

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명의 제 1실시예에 의한 광발전소자(photovoltaic device)를 개략적으로 도시한 사시도

제2도는 본 발명의 제 4실시예에 의한 광발전소자를 개략적으로 도시한 사시도

제3도는 본 발명의 광발전소자를 개략적으로 도시한 단면도

제4도는 본 발명의 광발전소자를 개략적으로 도시한 단면도

제5도(A) 내지 제5도(G)는 본 발명의 제 7실시예와제 21실시예에 의한 광발전소자의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도

제6도(A)내지 제6도(G)는 본 발명의 제 10실시예와 제 22실시예에 의한 광발전소자의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도

제7도(A)내지 제7도(G)는 본 발명의 제 13실시예에 의한 광발전소자의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도

제8도(A) 내지 제8도(F)는 본 발명의 제 17실시예에 의한 광발전소자의 제조공정을 설명하는 개략적인 단면도

제9도는 종래의 광발전소자의 일예를 개략적으로 도시한 사시도

제10도는 광 발전소자의 실제적인 예를 개략적으로 도시한 사시도

제11도는 본 발명의 제 23실시예에 의한 광발전소자의 주요부분을 개략적으로 도시한 사시도

제12도는 제11도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제13도는 제24실시예의 주요부분을 개략적으로 도시한 사시도

제14도는 제13도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제15도는 제25실시예의 주요부분을 도시한 사시도

제16도는 제15도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 단면도

제17도는 제25실시예에 의한 자장을 가한 상태에서 행하는 가열공정을 설명하는 측면도

제18도는 제26실시예의 주요부분을 도시한 사시도

제19도는 제18도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제20도는 제27실시예의 주요부분을 도시한 사시도

제21도는 제20도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제22도는 제 28실시예의 주요부를 도시한 사시도

제23도는 제22도에 도시된 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제24도(A) 내지 제24도(F)는 제 29실시예의 제조공정을 도시한 단면도

제25도(A), 제25도(B) 및 제25도(C)는 각각 제 29실시예, 제 30실시예 및 제 31실시예에 의한 땀납페이스트를 도시한 개략적인 단면도

제26도(A) 내지 제26도(G)는 제 32실시예의 제조공정을 도시한 단면도

제27도는 집전전극의 선폭과 두께사이의 관계를 도시한 그래프

제28도(A) 내지 제28도(F)는 광발전소자의 제조공정을 설명하는 개략적인 사시도

제29도는 제28도(A) 내지 제28도(F)에 도시된 광발전소자의 주요부분을 도시한 사시도

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1, 13, 33, 777, 14143 : 스테인레스기판

2,12,58,115,335,886,555,10105 : 반도체층

3,11,31,51,331,551,775,885,14141 : 투명도전막

4,14145,14146 : 집전전극

5,15,54,333,554,774,882,10101 : 바운드도전층(바운드도전부재)

6 : 경사합금미립자

7 : 바인더

8,9 : 금속층

14 : 기판

17,57 : 저융점금속층

3,42,776,14142 : 비정질실리콘반도체

34 : 온충합체 페이스트

35.664,777,883,991 : 닉켈미립자

37,47,57,67 : 땀납층

41,12121,14141 : ITO도전막

45 : 아연미립자 54,64,113,554,10102 : 도전페이스트
 55,65 : 도전분체 47',57',67' : 크림땀납층
 112,881 : 땀납페이스트 114,221,334,441 : 은미립자
 222,663,1112,13132,15152 : 땀납미립자
 223,665,14148,15153,16165 : 덕소트로픽재료
 332 : Sn-Ag 땀납페이스트 442 : 저융점합금미립자
 553,772,881,10103,12123,14147,16164 : 크림땀납페이스트
 773 : 금속미립자
 884,992,10104,11111,12124,13131,15151,15154,15157 : 동미립자
 11113 : 로진계플러스 12122 : 은페이스트
 12125 : 반도체 14144 : 금속마스크
 15158 : 땀납 16161 : P형실리콘 기판
 16163 : 소결페이스트 16166 : 반사방지막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 반도체소자의 전극에 관한 것으로서, 특히 시간경과에 따라 열화현상이 더욱 감소되어 저저항을 가지며 두꺼운 두께를 형성할 수 있는 접전전극을 가지는 광발전소자에 관한 것이다.

광발전소자는 포토센서, 광전지 또는 태양전지로서 공지된 반도체소자이고, 반도체의 광기전력을 이용하는 에너지발전소자이다.

근년에는 에너지수요의 급격한 수요에 의한 에너지공급능력의 부족으로 부터 발생하는 에너지공급능력의 부족으로부터 발생하는 에너지위기를 경감하기 위하여 또는 이산화탄소량의 증가에 의한 온실효과로부터 발생하는 온난화현상에 의한 지구규모의 환경파괴를 경감하기 위하여, 환경에 대해 해롭지 않은 에너지공급원이 요망되고 있다.

특히, 클린(clean)하고, 안전성이 높고, 장기간 연속적으로 에너지를 공급할 수 있는 광전변환소자(이후부터는 광발전소자와 태양전지를 포함함)는 상기 요망에 부응할 수 있는 신규한 에너지공급원으로서 가장 현저한 것으로 고려되고 있다.

광발전소자의 공지된 예는 다음과 같다.

(1) 결정계태양전지

결정계태양전지는 n형 또는 P형 불순물을 P형 또는 n형 단결정체나 다결정체의 웨이퍼에 도우핑하여 P-n접합을 형성함으로써 제조된다.

(2) 비정질계태양전지

비정질계 태양전지는 모노실란가스 또는 디실란가스를 열, 고주파전계 또는 광등으로 분해하여 a-si 등을 생성하여 퇴착함으로써 제조된다.

이 경우에는 핀구조를 가진 비정질계 태양전지는 P형 도우핑재로서 B_2H_6 또는 BF_3 의 가스와 n형 도우핑재료로서 PH_3 의 가스를 모노실란 또는 디실란과 동시에 도우핑함으로써 P형 반도체와 n형 반도체를 형성하여, 비정질실리콘계 태양전지를 형성한다.

(3) 화합물 반도체태양전지

화합물반도체 태양전지는 n형 GeAs상에 P형 GaAs를 액상 에피택셜성장하여 Pn구조를 형성함으로써 제조된 GaAs 태양전지이다.

또한, n형 cds와 P형 caTe를 적층소성함으로써 Pn 구조가 형성된 태양전지도 화합물반도체태양전지이다.

상기 태양전지이외에, $CuInSe_2$ 태양전지와 n형 cds/P형 $cuInS_2$ 태양전지를 광발전소자로 사용할 수 있다. 상기 광발전소자는 입사한 광에너지를 집전전극을 통하여 효율적으로 전기에너지를 취출하는 것을 목적으로 한다.

따라서, 높은 변환효율을 가지는 광발전소자를 얻기 위하여 이하의 두 점이 중요하다.

(1) 광에너지로부터 전기에너지로변환하는 변환효율을 높게한다.

(2) 집전전극을 통해서 전기에너지를 집전할때에 집전전극에서 전기저항을 작게하여 주울손실을 작게하기 위하여 또한 집전전극에 의한 차광을 경감하기 위하여 전기저항이 낮은 집전전극을 형성한다.

이하의 두 방법은 집전전극의 형성방법으로 공지되어 있다.

그중 하나는, 일본국 특공소 57-5066호 공보에 게시된 바와 같이 도전성금속을 증착함으로써 집전전극을 형성하는 방법이다.

특히 도전성페이스트를 도전전극으로 사용하는 방법은 간단한 제조공정을 통하여 넓은 면적을 가진 소자를 용이하게 형성할 수 있는 기술중 하나이고, 따라서 제조단가를 저감시키는 현저한 효과를 가진다.

그러나, 현상태에서는, 상기 종래방법으로 제조된 집전전극은, 하기의 관점으로 부터 변환효율이 저하되고 또한 장기간 동안 안정작동을 충분히 달성할 수 없는 문제점을 가진다.

(1) 집전전극자체의 전기저항이 상대적으로 크기 때문에 주울손실의 증가를 초래하고, 따라서 변환효율의 손실을 증가시킨다.

(2) 집전전극이 장기간 사용으로 산화되기 때문에, 전기저항이 초기의 전기저항보다 한층 더 상승하여 변환효율의 손실을 증가시킨다.

(3) 집전전극은 습기의 영향으로 반도체 또는 투명전극으로부터 박리되어 집전전극으로서의 기능을 점차적으로 저하시킨다.

(4) 중합체 바인더등의 일부재료가 광의조사에 의해 광학적으로 열화되어 미세한 크랙을 발생하거나 집전전극의 파단(破斷)을 발생하여 집전전극으로서의 기능을 상실한다.

상기 관점으로부터, 집전전극의 전기저항을 감소시키고 장기간동안 집전전극의 동작을 안정화하도록 어느 정도의 개선을 행하여 왔다. 일례로서, 일본국 특공소61-59549호 공부에 개시된 바와 같이, 금과 은등의 도전성분체를 저융점유리로 접착하는 방법이 있다.

다른예로서는, 일본국 특공소 61-59551호 공보(미국특허 공고 제4,256,513호 공보)에 개시된 바와 같이, 금, 은 및 알루미늄을 저융점유리로 점착하는 방법과, 일본국 특공소 62-8958호 공보(미국특허공고 제4,342,796호 공보)에 개시된 바와 같이, 니켈-안티몬합금으로 구성된 도전성분체를 바인더로 사용하여 결합하는 방법이 있다.

또한, 일본국 특공소 63-11791호 공보, 특공평 2-3555호 공보, 특공평 2-3554호 공보(미국특허공고 제4,486,232호 공보) 또는 특공평 2-3555호 공보에는 은에 비스무트 및 회토류원소의 각종 금속을 첨가하고 바인더를 사용하여 결합하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 상기방법의 어느것에서도, 집전전극의 체적저항은 대략 $30 \sim 50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 광발전소자의 집전전극의 체적저항으로서 충분히 낮지 않고 이것이 광전변환효율의 손실을 증가시킨다. 또한, 장기간의 안정성, 내습도성, 내광성 등에서도 충분한 해결을 얻지 못하였다.

제9도에 도시한 바와 같이, 종래의 광발전소자의 집전전극은, 폴리에스테르계, 폴리이미드계, 에폭시계, 페놀계 등의 열경화성수지 또는 유리프릿(frit)에, 직경 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 정도의 은이 미립자를 단분산(單分散)하고, 또한 점성을 제어하기위한 셀로솔브등의 유기용제를 혼합한 도전페이스트재료를, 스텐슬 스크린등을 이용해서, 광발전소자의 전극형성면인 투명전극층(71)에 인쇄한 후에 합성구조를 가열경화함으로써, 제조된다. 상기구조는, 극히 넓은 면적을 가진 재료를 사용함으로써, 높은 생산성과 높은 재료수율로 전극을 형성할 수 있기 때문에, 현재광발전소자의 최대문제인 제조단가를 저감하는데 크게 기여한다.

이 경우에는 도전성페이스트로부터 형성된 집전전극(74)으로서 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 의 선포(d)과 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 의 두께(η)를 가지는 것이 대량생산의 목적을 위해 일반적이다.

각종 재질을 도전성페이스트의 재료로 사용할 수 있다. 그러나, 고온처리에 의해 용이하게 손상되기 쉬운 비정질계 태양전지에서는, 폴리에스테르계, 폴리이미드계, 에폭시계, 페놀계 열경화성수지에 직경 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 정도의 동 또는 은의 미립자를 단분산함으로써 준비된 중합체페이스트를 일반적으로 사용한다.

그러나, 최근에는, 광발전소자의 광전변환효율을 개선하거나 광발전소자의 면적을 증가함으로써, 종래의 집전전극의 것보다 작은 손실을 가지는 집전전극에 대해 수요가 발생하고 있지만, 도전성페이스트만을 사용하여 형성한 집전전극은 상기 요구에 부응할 수 없다. 일례로서, 열경화성수지로 구성된 도전성페이스트로부터 형성된 집전전극(74)은 $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 가지고 있다. 또한, 집전전극에 의해 발생하는 차광손실을 저감하기 위해 미세한 선포를 가지는 인쇄를 행할때에, 인쇄에 의한 변동이 증가하거나 필름두께 감소하고, 또한 집전전극의 저항으로부터 발생하는 발전손실이 대체적으로 증가된다. 또한, 도전성페이스트를 경화하기 위해 장기간동안 가열하여야 하고, 따라서 반복해서 페이스트층을 도포하여 두꺼운 전극을 얻는 것이 실제적으로 곤란하다.

제10도에 도시한 바와 같이, 본 발명에 의한 집전전극은, 땀납과 같이 비저항이 낮은 재료(87)를 상기한 바와 같은 도전성페이스트위에 놓은 구조를 가진다. 이집전전극은 시간의 경과에 따라 열화되지 않고 낮은 비저항을 가진다.

또한, 집전기능의 효율을 개선하기 위해 필름두께를 증가시키는 것이 바람직하다. 그러나, 땀납에 대해서 고습윤성을 가진 재료만을 도전페이스트로 사용하여 땀납에 대해 접착성을 증가시키고 땀납재료의 곡률을 감소시키고 불충분한 필름두께를 얻을 수 있다.

또한, 증착법 또는 스퍼터링법이 전극형성방법으로 공지되어 있다. 그러나, 상기방법은, 제조단가가 증가되기 때문에, 넓은 면적을 가지는 소자의 제조에서는 거의 사용하지 않는다.

광발전소자의 집전전극에 의해 생성되는 손실은, 전극재료의 차광에 의해 발생하는 손실과 전극재료가 가지는 저항으로부터 발생하는 저항손실로 대충 분류된다. 차광으로부터 발생하는 손실을 적게하기 위해, 전극 선포를 감소시켜야 한다.

그러나, 차광에 의해 발생하는 손실을 감소시키기 위해 선포를 감소시킬때에, 스크린인쇄시에 두꺼운 두께를 얻기가 곤란하고, 또한 인쇄변동의 영향에 의해 선포의 감소에 비해 저항이 증가된다.

예를들면, 종래예에서 언급한 열경화성수지로 이루어진 도전페이스트에 의해 형성된 집전전극은 $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 체적저항을 가진다.

또한, 전극의 차광에 의해 발생하는 손실을 감소하기 위해 미세한 인쇄를 행할때에, 프린트변동이 증가되거나 필름두께가 감소되고, 따라서 집전전극의 저항손실이 대체적으로 증가한다. 또한, 상기 종류의 도

전페이스트는 장기간동안 가열하여 경화되기 때문에, 페이스트층을 다른 층위에 도포하여 두꺼운 두께를 얻기 어렵다.

제29도는 작은 체적저항을 가지는 재료를 상기한 도전페이스트로 이루어진 바운드(bound) 도전부재위에 놓은 집전전극의 구성을 도시한다.

제28도 (A)내지 제28도(F)는 상기 구조의 제조공정이 실제예를 예시한다. 우선, 상기 종류의 도전페이스트(20202)를 광발전소자의 투명전극(SnO_2 , InO_3 , 또는 ITO)위에 인쇄하고(제28도(A)), 합성구조를 열건로에서 열경화한다(제28도(B)).

그러나, 용융된 땀납을 사용하여 도전성페이스트(20202)위에 땀납층(20203)을 형성할 때에, 이 땀납층(20203)은 극히 얇기 때문에, 상기 땀납층은 내환경성이 증가하는 효과는 가지지만 저항손실을 개선하기에는 만족하지 못하다. 제27도는 중합체형도전페이스트로 이루어진 바운드도전부재를 용융땀납에 침적할 때에 형성된 땀납을 가지는 집전전극의 두께를 나타내는 그래프이다.

본 발명자는, 직경 30~50 μm 의 땀납미립자를 크림플렉스에 혼합하여 형성한 땀납페이스트를 금속판에 인쇄하여, 열풍건조로에 합성구조를 열용융하였다. 결과적으로 300 μm 의 폭에 대해서 30 μm 의 평균필름두께를 가지는 두꺼운 전극을 실현하였고, 침적납땀에 의해 형성된 전극에 비해서 상당히 개선되었다.

그러나, 상기 공정에 의해 얻은 것보다 두꺼운 두께를 실현하기 위해, 금속판의 필름두께를 증가시킴으로써 땀납페이스트의 양만을 증가시킬 경우, 바운드도전부재 위의 땀납은 포화한계량에 도달된다. 이 경우에는, 땀납은 바운드도전부재의 특정부분에 집중하여, 거대한 땀납볼(ball)을 형성한다.

본 발명의 목적은, 높은 변환효율을 가지며 장기간동안 안정하게 작동할 수 있는 양호한 특성을 가지는 집전전극을 포함한 반도체소자를 제공하는데 있다. 더욱 상세하게는, 본 발명의 반도체소자는 다음과 같다.

(1) 집전전극의 전기저항이 낮아서 주울손실을 감소시키고 따라서 변환효율의 손실을 감소시키는 광발전소자.

(2) 초기의 광전변환효율을 고레벨에서 유지하여 장기간동안 안정하게 작동할 수 있는 광발전소자.

(3) 고습상태, 고온상태, 저온상태 및 상기 상태의 반복등의 각종 환경요소에 대해 반도체로부터 집전전극 또는 투명전극의 박리가 발생하지 않고, 따라서 집전전극의 초기기능을 고레벨에서 유지할 수 있는 광발전소자.

(4) 광조사에 의해 미세한 크랙 또는 파단과 같은 광학적인 열화가 집전전극에서 발생하지 않고, 따라서 집전전극의 초기기능을 고레벨에서 유지할 수 있는 광발전소자.

(5) 저항손실과 고변환효율을 유지하면서 광차단에 의해 발생하는 손실을 감소하고 저단가에서 제조할 수 있는 전극구조를 가진 광발전소자.

또한, 이 광발전소자의 제조방법과 제조장치를 제공한다.

본 발명의 한 측면에 의하면, 광전변환을 행하는 반도체와, 이 반도체위에 형성된 집전전극을 포함한 광발전소자에 있어서, 상기 집전전극은 적어도 도전미립자와 중합체바인더로 이루어진 바운드도전부재 및 이 바운드도전부재를 덮고 이 바운드도전부재에 전기적으로 접속된 금속부재를 가지는 것을 특징으로 하는 광발전소자를 제공한다.

본 발명의 광발전소자에서는, 상기 금속부재는 바운드도전부재와 반도체사이의 접합면을 제외한 바운드도전부재의 부분을 덮는다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전성입자는 2종류 이상의 금속재료로 구성된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 2종류 이상의 금속재료로 이루어진 도전미립자의 금속재료중 적어도 한 종류는 각도 전입자의 표면위에 또는 표면근처에 편재한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는 금속, 합금 또는 그 혼합물로 된 저융점금속 및 저융점금속에 함유하고 또한 저융점금속보다 높은 융점을 가지는 도전분체로 구성된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 주석, 납, 팔라듐, 아연, 은, 동, 동합금, 금 및 니켈중 한개 이상의 금속으로 구성된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는 도전분체 저융용금속의 표면위에 또는 표면근처에 존재한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체의 융점은 100℃이상이거나 저융점 금속보다 높다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 바운드도전부재의 표면위에 또는 표면근처에 존재한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 저융점금속은 공정합금(eutectic alloy)이다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전미립자는 공정합금에 대해서 습윤성을 가진다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 습윤성을 가지는 금속은 강자성체금속이다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전미립자의 표면에 편재되거나 표면근처에 편재된 금속재료의 양은 도전미립자의 내부방향으로 감소된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 금속부재는 Sn, Pb 또는 In을 주성분으로 하는 땀납이다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 금속부재는 Cu를 주성분으로 한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전미립자는 Cu, Sn, Pb, Ni, Ag, Pb 또는 Au를 주성분으로 하고, 금

속부재는 Sn, Pb 또는 In을 주성분으로 하는 땀납이다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 반도체와 집전전극사이에 투명도전막을 부가하여 포함한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 반도체는 비정질실리콘이다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 광전변환을 행하는 반도체와 이 반도체위에 형성된 집전전극을 포함한 광발전소자에 있어서, 집전전극은, 금속, 합금 또는 그 혼합물로된 저융점금속 및 저융점금속에 함유되고 이 저융점금속보다 높은 용점을 가지는 도전분체를 가진다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 저융점금속은 저공정합금이다.

본 발명의상기 광발전소자에서는, 도전분체는 저공정합금에 대해서 습윤성을 가진다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 은, 동, 금, 팔라듐 또는 주석으로 구성된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 습윤성을 가지는 금속은 강자성체금속이다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 강자성체금속은 니켈과 철중에서 적어도 하나를 함유한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 고도전금속과 강자성체금속으로 구성된다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 저융점금속의 표면위에 또는 표면근처에 존재한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체의 용점은 100℃ 이상이거나, 저융점금속보다 높다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 도전분체는 바운드도전부재의 표면위에 또는 표면근처에 존재한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 반도체와 집전전극사이에 투명도전막을 부가하여 포함한다.

본 발명의 상기 광발전소자에서는, 반도체 비정질실리콘이다.

본 발명의 또다른 측면에 따르면, 광전변환을 행하는 반도체위에 집전전극을 형성한 광발전소자의 제조방법에 있어서, 도전미립자와 중합체바인더로 구성된 도전페이스트를 소정의 형상으로 형성하는 단계와, 도전페이스트를 경화하여 바운드도전부재를 형성하는 단계와, 바운드도전부재를 덮고 이 바운드도전부재에 전기적으로 접속한 금속부재를 형성하는 단계로 이루어진 광발전소자의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 또다른 측면에 따르면, 광전변환을 행하는 반도체위에 집전전극을 형성한 광발전소자의 제조방법에 있어서, 도전분체 및 금속, 합금 또는 그 혼합물이며 상기 도전분체보다 낮은 용점을 가지는 저융점금속의 분체를 반도체위에 소정의 형상으로 형성하는 단계와, 저융점금속을 부분적으로 또는 전체적으로 용융하여 집전전극을 형성하는 단계를 포함하는 광발전소자의 제조방법을 제공한다.

상기한 종래의 문제점을 본 발명의 상기수단에 의해 해결될 수 있다.

본 발명의 제1효과는 집전전극의 전기저항을 현저하게 감소시키는 능력이다.

도전분체 및 유리 또는 중합체(바인더)로 구성된 도전페이스트, 예를들면 소성하여 형성된 바운드도전부재는 30~50 μm 또는 그 이상의 체적저항을 가진다.

200 μm 의 선폭과 10 μm 의 평균막두께를 가지는 집전전극을 상기종류의 도전 페이스트만을 사용하여 형성할 때에, 선형저항은 1.5 Ω/cm 이상이 되고, 따라서 높은 전기저항을 가지는 집전전극이 된다. 결과적으로, 집전손실은 상당히 증가하여 변환효율을 현저하게 감소시킨다.

이에 대하여, 본 발명에 의한 집전전극에서는, 집전전극의 전기저항은 도전분체 및 이 도전분체를 덮는 금속부재(금속층)를 함유하는 바운드도전부재(도전페이스트를 경화하여 형성된 부재를 이제부터 바운드(bound) 도전페이스트로 칭함)를 형성함으로써, 현저하게 감소시킬 수 있다. 일례로서, 바운드도전부재는 상기 종류의 도전페이스트를 사용하여 형성되고 또한 2 μm 의 두께, 200 μm 의 폭을 가지는 동부재는 상기 바운드도전부재위에 형성될 때에, 도전페이스트와 금속부재(동)로 구성된 바운드도전부재는 전기적으로 서로 병렬접속되고, 본 발명의 상기 구조의 전체선형저항은, 동만의 선형저항은 0.25 Ω/cm 이지만 도전부재와 금속부재(동)사이에 병렬접속을 형성하기 때문에, 0.21 Ω/cm 로 된다.

이것도 집전전극의 전기저항을 1/7로 크게 감소시킨다.

마찬가지로, 10 μm 의 두께, 200 μm 의 폭을 가지는 땀납(금속부재)는 상기 도전페이스트로 구성된 바운드도전부재위에 형성될 때에, 땀납(금속부재)만의 선형저항을 0.5 Ω/cm 이지만, 바운드도전부재와 금속부재는 서로 병렬로 접속되기 때문에 전체선형저항은 0.4 Ω/cm 로 된다. 결과적으로, 집전전극의 전기저항은 1/4로 크게 감소된다.

상기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에서는 집전전극의 저항을 상당히 감소하기 때문에 높은 변환효율을 가지는 광발전소자를 실현한다.

상기 효과는, 30~50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 체적저항을 가지 바운드도전부재에 제한하는 것 아니고 한층더 낮은 체적저항을 가지는 바운드도전부재에서도 마찬가지로 얻을 수 있다.

두번째로 가장 중요한 본 발명이 효과는, 반도체로부터 떨어진 도전분체를 함유하는 바운드도전부재의 측면에 금속부재를 형성함으로써 얻은 금속부재의 극히 우수한 내습성과 차광특성을 이용하여 도전분체를 함유한 바운드도전부재를 보호하는 능력이다.(이 경우에는, 금속부재를 대략 전체길이에 대해 형성하는 것이 바람직하다.) 특히, 현저한 보호효과는, 반도체로부터 떨어진 도전분체를 포함하는 바운드도전부재의 표면을 금속으로 도포함으로써, 달성될 수 있다.

도전분체를 함유한 바운드도전부재가 노출되거나 바운드도전부재가 중합체로 도포하여도 피복이 불충분한 경우에는, 바운드도전부재는, 이온이행을 용이하게 초래하는 도전분체를 함유하고 있기 때문에, 습기에

의해 대체적으로 악영향을 받는다.

결과적으로, 수상돌기(dendrite : 樹狀突起)는 이온이행에 의해 반도체의 결함부분을 통하여 성장하고, 따라서 반도체등의 단락회로에 의해 불안정한 동작을 한다. 또한, 예를들면 도전분체의 표면적이 넓기때문에 산화가 상당히 가속화되어 전기저항의 상승을 자주관찰할 수 있다.

또한, 바인더에 의한 흡습으로 접착면의 박리가 발생하고, 이것은 집전기능의 저하를 크게 초래하는 접촉저항을 상승시킨다.

금속부재를 형성하여 바운드로전부재로 습기가 침입하는 것을 방지할 수 있기 때문에, 상기한 습기에 관련된 모든 열화를 상당히 감소시킬 수 있다.

도전분체를 함유하는 상기 바운드도전부재는 광의 조사에 의해 크게 영향을 받는다.

도전분체를 가지는 바운드도전부재에 함유된 바인더는 광의 조사에 의해 취약하게 되어 광학적으로 분해되어, 미세한 크랙 또는 불연속성을 발생하거나 결착면의 박리를 초래한다. 결과적으로, 전기저항의 상승이 자주 관찰되고, 또한 집전기능의 큰 저하를 나타낸다.

금속부재를 형성함으로써 차광할 수 있기 때문에, 광에 의한 모든 열화를 상당히 감소시키는 효과는, 상기한 광학적인 분해를 방지하는 효과와 마찬가지로 기대된다.

또한, 투명도전막등을 반도체층위에 형성할때에, 도전분체를 함유하는 바운드도전부재위에 금속부재를 형성한 구성을 가지는 집전전극은, 투명도전막위에 직접 금속부재를 형성한 구성을 가지는 집전전극에 비해서 접착성을 개선할 수 있다.

본 발명에 의하면, 상기 효과를 고려함으로써, 광기전력을 가지는 반도체층에 의해 발생된 전력을 집전하고 또한 금속부재를 바운드도전부재위에 형성한 집전전극을 반도체층위에 형성한다. 본 발명의 상기 구성을 가지는 광발전소자는, 높은 변환효율 및 시간경과에 대해서 초기안정작동을 유지하는 능력등과 같은 극히 우수한 성능을 달성할 수 있다.

(도전미립자)

도전미립자의 바람직한 예로서는, 금, 은, 백금, 팔라듐 등에 첨가된 동, 니켈, 주석, 납, 아연, 알루미늄, 철, 크롬, 티타늄등의 금속으로 이루어진 미립자, 금속과 다른 금속의 합금으로 이루어진 미립자, 도우핑된 금속으로 이루어진 미립자, 상기 금속 또는 다른 금속중에서 특정의 분포가 부여된 미립자, 상기 금속 또는 다른 금속에 표면 피복된 미립자, IT0, Zn0, Sn0와 같은 산화물로 이루어진 미립자등이 있다. 또한 도전미립자는 상기 미립자의 혼합물이어도 된다.

본 발명의 특징은, 산화등의 문제때문에 종래에는 응용하기 어려운 것으로 고려된 구리, 니켈, 주석, 아연, 알루미늄, 철등의 금속을 주성분으로 하는 구조에서도 산화가 거의 되지 않고, 따라서 안정하게 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 높은 전기저항의 문제때문에 종래에는 응용하기 어려운 것으로 고려된 인듐, 팔라듐, 크롬, 티타늄, 주석, 납, 철, 코발트, 니켈등을 주성분으로 하거나 IT0, Zn0, Sn0등을 금속산화물의 미세미립자를 주성분으로 하는 구조에서도 전기저항을 낮게하여 사용할 수 있다.

특히, 복수의 금속으로 이루어진 도전미립자를 사용할 경우, 금속을 도전미립자 위에 적층하면서 도전미립자를 도포할때에 금속의 피복율을 증가시킬 수 있고, 금속부재의 핀홀등의 결함을 수적으로 작게하고, 금속부재의 접착력을 증가시켜서 본 발명의 현저한 효과를 얻을 수 있다.

상기효과를 제공할 수 있는 도전미립자의 구조의 일예는 다음과 같다.

(1) 복수의 금속으로 구성되고 또한 한종류의 금속의 분포가 표면으로부터 미립자의 내부까지 점차적으로 감소되는 소위 경사합금. 예로서는, 은의 경사분포를 가지는 동합금, 주석의 경사분포를 가지는 동합금, 납의 경사분포를 가지는 동합금, 동의 경사분포를 가지는 은합금, 주석의 경사분포를 가지는 은합금, 팔라듐의 경사분포를 가지는 은합금, 동의 경사분포를 가지는 알루미늄합금 등이 있다. 2원금속구성계는 물론 3원금속구성계와 4원금속구성계에 의해서도 마찬가지로 우수한 효과를 얻을 수 있다.

상기 미립자를 형성하는 방법의 예로서는, 진공가열 또는 스퍼터링에 의해 복수의 금속원으로부터 금속공급량을 제어하는 경사를 얻는 방법, 용액에서 환원석출의 처리시에 이온석출 경향사이의 차이를 이용하여 경사를 얻는 방법, 용융합금을 오토마이즈(automize)할때에 용융점의 차이를 이용하여 경사를 얻는 방법 등이 있다. 상기 미립자에 대해 열처리를 부가하여 행함으로써 경사분포를 제어할 수 있다.

(2) 소정의 종류의 금속으로 구성되고 또한 상이한 금속으로 표면피복한 미립자.

예로서는, 은으로 표면피복한 동미립자, 주석으로 표면피복한 동미립자, 동으로 표면피복한 은미립자, 주석으로 표면피복한 은미립자, 팔라듐으로 표면피복한 은미립자, 동으로 표면피복한 알루미늄미립자, 카본으로 표면피복한 철등이 있다.

상기 종류의 미립자는, 금속이온을 각종 금속입자에 주입하는 방법, 또는 복수종류의 금속미립자를 강제 각반하여 처리하는 방법에 의해 형성될 수 있다.

(3) 복수의 금속으로 구성되고 비교적 분포가 균일한 소위 금속미립자.

예로서는, 황동미립자, 청동미립자, 금동합금미립자, 인청동미립자, 정제된 미립자, 주석납합금미립자등이 있다.

(4) 상이한 금속미립자를 혼합하여 형성된 미립자. 예로서는, 동은 혼합미립자, 동주석혼합미립자, 팔라듐은혼합미립자등이 있다.

각종 미립자크기는 도전미립자의 미립자크기로 사용할 수 있지만, 수평균미립자 크기는 전기저항 또는 장

기간 작동안정성에 대해서 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 인것이 바람직하다(수평균미립자크기는 침전방법에 의해 측정된 미립자의 직경의 평균값이거나 각각의 미립자의 단면적에 동일한 전원의 직경의 평균값이다).

도전미립자를 결착하는 바인더에 대하여는, 바인더로서 일반적으로 공지된 유기물과 무기물을 적용할 수 있다.

예를들면, 각종의 유리재료를 무기계바인더로 사용할 수 있고 열가소성중합체와 경화형중합체를 유기계 바인더로 사용할 수 있다.

열가소성중합체바인더로 사용되는 예로서는, 포화폴리에스테르수지, 페놀수지, 아크릴수지, 스티렌수지, 에폭시수지, 우레탄수지, 비닐아세테이트수지, 염화비닐수지, 비닐알코올수지, 아세탈수지, 아마이드수지, 상기 수지의 변성수지와 공중합체수지 등이 있다.

경화형중합체바인더로 사용되는 예로서는, 이미드수지, 불포화폴리에스테르수지, 페놀수지, 알키드수지, 불포화아크릴수지, 에폭시수지, 폴리우레탄수지, 멜라민수지, 디아릴프랄레이트수지, 상기수지의 올리고머와 변성수지등이 있다.

특히, 경화형중합체바인더는 장기간의 작동 안정성에 대해 우수한 효과를 제공한다.

특히, 수평균분자량은 5,000이하이고, 또한 적층된 금속의 접착력은 상당히 우수한 효과를 달성한다.

일부의 경우에는, 본 발명의 효과는 경화형중합체에 소량의 열가소성중합체를 첨가하거나 도전미립자의 분산성과 바인더에 대한 습윤성을 제어하기위해 커플링제와 분산제등의 각종 첨가제를 부가함으로써, 한층 더 개선된다.

바인더에 대한 도전미립자의 혼합비율은,

$$(\text{도전미립자의 중량})$$

$$\times 100$$

$$(\text{도전미립자의 중량}) + (\text{바인더의 중량})$$

으로 표시된다. 전기저항과 장기간경과한 작동안정을 고려하면 혼합비율은 3% ~ 50%인것이 바람직하다.

혼합수단으로서는, 필요에 따라 희석용제의 적정량을 첨가하면서 각반 또는 밀링(milling)의 수단등을 사용한다.

밀링장치로서는, 롤밀, 비드밀, 샌드밀, 초음파밀, 분사충돌형밀, 볼밀과 같이 일반적으로 사용되는 각종 밀링장치를 사용할 수 있다.

도전미립자를 가지는 바운드도전부재는, 부재가 잉크형상일 경우에는, 스크린 인쇄, 평판인쇄, 오목판인쇄, 볼록판인쇄와 같은 인쇄수단에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 바운드도전부재는 디스펜서(dispenser)와 같은 공급수단을 사용하여 반도체층 위에 형성하고, 가열건조 또는 가열경화에 의하거나 광 또는 전자비임을 사용하여 경화한 것이다. 바운드도전부재의 막두께는, 전기저항과 장기간의 작동안정성에 대해서 고려하면 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 효과는, 투명도전막, 반사방지막, 보호막등이 반도체층과 도전미립자를 가지는 바운드도전부재 사이에 형성하는 경우에도, 전혀 감소되지 않는다.

(금속부재)

표면의 전체길이에 대해서 반도체층으로부터 떨어진 도전미립자를 가지는 바운드 도전부재의 표면을 피복하기 위한 금속은, 전기저항을 고려할 경우, $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적저항을 가지는 것이 바람직하다. 이 금속은, 돌기형상, 오목형상, 원형상, 타원형상, 사각형상등을 가지도록 형성된다. 상기 금속의 예로서는, 금, 은, 백금, 팔라듐, 동, 니켈, 주석, 납, 아연, 알루미늄, 인듐, 철, 크롬, 티타늄, 이 금속을 주성분으로 하는 금속 및 이 금속의 합금등이 있다.

$30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적저항을 가지는 금속이 가장 바람직하다. 그 예로서는, 금, 은, 백금, 팔라듐, 니켈, 주석, 납, 아연, 알루미늄, 인듐, 철, 크롬, 이 금속을 주성분으로 하는 금속 및 이 금속들의 합금등이 없다.

특히, 접착성과 작동안정성에 극히 우수한 금속의 예로서는, 주석과 납을 주성분으로하는 각종 저용융점용 땀납과, 인듐을 함유하는 저용융접합금과, 동, 주석, 납, 아연, 알루미늄, 인듐, 금, 은, 백금, 이 금속을 함유하는 합금과 같이 비교적 연전성이 풍부한 금속 등이 있다.

금속부재를 형성하는 수단의 예로서는, 진공중착 또는 스퍼터링을 사용한 수단과, 도금에 의한 습식형성수단과, 용융금속에 침적도포하는 수단과, 분체금속의 용융수단 등이 있다. 또한 일반적인 기타의 금속부재형성수단을 사용할 수도 있다.

막두께는, 전기저항과 장기간의 동작안정성을 고려하여, $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

본 발명의 도전분체는 땀납재료, 합금, 혼합물등과 같은 저용융금속을 흡수하는 효과를 가진다. 저용융금속으로 이루어진 전국층의 형성시에, 도전분체는 용융금속의 유동성을 억제하여 반도체층(또는 투명도전층)위에 다량의 저용융금속을 고정시킨다. 이와같이 함으로써, 두꺼운 두께를 가지는 저용융금속층의 형성이 가능하다.

집전전극의 저항을, 저용융금속의 표면근처에서 서로 비교적 밀접하게 도전분체의 덩어리를

형성함으로써, 한층더 감소시킬 수 있다.

결과적으로, 이것은 전극의 저항을 감소시키고, 따라서 광발전소자의 효율이 증가된다. 또한, 두꺼운 두께에 의해 달성된 저항의 감소에 따라서 선풍을 감소시킴으로써, 집전전극의 차광에 의해 발생하는 손실을 감소하여 광발전소자의 발전효율을 한층더 증가시킬 수 있다.

본 발명에 의한 광발전소자의 구성에 대하여 제3도와 제4도를 참조하면서 상세하게 설명한다.

제3도에서, 상기 광발전소자는, 투명도전막(11), 반도체층(12), 기판(14), 저융점금속층(17)등을 포함한다.

제4도에서, 상기 광발전소자는 투명도전막(51), 반도체층(58), 바운드도전부재(54), 도전분체(55), 저융점금속층(57)을 포함한다.

(저융점금속)

금속 또는 합금의 용점이 반도체를 손상시키지 않는 온도범위에 대해서 도전분체의 용점보다 낮은 경우에는 어느금속 또는 어느합금도 본 발명의 저융점금속으로 사용될 수 있다. 그러나, 저융점금속은, 두꺼운 두께를 가지는 전극층을 다음에 형성하여야 하기 때문에 도전분체의 용점과 100℃이상 상이한 용점을 가지는 것이 바람직하다. 저융점금속의 실제적인 예로서는 땀납이고, 땀납의 예로서는 Sn-Pb계땀납, Sn-Ag계 땀납, Pb기땀납, In기 땀납등이 있다. 또한, 크롬땀납을 사용하여도 되고, 크롬땀납의 사용은, 땀납의 두께를 조절할 수 있기 때문에, 더욱 바람직하다.

(도전분체)

본 발명의 반도체층쪽에 고정된 도전분체로서는, 팔라듐, 금, 은, 동, 동합금, 니켈 또는 아연등으로 구성된 분체나 이 금속을 함유한 분체를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속은 도전분체가 가열용융시에 가지는 흡수기능 때문에, 땀납의 유동성을 억제할 수 있고, 따라서 단위면적당 땀납의 양을 증가시키고, 집전전극의 전기저항을 한층더 감소시킨다.

저융점층위에 또는 그 근처에 형성된 도전분체(55)로서는, 팔라듐, 금, 은, 동, 동합금, 아연 또는 니켈 등으로 이루어진 분체나 이금속을 함유하는 분체를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속은 비저항 및 땀납재료와 결합하는 특성에 대해서 다른 금속보다 우수하고, 따라서 집전전극의 저항을 한층더 낮게할 수 있다.

본 발명의 도전분체미립자는 구형의 미립자에 제한되지 않고 바늘형의 미립자 또는 바늘형의 미립자이어도 된다. 미립자의 크기는 형성될 집전전극의 폭에 의존하지만 0.1~ 100 μ m 정도가 바람직하다.

재료가 반도체층(또는 투명도전막)과 저융점금속에 대해서 높은 결합력(고습윤성)을 가지는 한, 본 발명의 도전부재(15), (54)의 재료로서 어느 재료를 사용하여도 된다. 예를들면 금, 은, 동, 니켈 또는 철등의 금속미립자를, 에폭시수지, 페놀수지, 폴리에스테르수지 또는 폴리아미드수지로 구성된 바인더에 분산함으로써 형성된 경계도전부재를 사용하는 것이 바람직하다. 비교적 고온처리가 가능한 상태에서, 상기 금속재료와 유리프릿(frit)을 혼합하여 형성된 소결페이스트 또한 사용할 수 있다.

땀납습윤성을 가지는 한종류이상의 금속립자나 땀납습윤성을 가지는 두종류이상의 상이한 금속을, 바운드도전부재위의 저융점금속인 공정합금(eutectic alloy)에 공동분산함으로써, 가열용융시에 땀납의 유동성을 억제할 수 있고, 따라서 비교예보다 두배이상의 땀납의 포화한계량을 바운드도전부재위에 형성할 수 있다. 이 경우에는, 미립자가 땀납에 대해서 습윤성을 가지는 한 어느 금속미립자도 저융점금속에 분산시킬 수 있다. 상기금속이 예로서는 은, 주석, 금, 동, 황동, 청동, 납, 니켈, 모넬금속, 아연, 철, 스테인레스, 니크롬, 알루미늄, 팔라듐 등이 있다. 또한, 저융점인 땀납은 소위 Sn-Pb계 땀납에 국한하지 않고, Sn기 땀납, Pb기 땀납 및 In기 땀납중 어느것이여도 된다.

본 발명은 이하의 실시예에 의해서 상세하게 설명한다.

(제1실시예)

DC퍼터링법에 의해 1mm 두께의 스테인레스기판(SUS430)(1)위에 2000Å의 두께를 가지도록 Cr을 퇴적하고, RF플라즈마 CVD법에 의해 다음 공정을 행하였다.

스텝1에서 1 Torr와 100W의 RF전력을 투입한 상태에서 가스혼합비율이 99.98/0.02인 SiH₄/PH₃를 공급함으로써, 500Å의 두께를 가지는 n형 반도체를 형성하였다. 다음에, 스텝2에서, 1.5 Torr와 50W의 RF 전력을 투입한 상태에서 가스혼합비율이 30/70인 SiH₄/PH₂를 공급함으로써 5000Å의 두께를 가지는 i형 반도체를 형성하였다.

스텝3에서, 1.2 Torr와 1kW의 RF전력을 투입한 상태에서 가스혼합비율이 3/96.7/0.3인 SiH₄/H₂/BF₃를 공급함으로써 200Å의 두께를 가지는 P형 반도체를 형성하였다.

상기 공정을 두번반복하여 nipnip접합을 가지는 반도체층(2), 소위 탠덤셀을 형성하였다.

0.5 Torr의 O₂가스를 도입하에 의해 상기 합성구조의 표면위에 In을 증착하여 700Å의 두께를 가지는 투명도전막(3)을 형성하였다.

다음에, 전체은함유율이 5wt% 이고, 각 미립자면의 은함유율이 75wt%이고, 은의 함유량이 각 미립자의 내부방향으로 점차적으로 감소하고, 10 μ m의 평균 입자크기를 가진 경사합금미립자(6)의 75중량부와, 500의 수평균분자량을 가진 에폭시수지의 20중량부와, 에폭시에탄올의 5중량부로 구성된 도전페이스트를 스크린 인쇄하고 60분동안 180°로 열경화하여 200 μ m의 폭, 20 μ m의 평균막두께를 가지는 분산계바운드 도전층(5)을 형성하였다. 바운드도전층(5)의 체적저항은 50 μ Ω·cm이었다.

또한, 주석-납(합금비율 : 주석 60% 체적저항 17 μ Ω·cm)크롬땀납을 분산계바운드도전층(5)의 전체길이

에 대해서 $500\mu\text{m}$ 의 폭을 가지도록 스크린인쇄에 의해 적층하고, 5분동안 230°C 에서 용융가열하여, $30\mu\text{m}$ 의 평균막두께를 가지는 금속층(18)을 형성함으로써, 집전전극(4)을 완성하였다(제1도 참조).

(제2실시예)

제2실시예에서는 경사합금미립자대신에 $10\mu\text{m}$ 의 평균미립자크기를 가지는 동미립자를 사용한 것을 제외하고는 제1실시예와 마찬가지로 동일한 처리를 행하였다. 합성분산계바운드전층의 체적저항은 $70\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이었다.

(제 2비교예와 제 2비교예)

제 1비교예와 제 2비교예에서는 금속층을 형성하는 얇은 것을 제외하고는 제 1실시예와 제2 실시예와 마찬가지로 동일한 처리를 행하였다.

제 1실시예, 제 2실시예, 비교예 및 비교예 2에 대해 초기조건과 다음조건하에서 열화된 특성을 이하 요약한다.

초기특성

	제 1실시예	제 2실시예	제 1비교예	제 2비교예
집전전극의 전기저항	$0.22\Omega/\text{cm}$	$0.24\Omega/\text{cm}$	$1.25\Omega/\text{cm}$	$1.75\Omega/\text{cm}$
직렬저항	$35\Omega\cdot\text{cm}^2$	$38\Omega\cdot\text{cm}^2$	$200\Omega\cdot\text{cm}^2$	$270\Omega\cdot\text{cm}^2$
선티저항	$50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
변환효율	8.0%	7.9%	6%	5.5%

65°C , 90%RH(상대습도)에서 AM1.5, $1\text{kW}/\text{cm}^2$

의 조사강도로 550시간 경과후의 특성

	제 1실시예	제 2실시예	제 1비교예	제 2비교예
집전전극의 전기저항	$0.23\Omega/\text{cm}$	$0.26\Omega/\text{cm}$	$2.50\Omega/\text{cm}$	$4.37\Omega/\text{cm}$
직렬저항	$50\Omega\cdot\text{cm}^2$	$55\Omega\cdot\text{cm}^2$	$390\Omega\cdot\text{cm}^2$	$700\Omega\cdot\text{cm}^2$
선티저항	$45\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$45\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$10\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$3\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
변환효율	7.2%	7.1%	4%	2.5%

상기 결과는 본 발명의 제 1실시예와 제 2실시예가 극히 높은 성능을 가지는 것을 나타낸다.

(제 3실시예)

$5\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 니켈미립자에 Ag화학도금(일반적으로 공지된 Ag화학도금용액을 사용)에 의해 $0.5\mu\text{m}$ 두께를 가지는 Ag를 표면피복하여 얻은 Ag도금니켈분체의 90중량부와, 수평균분자량 800의 열경화성아크릴수지의 7중량부와, 에톡시에탄올의 3중량부로 구성된 도전페이스트를, 제 1실시예에서 사용된 반도체층(2)위에 스크린인쇄하고 60분동안 200°C 에서 열경화함으로써, $200\mu\text{m}$ 의 폭과 $25\mu\text{m}$ 의 평균막두께를 가지는 분산계바운드전층(5)을 형성하였다. 이때에 바운드전층(5)의 체적저항은 $100\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이었다.

또한 주석-납-은(합금비율 : 주석 30, 납 65, 은 5, 체적저항 $113\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$)크림땀납(평균미립자크기 $30\mu\text{m}$, 플러스함유량 10%)의 분산계 바운드전층(5)의 전갈이에 대해 $500\mu\text{m}$ 의 폭을 가지도록 스크린인쇄

에 의해 적층하고 230℃로 가열용융하여 30 μ m의 평균막두께를 가지는 금속층(9)을 형성함으로써, 집전전극(4)을 완성하였다.

(제 4실시예)

분산계바운드전층(5)을 제 3실시예와 마찬가지로의 공정에 의해 형성하고, 상기층(5)위에 동의 전기도금(일반적으로 황산액도금액에 30분동안 1.3V의 전압을 인가)을 행하고, 분산계바운드전층의 전길이에 대해 1.7 μ 의 동의 체적지향, 260 μ m의 폭, 30 μ m의 두께의 금속층을 퇴적하였다.

(제1도와 동일한 번호는 동일부분을 나타내는 제2도 참조)

(제 3비교예)

금속층(9)을 형성하지 않은 것을 제외하고는 제 3실시예와 동일한 공정에 따라 제 3비교예를 행하였다.

그 결과는 다음과 같다.

초기특성

	제 3실시예	제 4실시예	제 3비교예
집전전극의 전기저항	0.19 Ω /cm	0.02 Ω /cm	2 Ω /cm
직렬저항	35 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
선티저항	50k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	50k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	50k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
변환효율	8.0%	8.5%	5.3%

65℃, 90%RH(상대습도)에서 AM1.5, 1kW/cm²

의 조사강도로 550시간 경과후의 특성

	제 3실시예	제 4실시예	제 3비교예
집전전극의 전기저항	0.20 Ω /cm	0.02 Ω /cm	3.8 Ω /cm
직렬저항	50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	40 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
선티저항	45k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	45k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	10k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
변환효율	7.2%	7.7%	3.3%

상기 결과는 본 발명의 제 3실시예와 제 4실시예가 극히 높은 성능을 가지는 것을 나타낸다.

(제 5실시예와 제 6실시예)

두께 0.2mm의 P형 Si웨이퍼에 POCl_3 를 기상확산함으로써 PN접합을 형성하였고, P층쪽의 전표면위에 알루미늄을 증착하였다. 집전전극을 n층 쪽위에 형성하였고, 또한 반사방지층을 형성하였다.

제 5실시예에서는, 제 1실시예와 마찬가지로 집전전극을 형성하였다. 제 6실시예에서는, 제 2실시예와 마찬가지로 집전전극을 형성하였다.

(제 4비교예와 제 5비교예)

마찬가지로, 제 4비교예와 제 5비교예를 제 1비교예와 제 2비교예와 동일한 공정에 따라서 행하였다.

그 결과는 다음과 같다.

초기특성

	제 5실시예	제 6실시예	제 4비교예	제 5비교예
집전전극의 전기저항	0.22Ω/cm	0.24Ω/cm	1.25Ω/cm	1.75Ω/cm
직렬저항	15Ω·cm ²	15Ω·cm ²	85Ω·cm ²	120Ω·cm ²
선티저항	10kΩ·cm ²	10kΩ·cm ²	10kΩ·cm ²	10kΩ·cm ²
변환효율	14%	13.9%	10%	9.0%

65℃, 90%RH(상대습도)에서 AM1.5, 1kW/cm²

의 조사강도로 550시간 경과후의 특성

	제 5실시예	제 6실시예	제 4비교예	제 5비교예
집전전극의 전기저항	0.23Ω/cm	0.26Ω/cm	2.50Ω/cm	4.4Ω/cm
직렬저항	15Ω·cm ²	15Ω·cm ²	160Ω·cm ²	300Ω·cm ²
선티저항	10kΩ·cm ²	10kΩ·cm ²	2kΩ·cm ²	1.5kΩ·cm ²
변환효율	14%	13.9%	8%	6%

상기 결과는 본 발명의 제 5실시예와 제 6실시예가 극히 높은 성능을 가지는 것을 나타낸다.

(제 7실시예)

제3도에 도시된 구성을 가진 광발전소자의 제조방법에 대하여 제5도(A) 내지 제5도(G)를 참조하면서 이하 설명한다.

제5도(A)는 전극형성표면으로 역학을 하는 비정질계 광발전소자를 도시하고, 비정질실리콘계 반도체(32)와 투명도전막(31)을 스테인레스기판(33)위에 형성한다.

본 실시예의 투명도전막을 640~700Å의 두께를 가지는 IT0이다.

IT0의 비저항은 금속에 비해서 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도 높기 때문에, 그위에 비교적 낮은 비저항을 가지는 은을 함유한 중합체 페이스트 재료를 사용해서 집전전극을 형성하였다. 본 실시예에서 사용된 은중합체 페이스트를, 롤밀장치를 사용하여 3~5μm의 입경을 가지는 비늘형의 은미립자와 1~2μm의 입경을 가지는 구형의 은미립자를 에폭시수지에 혼합함으로써, 준비하였다. 상기 미립자 크기를 침전방법에 의해 얻었다.

입자형성방법의 예로서는, 전기분해에 의해 용액에서 미립자를 침전하는 방법(전해방법), 불밀 또는 크러셔 등의 분쇄기 또는 그라인더를 사용하여 금속을 분쇄하는 방법(분쇄방법), 좁은 노즐을 통하여 용융된 금속을 분출하여 가압가스 또는 수류를 용융된 금속에 대해 보내서, 용융된 금속을 불어서 안개의 형상으로 함과 동시에 스프레이된 용융금속을 냉각하는 방법(오토마이징 방법) 등이 있다.

제5도(B)에 도시된 바와 같이(중합체 페이스트 인쇄), 은 중합체 페이스트(34)의 패턴을 투명도전층(31)위에 400 메시의 스테인레스 게이지로 구성되고 30μm의 에멀션 두께를 가지는 인쇄도금을 사용하여 스크린인쇄를 행하였다. 상기 상태에서, 100μm의 선포와 30μm정도의 두께를 가지는 패턴을 형성하였다.

은 중합체 페이스트는 도전성을 가지고 있지 않고 또한 이점에서 점성도를 가진다. 또한 영경화 후에 20

μm 의 두께를 가진다.

다음에, 압축공기를 사용한 분체 스프레이 공정에서, 중합체 페이스트 위에 오토마이징 방법에 의해 형성된 $30\sim 70\mu\text{m}$ 의 미립자 크기를 가지는 Ni미립자(35)를 스프레이하여 피복을 형성하였다. 상기 피복을 행하기전에, IT0의 표면을 충분히 건조하였다.

제5도(C)(금속미립자의 스프레이)는 상기 상태를 예시한다.

이와 같이 스프레이된 Ni 미립자(35)는 중합체 페이스트(34)뿐만 아니라 투명도전막(31)에 점착하였다. 본 실시예에서는 압축공기를 사용한 분체스프레이 공정에 의해 페이스트위에 Ni 미립자를 스프레이 하였지만, 예를들면 마이크로 디스펜서에 의해서 피복하여도 된다.

중합체 페이스트 위의 Ni 미립자를 제외한 Ni 미립자는 공기분사등에 의해 불어내었다. 다음에, 상기 합성구조를, 자외선 열건조로를 사용하여 160°C 에서 건조하고, 중합체 페이스트를 경화하였다. Ni 미립자를 함유한 상태에서 중합체 페이스트는 가열에 의해 수축경화 되었다. 제5도(D)는 (잉여미립자의 제거)는 상기 상태를 예시한다. 제5도(D)에서, 미세한 은미립자를 함유하면서 비교적 큰 미립자 크기를 가지는 Ni미립자가 페이스트의 표면위에 경화되었다. 이 Ni 미립자는 땀납층을 형성하는 베이스로서의 역할을 한다.

다음에, 스프레이 공정에 의해 전극형성면 전체에 플렉스(36)를 피복하였다(제5도(E)). 스프레이 공정 이외에, 브러시를 사용한 도포, 플렉스용액에 침적, 제트공정 또는 드로핑공정을 플렉스피복공정으로 사용할 수 있다.

다음에, 플렉스에 의해 피복된 전극형성면 위에 분사땀납탱크를 사용하여 땀납층을 형성하였다. 이 경우에 있어서, 한쪽방향으로 흐르는 Sn 60% Pb 38% Ag 2%가 응용된 땀납흐름을 형성하여 전극형성 표면에 접촉하였다. 상기 땀납흐름의 전후에서 광발전소자 자체를 가열하였기 때문에 전극부분을 제외한 다른 부분에 땀납이 부착하여 경화되지 않았다. 소자가 땀납흐름을 통과하는 시간을 2~3초 정도로 설정하였다. 플렉스를 코팅하여 땀납에 대한 금속미립자와 중합체 페이스트의 습윤성을 개선하였고, 또한 중합체 페이스트가 존재하지 않는 전극형성표면에 땀납의 부착을 한층 더 방지하였다.

제 5도(F)는 땀납층의 형성후 전극형성면을 도시하고, 이 상태에서 땀납층(37)은 중합체 페이스트(34)위에 형성하였고, 다량의 플렉스(36)가 전극형성표면위에 남았다. 남아 있는 플렉스를 온수샤워에 의해 세정하였다. 세정한 후에, 상기 합성구조를 건조하여 집전전극의 형성을 완성하였다(제 5도 (G)).

또한 플렉스는 공기흐름에 의해 제거되지 않은 잔여금속입자를 포함하고 있기 때문에 세정을 행하는 것이 바람직하고, 플렉스가 산성이거나 알칼리성일 경우, 그것이 남아 있을 때에는 플렉스는 투명도전막을 부식하거나 입사광을 차단한다.

$100\mu\text{m}$ 의 미세선폭에 무관하게 $50\mu\text{m}$ 의 중앙높이와 $40\mu\text{m}$ 의 평균두께를 가지는 저저항집전전극을 상기 공정에 의해 고정밀도로 제조한 것을 확인하였다.

(제 8 실시예)

본 실시예에서는, $30\sim 100\mu\text{m}$ 의 입경을 가지는 은미립자(순도 99.9%)를 도전분체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 공정에 따라서 제조되었다.

제7실시예에서와 같이, 본 실시예에서도, $100\mu\text{m}$ 의 미세선폭에 관계없이 $40\mu\text{m}$ 의 평균두께를 가지는 저저항 집전전극을 고정밀도로 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

(제 9 실시예)

본 실시예에서는, $30\sim 60\mu\text{m}$ 의 미립자 크기를 가지는 등의 미립를 도전분체로서 사용한 것을 제외하고는 제 7실시예와 동일한 공정에 따라서 제조되었다.

제 7실시예에서와 같이, 본 실시예에서도, $100\mu\text{m}$ 의 미세 선폭에 관계없이 $40\mu\text{m}$ 의 평균두께를 가지는 저저항 집전전극을 고정밀도로 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

(제 10 실시예)

제 3도에 도시된 구성을 가지는 광발전소자의 제조방법에 대하여 제 6도 (A)~제 6도 (G)를 참조하면서 이하 설명한다.

제 6도 (A) 내지 제 6도 (G)는 크림땀납 페이스트를 사용하는 전극형성 공정을 나타낸다. 제 6도 (A)에 있어서, 페놀수지에 $10\sim 20\mu\text{m}$ 의 입경을 가지는 동의 미립자를 단분산하여 준비한 동페이스트를 사용하여 패터(44)를 형성하였다. 또한, 제 6도 (A)는 투명도전막 IT0 (41)와 광발전소자층으로서 역할을 하는 비정질 실리콘계 반도체층 (42)을 도시한다. 상기 구조에서, 전극형성 표면은 IT0 막(41)의 표면이다.

우선, $100\mu\text{m}$ 정도의 선폭을 가지는 동페이스트선을 세정하여 건조된 표면위에 스크린 인쇄기를 사용하여 형성하였다.

다음에, 제 6도(B)에 도시한 바와 같이(도전분체 미립자의 스프레이후), $30\sim 70\mu\text{m}$ 의 미립자 크기를 가지는 아연미립자(45)를 전극형성표면위에 스프레이 하였다. 이 경우에는, 아연미립자가 전극형성표면위의 전체에 분산되면서 스프레이 되었다.

아연미립자를 분산하는 전극형성면에 대해서 수평방향으로 공기를 흐르게 하여, 중합체 페이스트위의 아연미립자를 제외한 아연미립자를 제거함으로써, 중합체 페이스트 위에만 아연미립자를 남게 하였다. 제 6도 (C)(공기세정후)는 상기 상태를 나타낸다.

다음에, 합성구조는 가열건조로에서 가열하였다. 결과적으로, 아연미립자를 포함하면서 동페이스트는 수축 경화하였다.

경화조건은 160℃의 온도와 30분의 처리시간이었다. 제 6도 (D)(경화)는 경화후의 상태를 예시한다.

크림땀납페이스트(47')는, 아연미립자가 분산된 집전전극에 스크린인쇄에 의해 부착되었다(제 6도(E)).

이 경우에는, 또한 크림땀납페이스트 (47')는 플렉스 (46)를 포함하였고, 전극형성면인 IT0는 땀납에 대해서 불량한 습윤성을 가졌다. 따라서, 상기 구조를 자외선 가열로에서 220℃까지 가열하였을 때, 제 6도 (F)에 도시한 바와 같이 (가열용융), 땀납(47)은 높은 땀납습윤성을 가지는 도전페이스트의 방향으로 집중되었고, 도전페이스트위의 아연미립자(45)는 땀납재료(47)를 흡수하여 도전페이스트위에 두꺼운 땀납층을 형성하였다.

최종적으로, 흘러나오는 플렉스(46)를 온수로 세정하고, 합성구조를 건조하여 제조공정을 완료하였다(제 6도 (G)).

100 μ m의 폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 상기 공정에 의해 고정밀도로 제조할 수 있는 것을 확인하였다. 또한, 크림땀납페이스트를 사용함으로써 땀납층의 두께의 균일함을 한층 더 개선한 것을 확인하였다.

(제 11 실시예)

본 실시예에서는, 30~70 μ m의 미립자 크기를 가지는 은미립자를 도전분체로 사용한 것을 제외하고는 제 10 실시예와 동일한 공정에 따라서 집전전극을 형성하였다.

제 10 실시예에서와 같이, 본 실시예에서는, 100 μ m의 폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 고정밀도로 제조한 것을 확인하였다.

(제 12 실시예)

본 실시예에서는, 30~70 μ m의 미립자 크기의 동미립자를 도전분체로 사용하고, 또한 3~5 μ m의 미립자 크기를 가지는 비늘형 은미립자와 1~2 μ m의 미립자 크기를 가지는 구형 은미립자를 에폭시수지에 혼합하여 준비한 재료를 도전성 페이스트로 사용한 것을 제외하고는, 제 10 실시예와 동일한 공정에 따라 집전전극을 형성하였다.

제 10 실시예에서와 같이, 본 실시예에서는 100 μ m의 폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 고정밀도로 제조한 것을 확인하였다.

(실시예 13)

제 4도에 도시한 바와 같은 구성을 가지는 광발전소자의 제조방법에 대하여 제 7도 (A) 내지 제 7도 (G)를 참조하면서 이하 설명한다.

제 7도 (A)는 도전페이스트(54)가 광발전소자의 전극형 표면에 부착된 스크린 인쇄공정을 도시한다. 본 실시예에서는, 3~5 μ m의 미립자 크기를 가지는 은미립자를 에폭시수지에 분산하여 준비된 재료를 도전페이스트로 사용하였고 300메시의 스테인레스게이지로 구성되고 60%의 구경비를 가지고 15 μ m의 에멀션 두께를 가지는 금속판을 스크린판으로 사용하였다. 그 결과는 100 μ m의 선폭과 20~30 μ m의 두께를 가지는 도전성 페이스트 패턴으로 되었다.

제 7도 (B)는 도전페이스트(54)를 강제 순환형 가열건조기에서 160℃로 30분동안 가열하는 도전페이스트의 경화공정을 도시한다. 상기 열처리에 의해 도전페이스트는 수축하여 15~20 μ m의 두께를 형성하였다.

제 7도 (C)는 크림땀납 페이스트의 인쇄공정을 도시한다. 본 실시예에서는, Sn 63% Pb 35% Ag 2% 저융점 합금의 미세한 땀납 미립자로 이루어진 땀납페이스트를, 금속판을 사용하여, 인쇄하였다. 사용된 금속판은 100 μ m두께의 금속판위에 인쇄패턴을 에칭하여 형성된 것이다. 150~200 μ m의 두께를 가지는 크림땀납층(57')은 1~50 μ m의 미립자 크기의 미세한 땀납 미립자를 포함한 크림땀납을 사용하여 경화된 도전페이스트를 피복하도록 형성되었다.

제 7도 (D)는 0.1~100 μ m의 미립자 크기를 가지는 금미립자(55)를 건조공기 흐름에 의해 크림땀납층(57')에 부착하도록 분산시킨 도전미립자(55)의 스프레이 공정을 도시한다. 예를들면, 플렉스재료 또는 디크스트로픽(thixotropic) 재료를 크림땀납페이스트에 첨가하여 점도를 가지도록 하였고, 금미립자는 제 7도 (D)에 도시한 바와 같은 크림땀납에 부착되었다.

제 7도 (E)는, 도전분체 미립자 스프레이 공정에서 행한 크림땀납층을 제외한 부분에 남아 있는 잉여 금미립자를 제거하는 공정을 도시한다. 이 공정에서, 스프레이 공정에 사용된 공기흐름 등을 사용하여 잉여 미립자를 제거하였다.

잉여미립자를 완전히 제거하기 위해, 용매와 같은 불순물이 선행하는 인쇄공정에서 전극형성 표면에 부착되지 않도록 세심한 주의를 하였다. 또한 도전분체 미립자를 스프레이 할 때에 전극형성 표면과 스프레이 분위기를 충분히 건조시키는 것이 중요하다.

제 7도 (F) (잉여미립자제거공정)는 땀납페이스트를 자외선가열로를 사용하여 가열시키는 크림땀납페이스트의 가열용융 공정을 도시한다. 땀납은 용융되어 높은 땀납습윤성을 가지는 도전페이스트와 한 덩어리가 되었다. 한편, 금미립자는 표면장력에 의해 반발한 다음에 중앙부분에 모였다. 다음에, 금미립자는 땀납에 적응하여 땀납의 표면층에 고정되어 땀납이 고형화되었다. 땀납페이스트에 포함된 플렉스재료 (56)는 땀납(57)의 주위에 남아 있었다.

제 7도 (G)는 플렉스를 씻어내는 공정을 도시하고, 전극표면에 남아 있는 플렉스는 예를들면 용매를 사용하여 샤워를 행하여 세정하고, 또한 합성구조를 건조하여 집전전극의 형성을 완료하였다.

상기 공정에 의해, 금미립자(55)가 땀납층 (57)의 표면층에 고정되고, 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 14 실시예)

본 실시예에서는, 은미립자를 금미립자 대신 도전분체로 사용한 것을 제외하고는 제 13 실시예와 동일한 공정에 따라서 집전전극을 제조하였다.

제 13 실시예에서와 같이, 땀납층에 은미립자를 고정하여 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 15 실시예)

본 실시예에서는, 동미립자를 금미립자 대신에 도전분체로 사용한 것을 제외하고는 제 13 실시예와 동일한 공정에 따라서 집전전극을 제조하였다.

제 13 실시예에서와 같이, 동미립자가 땀납층의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 16 실시예)

본 실시예에서는, 니켈 미립자를 금미립자 대신에 도전분체로 사용한 것을 제외하고는 제 13 실시예와 동일한 공정에 따라서 집전전극을 제조하였다.

제 13 실시예와 마찬가지로, 니켈 미립자가 땀납층의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m이 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 17 실시예)

제 4도에 도시된 구성을 가진 광발전소자의 제조방법에 대하여 제 8도 (A) 내지 제 8도 (F)를 참조하면서 설명한다.

제 8도 (A)는 도전페이스트 (64)가 광발전소자의 전극형성면에 부착되는 스크린 인쇄공정을 도시한다. 본 실시예에서는, 5~8 μ m의 미립자 크기를 가지는 동미립자를 페놀수지에 분산하여 준비한 재료를 도전페이스트 (64)로 사용하였고, 300 메시의 스테인레스 게이지로 이루어지고 60%의 구경비를 가지는 금속판을 스크린판으로 사용하였다. 그 결과는 100 μ m의 선폭과 300 μ m정도의 두께를 가지는 도전페이스트 패턴을 형성하였다.

도전페이스트 (64)를, 가열건조로를 사용하여, 160℃의 질소분위기에서 30분동안 가열경화하였다. 상기 가열경화 처리에 의해 도전페이스트는 수축하여 20 μ m 정도의 두께를 가졌다. 경화처리에 대하여는, 불소 증발가스에서 경화를 행하는 기상로를 사용하였다.

제 8도 (C)는 크림땀납페이스트 (67')의 프린트공정을 도시한다. 본 실시예에서는 Sn 60% Pb 40%의 저융점 합금의 20~30 μ m의 미립자 크기를 가지는 미세한 땀납미립자로 이루어진 땀납페이스트 (67')를 사용하여 스크린 인쇄를 행하였다.

20 메시의 스테인레스 게이지로 구성된 금속판을 사용하고, 150 μ m의 폭을 가지는 크림땀납층 (67')을 형성하여 경화도전페이스트를 도포하도록 하였다.

제 8도 (D)는 도전미립자의 스프레이 공정을 도시하고, 0.1~100 μ m의 미립자크기를 가지는 금미립자(65)를 플렉스(66)에 단분산하여 준비된 재료를 디스펜서를 사용하여 크림땀납층(67')위에 스프레이하였다.

제 8도 (E)는 크림땀납페이스트의 가열용융공정을 도시한다. 크림땀납페이스트는 자외선가열 재흐름에 의해 가열되었다. 크림땀납페이스트는 용융되고 플렉스에 혼합된 금미립자(65)를 흡수하여 고형화하였다. 잉여금미립자를 함유하는 잉여플렉스를 전극주위에서 불어내었다.

제 8도 (F)는 플렉스를 세정하는 공정을 도시하고, 전극표면위에 남아 있는 플렉스를 예를들면 용매를 사용하여 샤워워싱에 의해 세정하였고, 합성구조는 건조되어 집전전극의형성을 완료하였다.

금미립자(65)가 땀납층(67)의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 상기 공정에 의해 형성하였다.

(제 18 실시예)

본 실시예에서는, 금미립자 대신에 은미립자를 도전분체로서 사용한 것을 제외하고는 제 17 실시예와 동일한 공정에 따라서 집전전극을 제조하였다.

제 17 실시예에서와 같이, 은미립자가 땀납층의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 19 실시예)

본 실시예에서는 금미립자 대신에 동미립자를 도전분체로서 사용한 것을 제외하고는 제 17 실시예와 같은 공정에 따라서, 집전전극을 제조하였다.

제 17 실시예에서와 같이, 동미립자가 땀납층의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 20 실시예)

본 실시예에서는, 금미립자 대신에 아연미립자를 도전분체로서 사용한 것을 제외하고는 제 17 실시예와 같은 공정에 따라서 집전전극을 제조하였다.

제 17 실시예에서와 같이, 아연미립자가 땀납층의 표면에 고정된 100 μ m의 선폭과 40 μ m의 평균두께를 가지는 집전전극을 형성하였다.

(제 21 실시예)

제 3도에 도시된 바와 같은 구성을 가지는 광발전소자의 제조방법에 대하여 제 5도 (A) 내지 제 5도 (G)를 참조하면서 이하 설명한다.

제 5도 (A)는 전극형성면으로 역할을 하는 비정질계 광발전소자를 도시하고, 스테인레스기판(33)위에 비정질실리콘계 반도체층(32)과 투명도전막(31)을 형성하고, 본 실시예의 투명도전막은 64 μm 두께의 IT0이다.

IT0의 비저항은 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로서 금속의 비저항에 비해 높기 때문에, 비교적 비저항이 낮은 은으로 구성된 중합체 페이스트를 사용하여 집전전극을 형성하였다.

제 5도 (B)에 도시된 바와 같이, 1~5 μm 의 미립자크기의 은미립자를 함유하는 은중합페이스트(34)의 패턴을 투명도전막(31)위에 400메시의 스테인레스게이지로 구성되고 10 μm 의 에멀션을 가지는 인쇄판을 사용하여 스크린인쇄를 행하였다. 상기 조건하에서, 100 μm 의 선폭과 30 μm 정도의 두께를 가진 패턴을 형성하였다. 열강화후의 두께는 20 μm 정도가 된 것에 유의한다.

다음에, 0.1~100 μm 정도의 미립자크기를 가지는 금을 함유한 금속미립자 (35)를 전극형성면위에 스프레이하였다. 제5도 (C)는 상기 상태를 도시한다. 이와 같이 스프레이 된 금속미립자(35)는 중합체페이스트(34)뿐만 아니라 투명도전막(31)에 고정되고, 따라서 중합체페이스트위에 있는 금속미립자를 제외한 금속미립자를 공기흐름에 의해 불어내었다. 다음에, 합성구조를 160℃에서 공기상태에서 건조하였다. 중합체페이스트는 금속미립자를 포함한 상태로 수축되어 경화되었다.

제 5도 (D)는 상기 상태를 도시한다.

다음에, 전체의 전극형성면위에 플렉스(36)를 피복하였다. (제 5도 (E)).

플렉스가 피복된 전극형성면이 가열되면서 용융땀납탱크에 점차적으로 침적되었고, 10~30초동안 탱크에 침적된 상태를 유지하였다. 다음에, 가열되면서 전극형성면을 서서히 취출하고, 점차적으로 냉각함으로써, 중합체페이스트위에 땀납층을 형성하였다. 플렉스를 도포함으로써 땀납에 대해서 중합체페이스트와 금속미립자의 습윤성을 개선할 수 있고, 또한 중합체페이스트가 없는 전극형성면에 땀납의 접착을 완전하게 제거할 수 있었다.

제5도 (F)는 땀납탱크에 침적한 후에 전극형성면을 도시하고, 이 상태에서 땀납층(37)을 중합체페이스트(34)위에 형성하였고 다량의 플렉스(36)가 전극형성면위에 남아 있었다. 잔류하는 플렉스를 온수샤워에 의해 세정하였다. 세정한 후에, 합성구조를 건조하여 집전전극의 형성을 완성하였다(제 5도 (G)).

또한 공기흐름에 의해 제거되지 않은 잔여금속미립자를 플렉스가 포함하고 있기 때문에 세정을 행하여야 하고, 또한 플렉스가 산성이거나 알칼리성일 경우에는, 남아 있는 플렉스에 의해 투명도전막을 부식하여 입사광을 차단한다.

100 μm 의 미세한 선폭에 관계없이 40 μm 의 평균두께를 가지는 저저항의 집전전극을 상기 공정에 의해 고정밀도로 제조할 수 있는 것을 확인하였다.

(제 22 실시예)

본 발명의 제 22실시예에 대하여 제6도 (A) 내지 제6도 (G)를 참조하면서 이하 설명한다.

제6도 (A) 내지 제6도 (G)는 크림땀납을 사용하여 전극형성공정을 도시한다. 제16도 (A)에서, 패턴(44)은 5~20 μm 의 미립자크기를 가지는 동미립자를 페놀수지에 단분산하여 준비하였다. 또한, 제6도 (A)는 투명도전막 IT0 (41)와 광발전소자로서 역할을 하는 비정질실리콘계 반도체층(42)에 대하여 설명한다. 이 구조에서, 전극형성면은 IT0 막(41)의 표면이다.

우선 100 μm 정도의 선폭을 가지는 동페이스트선을, 스크린인쇄기를 사용하여, 세정하고 표면위에 형성하였다.

다음에, 제6도 (B)에 도시한 바와 같이, 전극형성면위에 금미립자(45)를 스프레이하였다. 이 경우에는, 금미립자를 스프레이하여 전극형성면의 전체에 걸쳐서 분산하였다.

금미립자가 분산된 전극형성면에 대해 수평으로 공기를 흐르게 하여, 금미립자가 중합체 페이스트위에만 남도록 중합체 페이스트위의 금미립자를 제외한 금미립자를 제거하였다. 제6도 (C)는 상기 상태를 도시한다.

다음에, 합성구조를 가열건조로에서 가열하였다. 결과적으로, 금미립자를 함유한 상태에서 동페이스트는 수축되면서 경화되었다. 경화조건은 160℃의 온도와 30분의 열처리시간이었다. 제6도 (D)는 경화후의 상태를 도시한다.

크림땀납(47')을, 금미립자를 분산한 집전전극에, 스크린인쇄에 의해 접착하였다(제 6도 (E)).

이 경우에는, 또한 크림땀납페이스트(47')는 플렉스(46)를 함유하고, 전극형성면인 IT0는 땀납에 대해서 불량한 습윤성을 가졌다. 따라서, 상기 구조를 자외선가열로에서 220℃에서 가열할 때, 제6도 (F)에 도시된 바와 같이, 높은 땀납습윤성을 가지는 도전페이스트쪽으로 땀납(47)이 집중되었고, 도전페이스트위의 금미립자는 땀납재료를 흡수하여 도전페이스트위에 두꺼운 땀납층을 형성하였다.

최종적으로, 흘러나온 플렉스(46)를 온수 등에 의해 세정하였고, 합성구조는 건조되어 제조공정을 완료하였다(제6도 (G)).

100 μm 의 폭과 40 μm 의 평균두께를 가지는 집전전극이 상기 공정에 의해 높은 정밀도로 제조될 수 있는 것을 확인하였다. 또한 크림땀납페이스트를 사용함으로써, 땀납층의 두께의 균일함을 한층 더 개선한 것을 확인하였다.

(제 23 실시예)

제11도는 본 발명의 제 23 실시예에 의한 광발전소자를 나타낸다. 제 23도에서, 1~5 μ m 정도의 은미립자(114)를 에폭시수지에 단분산하여 준비된 도전페이스트(113)를 전극형성면으로 역할을 하는 ITO 투명도전막(111)위에 형성하였다. 도전페이스트(113)를, 400메시 SUS 스크린판을 사용한 스크린인쇄기에 의해, 10 μ m의 에멀션 두께를 가지고 100 μ m 정도의 선폭을 가지는 선의 형태로 부착되었다. 또한 반도체실리콘층(115)은 제 11도에 도시되어 있다.

다음에, 합성구조를 160℃에서 15분동안 경화하였고, 저융점금속인 땀납페이스트(112)를 150 μ m 정도의 선폭을 가지도록 금속판을 사용하여, 전극형성면에 다시 부착하였다. 다음에, 상기 합성구조는 온풍가열후에 플렉스를 세정하고 건조하였다.

제12도는 땀납페이스트(112)의 상세를 도시한다. 땀납페이스트(112)는, 50~100 μ m의 미립자크기를 가지는 은미립자(221)와, 합성상, 예를들면 Sn 62% Pb 36% Ag 2%의 저융합금으로 구성된 저융점속인 미세땀납미립자(222)와, 용제상인 플렉스 및 디소트로픽재료(223)로 구성된다.

미세땀납미립자(222)에 대한 은미립자(221)의 중량비율은 3~35중량%이다. 가열한 후에, 상기한 바와같이 경화된 선형도전페이스트(113)위에 땀납페이스트(112)를 은미립자와 함께 집중시키고, 두꺼운 땀납층을 형성하였다.

은미립자(221)는 땀납재료의 가열용융시에 땀납으로 침투되지만, 하부피복땀납페이스트로 침투되는 것을 방지되었다. 은이 땀납에 녹는 경우에도, 땀납의 유동성이 작게 변화되기 때문에, 비교적 균일한 땀납층을 형성하였다.

(제 24 실시예)

제13도는 본 발명의 제24 실시예를 도시하고, 이 예에서는 Sn - Ag 땀납페이스트(332)를 저융점금속으로 사용하였다. Sn - Ag 땀납재료가 제 21실시예에서 사용된 Sn - Pb 땀납의 융점보다 40℃정도 높은 융점을 가지며, Sn 95% Ag 5% 땀납재료의 체적저항은 $1.23 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 Sn 62% Pb 36% Ag 2%의 체적저항 $1.57 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 따라서, 저항은 제 22 실시예에 비하여 20%정도 개선되었다. 제13도에서, 소자는 투명도전막(331)과, 은페이스트로부터 형성된 바운드도전부재(333)와, 반도체층(335)을 포함한다.

제14도는 Ag 미립자(441)와 Sn 95% Ag 5% 저융점합금미립자(442)로 이루어진 Sn - Ag 페이스트의 단면구조를 도시한다.

은미립자(334)를 상기의 각 실시예에서 금속미립자로 사용되었지만 상기 은미립자는 동, 금, 니켈 등의 다른 미립자와 함께 사용하여도 된다. 또한, 금속미립자는 본 실시예에서와 같이 구형의 미립자에 국한되지 않고 비늘형상의 미립자, 바늘형상의 미립자 또는 이 형상의 복합형상을 가지는 미립자이어야 된다. 또한, 금속미립자의 크기는 균일하지 않아도 된다. 하부피복층으로 역할을 하는 도전페이스트는 은페이스트에 국한되지 않고 동미립자를 사용한 동페이스트이어도 된다. 수지대신에 바인더로서 유리프릿등을 사용한 소결페이스트를 사용할 수 있다. 땀납재료로서, Sn - Pb 땀납, Sn - Ag 땀납은 물론 Pb기, In기, Au기 땀납재료를 사용하여도 된다. Ag의 결합의 예로서는 Pb - Ag, In - Ag 땀납재료가 있다.

본 실시예에서는 땀납용융공정시에 온풍건조로를 사용하였지만, 예를들면 고온판 또는 VRS(기상처리)를 사용하여도 상기 공정을 행할 수 있다. 미세금속미립자가 자성체일 경우, 땀납의 유동성은 가열용융시에 높은 자계를 인가하여 한층 더 억제할 수 있다. 유동성을 제어하기 위해 비늘형상의 또는 비늘형상의 금속미립자를 구형미립자에 부가하여 사용할 수도 있다.

(제 25 실시예)

제15도는 본 발명의 제 25실시예에 의한 광발전소자의 집전전극의 주위부분을 도시한다. 본 실시예에서는, 동미립자를 페놀수지에 단분산하여 준비된 도전페이스트(554)를 반도체층(555)위의 투명도전막(551)에 스크린인쇄에 의해 고정하였다. 사용된 동미립자의 크기는 5~10 μ m정도이었고, 스크린판은 300메시의 SUS(스테인레스)로 구성되었고, 15 μ m의 두께를 가지는 에멀션을 가지고 있었다. 본 실시예에서는, 100 μ m의 선폭과 15~20 μ m정도의 두께를 가지는 집전전극을 형성할 수 있었다.

바운드 도전부재(554)는, 기상재흐름로와 같은 가열기를 사용하여, 산소가 없는 분위기에서 가열경화에 의해 형성되었다. 땀납층은 도전부재(554)위에 형성되었다. 본 실시예에서는 제 16도에 도시된 바와 같이 비늘형상의 니켈미립자(664)를 30~50 μ m의 직경을 가지는 Sn 60% Pb 40% 땀납미립자(663)에 3%~20%의 중량비율로 분산하였다. 땀납페이스트(553)의 점도를 제어하기 위한 플렉스와 디소트로픽재료(665)에 미립자(663)(664)를 매몰하였다.

땀납페이스트(553)를, 예를들면 100 μ m 정도의 두께를 가지는 금속판을 사용하여 도전부재(554)로 구성된 하부피복층위에 인쇄하였다.

본 실시예에서는, 제 17도에 도시된 바와 같이, 자계발생코일(771)에 의해 발생된 높은 자계에서 예를들면 자외선가열에 의해 소자를 가열하였다. 높은 자계에서 가열된 땀납페이스트(772)에서, 용융땀납은 유동성을 증가시키고, 땀납에 분산된 강자성체금속인 금속미립자(773)는, 증가된 유동성의 영향하에서 자계의 방향으로 용융된 금속을 용이하게 잡아당겼다. 또한, 니켈미립자(777)는 땀납흡습성을 가지고 있기 때문에 용융된 땀납을 흡착하여 전체적으로 땀납층을 세웠다. 이와같이 세워진 전극을, 유동성을 잃은 땀납에 의해 세워진 상태에서, 서서히 냉각하였다.

제 17도에서, 소자는, 투명도전막(775), 동미립자를 가지는 바운드도전부재(774), 반도체층인 비정질실리콘 반도체(776), 스테인레스기판(777)을 포함한다.

(제 26 실시예)

제 18도는 본 발명의 제 26 실시예를 도시한다. 본 실시예에서는, 바운드도전부재(882)를 반도체층(88

6)의 투명도전막(885)위에 형성하였고, 고도전금속인 소량의 동미립자(884)를 저융점금속인 땀납페이스트(881)에 강자성체금속인 니켈미립자(883)를 첨가하여 혼합하였다. 동 미립자(884)는 체적저항을 낮추도록 작용함으로써, 전극의 체적저항을 감소시킨다.

본 실시예에서는, 제19도에 도시한 바와같이, 땀납페이스트(881)에 분산된 자성재료로 이루어진 금속미립자인 니켈미립자(991)를 바늘형상을 가지도록 형성하였다. 그러나, 니켈미립자는 바늘형상의 미립자일 필요는 없고, 동미립자(992)와 같은 구형미립자이거나 비늘형상의 미립자이어도 되고 이 형상들의 합성형상이어도 된다. 자성재료와 함께 첨가된 재료는 동에 국한되지 않고 예를 들면 은 또는 철이어도 된다. 또한, 땀납재료(993)는 Sn - Pb 땀납재료일 필요는 없고 Sn - Ag 또는 In - Ag 땀납재료이어도 된다. 또한, 제19도는, 제 22 실시예에서 사용된 플렉스와 같이 일반적으로 도면부호(994)로 표시된 플렉스와 디소트로픽재료를 도시한다.

(제 27 실시예)

제20도는 본 발명의 제 27 실시예를 도시한다. 본 실시예에서는, 동미립자를 가지는 도전페이스트인 바운드도전부재(10102)는, 5~10 μ m의 미립자의 크기를 가지는 동미립자를 페놀수지에 단분산하여 준비되었고, 반도체층(10105)의 투명전극(10101)위에 100 μ m정도의 선풍을 가지도록 스크린인쇄를 행한 다음에 산소가 없는 분위기에서 가열 경화하였다. 땀납페이스트(10103)에 함유된 동미립자(10104)는 투명도전막(10103)에 의해 혼합되지 않았고 도전페이스트(10102)위에 가열용융된 땀납과 함께 덩어리가 되었다. 제20도에 도시된 바와 같이, 동 미립자(10104)는 그 표면에서 땀납을 흡수하여 바운드도전부재(10102)위에 세워졌고, 냉각후에 응결되었다.

제21도는 동미립자를 가지는 바운드도전부재(10101)위에 세워진 크림땀납페이스트(10103)의 상세를 도시한다. 땀납페이스트(10103)를 200 μ m정도의 선풍을 가지도록 금속판을 사용하여 인쇄하였고, 다음에 자외선 가열흐름에 의해 열경화하였다.

제21도에 도시된 땀납페이스트는, 80 μ m정도의 미립자크기를 가지는 동미립자(11111)를, 30 μ m정도의 미립자를 가지는 Sn 63% Pb 37%저융점합금과 로진계플렉스(11113)로 구성된 땀납미립자의 혼합물에 단분산함으로써 준비되었다. 동미립자(11111)에 대한 땀납미립자(11112)의 혼합비율은 2~30 wt%이었다. 이론적으로는, 동미립자(11111)의 함량은 증가함에 따라, 저항은 감소하지만 표면이 거칠게 되고, 최종적으로 대부분의 땀납을 동미립자의 표면에서 흡수하여 공간이 증가하게 되어, 기계적인 강도를 저하시킨다.

(제 28 실시예)

제22도는 본 발명에의한 제 28 실시예를 도시한다. 본 실시예에서는, 땀페이스트에 비해서 용이하게 경화되고 프린트성이 우수한 은페이스트(12122)를, 반도체(12125)의 ITO 막(12121)위에 100 μ m정도의 선풍을 가지도록 스크린인쇄에 의해 도전페이스트로 형성하였다. 은페이스트(12122)는 1~2 μ m정도의 비늘형상의 미립자를 예폭시수지에 단분산하여 준비하였다. 이 페이스트재료를 150℃의 공기중에서 15분동안 경화하였다. 또한, 제 22도는 크림땀납(12123)과 동미립자(12124)를 도시한다.

제23도는 크림땀납(12123)의 상세를 도시한다. 은이 땀납에 침투되는 것을 방지하기 위해, 저융점합금에 의해 준비된 미세한 Sn 62% Pb 36% Ag 2%의 땀납미립자(13132)를 사용하였고, 제 25 실시예와 마찬가지로 80 μ m정도의 미립자를 가지는 동미립자(13131)를 3~30wt%의 비율로 단분산하였다. 크림땀납(12123)은 150~200 μ m정도의 선풍을 가지도록 금속판 등을 사용하여 인쇄한 다음, 220~250℃로 가열하여 고형화하였다.

제 27 실시예와 제 28 실시예의 구성대신에, 동과 은 이외에, 땀납재료에 대해서 높은 습윤성을 가지는 금속의 미세립자를 단분산하여 얻은 재료를 하부피복층으로 사용하여도 된다. 상기 금속의 사용가능한 예로서는, 니켈, 철, 팔라듐, 금 등이 있다. 비교적 고온처리가 가능한 상태에서, 상기 금속재료와 유리프린트를 혼합하여 준비된 소결페이스트를 또한 사용할 수 있다. 땀납재료는 Sn -Pb 땀납재료에 국한되지 않고, Sn - Ag 또는 In - Ag 땀납재료이어야 된다. 또한 구형, 바늘형상, 비늘형상의 금속미립자를 사용하여도 된다.

(제 29 실시예)

제 24도 (A) 내지 제 24도 (F)는 본 발명의 제 29 실시예에 의한 광발전소자의 제조공정을 도시한다. 본 실시예는 비정질 광발전소자의 제조에 관한 것이다. 제 24도 (A)에 도시된 바와같이, 비정질반도체층(14142)은 스테인레스기판(14143)위에 형성되었다. 전극형성면은 광입사쪽에 있고, 광발전소자층인 비정질반도체층(14142)은 높은 전기저항을 가졌다. 따라서, 비정질반도체층(14142)의 표면은 박막투명전극(ITO)(14141)로 도포되었고, 층(14142)의 체적저항은 1×10^{-3} 내지 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다.

ITO는 산화물이고 땀납에 대해서 습윤성을 가지고 있기 때문에 투명도전막(14141)에 직접 전극을 남땀할 수 없다. 따라서, 두꺼운 집전전극을 형성하기 위해 땀납을 위한 부분으로 역할을 하는 하부도포전극제가 요구되기 때문에, 투명도전막(14141)위에 금속막을 증착에 의해 형성하였다. 제24도 (B)는 증착공정을 도시한다. 제24도(B)에서 금속마스크(14144)에 의해 미리 투명도전막(14141)을 패턴화하였고, 다음에 증착된 금속미립자를 전자비임가열 또는 저항가열에 의해 투명도전막(14141)에 고정함으로써, 금속막(14145)을 형성하였다.

증착된 금속미립자로서는, ITO에 대해서 양호한 접착성과 높은 땀납습윤성을 가지는 니켈을 사용하였다. 제24도(C)는 마스크(14144)를 제거한 후의 공정을 도시하고 이 공정에서 1 μ m 정도의 두께를 가지는 금속 집전전극(14145)를 전극형성면위에 형성하였다. 증착의 막형성율이 낮기 때문에 증착을 채택할 경우 제조단가가 상당히 증가한다. 그러나 본 실시예에서는, 땀납부분으로서 초박막을 사용하기 때문에 제조단가에 대해 큰 문제는 발생하지 않는다.

제24도(D)에 도시된 바와같이, 크림땀납재료(14147)을, 스크린인쇄에 의해, 땀납부분으로 형성된 금속막(14145)에 고정하였다. 이 경우에는, 크림땀납의 인쇄정밀도가 니켈로 이루어진 금속막(14145)의 정밀도만큼 정밀하지 않다. 일례로서, 니켈전극(14145)의 선풍이 100 μ m일때, 좌우쪽에 각각 100 μ m 정도 연장

된 마진을 가지고 크림땀납을 인쇄할 수 있다.

다음에, 제24도(E)에 도시된 바와같이, 닉켈전극(14145)에 고정된 크림땀납(14147)을 자외선가열재료를 또는 기상로에 의해서 180~240℃에서 가열용융 하였다. 이 가열 용융시에, 높은 땀납습윤성을 가지는 닉켈전극(14145)은 표면장력에 의해 뭉쳐지고, 동시에 납땀재료와 닉켈전극(14145)의 외부에 있는 있는 동 미립자는 닉켈전극으로 힘이 작용한다. 이와같이 닉켈전극(14145)으로 이동된 동미립자는, 용융된 땀납의 유동성을 억제하여 땀납이 전극부분에 불로 형성되는 것을 방지하면서 두꺼운 집전전극(14146)을 형성하도록, 닉켈전극위에 일어난다.

크림땀납에 포함된 플렉스재료와 디소트로픽재료(14148)는 땀납의 표면 또는 주위에 남아있다. 이 재료(14148)가 남아 있을 경우, 진성의 성질때문에 표면이 부식되고, 따라서 입사광을 간섭하거나 고온, 고습 상태에서 생성물을 저하시킨다. 따라서, 합성구조는 예를들면 변성알코올 또는 셀로솔브와 같은 유기용매로 샤워세정한 다음에 건조하였다(제24도(F)). 용로 분산하였다. 바인더인 플렉스와 점도를 제어하기 위한 페스트제인 디소트로픽재료(15153)을 땀납미립자(15152)와 동미립자(15151) 사이에 혼합하였다. 이것은, 스크린인쇄를 사용하여, 용이하게 크림땀납을 인쇄할 수 있다. 제25도(A)에 도시된 크림땀납이외에, 제25도(B)와 제25도(C)에 도시된 것을 사용할 수 있다.

(제 30 실시예)

제25도(B)는 본 발명의 제 30 실시예이고, 이 실시예에서는 동 미립자(15154)를 Sn 63%, Pb 37%땀납(15155)으로 피복하였다. 본 구성에서는, 각각의 미립자의 직경이, 동 미립자를 피복하는 땀납에 의해, 증가되어 인쇄특성에 불리한 점이 초래하여도, 동의 wt%의 범위는 3~40wt%까지 넓어질 수 있다.

(제 31 실시예)

제25도(C)는 본 발명의 제 31 실시예를 도시하고, 이 실시예에서는 Sn-Pb땀납(15158)이 페이스트에 미립자로서 분산될 뿐만아니라 동 미립자(15157)를 제한한다. 본 구성에서는, 동 미립자는 용해시에 급속하게 땀납미립자에 적응한다.

이 미립자의 형상은 구형에 국한되지 않고 Sn-Ag, Pb기, Au기, In기 땀납재료중 어느것도 상기 Sn-Pb 땀납재료대신 사용할 수 있다.

(제 32 실시예)

제26도(A)~제26도(G)는 본 발명의 제 32 실시예에 의한 광발전소자의 제조방법을 도시한다. 본 실시예는 다결정태양전지의 제조에 관한 것이다. 상기 다결정태양전지의 전극형성면은 비교적 높은 도전성을 가지는 P형 실리콘기판(16161)(제6도(A))이지만, 집전전극인 땀납을 제27 실시예와 같이 기판(16161)위에 직접 형성할 수 없다. 따라서, 후막하이브리트 IC 등에 일반적으로 사용되는 소결페이스트(16163)를 사용하여 이하 설명하는 스크린인쇄에 의해 하부피복전극을 형성하였다.

소결페이스트(16163)는 3~10 μ m의 직경을 가지는 은미립자를 주성분으로 하고, 또한 페이스트의 점도를 제어하기 위한 디소트로픽재료와 바인더인 유리프릿을 첨가하였다. 소결페이스트(16163)의 패턴을 스크린인쇄에 의해 용이하게 형성하였다.

스크린인쇄시에, 100 μ m 정도의 폭을, 현재의 기술을 사용하여, 용이하게 실현할 수 있다. 따라서, 본 실시예에서는 80~100 μ m의 선폭을 가지는 하부피복전극을, 도오코 프로세스서비스로부터 이용가능한 60%의 구경비를 가지는 325메시 스크린판을 사용하여, 패턴화하였다. 페이스트에 함유된 유리프릿은 500℃~900℃에서 30분정도 동안 용해되어 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 저항을 가지는 전극의형성을 가능하게 한다. 그러나, 전극의 선폭이 감소됨에 따라 두꺼운 전극을 형성하기가 어렵다.

이 이유로서는, 가열에 의해 소결을 행한 후에(제26도(C)), 크림땀납(16164)은 제 29 실시예에서와 동일한 공정에 따라서 프린트를 행하였다. 100 μ m의 막두께를 가지는 금속판을 사용하여 인쇄를 행하였다.

다음에, 합성구조를 180℃~250℃ 정도에 가열할때에 용융된 땀납은 금속입자를 함유하면서 소결된 페이스트위에 집중되고, 금속미립자는 용융된 금속의 유동성을 억제하여 두꺼운 전극을 형성하였다.

제26도(E)는 상기한 바와같이 가열용융을 행한 후의 상태를 도시한다. 제26도(E)에서, 플렉스와 디소트로픽재료(16165)는 집전전극(16164)의 표면과 주위에 남아있었다.

제26도(F)는 플렉스와 디소트로픽재료(16165)를 세정하는 공정을 도시한다. 이 공정에서, 변성알코올 또는 셀로솔브 또는 온수등의 유기용매를 사용하여 샤워세정을 행하였다.

상기한 바와같이 집전전극을 형성한 후에, 반사방지막(16166)을 전전극형성면 위에 피복하여 반사를 방지하였다(제26도(G)). 본 발명의 어느 실시예에서도 종래예보다 양호하였다.

본 발명에 따르면, 미세한 선폭에 관계없이 두꺼운 두께를 가지는 집전전극을 형성할 수 있다. 결과적으로, 이것은 집전전극의 저항을 크게 감소시키고, 저렴한 가격으로 높은 광전변환효율을 가지는 광발전소자를 제공하는 것이 가능하다.

본 발명에 의하면, 저용점금속층의 최상부에 비교적 접근한 금속미립자의 집합체를 형성할 수 있다. 결과적으로 집전전극의 저항을 한층더 감소시킬 수 있고, 따라서 높은 광전변환효율을 가지는 광발전소자를 제공할 수 있다. 또한, 저항은 장기간동안 안정하기 때문에, 시간의 경과에 따라 출력의 감소가 적고 높은 변환효율을 가지는 광발전소자를 제공할 수 있다.

본 발명에 의하면, 두꺼운 땀납재료를 전극위에 형성할 수 있고, 따라서 이것은 전극재료의 저항손실을 감소시킨다. 또한, 페이스트재료를 가열용융할때에, 페이스트재료에 포함된 자성재료의 유동성을 증가시키고, 따라서 땀납층의 두께 또는 두께의 변동율, 높은자계를 인가함으로써 제어할 수 있다. 즉, 높은 땀납습윤성을 가진 자성금속미립자는 자계의 영향에 의해 두꺼운 납땀층을 형성하도록 하는 경향이 있고, 상기 자장에서 냉각할때에 땀납은 그 유동성을 상실하여 상당한 두께를 가지는 땀납층을 가지는 광발전소

자전극을 형성한다.

결과적으로, 미세하고 낮은 저항을 가지는 전극을 광발전소자위에 형성할 수 있고, 따라서 이것은 장치의 모듈효율을 증가시킨다.

또한, 본 발명에 의하면, 충분히 두꺼운 두께를 선풍이 감소해도 유지할 수 있다. 따라서 차광에 의한 손실과 저항손실을 감소함으로써, 광발전소자의 모듈변환효율을 효율적으로 개선할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

광전변환을 행하는 반도체층과, 상기 반도체층위에 형성된 집전전극을 포함하는 광발전소자에 있어서,

상기 집전전극은, 상기 반도체층위에 형성된 제 1의 층과 제 1의 층위에 형성된 제 2의 층으로 구성되고, 상기 제 1의 층은 적어도 도전미립자와 바인더로 이루어지고, 상기 제 2의 층은, 주석, 납, 팔라듐, 아연, 은, 동, 동합금, 금 또는 니켈중 어느 한 개 이상으로 구성된 도전분체(14), (55)가 분산된 Sn, Pb 또는 In을 주성분으로 하는 땀납(17), (57)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전미립자는 2종류이상의 금속재료로 구성된 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

2종류 이상의 금속재료로 구성된 상기 도전미립자의 금속재료중 한 종류이상이, 각 도전미립자의 표면 또는 표면근처에 편재하는 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

도전미립자의 표면위에 또는 표면근처에 편재된 상기 금속재료의 양은, 도전미립자의 내부방향으로 감소하는 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도전분체의 용점은, 상기 땀납의 용점보다 100℃이상 높은 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 땀납은 공정합금(eutectic alloy)인 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 도전미립자는 상기 공정합금에 대해서 습윤성을 가지는 강자성체금속인 니켈인 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 도전미립자는 Cu, Sn, Pb, Ni, Ag, Pb 또는 Au를 주성분으로 하는 광발전소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반도체와 상기 집전전극 사이에 투명도전막을 부가하여 구성한 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 반도체는 비정질실리콘인 것을 특징으로 하는 광발전소자.

청구항 11

반도체층을 가진 기판상에 적어도 도전미립자와 바인더로 이루어진 도전페이스트를 도포하는 공정과,

Pd, Zn, Ag, Cu, Cu합금 및 Ni 중에서 선택된 상기 도전미립자를 상기 도전페이스트상에 배치해 놓고 가열하는 공정과,

크림땀납을 도포하고 가열용융함으로써 땀납층을 형성하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 광발전

소자의 제조방법.

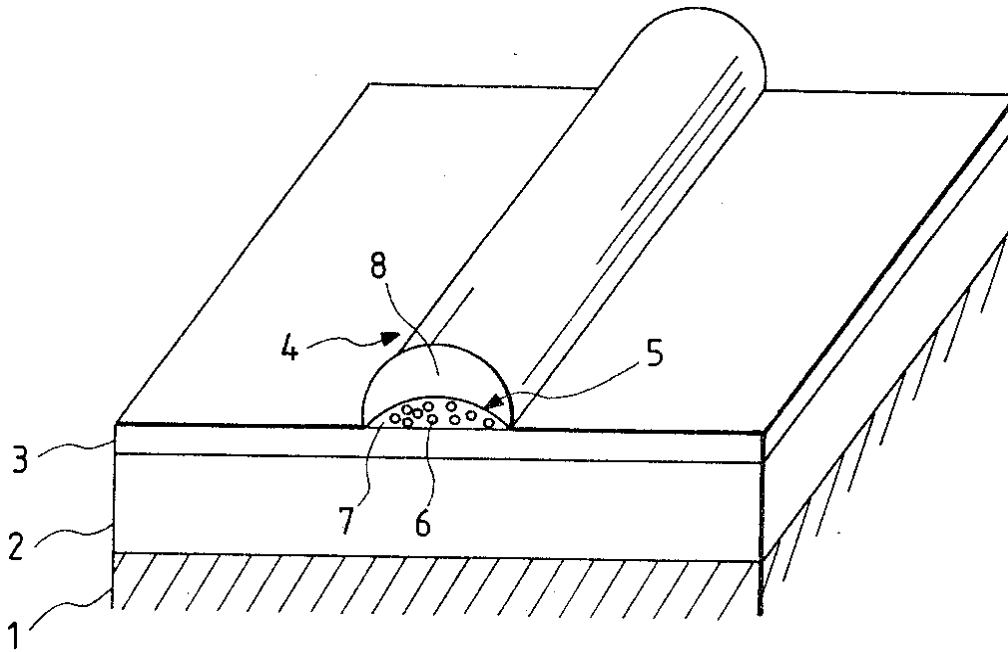
청구항 12

반도체층을 가진 기판상에 적어도 금속입자와 바인더로 이루어진 도전페이스트를 도포하고 열경화하는 공정과,

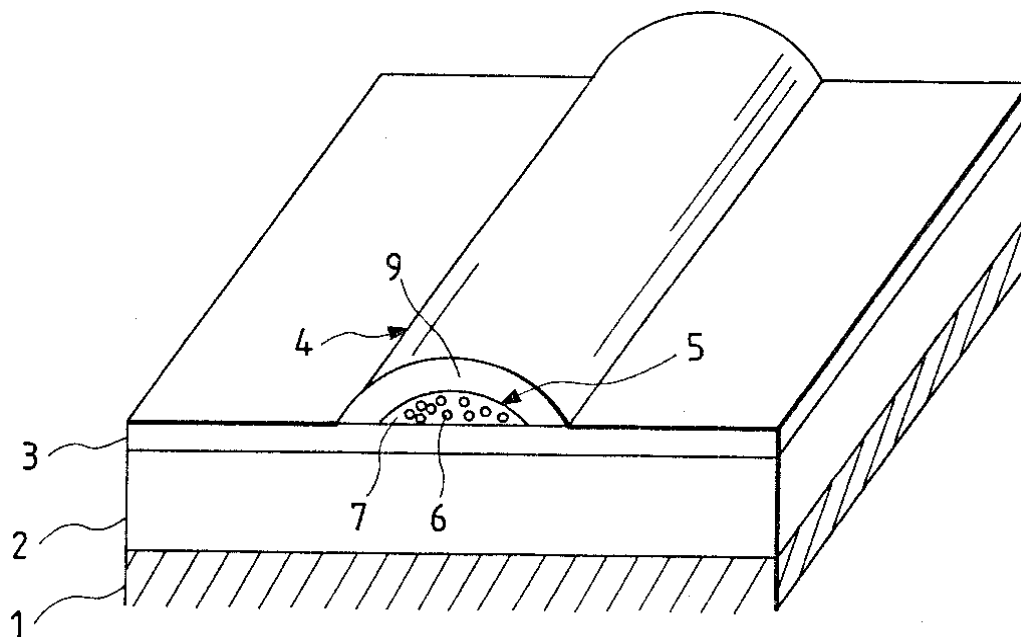
크림땀납을 도포하고, 도포한 크림땀납상에 Pd, Zn, Ag, Cu, Cu합금 및 Ni중에서 선택된 도전미립자를 배치해 놓고 가열융융하는 것에 의한 크림땀납을 도포하고 납땀층을 형성하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광발전소자의 제조방법.

도면

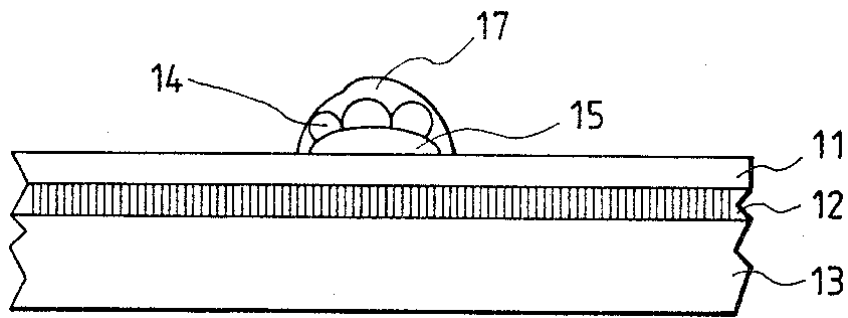
도면1



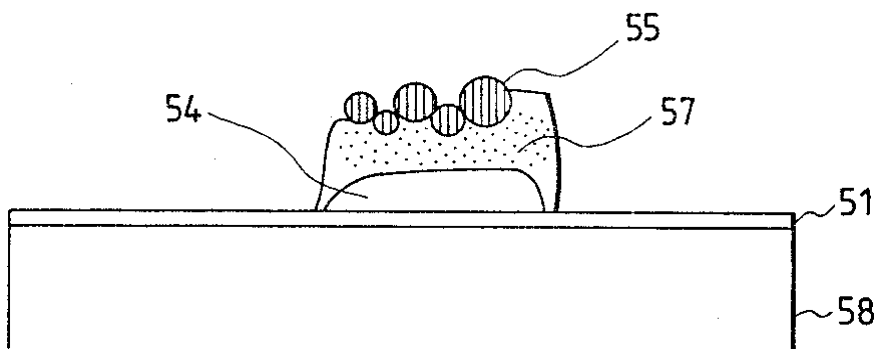
도면2



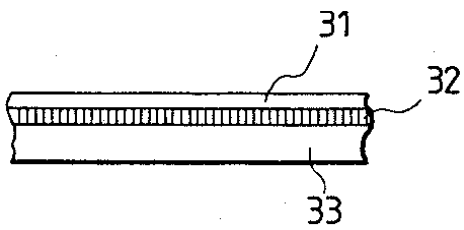
도면3



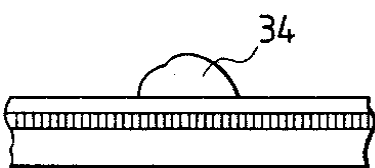
도면4



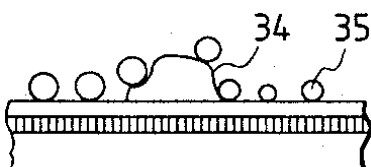
도면5a



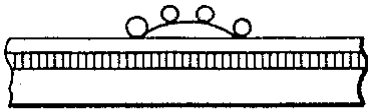
도면5b



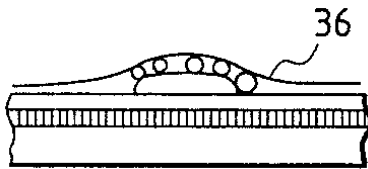
도면5c



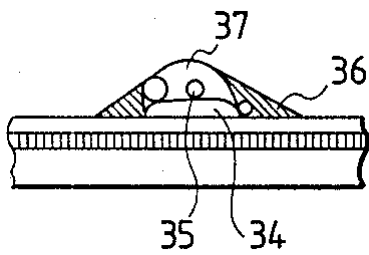
도면5d



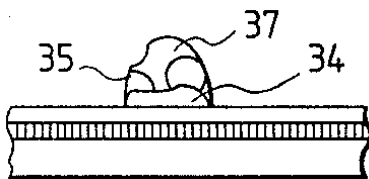
도면5e



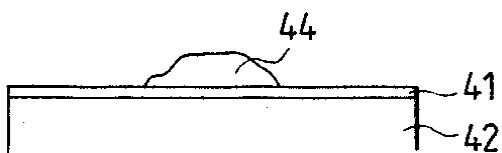
도면5f



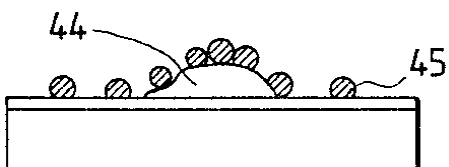
도면5g



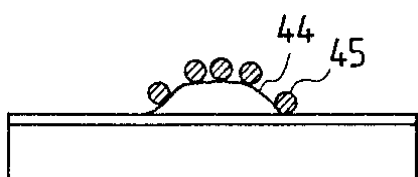
도면6a



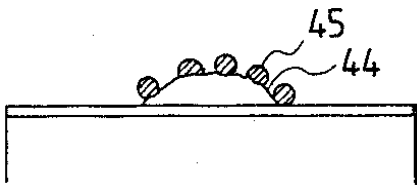
도면6b



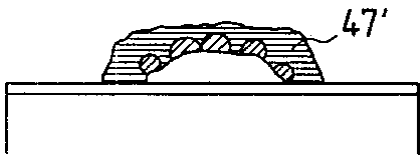
도면6c



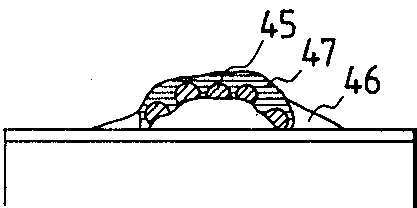
도면6d



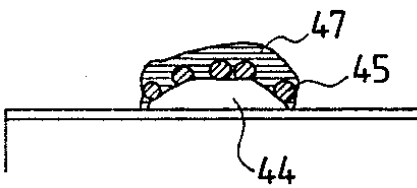
도면6e



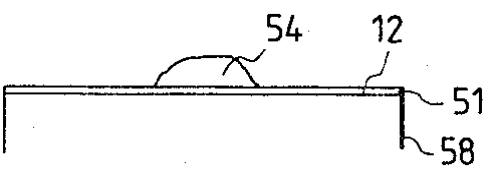
도면6f



도면6g



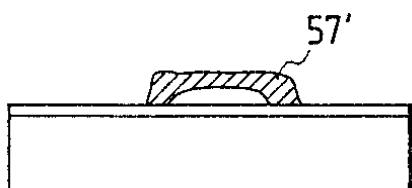
도면7a



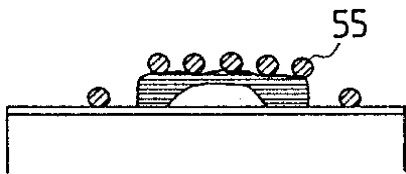
도면7b



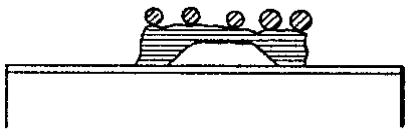
도면7c



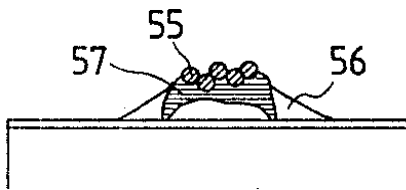
도면7d



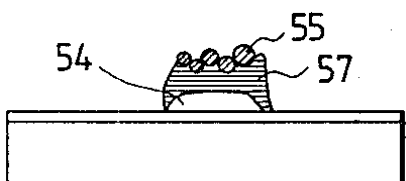
도면7e



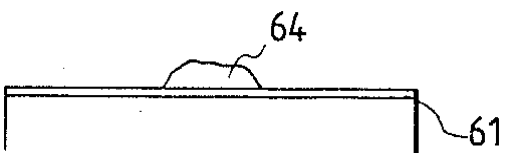
도면7f



도면7g



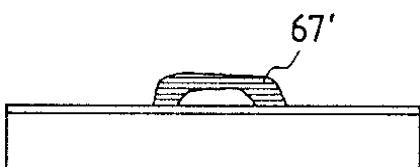
도면8a



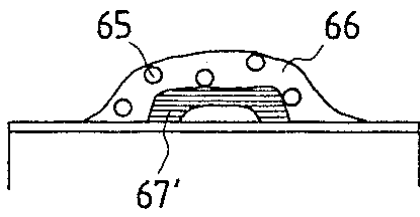
도면8b



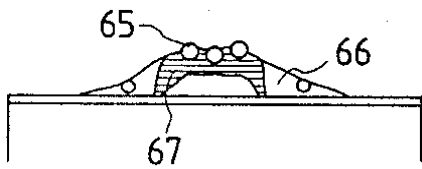
도면8c



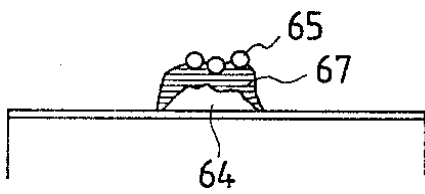
도면8d



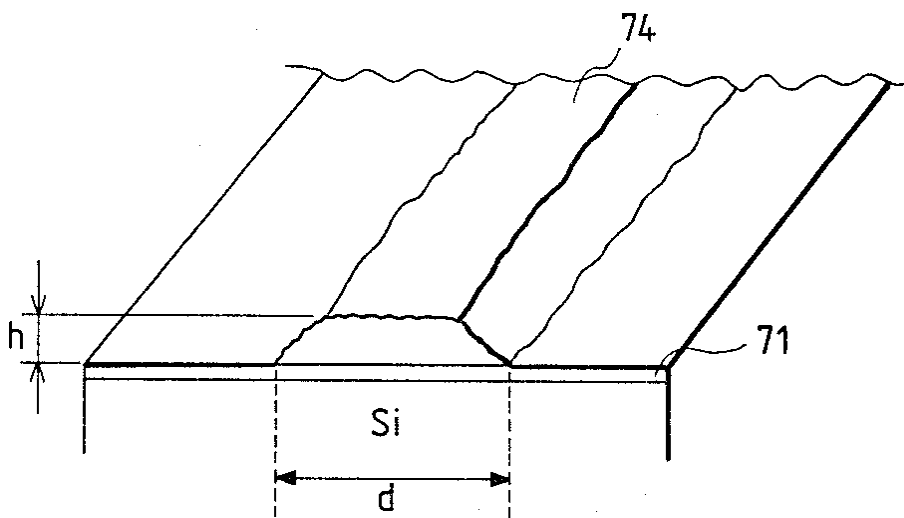
도면8e



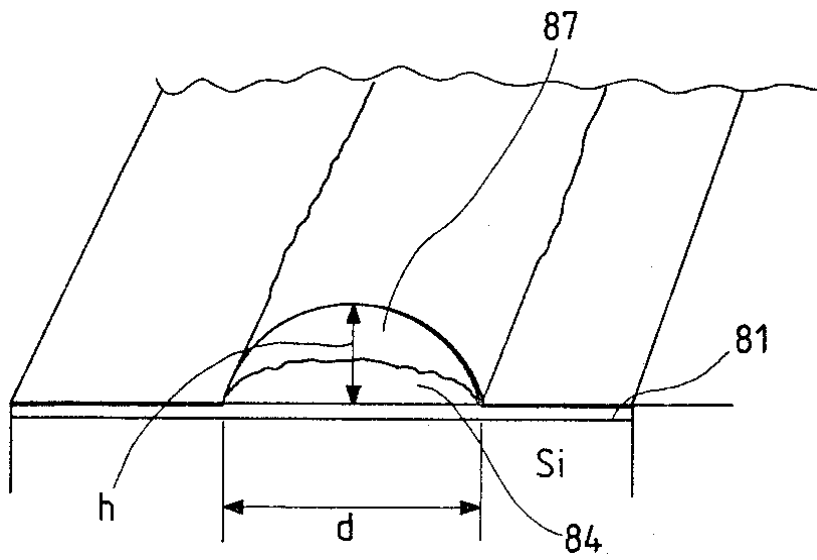
도면8f



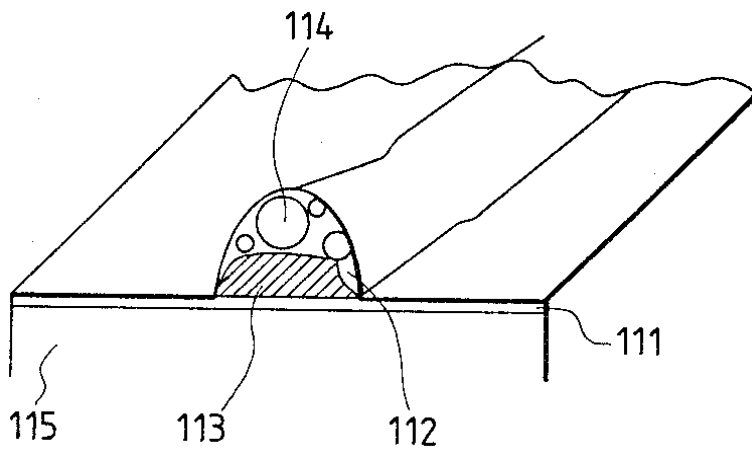
도면9



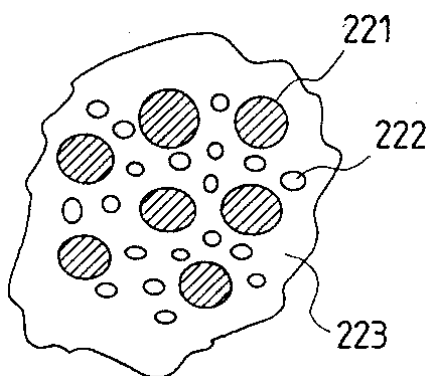
도면10



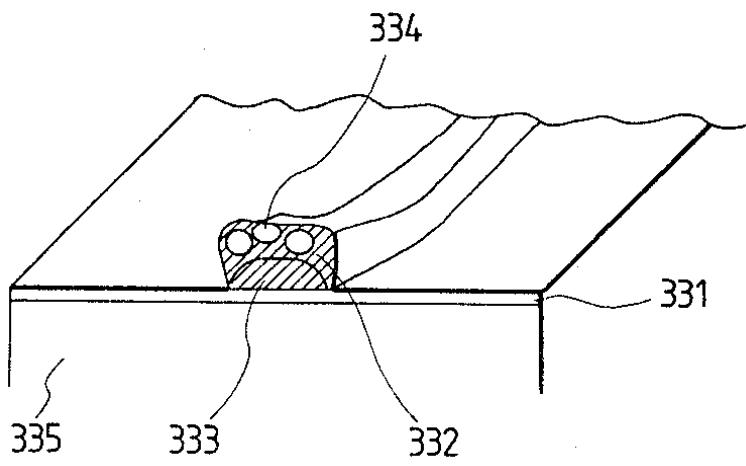
도면11



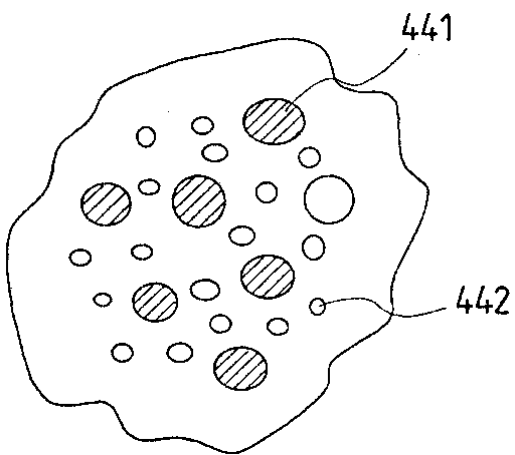
도면12



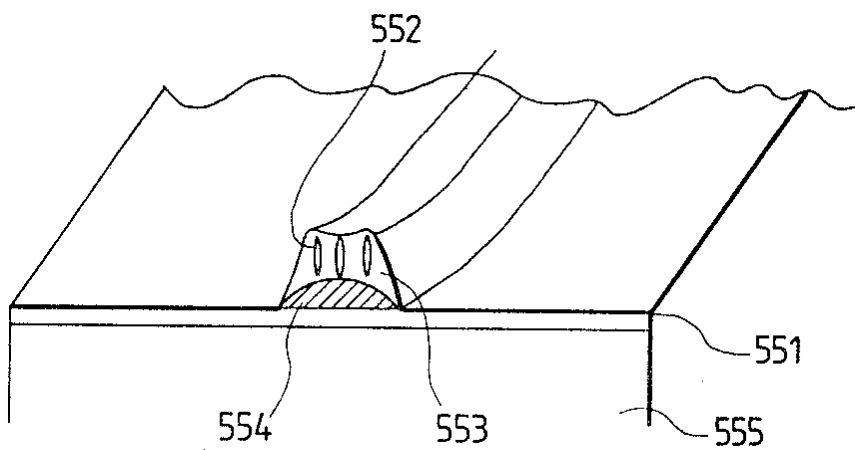
도면 13



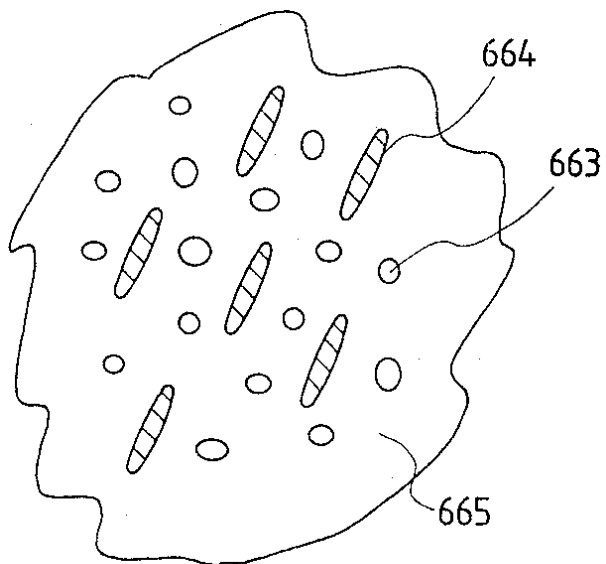
도면 14



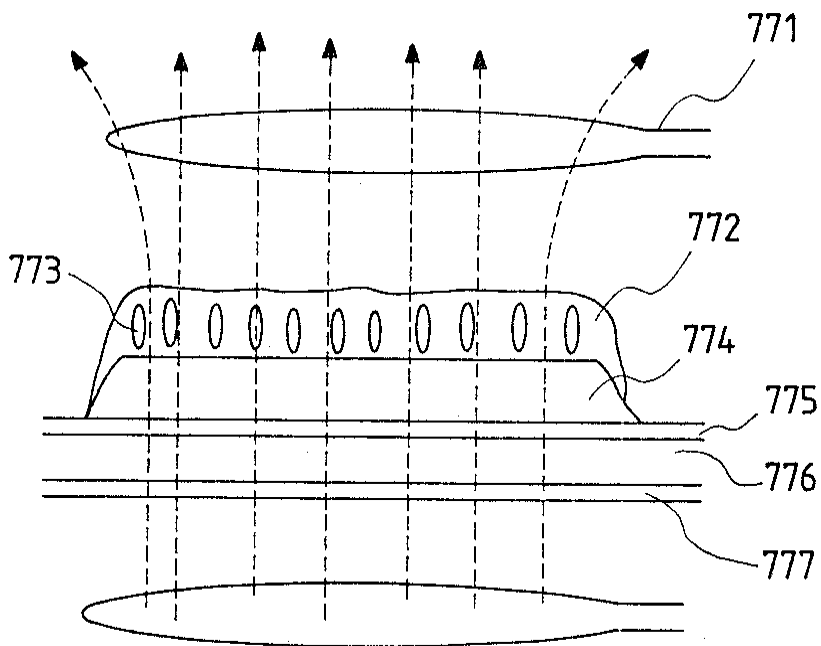
도면 15



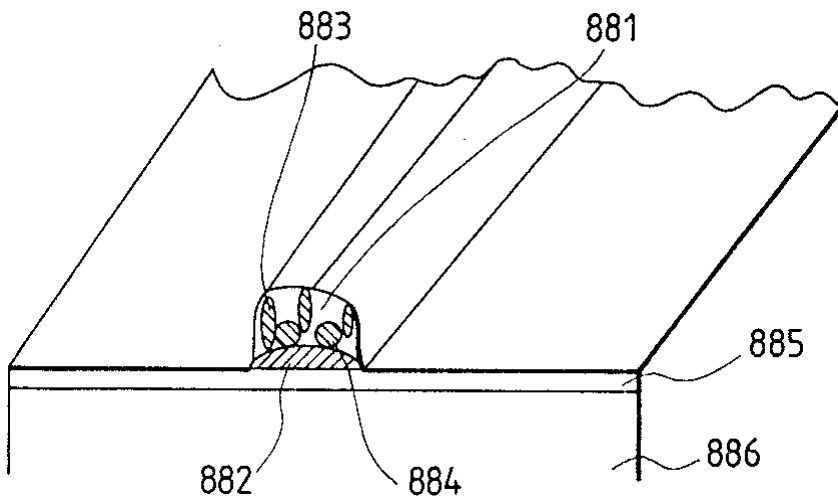
도면 16



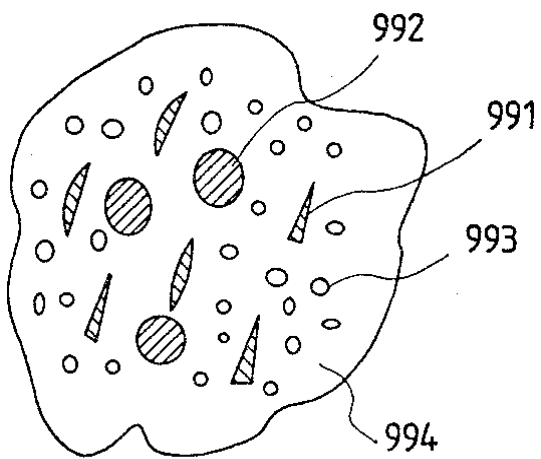
도면 17



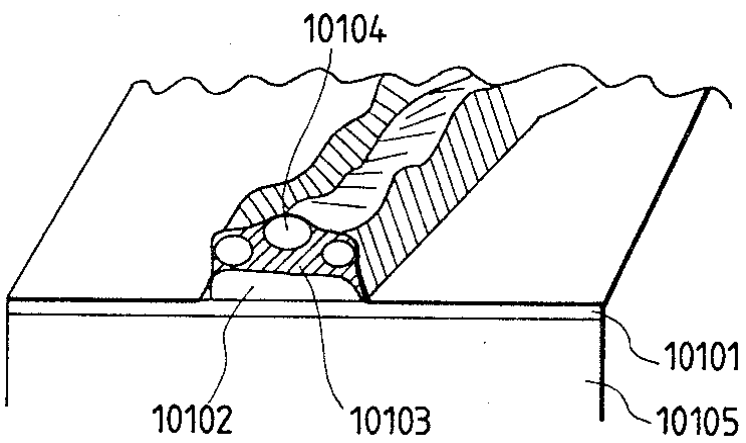
도면 18



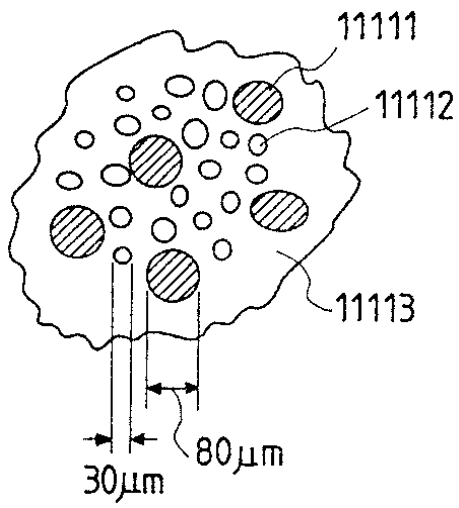
도면 19



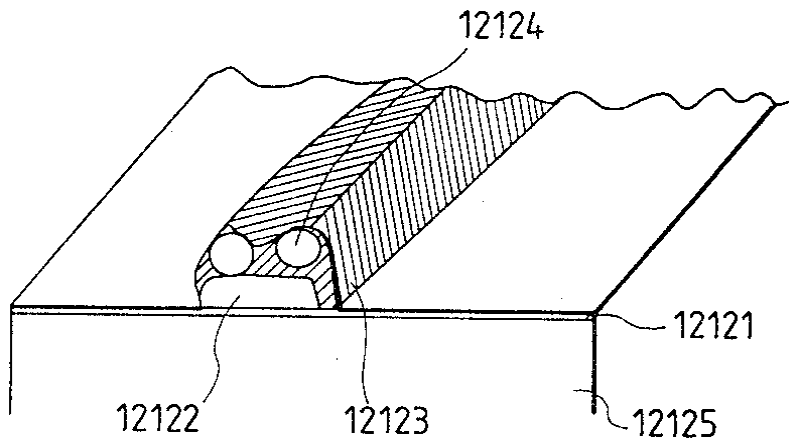
도면 20



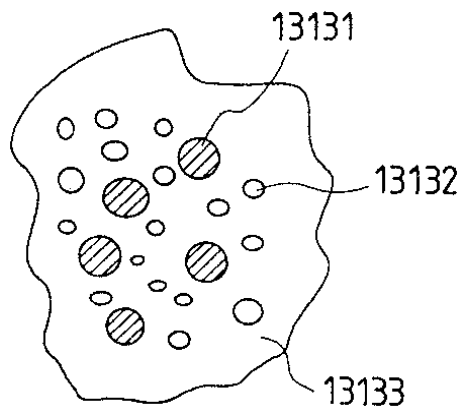
도면21



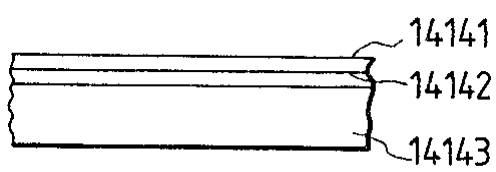
도면22



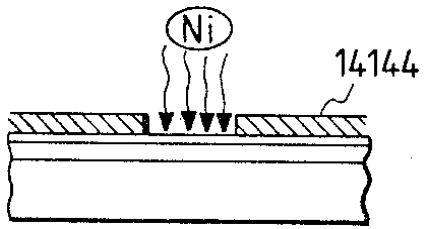
도면23



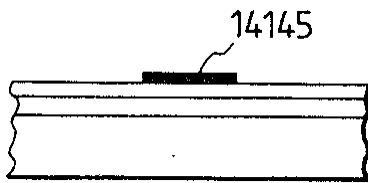
도면24a



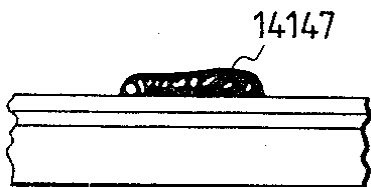
도면24b



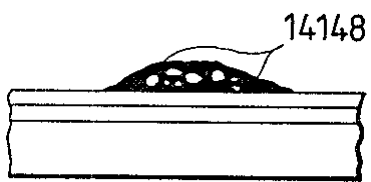
도면24c



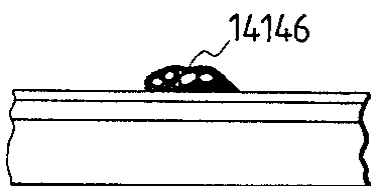
도면24d



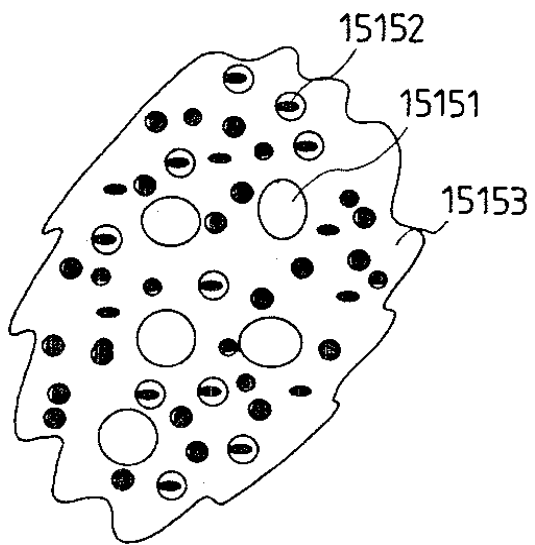
도면24e



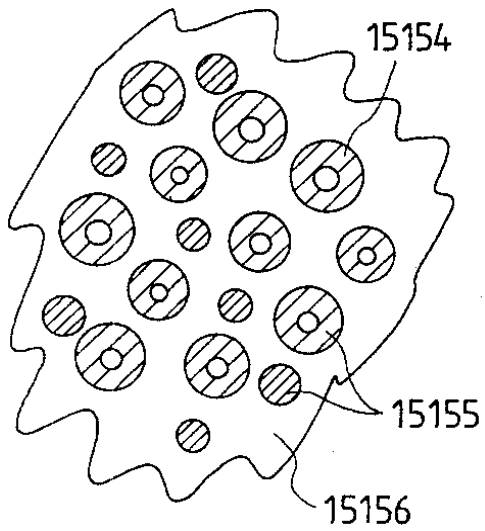
도면24f



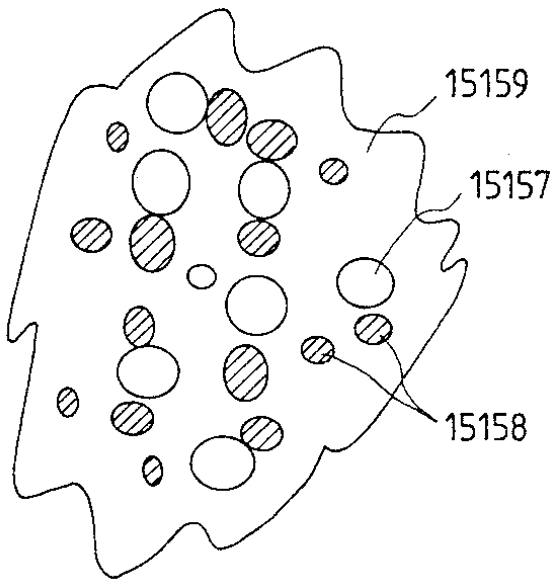
도면25a



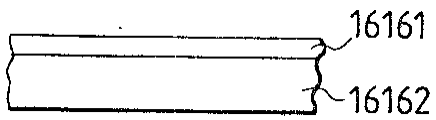
도면25b



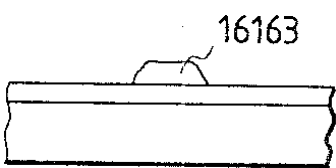
도면25c



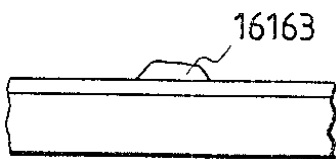
도면26a



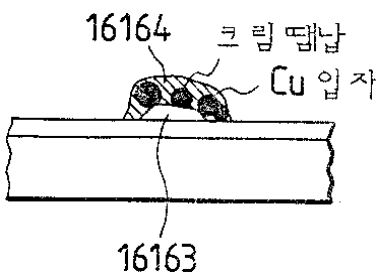
도면26b



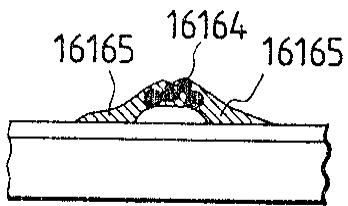
도면26c



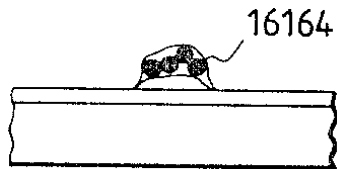
도면26d



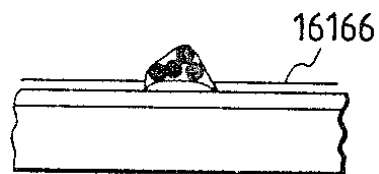
도면26e



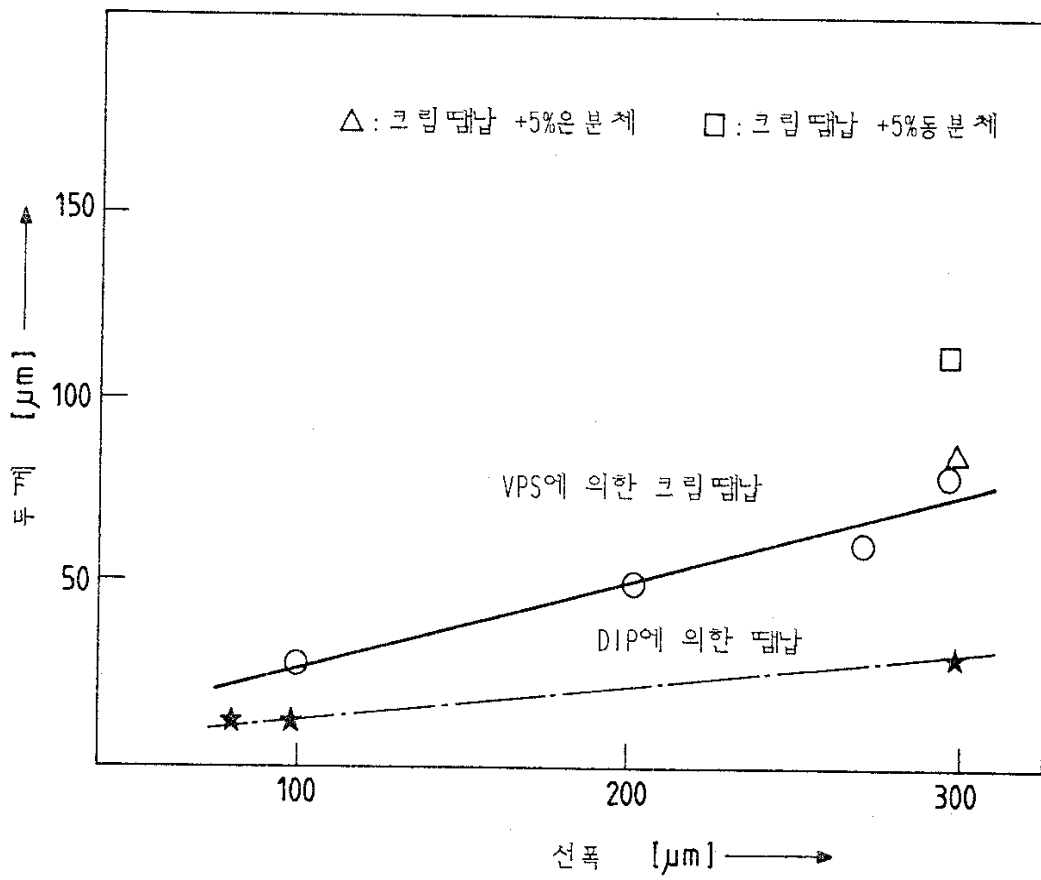
도면26f



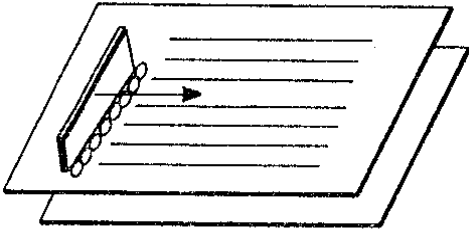
도면26g



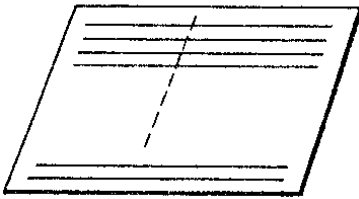
도면27



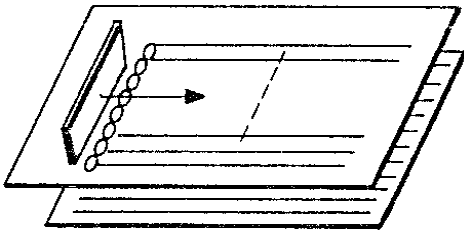
도면28a



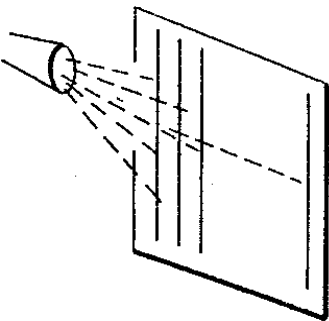
도면28b



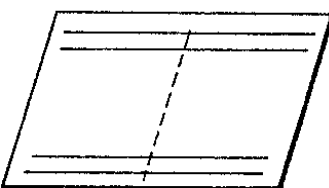
도면28c



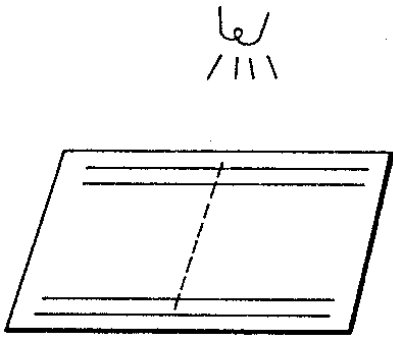
도면28d



도면28e



도면28f



도면29

