

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 21/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680053918.6

[43] 公开日 2009年4月1日

[11] 公开号 CN 101401189A

[22] 申请日 2006.12.3

[21] 申请号 200680053918.6

[30] 优先权

[32] 2006.3.20 [33] US [31] 11/384,838

[86] 国际申请 PCT/US2006/061584 2006.12.3

[87] 国际公布 WO2007/111722 英 2007.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.19

[71] 申请人 费罗公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 贾拉尔·萨拉米

斯里尼瓦桑·斯里德哈兰

史蒂夫·S·基姆

阿齐兹·S·谢克

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

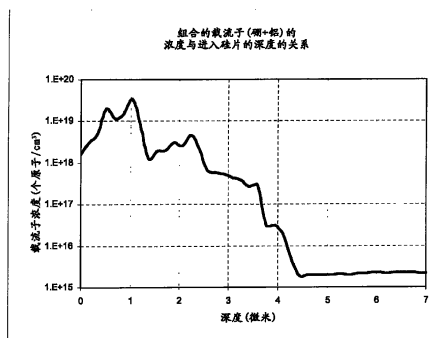
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

铝-硼太阳能电池接触层

[57] 摘要

本发明公开了制备太阳能电池的配方和方法。一般而言,本发明提供了由混合物制成的接触层的太阳能电池,其中所述混合物在烧成之前包含至少一种铝源、至少一种硼源以及约 0.1 ~ 10wt% 的玻璃组分。在该混合物内,铝的总含量为所述混合物的 50wt% ~ 85wt%, 硼的总含量为所述混合物的 0.05wt% ~ 20wt%。



1. 一种包含由混合物制成的接触层的太阳能电池，其中，所述混合物在烧成之前包含：

- a. 至少一种铝源；
- b. 至少一种硼源；以及
- c. 约 0.1~约 10 wt%的玻璃组分；

其中，铝的含量为所述混合物的约 50 wt% ~ 约 85 wt%，并且硼的含量为所述混合物的约 0.05 ~ 约 20 wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池，其中，所述铝源选自由铝金属粉、铝的合金、铝盐、有机金属铝、铝的氧化物以及含铝玻璃所组成的组。

3. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池，其中，所述硼源选自硼金属粉、硼的合金、硼盐、硼酸、有机金属硼、硼的氧化物以及含硼玻璃所组成的组。

4. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池，其中，所述铝源包含铝与选自以下所组成的组的金属的合金：硼、硅、镓、铟、锑、锡、锌和镁。

5. 根据权利要求 4 所述的太阳能电池，其中，所述铝合金包含约 60 wt% ~ 约 99.9 wt%的铝和约 0.1 wt% ~ 约 40 wt%的硼。

6. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池，其中，所述玻璃组分包含约 5 ~ 约 85 摩尔%的 Bi_2O_3 和约 5 ~ 约 75 摩尔%的(SiO_2 和 B_2O_3)。

7. 根据权利要求 6 所述的太阳能电池，其中，所述玻璃组分进一步包含 ZnO ，其中 ZnO 的含量不超过约 55 摩尔%。

8. 根据权利要求 6 所述的太阳能电池，其中，所述玻璃组分进一步包含选自以下所组成的组的元素的三价氧化物：原子序数为 57 ~ 71 的元素、Al、Ga、In、Sc 和 Y 以及它们的组合，其条件是所述三价氧化物的组合总量不超过约 25 摩尔%。

9. 根据权利要求 8 所述的太阳能电池，其中，所述玻璃组分进一步包含选自以下组的元素的氧化物：Li、Na、K、Sb 以及它们的组合，其条件是所述氧化物的组合总量不超过约 40 摩尔%。

10. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池，其中，所述玻璃组分包含：

- a. 约 12~约 50 摩尔%的 Bi_2O_3 ;
- b. 约 25~约 65 摩尔%的 SiO_2 ;
- c. 约 5~约 15 摩尔%的 B_2O_3 ; 以及
- d. 约 4~约 26 摩尔%的 K_2O 。

11. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分不含有意添加的任何形式的铅。

12. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分包含:

- a. 约 5~约 55 摩尔%的 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$;
- b. 约 2~约 26 摩尔%的 TiO_2 ; 以及
- c. 约 5~约 75 摩尔%的 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ 。

13. 根据权利要求 12 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分进一步包含约 0.25~约 25 摩尔%的 $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 。

14. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分包含:

- a. 约 1~约 15 摩尔%的 Li_2O ;
- b. 约 8~约 25 摩尔%的 Na_2O ;
- c. 约 3~约 25 摩尔%的 K_2O ;
- d. 约 8~约 22 摩尔%的 TiO_2 ;
- e. 约 25~约 50 摩尔%的 SiO_2 ;
- f. 约 2~约 18 摩尔%的 V_2O_5 ; 以及
- g. 约 0.25~约 5 摩尔%的 P_2O_5 。

15. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分包含约 15~约 75 摩尔%的 PbO 和约 5~约 50 摩尔%的 $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ 。

16. 根据权利要求 15 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分进一步包含约 1~约 20 摩尔%的选自以下所组成的组的元素的三价氧化物: 原子序数为 57~71 的元素、Al、Ga、In、Sc 和 Y 以及它们的组合。

17. 根据权利要求 15 所述的太阳能电池, 其中, 所述玻璃组分包含:

- a. 约 50~约 65 摩尔%的 PbO ;
- b. 约 24~约 45 摩尔%的 $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$; 以及
- c. 进一步包含至少一种选自以下所组成的组的氧化物: $\text{Al}_2\text{O}_3(8\%)$ 、

ZnO(25%)和 ZrO₂(5%)，其中所述氧化物的含量不超过所给出的以摩尔%计的含量。

18. 根据权利要求1所述的太阳能电池，其中，所述混合物进一步包含选自以下所组成的组的添加剂：SiO₂、Sb₂O₃、In₂O₃、Ga₂O₃、SnO、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Na_{0.3}(Mg,Li)₃Si₄O₁₀(OH)₂、硼酸以及它们的组合。

19. 一种包含硅片、铝和硼的太阳能电池，其中，在所述硅片中约0~约5微米深度处(AI+B)的组合浓度为每立方厘米约10¹⁸~10²⁰个原子。

20. 一种太阳能电池板，其包含权利要求1所述的太阳能电池。

21. 用于制备太阳能电池接触层的方法，其包括：将含铝和硼的膏涂敷于硅片上；烧成所述膏，其中在烧成之前该混合物包括：

- a. 至少一种铝源；
- b. 至少一种硼源；以及
- c. 约0.1~约10 wt%的玻璃组分；

其中，铝的含量为所述混合物的约50 wt%~约85 wt%，并且硼的含量为所述混合物的约0.05 wt%~约20 wt%。

铝-硼太阳能电池接触层

技术领域

本发明涉及一种由导电性铝颗粒、含硼源、无机添加剂和分散在有机体系中的玻璃料制成的铝-硼导体配方。该配方主要用丝网印刷，并且适合用于光伏器件的制造。这些配方还可以通过其他手段例如喷涂、热熔印刷、喷墨印刷、压印以及利用合适的有机物改性的带层压技术。

背景技术

太阳能电池通常由半导体材料例如硅 (Si) 制成，它将太阳能转化成有用的电能。太阳能电池接触层通常由薄的硅片制成，其中所必须的 PN 结通过将来源于合适磷源的磷 (P) 分散到 P 型 Si 晶片中来形成。在太阳光入射的硅片侧面上通常涂覆有抗反射涂层 (ARC)，以减少太阳光的反射损失。这种 ARC 增加了太阳能电池的效率。被称为前接触层 (front contact) 的二维电极格栅图形连接到硅的 N 侧，而主要为铝 (Al) 构成的涂层连接到硅的 P 侧 (后接触层 (back contact))。进一步地，被称为银背面接触层 (rear contact) 的接触层由银或者银-铝膏制造，被印刷且烧成在硅的 N 侧上，以使在太阳能电池组中的每个电池电连接的调节片能够焊接。这些接触层都是从 PN 结到外部负载的电出口。

用于太阳能电池的传统膏包含铅玻璃料。在太阳能电池膏的玻璃组分中，PbO 的存具有如下有利的效果：(a) 降低膏组合物的烧成温度；(b) 有利于与硅基底的相互作用，并且在烧成时，有助于与硅形成低电阻的接触层。出于这些和其它原因，PbO 是许多传统太阳能电池膏组合物中的非常重要的组分。然而，出于对环境的考虑，在膏组合物中 PbO (以及 CdO) 的使用是尽可能避免。因此，光伏产业中需要无铅无镉的膏组合物，其在太阳能电池的接触层膏中使用无铅和无镉玻璃提供所希望的性能。

目前，典型的太阳能电池硅片的厚度是 200~300 微米，并且发展趋势是向更薄的硅片方向发展。因为硅片的成本为电池制造成本的约 60%，所以该产业

正寻求甚至更薄的硅片，厚度达到 150 微米。当硅片厚度降低时，由于烧结应力导致电池弯曲的趋势增加，所述烧结应力是由于 Al 热膨胀系数 TCE ($232 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ @20~300 $^{\circ}\text{C}$) 和 Si 热膨胀系数 TCE ($26 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ @20~300 $^{\circ}\text{C}$) (TCE) 之间的巨大差异而产生的。

目前已知的减少硅片弯曲的方法包括减少在丝网印刷过程中的铝含量，其导致不完全形成背表面场 (BSF) 层，并且为了达到相同的效果而需要更高的烧成温度。化学 (酸) 蚀刻已经被用于去除在烧成铝膏之后所形成的 Al-Si 合金，这只是在制造工艺中导致额外成本的另一个步骤。

另一种方法是采用添加剂以减少 Al 层和硅片之间的热膨胀失配。然而，缺点是背面钝化质量的降低以及伴随的太阳能电池性能的降低。通过将硅片的一部分背面用铝覆盖，这种部分覆盖被应用于背表面场以抵消导致电池性能降低的弯曲。

最后，另一种减少或消除弯曲的传统方法是将制成的太阳能电池在烧成之后于几秒钟之内从室温降到 -50 $^{\circ}\text{C}$ 。利用 Al-Si 膏基体的塑性变形，极大地消除弯曲，但这也意味着额外的工艺步骤，并且存在由于热应力而破损的高风险。

因此，光伏产业中需要一种太阳能电池接触层中的低弯曲、高性能的铝背表面场，一种制备接触层的方法以及形成所述 BSF 的铝膏。

发明内容

本发明提供了一种铝-硼膏，其用于涂覆到具有 p+ 和 n+ 层的硅太阳能电池上，从而形成背表面场 (BSF) 和发射体。通过烧成所述膏而形成的硼掺杂的铝接触层消除了超薄硅片的弯曲或者使超薄硅片的弯曲最小化，从而改善了由此制备的太阳能电池的可靠性和电性能 (当测试低串联电阻 (R_s) 和高并联电阻 (R_{sh})、高效率 (η)、高填充系数 (FF) 时) 以及减少了破损。

总体来说，本发明包括一种包含接触层的太阳能电池。所述接触层由混合物制成，该混合物在烧成之前包含至少一种铝源、至少一种硼源以及约 0.1 ~ 约 10wt% 的玻璃组分。铝的含量为所述混合物的约 50 wt% ~ 约 85 wt%，硼的含量为所述混合物的约 0.05 wt% ~ 约 20wt%。

本发明的另一实施方式是包含硅片、铝和硼的太阳能电池，其中，在硅片中约 0 ~ 约 5 微米深度处 (Al + B) 的组合浓度为大约每立方厘米 (cm^3) 10^{18} ~

10^{20} 个原子。

本发明的组合物和方法通过如下方式克服现有技术的缺点，即通过合适配置的铝-硼膏使得后接触层（BSF）部分（通常是硅）与 Al 之间的相互作用、结合、接触层形成最优化。含有铝、硼和玻璃组分的导电膏被印刷在硅基底上，并且烧成以使玻璃熔合、烧结金属，以及使铝掺杂进入硅片达到几个微米的厚度。在烧成过程中，对于后接触层，形成了被 Al-Si 共晶层覆盖的 p+ 层，反过来其被包含硼的铝层所覆盖。

本发明的前述和其他特征将在下文更全面地进行描述，并且在权利要求中特别指出，以下说明书详细阐述了本发明的一些示例性实施方式，但是，这些实施方式只是表示了本发明的原则可以被应用的几个不同的方式。

附图说明

图 1 是显示在根据本发明的太阳能电池接触层中铝和硼的组合浓度作为进入硅片的深度的函数关系图。

具体实施方式

广泛地，本发明提供了一种包含接触层的太阳能电池。所述接触层由混合物制成，其中该混合物在烧成之前包括至少一种铝源、至少一种硼源以及约 0.1 ~ 约 10wt% 的玻璃组分。铝的含量为所述混合物的约 50 wt% ~ 约 85 wt%，并且硼的含量为所述混合物的约 0.05 ~ 约 20 wt%。

本发明的另一实施方式是包含硅片、铝和硼的太阳能电池，其中，在硅片中的约 0 ~ 约 5 微米深度处 (Al+B) 的组合浓度为大约每立方厘米 (cm^3) 10^{18} ~ 10^{20} 个原子。

本发明的另一实施方式是包含硅片、铝和硼的太阳能电池，其中，在硅片中的约 0 ~ 约 5 微米深度处 (Al+B) 的组合浓度为大约每立方厘米 (cm^3) 10^{18} ~ 10^{20} 个原子。

铝后接触层与 Si 和 Ag/Al 背面接触层二者连接。在后接触层中，金属组分优选包含铝和硼，玻璃组分可以是几种类型中之一。当应用于太阳能电池后接触层时，铋基玻璃和碱性硅酸钛玻璃每个都相对于现有技术具有某些优点。

广泛地，含铝和玻璃料的厚膜膏被用于制造硅基太阳能电池的后接触层，从而将通过曝光所产生的电流传导至外部负载。虽然所述膏通常通过丝网印刷来涂覆，但是可以采用诸如挤出、压印、喷墨印刷以及热熔印刷。进一步地，

利用合适的有机物改性,本发明的混合物可以通过带层压技术(tape lamination technique)来涂覆。具有丝网印刷的前接触层的太阳能电池在相对较低的温度(550°C~850°C硅片温度,设定的炉温为650°C~1000°C)下烧成,以在铝掺杂的硅片的P侧和铝基膏之间形成低电阻接触层。此处也可设想用于制备太阳能电池的方法。

含铝和玻璃的后接触层被用来在太阳能电池后侧上形成低电阻欧姆接触层,这是由于Al掺杂的(P⁺)外延生长硅层的大面积熔化和再凝固,而其由于改善了背表面场而提高了太阳能电池性能。为了获得最佳的性能,厚的P⁺再生长区域被认为是理想的。还认为的是,将金属杂质排斥出外延生长的P⁺层导致高的载流子寿命。以上两个因素被认为增加了开路电压,更为重要的是,当体电阻率增加时,开路电压仅略微下降。因此,由于在Al后接触层上实质性外延再生长p⁺层的形成,改善了太阳能电池的性能。

对于后接触层,在烧成过程中,p⁺层通过液相外延生长在下面的硅上。这在(Al-Si)熔体的再固化过程中发生。在前接触层的制备中,高铋含量的无铅无镉玻璃允许低的烧成温度,这是由于它们在相对低的温度下具有优异的流动性。碱性硅酸钛玻璃是实现较低的烧成温度的又一个途径。尽管出于环境原因经常避免使用铅玻璃,但是由于目前它们是获得某些特性例如极低的熔点和润湿性的玻璃的唯一途径,有时候使用它们。相对高的硅含量、低铋的无铅无镉玻璃为后接触层提供了合适的性能,而与背后的Si没有过多的相互作用。类似地,高铋含量的无铅无镉玻璃允许在背后的Si上形成合适的无铅银背面接触层,而其与Si和后接触Al层具有最佳的相互作用。

广泛分析,本发明的膏包含铝、硼和玻璃料。下面将详细说明每个组分。

膏玻璃。该膏包含约0.1~约10 wt%,优选约0.2~约5 wt%的玻璃组分。该玻璃组分在烧成之前包含一种或多种玻璃组合物。每种玻璃组合物都包含氧化物玻璃料,在一个实施方式中,其包括Bi₂O₃、B₂O₃和SiO₂。在另一个实施方式中,该玻璃组合物包含碱金属氧化物、TiO₂和SiO₂。在第三个实施方式中,该玻璃组合物包含PbO。具体地,在本发明的不同实施方式中,用于后接触层的玻璃组合物可以表1-3中找到。表中的词条“20种三价氧化物”是指一种或多种以下元素的三价氧化物,所述元素选自由Al、Ga、In、Sc和Y以及

原子序数为 57~71 的元素。在配制膏中，所述玻璃料的典型粒径为约 0.5~约 10 微米，尽管正如在本技术领域中所熟知的可以使用其他的粒径。

参见表 1-3，可以使用一种以上的玻璃组合物，还可以设想包含在相同表中的不同栏中的量的组合物。如果使用第二玻璃组合物，该玻璃组合物的比例将进行变化，从而控制膏与硅相互作用的程度，并且由此控制所获得的太阳能电池性能，而且控制硅片的弯曲。举例来说，在玻璃料组分内，第一和第二玻璃组合物可以以约 1:20~20:1 的重量比，优选约 1:5~5:1 的重量比存在。该玻璃组分优选不含铅或铅的氧化物，也不含镉或镉的氧化物。然而，在某些实施方式中，PbO 的特性是不可替代的，所述实施方式有利地包含 PbO。表中例如“ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ”词条表示 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量落在特定的范围内。

表 1. 用于铋基后接触层玻璃的氧化物玻璃料成分（以摩尔百分数计）

玻璃组合物	I	II	III
成分			
Bi_2O_3	5-85	10-75	12-50
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	5-75	15-75	34-71
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0-40	5-30	10-30
20 种三价氧化物	0-25	0-20	3-10
ZnO	0-55	0-20	0-12
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	0-40	0-30	0-20
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0-20	0-10	1-6

表 2. 用于碱性钛硅酸盐后接触层玻璃的氧化物玻璃料成分（以摩尔百分数计）

玻璃组合物	IV	V	VI
成分			
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	5-55	15-50	30-40
TiO_2	2-26	10-26	15-22
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	5-75	25-70	30-52
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$	0-30	0.25-25	5-25
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO}$	0-20	0-15	0-10
F	0-20	0-15	5-13

表 3. 用于铅基后接触层玻璃的氧化物玻璃料成分 (以摩尔百分数计)

玻璃组合物	IV	V	VI
成分			
PbO	15-75	25-66	50-65
B ₂ O ₃ + SiO ₂	5-75	20-55	24-45
ZnO	0-55	0.1-35	0.1-25
Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	0-40	0-30	0-10
TiO ₂ + ZrO ₂	0-20	0-10	0.1-5
20 种三价氧化物	0-25	0.1-20	1-10

在优选的实施方式中, 所述玻璃组分包含: 约 12~约 50 摩尔%的 Bi₂O₃; 约 25~约 65 摩尔%的 SiO₂; 约 5~约 15 摩尔%的 B₂O₃; 约 4~约 26 摩尔%的 K₂O; TiO₂, 其中 TiO₂ 的含量不超过约 10 摩尔%; 以及选自以下所组成的组的元素的氧化物: Li、Na、K、Sb 以及它们的组合, 条件是所述氧化物的组合总量不超过所述组合物的约 40 摩尔%, 更优选至少为所述组合物的约 1 摩尔%。在含有碱金属氧化物的优选实施方式中, 所述玻璃组分含有约 1~约 15 摩尔%的 Li₂O; 约 8~约 25 摩尔%的 Na₂O; 约 3~约 25 摩尔%的 K₂O; 约 8~约 22 摩尔%的 TiO₂; 约 25~约 50 摩尔%的 SiO₂; 约 2~约 18 摩尔%的 V₂O₅; 约 0.25~约 5 摩尔%的 P₂O₅, 可以进一步包含氟化物, 其含量不超过约 20 摩尔%。

在另一优选的实施方式中, 所述组合物包含一种或多种下列成分, 只要下列氧化物的含量不超过所给出的量 (以摩尔%计): Li₂O (15%)、Na₂O (25%)、K₂O (25%)、TiO₂ (22%)、SiO₂ (60%)、V₂O₅ (18%)、(Sb₂O₅ + V₂O₅ + P₂O₅) (25%) 以及 F (15%)。

最优选的实施方式是上面所讨论的无铅无镉玻璃。然而, 如果需要其他元素都不能达到的特性, 则所述玻璃组分可以包含一种或多种下列成分, 只要下列氧化物的含量不超过所给出的量 (以摩尔%计): PbO (65%)、SiO₂ (30%)、B₂O₃ (30%)、ZnO (25%) 以及选自以下所组成的组的元素的三价氧化物: Al、Ga、In、Sc、Y、La (25%) 以及 (TiO₂ + ZrO₂) (5%), 条件是 (B₂O₃ + SiO₂) 的总量不超过 45%。含铅的玻璃组分可以进一步包含约 0.1~约 8 摩尔%的 Al₂O₃。

金属组分。在太阳能电池接触层中，金属都必须是导电的。在后接触层中，金属组分包含铝。铝金属组分可以以任何合适的形式，包括铝金属粉、铝合金、铝盐、有机金属铝、铝的氧化物以及含铝的玻璃。膏中所使用的铝颗粒可以是球形的、薄片状的，或者以胶体悬浮液提供，也可以使用前述的组合。在配制膏中，金属粉末的典型粒径为约 0.1~约 40 微米，优选小于 10 微米。例如，所述膏可以包含约 80~约 99 wt% 的球形铝颗粒，或者可选择地约 75~约 90wt% 的铝颗粒以及约 1~约 10wt% 的铝薄片。可选择地，所述膏包含约 75~约 90wt% 的铝薄片和约 1~约 10wt% 的胶体铝，或者约 60~约 95wt% 的铝粉末或铝薄片和约 0.1~约 20wt% 的胶体铝。铝颗粒的合适商业化实例可以从美国铝业公司 (Alcoa, Inc., Pittsburgh, PA); 美国 Ampal 公司 (Ampal Inc., Flemington, NJ); 以及德国 ECKA 公司 (ECKA Granulate GmbH & Co., Fürth, 德国) 获得。

可以使用铝的合金，其包括含有铝和选自以下所组成的组的金属：硼、硅、镓、铟、锑以及镁。在一种实施方式中，所述合金提供有铝和硼，即以铝-硼合金的形式，其包含约 60~约 99.9 wt% 的铝和约 0.1~约 40 wt% 的硼。在一种优选的实施方式中，可以使用含有 0.2 wt% 的 B 的铝-硼合金至最高达所述膏混合物的 98 wt%，以提供铝和硼给所述混合物。在另一优选的实施方式中，一种或多种合金 Al-Si、Al-Mg、Al-Ga、Al-In、Al-Sb、Al-Sn 和 Al-Zn 可以构成最高达所述混合物的约 50 wt%。

硼源可以是硼金属粉、硼合金、硼盐、硼酸、有机金属硼、硼的氧化物以及含硼的玻璃。可以使用前述几种的组合。具体地，所述硼源可以是硼酸钠、硼酸钙、硼酸钾、硼酸镁、含 B_2O_3 的玻璃以及它们的组合。在优选的实施方式中，可以使用有机金属硼溶液来提供硼，其中所述硼不超过所述膏混合物的 5 wt%。

本文的 Al-B 膏可以用于形成几微米厚的 p^+ 背表面场层 BSF，其具有约 10^{19} ~约 10^{20} 个原子/cm³ 的活性峰值掺杂浓度；也就是说，比由传统的 Al 膏可获得的浓度（例如在 10^{18} 个原子/cm³）高一或两个数量级。这种新型的 Al-B 膏利用了硼在硅中的高固溶度，并且用来增加 Al 在 Si 中的溶解。因此，Al-B 膏使得沉积更厚的用于背表面场 BSF 形成的膏层、减少弯曲以及利用铝的吸气性能 (gettering property) 以改善太阳能电池中的少数载流子寿命而没有丧

失 Al-Si 层的优异欧姆接触性能成为可能。图 1 显示了在 Al-B 合金化处理后利用扩展电阻测量法 (spreading resistance measurement) 所测量的硅中的 p^+ 载流子浓度。扩展电阻数据显示出由于 Al-B 合金化处理而导致的粗糙度所引起的 p^+ 载流子浓度的变化。

有机载体。本文的膏包括载体 (vehicle) 或负载 (carrier), 其通常是树脂溶于溶剂中的溶液, 经常是含有树脂和触变剂的溶剂溶液。所述膏的有机部分包含: (a) 至少约 80 wt% 的有机溶剂; (b) 最高约 15 wt% 的热塑性树脂; (c) 最高约 4 wt% 的触变剂; 以及 (d) 最高约 2 wt% 的润湿剂。还可以设想使用超过一种的溶剂、树脂、触变剂和/或润湿剂。虽然固体物部分与有机部分的各种重量比是可能的, 一种实施方式包括固体物部分与有机物部分的重量比为约 20:1~约 1:20, 优选为约 15:1~约 1:15, 更优选为约 10:1~约 1:10。

乙基纤维素是通常使用的树脂。然而, 也可以使用诸如乙基羟乙基纤维素、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和乙二醇单醋酸酯的单丁基醚的树脂。具有约 130°C~约 350°C 沸点 (1 个大气压) 的溶剂都是合适的。广泛使用的溶剂包括萘烯例如 α -萘品醇或 β -萘品醇, 或者更高沸点的醇例如 Dowanol[®] (二甘醇单乙醚), 或者它们与下列其他溶剂的混合物: 例如丁基卡必醇 (butyl Carbitol[®]) (二甘醇单丁醚)、二丁基卡必醇 (dibutyl Carbitol[®]) (二甘醇二丁醚)、丁基卡必醇乙酸酯 (butyl Carbitol[®] acetate) (二甘醇单丁醚乙酸酯、乙二醇、伊斯曼醇 (Texanol[®]) (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯) 以及其他的醇酯、煤油和邻苯二甲酸二丁酯。所述载体可以包含有机金属化合物 (例如基于铝或硼的那些) 以改性接触层。N-Diffusol[®] 是一种稳定的液体配制品, 其含有扩散系数与单质磷相似的 n-型扩散剂。可以配制这些与其它溶剂的各种组合以获得每种应用所要求的理想粘度和挥发性。可以包括其他的分散剂、表面活性剂、流变改性剂, 这些在厚膜膏配方中经常使用。这些产品的商业化例子包括以如下的商标销售的那些: Teanol[®] (伊斯曼化学公司 (Eastman Chemical Company, 金斯波特, 田纳西州)); Dowanol[®] 和 Carbitol[®] (陶氏化学公司, Dow Chemical Company, 米德兰, 密歇根州); Triton[®] (美国陶氏化学公司联碳分公司, Union Carbide Division of Dow Chemical Company, 米德兰, 密歇根州); Thixatrol[®] (美国海名斯公司, 海次镇, 新泽

西州); 以及 Diffusol[®] (Transene Co., Inc., 丹佛, 马萨诸塞州)。

最常用的有机触变剂是氢化蓖麻油以及它们的衍生物。触变剂并不总是必须的, 因为在这点上与任何悬浮液中所固有的剪切变稀相关的溶液可以单独适用的。进一步地, 可以使用润湿剂如脂肪酸酯, 例如, N-牛油脂-1,3-二氨基丙烷二油酸酯; N-牛油脂三亚甲基二胺二醋酸盐; N-椰油三亚甲基二胺; β -二胺; N-油烯基三亚甲基二胺; N-牛油脂三亚甲基二胺; N-牛油脂三亚甲基二胺二油酸酯以及它们的组合。

应当了解的是, 前述的组成范围是优选的, 但并不打算限制这些范围, 本领域的普通技术人员将认识到这些范围可以根据具体的应用、具体的组成以及用于加工和形成最终产品的条件来变化。

其他添加剂。其它有机添加剂可以添加到所述膏中, 基于在烧成之前所述膏的重量, 添加量为约 1 ~ 约 30 wt%, 优选约 2 ~ 约 25 wt%, 更优选约 5 ~ 约 20 wt%。可以添加其他的添加剂, 例如粘土、硅土或碳粉或它们的组合, 以控制铝和硼与硅的反应。已经煅烧的普通粘土是合适的。可以添加低熔点金属添加剂的微粒 (即, 不同于金属氧化物的单质金属添加剂) 例如 Pb、Bi、In、Ga、Sn 和 Zn 以及它们中的每种金属与至少一种其它金属的合金, 以在较低的烧成温度下具有良好接触或者扩大烧成温度范围。

(a) 玻璃的混合物、或 (b) 晶状添加剂与玻璃的混合物或者 (c) 一种或多种晶状添加剂的混合物可以被用来以所希望的组分范围配制玻璃组分。目的是减少弯曲和改进太阳能电池的电性能。例如, 第二相结晶物质例如 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO 、 ZnO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、各种铝硅酸盐、硅酸铋例如 $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 、 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; 钛酸铋例如 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 和 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$; 各种钒酸盐例如 $\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 17\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$; 以及钒酸铋例如 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 、 BiVO_4 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ 和 BiV_3O_9 ; 钛酸钒铋例如 $6.5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$; 钛酸锌例如 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{TiO}_2$; 硅酸锌例如 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$; 硅酸锆例如 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$; 以及它们之间的反应产物和它们之间的组合, 都可以添加到玻璃组分中以接触层的特性。然而, 上面氧化物的总量必须

落入此处公开的各种实施方式的特定范围内。

膏制备。根据本发明的膏可以方便地在行星式混合器中制得。所使用的载体的种类和量主要由最终所希望的配方粘度、膏的研磨粒度以及所希望的湿印刷厚度所决定，颗粒状的无机固体物与所述载体一起混合，并且用合适的装置例如行星式混合器来分散以形成悬浮液，从而获得粘度在约 100 ~ 约 500 kcps，优选约 300 ~ 约 400kcps 范围内的组合物，所述粘度在 9.6 秒^{-1} 的剪切速率下于布氏粘度仪 HBT (Brookfield viscometer HBT, 转子 14 号) 和在 25°C 下测量得到。

膏的印刷与烧。制备太阳能后接触层的本发明方法包括：(1) 将含有 Al-B 的膏涂敷在硅片的 P-侧，其上已经涂敷了背部银后接触层膏并且已经干燥；(2) 干燥所述膏；(3) 涂敷前接触层银膏；以及 (4) 共烧成前接触层、银后接触层和 Al-B 后接触层。印刷有银后接触层 Ag 膏、Al-B 后接触层膏和 Ag 前接触层膏的太阳能电池在合适的温度（例如约 $650\text{-}950^\circ\text{C}$ 的炉设定温度，或者约 $550\text{-}850^\circ\text{C}$ 的硅片温度）下烧成。在随着硅片温度上升到 Al-Si 低共熔温度 577°C 的烧成过程中，后接触层的 Al 和 B 将 Si 从基底上溶解，并且生成了液相的 Al-B-Si 层。这种 Al-B-Si 液相在进一步加热至峰值温度过程中继续溶解基底 Si。在冷却期间，Si 从 Al-B-Si 熔体中沉淀析出。这种沉淀析出的 Si 以外延层形式生长在下面的 Si 基底上，从而形成 p^+ 层。当冷却的熔体温度达到 Al-Si 的低共熔温度时，剩余的液体将以 Al-Si 低共熔层的形式冷却下来。 p^+ 层被认为提供了背表面场 (BSF)，这反过来增加了太阳能电池的性能。在 Al-B 后接触层中的玻璃同时与 Al (和/或 Al-B 材料) 和 Si 发生了最佳的相互作用，而没有过度地影响有效的 BSF 层的形成。

后接触层制备的方法。根据本发明的太阳能电池后接触层通过将本文以外的地方所公开的任何 Al-B 膏涂敷（例如通过丝网印刷）在预涂有银后接触层膏的硅基底的 P 侧上至所希望的湿厚度（例如约 30 ~ 50 微米）来制备，所述 Al-B 膏通过将铝粉、含硼的材料与表 1、2 和 3 中的玻璃组合物进行混合来制备。前接触层 Ag 膏然后被印刷在前侧。

与前接触层的制备相同，后接触层和银后接触层的制备如下。自动丝网印刷技术可以利用 200-325 目筛网来使用。印刷后的图案然后在 200°C 或更低温

度下干燥,优选在灼烧之前于约 120°C 下干燥约 5-15 分钟。本发明的干燥印刷 Al-B 后接触层膏可以与银后接触层和前接触层银膏在峰值温度下和在大气中的传送带炉中共烧成约 1 秒~约 5 分钟。

如果需要,可以使用氮气或者其他惰性气体,但这不是必须的。所述烧成通常按照下面的温度制度来进行,该温度制度允许有机物质在约 300~约 550°C 下烧掉,设定炉温峰值为约 650°C~约 1000°C 的一段时间,持续时间最短约 1 秒,但是如果在较低的温度下烧成,则较长的烧成时间例如 1、3 或 5 分钟也是可能的。例如,可以使用三区间烧成温度制度,其传送带的速度为每分钟约 1~约 4 米(40-160 英寸)。自然地,本发明还可设想具有超过 3 个区间的烧成设置,包括有 4、5、6 或 7 个区间或更多,每个区间长度为约 5~约 20 英寸,其烧成温度在 650~1000°C。

实施例

下面实施例中所使用的多晶硅片的尺寸为 243 平方厘米,厚度为 180 微米。这些硅片在 Si 的 N 侧被涂有氮化硅抗反射涂层。这些硅片的片电阻率为大约 1 欧姆-厘米。表 4 中给出了本发明的示例性玻璃。

表 4. 玻璃组合物配方

玻璃	1	2	3
摩尔%			
Bi ₂ O ₃	35.8	12.2	
SiO ₂	35.5	62.6	37.0
B ₂ O ₃	7.2	8.0	
TiO ₂		5.0	18.2
V ₂ O ₅			8.8
Li ₂ O		6.1	5.4
Na ₂ O			20.9
K ₂ O	21.5	6.1	8.8
P ₂ O ₅			0.9

表 5 中的示例性 Al-B 配方由以下物质来制备:表 4 中的玻璃加上经常使用的 2-5 微米银粉或薄片,4-10 微米铝(或者铝-硼粉末)、胶态氧化硅

(Cabosil[®])、有机硼和钛溶液、Anti-Terra[®]204、有机载体和伊斯曼醇(Texanol[®])。粘土为 $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ，它需要灼烧以去除水分，然后利用传统的方式研碎(球磨)，然后在 40 wt%的灼烧后粘土、59 wt%的萜品醇和 1 wt%的 Anti-Terra[®]204 的比例下润湿。Anti-Terra[®]204 是从德国 BYK-Chemie GmbH 公司购买的润湿剂。胶态氧化硅(Cabosil[®])是灼烧的二氧化硅，可以从美国卡博特公司(Cabot 公司, Billerica, 马里兰州)购得。硼酸三乙酯(boron ethoxide)和正钛酸四乙酯都可以从美国 Sigma-Aldrich 公司(Sigma-Aldrich 公司, 达拉斯, 得克萨斯州)购得。载体 A 是伊斯曼醇(Texanol[®]) (85.3%)、乙基纤维素树脂(9.5%)、Thixatrol-ST (3.3%)和 Triton X-100 (1.9%)的混合物。载体 B 是伊斯曼醇(Texanol[®]) (88%)和 Thixatrol-ST (12%)的混合物。

表 5. 示例性 Al-B 膏配方

膏 (wt%)	膏 A	膏 B
玻璃粉末 1		0.8
玻璃粉末 2		0.8
玻璃粉末 3	0.5	
铝粉末	70.44	
铝-硼粉末 (0.2wt%的 B)		77.93
胶态氧化硅 (Cabosil [®])	0.35	0.4
硼酸三乙酯溶液	1.5	
正钛酸四乙酯溶液	1.5	
有机载体 A	6	4.5
有机载体 B	5	6.8
Texanol [®]	8.6	2.79
Anti-Terra [®] 204	1.11	1.0
粘土		4.98
α -萜品醇	5.0	

表 5 中的示例性 Al-B 后接触层膏被印刷在预涂有后侧银/铝膏 CN33-51 (从美国费罗公司, 克里弗兰, 俄亥俄州购买) 的硅太阳能电池上。上述两种

膏都是利用 200 目丝网来印刷的。在后接触层膏干燥后，利用 280 目丝网（指线的开口为 100 微米，并且线与线之间的间距为 2.8 毫米）将从美国费罗公司（Ferro Coporation, Cleveland, Ohio）获得的前接触膏 CN33-455 进行印刷。采用 3 区间红外（IR）传送带炉将印刷后的硅片共烧成，其传送带的速度为每分钟约 3 米（120 英寸），其温度分别设定在 780℃、830℃和 920℃。所述区间分别为 7 英寸、16 英寸和 7 英寸长。前接触层 Ag 线的烧成指线宽度为约 120 ~ 约 170 微米，烧成后的厚度为约 10 ~ 约 15 微米。

使用 Ampal 3510 铝粉，将现有技术“低弯曲”铝膏（购买的费罗公司的 CN53-101）与本发明的铝-硼膏肩并肩的共烧成。大约 1.7 克的各个膏被印刷在硅片上。其中一些太阳能电池的电性能是利用 91193-1000 型（Oriol 仪器公司，Stratfor, CT）的太阳能电池测试仪进行测试的，该测试在 AM 1.5 日光条件下依照 ASTM G-173-03 来实行的。表 6 中列出了所得到的太阳能电池的电性能，其显示出典型的太阳能电池的电性能和相同硅片的弯曲，并与现有技术的低弯曲 Al 膏和本发明的 Al-B 膏比较。

表 6. Al-B 膏烧成的后接触层与现有技术 Al 后接触层的比较

浆料	Jsc (mA/cm ²)	Voc(mV)	FF	效率 (%)	弯曲 (mm)
膏 A (Al/B) (本发明)	33.8	605	0.72	14.8	0.5-0.8
低弯曲 Al 膏 (现有技术)	33.2	600	0.71	14.1	1.2-1.5

在表 6 中，Jsc 表示电流密度；Voc 表示在 0 输出电流时测量的开路电压；效率（Eff）是现有技术中所熟知的。

对于本领域的技术人员来说，很容易发现其他的优点和改进。因此，更广泛范围方面的本发明并不限于本文所显示和描述的特定细节和实例。由此，在没有偏离所附权利要求以及其对等物所限定的本发明总构思的精神或范围的情况下，可以作出各种改进。

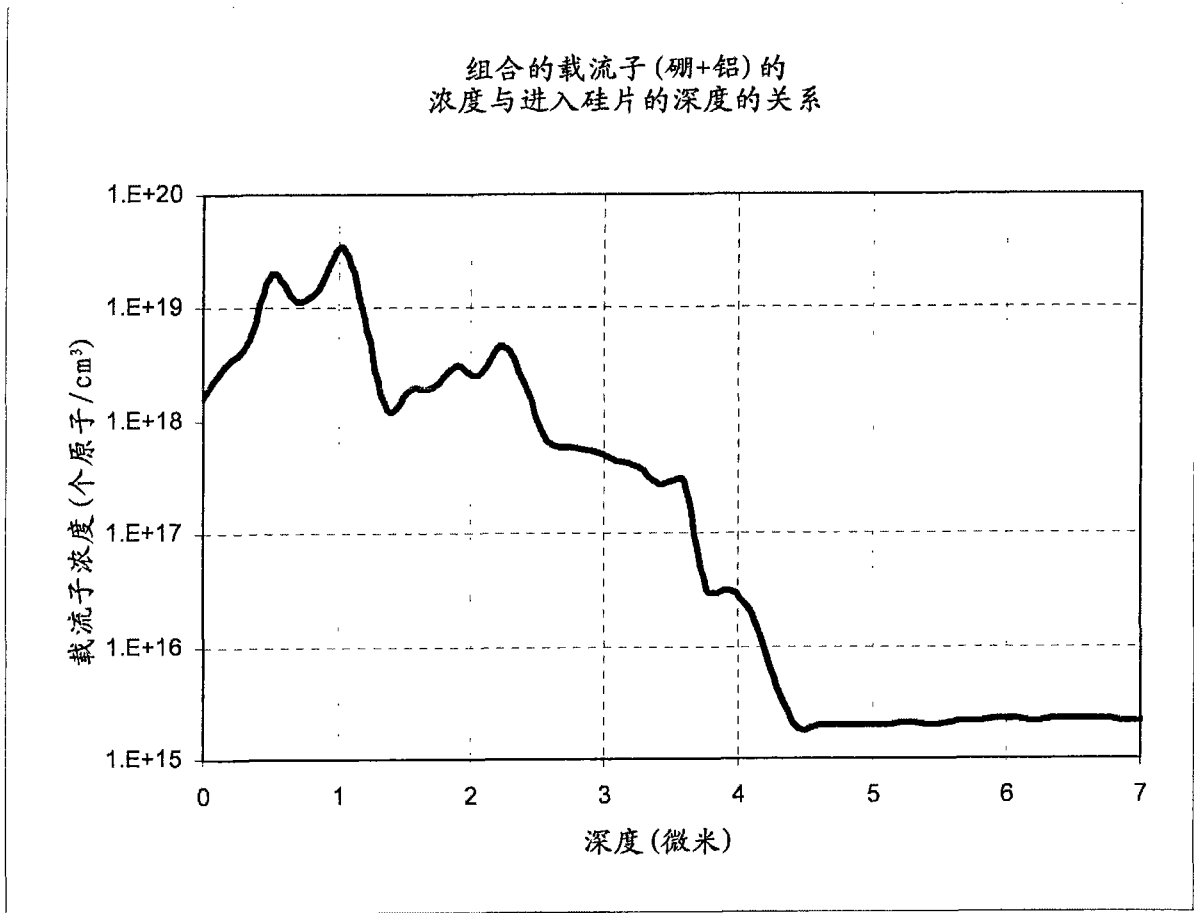


图 1