



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월24일
(11) 등록번호 10-1225909
(24) 등록일자 2013년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) H01B 1/16 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7005188(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년07월07일
심사청구일자 2012년02월28일
(85) 번역문제출일자 2012년02월28일
(65) 공개번호 10-2012-0032573
(43) 공개일자 2012년04월05일
(62) 원출원 특허 10-2010-7011529
원출원일자(국제) 2009년07월07일
심사청구일자 2010년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/003151
(87) 국제공개번호 WO 2010/016186
국제공개일자 2010년02월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-204294 2008년08월07일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001284754 A*
W02007125879 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
교토 에렉스 가부시기가이샤
일본국 교토후 교토시 미나미구 깃쇼잉 오오가와
라쵸 1번지
(72) 발명자
나카야마, 마사시
일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지
오치아이, 노부오
일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김 순 영, 김영철

전체 청구항 수 : 총 5 항

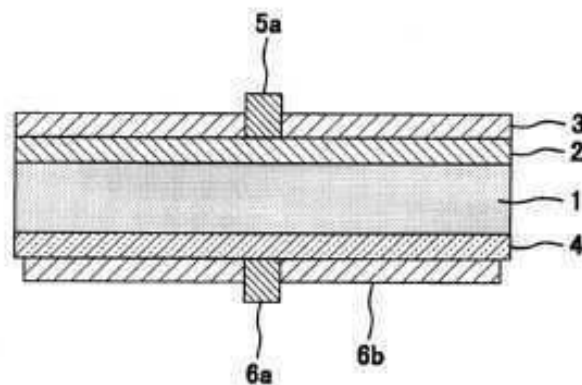
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 태양전지소자의 전극형성용 도전성 페이스트, 태양전지소자 및 그 태양전지소자의 제조방법

(57) 요약

접촉 저항의 증대를 초래하지 않는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트를 제공하기 위해 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트, 알칼리 도류 금속을 포함하는 유기 화합물, 저융점 금속 또는 저융점 금속계 화합물을 함유하고 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

히노츠, 타카시

일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지

나카야마, 유타카

일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지

사쿠라바, 마사미

일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지

후지모리, 와타루

일본 교토 601-8391 교토시 미나미구 키쇼인 오오
가와라쵸 1번지

(30) 우선권주장

JP-P-2008-323940 2008년12월19일 일본(JP)

JP-P-2009-104088 2009년04월22일 일본(JP)

JP-P-2009-113475 2009년05월08일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고,

이 확산층상에 반사 방지층과 표면 전극을 갖고, 반도체 기관의 반수광면측에 이면 전극을 갖는 태양전지 소자의 전극의 형성에 이용되고,

도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트, 및 Te 또는 Se를 함유하며,

상기 Te 또는 Se를 0.01 내지 10 중량%의 범위 내에서 함유하는 것을 특징으로 하는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트.

청구항 2

반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고,

이 확산층상에 반사 방지층과 표면 전극을 갖고, 반도체 기관의 반수광면측에 이면 전극을 갖는 태양전지 소자의 전극의 형성에 이용되고,

도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 저융점 금속계 화합물을 함유하며,

상기 저융점 금속계 화합물로, 0.01 내지 10 중량%의 범위 내에서 TeO_2 를 함유하는 것을 특징으로 하는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Te 또는 Se를 0.1 내지 5 중량%의 범위 내에서 함유하는 것을 특징으로 하는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트.

청구항 4

반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고,

이 확산층상에 반사 방지층과 표면 전극을 갖고, 반도체 기관의 반수광면측에 이면 전극을 갖는 태양전지 소자에 있어서,

표면 전극은 제1항, 제2항 또는 제3항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 페이스트를 반사 방지층상에 인쇄하고 소성하는 것에 의하여 형성된 것을 특징으로 하는 태양전지 소자.

청구항 5

반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고,

이 확산층상에 반사 방지층을 형성하고,

이 반사 방지층상에 제1항, 제2항 또는 제3항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 페이스트를 인쇄하고,

반도체 기관의 반수광면측에 이면 전극용 도전성 페이스트를 인쇄하고,

그리고, 반사 방지층상에 인쇄된 도전성 페이스트를 소성하는 것에 의하여 확산층과 도통시켜서 표면 전극을 형성하고,

이면 전극용 도전성 페이스트를 소성하는 것에 의하여 이면 전극을 형성한 것을 특징으로 하는 태양전지 소자의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 태양전지소자의 전극형성용 도전성 페이스트(paste), 상기 도전성 페이스트를 사용하여 형성된 전극을 가지는 태양전지소자 및 그 태양전지소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적인 태양전지소자는 도 4에서 나타낸 것처럼 반도체기판 21, 확산층22, 반사방지층 23, 이면전극 24 및 표면전극 25를 구비하고 있다.

[0003] 이 태양전지소자는 예를 들면, 이하와 같이 제조된다. 실리콘으로 이루어진 반도체기판 21의 수광면측(표면측)에 불순물의 확산층 22와, 질화실리콘, 산화실리콘 또는 산화티타늄 등으로 이루어진 절연성의 반사방지층 23이 순차적으로 형성된다. 여기서 반도체기판 21은 예를 들면, 붕소 등의 반도체불순물을 $1 \times 10^{16} \sim 10^{18}$ 원자/cm³ 정도 함유하여, 비저항 1. 5Ωcm 정도의 일도전형(예를 들면, p형)을 나타내도록 한 것이다. 단결정 실리콘의 경우는 인상법 등에 의하여 형성되고, 다결정 실리콘의 경우는 주조법 등에 의하여 형성된다. 다결정 실리콘은 대량 생산이 가능하고 제조 비용 면에서 단결정 실리콘보다도 유리하다. 반도체 기판 21은 예를 들면, 인상법이나 주조법에 의하여 형성된 주괴(ingot)를 100 내지 300 μm 정도의 두께로 슬라이스하여 얻어진다.

[0004] 확산층 22는 반도체 기판 21의 수광면에 인 등의 불순물을 확산시켜서 형성되는, 반도체 기판 21의 반대면의 도전형(예를 들면, n 형)을 나타내는 영역이다. 이 확산층 22는 예를 들면, 반도체 기판 21을 로 중에 배치하여 옥시염화인(POCl₃)등의 안에서 가열하는 것에 의하여 형성된다.

[0005] 반사방지층 23은 반사 방지 기능과 아울러 태양전지 소자의 보호를 위해 확산층 22의 수광면측에 형성되는 것이다. 반사방지층 23은 질화 실리콘 막인 경우, 예를 들면, 실란(SiH₄)과 암모니아(NH₃)의 혼합 가스를 글로(glow) 방전 분해로 플라즈마화 하여 퇴적시키는 플라즈마 CVD 법 등으로 형성된다. 예를 들면, 반사방지층 23은 반도체 기판 21과의 굴절율차 등을 고려하여, 굴절율이 1. 8~2. 3 정도가 되도록 되고, 0. 05 μm 내지 1. 0 μm 정도의 두께로 형성된다.

[0006] 반도체 기판 21의 표면에는 표면 전극 25가 형성되고, 이면에는 이면 전극 24가 형성된다. 표면 전극 25는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 필요에 따라 첨가된 물질을 포함하는 도전성 페이스트를 인쇄하고, 건조하고, 소성하여 형성된다. 이면 전극 24도 도전성 페이스트를 인쇄하고, 건조하고, 소성하여 형성되지만, 표면 전극 25와 동일한 도전성 페이스트를 이용할 필요는 없다. 특히, 표면 전극 25는 소성 관통(fire through)의 역할을 담당하고 있고, 적절한 조성과 소성 조건의 선택은 태양전지의 특성을 높이기 위해 중요하다. 이 소성관통(fire through)이란, 소성시, 도전성 페이스트에 포함되어 있는 유리 프리트가 반사방지층 23에 작용하여 해당층을 용해 제거하고, 그 결과, 표면 전극 25와 확산층 22가 접촉하여 표면 전극 25와 확산층 22의 저항 접촉을 얻는 것을 말한다. 표면 전극 25와 확산층 22와의 사이에서 안정적인 저항 접촉을 얻지 못하면, 태양전지의 직렬 저항이 높아져서 곡선 인자(FF)가 작아지는 경향이 있다. 태양전지의 변환 효율은 개방 전압, 단락 전류 밀도 및 FF를 곱하여 얻어지기 때문에 FF가 작아지면 변환 효율은 저하되어 버린다.

[0007] 그런데, 태양전지에 있어서 발전 특성을 높이기 위해서는 전극의 특성이 중요하다. 예를 들면, 전극의 저항값을 내리는 것에 의하여 발전 효율이 높아진다. 이 목적을 달성하기 위해, 예를 들면, 특허 문헌1에는 유기 바인더와, 용제와, 유리 프리트와, 도전성 분말과, Ti, Bi, Zn, Y, In 및 Mo 으로부터 선택된 적어도 1 종의 금속 또는 그 금속 화합물을 포함하는 도전성 페이스트에 있어서, 금속 또는 그 금속 화합물의 평균 입경이 0. 001 μm 이상 0. 1 μm 미만인 도전성 페이스트가 개시되어 있다.

[0008] 특허 문헌1에는 초미립자의 금속 또는 그 금속 화합물을 포함하는 도전성 페이스트를 소성하여 반사 방지층을 통해 존재하는 반도체와 도전성 페이스트와의 사이에 안정되고 높은 도통성과 뛰어난 접착력을 갖는 표면 전극을 형성할 수 있다고 기재되어 있다. 그러나, 도전성 페이스트의 조성, 특히 특허 문헌 1과 같이, 초미립자의 금속 또는 그 금속 화합물을 포함하는 도전성 페이스트를 반도체 기판 표면에 인쇄·건조 후, 소성하면, 도막(페이스트 막)이 수축하여 접촉 저항이 증대하거나, 경우에 따라서는, 페이스트 막과 반도체 기판의 열수축 거동(선팅창율)의 차이에 의하여, 반도체 기판 표면에 마이크로 크랙이 발생하기도 한다. 접촉 저항이 증대하면, 상기와 같이 FF가 작아지고, 변환 효율이 저하되어 버리는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특개 2 0 0 5 - 2 4 3 5 0 0 호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래의 기술이 가지는 이와 같은 문제점을 감안하고 이루어진 것이고, 그 목적은, 접촉 저항의 증대를 초래하지 않는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트 및 그 도전성 페이스트를 이용하여 형성된 전극을 가지는 태양전지 소자 및 그 태양전지 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0012] 또, 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 저융점 금속을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0013] 또, 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과, 저융점 금속을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0014] 또, 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 저융점 금속계 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 도전성 입자, 유기 바인더, 용제, 유리 프리트 및 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과, 저융점 금속계 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0016] 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물은 알칼리 토류 금속 비누인 것이 바람직하다.

[0017] 알칼리 토류 금속 비누는 스테아린산 마그네슘인 것이 바람직하다.

[0018] 저융점 금속은 Te 또는 Se 인 것이 바람직하다.

[0019] 저융점 금속계 화합물은 TeO₂ 인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 저융점 금속을 함유하는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과, 0.1 내지 5 중량%의 저융점 금속을 함유하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 0.01 내지 10 중량%의 저융점 금속계 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과, 0.01 내지 10 중량%의 저융점 금속계 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 태양전지 소자는, 반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고, 이 확산층상에 반사 방지층과 표면 전극을 갖고, 반도체 기관의 반수광면측에 이면 전극을 갖는 태양전지 소자에 있어서, 표면 전극은 상기 도전성 페이스트를 반사 방지층상에 인쇄하고 소성하는 것에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하고 있다.

[0026] 본 발명의 태양전지 소자의 제조 방법은, 반도체 기관의 수광면측에 확산층을 형성하고, 이 확산층상에 반사 방

지층을 형성하고, 이 반사 방지층상에 상기 도전성 페이스트를 인쇄하고, 반도체 기판의 반수광면측에 이면 전극용 도전성 페이스트를 인쇄하고, 그리고, 반사 방지층상에 인쇄된 도전성 페이스트를 소성하는 것에 의하여 확산층과 도통시켜서 표면 전극을 형성하고, 이면 전극용 도전성 페이스트를 소성하는 것에 의하여 이면 전극을 형성하는 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 접촉 저항의 증대를 초래하지 않는 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트 및 그 도전성 페이스트를 이용하여 형성된 전극을 갖는 태양전지 소자 및 그 태양전지 소자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 태양전지 소자의 일 실시 형태의 단면도이다.
 도 2(a)는 본 발명의 태양전지 소자의 일 실시 형태의 수광면측의 평면도이고, 도 2(b)는 본 발명의 태양전지 소자의 일 실시 형태의 반수광면측의 평면도이다.
 도 3은 태양전지 모듈의 일 예시를 나타내는 단면도이다.
 도 4는 일반적인 태양전지 소자의 대략적인 구성을 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] (1)도전성 입자

[0030] 도전성 입자로는, 은 분말, 산화은 분말, 탄산은 분말, 초산은 분말, 은코팅 분말, 은 함유 합금 분말, 니켈 분말, 동분말 등을 들 수 있다. 이들을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0031] 도전성 입자는 은을 70 내지 100 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 반사 방지층 상에 인쇄된 도전성 페이스트를 소성하여 확산층과 도통시키는 경우, 약 750 내지 950℃에서 소성되지만, 은의 경우는 환원성 분위기가 아니더라도, 표면 산화에 의하여 도전성이 저하되지 않기 때문이다.

[0032] 도전성 입자의 배합량은 도전성 페이스트 전체에 대해 65 내지 95 중량%인 것이 바람직하다. 65 중량% 미만이면 도전성 입자의 배합량이 너무 적어 소성하여 얻어지는 수광면 전극의 고유 저항이 상승하는 문제점이 있고, 95 중량%를 초과하면 인쇄성이 나빠지고, 물리적인 접착 강도가 부족해지는 문제점이 있기 때문이다.

[0033] 도전성 입자의 형상은, 비늘 조각 모양, 구형상, 플레이크상, 부정 형상 또는 이들을 혼합한 것일 수 있다.

[0034] 도전성 입자의 평균 입경은, 소결 특성에 영향을 주기 때문에 (입경이 큰 도전성 입자는 입경이 작은 도전성 입자보다도 느린 속도로 소결된다), 0.1 내지 15 μm 가 바람직하다. 0.1 μm 미만이면 소결 속도가 너무 빠르고, 물리적인 접착 강도가 부족해지는 문제점이 있다. 15 μm 를 초과하면, 소결 속도는 약간 완만하게 되지만, 페이스트 안에서의 분산성 및 인쇄성이 나빠져서, 가는 라인을 인쇄하는 것이 곤란해지는 문제점이 있다. 본 명세서에 있어서, 평균 입경이란, 마이크로 트랙식 입자 분포 측정법에 의하여 입경을 측정하는 경우에 있어, 소결 측에서 누적 50%의 입경을 말한다.

[0035] 도전성 입자의 비표면적은, 0.05 내지 5 m^2/g 인 것이 바람직하다. 0.05 m^2/g 미만이면 입경이 커서 가는 라인을 그릴 수 없다. 5 m^2/g 를 초과하면 점도 조정에 다량의 용제가 필요해지는 등, 작업성이 나빠지게 되는 문제점이 있다.

[0036] *(2)유리 프리트

[0037] 본 발명에서 사용 가능한 유리 프리트는, 도전성 페이스트가 750 내지 950℃에서 소성될 때에, 반사 방지층을 침식하여 적절하게 반도체 기판에의 접착이 이루어지도록 300 내지 550℃의 연화점을 갖는 것이 바람직하다. 연화점이 300℃보다 낮다면, 소성이 진행되어 본 발명의 효과를 충분히 얻을 수 없게 되는 문제점

이 있다. 한편, 연화점이 550°C 보다 높으면, 소성시에 충분한 용융 유동이 일어나지 않기 때문에, 충분한 접착 강도를 얻을 수 없게 되는 문제점이 있다. 예를 들면, 유리 프리트로는, Bi계 유리, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 계 유리, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리, Ba계 유리, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 계 유리 등을 이용할 수 있다.

[0038] 유리 프리트의 형상은 한정되지 않고, 구상이어도, 부정형상이어도 좋다.

[0039] 유리 프리트의 배합량은 도전성 페이스트 전체에 대해 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 0.1 중량% 미만이면 접착 강도가 불충분해지는 경우가 있다. 10 중량%를 초과하면, 유리가 뜨거나 후처리 공정에서의 용접 불량이 생길 수 있다.

[0040] 유리 프리트에 관한 보다 상세한 성상으로는, 예를 들면, Bi계 유리 프리트로, B_2O_3 이 1 내지 10 중량%, BaO가 1 내지 10 중량%, Bi_2O_3 이 70 내지 80 중량%, Sb_2O_3 이 1 중량%이하, 그 밖(상기 물질 및 ZnO, CaO를 제외한 것)이 10 중량%이하인 조성을 갖고, 연화점이 약 430°C 인 것을 들 수 있다. Ba계 유리 프리트로, B_2O_3 이 20 중량% 이상, ZnO가 20 중량% 이하, BaO가 40 중량% 이상, CaO가 10 중량% 이상인 조성을 갖고, 연화점이 약 530°C 인 것을 들 수 있다.

[0041] (3)알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과 저융점 금속과 저융점 금속계 화합물

[0042] 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과 저융점 금속은, 소결 억제제로 작용한다. 저융점 금속이란, 융점이 500°C 이하의 금속을 말하여, 예를 들면, 아연(융점 419.6°C), 납(융점 327.5°C), 주석(융점 231.97°C), 비스무트(융점 271.3°C), 텔루르(Te)(융점 449.5°C), 셀렌(Se)(융점 217°C)을 들 수 있다. 이 중에서 비저항이 $0.436\Omega\text{cm}$ 의 반도체인 텔루르를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 저융점 금속에 대신해서 도전성 페이스트의 소성 온도 이하의 융점을 갖는 물질, 예를 들면, 이산화텔루르(융점 732.6°C)를 이용할 수 있다. 요컨대, 저융점 금속에 대신해서, 도전성 페이스트의 소성 온도 이하의 융점을 갖는 물질(이산화텔루르와 같은 저융점 금속계 화합물) 또는 도전성 페이스트의 소성 온도 이하의 온도에 있어서 화학 반응(물리 변화)을 일으키는 물질을 이용할 수 있다.

[0043] 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물로는 알칼리 토류 금속 비누가 바람직하다. 구체적인 알칼리 토류 금속 비누로는, 스테아린산 Ca, 스테아린산 Mg, 스테아린산 Sr, 글루콘산 Mg 등을 들 수 있다.

[0044] 이 알칼리 토류 금속 비누는 표면 활성이 높고, 도전성 입자를 일종의 보호 콜로이드처럼 균일하게 분산시킴과 동시에, 대기중에서 소성하면, 도전성 입자의 과잉 소결을 억제한다. 그 결과, 반도체 기관의 주성분인 반금속 원소 Si와 큰 차이가 없는 열수축 거동을 나타내는 것을 기대할 수 있다. 또, 도전성 페이스트가 저융점 금속 또는 저융점 금속계 화합물을 포함하는 경우, 그 도전성 페이스트를 대기 분위기로 소성하면, 저융점 금속 또는 저융점 금속계 화합물이 산화되기 쉬워진다. 즉, 도전성 페이스트의 소성 과정에 있어 산화물 피막이 자연히 형성되기 때문에, 도전성 입자의 과잉 소결이 억제되고, 반도체 기관의 주성분인 반금속 원소 Si와 큰 차이가 없는 열수축 거동을 나타내는 것을 기대할 수 있다. 이와 같이 하여, 반도체 기관 표면에 본 발명의 도전성 페이스트를 인쇄·건조 후, 소성시에 있어서 마이크로 크랙의 발생이나 접착 저항의 증대를 초래하지 않는 것이다.

[0045] 이상과 같은 효과를 얻기 위해서 도전성 페이스트는, 적정량의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물, 적정량의 저융점 금속, 적정량의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과 저융점 금속, 적정량의 저융점 금속계 화합물, 또는 적정량의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물과 저융점 금속계 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 또, 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 저융점 금속을 함유하는 것이 바람직하다. 또, 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물 및 0.1 내지 5 중량%의 저융점 금속을 함유하는 것이 바람직하다. 또, 도전성 페이스트는, 0.01 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는, 0.1 내지 8 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%의 저융점 금속계 화합물을 함유한다. 또한, 도전성 페이스트는, 0.1 내지 5 중량%의 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물 및 0.01 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는, 0.1 내지 8 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%의 저융점 금속계 화합물을 함유한다. 상기 수치 범위의 하한 미만이면, 도전성 입자의 소결 억제 효과를 얻을 수 없고, 상기 수치 범위의 상한을 초과하면, 저항이 증대해서 FF값이 작아지기 때문이다.

[0046] 또, 페로셀렌(Ferro Selen), 셀렌화합금, 이산화셀렌, 아셀렌산염, 셀렌산염, 이황화셀렌, 셀렌유기금속화합물

등의 S e의 화합물을 도전성 페이스트에 함유할 수 있다.

[0047] 또한, 염화텔루르, 이산화텔루르, 아텔루르산화합물, 텔루르화아연, 4브롬화텔루르, 텔루르화알루미늄, 텔루르화카드뮴, 텔루르화수소, 텔루르화갈륨, 텔루르화나트륨, 텔루르화갈륨, 텔루르화은, 텔루르화크롬, 텔루르화게르마늄, 텔루르화코발트, 텔루르화수은, 텔루르화주석, 텔루르화텅스텐, 텔루르화티탄, 텔루르화동, 텔루르화연, 텔루르화비스무트, 텔루르화비스, 텔루르화망간, 텔루르화몰리브덴, 텔루르산, 메타텔루르산암모늄, 메타텔루르산갈륨, 메타텔루르산루비듐, 메타텔루르산나트륨, 메타텔루르산납, 요오드화텔루르, 황화텔루르, 디페닐디텔루리도(diphenyl ditelluride), 옥틸산텔루르 등의 텔루르의 무기화합물, 텔루르의 유기금속화합물 등의 T e의 화합물을 도전성 페이스트에 함유할 수 있다.

[0048] 상기로부터 선택된 S e의 화합물 및 T e의 화합물 중의 어느 한 종류의 금속 화합물 또는 S e의 화합물 및 T e의 화합물의 모두를 도전성 페이스트에 함유할 수 있다.

[0049] 특히, Z n T e는 최소 에너지 갭(가전자대와 공대와의 에너지 차)이 2.26 e V의 직접 천이형의 화합물 반도체이고, 은을 첨가할 때의 불순물 준위는 가전자대의 정점으로부터 0.11 e V로 비교적 가까운 곳에 있다. 가전자대의 전자가 가전자대와 공대와의 사이에 있는 금지대를 초과하여 공대로 이전되기에 충분한 에너지를 부여받지 않는다면, 전자는 가전자대에 머물러 있기 때문에 전기 전도는 생기지 않지만, 열 또는 빛의 흡수에 의하여 전자가 가전자대 또는 불순물 준위로부터 날아오른 것에 의하여 전기 전도가 일어난다. 이 점에서, 불순물 준위와 가전자대와의 에너지 차이가 작은 것이 유리하고, T e의 화합물 중에서, 특히 Z n T e를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0050] (4)유기 바인더

[0051] 유기 바인더로는, 한정되는 것이 아니지만, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 아크릴수지, 알키드 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리우레탄계 수지, 로진계 수지, 테르펜계 수지, 페놀계 수지, 지방족계 석유 수지, 아크릴산 에스테르계 수지, 크실렌계 수지, 쿠마론인덴(Coumarone-Indene)계 수지, 스티렌계 수지, 디시클로펜타디엔계 수지, 폴리부텐계 수지, 폴리에테르계 수지, 요소계 수지, 멜라민계 수지, 초산비닐계 수지, 폴리이소부틸계 수지 등을 이용할 수 있다.

[0052] 유기 바인더의 배합량은 도전성 페이스트 전체에 대해 0.1 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 0.1 중량% 미만이면, 충분한 접착 강도를 확보할 수 없다. 한편, 30 중량%를 초과하면, 페이스트의 점도 상승에 의하여 인쇄성이 저하된다.

[0053] (5)용제

[0054] 용제는, 한정되는 것이 아니지만, 헥산, 톨루엔, 에틸셀로솔브, 시클로헥산, 부틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 아세테이트, 부틸칼비톨, 부틸칼비톨아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디아세톤알콜타피네올메틸에틸케톤, 벤질알코올 등을 들 수 있다.

[0055] 용제의 배합량은 도전성 페이스트 전체에 대해 1 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 그 범위 밖이면, 페이스트의 인쇄성이 저하되기 때문이다.

[0056] (6)분산제

[0057] 스테아린산, 팔미트산, 미리스틴(myristin)산, 올레인산, 라우린산 등의 분산제를 도전성 페이스트에 배합할 수 있다. 또한, 분산제는 일반적인 것이라면, 유기산으로 한정되지는 않는다. 이들 분산제의 배합량은 도전성 페이스트 전체에 대해 0.05 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 0.05 중량% 미만이면 페이스트의 분산성이 나빠지는 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하면 소성에 의하여 얻어지는 수광면 전극의 고유 저항이 상승하는 문제점이 있다.

[0058] (7)그 밖의 첨가제

[0059] 본 발명에 있어서 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 실란커플링제, 소포제, 점도 조정제 등의 각종 첨가제를 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 배합할 수 있다.

[0060] (8)태양전지 소자의 제조 방법

[0061] 본 발명의 태양전지 소자의 제조 방법에 관하여 상세하게 설명한다.

[0062] 도 1은, 본 발명의 태양전지 소자의 일 실시 형태의 단면의 구조를 나타내는 개략도이다. 도 2는, 본 발명의

전극 형상의 일례를 나타내는 도이고, 도 2(a)는 태양전지 소자의 수광면측(표면)의 평면도, 도 2(b)는 태양전지 소자의 반수광면측(이면)의 평면도이다.

[0063] 실리콘 기판 1은, 단결정 또는 다결정 실리콘등으로 이루어진다. 이 실리콘 기판 1은, 붕소 등의 일도전형 반도체 불순물을 함유하고, 비저항은, 예를 들면, 1.0 내지 2.0 Ωcm 정도이다. 단결정 실리콘 기판의 경우는 인상법 등에 의하여 형성되고, 다결정 실리콘 기판의 경우는 주조법 등에 의하여 형성된다. 인상법이나 주조에 의하여 형성된 실리콘의 주피를 200 μm 이하, 바람직하게는 150 μm 이하의 두께로 슬라이스하여 실리콘 기판 1이라고 한다. 또한, 이하의 설명에 있어서는 p형 실리콘 기판을 이용하여 설명하지만, n형 실리콘 기판을 이용해도 상관없다.

[0064] 이 실리콘 기판 1은, 그 슬라이스 면을 청정화하기 위해, 표면을 NaOH나 KOH, 또는 불산이나 불화질산 등으로 미량 에칭된다.

[0065] 그 후, 광입사면으로 된 실리콘 기판 표면(수광면)측에, 드라이 에칭이나 웨트 에칭등을 이용하여, 광반사율 저감 기능을 갖는 요철면(조면)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0066] 다음에, n형 확산층 2를 형성한다. n형화 도핑 원소로는, 인을 이용하는 것이 바람직하고, 시트 저항이 40 내지 100 Ω/\square 정도의 n^+ 형으로 한다. 이것에 의해, p형 실리콘 기판 1과의 사이에 pn접합부가 형성된다.

[0067] n형 확산층 2는 실리콘 기판의 수광면에 형성되고, 페이스트상태로 한 P_2O_5 를 도포하여 열 확산시키는 도포 열 확산법, 가스 상태로 한 $POCl_3$ 을 확산원으로 한 기상열 확산법, 및 P^+ 이온을 직접 확산시키는 이온 기워맞춤법 등에 의하여 형성된다. 이 n형 확산층 2는, 0.3 내지 0.5 μm 정도의 깊이로 형성된다.

[0068] 또한, 확산을 예정하지 않는 부위에도 확산 영역이 형성된 경우, 후에 에칭에 의하여 제거하면 된다. 후술하듯이, 이면(반수광면)의 BSF 영역을 알루미늄 페이스트에 의하여 형성하는 경우는, p형 도프제인 알루미늄을 충분한 농도로 충분한 깊이까지 확산시킬 수 있고, 얇은 n형 확산층의 영향은 무시할 수 있기 때문에, 이면측에 형성된 n형 확산층을 특별히 제거할 필요는 없다.

[0069] n형 확산층 2의 형성 방법은 상기에 의해 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 박막 기술을 이용하여 수소화 무정형 실리콘 막이나, 미결정 실리콘 막을 포함하는 결정질 실리콘 막 등을 형성할 수 있다. 또한, p형 실리콘 기판 1과 n형 확산층 2와의 사이에 i형 실리콘 영역(도시하지 않음)을 형성할 수 있다.

[0070] 다음에, 반사 방지층 3을 형성한다. 반사 방지층 3의 재료로는, $SiNx$ 막(Si_3N_4 를 중심으로 하여 조성 x에는 폭이 있다), TiO_2 막, SiO_2 막, MgO 막, ITO 막, SnO_2 막, ZnO 막 등을 이용할 수 있다. 그 두께는, 적당한 입사광에 대하여 무반사 조건을 재현할 수 있도록, 반도체 재료에 대하여 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 실리콘 기판 1에 대해서는, 굴절율은 1.8 내지 2.3 정도, 두께는 500 내지 1000 Å 정도로 하면 된다.

[0071] 반사 방지층 3의 제법으로는, CVD 법, 증착법 또는 스퍼터법 등을 이용할 수 있다.

[0072] 다음에, BSF(Back Surface Field)층 4를 형성하는 것이 바람직하다. 여기에서, BSF층이란, 실리콘 기판 1의 이면측에 일도전형 반도체 불순물이 고농도로 확산된 영역을 말하고, 캐리어의 재결합에 의한 변환 효율의 저하를 막는 역할을 다하는 것이다. 불순물 원소로는, 붕소나 알루미늄을 이용할 수 있고, 불순물 원소 농도를 고농도로 하여 p^+ 형으로 하여 후술하는 이면 전극 6과의 사이에 저항 접촉을 얻을 수 있다.

[0073] BSF층 4의 제법으로는, BBr_3 을 확산원으로 한 열확산법을 이용하여 800 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 정도에서 형성할 수 있다. 열 확산법을 이용하는 경우는, 이미 형성해 있는 n형 확산층 2에 산화막 등의 확산 배리어를 미리 형성해 두는 것이 바람직하다. 다른 제법으로서, 알루미늄을 이용한 경우, 알루미늄 분말 및 유기 비히클(vehicle)을 포함하는 알루미늄 페이스트를 도포한 후, 600 내지 850 $^{\circ}\text{C}$ 정도에서 소성하여 알루미늄을 실리콘 기판 1로 향하여 확산하는 방법을 이용할 수 있고, 이 방법에 의하면 도포면에 원하는 확산 영역을 형성할 수 있으면서 동시에, 이면측의 불필요한 확산층을 제거할 필요가 없다. 게다가, 소성된 알루미늄은 그대로 이면 전극의 집전 전극으로 이용할 수 있다.

[0074] 다음에, 도 2(a)에 나타내는 버스 바(bus bar) 전극 5a 및 핑거(finger) 전극 5b로 된 표면 전극 5와, 도

2(b)에 나타내는 버스 바 전극 6a 및 집전 전극 6b로 된 이면 전극 6을, 실리콘 기판 1의 표면측 및 이면측에 형성한다.

[0075] 표면 전극 5는, 실리콘 기판 1위에 공지된 도포법을 이용하여 본 발명의 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트를 도포하고, 피크 온도가 750 내지 950℃ 정도에서 수 십초 내지 수 십분간 소성하여 형성할 수 있다.

[0076] 이면 전극 6은, 도 2(b)에 나타나듯이, 은 분말, 알루미늄 분말, 유기 바인더, 용제 및 유리 프리트를 포함하는 은-알루미늄 페이스트를 도포·소성하여 형성된 버스 바 전극 6a와, 알루미늄 분말, 유기 바인더, 용제 및 유리 프리트를 포함하는 알루미늄 페이스트를 실리콘 기판 1의 거의 전면에서 도포·소성하여 형성된 집전 전극 6b를, 일부가 겹쳐지도록 구성해도 좋다.

[0077] 또한, 표면 전극 및 이면 전극에 관하여, 각각의 전극 형성용 페이스트를 도포·건조한 후, 동시에 소성하면, 제조 공정을 줄일 수 있기 때문에 바람직하다. 각 페이스트 도포의 순서는 특히 한정되는 것이 아니다.

[0078] 도전성 페이스트에 의한 전극 형성 패턴은, 태양전지 소자로부터 효율적으로 집전하기 위해, 일반적으로 사용되고 있는 패턴, 예를 들면, 표면 전극의 경우라면, 도 2(a)에 나타나듯이, 빗모양 패턴을 채용할 수 있다.

[0079] (9)태양전지 모듈의 제조 방법

[0080] 상기와 같이 하여 제조한 태양전지 소자를 이용하여 태양전지 모듈을 제조하는 방법의 일례에 관하여 설명한다.

[0081] 도 3에 나타난 것처럼, 배선 11에 의하여, 인접한 태양전지 소자 12의 표면 전극과 이면 전극을 접속하고, 투명 열가소성 수지 등으로 된 표면측 충전재 13과 투명 열가소성 수지 등으로 된 이면측 충전재 14에 의하여 태양전지 소자 12를 끼워 넣고, 또한, 표면측 충전재 13의 상측에 유리로 된 투명 부재 15를 배치하고, 이면측 충전재 14의 하측에 기계 특성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 시트를 내후성이 우수한 폴리불화비닐 필름으로 덮은 이면보호재 16을 배치하며, 이러한 적층 부재를 적절한 진공으로 탈기하여, 가열·압박하여 일체화하는 것이 바람직하다. 또, 복수의 태양전지 소자 12가 직렬 접속되어 있는 경우, 복수의 소자 중 최초 소자와 최후 소자의 전극의 한 끝을 출력취출부인 단자박스 17에 출력취출배선 18에 의하여 접속하는 것이 바람직하다. 또한, 태양전지 모듈은, 통상 장기 동안 야외에 방치되기 때문에, 알루미늄 등으로 된 틀에 의하여 주위를 보호하는 것이 바람직하다.

[0082] 실시예

[0083] 이하에서 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 범위를 벗어나지 않는 범위에서 적절히 변경이나 수정이 가능하다.

[0084] (1)반도체 웨이퍼의 준비

[0085] 두께가 200μm, 외형이 20mm×20mm의 크기, 비저항이 1.5Ωcm의 다결정 실리콘의 p형 실리콘 기판의 표면에 n형 확산층을 형성하고, 또한, n형 확산층 위에 SiNx의 반사방지층을 형성한 반도체 웨이퍼를 준비하였다.

[0086] (2)도전성 페이스트의 제조

[0087] a. B S F층과 이면 집전 전극 형성용의 도전성 페이스트

[0088] 평균 입경이 약 3μm의 알루미늄 분말 70 중량부와, 에틸 셀룰로오스(유기 바인더) 1 중량부와, 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트(2,2,4-trimethyl 1,3-pentandiol monoisobutylate)(용제) 28 중량부 및 연화점이 약 405℃인 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO계 유리 프리트 1 중량부를 3개 볼 밀로 혼합하여 페이스트상으로, B S F층과 이면 집전 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.

[0089] b. 이면 버스 바 전극 형성용의 도전성 페이스트

[0090] 평균 입경이 약 1μm의 은 분말 80 중량부, 평균 입경이 약 3μm의 알루미늄 분말 2.4 중량부, 에틸 셀룰로오스(유기 바인더) 1 중량부와, 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트(용제) 15 중량부와, 연화점이 약 405℃의 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO계 유리 프리트 1.5 중량부 및 스테아린산 0.1 중량부를 3개 볼 밀로 혼합하여 페이스트상으로, 이면 버스 바 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.

- [0091] c. 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트
- [0092] 《실시예 1 내지 17(Bi계 유리 프리트를 함유하는 도전성 페이스트)의 조성》
- [0093] 실시예 1 내지 7은, 도전성 입자(평균 입경 $0.4\ \mu\text{m}$ 의 Ag 분말) 86 중량부, 연화점이 약 430°C 의 Bi계 유리 프리트(B_2O_3 이 1 내지 10 중량%, BaO가 1 내지 10 중량%, Bi_2O_3 이 70 내지 80 중량%, Sb_2O_3 이 1 중량% 이하, 그 밖(상기 물질 및 ZnO, CaO를 제외한 것)이 10 중량%이하인 조성의 것) 1 중량부, 에틸 셀룰로오스 1 중량부(유기 바인더), 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트 11 중량부(용제) 및 스테아린산 0.5 중량부(분산제)에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, 알칼리 토류 금속 비누와 Te를 배합하였다. 또한, 상기 도전성 입자, Bi계 유리 프리트, 에틸 셀룰로오스, 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트 및 스테아린산과의 배합으로 되는 것을, 이하, 제 1 주페이스트 조성이라고 한다.
- [0094] 또, 실시예 8 내지 11은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, 스테아린산Mg만을 배합하였다.
- [0095] 또, 실시예 12 및 13은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, 스테아린산 Mg와 TeO_2 를 배합하였다.
- [0096] 또, 실시예 14는, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, Te만을 배합하였다.
- [0097] 또, 실시예 15로는, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, TeO_2 만을 배합하였다.
- [0098] 또, 실시예 16으로는, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, Se만을 배합하였다.
- [0099] 또, 실시예 17으로는, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 1에 나타난 것처럼, ZnTe만을 배합하였다.
- [0100] 그리고, 실시예 1 내지 17의 조성을 3개 롤 밀로 혼합하여 페이스트상으로 하고, 또한, 후술할 스크린 인쇄시의 페이스트의 점도가 약 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 로 되도록 상기 유기 용제를 적절히 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 하여, 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.
- [0101] 《실시예 18 내지 32(Ba계 유리 프리트를 함유하는 도전성 페이스트)의 조성》
- [0102] 실시예 18 내지 24는, 도전성 입자(평균 입경 $0.4\ \mu\text{m}$ 의 Ag 분말) 86 중량부, 연화점이 약 530°C 의 Ba계 유리 프리트(B_2O_3 이 20 중량%이상, ZnO가 20 중량%이하, BaO가 40 중량%이상, CaO가 10 중량%이상인 조성의 것) 1 중량부, 에틸 셀룰로오스 1 중량부(유기 바인더), 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트 11 중량부(용제) 및 스테아린산 0.5 중량부(분산제)에 대하여, 이하의 표 2에 나타난 것처럼, 스테아린산 Mg와 TeO_2 를 배합하였다. 또한, 상기 도전성 입자, Ba계 유리 프리트, 에틸 셀룰로오스, 2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트 및 스테아린산과의 배합으로 되는 것을, 이하, 제2주 페이스트 조성이라고 한다.
- [0103] 또, 실시예 25 내지 31은, 제 2 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 2에 나타난 것처럼, TeO_2 만을 배합하였다.
- [0104] 또, 실시예 32는, 제 2 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 2에 나타난 것처럼, Te만을 배합하였다.
- [0105] 그리고, 실시예 18 내지 32의 조성을 3개 롤 밀로 혼합하는 것에 의하여 페이스트상으로 하고, 또한, 후술할 스크린 인쇄시의 페이스트의 점도가 약 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 로 되도록, 상기 유기 용제를 적절히 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 하여, 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.
- [0106] 《비교예 1 내지 6(Bi계 유리 프리트를 함유하는 도전성 페이스트)의 조성》
- [0107] 또, 비교예 1 내지 5은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 3에 나타난 것처럼, 1 중량부의 Te에 알칼리 토류 금속 비누를 대신하여 다른 화합물을 배합하였다.
- [0108] 또, 비교예 6은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 3에 나타난 것처럼, 아무것도 배합하지 않았다.
- [0109] 그리고, 비교예 1 내지 6의 조성을 3개 롤 밀로 혼합하는 것에 의하여 페이스트상으로 하고, 또한, 후술할

스크린 인쇄시의 페이스트의 점도가 약 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 로 되도록, 상기 유기 용제를 적절히 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 하여, 비교예로 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.

[0110] 《비교예 7(Ba계 유리 프리트를 함유하는 도전성 페이스트)의 조성》

[0111] 또, 비교예 7은, 제 2 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 4에 나타난 것처럼, 아무것도 배합하지 않았다.

[0112] 그리고, 비교예 7의 조성을 3개 물 밀로 혼합하는 것에 의하여 페이스트상으로 하고 또한, 후술할 스크린 인쇄시의 페이스트의 점도가 약 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 로 되도록, 상기 유기 용제를 적절히 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 하여, 비교예로 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.

[0113] 《참고예 1 내지 9의 조성》

[0114] 또, 참고예 1 내지 3은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, 스테아린산 Mg를 다량으로 배합하였고, 참고예 4은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, Te를 다량으로 배합하였고, 참고예 5은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, Se를 다량으로 배합하였고, 참고예 6은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, TeO_2 를 다량으로 배합하였고, 참고예 7은, 제 1 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, ZnTe를 다량으로 배합하였고, 참고예 8, 9은, 제 2 주페이스트 조성에 대하여, 이하의 표 5에 나타난 것처럼, TeO_2 를 다량으로 배합하였다. 그리고, 참고예 1 내지 9의 조성을 3개 물 밀로 혼합하는 것에 의하여 페이스트상으로 하고 또한, 후술할 스크린 인쇄시의 페이스트의 점도가 약 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 로 되도록, 상기 유기 용제를 적절히 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 하여, 참고예로 표면 버스 바 전극과 표면 핑거 전극 형성용의 도전성 페이스트를 얻었다.

표 1

	Te 및 TeO_2 이외의 첨가물		Te (중량부)	TeO_2 (중량부)	FF 값
	종류	중량부			
실시예 1	스테아린산 Ca	1	1	0	0.665
실시예 2	글루콘산 Mg	1	1	0	0.667
실시예 3	스테아린산 Sr	1	1	0	0.569
실시예 4	스테아린산 Mg	1	1	0	0.692
실시예 5	스테아린산 Mg	2	1	0	0.735
실시예 6	스테아린산 Mg	4	1	0	0.645
실시예 7	스테아린산 Mg	5	1	0	0.520
실시예 8	스테아린산 Mg	1	0	0	0.459
실시예 9	스테아린산 Mg	2	0	0	0.498
실시예 10	스테아린산 Mg	4	0	0	0.480
실시예 11	스테아린산 Mg	5	0	0	0.462
실시예 12	스테아린산 Mg	1	0	1	0.730
실시예 13	스테아린산 Mg	1	0	2	0.750
실시예 14	스테아린산 Mg	0	1	0	0.669
실시예 15	—	0	0	2	0.708
실시예 16	Se	2	0	0	0.642
실시예 17	ZnTe	4	0	0	0.628

[0115]

표 2

	Te 및 TeO ₂ 이외의 첨가물		Te (중량부)	TeO ₂ (중량부)	FF 값
	종류	중량부			
실시예 18	스테아린산 Mg	1	0	0.1	0.611
실시예 19	스테아린산 Mg	1	0	0.5	0.759
실시예 20	스테아린산 Mg	1	0	1	0.768
실시예 21	스테아린산 Mg	1	0	2	0.771
실시예 22	스테아린산 Mg	1	0	4	0.780
실시예 23	스테아린산 Mg	1	0	8	0.690
실시예 24	스테아린산 Mg	1	0	10	0.611
실시예 25	—	0	0	0.1	0.565
실시예 26	—	0	0	0.5	0.710
실시예 27	—	0	0	1	0.731
실시예 28	—	0	0	2	0.751
실시예 29	—	0	0	4	0.756
실시예 30	—	0	0	8	0.650
실시예 31	—	0	0	10	0.601
실시예 32	—	0	4	0	0.755

[0116]

표 3

	Te 및 TeO ₂ 이외의 첨가물		Te (중량부)	TeO ₂ (중량부)	FF 값
	종류	중량부			
비교예 1	산화 Mg	1	1	0	0.284
비교예 2	스테아린산 Ni	1	1	0	0.430
비교예 3	스테아린산 Cu	1	1	0	0.315
비교예 4	탄산스트론튬	1	1	0	0.248
비교예 5	불화 Ca	1	1	0	0.342
비교예 6	—	0	0	0	0.270

[0117]

표 4

	Te 및 TeO ₂ 이외의 첨가물		Te (중량부)	TeO ₂ (중량부)	FF 값
	종류	중량부			
비교예 7	—	0	0	0	0.282

[0118]

표 5

	Te 및 TeO ₂ 이외의 첨가물		Te	TeO ₂	FF 값
	종류	중량부	(중량부)	(중량부)	
참고예 1	스테아린산 Mg	8	1	0	0.276
참고예 2	스테아린산 Mg	15	1	0	0.370
참고예 3	스테아린산 Mg	8	0	0	0.270
참고예 4	—	0	15	0	단락
참고예 5	Se	15	0	0	단락
참고예 6	—	0	0	15	단락
참고예 7	ZnTe	15	0	0	단락
참고예 8	—	0	0	15	단락
참고예 9	스테아린산 Mg	1	0	15	단락

[0119]

[0120]

(3)도전성 페이스트의 인쇄

[0121]

상기 (2) a와 같이 제조한 도전성 페이스트를, (1)와 같이 준비한 반도체 웨이퍼의 이면측의 거의 전면에 스크린 인쇄에 의하여 도포하고, 그 도전성 페이스트의 위에, 도 2(b)의 6 a에 나타난 것과 같은 형상이 되도록 (2) b와 같이 제조한 도전성 페이스트를 스크린 인쇄에 의하여 도포하고, 150℃에서 5분간 건조한 후, 자연 방냉에 의하여 실온까지 냉각하였다.

[0122]

다음에, (1)와 같이 준비한 반도체 웨이퍼의 표면측에, 도 2(a)의 5 a 및 5 b에 나타난 것과 같은 형상으로 되도록 (2) c와 같이 제조한 도전성 페이스트를 스크린 인쇄에 의하여 도포하고, 150℃에서 5분간 건조한 후, 자연 방냉에 의하여 실온까지 냉각하였다.

[0123]

(4)소성

[0124]

이상과 같이 도전성 페이스트를 도포한 반도체 웨이퍼를, BTU사제의 모델 PV309에서 4 존의 가열 존이 있는 고속 소성로에 삽입하고, Datapaque 사의 온도 로거(logger)로 반도체 웨이퍼 표면의 최고 온도를 확인하면서, 그 표면 최고 온도를 소성 온도로 하여, 800℃의 소성 온도에서 1분간 소성하였다. 이 소성 과정에 있어, 반도체 웨이퍼의 이면측에 도포한 알루미늄이 반도체 웨이퍼 측에 확산하여, 도 1의 4에 나타난 것과 같은 BSF층이 형성되고, 동시에 도 1의 6 b에 나타난 것과 같은 집전 전극이 형성되는 것이다.

[0125]

(5)전기 특성의 평가

[0126]

이상과 같이 하여 제작한 태양전지 소자 시험편의 FF값을 구하였다. 구체적으로는, 공진 전기 기계 주식회사제의 상품명 KST-15Ce-1s의 테스터와, 칸사이 과학기기사제의 상품명 XES-502S의 솔러 모의 실험 장치를 이용하여, 전압-전류 곡선으로부터 FF값을 구하였다. 표 1, 표 2, 표 3, 표 4, 표 5에, 각 실시예, 비교예 및 참고예의 FF값을 나타내었다. FF값의 수치가 클수록 변환 효율이 높은 것을 나타내고 있다.

[0127]

표 1, 표 2와 표 3, 표 4, 표 5와의 비교에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1 내지 32의 FF값은, 비교예 1 내지 7 및 참고예 1 내지 3과 비하여 큰 FF값을 나타내고 있다.

[0128]

실시예 1 내지 7과 실시예 8 내지 11과의 비교에서 알 수 있듯이, 적정량의 Te에 적정량의 알칼리 토류 금속 비누를 함유하는 것의 FF값은, Te를 함유하지 않고 알칼리 토류 금속 비누(스테아린산 Mg)만을 함유하는 것의 FF값보다 커지는 것을 알 수 있다.

[0129]

또, 실시예 1 내지 4를 보면, 알칼리 토류 금속 비누 중에서도 스테아린산 Mg를 배합한 것의 FF값이 다른 알칼리 토류 금속 비누를 첨가한 것의 FF값보다 큰 것을 알 수 있다.

[0130]

또, 실시예 4와 실시예 12를 보면, 스테아린산 Mg에 TeO₂를 배합한 것의 FF값은, 스테아린산 마그네

습에 Te를 배합한 것의 FF값보다 커지는 것을 알 수 있다.

- [0131] 소결 억제 효과를 이롭과 동시에 FF값을 크게 하기 위해서는, 1 중량부의 Te에 대한 스테아린산 Mg의 첨가량을 1 내지 5 중량부 정도로 하는 것이 바람직한 것을 알 수 있다. 또한, 표 1에 의하면, 그러한 스테아린산 Mg의 첨가량 범위에 있어 FF값을 가장 크게 하기 위해서는, 1 중량부의 Te에 대한 스테아린산 Mg의 첨가량은 2 중량부 및 그 부근(1.5 내지 2.5 중량부 정도)이 바람직한 것이 추정된다.
- [0132] 또, 실시예 12와 실시예 20, 실시예 13과 실시예 21, 실시예 15와 실시예 28를 비교하면, Bi계 유리 프리트보다 Ba계 유리 프리트를 이용한 쪽이 FF값이 커지는 경향이 있는 것을 알 수 있다.
- [0133] 또한, Ba계 유리 프리트를 이용한 경우에 있어, 실시예 25 내지 31를 보면, TeO₂를 2 내지 4 중량부 배합하는 것에 의하여, 0.75보다 높은 FF값을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 또, Ba계 유리 프리트를 이용한 경우, 실시예 18 내지 24를 보면, TeO₂와 1 중량부의 스테아린산 Mg를 함께 함유하는 경우, TeO₂가 0.5 중량부에서도 0.75보다 높은 FF값을 얻을 수 있고, 1 중량부의 스테아린산 Mg와 1 내지 4 중량부의 TeO₂를 함유하면, FF값은 가장 커지는 것을 알 수 있다. 또한, Ba계 유리 프리트를 이용한 경우, 실시예 32를 보면, 스테아린산 Mg를 함유하지 않아도, Te를 4 중량부 함유하면, 0.75보다 높은 FF값을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0134] 또, 실시예 4 내지 7과 참고예 1, 2와의 비교에서 알 수 있듯이, 1 중량부의 Te를 함유해도 스테아린산 마그네슘의 배합량이 너무 많으면, Ag 입자의 소결 억제 효과는 충분히 발휘되지만, 한편, 저항이 증대하기 때문에 FF값은 저하되는 것을 알 수 있다.
- [0135] 또, 실시예 8 내지 11과 참고예 3과의 비교에서 알 수 있듯이, 스테아린산 마그네슘의 배합량이 너무 많으면, Ag 입자의 소결 억제 효과는 충분히 발휘되지만, 한편, 저항이 증대하기 때문에 FF값은 저하되는 것을 알 수 있다.
- [0136] 또, 비교예 1 내지 5를 보면, 1 중량부의 Te를 함유하여도, 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물을 함유하지 않는 도전성 페이스트의 FF값은 낮은 것을 알 수 있다.
- [0137] 또한, Te 분말, Se 분말, TeO₂ 분말 또는 ZnTe 분말을 다량으로 배합한 참고예 4 내지 9는, 소성 관통(fire through)에 의한 반사 방지층의 도통 효과가 너무 크고, 표면 전극과 p형 실리콘의 션트(shunt)(단락)가 발생하여 FF값의 측정을 할 수 없었다.
- [0138] 이상의 실시예와 비교예와 참고예의 FF값에 관한 평가 결과를 정리하면, 이하와 같다.
- [0139] (1)적정량의 스테아린산 Mg, 저융점 금속 또는 저융점 금속계 화합물을 도전성 페이스트에 배합함으로써 FF값은 증가한다.
- [0140] (2)적정량의 Te에 적정량의 알칼리 토류 금속 비누를 함유하는 도전성 페이스트의 FF값은, Te를 함유하지 않고 알칼리 토류 금속 비누만을 함유하는 도전성 페이스트의 FF값보다 커진다. 이 알칼리 토류 금속 비누로는 스테아린산 Mg이 바람직하다.
- [0141] (3)스테아린산 Mg와 Te를 도전성 페이스트 안에 함유하는 경우, Te 1 중량부에 대하여, 스테아린산 Mg를 1.5 내지 2.5 중량부 정도 함유하면, 그 배합에 있어 도전성 페이스트의 FF값이 가장 커질 가능성이 있다.
- [0142] (4)알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물을 함유하지 않아도 TeO₂를 도전성 페이스트 안에 함유하는 것에 의하여 FF값은 커진다. 그 경우, 유리 프리트로서 Ba계 유리 프리트를 이용하면, FF값은 더욱 커진다.
- [0143] (5)스테아린산 Mg와 Te를 함유하는 도전성 페이스트의 FF값보다, 스테아린산 Mg와 TeO₂를 함유하는 도전성 페이스트의 FF값의 쪽이 커진다. 그 경우, 유리 프리트로서 Ba계 유리 프리트를 이용하고, 스테아린산 Mg 1 중량부에 대해 TeO₂를 1 내지 4 중량부 정도 함유하면, FF값은 가장 커질 가능성이 있다.
- [0144] (6)Te를 함유하여도, 알칼리 토류 금속을 포함하는 유기 화합물 이외의 물질을 함유하는 도전성 페이스트의 FF값은 낮다.
- [0145] 또, 표 1, 표 2에 나타난 것처럼, 실시예 1 내지 32의 태양전지 소자 시험편의 FF값은 비교예 1 내지

7 및 참고예 1 내지 3의 것보다 크므로, 실시예 1 내지 3 2의 태양전지 소자 시험편의 접촉 저항의 값은 비교예 1 내지 7 및 참고예 1 내지 3보다 작은 것을 알 수 있다.

[0146] 산업상의 이용 가능성

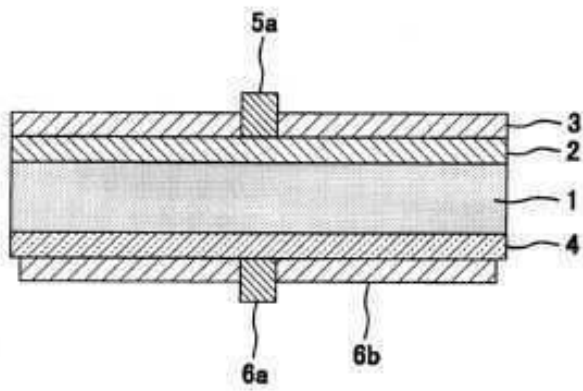
[0147] 본 발명은, 태양전지 소자의 전극 형성용 도전성 페이스트 및 태양전지 소자로서 매우 적합하다.

부호의 설명

- [0148]
- 1 실리콘 기판
 - 2 n형 확산층
 - 3 반사 방지층
 - 4 B S F층
 - 5 표면 전극
 - 5 a 표면 버스 바 전극
 - 5 b 표면 핑거 전극
 - 6 이면 전극
 - 6 a 이면 버스 바 전극
 - 6 b 이면 집전 전극
 - 1 1 배선
 - 1 2 태양전지 소자
 - 1 3 표면측 충전재
 - 1 4 이면측 충전재
 - 1 5 투명 부재
 - 1 6 이면 보호재
 - 1 7 단자 박스
 - 1 8 출력취출배선
 - 2 1 반도체 기판
 - 2 2 확산층
 - 2 3 반사 방지층
 - 2 4 이면 전극
 - 2 5 표면 전극

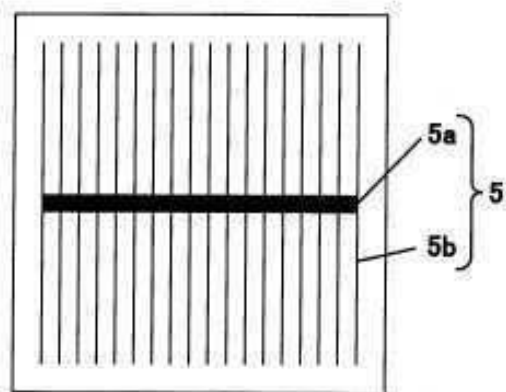
도면

도면1

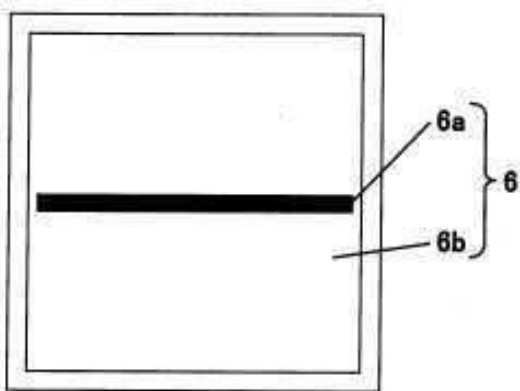


도면2

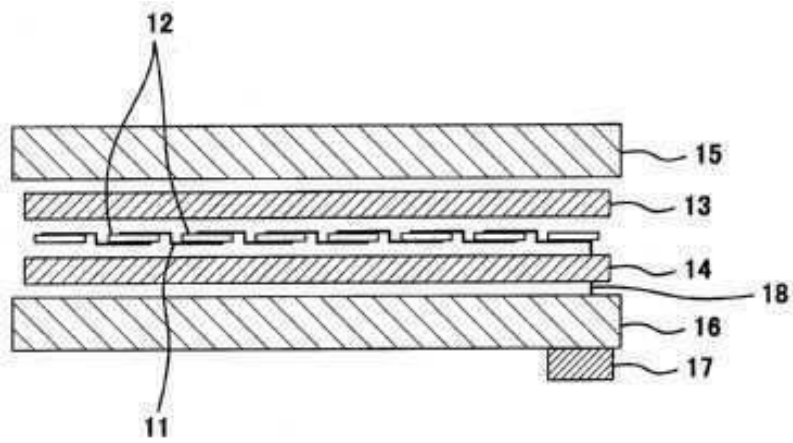
(a)



(b)



도면3



도면4

