



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109754902 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201711086959.1

(22)申请日 2017.11.07

(71)申请人 吴春燕

地址 266700 山东省青岛市平度市大十里
堡村15-3

(72)发明人 吴春燕

(51)Int.Cl.

H01B 1/22(2006.01)

H01L 31/0224(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

用于导电糊组合物的玻璃组合物

(57)摘要

本发明涉及用于形成导电糊组合物的玻璃组合物。在本发明一方面中,用于太阳能电池板技术中的导电糊组合物包含导电金属颗粒、有机载体以及包含氧化碲(TeO₂)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li₂O)的玻璃组合物。

1. 导电糊组合物,其包含:

导电金属颗粒;

至少一种玻璃组合物,其包含基于玻璃组合物的总重量一共为至少约70重量%的氧化碲(TeO₂)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li₂O);和

有机载体,

其中所述至少一种玻璃组合物包含少于约5重量%的氧化铋(Bi₂O₃)和氧化铅(PbO),并且当存在Bi₂O₃时,Bi₂O₃与ZnO的重量比小于约0.15。

2. 导电糊组合物,其包含:

导电金属颗粒;

至少一种玻璃组合物,其包含氧化碲(TeO₂)、氧化锌(ZnO)以及基于玻璃组合物的总重量多于约1重量%的氧化锂(Li₂O),其中TeO₂、ZnO和Li₂O的总量为至少约70重量%且(a) TeO₂与(b) ZnO和Li₂O的重量比为约1-25,优选约2-15;和

有机载体,

其中所述至少一种玻璃组合物包含少于约2.5重量%的氧化铋(Bi₂O₃)和氧化铅(PbO)。

3. 根据权利要求2的导电糊组合物,其中(a) TeO₂与(b) ZnO和Li₂O的重量比为约3-15,优选约3.5-15。

4. 导电糊组合物,其包含:

导电金属颗粒;

至少一种玻璃组合物,其包含氧化碲(TeO₂)、氧化锌(ZnO)以及基于玻璃组合物的总重量多于约1.0重量%的氧化锂(Li₂O),其中TeO₂、ZnO和Li₂O的总量为至少约70重量%且ZnO与Li₂O的重量比为约0.5-25,优选约1-20;和

有机载体,

其中所述至少一种玻璃组合物中氧化铋(Bi₂O₃)和氧化铅(PbO)的组合量基于玻璃组合物的100%总重量少于约2.5重量%。

5. 导电糊组合物,其包含:

导电金属颗粒;

至少一种玻璃组合物,其包含氧化碲(TeO₂)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li₂O),其中(a) Li₂O与(b) TeO₂和Li₂O的组合量的重量比为约0.001-0.15,且(a) ZnO与(b) TeO₂和ZnO的组合量的重量比为约0.001-0.35,优选约0.005-0.35;和

有机载体,

其中所述至少一种玻璃组合物中氧化铋(Bi₂O₃)和氧化铅(PbO)的组合量少于约2.5重量%。

6. 根据权利要求5的导电糊组合物,其中当氧化铋(Bi₂O₃)和氧化铅(PbO)都存在于所述至少一种玻璃组合物中时,Bi₂O₃与ZnO的重量比小于约0.13。

7. 根据权利要求1-6中任一项的导电糊组合物,其中玻璃组合物包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量为约50-99.4重量%的TeO₂。

8. 根据权利要求1-7中任一项的导电糊组合物,其中玻璃组合物包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量为约0.1-15重量%的Li₂O。

9. 根据权利要求1-8中任一项的导电糊组合物,其中玻璃组合物包含基于 TeO_2 、 ZnO 和 Li_2O 的100%总重量为约0.5-35重量%的 ZnO 。

10. 将根据权利要求1-10中任一项的导电糊组合物施加于硅片上;和将硅片烧制。

用于导电糊组合物的玻璃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成导电糊组合物的玻璃组合物。在本发明一方面中,用于太阳能电池板技术中的导电糊组合物包含导电金属颗粒、有机载体以及包含氧化碲(TeO_2)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li_2O)的玻璃组合物。

[0002] 背景

太阳能电池是使用光生伏打效应将光能转化成电的装置。太阳能是有吸引力的绿色能源,因为它是可持续的且仅产生非污染的副产物。因此,目前投入了大量研究以开发具有提高效率,同时持续降低材料和生产成本的太阳能电池。在操作中,当光击中太阳能电池时,一部分入射光被表面反射,且其余透射到太阳能电池中。透射光的光子被通常由半导体材料如硅制成的太阳能电池吸收。来自吸收光子的能量激发半导体材料的电子离开其原子,产生电子-空穴对。这些电子-空穴对然后被p-n结隔开并被应用于太阳能电池表面上的导电电极收集。

[0003] 太阳能电池通常具有施加于其正面和背面上的导电糊。典型的导电糊包含导电金属颗粒、玻璃料和有机载体。通常包含银的正面糊施加于基质的正面上以用作前电极。在一些情况下,玻璃料在烧制时蚀刻通过硅基质表面上的抗反射涂层如氮化硅涂层,帮助在导电颗粒与硅基质之间建立电接触。另一方面,理想的是玻璃料不会如此侵蚀性以致它在烧制以后分流p-n结。例如,包含相对高量的铅和铋氧化物的玻璃料可能损害抗反射层并使基质的p-n结降解。因此,可能危害太阳能电池的电性能。另外,已知玻璃料具有宽熔融温度范围,使得它们强烈取决于其组成和加工参数而行为。因而,利用已知玻璃料预测玻璃加工参数和在快速烧制方法下的行为的能力是困难的。此外,由于铅和铋是对环境有毒的元素,理想的是降低或消除其在导电糊中的使用。常规导电糊还必须很好地粘附在下面的基质上以便是机械和结构上可靠的。

[0004] 因此,需要通过改进发射体质量而改进导电糊与下面基质之间的电接触以实现改进的太阳能电池效率的玻璃组合物。改进的总电池性能还由例如较高的短路电压、较低的串联电阻、电极在基质上的较好附着力和较高的电流表示。该玻璃组合物应不是如此侵蚀性的以致它们损害抗反射层和p-n结。另外,对环境和健康而言,降低或消除有毒铅和铋氧化物的存在的玻璃组合物是理想的。另外,想要具有较宽加工窗口和更加可预测的熔体行为的玻璃料。最后,改进导电糊在下面硅基质上的附着力的玻璃料是理想的。

[0005] 概述

本发明一方面涉及导电糊组合物,其包含导电金属颗粒,至少一种玻璃组合物,和有机载体,所述玻璃组合物包含基于玻璃组合物的总重量一共为至少约70重量%的氧化碲(TeO_2)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li_2O),。该至少一种玻璃组合物优选包含少于约5重量%的氧化铋(Bi_2O_3)和氧化铅(PbO)。当 Bi_2O_3 存在于玻璃组合物中时, Bi_2O_3 与 ZnO 的重量比优选小于约0.15。该至少一种玻璃组合物优选包含基于玻璃组合物的总重量为至少2重量%的 Li_2O 。

[0006] 本发明另一方面涉及导电糊组合物,其包含导电金属颗粒,至少一种玻璃组合物,

和有机载体,所述玻璃组合物包含氧化碲(TeO_2)、氧化锌(ZnO)和基于玻璃组合物的总重量多于约1重量%的氧化锂(Li_2O)。该至少一种玻璃组合物中 TeO_2 、 ZnO 和 Li_2O 的总量基于玻璃组合物的总重量为至少约70重量%,且(a) TeO_2 与(b) ZnO 和 Li_2O 的重量比为约1-25,优选约2-15。至少一种玻璃组合物优选包含少于约5重量%氧化铋(Bi_2O_3),更优选少于约2.5重量%(例如少于约2.0重量%),和氧化铅(PbO)。该至少一种玻璃组合物优选包含基于玻璃组合物的总重量为至少2重量%的 Li_2O 。

[0007] 本发明另一方面涉及导电糊组合物,其包含导电金属颗粒,至少一种玻璃组合物,和有机载体,所述玻璃组合物包含氧化碲(TeO_2)、氧化锌(ZnO)和基于玻璃组合物的总重量多于约1重量%的氧化锂(Li_2O)。该至少一种玻璃组合物中 TeO_2 、 ZnO 和 Li_2O 的总量基于玻璃组合物的总重量为至少约70重量%,且 ZnO 与 Li_2O 的重量比为约0.5-25,优选约1-20。在一个优选实施方案中,玻璃组合物包含多于1.0重量% Li_2O (例如至少1.1、1.2、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0重量%)。在一个实施方案中, ZnO 与 Li_2O 的重量比为约1-25,优选约2-15。该至少一种玻璃组合物中氧化铋(Bi_2O_3)和氧化铅(PbO)的组合量基于玻璃组合物的100%总重量优选少于约5重量%,更优选少于约2.5重量%(例如少于约2.0重量%)。

[0008] 本发明另一方面为导电糊组合物,其包含导电金属颗粒,至少一种玻璃组合物,和有机载体,所述玻璃组合物包含氧化碲(TeO_2)、氧化锌(ZnO)和氧化锂(Li_2O)。(a) Li_2O 与(b) TeO_2 和 Li_2O 的组合量的重量比为约0.001-0.3(优选约0.001-0.15),且(a) ZnO 与(b) TeO_2 和 ZnO 的组合量的重量比为约0.001-0.35,优选约0.005-0.35。该至少一种玻璃组合物中氧化铋(Bi_2O_3)和氧化铅(PbO)的组合量优选少于约5重量%,更优选少于约2.5重量%(例如少于约2.0重量%)。在一个优选实施方案中,玻璃组合物包含多于1.0重量% Li_2O (例如至少1.1、1.2、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0重量%)。

[0009] 本发明还提供通过将本发明导电糊组合物施加于硅片上并将硅片烧制而生产的太阳能电池。本发明另一方面为包含本发明电互连太阳能电池的太阳能电池组件。

[0010] 本发明进一步提供生产太阳能电池的方法,其包括步骤:提供具有正面和背面的硅片,将本发明导电糊施加于硅片(例如晶片的正面)上,并将硅片烧制。

[0011] 详述

本发明涉及优选具有低铅和/或铋含量或者不含铅和/或铋的玻璃组合物。在一个优选实施方案中,玻璃组合物为无铅和/或无铋的。尽管不限于该应用,本发明玻璃组合物可用于导电糊组合物,例如用于形成太阳能电池上的电极的那些中。本发明导电糊组合物优选包含导电金属颗粒、有机载体和所述玻璃组合物。导电糊组合物可进一步包含一种或多种添加剂。

[0012] 导电糊组合物可包含玻璃组合物(优选无铅和/或无铋玻璃组合物)或者在物理加工(例如机械化学加工、粉碎或研磨)或化学加工(例如烧制、热分解或者光或辐射化学分解)期间形成玻璃的化合物(例如有机金属化合物、盐)的组合。在其它实施方案中,形成玻璃组合物的元素可存在于单一组分中或者分布于两种或更多种组分中,所述组分可以为无定形、结晶或部分结晶的。

[0013] 当应用于硅太阳能电池时,这类糊可用于在硅片的正面或背面上形成电接触层或电极。在一个优选实施方案中,导电糊用在用于太阳能电池的硅片的正面上,且包含银导电颗粒、本发明玻璃组合物和有机载体。

[0014] 玻璃组合物

本发明玻璃组合物在用于导电糊组合物中时用作多个功能。首先,玻璃为导电颗粒提供输送介质,容许它们从糊迁移至半导体基质的界面上。玻璃还为糊组分提供反应介质以在经受升高的温度时在界面上经受物理和化学反应。物理反应包括但不限于熔融、溶解、扩散、烧结、沉淀和结晶。化学反应包括但不限于合成(形成新的化学键)和分解、还原和氧化,和相变。另外,玻璃还充当粘着介质,提供导电颗粒与半导体基质之间的结合,由此改进在太阳能器件的寿命期间的电接触性能。尽管意欲实现相同效果,由于玻璃的绝缘性能,现有玻璃组合物可在导电糊和硅片的界面上产生高接触电阻。本发明玻璃组合物提供所需输送、反应性和粘着介质,而且降低接触电阻并改进总电池性能。改进的总电池性能还由例如较高的短路电压、较低的串联电阻、电极在基质上的较好附着力和较高的电流表示。

[0015] 不受任何特定理论束缚,认为玻璃提供太阳能电池中导电颗粒与半导体基质(例如硅基质)之间改进的欧姆和肖特基接触。玻璃是相对于硅的反应性介质并在硅基质上产生活性面积,这改进了总接触,例如通过直接接触或隧穿。改进的接触性能提供更好的欧姆接触和肖特基接触,以及因此更好的总太阳能电池性能。另外,玻璃组分以特定量组合提供具有拓宽范围的玻璃化转变温度、软化温度、熔融温度、结晶温度和流动温度的糊,因此拓宽所得糊的加工窗口。这容许所得导电糊具有与多种基质的改进的相容性。

[0016] 根据一个优选实施方案,玻璃组合物具有低氧化铅含量。根据另一优选实施方案,玻璃组合物为无铅的。如本文所述,术语“低铅含量”指具有至少0.5重量%且少于约5重量%,例如少于约4重量%、少于约3重量%、少于约2重量%、少于约1重量%和少于约0.8重量%的氧化铅含量的组合物。如本文所述,术语“无铅”指具有少于约0.5重量%,优选少于约0.4重量%,更优选少于约0.3重量%,更优选少于约0.2重量%,最优选少于约0.1重量%氧化铅(基于玻璃组合物的100%总重量)的氧化铅含量的组合物。在更优选的实施方案中,玻璃组合物包含少于约0.01重量%氧化铅,其可作为来自其它玻璃组分的附带杂质存在。在一个优选实施方案中,玻璃组合物不包含任何刻意加入的氧化铅。

[0017] 根据另一优选实施方案,玻璃组合物具有低氧化铋含量。根据又一优选实施方案为无铋的。如本文所述,术语“低铋含量”指具有至少0.5重量%且少于约5重量%,例如少于约4重量%、少于约3重量%、少于约2重量%、少于约1重量%和少于约0.8重量%的氧化铋含量的组合物。如本文所述,术语“无铋”指具有少于约0.5重量%,优选少于约0.4重量%,更优选少于约0.3重量%,更优选少于约0.2重量%,最优选少于约0.1重量%(基于玻璃组合物的100%总重量)的氧化铋含量的组合物。在更优选的实施方案中,玻璃组合物包含少于约0.01重量%氧化铋,其可作为来自其它玻璃组分的附带杂质存在。在一个优选实施方案中,玻璃组合物不包含任何刻意加入的氧化铋。

[0018] 在一个实施方案中,Bi₂O₃和PbO一起的总量基于玻璃组合物的100%总重量优选为少于5重量%,更优选少于3重量%,更优选少于2.5重量%,最优选少于2.0重量%。在最优选的实施方案中,玻璃组合物为无铅且无铋的。

[0019] 玻璃组合物包含氧化碲(TeO₂)、氧化锂(Li₂O)和氧化锌(ZnO)。在一个实施方案中,玻璃组合物还包含氧化钠(Na₂O)。

[0020] 在至少一个实施方案中,TeO₂、Li₂O和ZnO的总量基于玻璃组合物的100%总重量为至少50重量%,优选至少60重量%,最优选至少70重量%。在其它实施方案中,组分的重

量比可以为以下中的一个或任何组合：

- Bi₂O₃:ZnO为小于约0.15,优选小于约0.13;
- TeO₂: (ZnO+Li₂O) 为约1-25,优选约2-15,更优选约3-15,最优选约3.5-15;
- ZnO:Li₂O为约0.5-25,优选约1-20,更优选约1-15;
- Li₂O: (TeO₂+Li₂O) 为约0.001-0.3,优选0.001-0.15;和
- ZnO: (TeO₂+ZnO) 为约0.001-0.35,优选0.005-0.35。

[0021] 在另一实施方案中,组分的重量比可以为以下中的一个或任何组合：

- TeO₂: (ZnO+Li₂O) 为约1-35,优选约2-20(例如4-11) ;
- ZnO:Li₂O为约0.2-25,优选0.5-20,更优选1-20(例如1-7) ;
- Li₂O: (TeO₂+Li₂O) 为约0.001-0.3,优选0.01-0.2(例如0.02-0.06) ;和
- ZnO: (TeO₂+ZnO) 为约0.005-0.5,优选0.02-0.3(例如0.07-0.15)。

[0022] 玻璃组合物优选包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量为约50-99.4重量% TeO₂,更优选约65-97重量%,最优选约74-95重量%。在一个优选实施方案中,玻璃组合物包含基于整个玻璃组合物的100%总重量不多于约95重量% TeO₂,优选不多于约93重量% TeO₂,最优选不多于约90重量% TeO₂。在另一优选实施方案中,玻璃组合物包含基于整个玻璃组合物的100%总重量为至少40重量% TeO₂,优选至少约50重量% TeO₂,最优选至少约60重量% TeO₂。

[0023] 在另一实施方案中,Li₂O的量基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量优选为多于约1重量%。玻璃组合物优选包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量为约0.1-15重量% Li₂O,更优选约1-10重量% Li₂O,最优选约1-7重量% Li₂O。在一个优选实施方案中,玻璃组合物包含基于整个玻璃组合物的100%总重量为至少1重量% Li₂O(例如至少约1.0、1.1、1.2、1.5、1.6、1.7、1.8和1.9重量%),优选至少2重量% Li₂O。在另一实施方案中,玻璃组合物优选包含基于整个玻璃组合物的100%总重量不多于约15重量% Li₂O,优选不多于约12重量%,最优选不多于约10重量%。

[0024] 玻璃组合物优选包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量多于约1重量% ZnO。在一个实施方案中,玻璃组合物包含基于TeO₂、ZnO和Li₂O的100%总重量约0.5-35重量% ZnO,优选约2-25重量% ZnO,最优选约4-19重量% ZnO。

[0025] 在另一实施方案中,玻璃组合物进一步包含基于玻璃组合物的100%总重量至少约0.1重量% Na₂O。在一个实施方案中,玻璃组合物包含约0.1-5重量% Na₂O,优选约0.1-4重量% Na₂O,最优选约0.1-3重量% Na₂O。在一个实施方案中,玻璃组合物不包含Na₂O。

[0026] 玻璃组合物可包含玻璃材料、陶瓷材料、本领域中已知在升高的温度下形成反应性基体的任何其它化合物。在一个实施方案中,玻璃组合物可包含至少一种基本无定形玻璃料。在另一实施方案中,玻璃组合物可结合结晶相或化合物,或者无定形、部分结晶和/或结晶材料的混合物。玻璃组合物还可包含本领域中已知的其它氧化物或化合物。例如,可使用硼、铝、镓、硅、镍、钨、钒、钽、铌、锶、铈、钪、钛、锰、锡、钇、钴、铁、铜和铬或其至少两种的任何组合(优选锶、锰、镍、钨和钇或其至少两种的组合)的氧化物,在烧制时可产生那些金属氧化物的化合物,或者上述金属中至少两种的混合物,上述氧化物中至少两种的混合物,在烧制时可产生那些金属氧化物的上述化合物中至少两种的混合物,或者上述组分中任意两种或更多种的混合物。其它玻璃基体形成剂或玻璃改性剂,例如氧化锆、氧化钒、钼氧化物、铌

氧化物、铟氧化物、磷氧化物、稀土金属氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属磷酸盐和金属卤化物(例如锌氟化物)和硫族元素化物也可作为添加剂用于调整总玻璃组合物的性能,例如玻璃化转变温度。在一个实施方案中,玻璃组合物可包含至少一种玻璃和至少一种氧化物或添加剂的组合。在一个实施方案中,玻璃组合物包含基于玻璃组合物的100%总重量至少约0.1重量%其它氧化物和/或添加剂且不多于约50重量%,优选不多于约40重量%,更优选不多于约30重量%,最优选不多于约20重量%这类氧化物和/或添加剂。例如,在一个实施方案中,玻璃组合物可包含MgO、TiO₂、SiO₂、B₂O₃、Na₂O、K₂O、CaO、SrO、BaO、V₂O₅、MoO₃、Cr₂O₃、W₂O₃、MnO、Al₂O₃、P₂O₅、CdO、Ag₂O、AgI、AgBr、AgCl或其组合。

[0027] 玻璃组合物可通过本领域已知的任何方法形成,包括固态合成、熔融和骤冷,或其它Chimie Douce(软化学)方法。在典型的熔融和骤冷方法中,第一步骤是将适量的原料(通常为粉末形式)混合。将该混合物在空气中或者在含氧气氛中加热以形成熔体。将熔体骤冷,然后将它研磨、球磨和/或筛分,以提供具有所需粒度的混合物。例如,可将粉末形式的组分在V-comb混合机中一起混合。然后将混合物加热(例如至约800-1200°C)约30-40分钟使得原料可反应形成单玻璃体系。然后将该体系骤冷,呈现砂状稠度。该粗粉末例如在球磨机或喷射磨中研磨,直至产生细粉。可将玻璃颗粒研磨至约0.01-20μm,优选约0.1-5μm的平均粒度(d₅₀)。在一个实施方案中,玻璃颗粒可形成具有约1至约100nm的d₅₀的纳米级颗粒。

[0028] Chimie Douce(软化学)方法在约20°C至约500°C的温度下进行。Chimie Douce反应为局部规整反应,意指反应物的结构元素保持在产物中,但组成改变。这类方法包括但不限于溶胶-凝胶方法、沉淀、水热/溶剂热方法和热解。常规固态合成也可用于制备本文所述玻璃组合物。在该方法中,将粗原料在真空下密封在熔凝石英管或者钽或铂管中,然后加热至约700-1200°C。材料在该升高的温度下保持约12-48小时,然后缓慢冷却(约0.1°C/分钟)至室温。在一些情况下,固态反应可在氧化铝坩埚中在空气中进行。制备玻璃组合物的又一方法是共沉淀。在该方法中,通过调整pH水平或者通过并入还原剂而将金属元素还原并与其它金属氧化物或氢氧化物共沉淀以形成包含金属阳离子的溶液。然后将这些金属、金属氧化物或氢氧化物的沉淀物干燥并在真空下在约400-800°C下烧制以形成细粉。

[0029] 根据本发明一个实施方案,玻璃组合物具有在导电糊的所需烧制温度以下的玻璃化转变温度范围(T_g)。优选的玻璃组合物具有至少约150°C,优选至少180°C,最优选至少210°C的T_g范围。同时,当使用热力学分析测量时,优选的玻璃材料具有不大于约750°C,优选不大于约700°C,最优选不大于约650°C的T_g范围。具体而言,玻璃化转变温度可使用DSC设备,例如TA Instruments SDTQ600 Simultaneous TGA/DSC (TA Instruments)测定。对于测量和数据评估,应用测量软件TA Universal Analysis 2000, V4.5A。作为用于参比和试样的盘,使用具有6.8mm的直径和约90μl的体积的氧化铝试样杯(由TA Instruments市购)。将约20-50mg的量的试样以0.01mg的准确度称重放入试样盘中。将空参比盘和试样盘放入设备中,将炉子关闭并开始测量。从25°C的起始温度至1000°C的最终温度使用10-50°C/min的加热速率。总是将仪器中的余量用氮气(N₂5.0)清洗,并将炉子用合成空气(80%N₂和20%O₂,来自Linde)以50ml/min的流速清洗。DSC信号的第一步使用上述软件评估为玻璃化转变,且测定的开始值认为是T_g的温度。

[0030] 本领域中熟知玻璃颗粒可显示多种形状、尺寸和涂层。例如,玻璃颗粒的大量形状是本领域中已知的。一些实例包括球形、有角的、细长的(棒或针状)和平的(板状、片)。玻璃

颗粒也可作为不同形状(例如球和片)的颗粒的组合存在。优选具有对所产生的电极的有利粘着有帮助的形状或形状组合的玻璃颗粒。

[0031] 中值粒径d50为本领域中熟知的颗粒特征。d50为中值直径或粒度分布的中值。它是累积分布中50%的粒径值。粒度分布可借助激光衍射、动态光散射、成像、电泳光散射或本领域已知的任何其它方法测量。连接在具有LA-910软件程序的计算机上的HoribaLA-910激光衍射粒度分析仪用于测定玻璃料的粒度分布。从LA-910中人工选择玻璃料颗粒的相对折射率并进入软件程序中。将测试室中填充去离子水至罐上的合适填充线。然后通过使用软件程序中的循环和搅拌功能使溶液循环。在1分钟以后,将溶液排出。这重复另外一次以确保室清除了任何残余材料。然后将室用去离子水第三次填充并使其循环和搅拌1分钟。通过使用软件中的空白功能消除溶液中的任何背景颗粒。然后开始超声波搅动,并将玻璃料缓慢加入测试室中的溶液中直至透射率条在软件程序中的合适区中。当透射率在正确水平时,运行激光衍射分析,测量玻璃的粒度分布并作为d50给出。在一个优选实施方案中,玻璃颗粒的中值粒径d50为至少约0.1 μm ,且优选不大于约20 μm ,更优选不大于约10 μm ,更优选不大于约5 μm ,最优选不大于约3 μm 。

[0032] 比表面积也是本领域中熟知的颗粒特性。如本文所述,所有表面积测量使用BET (Brunauer-Emmett-Teller)方法借助根据SMART方法操作的MonosorbMS-22分析仪(由Quantachrome Instruments of Boynton Beach, Florida生产)进行。在内置除气站中制备用于分析的试样。流动气体清除杂质,产生可在其上进行吸附的干净表面。可将试样用提供的加热罩加热至使用者可选择温度。将数字温度控制和显示器安装在仪器面板上。在除气完成以后,将试样池转移至分析站。在转移期间快速连接配件自动地密封试样池。用单个按钮推动,开始分析。填充有冷却剂的杜瓦烧瓶自动地升高,浸渍试样池并导致吸附。仪器检测到,在吸附完成(2-3分钟)时,自动地降低杜瓦烧瓶,并使用内置热空气鼓风机温和地将试样池加热回室温。因此,在数字式仪表上显示解吸气体信号,且表面积直接显示于前面板显示器上。整个测量(吸附和解吸)周期通常需要小于6分钟。该技术使用高灵敏度导热率检测器测量在吸附和解吸进行时吸附物/惰性载体气体混合物的浓度变化。当通过机载电子器件集成并与校准对比时,检测器提供吸附或解吸气体的体积。内置微型处理器确保线性并自动地计算试样的BET表面积,以 m^2/g 表示。在一个实施方案中,玻璃颗粒具有至少约0.1 m^2/g 且不大于约15 m^2/g ,优选至少约1 m^2/g 且不大于约10 m^2/g 的比表面积。

[0033] 导电糊组合物

本发明一方面涉及导电糊组合物。所需导电糊为高度导电以使所得太阳能电池的电性能最佳化的导电糊。导电糊组合物通常包含金属颗粒、有机载体和至少一种本文所述玻璃组合物。根据一个实施方案,导电糊包含:(i)至少约50重量%且不多于约95重量%金属颗粒;(ii)至少约0.1重量%且不多于约10重量%玻璃;和(iii)至少约1重量%且不多于约25重量%有机载体(基于糊的100%总重量)。

[0034] 在一个优选实施方案中,导电糊组合物包含至少约0.1重量%玻璃组合物,优选至少约0.5重量%。同时,糊包含基于糊的100%总重量不多于约10重量%玻璃组合物,优选不多于约8重量%,最优选不多于约6重量%。

[0035] 导电金属颗粒

导电糊包含导电金属颗粒。导电糊可包含基于糊的100%总重量至少约50重量%金属

颗粒,优选至少约60重量%,更优选至少约70重量%,最优选至少约80重量%。同时,糊优选包含基于糊的100%总重量不多于约95重量%金属颗粒。

[0036] 可使用本领域中已知且认为适用于导电糊中的所有金属颗粒。优选的金属颗粒为显示出高导电性的那些,其产生具有高效率 and 填充因数以及低串联电阻和栅极电阻的电极。优选的金属颗粒为元素金属、合金、金属衍生物、至少两种金属的混合物、至少两种合金的混合物或者至少一种金属与至少一种合金的混合物。优选的金属包括银、铝、金、铜和镍及其合金或混合物中的至少一种。在一个优选实施方案中,金属颗粒包含银。在另一优选实施方案中,金属颗粒包含银和铝。合适的银衍生物包括例如银合金和/或银盐,例如银卤化物(例如氯化银)、硝酸银、乙酸银、三氟乙酸银、正磷酸银及其组合。在一个实施方案中,金属颗粒包含涂有一种或者多种不同金属或合金的金属或合金,例如涂有铝的银颗粒或者涂有银的铜颗粒。

[0037] 如同玻璃颗粒,金属颗粒可显示出多种形状和尺寸。金属颗粒也可作为不同形状(例如球和片)的颗粒的组合存在。优选具有对改进的导电率有利的形状或形状组合的金属颗粒。表征这类形状而不考虑颗粒的表面性质的一种方法是通过以下参数:长度、宽度和厚度。在本发明上下文中,颗粒的长度通过最长空间位移矢量的长度给出,其两个端点包含在颗粒内。颗粒的宽度通过垂直于上文所定义的长度矢量的最长空间位移矢量的长度给出,其两个端点包含在颗粒内。颗粒的厚度通过垂直于上文所定义的长度矢量和宽度矢量的最长空间位移矢量给出,其两个端点包含在颗粒内。在一个实施方案中,优选具有尽可能均匀的形状(即其中关于长度、宽度和厚度的比尽可能接近1;优选至少0.7,更优选至少0.8,最优选至少0.9,且优选不大于约1.5,优选不大于约1.3,最优选不大于约1.2的形状)的金属颗粒。在该实施方案中,金属颗粒的优选形状的实例为球形和立方体或其组合,或者其一种或多种与其它形状的组合。在另一实施方案中,优选具有低均匀性的形状的金属颗粒,优选关于长度、宽度和厚度的尺寸比中的至少一个为约1.5以上,更优选约3以上,最优选约5以上。根据该实施方案的优选形状为片型、棒或针型,或者片型、棒或针型与其它形状的组合。

[0038] 优选金属颗粒的中值粒径 d_{50} (使用与关于玻璃颗粒所述相同的方法测量)为至少约 $0.1\mu\text{m}$,且优选不大于约 $10\mu\text{m}$,优选不大于约 $8\mu\text{m}$,更优选不大于约 $7\mu\text{m}$,最优选不大于约 $5\mu\text{m}$ 。另外,金属颗粒具有至少约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 且不大于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(使用与关于玻璃颗粒所述相同的方法测量)。根据一个优选实施方案,使用具有至少约 $0.2\text{m}^2/\text{g}$,优选至少 $0.5\text{m}^2/\text{g}$,且同时不大于约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的银粉。

[0039] 优选贡献更有利的接触性能和导电率的其它组分。例如,金属颗粒可具有表面涂层。本领域中已知且认为适于本发明上下文中的任何这类涂层可用于金属颗粒上。优选的涂层为促进所得导电糊的粘着特性的那些涂层。如果存在该涂层,则优选涂层基于金属颗粒的100%总重量为不多于约10重量%,优选不多于约8重量%,最优选不多于约5重量%。

[0040] 有机载体

本发明导电糊还可包含有机载体。在一个实施方案中,有机载体以基于糊的100%总重量至少约0.01重量%且不多于约50重量%,优选不多于约30重量%,最优选不多于约20重量%的量存在于导电糊中。

[0041] 在本发明上下文中优选的有机载体为基于一种或多种溶剂,优选有机溶剂的溶液、乳液或分散体,其确保导电糊的组分以溶解、乳化或分散形式存在。优选的有机载体为

提供导电糊的组分的最佳稳定性并赋予糊容许有效印刷性的粘度的那些。

[0042] 在一个实施方案中,有机载体包含有机溶剂以及任选粘合剂(例如聚合物)、表面活性剂和触变剂中的一种或多种。例如,在一个实施方案中,有机载体包含在有机溶剂中的一种或多种粘合剂。

[0043] 在本发明上下文中优选的粘合剂为有助于形成具有有利稳定性、可印刷性、粘度和烧结性能的导电糊的那些。本领域中已知且认为适用于本发明上下文中的所有粘合剂可用作有机载体中的粘合剂。优选的粘合剂(其通常属于称为“树脂”的类别)为聚合物粘合剂、单体粘合剂以及为聚合物和单体的组合的粘合剂。聚合物粘合剂还可以为其中至少两个不同的单体单元包含在单一分子中的共聚物。优选的聚合物粘合剂为在聚合物主链中带有官能团的那些、主链外带官能团的那些以及主链内和主链外都带有官能团的那些。优选的主链中带有官能团的聚合物例如聚酯、取代聚酯、聚碳酸酯、取代聚碳酸酯、主链中带有环状基团的聚合物、聚糖、取代聚糖、聚氨酯、取代聚氨酯、聚酰胺、取代聚酰胺、酚醛树脂、取代酚醛树脂、一种或多种前述聚合物的单体任选与其它共聚单体的共聚物,或其至少两种的组合。根据一个实施方案,粘合剂可以为聚乙烯醇缩丁醛或聚乙烯。优选的主链中带有环状基团的聚合物例如聚乙烯基丁醇酯(PVB)及其衍生物和聚萘品醇及其衍生物或其混合物。优选的聚糖例如纤维素及其烷基衍生物,优选甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、丙基纤维素、羟丙基纤维素、丁基纤维素及其衍生物,及其至少两种的混合物。其它优选的聚合物为纤维素酯树脂,例如乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素及其任何组合。优选的主链外带有官能团的聚合物为带有酰胺基团的那些、带有酸和/或酯基团的那些,通常称为丙烯酸树脂,或者带有上述官能团的组合的聚合物,或其组合。优选的主链外带有酰胺的聚合物例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)及其衍生物。优选的主链外带有酸和/或酯基团的聚合物例如聚丙烯酸及其衍生物、聚甲基丙烯酸酯(PMA)及其衍生物或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其衍生物,或其混合物。优选的单体粘合剂为乙二醇基单体、萘品醇树脂或松香衍生物,或其混合物。优选的基于乙二醇的单体粘合剂为具有醚基团、酯基团的那些,或者具有醚基团和酯基团的那些,优选的醚基团为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和更高级烷基醚,优选的酯基团为乙酸酯及其烷基衍生物,优选乙二醇单丁基醚单乙酸酯或其混合物。烷基纤维素,优选乙基纤维素、其衍生物及其与来自前述所列粘合剂或其它粘合剂的其它粘合剂的混合物,是本发明上下文中最优选的粘合剂。粘合剂可以以基于有机载体的100%总重量至少约0.1重量%,优选至少约0.5重量%的量存在。同时,粘合剂可以以基于有机载体的100%总重量不多于约10重量%,优选不多于约8重量%,更优选不多于约7重量%的量存在。

[0044] 优选的溶剂为在烧制期间明显程度地从糊中除去的组分。优选,它们在烧制以后与烧制以前相比降低至少约80%,优选与烧制以前相比降低至少约95%的绝对重量存在。优选的溶剂为贡献有利的粘度、可印刷性、稳定性和烧结特性的那些。本领域中已知且认为适于本发明上下文中的所有溶剂可用作有机载体中的溶剂。优选的溶剂为在标准环境温度 and 压力(SATP)(298.15K,25°C,77°F),100kPa(14.504psi,0.986atm)下作为液体存在的那些,优选具有约90°C以上的沸点和约-20°C的熔点的那些。优选的溶剂为极性或非极性的、质子或非质子的、芳族或非芳族的。优选的溶剂为单醇、二醇、多元醇、单酯、二酯、聚酯、单醚、二醚、聚醚,包含这些类别的官能团中的至少一种或多种,任选包含其它类别的官能

团,优选环状基团、芳族基团、不饱和键、一个或多个O原子被杂原子取代的醇基团、一个或多个O原子被杂原子取代的醚基团、一个或多个O原子被杂原子取代的酯基团的溶剂,以及上述溶剂中两种或更多种的混合物。在本文中优选的酯为己二酸的二烷基酯,其中优选的烷基组分为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和更高级烷基或两种不同的这类烷基的组合,优选己二酸二甲酯,和两种或更多种己二酸酯的混合物。在本文中优选的醚为二醚,优选乙二醇的二烷基醚,其中优选的烷基组分为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和更高级烷基或两种不同的这类烷基的组合,及两种二醚的混合物。在本文中优选的醇为伯、仲和叔醇,优选叔醇,其中优选萜品醇及其衍生物,或者两种或更多种醇的混合物。优选的结合多于一个不同官能团的溶剂为2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯,通常称为texanol,及其衍生物,2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇,通常称为卡必醇,其烷基衍生物,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基卡必醇,优选己基卡必醇或丁基卡必醇,及其乙酸酯衍生物,优选丁基卡必醇乙酸酯,或者上述中至少两种的混合物。有机溶剂可以以基于有机载体的100%总重量至少约60重量%,更优选至少约70重量%,最优选至少约80重量%的量存在。同时,有机溶剂可以以基于有机载体的100%总重量不多于约99重量%,更优选不多于约95重量%的量存在。

[0045] 有机载体还可包含一种或多种表面活性剂和/或添加剂。优选的表面活性剂为有助于形成具有有利的稳定性、可印刷性、粘度和烧结性能的导电糊的那些。本领域中已知且认为适于本发明上下文中的所有表面活性剂可用作有机载体中的表面活性剂。优选的表面活性剂为基于线性链、支链、芳族链、氟化链、硅氧烷链、聚醚链及其组合的那些。优选的表面活性剂包括但不限于单链、双链或多链聚合物。优选的表面活性剂可具有非离子、阴离子、阳离子、两亲型或两性离子的头。优选的表面活性剂可以为聚合和单体的或其混合物。优选的表面活性剂可具有颜料亲合基团,优选具有颜料亲合基团的羟基官能羧酸酯(例如由BYKUSA, Inc.生产),具有颜料亲合基团的丙烯酸酯共聚物(例如由BYKUSA, Inc.生产),具有颜料亲合基团的改性聚醚(例如DISPERS655,由EvonikTegoChemieGmbH生产),具有高颜料亲合力基团的其它表面活性剂(例如DISPERS662C,由EvonikTegoChemieGmbH生产)。不在上列中的其它优选聚合物包括但不限于聚氧化乙烯、聚乙二醇及其衍生物,和烷基羧酸及其衍生物或盐,或其混合物。优选的聚乙二醇衍生物为聚(乙二醇)乙酸。优选的烷基羧酸为具有完全饱和烷基链的那些和具有单或多不饱和烷基链的那些或者其混合物。优选的具有饱和烷基链的羧酸为具有约8至约20个碳原子的烷基链长的那些,优选C₉H₁₉C₀₀H(癸酸)、C₁₁H₂₃C₀₀H(月桂酸)、C₁₃H₂₇C₀₀H(肉豆蔻酸)、C₁₅H₃₁C₀₀H(棕榈酸)、C₁₇H₃₅C₀₀H(硬脂酸)、或者其盐或混合物。优选的具有不饱和烷基链的羧酸为C₁₈H₃₄O₂(油酸)和C₁₈H₃₂O₂(亚油酸)。优选的单体表面活性剂为苯并三唑及其衍生物。如果存在的话,表面活性剂可基于有机载体的100%总重量为至少约0.01重量%。同时,表面活性剂基于有机载体的100%总重量优选为不多于约10重量%,优选不多于约8重量%,更优选不多于约6重量%。

[0046] 优选的有机载体中的添加剂为不同于上述组分且贡献于导电糊的有利性能如有利粘度、可印刷性、稳定性和烧结特性的那些材料。可使用本领域中已知且认为适于本发明上下文中的添加剂。优选的添加剂包括但不限于触变剂、粘度调节剂、稳定剂、无机添加剂、增稠剂、乳化剂、分散剂和pH调节剂。优选的触变剂包括但不限于羧酸衍生物,优选脂肪酸衍生物或其组合。优选的脂肪酸衍生物包括但不限于C₉H₁₉C₀₀H(癸酸)、C₁₁H₂₃C₀₀H(月桂

酸)、C₁₃H₂₇COOH(肉豆蔻酸)、C₁₅H₃₁COOH(棕榈酸)、C₁₇H₃₅COOH(硬脂酸)、C₁₈H₃₄O₂(油酸)、C₁₈H₃₂O₂(亚油酸)及其组合。在本文中,优选的包含脂肪酸的组合为蓖麻油。

[0047] 添加剂

根据另一实施方案,导电糊可包含不同于导电颗粒、玻璃和有机载体的添加剂。优选的添加剂贡献于导电糊、其产生的电极或所得太阳能电池的提高性能。本领域中已知且认为适于本发明上下文中的所有添加剂可用作导电糊中的添加剂。优选的添加剂包括但不限于触变剂、粘度调节剂、乳化剂、稳定剂或pH调节剂、无机添加剂、增稠剂和分散剂,或其至少两种的组合。最优选无机添加剂。优选的无机添加剂包括但不限于碱和碱土金属、过渡金属,例如镍、锆、钛、锰、锡、钨、钴、铁、铜和铬、钨、钼、锌;后过渡金属,例如硼、硅、锗、碲、钼、铟,稀土金属,例如镧、铈氧化物、混合金属氧化物、络合物,或者由那些氧化物形成的无定形或部分结晶玻璃,或其至少两种的组合,优选铋、锌、铟、锰、镁、镍、钨、碱金属和碱土金属、碲和钨或其至少两种的组合,其氧化物,在烧制时可产生那些金属氧化物或玻璃的化合物,或者上述金属中至少两种的混合物,上述氧化物中至少两种的混合物,上述在烧制时可产生那些金属氧化物、混合金属氧化物、化合物或者无定形或部分结晶玻璃的化合物中至少两种的混合物,或者上述任意两种或更多种的混合物。

[0048] 在一个实施方案中,导电糊组合物包含选自自由Li₃PO₄、MnO、MnO₂、Ag₂MoO₄及其组合组成的组的独立且独特的添加剂。术语“独立”和“独特”表示该添加剂与其余糊组分(即导电金属颗粒、玻璃组合物、有机载体)分开地加入糊中且在烧制以前与糊组分化学分离。

[0049] 如果存在的话,导电糊组合物可包含基于糊的100%总重量至少约0.1重量%添加剂。同时,糊优选包含基于糊的100%总重量不多于约10重量%,优选不多于约5重量%,更优选不多于约2重量%添加剂。

[0050] 形成导电糊组合物

为形成导电糊组合物,可使用本领域已知用于制备糊组合物的任何方法将玻璃组合物与导电金属颗粒和有机载体结合。制备方法不是关键的,条件是它产生均匀分散的糊。可将组分例如用混合机混合,然后通过例如三个辊磨机,以制备分散均匀的糊。

[0051] 太阳能电池

一方面,本发明涉及太阳能电池。在一个实施方案中,太阳能电池由半导体基质如硅片和根据本文所述实施方案中任一个的导电糊组合物形成。

[0052] 另一方面,本发明涉及通过如下方法制备的太阳能电池,所述方法包括将根据本文所述实施方案中任一个的导电糊组合物施加于半导体基质上并将半导体基质烧制。

[0053] 硅片

除了太阳能电池的其它区外,优选的晶片具有能够以高效率吸收光以得到电子-空穴对并以高效率在边界上,优选在p-n结边界上将空穴和电子分离的区域。优选的晶片为包含由正面掺杂层和背面掺杂层构成的单一体的一些。

[0054] 优选,晶片包含适当掺杂的四价元素、二元化合物、三元化合物或合金。在本文中,优选的四价元素为硅、Ge或Sn,优选硅。优选的二元化合物为两种或更多种四价元素的组合、III族元素与V族元素的二元化合物、II族元素与VI族元素的二元化合物,或者IV族元素与VI族元素的二元化合物。优选的四价元素的组合为选自硅、锗、锡或碳的两种或更多种元素的组合,优选SiC。优选的III族元素与V族元素的二元化合物为GaAs。根据一个优选实施

方案,晶片为硅。其中明确提到硅的上述描述也适用于本文所述其它晶片组合物。

[0055] p-n结边界位于晶片的正面掺杂层和背面掺杂层相遇的位置。在n型太阳能电池中,背面掺杂层掺杂有给电子n型掺杂剂且正面掺杂层掺杂有接受电子或给空穴p型掺杂剂。在p型太阳能电池中,背面掺杂层掺杂有p型掺杂剂且正面掺杂层掺杂有n型掺杂剂。根据一个优选实施方案,具有p-n结边界的晶片通过首先提供掺杂硅基质,然后将相对类型的掺杂层施加于基质的一面上而制备。

[0056] 掺杂硅基质是本领域中熟知的。掺杂硅基质可通过本领域中已知且认为适于本发明的任何方法制备。优选的硅基质来源为单晶硅、多晶硅、无定形硅和高品位冶金硅,最优选单晶硅或多晶硅。掺杂形成掺杂硅基质可通过在硅基质的制备期间加入掺杂剂而同时进行,或者它可在随后的步骤中进行。在硅基质的制备以后掺杂可通过例如气体扩散取向生长而进行。掺杂硅基质也是容易市购的。根据一个实施方案,硅基质的初始掺杂可通过将掺杂剂加入硅混合料中而与其形成同时进行。根据另一实施方案,正面掺杂层和如果存在的话高度掺杂的背面层的应用可通过气相取向生长进行。气相取向生长优选在至少约500°C,优选至少约600°C,最优选至少约650°C的温度下进行。同时,气相取向生长优选在不大于约900°C,更优选不大于约800°C,最优选不大于约750°C的温度下进行。取向生长还优选在至少2kPa,优选至少约10kPa,最优选至少约30kPa的压力下进行。同时,取向生长在不大于约100kPa,优选不大于约80kPa,最优选不大于约70kPa的压力下进行。

[0057] 本领域中已知硅基质可存在多种形状、表面结构和尺寸。举一些例子,基质的形状可包括立方体、圆盘、晶片和不规则多面体。根据一个优选实施方案,晶片为具有类似,优选相同的两个维和明显小于其它两个维的第三维的立方体。第三维可以比前两个维小至少100倍。

[0058] 另外,多种表面类型是本领域中已知的。在一个实施方案中,优选具有粗糙表面的硅基质。评估基质的粗糙度的一种方法是评估基质亚表面(sub-surface)的表面粗糙度参数,其与基质的总表面积相比是小的,优选为总表面积的小于约1%,且其基本是平坦的。表面粗糙度参数的值通过次表面的面积与理论表面的面积的比给出,所述理论表面的面积通过将该次表面投射到与次表面最佳拟合的平面上通过使均方位移最小化而形成。较高的表面粗糙度参数值表示较粗糙、较不规则的表面,较低的表面粗糙度参数值表示较光滑、较均匀的表面。优选将硅基质的表面粗糙度改性以产生多项因素(包括但不限于光吸收和在表面上的附着力)之间的最佳平衡。

[0059] 可改变硅基质的两个较大维以适合所得太阳能电池所要求的应用。优选硅片的厚度为至少约0.01mm。同时,厚度优选为不大于约0.5mm,更优选不大于约0.3mm,最优选不大于约0.2mm。根据一个实施方案,硅片可具有0.01mm的最小厚度。

[0060] 优选正面掺杂层与背面掺杂层相比是薄的。还优选正面掺杂层具有至少约0.1 μm ,且不大于约10 μm ,优选不大于约5 μm ,最优选不大于约2 μm 的厚度。

[0061] 可将高度掺杂层应用于硅基质的背面在背面掺杂层与任何其它层之间。该高度掺杂层具有与背面掺杂层相同的掺杂类型,且该层通常以+表示(n+型层应用于n型背面掺杂层上且p+型层应用于p型背面掺杂层上)。该高度掺杂背面层用于帮助金属化和改进导电性能。优选如果存在的话,高度掺杂背面层具有至少约1 μm ,且不大于约100 μm ,优选不大于约50 μm ,最优选不大于约15 μm 的厚度。

[0062] 掺杂剂

优选的掺杂剂为在加入硅片中时通过将电子或空穴引入能带结构中而形成p-n结边界的那些。优选具体地选择这些掺杂剂的特性和浓度以调整p-n结的能带结构特征并根据需要设置光吸收和导电率特征。优选的p型掺杂剂为将空穴加入硅片能带结构中的那些。本领域已知且认为适于本发明上下文中的所有掺杂剂可用作p型掺杂剂。优选的p型掺杂剂包括但不限于三价元素,特别是周期表13族的那些。优选的周期表13族元素包括但不限于硼、铝、镓、铟、铊或其中至少两种的组合,其中特别优选硼。

[0063] 优选的n型掺杂剂为将电子加入硅片能带结构中的那些。本领域已知且认为适于本发明上下文中的所有掺杂剂可用作n型掺杂剂。优选的n型掺杂剂包括但不限于周期表15族的元素。优选的15族元素包括但不限于氮、磷、砷、锑、铋或其中至少两种的组合,其中特别优选磷。

[0064] 如上所述,可改变p-n结的各种掺杂水平以调整所得太阳能电池的所需性能。

[0065] 根据某些实施方案,半导体基质(即硅片)具有高于约 $60 \Omega/\square$,例如高于约 $65 \Omega/\square$ 、 $70 \Omega/\square$ 、 $90 \Omega/\square$ 、 $95 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 的薄层电阻。

[0066] 太阳能电池结构

本发明一方面是可由本发明方法得到的太阳能电池。优选的太阳能电池为在转化成电能输出的总入射光能的比例方面,具有高效率的那些。还优选重量轻且耐久的太阳能电池。至少,太阳能电池通常包含:(i)前电极,(ii)正面掺杂层,(iii)p-n结边界,(iv)背面掺杂层和(v)焊垫(solderingpad)。太阳能电池还可包含用于化学/机械保护的其它层。

[0067] 抗反射层

抗反射层可在将电极应用于太阳能电池的正面以前作为外层应用。优选的抗反射层为降低由正面反射的入射光比例并提高越过正面以被晶片吸收的入射光比例的那些。产生有利的吸收/反射比,容易通过导电糊蚀刻,或者对导电糊烧制所需的温度具有抗性,且不贡献电极界面附近提高的电子和空穴重组的抗反射层是优选的。可使用本领域中已知且认为适于本发明上下文中的所有抗反射层。优选的抗反射层包括但不限于 SiN_x 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或其中至少两种的混合物和/或其至少两个层的组合。根据一个优选实施方案,抗反射层为 SiN_x ,其中使用硅片的话特别如此。

[0068] 抗反射层的厚度适于合适光的波长。根据本发明一个优选实施方案,抗反射层具有至少约20nm,优选至少约40nm,最优选至少约60nm的厚度。同时,厚度优选为不大于约300nm,优选不大于约200nm,最优选不大于约90nm。

[0069] 钝化层

一个或多个钝化层可作为外层应用于硅片的正面和/或背面上。钝化层可在形成前电极以前或者在应用抗反射层以前(如果存在一个的话)应用。优选的钝化层为降低电极界面附近电子/空穴重组速率的那些。可使用本领域中已知且认为适于本发明上下文中的任何钝化层。优选的钝化层包括但不限于氮化硅、二氧化硅和二氧化钛。根据一个优选实施方案,使用氮化硅。优选钝化层具有至少0.1nm,优选至少约10nm,最优选至少约30nm的厚度。同时,钝化层优选为不大于约 $2\mu\text{m}$,更优选不大于约 $1\mu\text{m}$,最优选不大于约200nm。

[0070] 其它保护层

除直接贡献太阳能电池的主要功能的上述层外,可加入用于机械和化学保护的其它

层。

[0071] 可将电池封装以提供化学保护。封装是本领域中熟知的并可使用适于本发明的任何封装。根据一个优选实施方案,如果存在该封装,则透明聚合物,通常称为透明热塑性树脂用作封装材料。优选的透明聚合物包括但不限于硅橡胶和聚乙烯乙酸乙烯酯(PVA)。

[0072] 也可将透明玻璃板加在太阳能电池的正面以提供对电池正面的机械保护。透明玻璃板是本领域中熟知的,并可使用适合的任何合适透明玻璃板。

[0073] 可将背面保护材料加在太阳能电池的背面以提供机械保护。背面保护材料是本领域中熟知的,并可使用任何合适的背面保护材料。优选的背面保护材料为具有良好机械性能和抗风化性的那些。优选的背面保护材料为具有聚氟乙烯层的聚对苯二甲酸乙二醇酯。优选背面保护材料存在于封装层下面(在存在背面保护层和封装的情况下)。

[0074] 可将框架材料加入太阳能电池的外部以得到机械支撑。框架材料是本领域中熟知的,并可使用认为适于本发明上下文中的任何框架材料。优选的框架材料为铝。

[0075] 制备太阳能电池的方法

太阳能电池可通过将导电糊组合物施加于半导体基质如硅片的正面上的抗反射涂层如氮化硅、氧化硅、氧化钛或氧化铝上以形成正面电极而制备。然后将背面导电糊施加于太阳能电池的背面以形成焊垫。导电糊可以以本领域中已知且认为适于本发明上下文中的任何方式施加。实例包括但不限于浸渍、浸没、倾注、滴涂、注射、喷雾、刮涂、幕涂、刷涂或印刷,或者其至少两种的组合。优选的印刷技术为喷墨印刷、丝网印刷、移印(tamponprinting)、胶版印刷、凸版印刷或镂空版印刷,或者其至少两种的组合。优选导电糊通过印刷,优选通过丝网印刷施加。具体而言,网优选具有直径为至少约 $10\mu\text{m}$,更优选至少约 $15\mu\text{m}$,更优选至少约 $20\mu\text{m}$,最优选至少约 $25\mu\text{m}$ 的指线开口。同时指线开口直径优选为不大于约 $100\mu\text{m}$,更优选不大于约 $80\mu\text{m}$,最优选不大于约 $70\mu\text{m}$ 。

[0076] 然后将铝糊施加于基质的背面,重叠由背面导电糊形成的焊垫的边缘以形成BSF。然后将基质根据由基质和导电糊的组成决定的合适廓线烧制。

[0077] 烧制是将印刷的电极和焊垫烧结以形成固体导体所必需的。烧制是本领域中熟知的,并且可以以认为适于本发明上下文中的任何方式进行。优选烧制在玻璃材料的 T_g 以上进行。

[0078] 设置用于烧制的最大温度为约 900°C 以下,优选约 860°C 以下。约 820°C 的烧制温度用于得到太阳能电池。通常设置烧制温度廓线以能够烧尽来自导电糊组合物的有机粘合剂材料以及存在的任何其它有机材料。烧制步骤通常在带式炉中在空气中或者在含气氛中进行。优选烧制以快速烧制方法用约30秒至约3分钟,更优选约30秒至约2分钟,最优选约40秒至约1分钟的总烧制时间进行。在 600°C 以上的时间最优选为约3-7秒。基质可达到约 $700-900^\circ\text{C}$ 的峰值温度约1-5秒。烧制也可以以高输送速率,例如约 $100-500\text{cm}/\text{min}$ 进行,产生约0.05-5分钟的保持时间。可使用多个温度区,例如3-12个区控制所需热廓线。

[0079] 将正面和背面上的导电糊烧制可同时或顺序地进行。如果施加于两个面上的导电糊具有类似,优选相同的最佳烧制条件,则同时烧制是合适的。如果合适的话,优选同时进行烧制。如果烧制顺序地进行,则优选首先施加并烧制背面导电糊,其后将导电糊施加于正面上并烧制。

[0080] 测量导电糊的性能

为测量太阳能电池的性能,进行标准电试验。使用来自HalmElektronikGmbH的商业IV试验机“cetisPV-CTL1”表征其上印有正面和背面糊的试样太阳能电池。在电测量期间将测量设备的所有部件以及待测试的太阳能电池保持在25℃下。该温度总是在实际测量期间在电池表面上通过温度探针同时测量。Xe弧光灯模拟电池表面上具有1000W/m²的已知AM1.5强度的日光。为使模拟器达到该强度,使灯在短时间内闪动几次直至它达到由IV试验机的“PVCTControl4.260.0”软件监控到的稳定水平。HalmIV试验机使用多点接触方法测量电流(I)和电压(V)以测定电池的IV曲线。为了这样做,将太阳能电池以使探针指与电池的主栅线接触的方式放在多点接触探针之间。将接触探针线的数目调整至电池表面上主栅线的数目。所有电值通过执行的软件包直接由该曲线自动地测定。作为参比标准,测试由相同面积尺寸、相同晶片材料组成并使用相同正面配线加工的来自ISEFreiburg的校准太阳能电池并将数据与验证值对比。测量至少5个以非常相同的方式加工的晶片,数据通过计算各值的平均值而体现。软件PVCTControl4.260.0提供关于效率、填充因数、短路电流、串联电阻和开路电压的值。

[0081] 太阳能电池的粘着性能可使用来自SomontGmbH,德国的市售焊接台M300-0000-0901测试。首先将试样固定在该台上,将来自BrukerSpalek的焊带(ECu+62Sn-36Pb-2Ag)用fluxKester952S(来自Kester)涂覆,并通过施加12个热烧针(heatedpin)的力而粘附在待测试的指线(fingerline)或主栅线上,所述热烧针将焊带压在指线或主栅线上。热烧针具有280℃的设定温度并将试样置于其上的焊接预热板设定为175℃的温度。在冷却至室温以后,将试样安装在GPSStable-TestPro试验机(GPSolarGmbH,德国)上。将带固定在测试头上并以100mm/s的速度和使固定在电池表面上的带部分和拉引的带部分包围成45°角的方式拉引。取出主栅线/指线所需的力以牛顿测量。对于沿着指线/主栅线的10个相同间隔点处的接触,重复该方法,包括在每一端的一个测量。取10次结果的平均值。

[0082] 比接触电阻可在具有22±1℃的空气调节室中测量,其中在进行测量以前将所有设备和材料平衡。为测量硅太阳能电池的正面掺杂层上的烧制银电极的比接触电阻,可使用来自GPSolarGmbH的装配有“GP-4Test1.6.6Pro”软件包的“GP4-TestPro”。该装置应用4点测量原理并通过传递长度方法(TLM)评估比接触电阻。为测量比接触电阻,与晶片的印刷指线垂直切下2个一(1)cm宽的晶片条。通过测微计以0.05mm的精确度测量各个条的确切宽度。在该条上的三(3)个不同点处用来自KeyenceCorp的装配有宽范围变焦透镜VH-Z100R的数字显微镜“VHX-600D”测量烧制银指线的宽度。在各个点上,通过2点测量法测定宽度10次。指线宽度值为所有30次测量的平均值。软件包使用指线宽度、条宽度和印刷指线相互的距离计算比接触电阻。测量电流设置为14mA。安装适于接触六(6)个相邻指线的多接触测量头(零件号04.01.0016)并与六(6)个相邻指线接触。测量在各个条上相等地分布的五(5)个点上进行。在开始测量以后,软件测定条上各个点处的比接触电阻值(mΩ*cm²)。取所有10个点的平均值作为比接触电阻值。

[0083] 太阳能电池组件

本发明另一方面是由本发明太阳能电池形成的太阳能电池模块。可将多个太阳能电池空间排列并电互连以形成称为模块的集合性布置。优选的模块可具有多个布置,优选称为太阳能电池板的矩形布置。将太阳能电池电连接的多种方法以及将这类电池机械排列并固定以形成集合性布置的多种方法是本领域中熟知的。可使用本领域中已知且认为适于本发

明上下文中的任何这类方法。优选的方法是产生低质量:功率输出比、低体积:功率输出比和高耐久性的那些。铝是用于太阳能电池的机械固定的优选材料。实施例

实施例1

一组3种示例玻璃组合物(G1-G3)各自根据下表1所述配制剂制备。所有量基于玻璃组合物的100%总重量以重量%提供。

[0084] 表1.玻璃G1-G3的配制剂

G1G2G3Te0₂/<sub>85.88177.6Li₂/<sub>03.54.55.3Na₂/<sub>012.12.7Zn09.712.414.4

玻璃使用熔融和骤冷方法形成,其中将原料以粉末形式以预定量混合。然后将混合物在空气中或者在含氧气氛中加热以形成熔体,然后将其骤冷。然后将骤冷的玻璃粉碎、球磨并筛分以提供具有所需粒度的混合物。

[0085] 然后将约2.5重量%的各示例玻璃组合物与约88重量%银粉和约9.5重量%有机载体(基于糊组合物的100%总重量)结合以形成示例糊P1-P3。当将糊混合至均匀稠度时,使用具有360目不锈钢丝以约16μm丝直径和15μmEOM将它们丝网印刷在具有90Ω/□薄层电阻的空白多晶硅片的正面上。市售的背面糊用于形成焊垫,其延伸遍布电池的全部长度且为约4mm宽。接着,将市售的铝背面糊印刷在电池背面的全部其余面积上以形成铝BSF。然后将电池在合适的温度下干燥。然后将具有印刷正面和背面糊的硅基质在约700-975℃的峰值温度下烧制。

[0086] 糊P1-P3的导电性能描述于下表2中。效率(Eta,%)、填充因数(FF,%)和3个标准光强度(Rs3,Ω)下的串联电阻都根据本文所述参数计算。糊P1的粘着性能也根据本文所述参数计算。附着力试验结果在下表3中以牛顿(N)描述。

[0087] 表2.示例糊P1-P3的电性能

表3.示例糊P1的粘着性能

P1平均值(N)5.78中值(N)5.70最大值(N)9.16

实施例2

另一组示例玻璃组合物(G6-G10)各自根据下表4所述配制剂制备。所有量基于玻璃组合物的100%总重量以重量%提供。玻璃组合物通过实施例1所述方法形成。

[0088] 表4.玻璃G6-G10的配制剂

G6G7G8G9G10Te0₂/<sub>87.485.384.885.285.1Li₂/<sub>03.13.53.53.53.5Na₂/<sub>011111Zn08.59.69.59.69.6Mg0-0.6---Ti0₂/<sub>--1.2--Si0₂/<sub>--0.7-B₂/<sub>0₃/<sub>---0.8

然后将约2.5重量%各示例玻璃组合物与约88.5重量%银粉和约9重量%有机载体结合以形成示例糊P6-P10并如实施例1所述混合、印刷和烧制。

[0089] 糊P6-P10的导电和粘着性能描述于下表5和6中。效率(Eta,%)、填充因数(FF,%)和3个标准光强度(Rs3,Ω)下的串联电阻都根据本文所述参数计算。附着力数据根据实施例1中所述相同的参数计算。

[0090] 表5.示例糊P6-P10的电性能

P6P7P8P9P10Eta17.77617.72017.70417.53117.693FF78.67178.59178.55078.36077.959Rs30.00300.00300.00300.00320.0027

表6. 示例糊P6-P10的粘着性能

实施例3

另一组示例玻璃组合物(G11-G16)各自根据下表7所述配制剂制备。所有量基于玻璃组合物的100%总重量以重量%提供。玻璃组合物通过实施例1所述方法形成。

[0091] 表7. 玻璃G11-G16的配制剂

G11G12G13G14G15G16Te0₂/sub>;84.282.685.284.683.686.7Li₂/sub>;03.53.44.24.94.13.6Na₂/sub>;011111-Zn011.313.09.69.511.39.7

然后将约2.5重量%各示例玻璃组合物与约88.5重量%银粉和约9重量%有机载体结合以形成示例糊P11-P16并如实施例1所述混合、印刷和烧制。

[0092] 糊P11-P16的导电性能描述于下表8中。效率(Eta,%)、填充因数(FF,%)和3个标准光强度(Rs3,Ω)下的串联电阻都根据本文所述参数计算。

[0093] 表8. 示例糊P11-P16的电性能

P11P12P13P14P15P16Eta17.58817.60817.53217.53017.59217.552FF79.34179.25479.27179.05979.40779.115Rs30.00250.00260.00250.00270.00260.0028

实施例4

一组示例糊组合物(P17-P20)用约2.5重量%的来自实施例1的G1玻璃、约88.5重量%银粉和约9重量%有机载体制备。糊组合物通过实施例1所述方法形成。各个示例糊还包含约0.2重量%的如下表9中所述其它氧化物。

[0094] 表9. 糊P17-P20中的独特氧化物添加剂

糊P17-P20的导电性能描述于下表10中。效率(Eta,%)、填充因数(FF,%)和3个标准光强度(Rs3,Ω)下的串联电阻都根据本文所述参数计算。

[0095] 表10. 示例糊P17-P21的电性能

P17P18P19P20Eta16.33917.51717.44917.549FF73.17478.62478.25578.567Rs30.00800.00300.00310.0030

实施例5

制备其它三种示例玻璃组合物(G21-G23)以测定改变Li2O含量对所得导电糊的性能的影响。玻璃G21-G23的配制剂描述于下表4中。所有量基于玻璃组合物的100%总重量以重量%提供。玻璃组合物通过实施例1中所述方法形成。

[0096] 表11. 玻璃G21-G23的配制剂

G21G22G23Te0₂/sub>;85.886.987.69Li₂/sub>;03.52.41.45Na₂/sub>;0111Zn09.79.79.86

一组示例糊组合物(P21-P23)用约2.5重量%的各玻璃G21-G23、约88.5重量%银粉和约9重量%有机载体制备。糊组合物和示例太阳能电池通过实施例1所述方法形成,并且使太阳能电池也经受根据实施例1的参数的电性能试验。结果描述于下表12中。

[0097] 表12. 示例糊P21-23的电性能

P21P22P23Eta19.02418.81117.868FF78.83078.08174.147Rs30.003280.003920.0072

6

如在表12中可以看出,包含2.4和3.5重量%Li₂O的示例糊与仅包含1.45重量%Li₂O的糊P23相比显示出更好的效率、填充因数和串联电阻。

[0098] 本发明这些和其它优点是本领域技术人员从先前说明书中获悉的。因此,本领域技术人员认识到可做出对上述实施方案的改变或改进而不偏离本发明的宽创造性概念。描述任何特定实施方案的具体尺度仅用于说明。因此,应当理解本发明不限于本文所述特定实施方案,而是意欲包括在本发明的范围和精神内的所有变化和改进。