



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103547542 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 29

(21) 申请号 201280024221. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 03. 23

C03C 8/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/01 (2006. 01)

61/467, 003 2011. 03. 24 US

H01B 1/22 (2006. 01)

61/522, 368 2011. 08. 11 US

H01L 31/0224 (2006. 01)

61/549, 384 2011. 10. 20 US

H01B 1/16 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/030475 2012. 03. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/129554 EN 2012. 09. 27

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·W·杭 K·R·米克斯卡

R·G·瑞简德安 C·托拉迪

P·D·韦尔努伊 Y·王

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

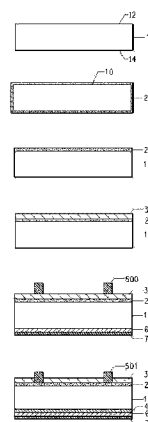
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

导电糊料组合物及其制成的半导体器件

(57) 摘要

导电糊料组合物包含导电金属源、基于铅-碲的氧化物、粘合增进元素的离散的氧化物、和有机载体。制品诸如高效光伏电池通过如下方法形成：将糊料组合物沉积在半导体基底上(例如，通过丝网印刷)以及焙烧糊料以除去有机载体并烧结该金属和基于铅-碲的氧化物。



1. 糊料组合物,包含以下成分的混合物:
 - (a) 导电金属源;
 - (b) 基于铅-碲的氧化物;和
 - (c) 离散的添加剂,其为:(i)选自Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、和Al、以及它们的混合的金属元素的氧化物;(ii)在加热时能够形成此类氧化物的化合物;或(iii)其(i)和(ii)的混合物;和
 - (d) 有机载体。
2. 根据权利要求1所述的糊料组合物,包含以所述总糊料组合物计0.01至5重量%的所述离散的添加剂。
3. 根据权利要求2所述的糊料组合物,包含以所述总糊料组合物计0.01至2.5重量%的所述离散的添加剂。
4. 根据权利要求3所述的糊料组合物,包含以所述总糊料组合物计0.01至1重量%的所述离散的添加剂。
5. 根据权利要求4所述的糊料组合物,其中所述金属元素选自Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni、或它们的混合。
6. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述离散的添加剂为有机或无机化合物,所述化合物在加热时能够分解以形成所述粘合增进元素的氧化物。
7. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述离散的添加剂为所述金属元素的氧化物。
8. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述基于铅-碲的氧化物中铅的阳离子百分比与碲的阳离子百分比的比率的范围为5:95至95:5。
9. 根据权利要求8所述的糊料组合物,其中所述比率的范围为35:65至65:35。
10. 根据权利要求1所述的糊料组合物,包含0.5至10重量%的所述基于铅-碲的氧化物。
11. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述基于铅-碲的氧化物包含70至95阳离子百分比的铅和碲。
12. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述基于铅-碲的氧化物还包含选自以下元素的氧化物的至少一种氧化物:Li、B、Si、Na、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Zr、Nb、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Bi、P、Y、La和其它镧系元素、以及它们的混合。
13. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中至多10阴离子百分比的所述氧阴离子被卤素阴离子置换。
14. 根据权利要求13所述的糊料组合物,其中所述氧阴离子中的一些被氟阴离子置换。
15. 根据权利要求1所述的糊料组合物,其中所述导电金属源为导电金属粉末。
16. 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。
17. 根据权利要求16所述的糊料组合物,其中所述Ag构成所述组合物中的75至99.5重量%的所述固体。
18. 用于在基底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底;

(b) 将糊料组合物施用到所述第一主表面的预选部分上,其中所述糊料组合物包含以下成分的混合物:

i) 导电金属源;

ii) 基于铅-碲的氧化物;

iii) 离散的添加剂,其为:(A)选自Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、和Al、以及它们的混合的金属元素的氧化物;(B)在加热时能够形成此类氧化物的化合物;或(C)其(A)和(B)的混合物;和

iv) 有机载体;以及

(c) 焙烧所述基底和基底上的糊料组合物,从而在所述基底上形成所述导电结构。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中权利要求1所述的糊料组合物包含以所述总糊料组合物计0.01至5重量%的所述离散的添加剂。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中所述导电金属源为银粉。

21. 根据权利要求18所述的方法,其中所述基底包含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用到所述第一主表面的绝缘层上,并且其中所述绝缘层为由氧化铝、氧化钛、氮化硅、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化硅、或氧化硅/氧化钛构成的至少一个层。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述绝缘层由氮化硅或 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 构成。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中所述绝缘层被穿透,并且所述导电金属在所述焙烧期间被烧结,从而在所述导电金属与所述基底之间形成电接触。

24. 制品,包括基底和基底上的导电结构,所述制品已通过权利要求18所述的方法形成。

25. 根据权利要求24所述的制品,其中所述基底为硅片。

26. 根据权利要求24所述的制品,其中所述制品包括半导体器件。

27. 根据权利要求26所述的制品,其中所述制品包括光伏电池。

导电糊料组合物及其制成的半导体器件

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2011 年 3 月 24 日提交的美国临时专利申请序列号 61/467, 003 ; 2011 年 8 月 11 日提交的美国临时专利申请序列号 61/522, 368 ; 和 2011 年 10 月 20 日提交的美国临时专利申请序列号 61/549, 384 的权益。本专利申请的主题还相关于 2011 年 5 月 4 日提交的美国专利申请序列号 13/100, 540、和 2012 年 2 月 22 日提交的美国专利申请序列号 13/401, 191 的主题。前述专利申请中的每一个均全文以引用方式并入本文以用于所有目的。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于构造多种电装置和电子装置的导电糊料组合物, 并且更具体地, 本发明涉及一种用于产生包括用于光伏器件的前侧面电极在内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。对于典型的 p 基构型, 负极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。落在 p-n 结上的适当波长的辐射诸如日光用作外部能量源, 其产生电子 - 空穴对电荷载体。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量, 所述电能量可做有用功。太阳能光伏系统被认为是对环境有益的, 因为它们减少了对常规电站中所用的化石燃料的需求。

[0005] 工业光伏电池通常以结构诸如基于掺杂质的结晶硅片的结构的形式提供, 所述晶片已被金属化, 即设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用到半导体主体的相应表面上并且其后焙烧糊料。

[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重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括玻璃料和承载在用作载体的有机介质中的导电物质 (例如, 银颗粒)。电极可通过如下方式来形成: 以合适的图案 (例如, 通过丝网印刷) 沉积糊料组合物并且其后焙烧糊料组合物和基底以溶解或换句话说讲穿透绝缘层并且烧结金属粉末, 使得形成与半导体结构的电连接。

[0007] 糊料组合物穿透减反射涂层并在焙烧时形成与基底的强效粘结的能力高度取决于导电糊料的组成和焙烧条件。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糊料与基底之间制成的电触头品质的影响。

[0008] 虽然用于形成诸如光伏电池的装置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装置电性能并有利于高效地制造此类装置。

发明内容

[0009] 本发明的一个实施例涉及糊料组合物,其包含以下成分的混合物:

[0010] (a) 导电金属源;

[0011] (b) 基于铅-碲的氧化物;

[0012] (c) 离散的添加剂,其为:(i)选自Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、和Al、以及它们的混合的金属元素的氧化物;(ii)在加热时能够形成此类氧化物的化合物;或(iii)(i)和(ii)的混合物;和

[0013] (d) 有机载体。

[0014] 在某些实施例中,糊料组合物包含0.01至5重量%,或0.01至2.5重量%,或0.01至1重量%的离散的添加剂。

[0015] 另一方面提供了用于在基底上形成导电结构的方法,所述方法包括:

[0016] (a) 提供具有第一主表面的基底;

[0017] (b) 将糊料组合物施用到所述第一主表面的预选部分上,其中所述糊料组合物包含以下成分的混合物:

[0018] i) 导电金属源;

[0019] ii) 基于铅-碲的氧化物;

[0020] iii) 离散的添加剂,其为:(A)选自Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、和Al、以及它们的混合的金属元素的氧化物;(B)在加热时能够形成此类氧化物的化合物;或(C)其(A)和(B)的混合物;和

[0021] iv) 有机载体;

[0022] 以及

[0023] (c) 焙烧基底和基底上的糊料组合物,从而在基底上形成导电结构。

[0024] 另外,还提供了包括基底和基底上的导电结构的制品,所述制品已通过前述方法形成。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,基底包括硅片。

附图说明

[0025] 当参考本发明的以下优选实施例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:

[0026] 图1A-1F示出可用于制造半导体器件的方法的连贯步骤。该器件继而可并入到光伏电池中。如图1A-1F中所用的附图标号包括以下标号:

[0027] 10:p型基底

[0028] 12:基底10的第一主表面(前侧面)

[0029] 14:基底10的第二主表面(背侧面)

[0030] 20:n型扩散层

- [0031] 30 :绝缘层
- [0032] 40 :p+ 层
- [0033] 60 :在背侧面上形成的铝浆
- [0034] 61 :铝背面电极(通过焙烧背侧面铝浆获得)
- [0035] 70 :在背侧面上形成的银浆或银 / 铝浆
- [0036] 71 :银或银 / 铝背面电极(通过焙烧背侧面糊料获得)
- [0037] 500 :在根据本发明的前侧面上形成的银浆
- [0038] 501 :根据本发明的银前侧面电极(通过焙烧前侧面银浆形成)

具体实施方式

[0039] 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。本文提供的导电糊料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与下面的半导体基底之间的相对低电阻接触的形成。据信合适的糊料组合物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导电电极与下面的半导体之间发生接触。

[0040] 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;基于铅-碲的氧化物;离散的添加剂;和有机载体。某些实施例涉及光伏电池,其包括用本发明的糊料组合物制成的导电结构。此类电池可提供以下特性中的一个或多个的任何组合:高光伏转换效率、高填充因数、低串联电阻、和导电结构对下面的基底的高机械粘附性。

[0041] 在各种实施例中,本发明的糊料组合物可包含以下成分的混合物:无机固体部分,其包含(a)约85%至约99.5重量%,或约90至约99重量%,或约95至约99重量%的导电金属源;(b)约0.5%至约15重量%,或约0.5%至约8重量%,或约2%至约8重量%,或约0.5至约5重量%,或约1至约3重量%的与金属元素的离散氧化物组合的基于铅-碲的氧化物材料,其中组分(a)和(b)的上述含量是以该组合物的无机固体部分的所有组分的总重量计的,不包括有机介质。

[0042] 如下文进一步描述的,糊料组合物还包含有机载体,其用作分散在其中的无机组分的载体。糊料组合物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。

[0043] 通常,电极和其它导电迹线通过将糊料组合物丝网印刷到基底上来提供,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。在沉积之后,在升高的温度下焙烧组合物,所述组合物通常包含有机载体中的导电金属粉末(例如,Ag)。

[0044] 该组合物也可用来形成导电迹线,诸如用于要结合到电装置或电子装置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,并且其后被加工成表现出足以用于在装置或与其连接的电路之间传导电流的导电性。

[0045] I. 无机组分

[0046] 本发明的一个实施例涉及一种糊料组合物,其可包括:无机固体部分,其包含提供导电性的功能性材料、基于铅-碲的氧化物可熔材料;某种金属的离散的氧化物;和其中分

散有无机固体的有机载体。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。

[0047] A. 导电金属

[0048] 本发明的糊料组合物包括导电金属源。示例性金属无限制地包括银、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,可使用包括至少一些非贵金属的组合物来减少成本。

[0049] 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。作为另外一种选择,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。

[0050] 用于本发明糊料组合物中的导电金属粉末可被提供为具有以下形态中的任何一种或多种的细分颗粒:粉末形式、薄片形式、球形形式、颗粒形式、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。

[0051] 金属的粒度不受任何具体限制。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许多方法来确定,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分散方法。也可使用激光散射,例如,使用可从 Horiba Instruments Inc. (Irvine, CA) 商购获得的型号为 LA-910 的粒度分析仪。在各种实施例中,中值粒度大于 $0.2 \mu\text{m}$ 且小于 $10 \mu\text{m}$, 或中值粒度大于 $0.4 \mu\text{m}$ 且小于 $5 \mu\text{m}$, 所述中值粒度使用 Horiba LA-910 分析仪来测量。

[0052] 导电金属可包含多种百分比中任一种的糊料组合物的组成。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包含约 75 重量% 至约 99 重量%, 或约 85 至约 99 重量%, 或约 95 至约 99 重量% 的糊料组合物的无机固体组分。在另一个实施例中,糊料组合物的固体部分可包括约 80 至约 90 重量% 的银颗粒和约 1 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括约 70 至约 90 重量% 的银颗粒和约 1 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括约 70 至约 90 重量% 的银薄片和约 1 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括约 60 至约 90 重量% 的银颗粒或银薄片和约 0.1 至约 20 重量% 的胶态银。

[0053] 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,其可至少部分地涂覆有表面活性剂以有利于加工。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。也可被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。也可被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无限制地包括氢、铵、钠、钾、以及它们的混合。当导电金属为银时,其可为涂覆的,例如,涂覆有含磷化合物。

[0054] 在一个实施例中,除了作为用于本发明糊料组合物中的导电金属粉末的涂层而被包括的任何表面活性剂以外,还可在有机载体中包括一种或多种表面活性剂。

[0055] 如下文进一步描述的,导电金属可分散在有机载体中,所述有机载体用作用于该制剂中存在的金属相和其它组分的载体。

[0056] B. 基于铅-碲的氧化物

[0057] 本发明的糊料组合物包括可熔基于铅-碲的氧化物。如本文所用,术语“可熔的”是指材料在加热时变成流体的能力,诸如焙烧操作中所用的加热。在一些实施例中,可熔材料由一种或多种可熔子组分组成。例如,可熔材料可包括玻璃材料、或两种或更多种玻璃材料的混合物。细粉形式(例如,粉碎操作所致)的玻璃材料常被称为“玻璃料”,并且容易掺入到本发明的糊料组合物中。

[0058] 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,完全非晶态材料的X射线衍射图表现出宽漫射峰,而不是结晶材料的明晰的窄峰。在后一种情况下,特征晶面的整齐间距产生窄峰,所述窄峰在倒晶格空间中的位置符合布拉格定律。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,用于本发明糊料组合物中的玻璃材料的软化点在300至800°C的范围内。

[0059] 也设想到基于铅-碲的氧化物材料中的一些或全部可由表现出某种结晶度的材料组成。例如,在一些实施例中,将多种氧化物如上所述地熔融在一起并淬火,从而导致部分非晶态且部分结晶的材料。如技术人员将会认识到的那样,这种材料将产生如下X射线衍射图,其具有叠加在具有宽非晶态峰的图案上的窄结晶峰。作为另外一种选择,一种或多种组分或甚至基本上所有可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,用于本发明糊料组合物中的可熔材料中的结晶材料可具有最高800°C的熔点。

[0060] 用于本发明糊料组合物中的可熔材料为基于铅-碲的氧化物。如本文所用,术语“基于铅-碲的氧化物”是指包含铅和碲阳离子两者的材料,所述铅和碲阳离子一起构成至少50%的该材料的阳离子。在各种实施例中,铅和碲阳离子的组合代表了至少50%,60%,70%,或80%或更多的基于铅-碲的氧化物中的阳离子。在各种实施例中,基于铅-碲的氧化物中铅的阳离子百分比与碲的阳离子百分比的比率的范围为5:95至95:5、10:90至90:10、15:85至85:15、25:75至75:25、35:65至65:35、或45:55至55:45。

[0061] 本发明的糊料组合物还可包含粘合增进元素诸如选自Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、和Al、以及它们的混合的一种或多种金属元素的氧化物、或选自Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni的一种或多种金属元素的氧化物、或它们的混合物。预期可使用此类金属元素的单一氧化物,或可在本发明的糊料组合物中包括此类元素的两种或更多种氧化物、或多种金属元素的混合氧化物。如本文所用,术语“金属元素的氧化物”包括氧化物化合物自身和所述金属元素的任何其它有机或无机化合物两者,所述任何其它有机或无机化合物在加

热时能够分解以形成相关氧化物。已知在加热时分解的此类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。

[0062] 在一种方法中,本发明糊料组合物中的金属元素紧密混合并包括在基于铅-碲的氧化物中,意思是金属元素在原子水平上混合。紧密混合可例如通过在用于制备基于铅-碲的氧化物的熔体中包括所期望的氧化物来获得。金属元素也可通过在熔融成分中包括金属元素的无机或有机化合物而紧密混合在基于铅-碲的氧化物中,所述化合物能够在用于形成基于铅-碲的氧化物的熔融操作期间分解以形成必需的氧化物。在这些各种实施例中,紧密混合在基于铅-碲的氧化物中的物质的量使得金属元素的阳离子百分比以基于铅-碲的氧化物和附加金属元素的氧化物中的总阳离子计可为1至15%,或2至10%,或3至7%。

[0063] 在一种替换方法中,相反,金属元素可作为离散的粘合增进添加剂掺入到本发明的糊料组合物中,例如,通过包括该元素的氧化物或者有机或无机化合物,所述化合物在加热时能够分解以形成所述氧化物。离散的添加剂可以如下量存在于该形式的糊料组合物的实施例中,所述量的范围为以所述糊料组合物的总重量计0.01至5重量%,或0.01至2.5重量%,或0.01至1重量%。

[0064] 在各种实施例中,可使用糊料组合物(其中以任一形式掺入了附加金属元素的氧化物)来形成具有改善的对基底的粘附性的导电结构。例如,使用本发明的糊料组合物以形成前侧面导电结构而构造的光伏电池在制造和最终使用期间因分层而失效的可能性比用先前的糊料制成的装置要小很多。

[0065] 在焙烧期间,本发明糊料组合物的导电金属粉末和可熔材料粉末两者均经历烧结,并且通常收缩。所得导电结构因此被置于张力下。附加应力由导电结构和下面的基底的差别化热膨胀所致。该结构对基底的粘附性必须足够地强效以防止在制造期间的分层和电池失效。良好的粘附性在整个光伏电池循环中仍然是很重要的,所述光伏电池通常是布置在室外的因而经受极端天气的影响,期间反复的加热和冷却循环也因差别化膨胀而导致应力。本发明糊料组合物的某些实施例所提供的改善的粘附性减少了失效,包括刚刚描述的那些。

[0066] 本发明糊料组合物中所包括的基于铅-碲的氧化物任选地包含其它氧化物,包括元素Li、B、Si、Na、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Zr、Nb、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Bi、P、Y、La和其它镧系元素、以及它们的混合中的一种或多种的氧化物。该列表旨在为例证性而非限制性的。

[0067] 在各种实施例中,基于铅-碲的氧化物可包含以下中的任何一种或多种:

[0068] 0.1至10重量%,0.25至5重量%,或0.4至2重量%的 B_2O_3 ;

[0069] 0.1至20重量%,2至15重量%,或5至10重量%的 Bi_2O_3 ;

[0070] 0.1至10重量%,0.25至9重量%,或2至9重量%的 SiO_2 ;

[0071] 0.1至4重量%,0.25至3重量%,或0.5至1.5重量%的 SnO_2 ;

[0072] 0.1至30重量%,0.25至20重量%,或3至15重量%的 Ag_2O ;

[0073] 0.1至4重量%,0.25至3重量%,或0.5至1.5重量%的 P_2O_5 ;

[0074] 0.1至5重量%,0.25至3重量%,或0.5至2.5重量%的 Li_2O ;和

[0075] 0.1 至 7 重量%, 0.25 至 4 重量%, 或 0.5 至 3 重量% 的 Na_2O 。

[0076] 任选地, 所述 Li_2O 或 Na_2O 中的一些或全部可按类似的阳离子百分比被置换为 K_2O 、 Cs_2O 、或 Rb_2O , 从而导致具有类似于上列组合物的性能的基于铅-碲的氧化物组合物。

[0077] 在一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲硼的氧化物, 所述起始混合物包含 80 至 98 重量%, 或 85 至 95 重量%, 或 90 至 95 重量% 的 PbO 、 TeO_2 、和 B_2O_3 。在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲硼的氧化物, 所述起始混合物包含 25 至 75 重量%, 30 至 60 重量%, 或 30 至 50 重量% 的 PbO ; 10 至 70 重量%, 25 至 60 重量%, 或 40 至 60 重量% 的 TeO_2 ; 和 0.1 至 15 重量%, 0.25 至 5 重量%, 或 0.4 至 2 重量% 的 B_2O_3 。在各种实施例中, 前述基于铅-碲硼的氧化物还可以如下量包含紧密混合在其中的选自 Ca 、 Ti 、 V 、 Sc 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、和 Al 、以及它们的混合的金属元素的氧化物, 所述量使得附加金属元素包含以所述氧化物制剂中的总阳离子计 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的阳离子百分比。

[0078] 在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲-锂的氧化物, 所述起始混合物包含 80 至 98 重量%, 或 85 至 95 重量%, 或 90 至 95 重量% 的 PbO 、 TeO_2 、和 Li_2O 。在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲-锂的氧化物, 所述起始混合物包含 30 至 60 重量%, 40 至 55 重量%, 或 45 至 50 重量% 的 PbO ; 40 至 65 重量%, 45 至 60 重量%, 或 50 至 55 重量% 的 TeO_2 ; 和 0.1 至 5 重量%, 0.2 至 3 重量%, 或 0.3 至 1 重量% 的 Li_2O 。在各种实施例中, 前述基于铅-碲-锂的氧化物还可以如下量包含紧密混合在其中的选自 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、和 Al 、以及它们的混合的金属元素的氧化物, 所述量使得附加金属元素包含以所述氧化物制剂中的总阳离子计 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的阳离子百分比。

[0079] 在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲-锂-钛的氧化物, 所述起始混合物包含 80 至 98 重量%, 或 85 至 95 重量%, 或 90 至 95 重量% 的 PbO 、 TeO_2 、 Li_2O 、和 TiO_2 。在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为由起始混合物制备的基于铅-碲-锂-钛的氧化物, 所述起始混合物包含 25 至 65 重量%, 30 至 60 重量%, 或 30 至 50 重量% 的 PbO ; 25 至 70 重量%, 30 至 65 重量%, 或 50 至 65 重量% 的 TeO_2 ; 0.1 至 5 重量%, 0.25 至 3 重量%, 或 0.5 至 2.5 重量% 的 Li_2O ; 0.1 至 5 重量%, 0.25 至 5 重量%, 或 0.5 至 3 重量% 的 TiO_2 。在各种实施例中, 前述基于铅-碲-锂-钛的氧化物还可以如下量包含紧密混合在其中的选自 Ca 、 Sc 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、和 Al 、以及它们的混合的金属元素的氧化物, 所述量使得粘合增进元素包含以所述氧化物制剂中的总阳离子计 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的阳离子百分比。

[0080] 在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为基于铅-碲-铋的氧化物, 其包含 80 至 98 重量%, 或 85 至 95 重量%, 或 90 至 95 重量% 的 PbO 、 TeO_2 、 Bi_2O_3 、和任选地 0.1 至 5 重量%, 0.25 至 3 重量%, 或 0.5 至 2.5 重量% 的 Li_2O 。在另一个实施例中, 基于铅-碲的氧化物为基于铅-碲-铋的氧化物, 其包含 25 至 65 重量%, 30 至 60 重量%, 或 30 至 50 重量% 的 PbO ; 25 至 70 重量%, 30 至 65 重量%, 或 50 至 65 重量% 的 TeO_2 ; 0.1 至 10 重量%, 0.25 至 8 重量%, 或 0.5 至 6 重量% 的 Bi_2O_3 ; 和任选地 0.1 至 5 重量%, 0.25 至 3 重量%, 或 0.5 至 2.5 重量% 的 Li_2O 。在各种实施例中, 前述基于铅-碲-铋的氧化物还可以如下量包含紧密混合在其中的选自 Ca 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、和 Al 、以及它们的混合的

金属元素的氧化物,所述量使得附加金属元素包含以所述氧化物制剂中的总阳离子计 1 至 15, 2 至 10, 或 3 至 7 的阳离子百分比。

[0081] 用于本发明糊料组合物中的基于铅-碲的氧化物在本文中被描述为包括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的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可熔材料。此类命名对于本领域的技术人员为常规的。换句话讲,该组合物包含某些组分,并且那些组分的百分比被表示为对应氧化物的百分比或其它形式。本文的组合物中的一些通过阳离子百分比示出,所述阳离子百分比是以基于铅-碲的氧化物中所包含的总阳离子计的。当然,如此指定的组合物包括氧或与各种阳离子相关联的其它阴离子。技术人员将会认识到,组合物可等同地以组分的重量百分比来指定。

[0082] 玻璃化学领域的普通技术人员还将认识到,这样指定的基于铅-碲的氧化物材料组合物可作为另外一种选择通过以必需的量从不同的组分提供所需的阴离子和阳离子来制备,所述不同的组分当混合并焙烧时产生相同的总体组合物。例如,在各种实施例中,可从 P_2O_5 或作为另外一种选择从合适的有机或无机磷酸盐来提供磷,所述磷酸盐在加热时分解以产生 P_2O_5 。技术人员也将认识到,挥发性物质例如氧的某个部分可在制备可熔材料的过程中释放出来。

[0083] 虽然氧通常是本发明糊料组合物的基于铅-碲的氧化物中的主要阴离子,但所述氧的某个部分可被氟或其它卤化物阴离子置换以改变影响焙烧的该氧化物的某些性能,诸如化学、热或流变性能。在一个实施例中,本发明糊料组合物的基于铅-碲的氧化物的至多 10% 的氧阴离子被一个或多个卤素阴离子(包括氟)置换。例如,至多 10% 的氧阴离子可被氟置换。卤化物阴离子可从任何该组合物的阳离子的卤化物提供,包括但不限于 NaCl、KBr、NaI、LiF、 ZnF_2 、 PbF_2 、和 BiF_3 。用于本发明糊料组合物中的粘合增进元素的氧化物中的氧阴离子也可被卤素阴离子取代。在一个实施例中,这些氧阴离子中的至多 10% 的阴离子可被卤素(包括氟)取代。

[0084] 例如,普通技术人员将会认识到,其中基于铅-碲的氧化物材料包含氟的实施例可使用由简单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,所期望的氟含量可通过将标称上掺入到该组合物中的氧化物的一些或全部置换成具有相同阳离子的对应氟化物来提供,诸如通过将标称上包括的 Li_2O 、 Na_2O 、或 Bi_2O_3 的一些或全部置换成所需的 LiF、NaF、或 BiF_3 的量以获得所需含量的 F 内容物。当然,如果需要,可通过置换具有多于一种的基于铅-碲的氧化物的阳离子的氧化物而得到所述必需量的 F。也可使用其它氟化物源,包括诸如氟化铵之类的来源,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。有用的氟化物包括但不限于 BiF_3 、 AlF_3 、NaF、LiF、 ZrF_4 、 TiF_4 、和 ZnF_2 。

[0085] 本领域的技术人员已知的是,基于铅-碲的氧化物诸如通过如本文所述的熔融技术制备的基于铅-碲的氧化物可通过已知的分析方法来表征,所述分析方法包括但不限于:电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-ES)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)等。此外,可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)、穆斯堡尔光谱、电子微探针能量色散光谱(EDS)、电子微探针波长色散光谱(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可熔材料的起始组分的百分比。

[0086] 包括表 I 所列组合物的本文所述的基于铅-碲的氧化物材料不是限制性的;预期玻璃化学领域的普通技术人员可对附加成分作出微小取代并且基本上不改变基于铅-碲的氧化物组合物的所期望性能,包括其与基底和基底上的任何绝缘层的相互作用。

[0087] 本发明组合物中的基于铅-碲的氧化物材料的中值粒度可在约 0.5 至 10 μm , 或约 0.8 至 5 μm , 或约 1 至 3 μm 的范围内,所述中值粒度使用所述 Horiba LA-910 分析仪测量。

[0088] 在一个实施例中,基于铅-碲的氧化物可通过常规玻璃制备技术和设备来产生。对于本文所提供的例子,将这些成分称重并按所期望的比例混合并且在加热炉中于铂合金坩埚中加热。可将这些成分加热至峰值温度(例如,800 $^{\circ}\text{C}$ 至 1400 $^{\circ}\text{C}$,或 1000 $^{\circ}\text{C}$ 至 1200 $^{\circ}\text{C}$)并保持一段时间使得该材料形成基本上为液体且均匀的熔体(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。然后通常将熔化的材料以任何合适的方式淬火,所述方式无限制地包括使其在反转不锈钢辊之间穿过以形成 0.25 至 0.50mm 厚的板、通过将其倾倒在厚的不锈钢钢板上、或通过将其倾倒入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 0.1 至 3.0 μm 的 d_{50} 。

[0089] 其它生产技术也可用于本发明的基于铅-碲的氧化物材料。此类材料制备领域的技术人员因此可利用可供选择的合成技术,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。

[0090] 技术人员将会认识到,所选择的原材料可能无意地包含杂质,这些杂质在加工期间可能被掺入到基于铅-碲的氧化物材料中。例如,每一百万份原材料中可能存在数百份到数千份杂质。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。

[0091] 杂质的存在基本上不会改变基于铅-碲的氧化物自身、用基于铅-碲的氧化物制成的糊料组合物、或使用糊料组合物制造的焙烧的装置的性能。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。

[0092] 用于本发明组合物中的基于铅-碲的氧化物据信在焙烧期间有助于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穿透或完全穿透。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。

[0093] 本发明糊料组合物中的基于铅-碲的氧化物材料可任选地包含多种独立的可熔物质,诸如一种或多种玻璃料,或具有附加玻璃料材料的基本上结晶的材料。在一个实施例中,选择第一可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绝缘层;另外,第一可熔子组分可具有强效蚀刻能力和低粘度。任选地包括第二可熔子组分以缓慢地与第一可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,则所述侵害将使该装置产生分路。此类可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底的扩散的 p-n 结区域。理想的是,焙烧过程致使基本上完全除去绝缘层而不与下面的 Si 基底进一步组合或形成大量的不导电或导电性较差的内含物。

[0094] C. 粘合增进添加剂

[0095] 如上所述,附加物质可作为离散的添加剂包括在本发明的糊料组合物中,诸如选自 Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、以及它们的混合的一种或多种金属元素的氧化物、在加热时能够形成此类氧化物的物质、或它们的混合物。在另一个实施例中,所述金属元素为 Ca、Al、Cr、Fe、Cu、Ti、Ni、或它们的混合。在一个实施例中,发现包括此类材料促进了用本发明的糊料组合物形成的导电结构对基底的粘附性。粘合增进添加剂能够以从供应商收到时的粉末形式掺入,或可将所述粉末磨碎或研磨至更小的平均粒度。可利用任何尺寸的颗粒,只要它们可被掺入到本发明的糊料组合物中并提供其所需的功能即可。

[0096] 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。此类工艺无限制地包括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,可将表面活性剂加入到溶剂中以有助于颗粒的分散。

[0097] 不受具体操作理论的束缚,据信在基底焙烧过程中,离散的粘合增进添加剂部分地或完全溶解到糊料组合物的可熔材料中。掺入的比例将取决于许多因素,诸如它们相应的组合物、粒度、和在糊料中的浓度。据信该掺入在印刷的导电结构与基底之间提供了增强的粘附性。

[0098] II. 有机载体

[0099] 本发明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“油墨”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,无限制地包括丝网印刷。所述混合通常是用机械系统进行的、并且这些组分可按任何顺序进行组合,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。

[0100] 各种各样的惰性粘稠材料可混合在本发明组合物中的有机介质中,无限制地包括惰性非水性液体,它们可包含或不包含增稠剂或稳定剂。所谓“惰性的”是指如下材料,其可通过焙烧操作除去而不留下有害于最终导体线性能的任何基本的残余物或其它不利影响。

[0101] 本发明糊料组合物中的有机载体和无机组分的比例可根据施用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。

[0102] 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其中。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需的制造、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,载体的流变性能使得其赋予该组合物良好的应用性能,包括稳定且均匀的固体分散性、用于丝网印刷的适当粘度和触变性、糊料固体和基底(印刷将在其上发生)的适当可润湿性、沉积之后的快速干燥率、和稳定的焙烧特性。

[0103] 用于本发明糊料组合物中的有机载体制剂的物质无限制地包括美国专利 7,494,607 和国际专利申请公布 W02010/123967A2 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。本发明所公开的物质包括乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素与酚醛树脂的混合物、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、低级醇的聚甲基丙烯酸酯、乙二醇的单丁基醚、单乙酸醇酯、和萜烯,例如 α -或 β -萜品醇或它们与其它溶剂例如煤

油、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、己二醇和高沸点醇以及醇酯的混合物。

[0104] 用于有机载体中的溶剂无限制地包括醇酯和萜烯,例如 α -或 β -萜品醇或它们与其它溶剂例如煤油、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用到基底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。

[0105] 在一个实施例中,有机载体可包括选自以下的一种或多种组分:己二酸双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯)、二元酯、环氧妥尔油酸辛酯(源自 Witco Chemical 的 DRAPEX® 4.4)、Oxocol™ (由 Nissan Chemical 制成的异十四烷醇)和 FORALYN™110 (源自 Eastman Chemical BV 的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。

[0106] 用于本发明糊料组合物中的二元酯可包括选自己二酸的二甲酯、戊二酸的二甲酯、和琥珀酸的二甲酯中的一种或多种二甲酯。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以二元酯的总重量计 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。

[0107] 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括的任何表面活性剂以外,还可将此类添加的表面活性剂包括在有机载体中。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。

[0108] 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,因为溶剂和树脂性能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。

[0109] 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。其它可被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。

[0110] 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。

[0111] 有机载体中的聚合物可以总组合物的 0.1 重量%至 5 重量%的范围存在。可例如用一种或多种附加溶剂将本发明的糊料组合物调节至预定的、可进行丝网印刷的粘度。

[0112] III. 导电结构的形成

[0113] 本发明的一个方面提供了一种可用于在基底上形成导电结构的方法。该方法一般包括如下步骤:提供基底、施用糊料组合物、以及焙烧基底。通常,基底为平面的且相对薄的,因此在其相对两侧上限定第一和第二主表面。

[0114] 施用

[0115] 本发明的组合物可作为糊料以多种不同的构型或图案施用到基底的主表面的预选部分上。预选部分可包括总第一主表面面积的任何分数,包括基本上全部面积。在一个实施例中,将糊料施用在半导体基底上,所述半导体基底可为单晶硅、多晶硅、聚晶硅、或带状硅、或任何其它半导体材料。

[0116] 所述施用可通过多种沉积工艺来实现,包括印刷。示例性沉积工艺无限制地包括电镀、挤出或共挤出、从注射器分配、和丝网印刷、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用在存在于基底的第一主表面上的任何绝缘层上。

[0117] 导电组合物可以任何有用的图案进行印刷。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 ; 40 至 150 μm ; 或 60 至 100 μm 。在一个实施例中,导电指状物的线厚度可为 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,电极图案的结构应当是明晰的,具有预选的厚度和形状,并且具有高导电性以及与下面的结构的低接触电阻。

[0118] 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,呈被加工的形式糊料组合物提供导电性,因而适于使用印刷方法来施用,它们常被称为“厚膜糊料”或“导电油墨”。

[0119] 焙烧

[0120] 焙烧操作可用于本发明的方法以引发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而进行,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。

[0121] 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,并且在半导体基底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。

[0122] 在一个实施例中,用于焙烧的温度可在介于约 300 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间,或约 300 $^{\circ}\text{C}$ 至约 525 $^{\circ}\text{C}$ 之间,或约 300 $^{\circ}\text{C}$ 至约 650 $^{\circ}\text{C}$ 之间,或约 650 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1000 $^{\circ}\text{C}$ 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底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底在这种工艺中经过所获得的峰值温度略微低于最高设定值。本发明也设想到了本领域技术人员已知的其它批量和连续的快速焙烧加热炉设计。

[0123] 在另一个实施例中,在焙烧半导体器件的相对型区域之前,施用其它导电材料和装置增强材料。所述各种材料可被施用并然后共焙烧,或它们可被顺序地施用并焙烧。

[0124] 在一个实施例中,相对型区域可位于该装置的非受照(背)侧面即其第二主表面上。该材料用作电接触、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用方法描述于例如 US2006/0272700 中,其以引用方

式全文并入本文以用于所有目的。合适的可焊固定材料包括含有铝和银的那些。包含铝和银的示例性固定施用组合物描述于例如 US2006/0231803 中,其全文以引用方式并入本文以用于所有目的。

[0125] 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底中的,而不是分别邻近基底的相对主表面。在一种具体实施中,在该构型中,电极成形材料可施用在基底的单一侧面的不同部分中,例如,施用在该装置的非受照(背)侧面上,从而最大化入射在受照(前)侧面上的光的量。

[0126] 绝缘层

[0127] 在本发明的一些实施例中,糊料组合物与基底诸如具有绝缘层的半导体基底结合使用,所述绝缘层存在于基底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。

[0128] 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于入射在其上的光的反射率,从而改善了电池对于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,调节沉积加工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 900\AA (70 至 90nm) 的厚度是合适的。

[0129] 绝缘层可通过微电子学领域已知的方法被沉积在基底上,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,基底涂覆有液体材料,所述材料在热处理下分解或与基底反应以形成绝缘层。在另一个实施例中,在存在含氧气氛或含氮气氛的情况下对基底进行热处理以形成绝缘层。作为另外一种选择,无绝缘层被特别地施用到基底,但天然形成的物质诸如硅片上的氧化硅可用作绝缘层。

[0130] 本发明方法任选地包括如下步骤:在施用糊料组合物之前,在半导体基底上形成绝缘层。

[0131] 在本发明方法的一些具体实施中,糊料组合物被施用在存在于基底上的任何绝缘层上,无论是特别地施用还是天然存在的。糊料的可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、或换句话说讲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底之间建立良好的电接触。理想的是,所述焙烧致使导电金属结构牢靠地附接到基底,其中冶金粘结形成在由导电元件覆盖的基底的基本上全部区域上。在一个实施例中,导电金属由纳米级面间膜层(通常为 5nm 或更小数量级)与所述硅分开,光电子以隧道形式穿过所述膜层。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面间膜层而在导电金属与所述硅之间建立接触。

[0132] 导电金属结构与下面的基底的附接的机械品质可使用牵拉测试来表征。在一种具体实施中,该牵拉测试可如下进行:首先,可将由陶瓷或其它合适的不可变形材料制成的背衬板胶合到基底的背侧面以提供刚度和机械加固。然后进行焊接操作以将焊料带附接到导电金属结构的某个部分诸如汇流条。事先可施用合适的助熔剂,然后从常规焊铁的末端提

供热熔融焊料带的部分并作出所述附接。然后从将所述带与基底分离所需的在正交于基底主表面的方向上的力来确定所述金属化对基底的粘结强度。此类测试方便地使用机械测试机器诸如由 Instron Company (Norwood, MA) 制造的机器来进行。

[0133] 焙烧也促进了导电元件自身中的良好导电性和对基底的低电阻连接的形成,例如,通过烧结导电金属颗粒以及蚀刻穿过绝缘层。尽管一些实施例可用仅限于分散在印刷区域上的导电域的电触头来起作用,但优选的是所述触头在基本整个印刷区域上是均匀的。

[0134] 结构

[0135] 本发明的一个实施例涉及一种结构,其包括可通过上述方法形成的基底和导电电极。

[0136] 半导体器件的制造

[0137] 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含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含本文所述的一个或多个结构的光伏器件。另外,还提供了包含本文所述的一个或多个结构的光伏电池和包含这些结构中的一个或多个的太阳能电池板。

[0138] 在另一方面,本发明涉及一种装置,诸如电装置、电子装置、半导体器件、光电二极管装置、或光伏器件。该装置的各种实施例包括承载结点的半导体基底和绝缘层诸如存在于基底的第一主表面上的氮化硅层。

[0139] 图 1A - 1F 绘出了一种可能的实施用于制造光伏电池器件的本发明方法的步骤顺序。

[0140] 图 1A 示出了 p 型基底 10,其可为单晶、多晶、或聚晶硅。例如,基底 10 可通过从铸块切出薄层来获得,所述铸块是通过牵拉或浇铸工艺形成的。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 的基底表面,可消除表面损伤(例如,由于用线锯进行切片)和污染。此外,还可用盐酸与任选的过氧化氢的混合物来洗涤基底,以除去重金属,例如附着在基底表面上的铁。基底 12 可具有第一主表面 10,其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。基底 10 也可由硅带形成。

[0141] 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。该 n 型扩散层 20 可通过任何合适的掺杂方法来形成,诸如热扩散由三氯化磷(POCl_3)提供的磷(P)。在没有任何具体变型的情况下,n-型扩散层 20 在硅 p 型基底的整个表面上形成。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方直至约 120 欧姆每方的薄层电阻率。

[0142] 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,使得其仅保留在基底 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除去。

[0143] 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。

[0144] 接着,电极在基底的两个主表面 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 通常以预定的导电线图案来施用,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定部分。此外,还将铝浆 60 和背侧面银浆 70 丝网印刷到背侧面(基底的第二主表面 14)上,并且依次将它们干燥。丝网印刷操作可按任何顺序来进行。出于生产效率的利益,通常通过如下方式来加工所有这些糊料:在空气或含氧气氛中,在约 700°C 至约 975°C 范围内的温度下将它们共焙烧数秒至数十分钟的时间。方便地使用红外线加热的带式炉以便具有高通量。

[0145] 如图 1F 所示,焙烧导致所绘出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 反应并穿过它的程度,取决于绝缘层 30 的品质和厚度、糊料的组成,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。

[0146] 焙烧还导致铝从背侧面铝浆扩散到硅基底中,从而形成含有高浓度的铝掺杂剂的 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。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电极。

[0147] 尽管本发明不受具体操作理论的限制,但据信在焙烧时,基于铅-碲的氧化物(存在协同作用的任何添加剂组分)促进了对常规上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底之间形成低电阻的前侧面电接触。

[0148] 应当理解,本发明的糊料组合物和工艺也可用来形成电极,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 所示的构造相反,使得基底为 n 型并且 p 型材料形成于前侧面上。

[0149] 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底;任选地存在于基底的第一主表面上的绝缘层;和设置在第一主表面上的具有预选构型并通过焙烧如上所述的糊料组合物而形成的导电电极图案。

[0150] 如上所述的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,所述阵列包括所述的且如本文所述制备的多个半导体器件。

[0151] 实例

[0152] 由如下所述的一系列实例(实例 1 - 52),可更全面地理解本发明的某些实施例的操作和效应。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各方面并不表示未描述在这些实例中的材料、组分、反应物、条件、技术和/或构型不适用于本文,或不表示未在这些实例中描述的主题不包括在所附权利要求及其等同物的范畴之内。

[0153] 实例 1a-41a

[0154] 糊料制备

[0155] 根据本公开,制备了如表 I 所示的一系列基于铅-碲的氧化物材料。这些组合物是通过组合必需量的氧化物 PbO 、 TeO_2 、 Li_2O 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、和各种添加元素的氧化物配制的。这些示例性组合物包括添加元素(被称为“M1”和“M2”)中一种或两种的氧化物,但包括多种此类元素的氧化物的组合物也是可能的。选择每种氧化物的量以在组合的基于铅-碲的氧化物中提供表 I 所列的阳离子百分比。

[0156] 用于每种组合物的各种氧化物成分是通过如下方式紧密混合的:将它们在覆盖的铂坩埚中熔融,将所述坩埚在空气中在 1.5 小时的时间内从室温加热至 $900^{\circ}C$,并且保持在相应的温度 1 小时。将每种熔体独立地倾倒到圆筒形不锈钢块(8cm 高,10cm 的直径)的平坦表面上。将冷却的黄色或琥珀色小块磨成 -100 网目的粗粉。

[0157] 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 $2\mu m$ 的范围内。

[0158] 表 I

[0159] 基于铅-碲的氧化物材料组合物

[0160]

实例	基于铅-碲的氧化物组分 (阳离子%)						粘合增进元素 (阳离子%)		
	Pb	Te	Li	Bi	B	Na	M1	M2	M1/M2
1a	34.99	55.99	6.02	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	Al/--
2a	34.88	52.80	5.23	0.00	5.00	0.00	1.01	1.08	Al/Ti
3a	34.99	51.89	6.13	0.00	0.00	0.00	6.00	0.99	Al/Ti
4a	35.48	53.23	6.37	0.00	0.00	0.00	4.92	0.00	Co/--
5a	35.00	47.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Cr/--
6a	35.00	50.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Cr/--
7a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Cr/--
8a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Cr/--
9a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
10a	32.00	48.00	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	2.50	Cr/Fe
11a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
12a	34.94	54.97	5.02	0.00	0.00	0.00	2.57	2.49	Cr/Fe
13a	32.00	48.00	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	2.50	Cr/Ni
14a	33.60	50.40	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	0.00	Cu/--
15a	33.20	49.80	5.00	5.00	5.00	0.00	2.00	0.00	Cu/--
16a	34.95	49.91	5.04	0.00	5.01	0.00	5.10	0.00	Cu/--
17a	34.98	49.96	5.01	5.00	2.52	0.00	2.53	0.00	Fe/--
18a	34.98	49.96	5.01	5.00	2.52	0.00	2.53	0.00	Fe/--
19a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
20a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Fe/--
21a	34.95	50.05	5.03	0.00	4.96	0.00	5.00	0.00	Fe/--
22a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
23a	34.86	54.78	5.39	0.00	0.00	0.00	4.97	0.00	Fe/--
24a	34.96	54.92	5.03	0.00	2.51	0.00	2.58	0.00	Fe/--
25a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Mn/--
26a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	2.50	2.50	0.00	Ni/--
27a	35.00	47.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Ni/--
28a	35.00	50.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Ni/--
29a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Ni/--
30a	35.95	53.94	5.11	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Sc/--
31a	33.60	50.40	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	0.00	Ti/--
32a	33.00	49.50	5.00	5.00	5.00	0.00	2.50	0.00	Ti/--
33a	35.94	53.92	5.15	0.00	0.00	0.00	4.99	0.00	Ti/--
34a	31.00	46.50	10.00	5.00	5.00	0.00	2.50	0.00	Ti/--
35a	33.00	49.50	5.00	5.00	2.50	0.00	5.00	0.00	Ti/--
36a	34.00	51.00	5.00	5.00	2.50	0.00	2.50	0.00	Ti/--
37a	35.94	53.92	5.15	0.00	0.00	0.00	4.99	0.00	Ti/--
38a	34.20	51.30	5.00	5.00	2.50	0.00	1.00	1.00	Ti/Cu
39a	33.20	49.80	5.00	5.00	5.00	0.00	1.00	1.00	Ti/Cu

[0161]

40a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	V/--
41a	36.00	54.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	Zn/--

[0162] 根据本发明的一个方面,实例 1a 至 41a 的基于铅-碲的氧化物材料被配制在适用

于丝网印刷的糊料组合物中。在用附加溶剂调节糊料的粘度之前,所述糊料由大约 9.7 重量%的载体和 2 至 5 重量%的基于铅-碲的氧化物材料组成,并且其余的为银粉。

[0163] 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,从而以按重量计给出的百分比混合下表 II 所列的成分。

[0164] 表 II

[0165] 有机载体组合物

[0166]

成分	重量 %
溶解在 TEXANOL™ 溶剂中的 11% 乙基纤维素 (50-52% 乙氧基)	13.98%
溶解在 TEXANOL™ 溶剂中的 8% 乙基纤维素 (48-50% 乙氧基)	5.38%
牛油丙二胺二油酸酯	10.75%
氢化松香的季戊四醇酯	26.88%
氢化蓖麻油衍生物	5.38%
二元酯	37.63%

[0167] 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组合物丝网印刷到基底上的水平。通常,发现约 300Pa-s 的粘度产生良好的丝网印刷结果,但可接受一些变化例如 ± 50 Pa-s 或更多,这取决于精确的印刷参数。

[0168] 在玻璃广口瓶中将银粉(制造商称其具有主要球形形状且具有 d_{50} 为约 $2.3 \mu\text{m}$ 的粒度分布,所述粒度分布是使用 Horiba LA-910 分析仪在异丙醇分散体中测量的)与研磨的可熔材料粉末混合,并且翻转混合 15 分钟。然后将无机混合物按三份加入到包含有机成分的 Thinky 广口瓶中,并且在每次加入后以 2000RPM Thinky 混合 1 分钟。在最终加入之后,使糊料冷却,并且通过加入溶剂并以 2000RPM Thinky 混合 1 分钟而将粘度调节为介于 300 和 400Pa-s 之间。重复该步骤直到获得恰当的粘度。然后将糊料在三辊磨(Charles Ross and Son, Hauppauge, New York)上研磨,用 $25 \mu\text{m}$ 的间隙在零压力下经过 3 次行程并且在 100psi (689kPa) 下经过 3 次行程。

[0169] 在辊磨之后使每种糊料组合物放置至少 16 小时,然后调节其粘度以使其适用于丝网印刷。所述粘度计为具有 14 号锭子和 6 号杯的布氏粘度计(Brookfield Inc., Middleboro, MA)。在以 10RPM 在 3 分钟后获取了粘度值。

[0170] 对照实例 CE1a-CE5a

[0171] 糊料制备

[0172] 使用相同的规程来制备基于铅-碲的氧化物材料,并且实例 1a 至 41a 的糊料组合物也用来制备如下基于铅-碲的氧化物,其不包括本文所述的本发明的添加金属元素中的任一种。组合物 CE1a 至 CE5a 示出于表 III 中,同样由所述各种氧化物组分的阳离子百分比所指定。

[0173] 表 III

[0174] 基于铅-碲的氧化物材料组合物

[0175]

对照 实例	基于铅-碲的氧化物组分 (阳离子%)				
	Pb	Te	Li	Bi	B
CE1a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41
CE2a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41
CE3a	37.87	56.75	0.00	0.00	5.38
CE4a	38.01	57.02	4.97	0.00	0.00
CE5a	34.92	54.88	5.17	0.00	5.03

[0176] 实例 1b 至 41b

[0177] 对照实例 CE1b 至 CE5b

[0178] 光伏电池的制造和测试

[0179] 电池制造

[0180] 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 41a 的糊料组合物以形成分别用于实例 1b 至 41b 的电池的前侧面电极。分别使用对照实例 1a 至 5a 的糊料组合物使用相同的方案制造了用于对照实例 1b 至 5b 的电池。下表 IV 列出了每个实例中的可熔材料的量(基于总糊料组合物以重量 % 计)。为方便起见,从表 I 重复了添加元素 M1 和 M2 的含量。

[0181] 为方便起见,所述制造和电测试是使用 28mm×28mm “切下的”晶片进行的,所述晶片通过使用金刚石切片锯对 156mm×156mm 的起始晶片进行切片来制备。使用 AMI-Presco (AMI, North Branch, NJ) MSP-485 丝网印刷机丝网印刷了测试晶片(德国电池, 200 μm 厚, 65 欧姆每平方), 首先使用常规含铝糊料 SOLAMET[®] PV381 (购自 DuPont, Wilmington, DE) 形成全磨碎平面背侧面导体, 其后使用本文所述的各种示例性糊料组合物以 0.254cm 的节距在前表面上形成汇流条和十一根导体线。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。实例中所报告的焙烧温度为用于最热加热炉区的加热炉设定值温度。发现该温度比电池通过加热炉期间实际所获得的晶片温度高大约 150°C。使用每种糊料印刷二十五个电池; 在每种设定值温度下以范围为 900 至 940°C 的 5 温度阶梯焙烧其中的 5 个电池。在焙烧之后, 中值导体线宽度为 120 μm, 并且平均线高度为 15 μm。汇流条为 1.25mm 宽。中值线电阻率为 3.0 μΩ-cm。已知“切下的”28mm×28mm 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 ~ 5%。

[0182] 电测试

[0183] 在 25±1.0°C 下使用 ST-1000IV 测试仪 (Telecom STV Co., Moscow, Russia) 测量如此使用实例 1a 至 41a 和对照实例 1a 至 5a 的糊料组合物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荷电阻设定值为大约 400 时的电流 (I) 和电压 (V), 以确定电池的电流电压曲线。从所述电流电压曲线获得了每个电池的效率、填充因数 (FF)、和 R_a 。 R_a 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_a 是方便地确定的并且非常逼近电池的真实串联电阻 R_s 。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, 最佳焙烧温度被认为是导致最高中值效率的温

度。下表 IV 示出了在相应的最佳焙烧温度下焙烧的这些电池组的电结果。当然,该测试方案是示例性的,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规程。

[0184] 粘附性测试

[0185] 测试了用实例 1a 至 41a 和对照实例 1a 至 5a 的糊料组合物制成的导电结构的粘附性。对于每种组合物,制备了两个新的晶片,它们的类型与前面的(德国电池 28mm×28mm“切下的”晶片)相同。使用 AMI-Presco(AMI, North Branch, NJ)MSP-485 丝网印刷机丝网印刷了这些测试晶片,首先使用常规含铝糊料 SOLAMET[®] PV381 (购自 DuPont, Wilmington, DE)形成全磨碎平面背侧面导体,其后在前侧面上形成三条平行线(2mm 宽且 19mm 长),它们一般复制了常规电池的汇流条结构。在从上述电测试确定的用于每种组合物的最佳温度下焙烧这些粘附性测试电池。

[0186] 然后将陶瓷背衬板胶合到每个焙烧的测试晶片的背侧面以提供机械加固和硬化。使用助熔剂笔将常规焊接助熔剂(959T 型,购自 Kester, Inc., Itaska, IL)施用到晶片上的前侧面迹线,并且使其风干。然后将标称 2mm 宽×0.17mm 厚的在两侧上具有 10 至 17.5 μm 层的 62/36/2Sn/Pb/Ag 焊料的铜固定带(7746-9932 型,购自 Ulbrich, Westminster, SC)通过如下方式附接到所述 Si 晶片上的每个前侧面线:沿所述带的顶侧面以介于 3-6mm/s 之间的固定速度用施用到焊铁末端的~100 克的固定负荷移动加热至 320°C 的焊铁末端。

[0187] 在晶片和带冷却之后,使用配有校准的负荷传感器的 Instron Model 1123 负荷架来测量粘附力。将晶片夹紧到具有切口的底板上,固定带的自由端穿过所述切口突出。然后在标称正交于电池平面的方向上以 12.5mm/min 的恒定位移速率牵拉所述自由端。对于每次牵拉,记录整个位移期间的瞬时负荷值。为了排除可能的端部效应,所作出的分析包括量程(为方便起见,将其选择为 3 至 16mm)内的所有数据。从这些数据,针对该牵拉确定中值粘附强度。每种组合物因此产生 6 个中值(3 线/电池×2 个电池)。然后从这些 6 个单个中值确定总体中值粘附强度以提供表 IV 所报告的值。也列出了被测试迹线的平均厚度,所述平均厚度是使用 DEKTAK3030 表面轮廓测量系统(购自 Veeco, Plainview, NY)确定的。

[0188] 据发现固定带很好地附着到晶片上的导电迹线的顶部表面,使得所述失效反映出了迹线与下面基底的分层,从而确认了所述数据指示所述粘附强度。

[0189] 如此确定的实例 1b 至 41b 和 CE1b 至 5b 的样本的粘附性数据示出于表 IV 中。尽管对照样本产生的值在约 0.75 至 1.5N 的范围内,但其中基于铅-碲的氧化物还掺入了一种或多种附加金属元素的氧化物的样本表现出了增大的值,例如,多达 3 至 4 倍或更高的值,这展示了所加氧化物的功效。虽然至少 2N 的值是所期望的且据信适用于商业光伏电池,但发现了大于 2.5、3、或 4N 或更大的值,它们起因于本发明糊料组合物的某些实施例的使用。

[0190] 表 IV

[0191] 光伏电池的电性能和机械性能

[0192]

实例	可熔材料	粘合增进元素 (阳离子%)			电性能			机械	
	(重量%)	M1	M2	M1/M2	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)	粘附力 (N)	汇流条 厚度 (μm)
CE1b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.96	78.60	0.1637	1.14	14.6
CE2b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.96	78.60	0.1637	1.28	20.0
CE3b	2.0	0.00	0.00	--/--	15.42	78.80	0.1712	0.73	14.7
CE4b	2.0	0.00	0.00	--/--	15.42	78.80	0.1712	1.40	14.8
CE5b	1.9	0.00	0.00	--/--	15.8	78.3	0.163	0.91	16.2
1b	3.0	3.00	0.00	Al/--	15.29	78.30	0.1825	3.00	15.0
2b	2.0	1.01	1.08	Al/Ti	14.98	76.45	0.2060	3.22	15.9
3b	2.5	6.00	0.99	Al/Ti	14.63	76.30	0.2193	3.03	14.5
4b	2.5	4.92	0.00	Co/--	15.90	78.20	0.1765	2.01	12.7
5b	2.0	5.00	0.00	Cr/--	16.10	79.50	0.1592	2.60	14.0
6b	2.0	2.50	0.00	Cr/--	16.10	79.50	0.1609	2.60	14.0
7b	2.0	2.50	0.00	Cr/--	16.21	78.20	0.1650	3.72	16.5
8b	4.0	5.00	0.00	Cr/--	15.90	79.10	0.1623	3.20	18.0
9b	2.0	2.57	2.49	Cr/Fe	15.74	78.00	0.1790	2.14	15.3
10b	2.0	2.50	2.50	Cr/Fe	16.00	78.20	0.1653	3.10	13.8
11b	2.5	2.57	2.49	Cr/Fe	15.83	78.00	0.1751	2.49	14.2
12b	3.0	2.57	2.49	Cr/Fe	15.76	78.60	0.1750	3.00	13.9
13b	2.0	2.50	2.50	Cr/Ni	15.92	78.50	0.1614	1.70	14.2
14b	2.0	1.00	0.00	Cu/--	15.56	79.75	0.1587	0.75	13.0
15b	2.0	2.00	0.00	Cu/--	15.82	79.15	0.1649	1.30	13.4
16b	2.5	5.10	0.00	Cu/--	15.14	78.60	0.1688	7.18	16.3

[0193]

17b	2.0	2.53	0.00	Fe/--	15.50	79.30	0.1630	0.75	14.2
18b	2.0	2.53	0.00	Fe/--	--	--	--	1.54	13.7
19b	2.0	2.58	0.00	Fe/--	15.68	77.80	0.1747	2.45	14.6
20b	2.0	2.50	0.00	Fe/--	15.94	78.20	0.1663	2.55	16.7
21b	2.0	5.00	0.00	Fe/--	15.76	79.10	0.1709	3.64	14.2
22b	2.5	2.58	0.00	Fe/--	15.66	78.40	0.1735	2.90	14.3
23b	2.5	4.97	0.00	Fe/--	15.60	79.70	0.1654	4.38	13.4
24b	3.0	2.58	0.00	Fe/--	15.60	78.10	0.1710	3.30	14.9
25b	2.0	5.00	0.00	Mn/--	15.70	77.50	0.1884	2.80	20.0
26b	2.0	2.50	0.00	Ni/--	16.03	78.30	0.1651	2.85	13.9
27b	3.0	5.00	0.00	Ni/--	15.50	79.20	0.1597	2.00	13.0
28b	3.0	2.50	0.00	Ni/--	15.80	79.10	0.1618	2.30	14.0
29b	4.0	5.00	0.00	Ni/--	15.30	79.10	0.1678	2.70	17.0
30b	2.5	5.00	0.00	Sc/--	15.80	78.30	0.1735	1.49	15.6
31b	2.0	1.00	0.00	Ti/--	15.68	79.55	0.1638	1.07	14.2
32b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.45	79.65	0.1616	1.29	15.0
33b	2.0	4.99	0.00	Ti/--	15.69	78.30	0.1669	1.64	13.2
34b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.50	79.66	0.1634	2.12	13.6
35b	2.0	5.00	0.00	Ti/--	15.46	78.90	0.1729	2.73	14.8
36b	2.0	2.50	0.00	Ti/--	15.82	79.05	0.1667	2.74	15.5
37b	3.0	4.99	0.00	Ti/--	15.64	77.60	0.1730	1.71	13.4
38b	2.0	1.00	1.00	Ti/Cu	15.49	79.25	0.1617	1.49	12.5
39b	2.0	1.00	1.00	Ti/Cu	15.70	79.80	0.1615	1.51	12.0
40b	2.0	5.00	0.00	V/--	15.07	78.90	0.1707	1.60	14.2
41b	2.0	5.00	0.00	Zn/--	15.80	79.30	0.1643	2.20	17.0

[0194] 表 IV 的数据展示了由包括本文所述的添加金属元素中的至少一种的氧化物的糊料组合物的导电迹线的粘附强度的有益增加,这与当使用缺乏这些元素的糊料组合物诸如对照实例 1a 至 5a 时所表现出的强度形成对比。此外,在大多数情况下,用具有还包括了粘合增进元素的氧化物的基于铅-碲的氧化物的糊料组合物制成的光伏电池的电特性等同于或好于没有此类元素的那些。虽然一些样本表现出了略微低下的性能,但该劣化在最坏的情况也是相当小的并且是可容许的,其被源于改善的粘附性的优点所抵消。

[0195] 实例 42a-52a

[0196] 糊料制备

[0197] 根据本公开,制备了一系列基于铅-碲的氧化物材料,并且将它们配制为也包括了离散的添加剂中的添加元素的糊料组合物。

[0198] 对于实例 42a 至 45a,通过如下方式配制母料基于铅-碲的氧化物:将必需量的氧化物 PbO、TeO₂、Li₂O、Bi₂O₃、和 B₂O₃ 混合并熔融在一起;从熔体制备粗粉;以及球磨。然后通过混合和辊磨制备初始糊料组合物。所用的熔融和粉碎方案以及糊料制剂技术与上文关于实例 1a 至 41a 所示的相同。其后,通过使用附加的 Thinky- 混合和后续的辊磨操作来共混 FeOOH 粘合增进添加剂与初始糊料组合物获得了最终糊料组合物。

[0199] 对于实例 46a 至 52a,基于铅-碲的氧化物组合物由两种独立的基于铅-碲-氧化物材料提供,所述材料是用与用于实例 1a 至 41a 的相同的熔融和粉碎方案制备的。所述两种氧化物材料和添加剂(Cr₂O₃、ZnO、Al₂O₃、或 CaCO₃) 然后同样如关于实例 1a 至 41a 所述

地被组合并配制成最终糊料组合物。表 V 描述了基于铅-碲的氧化物和包含在实例 42a 至 52a 的糊料组合物中的离散的添加剂的总体组合物。

[0200] 表 V

[0201] 基于铅-碲的氧化物材料组合物

[0202]

实例	基于铅-碲的氧化物组分 (阳离子%)						离散的添加剂	
	Pb	Te	Li	Bi	B	Ti	(重量%)	
42a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.05	FeOOH
43a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.10	FeOOH
44a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.20	FeOOH
45a	34.92	52.38	5.16	5.13	2.41	0.00	0.40	FeOOH
46a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.10	Cr ₂ O ₃
47a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.03	Cr ₂ O ₃
48a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.07	Cr ₂ O ₃
49a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.05	ZnO
50a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.88	Al ₂ O ₃
51a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	1.77	Al ₂ O ₃
52a	30.75	52.68	10.18	3.61	1.70	1.09	0.60	CaCO ₃

[0203] 在用附加溶剂最终调节糊料的粘度之前,所述糊料包含大约 9.7 重量%的表 II 所示相同的有机载体、1.93 重量%的基于铅-碲的氧化物材料、和所列离散的添加剂的量。其余的为用于实例 1a 至 41a 的相同类型的银粉。

[0204] 实例 42b 至 52b

[0205] 光伏电池的制造和测试

[0206] 电池制造

[0207] 利用用来制备并测试实例 1a 至 41a 的光伏电池的相同的技术和方案来制备并测试实例 42b 至 52b 的电池,分别使用实例 42a 至 52a 的糊料组合物。

[0208] 电测试和粘附性测试

[0209] 以与用于实例 1b 至 41b 的相同的方式测试了实例 42b 至 52b 的光伏电池的电性能和机械性能。结果示出于下表 VI 中。为进行比较,也包括了对照实例 1b 至 5b 的数据。

[0210] 表 VI

[0211] 光伏电池的电性能和机械性能

[0212]

实例	可溶材料	粘合增进元素		电性能			机械性能	
	(重量%)		重量%	效率 (%)	填充因数 (%)	Ra (Ω)	粘附力 (N)	汇流条厚度 (μm)
CE1b	1.9	--	--	15.96	78.60	0.1637	1.14	14.6
CE2b	1.9	--	--	15.96	78.60	0.1637	1.28	20.0
CE3b	2.0	--	--	15.42	78.80	0.1712	0.73	14.7
CE4b	2.0	--	--	15.42	78.80	0.1712	1.40	14.8
CE5b	1.93	--	--	15.8	78.3	0.163	0.91	16.2
42b	1.93	FeOOH	0.05	15.61	77.5	0.1812	2.94	14.7
43b	1.93	FeOOH	0.10	15.64	77.6	0.1795	2.84	14.2
44b	1.93	FeOOH	0.20	15.74	77.9	0.1745	2.88	14.3
45b	1.93	FeOOH	0.40	15.72	77.5	0.1757	3.11	14.0
46b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.10	15.52	77.5	0.1753	2.69	13.5
47b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.03	15.44	78.5	0.1667	2.52	14.9
48b	1.93	Cr ₂ O ₃	0.07	15.45	78.1	0.1687	2.51	14.0
49b	1.93	ZnO	0.05	15.72	77.7	0.1721	3.38	14.0
50b	1.93	Al ₂ O ₃	0.88	15.74	77.6	0.1671	1.99	11.2
51b	1.93	Al ₂ O ₃	1.77	15.03	76.2	0.1786	2.24	13.3
52b	1.93	CaCO ₃	0.60	14.95	74.1	0.2223	3.30	12.2

[0213] 通过将实例 42b 至 52b 的数据与对照实例 1b 至 5b 的数据进行比较,发现在本发明的糊料组合物中包括某些离散的添加剂导致了增强的粘附性,并且与缺乏那些粘附性促进剂的对照实例的特性相比,本发明的光伏电池的效率最多只有略微的减小。

[0214] 已经如此相当详细地描述了本发明,应当理解这些细节无需严格地依赖于本领域的技术人员,而是另外的改变和变型形式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。

[0215] 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,并且还包含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描述为大于某设定值时,所述范围仍然是有限的,并且被如本文所述的本发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0216] 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、涵盖或包容一些特征或要素,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,本发明主题的一个可供选择的实施例可被论述或描述为基本上由一些特征或要素组成,其中将会显著地改变操作原理或实施例显著特性的实施例特征或要素不存在于本文中。本发明主题的另一个可供选择的实施例可被论述或描述为基本上由一些特征或要素组成,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”涵盖的实例。类似地,术语“基本上由...组成”旨在包括由术语“由...组成”涵盖的实例。

[0217] 当数量、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构成的所有范围,而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围都意在包括其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0218] 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

[0219] (a) 本文给出的数量、尺寸、范围、配方、参数、以及其它量和特性,尤其是当用术语“约”修饰时,可以但不必是精确的,并且还可为近似和 / 或大于或小于(如所期望的)所述的,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,以及包含在其以外的那些值的所述值中具有与所述值相当的实用性和 / 或可操作性;并且

[0220] (b) 所有给出的份数、百分比或比率的数量均为按重量计的份数、百分比或比率;所述按重量计的份数、百分比或比率可合计达或可不计达 100。

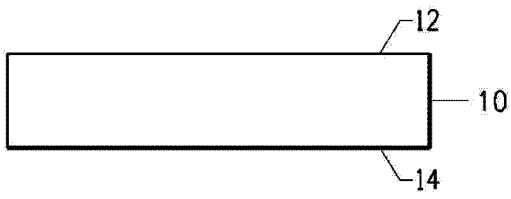


图 1A

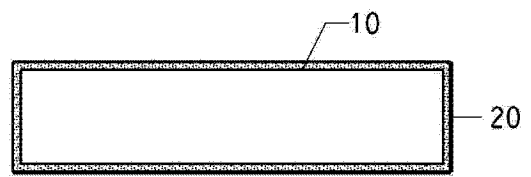


图 1B



图 1C

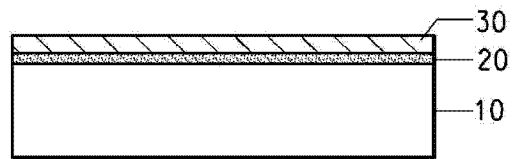


图 1D

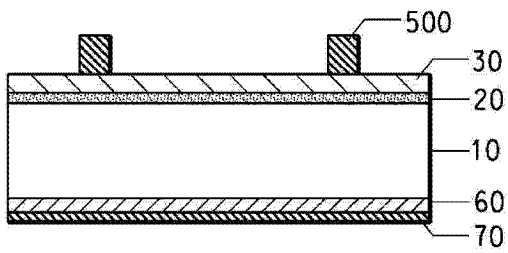


图 1E

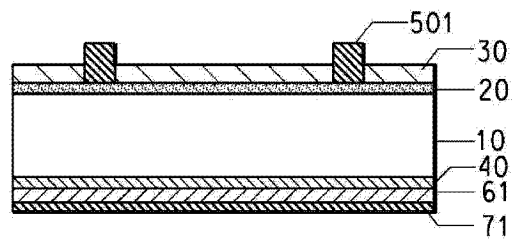


图 1F