

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6246135号
(P6246135)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 1/22 (2006.01)	HO 1 B 1/22 A
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 503C
HO 1 L 31/0224 (2006.01)	HO 1 L 31/04 264
HO 1 L 31/068 (2012.01)	HO 1 L 31/06 300
CO 3 C 8/22 (2006.01)	CO 3 C 8/22

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-553353 (P2014-553353)	(73) 特許権者	512127176
(86) (22) 出願日	平成25年1月16日(2013.1.16)		ヘレウス プレシヤス メタルズ ノース
(65) 公表番号	特表2015-510664 (P2015-510664A)		アメリカ コンショホーケン エルエル
(43) 公表日	平成27年4月9日(2015.4.9)		シー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/021625		アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19
(87) 国際公開番号	W02013/109561		428 ウェスト コンショホッケン ユ
(87) 国際公開日	平成25年7月25日(2013.7.25)		ニオン ヒル ロード 24
審査請求日	平成27年11月10日(2015.11.10)	(74) 代理人	100120891
(31) 優先権主張番号	61/587,804		弁理士 林 一好
(32) 優先日	平成24年1月18日(2012.1.18)	(72) 発明者	ヤン イー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
前置審査			127 サンディエゴ ランチ パークウ
			エイ 17315 4エス

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機亜鉛化合物を含有する太陽電池の金属化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体部分および溶剤系を含むペースト組成物であって、前記固体部分が、前記固体部分として銀を70重量%以上かつ99.5重量%以下の割合で含む導電性金属成分と、前記固体部分の0.5重量%以上かつ30重量%以下の割合で1つ以上のガラスフリットを含むガラス結合剤とを含み、前記溶剤系が亜鉛を含む有機金属化合物を含み、

前記有機金属化合物は、アルキル亜鉛、亜鉛アルコキシド、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、酢酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトネート、亜鉛メルカプチド、亜鉛メルカプトカルボキシレート、および亜鉛メルカプトカルボキシルエステルのうち少なくとも1つであり、

前記ガラス結合剤が、以下の(1)から(3)のいずれかの組み合わせを含むガラスフリットを含む、前記ペースト組成物。

(1) 55~88重量%のPbO、0.5~15重量%のSiO₂、および0.5~24重量%の(A1₂O₃+B₂O₃)

(2) 65~90重量%のBi₂O₃、0.5~20重量%のSiO₂、および0.5~24重量%の(B₂O₃+A1₂O₃)

(3) 30~62重量%の(B₂O₃+SiO₂)、2~22重量%のTiO₂、および2~35重量%の(Li₂O+Na₂O+K₂O)

【請求項2】

前記有機金属化合物が前記溶剤系に完全に溶解され、前記溶剤系が金属粒子を含まない

、請求項 1 に記載のペースト組成物。

【請求項 3】

前記ペースト組成物が、前記ペースト組成物の 0.05 重量%以上かつ 30 重量%以下の割合で亜鉛を含む前記有機金属化合物を含む、請求項 1 に記載のペースト組成物。

【請求項 4】

前記ペースト組成物が、亜鉛を含有する固体粒子を含まない、請求項 1 に記載のペースト組成物。

【請求項 5】

前記ガラスフリットが、さらに 0.1 ~ 5 重量%の ($P_2O_5 + Ta_2O_5$) を含む、請求項 1 に記載のペースト組成物。

10

【請求項 6】

前記ガラスフリットが、30 ~ 62 重量%の ($B_2O_3 + SiO_2$)、2 ~ 22 重量%の TiO_2 、2 ~ 35 重量%の ($Li_2O + Na_2O + K_2O$)、および 0.1 ~ 13 重量%の ($V_2O_5 + Sb_2O_5$) を含む、請求項 1 に記載のペースト組成物。

【請求項 7】

ペースト組成物を製造する方法であって、
 固体部分および溶剤系を組み合わせることと、
 前記導電性金属成分および前記ガラス結合剤を前記溶剤系に分散させることと
 を含み、

前記固体部分が、(1) 前記固体部分として銀を 70 重量%以上かつ 99.5 重量%以下の割合で含む導電性金属成分と、(2) 前記固体部分の 0.5 重量%以上かつ 30 重量%以下の割合で 1 つ以上のガラスフリットを含むガラス結合剤とを含み、

20

前記溶剤系が、亜鉛を含む有機金属化合物を含み、

前記有機金属化合物は、アルキル亜鉛、亜鉛アルコキシド、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、酢酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトネート、亜鉛メルカプチド、亜鉛メルカプトカルボキシレート、および亜鉛メルカプトカルボキシエステルのうち少なくとも 1 つであり、

前記ガラスフリットが、以下の (1) から (3) のいずれかの組み合わせを含む、前記方法。

(1) 55 ~ 88 重量%の PbO 、0.5 ~ 15 重量%の SiO_2 、および 0.5 ~ 24 重量%の ($Al_2O_3 + B_2O_3$)

30

(2) 65 ~ 90 重量%の Bi_2O_3 、0.5 ~ 20 重量%の SiO_2 、および 0.5 ~ 24 重量%の ($B_2O_3 + Al_2O_3$)

(3) 30 ~ 62 重量%の ($B_2O_3 + SiO_2$)、2 ~ 22 重量%の TiO_2 、および 2 ~ 35 重量%の ($Li_2O + Na_2O + K_2O$)

【請求項 8】

シリコン太陽電池上に形成される接点であって、請求項 1 に記載のペースト組成物を焼成することにより形成される、前記接点。

【請求項 9】

太陽電池接点を作製する方法であって、

ペースト組成物をシリコン基板に塗布することであって、前記ペーストが、固体部分および溶媒剤を含み、前記固体部分が、前記固体部分として銀を 70 重量%以上かつ 99.5 重量%以下の割合で含む導電性金属成分と、前記固体部分の 0.5 重量%以上かつ 30 重量%以下の割合で 1 つ以上のガラスフリットを含むガラス結合剤とを含み、前記溶媒系が亜鉛を含む有機金属化合物を含むことと、

40

前記導電性金属成分を焼結して前記ガラスフリットを溶融するために、前記ペーストを加熱することと

を含み、

前記有機金属化合物は、アルキル亜鉛、亜鉛アルコキシド、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、酢酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛アセ

50

チルアセトネート、亜鉛メルカプチド、亜鉛メルカプトカルボキシレート、および亜鉛メルカプトカルボキシルエステルのうち少なくとも1つであり、

前記ガラスフリットが、以下の(1)から(3)のいずれかの組み合わせを含む、前記方法。

(1) 55～88重量%の PbO 、0.5～15重量%の SiO_2 、および0.5～24重量%の $(Al_2O_3 + B_2O_3)$

(2) 65～90重量%の Bi_2O_3 、0.5～20重量%の SiO_2 、および0.5～24重量%の $(B_2O_3 + Al_2O_3)$

(3) 30～62重量%の $(B_2O_3 + SiO_2)$ 、2～22重量%の TiO_2 、および2～35重量%の $(Li_2O + Na_2O + K_2O)$

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、ペースト組成物、ペースト組成物の製造方法、太陽電池および他の関連する構成要素に使用することができる接点、そのような接点の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、一般的に、太陽光を有用な電気エネルギーに変換するシリコン(Si)などの半導体物質で作られている。太陽電池は、典型的には、必要なPN接合が適切なリン源からのリン(P)をP型Siウェハに拡散することにより形成されるSiの薄いウェハで作られている。太陽光が入射するシリコンウェハの側面は、一般に、入射してくる太陽光の反射損失を防ぎ、太陽電池の効率を高めるために反射防止コーティング(ARC)でコーティングされている。前面接点として知られている二次元の電極グリッドパターンはシリコンのN側と接し、他方の面(裏面接点)上のアルミニウム(Al)のコーティングは、シリコンのP側と接する。これらの接点は、PN接合部から外部負荷への電源コンセントである。

20

【0003】

シリコン太陽電池の前面接点は、厚膜ペーストをスクリーン印刷することにより形成される。典型的には、このペーストは、ほぼ上質の銀粒子、ガラスおよび有機物を含有する。スクリーン印刷後、ウェハおよびペーストは、典型的には、炉設定温度で、空气中で焼成される。焼成中、ガラスが軟化し、熔融し、反射防止コーティングと反応して、シリコン表面をエッチングし、密接なシリコン-銀接点の形成を促進する。銀はアイランドとしてシリコン上に堆積する。シリコン-銀アイランドの形状、サイズ、および数が、シリコンから外部回路への電子伝達の効率を決定する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

以下に、本発明のいくつかの態様の基本的な理解を提供するために、本発明の簡単な概要を提示する。この要約は、本発明の広範な概要ではない。本発明の主要なまたは重要な要素を特定することも、本発明の範囲を詳しく説明することも意図しない。その唯一の目的は、後で提示されるより詳細な説明の前置きとして、簡略化した形で本発明のいくつかの概念を提示することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

一態様によると、ペースト組成物が提供される。より具体的には、この態様によると、このペースト組成物は、固体部分および溶剤系を含む。固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で導電性金属成分と、固体部分の約0.5重量%以上かつ約30重量%以下の割合で1つ以上のガラスフリットを含有するガラス結合剤と、を含む。溶剤系は、亜鉛を含有する有機金属化合物を含む。

【0006】

50

別の態様によると、ペースト組成物の製造方法が提供される。より具体的には、この態様によると、本方法は、導電性金属成分、ガラス結合剤、ならびに、溶剤及び亜鉛を含有する有機金属化合物を含む溶剤系、を組み合わせる工程と、溶剤系に導電性金属およびガラス結合剤を分散させる工程と、を含む。

【0007】

さらに別の態様によると、シリコン太陽電池上に形成される接点が提供される。より具体的には、この態様によると、この接点は、固体部分および溶剤系を含むペースト組成物を焼成することによって形成される。この固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で導電性金属成分と、固体部分の約0.5重量%以上かつ約30重量%以下の割合で1つ以上のガラスフリットを含有するガラス結合剤と、を含む。溶剤系は、亜鉛を含有する有機金属化合物を含む。

10

【0008】

さらに別の態様によると、太陽電池接点の形成方法が提供される。より具体的には、この態様によると、本方法は、シリコン基板にペースト組成物を塗布する工程と、金属成分を焼結してガラスフリットを溶融するためにペーストを加熱する工程と、を含む。このペーストは固体部分および溶剤系を含み、固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で導電性金属成分を含み、ガラス結合剤は、固体部分の約0.5重量%以上かつ約30重量%以下の割合で1つ以上のガラスフリットを含む。この溶剤系は、亜鉛を含有する有機金属化合物を含む。有機金属亜鉛に加えて、他の有機金属添加物、特に、Mn、Co、Fe、Cu、Ni、Ta、TiおよびVを添加することができる。

20

【0009】

上記の目的および関連する目的を達成するために、本発明は、以下で十分に説明され、特に特許請求の範囲で指摘される特徴を含む。以下の説明および添付の図面に、本発明の特定の例示的な実施形態を詳細に記載する。しかし、これらの実施形態は、本発明の原理が用いることができる様々な方法のうちほんのいくつかのみを示す。図面と併せて考慮すると、本発明の他の目的、利点および新規な特徴は、以下の本発明を実施するための形態から明らかになるであろう。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、固体部分および溶剤系を含むペースト組成物を提供し、固体部分は導電性金属成分およびガラス結合剤を含み、溶剤系は亜鉛を含有する有機金属化合物を含む。このペースト組成物を用いて、太陽電池および他の関連する構成要素中に接点を形成することができる。接点は、シリコン基板にペースト組成物を塗布し、導電性金属を焼結して、ガラスフリットを溶融するためにペーストを加熱することによって形成することができる。このペースト組成物は、以下の利点である改善された接着、改善された熱膨張整合、および改善された電気的性質のうち1つ以上を提供することができる。ペースト組成物の固体部分は、導電性金属、ガラス結合剤、結晶化物質を含む他の添加物、還元剤、および金属を合わせたものであると考えられる。

30

【図面の簡単な説明】

40

【0011】

【図1A】本発明の一態様による太陽電池中の接点の製造プロセスを概略的に示すプロセスフロー図である。

【図1B】本発明の一態様による太陽電池中の接点の製造プロセスを概略的に示すプロセスフロー図である。

【図1C】本発明の一態様による太陽電池中の接点の製造プロセスを概略的に示すプロセスフロー図である。

【図1D】本発明の一態様による太陽電池中の接点の製造プロセスを概略的に示すプロセスフロー図である。

【図1E】本発明の一態様による太陽電池中の接点の製造プロセスを概略的に示すプロセ

50

スフロー図である。図1A～1Eに示される参照符号については以下で説明する。

【0012】

- 10 : p型シリコン基板
- 20 : n型拡散層
- 30 : 前面のパッシベーション層 / 反射防止コーティング
- 40 : p+層 (裏面電界 (BSF))
- 70 : 裏面に形成された第1のペースト
- 71 : 第1ペースト70を焼成することによって形成された裏面電極
- 80 : 裏面に形成された第2のペースト
- 81 : 第2のペースト80を焼成することによって形成された裏面電極
- 500 : 前面ペースト
- 501 : ARCを通してペースト500を焼成した後の前面電極

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

一実施形態において、このペースト組成物を使用して、露光により発生した電流を集めるためにシリコンベースの太陽電池用前面接点を作製することができる。別の実施形態において、このペースト組成物を使用して、シリコンベースの太陽電池用裏面接点を作製することができる。ペーストは、一般的にスクリーン印刷によって塗布されるが、インクジェット印刷、噴霧、押出し、パッド印刷、ステンシル印刷、ホットメルト印刷などの方法も用いてもよい。スクリーン印刷された前面接点を有する太陽電池は、比較的低い温度 (550 ~ 850 のウェハ温度、650 ~ 1000 の炉設定温度) で焼成され、リンを添加したシリコンウェハのN側とペーストとの間に低抵抗接点を形成する。太陽電池を作製するための方法もまた、本明細書で企図される。

20

【0014】

別の実施形態において、有機金属亜鉛に加えて、金属がMn、Co、Fe、Cu、Ni、Ta、Ti、およびVから選択することができる他の有機金属添加物を添加することができる。

【0015】

導電性金属成分

固体部分は、任意の適切な形態で任意の適切な導電性金属成分を含有することができる。導電性金属の例としては、銀およびニッケルが挙げられる。固体部分は、銀、ニッケル、または銀とニッケルの組み合わせを含むことができる。導電性金属成分における銀の供給源は、銀金属の1つ以上の微粒子もしくは粉末、または銀の合金であり得る。銀の一部は、酸化銀 (Ag_2O) として、または $AgNO_3$ 、 Ag_3PO_4 、 $AgOOCCH_3$ (酢酸銀)、アクリル酸銀もしくはメタクリル酸銀などの銀塩として添加することができる。銀粒子の具体例としては、全て Ferro Corporation (クリーブランド、オハイオ州) から市販されている球状銀粉 Ag3000-1、脱凝集された銀粉 SFCGED、銀フレーク SF-23、銀粉 Ag7000-35、およびコロイド銀 RDAGCOLB が挙げられる。

30

【0016】

導電性金属成分中のニッケルの供給源は、ニッケル金属の1つ以上の微粒子もしくは粉末、またはニッケルの合金であり得る。ニッケルの一部は、有機ニッケルとして添加することができる。特定の有機ニッケルの例としては、ニッケルアセチルアセトナート、OMGからのニッケルHEX-CEMである。

40

【0017】

一実施形態において、導電性金属成分は、リンなどの様々な物質でコーティングすることができる。もう1つの方法として、導電性金属成分は、ガラス上にコーティングすることができる。あるいは、酸化銀および/または酸化ニッケルは、ガラス溶融 / 製造プロセス中にガラスに溶解することができる。ペーストに使用される導電性金属成分の粒子は、球状、フレーク状、コロイド状、不規則な形状、アモルファス、またはそれらの組み合わせ

50

せであり得る。

【0018】

このペースト組成物は、上記の導電性金属成分のいずれかを含むことができる。一実施形態において、ペーストの固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で不規則なまたは球状の金属粒子と、固体部分の約0重量%以上かつ約29.5重量%以下の割合で金属フレークと、を含む。別の実施形態において、ペーストの固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99重量%以下の割合で金属フレークと、固体部分の約0.5重量%以上かつ約29.5重量%以下の割合でコロイド状金属と、を含む。別の実施形態において、ペーストの固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99重量%以下の割合でアモルファス金属粒子と、固体部分の約0重量%以上かつ約29重量%以下の割合で金属フレークと、固体部分の約0.5重量%以上かつ約29.5重量%以下の割合でコロイド金属と、を含む。

10

【0019】

このペースト組成物の固体部分は、一般的に、ペーストが導電率を提供することができる限り、任意の適切な量で導電性金属成分を含有する。一実施形態において、固体部分は、固体部分の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で導電性金属成分を含有する。別の実施形態において、固体部分は、固体部分の約75重量%以上かつ約98重量%以下の割合で導電性金属成分を含有する。さらに別の実施形態において、固体部分は、固体部分の約80重量%以上かつ約97重量%以下の割合で導電性金属成分を含有する。

【0020】

導電性金属成分の粒子は、任意の適切なサイズを有することができる。一実施形態において、これらの粒子の粒径の中央値は、約0.05ミクロン以上かつ約10ミクロン以下である。別の実施形態において、これらの粒子の粒径の中央値は、約0.05ミクロン以上かつ約5ミクロン以下である。さらに別の実施形態において、これらの粒子の粒径の中央値は、約0.05ミクロン以上かつ約2.5ミクロン以下である。別の実施形態において、これらの粒子の比表面積は、約0.01~10 g/m²である。別の実施形態において、これらの粒子の比表面積は、約0.1~5 g/m²である。別の実施形態において、これらの粒子の比表面積は、約0.2~4 g/m²である。別の実施形態において、これらの粒子の比表面積は、約0.2~3.5 g/m²である。

20

【0021】

ガラス成分

ガラス成分は、任意の適切なガラスフリットのうちの1つ以上を含有することができる。本明細書で使用されるガラスフリットは重要ではなく、ペースト組成物は、任意の適切なガラスフリットを含有することができる。最初の問題として、本明細書に記載のペーストに使用されるガラスフリットは、意図的に、鉛および/もしくはカドミウムを含有することができるか、またはそれらは、意図的に添加された鉛および/もしくはカドミウムを欠くことができる。一実施形態において、このガラスフリットは、実質的に鉛を含まないガラスフリットである。これらのガラスは、部分的に結晶化または非結晶化することができる。部分的に結晶化されたガラスが好ましい。ガラスフリットの組成物および製造についての詳細は、例えば、米国特許出願公開番号2006/0289055および同第2007/0215202号の中に見出すことができ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0022】

ペースト組成物は、任意の適切なガラスフリットを含むことができる。以下の表に、本発明の実施に有用なガラスフリット組成物を記載する。Sb₂O₅ + V₂O₅などの項目は、Sb₂O₅もしくはV₂O₅またはこの2つの組み合わせが指定された量で存在することを意味する。

40

【0023】

【表 1】

表 1. 全ガラス成分中の鉛系ガラスフリット組成物 (重量パーセント)

ガラス組成物	I
構成物	
PbO	55～88
(PbO+Bi ₂ O ₃)	55～90
SiO ₂	0.5～20
Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃	0.5～24
ZnO	0～22
Ta ₂ O ₅	0～5
ZrO ₂	0～5
P ₂ O ₅	0～5
Li ₂ O+K ₂ O+Na ₂ O	0～10
Fe ₂ O ₃ +Co ₂ O ₃ +CuO+MnO ₂	0～15

10

【0024】

【表 2】

表 2. 全ガラス成分中の鉛を含まないビスマスガラスフリット組成物 (重量パーセント)

ガラス組成物	II
構成物	
Bi ₂ O ₃	65～90
Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃	0.5～24
SiO ₂	0～20
ZnO	0～13
K ₂ O	0～12
LiO ₂	0～5
Na ₂ O	0～5
Nb ₂ O ₅	0～5
Fe ₂ O ₃ +Co ₂ O ₃ +CuO+MnO ₂	0～15

20

30

【0025】

【表 3】

表 3. 全ガラス成分中の鉛もビスマスも含まないガラスフリット組成物 (重量パーセント)

ガラス組成物	III
構成物	
B ₂ O ₃ +SiO ₂	30～62
ZnO	0～34
TiO ₂	0～22
LiO ₂	0～6
Na ₂ O	0～23
K ₂ O	0～13
P ₂ O ₅	0～5
Sb ₂ O ₅ +V ₂ O ₅	0～13
ZrO ₂	0～5
F	0～5
Fe ₂ O ₃ +Co ₂ O ₃ +CuO+MnO ₂	0～15

40

【0026】

ペースト組成物の固体部分は、任意の適切な量のガラス成分を含有することができる。

50

一実施形態において、この固体部分は、固体部分の約0.5重量%以上かつ約30重量%以下の割合でガラス結合剤を含有する。別の実施形態において、この固体部分は、固体部分の約2重量%以上かつ約15重量%以下の割合でガラス成分を含有する。さらに別の実施形態において、この固体部分は、固体部分の約2重量%以上かつ約10重量%以下の割合でガラス成分を含有する。さらに別の実施形態において、この固体部分は、固体部分の約2重量%以上かつ約7重量%以下の割合でガラス成分を含有する。さらに別の実施形態において、この固体部分は、約1重量%以上かつ約6重量%以下の割合でガラス成分を含有する。

【0027】

ガラスフリット成分の粒子は、任意の適切なサイズを有することができる。一実施形態において、これらの粒子の粒径の中央値は、約0.1ミクロン以上かつ約10ミクロン以下である。別の実施形態において、これらの粒子の粒径の中央値は、約0.5ミクロン以上かつ約2.5ミクロン以下である。

【0028】

一実施形態において、ガラス化合物は、55~88重量%の PbO 、0.5~15重量%の SiO_2 、および1~11重量%の Al_2O_3 を含むガラスフリットを含む。このガラスフリットは、さらに、0.1~5重量%の($P_2O_5 + Ta_2O_5$)を含むことができる。別の実施形態において、このガラス化合物は、65~90重量%の Bi_2O_3 、0.5~20重量%の SiO_2 、および2~11重量%の B_2O_3 を含むガラスフリットを含む。さらに別の実施形態において、このガラス化合物は、30~62重量%の($B_2O_3 + SiO_2$)、2~22重量%の TiO_2 、2~35重量%の($Li_2O + Na_2O + K_2O$)を含むガラスフリットを含む。特定の実施形態において、 $Al_2O_3 + B_2O_3$ の合わせた合計は、0.5~24重量%であり得る。このガラスフリットは、さらに、0.1~13重量%の($V_2O_5 + Sb_2O_5$)を含むことができる。

【0029】

溶剤系

溶剤系は、溶剤および亜鉛を含有する有機金属化合物を含む。この亜鉛を含有する有機金属化合物は、有機亜鉛化合物と呼ぶことができる。一実施形態において、この有機亜鉛化合物は、溶剤に完全に溶解される。「完全に溶解される」という用語は、溶剤系が、任意の粒子(例えば、金属粒子または金属酸化物粒子)を含有していないので、肉眼または顕微鏡下で粒子が全く見えないことを意味する。肉眼または顕微鏡下で粒子が全く見えなくなるまで、有機亜鉛化合物を溶剤に完全に溶解させる。溶剤系は任意の粒子を含まない(例えば、金属粒子および/または金属酸化物粒子を含まない)。他の実施形態において、「完全に溶解される」という用語は、溶剤系が、亜鉛を含有する任意の粒子を含有していないので、肉眼または顕微鏡下で亜鉛含有粒子が全く見えないことを意味する。この溶剤系は、亜鉛を含有する固体粒子を含まない。この溶剤系は、亜鉛含有化合物が溶剤に完全に溶解する限り、他の亜鉛含有化合物を含有することができる。

【0030】

一実施形態において、この溶剤系は、有機溶剤系である。有機溶剤系は、溶剤などの有機溶媒および有機亜鉛化合物を含むが、無機溶媒および Zn の粒子、 Zn の金属酸化物(例えば、 ZnO)、ならびに焼成時に Zn の金属酸化物を生成することができる任意の無機化合物の粒子などの無機物質を含まない。

【0031】

一実施形態において、このペースト組成物、固体部分、および/または溶剤系は、亜鉛を含有する粒子を含まない。例えば、このペースト組成物、固体部分、および/または溶剤系は、 Zn の粒子、 Zn の金属酸化物(例えば、 ZnO)、焼成時に Zn の金属酸化物を生成することができる任意の固体化合物を含まない。焼成前のペースト組成物は、亜鉛を含有する任意の適切な量の有機金属化合物を含むことができる。一実施形態において、このペースト組成物は、ペースト組成物の約0.05重量%以上かつ約30重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含む。別の実施形態において、このペースト組成物は、ペースト

10

20

30

40

50

組成物の約0.5重量%以上かつ約20重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含む。さらに別の実施形態において、このペースト組成物は、ペースト組成物の約0.5重量%以上かつ約10重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含む。焼成後のペースト組成物は、任意の適切な量の亜鉛の金属または金属酸化物を含有することができる。一実施形態において、焼成後のペースト組成物は、ペースト組成物の約0.001重量%以上かつ約20重量%以下の割合で亜鉛を含有する。別の実施形態において、このペースト組成物は、ペースト組成物の約0.01重量%以上かつ約15重量%以下の割合で亜鉛を含有する。さらに別の実施形態において、このペースト組成物は、ペースト組成物の約0.05重量%以上かつ約10重量%以下の割合で亜鉛を含有する。

【0032】

亜鉛を含有する有機金属化合物

溶剤系は、亜鉛を含有する1種類以上の有機金属化合物を含む。この有機亜鉛化合物は、亜鉛が任意の適切な有機部分に結合している化合物である。例えば、有機亜鉛化合物は、分子中に亜鉛、炭素、および/または窒素を含有する有機化合物である。任意の適切な有機亜鉛化合物は、有機亜鉛化合物が溶剤に完全に溶解することができれば、使用することができる。

【0033】

有機亜鉛化合物は、焼成または焼結時に亜鉛の酸化物を生成する化合物である。一般的に言えば、有機亜鉛化合物は、以下のように説明することができる：架橋原子が、窒素、炭素、硫黄、または酸素である $Zn_x - (\text{架橋原子}) - (\text{有機部分})$ 。この有機亜鉛化合物は、その化合物中に任意の適切な有機部分を含むことができる。一実施形態において、この有機部分は炭素原子を含む。この有機部分の例としては、直鎖状または分枝状の、飽和または不飽和の、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族、ハロゲン化されたまたは他の方法で置換された、場合により、O、N、S、もしくはSiなどの1つ以上のヘテロ原子を有する有機部分を含み、アルキル、アルキルオキシ、アルキルチオ、またはアルキルシリル部分などの炭化水素部分を含む。

【0034】

一実施形態において、この有機亜鉛化合物は、炭素から亜鉛への化学結合を含有する。この有機亜鉛化合物の亜鉛の酸化状態は+2である。このような有機亜鉛化合物の例としては、ハロゲン原子Xを有する有機亜鉛ハロゲン化物 $R - Zn - X$ 、二有機亜鉛 $R - Zn - R$ 、およびリチウムまたはマグネシウムであるMを有するリチウム亜鉛酸塩またはマグネシウム亜鉛酸塩 $M^+ R Zn^-$ (式中、Rは、アルキル基またはアリール基などの任意の適切な有機部分である) が挙げられる。

【0035】

有機亜鉛化合物の例としては、アルキル亜鉛および亜鉛アルコキシドが挙げられる。アルキル部分およびアルコキシド部分は、例えば、1~20個の炭素原子の分枝状または非分枝状のアルキル基を有することができる。アルキル亜鉛の具体例としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジデシル亜鉛、およびジドデシル亜鉛が挙げられる。亜鉛アルコキシドの具体例としては、亜鉛メトキシド、亜鉛エトキシド、亜鉛プロポキシド、亜鉛ブトキシド、亜鉛2-エチルヘキサノエート、および亜鉛ネオデカノエートが挙げられる。有機亜鉛化合物の他の例としては、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、酢酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、および亜鉛アセチルアセトネートが挙げられる。有機亜鉛化合物のさらなる他の例としては、亜鉛メルカプチド、亜鉛メルカプトカルボキシルレート、亜鉛メルカプトカルボキシルエステル類 (zinc mercapto carboxylic esters) が挙げられる。

【0036】

溶剤系は、任意の適切な量の有機亜鉛化合物を含むことができる。一実施形態において、この溶剤系は、溶剤系の約0.01重量%以上かつ約90重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含有する。別の実施形態において、この溶剤系は、溶剤系の約0.1重量%以上

10

20

30

40

50

かつ約80重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含有する。さらに別の実施形態において、この溶剤系は、溶剤系の約0.5重量%以上かつ約70重量%以下の割合で有機亜鉛化合物を含有する。

【0037】

溶剤

溶剤系は、有機亜鉛化合物を溶解する溶剤を含む。溶剤は、典型的には、溶媒（例えば、有機溶媒および無機溶媒）を含む。溶剤は、溶媒が有機亜鉛化合物を溶解できる限り、全ての適切な溶媒を含むことができる。溶媒の例としては、アルコール類、エステル類、エーテル類、およびテルペン類が挙げられる。

【0038】

溶剤は、典型的には、溶媒および溶媒に溶解させた樹脂を含む。一実施形態において、溶剤は、樹脂とチキソトロップ剤の両方を含有する溶媒溶液である。特に、溶媒は、(a)少なくとも約50重量%の有機溶媒；(b)最高で約15重量%の熱可塑性樹脂；(c)最高で約20重量%のチキソトロップ剤；および(d)最高で約20重量%の湿潤剤を含む。2種類以上の溶媒、樹脂、チキソトロップ、および/または湿潤剤の使用も企図される。溶剤系に対する固体部分の様々な重量比が企図されるが、一実施形態は、約20:1から約1:20、好ましくは約15:1から約1:15、より好ましくは、約10:1から約1:10の溶剤系に対する固体部分の重量比を含む。

【0039】

エチルセルロースは、一般的に使用される樹脂である。しかし、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂の混合物などの樹脂類、低級アルコールのポリメタクリレート、およびエチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテルも使用することができる。約130～約350の沸点(1気圧)を有する溶媒が適する。広く使用されている溶媒には、 α -テルピネオールまたは β -テルピネオールなどのテルペン類、ダウアノール(Dowanol(登録商標))(ジエチレングリコールモノエチルエーテル)などの高沸点アルコール類、またはそれらとブチルカルピトール(butyl Carbitol(登録商標))(ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、ジブチルカルピトール(登録商標)(ジエチレングリコールジブチルエーテル)、ブチルカルピトール(登録商標)酢酸塩(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)、ヘキシレングリコール、テキサノール(Texanol(登録商標))(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート)、ならびに他のアルコールエステル類、ケロシン、およびジブチルフタレートなどの他の溶媒との混合物が含まれる。

【0040】

一実施形態において、溶剤は、接点を変更するために、有機金属化合物、例えば、ニッケル、Ti、Ta、V、Sn、Mn、W、Co、リンまたは銀をベースとした化合物を含有することができる。N-DIFFUSOL(登録商標)は、リン元素と同程度の拡散係数を有するn型拡散剤を含有する安定な液体製剤である。これらおよびその他の溶媒の種々の組み合わせは、各アプリケーションのための所望の粘性および揮発性の要件を満たすために配合することができる。一般に、厚膜ペースト配合に使用される他の分散剤、界面活性剤およびレオロジー調整剤が含まれてもよい。このような製品の商業的な例としては、以下の商標のいずれかで販売されているものが挙げられる：テキサノール(Texanol(登録商標))(Eastman Chemical Company、キングスポート、テネシー州)、ダウアノール(登録商標)およびカルピトール(登録商標)(Dow Chemical Co.、ミッドランド、ミシガン州)、トリトン(Triton(登録商標))(Union Carbide Division of Dow Chemical Co.、ミッドランド、ミシガン州)、チキサトロール(Thixatrol(登録商標))(Elementis Company、ハイツタウン、ニュージャージー州)、およびディフューザー(Diffusol(登録商標))(Transene Co. Inc.、ダンパース、マサチューセッツ州)、サンチサイザー(santi

10

20

30

40

50

cizer (登録商標) (Ferro Corporation、クリーブランド、オハイオ州)。

【0041】

一般的に使用されている有機チキソトロップ剤は、水素化されたヒマシ油およびその誘導体である。全ての懸濁液に固有のずり減粘 (shear thinning) に加えて、溶媒は単独でこの点において適している可能性があるため、チキソトロップは必ずしも必要ではない。さらに、脂肪酸エステル、例えば、N-獣脂-1,3-ジアミノプロパンジオレート、N-獣脂-トリメチレンジアミンジアセテート、N-ココトリメチレンジアミン (N-coco trimethylene diamine)、ベータジアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-獣脂-トリメチレンジアミン、N-獣脂-トリメチレンジアミンジオレート、およびこれらの組み合わせなどの湿潤剤が用いられてもよい。

10

【0042】

他の添加物

このペースト組成物は、必要に応じて、任意の他の添加物を含有することができる。一実施形態において、リンを前面接点の抵抗を減少させるために様々な方法でペースト組成物に添加される。例えば、特定のガラスが、粉末の酸化物またはフリットされた酸化物の形態で P_2O_5 により修飾されるか、またはリンは、リン酸エステルおよび他の有機リン化合物を介してペーストに添加することができる。より簡単に説明すると、導電性金属成分が粒子の形態である場合に、リンは、ペーストを製造する前に金属粒子 (例えば、銀および/またはニッケル粒子) にコーティングとして添加することができる。このような場合には、ペースティングする前に、金属粒子は、液体リンおよび溶媒と混合される。例えば、約75~約95重量%の粒子と、約5~約15重量%の溶媒と、約0.1~約20重量%の液体リンのブレンドを混合し、溶媒を蒸発させる。リンコーティングされた銀粒子は、ペースト中のリンおよび粒子の均質な混合を確実にするのに役立つ。

20

【0043】

微細なシリコンもしくは炭素粉末、またはその両方などの他の添加物は、金属還元 (例えば、銀還元) および沈殿反応を調節するためにペーストに添加することができる。界面でまたはバルクガラス中での金属の析出も、焼成雰囲気 (例えば、流れている N_2 または $N_2/H_2/H_2O$ 混合物中での焼成) を調整することによって調節することができる。しかし、特別な雰囲気は必要ではない。Pb、Bi、In、Ga、Sn、Zn、Y および Ni などの微細な低融点金属添加物 (例えば、金属酸化物とは異なるような元素金属添加物)、または少なくとも1種類の他の金属とのそれぞれの合金を添加して、低い焼成温度で接点を提供するか、または焼成ウインドウを広げることができる。典型的には、このような金属添加物は、本明細書に記載のペーストの導電性金属部分の約5重量%未満の割合で存在する。アルミニウム、バリウム、ビスマス、マグネシウム、ストロンチウム、リチウム、タンタル、チタン、および/またはカリウムを提供する有機金属化合物、例えば、指定された金属の酢酸塩、アクリル酸塩、メタクリル酸塩、ギ酸塩、ネオデカノエート、メトキシド、エトキシド、メトキシエトキシド、およびステアリン酸塩などを用いることができる。金属ケイ酸塩も、上記の金属の適切な供給源である。一実施形態において、ペーストは、Zn (例えば、元素のZn) を含有する添加物 (例えば、金属添加物) を含まない。

30

40

【0044】

(a) ガラスの混合物もしくは、ガラスおよび結晶性添加物の混合物、または (c) 1つ以上の結晶性添加物の混合物を用いて、所望の組成範囲でガラス成分を配合することができる。目標は、接触抵抗を低減し、太陽電池の電氣的性能を改善することである。例えば、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO 、 MgO 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Pb_3O_4 、 PbO 、 PbO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Y_2O_3 、および Ta_2O_5 などの結晶性物質は、接触特性を調整するためにガラス成分に添加することができる。前述の酸化物は、同様に

50

ガラス状（すなわち、非結晶質）の形態で添加することができる。前述の酸化物の組み合わせおよび反応生成物も、所望の特性を有するガラス成分を設計するのに好適であり得る。例えば、 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、および $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ などの PbO および SiO_2 の反応によって形成された結晶性またはガラス状のいずれかの低融点鉛ケイ酸塩を、単独または混合物のいずれかで用いて、ガラス成分を配合することができる。 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ などの上述の酸化物の他の反応生成物も用いることができる。しかし、上記の酸化物の合計量は、本明細書の他の箇所に開示される様々な実施形態のために指定された範囲内に収まるであろう。一実施形態において、ガラス成分、固体部分、および/またはペーストは、亜鉛を含有する結晶性物質（例えば、 ZnO ）を含まない。

10

【0045】

ガラスフリットは、さらに、導電性金属アイランドのサイズと量の両方を増加させ、ガラスの流動温度を低下させるために、テルルの酸化物（ TeO_2 ）、ゲルマニウムの酸化物（ GeO_2 ）、インジウムの酸化物（ In_2O_3 ）、および/またはガリウムの酸化物（ Ga_2O_3 ）などの酸化物を含有することができる。一実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約15モル%以下の割合でそのような酸化物を含有する。別の実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約10モル%以下の割合でそのような酸化物を含有する。さらに別の実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約5モル%以下の割合でそのような酸化物を含有する。

【0046】

別の実施形態において、ガラスフリットは、さらに、タンタルおよびモリブデンの酸化物を含有することができる。タンタルおよびモリブデンの酸化物は、焼成中のガラスの粘性およびガラスの表面張力を低下させ、熔融ガラスによるウェハのより良好な湿潤を容易にすることができる。一実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約10モル%以下の割合で Ta_2O_5 と、約0モル%以上かつ約3モル%以下の割合で MoO_3 と、を含む。別の実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約7モル%以下の割合で Ta_2O_5 と、約0モル%以上かつ約2モル%以下の割合で MoO_3 と、を含む。一実施形態において、ガラス成分は、約0モル%以上かつ約5モル%以下の割合で Ta_2O_5 と、約0モル%以上かつ約1モル%以下の割合で MoO_3 と、含む。

20

【0047】

ガラス組成物からの金属の溶解および析出の動態は、アルカリ金属酸化物の存在によって変更することができる。その点において、このペースト組成物は、さらに、アルカリ金属の酸化物、例えば、 Na_2O 、 K_2O 、および Li_2O 、またはそれらの組み合わせを含有することができる。一実施形態において、ガラスフリットは、約0.1モル%以上かつ約15モル%以下の割合で Na_2O 、 K_2O 、および Li_2O のうちの1つ以上を含有する。別の実施形態において、ガラスフリットは、約0.1モル%以上かつ約10モル%以下の割合で Na_2O 、 K_2O 、および Li_2O のうちの1つ以上を含有する。さらに別の実施形態において、ガラスフリットは、約0.1モル%以上かつ約5モル%以下の割合で Na_2O 、 K_2O 、および Li_2O のうちの1つ以上を含有する。

30

【0048】**ペースト調製**

ペースト組成物は、導電性金属成分と、ガラス結合剤と、溶剤および有機亜鉛化合物を含む溶剤系を組み合わせ、導電性金属成分およびガラス結合剤を溶剤系に分散させることにより形成することができる。利用される溶剤の量および種類は、所望の最終製剤の粘性、ペーストの粉碎の細かさ、ならびにプリントの所望の湿潤厚さによって決定することができる。本発明に係る組成物の調製において、微粒子の無機固体を有機溶剤と混合し、三本ロールミルなどの適切な装置を用いて分散させて、懸濁液を形成し、Brookfield社の粘度計HBT、スピンドルCP-51にて25で測定した場合に、9.6/秒の剪断速度で、粘性が約50~約200kcps、好ましくは、約50~約130kcpsの範囲内にある組成物を得る。

40

50

【0049】

ペーストの印刷および焼成

上記のペースト組成物は、例えば、太陽電池用の接点（例えば、焼成された前面接点膜）または他の成分を作るためのプロセスにおいて使用することができる。接点の作製方法は、（１）シリコン基板（例えば、シリコンウェハ）にペースト組成物を塗布する工程と、（２）ペーストを乾燥させる工程と、（３）ペーストの金属を焼結させ、シリコンに接触させるためにペーストを加熱（例えば、焼成）する工程と、を含む。ペーストの印刷パターンは、約650～約1000の炉設定温度、または約550～約850のウェハ温度などの適切な温度で加熱または焼成される。一実施形態において、炉設定温度は、約750～約960であり、ペーストは空气中で焼成される。反射防止SiN_x層は、焼成中に酸化し、ガラスによって腐食されると考えられており、Ag/Siアイランドは、シリコンにエピタキシャル結合しているSi基板との反応で形成される。焼成条件は、シリコン/ペースト界面におけるシリコンウェハ上に十分な密度の導電性金属/Siアイランドを生成し、低抵抗接点をもたすことにより、高効率で、高フィルファクタの太陽電池を生成するように選択される。

10

【0050】

典型的なARCは、窒化シリコン、一般的に、SiN_x:Hなどのシリコン化合物からなる。この層は、接触抵抗を増加させる傾向にある絶縁体として作用する。このため、ガラス成分によるこのARC層の腐食は、前面接点の形成に必要なステップである。シリコンウェハとペーストの間の抵抗を低減することは、界面でのエピタキシャル金属/シリコンの導電性アイランドの形成によって促進することができる。すなわち、シリコン基板に見られるように、シリコン上の金属アイランドは、同じ結晶構造をとる。このようなエピタキシャル金属/シリコン界面が生じない場合は、その界面での抵抗が許容できないほど高くなる。本明細書に記載のペーストおよびプロセスは、広い加工条件下、すなわち、約650ほどの低さであるが、約850（ウェハ温度）まで焼成することができる最小焼成温度で低抵抗の接点をもたらすエピタキシャル金属/シリコン界面の生成を可能にすることができる。

20

【0051】

結果として得られた焼成前面接点は、焼成前面接点の約70重量%以上かつ約99.5重量%以下の割合で導電性金属と、焼成前面接点の約0.5重量%以上かつ約15重量%以下の割合でガラス結合剤と、焼成前面接点の約0.001重量%以上かつ約20重量%以下の割合で亜鉛と、を含むことができる。一実施形態において、焼成前面接点は、焼成前面接点の約0.01重量%以上かつ約15重量%以下の割合で亜鉛を含む。別の実施形態において、焼成前面接点は、焼成前面接点の約0.05重量%以上かつ約10重量%以下の割合で亜鉛を含む。

30

【0052】

前面接点の作製方法

本発明に係る太陽電池接点は、本明細書に開示される任意の導電性ペーストを基板に塗布することにより、例えば、所望の湿潤厚さ、例えば、約30から約80ミクロンまでスクリーン印刷することにより生成することができる。自動スクリーン印刷技術は、200～400メッシュスクリーンを用いて使用することができる。その後、印刷パターンを、焼成前の約0.5～20分間、250以下、好ましくは約80～約250で乾燥させる。乾燥させた印刷パターンは、空气中的ベルトコンベア炉内で、1秒から約30秒のわずかな時間ピーク温度で焼成することができる。焼成中、ガラスが熔融して、金属が焼結される。

40

【0053】

ここで、図1A～1Eを参照すると、太陽電池前面接点を作製する多くの可能な例示的实施形態のうちの1つが示されている。太陽電池前面接点は、一般的に、ペースト組成物をソーラーグレードSiウェハに塗布することにより生成することができる。特に、図1Aは、単結晶シリコンまたは多結晶シリコンの基板10を提供することを模式的に示す。

50

基板は、光反射を低減するテクスチャ表面を有することができる。太陽電池の場合には、基板は、プロセスを引くかまたは鋳造から形成されたインゴットからスライスされる場合に使用される場合が多い。ウェハスライス工程からスライスおよび汚染のために使用されるワイヤソーなどのツールによる基板表面の損傷は、典型的には、 KOH もしくは NaOH などのアルカリ水溶液を用いるか、または HF と HNO_3 の混合物を用いて基板表面の約 $10 \sim 20$ ミクロンをエッチングすることにより除去される。基板は、必要に応じて、基板表面に付着することができる鉄などの重金属を除去するために HCl および H_2O_2 の混合物で洗浄することができる。その後、反射防止テクスチャ加工表面は、時には、例えば、水酸化カリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いて形成される。典型的なシリコンウェハが約 $160 \sim 200$ ミクロンの厚さであるとおり、この得られた基板は、拡大された厚さの寸法で描かれている。

10

【0054】

図1Bは、p型基板を用いる場合に、n型層20が形成され、p-n接合を作成することを模式的に示している。リン拡散層は、オキシ塩化リン(POCl_3)、有機リン化合物、および本明細書に開示される他のものを含む、様々な適切な形態のいずれかで供給される。リン源は、選択的にシリコンウェハの片側のみに塗布することができる。拡散層の深さは、拡散温度および時間を調節することによって変えることができ、一般的に、約 $0.3 \sim 0.5$ ミクロンであり、平方当たり約 $40 \sim 120$ オームのシート抵抗力を有する。リン源は、リンケイ酸ガラス(PSG)などのリン含有液体コーティング材を含むことができる。リン源は、拡散が適切な条件下でアニーリングすることによって行われるスピンコーティングなどのプロセスによって基板の片面のみに塗布することができる。

20

【0055】

図1Cは、基板10上に反射防止コーティング(ARC)/パッシベーション膜30を形成することを示す。 SiN_x 、 TiO_2 または SiO_2 であり得る反射防止コーティング(ARC)/パッシベーション膜30は、上記のn型拡散層20上に形成される。窒化シリコン膜は、時には、水素によるパッシベーションを強めるために $\text{SiN}_x:\text{H}$ として表される。ARC30は、入射光に対する太陽電池の表面反射率を減少させ、発生する電流を増加させる。ARC30の厚さはその屈折率に依存するが、約 $700 \sim 900$ の厚さは、約 $1.9 \sim 2.0$ の屈折率に適する。ARCは、低圧CVD、プラズマCVD、または熱CVDを含む様々な手順によって形成することができる。熱CVDを用いて、 SiN_x コーティングを形成する場合に、出発物質は、ジクロロシラン(SiCl_2H_2)およびアンモニア(NH_3)ガスである場合が多く、膜形成は、少なくとも 700 の温度で行われる。熱CVDを用いる場合には、高温での原料ガスの熱分解が、実質的に水素が存在しない状態で窒化シリコン膜中にて生じ、シリコンと窒素の間の実質的の化学量論組成比、すなわち Si_3N_4 を与える。ARCを形成する他の方法を用いることができる。

30

【0056】

図1Dは、ARC膜30上にペースト組成物500を塗布することを示す。ペースト組成物500は、溶剤および有機亜鉛化合物を含有する溶剤系を含む。このペースト組成物は、任意の適切な技術によって塗布することができる。例えば、ペースト組成物は、基板10の前面におけるスクリーン印刷によって塗布することができる。このペースト組成物500を、約10分間、約 125 で乾燥させる。ペースト溶剤の溶媒が乾燥するかぎり、他の乾燥時間および温度が可能であるが、この段階では燃焼または除去されない。

40

【0057】

図1Dは、さらに、基板10の裏面上に裏面ペースト層を形成することを示している。裏面ペースト層は、1種類以上のペースト組成物を含有することができる。一実施形態において、第1のペースト70は裏面接点の形成を容易にさせ、第2のペースト80は、基板の裏面上でのp+層の形成を容易にする。第1のペースト70は、銀または銀/アルミニウム混合物を含有することができるが、第2のペースト80はアルミニウムを含有することができる。代表的な裏面銀/アルミニウムペーストは、Ferro Corporati

50

on (クリーブランド、オハイオ州) から市販されている Ferro 3398 であり、裏面銀ペーストは、Ferro PS 33-610 または Ferro PS 33-612 である。市販されている代表的な裏面アルミニウム/ニッケルペーストは、Ferro Corporation (クリーブランド、オハイオ州) から市販されている Ferro AL53-120 スタンダード、AL53-112、AL860、または AL5116 である。

【0058】

裏面ペースト層を基板に塗布し、前面ペースト層 500 と同様の方法で乾燥させることができる。この実施形態において、裏面は、ある程度、その後の工程においてより厚い p+ 層を形成する必要があるために、湿潤厚さが約 30 ~ 50 ミクロンになるまで大部分がアルミニウムペーストで覆われる。

10

【0059】

その後、乾燥したペーストを保有するウェハは、1分から数分間、約 650 から約 1000 の炉設定温度で、空気雰囲気を使用して、赤外線ベルト炉内で焼成される。焼成は、一般的に、約 300 ~ 約 550 での有機物の焼却を可能にする温度プロファイルに従って行われ、約 650 ~ 約 1000 のピーク炉設定温度の期間が約 1 秒程度続くが、より低い温度で焼成する場合には、1、3、または 5 分ほどのより長い焼成時間が可能である。

【0060】

焼成は、典型的には、空気雰囲気中で行われる。例えば、約 1 ~ 約 6.4 メートル (40 ~ 250 インチ) / 分、好ましくは 5 ~ 6 メートル / 分 (約 200 ~ 240 インチ / 分) のベルト速度で、6 ゾーン焼成プロファイルを用いることができる。好ましい実施例では、ゾーン 1 は約 18 インチ (45.7 cm) 長であり、ゾーン 2 は約 18 インチ (45.7 cm) 長であり、ゾーン 3 は約 9 インチ (22.9 cm) 長であり、ゾーン 4 は約 9 インチ (22.9 cm) 長であり、ゾーン 5 は約 9 インチ (22.9 cm) 長であり、ゾーン 6 は約 9 インチ (22.9 cm) 長である。それぞれの連続するゾーンの温度は、常にといいわけではないが、典型的には以前のものよりも高い、例えば、ゾーン 1 では 350 ~ 500、ゾーン 2 では 400 ~ 550、ゾーン 3 では 450 ~ 700、ゾーン 4 では 600 ~ 750、ゾーン 5 では 750 ~ 900、ゾーン 6 では 800 ~ 970 である。必然的に、3 を上回る 4、5、6、7、8 もしくは 9 個のゾーンまたはそれ以上を含むゾーンを有する焼成配置が本発明により企図され、それぞれのゾーン長は約 5 ~ 約 20 インチであり、焼成温度は 650 ~ 1000 である。

20

30

【0061】

図 1E は、ペースト 500 の金属部を焼結し、ペースト 500 のガラスフリットを融合することにより、電気接点 501 を作製することを示す。図 1E に模式的に示すとおり、焼成時に、前面ペースト 500 は、窒化シリコン層 30 を焼結および貫通する (すなわち、窒化シリコン層 30 を貫いて焼成することによって、n 型層 20 と電気接点 501 を作製する。裏面上にアルミニウムを含有するペースト 80 が熔融して、シリコンウェハ 10 と反応し、その後、焼成時に凝固して、高濃度の Al ドープメントを含有する部分的 p+ 層 40 を形成する。この層は、一般的に、裏面電界 (BSF) 層と呼ばれ、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるのに役立つ。裏面電極 81 は、ペースト 80 を焼成することにより形成することができる。銀または銀/アルミニウムを含有するペースト 70 は焼成され、裏面接点になる。裏面ペースト 71 の領域は、モジュール製造中に、タブ装着のために使用することができる。ペーストを作製するプロセス、本明細書に開示される太陽電池接点および太陽電池は、本発明の実施形態として企図される。

40

【0062】

実施例

以下の実施例が本発明を説明する。以下の実施例ならびに本明細書および特許請求の範囲の他の箇所において特に示されない限り、全ての部およびパーセントは重量によるものであり、全ての温度は摂氏であり、圧力は大気圧またはほぼ大気圧である。

50

【0063】

15.6 cm x 15.6 cm、160 ~ 200ミクロンの厚さの多結晶シリコンウェハは、窒化シリコン反射防止コーティングでコーティングされる。これらのウェハのシート抵抗力は、約55 ~ 80 /スクエアである。表4に示すようなペースト組成物は、ペースト中に配合され、ペーストは、それぞれシリコンウェハ上に塗布される。表4において、銀粉は、二峰性の粒径分布を有し、粒径の中央値が1 ~ 4ミクロン(83重量%)であるFerro銀粉と、粒径の中央値が0.2 ~ 0.6ミクロン(1重量%)であるサブミクロンAgとの混合物であり、全てFerro Corporation(クリーブランド、オハイオ州)から市販されている。使用されるガラスは、Tgが350 ~ 550である鉛ガラスである。有機金属化合物は、表4のように亜鉛系である。有機溶剤は、エチルセルロース標準4、0.45重量%；エチルセルロース標準45、1.28重量%；チキサトロール(登録商標)ST、0.3重量%；トリトン(登録商標)X-100、0.18重量%；N-Diffusol(登録商標)、0.5重量%；ダウアノール(登録商標)DB、8.45重量%；およびテルピネオール(Terpineol(登録商標))、3.84重量%のブレンドである。

10

【0064】

ペースト組成物は、前面接点フィンガーラインのための約80または110ミクロンの隙間および線の間約2.5mmの間隔がある280または325メッシュスクリーンを使用して印刷される。前面接点を印刷した後、約3分間、約250 で試料を乾燥させる。印刷されたウェハは、Despatch社の6ゾーン赤外線(IR)ベルト炉を用いて空気中で再焼成され、ベルト速度は毎分約5メートル(200")であり、最後のゾーンの温度設定点は920 ~ 940 である。これらのゾーンは、それぞれ18"、18"、9"、9"、9"および9"長である。ほとんどの試料の焼成フィンガー幅は、約100 ~ 約160ミクロンであり、焼成厚さは、約15 ~ 30ミクロンである。

20

【0065】

太陽電池の電気性能は、ASTM G-173-03に従って、AM1.5の太陽条件下で、太陽テスターのモデルNCT-M-180A(NPC Incorporated、デュモン、ニュージャージー州)を用いて測定される。この電氣的検査の結果も表4に示す。EFFは、太陽電池効率()を意味し、RSは、あらかじめ定義される。

30

【0066】

【表4】

表4. 有機亜鉛添加物を含有するペースト

ペースト	ガラス	銀粉	有機金属化合物	有機金属化合物 (%)	有機溶剤	RS	EFF
E1	4.9	84	N/A	N/A	11.1	1.000	1.000
E2	4.9	84	Zn(acac) ₂	0.2	10.9	0.953	0.996
E3	4.9	84	2-エチルヘキサン酸亜鉛 / ネオデカン酸亜鉛混合物	1	10.1	0.969	1.001
E4	4.9	84	2-エチルヘキサン酸亜鉛	0.36	10.74	0.877	1.007

40

50

【 0 0 6 7 】

上記のものには本発明の実施例が含まれる。なお、本発明を説明するために成分または方法の考えられるあらゆる組み合わせを記載することはもちろん不可能であるが、当業者なら、本発明の多くのさらなる組合せおよび置換が可能であることを認識することができる。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲の趣旨および範囲内に入る全てのそのような変更、修正および変形を包含することを意図する。さらに、上記範囲（例えば、組成範囲および条件範囲）が好ましく、当業者が認識するこれらの範囲に限定することは意図せず、これらの範囲は特定のアプリケーション、特定の成分、最終生成物を処理および形成するための条件に依存して変化し得る。一つの範囲は、別の範囲と組み合わせることができる。「含有する」、「有する」、「含む（include）」、および「含む（involve）」という用語は、発明を実施するための形態または特許請求の範囲のいずれかで使用される限りにおいて、このような用語は、「包含する」が特許請求の範囲の転換後として使用されるときに解釈されるような「包含する」という用語と同様に包括的であることが意図される。しかし、場合によって、「含有する」、「有する」、「含む（include）」、および「含む（involve）」という用語が、発明を実施するための形態または特許請求の範囲のいずれかで使用される限りにおいて、このような用語は、「から成る」または「実質的に～からなる」が特許請求の範囲の転換後として使用されるときに解釈されるような「から成る」または「実質的に～からなる」という用語と同様に、部分的または全体的に排他的であることが意図される。

10

【 符号の説明 】

20

【 0 0 6 8 】

- 1 0 p型シリコン基板
- 2 0 n型拡散層
- 3 0 前面のパッシベーション層 / 反射防止コーティング
- 4 0 p+層（裏面電界（BSF））
- 7 0 裏面に形成された第1のペースト
- 7 1 第1ペースト70を焼成することによって形成された裏面電極
- 8 0 裏面に形成された第2のペースト
- 8 1 第2のペースト80を焼成することによって形成された裏面電極
- 5 0 0 前面ペースト
- 5 0 1 ARCを通してペースト500を焼成した後の前面電極

30

【 1 】

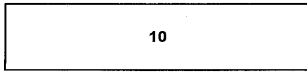


Fig. 1

【 2 】

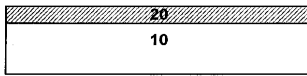


Fig. 2

【 3 】

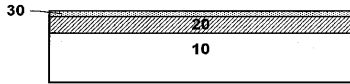


Fig. 3

【 4 】

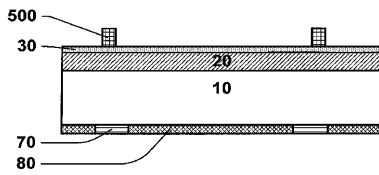


Fig. 4

【 5 】

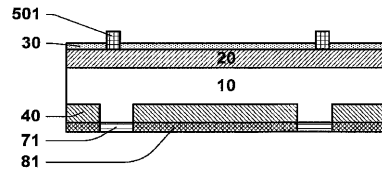


Fig. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 3 C 8/18 (2006.01) C 0 3 C 8/18
 C 0 3 C 8/16 (2006.01) C 0 3 C 8/16

(72)発明者 スリダラン スリニヴァサン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 3 6 ストロンクスビル パイン レイクス ドライブ 1
 4 0 7 3

(72)発明者 シャイク アズィズ エス.
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 1 2 7 サンディエゴ ワインクリーク ロード 1 6
 4 2 1

(72)発明者 クラーク ケネス エー.
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 0 2 6 チェスター タウンシップ ウェッジウッド ドライ
 ブ 7 9 4 0

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特表2011-521401(JP,A)
 特開2007-294677(JP,A)
 特表2011-525887(JP,A)
 特開2006-332032(JP,A)
 特表2009-530845(JP,A)
 特開2006-351530(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 B 1 / 2 2、1 3 / 0 0
 C 0 3 C 8 / 1 6、8 / 1 8、8 / 2 2
 H 0 1 L 3 1 / 0 2 2 4、3 1 / 0 6 8