00	30.00	0.00	15.00	5.00	3.00	5
68a	42.00	25.00	0.00	12.50	12.50	3.00	5
69a	32.00	30.00	0.00	15.00	15.00	3.00	5

[0253] 实例16b至69b

[0254] 光伏电池的制造和测试

[0255] 实例16a至69a的糊料组合物分别用于制备实例16b至69b的光伏电池的前侧面电极。除了使用常规的Gintech HDE单晶晶片(~200 μ m厚且电阻率为~65欧姆/平方)代替Deutsche Cell多晶晶片外,再次应用于实例1b至15b的相同的制备和表征技术。使用28mm $\times$ 28mm“切下的”晶片再次进行实验。电测试的结果示于表V中。

[0256] 表V

[0257] 单晶光伏电池的电性能

[0258]

实例 #	糊料中玻璃 料重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
16b	4	0.80	30	15.73
17b	4	15.30	69.8	0.2644
18b	4	16.76	76.9	0.1666

[0259]

19b	4	1.30	29.6	9.17
20b	4	16.83	77.3	0.1657
21b	4	16.75	78.1	0.1608
22b	4	16.39	73.7	0.2055
23b	4	16.90	77.7	0.161
24b	4	16.80	76.8	0.1719
25b	4	16.75	77.6	0.166
26b	4	15.00	69.6	0.2821
27b	4	16.75	76.5	0.1697
28b	4	16.70	76.8	0.1661
29b	4	16.84	76.65	0.16585
30b	4	16.80	77.5	0.1673
31b	4	16.66	76.8	0.1729
32b	4	15.50	72.1	0.2614
33b	3	7.62	39.2	1.364
34b	3	16.45	75.5	0.1899
35b	3	16.53	76.3	0.1669
36b	3	16.10	73.5	0.2066
37b	3	16.66	76.4	0.1722
38b	3	16.65	77.3	0.1692
39b	3	17.04	77.2	0.1671
40b	3	16.71	77.5	0.1636
41b	3	16.60	76.0	0.1814
42b	3	16.74	78	0.1588
43b	3	16.66	76.8	0.1621
44b	3	16.58	76.7	0.1651
45b	3	15.11	69.5	0.2387
46b	3	16.90	77.6	0.1638
47b	3	16.56	76.7	0.169
48b	3	16.73	77.9	0.1628
49b	3	16.73	77	0.1697
50b	3	16.29	75.7	0.1771
51b	3	15.51	72.4	0.2459
52b	2	14.34	65.7	0.349
53b	2	16.62	76.3	0.1918
54b	2	16.64	76.9	0.1779
55b	2	16.07	74.2	0.2095
56b	2	16.89	76.9	0.1767
57b	2	16.72	76.6	0.1802
58b	2	17.01	77.4	0.1723
59b	2	16.67	76	0.2018
60b	2	17.02	77.2	0.1704
61b	2	16.87	76.7	0.1789
62b	2	16.78	76.9	0.1747
63b	2	16.20	73.9	0.2041
64b	2	16.96	77.2	0.172

[0260]

65b	2	16.91	77.0	0.1676
66b	2	16.99	77.4	0.1636
67b	2	16.77	76.3	0.1764
68b	2	16.69	76.9	0.1752
69b	2	15.85	72.6	0.2433

[0261] 实例70a至117a

[0262] 糊料制备

[0263] 根据本公开制备如表VI中示出的另一系列的碱土金属硼碲氧化物糊料组合物。再次使用用于制备实例1a至15a的糊料组合物的相同实验程序。

[0264] 表VI

[0265] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0266]

实例 #	阳离子% Te	阳离子% B	阳离子% Ba	阳离子% Ca	阳离子 % Mg	阳离子 % Na	阳离子 % Li	阳离子 % Zn	阳离子 % La	阳离子 % Ti
70a	35.00	30.00	20.00	0.00	0.00	10.00	5.00	0.00	0.00	0.00
71a	35.00	35.00	15.00	0.00	0.00	10.00	5.00	0.00	0.00	0.00
72a	50.00	30.00	15.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
73a	50.00	25.00	20.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
74a	35.00	25.00	20.00	0.00	0.00	5.00	15.00	0.00	0.00	0.00
75a	45.00	35.00	15.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
76a	50.00	30.00	15.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
77a	40.00	25.00	20.00	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00
78a	45.00	25.00	15.00	0.00	0.00	10.00	5.00	0.00	0.00	0.00
79a	50.00	25.00	15.00	0.00	0.00	5.00	5.00	0.00	0.00	0.00
80a	40.00	35.00	20.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
81a	35.00	35.00	15.00	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00
82a	40.00	25.00	15.00	0.00	0.00	10.00	10.00	0.00	0.00	0.00
83a	45.00	25.00	15.00	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00
84a	55.00	25.00	15.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
85a	40.00	25.00	20.00	0.00	0.00	10.00	5.00	0.00	0.00	0.00
86a	47.50	25.00	17.50	0.00	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00
87a	35.00	27.50	17.50	0.00	0.00	5.00	15.00	0.00	0.00	0.00
88a	35.00	32.50	20.00	0.00	0.00	0.00	12.50	0.00	0.00	0.00
89a	35.00	35.00	15.00	0.00	0.00	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00
90a	50.00	25.00	20.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
91a	55.00	25.00	15.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
92a	40.00	25.00	15.00	0.00	0.00	5.00	15.00	0.00	0.00	0.00
93a	40.00	25.00	20.00	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00
94a	35.00	25.00	15.00	0.00	0.00	10.00	15.00	0.00	0.00	0.00
95a	37.50	27.50	20.00	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00

[0267]

96a	40.00	25.00	7.50	0.00	0.00	5.00	15.00	7.50	0.00	0.00
97a	35.00	25.00	7.50	0.00	0.00	10.00	15.00	7.50	0.00	0.00
98a	42.00	30.00	9.00	5.00	0.00	0.00	5.00	9.00	0.00	0.00
99a	42.00	30.00	9.00	5.00	9.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
100a	42.00	30.00	9.00	5.00	4.50	0.00	5.00	4.50	0.00	0.00
101a	42.00	25.00	9.00	0.00	0.00	0.00	15.00	9.00	0.00	0.00
102a	42.00	30.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	23.00	0.00	0.00
103a	42.00	30.00	0.00	11.5	0.00	0.00	5.00	11.5	0.00	0.00
104a	42.00	30.00	0.00	14.00	0.00	0.00	5.00	9.00	0.00	0.00
105a	42.00	30.00	5.00	9.00	0.00	0.00	5.00	9.00	0.00	0.00
106a	42.00	30.00	14.00	0.00	0.00	0.00	5.00	9.00	0.00	0.00
107a	42.00	30.00	18.00	5.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
108a	42.00	30.00	0.00	5.00	0.00	0.00	5.00	0.00	18.00	0.00
109a	42.00	30.00	0.00	5.00	0.00	0.00	5.00	9.00	9.00	0.00
110a	42.00	30.00	9.00	5.00	0.00	0.00	5.00	0.00	9.00	0.00
111a	42.00	30.00	6.00	5.00	0.00	0.00	5.00	6.00	6.00	0.00
112a	42.00	30.00	16.00	5.00	0.00	2.00	5.00	0.00	0.00	0.00
113a	42.00	30.00	15.00	4.00	0.00	4.00	5.00	0.00	0.00	0.00
114a	42.00	30.00	9.00	3.00	0.00	2.00	5.00	9.00	0.00	0.00
115a	41.00	29.00	9.00	3.00	0.00	4.00	5.00	9.00	0.00	0.00
116a	42.00	30.00	9.00	5.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	9.00
117a	52.00	20.00	9.00	5.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	9.00

[0268] 实例70b至117b

[0269] 光伏电池的制造和测试

[0270] 实例70a至117a的糊料组合物分别用于制备实例70b至117b的光伏电池的前侧面电极。再次应用用于实例16b至69b的相同的制备和表征技术,再次采用常规的Gintech HDE单晶晶片,~200 μ m厚且电阻率为~65欧姆/平方,并且切下28mm $\times$ 28mm。电测试的结果示于表VII中。

[0271] 表VII

[0272] 单晶光伏电池的电性能

[0273]

实例 #	糊料中玻璃料 重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
70b	2.0	15.88	71.3	0.2677
71b	2.0	16.81	74.9	0.1900
72b	2.0	16.9	75.1	0.2050
73b	2.0	16.89	75.5	0.1941
74b	2.0	16.69	75.5	0.1845
75b	2.0	16.99	75.7	0.1968
76b	2.0	16.95	75.7	0.1896

[0274]	77b	2.0	17.07	76.2	0.1660
	78b	2.0	16.95	76.2	0.1786
	79b	2.0	16.72	74.9	0.1910
	80b	2.0	16.98	76.3	0.1752
	81b	2.0	16.99	76.8	0.1676
	82b	2.0	16.85	76.4	0.1733
	83b	2.0	17.04	77.3	0.1678
	84b	2.0	16.52	74.6	0.2147
	85b	2.0	15.81	71.8	0.2379
	86b	2.0	17.01	75.4	0.1939
	87b	2.0	16.91	75.2	0.1819
	88b	2.0	17.22	76.1	0.1811
	89b	2.0	16.93	76.1	0.1757
	90b	2.0	16.81	74.7	0.2068
	91b	2.0	16.86	75.3	0.2001
	92b	2.2	17.08	77.0	0.1558
	93b	2.2	17.18	76.7	0.1598
	94b	2.2	19.91	75.5	0.1727
	95b	2.2	17.16	76.9	0.1703
	96b	2.2	17.21	76.7	0.1577
	97b	2.2	16.35	73.3	0.2220
	98b	2.2	17.42	77.9	0.1498
	99b	2.2	17.52	77.7	0.1536
	100b	2.2	17.41	77.0	0.1537
	101b	2.2	17.15	76.1	0.1708
	102b	2.2	0.9	30.3	12.67
	103b	2.2	17.10	76.4	0.1741
	104b	2.2	16.16	72.6	0.2672
	105b	2.2	16.58	73.3	0.2635
	106b	2.2	16.57	73.9	0.2563
	107b	2.2	17.20	76.2	0.1758
	108b	2.2	15.54	70.4	0.2994
	109b	2.2	16.67	75.1	0.1973
	110b	2.2	16.52	75.0	0.2192
	111b	2.2	16.90	75.6	0.1813
	112b	2.2	17.32	77.8	0.1553
	113b	2.2	17.42	77.4	0.1605
	114b	2.0	17.22	76.6	0.1684
	115b	2.0	17.31	77.2	0.1635
	116b	2.0	16.60	73.7	0.2144
	117b	2.0	16.98	75.3	0.2008

[0275] 实例118a至139a

[0276] 糊料制备

[0277] 根据本公开制备如表VIII中示出的另一系列的碱土金属硼碲氧化物糊料组合物。再次使用用于制备实例1a至15a的糊料组合物的相同实验程序。

[0278] 表VIII

[0279] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0280]

实例 #	阳离子% Te	阳离子% B	阳离子% Ba	阳离子% Ca	阳离子% Li	阳离子% Na	阳离子% Zn	阳离子% Ba
118a	32.94	22.56	17.60	4.40	7.50	3.00	12.00	17.60
119a	40.07	27.43	13.60	3.40	7.50	6.00	2.00	13.60
120a	43.63	29.87	13.60	3.40	7.50	0.00	2.00	13.60
121a	31.16	21.34	17.60	4.40	7.50	6.00	12.00	17.60
122a	40.66	27.84	17.60	4.40	7.50	0.00	2.00	17.60
123a	41.85	28.65	9.60	2.40	7.50	3.00	7.00	9.60
124a	37.10	25.40	17.60	4.40	7.50	6.00	2.00	17.60
125a	37.10	25.40	13.60	3.40	7.50	6.00	7.00	13.60
126a	34.73	23.77	17.60	4.40	7.50	0.00	12.00	17.60
127a	38.88	26.62	17.60	4.40	7.50	3.00	2.00	17.60
128a	35.91	24.59	13.60	3.40	7.50	3.00	12.00	13.60
129a	37.69	25.81	17.60	4.40	7.50	0.00	7.00	17.60
130a	46.60	31.90	9.60	2.40	7.50	0.00	2.00	9.60
131a	37.10	25.40	9.60	2.40	7.50	6.00	12.00	9.60
132a	40.66	27.84	9.60	2.40	7.50	0.00	12.00	9.60
133a	43.04	29.46	9.60	2.40	7.50	6.00	2.00	9.60
134a	43.04	29.46	9.60	2.40	7.50	6.00	2.00	9.60
135a	44.82	30.68	9.60	2.40	7.50	3.00	2.00	9.60
136a	37.10	25.40	9.60	2.40	7.50	6.00	12.00	9.60
137a	34.13	23.37	17.60	4.40	7.50	6.00	7.00	17.60
138a	38.88	26.62	13.60	3.40	7.50	3.00	7.00	13.60
139a	40.66	27.84	9.60	2.40	7.50	0.00	12.00	9.60

[0281] 实例118b至139b

[0282] 光伏电池的制造和测试

[0283] 实例118a至139a的糊料组合物分别用于制备实例118b至139b的光伏电池的前侧面电极。使用由购自DuPont Innovalight, Sunnyvale, CA的 $\sim 175\mu\text{m}$ 厚的p型单晶硅晶片制备的 $28\text{mm} \times 28\text{mm}$ “切下的”部分制造电池。该晶片具有磷掺杂的n型LDE层, 且电阻率为65-70欧姆/平方。将它们通过锥形酸蚀刻纹理化, 并使之具有 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 减反射涂层。否则, 再次应用于实例1b至15b的相同的制备和表征技术。电测试的结果示于表IX中。

[0284] 表IX

[0285] LDE光伏电池的电性能

[0286]

实例 #	糊料中玻璃料 重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
118b	2.2	9.43	42.0	1.0668
119b	2.2	15.43	68.4	0.2894
120b	2.2	16.14	72.1	0.2013
121b	2.2	4.87	31.6	2.1551
122b	2.2	16.56	74.0	0.1958
123b	2.2	15.63	70.1	0.2491
124b	2.2	14.21	63.8	0.3233
125b	2.2	11.26	52.0	0.6211
126b	2.2	14.28	54.7	0.6503
127b	2.2	15.42	68.1	0.2970
128b	2.2	11.84	53.6	0.6438
129b	2.2	14.8	65.9	0.3439
130b	2.2	16.62	74.3	0.2001
131b	2.2	10.00	46.9	0.6998
132b	2.2	12.23	55.0	0.5807
133b	2.2	15.88	71.7	0.2331
134b	2.2	15.79	70.3	0.2424
135b	2.2	16.51	72.8	0.2056
136b	2.2	9.38	44.8	0.7864
137b	2.2	7.97	37.8	0.9489
138b	2.2	14.33	64.2	0.3699
139b	2.2	12.83	58.4	0.5048

[0287] 表IX中示出的结果连同表III、V和VI示出的结果表明,本发明的糊料组合物可用于制造基于HDE和LDE晶片两者的太阳能电池。

[0288] 实例140a至176a

[0289] 糊料制备

[0290] 根据本公开采用实例1a至15a的糊料组合物所用的实验程序制备另一系列的碱土金属硼碲氧化物糊料组合物。所用的示例性碱土金属硼碲氧化物包括碱土金属Ca和Ba的阳离子;Te;和B以及另外的选自Li、Na、Zn、Cu、Fe、Ag和Cr的任选的阳离子M,它们的量在表X中示出。

[0291] 表X

[0292] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0293]

实例 #	阳离子% Te	阳离子% B	阳离子% Ca	阳离子% Ba	阳离子% Li	阳离子% Na	阳离子% Zn	另外的阳离子	
								M	阳离子%
140a	49.94	24.99	0.00	19.98	5.08	0.00	0.00	—	—
141a	49.99	24.99	0.00	20.00	0.00	5.02	0.00	—	—
142a	50.00	25.00	0.00	20.00	2.50	2.50	0.00	—	—
143a	35.00	30.00	5.00	15.00	15.00	0.00	0.00	—	—
144a	44.99	20.00	10.00	10.00	15.00	0.00	0.00	—	—
145a	39.99	25.01	0.00	15.00	15.01	0.00	0.00	—	—
146a	39.98	25.02	0.00	14.99	15.02	0.00	4.99	—	—
147a	40.00	24.99	0.00	10.00	15.01	0.00	4.99	—	—
148a	41.99	30.00	5.00	9.00	5.01	0.00	0.00	—	—
149a	42.00	30.01	5.00	9.00	4.99	0.00	9.00	—	—
150a	42.00	30.00	5.00	9.00	5.00	0.00	6.50	Cu	2.50
151a	41.99	30.01	5.00	9.00	5.00	0.00	4.00	Cu	5.00
152a	41.99	30.00	5.00	9.00	5.01	0.00	6.50	Fe	2.50
153a	41.99	30.00	5.00	9.00	5.01	0.00	4.00	Fe	5.00
154a	40.31	27.76	4.80	8.64	4.80	0.00	8.64	Ag	5.05
155a	38.16	26.29	4.55	8.18	4.55	0.00	8.18	Ag	10.10
156a	36.03	24.81	4.29	7.72	4.29	0.00	7.72	Ag	15.14
157a	33.89	23.34	4.04	7.26	4.04	0.00	7.26	Ag	20.17
158a	43.99	29.99	1.60	6.40	12.00	4.02	0.00	Cr	2.01
159a	43.92	30.08	2.40	9.60	7.50	4.50	2.00	—	—
160a	44.52	30.48	2.40	9.60	7.50	4.50	1.00	—	—
161a	45.11	30.89	2.40	9.60	7.50	4.50	0.00	—	—
162a	43.92	30.07	2.80	11.20	7.50	4.50	0.00	—	—
163a	43.92	30.07	2.40	9.60	7.50	6.50	0.00	—	—
164a	43.92	30.08	2.40	9.60	9.50	4.50	0.00	—	—
165a	44.00	30.00	2.10	8.40	9.00	4.50	2.00	—	—
166a	43.98	30.01	2.10	8.40	7.50	6.00	2.00	—	—
167a	44.00	30.00	3.00	12.00	5.00	4.00	2.00	—	—
168a	43.99	29.99	2.50	10.00	5.01	4.00	2.00	Cr	2.50
169a	43.99	30.00	1.50	6.00	10.00	4.00	2.01	Cr	2.50
170a	43.99	30.00	2.00	8.00	10.00	4.00	2.00	—	—
171a	43.99	30.00	2.00	8.00	5.01	4.00	2.00	Cr	5.00
172a	44.00	30.00	2.50	10.00	7.50	4.00	2.00	—	—
173a	43.99	30.00	2.00	8.00	7.50	4.01	2.00	Cr	2.50
174a	44.00	30.00	1.50	6.00	7.50	4.00	2.00	Cr	5.00
175a	43.99	29.99	1.00	4.00	10.00	4.00	2.00	Cr	5.00
176a	44.00	30.00	2.00	8.00	7.50	4.00	2.00	Cr	2.50

[0294] 实例140b至176b

[0295] 光伏电池的制造和测试

[0296] 实例140a至176a的糊料组合物分别用于制备实例140b至176b的光伏电池的前侧面电极。再次应用用于实例1b至15b的相同制备和表征技术。如表XI中所指出的那样,用实例16b至69b和70b至97b中所用类型的Gintech单晶晶片(购自DuPont Innovalight, Sunnyvale, CA的~175 μ m厚的LDE单晶晶片)不同地制备电池。LDE晶片是这里指称为“Bin 1”和“Bin 2”的两种类型,其分别具有65-70和70-75欧姆/平方的薄片电阻率。在这两种情

况下,在28mm×28mm“切下的”晶片上完成制造。电测试的结果示于表XI中。

[0297] 表XI

[0298] 光伏电池的电性能

[0299]

实例 #	糊料中玻璃 料重量%	晶片类型	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
140b	2.20	Gintech 单晶	16.93	76.4	0.1740
141b	2.20	Gintech 单晶	16.92	76.5	0.1669
142b	2.20	Gintech 单晶	17.04	76.3	0.1726
143b	2.20	Gintech 单晶	17.13	76.9	0.1615
144b	2.20	Gintech 单晶	16.91	77.0	0.1696
145b	2.20	Gintech 单晶	17.38	78.4	0.1548
146b	2.20	Gintech 单晶	17.40	78.1	0.1492
147b	2.20	Gintech 单晶	17.17	77.4	0.1594
148b	3.00	Gintech 单晶	16.55	73.0	0.2257
149b	2.20	Gintech 单晶	16.91	76.2	0.1695
150b	2.20	Gintech 单晶	16.30	73.6	0.2181
151b	2.20	Gintech 单晶	16.37	74.0	0.2112
152b	2.20	Gintech 单晶	16.75	75.9	0.1744
153b	2.20	Gintech 单晶	16.49	75.0	0.1853
154b	2.33	Gintech 单晶	16.74	75.7	0.1753
155b	2.48	Gintech 单晶	16.94	75.9	0.1659
156b	2.64	Gintech 单晶	17.03	76.7	0.1629
157b	2.83	Gintech 单晶	16.71	75.0	0.1824
158b	2.20	LDE Bin 1	15.56	70.4	0.2099
159b	2.20	LDE Bin 2	16.40	73.2	0.2273
160b	2.20	LDE Bin 2	16.10	71.4	0.2534
161b	2.20	LDE Bin 2	15.85	71.4	0.2686
162b	2.20	LDE Bin 2	15.96	71.0	0.2564
163b	2.20	LDE Bin 2	15.10	67.8	0.2881
164b	2.20	LDE Bin 2	15.50	70.7	0.2841
165b	2.20	LDE Bin 2	15.38	70.9	0.1953

[0300]

166b	2.20	LDE Bin 2	15.06	69.1	0.2093
167b	2.70	LDE Bin 1	16.49	71.5	0.2169
168b	2.70	LDE Bin 1	16.92	73.1	0.1884
169b	2.70	LDE Bin 1	16.98	72.6	0.1981
170b	2.70	LDE Bin 1	16.58	71.3	0.2096
171b	2.70	LDE Bin 1	16.17	70.5	0.2646
172b	2.70	LDE Bin 1	17.11	73.5	0.1846
173b	2.70	LDE Bin 1	16.97	73.7	0.1911
174b	2.70	LDE Bin 1	16.02	69.7	0.2281
175b	2.70	LDE Bin 1	16.81	72.7	0.2410
176b	2.70	LDE Bin 1	17.37	75.1	0.1723

[0301] 表XI中示出的结果再次表明,本发明的糊料组合物可用于制造基于HDE和LDE晶片

两者的太阳能电池。

[0302] 实例177a至189a

[0303] 糊料制备

[0304] 根据本公开内容,采用实例1a至15a的糊料组合物所用的实验程序制备另一系列的碱土金属硼碲氧化物糊料组合物。示例性碱土金属硼碲氧化物包括碱土金属Ca和Ba的阳离子、Te、B、Li和Zn以及另外的独立地选自Na、Ti、Cr、V、Si和碱土金属Mg的任选的阳离子M1、M2和M3,它们的不同量在表XII中示出。

[0305] 表XII

[0306] 碱土金属硼碲氧化物材料组成

[0307]

实例 #	阳离子% Te	阳离子 % B	阳离子 % Ca	阳离子 % Ba	阳离子 % Li	阳离子 % Zn	另外的阳离子					
							M1	阳离子% M1	M2	阳离子% M2	M3	阳离子% M3
177a	45.0	30.0	5.0	12.0	6.0	—	Na	2.0	—	—	—	—
178a	45.0	30.0	5.0	12.0	4.0	—	Na	4.0	—	—	—	—
179a	35.0	30.0	3.9	11.6	11.6	4.0	Ti	4.0	—	—	—	—
180a	61.0	12.4	2.5	12.4	2.0	4.0	Ti	4.0	—	—	—	—
181a	61.0	12.4	2.5	12.4	2.0	3.0	Ti	3.0	Cr	2.0	Mg	1.7
182a	55.6	13.9	8.1	9.4	5.0	4.0	Ti	4.0	—	—	Mg	1.7
183a	50.0	20.4	3.4	8.2	4.0	2.0	Ti	2.0	—	—	V	10.0
184a	42.0	30.0	5.0	7.5	5.0	3.8	Ti	3.8	Cr	2.0	Si	1.0
185a	41.0	29.3	4.9	8.8	4.9	8.8	—	—	Cr	2.5	—	—
186a	39.9	28.5	4.8	8.6	4.8	8.6	—	—	Cr	5.0	—	—
187a	42.0	10.0	5.0	9.0	5.0	9.0	—	—	—	—	—	—

[0308]

188a	42.0	25.0	5.0	9.0	5.0	9.0	—	—	—	—	—	—
189a	42.0	20.0	5.0	9.0	5.0	9.0	—	—	—	—	—	—

[0309] 实例177b至189b

[0310] 光伏电池的制造和测试

[0311] 实例177a至189a的糊料组合物分别用于制备实例177b至189b的光伏电池的前侧面电极。再次应用用于实例1b至15b的相同制备和表征技术。用在实例16b至69b和70b至97b中所用类型的28mm×28mm Gintech单晶晶片制备电池。电测试的结果示于表XIII中。

[0312] 表XIII

[0313] 光伏电池的电性能

[0314]

实例 #	糊料中玻璃 料重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)
177b	2.0	16.64	77.40	0.1629
178b	2.0	16.83	77.90	0.1652
179b	3.0	17.23	76.50	0.1656
180b	2.0	17.20	76.00	0.1745
181b	2.0	17.47	77.80	0.1475
182b	2.0	17.00	76.00	0.1782
183b	2.0	15.63	70.00	0.3033
184b	3.0	17.30	77.50	0.1513
185b	2.2	17.41	77.10	0.1556
186b	2.2	17.35	77.40	0.1569
187b	3.0	11.48	58.10	0.5892
188b	3.0	15.17	74.30	0.2055
189b	3.0	11.75	52.70	0.6250

[0315] 已经如此相当详细地描述了本发明,但应当理解这些细节无需严格地依赖于本领域的技术人员,而是另外的改变和修改自身即可提示本领域的技术人员,所有这些均在由附加权利要求所限定的本发明的范围之内。

[0316] 凡在本文中给出或确定某一数值范围之处,所述范围包括其端点,以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包括由其中这些端点和内部整数及分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围,以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同明确给出了这些较窄范围中的每一个一样。当本文中的数值范围被表述成大于指定值时,所述范围仍然是有限的,并被本文所述的发明上下文中可操作的值限定其上限。当本文所述的数值范围被表述成小于指定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0317] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,其中本发明主题的实施例被论述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征或要素、或者由某些特征或要素组成或构成,除了明确论述或描述的那些以外的一种或多种特征或要素也可存在于实施例中。然而,本发明主题的另选的实施例可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成,其中将显著改变操作原理或实施例的区分特性的实施例特征或要素不存在于本文中。本发明主题的另选的实施例可被论述或描述为由某些特征或元素组成,在所述实施例或其非本质变型中,仅存在所具体论述或描述的特征或要素。另外,术语“包含”旨在包括由术语“基本上由…组成”和“由…组成”涵盖的示例。相似地,术语“基本上由…组成”旨在包括由术语“由…组成”涵盖的示例。

[0318] 当量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时,其应理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值的任何一对所形成的所有范围,而不管所述范围是否被单独地公开。当本文描述数值范围时,除非另外指明,所述范围旨在包括其端点,以及所述范围内的所有整数和分数。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0319] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或有相反指明,否则,

[0320] (a) 本文描述的量、尺寸、范围、配方、参数及其它数量和特性(特别是当由术语“约”修饰时)可以但不必是精确的,并且也可以是近似的和/或比所指明的要大或者小(根

据需要),在本发明的上下文中,表达公差、转换因子、数值修约、测量误差等,以及在指定值内包含其范围以外的值,具有等同于指定值的功能性和/或可操作性;并且

[0321] (b)所有份数、百分比或比例的数值量均是按重量计给出的份数、百分比或比例;按重量计所述的份数、百分比或比例可合计为或可不合计为100。

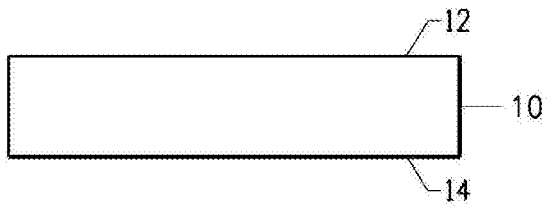


图1A

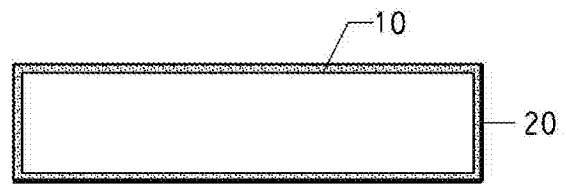


图1B



图1C

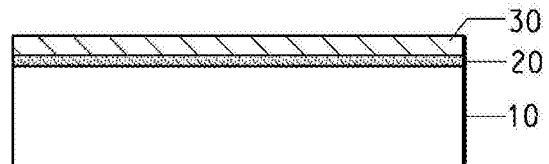


图1D

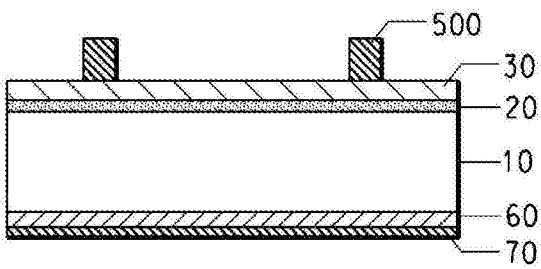


图1E

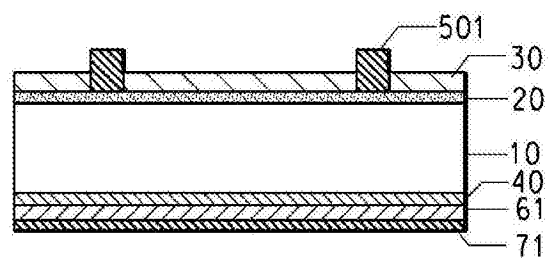


图1F