



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103493148 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280019015. 1

C03C 8/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2011-094666 2011. 04. 21 JP

CN 101339821 A, 2009. 01. 07,

US 2009/0199897 A1, 2009. 08. 13,

CN 102081986 A, 2011. 06. 01,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 18

US 2009/0102379 A1, 2009. 04. 23,

CN 101847510 A, 2010. 09. 29,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/059391 2012. 04. 05

JP 特开 2010184852 A, 2010. 08. 26,

审查员 刘师语

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/144335 JA 2012. 10. 26

(73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田宏志 新藤直人 金作整

增田尚子

(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 11038

代理人 王永红

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006. 01)

C03C 8/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

导电性糊膏

(57) 摘要

本发明涉及含有以铜、镍的任何一种以上作为主成分的导电性粉末、玻璃料、以及有机载体的导电性糊膏,其特征在于,上述玻璃料,是实质上不含铅成分,并且,作为网格形成成分,以氧化物换算为35~70摩尔%含碲的碲系玻璃料,上述碲系玻璃料含银作为必须成分。上述导电性糊膏,即使以铜或镍作为导电成分也可以得到良好的特性,适用于形成太阳能电池的受光面电极。

1. 导电性糊膏,其是含有:以铜、镍的任何一种以上作为主成分的导电性粉末、玻璃料、以及有机载体的导电性糊膏,其特征在于,上述玻璃料的铅含量为 1000ppm 以下,并且,作为网格形成成分,以氧化物换算为 35 ~ 70 摩尔%含碲的碲系玻璃料,上述碲系玻璃料含银作为必须成分。

2. 按照权利要求 1 所述的导电性糊膏,其特征在于,上述碲系玻璃料是以相对全部该碲系玻璃料以氧化物换算为 3 ~ 40 摩尔%含银。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的导电性糊膏,其特征在于,上述碲系玻璃料含钨、钼的任何一种以上。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的导电性糊膏,其特征在于,导电性糊膏用于太阳能电池电极的形成。

5. 按照权利要求 3 所述的导电性糊膏,其特征在于,导电性糊膏用于太阳能电池电极的形成。

导电性糊膏

技术领域

[0001] 本发明涉及特别适于形成太阳能电池元件的电极的烧成型导电性糊膏。

背景技术

[0002] 目前,一般的太阳能电池元件具有硅系半导体基板、n型扩散层、防反射膜、背面电极、表面电极,在表面电极的形成时,采用以银作为主成分的导电性粒子、玻璃料(glass frit)及有机载体等进行混合的导电性糊膏,通过丝网印刷或孔版印刷等形成电极图案后进行烧成来形成电极。

[0003] 近年来,由于对环境问题的认识提高,即使对太阳能电池也希望切换成不使用铅的材料、部件。

[0004] 作为不含铅的玻璃,例如,专利文献1中记载的硼硅酸锌系的玻璃料,专利文献2中记载的硼硅酸铋系及硼硅酸锌系的玻璃料,专利文献3中记载的硼硅酸系玻璃料,专利文献4中记载的硼酸锌系玻璃料。

[0005] 另一方面,作为低温烧成的玻璃之一,已知荧光显像管的密封用(专利文献5)及光学纤维材料用(专利文献6)的碲系玻璃,但其用途有限,过去几乎未作探讨作为导体形成用途。另外,作为管芯焊接用粘结剂中的玻璃组成,例如专利文献7、8中记载了使用低温烧成的含碲玻璃,但该玻璃含有从环境、安全性考虑有问题的多量铅作为必须成分。

[0006] 以前,本申请人对该碲系玻璃加以关注,采用含碲系玻璃的导电性糊膏形成太阳能电池元件的电极时,已确认可得到显著的作用效果(特愿2009-247220:以下“现有申请说明书”)。

[0007] 本发明对该碲系玻璃进行更进一步研究,得到了结果。即,上述的现有申请说明书中记载的导电性糊膏,使用银作为导电成分,但本发明人等发现,即使作为导电成分采用铜或镍时,通过特定的碲系玻璃也可以得到良好的特性,完成本发明。

[0008] 现有专利文献

[0009] 专利文献1:特开2001-118425号公报

[0010] 专利文献2:特开平10-326522号公报

[0011] 专利文献3:特表2008-543080号公报

[0012] 专利文献4:特开2009-194121号公报

[0013] 专利文献5:特开平10-029834号公报

[0014] 专利文献6:特开2007-008802号公报

[0015] 专利文献7:特开平02-293344号公报

[0016] 专利文献8:特开平04-270140号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明的目的是提供一种即使以铜或镍作为导电成分时,仍可以得到良好的特

性,适于形成太阳能电池元件的电极的导电性糊膏。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明包含以下构成。

[0021] (1)导电性糊膏,其特征在于,其是含有:以铜、镍的任何一种以上作为主成分的导电性粉末、玻璃料、以及有机载体的导电性糊膏,上述玻璃料是实质上不含铅成分,并且,作为网格形成成分,以氧化物换算为 35 ~ 70 摩尔%含碲的碲系玻璃料,上述碲系玻璃料含银作为必须成分。

[0022] (2)按照上述(1)中记载的导电性糊膏,其特征在于,上述碲系玻璃料是以相对全部该碲系玻璃料以氧化物换算为 3 ~ 40 摩尔%含银。

[0023] (3)按照上述(1)或(2)中记载的导电性糊膏,其特征在于,上述碲系玻璃料含钨、钼的任何一种以上。

[0024] (4)按照上述(1)至(3)的任何一项记载的导电性糊膏,其特征在于,用于太阳能电池电极的形成。

[0025] 发明效果

[0026] 按照本发明,作为导电成分,采用铜、镍的任何一种以上作为主成分的导电性粉末的导电性糊膏中,通过采用含银的上述碲系玻璃料,能够形成特性良好的电极。本发明的导电性糊膏,特别适于形成太阳能电池的表面(受光面)电极,把该糊膏在太阳能电池表面的氮化硅等防反射膜上印刷和烧成,能够得到发挥优良的太阳能电池特性的电极。

具体实施方式

[0027] 以下对本发明涉及的导电性糊膏的一实施方案进行说明,但本发明不受以下限定。

[0028] 首先,对本发明涉及的导电性糊膏进行说明。本发明的导电性糊膏,是把铜、镍的任何一种以上作为主成分的导电性粉末、及玻璃料分散在有机载体中制成的。以下对各成分进行说明。

[0029] 导电性粉末以铜、镍的任何一种以上作为主成分,其形状可以使用球状、薄片状、树枝状等原来使用的形状。导电性粉末不限于纯铜或纯镍,作为主成分也可以是铜及/或镍与其他金属的复合粉末、合金粉末、或混合粉末等。与作为主成分的铜及/或镍的复合化、合金化、或混合的金属,未作特别限定,例如,可以举出锌、锡、铝、钨、钼、锰、磷、硅、钛、铟、锑、铬、银、金、钡等。导电性粉末优选平均粒径 0.1 ~ 10 μm 。另外,金属的种类、平均粒径、粒度分布及形状等不同的二种以上导电性粉末混合使用也可。还有,本发明中的主成分,意指该成分占导电性粉末成分超过 50 重量%的成分。导电性粉末中的铜及/或镍的含量,优选合计在 70 重量%以上。

[0030] 本发明中作为玻璃料,采用以碲作为网格形成成分的碲系玻璃。碲系玻璃中,碲是自身未进行玻璃化的形成玻璃主要结构的网格形成成分,其含量相对全部碲系玻璃料,以氧化物换算为 35 ~ 70 摩尔%。当低于 35 摩尔%或超过 70 摩尔%时,玻璃形成困难。更优选的碲含量处于 40 ~ 60 摩尔%的范围。

[0031] 如现有申请说明书所记载的那样,采用含碲系玻璃的导电性糊膏,形成太阳能电池的表面电极时,对表面电极的半导体基板内部难以产生深度腐蚀,火焰穿透

(fire-through) 控制容易,可以得到充分的欧姆接触。

[0032] 然而,根据本发明人等的研究,当导电性糊膏的导电成分以铜或镍作为主成分时,即使使用碲系玻璃,形成的电极的接触电阻升高,难以得到良好的太阳能电池特性。

[0033] 在这里,本发明的特征在于,作为导电性成分含有以铜及 / 或镍作为主成分的导电性粉末的导电性糊膏中,作为必须成分,采用含银的碲系玻璃。通过采用含银的碲系玻璃,即使作为导电性粉末采用铜或镍时,如采用本发明的导电性糊膏形成太阳能电池电极,其接触电阻可格外下降。

[0034] 碲系玻璃中所含的银,当以氧化物换算低于 3 摩尔%时,得不到含银的效果。另外,作为碲系玻璃特性,银的固溶性非常高,但当含量在 40 摩尔%左右或超过该值时,玻璃中银成分有时易于析出。即使银成分析出也无大的问题,有时仍可原样使用,从作为玻璃的稳定性的观点考虑,本发明中优选的银含量,相对全部碲系玻璃料,以氧化物换算为 3 ~ 40 摩尔%。另外,为了得到更好的太阳能电池特性,希望银的含量处于 15 ~ 35 摩尔%的范围。由于上述的银作为碲系玻璃的玻璃成分含有,故采用不含银作为玻璃成分的碲系玻璃,得不到上述效果。

[0035] 本发明中使用的碲系玻璃中,碲作为网格形成成分,形成玻璃网,碲以外作为玻璃网形成的辅助成分,优选含钨、钼的任何一种以上,另外,作为改善乃至调整玻璃特性的成分,含铋、锌、铝的任何一种以上是更优选的。

[0036] 钨与钼一起有助于碲系玻璃的玻璃化范围扩大与稳定化,其含量以氧化物换算,合计低于 5 摩尔%或大于 60 摩尔%,玻璃形成变得困难,故优选合计为 10 ~ 40 摩尔%。

[0037] 铋有助于玻璃化范围的扩大与化学耐久性的提高,以氧化物换算以大于 25 摩尔%含有时,则易产生结晶相,有损玻璃的稳定性。另外,锌有助于玻璃化范围的扩大与稳定化,以氧化物换算以大于 50 摩尔%含有时,则玻璃形成变得困难。另外,铝有助于玻璃的化学耐久性提高,当以氧化物换算大于 25 摩尔%时,添加效果不显著。

[0038] 本发明涉及的碲系玻璃中,铋、锌、铝的优选含量,以氧化物换算合计为 5 ~ 20 摩尔%。

[0039] 本发明涉及的碲系玻璃也可以再含有钾、锂、钠等碱金属元素,镁、钙、锶、钡等碱土金属元素,镉、钇、铈、镧、铈、铪、铌、钽、钛、硼、锆、磷、钼、钒等元素。

[0040] 还有,在下述的实施例中,代表性的乃至优选的碲系玻璃的例子,可以举出含银的碲 - 钨 - 铋系玻璃及碲 - 钼 - 铋系玻璃,本发明中可以使用的碲系玻璃,不限于这些,例如现有申请说明书中记载的各种碲系玻璃,可以使用含银作为玻璃成分的碲系玻璃。

[0041] 本发明的导电性糊膏中,除含银的碲系玻璃料外,为了调节作为导电性糊膏的特性,也可以并用碲系以外的玻璃料。作为碲系以外的玻璃料,可以在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系等公知的玻璃中适当组合碲系玻璃,但优选与 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系玻璃并用。

[0042] 本发明的导电性糊膏中所含的玻璃料的含量,采用导电性糊膏中通常含有的量即可,作为一例,相对导电性粒子 100 重量份,优选含 0.1 ~ 10 重量份。玻璃料的含量,相对导电性粉末 100 重量份,少于 0.1 重量份时,与基体的密合性、电极强度变得极弱。另外,当超过 10 重量份时,因电极表面发生玻璃浮点(glass float),或玻璃流入界面,有时产生接

触电阻增加的问题。

[0043] 另外,尽管未作特别限定,但本发明的导电性糊膏中配合的玻璃料,平均粒径优选在 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 。

[0044] 还有,本发明中使用的碲系玻璃料,实质上不含铅成分,具体的是铅含量为 1000ppm 以下。

[0045] 本发明的导电性糊膏中,另外可根据需要,在不损伤本发明效果的范围内,作为添加剂,可适当配合通常添加的增塑剂、粘度调节剂、表面活性剂、氧化剂、金属氧化物、金属有机化合物等。另外,本申请人在特开 2007-242912 号公报中记载的碳酸银、氧化银、醋酸银等银化合物也可以配合,另外,为了调节烧成温度及改善太阳能电池特性等,也可以适当添加氧化铜、氧化锌、氧化钛等。

[0046] 本发明的导电性糊膏,把上述的导电性粉末、玻璃料,与适当添加的添加剂一起与有机载体进行混合,在该有机载体中均匀分散,制成丝网印刷及其他印刷方法适合流变学的糊膏、涂料或油墨状。

[0047] 作为有机载体,未作特别限定,作为导电性糊膏的载体通常使用的有机粘合剂及溶剂等适当选择加以配合。例如,作为有机粘合剂,纤维素类、丙烯酸树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、松香酯等,另外,作为溶剂,可以举出醇系、醚系、酯系、烃系等有机溶剂或水、这些的混合溶剂。在这里,有机载体的配合量未作特别限定,把导电性粉末、玻璃料等无机成分保持在糊膏中的适当量,根据涂布方法等加以适当调节,通常相对导电性粉末 100 重量份为 $5 \sim 40$ 重量份。

[0048] 作为一例,采用本发明的导电性糊膏的太阳能电池元件,按以下进行制造。

[0049] 半导体基板优选是由单晶硅或多晶硅构成,例如通过含硼等,使呈一导电型(例如 p 型)。在半导体基板的受光面侧表面通过使磷原子等扩散,形成扩散层,形成呈逆导电型(例如 n 型)的区域,再在其上设置氮化硅等防反射膜。另外,在与受光面的相反侧的基板表面,为了形成背面电极及高浓度的 p 型背面电界层(BSF 层),可涂布、干燥铝糊膏及银糊膏、或银-铝糊膏。而且,在上述防反射膜上,采用本发明的导电性糊膏,采用丝网印刷法等通常的方法加以涂布、干燥,然后,进行还原或在中性氛围气中,在峰到达温度 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 的高温,用总烧成时间 $1 \sim 30$ 分钟左右进行烧成,使有机载体成分发生分解、挥发,同时形成表面电极、背面电极、BSF 层。还有,表面电极、背面电极未必同时进行烧成,在背面电极烧成后,形成表面电极也可,另外,在表面电极烧成后形成背面电极也可。另外,为了得到高的光电转换效率,半导体基板的受光面侧表面具有凹凸状(或棱锥状)的织纹结构(textured structure)是优选的。

[0050] 实施例

[0051] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些限定。

[0052] 首先,配制原料,使达到表 1 所示的金属氧化物组成,采用铝坩埚,于 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 进行熔融,使在石墨上流动,进行空气冷却,把得到的玻璃用锆球磨机进行细粉碎,得到玻璃料 A ~ N。表中,玻璃组成的各成分含量,任何一种都是以氧化物换算用摩尔%表示。还有,玻璃料 A、I、M、N 处在本发明的范围外。玻璃料 H、L,在玻璃中稍见银的析出。

[0053] [表 1]

玻璃	玻璃组成[摩尔%]						
	Ta	W	Mo	Bi	Zn	Si	Ag
*A	60	25	0	15	0	0	0
B	57	24	0	14	0	0	5
C	55	23	0	14	0	0	9
D	50	21	0	13	0	0	17
E	46	19	0	12	0	0	23
F	43	18	0	11	0	0	29
G	40	17	0	10	0	0	33
H	38	16	0	9	0	0	38
*I	60	0	30	10	0	0	0
J	57	0	29	10	0	0	5
K	50	0	25	8	0	0	17
L	38	0	19	6	0	0	38
*M	0	0	0	60	20	20	0
*N	0	0	0	57	19	19	5

[0054]

[0055] * 本发明范围外

[0056] (试样 1 ~ 12 的制作与评价)

[0057] 把铜粉末 100 重量份与玻璃料 A ~ L 分别 2 重量份,分散在由乙基纤维素 1.6 重量份及丁基卡必醇 6.4 重量份构成的有机载体 8 重量份中,制成试样 1 ~ 12 的导电性糊膏。

[0058] 采用试样 1 ~ 12 的导电性糊膏,如以下所述,按照 TLM (transmission line model) 法,测定接触电阻。

[0059] 首先,采用碱蚀刻法,形成棱锥型织纹的 2cm×2cm 正方形 p 型硅基板,各个试样分别准备 10 块,对各基板,在其一主面侧上形成磷扩散的 n 型区域(扩散层),再在其上,采用等离子体 CVD 法,形成 SiN 层,使平均厚度达到 75nm。

[0060] 其次,在 SiN 层上,采用制作的试样 1 ~ 12,以 2mm 节距形成数根宽 100 μm、厚 15 μm 的细线形状表面电极,细线电极间的电阻值,采用数字万用表(HEWLETT PACKARD 社制:3458AMULTIMETER)进行测定,求出接触电阻。还有,导电性糊膏的烧成,在非氧化性气氛中于峰温度 800℃进行。

[0061] 得到的结果示于表 2。还有,表中的“接触电阻”栏为平均值。

[0062] 如表 2 所示,用铜作导电成分的导电性糊膏中,通过采用含银成分的碲系玻璃,能够改善接触电阻。

[0063] [表 2]

[0064]

	导电成分	玻璃	接触电阻 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
*试样1	Cu	*A	1.20
试样2	Cu	B	0.75
试样3	Cu	C	0.42
试样4	Cu	D	0.24
试样5	Cu	E	0.11
试样6	Cu	F	0.11
试样7	Cu	G	0.09
试样8	Cu	H	0.10
*试样9	Cu	*I	0.60
试样10	Cu	J	0.08
试样11	Cu	K	0.15
试样12	Cu	L	0.12
*试样13	Ni	*A	0.60
试样14	Ni	F	0.13
*试样15	Cu	*M	13.43
*试样16	Cu	*N	4.87

[0065] * 本发明范围外

[0066] (试样 13 ~ 14 的制作与评价)

[0067] 其次,除用镍粉末作为导电性粉末以外,与试样 1 ~ 12 同样操作,制作试样,求出接触电阻。其结果一并示于表 2。

[0068] 如表 2 所示,导电成分为镍时,通过采用含银成分的碲系玻璃,能够改善接触电阻。

[0069] (试样 15 ~ 16 的制作与评价)

[0070] 除采用碲系玻璃料 M ~ N 以外,与试样 1 ~ 12 同样操作,制作试样,求出接触电阻。其结果一并示于表 2。

[0071] 如表 2 所示,已发现通过在碲系玻璃料中也含银成分,接触电阻得到改善,与采用碲系玻璃料相比,其值升高。