



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102709341 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201210210953. 1

(22) 申请日 2008. 07. 08

(30) 优先权数据

11/774, 632 2007. 07. 09 US

(62) 分案原申请数据

200880023939. 2 2008. 07. 08

(73) 专利权人 贺利氏贵金属北美康斯霍肯有限公司  
责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 史蒂夫·S·基姆 贾拉尔·萨拉米  
斯里尼瓦桑·斯里德哈兰  
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 11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224(2006. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

H01B 1/16(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4235644 A, 1980. 11. 25,

US 4163678 A, 1979. 08. 07,

审查员 刘雪莲

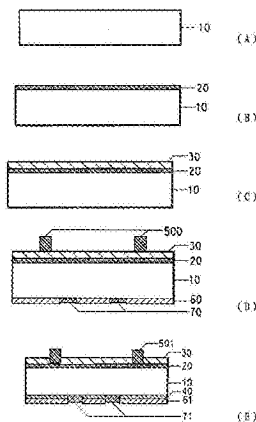
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

太阳能电池以及该太阳能电池的接触层的制备方法

(57) 摘要

本发明提供太阳能电池以及该太阳能电池的接触层的制备方法。大体而言,本发明提供包含由混合物制成的接触层的太阳能电池,其中,在烧成前,所述混合物包含:a. 包含60wt%至95wt%的铝薄片和0.1wt%至20wt%的胶体铝的铝源,以及b. 0.1wt%至10wt%的玻璃组分。



1. 太阳能电池,包含由混合物制成的接触层,其中,在烧成前,所述混合物包含:
  - a. 铝源,其中,所述铝源包含占所述混合物的 60wt%至 95wt%的铝薄片和占所述混合物的 0.1wt%至 20wt%的胶体铝,
  - b. 占所述混合物的 0.1wt%至 10wt%的玻璃组分,以及
  - c. 金属源,选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其物理混合物以及其合金所组成的组,且从 B、Ti、Ni、Sn、Ag、Ga、Zn、In、Cu 中选择的元素的总含量占所述混合物的 0.05wt%至 40wt%。
2. 如权利要求 1 所述的太阳能电池,其中,所述铝源包含占所述混合物的 75wt%至 90wt%的铝薄片和占所述混合物的 1wt%至 10wt%的胶体铝。
3. 如权利要求 1 所述的太阳能电池,其中,所述金属源包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉以及铜中的至少两种,每种的含量占所述混合物的 0.3wt%至 10wt%。
4. 太阳能电池接触层的制备方法,包括将混合物施加于硅晶片,并且烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:
  - a. 铝源,其中,所述铝源包含占所述混合物的 60wt%至 95wt%的铝薄片和占所述混合物的 0.1wt%至 20wt%的胶体铝,
  - b. 占所述混合物的 0.1wt%至 10wt%的玻璃组分,以及
  - c. 金属源,选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其组合以及其合金所组成的组,且从 B、Ti、Ni、Sn、Ag、Ga、Zn、In、Cu 中选择的元素的总含量占所述混合物的 0.05wt%至 40wt%。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述铝源包含占所述混合物的 75wt%至 90wt%的铝薄片和占所述混合物的 1wt%至 10wt%的胶体铝。
6. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述金属源包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉以及铜中的至少两种,每种的含量占所述混合物的 0.3wt%至 10wt%。

## 太阳能电池以及该太阳能电池的接触层的制备方法

[0001] 本专利申请为申请日为 2008 年 7 月 8 日、申请号为 200880023939.2、名称为“含铝、和硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉及铜中的至少一种的太阳能电池接触层”的专利申请的分案申请。

[0002] 本专利申请涉及提交于 2007 年 7 月 9 日的第 11/774,632 号美国专利申请,所述美国专利申请为共同拥有的、同时待审的、提交于 2006 年 3 月 20 日的第 11/384,838 号美国专利申请的部分继续申请,这两个专利申请的公开内容在此以引用方式并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及导电制备物 (formulation),所述导电制备物由以下物质来制成:铝颗粒;其它金属源;无机添加剂;以及分散于有机体系的玻璃料;所述金属包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉以及铜中的至少一种。所述制备物通常可进行丝网印刷并且适用于制造光电装置。通过适当的有机物改性,这些制备物也可通过其它方法来施加,例如喷雾、热熔印刷、喷墨印刷、移印、微细笔写 (micro-pen writing) 以及带式层压技术。

### [0004] 发明背景

[0005] 太阳能电池通常由例如硅 (Si) 等半导体材料制成,其将太阳光转化为有用的电能。太阳能电池通常由薄的 Si 晶片制成,在所述 Si 晶片中,通过将来自合适磷源的磷 (P) 扩散入 p 型 Si 晶片中,从而形成所需要的 PN 结。在硅晶片上太阳光入射的一侧通常涂覆有抗反射涂层 (ARC),以防止太阳光的反射损失。这 ARC 提高太阳能电池的效率。称为前接触层的二维电极栅状图形 (two dimensional electrode grid pattern) 连接于硅的 n 侧,而主要为铝 (Al) 的涂层连接于所述硅的 p 侧 (背接触层)。进一步,将称为银后接触层的接触层 (由银或银-铝膏制成) 印刷并烧成于硅的 p 侧,使得能够进行接头的焊接,该接头在太阳能电池模块中将一个电池电连接于下一个。这些接触层是从 PN 结到外部负载的电输出口。

[0006] 用于太阳能电池接触层的常规膏中包含铅玻璃料。在太阳能电池膏的玻璃组分中包含 PbO,产生如下理想效果:(a) 降低膏组合物的烧成温度,(b) 促进与硅基底的相互作用,并通过烧成而有助于与硅形成低电阻接触层。由于这些原因和其它原因,PbO 成为许多常规太阳能电池膏组合物中的重要组分。然而,从环境方面考虑,现在要尽可能避免在膏组合物中使用 PbO (以及 CdO)。因此在光电工业中需要开发出无铅的和无镉膏组合物,其通过在太阳能电池接触层膏中施加无铅的和无镉的玻璃来提供理想性能。

[0007] 目前,典型的太阳能电池硅晶片为约 200-300 微米厚,并且倾向开发出更薄的晶片。由于晶片成本占到电池制造成本的约 60%,工业上在寻求更薄的晶片,接近 150 微米。随着晶片厚度减小,电池由于烧结应力增大而倾向发生弯曲 (bowing, bending),并且铝 ( $232 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}@20-300^{\circ}\text{C}$ ) 和硅 ( $26 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}@20-300^{\circ}\text{C}$ ) 之间的热膨胀系数 (TCE) 的巨大差异也会诱发弯曲。

[0008] 已知的减轻硅晶片弯曲的方法包括在丝网印刷时降低铝含量的方法,但这导致背表面场 (Back Surface Field, BSF) 层的形成不完全,并且必需更高的烧成温度来达到相同

结果。化学制品（酸）蚀刻法已被用于去除在烧成铝膏后形成的 Al-Si 合金。这正是制备方法中的另一个导致额外成本的步骤。

[0009] 另一个途径是使用添加剂来降低 Al 层和硅晶片之间的热膨胀不匹配。然而，缺点在于降低了背表面钝化质量以及伴随着降低了太阳能电池性能。部分覆盖，即晶片背侧的部分区域被铝涂覆，已被用于背表面来抵消弯曲，但这导致电池性能降低。

[0010] 最后，另一个降低或消除弯曲的常规办法为在烧成后将成品的太阳能电池从室温冷却至大约  $-50^{\circ}\text{C}$  达几秒。结合一同采用的对 Al-Si 膏基质的塑性变形，极大地消除了弯曲，但是这带来额外的工艺步骤，并且具有起因于热应力的高破损危险性。

[0011] 因此在光电工业中需要开发出：低弯曲、无铅、高性能的、可在太阳能电池接触层产生足够的铝背表面场的 Al 膏，这样的接触层的制造方法，以及形成这样的 BSF 的 Al 膏。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供一种铝基膏，其包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉以及铜中的至少一种，施加于具有 p+ 层和 n+ 层的硅太阳能电池用于形成背表面场 (BSF) 和发射极。通过烧成所述膏而形成的掺杂 (B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 的铝接触层消除或最小化了超薄硅晶片的弯曲，由此，改进了以其制成的太阳能电池的可靠性和电性能，如所检测到的，低串联电阻 ( $R_s$ ) 和高并联电阻 ( $R_{sh}$ )、高效率 (EFF) 和高填充因子 (FF)，并且降低了破损。术语“(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/m/Cu)”表示：存在所指定的金属中的至少一种，如果多于一种，是指物理混合物或合金。

[0014] 通常，本发明包括包含由混合物制成的接触层的太阳能电池，其中，在烧成前，所述混合物包含：铝源，其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%；金属源，所述金属选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其混合物以及其合金所组成的组，其中 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%；以及约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0015] 本发明的另一个实施方案为包含硅晶片、铝以及选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其混合物以及其合金组成的组中的金属的太阳能电池，其中在所述硅晶片中约 0 微米至约 5 微米的深度的 (Al+B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的加和浓度为每立方厘米 ( $\text{cm}^3$ ) 约  $10^{18}$  个原子至约  $10^{20}$  个原子。

[0016] 还有另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法，包括将混合物施加于硅晶片，并且烧成所述混合物，其中，在烧成前，所述混合物包含：(a) 铝源，其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%，(b) 金属源，所述金属选自由硼、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其组合以及其合金组成的组，其中 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%；以及 (c) 约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0017] 本发明的另一个实施方案为包含由混合物制成的接触层的太阳能电池，其中，在烧成前，所述混合物包含：(a) 铝源，其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%，(b) 金属源，所述金属选自由钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其混合物以及其合金组成的组，其中 (Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%；以及 (c) 约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0018] 本发明的另一个实施方案为包含由混合物制成的接触层的太阳能电池，其中，在烧成前，所述混合物包含：(a) 铝源，其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%，

(b) 金属源,所述金属选自由钛、镍、锡、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金组成的组,其中(Ti+Ni+Sn+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.05wt%至约40wt%;以及(c)约0.1wt%至约10wt%的玻璃组分。

[0019] 本发明的另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法,包括(a)将混合物施加于硅晶片以及烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:(i)铝源,其中铝含量占所述混合物的约50wt%至约85wt%,(ii)金属源,所述金属选自由镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其组合以及其合金组成的组,其中(Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.05wt%至约40wt%;以及(iii)约0.1wt%至约10wt%的玻璃组分。技术方案1的太阳能电池,其中(Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.2wt%至约20wt%。

[0020] 本发明的另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法,包括(a)将混合物施加于硅晶片,并且烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:(i)铝源,其中铝含量占所述混合物的约50wt%至约85wt%,(ii)金属源,所述金属选自由镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其组合以及其合金组成的组,其中(Ni+Sn+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.05wt%至约40wt%;以及(iii)约0.1wt%至约10wt%的玻璃组分。技术方案1的所述太阳能电池,其中(Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.2wt%至约20wt%。

[0021] 本发明的组合物和方法通过采用适当配制的铝膏,优化了背接触层组分(典型地为硅和Al)之间的相互作用、连接性以及接触层的形成,从而克服了现有技术的缺点,所述铝膏也包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金中的至少一种、以及玻璃组分。将前述铝膏印刷于硅基底并烧成以熔化所述玻璃、烧结所述金属、并使铝掺杂入所述硅晶片达几微米的深度。通过烧成,为背接触层形成了p+层,所述p+层被Al-Si共晶层覆盖,而所述Al-Si共晶层顺次被铝层覆盖,该铝层包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金中的至少一种。硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟以及铜,每种单独地或以任何组合方式,用于促进铝的烧结及其与所述硅晶片的外延共结晶,由此在铝和所述硅晶片之间产生电阻较低的接触层。

[0022] 本发明的前述特征和其它特征,在下文中进行更充分的描述并且被特别指出于权利要求中。以下说明详细阐明了本发明的某些说明性实施方案,然而这些说明仅仅表示了可施加本发明原理的各种方法中的少数个。

[0023] 附图的简要说明

[0024] 图1为对半导体装置的制造进行说明的工艺流程图。

[0025] 图1所示附图标记解释如下。

[0026] 10:p型硅基底

[0027] 20:n型扩散层

[0028] 30:钝化层/抗反射涂层,其可为氮化硅薄膜、氧化钛薄膜或氧化硅薄膜中的一种

[0029] 40:p+层(背表面场,BSF)

[0030] 60:形成于背侧的铝-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)膏

[0031] 61:铝-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)背电极(通过将背侧铝-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)膏烧成而获得)

[0032] 70:形成于背侧的银或银/铝膏

[0033] 71:银背电极或银/铝背电极(通过将背侧银膏烧成而获得)

[0034] 500 :根据本发明的形成于前侧的银膏

[0035] 501 :根据本发明的银前电极 ( 通过将前侧银膏烧成而形成 )

[0036] 发明详述

[0037] 广泛而言,本发明提供包含接触层的太阳能电池。所述接触层由混合物制成,其中在烧成前,所述混合物包含:铝源,其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%;金属源,所述金属选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金组成的组,其中 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%;以及约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0038] 本发明的另一个实施方案为包含硅晶片、铝以及选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金组成的组的金属的太阳能电池,其中在所述硅晶片中约 0 微米至约 5 微米的深度中 (Al+B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的加和浓度为每立方厘米 (cm<sup>3</sup>) 约 10<sup>18</sup> 个原子至约 10<sup>20</sup> 个原子。

[0039] 还有另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法,包括将混合物施加于硅晶片,并且烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:铝源,其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%,金属源,所述金属选自由硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟以及铜、其混合物以及其合金组成的组,其中 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%;以及约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0040] 还有另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法,包括将混合物施加于硅晶片,并且烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:(a) 铝源,其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%,(b) 金属源,所述金属源选自由硼、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其组合以及其合金组成的组,其中 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%;以及 (c) 约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0041] 仍有本发明的另一个实施方案为包含由混合物制成的接触层的太阳能电池,其中,在烧成前,所述混合物包含:(a) 铝源,其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%,(b) 金属源,所述金属选自由钛、镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其混合物以及其合金组成的组,其中 (Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%;以及 (c) 约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。

[0042] 在一个优选实施方案中,所述组分 (b) 可包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟以及铜中的至少两种,每种含量占所述混合物的约 0.3wt% 至约 10wt%。在一个更优选的实施方案中,所述组分 (b) 可包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟以及铜中的至少三种,每种含量占所述混合物的约 0.3wt% 至约 10wt%。

[0043] 此处所述太阳能电池的玻璃组分还可以包含元素的三价氧化物,所述元素选自原子序数为 57 至 71 的元素、Al、Ga、In、Sc 和 Y 以及其组合,条件是这样的三价氧化物的加和总含量不超过所述玻璃组分的约 25mol%。

[0044] 本发明的另一个实施方案为太阳能电池接触层的制备方法,包括 (a) 将混合物施加于硅晶片并且烧成所述混合物,其中,在烧成前,所述混合物包含:(i) 铝源,其中铝含量占所述混合物的约 50wt% 至约 85wt%,(ii) 金属源,所述金属选自由镍、锡、银、镓、锌、铟、铜、其组合以及其合金组成的组,其中 (Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu) 的总含量占所述混合物的约 0.05wt% 至约 40wt%;以及 (iii) 约 0.1wt% 至约 10wt% 的玻璃组分。技术方案 1 的太阳

能电池,其中(Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu)的总含量占所述混合物的约0.2wt%至约20wt%。

[0045] 铝背接触层与Si和Ag/Al后接触层(rear contacts)均有接触。在背接触层中,金属组分优选包含铝和选自硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉和铜、其混合物以及其合金组成的组中的金属,并且玻璃组分可为若干类型中的一种。当用于太阳能电池背接触层时,铋基玻璃和碱金属钛硅酸盐玻璃都比现有技术具有某些优势。

[0046] 广泛而言,包含铝和玻璃料的厚膜膏被用于制备硅基太阳能电池的背接触层,以将通过暴露于光而产生的电流传导至外部负载。虽然施加所述膏通常采用丝网印刷来进行,但是也可采用如下方法来进行,例如挤出、移印、喷墨印刷、非接触印刷(如:微细笔写等)以及热熔印刷。进一步,结合进行合适的有机物改性,也可采用带式层压技术来施加本发明的混合物。具有由丝网印刷而成的前接触层的太阳能电池被烧成至相对低的温度(550°C至850°C的晶片温度;650°C至1000°C的熔炉设定温度),以在掺杂硼的硅晶片的p侧和铝基膏之间形成低电阻接触层。本文也涵盖了太阳能电池的制备方法。

[0047] 由于掺杂Al的(p+)外延生长的Si层的大面积熔化和再固化,因此将包含铝和玻璃的膏用于在所述太阳能电池的背侧以形成低电阻欧姆接触层,由于其改进了背表面场因而提高了所述太阳能电池的性能。为获得最佳性能,认为厚的p+再生长区域是理想的。还认为从所述外延生长的p+层中去除金属杂质可达到高的载流子寿命。这两个因素被认为可提高开路电压。更重要的是,所述开路电压随着体积电阻率的增高而仅轻微降低。因此,由于在Al背接触层中形成了实质上外延再生长的p+层,因而改进了太阳能电池的性能。

[0048] 由于出众的低熔点特性和良好的润湿特性,通常将含铅玻璃应用于所述膏中。由于环境理由,希望使用无铅的和无镉的玻璃。高铋、无铅且无镉的玻璃在制备接触层中允许低的烧成温度,这归因于它们在相对低温下的优良的流动特性。碱金属钛硅酸盐玻璃是获得较低烧成温度的另一个途径。虽然从环境理由考虑而常常避免使用铅玻璃,但是,由于它们是目前可达到某些特性(例如极低熔点和润湿玻璃)的唯一途径,因此有时使用它们。相对的高硅、低铋无铅且无镉的玻璃赋予背接触层合适的性能,而不会与背侧Si发生过度的相互作用。类似地,高铋、无铅且无镉的玻璃允许:在背侧Si上形成合适的无铅的银和/或银-铝后接触层,并且与Si和所述背接触层Al层皆具有最佳相互作用。

[0049] 泛泛地说,本发明的膏包含:铝加选自硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、镉、铜、其混合物以及其合金组成的组中的一种或多种金属;以及玻璃组分。也可包含通常的膏成分,例如有机载体。各种成分在下文将进行详细描述。

[0050] 金属组分。所述背接触层膏的主要金属组分为铝。采用铝的原因在于它可形成p+/p表面,并提供用于增强太阳能电池性能的BSF。所述金属的通常施加形式为膏。用于所述膏的铝颗粒可以为球形、薄片形、或以胶体悬浮液形式提供,并且可使用前述各形态的组合。在配备所述膏时,金属粉末的颗粒尺寸典型地为约0.1微米至约40微米,优选小于10微米。例如所述膏可包含约80wt%至约99wt%的球形铝颗粒,或者作为另一种选择,可包含约75wt%至约90wt%的铝颗粒和约1wt%至约10wt%的铝薄片。作为另一种选择,所述膏可包含约75wt%至约90wt%的铝薄片和约1wt%至约10wt%的胶体铝,或者可包含约60wt%至约95wt%的铝粉末或铝薄片和约0.1wt%至约20wt%的胶体铝。合适的铝颗粒的市售实例可商购自:宾夕法尼亚州(PA)匹兹堡的美铝公司(Alcoa, Inc.);新泽西州(NJ)弗莱明顿的安帕尔公司(Ampal Inc.);以及德国Fürth的埃卡粉末公司(ECKA Granulate GmbH&Co.

KG)。

[0051] 硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜。此处所述膏混合物包含硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜中的至少一种的源,以用作在 Al 和 Si 之间的烧结助剂和 / 或固化改性添加剂,使得所述膏包含约 0.05wt% 至约 40wt% 的 (B+Ti+Ni+Sn+Ag+Ga+Zn+In+Cu)。优选这九种元素(金属)的加和范围为所述混合物的约 0.2wt% 至约 20wt%,更优选为所述混合物的约 0.3wt% 至约 10wt%。在一个更优选的实施方案中,含有硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜中的至少两种,每种含量占所述混合物的约 0.5wt% 至约 10wt%。在一个还更优选的实施方案中,含有硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜中的至少三种,每种含量占所述混合物的约 0.5wt% 至约 5wt%。

[0052] 所述九种金属中的任一种的源可以是以下物质中的一种或多种:所述各金属的粉末、包含所述各金属中的两种或多种的合金、包含所述各金属的盐、所述各金属的胶体悬浮液、所述各金属的氧化物、或包含所述各金属的玻璃。

[0053] 此处,目标金属的粉末、盐、酸、碱、氧化物、玻璃、胶体以及有机金属化合物可用作它们的源。各种颗粒尺寸和粒度分布的硼、钛、镍、锡、银、镓、铟、铜以及锌的金属粉末可以被广泛地使用。通常,所述金属粉末尺寸为约 0.1 微米至约 40 微米,优选最高达约 10 微米。此处,所述金属颗粒尺寸更优选为符合本文中铝颗粒的尺寸。也可使用前述金属与铝的任一种组合的金属合金粉末。例如,铝-M 合金(其中 M 是硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜的一种或多种)可用作金属的源,并且可包含约 60wt% 至约 99.9wt% 的铝和约 0.1wt% 至约 40wt% 的所述其它金属。在一个优选实施方案中,包含约 0.1wt% 至约 0.5wt% 的铝-M 合金可用作膏混合物的最多约 98wt%。进一步,目标金属可以以包含目标金属的多组分合金粉末的方式被引入,例如 TiBAl, TiCaAl, AlTiBSr。在另一个优选实施方案中,有机金属溶液可用于提供硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜中的一种或多种,其中这样的金属的总量不超过所述膏混合物的约 5wt%。

[0054] 进一步,通常所述金属硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜的可以下列方式被提供:目标金属的离子盐,例如卤化物、碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、硝酸盐以及硫酸盐,或者可为硼化物、碳化物、氮化物、硅化物以及铝化物的方式。也可使用包含目标金属的酸或碱,例如硼酸。此处,包含所述九种金属的一种或多种的胶体悬浮液可用于形成所述膏。也可使用任一种所述金属的有机金属化合物,包含有但不限定为:树脂酸盐、醋酸盐、甲酸盐、羧酸盐、邻苯二甲酸盐、间苯二甲酸盐、对苯二甲酸盐、延胡索酸盐、水杨酸盐、酒石酸盐、葡萄糖酸盐、乙醇盐、或螯合物,例如与乙二胺或乙二胺四乙酸(EDTA)的螯合物。其它适当的包含所述九种金属的至少一种的粉末、盐、胶体以及有机金属物质为本领域技术人员所显而易见。

[0055] 膏玻璃。所述膏包含约 0.1wt% 至约 10wt%,优选 0.2wt% 至约 5wt% 的玻璃组分。在烧成前,所述玻璃组分包含一种或多种玻璃组合物。每种玻璃组合物包含氧化物玻璃料,在一个实施方案中,所述氧化物玻璃料包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ 。在另一个实施方案中,所述玻璃组合物包含碱金属氧化物、 $\text{TiO}_2$  以及  $\text{SiO}_2$ 。在第三实施方案中,所述玻璃组合物包含  $\text{PbO}$ 。特别地,在本发明的各种实施方案中,背接触层的玻璃组合物可获自表 1-3。术语“20 三价氧化物”表示:选自 Al、Ga、In、Sc、Y 以及原子序数为 57 至 71 的元素的元素的三价氧化物的一种或多种。在配制所述膏时,所述玻璃料的颗粒尺寸典型地为约 0.5 微米至约 10 微米,尽管本领域已知的其它颗粒尺寸也可使用。



[0056] 优选的是,用于所述膏制备物的玻璃粉末的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为  $300^{\circ}\text{C}$  至  $700^{\circ}\text{C}$  的范围,优选为  $400^{\circ}\text{C}$  至  $550^{\circ}\text{C}$  的范围。

[0057] 参见表 1-3,可使用多于一种的玻璃组合物,并且也涵盖了包含来自相同表中不同栏的量的组合物。如果使用第二玻璃组合物,那么可变化玻璃组合物的比例,来控制膏与硅的相互作用程度从而控制所得到的太阳能电池的性能,以及来控制所述硅晶片的弯曲。例如,在所述玻璃组分中,所含的第一和第二玻璃组合物的重量比可以以约 1:20 至约 20:1,或约 1:5 至约 5:1 的比例存在。在某些方案中,所述玻璃组分不包含铅或铅的氧化物,以及不包含镉或镉的氧化物。然而,在  $\text{PbO}$  和 / 或  $\text{CdO}$  的性能不可被替代的某些实施方案中,这些实施方案有利地包含  $\text{PbO}$  和 / 或  $\text{CdO}$ 。特别的含铅的实施方案包括以下物质:(只要以下氧化物的含量不超过所指明的 mol% 量即可)  $\text{PbO}$  (65%)、 $\text{SiO}_2$  (40%)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (30%)、 $\text{ZnO}$  (25%);选自由 Al、Ga、In、Sc、Y、La 组成的组的元素的三价氧化物 (25%) 以及 ( $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ ) (5%),条件是 ( $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ) 的总量不超过 45%。所述含铅的玻璃组分可还包含约 0.1mol% 至约 12mol% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。术语例如“ $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ”表示: $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的总含量落入所指定的范围中。在每个范围中的低限为零,其优选的实施方案是低限为 0.1% 的所述相同范围。

[0058] 表 1. 用于铋基背接触层玻璃的氧化物玻璃料组分,单位为摩尔百分数。

[0059]

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

[0060] 表 2. 用于碱金属钛硅酸盐背接触层玻璃的氧化物玻璃料组分,单位为摩尔百分数。

[0061]

玻璃组合物	IV	V	VI

组分			
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	5-55	15-50	30-40
$\text{TiO}_2$	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

[0062] 表 3. 用于铅基背接触层玻璃的氧化物玻璃料组分, 单位为摩尔百分数。

[0063]

玻璃组合物	VII	VIII	IX
组分			
PbO	15-75	25-66	50-65
$\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	5-75	20-55	24-45
ZnO	0-55	0.1-35	0.1-25
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-40	0-30	0-10
$\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$	0-20	0-10	0.1-5
20 三价氧化物	0-25	0.1-20	1-10

[0064] 在一个实施方案中, 所述玻璃组分包含: 约 12mol% 至约 50mol% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 约 25mol% 至约 65mol% 的  $\text{SiO}_2$ ; 约 5mol% 至约 15mol% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 约 4mol% 至约 26mol% 的  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{TiO}_2$ , 其中  $\text{TiO}_2$  的含量不超过约 10mol% 的  $\text{TiO}_2$ ; 以及选自 Li、Na、K、Rb 及其组合的元素的氧化物, 条件是这样的氧化物的加和总量不超过组合物的约 40mol%, 优选为至少约 1mol%。在一种含碱金属氧化物的实施方案中, 所述玻璃组分包含约 1mol% 至约 15mol% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ , 约 8mol% 至约 25mol% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ , 约 3mol% 至约 25mol% 的  $\text{K}_2\text{O}$ , 约 8mol% 至约 22mol% 的  $\text{TiO}_2$ , 约 25mol% 至约 50mol% 的  $\text{SiO}_2$ , 约 2mol% 至约 18mol% 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  以及约 0.25mol% 至约 25mol% 的  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 并且还可包含不超过约 20mol% 的氟。

[0065] 在另一个实施方案中, 所述组合物可包含以下物质中的一种或多种: (只要以下氧化物的含量不超过所指明的 mol% 量)  $\text{Li}_2\text{O}$  (25%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  (25%)、 $\text{K}_2\text{O}$  (25%)、 $\text{Rb}_2\text{O}$  (25%)、 $\text{TiO}_2$  (22%)、 $\text{SiO}_2$  (60%)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (18%)、 $(\text{Sb}_2\text{O}_5+\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5)$  的总量 (25%) 以及 F (15%)。

[0066] 载体。此处, 所述膏包含载体 (vehicle) 或媒介物 (carrier), 其典型地为树脂溶解于溶剂中的溶液, 并且通常为包含树脂和触变剂二者的溶剂溶液。所述膏的有机物部

分包含:(a)至少约80wt%的有机溶剂;(b)最高达约15wt%的热塑性树脂;(c)最高达约4wt%的触变剂;以及(d)最高达约2wt%的润湿剂。也涵盖了:使用多于一种的溶剂、树脂、触变胶(thixotrope)和/或润湿剂。固体部分与所述有机物部分的重量比虽然可为多种多样的,但是一个实施方案所包括的固体部分与所述有机物部分的重量比为约20:1至约1:20,或约15:1至约1:15,或约10:1至约1:10。

[0067] 普遍使用的树脂是乙基纤维素。然而,也可使用如下树脂,例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以及乙二醇单丁基醚醋酸酯等树脂。沸点(1atm)为约130°C至约350°C的溶剂是合适的。广泛使用的溶剂包括:萜烯(例如 $\alpha$ -或 $\beta$ -萜品醇)或沸点较高的醇(例如Dowanol®(二乙二醇单丁醚))或者其与其它溶剂的混合物,所述其它溶剂例如为丁基卡必醇®(Carbitol®)(二乙二醇单丁醚)、二丁基卡必醇®(二乙二醇二丁醚)、丁基卡必醇®醋酸酯(二乙二醇单丁基醚醋酸酯)、己二醇、Texanol®(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)、以及其它醇酯、煤油及邻苯二甲酸二丁酯。所述载体可包含有机金属化合物(例如那些铝基或硼基有机金属化合物)以将所述接触层进行改性。N-Diffusol®是包含n型扩散剂的稳定化了的液体制剂,其扩散系数类似于元素磷。为实现每种应用,可制备这些溶剂和其它溶剂的各种组合来满足所需的粘度和挥发性的要求。可包含:普遍应用于厚膜膏制备物的其它的分散剂、表面活性剂和流变改性剂。这样的产品的市售实例包括以任一种以下商标出售的那些产品:Texanol®(田纳西州(TN)金斯堡的伊士曼化学制品公司);Dowanol®和卡必醇®(密执安州(MI)米德兰的陶氏化学制品公司);Triton®(密执安州(MI)米德兰的陶氏化学制品公司联合碳化物分公司(Union Carbide Division)),Thixatrol®(新泽西州(NJ)海茨敦的海名斯公司)以及Diffusol®(马萨诸塞州(MA)丹弗斯的特兰仕(Transene)公司)。

[0068] 普遍使用的有机触变剂中有氢化蓖麻油及其衍生物。触变剂不总是必需的,这是因为,在这一点上,符合在任一种悬浮液中剪切稀化效应的溶剂可以单独适用。此外,可使用润湿剂,例如脂肪酸酯,例如,N-牛脂-1,3-二氨基丙烷二油酸酯;N-牛脂亚丙基二胺基二醋酸酯;N-椰油亚丙基二胺, $\beta$ 二胺;N-油基亚丙基二胺;N-牛脂亚丙基二胺;N-牛脂亚丙基二胺二油酸酯以及其组合。

[0069] 其它添加剂。加入所述膏的其它无机添加剂的量可以为基于烧成前的所述膏重量的约1wt%至约30wt%,优选为约2wt%至约25wt%以及更优选为约5wt%至约20wt%。也可添加其它添加剂例如粘土、硅微粉(fine silicon)、二氧化硅、碳粉、或其组合来控制所述铝和硼、与硅的反应。普通的已被煅烧的粘土是合适的。可添加低熔点金属添加剂(即,不同于金属氧化物的元素的金属添加剂)的微细颗粒来提供烧成温度较低的接触层,或者来加宽所述烧成范围(window),所述金属添加剂有例如Pb、Bi和Sb、以及它们中的每个彼此之间的合金、以及它们中的每个与其它低熔点元素(例如In、Sn和Ga)的合金、以及还有它们与Cu、Ag、Zn的合金。

[0070] 各种玻璃的混合物(a)、或结晶(crystalline)添加剂和玻璃的混合物(b)、或一种或多种结晶添加剂的混合物(c)可用于配制出在所需组成范围的玻璃组分。示例性的结晶添加剂包括硅酸铋、硅酸铅和堇青石(硅酸镁铝)。目的是减少弯曲和改进所述太阳能电池电性能。例如,可将氧化物,例如 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、

SnO、Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaO、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CuO、Cu<sub>2</sub>O、MgO、SrO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和其反应产物以及其组合添加于所述玻璃组分,来调节接触层的性能。然而,此处,上述氧化物的总量必须落在本文其他位置公开的各种实施方案所规定的范围内。

[0071] 膏的制备。本发明的膏可便利地在行星式混合器中进行制备。所利用的载体的量和类型主要通过最终所需的制备物的粘度、所述膏的研磨细度以及所需的湿印刷厚度来确定。在制备本发明组合中,将颗粒状的无机固体与所述载体相混合并且采用合适的设备(例如行星式混合器)来分散以形成悬浮液,结果得到了如下组合物,所述组合物的粘度范围为约 20kcps 至约 300kcps,优选为约 20kcps 至约 150kcps,更优选为约 25kcps 至约 125kcps,上述粘度的测量条件为:剪切速率为 9.6sec<sup>-1</sup>;测定计为布氏粘度计 HBT,转子 14;测量温度为 25° C。

[0072] 此处,所述膏可用来形成若干微米厚的 p+BSF,具有活性峰值的掺杂浓度为每 cm<sup>3</sup> 约 10<sup>19</sup>个原子至约 10<sup>20</sup>个原子;也就是,比采用常规 Al 膏所能达到的浓度(例如为每 cm<sup>3</sup> 有 10<sup>18</sup>个原子左右)高一个或两个数量级。此处,认为包含硼、钛、锌、镓以及铟中的至少一种的 Al 膏,利用了每一种这些元素在硅中的较高的固体溶解度,来增强 Al 在 Si 中的溶解。此处,类似地认为包含钛、镍、银、锌以及铜中的至少一种的 Al 膏利用了铝在这些金属中的较高溶解度,而既改进铝颗粒的烧结和/或增强了 Al 在 Si 中的溶解。硼、钛、镍、锡、银、镓、锌、铟和铜中的至少一种的存在,辅助了铝的烧结并且改进了背侧铝与所述硅晶片的接触层。因此,Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)膏的使用使其可沉积出较薄的膏层以降低弯曲,还可提供良好的 BSF 形成,并且可利用铝吸杂(gettering)性能,从而改进太阳能电池中的少数载流子寿命(minority carrier lifetime)而不损失所述 Al-Si 层的良好欧姆接触性能。

[0073] 所述膏的印刷和烧成。本发明的太阳能电池背接触层的制备方法包括:(1)将包含 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)的膏施加于硅晶片的 p 侧,所述硅晶片的 p 侧已经施加了背银背接触层膏并已经干燥,(2)将所述膏干燥,以及(3)施加所述前接触层银膏,以及(4)将所述前接触层、银后接触层以及背接触层膏进行共烧成。将印刷有银后接触层 Ag-膏、Al-背接触层膏以及 Ag-前接触层膏的太阳能电池在如下合适的温度下进行烧成:例如约 650° C 至约 950° C 熔炉设定温度;或在约 550° C 至约 850° C 的晶片温度下进行烧成。而且在烧成期间,随着所述晶片温度升高超过 Al 与每一种其它金属的各种共晶温度或包晶温度(Al/B:660° C, Al/Ti:665° C, Al/Ni:640° C, Al/Si:577° C, Al/Sn:228° C, Al/Ag:567° C, Al/Ga:27° C, Al/Zn:381° C, Al/In:639° C 以及 Al/Cu:548° C),所述背接触层 Al 和 (B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 溶解来自基底的 Si 并且形成液体 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)-Si 层。在进一步加热至峰值温度期间,这个 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)-Si 液体继续溶解基底 Si。在冷却期间, Si 从所述 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)-Si 熔体中沉淀出来。这沉淀的 Si 如外延层一般生长于下面的 Si 基底上而形成 p+ 层。当所述冷却熔体达到最低共晶温度时,剩余的液体凝结成富含 Al-Si 的共晶层。认为连续的 p+ 层可提供高效的背表面场(BSF),其反过来增强所述太阳能电池性能。所述背接触层的玻璃应当最佳地与 Al 和 Si 中至少一种进行相互作用而不会不适当地影响有效的 BSF 层的形成。

[0074] 前接触层和背接触层的生产方法。现在参照图 1A-1E,本发明的太阳能电池前接触

层通常可通过将任何银基膏施加于太阳能级 Si 晶片来生产。特别地,图 1A 显示一个步骤,其中典型地提供了具有可降低光反射的织构表面的单晶硅或多晶硅的基底。在太阳能电池的情况下,通常使用的基底来自通过拉晶法或铸造法形成的晶锭的切片。由工具(例如用于切片的线锯)导致的基底表面损坏和来自所述晶片切片步骤的污染的典型消除方法如下:采用 KOH 或 NaOH 等含水碱性溶液或采用 HF 和 HNO<sub>3</sub> 的混合物将约 10 微米至 20 微米的所述基底表面蚀刻掉。所述基底可任选用 HCl 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合物进行清洗来去除可能粘附于所述基底表面的重金属(例如铁)。其后,有时通过采用例如含水碱溶液(例如含水氢氧化钾或含水氢氧化钠)来形成抗反射的织构表面。这得到了基底 10,其图示采用了夸大的厚度尺寸,这是因为典型的硅晶片厚约 200 微米。

[0075] 参照图 1B,当所使用的所述基底为 p 型基底时,形成了 n 型层 20 来形成 pn 结。磷扩散层可用多种合适形式中的任一种来供给,包括:氯化磷(POCl<sub>3</sub>)、包括有机磷化合物在内的其它磷源、以及本文公开的其它磷源。所述磷源可选择性地施加于所述硅晶片的仅一侧。所述扩散层的深度可通过控制扩散温度和扩散时间来变化,通常为约 0.3 微米至 0.5 微米,并且薄层电阻(sheet resistivity)为约 40 欧姆/方块(ohms per square)至约 100 欧姆/方块左右。所述磷源可包括含磷液体涂层物质例如磷硅酸盐玻璃(PSG),通过旋涂等方法施加于所述基底的仅一个表面,并且通过在合适条件下退火来实施扩散。

[0076] 下面,在图 1C 中,使可以为 SiN<sub>x</sub>、TiO<sub>2</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 的抗反射涂层(ARC)/钝化薄膜 30 形成于上述 n 型扩散层 20 上。氮化硅薄膜有时表示为 SiN<sub>x</sub>:H,以强调通过氢来钝化。所述 ARC30 降低了太阳能电池对入射光的表面反射,增加了所产生的电流。所述 ARC30 的厚度取决于其折射率,尽管约 700Å 至 900Å 的厚度适合于约 1.9-2.0 的折射率。可以通过包括低压 CVD、等离子体 CVD 或热 CVD 的多种工序来形成所述 ARC。当使用热 CVD 形成 SiN<sub>x</sub> 涂层时,起始原料经常为二氯硅烷(SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)和氨(NH<sub>3</sub>)气体,并且薄膜的形成是在至少 700°C 的温度下进行的。当使用热 CVD 时,起始气体在高温下的热解造成在氮化硅薄膜中基本上不存在氢,得到了硅与氮之间的基本上为化学计量的组成比例—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。ARC 的其它形成方法也为本领域所公知。

[0077] 如图 1D 所示,丝网印刷用于前电极的银膏 500,然后在所述氮化硅薄膜 30 上干燥。另外,然后丝网印刷背侧银或银/铝膏 70 和 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 膏 60,并且在所述基底的背侧相继进行干燥。所述 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 膏可包含来自表 1、2 或 3 的一种或多种玻璃料。然后在红外线带式炉中在大约 700°C 至 975°C 的温度范围进行烧成达 1 分钟至约几分钟。

[0078] 因此,如图 1E 所示,在烧成期间,来自所述 Al-(B/Ti//Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 膏的铝熔化并与硅基底 10 反应,然后固化形成包含高浓度的铝掺杂物的 p+ 层 40。这层通常被称为背表面场(BSF)层并且有助于改进太阳能电池的能量转换效率。

[0079] 所述 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 膏通过烧成而从干燥状态 60 转化成包含(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu)的至少一种的铝背接触层 61。所述背侧银或银/铝膏 70 同时被烧成,而变为银或银/铝背接触层 71。在烧成期间,在所述背侧 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 和所述背侧银或银/铝之间的边界呈现合金状态并且同样地被电连接。主要用所述 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 膏来覆盖所述背接触层,得到约 30 微米至 50 微米的湿厚度,这部分原因在于需要形成较厚的 p+ 层 40。所述背侧银膏区域用于在模块制造

期间进行接头连接。另外,在烧成期间,形成前电极的银膏 500 烧结并穿透(即,烧透)所述氮化硅薄膜 30,并且由此能够电接触 n 型层 20。这烧透状态在图 1E 的层 501 中是明显的。

[0080] 如果需要,可将氮气 ( $N_2$ ) 或另一种惰性气氛用于烧成,但这并不必要。所述烧成通常根据温度曲线进行,所述温度曲线将允许:所述有机物质在约  $300^\circ C$  至约  $550^\circ C$  下燃尽;使约  $650^\circ C$  至约  $1000^\circ C$  的峰值熔炉设定温度下持续少至约 1 秒,尽管在较低温度下烧成时在峰值温度下可采用高达 1、3 或 5 分钟的较长烧成时间。例如可使用三段烧成曲线,其中皮带转速为约 1 米至 4 米 (40-160 英寸)/分钟。自然地,本发明也涵盖了具有多于 3 段的烧成设备,其包括 4、5、6 或 7 段或更多,每个段的长度为约 5 英寸至约 20 英寸并且烧成温度为约  $650^\circ C$  至约  $1000^\circ C$ 。

[0081] 实施例。用于以下实施例的多晶硅晶片的面积为  $243cm^2$  并且厚度为约 160 微米。这些晶片在 Si 的 n 侧涂覆有氮化硅抗反射涂层。这些晶片的薄层电阻为约  $1\Omega-cm$ 。

[0082] 示例性的本发明的玻璃列于表 4。

[0083] 表 4:示例性的玻璃组合物

玻璃	A	B	C
Mole %			
$Bi_2O_3$	35.8	12.2	
$SiO_2$	35.5	62.6	37.0
$B_2O_3$	7.2	8.0	
$TiO_2$		5.0	18.2
$V_2O_5$			8.8
$Li_2O$		6.1	5.4
$Na_2O$			20.9
$K_2O$	21.5	6.1	8.8
$P_2O_5$			0.9

[0084]

[0085] 表 5 中的示例性的 Al-(B/Ti/Ni/Sn/Ag/Ga/Zn/In/Cu) 制备物用以下物质制备:表 4 中所描述的玻璃以及普遍使用的颗粒尺寸小于 10 微米的金属粉末(所述金属粉末包括 Ni、Sn 以及 Zn(当合适时)的各种组合)、Cabosil®、有机硼溶液、三乙基硼烷、有机钛溶液、乙醇钛、Anti-Terra® 204、有机载体以及 Texanol®。所述金属颗粒可商购自新泽西州伯根菲尔德的美光金属公司(Micron Metals, Inc.)。所述粘土为  $Na_{0.3}(Mg, Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (锂蒙脱石),其经过煅烧来去除水分,然后采用常规手段研磨成粉(球磨),并以 40wt% 的煅烧了的粘土、59wt% 萘品醇以及 1wt% 的 Anti-Terra® 204 的比例进行润湿。Anti-Terra® 204 是可商购自德国韦瑟尔的毕克化学有限公司(BYK-Chemie GmbH)的润湿剂。Cabosil® 是可商购自马萨诸塞州(MA)比尔里卡的卡博特公司(Cabot Corporation)的煅制二氧化硅。三乙基硼烷和乙醇钛可获自美国圣路易斯(MO63178)的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)。载体 205 和载体 450 可商购自美国俄亥俄州(OH)克利夫兰的费罗公司(Ferro Corporation)。萘品醇可商购自美国新泽西州(NJ)(08865)菲利普斯堡的马林克罗特贝克公司(Mallinckrodt Baker, Inc.)。Texanol®可商购自美国马萨诸塞州(MA)(01835)沃德山(Ward Hill)的阿法埃莎公司(Alfa Aesar)。

[0086] 表 5:示例性的铝-膏 0 制备物(具有 Ni、Sn 以及 Zn 的各种组合),单位为 wt%

[0087]

	现有技术 Al粉	膏 A	膏 B	膏 C	膏 D	膏 E
化学制品	CN53-101	CN53-200 (Al-B)	(Al-B-Ni)	(Al-B-Sn)	(Al-Zn)	(Al-B-Ni-Sn)
Al粉	76.29	71.96				
CN53-200			99.5	99.5	99.5	
载体 205	6.8	6.17				
载体 450	4.5	5.14				
萜品醇		5.14				
Texanol®	4.43	6.65				
Anti-Terra® 204	1	1.13				
Cabosil® EH5	0.4	0.34				
三乙基硼烷		1.53				
乙醇钛		1.44				
玻璃 A	0.8					
玻璃 B	0.8					
玻璃 C		0.5				
粘土	4.98					
ENP400 镍粉			0.5			
膏 A						99.5
Sn101 锡粉				0.5		0.5
Zn101 粉					0.5	
合计	100	100	100	100	100	100

[0088] 表 6. 表 5 的膏制备物电参数和弯曲参数。

[0089]

ID	产品	弯曲 (mm)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	EFF
膏 A	Al-B	0.95	33.66	607.0	75.0	15.27
膏 B	Al-B-Ni	1.42	33.14	603.0	75.0	14.90
膏 C	Al-B-Sn	1.30	33.26	605.3	75.2	15.13
膏 D	Al-B-Zn	1.61	32.58	601.0	75.7	14.82
膏 E	Al-B-Sn	1.20	33.15	605.0	75.0	14.98
CN53-101	现有技术 Al	1.81	33.61	601.0	74.0	14.95

[0090] 将表 6 中的包含 Ni、Sn 以及 Zn 的各种组合的示例性的 Al 背接触层膏印刷于 160 微米厚的面积为 243cm<sup>2</sup>的硅太阳能电池,所述硅太阳能电池预先涂覆有可获自俄亥俄州克利夫兰的费罗公司的背侧银 / 铝膏 CN33-451。两种膏皆采用 200 目的丝网进行印刷。将所述背接触层膏干燥后,采用 280 目的丝网印刷可获自俄亥俄州克利夫兰的费罗公司的前接触层膏 CN33-455,所述 280 目的丝网具有用于指针线 (finger line) 的 100 微米的开

口 (opening), 并且所述线之间的间距为约 2.8mm。采用 3 - 段红外线 (IR) 带式炉对所述被印刷后的晶片进行共烧成, 带式炉的皮带速度为每分钟约 3 米 (120”), 温度分别设定为 780° C、830° C 以及 920° C。各段长分别为 7”、16”以及 7”。用于前接触层 Ag 线的烧成后的指针宽度为约 120 微米至 170 微米, 并且烧成后的厚度为约 10 微米至 15 微米。现有技术的“低弯曲”铝膏 (可商购自费罗 CN53-101) 与本发明的铝 - 硼膏 (包含 Ni、Sn 或 Zn) 侧靠侧地进行烧成。将约 1.7 克的各膏印刷于所述硅晶片。

[0091] 依照 ASTM G-173-03, AM 1.5 阳光条件下, 采用太阳能测试仪 (型号 91193-1000, 康涅狄格州 (CT) 斯特拉特福的奥丽尔仪器公司 (Oriel Instrument Co.)) 对这些太阳能电池中的一些进行电性能的测量。表 6 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电性能和类似晶片的弯曲, 以比较现有技术的低弯曲 Al 膏和本发明的膏。

[0092] 在表 6 中,  $J_{sc}$  表示电流密度;  $V_{oc}$  表示在零输出电流时测得的开路电压; 效率 (EFF) 和填充因子 (FF) 为本领域公知。弯曲是采用面积为  $243\text{cm}^2$  的 160 微米晶片而测得的晶片弯曲, 单位为 mm。

[0093] 对本领域的技术人员而言, 很容易得到其它的优点和改良。因此, 本发明在其更宽的方面并不限制于本文所列出和描述的特定细节和说明实例。因此, 可以做出各种改变, 只要不背离由所附的权利要求书及其等同所定义的本发明一般概念的精神和范围即可。



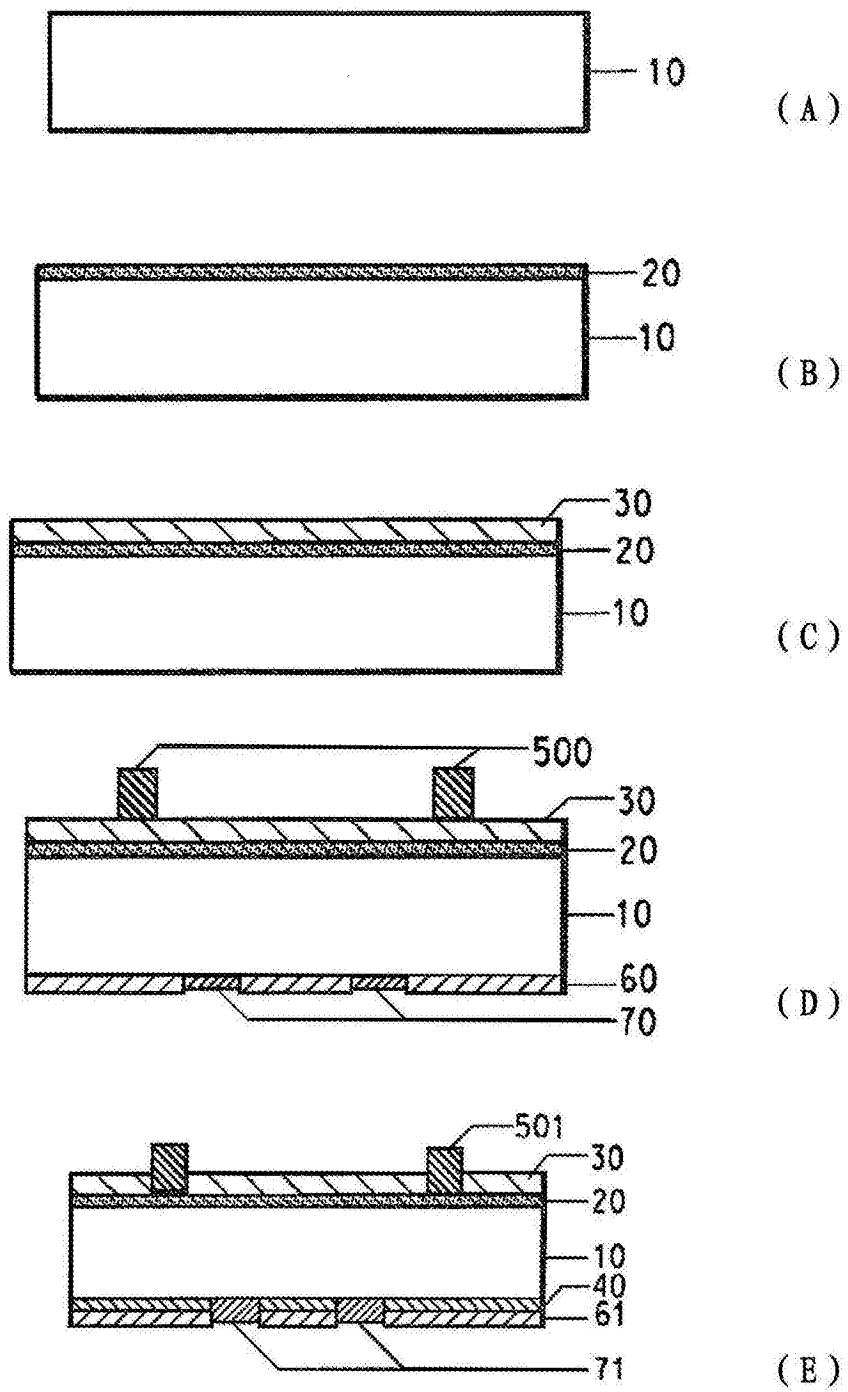


图 1