

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6185232号
(P6185232)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int.CI.

H01L 31/0224 (2006.01)

F1

H01L 31/04 260

請求項の数 8 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2012-254184 (P2012-254184)
 (22) 出願日 平成24年11月20日 (2012.11.20)
 (65) 公開番号 特開2014-49743 (P2014-49743A)
 (43) 公開日 平成26年3月17日 (2014.3.17)
 審査請求日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (31) 優先権主張番号 13/598, 861
 (32) 優先日 平成24年8月30日 (2012.8.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウエア州19805.
 ウィルミントン. センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
 ット・ラン・プラザ

(74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 ブライアン ジェイ ラフリン
 アメリカ合衆国 27539 ノースカロ
 ライナ州 アベックス グラストンベリー
 ロード 2737

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低濃度ドーピングのエミッタを備えた半導体デバイスの製造における、鉛-テルルをベースとする酸化物を含有する導電性組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低濃度ドーピングのエミッタを含有するシリコン半導体基板上で電極を形成する方法であって、前記方法が、

(a) 接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程であって、前側表面および裏側表面を有し、かつ、前記シリコン半導体基板の少なくとも前記前側表面上に配置された1以上の絶縁膜と、前記シリコン半導体基板の前記前側表面の低濃度ドーピングのエミッタとを含む、接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程と、

(b) 厚膜導電性ペースト組成物を前記1以上の絶縁膜の少なくとも一部分上へ塗布して層状構造を形成する工程であって、前記厚膜導電性ペースト組成物が、

i) 95 ~ 99 重量%の導電性金属と、

ii) 1 ~ 5 重量%のPb-Teをベースとする酸化物と、

iii) 有機媒体と

を含み、前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物が前記有機媒体中に分散されており、上記重量%が、前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記Pb-Teをベースとする酸化物が34 ~ 65 重量%のPbOおよび35 ~ 66 重量%のTeO₂を含み、前記酸化物の重量%が前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%である、層状構造を形成する工程と、

(c) 前記シリコン半導体基板、前記1以上の絶縁膜、および前記厚膜ペーストを焼成する工程であって、前記厚膜ペーストの前記有機媒体が揮発することによって、前記1以

10

20

上の絶縁層と接触し、かつ、前記シリコン半導体基板と電気的に接触する電極を形成する工程と

を含む方法。

【請求項 2】

前記厚膜導体組成物を乾燥させる工程をさらに含み、前記乾燥の工程が、工程 (b) に続くが、工程 (c) の前に実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 Pb - Te をベースとする酸化物が、Li₂O、Na₂O および Cr₂O₃ の全重量 % が 0.5 ~ 8 重量 % の範囲となることを条件として、0 ~ 2 重量 % の前記 Li₂O、0 ~ 4 重量 % の前記 Na₂O および 0 ~ 4 重量 % の前記 Cr₂O₃ をさらに含み、前記酸化物の重量 % が、前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 Pb - Te をベースとする酸化物が、Li₂O および Bi₂O₃ の全重量 % が 3.6 5 ~ 20 重量 % の範囲となることを条件として、1.65 ~ 20 重量 % の前記 Bi₂O₃ をさらに含み、前記酸化物の重量 % が、前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいている、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 Pb - Te をベースとする酸化物が、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CuO、TiO₂、Ag₂O、NiO、Fe₂O₃ および RuO₂ からなる群から選択される 1 種以上の酸化物をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

低濃度ドーピングのエミッタ、および、

i) 95 ~ 99 重量 % の導電性金属と、

ii) 1 ~ 5 重量 % の Pb - Te をベースとする酸化物と、

iii) 有機媒体と

を含む厚膜導電性ペースト組成物から形成された電極を含む光電池であって、前記導電性金属および前記 Pb - Te をベースとする酸化物が前記有機媒体中に分散されており、上記重量 % が前記導電性金属および前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記 Pb - Te をベースとする酸化物が 34 ~ 65 重量 % の PbO および 35 ~ 66 重量 % の TeO₂ を含み、前記酸化物の重量 % が前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記厚膜導電性ペースト組成物が焼成されていて前記有機媒体が除去されて前記電極を形成している、光電池。

【請求項 7】

前記 Pb - Te をベースとする酸化物が、Li₂O、Na₂O および Cr₂O₃ の全重量 % が 0.5 ~ 8 重量 % の範囲となることを条件として、0 ~ 2 重量 % の前記 Li₂O、0 ~ 4 重量 % の前記 Na₂O および 0 ~ 4 重量 % の前記 Cr₂O₃ をさらに含み、前記酸化物の重量 % が、前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいている、請求項 6 に記載の光電池。

【請求項 8】

前記 Pb - Te をベースとする酸化物が、Li₂O および Bi₂O₃ の全重量 % が 3.6 5 ~ 20 重量 % の範囲となることを条件として、1.65 ~ 20 重量 % の前記 Bi₂O₃ をさらに含み、前記酸化物の重量 % が、前記 Pb - Te をベースとする酸化物の全重量に基づいている、請求項 7 に記載の光電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン半導体デバイス上で電極を形成するための厚膜導電性組成物を使用する方法に関する。特に、低濃度ドーピングのエミッタを含有するシリコン半導体上で電極を形成することに関する。さらに、そのような電極を含有するシリコン半導体デバイス

10

20

30

40

50

に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の光電池は、n型半導体およびp型半導体で形成されるpn接合などの接合を有する半導体構造を組み込んでいる。代表的なpベース構造に関しては、陰極は、光源に暴露される電池の側面上に配置され（太陽電池の場合、日光に暴露される側面である「前」面）、そして陽極は電池の他の側面上に配置される（「裏」面）。この電池は、前面n型エミッタシリコン表面を有する。pn接合に当たる日光などの適切な波長の放射線は、電子正孔対の電荷担体を生じる外部エネルギー源として役に立つ。これらの電子正孔対電荷担体は、pn接合によって生じる電界に移行し、そして半導体のそれぞれの表面上で電極によって集められる。したがって、電池は、電極に接続された電気負荷に電流を供給するために適応され、それによって入射太陽エネルギーから変換された電気エネルギーを提供し、これは有用な仕事を行うことができる。太陽電池式光起電性システムは、従来の発電所で使用される化石燃料の必要性を低減するという点において、環境的に利益をもたらすと考えられる。

【0003】

工業用光電池は、一般に、金属化された、ドーピングされた結晶シリコンウエハをベースとするものなどの構造の形態で提供され、すなわち、生じた電流が外部電気回路負荷へと流れることが可能な導電性金属接触の形態の電極が提供される。最も一般に、これらの電極は、一般に平面電池構造の両面上に提供される。従来、半導体本体のそれぞれの表面に適切な導電性金属ペーストまたはインクを塗布し、その後ペーストを焼成することによって、それらは製造される。

【0004】

導電性ペーストは、典型的に、導電性グリッドまたは金属接触を形成するために使用される。導電性ペーストは、典型的に、導電性化学種（例えば銀粒子）、ガラスフリットおよび有機媒体を含む。金属接触を形成するためには、導電性ペーストを、グリッドラインまたは他のパターンとして基板上へ印刷し、次いで焼成して、この間、電気接触がグリッドラインと半導体基板との間に形成される。

【0005】

しかしながら、結晶シリコン太陽電池は、典型的に、光吸着を促進するため、電池の効率を増加させる1種またはそれ以上の窒化ケイ素、酸化チタンまたは酸化シリコンなどの反射防止コーティング（ARC）がコーティングされている。そのような反射防止コーティングは、基板から金属接触への電子の流れを弱める絶縁体としても作用する。この問題を克服するためには、導電性インクは、半導体基板と電気接触を有する金属接触を形成するために焼成する間に、反射防止コーティングを貫通するべきである。この種類のプロセスは、一般に、絶縁性ARCの「ファイヤースルー（fire through）」または「エッティング」と呼ばれる。金属接触と基板との間の強固な結合の形成、およびはんだ付け適性も望ましい。

【0006】

焼成時に反射防止コーティングを貫通する能力、および基板との強固な結合を形成する能力は、導電性インクの組成および焼成条件に非常に依存する。太陽電池性能の重要な評価基準である効率は、焼成された導電性インクと基板との間で形成される電気接触の品質によっても影響される。

【0007】

あるいは、n型シリコンベースによる逆構造の太陽電池も既知である。この電池は、前面p型シリコン表面（前面p型エミッタ）を有し、前面の陽極、および電池の裏面と接触する陰極を備える。n型シリコンベースによる太陽電池（n型シリコン太陽電池）は、理論的には、nドーピングされたシリコン中の電子の再結合速度の低下のため、p型シリコンベースによる太陽電池と比較して、より高い効率増加を生じることが可能である。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Diffusion in Silicon, S. W. Jones, I C Knowledge LLC 2008 pages 56-62

【非特許文献2】Diffusion in Silicon, op. cit., page 61

【非特許文献3】Diffusion in Silicon, op. cit., page 57

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

良好な効率を有する太陽電池を製造する経済的な方法を提供するために、反射防止コーティングを貫通し、そして半導体基板との良好な電気接触を提供するように低温で焼成することが可能な厚膜ペースト組成物が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、低濃度ドーピングのエミッタを含有するシリコン半導体基板上で電極を形成する方法であって、

(a) 接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程であって、前側表面および裏面表面を有し、そしてシリコン半導体基板の少なくとも前側表面上に配置された1以上の絶縁膜と、シリコン半導体基板の前側表面の低濃度ドーピングのエミッタとを含む接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程と、

20

(b) 1以上の絶縁膜の少なくとも一部分上へ、導電性金属およびPb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、

i) 80~99.5重量%の導電性金属と、

ii) 0.5~20重量%のPb-Teをベースとする酸化物と、

iii) 有機媒体と

を含む厚膜導電性ペースト組成物であって、導電性金属およびPb-Teをベースとする酸化物が有機媒体中に分散され、Pb-Teをベースとする酸化物が、Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、30~75重量%のPbOおよび25~70重量%のTeO₂を含む厚膜導電性ペースト組成物を塗布して、層状構造を形成する工程と、

30

(c) シリコン半導体基板、1以上の絶縁膜および厚膜ペーストを焼成する工程であって、厚膜ペーストの有機媒体は揮発し、それによって、1以上の絶縁層と接触し、シリコン半導体基板と電気的に接触する電極を形成する工程とを含む方法を提供する。

【0011】

一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物は、Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、36~52重量%のPbOおよび35~55重量%のTeO₂を含む。

40

【0012】

一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物は、Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、0~2重量%のLi₂O、0~4重量%のNa₂Oおよび0~4重量%のCr₂O₃を含むが、ただし、Li₂O、Na₂OおよびCr₂O₃の重量%の合計は0.5~8重量%の範囲にあることを条件とする。

【0013】

また本発明は、組成物が焼成され、有機媒体が除去されて、電極が形成される簡単な方法で形成される電極を含む、低濃度ドーピングのエミッタを有する半導体デバイス、特に太陽電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

50

【0014】

【図1A】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【図1B】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【図1C】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【図1D】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【図1E】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【図1F】半導体デバイスの製造を例示するプロセスフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、機械的に頑丈な高導電率電極を有する高性能半導体デバイスの製造方法の必要性に取り組む。本発明で提供される導電性ペースト組成物は、光起電性デバイスの前面電極の製造において有益に使用される。理想的には、ペースト組成物は、(a)下部の半導体基板に強力に接着し、そして(b)基板との比較的低抵抗な接触を提供する前面金属化の形成を促進する。適切なペースト組成物は、導電性電極と下部の半導体との接触を可能にするための、光電池などの半導体構造においてしばしば使用される表面絶縁層のエッティングに役立つと考えられている。

10

【0016】

本明細書で使用される場合、「厚膜組成物」は、基板上で焼成時に1~100ミクロンの厚さを有する組成物を指す。厚膜組成物は、導電材料、ガラス、フリットまたは可融性酸化物などの酸化物組成物および有機媒体を含有する。厚膜組成物は、追加的な成分を含んでもよい。本明細書で使用される場合、追加的な成分は「添加剤」と呼ばれる。

20

【0017】

本明細書に記載される組成物は、有機媒体中に分散された、1種またはそれ以上の電気的機能性材料と、1種またはそれ以上のガラスフリットとを含む。この組成物は、厚膜ペースト組成物である。この組成物は、1種またはそれ以上の添加剤を含んでもよい。典型的な添加剤には、金属、金属酸化物、または焼成の間にこれらの金属酸化物を生じることが可能なあらゆる化合物が含まれる。ある種の実施形態は、本発明のペースト組成物によつて製造される導電性構造を含む光電池に関する。そのような電池は、以下の特性：高い光起電力変換効率、高いフィルファクターおよび低い直列抵抗の1つ以上を提供し得る。

30

【0018】

一実施形態において、電気的機能性粉末は導電性粉末であつてもよい。一実施形態において、組成物は半導体デバイスにおいて使用される。本実施形態の一態様において、半導体デバイスは太陽電池またはフォトダイオードであつてもよい。本実施形態のさらなる態様において、半導体デバイスは広範囲の半導体デバイスの1種であつてもよい。

【0019】

無機成分

本発明の実施形態は、電気伝導度をもたらす機能性材料、酸化物可融性材料および任意の添加剤を含む無機固体部分と、無機固体が分散される有機溶媒とを含み得るペースト組成物に関する。ペースト組成物は、界面活性剤、増粘剤、チキソトローブおよび結合剤などの追加的な成分をさらに含んでもよい。

40

【0020】

導電性金属

厚膜組成物は、適切な電気的機能性を組成物に与える機能性成分を含む。電気的機能性成分は、導電性金属である。

【0021】

導電性金属の供給源は、フレーク形、球状形、粒状形、結晶形、粉末または不規則形およびそれらの混合物であることが可能である。導電性金属は、コロイド懸濁で提供可能である。

【0022】

導電性金属は、様々な組成パーセントのペースト組成物のいずれも含んでもよい。完成

50

した導電性構造において高い導電率を達成するため、一般に、加工または最終用途のいずれかに関連するペースト組成物の他の必要とされる特徴を保持しながら、導電性金属の濃度を可能な限り高くすることが好ましい。

【0023】

一実施形態において、導電性金属の供給源は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約80～約99.9重量%である。固体とは、有機媒体を差し引いた厚膜ペースト組成物の全組成物として本明細書に定義される。これらの重量パーセント(重量%)は、導電性金属の供給源、添加剤、酸化物、ガラス、フリットおよび/または可融性酸化物の全重量に基づく。さらなる実施形態において、導電性金属の供給源は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約90～約99.5重量%である。なおさらなる実施形態において、電気導電性金属の供給源は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約95～99重量%である。

10

【0024】

一実施形態において、厚膜ペースト組成物の固体部分は、80～約90重量%の球状導電性金属粒子を含む。一実施形態において、厚膜ペースト組成物の固体部分は、約80～約90重量%の導電性金属粒子および約1～約9.5重量%の導電性金属フレークを含む。

【0025】

一実施形態において、導電性金属は、ペースト組成物の60～95重量%であってもよい。もう1つの実施形態において、導電性金属は、ペースト組成物の70～90重量%であってもよい。さらなる実施形態において、導電性金属は、ペースト組成物の80～88重量%であってもよい。なおさらなる実施形態において、導電性金属は、ペースト組成物の85～87重量%であってもよい。

20

【0026】

導電性金属は、Ag、Cu、Au、Pd、Pt、Sn、Al、Niおよびそれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態において、導電性粒子は、銀(Ag)を含んでもよい。さらなる実施形態において、導電性粒子は、銀(Ag)およびアルミニウム(Al)を含んでもよい。さらなる実施形態において、導電性粒子は、例えば、以下：Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Al、Ni、Ag-PdおよびPt-Alの1種以上を含んでもよい。一実施形態において、導電性粒子は、例えば、以下：(1)Al、Cu、Au、Ag、PdおよびPt、(2)Al、Cu、Au、Ag、PdおよびPtの合金、ならびに(3)それらの混合物の1種以上を含んでもよい。

30

【0027】

金属が銀である場合、銀金属、銀合金またはそれらの混合物の形態であることが可能である。銀は、酸化銀(Ag₂O)、銀塩、例えば、AgCl、AgNO₃、AgOOCCH₃(酢酸銀)、AgOOCF₃(トリフルオロ酢酸銀)、オルトリン酸銀(Ag₃PO₄)またはそれらの混合物の形態であることも可能である。他の厚膜ペースト成分と適合する他の形態の銀を使用することもできる。

【0028】

一実施形態において、組成物の機能性相は、導電性である、コーティングされたか、またはコーティングされていない銀粒子であってもよい。銀粒子がコーティングされる実施形態において、それらは界面活性剤で少なくとも部分的にコーティングされる。一実施形態において、界面活性剤は、以下：ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カブリン酸、ミリスチン酸およびリノール酸、ならびにそれらの混合物の非限定的な界面活性剤の1種以上を含んでもよい。対イオンは、限定されないが、水素、アンモニウム、ナトリウム、カリウムおよびそれらの混合物であってよい。

40

【0029】

一実施形態において、銀は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約80～約99.9重量%である。固体とは、有機媒体を差し引いた厚膜ペースト組成物の全組成物として本明細書に定義される。次いで、これらの重量%は、銀、添加剤、酸化物および/または可融性

50

酸化物の全重量に基づく。さらなる実施形態において、銀は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約90～約99.5重量%である。なおさらなる実施形態において、銀は、厚膜ペースト組成物の固体成分の約95～99重量%である。

【0030】

一実施形態において、厚膜ペースト組成物の固体部分は、約80～約90重量%の球状銀粒子を含む。一実施形態において、厚膜ペースト組成物の固体部分は、約80～約90重量%の銀粒子および約1～約9.5重量%の銀フレークを含む。

【0031】

一実施形態において、銀はペースト組成物の60～95重量%であってもよい。さらなる実施形態において、銀はペースト組成物の70～90重量%であってもよい。さらなる実施形態において、銀はペースト組成物の80～88重量%であってもよい。さらなる実施形態において、銀はペースト組成物の85～87重量%であってもよい。

10

【0032】

銀の粒径は、あらゆる限定を受けない。一実施形態において、平均粒径は10ミクロン未満であってもよく、さらなる実施形態において、5ミクロン未満であってもよい。一様において、例えば、平均粒径は、0.1～5ミクロンであってもよい。本明細書で使用される場合、「粒径」は、「平均粒径」を意味するように意図され、「平均粒径」とは、50%体積分布径を意味する。50%体積分布径をD₅₀として示すことができる。体積分布径は、限定されないが、Microtrac粒径分析器を(Montgomeryville, PA)使用するレーザー回折および分散法を含む当業者によって理解される多くの方法によって決定されてもよい。例えば、Horiba Instruments Inc. (Irvine, CA)から商業的に入手可能なモデルLA-910粒径分析器を使用するレーザー光散乱も使用されてよい。

20

【0033】

一実施形態において、厚膜ペースト組成物は、導電性であるコーティングされた銀粒子を含む。適切なコーティングには、リンおよび界面活性剤が含まれる。適切な界面活性剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ベンゾトリアゾール、ポリ(エチレングリコール)酢酸、ラウリン酸、オレイン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、リノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩およびそれらの混合物が含まれる。塩の対イオンは、アンモニウム、ナトリウム、カリウムおよびそれらの混合物であることが可能である。

30

【0034】

鉛-テルルをベースとする酸化物

一実施形態において、鉛-テルルをベースとする酸化物(Pb-Teをベースとする酸化物またはPb-Te-O)は、ガラス組成物であってもよい。一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物は、可融性酸化物であることができる。本明細書で使用される場合、「可融性」という用語は、焼成作業で使用される加熱などの加熱時に流体となる材料の能力を指す。いくつかの実施形態において、可融性材料は、1種またはそれ以上の可融性従属成分から構成される。例えば、粉碎作業の結果としての微細粉末の形態のガラス材料は、しばしば、「フリット」と呼ばれ、そして本ペースト組成物に容易に組み込まれる。さらなる実施形態において、これらの組成物は、結晶質であってもよく、部分的結晶質であってもよく、非晶質であってもよく、部分的非晶質であってもよく、またはそれらの組み合わせであってもよい。一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物組成物は、2種以上のガラス組成物を含んでもよい。一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物組成物は、ガラス組成物、および結晶質組成物などの追加的な組成物を含んでもよい。本明細書において、これらの組成物は全て、ガラスまたはガラスフリットと呼ばれる。

40

【0035】

Pb-Teをベースとする酸化物は、当業者によって理解される技術を使用して、PbO、TeO₂および1種またはそれ以上の追加的な酸化物(または加熱時に所望の酸化物

50

に分解する他の材料)を混合することによって調製されてもよい。そのような調製技術には、空気または酸素含有雰囲気中で混合物を加熱して、溶融物を形成する工程と、溶融物をクエンチする工程と、そして、クエンチされた材料を粉碎、ミル粉碎および/またはスクリーニングして、所望の粒径を有する粉末を提供する工程とが含まれる。鉛およびテルル酸化物の混合物の溶融は、典型的に、800~1200のピークの温度で実行される。溶融混合物は、例えば、ステンレス鋼プラテン上で、または逆回転ステンレス鋼ローラーの間でクエンチされ、プレートレットを形成することができる。得られたプレートレットをミル粉碎して、粉末を形成することができる。典型的に、ミル粉碎された粉末は、0.1~3.0ミクロンのD₅₀を有する。ガラスフリット製造の当業者は、限定されないが、ウォータークエンチング、ゾルゲル、噴霧熱分解または他のガラス粉末形態の製造に適切な技術などの他の合成技術を使用してもよい。

【0036】

ガラスフリットとも呼ばれるガラス組成物は、ある種の成分のパーセントを含むように本明細書に記載される。具体的には、パーセントはガラス組成物を形成するために本明細書に記載されるように、その後処理される出発物質に使用される成分のパーセントである。そのような命名法は、当業者にとっては通常である。言い換えると、組成物はある種の成分を含有し、そして、それらの成分のパーセントは相当する酸化物の形態のパーセントとして表される。上記に示されるように、PbおよびTeは、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、水酸化物、過酸化物、ハロゲン化合物およびそれらの混合物などの様々な供給源によって供給されてもよい。本明細書で、Pb-Teをベースとする酸化物の組成は、成分の供給源を問わず、同等の酸化物に関して表わされる。ガラス化学の当業者によって認識されるように、揮発性の化学種の一定部分は、ガラス製造プロセスの間に放出されてもよい。揮発性の化学種の例は、酸素である。

【0037】

一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物を製造するために使用される出発混合物は、(全出発混合物の重量に基づき)30~75重量%、34~65重量%または36~52重量%であってもよいPbOと、25~70重量%、30~70重量%または35~55重量%であってもよいTeO₂とを含んでもよい。

【0038】

一実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物は、Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、0~2重量%のLi₂O、0~4重量%のNa₂Oおよび0~4重量%のCr₂O₃をさらに含むが、ただし、前記Li₂O、前記Na₂Oおよび前記Cr₂O₃の全重量%は、0.5~8重量%の範囲にあることを条件とする。もう1つの実施形態において、Pb-Teをベースとする酸化物は、Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%で、1種またはそれ以上のLi₂O、Na₂OおよびCr₂O₃に加えて、1.65~20重量%のBi₂O₃をさらに含むが、ただし、Li₂OおよびBi₂O₃の全重量%は、3.65~20重量%の範囲にあることを条件とする。

【0039】

様々な実施形態において、全出発混合物に基づき、
Li₂Oは、0~2重量%、0.1~1.4重量%または0.3~1重量%であってもよく、

Na₂Oは、0~4重量%、0~1重量%、0.25~3重量%または0.35~2.1重量%であってもよく、

Cr₂O₃は、0~8重量%、0~4重量%、0.4~6重量%または1~4重量%であってもよく、

そして、

Bi₂O₃は、0~30重量%、0~20重量%、2~22重量%または5~15重量%であってもよい。

【0040】

さらなる実施形態において、上記PbO、TeO₂および上記酸化物に加えて、Pb-

10

20

30

40

50

T_eをベースとする酸化物を製造するために使用される出発混合物は、1種またはそれ以上のS_iO₂、B₂O₃、C_uO、T_iO₂、A_g₂O、F_e₂O₃、R_uO₂、N_iOおよびA₁₂O₃を含んでもよい。本実施形態の一態様において、全出発混合物の重量に基づき、

S_iO₂は、0～10重量%、0～5重量%または0～2重量%であってもよく、

B₂O₃は、0～3重量%、0.2～2.2重量%または0.4～1.2重量%であってもよく、

C_uOは、0～4重量%、0～1重量%または0.1～0.5重量%であってもよく、

T_iO₂は、0～4重量%、0～1重量%または0.1～1重量%であってもよく、

A_g₂Oは、0～15重量%、0～10重量%または5～10重量%であってもよく、

F_e₂O₃は、0～4重量%、0～2重量%または1～2重量%であってもよく、

R_uO₂は、0～4重量%、0～1重量%または0.1～1重量%であってもよく、

N_iOは、0～4重量%、0～2重量%または1～2重量%であってもよく、

そして、

A₁₂O₃は0～5重量%、0～1重量%または0.1～1重量%であってもよい。

【0041】

一実施形態において、Pb-T_eをベースとする酸化物は、均質粉末でもよい。さらなる実施形態において、Pb-T_eをベースとする酸化物は、各粉末が別々に均質であってもよい、2種以上の粉末の組み合わせであってもよい。複数の粉末の全体的な組み合わせの組成は上記範囲内にある。例えば、Pb-T_eをベースとする酸化物は、2種以上の異なる粉末の組み合わせを含んでもよく、それとは別に、これらの粉末が異なる組成を有してもよく、上記範囲内にあっても、範囲内になくてもよいが、これらの粉末の組み合わせは上記の範囲内にある。

【0042】

さらなる実施形態において、本明細書のPb-T_eをベースとする酸化物組成物は、1種またはそれ以上のもう1組の成分：G_eO₂、P₂O₅、ZnO、G_a₂O₃、I_n₂O₃、C_oO、C_o₂O₃、C_o₃O₄、C_aO、M_oO₃、W_O₃、M_gO、P_dO、S_rO、M_nO、B_aO、S_eO₂、Y₂O₃、A_s₂O₃、N_d₂O₃、N_b₂O₅、S_b₂O₅、S_b₂O₃、T_a₂O₅、H_fO₂、C_dO、M_n₂O₃、C_u₂O、L_a₂O₃、P_r₂O₃、G_d₂O₃、S_m₂O₃、D_y₂O₃、E_u₂O₃、H_o₂O₃、Y_b₂O₃、L_u₂O₃、C_eO₂、S_nO、S_nO₂、K₂O、R_b₂O、C_s₂Oおよび金属ハロゲン化物（例えば、N_aC_l、K_Br、N_aIおよびL_iF）を含んでもよい。

【0043】

したがって、本明細書で使用される場合、Pb-T_eをベースとする酸化物は、G_e、P、Zn、G_a、I_n、C_o、C_a、M_o、W、M_g、P_d、S_r、M_n、B_a、S_e、Y、A_s、L_a、N_d、N_b、S_b、T_a、H_f、C_d、P_r、G_d、S_m、D_y、E_u、H_o、Y_b、L_u、C_e、S_n、K、R_bおよびC_sからなる群から選択される1種またはそれ以上の元素を含有する金属酸化物を含んでもよい。

【0044】

焼成ガラスを用いて出発する場合、当業者は、限定されないが、誘導結合プラズマ分光分析（I C P - E S）、誘導結合プラズマ原子分光分析（I C P - A E）などを含む当業者に既知の方法を使用して本明細書に記載される開始成分のパーセントを算出してもよい。加えて、以下の代表的な技術：蛍光X線分光法（X R F）、核磁気共鳴分光法（N M R）、電子常磁性共鳴分光法（E P R）、メスバウアー分光法、電子マイクロプローブエネルギー分散分光法（E D S）、電子マイクロプローブ波長分散分光法（W D S）、陰極線ルミネセンス（C L）、X線光電子分光法（X P S）、X線近吸収端構造（X A N E S）、オージェ電子分光法（A E S）、ラザフォード後方散乱分光法（R B S）が使用されてよい。

【0045】

当業者は、原材料の選択が、加工間にガラス中に組み込まれ得る不純物を意図せずに含む可能性があることを認識するであろう。例えば、不純物は数百～数千p p mの範囲で存

10

20

30

40

50

在してもよい。不純物の存在は、ガラス、厚膜組成物または焼成デバイスの特性を変更しない。例えば、厚膜組成物を含有する太陽電池は、厚膜組成物が不純物を含むとしても、本明細書に記載される効率を有し得る。

【0046】

Pb - Teをベースとする酸化物が粉末の形態である場合、これらの粉末の径または形状に対する特定の限定はない。一実施形態において、鉛含有粉末は、特定の析出技術に適応する径および形状であってもよい。例えば、析出技術が325メッシュスクリーンを使用する厚膜スクリーン印刷である場合、鉛含有粉末は-325メッシュまで微細化され得、全厚膜組成物が325メッシュスクリーンを通過し得、信頼性は所望のパターンを転写する。限定されないが、種々の関連する特定の粒径限定による、エアゾール析出、押出成形、ノズル印刷、グラビア、ゾルゲルおよび噴霧を含む、粉末を利用する他の析出技術が想定されてもよい。一実施形態において、鉛含有粉末は、好ましくは最終膜厚（すなわち10ミクロン）未満であり、より好ましくは、最終印刷線の最小寸法の10分の1未満である（幅80ミクロンおよび厚さ20ミクロンである場合、2ミクロン未満である）。

【0047】

本組成物中のPb - Teをベースとする酸化物材料の中央粒径は、Horiba LA-910分析器(HORIBA Instruments Inc., USA)またはMicrotrac S3500粒径分析器(Microtrac, Inc., USA)を使用して測定した場合、約0.25~10ミクロン、または約0.5~5ミクロン、または約0.6~2ミクロンの範囲であってもよい。

【0048】

Pb - Teをベースとする酸化物は、特定の実施形態に関して記載されているが、これらの実施形態は単に本発明の原理および用途の実例であることは理解されるべきである。本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の方法および装置に様々な修正および変更を実行することは当業者に明白であろう。

【0049】

任意の酸化物添加剤

上記のとおり、酸化物は、別の添加剤として本ペースト組成物に含まれてもよい。この添加剤は、(i)1種またはそれ以上の、Al、Li、Na、K、Rb、Cs、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Si、Mo、Hf、Ag、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Se、Ru、Bi、PおよびYの酸化物、(ii)加熱時に上記酸化物の1種またはそれ以上を形成する1種またはそれ以上の物質、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される。酸化物添加剤は、供給元から受け取ったまま粉末の形態で組成物に組み込むことができ、あるいは、より小さい平均粒径まで、粉末を粉碎またはミル粉碎することができる。それらを本ペースト組成物に組み込むことが可能であり、その必要とされる機能性を提供することが可能である限り、あらゆる径の粒子を使用することも可能である。一実施形態において、ペースト組成物は、5重量%までの別の酸化物添加剤を含む。

【0050】

所望のレベルまで粒径を減少するため、当業者に既知のあらゆる径減少法を使用することができる。そのようなプロセスには、限定されないが、溶媒の有無にかかわらず、ボールミル、メディアミル、ジェットミル、振動ミルなどが含まれる。溶媒が使用される場合、水が好ましい溶媒であるが、同様にアルコール、ケトンおよび芳香族などの他の溶媒が使用されてもよい。所望であれば、粒子の分散に役立つため、界面活性剤が溶媒に添加されてもよい。

【0051】

有機媒体

厚膜ペースト組成物の無機成分は、有機媒体と混合されて、印刷に適切な粘稠性およびレオロジーを有する粘性ペーストを形成する。混合物は、「ペースト」または「インク」と呼ばれる粘性材料を形成する。広範囲の種々の不活性粘性材料を、有機媒体として使用

10

20

30

40

50

することができる。この有機媒体は、ペーストの製造、輸送および貯蔵の間、ならびにスクリーン印刷プロセスの間の印刷スクリーンにおいて、適度な安定性で無機成分が分散可能であるものであることが可能である。

【0052】

限定されないが、増粘剤、結合剤または安定剤を含有しても、含有しなくてもよい、不活性、非水溶液体を含む、広範囲の種々の不活性材料を、本組成物において有機媒体中で混合することができる。「不活性」とは、あらゆる実質的な残渣を残すことなく焼成作業によって除去され得、すなわち、揮発し得、そしてペーストまたは最終的な導体線特性に他の有害な影響を及ぼさない材料を意味する。

【0053】

適切な有機媒体は、安定した固体分散、スクリーン印刷に適切な粘度およびチキソトロピー、基板およびペースト固体の適切な湿潤性、良好な乾燥速度、ならびに良好な焼成特性を提供する流動学的特性を有する。有機媒体は、溶媒中のポリマー溶液であることが可能である。適切なポリマーには、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、セルロースエステル、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、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が含まれる。適切な溶媒には、アルファまたはベータルピネオールなどのテルペン、またはケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコールおよび150より高い沸点を有するアルコールなどの他の溶媒とのそれらの混合物、ならびにアルコールエステルが含まれる。好みのエステルアルコールは、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールのモノイソブチレートであり、これはEastman Chemical (Kingsport, TN) からTEXANOL (商標) として商業的に入手可能である。他の適切な有機媒体成分には、ビス(2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアジペート、DBE、DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9およびDBE-1Bなどの二塩基性エステル、オクチルエポキシタレート(Witco ChemicalからのDRAPEX (登録商標) 4.4)、イソテトラデカノール、ならびに水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル、Oxocol (商標) (Nissan Chemicalによって作成製造されるイソテトラデカノール) およびFORALYN (商標) 110 (Eastman Chemicalからの水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル) が含まれる。有機媒体は、基板上での厚膜ペースト組成物の適用後に迅速な硬化を促進するため、揮発性の液体を含むことも可能である。

【0054】

本ペースト組成物に有用な二塩基性エステルは、アジピン酸のジメチルエステル、グルタル酸のジメチルエステルおよびコハク酸のジメチルエステルからなる群から選択される1種またはそれ以上のジメチルエステルを含んでもよい。異なる割合のジメチルエステルを含有する様々な形態のそのような材料は、Invista (Wilmington, DE) からDBE (登録商標) の商標名で入手可能である。本ペースト組成物に関して、好みのものはDBE-3として販売されており、これは製造業者によると、二塩基性エステルの全重量に基づき、85~95重量パーセントのアジピン酸ジメチル、5~15重量パーセントのグルタル酸ジメチルおよび0~1.0重量パーセントのコハク酸ジメチルを含有すると言われている。

【0055】

有機媒体は、増粘剤、安定剤、界面活性剤および/または他の一般的な添加剤を含有することができる。そのように添加された界面活性剤は、ペースト組成物の導電性金属粉末上のコーティングとして含まれるあらゆる界面活性剤に加えて、有機溶媒に含まれてもよい。適切な湿潤剤には、リン酸エステルおよびダイズレシチンが含まれる。無機および有機チキソトロープは両方とも存在してもよい。

【0056】

有機チキソトロピー剤の中でも水素化ヒマシ油およびそれらの誘導体が一般に使用され

10

20

30

40

50

るが、他の適切な薬剤が、これらの物質の代わりに、または追加的に使用されてもよい。もちろん、あらゆる懸濁液に固有のすり減粘と組み合わせた溶媒および樹脂特性が、この点に関して単独で適切であり得るため、必ずしもチキソトロピー剤を組み込む必要はない。

【0057】

厚膜ペースト組成物中の有機媒体の最適な量は、使用されるペーストおよび特定の有機媒体を塗布する方法次第である。典型的に、厚膜ペースト組成物は、5～30重量%の無機成分および70～95重量%の有機媒体を含有する。

【0058】

有機媒体がポリマーを含む場合、ポリマーは有機組成物の8～15重量%を含んでもよい。

10

【0059】

本ペースト組成物中の有機媒体および無機成分の割合は、ペーストを塗布する方法および使用される有機媒体次第で変化させることができる。一実施形態において、本ペースト組成物は、典型的に、有機媒体の全重量に基づき、約50～95重量%、76～95重量%または85～95重量%の無機成分と、約5～50重量%、5～24重量%または5～15重量%の有機媒体とを含有する。

【0060】

導電性構造の形成

本発明の一態様は、基板上で導電性構造を形成するために使用され得る方法を提供する。この方法は、一般に、基板を提供する工程と、ペースト組成物を塗布する工程と、基板を焼成する工程を含む。通常、基板は平面で比較的薄く、したがって、その両側において第1(前面)および第2(裏面)の主要表面を定義する。

20

【0061】

厚膜ペースト組成物の調製

一実施形態において、厚膜ペースト組成物は、いずれかの順番で、導電性金属粉末、Pb-Teをベースとする酸化物および有機媒体を混合することによって調製することができる。いくつかの実施形態において、無機材料は最初に混合され、次いで、それらは有機媒体に添加される。必要であれば、1種またはそれ以上の溶媒の追加によって粘度を調節することができる。高剪断を提供する混合方法は有用であり得る。

30

【0062】

厚膜ペースト組成物の適用

厚膜ペースト組成物を、様々な異なる構造またはパターンで、基板の主要表面のあらかじめ選択された部分上にペーストとして塗布することができる。あらかじめ選択された部分は、第1の主要表面、すなわち、前面の全表面積のいずれかの分数を含んでもよく、表面積の実質的に全てを含む。一実施形態において、ペーストは、単結晶、キャストモノ、多結晶(multi-crystal, polycrystalline)、リボンシリコンまたは他のいずれの半導体材料であってもよい半導体基板上で塗布される。

【0063】

適用は、印刷を含む様々な析出プロセスによって実行することができる。典型的な析出プロセスには、限定されないが、表面被覆、押出成形または共押出成形、シリンジからの分注、スクリーン印刷、インクジェット、成形、マルチブルおよびリボン印刷が含まれる。ペースト組成物は、通常、基板の第1の主要表面に存在する、いずれかの絶縁層上に塗布される。

40

【0064】

導電性組成物は、いずれかの有用なパターンで印刷されてもよい。例えば、一般に光電池の前面に使用される電極パターンは、1本またはそれ以上の母線に接続した複数の幅が狭いグリッドラインまたはフィンガーを含む。一実施形態において、導電性フィンガーの線の幅は、20～200μm、40～150μm、または50～100μmであり得る。一実施形態において、導電性フィンガーの線の厚さは、5～50μm、10～35μm、

50

または $15 \sim 30 \mu m$ であり得る。そのようなパターンによって、電気エネルギーに変換可能な入射光エネルギーの量を低減する金属化によって被覆される前面の面積を最小にしながらも、生じた電流が、不相応な抵抗損失のない状態で引き抜かれることが可能となる。電極パターンの特徴は、あらかじめ選択された厚さおよび形状で良好に画定されるべきであり、そして高い電気伝導度を有し、下部の構造との接触抵抗が低いべきである。

【0065】

本明細書に提供されるような、ペーストを印刷および焼成することによって形成される導体は、通常、集積回路を製造する際に使用されるものなどの原子的プロセスによって形成されるトレースより実質的に厚いため、しばしば、「厚膜」導体と呼ばれる。例えば、厚膜導体は、焼成後、約 $1 \sim 100 \mu m$ の厚さを有してもよい。結果的に、それらの処理された形態で導電率を提供し、印刷プロセスを使用して適切に塗布されるペースト組成物は、しばしば、「厚膜導電性ペースト」または「導電性インク」と呼ばれる。

【0066】

焼成

焼成作業は、析出されたペーストから有機媒体の実質的に完全な燃焼を実行するために本方法において使用される。焼成は、典型的に有機材料の揮発および/または熱分解を伴う。乾燥作業は、任意に印刷工程の後、焼成作業の前に行われて、そして、そのほとんどの揮発性有機物、例えば溶媒を除去することによって、ペースト組成物を硬化するために適切な温度で実行される。

【0067】

焼成プロセスは、有機媒体を除去し、組成物中で導電性金属を焼結し、そして半導体基板と焼成された導電性金属との間で電気接触を確立すると考えられている。焼成は、空気、窒素、不活性気体、または酸素および窒素の混合気体などの酸素含有混合物から構成される雰囲気で実行されてもよい。

【0068】

一実施形態において、焼成のための温度は、約 $300 \sim 1000$ 、または約 $300 \sim 525$ 、または約 $300 \sim 650$ 、または約 $650 \sim 1000$ 、または約 $750 \sim 950$ 、または約 $750 \sim 850$ の範囲であってもよい。焼成は、あらゆる適切な熱供給源を使用して行われてよい。一実施形態において、焼成は、印刷されたペースト組成物を有する基板を、高い輸送速度、例えば、毎分約 $100 \sim 600 \text{ cm}$ で、約 $0.01 \sim 5$ 分のホールドアップ時間が得られるベルト炉に通過させることによって達成される。所望の熱プロファイルを制御するために複数の温度領域が使用されてもよく、そして領域の数は、例えば、3 ~ 11 領域の間で変化してよい。ベルト炉を使用して行われる焼成作業の温度は、従来は、炉の最高温度領域の炉設定値によって明示されるが、そのようなプロセスで通過する基板によって達成されるピーク温度は、最高設定値よりいくらか低いことが知られている。当業者に既知の他のバッチおよび連続迅速燃焼炉デザインも考えられる。

【0069】

さらなる実施形態において、焼成前に、他の導電性およびデバイス改良材料が半導体デバイスのベース領域に適用される。様々な材料が適用されて、次いで同時に焼成されてもよく、あるいはそれらは適用されて、逐次的に焼成されてもよい。

【0070】

典型的に、ベースは、デバイスの非照射(裏)面、すなわち、その第2の主要面上にある。この材料は、電気接触、不動態化し層およびはんだ付け可能なタブ領域として役に立つ。本実施形態の態様において、裏面導電材料は、アルミニウムを含有してもよい。適切なはんだ付け可能なタブ材料は、アルミニウムおよび銀、または銀のみを含有しているものを含む。

【0071】

さらなる実施形態において、本ペースト組成物は、p領域およびn領域が基板の反対の主要表面にそれぞれ隣接する代わりに、基板に並列して形成される半導体デバイスの構造

10

20

30

40

50

で使用されてもよい。この構造の実施において、電極形成材料は、基板の單一面の異なる部分上で、例えば、デバイスの非照射（裏）面上で適用されてもよく、それによって、照射（前）面上での光入射量が最大となる。

【 0 0 7 2 】

絶縁層

本発明のいくつかの実施形態において、ペースト組成物は、基板の主要面の1以上において存在する1以上の絶縁層を有する半導体基板などの基板とともに使用される。1以上の絶縁層は、シリコン半導体基板の少なくとも前面上に配置される。層は、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、 $\text{SiN}_x : \text{H}$ （その後の焼成処理間の不動態化のために水素を含有する窒化ケイ素）、酸化シリコンおよび酸化シリコン／酸化チタンから選択される1種またはそれ以上の成分を含んでもよく、そしてこれらの材料のいずれかの單一な均一層または複数の連続副層の形態でもよい。窒化ケイ素および $\text{SiN}_x : \text{H}$ が広く使われている。

【 0 0 7 3 】

絶縁層は、電池表面の光入射の反射率を低下させる反射防止特性を有する電池を提供し、それによって、電池の入射光利用を改善し、電流増加をもたらすことができる。したがって、絶縁層は、しばしば、反射防止コーティング（ARC）として示される。層の厚さは、好ましくは、層材料の組成および屈折率に従って、反射防止特性を最大にするように選択される。1つのアプローチで、析出処理条件は、層の化学量論を変更するために調節され、それによって、屈折率などの特性を所望の値に変更する。約1.9～2.0の屈折率を有する窒化ケイ素層に関しては、約700～900（70～90 nm）の厚さが適切である。

【 0 0 7 4 】

絶縁層は、プラズマCVD（PECVD）および熱CVDを含む化学気相堆積（CVD）、熱酸化またはスパッタリングのいずれかの形態などのマイクロエレクトロニクス技術において既知の方法によって基板上に堆積されてもよい。もう1つの実施形態において、基板は、熱処理下で分解するか、または基板と反応して絶縁層を形成する液体材料でコーティングされる。なおもう1つの実施形態において、基板は、酸素または窒素含有雰囲気の存在下で熱的に処理されて、絶縁層を形成する。あるいは、絶縁層は基板に特に適用されないが、シリコンウェハ上の酸化シリコンなどの自然発生物質が絶縁層として機能してもよい。

【 0 0 7 5 】

本プロセスは、ペースト組成物の適用の前に、半導体基板上に絶縁層を形成する工程を任意に含む。

【 0 0 7 6 】

本プロセスのいくつかの実施においては、特に適用されるか、または自然発生するかに関係なく、ペースト組成物は基板上に存在するいずれかの絶縁層上に適用される。ペーストの可融性材料およびあらゆる添加剤の存在は、焼成間のあらゆる絶縁層材料の厚さのいくらか、または全てと結合して、それを溶解して、またはそれを貫通して作用してもよい。好ましくは、ペースト組成物と下部の半導体基板との間の良好な電気接觸は、それによって確立される。理想的には、焼成によって、基板への導電性金属構造の確実な接觸および接着がもたらされて、金属結合が、導電素子で被覆される基板の実質的に全ての領域上に形成される。

【 0 0 7 7 】

焼成によって、例えば、導電性金属粒子を焼結し、絶縁層をエッチングすることによって、導電性素子そのものの良好な電気伝導度および基板への低抵抗接続の両方の形成を促進する。いくつかの実施形態は、印刷領域上に分散する導電性領域に限定される電気接觸によって機能するが、接觸が実質的に全印刷領域上で均一であることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

構造

10

20

30

40

50

本発明の実施形態は、上記方法によって形成されてもよい基板および導電性電極を含む構造に関する。

【0079】

半導体デバイス製造

本明細書に記載される構造は、光起電性デバイスを含む半導体デバイスの製造において有用でもよい。本発明の実施形態は、本明細書に記載される1種またはそれ以上の構造を含有する半導体デバイスに関する。もう1つの実施形態は、本明細書に記載される1種またはそれ以上の構造を含有する光起電性デバイスに関する。またさらに、本明細書に記載される1種またはそれ以上の構造を含有する光電池、およびこれらの構造の1種またはそれ以上を含有する太陽パネルが提供される。

10

【0080】

もう1つの態様において、本発明は、電気、電子的、半導体、フォトダイオードまたは光起電性デバイスなどのデバイスに関する。デバイスの様々な実施形態は、接合を有する半導体基板と、基板の第1の主要表面に存在する窒化ケイ素層などの1以上の絶縁層とを含む。

【0081】

光電池デバイスの本製造方法を実施する1つの可能な連続工程を図1A～1Fに示す。

【0082】

図1Aは、単結晶または多結晶シリコンであってもよいp型基板10を示す。例えば、基板10は、延伸またはキャスティングプロセスから形成されたインゴットから薄層をスライスすることによって得られてもよい。(例えば、ワイヤーソーでスライスすることによる)表面損傷および汚染は、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使用することによって、あるいはフッ化水素酸と硝酸との混合物を使用することによって、基板表面の約10～20μmをエッティングによって除去されてもよい。加えて、基板は、基板表面に接着している鉄などの重金属を除去するために、塩酸と任意の過酸化水素との混合物で洗浄されてもよい。基板10は、光反射を低減するようにテクスチャリングされた第1の主要表面12を有してもよい。テクスチャリングは、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で主要表面をエッティングすることによって生じられてもよい。アルカリテクスチャリングは、高度な光トラップを与えるランダムなピラミッド構造を生じさせるため、単結晶Siに特に有用である。あるいは、酸性テクスチャリング溶液は、光トラップを有する表面テクスチャーを生じさせるために、多結晶Si上でしばしば適用される。基板10は、シリコンリボンから形成されてもよい。

20

【0083】

図1B中、n型拡散層20が形成され、下部のp型材料とpn接合が生じる。n型拡散層20は、酸塩化リン(POCl₃)から提供されるリン(P)の熱拡散またはイオン注入などの、いずれかの適切なドーピングプロセスによって形成することができる。いずれかの特定の変更がない場合、n型拡散層20は、シリコンp型基板の全表面上に形成される。拡散層の深さは、拡散温度および時間を制御することによって変更可能であり、そして一般に約0.3～0.75μmの厚さ範囲で形成される。n型拡散層は、1正方形当たり数十オームから1正方形当たり約120オームまでのシート抵抗力を有してもよい。

30

【0084】

図1Cで示すように、レジストなどでn型拡散層20の1つの表面を保護した後、n型拡散層20は、基板10の第1の主要表面12にのみ残存するように、エッティングによってほとんどの表面から除去される。次いで、レジストは、有機溶媒などを使用して除去される。

40

【0085】

次に、図1Dで示すように、反射防止コーティングとしても機能する絶縁層30が、n型拡散層20上に形成される。絶縁層は一般に窒化ケイ素であるが、SiN_x:H(すなわち、絶縁層はその後の焼成処理の間の不動態化のための水素を含む)酸化チタン、酸化

50

シリコン、混合酸化シリコン／酸化チタンまたは酸化アルミニウムなどのもう1つの材料の層であることも可能である。絶縁層は、同一または異なる材料の単層または複数層の形態であることができる。

【0086】

次に、電極が、基板の主要表面12および14上に形成される。図1Eに示されるように、本発明のペースト組成物500は、第1の主要表面12の絶縁層30上にスクリーン印刷され、次いで、乾燥される。光電池に関しては、ペースト組成物500は、典型的に、表面の所定の部分を占める1以上の母線から延長する導電線の所定のパターンで適用される。加えて、アルミニウムペースト60および裏面銀ペースト70は、裏面（基板の第2の主要表面14）上へスクリーン印刷され、連続的に乾燥される。スクリーン印刷作業は、あらゆる順番で実行されてもよい。製造効率のために、全てのこれらのペーストは、典型的に、約700～約975の範囲の温度で、数秒～数十分間、空気または酸素含有雰囲気中でそれらを同時焼成することによって処理される。赤外線加熱ベルト炉は、高い処理量のため、都合よく使用される。

【0087】

図1Fに示されるように、焼成することによって、前面上の示されたペースト組成物500は焼結して、絶縁層30を貫通し、それによって、「ファイヤースル」として知られる条件の、n型拡散層20との電気接觸を達成する。このファイヤースル状態、すなわち、ペーストが絶縁層30と反応して、貫通する範囲は、絶縁層30の質および厚さ、ペーストの組成、および焼成条件次第である。高品質のファイヤースル状態は、光電池において高変換効率を得るために重要な要因であると考えられる。図1Fに示されるように、そのように焼成することによって、ペースト500は電極501に変換される。

【0088】

焼成することによって、さらに、裏面アルミニウムペーストからシリコン基板中へのアルミニウムの拡散が生じ、それによって、高濃度のアルミニウムドーパントを含有するp+層40が形成される。この層は一般に、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改善するために役立つ。焼成することによって、乾燥されたアルミニウムペースト60はアルミニウム裏面電極61へと変換される。裏面銀ペースト70は同時に焼成されて、銀または銀／アルミニウム裏面電極71となる。焼成間、裏面アルミニウムと裏面銀との間の境界線は合金の状態を仮定し、それによって電気接続が達成される。裏面電極のほとんどの領域は、部分的に、p+層40を形成する必要のため、アルミニウム電極で占領される。入射光が裏面を貫通する必要がないため、実質的に全ての表面が被覆されてもよい。同時に、アルミニウム電極へのはんだ付けが実行不可能であるため、銀または銀／アルミニウム裏面電極は、銅リボンなどを相互に連結させるはんだ付け接着を可能にする電極として、裏面の限定された領域で形成される。

【0089】

本発明は、いずれかの特定の作業の理論によって限定されないが、焼成時に、Pb-T_eをベースとする酸化物は、存在するいずれかの添加剤成分が一緒に作用して、光電池の前面上に従来使用される絶縁層の迅速な貫入を促進する。効率的な貫入は、次に、組成物の金属と下部の基板との間の抵抗低い前面電気接觸の形成を可能にする。

【0090】

図1A～1Fで示される構造からp型およびn型層が、基板がn型であり、p型材料が前面で形成されるように逆転する光電池の前面電極を含む電極を形成するために、本ペースト組成物および方法が使用されてもよいことは理解されるであろう。

【0091】

さらにもう1つの実施形態において、本発明は、第1の主要表面を有する半導体基板と、基板の第1の主要表面に任意に存在し、第1の主要面に配置される絶縁層と、あらかじめ選択された構造を有し、上記ペースト組成物を焼成することによって形成される導電性電極パターンとを含む半導体デバイスを提供する。

【0092】

10

20

30

40

50

上記のように製造される半導体デバイスは、光電池に組み込まれてもよい。もう1つの実施形態において、本発明は、したがって、本明細書に記載され、本明細書に記載されるように製造された複数の半導体デバイスを含む光電池配列を提供する。

【0093】

低濃度ドーピングのエミッタ（LDE）ウエハ

Si太陽電池は、精製されたSiに、制御された不純物（ドーパントと呼ばれる）を添加することによって作成される。種々のドーパントが、Siに、ポジ型（p型）およびネガ型（n型）半導体特性を与える。p型およびn型Siの間の境界（接合）は、太陽電池において電気的な電荷担体に動力を提供する関連（ビルトイン）電圧を有する。ドーパント濃度は、最適な電池性能を達成するために制御されなければならない。高いドーパント濃度は、Si範囲内で低い電気抵抗力を与え、そして（金属接触に対する）Si表面で抵抗損失を減少させる。それによって、再結合損失を増加させるSi格子の結晶欠陥または電気混乱も導入される。

【0094】

最も一般的なSi太陽電池デザインは、0.4ミクロン層n型Siでコーティングされた厚さ200ミクロンのp型Siウエハからなる。p型ウエハはベースである。n型層はエミッタであり、そしてSiウエハにリン（P）ドーパントの拡散またはイオン注入のいずれかによって作成される。ウエハ表面において低ドーパント濃度によって作成されたエミッタは、低濃度ドーピングのエミッタと呼ばれる。

【0095】

低濃度ドーピングのエミッタ（LDE）は、前面において電子正孔再結合を減少させることによって、太陽電池性能を改善する。Si中約 1×10^{20} 原子/cm³より高い前面のPドーパントの濃度（[P_{surface}]）は、様々な再結合を導く。再結合された電荷担体はSi格子に結合し、電気的エネルギーとして得ることができない。太陽電池エネルギー損失は、V_{OC}（開放回路電圧）およびI_{SC}（短絡電流）の両方の減少から生じる。

【0096】

典型的な高濃度ドーピングのSiエミッタ（HDE）は、9~15×10²⁰原子/cm³の範囲の全[P_{surface}]を有し、そして3~4×10²⁰原子/cm³の範囲の活性[P_{surface}]を有する。低濃度ドーピングのエミッタは、0.9~2.9×10²⁰原子/cm³の範囲の全[P_{surface}]を有し、そして0.6~2.0×10²⁰原子/cm³の範囲の活性[P_{surface}]を有する。活性濃度を超過するPドーパント（不活性P）は、Shockley-Read-Hall（SRH）再結合エネルギー損失を導く。1×10²⁰原子/cm³より高い活性Pドーパントは、Auger再結合エネルギー損失を導く。

【0097】

全ドーパント濃度は、典型的に、SIMS（二次イオン質量分析）デプスプロファイリング法を使用して測定される[（非特許文献1）、page 61を参照のこと]。活性ドーパント濃度は、しばしば、SRP（広がり抵抗プローピング）[（非特許文献2）]またはECV（電気化学的容量電圧）[（非特許文献3）]法を使用して測定される。

【0098】

低濃度ドーピングのエミッタへの金属接触は、高濃度ドーピングのエミッタへの接触よりも、電荷担体トンネルに大きなエネルギー障壁を有する。より大きなバリアはトンネル電流を減少させ、接触低効率を増加させる。LDEに対する高い接触抵抗は、シリコン金属接触領域において改善された界面フィルム構造によって接触領域を増加させることによって減少する。

【0099】

太陽電池用途のための産業的に調製されたウエハは、上記のとおり、典型的に高い表面[P]エミッタを有し、それは短波長反応を低下させ、そしてより低いV_{OC}およびJ_{SC}がもたらされる。高い表面[P]エミッタの使用の理由は、低い接触低効率の金属化接触を可能にすることであり、これがなければ、接触は低く、電池性能が低下する。低濃度ドーピングの、低い表面[P]エミッタと接触することが可能な厚膜金属化ペーストは、エミ

10

20

30

40

50

ツタ層表面に損害を与えることなく、スクリーン印刷された結晶シリコン太陽電池が、前面において低減された飽和電流密度 (J_{0e}) を有することを可能にし、 V_{OC} および J_{SC} の増加を付隨し、したがって、太陽電池性能が改善される。

【実施例】

【0100】

厚膜ペースト組成物の実例となる調製および評価を以下に記載する。本発明のある種の実施形態の作業および効果は、以下に記載する一連の実施例から、より完全に認識されてもよい。これらの実施例がベースとする実施形態は代表的のみであり、そして本発明の態様を例示するそれらの実施形態の選択は、実施例に記載されない材料、成分、反応物、条件、技術および/または構造が本明細書に使用のために適切でないこと、あるいは実施例に記載されない対象は、それらの添付の請求項および等価物の範囲から排除されることを示さない。

10

【0101】

表1のPb - Teをベースとする酸化物組成物の調製

表1の鉛 - テルルをベースとする酸化物 (Pb - Teをベースとする酸化物) 組成物は、表1に記載される最終的な組成に基づき、 Pb_3O_4 、 PbO 、 PbO_2 、 TeO_2 、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、 Na_2CO_3 、 Cr_2O_3 、 H_3BO_3 または B_2O_3 の1種またはそれ以上を混合およびブレンドすることによって調製された。ブレンドされた粉末バッチ材料を白金合金るつぼに装填し、次いで、空気または O_2 含有雰囲気を使用する900 ~ 1000 の炉に挿入した。加熱処理の期間は、成分の全溶液の達成後、20分であった。成分の融解から得られた低い粘度の液体を、次いで、金属ローラーでクエンチした。次いで、クエンチされたガラスはミル粉碎されて、スクリーンされ、0.1 ~ 3.0ミクロンの D_{50} を有する粉末が提供された。

20

【0102】

【表1】

表1:重量パーセントでのPb-Teをベースとする酸化物組成

ガラス番号	PbO	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Bi_2O_3	Cr_2O_3	TeO_2
1	44.36	0.49	0	0.78	6.79	0	47.58
2	44.19	0.49	0.72	0.43	6.77	0	47.40
3	44.42	0.49	0.40	0.24	6.80	0	47.64
4	44.31	0.51	0.56	0.34	6.76	0	47.53
5	49.12	0.50	0.35	0.43	6.66	0	42.93
6	44.44	0.51	0	0.61	6.78	0	47.67
7	44.25	0.50	0.46	0.56	6.75	0	47.47
8	44.45	0.51	0.26	0.31	6.78	0	47.68
9	44.35	0.51	0.36	0.43	6.77	0	47.58
10	43.69	0.52	0.46	0.44	6.91	1.13	46.86

30

注:表中の組成は、全ガラス組成物の重量に基づく重量パーセントとして示される

40

【0103】

表1のPb - Teをベースとする酸化物のペースト調製

一般には、表3のペーストは、以下の手順を使用して調製された。表2からの溶媒、結合剤および界面活性剤の適切な量を計量し、プラスチックジャーに入れた。次いで、全成分が十分にブレンドされるまで、それらを混合した。

【0104】

【表2】

表2

成分	重量%
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	48.46%
エチルセルロース(50~52%エトキシル)	0.10%
エチルセルロース(48~50%エトキシル)	0.05%
N-タロー-1,3-ジアミノプロパンジオレエート	11.11%
水素化ヒマシ油	5.56%
ペルヒドロアビエチン酸のペントエリスリトールテトラエステル	6.94%
アジピン酸ジメチル	25.00%
グルタル酸ジメチル	2.78%

10

【0105】

表3の最終的なペーストを製造するため、A)表2の媒体の適切な量にA gの適切な量を逐次添加し、手で混合する工程と、B)表1からのPb-Teをベースとする酸化物の適切な量を表2の媒体の適切な量に添加し、手で混合する工程とによって、2つの別々のペーストを製造した。表3の全ての最終的なペーストが、89.8重量%~90.1重量%の範囲で、重量基準で同固体パーセントを有するように、AおよびBのペーストは、体積測定基準で同固体パーセントに調製された。

20

【0106】

全成分を手またはテーブル攪拌機で十分に混合した後、本明細書で「シンキー混合」と呼ばれるプロセスにおいて、ペーストを、0.5~2分間、1000 rpmで、遊星歯車式遠心攪拌器(株式会社シンキー(日本、東京))に入れた。次いでペーストを、0から250 psiへと次第に圧力を増加させて、3本ロールミルを繰り返し通過させる。ロールのギャップは、2ミルに設定された。分散度は、磨碎度(FOG)によって測定された。ペーストの代表的なFOG値は、4番目に長い連続スクラッチに関しては10ミクロン未満であり、そしてペーストの50%がスクラッチされる点に関しては5ミクロン未満であり、これらの値のためのFOG結果は、「10/5」として示される。

30

【0107】

適切な量のA gペーストと、Pb-Teをベースとする酸化物ペーストとを一緒にシンキー混合し、表3に示される最終ペースト組成物を得た。最終ペーストの粘度は、#14スピンドルおよび#6カップを備えたBrookfield粘度計(Brookfield, Inc., Middleboro, MA)を使用して測定した。ペーストの粘度は、室温で12~24時間後に測定した。粘度計で10 rpmで3分後に粘度を測定し、そして溶媒および任意に結合剤を添加することによってペースト粘度を280~320 Pa.sに調節し、次いで、シンキー混合した。所望の粘度が得られるまで、この工程を繰り返した。FOGを最終ペーストで測定したところ、10/5より良好であった。最終ペーストを固体パーセントに関しても試験し、典型的に89.8%~90.1%の範囲であった。

40

【0108】

表3に記載されるペースト組成物を作成するために、以下の詳細に従って、上記の手順を使用して表3のペーストの実施例を製造した。

【0109】

表3の実施例の太陽電池調製

70~75 / リンドーピングのn型低濃度ドーピングのエミッタ(LED)層を有する180ミクロンp型単結晶シリコンウエハから、表3の厚膜ペーストの性能を試験す

50

るための太陽電池を製造した。これらの単結晶ウエハは、DuPont Innovalight, Sunnyvale, CA から得た。使用される太陽電池は、ピラミッド形酸性エッチングによってテクスチャリングされ、 SiN_x : H の反射防止コーティング (ARC) を有した。Optek System, UK からのレーザースクライビングツールを使用して、6 平方インチのウエハを 2.8 平方 cm に切断した。分離後、4 点プローブを使用して、全てのチップの表面抵抗を測定し、そして 65% 未満のチップを全て除去し、残りのチップを無作為化した。

【0110】

表 3 の実施例に関して、スキージ速度が 100 ~ 150 mm / 秒に設定された AMI Presco MSP-885 プリンターを使用して、スクリーン印刷によって各試料を 10 製造した。2.8 平方 cm に使用されるスクリーンは、70 ミクロンの開口部を有する 1 1 本のフィンガー線のパターンを有した (光学顕微鏡検査で測定された実際の開口部は 65 ミクロンであった)。全てのパターンは、325 メッシュおよび 23 μm ワイヤのスクリーンで 20 μm エマルジョンにおいて 1.5 mm の開口部を有する単一の母線を有した。実験の A1 ペーストは、デバイスの非照射面 (裏面) に印刷された。

【0111】

両面が印刷された後、印刷パターンを有するデバイスを、150 のピーク温度を有する乾燥オーブン中で 10 ~ 15 分間、乾燥させた。次いで、560 cm / 分のベルト速度を使用し、CF7214 Despatch 6 領域 IR 炉によって、前面を上にして、基板を焼成した。最初の 5 つの領域は 500 - 550 - 610 - 700 - 800 に設定し、そして第 6 の領域は表 3 に示される温度に設定した。上記部分の実際の温度を、処理の間、測定した。各部の推定ピーク温度は 770 ~ 830 であり、そして各部は、全体で 4 ~ 6 秒間は 650 より高かった。次いで、完全に処理された試料の PV 性能を、較正 ST-1000 テスターを使用して試験した。

【0112】

表 3 に示すように、効率 (Eff%)、フィルファクター (FF)、直列抵抗 (Rs) および開放回路電圧 (V_{OC}) を、各試料に対して測定した。各ペーストに関して、10 個の試料に対する効率、フィルファクターおよび直列抵抗の中央値を示す。

【0113】

試験手順：表 3 に関する効率

本明細書に記載される方法によって構築された太陽電池の変換効率に関して試験した。効率を試験する代表的な方法を以下に示す。

【0114】

ST-1000 IV テスター (Telecom STV Co., Moscow, Russia) を使用して、25 +/- 1.0 で、市販の I - V テスターで、上記の方法によって構築されて、表 3 に示される太陽電池を測定した。I - V テスターの Xe アーク灯は、既知の強度の日光をシミュレーションし (AM1.5)、電池の前面を照射した。テスターは、電流 (I) および電圧 (V) を測定するため、約 400 の負荷抵抗設定で 4 接触法を使用し、電池の I - V 曲線を決定した。フィルファクター (FF)、効率 (Eff) および直列抵抗 (Rs) は全て I - V 曲線から算出され、そして V_{OC} は、0 電流 (開放回路条件) の電圧として測定された。直列抵抗は、従来の方法で、開放回路電圧条件付近の I V 曲線の局所的勾配の逆数の負の値として定義される。理想的な性質要因は、2 ダイオードモデルを仮定することによって、Suns - VOC 技術を使用して決定された (Suns - VOC データは示されない)。測定は、表 3 に示すように、930、945 および 960 の 3 つのピーク焼成温度で焼成された試料で実行された。もちろん、この試験プロトコルは例示的であり、そして、効率を試験するための他の装置および手順は当業者によって認識されるであろう。

【0115】

【表3】

表3: 単結晶LDE太陽電池上での表1の選択されたPb-Teをベースとする酸化物を使用するペーストのEff%、FF、RsおよびV_{oc}

実施例	ガラス	酸化物	Eff (%)			FF (%)			Rs (Ω*cm ²)			Voc (mV)		
			番号	番号	重量%	930	945	960	930	945	960	930	945	960
10	2	2	15.67	15.77	15.61	72.8	73.3	72.9	1.505	1.428	1.432	622.0	622.0	620.5
	3	2	15.56	15.59	15.53	72.5	72.5	72.9	1.574	1.467	1.443	621.2	621.8	620.7
	1	2	15.11	15.51	15.49	70.9	71.5	72.5	1.831	1.586	1.523	620.0	621.5	621.0
	9	2	16.33	16.39	16.56	76.2	76.7	77.0	1.412	1.346	1.324	626.0	627.0	626.5
	4	2	15.53	15.88	16.15	72.3	74.0	75.0	1.768	1.539	1.368	623.8	624.0	624.0
	5	2	15.66	16.16	16.17	73.5	74.9	75.2	1.635	1.460	1.444	625.0	626.3	626.2
	6	2	15.03	15.47	16.07	70.8	73.1	74.4	2.034	1.570	1.455	619.0	620.2	624.0
	7	2	15.93	16.24	16.41	75.3	76.4	76.3	1.467	1.355	1.330	625.0	625.8	626.0
	8	2	15.46	15.90	15.97	72.8	74.5	74.3	1.633	1.483	1.442	622.0	624.5	624.5

【0116】

表4のPb-Teをベースとする酸化物のペースト調製

表4に記載される最終組成物に示されるPb₃O₄、PbO、PbO₂、TeO₂、Li₂O、Li₂CO₃、Bi₂O₃、Na₂O、Na₂CO₃、Cr₂O₃、TiO₂、Ag₂O、AgNO₃、NiO、Fe₂O₃、FeO、RuO₂、CuO、Cu₂O、Al₂O₃、SiO₂、H₃BO₃またはB₂O₃の混合物を、15～30分間、適切な容器で回転させ、出発粉末を混合した。出発粉末混合物を被覆白金るつぼに置き、そして10/分の加熱速度で、900まで空気中で加熱し、次いで、1時間900で保持し、混合物を溶融した。各溶解物を、円筒形ステンレス鋼ブロック（高さ8cm、直径10cm）の平坦な表面に注ぐことによって、別々にクエンチした。冷却されたボタンを、-100メッシュ粗製粉末へと微粉碎した。

【0117】

次いで、粗製粉末を、酸化ジルコニア媒体および水、イソプロピルアルコールまたは0.5重量%TRITON（商標）X-100オクチルフェノールエトキシレート界面活性剤（Dow Chemical Company, Midland, MIから入手可能）を含有する水などの適切な液体を含むポリエチレン容器中で、D₅₀が0.5～2μmの範囲になるまでボールミル粉碎した。次いで、ボールミル粉碎された材料を、ミル粉碎ボールから分離し、乾燥させ、230メッシュスクリーンを通過させて、厚膜ペースト調製に使用される粉末を提供した。

【0118】

20

30

【表4】

表4:重量パーセントでの Pb-Te をベースとする酸化物組成

ガラス番号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	B ₂ O ₃	CuO	Na ₂ O	Li ₂ O	Bi ₂ O ₃	TiO ₂	Ag ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	RuO ₂	TeO ₂	合計
11	0	0	51.91	4.63	0	1.04	0	0	0	0	0	0	0	0	42.42	100
12	0	0	51.32	4.58	0	2.15	0	0	0	0	0	0	0	0	41.95	100
13	0	0	42.56	0	0	0.89	0	0	0	0	0	0	0	0	56.54	100
14	0	0	42.15	0	0	1.86	0	0	0	0	0	0	0	0	55.99	100
15	0	0	42.37	0	0	0.93	0.45	0	0	0	0	0	0	0	56.25	100
16	0	0	46.44	0.51	0.48	0.18	0.44	0	0.71	0	0	0	0	0	51.24	100
17	0	0	45.77	0	0	0	0.44	0	0	0	1.15	0	1.17	0	51.48	100
18	0	0	39.52	0.45	0	0.33	1.01	6.02	0	7.54	0	0	0	2.76	42.37	100
19	0	0	40.89	0.46	0	0.35	0.40	6.24	0	7.81	0	0	0	0	43.85	100
20	0	0	40.52	0.49	0	0.43	0.41	6.41	0	7.21	1.05	0	0	0	43.47	100
21	0	0	46.96	0	0	0.44	0	0	0	2.22	0	0	0	0	50.38	100
22	0	0	45.14	0.50	0	0	0.43	6.72	0	0	1.10	0	0	0	46.11	100
23	0	0	44.38	0	0	0.39	0.93	4.34	0	0	2.36	0	0	0	47.60	100
24	0	0	42.99	0	0	1.87	0.18	7.71	0	0	1.14	0	0	0	46.11	100
25	0	0	43.07	1.05	0	0.98	0.18	7.38	0	0	1.15	0	0	0	46.20	100
26	0	0	43.31	0.32	0	0.85	0.41	6.36	0	0	2.30	0	0	0	46.46	100
27	0	0	42.40	1.03	0	0.37	0.18	8.30	0	0	2.26	0	0	0	45.47	100
28	0	0	42.07	0	0	0.37	0.68	10.64	0	0	1.12	0	0	0	45.13	100
29	0	0	45.23	0.77	0	0.39	0.95	2.95	0	0	1.20	0	0	0	48.51	100
30	0	0	40.73	0.69	0	0.35	0.17	13.29	0	0	1.08	0	0	0	43.69	100
31	0	0	40.76	0	0	0.97	0.17	13.30	0	0	1.08	0	0	0	43.72	100
32	0	0	40.52	0	0	0.44	0.21	13.22	0	0	2.16	0	0	0	43.46	100
33	0	0	45.10	0	0	0.83	0.94	2.94	0	0	1.80	0	0	0	48.38	100
34	0	0	45.16	0	0	1.52	0.73	2.95	0	0	1.20	0	0	0	48.44	100
35	0	0	44.38	0	0	0.39	0.93	4.34	0	0	2.36	0	0	0	47.60	100
36	0	0	42.99	0	0	1.87	0.18	7.71	0	0	1.14	0	0	0	46.11	100
37	7.01	3.96	0	3.38	0	0	0	83.05	0	0	2.59	0	0	0	0.00	100
38	7.10	4.02	0	3.43	0	0	0	84.17	0	0	1.28	0	0	0	0.00	100
39	0	0	43.03	0.52	0	0.47	0.45	7.02	0	0	1.14	0	1.20	0	46.16	100
40	0	0	43.07	0.52	0	0.47	0.45	7.02	0	0	1.15	1.13	0	0	46.19	100
41	0	0	43.66	0.52	0	0.46	0.44	6.91	0	0	0	0	1.18	0	46.83	100
42	0	0	43.69	0.52	0	0.46	0.44	6.91	0	0	0	1.11	0	0	46.87	100
43	0	0	43.69	0.52	0	0.46	0.44	6.91	0	0	1.13	0	0	0	46.86	100
44	0	0	43.80	0.54	0	0.57	0.92	7.19	0	0	0	0	0	0	46.98	100
45	0	0	43.87	0.53	0	0.48	0.92	7.15	0	0	0	0	0	0	47.05	100
46	0	0	43.93	0.53	0	0.38	0.91	7.12	0	0	0	0	0	0	47.12	100
47	0	0	44.23	0.51	0	0.55	0.44	6.83	0	0	0	0	0	0	47.44	100
48	0	0	44.29	0.51	0	0.45	0.44	6.80	0	0	0	0	0	0	47.51	100
49	0	0.61	0	3.12	0	0.92	0.45	80.62	0	0	0	0	0	0	14.28	100
50	4.85	0.66	2.40	3.37	0	1.00	0.48	84.67	0	0	0	0	0	0	2.57	100
51	3.82	0.65	4.72	3.32	0	0.98	0.47	80.96	0	0	0	0	0	0	5.07	100
52	1.85	0.63	9.19	3.22	0	0.96	0.46	73.83	0	0	0	0	0	0	9.85	100
53	0	0	53.75	0.49	0	0.35	0.42	6.56	0	0	0	0	0	0	38.43	100

注:表中の組成は、全ガラス組成物の重量に基づく重量パーセントとして示される

【0119】

表4のPb-Teをベースとする酸化物のペースト調製

本発明の態様に従って、表4のPb-Teをベースとする酸化物を、スクリーン印刷に適切なペースト組成物に調製した。ペーストは、追加的な溶媒で粘度を調節する前に、約9.7重量%の媒体と2~6重量%の鉛-テルルをベースとする酸化物からなり、残りは銀粉末であった。

【0120】

有機媒体は、シンキー攪拌器を使用して、下部の表5に記載される成分を示された重量パーセントで混合するためのマスター バッチとして調製された。

【0121】

【表5】

表5:表6のペーストのための有機媒体組成

成分	重量%
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	39.32%
エチルセルロース(50~52%エトキシル)	0.17%
エチルセルロース(48~50%エトキシル)	0.03%
N-タロー-1,3-ジアミノプロパンジオレート	10.75%
水素化ヒマシ油	5.38%
ペルヒドロアビエチン酸のペンタエリスリトールテトラエステル	6.72%
アジピン酸ジメチル	33.87%
グルタル酸ジメチル	3.76%

10

【0122】

各ペーストに対して、3本ロールミル粉碎後、組成物を基板上にスクリーン印刷することが可能となるレベルまで最終的な粘度を調節するため、適切な最小部分のTEXANO L（商標）を添加した。典型的に、約300Pa-sの粘度が、良好なスクリーン印刷の結果をもたらすことが見出されたが、いくらかの変動があり、例えば、正確な印刷パラメータ一次第で、±50Pa-s以上が容認できる。

20

【0123】

製造業者によって主に球状形状を有し、そして約2.3μmのD₅₀の粒径分布を有する（Horiba LA-910分析器を使用して、イソプロピルアルコール分散液中で測定した場合）と表される銀粉末を、ミル粉碎されたPb-Teをベースとする酸化物と、ガラスジャー中で組み合わせ、そして15分間回転混合した。次いで、有機成分を含有するシンキージャーに無機混合物を3回に分けて添加し、そして各添加後、2000RPMで1分間シンキー混合した。最終添加の後、ペーストを冷却し、溶媒を添加することによって粘度を約300~400Pa-sに調節し、そして2000RPMで1分間シンキー混合した。次いで、ペーストを、25μmの間隙を有する3本ロールミルCharles Ross and Son, Hauppauge, New York）において、ゼロ圧力で3回通過、そして100psi(689kPa)で3回通過させることによってミル粉碎した。

30

【0124】

ロールミル後、各ペースト組成物を少なくとも16時間静置させ、次いで、スクリーン印刷に適切となるように追加の溶媒によってその粘度を約300Pa-sまで調節した。粘度計は、#14スピンドルおよび#6カップを備えたBrookfield粘度計（Brookfield Inc., Middleboro, MA）であった。粘度値を10rpmで3分後に測定した。

40

【0125】

表6の電池製造

表6の電池の前面電極を形成するための表6のペースト組成物をそれぞれ使用して、本発明の態様に従って、光電池を製造した。（全ペースト組成物に基づく重量%での）各実施例のPb-Teをベースとする酸化物の量を下記表6に記載する。

【0126】

製造および電気的試験のために、70~75/リンドーピングのn型低濃度ドーピングのエミッタ（LDE）層を有する180ミクロンp型単結晶シリコンウエハを使用した。それらの単結晶ウエハは、DuPont Innovational, Sunnyvale, CA. から得た。便宜のために、ダイヤモンドウエハリングソーを使用して、15

50

6 mm × 156 mm の出発ウエハをダイスカットすることによって調製された 28 mm × 28 mm の「切断された」ウエハを使用して、実験を実行した。それぞれの切断されたウエハのシート抵抗を 4 点プローブを使用して試験し、70 ~ 75 / の範囲ではないものはこれらの試験に使用しなかった。AMI - Presco (AMI, North Branch, NJ) MSP - 485 スクリーン印刷機を使用して、試験ウエハをスクリーン印刷し、最初に従来の A1 含有ペースト、SOLAMET (登録商標) PV381 (Dupon, Wilmington, DE から入手可能) を使用して完全なグランドプレーンの裏面導体を形成し、その後、本明細書に記載の様々な例示的なペースト組成物を使用して、前面に、0.254 cm または 0.210 cm ピッチで、母線および 11 本または 13 本の導体線を形成した。印刷および乾燥後に、BTU 迅速熱処理、多領域ベルト炉 (BTU International, North Billerica, MA) において電池を焼成した。最低 4 個の電池を、各ペーストに最適な焼成温度 (表 6 に示す) で焼成した。焼成後、中央導体線幅は 90 ~ 110 μm であり、そして平均線高さは 15 μm であった。母線は幅 1.25 mm であった。中央線抵抗力は、3.0 μ - cm であった。「切断された」28 mm × 28 mm 電池の性能は、全体的な光電池効率を、全サイズのウエハで得られるものよりも約 5 % 低減するエッジ効果に影響を受けることが知られている。10

【0127】

表 6 の電気的試験

表 6 のペースト組成物を使用してそのように製造された光電池の電気的特性を、ST - 1000 IV テスター (Telecom STV Co., Moscow, Russia) を使用して、 25 ± 1.0 で測定した。IV テスターの Xe アーク灯は、既知の強度の日光をシミュレーションし、電池の前面を照射した。テスターは、電流 (I) および電圧 (V) を測定するため、約 400 の負荷抵抗設定で 4 接触法を使用し、電池の I - V 曲線を決定した。効率、フィルファクター (FF) および直列抵抗 (R_a) は各電池の I - V 曲線から得られた。 R_a は、従来の方法で、開放回路電圧条件付近の IV 曲線の局所的勾配の逆数の負の値として定義される。当業者によって認識されるように、 R_a は都合よく決定され、そして電池の真の直列抵抗 R の近似値である。各組成物に関して、最適焼成温度は、各組成物および温度に対する 5 個の電池試験群に基づき、最高中央効率をもたらす温度として特定された。それぞれの最適焼成温度で焼成された電池群のための電気的結果を下記表 6 に示す。もちろん、この試験プロトコルは例示的であり、そして、効率を試験するための他の装置および手順は当業者によって認識されるであろう。2030

【0128】

【表6】

表6: 単結晶LDE太陽電池上での表4の選択されたPb-Teをベースとする酸化物を使用するペーストのEff%、FFおよびRa

実施例番号	ガラス番号	表4のPb-Teをベースとする酸化物の重量%	ピーク焼成温度(°C)	Eff(%)	FF(%)	R _a (Ω*cm ²)
10	9	2.00	930	15.98	72.5	1.427
11	10	2.00	930	16.35	73.5	1.429
12	18	2.24	930	16.41	73.4	1.418
13	19	2.18	930	16.18	72.9	1.486
14	20	2.00	930	16.18	72.5	1.539
15	23	2.00	930	16.34	73.5	1.444
16	24	2.00	930	15.63	71.5	1.664
17	25	2.00	930	13.86	63.3	2.979
18	26	2.00	910	15.95	72.5	1.555
19	27	2.00	930	14.98	68.1	2.195
20	28	2.00	930	16.16	73.5	1.435
21	29	2.00	930	15.42	70.3	1.851
22	30	2.00	910	16.09	73.0	1.513
23	31	2.00	910	16.09	72.8	1.437
24	32	2.00	930	15.80	72.3	1.559
25	33	2.00	930	16.46	74.3	1.435
26	34	2.00	930	14.97	68.5	2.223
27	35	2.00	930	15.87	73.0	1.503
28	36	2.00	910	16.08	72.7	1.535
29	21	2.00	930	16.32	72.6	1.487
30	22	2.00	930	16.25	73.3	1.427

10

20

30

【符号の説明】

【0129】

図1A～1Fに示される参照番号を以下に説明する。

10:p型シリコン基板

20:n型拡散層

30:絶縁膜

40:p+層(裏面電界、BSF)

60:裏面に配置されたアルミニウムペースト

61:(裏面アルミニウムペーストを焼成することによって得られた)アルミニウム裏面電極

70:裏面に配置された銀または銀/アルミニウムペースト

71:(裏面銀ペーストを焼成することによって得られた)銀または銀/アルミニウム裏面電極

500:前面に配置された厚膜ペースト

501:(厚膜ペーストを焼成することによって形成された)前面電極

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

[1]低濃度ドーピングのエミッタを含有するシリコン半導体基板上で電極を形成する方法であって、前記方法が、

(a)接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程であって、前側表面および裏側表面を有し、かつ、前記シリコン半導体基板の少なくとも前記前側表面上に配置された1

40

50

以上の絶縁膜と、前記シリコン半導体基板の前記前側表面の低濃度ドーピングのエミッタとを含む、接合を有するシリコン半導体基板を提供する工程と、

(b) 厚膜導電性ペースト組成物を前記1以上の絶縁膜の少なくとも一部分上へ塗布して層状構造を形成する工程であって、前記厚膜導電性ペースト組成物が、

i) 80~99.5重量%の導電性金属と、

ii) 0.5~20重量%のPb-Teをベースとする酸化物と、

iii) 有機媒体と

を含み、前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物が前記有機媒体中に分散されており、上記重量%が、前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記Pb-Teをベースとする酸化物が30~75重量%のPbOおよび25~70重量%のTeO₂を含み、前記酸化物の重量%が前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づく重量%である、層状構造を形成する工程と、

(c) 前記シリコン半導体基板、前記1以上の絶縁膜、および前記厚膜ペーストを焼成する工程であって、前記厚膜ペーストの前記有機媒体が揮発することによって、前記1以上の絶縁層と接触し、かつ、前記シリコン半導体基板と電気的に接触する電極を形成する工程と

を含む方法。

[2] 前記厚膜導電性ペースト組成物を乾燥させる工程をさらに含み、前記乾燥の工程が、工程(b)に続くが、工程(c)の前に実行される、前記1に記載の方法。

[3] 前記Pb-Teをベースとする酸化物が、36~52重量%のPbOおよび35~55重量%のTeO₂を含み、前記酸化物の重量%が前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいている、前記1に記載の方法。

[4] 前記Pb-Teをベースとする酸化物が、Li₂O、Na₂OおよびCr₂O₃の全重量%が0.5~8重量%の範囲となることを条件として、0~2重量%の前記Li₂O、0~4重量%の前記Na₂Oおよび0~4重量%の前記Cr₂O₃をさらに含み、前記酸化物の重量%が、前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいている、前記1に記載の方法。

[5] 前記Pb-Teをベースとする酸化物が、Li₂OおよびBi₂O₃の全重量%が3.65~20重量%の範囲となることを条件として、1.65~20重量%の前記Bi₂O₃をさらに含み、前記酸化物の重量%が、前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいている、前記4に記載の方法。

[6] 前記Pb-Teをベースとする酸化物が、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CuO、TiO₂、Ag₂O、NiO、Fe₂O₃およびRuO₂からなる群から選択される1種以上の酸化物をさらに含む、前記5に記載の方法。

[7] 前記1~6のいずれか一項に記載の方法によって製造された低濃度ドーピングのエミッタを含有するシリコン半導体デバイス。

[8] 前記シリコン半導体デバイスが光電池である前記7に記載のシリコン半導体デバイス。

[9] 低濃度ドーピングのエミッタ、および、

i) 80~99.5重量%の導電性金属と、

ii) 0.5~20重量%のPb-Teをベースとする酸化物と、

iii) 有機媒体と

を含む厚膜導電性ペースト組成物から形成された電極を含む光電池であって、前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物が前記有機媒体中に分散されており、上記重量%が前記導電性金属および前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記Pb-Teをベースとする酸化物が30~75重量%のPbOおよび25~70重量%のTeO₂を含み、前記酸化物の重量%が前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいており、前記厚膜導電性ペースト組成物が焼成されていて前記有機媒体が除去されて前記電極を形成している、光電池。

[10] 前記Pb-Teをベースとする酸化物が、Li₂O、Na₂OおよびCr₂O₃の全

10

20

30

40

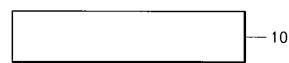
50

重量%が0.5~8重量%の範囲となることを条件として、0~2重量%の前記Li₂O、0~4重量%の前記Na₂Oおよび0~4重量%の前記Cr₂O₃をさらに含み、前記酸化物の重量%が、前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいている、前記9に記載の光電池。

【11】前記Pb-Teをベースとする酸化物が、Li₂OおよびBi₂O₃の全重量%が3.65~20重量%の範囲となることを条件として、1.65~20重量%の前記Bi₂O₃をさらに含み、前記酸化物の重量%が、前記Pb-Teをベースとする酸化物の全重量に基づいている、前記10に記載の光電池。

【図1A】

FIG. 1A



【図1B】

FIG. 1B



【図1C】

FIG. 1C



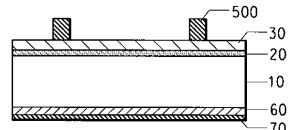
【図1D】

FIG. 1D



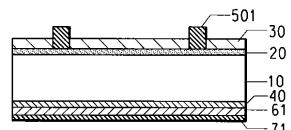
【図1E】

FIG. 1E



【図1F】

FIG. 1F



フロントページの続き

(72)発明者 カート リチャード ミケスカ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン アムスデン レーン 729

(72)発明者 カーミン トラー・ディ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ウエスト デール ロード 24

(72)発明者 ポール ダグラス ヴェルヌーイ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ドッグウッド ドライブ 429

審査官 嶋峨根 多美

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0232746 (US, A1)

米国特許出願公開第2011/0232747 (US, A1)

米国特許出願公開第2011/0308595 (US, A1)

米国特許出願公開第2011/0308596 (US, A1)

米国特許出願公開第2011/0308597 (US, A1)

特開平8-97011 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/0224

H01B 5/14