[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01L 31/0224
H01L 31/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97122014.X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1127150C

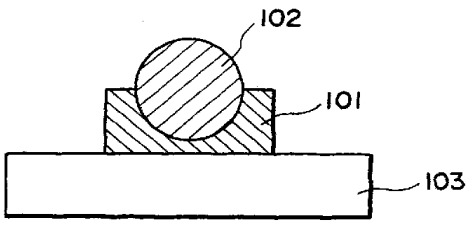
[22] 申请日 1997.12.12 [21] 申请号 97122014.X
[30] 优先权
[32] 1996.12.13 [33] JP [31] 333475/1996
[71] 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 一之濑博文 长谷部明男 村上勉 新仓谕 上野雪绘
审查员 吴晓达
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杨国旭

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 7 页

[54] 发明名称 电极结构及其制造方法

[57] 摘要

一种电极结构，通过在导电层上叠加条形或者带状的金属件而形成，所述导电层包括聚合树脂和分散于其中的导电填料。 导电层被先形成导电的薄片并在与金属件叠加之前切成图形，然后加热和加压，以提供一种具有低电阻率，粘结力强和高可靠性的电极结构。 该电极结构适合于在光—电产生器件上提供集电极结构。



ISSN1008-4274

1. 一种电极结构，包括一个由聚合树脂和分散于其中的导电填料构成的导电层，和一个叠加于导电层上，并部分嵌入导电层的条形或者带状的金属件。

2. 根据权利要求 1 的电极结构，其中所述的导电填料的平均颗粒尺寸为 0.01 微米—5 微米。

3. 根据权利要求 1 的电极结构，其中所述的导电填料为金属氧化物。

4. 一种电极结构，包括：一个条状或者带状的金属件，一个汇流条，和导电层，金属件完全嵌入导电层，汇流条形成在导电层上，并且该导电层包括聚合树脂以及分散于聚合树脂之中的导电填料。

5. 根据权利要求 4 的电极结构，其中所述的导电填料的平均颗粒尺寸为 0.01 微米—5 微米。

6. 根据权利要求 4 的电极结构，其中所述的导电填料为金属氧化物。

7. 根据权利要求 4 的电极结构，其中汇流条采用比导电层的电阻率低的材料。

8. 根据权利要求 4 的电极结构，其中汇流条采用比导电层的电阻率低的金属。

9. 根据权利要求 4 的电极结构，其中在汇流条与导电层和金属件相接触的表面涂敷有金属层。

10. 根据权利要求 4 的电极结构，其中金属件与导电层相接触的部分涂敷有导电糊。

11. 一种用于制造电极结构的方法，包括：

形成一个包括聚合树脂和分散于其中的导电填料的导电层，

将导电层叠加到一个基片上，

将条状或者带状金属件叠加到导电层上并使金属件部分嵌入到导电层，以形成一种叠加的结构，以及

将叠加结构加热和加压，以形成一种电极结构，其中金属件通过导电层物理地和电气地连接到所述的基片上。

电极结构及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种表现出优秀性能和高可靠性的电极（结构），制造或者形成这种电极的方法，和利用这种电极的光—电产生器件。更准确地说，本发明涉及一种具有优秀导电性能,附着性和持久性的电极结构，包括一个导电层和一个线性金属部件；和一种包括另外的叠加的汇流条的电极结构。

本发明进一步涉及一种光—电产生器件的结构，具体地说，涉及一种太阳能电池，由于它蕴含电极结构的特点，在长期使用当中具有出色的集电性能，高的初始性能和高可靠性。

背景技术

太阳能电池作为光—电产生器件的一种应用被广泛用作大众用品，例如电子计算器和手表的电源，而且作为替代化石燃料，例如，石油和煤炭，去获得电能的替代能源，越来越引起注意。

太阳能电池是一种基于利用半导体结，例如半导体 pn 结，pin 结或肖特基结产生的势能扩散的技术的产品。在这种太阳能电池中，半导体例如硅吸收太阳光，产生光载流子，包括电子和空穴，光载流子在由结扩散电势产生的内电场的作用下漂流而被取出产生电流。在这种利用半导体的太阳能电池中，利用四面体非晶半导体的薄膜太阳能电池，例如非晶硅碳化物，被认为是有希望的，因为与单晶太阳能电池相比，它可以以大面积以及以薄膜形成，并且可以被淀积在任意的基底材料上。

非晶硅太阳能电池可以具有下述的结构，例如，具有包括在基底上交叠地形成的 p 层，i 层和 n 层的，其中每一层皆为非晶硅薄膜结构。此外，也考虑了采用包括两个或者多个上述 pin 结的所谓的串联单元或者三单元电池以便改进转换效率。

在半导体的光入射侧和后侧，设置了包括上电极和下电极的一对电极。在非晶硅太阳能电池中，半导体本身具有高的片电阻率，这样就需要一个透明的，延伸在整个半导体上的通常包括 SnO_2 或 ITO 的透明导体膜的上电极。

透明导体膜可以用作抗反射膜。在透明导体膜上，集电栅电极被设置成梳状，以便不妨碍光线入射，另外还设置了一个汇流条以便收集栅极电流。

通过真空溅射或蒸镀形成的金属层等等，被用作为栅极，但是具有一些困难，所以需要较高的成本。

近年来，通过利用导电糊或者涂料，已经研究了适合于大量生产的较低成本的电极的制造。传统的导电糊包括用银或者铜作为导电材料，但是具有的困难是它通常不能提供较高的接触电阻，由于与湿气的相互作用，形成离子物质。因此，在使用太阳能电池过程中如果有小孔等缺陷，则有缺陷的部分的电阻易于变低，因此，造成性能的劣化，例如转换效率变差，使用时间变短等等。

作为对付这种问题的方法，已经知道例如利用一种叠层电极结构，它包括含有碳和金属的导电糊的第一层，只含有金属的糊的第二层（日本专利公开（JP-B）64-6534）。同时还知道一种结构，它包括一个线性的金属部件，利用导电粘合剂固定在光—电产生器件上（日本拟定公开专利申请（JP-A）3-6887）。

（1） 在通过印刷导电涂料或者导电糊而形成电极的传统例子中，首先是通过在聚合树脂中扩散一种导电填充物来制备导电涂料或者导电糊，然后它被印刷或者涂敷以形成电极。在该例中，为了提供适当的可印刷性，等等，有必要选择一种适当的溶剂并且严格地控制导电填料和聚合树脂的成份及其粘性。

（2） 在利用印刷和涂敷导电糊形成电极的情形中，形成的电极的厚度被限制为20-30微米或者更低。因此，为了减少电损失，有必要增加电极的电极宽度或者数目。此外，在如JP-B64-6534所述的包括两层或者多层的叠层或者叠加的结构的情形，由于糊状或者液体状态，难以用印刷或涂敷方法调节叠加的导电层的平行性。

（3） 根据JP-B64-6534的结构，由于分流而可以解决产量低的问题，但是，由于与湿气相互作用的原因，很难阻止离子物质的迁移，因此难以防止由于在使用当中由湿气造成的泄漏。此外，只通过导电糊的多层结构不可能改善电损失。

（4） 图12是传统的光—电产生器件的电极侧的截面示意图，该器件包

括一个光—电产生器件的基础结构 300，一个阶梯状凸起 301，金属件 307，导电糊层 308，汇流条 309，和绝缘层 310。当利用 JP-A3-6867 的方法形成导电层 308 时，阶梯状凸起 301 可以不填充导电糊或者在某些情况下提供裂缝，使得在那里形成的金属件 307 在阶梯状凸起处不能表现出足够的粘附性。

即使事先在基片上涂敷导电的粘合剂以便改善牢固性，在粘合剂没有足够粘结的地方或者金属件 307 不平坦的地方也会有剥离的现象发生。由于没有足够的粘结，也易于因为湿气而引起剥离。此外，不仅由于在阶梯状凸起 301 处的导电粘合剂的粘度不足，也可以因为在阶梯状凸起 301 处的磨擦而使金属件 307 断裂。

（5）当在光—电产生器件中使用具有上述缺点的电极并在室外使用时，不仅由于湿气会造成泄漏，而且也可能因为串联电阻的增加而降低转换效率，因此，存在有关可靠性的问题。

发明内容

考虑到上述问题，本发明的一个目的是提供一种电极结构，包括一个导电薄片，可以应用于光—电产生器件或其它器件，并且可以表现出低电阻，高粘结性和高可靠性。

本发明的另一个目的是提供一种太阳能电池，这种太阳能电池解决了光—电产生器件或元件的分流或者不可靠的问题，从而呈现良好的性能。

根据本发明，提供了一种电极结构，包括一个由聚合树脂分散其中的导电填料构成的导电层，和一个条形或者带状的金属件，该金属件叠加在其导电层上，并且最好至少部分地嵌入所述导电层中。

根据本发明，还提供了一种电极结构，包括：一个条状或者带状的金属件，一个汇流条，一个导电层，金属件完全嵌入导电层，汇流条形成在该导电层上，并且该导电层包括：聚合树脂以及分散于聚合树脂之中的导电填料，使得金属件最好嵌入在导电层中。

根据本发明的一个方面，也提供了一种用于制造电极结构的方法，包括：

形成一个包括聚合树脂和分散其间的导电填料的导电层，

有选择地将导电层切割成所需的图形，

将导电层叠加到一个基片上，

将条状或者带状金属件叠加到导电层上并使金属件部分嵌入到导电层，以形成一种叠加的结构，以及

将叠加结构加热和加压，形成一种电极结构，其中金属件通过导电层物理地和电气地连接到所述的基片上。

根据本发明，进一步提供了一种制造一种电极结构的方法，包括:

在基片上局部地形成一个绝缘层，

在基片上叠加一个条状或带状的金属件，

在金属件上叠加一个包括聚合树脂和分散其间的导电填料的导电层，

在导电层上叠加一个汇流条，以形成一种叠加的结构，以及

将叠加结构加热和加压，形成一种电极结构，其中金属件通过导电层物理地和电气地连接到所述的基片上。

根据本发明，还提供一种光一电产生器件，包括：一个半导体区，设置在半导体区上的一个透明的上电极，和一个在作为所述基片的透明电极的至少一部分上形成上述电极结构。

附图说明

通过结合附图对本发明的最佳实施例进行下面的描述，本发明的这些和其他一些目的，特征和优点将更为明晰。

图 1A 和 1B 是根据本发明的电极结构的截面示意图。

图 2 是根据本发明的光－电产生器件的光入射侧的平面示意图。

图 3 和 4 分别是沿图 2 中 A－A′线和 B－B′线的截面示意图。

图 5 是根据本发明的另一个光－电产生器件的光入射侧的平面示意图。

图 6 和图 7 分别是沿图 5 中 A－A′线和 B－B′线的截面图。

图 8 是根据例 4 的光－电产生器件的光入射侧的平面示意图。

图 9 是图 8 中沿 B－B′线的截面图。

图 10 是在高温一高湿测试中多层电极的电阻变化的曲线图。

图 11 是在温度一湿度循环测试之后太阳能电池的串联电阻的变化的曲线图。

图 12 是已知的光一电产生器件的电极侧部分的截面示意图。

具体实施方式

根据本发明的包括导电层的电极结构是基于显现出好的集电性能和附

着性的导电填料和聚合树脂的种类与成份的组合的发现，并且提出了一种叠加的结构，它包括通过在聚合树脂中至少分散一种导电填料而形成一个导电层，随后进行整形和干燥。

根据本发明的光—电产生器件包括一个叠加的集电极电极结构，该结构包括一个同时也用作为抗反射层的上电极，一个作为集电极电极的金属件，和一个比集电极电极具有更高的电阻率的导电层，被设置于集电极电极和上电极之间。结果，可以克服目前的缺点，例如串联电阻的增加，以及在半导体缺陷处上下电极之间的接触导致初始阶段的分流，而且提高了生产量。此外通过防止金属迁移，增加了可靠性，这种金属迁移通常发生在室外使用的高温高湿的环境当中，因此可以获得较好的导电性能和附着性。

更准确地说，通过整形和合成处理之前的处理而形成导电层，使得利用导电糊或者涂料形成电极所需的严格的粘带度控制变得没有必要。这种整形可以允许方便的调整以及厚度的控制。在实际当中，电极的图形可以通过机械的方式或者利用激光来准确地形成。由于可以形成没有粘性的导电层，与金属件（第二导电层）的对准可以自由地进行，并且即使当发生偏差时，也可以进行任何校正，因此，提供了具有较好性能的电极结构。

如果导电层是通过利用固化剂或硬化剂进行热固化而形成，则形成的导电层不会受到湿度的影响，因此除了初始导电性能和附着性以外，还提供了在长时间使用当中的改进的可靠性。

使用平均颗粒尺寸为 0．01 微米到 5 微米的导电填料，它在导电层中可以表现出较好的分散性，因此可以提供具有良好导电性能的电极结构。

如果金属氧化物被用作导电填料，则所得导电层具有更好的光传输性，使得可以提供具有更大有效区的光电产生器件。

通过在金属件和汇流条之间形成导电层，导电层材料可以足够地充满金属件的阶梯状突起和汇流条周围，因此改善了附着性和改进了初始性能以及长期的导电性能。

通过用比金属件的电阻率低的材料制作汇流条，能够进一步取得更好的集电性能。

如果用比金属件的电阻率低的金属制作汇流条，则汇流条可以用良好

的可加工性来制作，因此其结构和形状进一步提供更好的集电性能。

通过在汇流条的表面上形成一个金属层，可以改善与金属件和导电层的电连接性和附着性。

如果金属件的至少一部分涂敷有导电糊，则可便于金属件与基片的粘结，并且改善了与导电层的粘结性，从而实现了金属件和汇流条之间的较好的粘结。

如果条形或者带状金属件被叠加在导电层之上并且然后叠加的结构经受加热和加压，则可以提供一种展现较强的附着性和改善的长期可靠性的结构。

如果导电层以叠加的方式设置于集电极和汇流条之间，并且然后叠加的结构经受加热和加压，则在电取出部分的接触电阻可被降低，以便提供更好的电连接和改善的长期可靠性。

如果条形的或者带状的金属件被设置于导电层之上以提供一种电极结构，则由于该电极结构在长期使用中具有出色的附着性，而可以提供一种具有高的集电性能和高可靠性的光电产生器件。

通过在条形或者带状金属件和汇流条之间形成导电层，在金属件和汇流条之间的电连接得到保障同时消除了在长期使用当中的热和湿气的不利影响，因此提供了可表现出高度可靠性的光电产生器件。

下面，将进行描述本发明的几个具体的实施例。

（电极结构）

（1） 结构

图 1A 和 1B 显示了根据本发明的基本的电极结构。参见图 1，该结构包括一个导电层 101 作为第一电极，一个金属件 102 作为第二电极，以及一个基片 103 。另一方面，图 1 B 显示了一种电极结构，包括导电层 101，用作金属件 102 和汇流条 104 之间的粘结层，基片 103，和绝缘层 105 。

导电层 101 保证金属件 102 和基片 103（图 1A）或者汇流条 104（图 1B）之间的机械粘结和电气连接。导电层 101 是一种平面的导电薄片或者板材，在其形成为目标的电极结构之前，可以假定或者为粘性粘胶带或者为无粘性薄片。这种带或薄片可以通过在模具中进行导电浸漆铸造而形

成， 然后任选地再通过干燥形成规定的厚度，如后面所示的例子中所示，以便将金属件 102 充分地嵌入导电层 101 中。在该例中，导电层的厚度最好能至少镶嵌金属件的一部分，最好其中能镶嵌金属件 102 的至少百分之五十。

作为执行材料，最好采用所谓的“预浸渍片”材料，这是一种无粘性的半固化材料用于，在成品电极结构中提供好的处理特性以及好的附着性。

这种“预浸渍片”的一般制作方法可以是：通过在溶剂中溶解例如，环氧树脂，固化剂和催化剂以形成漆料，将漆料以 1： 10-10： 1 的重量比注入到玻璃布上，将注入的薄片通过干燥设备形成 B 态的（半固化固体预浸渍片状态）的预浸渍片，其中环氧树脂已进行某种程度的反应，成为带状的或者具有一些分支的低聚物。

在本发明中，最好是通过使用漆料形成导电的预浸渍片，所述漆料是通过在按制备导电糊的方式制备的漆料中以 5-95 重量百分比分散一种导电填料制备的。半固化状态的导电薄片表现出良好的附着性，这是由于其中含有带状的或者分支的低聚物的缘故，在加热和加压的过程中，在固化之前被溶化以便充满金属件或汇流条的阶梯状凸起周围的间隙，因此，最后提供了一种电极结构，其中固化的聚合树脂良好地粘结到金属件或者汇流条上，具有好的抗剥离性能。

按照需要可以在预浸渍片的一面或者两面留下一定的厚度，以便保证暂时与金属件 102 或者汇流条 104 粘结。

导电层 101，当如图 1A 所示作为第一电极时，最好具有一定的电阻率（或者比电阻），该电阻率不对从例如光一电产生器件的表面的集电带来不利的影响，而且 能够提供适当的电阻，从而甚至当基片存在缺陷时也可避免分流或者短路。更准确地说，电阻率最好在 0.01 — 100 欧姆.厘米。若在 0.01 欧姆.厘米以下，则减轻分流的阻挡功能不足，而高于 100 欧姆.厘米，则电损失易于增加。

导电层 101 ，当用作金属件 102 和汇流条之间的粘结层时，最好具有尽可能低的电阻率，例如 0.1-40 欧姆.厘米，而 0.2-10 欧姆.厘米会更好。

金属件 102 用作集电极并最好具有低电阻率。更准确地说，金属件 102

最好由电阻率最大为 10-4 欧姆.厘米的金属构成，适合的例子包括，铜，银，金，白金，铝，钼和钨，这些都表现出低电阻率并是在市场上可稳定地供应的导线材料。这些金属的合金也可以被采用。为了抗腐蚀，抗氧化，与导电层 101 的电连接的和附着性的改进，可以在金属件 102 的表面上涂敷一层其厚度为金属件的直径的 0.1-10%的金属层。金属件的截面形状既可以是圆形也可以是长方形的。

此外，当导电层 101 被用作金属件 102 和汇流条 104 之间的粘结层时，如图 1B 所示，最好在金属件 102 的一部分表面上涂敷导电糊，以便便于金属件 102 和基片 103 之间的粘结，并且改善与导电层 101 的粘结，因此保证金属件 102 和汇流条 104 之间的粘结性。

汇流条 104 是一个导体，用于进一步收集从器件通过导电层 101 和金属件 102 收集的电能。与金属件 102 类似，汇流条 104 可最好包括低电阻率的材料，较适合的例子包括，铜，银，金，白金，铝，锡，铅，镍，以及这些金属的合金。汇流条 104 的形状可以是例如垂片形或者带状。

当导电层 101 被用作金属件 102 和汇流条 104 之间的粘结层时，汇流条 104 最好包括具有比金属件 102 的导电率低的材料，以便表现出更高的集电性能。此外，如果汇流条 104 包括比金属件 102 的导电率低的材料，则汇流条 104 可以做成适合于增强集电性能的结构和形状。此外，最好在汇流条 104 表面涂上涂层，以便改善与金属件 102 和导电层 101 的电连接性和附着性。

（2）导电填料

在本发明中，导电填料可以包括导电的碳黑或者金属氧化物，例如金属氧化物导体或者半导体，其中需要是透明的。

在导电的碳黑的处理过程当中，如果粉末状的精细结构被破坏，就能造成导电性能变化，因此导电的碳最好形成一种中空壳形状，并且最好包括具有高度石墨化的碳材料，例如乙酰乙烯黑（acethylene black）。金属氧化物的例子可以包括金属氧化物导体或者半导体的超精细粉末，例如，In_2O_3，SnO_2，Sb 掺杂的 SnO_2，TiO_2，CdO 或 ZnO。可以使用两种或者多种这种导电填料的混合物。

这些导电填料材料在其整体状态下可表现出的电阻率（比电阻）的量

级为 10^{-4} 欧姆.厘米— 10^{-1} 欧姆.厘米。导电填料颗粒的形状可以影响导电性能并且最好是薄片状的而不是球状的，以便稳定地提供三维连接。平均颗粒尺寸最好为 0.01-5 微米，以便由于高度的分散性而提供低电阻率的导电层。

(3) 聚合树脂

本发明中使用的聚合树脂是用于粘结和保持导电填料，且保护填料不受潮湿的影响。其最佳的例子是热硬化树脂，形成稳定的 B-级状态。在 B-级中，树脂成份部分地发生反应，在室温下表现出固化状态，因此可以提供片状或薄膜形状。适宜的例子可以包括环氧树脂和酰亚胺树脂。可以添加适当的固化和硬化剂以及在需要时还可添加硬化催化剂。最好添加一种溶剂，以提供一种适合于填料弥散的粘度。

硬化剂可以与反应条件一起进行选择，以便与热硬化树脂进行反应，形成带状或者分支的低聚物。考虑到反应罐的寿命，二胺型硬化剂是适合于使用的。

(4) 导电层的形成

在上述材料分散之后，分散的制品可以通过浸渍例如片状或者薄膜形状的玻璃纤维而形成一个薄片和薄膜，然后进行厚度调整并且通过一个干燥设备。片状或者薄膜形状的制品，然后通过适合于精细图形切割的激光，被切成所需的电极图形或汇流条图形。

（光—电产生器件）

下面参照附图描述光电产生器件的一些适合的结构。

（第一实施例）

图 2 是具有三重叠加结构并且包括导电层作为第一电极的非晶硅光电产生器件的光纤入射侧的平面示意图，图 3 和 4 是分别沿着图 2 中 A-A′线线和 B — B′线截取的示意图。该器件被设计成从相对于基片 201 的一侧迎接入射到器件的光。

参见图 2 到 4，光电产生器件包括器件基底结构 200，在其上面设置了一个导电层 207 作为第一电极，一个金属件 208 作为第二电极，一个汇流条 209，一个绝缘层 210。如图 3 所示，器件基底结构 200 具有一个内部层结构，它包括器件基片 201，一个下电极 202，n—层 203， 213 和 223，

i 一层 204，214 和 224， p-层 205，215 和 225，和一个上电极 206。该内部层结构被从图 4 中略去，并且在图 2 和 4 中，该器件基底结构被内含地表示为标号 200。

（ 1 ）第一电极通常需要具有比第二电极更高的电阻率，但是表现出的电阻不能对光电产生器件的效率产生不利的影响。为了满足这个要求，可以相适应地采用根据本发明的电极结构，它包括一个导电层 207 作为第一电极。因此，作为第一电极的导电层 207 是具有高的电阻率的导电层，防止了分流，并且可用作在故障时防止大量泄漏的电阻，同时又不会对光电产生器件产生的电流造成大的阻碍。

第一电极和上电极通常需要具有欧姆特性。导电层 207 包括氧化物（半）导体或者导电的碳，以用作填料，但是由于其退化的状态，适合于用作第一电极。

第一电极的导电层 207 可具有适当的电阻值，该值根据栅设计，光—电产生器件在其工作点的电流值，和缺陷大小等来确定。例如，在 10 微米厚的层中，适当的电阻可通过将其电阻率设置为 0.1-100 欧姆.厘米来提供，用于提供充足的防分流电阻以及不对产生的电流产生不利的影响。

用作第一电极的导电层 207 最好的厚度约为 5-100 微米。至少为 5 微米的厚度最适用于粘结和支撑作为第二电极的金属件 208，以及用作针对湿气的阻挡层。大于 100 微米的厚度容易影响其灵活性。

（ 2 ）在本发明中使用的作为第二电极或者栅电极的金属件 208 是用于将半导体层中产生的电能取出的电极。作为第二电极的金属件 208 是梳状的，其宽度和间距可根据半导体层和上电极 206 的片电阻率来确定。金属件 208 最好具有低电阻率，以便在光—电产生器件中不提供相当大的串联电阻，其数量级最好为 10^{-2} 欧姆.厘米— 10^{-6} 欧姆.厘米。

金属件 208 最好为铜，铬，镍或者铝，并且最好是带状或者条形的，其宽度或者直径为 50-200 微米。金属件 208 的排列为提供例如每个为 5 毫米的空间。为了改进 抗潮湿性能和粘结性能，可以在金属件 208 的表面涂敷合金涂层或者包含例如较少受潮湿影响的金属氧化物的填料的导电糊。金属件 208 具有的截面形状不限于圆形，也可以具有扁平部分或者具有一定的凹度。

（3）基片201是用于机械地支撑光—电产生器件的半导体例如非晶硅层的部件。基片201在某些情况下也可以起电极的作用。基片201需要在为形成半导体层中而加热时具有持久的耐热性能，并且可以包括导电的或者电绝缘的材料。

导电材料的例子可包括：金属，例如，Fe，Ni，Cr，Al，Mo，Au，Nb，Ta，V，Ti 和 Pt，以及这些金属的合金，例如黄铜和不锈钢。这些材料可以以薄片的形式或者其复合材料的形式使用。其它材料可包括碳薄片和镀锌钢板。

电绝缘材料的例子可包括：耐热合成树脂薄膜或者薄片，例如聚酯，聚乙烯，聚碳酸酯，醋酸纤维素树脂，聚丙烯，聚氯乙烯，聚偏氯乙烯，聚苯乙烯，聚酰胺，聚酰亚胺，和环氧树脂，及其与玻璃纤维，碳纤维，硼纤维，或金属纤维形成的复合材料。这些材料可进一步涂以另一金属膜和/或绝缘材料膜，例如 SiO_2，Si_3N_4，Al_2O_3，AlN，其涂敷方法是溅射，蒸发淀积或者电镀。其它材料可包括玻璃或者陶瓷薄片。

（4）下电极202是在光—电产生器件的一侧用于取出其中产生的电流的电极，并且需要具有适合于与半导体层进行欧姆接触的工作性能。下电极202可以是金属，合金或者透明的导电的氧化物，其例子包括：Al，Ag，Pt，Au，Ni，Ti，Mo，W，Fe，V，Cr，Cu，不锈钢，黄铜，镍铬合金，SnO_2，In_2O_3，ZnO 和 ITO。

下电极202的表面可做成适宜扁平状，但是不可以做成纹理状，以便引起光线的无规则反射。当基片201为导电时，下电极202可被省略。

下电极202可利用电镀，蒸发淀积，溅射等方法制作，可按需选择。

（5）本发明中使用的光—电产生器件的半导体层可包括非晶硅，多晶硅，单晶硅，等等。

在非晶硅光—电产生器件中，i-层204，214，和224可包括所谓的四族或者四族合金半导体，包括 a-Si:H，a-Si:F，a-Si:H:F，a-SiGe:H，a-SiGe:f，a-SiGe:H:f，a-SiC:H，a-SiC:F，和 a-SiC:H:F。

n-层203，213和223或p-层205，215和225可包括通过对构成上述i-层204，214，和224的半导体材料掺杂价电子控制剂方法得到的半导体材料。根据周期表，价电子控制剂可包括含有三族元素的化合物，以便获得 p

型半导体。三族元素的例子可包括: B, Al, Ga 和 In。用于获得 n 型半导体的价电子控制剂可包括含有五族元素的化合物。五族元素的例子可包括: P, N, As 和 Sb。

(6) 非晶硅半导体层可通过已知的方法形成。例如, 蒸发淀积, 溅射, RF 等离子体 CVD 方法, 微波等离子体 CVD 方法, ECR 方法, 热 CVD 方法, 或 LPCVD 方法, 根据所需选择。在商业上最好利用 RF (射频) 等离子体 CVD (化学气相淀积) 方法, 其中开始气体由 RF 等离子体分解以引起在基片上的淀积。RF 等离子体 CVD 方法的困难是开始气体分解效率低, 约为 10%, 淀积速度低约为 1A/S-10A/S。这些困难可通过微波 CVD 方法得到缓解。半导体层的形成反应可以在已知的分批的或者连续式膜形成设备中进行。

根据本发明的光—电产生器件不仅作为具有单心半导体结构的单元而实现, 而且也作为具有两个或者多个叠层的半导体结结构的串联单元或者三单元器件 (如图 3 所示) 来实现。

(7) 上电极 206 是一个用于与下电极 202 合作取出半导体层产生的电能的电极。上电极 206 在利用具有高片电阻率的半导体, 如非晶硅的情况下是必需的, 而不象利用具有低片电阻率的晶体半导体的光—电产生器件的情形。上电极 206 要求是透明的, 因为它是设置在光线入射侧, 因此也叫透明电极。

上电极 206 最好 呈现至少 85%的透光率, 以便半导体层可以有效地吸收来自太阳的光和白色发光灯的光, 从电学角度讲, 最好呈现至多不过 100 欧姆/方块的片电阻率, 以便在平行于半导体层的横向可流动光产生的电流。作为满足这些特性的材料, 可以使用金属氧化物, 例如 SnO_2, In_2O_3, ZnO, CdO, $CdSnO_4$, 或者 ITO ($In_2O_3+SnO_2$)。

上电极 206 可以通过电阻加热蒸发淀积, 电子束加热蒸发淀积, 溅射或者喷射方法来形成, 可根据所需进行选择。

(8) 在本发明中使用的汇流条 209 是一个用于进一步收集流经器件一端的作为第一电极的导电层 207 和作为第二电极的金属件 208 的电流的集电部件。汇流条 209 可包括金属, 例如, Cu, Ag, 或 Pt, 或者这些金属的合金。汇流条可以形成片状, 带状或箔状, 并加上粘结剂等。

此外，绝缘层 210 被设置在器件基底结构 200 的边缘，以防止栅电极和集电部件与下电极或者基片的短路。绝缘层 210 最好是绝缘材料的带，最好为例如聚酰亚胺或者聚酯，并在其下侧提供有粘结剂。

（第二和第三实施例）

图 5 和图 8 分别是根据本发明的第二和第三实施例的非晶硅光—电产生器件的光入射侧的平面示意图，其中导电层 107 被设置于金属件 208 和汇流条 209 之间作为粘结层。每个都具有三重叠加的结构，光入射侧相对于基片。图 6 和图 7 是图 2 中分别沿着 A-A′和 B-B′线截取的截面示意图。图 9 是沿着图 8 中的 B-B′线截取的截面示意图。在图 7 和图 9 中，每个器件的基底结构 200 的内层被省略未示出。

图 5 和图 8 中的第二和第三实施例与上述的第一实施例的不同之在于处如下方面，而其它方面基本上与第一实施例类似。

在图 5-7 所示的第二实施例中，导电层 207 被设置在金属件 208 和汇流条 209 之间，以便机械地和电气地连接这些部件。导电层 207 适合具有 0.001-1.0 欧姆.厘米的低电阻率。导电填料可包括金属或者金属氧化物，但不适于包括氧化物（半）导体或者导电的碳，以防止因金属离子与潮湿的水相互反应产生的电子迁移而容易造成的分流或者短路。导电层 207 最好具有大于金属件 208 的直径或者厚度的厚度，以便在其中完全地嵌入金属件 208 并将金属件连接到汇流条 209 。为了在金属件 208 和汇流条 209 之间提供可靠的连接，最好在汇流条 209 上面加温和加压，以加强结合。

为了加强金属件 208 与器件基底结构 200 的机械和电气连接，在第二实施例（如图 5 和图 7 所示）中以等间隔形成导电的粘结材料的点 211，在图 8 所示的第三实施例中，在金属件 208 的下部或整个边缘涂敷导电粘结材料，然后在加热和/或加压的条件下结合。

用于提供点 211 的或者涂敷金属件 208 的导电粘结材料可通过在聚合树脂中分散一种导电的填料，例如导电的碳黑，石墨或者金属氧化物来得到。图 5 中的点 211 可包括可热固化的热固性树脂。图 8 中金属件 208 上的涂层可包括热塑料树脂或热固性树脂，把它先利用块异氰酸盐固化剂制成半固化状态，然后在加热和/或加压条件下结合。当直接置于分流部分时，为了尽量减少电损失并且呈现出阻挡功能，导电粘结材料最好具有

0.01-100 欧姆.厘米的电阻率。

此外，为了减小光阴影损失，点 211 最好具有 0.5-2.0 毫米的范围内的直径。适当的点间距可根据所述直径确定，以便不影响粘结。此外，金属件 8 最好涂敷 5-30 微米左右厚度的导电粘结材料，以便减少电损失和光阴影损失，同时保证粘结性。

如上所述以及或者与第一实施例相似，光一电产生器件可通过在与第一实施例中使用的相似的器件基底结构 200 上形成集电部件来制作。

（模块）

按上述方式制备的光一电产生器件可按已知的方式封装成模块结构，以便在室外使用时提供更好的耐气候性和机械强度。考虑到与光一电产生器件的粘结性，耐气候性和减震作用，封装材料可包括 EVA （乙烯－醋酸乙烯共聚物），作为粘结层材料。

为了改进耐潮湿性和耐刮划性，封装材料可包括由含氟树脂构成的表面层。含氟树脂的例子可包括：聚四氟乙烯（例如杜邦的 TEFLON），四氟乙烯－乙烯共聚物(例如，杜邦的 TEFZEL)，聚氟乙烯（例如，杜邦的 TEDLAR），和聚氟氯乙烯（例如 Daikin K. K. 的 NEOFLON)。最好在这些树脂中添加已知的紫外线吸收剂，以改善耐气候性。

封装可利用已知设备进行，例如真空层压机，在真空中将光一电产生器件和上述的封装树脂膜进行热压结合。

[实例]

下面将根据具体的例子描述包括该导电层的所述电极结构和太阳能电池，但是本发明并不应视为限于此。

例 1

图 2-4 所示一种光一电产生器件基底结构 200,具有一个 pin 结三重叠加的非晶硅半导体结构，栅长度为 30 厘米，通过利用一种制备非晶半导体结构的微波离子体 CVD 方法按下述方式制备。

首先，基片 201 具有一个包括 Ag 层和 ZnO 层的下电极 202,然后进行微波等离子体 CVD 处理，通过淀积按次序形成 n 层 203，a-SiGe 的 i-层 204 和 p-层 205，以形成底层。然后，按照 n-层 213，a-SiGe 的 i-层 214 进行淀积，与底层类似，以及一个 p-层 215，以形成中间层。然后，按着 n-层

223, a-Si 的 i-层 224 和 p-层 225 的次序进行淀积，以形成顶层。然后，同时用作抗反射层的 ITO 的 700 埃厚的透明上电极 206 通过淀积被形成，以提供器件基底结构 200.

然后，提供根据本发明的导电层的导电片，它按下面的方式制备。

首先，55 份（重量）的平均颗粒大小为 0.5 微米的导电的碳粉末（作为导电填料），40 份（重量）的溴化双酚 A 树脂（作为粘结剂），5 份（重量）的双氰胺（作为硬化剂）和 30 份（重量）n－丁基溶纤剂醋酸盐("BCA"，作为溶剂）由三轧辊辊轧机揉制，形成导电糊。

上述制成的导电糊被注入到模具中，其厚度被控制，并放入干燥装置中一小时，以形成 150 微米厚的电极片。然后，导电片被切成梳状的 200 微米宽的导电层 207 。

利用如此制备成形的电极片，根据本发明的具有叠加的电极结构的光电产生器件被制备如下。

在上述制备的器件基底结构 200 的相对的边缘，用粘结剂涂敷 7 微米宽的聚酰亚胺带作为绝缘件 210 ，在聚酰亚胺带 210 之一的上面，汇流条 209 被充满了粘结剂。然后，为覆盖汇流条 209 和聚酰亚胺带 210，上述制备的梳状图形化电极片 207 被设置，且 100 微米直径的铜导线的金属件 208 被叠加在图形化电极片上，间距绝望 为 5 毫米。然后，整体叠加结构通过热压机在 160 ℃保持 30 分钟，压力为 15Kg.f ，以在其上形成具有叠加的电极结构的光—电产生器件。

按照上述的方式，制备了 20 个样品，并且按照下面的方式评测。

在例子当中，10 个样品（称为 S-1 样品）针对电极性能进行考察。根据 JIS K6848 测量，S-1 样品在复合电极（ 207 和 208 ）和基底结构 200 之间表现出的垂直于粘结边界的方向的 1200 微米宽的良好的粘结力。根据四端方法测量，在基底结构与电极之间的比电阻为 12 欧姆.厘米。当在汇流条 209 的突起和器件边缘的绝缘层 210 的边界通过显微镜观察时，导电层也被注入到所述突起。

S-1 样品按下面的方式进行耐潮湿测试。

根据 JIS C002 的高温—高湿度测试，S-1 样品在 85 ℃的温度和 85%RH 的湿度环境下保持 1000 小时，然后，根据四端方法进行基底结构和复合电

极之间的比电阻的测量，其中 S-1 样品显示的比电阻为 12.8 欧姆.厘米，表示在 1000 小时之后，大体没有改变，如图 10 所示。关于粘结强度测试的结果，没有观察到粘结力的改变。

剩下的 10 个样品（称为 S-2 样品）在按下述方式封装后考察太阳能电池性能。每个 S-2 样品（光—电产生器件）被夹在一对被置于样品之上与之下的 EVA 薄膜之间，然后进一步被夹在一对乙烯－四氟乙烯共聚物膜之间（ TEFZEL,可从杜邦公司得到）。然后，把夹层的产品放入到真空层压机中以 150 ℃保持 60 分钟以进行真空层压。

样品的初始阶段性能被评测如下。

在黑暗的条件下进行样品的电压—电流特性测试，根据在原点附近的斜率得到分流电阻，借此显示出 185 千欧.厘米 2-275 千欧.厘米^2，这被视为好的结果且没有波动。然后 S-2 样品利用发出具有世界时 AM1.5 的太阳光谱的 100mW/cm^{2}的光强度的太阳仿真器（可从 SPIRE 公司得到）进行太阳能电池性能测试，显示了 9.1%＋ 0.5%的转换效率，以及 30.2 欧姆.厘米^{2}的串联电阻，这被评测为好并没有波动。

S-2 样品进行在环境测试中规定的温度—潮湿循环测试 A-2，以及根据 JIS8917 对晶体太阳能电池模件进行持久性测试，用作可靠性测试。

S-2 样品被放入恒定温度—湿度的罐中，其温度和湿度可以被控制为 20 个循环的环境变化，每个循环包括— 40 ℃和＋ 85 ℃（ 85%RH ）之间的改变，并且与初始阶段类似，对样品利用太阳仿真器进行针对太阳能电池性能的测试，显示出与初始阶段转换效率相比，平均下降 1%，这不视为显著的劣化。此外，对于串联电阻测量结果， S-2 样品显示了如图 11 所示的结果，图 11 示出与初始阶段串联电阻相比增加了 5%。此外， S-2 样品显示了在分流电阻方面平均约 8%的下降，也不视为显著劣化。

从上述的例子所示的结果中可以看出，使用根据本发明的电极结构的光电产生器件，可以以好的产量进行制造，并且提供了较好的性能，因此表现了较好的可靠性。

比较例 1

为了比较的缘故，制备了叠加或叠层的电极结构，并以传统的方式把该结构结合到太阳能电池当中。

使用了和在例 1 中所用相同种类和数量的导电填料和粘合剂。 30 份（重量）的酚醛树脂（作为硬化剂）和 30 份（重量） BCA 被加入并通过三轧辊辊轧机揉制，以形成导电糊。

制成的导电糊通过丝网印刷机被施加到光—电产生器件基底结构 200 上，包括直到上电极 206 上，上电极是按照与例 1 中相同的方式制备的，其上设置了 100 微米直径的铜线。该结构被放入一个热空气炉中并在 160 ℃下保持 30 分钟，以形成叠加的电极结构，随后与汇流条连接，以形成单一单元的 30 厘米 × 30 厘米见方的光—电产生器件。

以这种方式，制备用于比较的 20 个器件样品，并用与例 1 相同的方式进行评测。

更准确地说，在 20 个样品中， 10 个样品（ R-1 样品）与例 1 类似，进行针对电极性能的评测， R-1 样品显示的粘结力为 50g-f 和电阻率为 200 欧姆.厘米。此外，通过显微镜观察的结果，在电极与汇流条的突起和边缘的绝缘层的边界发现了裂缝。

关于耐潮湿测试， R-1 样品显示了随时间增加的电阻率。

然后，剩余的 10 个样品（ R-2 样品）在用与例 1 同样方式封装以后 对太阳能电池性能进行考察，封装的 R-2 样品表现转换效率为 7.8% + 2.5%，串联电阻范围为 50 欧姆.厘米^2-80 欧姆.厘米^2，并给出 66.3 欧姆.厘米^2 的平均值，作为初始阶段性能，因此，显示了比例 1 更高的串联电阻和更低的转换效率和更大的波动。

此外，封装的 R-2 样品象例 1 那样进行温度—湿度测试 ，用作可靠性测试。作为在温度 —湿度循环测试之后的太阳能电池性能的结果， R-2 样品（比较例 1 ）显示了串联电阻随时间改变，如图 11 所示，指示在 10 个循环之后明显增加，并在 20 个循环之后平均增加到 150 欧姆.厘米^2，这指示电极之间的连接紧密性降低。

例 2

除了采用平均颗粒尺寸为 0.2 微米的 ITO 粉末作为导电填料之外，其他都采用与例 1 同样的方式 制备电极结构和光—电产生器件。

形成的器件样品被封装，然后按照与例 1 相同的方式进行评测。

作为初始阶段性能评测的结果，封装的样品表现出了 200 千欧.厘米^2

的平均分流电阻和 9.3% + 0.2 %的较好的转换效率。作为第一电极的导电层 207，在对电流增加做出贡献的 400-800nm 波长区域表现了较好的光透射率。

作为可靠性测试的结果，封装的器件样品在温度一湿度循环测试之后显示了约 5%的串联电阻的增加。

例 3

具有一个 pin 结三重叠加的结构的光一电产生器件具有图 5-7 所示的结构并具有一个 30 厘米长的栅极，其利用例 1 中所述的相同方式制备的具有直至上电极 206 的基底结构 200 按下面的方式制备。

在器件基底结构 200 上，放置了一个用作金属件 208 的直径为 100 微米的铜线，并在作为绝缘层 210 的 7 毫米宽聚酰亚胺带的边缘通过粘结剂固定。然后，按同样方式制备的导电片被切成 5 毫米宽度，它作为导电层 207 被放置在器件反应区外部的金属件 208 的端部上，以便与绝缘层 210 一起夹住所述端部。

然后，一个 6 毫米宽的铜箔作为汇流条被放置在导电层 207 上，与例 1 相类似，通过一个 热压机，在汇流条 209 上加热和加压使电极接合。然后，为了在工作区粘合金属件 208，1.0 毫米直径和 0.5 毫米厚的点 211 通过利用注射器施加碳糊而形成，然后结构在热空气炉中在 160 ℃下保持 30 分钟进行粘合。顺便说说，作为导电糊的碳糊的制备如下，将 25 份（重量）碳黑，65 份（重量）氨基甲酸乙酯树脂，10 份（重量）块异氰酸盐和 80 份（重量）IPA 和乙酸乙酯的混合溶剂利用漆搅拌器搅拌而成。

导电层 207 呈现出 0.3 欧姆.厘米的导电率，汇流条 209 表现出 1.55×10^{-6} 欧姆.厘米的导电率。

上述的器件样品被封装后按照与例 1 相同的方式进行评测。

对于初始阶段性能评测，封装样品显示了平均分流电阻为 200 千欧.厘米^2，良好的转换效率 9.3% + 0.2%。

对于可靠性测试的结果，在经过温度一湿度循环测试后，封装的器件样品显示了良好的串联电阻，增加约 4.7%。

例 4

具有一个 pin 结三重叠加的结构的光一电产生器件具有图 8 和 9 所示

的结构并具有一个 30 厘米长的栅极，其利用例 1 中所述的相同方式制备的具有直至上电极 206 的基底结构 200，按下面的方式制备。

在器件基底结构 200 上，放置了一个直径为 100 微米的铜线，其上涂敷有碳糊，用作涂敷的金属件 208，并在作为绝缘层 210 的 7 毫米宽聚酰亚胺带的边缘通过粘结剂固定。碳糊涂层的制备是通过利用例 3 中制备的碳糊涂敷铜线，用于形成点 211 并干燥碳糊。然后，按同样方式制备的导电片被切成 5 毫米宽度，它作为导电层 207 被放置在器件工作区外部的金属件 208 的端部上，以便与绝缘层 210 一起夹住所述端部。

然后，一个 6 毫米宽 100 微米厚的铜箔作为汇流条被放置在导电层 207 上，与例 1 相类似，通过一个 热压机，在金属件 208 和汇流条 209 上对整个结构加热和加压使电极接合。然后，与例 3 类似，在汇流条 209 的上面局部地加压和加热，以加强那里的接合。

上述的器件样品被封装后按照与例 1 相同的方式进行评测。

对于初始阶段性能评测，封装样品显示了平均分流电阻为 230 千欧.厘米^2，良好的转换效率 9.4% + 0.2%。

对于可靠性测试的结果，在经过温度—湿度循环测试后，封装的器件样品显示了良好的串联电阻，增加约 4.5%。

例 5

具有一个 pin 结三重叠加的结构的光—电产生器件具有图 8 和 9 所示的结构并具有一个 30 厘米长的栅极，它利用例 4 中所述的相同方式制备，但不同处为：导电层 207 作为粘结层，用与例 1 中相同的导电糊涂敷在绝缘层 210 上方和绝缘层 210 上的金属件 208 的端部上，以形成 70 微米的厚度。

上述的器件样品被封装后按照与例 1 相同的方式进行评测。

对于初始阶段性能评测，封装样品显示了平均分流电阻为 200 千欧.厘米^2，良好的转换效率 9.3% + 0.2%。

对于可靠性测试的结果，在经过温度—湿度循环测试后，封装的器件样品显示了良好的串联电阻，增加约 4.8%。

如上所述，根据本发明，可提供一种叠加的或者多层的电极结构，它表现出低电阻率和高可靠性，并且包括一个粘性的导电层，其显现很高的

附着性并在阶梯状突起处良好地填充了缝隙.

此外，根据本发明，也可提供一种在高产量下显现高初始阶段性能和出色的可靠性的光—电产生器件.

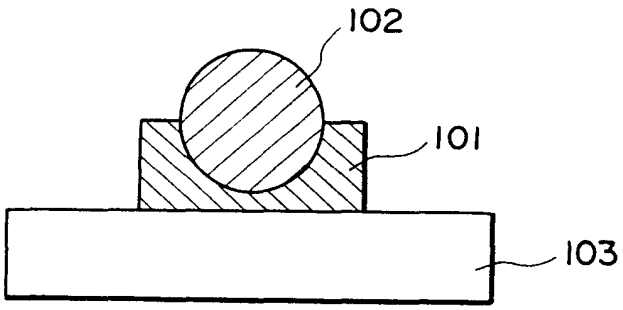


图1A

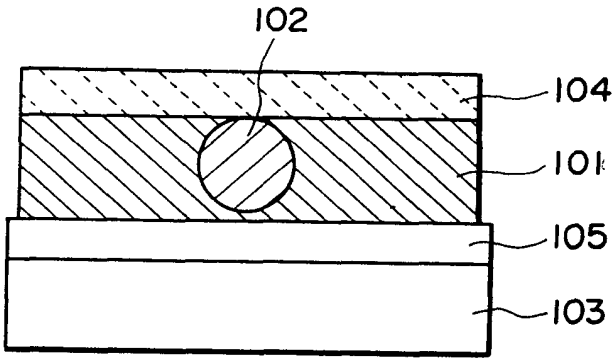


图1B

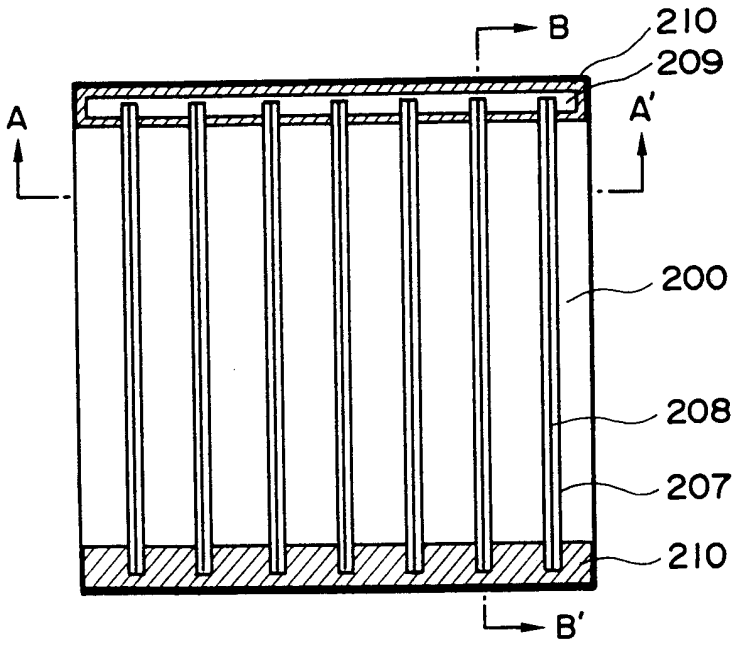

B
210
209
A
A'
200
208
207
210
B'

图 2

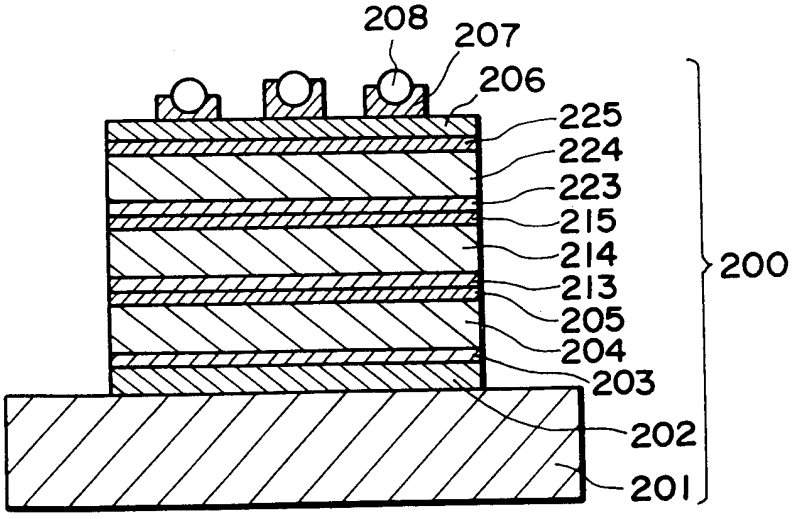

208
207
206
225
224
223
215
214
213
205
204
203
202
201
200

图 3

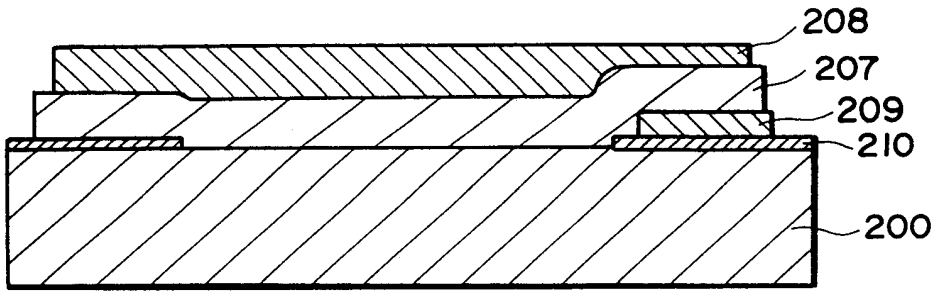


图 4

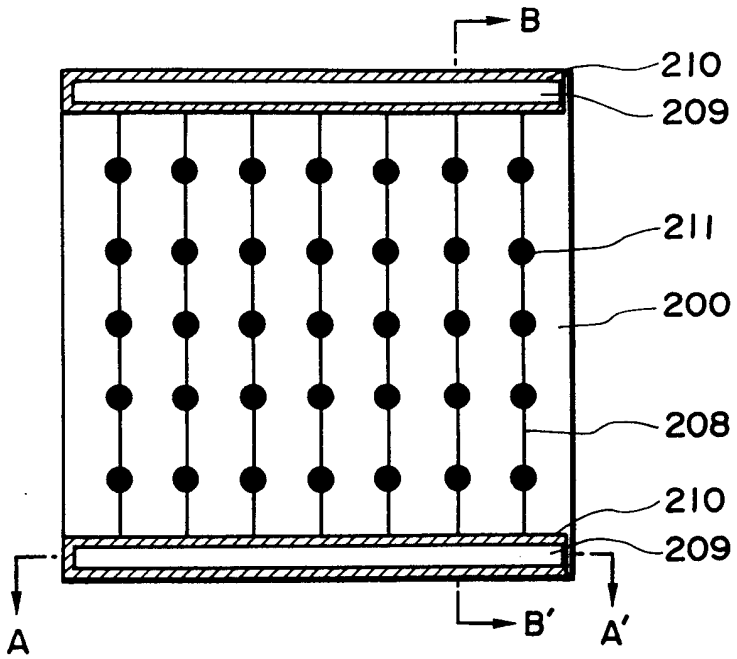


图 5

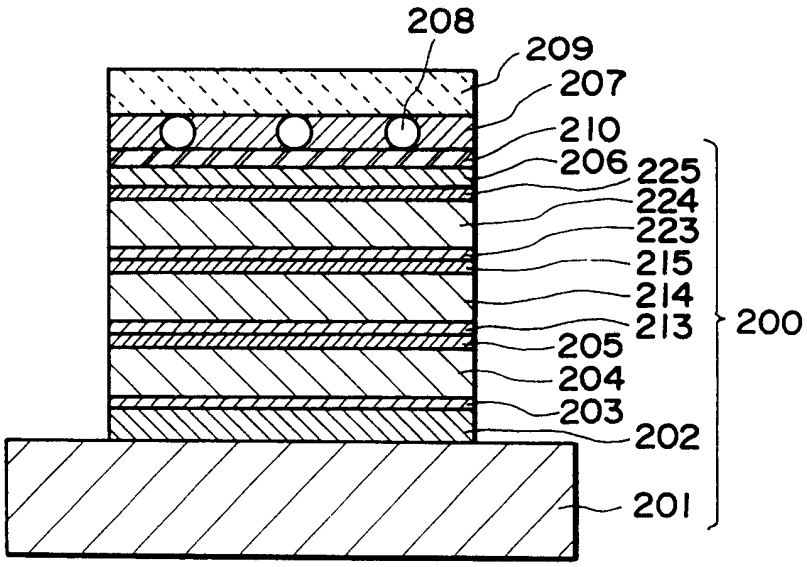

208
209
207
210
206
225
224
223
215
214
213
205
204
203
202
201
200

图 6

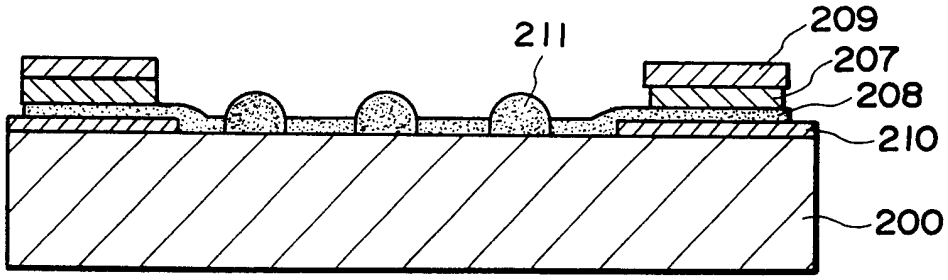

211
209
207
208
210
200

图 7

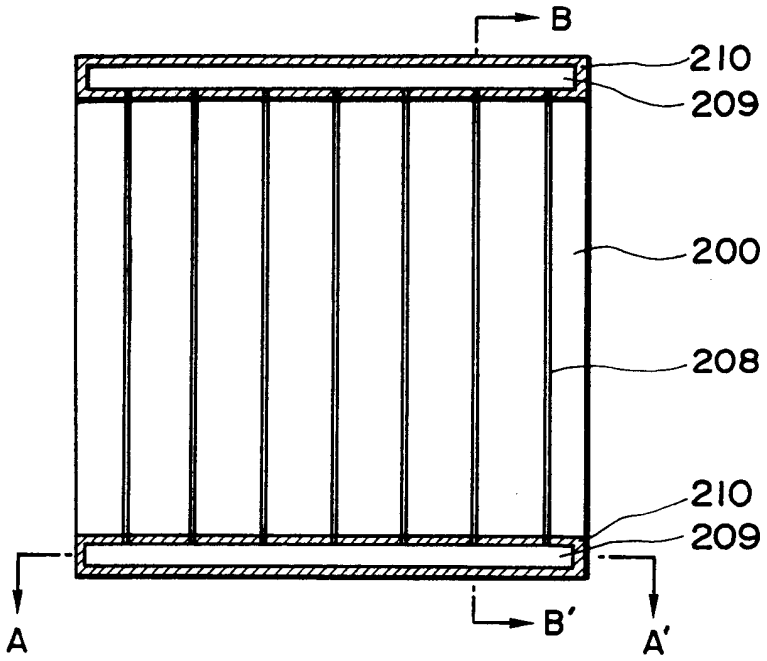


图 8

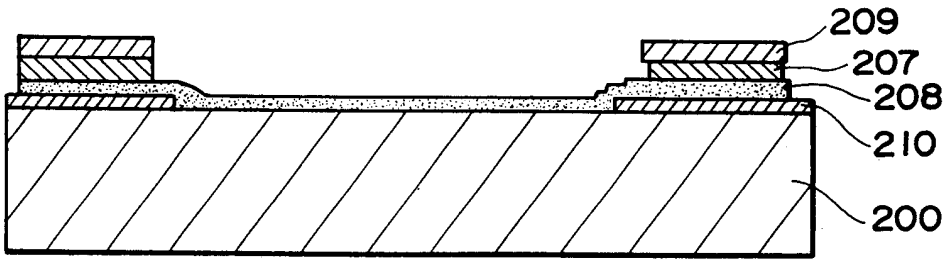


图 9

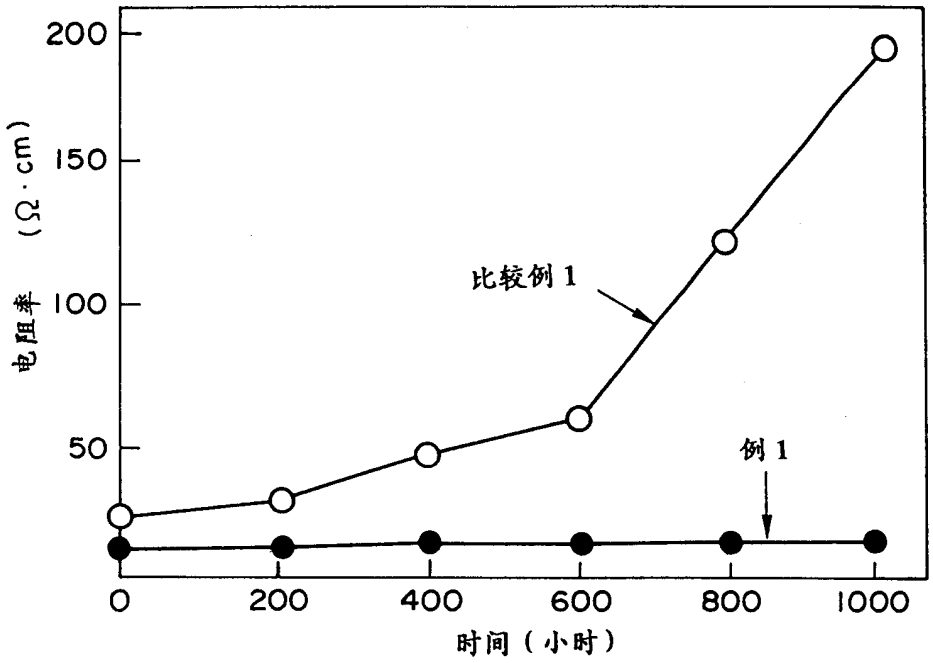

200
150
100
50
电阻率 (Ω·cm)
比较例 1
例 1
0
200
400
600
800
1000
时间（小时）

图 10

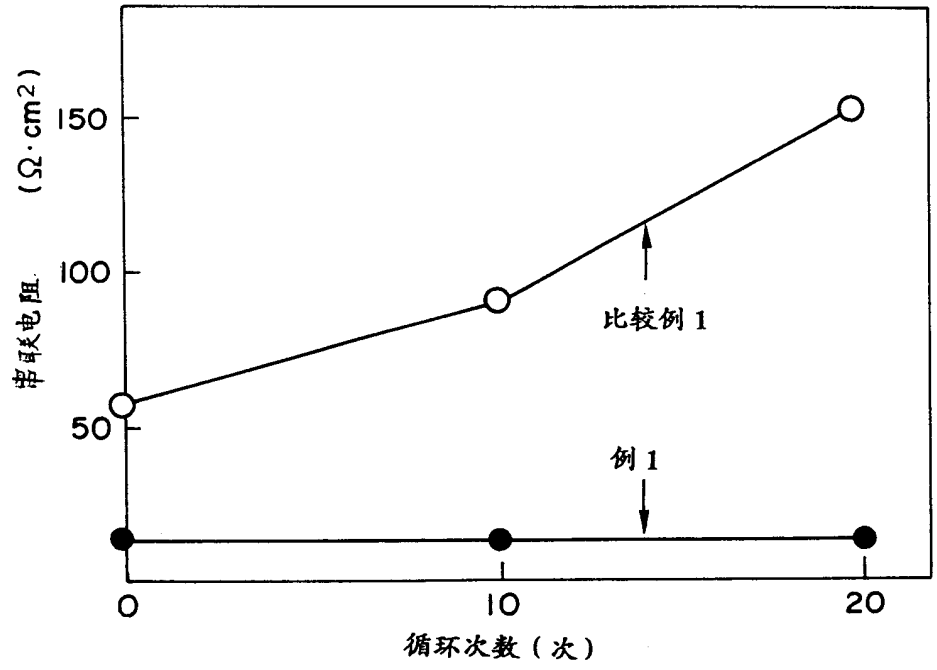

150
100
50
串联电阻 (Ω·cm2)
比较例 1
例 1
0
10
20
循环次数（次）

图 11

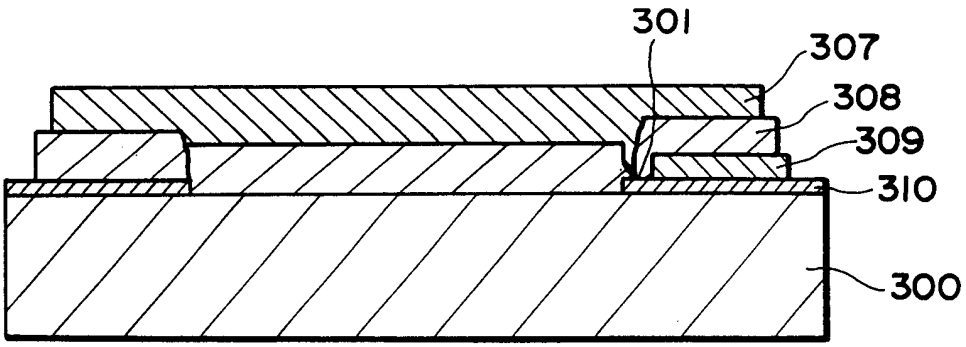


图 12