



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102067323 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200980123217. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 06. 09

H01L 31/0224 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08158506. 9 2008. 06. 18 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/057103 2009. 06. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/153192 DE 2009. 12. 23

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·洛赫特曼 N·瓦格纳

J·卡祖恩 J·普菲斯特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

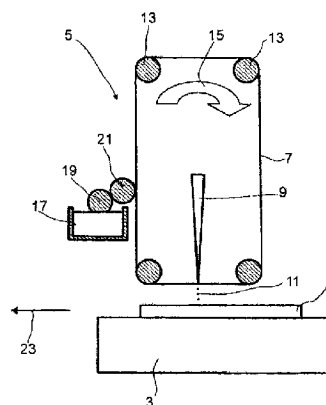
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制备太阳能电池用电极的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备太阳能电池用电极的方法, 其中将电极构造为处于太阳能电池用基底 (1) 上的导电层。在第一步骤中, 通过用激光器 (9) 辐照含有导电颗粒的分散体使分散体从载体 (7) 转印到基底 (1) 上, 并且在第二步骤中, 将转印到基底 (1) 上的分散体干燥和 / 或固化以形成导电层。



1. 一种制备太阳能电池用电极的方法,其中将所述电极构造为处于太阳能电池用基底(1)上的导电层,该方法包括下列步骤:

a) 通过用激光器(9)辐照包含导电颗粒的分散体使所述分散体从载体(7)转印到基底(1),

b) 干燥和/或硬化转印到基底(1)的分散体以形成导电层。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤a)中的转印之前将所述分散体施加到载体(7)上。

3. 根据权利要求2的方法,其中将所述分散体通过涂覆方法,尤其是通过印刷、浇注、辊涂或喷涂方法施加到载体(7)上。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中在施加到载体上之前将所述分散体在储存容器(17)中搅拌和/或循环泵入和/或热处理。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中所述激光器(9)为固态激光器、光纤激光器、二极管激光器、气体激光器或准分子激光器。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述激光器(9)产生具有150-10600nm波长的激光束。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中所述导电颗粒包含至少一种金属和/或碳。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述导电颗粒包含选自铝、银、铜、镍、钛、铂和钯的金属。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述导电颗粒具有不同的颗粒几何形状。

10. 根据权利要求1-9中任一项的方法,其中所述分散体包含吸收剂。

11. 根据权利要求10的方法,其中所述吸收剂为碳或六硼化镧。

12. 根据权利要求1-11中任一项的方法,其中所述分散体包含玻璃料。

13. 根据权利要求1-12中任一项的方法,其中所述导电层在干燥和/或硬化之后无电涂敷和/或电涂敷。

14. 根据权利要求1-13中任一项的方法,其中烧制所述导电层。

15. 根据权利要求13或14的方法,其中在导电层的无电涂敷和/或电涂敷之前从导电颗粒除去可能存在的氧化物层。

16. 根据权利要求1-15中任一项的方法,其中将所述分散体施加到基底的上侧和下侧以形成导电层。

17. 根据权利要求1-16中任一项的方法,其中所述载体为对所用激光器辐射透明的刚性或柔性塑料或玻璃。

制备太阳能电池用电极的方法

[0001] 本发明涉及一种制备太阳能电池用电极的方法,其中将该电极构造为处于太阳能电池用基底上的导电层。

[0002] 太阳能电池通常包含具有大量 p- 和 n- 掺杂区的半导体基底,当将掺杂区暴露于阳光下时,彼此间产生电势差和电压。为了能够引出电压,将电极施加到半导体基底表面。目前,电极通常以丝网印刷法施加。例如在 EP-A1911584、US-A 2007/0187652 或 US 4375007 中描述了以丝网印刷法制备电极。

[0003] 作为替换,例如 WO 2008/021782 公开了首先将金属层施加到半导体材料上,通过喷墨印刷法施加覆盖耐蚀膜,其覆盖了形成电极结构的区域,然后通过蚀刻法除去金属层的未覆盖区。随后,再除去覆盖耐蚀膜。

[0004] 在 EP-A 1833099 中描述了将接触孔例如借助激光基体系引入处于半导体基底上的钝化层。引入接触孔之后,直接书写金属化法将金属引入接触孔。提出的直接书写金属化法的实例为喷墨法或挤压法。最后,将强导电性材料施加到提前设置的接触材料上和各接触孔之间。

[0005] DE-A 102006033887 公开了通过将包含导电聚合物的转印层从转印膜转印到基底将导电层施加到基底。

[0006] 由现有技术已知的印刷和压花法的一个缺点尤其是在丝网印刷的情况下,印刷分辨率受到限制,并且不能印刷具有小于 120 μm 宽度的导体轨 (conductor track)。然而,在太阳能电池中有效发电需要最大可用表面积,这就是为什么还需要印刷具有更小尺寸的导体轨结构。

[0007] 印刷和压花法的其他缺点是它们并不是不接触进行,并且由于在丝网印刷过程中例如由丝网和刮刀的接触所施加的压力,基底可能破碎。在不接触方法中,无压力施加到基底上,所以显著降低了基底破碎的风险。由现有技术已知的不接触方法通常为蚀刻法,该方法具有以下缺点:为了蚀刻必须使用酸和碱并且随后必须除去覆盖耐蚀膜。此外,需要几个复杂的工艺步骤。

[0008] 本发明目的是提供一种制备太阳能电池用电极的方法,其中将该电极构造为导电层,该方法使导电层还能以非常细的结构复制并且该方法可以以简单方式实施而不使用大量环境危险品。

[0009] 该目的通过一种制备太阳能电池用电极的方法实现,其中将该电极构造为处于太阳能电池用基底上的导电层,该方法包括下列步骤:

[0010] a) 通过用激光器辐照包含导电颗粒的分散体使分散体从载体转印到基底,

[0011] b) 干燥和 / 或硬化转印到基底的分散体以形成导电层。

[0012] 施加导电层的太阳能电池用的合适基底例如为适用于制备太阳能电池的所有刚性或柔性基底。合适的基底例如为单晶硅、多晶硅或无定形硅, III-V 半导体如 GaAs、GaSb、GaInP、GaInP/GaAs、GaAs/Ge, 或 II-VI 半导体如 CdTe, 或 I-III-VI 半导体如 CuInS₂、CuGaSe₂, 或通式 ABC₂ (其中 A 为铜、银、金, B 为铝、镓或铟, 和 C 为硫、硒或碲) 的那些。

[0013] 额外合适的为用上述半导体材料涂覆的所有刚性或柔性基底。这样的刚性和柔性

基底例如为玻璃或聚合物膜。

[0014] 在第一步骤中,将包含导电颗粒的分散体从载体转印到基底。通过用激光器辐照处于载体上的分散体进行转印。

[0015] 施加到基底上的导电层可覆盖整个表面或结构化。用激光器转印分散体还允许获得如具有小于 120 μm , 优选小于 100 μm , 尤其是小于 80 μm 的尺寸的非常细的结构。这些尺寸尤其与各导轨宽度相关。

[0016] 在其中存在导电颗粒的分散体转印之前,优选施加到载体整个表面。或者,当然分散体也可以以结构化方式施加到载体上。然而,优选分散体施加到整个表面。

[0017] 合适的载体为对特定激光器辐射透明的所有载体如塑料或玻璃。例如在使用 IR 激光器的情况下,可使用聚烯烃膜、PET 膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、PEN 膜、聚苯乙烯膜或玻璃。

[0018] 载体可为刚性或柔性的。此外,载体可以以管或连续膜、套管或平坦载体存在。

[0019] 产生激光束的合适光源为市售的。原则上可使用所有激光束源。这样的激光束源例如可为脉冲或连续的气体、光纤、固态、二极管或准分子激光器。每种情况下使用这些的前提是特定载体对激光器辐射透明,并且包含导电颗粒和施加到载体上的分散体充分吸收激光器辐射以通过光能转化为热能在导电层中产生空泡。

[0020] 优选将脉冲或连续 (cw) IR 激光器如 Nd:YAG 激光器、Yb:YAG 激光器、光纤激光器或二极管激光器用作光源。这些廉价并且在大功率下可用。特别优选连续 (cw) IR 激光器。然而,取决于包含导电颗粒的分散体的吸收能力,还可使用具有在可见区或 UV 频率范围中波长的激光器。用于此目的合适激光器例如为 Ar 激光器、HeNe 激光器、倍频 IR 固态激光器或准分子激光器,如 ArF 激光器、KrF 激光器、XeCl 激光器或 XeF 激光器。取决于所用激光束源、激光器功率以及镜片和调制器,激光束的焦点直径为 1-100 μm 。

[0021] 激光器产生的激光束波长优选为 150-10600nm,尤其是 600-10600nm。

[0022] 为了产生导电层结构,还可在激光器的光束路径中设置掩模或使用本领域技术人员已知的成像法。

[0023] 在优选实施方案中,将施加到载体并且包含导电颗粒的分散体的所需部分借助聚焦到分散体上的激光器转印到基底。

[0024] 为实施本发明方法,可移动激光束和 / 或载体和 / 或基底。例如可通过本领域技术人员已知的具有旋转镜的镜片移动激光束。例如可将载体构造为用包含导电颗粒的分散体连续涂覆的旋转连续膜。例如可将基底借助 XY 工作台或作为连续膜用退绕和缠绕装置移动。

[0025] 从载体转印到基底的分散体在基体材料中通常包含导电颗粒。导电颗粒可为具有任何所需几何形状的颗粒,其由任何所需导电材料组成、由不同导电材料的混合物组成或由导电和非导电材料的混合物组成。合适的导电材料例如为碳如炭黑、石墨、石墨烯或碳纳米管,导电金属配合物或金属。优选存在镍、铜、银、金、铝、钛、钨、铂和其合金,或者包含至少一种这些金属的金属混合物。尤其优选铝、铜、镍、银、钛、碳和其混合物。

[0026] 导电颗粒优选具有 0.001-100 μm , 优选 0.002-50 μm , 尤其优选 0.005-15 μm 的平均颗粒直径。平均颗粒直径可借助激光衍射测量例如在 Microtrac X100 仪器上测定。颗粒直径的分布取决于其制备方法。通常直径分布仅具有一个最大值,可是也可具有几个最

大值。为了达到颗粒的特别紧密堆积,优选使用不同的颗粒直径。例如可将具有大于 $1\mu\text{m}$ 平均颗粒直径的颗粒与具有小于 100nm 平均颗粒直径的纳米颗粒混合。

[0027] 可对导电颗粒表面至少部分提供涂层。合适涂层可具有无机或有机性质。无机涂层例如为 SiO_2 。可以理解还可用金属或金属氧化物涂覆导电颗粒。金属同样可以以部分氧化形式存在。

[0028] 当两种或更多种不同金属形成导电颗粒时,可借助这些金属的混合物进行。尤其优选金属选自铝、银、铜、镍、钛、铂和钯。

[0029] 然而,导电颗粒还可包含第一金属和第二金属,此时第二金属以与第一金属或一种或多种其他金属的合金形式存在,或导电颗粒包含两种不同合金。

[0030] 除导电颗粒的选择以外,涂覆之后颗粒形状影响分散体性能。就形状而言,可能有无数本领域技术人员已知的变体。导电颗粒的形状例如可为针状、圆柱状、片状或球形。这些颗粒形状为理想形状,例如作为制备结果的实际形状可更多或更少程度地偏离它。例如就本发明而言滴状颗粒真实偏离理想球形。

[0031] 具有各种颗粒形状的导电颗粒为市售的。

[0032] 当使用各种导电颗粒混合物时,各混合物组分也可具有不同的颗粒形状和 / 或颗粒尺寸。也可使用仅一种类型的具有不同颗粒尺寸和 / 或颗粒形状的导电颗粒的混合物。在不同的颗粒形状和 / 或颗粒尺寸的情况下,同样优选金属铝、银、铜、镍、钛、铂和钯以及碳。

[0033] 当使用各种颗粒形状混合物时,优选球形颗粒与片状颗粒的混合物。在一个实施方案中,例如使用球形银颗粒与片状银颗粒和 / 或其他几何形状的碳颗粒。在替换实施方案中,球形银颗粒与片状铝颗粒组合。

[0034] 如上文已经描述的,可将导电颗粒以其粉末形式加入分散体。该粉末如金属粉末为常见商业产品并且可借助已知方法容易地制备,例如通过由金属盐溶液电解沉积或化学还原或通过氧化粉末的还原,例如借助氢气,通过将熔融金属喷雾或喷射,尤其是喷入冷却介质如气体或水中。优选喷射气体和水并还原金属氧化物。具有优选颗粒尺寸的金属粉末还可通过研磨金属粗粉制备。例如球磨适用于此目的。

[0035] 片状导电颗粒可通过优化制备条件的条件控制或可随后通过机械处理如通过在搅拌球磨中处理获得。

[0036] 基于干燥涂层总重量,导电颗粒的比例为 20-98 重量%。导电颗粒含量的优选范围基于干燥涂层总重量为 30-95 重量%。

[0037] 合适的基体材料例如为带有具有颜料亲和性的锚固基团的粘合剂、天然和合成聚合物及其衍生物、天然树脂和合成树脂及其衍生物、天然橡胶、合成橡胶、蛋白质、纤维素衍生物、干性和非干性油等。这些可以但不必呈化学或物理固化性,如空气固化性、辐射固化性或温度固化性。

[0038] 基体材料优选为聚合物或聚合物混合物。

[0039] 优选作为基体材料的聚合物为 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯);ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯);丙烯酸酯化的丙烯酸酯;醇酸树脂;乙酸烷基乙烯基酯;亚烷基-乙酸乙烯酯共聚物,尤其是亚甲基-乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯、丁烯-乙酸乙烯酯;亚烷基-氯乙烯共聚物;氨基树脂;聚醛树脂和酮树脂;纤维素和纤维素衍生物,尤其是羟烷基

纤维素,纤维素酯,例如乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、羧基烷基纤维素、硝酸纤维素;乙基纤维素,甲基纤维素,环氧丙烯酸酯;环氧树脂;改性环氧树脂如双官能或多官能双酚 A 或双酚 F 树脂,环氧-线型酚醛树脂,溴化环氧树脂,脂环族环氧树脂;脂族环氧树脂,缩水甘油醚,乙烯基醚,乙烯-丙烯酸共聚物;烃类树脂;MABS(包含丙烯酸酯单元的透明 ABS);三聚氰胺树脂,马来酐共聚物;甲基丙烯酸酯;天然橡胶;合成橡胶;氯化橡胶;天然树脂;松香;紫胶,酚醛树脂;聚酯;聚酯树脂如苯基酯树脂;聚砜;聚醚砜;聚酰胺;聚酰亚胺;聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT);聚碳酸酯(如来自 Bayer AG 的 **Makrolon**[®]);聚酯/丙烯酸酯;聚酮/丙烯酸酯;聚乙烯;聚乙烯-噻吩;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);聚苯醚(PPO);聚苯乙烯(PS);聚乙烯基化合物,尤其是聚氯乙烯(PVC)、PVC 共聚物、PVdC、聚乙酸乙烯酯以及其共聚物,呈溶液和分散体的如果合适部分水解聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基醚、聚丙烯酸乙酯和聚甲基丙烯酸乙酯以及其共聚物,聚丙烯酸酯和聚苯乙烯共聚物;聚苯乙烯(抗冲改性或非抗冲改性);未交联或与异氰酸酯交联的聚氨酯;聚氨酯/丙烯酸酯;苯乙烯-丙烯酸系共聚物;苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(如来自 BASF AG 的 **Styroflex**[®] 或 **Styrolux**[®]、来自 CPC 的 K-Resin[™]);蛋白质如酪蛋白;SIS 三嗪树脂,双马来酐亚胺-三嗪树脂(BT),氰酸酯树脂(CE),烯丙基化的聚苯醚(APPE)。此外两种或更多种聚合物的混合物可形成基体材料。

[0040] 特别优选作为基体材料的聚合物为丙烯酸酯、丙烯酸酯树脂、纤维素衍生物如纤维素醚(例如甲基纤维素、乙基纤维素)或纤维素酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯树脂、三聚氰胺和氨基树脂、聚烯烃(polyalkylene)、聚酰亚胺、环氧树脂、改性环氧树脂、聚乙烯基醚、酚醛树脂、聚氨酯、聚酯、聚乙烯醇缩醛、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯/丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、亚烷基-乙酸乙烯酯和氯乙烯共聚物、聚酰胺以及其共聚物。

[0041] 基于干燥涂层总重量,有机粘合剂组分的比例为 0.01-60 重量%。该比例优选为 0.1-45 重量%,更优选 0.5-35 重量%。

[0042] 包含导电颗粒的分散体额外可包含玻璃料。玻璃料比例基于干燥涂层优选为 0.1-15 重量%,尤其是 0.5-10 重量%,更优选 1-5 重量%。玻璃料所用玻璃具有通常 450-550℃的软化点。

[0043] 加入分散体的玻璃料可包含碱金属氧化物如 Na₂O、K₂O、Li₂O,碱土金属氧化物如 MgO、CaO、SrO 或 BaO,或其他金属氧化物如 B₂O₃、Bi₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、ZnO、TiO₂、ZrO₂、PbO、AgO 或 WO₃。各氧化物可各自单独或以两种或更多种氧化物的混合物存在于玻璃料中。当两种或更多种氧化物以混合物存在于玻璃料中时,各氧化物的任何所需混合比是可能的。

[0044] 为了能够将包含导电颗粒和基体材料的分散体施加到载体,可额外将溶剂或溶剂混合物加入分散体,从而产生适合特定施加方法的分散体粘度。合适的溶剂例如为脂族和芳族烃(如正辛烷、环己烷、甲苯、二甲苯),醇类(如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、戊醇),多元醇如甘油、乙二醇、丙二醇、新戊二醇,烷基酯(如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异丙酯、单异丁酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯),烷氧基醇(如甲氧基丙醇、甲氧基丁醇、乙氧基丙醇),烷基苯(如乙基苯、异丙基苯),丁基乙二醇,丁基二甘醇,乙酸烷基乙二醇酯(如乙酸丁基乙二醇酯、乙酸丁基二甘醇酯、丙二醇甲基醚乙酸酯),双丙酮醇,二甘醇二烷基醚,二甘醇单烷基醚,二丙二醇二烷基醚,二丙

二醇单烷基醚,二甘醇烷基醚乙酸酯,二丙二醇烷基醚乙酸酯,二噁烷,二丙二醇和其醚,二甘醇和其醚,DBE(二元酯),醚类(如二乙基醚、四氢呋喃),氯乙烯,乙二醇,乙酸乙二醇酯,乙二醇二甲基醚,甲酚,内酯(如丁内酯),酮类(如丙酮、2-丁酮、环己酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)),二甲基乙二醇,二氯甲烷,亚甲基二醇,乙酸亚甲基二醇酯,甲基苯酚(邻-、间-、对-甲酚),吡咯烷酮类(如N-甲基-2-吡咯烷酮),丙二醇,碳酸亚丙酯,四氯化碳,甲苯,三羟甲基丙烷(TMP),芳族烃类和其混合物,脂族烃类和其混合物,单萜醇(如萜品醇),水和两种或更多种这些溶剂的混合物。

[0045] 优选溶剂为醇类(如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇),烷氧基醇(如甲氧基丙醇、乙氧基丙醇、丁基乙二醇、二丁基乙二醇),丁内酯,二甘醇二烷基醚、二甘醇单烷基醚,二丙二醇二烷基醚,二丙二醇单烷基醚,酯类(如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丁基乙二醇酯、乙酸二丁基乙二醇酯、二甘醇烷基醚乙酸酯、二丙二醇烷基醚乙酸酯、DBE、丙二醇甲基醚乙酸酯、单异丁酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯),醚类(如四氢呋喃、二噁烷),多元醇如甘油、乙二醇、丙二醇、新戊二醇,酮类(如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮),烃类(如环己烷、乙基苯、甲苯、二甲苯),N-甲基-2-吡咯烷酮,水和其混合物。

[0046] 在液态基体材料的情况下,特定粘度或者还可在施加过程中经由温度,或经由溶剂和温度的组合产生。

[0047] 分散体可另外包含分散剂组分。这由一种或多种分散剂组成。

[0048] 原则上,用于分散体的本领域技术人员已知并在现有技术中描述的所有分散剂是合适的。优选分散剂为表面活性剂或表面活性剂混合物,例如阴离子型、阳离子型、两性或非离子型表面活性剂。阳离子型和阴离子型表面活性剂例如描述在“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, J. Wiley&Sons(1966),第5卷,第816-818页和“Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers”,编辑:P.Lovell 和 M.El-Asser, Verlag Wiley&Sons(1997),第224-226页中。然而,还可将带有具有颜料亲和性的锚固基团和本领域技术人员已知的聚合物用作分散剂。

[0049] 分散剂基于分散体总重量可以以 0.01-50 重量%使用。该比例优选为 0.1-25 重量%,更优选 0.2-10 重量%。

[0050] 此外,可使用其他添加剂如触变剂,如硅石,硅酸盐,如气溶胶或膨润土,或有机触变剂和增稠剂,如聚丙烯酸、聚氨酯、氢化蓖麻油、染料、脂肪酸、脂肪酸酰胺、增塑剂、湿润剂、消泡剂、润滑剂、干燥剂、交联剂、光敏引发剂、络合剂、蜡、颜料、导电聚合物颗粒。

[0051] 填充物和添加剂组分的比例基于干燥涂层总重量优选为 0.01-50 重量%。进一步优选为 0.1-30 重量%,特别优选 0.3-20 重量%。

[0052] 如果在载体上分散体中的导电颗粒不能充分吸收能量源如激光器的能量,则可将吸收剂加入分散体。根据所用激光束源,可能需要选择不同的吸收剂或吸收剂混合物,所述吸收剂有效吸收激光器辐射。可将吸收剂加入分散体或将包含吸收剂的额外单独吸收层施加到载体和分散体之间。在后者的情况中,能量在吸收层中局部吸收并且通过热传导转移到分散体。

[0053] 激光器辐射的合适吸收剂在激光波长区具有强吸收。尤其合适为在电磁谱的近红外区和较长波 VIS 区具有强吸收的吸收剂。该吸收剂尤其适用于吸收来自大功率固体激光器如 Nd-YAG 激光器以及 IR 二极管激光器的辐射。激光器辐射的合适吸收剂的实例为在红

外光谱区强吸收的染料如酞菁、萘菁 (naphthalocyanine)、花青、醌、金属配合物染料如硫代双烯 (dithiolene) 或光致变色染料。

[0054] 此外,合适的吸收剂为无机颜料,尤其是深色无机颜料如氧化铬、氧化铁、氧化铁水合物或如呈炭黑、石墨、石墨烯或碳纳米管形式的碳。

[0055] 激光器辐射的特别合适的吸收剂为细碎碳类型和细碎六硼化镧 (LaB₆)。

[0056] 一般而言,使用基于分散体中导电颗粒重量为 0.005-20 重量%的吸收剂。优选使用 0.01-15 重量%的吸收剂,特别优选使用 0.1-10 重量%的吸收剂,在每种情况下基于分散体中导电颗粒重量。

[0057] 所加吸收剂的量根据在每种情况下所需分散体层的性能由本领域技术人员选择。本领域技术人员就此还要考虑到所加吸收剂不仅影响借助激光器转印分散体的速度和效率,而且影响其他性能如载体上分散体的粘合性、导电层的硬度或无电涂敷性能和 / 或电涂敷性能。

[0058] 在单独吸收层的情况下,这以最有利的情况由吸收剂和热稳定性,如果合适的话,交联的材料组成,以使它本身在激光作用下不分解。为使光能有效转化为热能并实现较少热传导到导电层,吸收层应非常薄地施加并且吸收剂应以非常高的浓度存在而不反向影响层性能如对接体的粘合性。在吸收层中吸收剂的合适浓度为 25-95 重量%,优选 50-85 重量%。

[0059] 取决于所用激光器和 / 或制备载体的材料,转印一部分包含导电颗粒的分散体所需的能量可在用分散体涂覆的侧或在分散体的相反侧施加。如果需要,还可使用两种方法变体的组合。

[0060] 将部分分散体从载体转印到基底可在一侧或两侧进行。此时,转印可包括用分散体依次涂覆两侧,或者例如使用两个激光源和两个用分散体涂覆的载体同时从两侧进行。

[0061] 为了提高生产率,可使用超过一个激光源。

[0062] 在本发明方法优选实施方案中,将分散体从载体转印到基底之前将分散体施加到载体上。例如通过本领域技术人员已知的涂覆方法进行施加。合适的涂覆方法例如为浇注如幕式浇注、辊式浇注、铺展、刮涂、刷涂、喷涂、浸涂或类似方法。或者,将包含导电颗粒的分散体通过任何所需印刷方法印刷到载体上。印刷分散体的印刷方法例如为辊式或弧形印刷方法,例如丝网印刷、照相凹版印刷、柔性版印刷、活版印刷、凹版印刷法、喷墨印刷、胶版印刷或磁性印刷方法。然而,也可使用本领域技术人员已知的任何其他印刷方法。

[0063] 在优选实施方案中,将分散体在载体上不完全干燥和 / 或硬化,而是以湿态转印到基底。这例如能够使用连续印刷单元,其中处于载体上的分散体可经常更新。该方法允许实现非常高的生产率。可用油墨连续补充的印刷单元对本领域技术人员如由 DE-A 3702643 已知。为了防止颗粒从分散体沉降出,优选在施加到载体之前,将分散体在储存容器中搅拌和 / 或循环泵入。此外,对产生分散体的粘度优选的是可控制其中存在分散体的储存容器的温度。

[0064] 在优选实施方案中,将载体构造为对特定激光器辐射透明的连续带,其例如用内部运输辊移动。或者可将载体设计为圆筒,其中该圆筒可借助内部运输辊移动或直接驱动。然后用包含导电颗粒的分散体如通过本领域技术人员已知的方法例如用来自其中存在分散体的储存容器的辊或辊体系涂覆载体。辊或辊体系的旋转吸收施加到载体的分散体。载

体通过涂覆辊的移动将分散体层施加到载体全部表面。为将分散体转印到基底,将激光束源设置在连续带或圆柱体的内部。为转印分散体,将激光束聚焦到分散体层上并且通过对其透明的载体照到分散体并且在照到分散体的位置将分散体转印到基底。该印刷单元例如描述在 DE-A 3702643 中。分散体的转印例如借助激光束能量至少部分蒸发分散体并且借助形成的气泡转印分散体。未从载体转印到基底的分散体可在下一个涂覆步骤中重新使用。

[0065] 借助经由激光转印的转印到基底的导电层层厚优选在 $0.01\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$, 更优选 $0.05\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$, 尤其是 $0.1\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内变化。导电层可施加到整个表面或以结构化方式施加。

[0066] 当需要大量制备特定结构时,将分散体结构化施加到载体是有利的,并且结构化施加降低了施加到载体的必须分散体量。这允许实现较廉价的生产。

[0067] 为在基底上获得机械稳定的结构化或全导电层,优选将借助其施加结构化或全导电层到基底的分散体在施加之后物理干燥或硬化。取决于基体材料,干燥或固化例如通过热,光 (UV/ 可见光) 和 / 或辐射如红外辐射、电子束、 γ 射线、x 射线、微波作用进行。为诱导硬化反应,可能需要加入合适的活化剂。硬化也可通过组合各种方法如通过组合 UV 辐射和热实现。硬化方法的组合可同时或依次实施。例如,可首先仅使用 UV 或 IR 辐射以部分硬化或部分干燥层,从而使形成的结构不再变形。此后,该层可通过热作用进一步硬化或干燥。

[0068] 当基底具有耐热性,尤其是当基底不包含任何聚合物膜时,优选在转印到基底的分散体干燥和 / 或硬化之后烧制在其上施加导电层的基底以形成导电层,从而在基底上获得全导电表面并且形成与基底的活性半导体层的接触。

[0069] 为了烧制,使其上施加导电层的基底在梯度炉中达到 $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$ 的温度并保持通常 30 秒 - 20 分钟的时间,该梯度炉的温度范围根据特定配方和基底调节。结果,导电层的一部分金属开始扩散到半导体材料中。金属在基底中的渗透深度通过温度和持续时间调节。金属在基底中的扩散产生基底和导电层的固态粘合。

[0070] 为了烧制,通常使用红外炉。然而,还可使用可产生烧制所需温度的任何其他合适的炉。还可例如以隧道式炉使用连续炉或使用分批炉。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,将至少一个金属层通过无电涂敷和 / 或电涂敷沉积在结构化或全导电层上。

[0072] 当烧制在其上施加导电层的基底时,金属层的无电沉积和 / 或电沉积可在烧制之前或烧制之后进行。

[0073] 涂覆可通过本领域技术人己知的任何方法进行。涂覆所用电解质溶液的组成取决于在基底上涂覆导电层使用的金属。在导电层上通过无电涂敷和 / 或电涂敷沉积的常规金属例如为银、金、镍、钯、铂或铜。一个或多个沉积层层厚在本领域技术人员己知的常规范围内。

[0074] 可用于涂覆导电结构的合适电解质溶液对本领域技术人员己知。

[0075] 当导电颗粒由容易氧化的材料组成时,额外可能需要提前至少部分除去氧化物层。根据本方法的程序,例如在使用酸性电解质溶液的情况下,氧化物层的除去可与金属化开始同时进行,而不需要额外的工艺步骤。

[0076] 当导电颗粒包含可容易氧化的材料时,在优选的方法变体中,在结构化或全导电层上形成金属层之前至少部分除去氧化物层。氧化物层例如可用酸如浓或稀硫酸或者浓或稀盐酸、硝酸、柠檬酸、磷酸、氨基磺酸、甲酸或乙酸除去。

[0077] 电涂覆后,可将基底通过本领域技术人员已知的所有步骤进一步加工。例如存在的电解质残留物可通过冲洗从基底除去和 / 或基底可干燥。

[0078] 在替换实施方案中,首先将至少一个金属层通过无电涂敷和 / 或电涂敷沉积到干燥和 / 或硬化的导电层上,然后烧制包含在其上形成导电层(在导电层上已沉积其他金属层)的基底的组件。

[0079] 在基底上制备导电层的本发明方法可以以连续、半连续或分批模式进行。还可以只连续实施本方法的单个步骤,而其他步骤分批实施。

[0080] 除导电层的制备以外,还可通过本发明方法依次施加多个层到基底。例如实施制备第一导电层的方法后可进行如上所述的印刷方法以施加至少一个其他结构化或全导电层。至少一个其他导电层例如可包含不同导电颗粒组成。这里在分散体中导电颗粒的比例可更大,其他材料的导电颗粒或相同材料但以其他混合比或具有其他颗粒几何形状的导电颗粒可用于其他导电层。

[0081] 在基底一侧产生导电层之后,可在基底上侧或下侧施加分散体以形成导电层。此时获得用于太阳能电池的前侧接触连接和后侧接触连接的导电层。

[0082] 本发明的一个实施方案显示在唯一的附图中并在后面的描述中详细地说明。

[0083] 唯一的附图显示的是实施本发明方法的设备示意图。

[0084] 为制备太阳能电池用电极,用这里只是示意性所示的传输装置 3 将基底 1 供入涂覆装置 5。合适的传输装置 3 为本领域技术人员已知的任何所需传输装置。例如传输装置 3 可包含基底 1 位于其上并且绕着辊传送的带以移动基底 1。或者,例如可使用供料器使基底 1 位于涂覆装置 5 中。还可使用本领域技术人员已知的任何其他合适的传输装置。

[0085] 涂覆装置 5 包含用分散体涂覆的载体 7。为了涂覆基底 1,用激光器 9 辐照用分散体涂覆的载体 7。这使分散体从载体 7 上分离并且将其转印到基底 1 上。这例如通过蒸发存在于分散体中的少量溶剂并在分散体中产生冲击波,随后产生从载体分离的液滴进行。

[0086] 施加到基底 1 的分散体包含导电颗粒。这样就在基底 1 上获得了导电层。除了导电颗粒,还可使存在的粘合剂从分散体转印到基底 1。在基底 1 上形成包含颗粒和粘合剂的层。将分散体例如以液滴 11 的形式从载体 7 转印到基底 1。

[0087] 例如可使用掩模以在基底 1 上获得结构化涂层。还可优选通过移动激光器实现结构化,此时取决于结构激光器同时开和关。这例如可借助声光调制器或激光器的脉冲进行。取决于照到载体 7 的激光束的直径,还可获得具有小于 120 μm 尺寸的非常细的结构。层厚优选为 0.01–50 μm 。

[0088] 在图 1 所示实施方案中,载体 7 借助内部辊 13 传送。载体 7 的移动如箭头 15 所示。

[0089] 由于在施加涂层到基底 1 之后不再将分散体施加到载体 7 的整个表面,因此在施加涂层到基底 1 之后必须用分散体再次涂覆载体 7。为此,提供包含分散体的储存容器 17。在这里所示实施方案中,将辊 19 浸入储存容器 17。将施加辊 21 用于将分散体施加到载体 7。当再涂时为了除去在载体上未使用的分散体,施加辊 21 必须与载体 7 反方向移动。施

加辊 21 例如可具有使分散体以结构化形式施加到载体 7 的结构。此时,同样结构化施加到基底 1。然而,分散体通常施加到载体 7 的整个表面。

[0090] 作为这里所示的其中借助辊涂法将分散体施加到载体 7 的实施方案的替换,还可使用任何所需其他施加方法,例如丝网印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷或柔性版印刷。

[0091] 在借助激光器 9 将分散体转印到基底 1 之后,将如此获得的涂层干燥或硬化。硬化后,可通过无电涂敷或电涂覆使基底 1 上的涂层金属化。其他工艺步骤在适用于此目的的设备中进行。为此,将基底 1 例如通过传输装置 3 移入其他处理单元。这如箭头 23 所示。

[0092] 参考数字列举

[0093] 1 基底

[0094] 3 传输装置

[0095] 5 涂覆装置

[0096] 7 载体

[0097] 9 激光器

[0098] 11 液滴

[0099] 13 辊

[0100] 15 载体的移动

[0101] 17 储存容器

[0102] 19 辊

[0103] 21 施加辊

[0104] 23 基底的传输

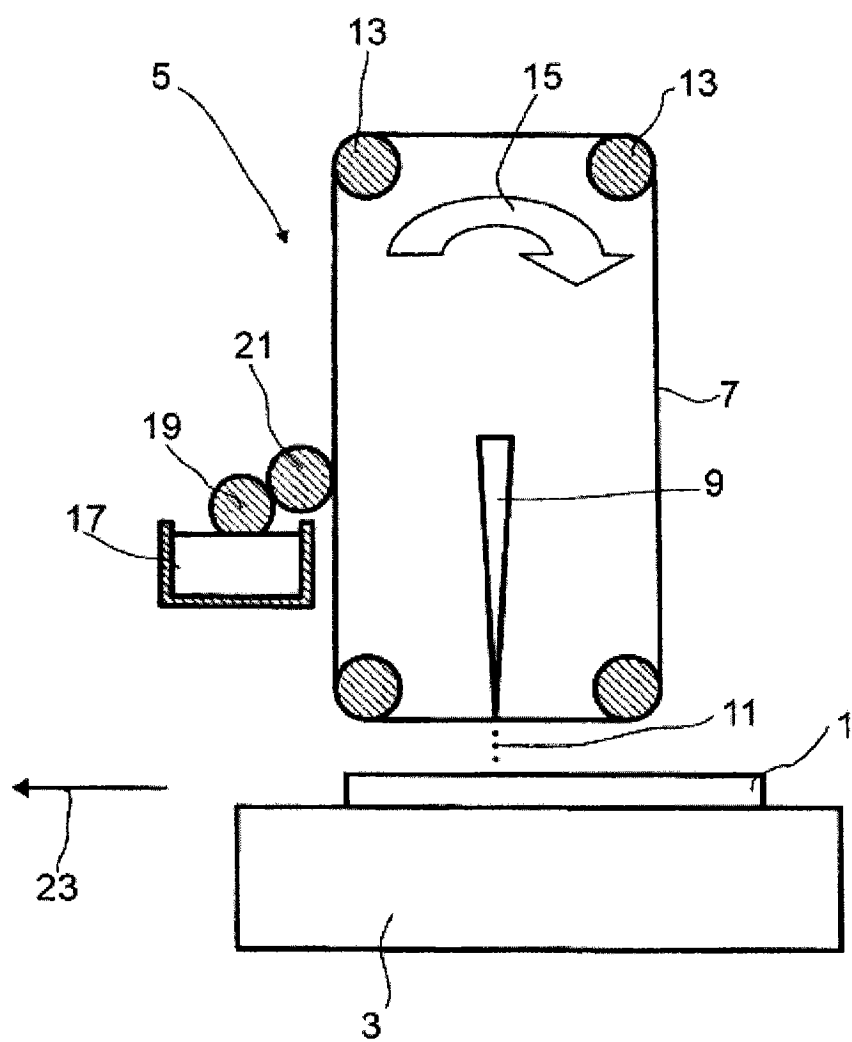


图 1