



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102301485 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200980152998. 4

代理人 朱黎明

(22) 申请日 2009. 12. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/139, 758 2008. 12. 22 US

H01L 31/0224 (2006. 01)

H01L 21/285 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/068914 2009. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02010/075247 EN 2010. 07. 01

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

申请人 北卡罗来纳州立大学

(72) 发明人 W · 博兰德 H · D · 格利克斯曼

J-P · 马里亚

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

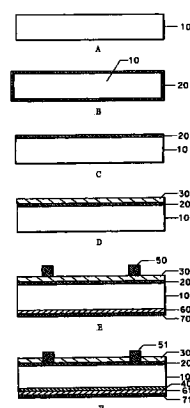
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 15 页

(54) 发明名称

用于形成光伏器件的组合物和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种光伏电池,包括硅太阳能电池,以及用于制备此类光伏电池的方法和组合物。在具有 p 型硅基极和 n 型硅层的硅基板上提供氮化硅层、与所述氮化硅层接触的交换金属以及与所述交换金属接触的非交换金属。焙烧此组合件以在硅基板上形成金属硅化物触点,以及与所述金属硅化物触点接触的导电金属电极。所述交换金属选自镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合,而所述非交换金属选自银、铜、锡、铋、铅、锑、砷、铟、锌、锆、金、钨、铍、以及它们的组合。



1. 用于制造光伏器件的方法,所述方法包括:
提供具有 p 型硅基极和 n 型硅层的硅基板,
在所述硅基板的所述 n 型硅层上形成氮化硅层,
将交换金属放置成与所述氮化硅层接触,
将非交换金属放置成与所述交换金属接触,
焙烧所述硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属以形成用于所述 n 型硅层的金属硅化物触点以及与所述金属硅化物触点接触的导电金属电极。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述交换金属为一种或多种选自镍、钴、铁、钼和锰的金属。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述非交换金属为选自以下的一种或多种金属:银、铜、锡、铋、铅、砷、锑、锌、金、镉和铍。
4. 权利要求 1 的方法,其中放置成与所述氮化硅层接触的所述交换金属和放置成与所述交换金属接触的所述非交换金属均涂覆有焊剂。
5. 权利要求 1 的方法,其中将所述交换金属和所述非交换金属结合以形成金属组合物,接着将所述金属组合物沉积到所述 n 型硅层上。
6. 权利要求 2 的方法,其中所述交换金属为具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的颗粒形式:0.2 微米、0.5 微米、1 微米、3 微米、5 微米和 10 微米。
7. 权利要求 3 的方法,其中所述非交换金属为具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的颗粒形式:0.2 微米、0.5 微米、1 微米、3 微米、5 微米和 10 微米。
8. 权利要求 5 的方法,其中所述金属组合物的交换金属和所述非交换金属为交换金属和非交换金属的合金形式,并且所述合金为具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的合金金属颗粒形式:0.2 微米、0.5 微米、1 微米、3 微米、5 微米和 10 微米。
9. 权利要求 8 的方法,其中所述交换金属在所述金属组合物中形成介于 1 和 40 重量%之间的总金属。
10. 权利要求 8 的方法,其中所述合金金属颗粒涂覆有焊剂。
11. 权利要求 1 的方法,其中所述硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属在介于 400°C 和 950°C 之间的温度下焙烧。
12. 权利要求 11 的方法,其中在氧分压小于或等于 10^{-6} 标准大气压的低氧气氛中焙烧硅基板、氮化硅层和交换金属。
13. 用于制备硅太阳能电池的方法,所述方法包括:
提供具有 p 型硅基极和 n 型硅层的硅基板,
在所述硅基板的所述 n 型硅层上形成氮化硅抗反射层,
将交换金属放置成与所述氮化硅抗反射层接触,
将非交换金属放置成与所述交换金属接触,
焙烧所述硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属以形成用于所述 n 型硅层的金属硅化物触点以及与所述金属硅化物触点接触的导电金属电极。
14. 权利要求 13 的方法,其中通过薄膜沉积将所述交换和非交换金属放置成与所述氮化硅抗反射层接触。
15. 权利要求 13 的方法,其中通过厚膜沉积将所述交换和非交换金属放置成与氮化硅抗反射层接触。

16. 权利要求 13 的方法,其中所述抗反射涂层的厚度在 70 至 100 纳米的范围内。

17. 权利要求 13 的方法,其中所述交换金属为一种或多种选自镍、钴、铁、锰、钼的金属,

并且其中所述非交换金属为一种或多种选自银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锌、金、镉和铍的金属。

18. 用于在光伏电池氮化硅抗反射层上生成电触头的厚膜组合物,所述组合物包括:

一种或多种选自镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合的交换金属;

一种或多种选自银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锌、金、镉、铍以及它们的组合的非交换金属;

其中所述交换和非交换金属混于有机介质中;并且

其中所述交换金属和非交换金属为具有在 0.2 至 10 微米范围内的平均直径的颗粒形式。

19. 权利要求 18 的厚膜组合物,其中将所述交换金属和非交换金属制成合金并且为所述合金的颗粒形式。

20. 光伏器件,所述光伏器件包括:

包括 n 型硅层的基板;

粘附并设置在所述 n 型硅层上的触点,所述触点包括金属硅化物,其中所述金属选自镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合,其中所述金属硅化物触点提供了用于所述 n 型硅层的低肖特基势垒高度触点,所述触点具有小于 0.8eV 的接触电阻;

粘附并设置在所述金属硅化物触点上的导电金属电极,包括选自银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锌、锗、金、镉、铍以及它们的组合的导电金属。

用于形成光伏器件的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明主要涉及硅太阳能电池装置。具体地讲,本发明涉及用以形成用于太阳能电池装置 n 型硅的电触头的组合物和方法。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明可应用于一系列的半导体装置,尽管其在诸如光电探测器和太阳能电池之类的光接收元件中尤其有用。下文以太阳能电池作为现有技术的具体实例对本发明背景进行描述。

[0004] 常规的地面太阳能电池一般由薄的硅 (Si) 晶片制成,在晶片上已生成整流结或 p-n 结,并且随后已在晶片的两侧上形成导电的电极触点。具有 p 型硅基底的太阳能电池结构在基底或背面上具有正极触点,在处于电池正面或光照面的 n 型硅或发射极上具有负极触点。“发射极”是硅层,该硅层经过掺杂以便生成整流结或 p-n 结,并且相比于 p 型硅基底较薄。众所周知,在半导体的 p-n 结上入射的合适波长的辐射充当在该半导体中生成空穴-电子对的外部能量源。由于 p-n 结处存在电势差,空穴和电子以相反的方向跨过该结移动。电子移动到负极触点,空穴移动到正极触点,从而产生能向外部电路输送电力的电流。

[0005] 图 1 为以侧正视图示出的方法流程图,其示出了按照常规方法和材料进行的半导体装置的制造。

[0006] 图 1A 中提供了 p 型硅基板 10。该基板可由单晶硅或多晶硅构成。如图 1B 所示,形成了图 1B 中的 n 型层 20 以用于生成 p-n 结。用于形成 n 型层的方法一般是通过元素周期表中 V 族的供体掺杂剂的热扩散,优选为磷 (P),使用三氯化磷 (POCl_3)。扩散层的高度通常约为 0.3 至 0.5 微米 (μm)。磷掺杂会使硅的表面电阻下降到介于几十欧姆每平方 ($\Omega/\square$) 至小于 100 欧姆每平方 ($\Omega/\square$) 之间。在不进行任何特别修改的情况下,扩散层 20 形成在硅基板 10 的整个表面上。

[0007] 接下来,使用抗蚀剂或类似物保护该扩散层的一个表面,并通过蚀刻移除图 1B 所示制品上除一个表面外的所有扩散层 20。移除抗蚀剂,留下图 1C 所示的制品。

[0008] 接下来,如图 1D 所示,在上述 n 型扩散层上形成绝缘的氮化硅 Si_3N_4 膜或氮化硅 SiNx:H 膜,以形成抗反射涂层 (ARC)。 Si_3N_4 或 SiNx:H 抗反射涂层 30 的厚度为约 700 至 900 Å。作为氮化硅供选择的替代方案,氧化硅可用作抗反射涂层。

[0009] 如图 1E 所示,在氮化硅膜 30 上丝网印刷用于正面电极的银浆 50,然后干燥。此外,在基板的背面,相继丝网印刷铝浆 60 和背面银浆或银/铝浆 70 并干燥。然后在红外加热炉中,在大约 700°C 至 975°C 的温度范围的空气中共烧正面和背面浆料几分钟至几十分钟。

[0010] 如图 1F 所示,焙烧期间作为掺杂剂的铝从铝浆扩散到硅基板 10 中,从而形成包含高浓度铝掺杂剂的 p+ 层 40。该层一般被称为背表面场 (BSF) 层并且有助于改善太阳能电池的能量转化效率。

[0011] 焙烧还将铝浆 60 转化成铝背面电极 61。同时焙烧背面银或银/铝浆 70,变成银或银/铝背面电极 71。焙烧期间,背面铝与背面银或银/铝之间的边界呈合金状态,从而实

现电连接。该铝电极还掺杂硅以形成 p+ 层 40。因为无法焊接至铝电极,所以在部分背面上形成银背面片式电极作为用于通过铜带或类似物的方法与太阳能电池互连的电极。

[0012] 在混烧过程中,正面电极成型的银浆 50 烧结并穿透氮化硅膜 30,因此能够电接触 n 型层 20。此类方法一般称为氮化硅的“烧透”或“蚀刻”。图 1F 的层 51 中可以清晰看到该烧透状态。

[0013] 常规的正面电极银浆包含银粉、有机基料、溶剂、玻璃料,还可能包含各种添加剂。银粉用作电极触点的主材料并提供低电阻。玻璃料可以包含铅或其他低熔点成分以提供约 300 至 600℃ 的软化点。玻璃料还可使烧结的银粘合到硅。添加剂可用作附加的掺杂剂,用于改变 n 型传导性。在焙烧过程中,玻璃熔融并穿透氮化硅膜以便银可以电接触 n 型硅层。焙烧后的界面结构由多个相组成:基板硅;银-硅岛;位于绝缘玻璃层内的银沉淀;以及块状烧结的银。因此,接触机理为银-硅岛和银沉淀的欧姆接触与隧道式穿透玻璃薄层这两种形式的混合。用于太阳能电池的电极触点对于电池的性能很重要。高电阻的硅/电极触点界面将阻碍电流从电池转移到外部电极,从而会降低效率。因此,最优化导体浆料的组成和焙烧温度分布图以获取最高的电池效率。然而,玻璃在金属-硅界面处的存在必然导致所得的接触电阻比纯金属与硅接触可以达到的接触电阻高。

[0014] 形成至双极硅器件的低电阻触点存在相应的困难。所有的元素半导体触点都具有使接触整流的势垒。肖特基势垒高度 (SBH) 对于穿过金属-半导体 (MS) 结的电导而言是整流势垒,因此该势垒高度对任何半导体器件的成功操作都至关重要。SBH 的量级反应了 MS 界面上半导体的大多数势垒带边缘的势能与金属费米能级之间的不匹配。在一个金属/n 型半导体表面处,SBH 是传导带最小值与费米能级之间的差值。SBH 越低,与硅之间的接触越好。已知用于 n 型硅半导体装置的触点的肖特基势垒高度偏低。例如美国专利 3,381,182、3,968,272 和 4,394,673 公开了当金属被设置为与硅接触并被加热时,各种会形成与双极硅器件的低 SBH 触点的硅化物。授予 Borland 等人的美国专利申请 61/088,504 公开了金属氮化物作为低肖特基势垒高度触点的用途,该触点通过使氮化硅与元素周期表中的 4B 和 5B 族金属反应而形成,其中可能形成一些金属硅化物。与用于硅太阳能电池正面电极触点的 n 型硅接触的无玻璃纯硅化物触点未有公开。

[0015] 需要用于形成光伏器件正面电极触点的新型组合物和方法,其可以使接触电阻显著降低、保持良好的粘附性、使用安全、经济,并且材料和方法易于获取和实施。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明公开了一种用于制备光伏器件的方法,其中提供了具有 p 型基极和 n 型硅层的硅基板。氮化硅层在该硅基板的 n 型硅层上形成。将交换金属设置为与氮化硅层接触,而将非交换金属设置为与交换金属接触。焙烧硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属以形成用于 n 型硅层的金属硅化物触点以及与金属硅化物触点接触的导电金属电极。交换金属可以是一种或多种选自钴、镍、铁、锰和钼的金属以及它们的组合。非交换金属优选地选自银、铜、锡、铋、铅、铟、镉、金、镉、铍以及它们的组合。金属硅化物触点提供了用于 n 型硅层的低肖特基势垒高度的触点。可以通过此方法制造光伏器件以便包括此类金属硅化物触点。

[0018] 在一个实施方案中,硅基板的 n 型硅层上设置与氮化硅层接触的交换金属和设置与该交换金属接触的非交换金属都涂覆有焊剂。在另一个公开的实施方案中,交换金属与

非交换金属组合以形成金属组合物,随后将该金属组合物沉积在硅基板的 n 型硅层上。交换金属优选为具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的颗粒形式:0.2、0.5、1、3、5 和 10 微米。非交换金属优选为具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的颗粒形式:0.2、0.5、1、3、5 和 10 微米。

[0019] 在一个公开的实施方案中,金属组合物的交换金属和非交换金属为交换金属和非交换金属的合金形式,并且该合金可以为优选地具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径的颗粒形式:0.2、0.5、1、3、5 和 10 微米。优选地,金属组合物中交换金属构成介于 1 和 40 重量%之间的总金属。在一个公开的实施方案中,合金金属颗粒涂覆有焊剂。

[0020] 在一个公开的实施方案中,在介于 400°C 和 950°C 之间的温度下焙烧硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属。在一个实施方案中,在氧分压小于或等于 10^{-6} 标准大气压的低氧气氛中焙烧硅基板、氮化硅层和交换金属。公开了在富氮气氛中进行焙烧。在另一个实施方案中,交换金属和非交换金属涂覆有焊剂并在介于 400°C 和 950°C 之间的空气气氛中进行焙烧。

[0021] 还公开了用于制备硅太阳能电池的方法。根据已公开的方法,提供了具有 p 型硅基板和 n 型硅层的硅基板;氮化硅抗反射层形成在硅基板的 n 型硅层上;将交换金属放置成与所述氮化硅抗反射层接触;将非交换金属放置成与交换金属接触;并焙烧硅基板、氮化硅层、交换金属和非交换金属以形成用于 n 型硅层的金属硅化物触点以及与金属硅化物触点接触的导电金属电极。通过薄膜沉积可以将交换金属和非交换金属放置成与氮化硅抗反射层接触。作为另外一种选择,通过厚膜沉积可以将交换金属和非交换金属放置成与氮化硅抗反射层接触。抗反射涂层的厚度优选在 70 至 100 纳米的范围内。公开的交换金属包括镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合。公开的非交换金属包括银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锑、金、镉、铍以及它们的组合。

[0022] 还公开了用于在光伏电池的氮化硅抗反射层上生成电触头的厚膜组合物。该厚膜组合物包含一种或多种选自镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合的交换金属;以及一种或多种选自银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锑、金、镉、铍以及它们的组合的非交换金属。交换和非交换金属提供在有机介质中,其中交换金属和非交换金属为具有在 0.2 至 10 纳米范围内的平均直径的颗粒形式。在一个优选的实施方案中,交换金属和非交换金属被铸成合金并且为此合金的颗粒形式。金属合金颗粒可以涂覆有焊剂。还公开了具有由该公开组合物形成的正面电极触点的硅太阳能电池。

[0023] 还公开了包括基板的光伏器件,该基板包括:n 型硅层;设置在 n 型硅层上并粘附其上的金属硅化物触点,其中该金属为镍、钴、铁、锰、钼以及它们的组合;以及粘附并设置在所述金属硅化物上的导电金属电极,其中该导电金属电极包括选自银、铜、锡、铋、铅、铟、砷、锑、金、镉、铍以及它们的组合的导电金属。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 为以侧正视图示出的方法流程图,其示出了按照常规方法和材料进行的半导体装置的制造。

[0026] 图 1 中所示的附图标号说明如下。

[0027] 10:p 型硅基板

[0028] 20:n- 型扩散层

[0029] 30 :抗反射涂层

[0030] 40 :p+ 层 (背表面场, BSF)

[0031] 50 :形成在正面上的银浆

[0032] 51 :银正面电极 (通过焙烧正面银浆获得)

[0033] 60 :形成在背面上的铝浆

[0034] 61 :铝背面电极 (通过焙烧背面铝浆获得)

[0035] 70 :形成在背面上的银浆或银 / 铝浆

[0036] 71 :银或银 / 铝背面电极 (通过焙烧背面银浆获得)

[0037] 图 2 示出了氮化硅与下列金属在一个标准大气压的氮分压条件下反应时, 自由能 (ΔG) 与温度的计算图 :镍、钴、钼、锰和铁。

[0038] 图 3 示出了氮化硅与镍在各种氮分压条件下反应时, 自由能 (ΔG) 与温度的计算图。

[0039] 图 4 示出了各种金属和硅化物到 n 型硅的肖特基势垒高度

[0040] 图 5 以侧正视图示出了根据本发明制造硅太阳能电池的方法。

[0041] 图 6 示出了镍和氮化硅粉末之间反应的差热分析 (DTA) 和热重分析 (TGA) 结果。

[0042] 图 7 示出了镍和氮化硅粉末的 DTA/TGA 运行后反应产物的 X 射线分析。

[0043] 图 8 示出了钴和氮化硅粉末之间反应的 DTA/TGA 结果。

[0044] 图 9 示出了钴和氮化硅粉末的 DTA/TGA 运行后反应产物的 X 射线分析。

[0045] 图 10 示出了 70 重量%银、30 重量%铜和 3 重量%钴合金粉末与氮化硅粉末之间反应的 DTA/TGA 结果。

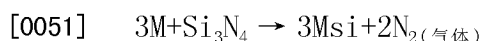
[0046] 图 11 示出了 70 重量%银、30 重量%铜和 3 重量%锰合金粉末与氮化硅粉末之间反应的 DTA/TGA 结果。

[0047] 根据惯例, 下文所讨论附图的各个特征未必按比例绘制。附图中各个特征和元件的尺寸可以放大或缩小以便更清晰地示出本发明的实施方案。

[0048] 发明详述

[0049] 公开了用于 n 型硅、具有低肖特基势垒高度的电极触点的光伏器件。还公开了用于制备光伏器件的方法, 该光伏器件具有用于 n 型硅的低肖特基势垒高度的电极触点。公开的光伏器件为太阳能电池, 但也可能是具有用于诸如光电探测器或发光二极管之类 n 型硅的电极触点的其他光伏器件。公开的实施方案是 n 型硅上具有正面电极的太阳能电池, 其具有包含硅化物的低肖特基势垒高度电极触点。

[0050] 如本文所用, 术语“交换金属” (M) 是指与氮化硅反应以形成稳定高导电金属和氮气, 而不形成金属氮化物的金属或金属混合物。例如, 交换金属可以按照下列反应式与氮化硅反应 :



[0052] 此类金属包括选自镍 (Ni)、钴 (Co)、钼 (Mo)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 的金属或他们的混合物。这些金属具有可使该反应可能发生的热力学特性。

[0053] 虽然一般将 MSi 显示为优选的产物硅化物, 但根据金属存在的量以及反应的程度, 可能会形成其他金属硅化物。此类金属硅化物可描述为 M_xSi_y , 其中 M 为选自上文所述组的金属, Si 为硅, 并且 x 和 y 可根据金属含量和反应的程度而变化。组合物包括但不限于

于 Ni_3Si 、 Ni_5Si 、 Ni_2Si 、 Ni_3Si_2 、 NiSi 、 Co_3Si 、 Co_2Si 、 CoSi 、 Mn_3Si 、 Mn_5Si_3 、 MnSi 、 Mo_3Si 、 Mo_3Si_2 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 和 FeSi 。也可能不存在完美的组合物化学计量。

[0054] 如本文所用,术语“非交换金属”是指不能与氮化硅中的氮交换以生成导电金属硅化物或对氮化硅表现为惰性的金属或金属混合物。优选的非交换金属具有相对低的熔点,以便在与交换金属混合或合铸时可以降低反应温度并使反应动力学加速。可通过使用共晶组合物来设计具有多种元素的金属组合物,以获得所需熔点。

[0055] 还可以选择具有相对较低电阻系数的非交换金属以获取载流特性。非交换金属可以选自但不限于以下金属组,诸如:银 (Ag)、铜 (Cu)、锡 (Sn)、铋 (Bi)、铅 (Pb)、砷 (As)、锑 (Sb)、锌 (Zn)、金 (Au)、镉 (Cd) 和铍 (Be)。可包含少量的其他金属,例如具有高熔点的其他金属(例如钯 (Pd)),以获得其他特定属性。可包含少量 5A 族元素(磷、砷、锑、铋),因为它们可以额外地用作供体掺杂剂。非交换金属组通常不包括元素周期表中的第 3 族元素(硼 (B)、铝 (Al)、镓 (Ga)、铟 (In) 和铊 (Tl)),因为它们可能受体掺杂 n 型硅并且使其表面电阻率上升太高。

[0056] 图 2 的计算图示出了在 1 个标准大气压的氮分压下,氮化硅与各种交换金属之间自由能 (ΔG) 随温度的变化。金属与氮化硅反应温度的开始可在 ΔG (反应的自由能)的零点处进行预测。因此,在一个标准大气压的流动氮气氛下,据预测镍仅在温度超过约 1250°K 时与氮化硅反应。对于钴、钼、锰和铁,反应温度分别为约 1400°K 、 1150°K 、 1650°K 和 1600°K 。这些温度对于硅太阳能电池方法而言通常太高。然而,将交换金属与具有低熔点的金属制成合金则可以实现较低的反应温度。

[0057] 图 3 为显示降低氮分压与降低镍反应温度之间关系的概念图。其他金属也具有类似的预测。因此,一种降低反应温度的方法即为降低氮分压。这可以通过使用中性气体如氩气稀释氮来完成。其他气体如一氧化碳或氢也可用作合适的稀释剂。

[0058] 硅化镍和硅化钴用于 n 型硅的肖特基势垒高度触点为大约 0.6 至 0.65eV(电子伏特),如图 4 所示(改编自 Andrews 等人的“Barrier Heights to n-Silicon”,J. Vac. Sci. Tech 11,6,972,1974)。这类似于银质金属(约 0.65eV),硅太阳能电池中 n 型硅的常规触点。因此,对于用于 n 型硅的低接触电阻触点而言,镍和钴的硅化物是具有吸引力的选择。如本文所用,用于 n 型硅的“低肖特基势垒高度”触点具有小于 0.8eV 的接触电阻。

[0059] 上述金属可以通过薄膜方法(包括但不限于溅射、金属蒸发、化学气相沉积、原子层沉积、脉冲激光沉积等)沉积到氮化硅上。交换金属和非交换金属可采用它们的基本状态或以单独分层的方式进行沉积,或者共同沉积形成混合物或合金。通过薄膜方法沉积的金属一般是通过掩模或光致抗蚀剂以连续薄层的形式沉积在氮化硅的表面上以便限定所需的图案。

[0060] 也可通过厚膜方法沉积金属。厚膜方法包括但不限于丝网印刷、喷墨印刷或光成像技术。丝网印刷是一种高性价比的方法,因而具有优势。在这种情况下,上述包含交换和非交换金属浆料、采用粉末形式的浆料通过丝网印制到氮化硅的表面上。该丝网将限定所需的图案。

[0061] 由交换金属制成、用于丝网印刷厚膜浆料的合适粉末应尽可能不含氧化物,以使上述反应不受交换金属自生氧化物的妨碍。由于交换金属的氧化特性,它们会在室温空气中形成一些预定厚度的氧化物,因此粉末的粒度越大,总的氧化物含量就越低。因此,一

般优选使用最大粒度符合厚膜浆料良好制备特性的粉末来最大限度地降低氧化物的含量。对于最优的厚膜浆料特性,此类交换金属粉末应当具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径:0.2 微米、0.5 微米、1 微米、3 微米、5 微米和 10 微米,更优选地介于 0.5 微米和 5 微米之间。由非交换金属制成的合适粉末也应尽可能不含氧化物。非交换金属粉末应当具有介于并包括以下任何两个直径的平均直径:0.2 微米、0.5 微米、1 微米、3 微米、5 微米和 10 微米,更优选介于 0.5 微米和 5 微米之间。

[0062] 对于厚膜沉积,通过机械式混合使上述金属粉末与有机介质混合,以形成称为“厚膜浆料”的粘稠组合物,该组合物具有适于印刷的稠度和流变学性质。该有机介质为临时性材料,因为它在焙烧方法的初始阶段被烧尽。有机材料完全烧尽的温度取决于厚膜浆料组合物中有机材料的化学性质和用量,因此可以设计在较低或较高温度下烧尽组合物。有机介质必须使得金属粉末能够以适当的稳定度在其中分散。介质的流变性质必须能赋予组合物良好的应用性能,包括:金属粉末的稳定分散体、用于丝网印刷或其他所需应用方法的合适粘度和触变性、基板的适宜浆料可润湿性以及良好的干燥速度。在公开的厚膜组合物中使用的有机介质优选为非水的惰性液体。可使用多种有机介质中的任何一种,其可以包含或不含增稠剂、稳定剂和/或其他常用添加剂。有机介质通常为聚合物溶于溶剂中的溶液。此外,少量添加剂例如表面活性剂可作为有机介质的一部分。

[0063] 有机介质在很多情况下最常用的聚合物为乙基纤维素。其他用于有机介质的聚合物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、低级醇的聚甲基丙烯酸酯以及乙二醇单乙酸酯的单丁基醚。

[0064] 存在于公开的厚膜组合物中的最广泛使用的溶剂为醇酯和萘烯,例如 α -或 β -萘品醇或它们与其他溶剂例如煤油、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。此外,在载体中可包含挥发性液体,以促进载体在涂覆到基板上之后快速硬化。对这些溶剂和其他溶剂的各种组合进行配制,以达到所需的粘度和挥发性特性。

[0065] 根据所选的聚合物,有机介质(聚合物和溶剂)中存在的聚合物在 1 重量%至 11 重量%组合物的范围内。厚膜组合物中有机介质与金属组分的比率取决于涂覆浆料的方法和所用的有机介质类型,并且可以变化。通常,为获得良好的润湿,厚膜组合物将包含 70 至 95 重量%的金属组分和 5 至 30 重量%的有机介质。

[0066] 低肖特基势垒高度触点(来源于交换金属交换氮化硅中的氮以形成金属硅化物)的厚度可与氮化硅层大致相同(70 至 100 纳米),或者根据焙烧方法、交换金属的沉积量以及是否与下面的 n 型硅发生反应,而可能多达几微米。然而,这也有利于形成低电阻率的电流载体,用以将电流携带至外部电路。也就是说,低电阻的电极或额外的金属层是所期望的。这可以通过在焙烧方法之前将非交换金属层沉积在交换金属层上来完成。另一个方法是将合适量的交换金属与非交换金属进行共沉积。共沉积方式可以包括金属混合物或交换金属与非交换金属的合金。根据氮化硅的厚度、交换金属以及沉积厚度调整混合物或合金组合物中交换金属的量。通常交换金属构成组合物中约 1 至 40 重量%的金属,而非交换金属则构成组合物中 99 至 60 重量%的金属。

[0067] 可以通过以下方法制造具有如本文所述的低肖特基势垒高度电极触点的太阳能电池。

[0068] 参见图 5, 其中提供了图 5A 中所示的制品。该制品可包括单晶硅或多晶硅, 并包括 p 型硅基板 10、n 型扩散层 20 以及抗反射涂层 30。图 5A 中所示的制品可如上文有关图 1D 中所示制品的描述进行制备,

[0069] 参见图 5, 其中提供了图 1D 的制品并如图 5A 所示。参见图 5B, 在基板的背面相继丝网印刷铝浆 60 和背面银浆或银 / 铝浆 70, 并干燥。然后在红外热炉中, 在大约 700℃ 至 975℃ 的温度范围的空气中焙烧背面浆料几分钟至几十分钟。焙烧将生成图 5C 的制品。

[0070] 参考图 5C, 与常规方法中一样, 焙烧过程中铝从铝浆扩散入硅基板 10 中作为掺杂剂, 形成包含高浓度铝掺杂剂的 p+ 层 40。

[0071] 焙烧将铝浆 60 转化成铝背面电极 61。同时焙烧背面银或银 / 铝浆 70, 变成银或银 / 铝背面电极 71。焙烧期间, 背面铝与背面银或银 / 铝之间的边界呈合金状态, 从而实现电连接。铝电极占据背面电极的大部分区域, 部分原因是需要形成 p+ 层 40。由于无法焊接到铝电极, 所以在部分背面上形成银背面片式电极作为用于通过铜带或类似物的方法与太阳能电池互连的电极。

[0072] 现在通过厚膜或薄膜沉积方法, 以对应于正面电极指状物和 / 或母线的样式, 将本文所述的新型交换金属组合物涂覆到氮化硅绝缘膜 30 上, 如图 5D 中 80 所示。可在同一图案上通过单独沉积交换金属, 再沉积非交换金属来完成沉积 (两个层均如图 5D 中的单层 80 所示), 或者通过单一沉积交换金属和非交换金属的混合物或交换金属 / 非交换金属合金来完成。

[0073] 沉积的金属组合物即被焙烧。焙烧通常在温度范围为 400℃ 至 950℃ 的热炉中进行, 实际的温度取决于金属组合物。可以优选在该范围的较低温度端进行焙烧, 因为金属的氧化会大大降低。焙烧可以在保护性气氛中进行, 该保护性气氛可包含真空、纯氮气、氢气和氮气的混合物或者其他诸如氩气、一氧化碳和 / 或水的混合物。此类气体混合物可用于控制焙烧过程中氧气和氮气的分压以避免交换金属和非交换金属的氧化。防止氧化所需的准确氧气分压 (PO_2) 取决于该金属组合物。完全保护金属不发生氧化的气氛可通过热动力学根据 “F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst., 160, 261 (1948)” 中所公开的温度计算或图表, 衍生自生成氧化物的标准自由能。然而, 一般来讲, 氧气的分压 (PO_2) 介于大约 10^{-6} 至 10^{-14} 标准大气压之间是合适的。这通常可通过使用纯氮气、一氧化碳 / 二氧化碳混合物、氩气、合成气体 (1 至 4% 的氢气混于氮气中)、氢气和氩气的混合物或者真空来完成。使用中性气体如氩气可能是有利的, 因为它可以稀释氮气并降低反应的温度。二氧化碳和一氧化碳也可用于稀释氮气。为进一步保护, 可在有机介质的裂解过程中有意形成包含一氧化碳和氢气的原位还原气氛。较高温度下都还未烧尽的介质可以完成该过程。此外, 可将特别设计用于在其分解过程中生成一氧化碳和氢气的有机材料添加到浆料中。此类添加物包括甲酸盐、乙酸盐等。可通过有机介质的化学性质和含量来调节由有机内容物裂解而得的原位还原环境, 以便在一些情况下, 无需使用保护性气氛就可以完成在空气中进行焙烧。还可以使用诸如钛板或澄清剂之类的消氧剂来清除气体中的氧气, 或者可以使用保护性焊剂。

[0074] 在使用合适焊剂保护的情况下, 在空气中焙烧是可行的。焊剂在金属的焊合、硬钎焊和焊接中为人们所熟知, 并用于覆盖和保护熔化的金属以防止氧化。用于交换金属的焊剂可以是元素周期表中第 1 族金属的氟化物和氯化物, 金属例如钠、锂、钾和铯。也可以包

括其他化合物,例如氯化铵、磷酸氢铵、硼酸、硼、硼砂和有机卤化物。焊剂还可用作浆料在交换金属层(图中未示出)的表面上形成层,或者在使用厚膜沉积方法时将焊剂粉末添加到厚膜金属浆料中。焊剂甚至还可用作粉末的涂层。焊剂可以配制为在相对较低的温度下熔融并可以溶解金属氧化物,以便它们保持无氧化物的干净表面,并且可使焊剂具有水溶性,这样可在焙烧方法后将它们冲掉。

[0075] 理想的是,在厚膜方法中,如果将焊剂加入到厚膜浆料中,将焊剂配制成在稍低于有机介质裂解的温度下熔融。在有机介质的裂解过程中,会因沉积的有机内容物而存在保护性环境。完成裂解后,无机焊剂将承担起保护作用。

[0076] 在焙烧过程中可能会优选地形成熔融的交换金属合金。由于通过液相的帮助加速了转化动力学,熔融的金属可实现转化反应温度的降低。在先沉积交换金属再沉积非交换金属的情况下,或者在将两种金属作为混合物进行沉积的情况下,非交换金属将熔融并快速溶解交换金属形成熔融合金。在沉积合金的情况下,金属将熔融以形成熔融的合金。在金属熔融的同时,交换金属优选地通过熔融的金属移至氮化硅界面并与氮化硅反应以形成交换金属硅化物。当交换金属在界面处耗尽时,更多的交换金属会移至该界面进行反应。这会持续到熔融合金中的交换金属在形成金属硅化物的过程中耗尽或者通过终止焙烧过程而结束该反应。过程中包含的熔融金属加快了氮化硅转化为交换金属硅化物的动力学,使得焙烧可在相对较低的温度下完成,例如介于 400°C 和 950°C 之间。

[0077] 参见图 5E,焙烧将形成包括以下元件的电极:a)由抗反射涂层 30 的转化形成的硅化物第一层 90,该涂层反应性地结合到下面的 n 型硅层 20 上,b)由熔融金属形成的金属第二层 92。如果在方法中使用焊剂,它将在焙烧后残留在电极表面,并且可以在焙烧后洗去。

[0078] 虽然可能优选的是在焙烧过程中形成熔融的交换金属合金,但焙烧未使非交换金属熔融并且转化过程在未熔融的固体状态下发生是完全可行的。最后,还可行的是,可以改进本文所述的工序,使得本文所述的新型组合物可以与背面浆料共焙烧。

实施例

[0079] 实施例 1

[0080] 使用研钵和研杵制备 1 : 1 体积比的 1 微米直径镍粉末和结晶氮化硅粉末混合物。通过将混合物在氮气下加热至大约 1300°C,同时运行差热分析和热重分析(DTA/TGA)。运行过程中混合物盛在氧化铝坩埚中。氮气流量为 100mL/min。加热速率为 10°C/min。图 6 示出了 DTA/TGA 运行的结果。正如通过 TGA 所看到的,反应在大约 1225°C 处开始,反应将导致大约 10% 的重量损失,这说明氮气从氮化硅中释放出来。在相同的温度下,DTA 运行中观察到的吸热示出了熔融。因为镍在 1453°C 时熔融,熔融吸热表示镍和硅的合铸已经发生。从“Constitution of Binary Alloys”,Max Hansen,第二版,McGraw Hill,1958 的镍-硅相图中,10%按重量计的硅与镍合铸将熔点降至大约 1200°C。图 7 示出了 TGA/DTA 运行后混合物的 X 射线衍射。它显示存在的大量硅化镍证实了熔融吸热是由硅化镍的形成所致。还会存在一些未反应的镍和残余量的未反应的氮化硅。

[0081] 实施例 2

[0082] 使用研钵和研杵制备 1 : 1 体积比的 1 微米直径钴粉末和结晶氮化硅粉末混合物。通过在氮气下将混合物加热至大约 1300°C,运行同步 DTA/TGA。运行过程中混合物盛

在氧化铝坩埚中。氮气流量为 100mL/min。加热速率为 10°C/min。图 8 示出了 DTA/TGA 运行的结果。正如通过 TGA 所看到的,反应在大约 1137°C 处开始,反应导致大约 9% 的重量损失,这说明氮气从氮化硅中释放出来。在相似的温度下,DTA 运行中观察到的吸热示出了熔融。因为钴在 1495°C 时熔融,熔融吸热指示钴和硅的合铸已经发生。从“Constitution of Binary Alloys”,Max Hansen,第二版,McGraw Hill,1958 的钴-硅相图中,大约 12% 按重量计的硅与钴合铸将熔点降至大约 1200°C。图 9 示出了 TGA/DTA 运行后混合物的 X 射线衍射。它示出存在大量的硅化钴。虽然 TGA 显示熔融发生在 1141°C 并且相图指示硅化钴的最低熔融温度为大约 1200°C,但该差值足够到小用于表明发生的熔融为硅化钴熔融,以及由于存在氮气可能使熔点稍微降低。还存在一些未反应的钴。不存在可探测到的氮化硅。

[0083] 实施例 3

[0084] 使用研钵和研杵,将 70 重量%银、27 重量%铜和 3 重量%锰合金粉末与氮化硅粉末按 1 : 1 的体积比率混合。通过在氮气下将混合物加热至大约 1300°C,运行同步 DTA/TGA。运行过程中混合物盛在氧化铝坩埚中。氮气流量为 100mL/min。加热速率为 10°C/min。图 10 示出了 DTA/TGA 运行的结果。正如通过 TGA 所看到的,反应在大约 737°C 处开始,反应导致几乎小于 3% 的重量损失,这说明氮气从氮化硅中释放出来。在 780°C 左右,从 DTA 运行中观察到小量的放热和小量的吸热,这说明放热点处有反应发生,而吸热点处发生了熔融。此外,在大约 810°C 处观察到吸热。由于银-铜比率将生成具有 779°C 熔点的合金,而锰将略微提高熔点,所以 810°C 处的吸热说明该合金发生熔融。

[0085] 实施例 4

[0086] 使用研钵和研杵,将 70 重量%银、27 重量%铜和 3 重量%钴合金粉末与氮化硅粉末按 1 : 1 的体积比率混合。通过在氮气下将混合物加热至大约 1300°C,运行同步 DTA/TGA。运行过程中混合物盛在氧化铝坩埚中。氮气流量为 100mL/min。加热速率为 10°C/min。图 11 示出了 DTA/TGA 运行的结果。正如通过 TGA 所看到的,反应在大约 737°C 处开始,反应导致稍微小于 3% 的重量损失,这说明氮气从氮化硅中释放出来。从 DTA 运行观察到,在相似温度处有放热发生,并且在大约 885°C 的更高温度处有吸热,这说明合金发生熔融。

[0087] 实施例 1 和 2 显示氮化硅可与钴和镍粉末反应以形成硅化物并释放出氮气。在氮气下反应时,镍在大约 1225°C 时开始发生反应,而钴则在 1137°C 开始。这些与通过图 3 热动力学计算的温度稍有不同。出现该差值可能是由于并非所有形成的硅化物都是化学计量的 1 : 1 金属硅化物,因此形成的自由能可能稍微不同于预期值。

[0088] 实施例 3 和 4 为氮化硅粉末与合金粉末的反应,该合金粉末具有显著低于镍或钴的熔点。70 重量%银与 27 重量%铜的比率代表银和铜的共晶组合物。它的熔点为 779°C。锰在 1245°C 处熔融,因而向铜银共晶组合物中加入 3 重量%的锰会将熔点升至稍高于 800°C。钴在 1495°C 处熔融,因而向铜银共晶体中加入 3 重量%的钴会将熔点升至大约 880°C。这在 DTA 运行中示出。当用于硅太阳能电池正面的金属化时,将钴或锰的量调配为低熔点合金中所需的大致量。如 TGA 运行所示,两种合金的反应开始于大约 737°C,将导致略小于 3% 的重量损失。由于浓度较低,反应粉末的 X 射线分析不够灵敏以致无法显示任何硅化物含量。虽然没有明确证明,但重量损失最可能是因氮气的释放,这证实含有少量交换金属的相对低熔点的合金会与氮化硅在令人感兴趣的温度下反应,以便沿可作为电流载体的主要非

交换金属层形成低肖特基势垒高度的金属硅化物层。



图 1A

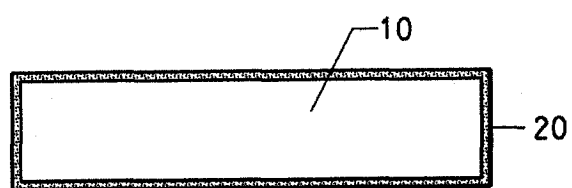


图 1B

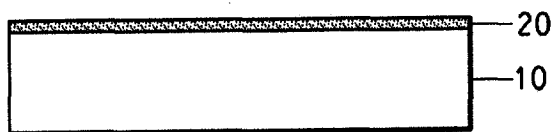


图 1C

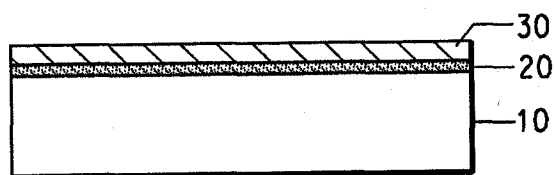


图 1D

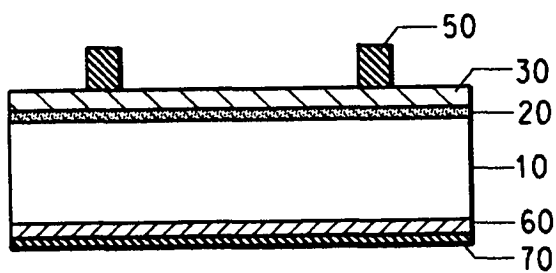


图 1E

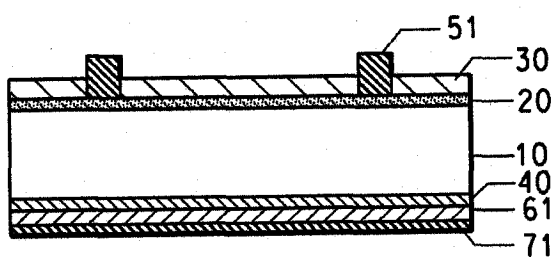


图 1F

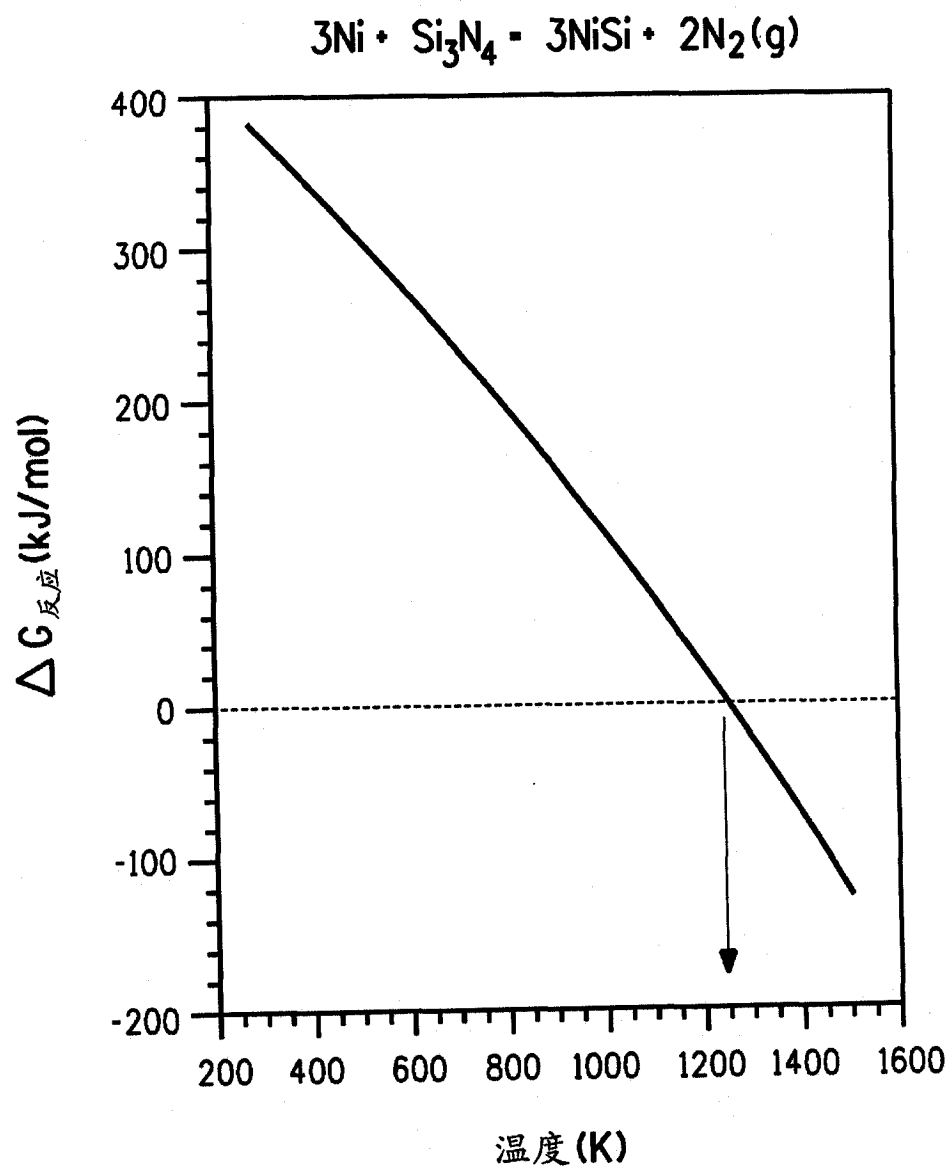


图 2A

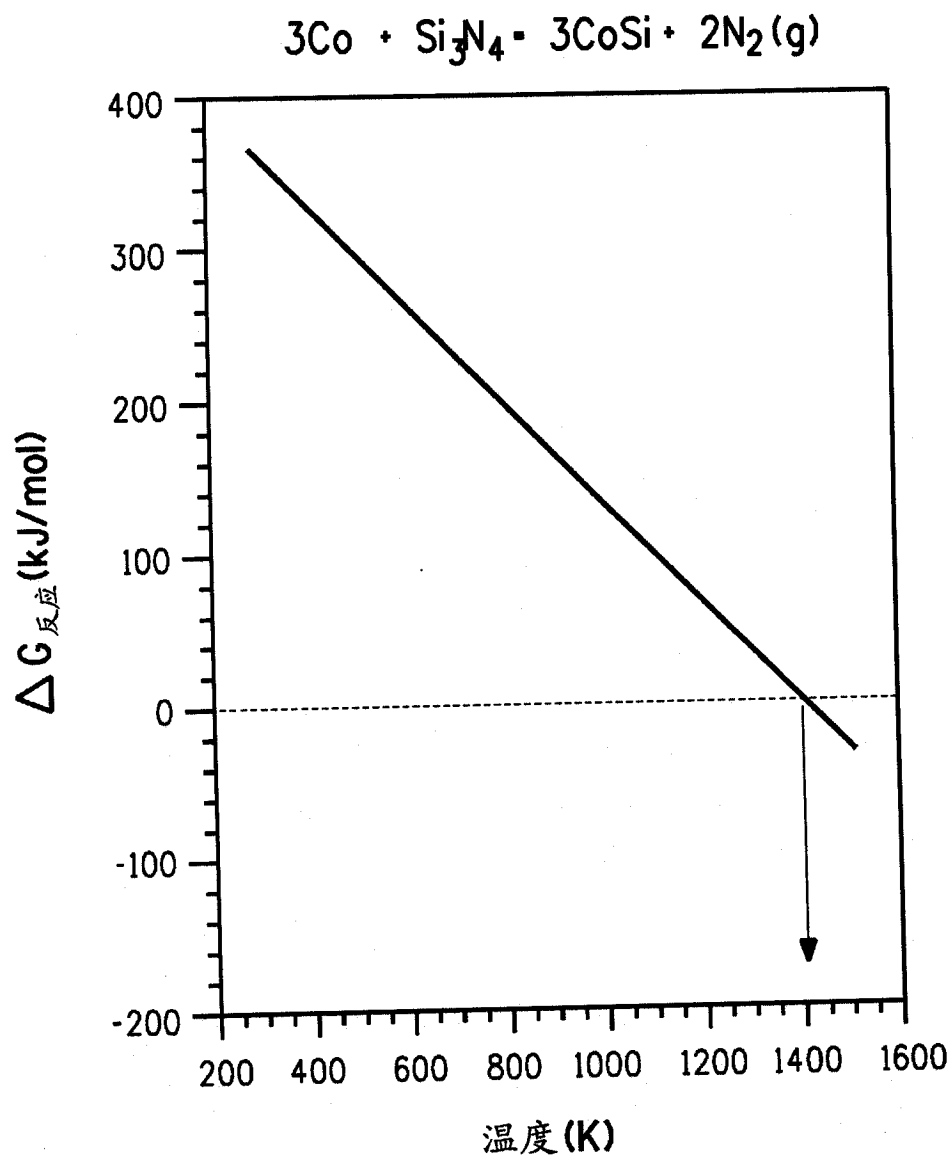


图 2B

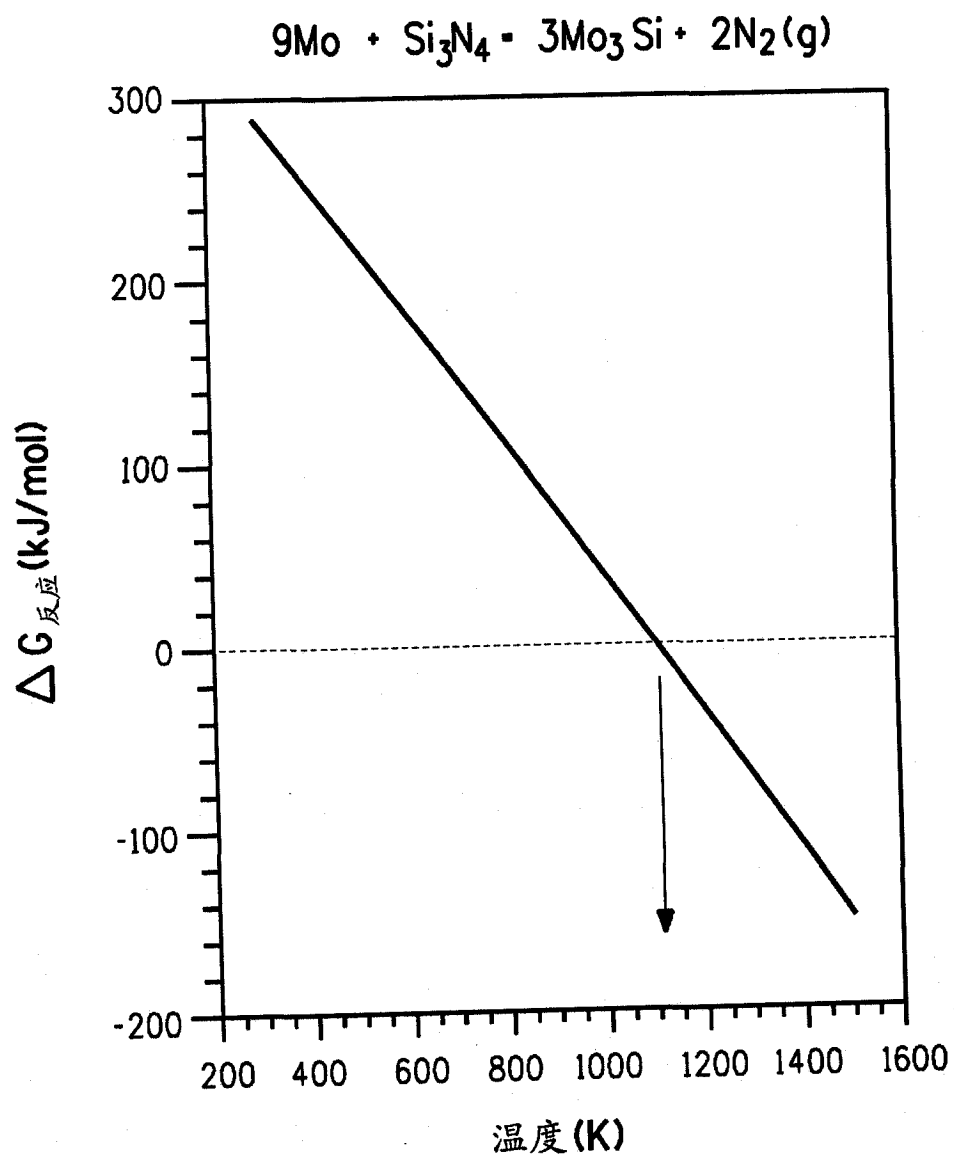


图 2C

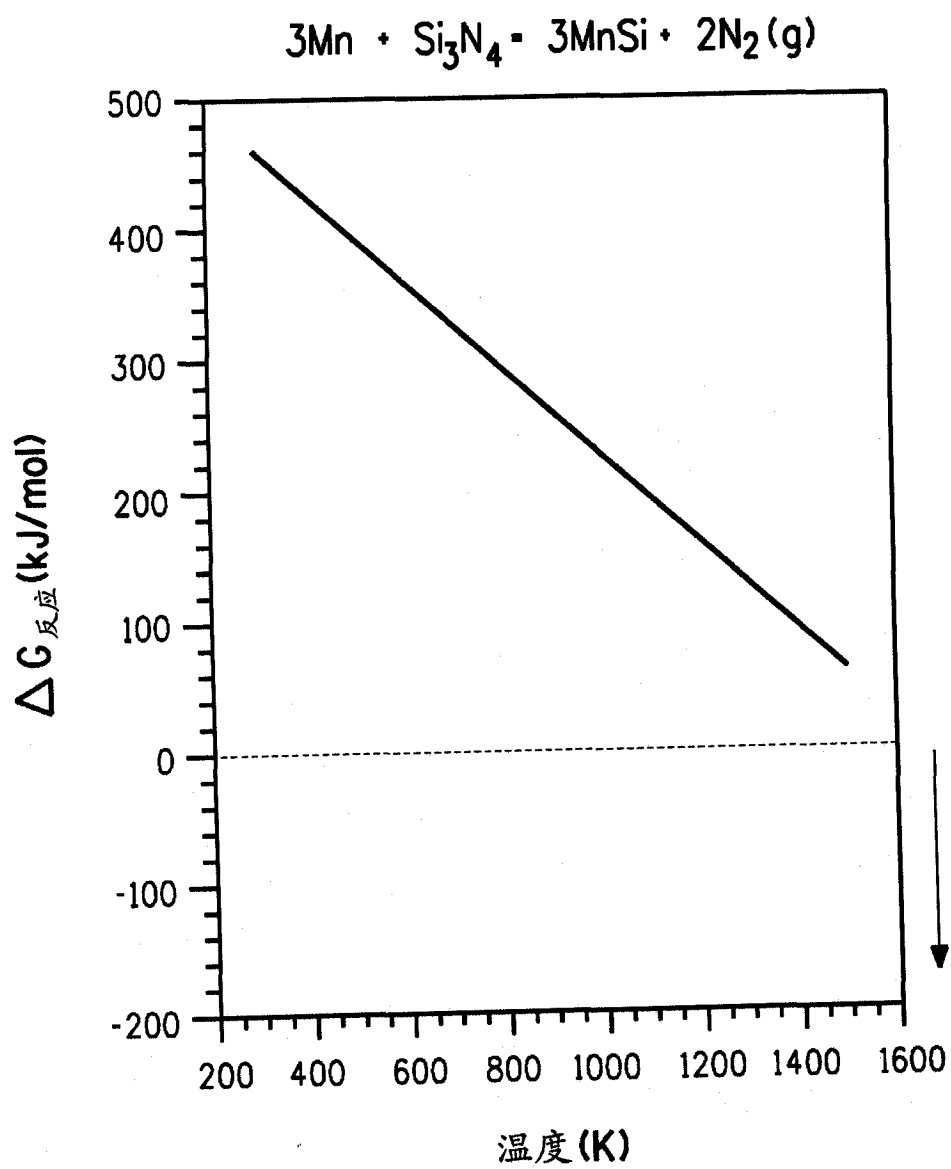


图 2D

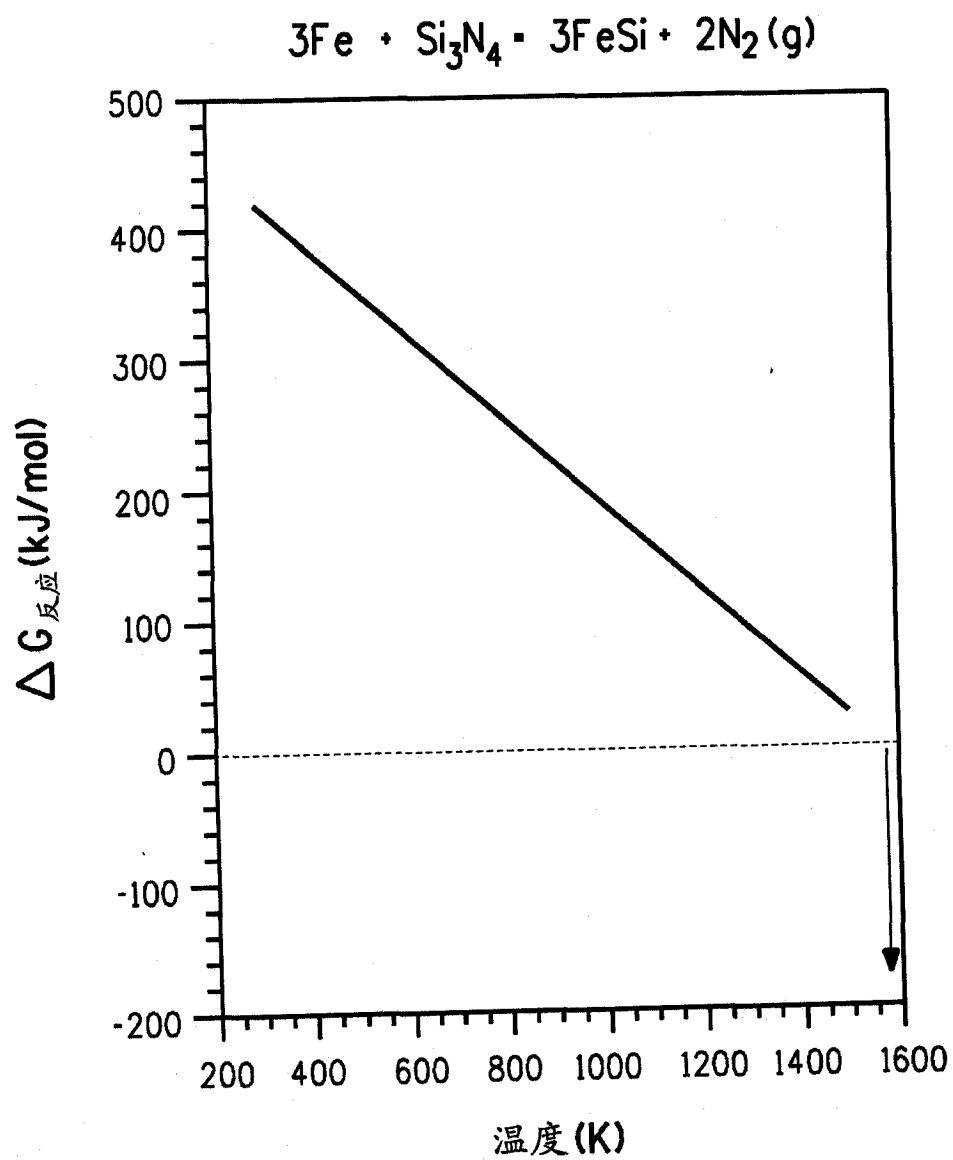


图 2E

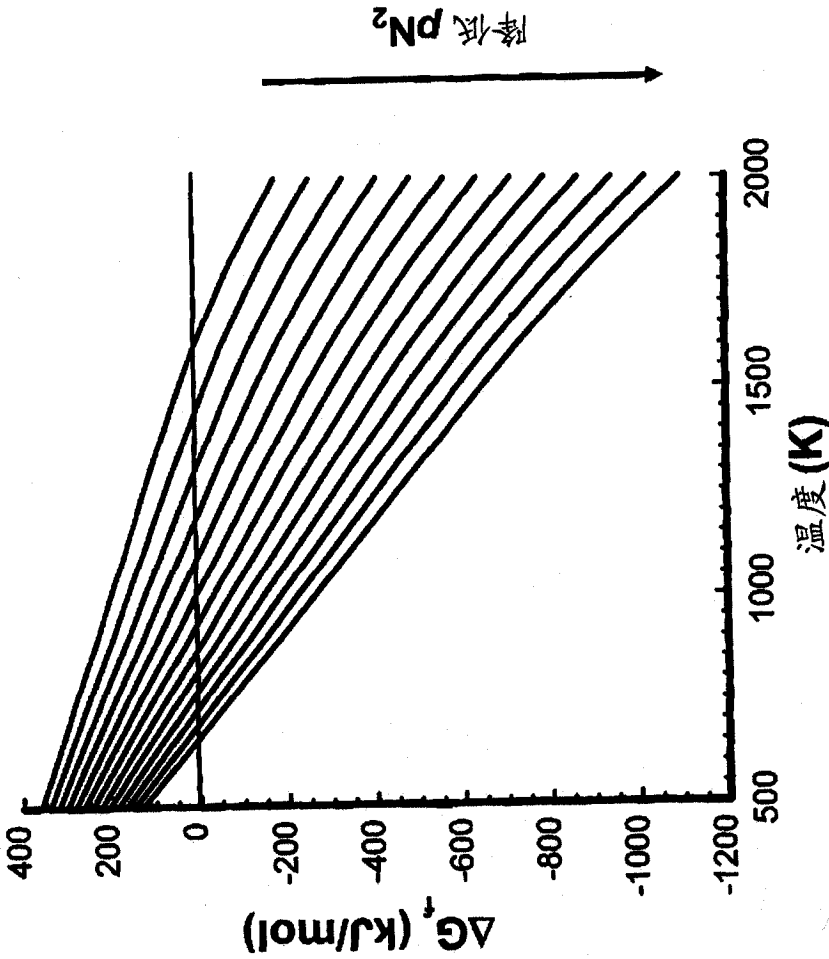


图 3

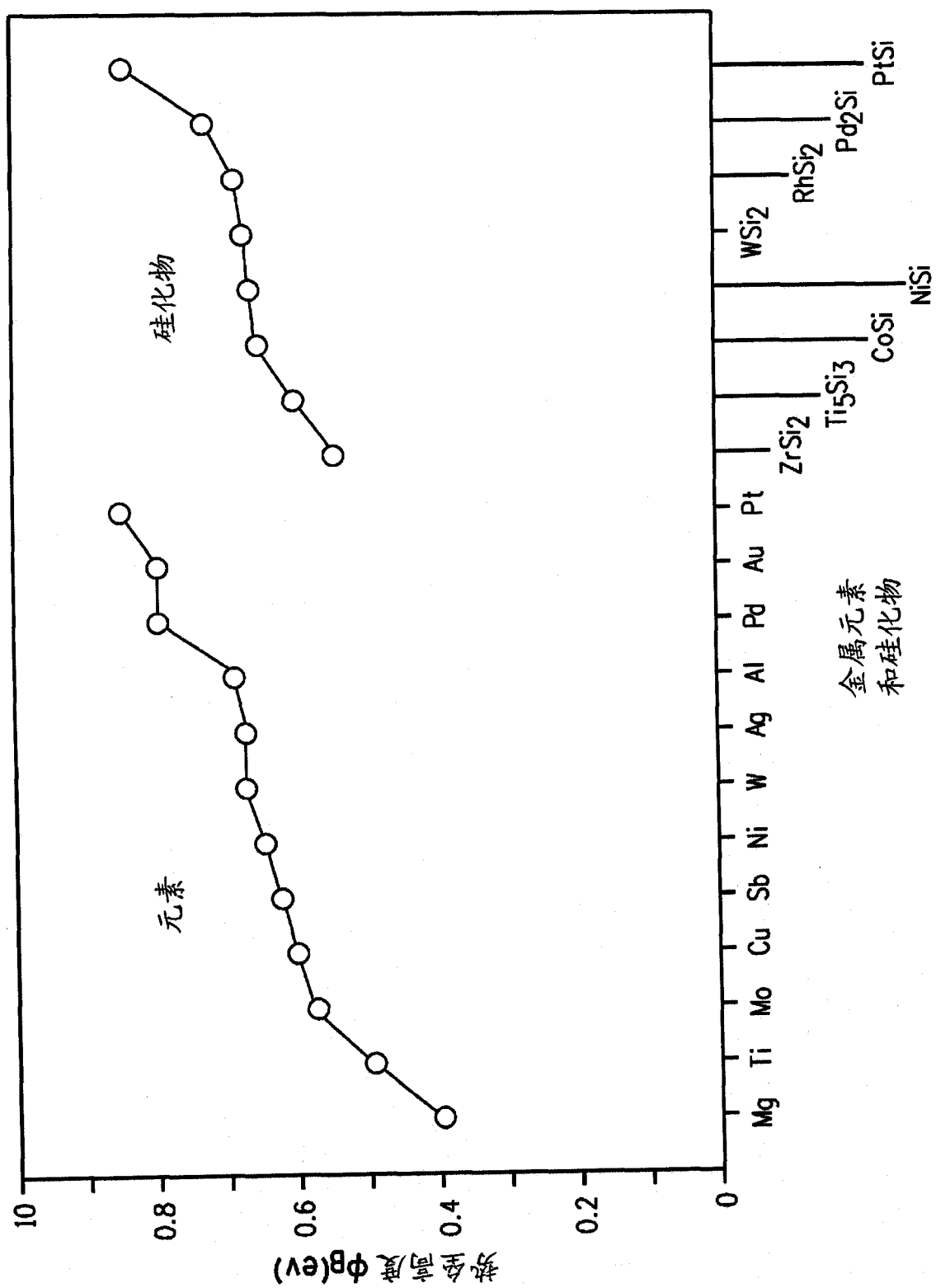


图 4

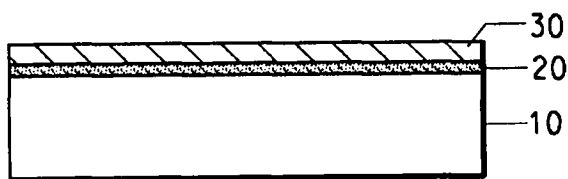


图 5A

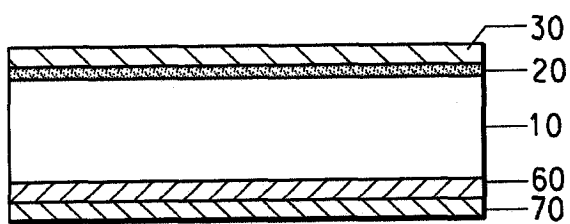


图 5B

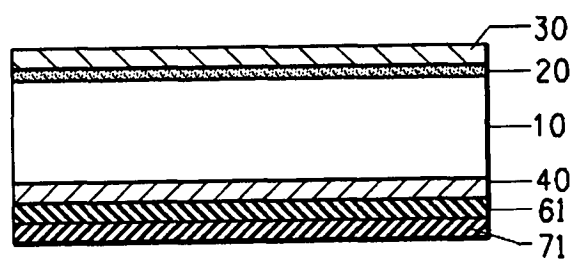


图 5C

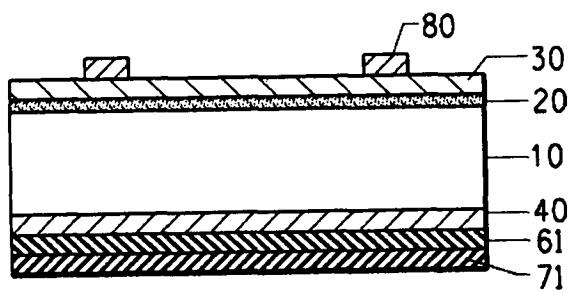


图 5D

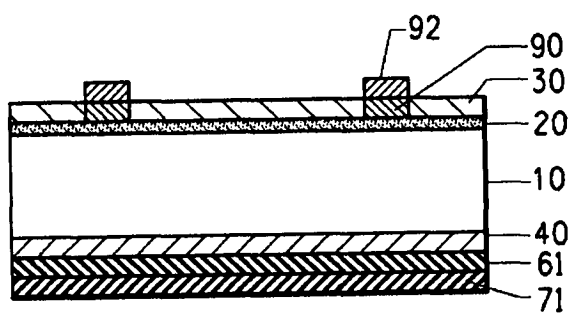


图 5E

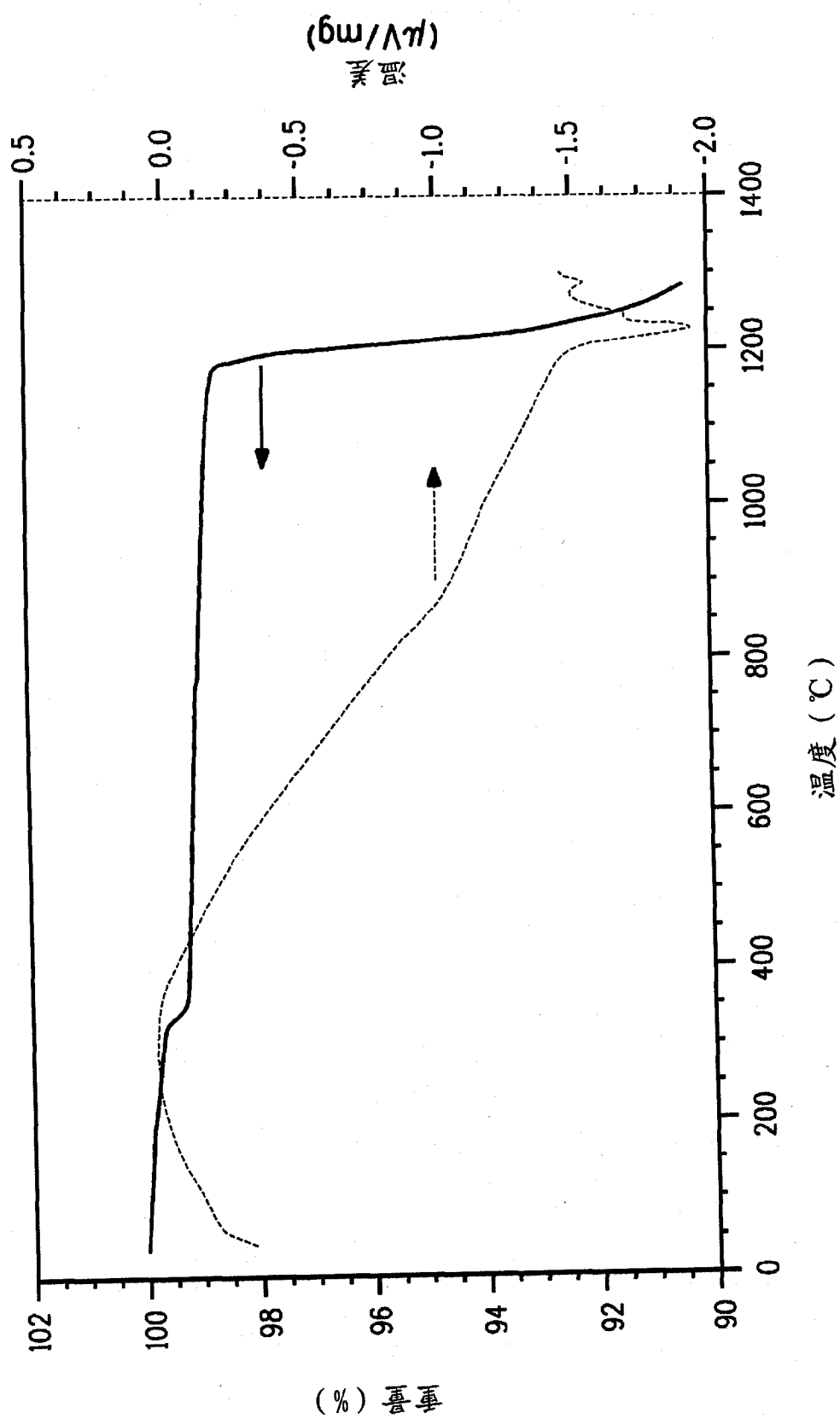


图 6

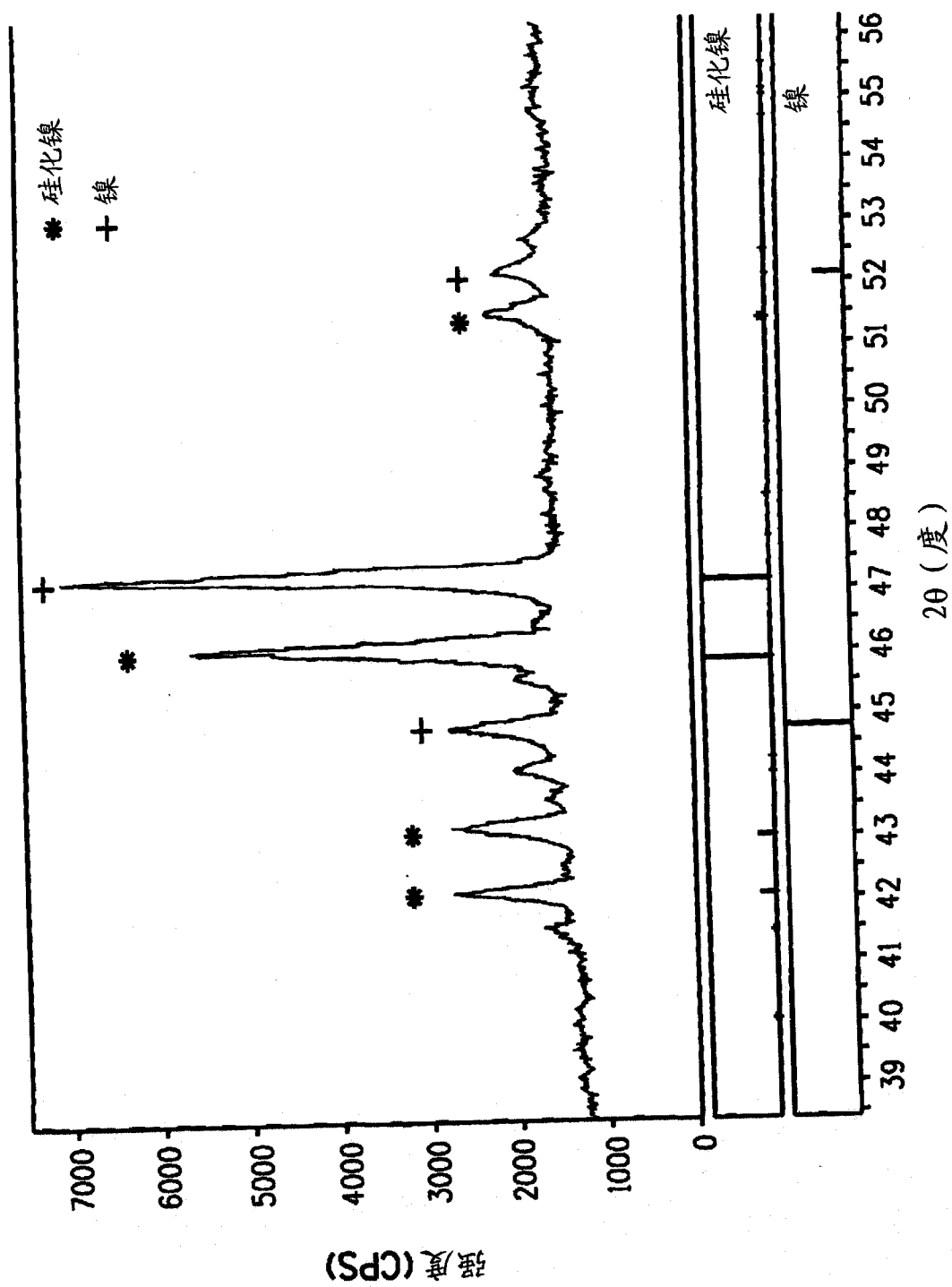


图 7

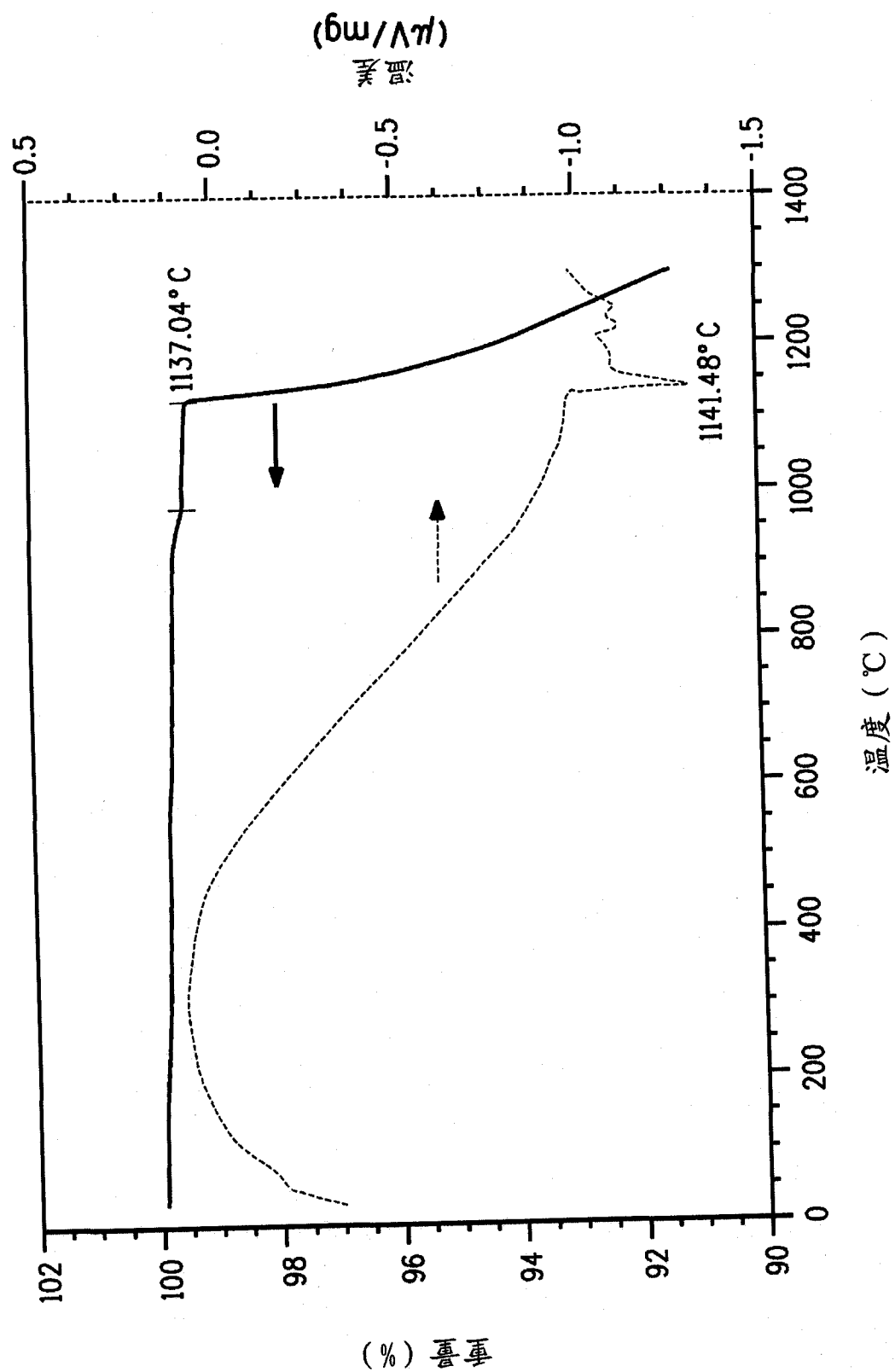


图 8

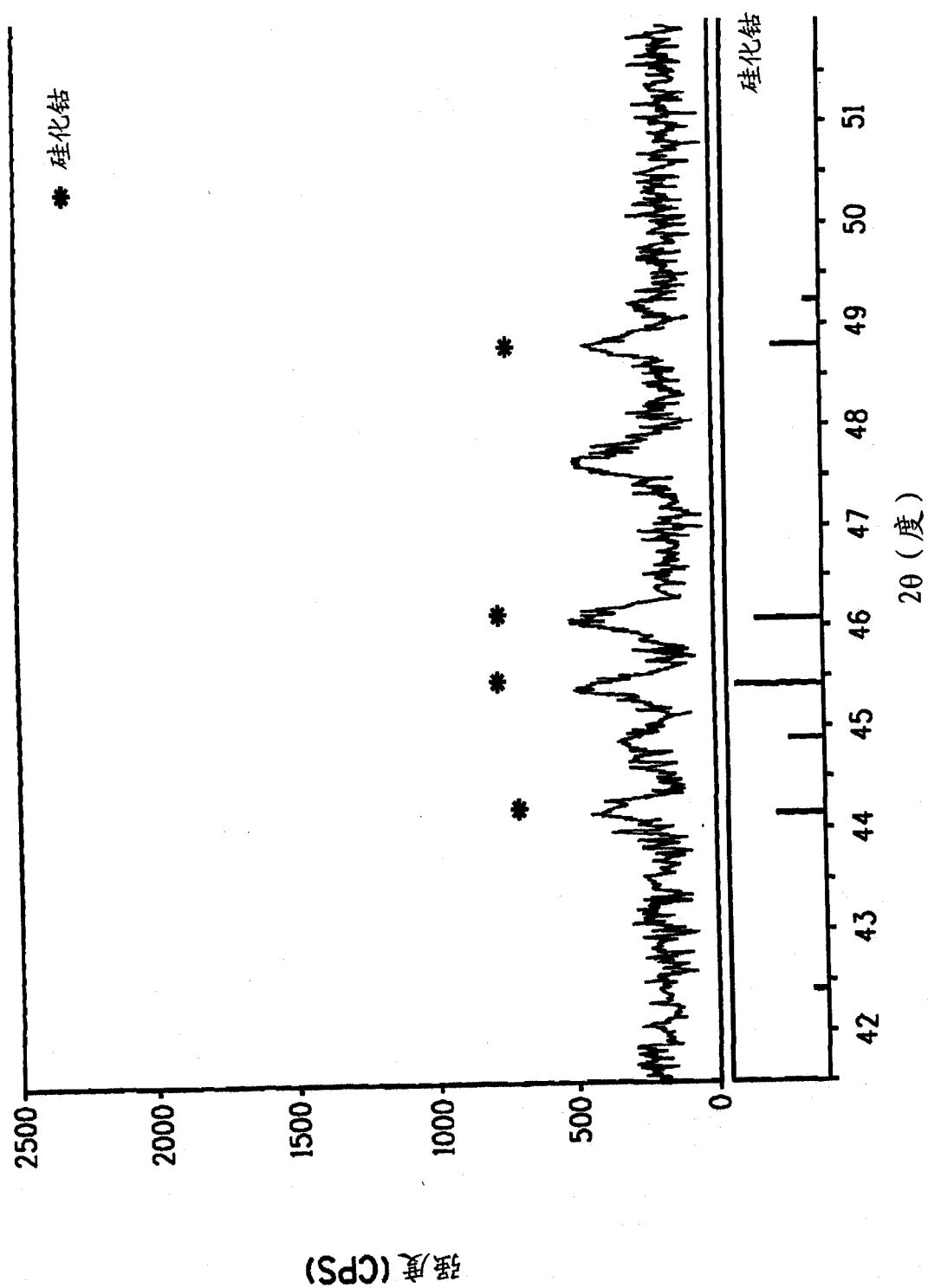


图 9

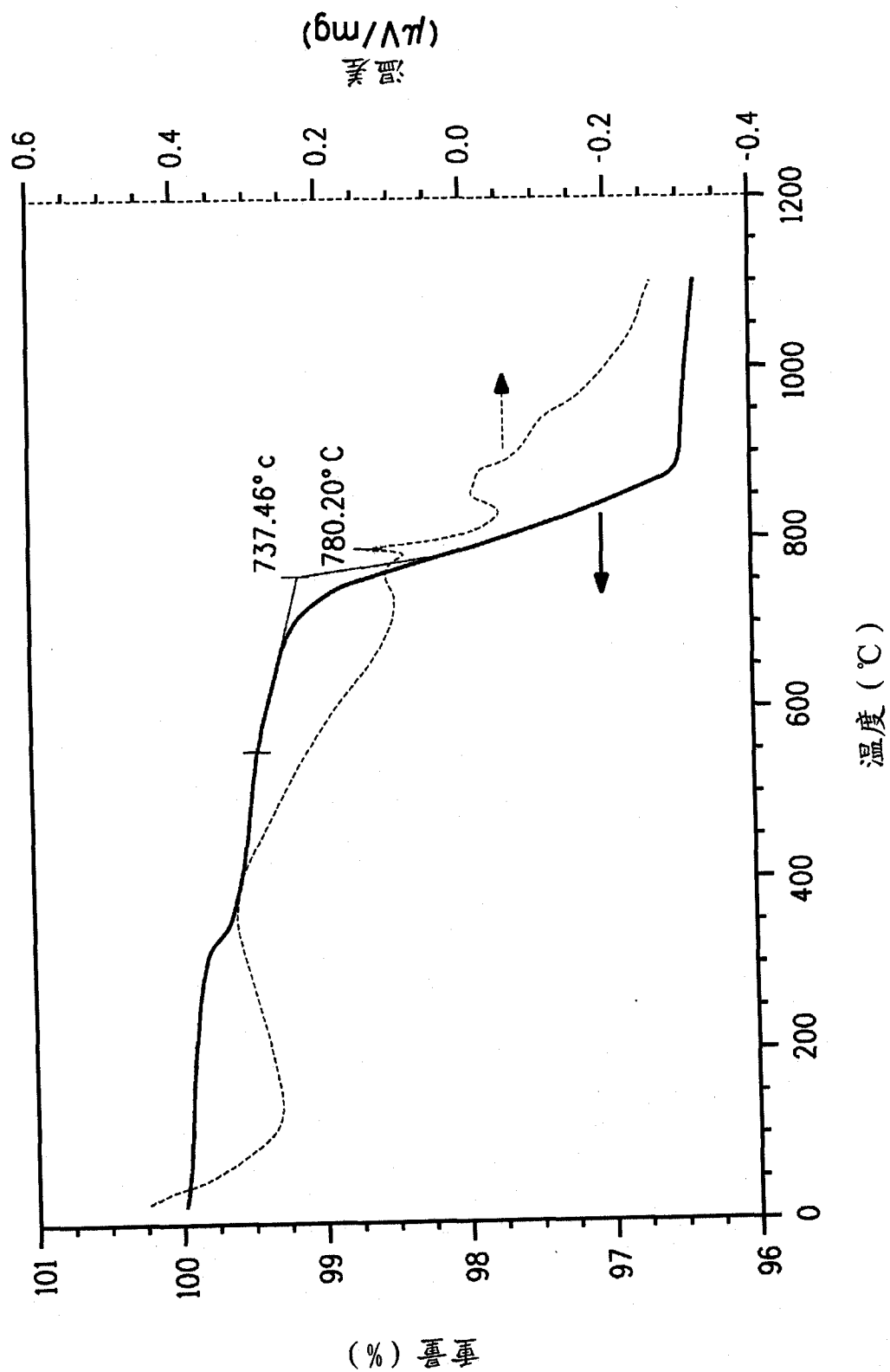


图 10

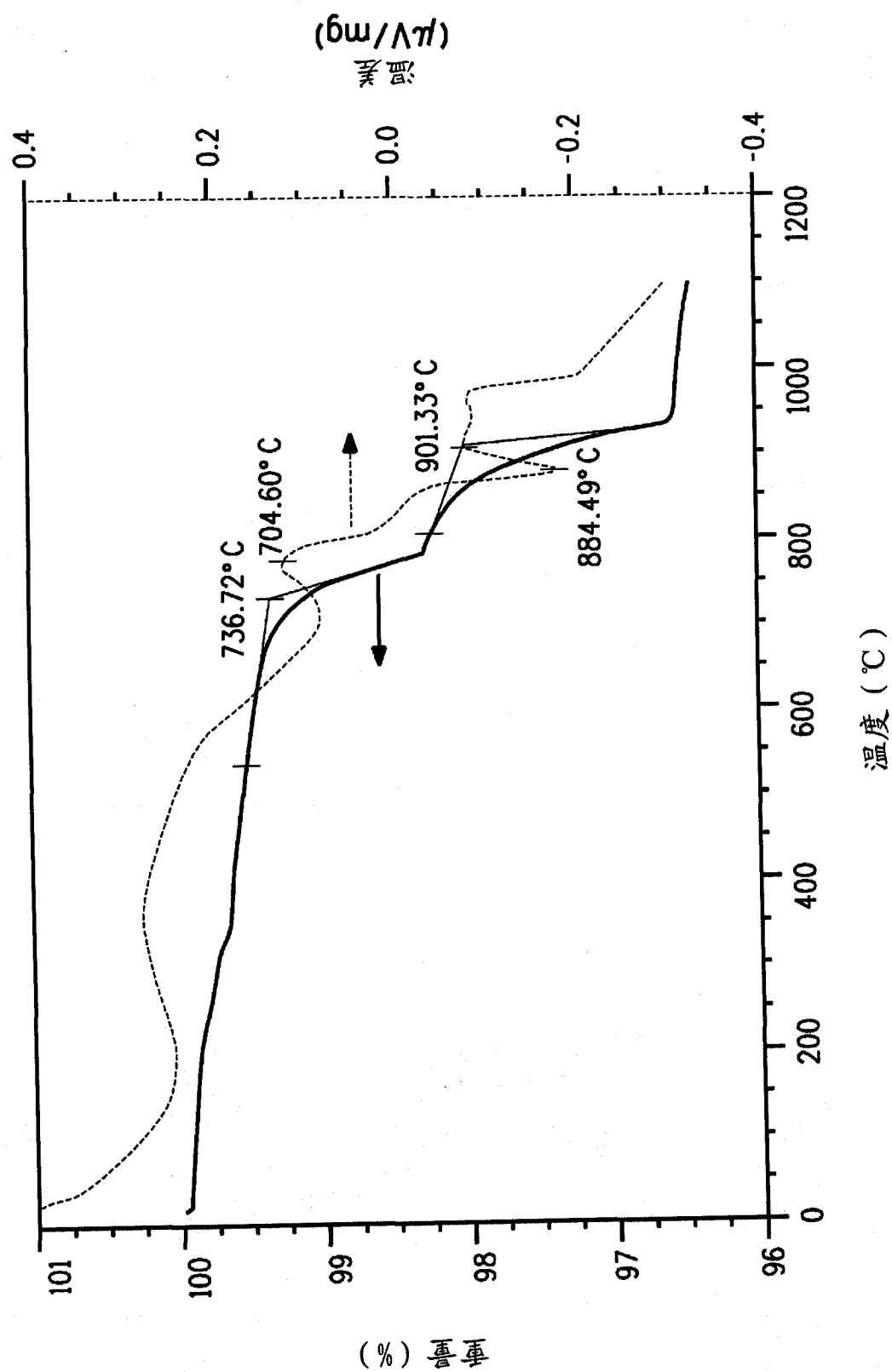


图 11