

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 31/0224 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680052208.1

[43] 公开日 2008 年 12 月 31 日

[11] 公开号 CN 101336488A

[22] 申请日 2006.8.1

[21] 申请号 200680052208.1

[30] 优先权

[32] 2006.2.2 [33] JP [31] 026340/2006

[86] 国际申请 PCT/US2006/029942 2006.8.1

[87] 国际公布 WO2007/089273 英 2007.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.1

[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 今野卓哉 北垣高志 小城宏树

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

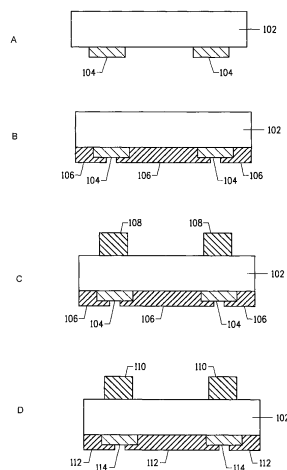
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于太阳能电池电极和太阳能电池的糊料

[57] 摘要

在用于太阳能电池光接收表面电极的糊料中包含银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂，其中比表面积为 $0.20 - 0.60 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的银颗粒用作银颗粒。该银颗粒优选在糊料中包含的银颗粒总量中占 80 质量%或更多。



1.一种用于太阳能电池光接收表面电极的糊料，其包含比表面积为0.20-0.60 米²/克的银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂。

2.如权利要求 1 所示的用于太阳能电池光接收表面电极的糊料，其特征在于，上述银颗粒在糊料中包含的银颗粒总量中占 80 质量%或更多。

用于太阳能电池电极和太阳能电池的糊料

发明背景

发明领域

本发明涉及太阳能电池。更具体地，本发明涉及在制造太阳能电池的电极时使用的用于太阳能电池光接收表面的电极糊料，以及使用所述糊料得到的太阳能电池。

背景技术

在制造太阳能电池的电极时，在形成抗反射膜的一面形成电极。常用的制造电极的方法是将含有玻璃料、树脂粘合剂、冲淡剂以及如果需要还含有添加剂的糊料铺展到抗反射膜上，然后对其进行烧结。

为了提高太阳能电池的发电性质，电极的性质是非常重要的。例如通过降低电极的电阻值可以提高发电效率。为了实现此目的，已经提出了各种方法。

银颗粒是普遍已知的用于太阳能电池的电极中的导电金属。但是，使用的银颗粒的比表面积与发电性质之间的关系还没有得到很深入的总结。在日本公开专利申请第 2003-257243 号的第[0009]段中，“BET 直径”定义为“假设颗粒为球形，根据用 BET 方法测量的颗粒的比表面积(米²/克)得到的颗粒直径”。依据所述的公开文本，使用的银颗粒的 BET 直径为 0.10-0.50 微米。作为申请的实施例和对比例，使用的银粉末的 BET 直径为 0.02-0.50 微米。

在此，如果银密度= 10.5 克/厘米³= 10.5 x 10⁶ 克/米³，半径= R (微米)
= R x 10⁻⁶ 米，比表面积= S (米²/克)，则建立以下等式。

$$\text{一个银颗粒的重量} = 4\pi(R \times 10^{-6})^2/S = (4\pi(R \times 10^{-6})^3/3) \times 10.5 \times 10^6$$

如果用该等式求解 S，则

$$S = 3/(10.5 \times R)。$$

因为 BET 直径是直径，所以半径 R 是其一半。考虑到这一点，如果是 BET 直径为 0.02-0.50 微米的银粉末的比表面积，则该[比表面积]为 1.1-28.6 米²/克。

BET 直径 0.02 微米 = 半径 0.01 微米 = 比表面积 28.6 米²/克

BET 直径 0.10 微米 = 半径 0.05 微米 = 比表面积 5.7 米²/克

BET 直径 0.50 微米 = 半径 0.25 微米 = 比表面积 1.1 米²/克

发明概述

本发明的目的是提供有助于提高太阳能电池的发电效率的导电糊料。

本发明的一种实施方式是用于太阳能电池光接收表面电极的糊料，其包含比表面积为 0.20-0.60 米²/克的银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂。该银颗粒在电极中包含的银颗粒总量中优选占 80 质量%或更多。

本发明的一种实施方式是一种具有由用于太阳能电池光接收表面电极的糊料组成的电极表面的太阳能电池，所述糊料包含比表面积为 0.20-0.60 米²/克的银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂。所述银颗粒在电极中包含的银颗粒总量中优选占 80 质量%或更多。具有使用本发明的太阳能电池电极糊料制备的电极的太阳能电池具有极佳的发电效率。

附图简要说明

图 1 解释了使用本发明的导电糊料制造太阳能电池的方法。

发明详述

已经清楚的是，通过使用比表面积较小的银颗粒作为银用作糊料中的导电金属，可以提高得到的太阳能电池的发电性质。本发明正是基于该认识。

本发明涉及用于太阳能电池光接收表面电极的糊料，该糊料包含比表面积为 0.20-0.60 米²/克的银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂。本发明的导电糊料用于形成太阳能电池的光接收表面电极（表面侧电极(surface

side electrode))。

接着，解释本发明的导电糊料的各组分。

1.导电金属

在本发明的糊料中，使用银(Ag)颗粒作为导电金属。本发明的银颗粒的比表面积比普通银颗粒的比表面积小。具体地，所述银颗粒的比表面积为 $0.20\text{--}0.60\text{ 米}^2/\text{克}$ ，优选为 $0.25\text{--}0.50\text{ 米}^2/\text{克}$ 。减小比表面积往往可以提高发电性质，但是如果比表面积太小，则可能降低粘合强度。通过使用比表面积较小的银颗粒，可以提高得到的太阳能电池的发电性质。

可以通过 BET-点方法(JIS-Z-8830)得到比表面积(测量值)。可以使用市场上出售的设备，例如，可以使用由康特克姆公司(Quantachrome Co.)制造的 NOVA3000 进行测量。在本发明中，如果对通过测量设备测量的比表面积进行有意义的区别，则采用康特克姆公司制造的 NOVA3000 测量的值。

对银颗粒的含量没有特别限制。可以使用一种或两种比表面积符合本发明要求的银颗粒。有时，也可以使用其它银颗粒。如果使用比表面积偏离本发明要求的银颗粒，则其用量优选为占全部银颗粒的 20 重量%或以下。换句话说，符合本发明比表面积要求的银颗粒的含量是糊料中包含的银颗粒总量的 80 质量%或更多。该含量优选等于或大于 90 质量%，更优选等于或大于 95 质量%，特别优选为 100 质量%。随着符合本发明比表面积要求的银颗粒的含量的增加，得到的发电性质往往提高。

符合本发明的比表面积要求的银颗粒可以通过雾化方法、减湿(wet-reducing)方法等来制备。可以通过控制各制造方法的条件来控制比表面积。通常，可以通过设定增加颗粒直径的条件来减小比表面积。

人们已经认为，用于太阳能电池的电极的光接收表面的银颗粒优选细小，具有较大的比表面积。这是因为具有大比表面积的细小银颗粒容易引入晶片表面的凹陷和凸起中，以防止反射。另一方面，依据这些发明人的陈述，已经清楚的是，通过使用比表面积小的银颗粒可以提高得到的太阳能电池的发电性质。具体地，可以提高以下性质：例如 Eff：转换效率(%)，Rs：串联电阻(serial resistance)($\Omega\cdot\text{cm}^2$)，FF：填充因数(%)，Voc：开路电压(mV)，Jsc：短路电流($\text{mA}\cdot\text{cm}^2$)和 Rsh：分路电阻($\Omega\cdot\text{cm}^2$)。本发明是基

于该认识。

银颗粒的粒径和比表面积具有固定的相关性，如果银颗粒的粒径较大，则比表面往往较小。因此，为了得到本发明的比表面积小的银颗粒，适宜增加粒径。而且，如果银颗粒用于普通的导电糊料，则就技术效果而言，对银颗粒的粒径没有特别限制，但是粒径会影响银的烧结性质(例如大粒径的银颗粒需要以比小粒径银颗粒更慢的速率烧结)。此外，银颗粒必须具有适应铺展导电糊料的方法(例如丝网印刷)的粒径。

考虑到这些要求，银颗粒的平均粒径优选为 0.1-14 微米，更优选为 2.0-8.0 微米。使用具有这种粒径的银颗粒，能够形成适合导电糊料铺展的糊料。而且，容易得到具有极佳烧结性质的银颗粒。例如，平均粒径是根据堀场制作所(Horiba Seisakusho K.K.)制造的 LA-920 的测量值计算的平均粒径(50%点)。

通常，优选银具有高纯度(99%+)。但是，也可以根据电极图案的电学要求使用低纯度物质。

对糊料中银颗粒的含量没有特别限制，但是以糊料的重量为基准计，该含量优选为 70-90 重量%。

2. 玻璃料

本发明的导电糊料优选包括作为无机粘合剂的玻璃料。可用于本发明的玻璃粘合剂是软化点为 450-550℃ 的玻璃料，这样导电糊料可以在 600-800℃ 烧结，经适当润湿，可适当粘附在硅基材上。如果软化点低于 450℃，则烧结提前，本发明的效果无法充分获得。如果软化点高于 550℃，因为在烧结的过程中无法产生充分的熔体流动，则无法得到充分的粘合强度，在某些情况中，银的液相烧结无法加快。

在此，“软化点”是通过 ASTM C338-57 的纤维伸展方法(纤维伸长方法)得到的软化点。

因为在本发明中玻璃料的化学分解是不重要的，所以可以使用任何适用于电子材料的导电糊料的玻璃料。例如，可以适当使用硼硅酸银玻璃等。在本发明中，从软化点范围和玻璃熔性方面考虑，硅酸银玻璃和硼硅酸铅

是极佳的材料。另外，也可以使用无铅玻璃，例如硼硅酸锌。

对玻璃料的含量没有特别限制，只要该含量能够实现本发明的目的，但是以导电糊料的重量为基准计，玻璃料的含量优选为 0.5-10.0 重量%，更优选为 1.0-3.0 重量%。

如果玻璃料的量少于 0.5 重量%，则有时粘合强度是不够的。如果玻璃料的量超过 10.0 重量%，则有时会由于玻璃上升而导致焊接后加工中出现問題。

3. 树脂粘合剂

本发明的导电糊料包括树脂粘合剂。在本申请的实施例中，“树脂粘合剂”是包括聚合物和冲淡剂的混合物的概念。因此，树脂粘合剂还可以包含有机液体(也称为冲淡剂)。在本发明中，优选的是其中包含有机液体的树脂粘合剂，如果粘度较高，需要的话可以将有机液体作为粘度调节剂单独加入。

在本发明中，可以使用任选的树脂粘合剂。在本发明中，可提及的是树脂(聚甲基丙烯酸酯等)的松油溶液或乙基纤维素或乙二醇单丁醚单乙酸酯溶液，乙基纤维素的萜品醇溶液等。在本发明中，优选使用乙基纤维素的萜品醇溶液(乙基纤维素含量=5-50 重量%)。此外，在本发明中，不含有聚合物的溶剂如水或有机液体可用作粘度调节剂。作为可用的有机液体，可提及的是例如醇、醇的酯(例如乙酸酯或丙酸酯)和萜(例如松油、萜品醇等)。

以导电糊料的重量为基准计，树脂粘合剂的含量优选为 5-50 重量%。

4. 添加剂

在本发明的导电糊料中，还可以加入增稠剂和/或稳定剂和/或其它常用添加剂，也可以不加入这些试剂。如果加入添加剂，则可以加入增粘剂(增稠剂)、稳定剂等。此外，作为其它常用添加剂，可以加入分散剂、粘度调节剂等。增粘剂等的加入量可以根据导电糊料的粘度变化，但是可由相关人员适当决定。

此外，可以加入几种类型的添加剂。

如下文所述，本发明的导电糊料优选具有规定范围的粘度。为了使导电糊料具有适当的粘度，如有必要可以加入增粘剂(增稠剂)。作为增粘剂的例子，可以提及上述物质。增粘剂等的加入量依据最终导电糊料的粘度变化，可以由相关人员适当决定。

通过用三滚筒式混合机(three-roller kneader)混合上述各组分，可顺利地制备本发明的导电糊料。优选通过丝网印刷将本发明的导电糊料铺展在太阳能电池光接收表面的所需部分上，但是以这种印刷方式铺展糊料时，优选糊料具有规定范围的粘度。本发明的导电糊料的粘度优选为 50-300PaS，该粘度值是使用布氏 HBT 粘度计(Brookfield HBT viscometer)，采用#14 心轴和多用杯(utility cup)，在 10rpm 和 25℃的条件下测得的值。

如上所述，本发明的导电糊料用于在太阳能电池的光接收表面上形成主要由银构成的电极。换句话说，本发明的糊料印刷在太阳能电池的光接收表面上，并且在该表面上干燥。还单独在太阳能电池的背面形成由铝或银形成的背面电极。这些电极优选同时进行烧结。

接下来说明本发明的太阳能电池。本发明的太阳能电池具有由比表面积为 0.20-0.60 米²/克的银颗粒、玻璃料、树脂粘合剂和冲淡剂形成的光接收表面电极。较佳地，该银颗粒在电极中包含的银颗粒总量中占 80 质量%或更多。银颗粒和玻璃料同上面所述的一样，在此不再赘述。

参考图 1 说明使用本发明的导电糊料制备太阳能电池的例子。

首先，制备 Si 基片 102。通过丝网印刷将用于焊接的导电糊料 104 铺展在基片的背面，干燥(图 1(a))。作为导电糊料，可以使用含有银颗粒、玻璃颗粒和树脂粘合剂的常规银导电糊料。然后，通过丝网印刷等技术将用于太阳能电池的背面电极的铝糊料 106 等进行铺展(对此材料没有特别限制，只要它可用于太阳能电池，但是例如，在本申请的情况中使用 PV333, PV322)，干燥(图 1(b))。各糊料的干燥温度优选为 180℃或更低。而且，背面的各电极的膜厚度是干燥后的厚度，对于铝糊料该厚度优选为 20-40 微米，对于导电银糊料该厚度为 15-30 微米。而且，铝糊料和导电银糊料的重叠部分约为 0.5-2.5 毫米。

然后,通过丝网印刷等技术铺展本发明的导电糊料 108,干燥(图 1(c))。对于得到的基片,在约 600-900℃的温度下,在红外烧结炉中同时进行铝糊料和导电银糊料的烧结,进行大约 2-15 分钟,这样可以得到目标的太阳能电池(图 1(d))。

如图 1(d)所示,使用本发明的导电糊料得到的太阳能电池在基片(例如, Si 基片)102 的光接收表面(表面)上具有由本发明的导电糊料形成的电极 110,在背面具有主要由 Al 形成的 Al 电极(第一电极)112 和主要由 Ag 形成的银电极(第二电极)。

实施例

1. 导电糊料的制备

应用实施例 1

制备含有比表面积为 0.25 米²/克的银颗粒、Si·B·Pb·O 体系玻璃料和烧结辅助材料的混合物。将含有 20%乙基纤维素的萜品醇溶液作为有机介质加入该混合物中。此外,加入萜品醇作为冲淡剂,以调节粘度。各组分的含量示于表 I 中。银颗粒为 83.4 重量%,玻璃料为 1.6 重量%,有机介质为 10.0 重量%,烧结辅助材料为 3.5 重量%,作为冲淡剂加入以调节粘度的萜品醇为 0.9 重量%。

将该混合物在通用混合器中预混,并用三滚筒式混合机混合,得到用于太阳能电池电极的糊料。使用的材料的粒径、含量和性质示于表 I 中。

应用实施例 2-4 和对比例 1-3

按照类似于应用实施例 1 的方法得到用于太阳能电池电极的糊料,不同的是改变使用的银颗粒的类型和用量,示于表 1 中。

表 I

		应用实 施例 1	应用实 施例 2	应用实 施例 3	应用实 施例 4	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3
银颗粒 A	比表面积(米 ² /克)	0.25	0.30	0.51	0.59	0.62	0.84	.084
	重量%	83.4	83.4	71.0	71.0	71.0	83.4	71.0
	占全部 Ag 的重量%	100.0	100.0	85.1	85.1	85.1	100.0	85.1
银颗粒 B	比表面积(米 ² /克)	-	-	1.9	1.9	1.9	-	1.9
	重量 %	-	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4
	占全部 Ag 的重量%	-	-	14.9	14.9	14.9	-	14.9
玻璃料	重量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
有机介质	重量%	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
添加剂	重量%	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
冲淡剂	重量%	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

3. 太阳能电池的制备

使用四种得到的糊料制备太阳能电池。首先, 制备 Si 基片。通过丝网印刷将用于焊接的导电糊料(银糊料)铺展在 Si 基片的背面, 干燥。然后, 通过丝网印刷将用于背面电极的铝糊料(PV333(由 E.I.内穆尔杜邦公司))以与干燥的银糊料部分重叠的形式进行铺展, 干燥。各糊料的干燥温度设定在 120℃。而且, 铺展的背面各电极的膜厚度是干燥后的膜厚度, 对于铝糊料该厚度为 35 微米, 对于银糊料该厚度为 20 微米。

然后, 通过丝网印刷将本发明的糊料铺展到光接收表面(表面)上, 干燥。使用由皮瑞斯公司(Price Co.)制造的印刷机, 以及具有 8 英寸×10 英寸框架和 250 目不锈钢网的掩模。使用由宽度为 100 微的指线(finger lines)和宽度为 2 毫米的汇流条组成的用于 1.5 评价的图案(A pattern for evaluation for 1.5 in consisting of finger lines with a width of 100 μ and bus bars with a width of 2 mm was employed), 烧结后膜的厚度为 13 微米。

然后, 对于得到的基片, 在峰值温度约 730℃、进出(IN-OUT)约 5 分钟条件下, 在红外烧结炉中对铺展的糊料同时进行烧结, 这样可以得到

目标太阳能电池。

如图 1 所示，使用本发明的导电糊料得到的太阳能电池在基片 102(例如，Si 基片)的光接收表面(表面)上具有 Ag 电极 110，在背面具有主要由 Al 形成的 Al 电极(第一电极)112 和主要由 Ag 形成的银电极(第二电极)114。

4. 电池的评价

通过电池测试器评价得到的太阳能电池基片的电学性质(I-V 性质)。作为电池测试器，可以使用由 NPC 公司(NPC Co.)制造的设备(NCT-M-150AA)。

测量 Eff:转换效率 (%)和 Rs:串联电阻($\Omega\cdot\text{cm}^2$)。Eff 越高，太阳能电池的发电性能越出色。Rs 越低，太阳能电池的发电性能更出色。结果示于表 II 中。表 II 显示的各电学性质的数值是 5 片太阳能电池基片样品的测量值的平均值，以及假设对比例 1 的各数值为 1 时的相对值。

表 II

	应用实施 例 1	应用实施 例 2	应用实施 例 3	应用实施 例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
Eff	1.123	1.221	1.034	1.048	1	0.641	0.464
Rs	0.552	0.432	0.817	0.799	1	2.492	5.611

如上所述，使用具有小比表面积银颗粒提高了得到的太阳能电池的性质。

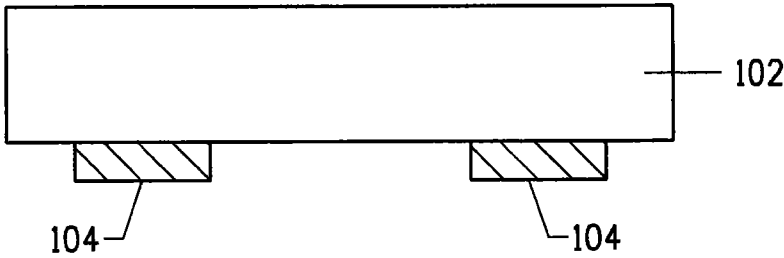


图 1A

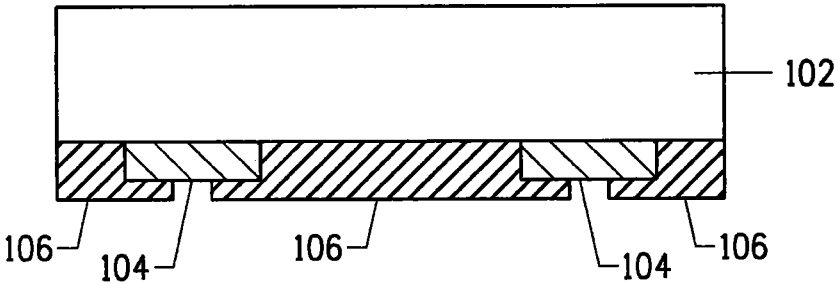


图 1B

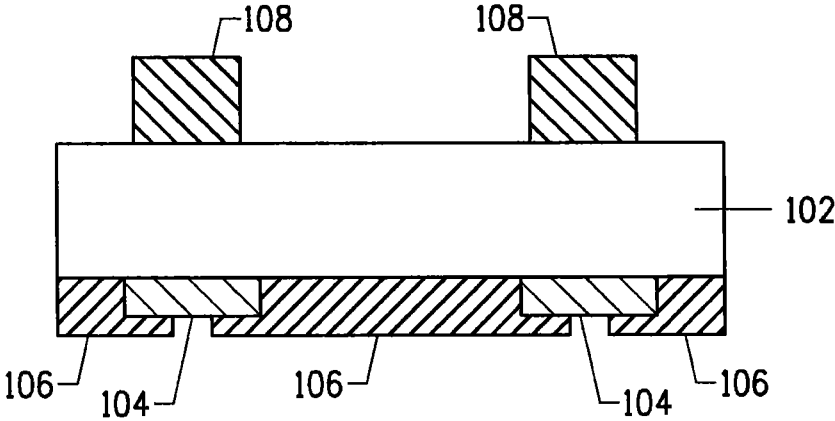


图 1C

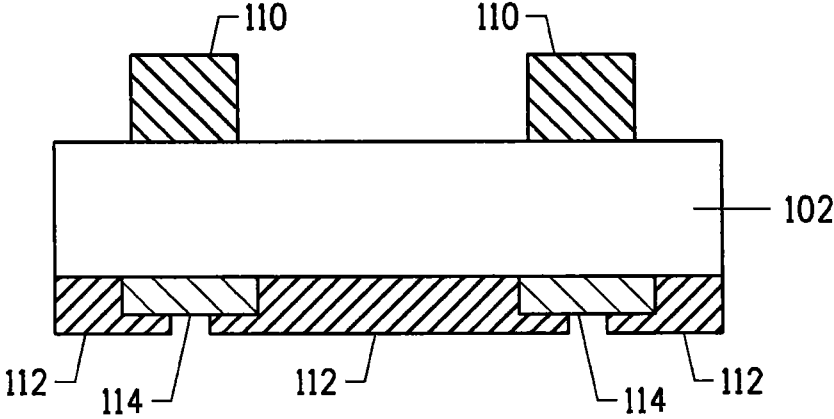


图 1D