



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105340080 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201380056543. 9

(22) 申请日 2013. 08. 30

(30) 优先权数据

13/600940 2012. 08. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/057664 2013. 08. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/036485 EN 2014. 03. 06

(71) 申请人 第一太阳马来西亚私人有限公司

地址 马来西亚吉打州

(72) 发明人 T. J. 卢卡斯 C. R. 科尔万

L. A. 克拉克 W. K. 梅茨格尔

M. 萨德希 M. C. 科尔

T. J. 特伦特勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周李军 李炳爱

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224(2006. 01)

H01L 31/073(2012. 01)

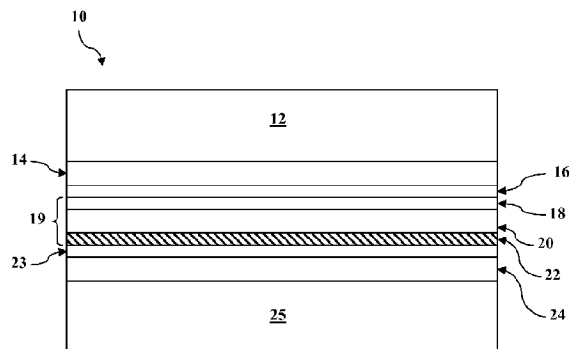
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

在薄膜光伏装置中具有 Te 富集控制的背接触浆

(57) 摘要

提供了用于在薄膜光伏装置上形成背接触的方法。所述方法可包括:在由 p-n 结的 p- 型吸收体层(碲化镉)限定的表面上施用导电浆;和,固化所述导电浆,以在表面上形成导电涂层,使得在固化期间,来自导电浆的酸反应,使表面富集碲,但是在固化期间酸基本被消耗。所述导电浆可包含导电材料、任选的溶剂系统和粘合剂。还提供了薄膜光伏装置,例如具有基本不含酸的导电涂层的那些。



1. 一种在薄膜光伏装置上形成背接触的方法,所述方法包括:

在由 p-n 结的 p- 型吸收体层限定的表面上施用导电浆,其中所述 p- 型吸收体层包含碲化镉,并且其中所述导电浆包含导电材料、溶剂系统和粘合剂;和

固化所述导电浆,以在由所述 p-n 结的 p- 型吸收体层限定的表面上形成导电涂层,其中在固化期间,来自所述导电浆的酸反应,使表面富集碲,并且其中所述酸在固化期间基本被消耗。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述导电材料、所述溶剂系统或所述粘合剂中至少之一包括所述酸。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述粘合剂包含聚合粘合剂、设置用于在固化后聚合的多种单体,或它们的组合。

4. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述粘合剂包含设置用于在所述浆中用作酸和在固化后聚合以形成聚合粘合剂的酸性单体。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述导电浆还包含在固化后产生所述酸的产酸剂。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述产酸剂包含 N- 氯琥珀酰亚胺。

7. 权利要求 5 的方法,其中所述产酸剂包含 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $SiCl_4$ 中的至少之一,或它们的有机衍生物。

8. 前述权利要求中任一项的方法,其中固化所述导电浆以形成导电涂层包括:

将所述导电浆加热至约 $100^{\circ}C$ - 约 $250^{\circ}C$ 的固化温度达约 1 分钟 - 约 30 分钟的固化持续时间,优选加热至约 $130^{\circ}C$ - 约 $200^{\circ}C$ 的固化温度达约 1 分钟 - 约 10 分钟的固化持续时间。

9. 权利要求 1-7 中任一项的方法,其中固化所述导电浆以形成导电涂层包括:

在所述导电浆上施用紫外线达约 30 秒 - 约 10 分钟,其中所述紫外线的波长为约 100 nm - 约 400 nm ;或者

在所述导电浆上施用微波能达约 30 秒 - 约 10 分钟,其中所述微波能的波长为约 30 cm - 约 1 mm ;或者

在超过 20 kHz 的频率下超声固化所述导电浆。

10. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述溶剂系统包含所述酸或在固化后产生所述酸的产酸剂。

11. 前述权利要求中任一项的方法,所述方法还包括:

在固化后,在所述导电涂层上施用金属接触层。

12. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述导电涂层的厚度为约 $0.1 \mu m$ - 约 $15 \mu m$ 。

13. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述导电材料包含石墨碳。

14. 一种薄膜光伏装置,所述装置根据前述权利要求中任一项的方法形成。

15. 一种薄膜光伏装置,所述装置包含:

玻璃基材;

在所述玻璃基材上的透明的导电氧化物层;

在所述透明的导电层上的 n- 型薄膜层;

在所述 n- 型层上的 p- 型吸收体层,其中所述 n- 型薄膜层和所述 p- 型吸收体层形成

p-n 结, 并且其中所述 p- 型吸收体层包含碲化镉 ; 和

在所述 p- 型吸收体层上的导电涂层, 其中所述导电浆包含导电材料和聚合粘合剂, 并且其中所述导电涂层基本不含酸 ; 和

在所述导电涂层上的金属接触层。

在薄膜光伏装置中具有 Te 富集控制的背接触浆

[0001] 优先权信息

本申请要求 2012 年 8 月 31 日提交的题为“Back Contact Paste with Te Enrichment Control in Thin Film Photovoltaic Devices (在薄膜光伏装置中具有 Te 富集控制的背接触浆)”的美国专利申请序列号 13/600,940 的优先权,其通过引用结合到本文中。

发明领域

[0002] 本文公开的主题一般性涉及包括导电浆作为薄膜光伏装置的背接触或背接触的一部分的光伏装置。

[0003] 发明背景

基于碲化镉 (CdTe) 与硫化镉 (CdS) 配对作为光 - 反应性组分的薄膜光伏 (PV) 模块 (也称为“太阳能板”) 在工业中正得到广泛的接受和关注。CdTe 为具有特别适用于将太阳能转化为电的特性的半导体材料。例如, CdTe 的能量带隙为约 1.45 eV, 与历史上用于太阳能电池应用的较低带隙半导体材料 (例如, 约 1.1 eV, 对于硅) 相比, 使得 CdTe 能够潜在地转化更多来自太阳光谱的能量。当将 CdTe PV 模块暴露于光能 (例如日光) 时, n- 型和 p- 型吸收体层的结通常引起电位和电流的产生。具体地, 碲化镉 (CdTe) 层和硫化镉 (CdS) 形成 p-n 异质结, 其中 CdTe 层用作 p- 型吸收体层 (即, 正电子接受层), 而 CdS 层用作 n- 型层 (即, 负电子供给层)。

[0004] 通常在窗玻璃和形成结的层之间使用透明的导电氧化物 (“TCO”) 层。该 TCO 层在装置的一侧上提供前面电接触, 并且用于收集和携带通过电池产生的电荷。相反地, 在形成结的层的相对侧上提供背接触层, 并且用作电池的相对接触。该背接触层与 p- 型吸收体层 (例如在 CdTe PV 装置中的碲化镉层) 相邻。

[0005] 由于 CdTe 的高功函, 常规的金属背接触通常认为是不合适的。相反, 石墨浆 (未掺杂的或掺杂有例如铜或汞) 广泛用作 CdTe PV 电池的背接触。然而, 这些石墨 - 浆背接触倾向于随着时间显著劣化, 如经由加速寿命测试可显示的。该劣化通常自身显示为随着时间而降低填充因子 (FF) 和 / 或开路电压 (V_{oc})。填充因子劣化通常通过随着时间降低分流电阻 (R_{sh}) 和 / 或提高串联电阻 (R_{oc}) 来驱动。在长期基础上, 背接触电极的劣化不期望地导致太阳能电池效率劣化。

[0006] 对由铜制备并且使用导电浆完成的 CdTe 背接触长期以来的理解是, 这样的背接触需要具有一些碲富集属性 / 机制, 以形成良好的欧姆背接触, 作为铜步骤 (其为单独的蚀刻过程, 通过直接沉积富含 Te 的层) 的一部分, 或者作为在导电浆固化期间形成的副产物的结果。在施用背接触之前, 由于使用单独的蚀刻或沉积富含 Te 的层需要另外的工艺步骤, 期望使用其中在处理期间背接触步骤产生富含 Te 的层的方法。

[0007] 其中通过作为导电浆固化的副产物产生的酸发生碲富集的方法已在开始时有效实现良好的欧姆背接触, 但是该过程通常不受控。怀疑用于产生酸 (在石墨浆的固化期间) 的材料在整个电池寿命期间继续产生酸, 这导致最后电池的劣化。大部分该劣化可归因于在导电浆固化期间产生的酸变得在 CdTe 表面被捕集。当将电流和 / 或热量施用于模块时,

随着时间可能产生更多的酸。因此,碲层生长超过其理想厚度,结果是,串联电阻提高,电压下降,并且最终性能劣化。劣化的第二个可能的机理是失去石墨浆与 CdTe 层和 / 或金属背接触的粘着。

[0008] 因此,期望提供一种用于 CdTe PV 电池的背接触电极,在 PV 电池的寿命期间呈现较少劣化和 / 或更好的粘着。进一步期望提供一种用于形成改进的背接触电极的经济方法,以促进 CdTe PV 电池商业化。

[0009] 发明概述

本发明的各方面和优点在以下描述中部分陈述,或者可由描述显而易见,或者可通过本发明的实践学习。

[0010] 总体上提供了用于在薄膜光伏装置上形成背接触的方法。在一个实施方案中,所述方法包括在由 p-n 结的 p- 型吸收体层(碲化镉)限定的表面上施用导电浆;和,固化所述导电浆,以在表面上形成导电涂层,使得在固化期间,来自导电浆的酸反应以使表面富集碲,但是在固化期间酸基本被消耗和 / 或从浆释放。总的来说,导电浆包含导电材料、粘合剂(例如,设置用于在固化后形成聚合粘合剂的聚合粘合剂和 / 或单体系统)和任选的溶剂系统。

[0011] 还总体上提供了薄膜光伏装置,例如具有基本不含酸的导电涂层的那些。

[0012] 参考以下描述和所附权利要求,本发明的这些和其它特征、方面和优点将变得更好理解。结合到并且构成本说明书的一部分的附图连同描述一起说明本发明的实施方案,并且用于解释本发明的原理。

[0013] 附图简述

针对本领域普通技术人员,参考附图,在说明书中描述包括最佳方式的对本发明的充分和可实现的公开,其中:

图 1 显示根据本发明的一个实施方案的一个示例性碲化镉薄膜光伏装置的横截面图的一般性示意图;和

图 2 显示在形成富集碲的区域之前,在图 1 中显示的示例性碲化镉薄膜光伏装置的另一个横截面图;和

图 3 显示在 p- 型吸收体层的表面上施用导电浆之后,在图 2 中显示的示例性碲化镉薄膜光伏装置的横截面图;和

图 4 显示在形成背接触期间,在 p- 型吸收体层的表面上使导电浆退火之后,在图 3 中显示的示例性碲化镉薄膜光伏装置的横截面图。

[0014] 在本说明书和附图中重复使用附图标记旨在表示相同或类似的特征或要素。

[0015] 发明详述

现在详细参考本发明的实施方案,在附图中说明其一个或多个实例。每一个实例通过解释本发明的方式来提供,而不是限制本发明。实际上,对于本领域技术人员显而易见的是,在不偏离本发明的范围或精神下,可对本发明进行各种修改和变化。例如,作为一个实施方案的一部分说明或描述的特征可与另一个实施方案一起使用,以得到再一个实施方案。因此,旨在本发明涵盖在所附权利要求和它们的等价物的范围内的这样的修改和变化。

[0016] 在本公开中,当描述一个层在另一层或基材“上”或“之上”时,应理解的是,各层可彼此直接接触或在各层之间具有另一层或特征。因此,这些术语简单地描述层彼此的

相对位置,并且不必然意味着“在…的顶部”,由于相对位置以上或以下取决于装置对于观察者的取向。此外,虽然本发明不限于任何具体的膜厚度,但描述光伏装置的任何膜层的术语“薄”通常指膜层的厚度小于约 10 微米(“微米”或“ μm ”)。

[0017] 应理解的是,本文提及的范围和限度包括位于规定的限度内的所有范围(即,子范围)。例如,约 100-约 200 的范围还包括 110-150、170-190、153-162 和 145.3-149.6 的范围。此外,最多约 7 的限度还包括最多约 5、最多 3 和最多约 4.5 的限度以及在该限度内的范围,例如约 1-约 5 和约 3.2-约 6.5。

[0018] 通常提供可永久施用于 CdTe 的 p-型吸收体层以形成作为欧姆背接触的一部分的导电层的导电浆。在使用热量处理后(例如,在退火期间),导电浆释放酸,当与 CdTe 表面接触后,随后提供碲富集。因此,在装置和导电浆退火期间,在 p-型吸收体层内可形成富集 Te 的区域。

[0019] 然而,在 PV 装置的处理期间,酸和/或在该处理期间释放酸的任何反应物基本被消耗和/或从浆释放。因此,释放酸不会随着时间而继续,即使有另外的电流和/或热量施用于所得到的 PV 装置。因此,所得到的模块可实现在背接触和 p-型吸收体层的处理期间存在酸的益处,同时避免将这些酸永久留在所得到的 PV 装置中的缺点。因此,当在 p-型吸收体层上沉积时,导电浆为活性浆,但是在所得到的 PV 装置中变为惰性层(例如,惰性石墨层)。

[0020] 在一个实施方案中,通常提供具有导电涂层作为背接触或作为背接触的一部分的薄膜光伏装置。例如,可在薄膜 PV 装置的 p-n 结和金属接触层之间利用导电涂层。特别是,可在薄膜 PV 装置的 p-型吸收体层(例如,碲化镉层)和金属接触层之间利用导电涂层。例如,薄膜光伏装置可包括碲化镉层作为与导电涂层直接接触的 p-型吸收体层。在一个实施方案中,导电涂层可通常提供基于碲化镉的薄膜 PV 装置的碲化镉薄膜层和背面电接触之间的改进的粘着和/或接触,并且还使碲化镉层的表面富集 Te。虽然本公开总体上涉及基于碲化镉的薄膜光伏装置,应理解的是,导电涂层可用于任何 PV 装置作为背接触或作为背接触的一部分。

[0021] 图 1 显示示例性的基于碲化镉的薄膜光伏装置 10 的横截面。显示装置 10 包括透明基材 12(例如,玻璃基材)、透明导电氧化物(TCO)层 14、电阻透明缓冲层 16、n-型层 18(例如,硫化镉层)、p-型吸收体层 20(例如,碲化镉层)、导电涂层 23 和金属接触层 24。n-型层 18 和 p-型吸收体层 20 通常在装置 10 中形成 p-n 结 19。

[0022] 如上讨论的,在通过 p-型吸收体层 20 限定的表面 21 上施用作为导电浆的导电涂层 23,并且随后固化,使得来自导电浆的酸(例如,已经在导电浆内,或在固化后由在导电浆中的产酸剂产生)与表面 21 反应,使其富集碲。因此,导电涂层 23 的退火在 p-型吸收体层 20 内形成富集 Te 的区域 22。例如,富集 Te 的区域 22 可使碲与镉的原子比大于约 2(例如,约大于约 10)。在某些实施方案中,形成的富集碲的区域 22 的厚度为约 10 纳米-约 1000 纳米。

[0023] 导电涂层 23 可通常在 p-型吸收体层 20 的表面 21 和金属接触层 24 之间提供改进的粘着和/或接触。此外,在退火后,通过基本不含化学活性材料(例如,酸或产酸剂),装置 10 可呈现提高的初始性能和提高的长期稳定性,包括在 p-型吸收体层 20 和金属接触层 24 之间降低的分层。

[0024] 用于形成导电涂层 23 的导电浆可通常包括导电材料、溶剂系统和粘合剂。在一个具体的实施方案中,这些材料(即,导电材料、溶剂系统或聚合粘合剂)中的至少一种包括酸或产酸剂。或者,导电浆还可包括酸或产酸剂作为导电浆的单独的组分。

[0025] 导电材料可为功函或电子亲和性与 CdTe 密切匹配的任何材料。由于 CdTe 的功函为约 5.5 eV,期望的材料应功函大于 4 eV。此外,该材料的电导率应大于 $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 。落入功函和电导率参数内并且已知对于 CdTe 执行良好的材料的一些实例包括石墨碳、Ni 及其化合物、Mo 及其化合物、Zn 及其化合物、Ti 及其化合物、Tc 及其化合物、Cr 及其化合物。因此,在一个具体的实施方案中,导电材料可包括石墨碳或金属导电材料(例如, Ni、Mo、Zn、Ti、Tc、Cr 或合金,或它们的有机衍生物)中的至少一种。

[0026] 在一个实施方案中,导电材料包括石墨。石墨可按颗粒和/或纤维形式提供。例如,颗粒的平均尺寸可为约 50 μm 或更少。例如,石墨颗粒和/或纤维可以约 25 重量%-约 65 重量%的重量(例如,约 35 重量%-约 55 重量%)包括在导电浆中,并且可以约 65 重量%-约 90%重量的固体重量(例如,约 70 重量%-约 85 重量%)包括在导电浆中。在一个实施方案中,纳米纤维石墨和/或碳纳米管(即,尺寸为纳米尺度)可用作导电材料。在利用纳米纤维石墨和/或碳纳米管的这样的实施方案中,包括在层中的石墨的量可降低,同时仍实现与常规石墨类似的欧姆电阻(例如,约 5 重量%至约 50 重量%,基于导电浆的固体重量)。因此,所得到的导电涂层 23 可为装置 10 提供足够的电导率。

[0027] 导电浆中的粘合剂通常提供基础材料,以在所得到的装置 10 内固定导电材料并且可用于改进机械性质并且潜在地改进金属接触层 24 和 p-型吸收层 20 之间的粘合。粘合剂通常为有机材料,其为在成品装置 10 中在所得到的导电涂层 23 中的聚合粘合剂。聚合粘合剂可通常包括至少一种有机聚合物(即,含有碳骨架)或形成聚合物系统的聚合物的组合。本文使用的术语“聚合物”通常包括但不限于均聚物;共聚物,例如,嵌段、接枝、无规和交替共聚物;和三元共聚物;和它们的共混物及改性物。此外,除非另外特别限定,否则术语“聚合物”应包括材料的所有可能的几何构型。这些构型包括但不限于全同立构、间同立构和无规对称。

[0028] 因此,在导电浆中的粘合剂可为聚合粘合剂、在退火后聚合成为聚合粘合剂的单体系统,或它们的组合。包括在所得到的导电涂层 23 中的特别合适的聚合物粘合剂包括但不限于聚酯、聚乙烯醇(例如,聚(乙烯基丁缩醛-共聚-乙醇-共聚-乙酸乙烯酯))、聚氨酯、(甲基)丙烯酸酯聚合物、环氧化物聚合物、聚苯乙烯、硫酯聚合粘合剂、硫醚聚合粘合剂、乙烯基粘合剂(例如,乙烯基硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯、硫醇-烯(thiol-ene)反应),或它们的共聚物或混合物。任选包括在导电浆中并且在退火期间聚合以形成所得到的导电涂层 23 的特别合适的单体包括但不限于乙酸乙烯酯单体、氨基甲酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯单体、环氧化物单体,或它们的组合。例如,导电浆可包括含有一个或多个异氰酸酯官能团的第一单体和含有一个或多个羟基的第二单体的组合,其中醇和异氰酸酯基组合以形成氨基甲酸酯键,当聚合后形成聚氨酯。在其中粘合剂包括单体系统的实施方案中,聚合引发剂也可包括在浆中,以促进在固化期间聚合。

[0029] 在一个具体的实施方案中,粘合剂的单体中的至少一种可为酸性,以用作浆中的酸,但是在固化期间聚合成为聚合粘合剂。因此,在该实施方案中,酸性单体可用作导电浆中的酸,但是在成品装置 10 中,在所得到的导电涂层 23 中,变得非活性(通过聚合),由于

在固化后没有剩余显著量的酸性单体。一种示例性酸性单体包括但不限于双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]磷酸酯。

[0030] 非极性聚合粘合剂可特别适用于包括在导电涂层 23 中,由于较高极性粘合剂材料倾向于使得在表面 21 上施用导电浆更加困难。此外,由于与石墨类似的结构,具有芳族基团的聚合粘合剂(例如,聚苯乙烯)可提供另外的导电性质。

[0031] 在一个具体的实施方案中,可通过经由处理的副产物,在热、UV、超声或微波处理后,促进碲化镉层 20 的表面 21 的 Te 富集的能力来选择聚合物系统,独立地或借助溶剂系统。完整的聚合物和溶剂系统也包括在固化期间所有反应物完全耗尽的另外的属性。

[0032] 在一个实施方案中,当干燥时,存在为导电材料(例如,石墨)重量的约 5%-约 25 重量 % 的总量的粘合剂材料。

[0033] 在一个实施方案中,导电浆可作为干粉末施用于表面 21。在另一个实施方案中,导电浆为液体,但是不含溶剂。当导电浆包括液体酸和 / 或用于粘合剂的液体单体前体时,这样的实施方案特别合适。

[0034] 在备选的实施方案中,溶剂系统可用于导电浆,并且可包括至少一种溶剂,其设置用于帮助在处理期间在 p- 型吸收体层 20 的表面 21 上施用粘合剂和 / 或导电材料。因此,可基于用于导电浆的粘合剂和 / 或导电材料的具体组成来选择具体的溶剂。在随后的处理期间(例如,在固化期间),在将导电浆施用于表面 21 之后,可基本除去溶剂,使得所得到的装置 10 基本不含溶剂。合适的溶剂可包括但不限于琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、硫代二乙醇、各种酯的混合物例如二元酯、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷、二甲苯、二甘醇二甲醚或三甘醇二甲醚,或它们的混合物。在一个具体的实施方案中,溶剂系统包括至少一种酸或产酸剂,例如乙酸、1, 2- 二氯乙烷、硫酸、磷酸酯、磺酸酯等,或它们的混合物。

[0035] 通过用于铺展共混物或浆的任何合适的方法,例如丝网印刷、喷雾、辊涂或通过刮刀,在装置 10 的处理期间,可在 p- 型吸收体层的表面 21 上施用导电浆。在将导电浆施用于 p- 型吸收体层 20 之后,可使导电浆固化,以将导电浆转化为导电涂层 23。这样的固化过程可蒸发存在于在所施用的导电浆中的溶剂系统和 / 或使聚合粘合剂交联,以在表面 21 上固定和 / 或结合导电涂层 23。

[0036] 在固化期间,来自导电涂层的酸反应,使表面富集碲,同时在固化期间基本被消耗,使得在装置 10 中所得到的导电涂层 23 在导电涂层 23 和富集 Te 的区域之间的界面处基本不含酸。本文使用的术语“基本不含”指在表面 21 和导电涂层 23 之间的界面处存在不多于非显著的痕量并且包括完全不含(例如,小于约 0.1 重量 %,更优选小于 0.01 重量 %,最优选小于 0.001 重量 %)。

[0037] 如所陈述的,导电材料、溶剂系统或聚合粘合剂中的至少一种可包括酸或产酸剂,或者可包括酸或产酸剂作为导电浆的单独的组分。例如,酸可为聚合物系统的一部分,或者可为在固化期间转化为聚合物的单体,或者酸或产酸剂可为溶剂系统的一部分。

[0038] 不管哪一种组分含有酸或产酸剂,酸或产酸剂可通常与表面 21 反应,其方式使得在固化中在施能量来源(例如,热量、光、超声处理、微波等)期间,表面富集 Te。此外,仅当施加能量来源时,酸或产酸剂可在 p- 型吸收体层 20 中产生富集 Te 的区域 22。因此,表面 21 的 Te 富集的程度可通过施加的能量的量来控制。或者或此外,表面 21 的 Te 富集的

程度可通过限制在开始时在导电浆内存在的酸或通过向导电浆施加能量来源而产生的酸的量来控制。

[0039] 当在导电浆内使用酸时,在具体的实施方案中,酸可包括羧酸、磷酸、膦酸(例如,苯基膦酸)、磷酸酯酸、硫酸酯酸、硫酸、磺酸、质子酸(例如,HCl、HBr等)、乙酸或丙二酸中的至少一种。此外,可使用酸的混合物或组合。

[0040] 或者或此外,产酸剂可包括在导电浆中。产酸剂通常定义为当提供能量来源时产生质子酸的任何物质。例如,N-氯琥珀酰亚胺、癸二酰氯、甲磺酸甲酯,只列举几个,当加热、使用电磁辐射、超声处理或微波激发时,将产生酸(例如,由N-氯琥珀酰亚胺产生HCl)。其它能量来源也可有效并且可使用。当热量用于产生酸时,酸产生优选超过50℃开始,更优选超过90℃,甚至更优选超过120℃。当使用电磁辐射时,电磁光谱的各部分可能比其它的更有用。例如,可见光、紫外、红外和微波波长均为可用的波长范围。当使用超声处理时,可能需要实施一些测试来确定可最佳起作用的频率组。在一些实施方案中,一种或多种酸和一种或多种产酸剂二者可共同使用。

[0041] 可用的产酸剂的其它样品包括但不限于ZnCl₂、ZnBr₂、CuCl、CuCl₂、CuBr、CuBr₂、TiCl₄、SiCl₄、基于碘的盐或它们的有机衍生物或它们的混合物。例如,也可使用这些材料的硫酸盐、磺酸盐和亚磺酸盐以及磷酸盐、膦酸盐、次膦酸盐。也可使用各种氟化物和溴化物衍生物。

[0042] 在一个实施方案中,可将导电浆加热,以在约100℃-约250℃,例如约130℃-约200℃的固化温度下使聚合粘合剂固化。在某些实施方案中,在该固化温度下的固化持续时间为约1分钟-约30分钟,例如约1分钟-约10分钟。

[0043] 或者,通过在导电浆上施加紫外线(例如,波长为约100 nm-约400 nm)和/或可见光(例如,波长为约400 nm-约800 nm),在导电浆上施加微波能(例如,波长为约30 cm-约1 mm和/或频率为约1-约100 GHz),或在超过20 kHz的频率下使导电浆超声固化,可将导电浆固化,以形成导电涂层。在具体的实施方案中,这样的固化可实施约30秒-约10分钟的固化持续时间。

[0044] 导电涂层23还可包括其它材料,例如惰性填料材料(例如,硅酮、粘土等),以及其它加工助剂或导电填料(例如,碳纳米纤维和/或纳米颗粒)。

[0045] 导电涂层23可例如厚度(在从p-型吸收体层20的表面21到金属接触层24的z-方向)为约0.1微米(μm)-约20 μm,例如约3 μm-约15 μm(例如,约3 μm-约8 μm)。

[0046] 总的来说,导电涂层23可用于任何碲化镉薄膜光伏装置10,例如示于图1-2的示例性装置10。图1-2的示例性装置10包括玻璃的透明基材12。在该实施方案中,玻璃12可称为“上覆层”,由于它是在其上形成随后的层的基材,但是当使用碲化镉薄膜光伏装置10时,其向上面向辐射源(例如,太阳)。玻璃12的顶部片材可为高-透射玻璃(例如,高透射硼硅酸盐玻璃)、低铁浮法玻璃或其它高度透明的玻璃材料。玻璃通常足够厚以提供随后的膜层的支撑(例如,约0.5 mm-约10 mm厚),并且基本为平面的,以提供良好的表面用于形成随后的膜层。在一个实施方案中,玻璃12可为含有小于约0.15重量%铁(Fe)的低铁浮法玻璃,并且在关注的光谱(例如,波长为约300 nm-约900 nm)中透射率为约90%或更大。

[0047] 在示例性装置 10 的透明基材 12 上显示透明的导电氧化物 (TCO) 层 14。TCO 层 14 允许光通过,具有最小吸收,同时还允许通过装置 10 产生的电流横向行进至不透明的金属导体(未显示)。例如,TCO 层 14 的片电阻可小于约 30 欧姆/平方,例如约 4 欧姆/平方-约 20 欧姆/平方(例如,约 8 欧姆/平方-约 15 欧姆/平方)。TCO 层 14 通常包括至少一种导电氧化物,例如氧化锡、氧化锌或氧化锡铟,或它们的混合物。此外,TCO 层 14 可包括其它导电的透明材料。TCO 层 14 还可包括锡酸锌和/或锡酸镉。

[0048] TCO 层 14 可通过溅射、化学气相沉积、喷雾热解或任何其它合适的沉积方法形成。在一个具体的实施方案中,TCO 层 14 可通过溅射(DC 溅射或 RF 溅射)在玻璃 12 上形成。例如,锡酸镉层可通过在玻璃 12 上以约 1-约 2 的比率溅射含有化学计量的 SnO_2 和 CdO 的热压靶而形成。锡酸镉可或者通过喷雾热解通过使用乙酸隔和氯化锌(II)前体而制备。

[0049] 在某些实施方案中,TCO 层 14 的厚度可为约 0.1 μm -约 1 μm ,例如约 0.1 μm -约 0.5 μm ,例如约 0.25 μm -约 0.45 μm 。具有在上覆层表面上形成的 TCO 层 14 的合适的平面玻璃基材可在商业上购自各种玻璃制造商和供应商。例如,包括 TCO 层 14 的特别合适的玻璃 12 包括以名称 TEC 15 TCO 市售可得自 Pilkington North America Inc. (Toledo, Ohio) 的玻璃,其包括片电阻为 15 欧姆/平方的 TCO 层。

[0050] 在示例性碲化镉薄膜光伏装置 10 上,在 TCO 层 14 上显示电阻透明缓冲层 16 (RTB 层)。RTB 层 16 通常比 TCO 层 14 电阻更大,并且可帮助保护装置 10 在装置 10 的处理期间免于 TCO 层 14 和随后的层之间的化学相互作用。例如,在某些实施方案中,RTB 层 16 的片电阻可大于约 1000 欧姆/平方,例如约 10 千欧姆/平方-约 1000 兆欧姆/平方。RTB 层 16 还可具有宽的光学带隙(例如,大于约 2.5 eV,例如约 2.7 eV-约 3.0 eV)。

[0051] 不希望受限于具体的理论,我们认为通过降低在 TCO 层 14 和碲化镉层 20 之间产生分流的界面缺陷(即,在硫化镉层 18 中的“针孔”)的可能性,在 TCO 层 14 和硫化镉层 18 之间存在 RTB 层 16 可允许相对薄的硫化镉层 18 包括在装置 10 中。因此,我们认为 RTB 层 16 允许在 TCO 层 14 和碲化镉层 20 之间改进的粘合和/或相互作用,从而允许在其上形成相对薄的硫化镉层 18,而没有由于在 TCO 层 14 上直接形成的这样的相对薄的硫化镉层 18 而另外产生的显著的不利影响。

[0052] RTB 层 16 可包括例如氧化锌 (ZnO) 和氧化锡 (SnO_2) 的组合,其可称为氧化锡锌层 (“ZTO”)。在一个具体的实施方案中,比起氧化锌,RTB 层 16 可包括更多氧化锡。例如,RTB 层 16 可具有这样的组成,其 ZnO/SnO_2 的化学计量比为约 0.25-约 3,例如约一比二 (1:2) 化学计量比的氧化锡:氧化锌。RTB 层 16 可通过溅射、化学气相沉积、喷雾热解或任何其它合适的沉积方法形成。在一个具体的实施方案中,RTB 层 16 可通过溅射(DC 溅射或 RF 溅射)在 TCO 层 14 上形成。例如,RTB 层 16 可使用 DC 溅射方法来沉积,通过向金属来源材料(例如,元素锌、元素锡或它们的混合物)施加 DC 电流,和在氧化气氛(例如, O_2 气)存在下,在 TCO 层 14 上溅射金属来源材料。当氧化气氛包括氧气(即, O_2) 时,气氛可大于约 95% 纯氧,例如大于约 99%。

[0053] 在某些实施方案中,RTB 层 16 的厚度可为约 0.075 μm -约 1 μm ,例如约 0.1 μm -约 0.5 μm 。在具体的实施方案中,RTB 层 16 的厚度可为约 0.08 μm -约 0.2 μm ,例如约 0.1 μm -约 0.15 μm 。

[0054] 在示例性装置 10 的电阻透明缓冲层 16 上显示硫化镉层 18。硫化镉层 18 为 n-型

层,其通常包括硫化镉 (CdS),但是也可包括其它材料,例如硫化锌、硫化锌镉等,和它们的混合物,以及掺杂剂和其它杂质。在一个具体的实施方案中,硫化镉层 18 可包括最多约 25% 原子百分数的氧,例如约 5%–约 20% 原子百分数。硫化镉层 18 可具有宽的带隙(例如,约 2.25 eV–约 2.5 eV,例如约 2.4 eV),以允许大多数辐射能(例如,太阳辐射)通过。因此,认为硫化镉层 18 是在装置 10 上的透明的层。

[0055] 硫化镉层 18 可通过溅射、化学气相沉积、化学浴沉积和其它合适的沉积方法来形成。在一个具体的实施方案中,硫化镉层 18 可通过溅射(直流(DC)溅射或射频(RF)溅射)在电阻透明层 16 上形成。溅射沉积通常涉及从靶(其为材料来源)喷射材料,和在基材上沉积喷射的材料,以形成膜。DC 溅射通常涉及向位于溅射室内的基材(即,阳极)附近的金属靶(即,阴极)施加电压,以形成直流放电。溅射室可具有反应性气氛(例如,氧气氛、氮气氛、氟气氛),其在金属靶和基材之间形成等离子体场。对于磁控管溅射,反应性气氛的压力可为约 1 mTorr–约 20 mTorr。当在施加电压后从靶释放金属原子时,金属原子可与等离子体反应,并且在基材的表面上沉积。例如,当气氛含有氧时,从金属靶释放的金属原子可在基材上形成金属氧化物层。相反地,RF 溅射通常涉及通过在靶(例如,陶瓷来源材料)和基材之间施加交流(AC)或射频(RF)信号来激发电容放电。溅射室可具有压力为约 1 mTorr–约 20 mTorr 的惰性气氛(例如,氩气氛)。

[0056] 由于存在电阻透明层 16,硫化镉层 18 的厚度可小于约 0.1 μm ,例如约 10 nm–约 100 nm,例如约 40 nm–约 80 nm,在电阻透明层 16 和硫化镉层 18 之间具有最少存在的针孔。此外,厚度小于约 0.1 μm 的硫化镉层 18 降低硫化镉层 18 对辐射能的任何吸收,有效使到达下面的碲化镉层 20 的辐射能的量提高。

[0057] 在图 1 的示例性碲化镉薄膜光伏装置 10 上,在硫化镉层 18 上显示碲化镉层 20。碲化镉层 20 为 p-型吸收体层,其通常包括碲化镉 (CdTe),但是也可包括其它材料。作为装置 10 的 p-型吸收体层,碲化镉层 20 为与硫化镉层 18(即, n-型层)相互作用的光伏层,通过由于其高吸收系数对大多数通向装置 10 中的辐射能进行吸收,并且产生电子-空穴对,由辐射能的吸收产生电流。例如,碲化镉层 20 可通常由碲化镉形成,并且可具有适合吸收辐射能(例如,约 1.4 eV–约 1.5 eV,例如约 1.45 eV)的带隙,以产生最大数量的电子-空穴对,当吸收辐射能后,具有最高电位(电压)。电子可从 p-型侧(即,碲化镉层 20)跨过结行进至 n-型侧(即,硫化镉层 18),相反地,空穴可从 n-型侧通向 p-型侧。因此,在硫化镉层 18 和碲化镉层 20 之间形成的 p-n 结形成二极管,其中电荷不平衡导致产生横跨 p-n 结的电场。常规的电流允许仅在一个方向流动,并且分开光诱导的电子-空穴对。

[0058] 碲化镉层 20 可通过任何已知的过程形成,例如蒸气输送沉积、化学气相沉积(CVD)、喷雾热解、电-沉积、溅射、封闭空间升华(CSS)等。在一个具体的实施方案中,硫化镉层 18 通过溅射而沉积,碲化镉层 20 通过封闭空间升华而沉积。在具体的实施方案中,碲化镉层 20 的厚度可为约 0.1 μm –约 10 μm ,例如约 1 μm –约 5 μm 。在一个具体的实施方案中,碲化镉层 20 的厚度可为约 2 μm –约 4 μm ,例如约 3 μm 。

[0059] 一系列成型后处理可应用于碲化镉层 20 的暴露的表面。这些处理可适合碲化镉层 20 的功能化,并且使其表面准备好用于与背接触层(特别是导电涂层 23)随后的粘合。例如,碲化镉层 20 可在升高的温度(例如,约 350°C–约 500°C,例如约 375°C–约 424°C)下退火足够的时间(例如,约 1–约 10 分钟),以产生碲化镉的高品质 p-型吸收体层。不希

望受限于理论,我们认为使碲化镉层 20 (和装置 10) 退火将弱 p- 型碲化镉层 20 转化为具有相对低电阻率的更强的 p- 型碲化镉层 20。此外,碲化镉层 20 可重结晶,并且在退火期间经历晶粒生长。

[0060] 使碲化镉层 20 退火可在氯化镉存在下进行,以使碲化镉层 20 掺杂氯离子。例如,碲化镉层 20 可在含有氯化镉的含水溶液中洗涤,随后在升高的温度下退火。

[0061] 在一个具体的实施方案中,在氯化镉存在下,在使碲化镉层 20 退火之后,可洗涤表面,以除去在表面上形成的任何氧化镉。通过从表面除去氧化物,例如 CdO 、 CdTeO_3 、 CdTe_2O_5 等,该表面制备可在碲化镉层 20 上留下富含 Te 的表面。例如,表面可用合适的溶剂(例如,乙二胺,也称为 1,2-二氨基乙烷或“DAE”)洗涤,以从表面除去任何氧化镉。

[0062] 此外,可将铜加入到碲化镉层 20。与合适的蚀刻一起,向碲化镉层 20 加入铜可在碲化镉层 20 上形成碲化铜的表面,以在碲化镉层 20 (即, p- 型吸收体层) 和背接触层之间得到低电阻电接触。具体地,加入铜可产生碲化亚铜 (Cu_2Te) 的表面层。因此,通过碲化镉层 20 和背接触层 23,24 之间的较低的电阻率,碲化镉层 20 的富含 Te 的表面可增强对由装置产生的电流的收集。铜掺杂/蚀刻过程可在多个步骤中实施,如以上描述的,或者可合并成为单一步骤。

[0063] 然而,在某些实施方案中,在导电涂层 23 的固化期间,由于存在酸,该 Te- 富集步骤可省略。在一个实施方案中,除了酸以外,铜掺杂和/或蚀刻可通过在浆内包括铜源(例如,氯化铜)来实施,使得在固化期间发生碲化镉层 20 的蚀刻和铜掺杂。

[0064] 可通过任何过程将铜施用于碲化镉层 20 的暴露的表面。例如,可将铜喷雾在碲化镉层 20 的表面上或在具有合适的溶剂(例如,甲醇、水等,或它们的组合)的溶液中洗涤,接着退火。在具体的实施方案中,铜可以氯化铜、碘化铜或乙酸铜的形式在溶液中供应。退火温度足以允许铜离子扩散进入碲化镉层 20,例如约 125°C - 约 300°C (例如,约 150°C - 约 200°C),经过约 5 分钟 - 约 30 分钟,例如约 10 - 约 25 分钟。

[0065] 由导电涂层 23 和在碲化镉层 20 上显示的金属接触层 24 形成背接触,并且通常用作背面电接触,与此相对,TCO 层 14 用作前面电接触。在一个实施方案中,形成的背接触与碲化镉层 20 直接接触。

[0066] 金属接触层 24 适宜由一种或多种高度导电材料(例如元素镍、铬、铜、锡、铝、金、银、钨或它们的合金或混合物)制成。如果由一种或多种金属制成或包含一种或多种金属,金属接触层 24 适宜通过例如溅射或金属蒸发的技术施用。金属接触层 24 的厚度可为约 $0.1\ \mu\text{m}$ - 约 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

[0067] 其它组分(未显示)可包括在示例性装置 10 中,例如母线、外部线路、激光蚀刻等。例如,当装置 10 形成光伏模块的光伏电池时,多个光伏电池可串联连接,以实现期望的电压,例如通过电线连接。串联连接的电池的每一端可与合适的导体(例如电线或母线)连接,以将通过光伏产生的电流引向方便的位置,使用产生的电与装置或其它系统连接。用于实现这样的串联连接的方便的手段为将装置激光雕刻(laser scribe),以将装置分成一系列通过互连体连接的电池。在一个具体的实施方案中,例如,激光可用于烧蚀半导体装置的沉积的层,以将装置分成多个串联连接的电池,如以上关于图 1 描述的。

[0068] 还总体上提供了用于形成光伏装置的方法。

实施例

[0069] 开发石墨浆并且评价 Te 富集、与 CdTe 的粘着、粘合剂特性和类型、酸类型、溶剂类型和石墨类型。总的来说,非挥发性和挥发性酸二者显示有效的 Te- 富集,并且二者显示限制表面的长期劣化的能力。对于挥发性酸, $T_g > 100^\circ\text{C}$ 的粘合剂更有效用于 Te 富集,但是对于非挥发性酸,粘合剂的玻璃化转变温度 (T_g) 不重要(关于 CdTe 层的 Te 富集)。另外,基于氨基甲酸酯和丙烯酸酯的粘合剂通常证明与 CdTe 良好的粘着,并且当与酸或产酸剂组合时,提供良好的 CdTe 改性。沸点小于 150°C 的溶剂与挥发性酸组合不能有效改性 CdTe 表面,并且还看起来在石墨浆中产生空隙。在相同的重量百分数载量下,比起较大的石墨颗粒,较小的石墨颗粒看起来较少地提高未烘焙的石墨浆的粘度,但是相反地需要更多的石墨来实现膜中相同的电阻值(随着提高的石墨浓度,电阻降低)。

[0070] 以下给出每一种浆制剂,参考这些市售可得的材料:Desmodur® N 3900 (Bayer MaterialScience, Pittsburgh) 为基于六亚甲基二异氰酸酯的低粘度脂族多异氰酸酯树脂;Trigonox® C (Akzo Nobel Polymer Chemicals, Netherlands) 为可用作聚合引发剂的过苯甲酸叔丁酯。

[0071] 石墨浆 A:

组分	重量 %	固体重量 %
N- 氯代琥珀酰亚胺	1.9	3.0
Desmodur® N 3900	9.7	15.0
硫代二乙醇	3.4	5.2
工艺石墨	49.4	76.8
DMF	35.7	-

在开路下使用 1 个太阳强度(大于 1000 小时),石墨 A 在开始时和在 65°C 下实施的加速寿命测试二者中表现良好。

[0072] 石墨浆 B 为与石墨 A 相当的制剂,但是产酸剂的量减半:

组分	重量 %	固体重量 %
N- 氯代琥珀酰亚胺	0.9	1.5
Desmodur 3900	9.7	15.3
硫代二乙醇	3.4	5.3
工艺石墨	49.8	77.9
DMF	36.2	56.6

结果与石墨浆 A 得到的结果几乎相同,这指示较少量的酸仍有效产生维持长期测试的有效电池。

[0073] 石墨浆 C 利用强粘附热固化的丙烯酸酯,比起氨基甲酸酯制剂,其提供大大增强的浆保存限期:

组分	重量 %	固体重量 %
DBE	49.9	-
双 [2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基] 磷酸酯	6.2	12.5
二(三羟甲基丙烷) 四丙烯酸酯	6.2	12.5
N-氯代琥珀酰亚胺	0.6	1.2
Trigonox C	0.9	1.9
Aldrich 20 μm 石墨	36.0	71.9

该丙烯酸酯浆证明非挥发性酸可用于增强 CdTe 表面,而不会引起长期问题。酸变得与聚合的石墨材料粘合;因此,在膜已固化之后,防止酸向表面扩散。因此,在固化期间仅在表面处的酸基团影响 CdTe 表面。此外,该制剂证明可由氨基甲酸酯以外的系统得到良好的粘

着。

[0074] 石墨浆 D 与石墨浆 C 类似,但是使用 AIBN 作为热聚合引发剂(得到较长的储存期限)。还除去 NCS,这意味着在烘焙期间没有产生有害的 HCl :

组分	重量 %	固体重量 %
DBE	42.0	-
二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	8.0	13.8
双[2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基]磷酸酯	7.4	12.7
AIBN	1.0	1.7
工艺石墨	41.7	71.8

AIBN 将制剂的储存期限从数天提高至最少数周并且可能数月（需要更多的测试来测定实际的储存期限）。遗憾地，提高的稳定性也降低石墨浆的固化量。

[0075] 石墨浆 E 使用改进流平和表面固化的聚合物添加剂，其帮助与石墨粘着。

组分	重量 %	固体重量 %
DBE	42.2	-
聚(乙烯基丁缩醛-共聚-乙烯醇-共聚-乙酸乙烯酯)	4.2	7.3
工艺石墨	42.3	73.1
二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	5.6	9.6
双[2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基]磷酸酯	5.0	8.6
AIBN	0.8	1.3

[0076] 加入聚合物添加剂允许该制剂更有效固化，因为甲基丙烯酸酯的聚合变得较少空气敏感。此外，聚合物添加剂改进浆的流变学，并且该浆表现良好。

[0077] 石墨浆 F：

组分	重量 %	固体重量 %
DBE	40.3	-
聚(乙烯基丁缩醛-共聚-乙烯醇-共聚-乙酸乙烯酯)	4.0	6.7
工艺石墨	40.1	66.9
二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	7.5	12.9
双[2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基]磷酸酯	7.1	11.9
AIBN	1.0	1.6

该浆得到与石墨浆 E 类似的结果，这证明不同组分浓度的小的变化对结果不具有大的影响。对于氨基甲酸酯系统，已证明这样的发现，并且丙烯酸酯系统的该结果证实其同样能够产生期望的 CdTe 增强和稳定性，即使存在批次之间的组成变化。该浆表现良好。

[0078] 在所有实施例中，施用期望厚度的导电浆，并且在 150°C 下加热 10 分钟。随后让膜冷却至室温，随后准备好用于测试。

[0079] 本书面描述使用实施例来公开本发明，包括最佳方式，并且还能够使本领域技术人员实践本发明，包括制备和使用任何装置或系统和实施任何结合的方法。本发明的可专利范围由权利要求限定，并且可包括本领域技术人员可以想到的其它实例。如果这样的其它实例包括与权利要求的字面语言无差异的结构要素，或者如果它们包括与权利要求的字面语言具有非实质差异的等价结构要素，则预期这样的其它实例在权利要求的范围内。

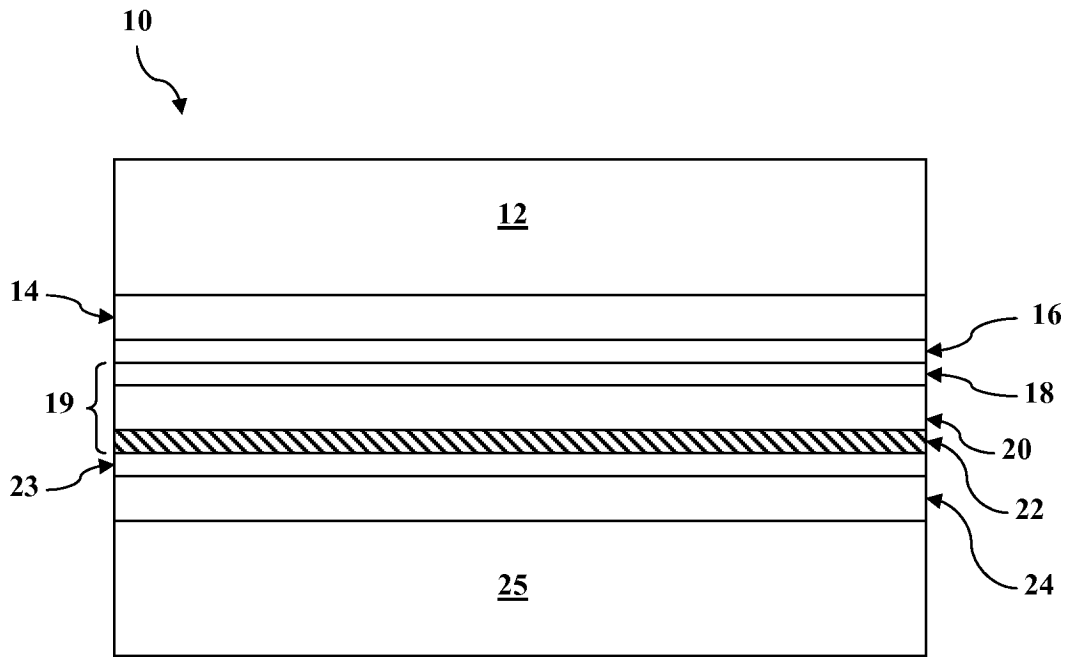


图 1

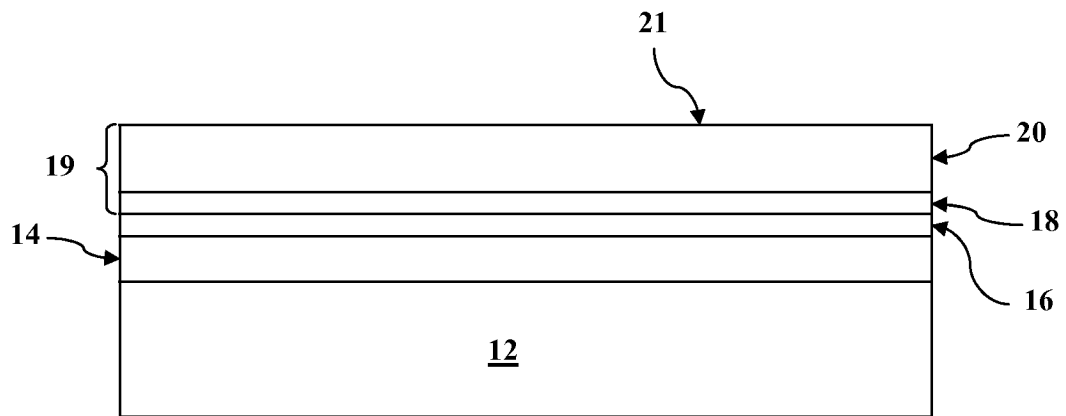


图 2

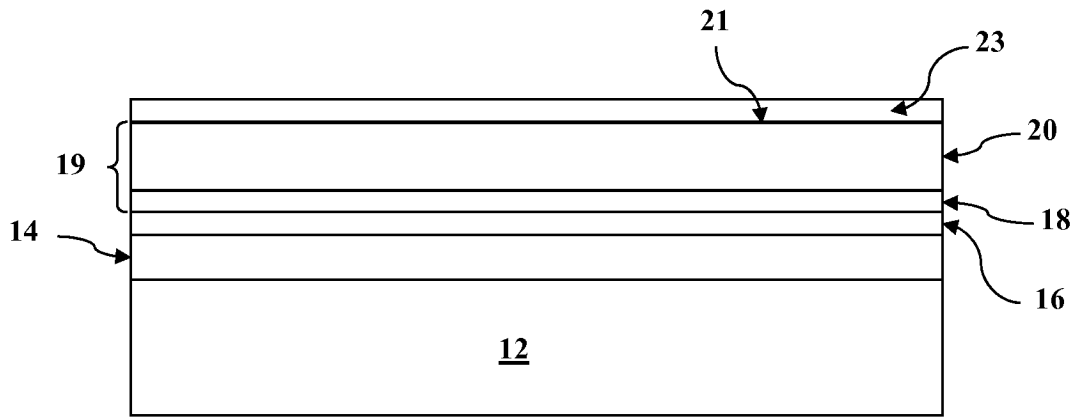


图 3

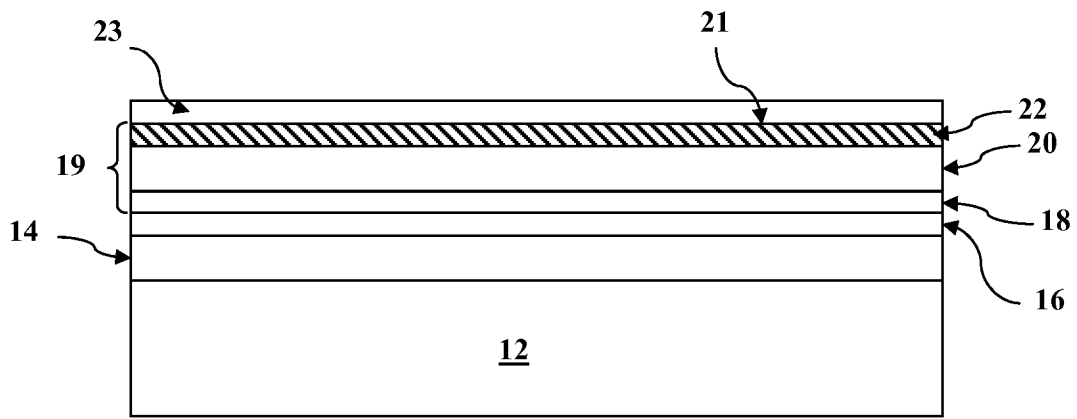


图 4