

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-500472

(P2012-500472A)

(43) 公表日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 H 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-523088 (P2011-523088) (86) (22) 出願日 平成21年8月11日 (2009.8.11) (85) 翻訳文提出日 平成23年2月9日 (2011.2.9) (86) 国際出願番号 PCT/US2009/053375 (87) 国際公開番号 W02010/019552 (87) 国際公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18) (31) 優先権主張番号 61/088,504 (32) 優先日 平成20年8月13日 (2008.8.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 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、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7
--	---

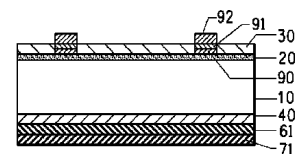
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力デバイス形成用組成物および形成方法

(57) 【要約】

シリコン太陽電池を含む光起電力電池と、その光起電力電池を作製するための方法および組成物が提供される。n型シリコン層を有するシリコン基板に、窒化ケイ素層と、その窒化ケイ素層に接触する反応性金属と、その反応性金属に接触する非反応性金属とが装着される。このアセンブリを焼成して、シリコン基板上に、金属窒化物および場合によっては金属ケイ化物を含むように構成される低ショットキー障壁接点と、この低ショットキー障壁接点とに接触する導電性の金属電極とを形成する。反応性の金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタル、並びにこれらの組み合わせとすることができ、非反応性金属は、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、インジウム、亜鉛、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウム、ベリリウムおよびこれらの組み合わせとすることができる。

FIG. 5E



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

光起電力デバイスの作製方法であって、
n 型シリコン層を有するシリコン基板を用意するステップと、
前記シリコン基板の n 型シリコン層の上に窒化ケイ素の層を形成するステップと、
反応性の金属を前記窒化ケイ素の層に接触させて載せるステップと、
非反応性の金属を前記反応性の金属に接触させて載せるステップと、
前記シリコン基板と、窒化ケイ素層と、反応性金属と、非反応性金属とを焼成して、前記 n 型シリコン層に対する低ショットキー障壁接点と、該低ショットキー障壁接点に接触する導電性の金属電極とを形成するステップであり、前記低ショットキー障壁接点は 1 種以上の金属窒化物で構成されるステップと、
を含む方法。

10

【請求項 2】

前記低ショットキー障壁接点が 1 種以上の金属ケイ化物をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応性金属が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応性金属が、ランタン、セリウム、ジスプロシウム、エルビウム、ホルミウム、ガドリニウム、スカンジウムおよびイットリウムの群から選択される金属をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記非反応性金属が、銀、スズ、ビスマス、鉛、ヒ素、アンチモン、亜鉛、ゲルマニウム、リン、ニッケル、金、カドミウムおよびベリリウムの群からの 1 種以上の金属である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記反応性の金属および前記非反応性の金属を組み合わせ、1 つの金属組成物を形成し、続いて、該金属組成物を前記 n 型ケイ素層の上に堆積させる、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記反応性の金属が、100 ナノメートル～50 マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記非反応性の金属が、100 ナノメートル～50 マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応性の金属が、前記金属組成物の全金属の 1～25 重量パーセントを構成する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記シリコン基板と、窒化ケイ素層と、反応性の金属と、非反応性の金属とを、400～1000 の温度で焼成する、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記シリコン基板と、窒化ケイ素層と、反応性の金属とを、還元性雰囲気の中で焼成する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

シリコン太陽電池の作製方法であって、
n 型シリコン層を有するシリコン基板を用意するステップと、
前記シリコン基板の n 型シリコン層の上に窒化ケイ素の反射防止層を形成するステップと、

50

反応性の金属を前記窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せるステップと、

前記シリコン基板と、窒化ケイ素層と、反応性金属とを焼成して、前記 n 型シリコン層に対する低ショットキー障壁接点を形成するステップであって、前記低ショットキー障壁接合は 1 種以上の金属窒化物で構成されるステップと、を含む方法。

【請求項 1 3】

前記焼成前に、非反応性の金属を前記反応性の金属に接触させて載せ、前記低ショットキー障壁接点に接触する導電性の金属電極を形成するステップをさらに含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記反応性の金属を薄膜堆積法によって前記窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せ、前記非反応性の金属を薄膜堆積法によって前記反応性の金属に接触させて載せる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記反応性の金属を厚膜堆積法によって前記窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せ、前記非反応性の金属を厚膜堆積法によって前記反応性の金属に接触させて載せる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記反射防止被膜の厚さが 70 ~ 90 ナノメートルの範囲内にある、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記低ショットキー障壁接点が 1 種以上の金属ケイ化物をさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記反応性金属が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルから選択される 1 種以上の金属であり、

前記非反応性金属が、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される 1 種以上の金属である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 9】

光起電力電池製造用の厚膜組成物であって、

有機媒体中に、

チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタル、並びにこれらの組み合わせの群から選択される、窒化ケイ素との反応性を有する 1 種以上の金属と、

銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される 1 種以上の非反応性の金属と、

を含み、さらに、

前記反応性の金属および前記非反応性の金属は、100 ナノメートル ~ 50 マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態である、厚膜組成物。

【請求項 2 0】

請求項 1 9 に記載の組成物から形成される前面の電極接点を有するシリコン太陽電池。

【請求項 2 1】

n 型シリコン層を含むシリコン基板と、

前記 n 型シリコン層の上に配置されかつそのシリコン層に付着する低ショットキー障壁接点であって、該接点は金属ケイ化物を含むように構成され、該金属はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタル、並びにこれらの混合物である低ショットキー障壁接点と、

前記低ショットキー障壁接点に付着しかつ該接点の上に配置される導電性の金属電極と、を含む光起電力デバイス。

10

20

30

40

50

【請求項 2 2】

前記低ショットキー障壁接点が、金属ケイ化物を含むようにさらに構成される、請求項 2 1 に記載の光起電力デバイス。

【請求項 2 3】

前記導電性の金属が、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウム、ベリリウムおよびこれらの組み合わせから選択される、請求項 2 1 に記載の光起電力デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、基本的にはシリコン太陽電池デバイスに関し、具体的には、太陽電池デバイスの n 型シリコンに対する電気接点 (e l e c t r i c a l c o n t a c t s) 形成に使用する組成物および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明はある範囲の半導体デバイスに適用できるが、光検出器および太陽電池のような受光素子に特に効果的である。以下、本発明の背景を、先行技術の具体例として太陽電池を参照して述べる。

【0003】

20

従来型の地上太陽電池は、一般的に、整流接合または p - n 接合が形成されたシリコン (S i) の複数の薄いウエハから作製され、導電性の電極コンタクトが引き続いてウエハの両面に形成される。p 型のシリコンベースを有する太陽電池構造は、ベース上または裏面側に正の電極接点と、電池の前面側または太陽光照射側である n 型シリコンまたはエミッタ上に負の電極接点とを有する。「エミッタ」は、整流接合または p - n 接合を形成するためにドーピングされるシリコン層であり、p 型シリコンベースに比べて薄い。半導体の p - n 接合に適切な波長の放射が入射すると、その半導体内に正孔 - 電子対を発生させる外部エネルギー源となることはよく知られている。p - n 接合に存在する電位差のために、正孔および電子は接合を横切って反対方向に移動する。電子は負の電極接点に移動し、正孔は正の電極接点に移動して、それによって、外部回路に電力を供給し得る電流を生じさせる。太陽電池に対する電極コンタクトは電池の性能にとって重要である。シリコン / 電極接点界面の抵抗が高いと、電池から外部電極への電流の伝送が妨げられ、効率が低下するであろう。

30

【0004】

ほとんどの工業的な結晶シリコンの太陽電池は、太陽光の吸収を最大化するために、前面側に窒化ケイ素の反射防止被膜 (A R C) を備えて製作される。C a r r o l l らに対する米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 3 1 8 0 1 号明細書のようないくつかの公刊文献に開示されているように、前面側の電極接点は、通常、反射防止被膜の上に導電性ペーストをスクリーン印刷することによって作製され、続いて温度を高めて焼成される。従来型の前面電極の銀ペーストは、銀の粉末と有機バインダと溶剤とガラスフリットとを含み、さらに種々の添加剤を含むことができる。銀の粉末は、主電極コンタクト材料として機能し、低い抵抗をもたらす。ガラスフリットは、鉛または他の低融点成分を含むことができ、約 3 0 0 ~ 6 0 0 の軟化点を与えるので、それは、焼成中に、溶融して「ファイヤスルー」剤として機能し、窒化ケイ素を貫通して、銀が n 型シリコンに接触するのを可能にする。ガラスフリットは、また、焼結された銀のシリコンへの付着をももたらす。添加剤は、n 型の導電性を修飾する付加ドーパントとして用いることができる。焼成中、導電性ペーストは焼結され、窒化ケイ素膜を貫通し、これによって n 型シリコン層と電気接続することが可能になる。このタイプのプロセスは、一般的に、窒化ケイ素の「ファイヤスルー」または「エッチング」と呼ばれる。焼成後の界面構造は多様な相から構成される。すなわち、基質シリコン、銀 - シリコンアイランド、絶縁性のガラス層内部に沈積した銀、および焼結したバルク銀である。この結果、接触機構は、銀 - シリコンアイランドおよび

40

50

銀沈積物によるオーム接触と、薄いガラス層を貫通するトンネリングとの混淆である。導電性ペーストの組成物および焼成プロファイルは、電池の効率を最大化するように最適化されるが、金属-シリコン(MS)界面にガラスが存在することは、シリコンへの金属の純粋な接触によって実現し得る抵抗より高い接触抵抗を不可避的にもたらす。

【0005】

バイポーラシリコンデバイスに対する低抵抗コンタクトの形成に関連する難点が存在する。すべての半導体素子のコンタクトは、そのコンタクトを整流性のものにする電位障壁を含んでいる。ショットキー障壁高さ(Shotky barrier height: SBH)は、MS接合を横切る電気伝導に対する整流性の障壁であり、従って、あらゆる半導体デバイスの運転を成功させるためにきわめて重要である。SBHの大きさは、半導体の多数キャリアのバンド端のエネルギー位置と、MS界面を横切る金属のフェルミ準位とにおける不整合を反映している。金属/n型半導体の界面においては、SBHは伝導バンド極小値とフェルミ準位との間の差異である。SBHが低い程、シリコンへの接触は良くなる。n型シリコン半導体デバイスに対する低ショットキー障壁接点(Low Shotky barrier height contacts)が知られている。例えば、米国特許第3,381,182号明細書、同第3,968,272号明細書および同第4,394,673号明細書が、金属をシリコンに接触させて載せて加熱した場合に、バイポーラシリコンデバイスに対する低SBHコンタクトを形成する種々のケイ化物を開示している。このようなケイ化物接点は、シリコン太陽電池に対する前面の電極接点としては用いられてこなかった。

10

20

【0006】

図1は、半導体デバイスの製造プロセスの流れを側面図で示したもので、従来の方法および材料を用いた半導体デバイスの製造を表現している。

【0007】

図1Aにおいて、p型シリコン基板10を用意する。この基板は単結晶シリコンまたは多結晶シリコンから構成することができる。図1Bに示すように、p型基板の場合には、図1Bのn型層20を成膜してp-n接合を形成する。n型層の成膜に使用する方法は、一般的に、ドナードーパント、好ましくはオキシ塩化リン(POCl_3)を用いるリン(P)の熱拡散による。拡散層の深さは、通常約0.3~0.5マイクロメートル(μm)である。リンをドーブすると、シリコンの表面抵抗が、数10オーム/スクウェア(/)から100オーム/スクウェア(/)より幾分低い値の間に低減される。何らの特別な変更措置もなければ、拡散層20がシリコン基板10の全表面上に形成される。

30

【0008】

次に、この拡散層の1つの面をレジストまたは同類のもので保護し、拡散層20を、図1Bの製品の1つ以外の全表面からエッチングによって除去する。レジストを取り除くと図1Cの製品が残る。

【0009】

次に、図1Dに示すように、絶縁性窒化ケイ素 Si_3N_4 膜または窒化ケイ素 SiN_x :H膜を、上記のn型拡散層の上に成膜して反射防止被膜(ARC)を形成する。 Si_3N_4 または SiN_x :H反射防止被膜30の厚さは約700~900 である。窒化ケイ素に代わる代替物質として、酸化ケイ素を反射防止被膜として使用することもできる。

40

【0010】

図1Eに示すように、前面電極用の銀ペースト50を、窒化ケイ素膜30の上にスクリーン印刷して乾燥する。さらに続いて、アルミニウムペースト60および裏面側の銀または銀/アルミニウムペースト70を、基板の裏面側にスクリーン印刷して連続的に乾燥する。引き続き、前面および裏面側のペーストを、約700~975 の温度範囲の赤外線炉内において、空气中で数分から数10分の間、共焼成する。

【0011】

図1Fに示すように、焼成の間に、アルミニウムが、アルミニウムペーストからシリコン基板10の中にドーパントとして拡散し、高濃度のアルミニウムドーパントを含有する

50

p + 層 4 0 を形成する。この層は、通常、裏面電界 (b a c k s u r f a c e f i e l d : B S F) 層と呼称され、太陽電池のエネルギー変換効率の改善を補助する。

【 0 0 1 2 】

また、焼成によって、アルミニウムペースト 6 0 がアルミニウム裏面電極 6 1 に転化される。裏面側の銀または銀 / アルミニウムペースト 7 0 は、同時に焼成され、銀または銀 / アルミニウム裏面電極 7 1 になる。焼成の間に、裏面側のアルミニウムと銀または銀 / アルミニウムとの間の境界は合金状態を呈し、それによって電氣的な接続が実現される。アルミニウム電極は裏面電極のほとんどの範囲を占めるが、部分的には p + 層 4 0 の形成の必要性に応じている。アルミニウム電極にハンダ付けすることは不可能であるので、銀の裏面タブ電極を、太陽電池の相互接続用の電極として、銅のリボンなどによって裏面側の一部分に形成する。

10

【 0 0 1 3 】

共焼成の間に、前面の電極形成銀ペースト 5 0 は、焼結され、窒化ケイ素膜 3 0 を貫通して進入し、それによって n 型層 2 0 と電気接続可能になる。このタイプのプロセスは、一般的に、窒化ケイ素の「ファイヤスルー」または「エッチング」と呼ばれる。このファイヤスルーされた状態が、図 1 F の層 5 1 に明示されている。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

光起電力デバイスの前面の電極コンタクトを形成するための新規な組成物および方法であって、コンタクト抵抗の顕著な低下をもたらすと共に、付着を維持する新規な組成物および方法が必要である。シリコン太陽電池に対する前面の電気接点を形成するための新規な組成物および方法であって、ガラス界面の存在を取り除き、付着を維持しながら優れたコンタクト抵抗をもたらす新規な組成物および方法が必要である。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

n 型シリコン層を有するシリコン基板が用意される光起電力デバイスの作製方法が開示される。シリコン基板の n 型シリコン層の上には窒化ケイ素の層が形成される。反応性の金属を、この窒化ケイ素の層に接触させて載せ、非反応性の金属を、この反応性の金属に接触させて載せる。シリコン基板と窒化ケイ素の層と反応性の金属と非反応性の金属とを焼成して、n 型シリコン層に対する低ショットキー障壁接点と、この低ショットキー障壁接点に接触する導電性の金属電極とを形成する。この低ショットキー障壁接点は、1 種以上の金属窒化物を含むように構成され、さらに 1 種以上の金属ケイ化物を含むように構成することができる。反応性の金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの組み合わせの群から選択される 1 種以上の金属であることが望ましく、非反応性の金属は、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、亜鉛、インジウム、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウム、ベリリウムおよびこれらの組み合わせの群から選択するのが望ましい。

30

【 0 0 1 6 】

好ましい一実施形態においては、反応性の金属および非反応性の金属を組み合わせで金属組成物を形成し、続いてこの金属組成物を窒化ケイ素層の上に堆積させる。一実施形態においては、反応性の金属は 1 0 0 ナノメートル ~ 5 0 マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態であり、非反応性の金属も、1 0 0 ナノメートル ~ 5 0 マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態とすることができる。前記組成物において、反応性の金属が全金属の 1 および 2 5 重量パーセントの間を構成するのが望ましい。

40

【 0 0 1 7 】

一実施形態においては、シリコン基板と窒化ケイ素の層と反応性の金属と非反応性の金属とを、4 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で焼成する。一実施形態においては、焼成を還元雰囲気内で実施する。

【 0 0 1 8 】

50

また、シリコン太陽電池の作製方法も開示される。この方法によれば、 n 型シリコン層を有するシリコン基板が用意され、そのシリコン基板の n 型シリコン層の上に窒化ケイ素の反射防止層が形成される。反応性の金属を、この窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せ、シリコン基板と窒化ケイ素層と反応性の金属とを焼成して、 n 型シリコン層に対する低ショットキー障壁高さのコンタクトを形成する。１種以上の金属窒化物を含むように構成されるこの低ショットキー障壁接点は、さらに１つ以上の金属ケイ化物をも含むことができる。

【００１９】

好ましい一実施形態においては、非反応性の金属を、低ショットキー障壁接点に接触する導電性金属電極を形成するように、焼成前に反応性の金属に接触させて載せる。

10

【００２０】

反応性の金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルから選択される１つ以上の金属とするのが望ましく、非反応性の金属は、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、インジウム、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される１種以上の金属とするのが望ましい。

【００２１】

反応性および非反応性の金属は、薄膜堆積法によって窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せることができる。代替方式として、反応性および非反応性の金属を、厚膜堆積法によって窒化ケイ素の反射防止層に接触させて載せることができる。

20

【００２２】

光起電力電池製造用の厚膜組成物も提供される。この組成物は、窒化ケイ素との反応性を有する１種以上の金属であって、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタル、並びにこれらの組み合わせの群から選択される１つ以上の金属を含む。この組成物は、また、銀、スズ、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、インジウム、ゲルマニウム、ニッケル、リン、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される１種以上の非反応性の金属をも含む。反応性および非反応性の成分は有機媒体中に分散される。この反応性および非反応性の金属は、１００ナノメートル～５０マイクロメートルの範囲の平均径を有する粒子の形態である。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

30

【図１】従来の方法および材料による半導体デバイスの製造を説明する、側面図で示されるプロセス流れ図である。図１の符号の説明は次のとおりである。 １０： p 型シリコン基板 ２０： n 型拡散層 ３０：反射防止被膜 ４０： p^+ 層（裏面電界、BSF） ５０：前面側に成形された銀ペースト ５１：銀の前面電極（前面側の銀ペーストを焼成することによって得られる） ６０：裏面側に成形されたアルミニウムペースト ６１：アルミニウムの裏面電極（裏面側のアルミニウムペーストを焼成することによって得られる） ７０：裏面側に成形された銀または銀／アルミニウムペースト ７１：銀または銀／アルミニウムの裏面電極（裏面側の銀ペーストを焼成することによって得られる）

【図２】窒化ケイ素と、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムの窒化物との間に、生成エネルギーにおける大きな差異があることを表す自由エネルギー（ G ）対温度のグラフである。

40

【図３】チタンのような反応性金属による窒化ケイ素の反射防止被膜の導電性金属窒化物および金属ケイ化物への転化反応を模式的に説明する図である。

【図４】 n 型シリコンに対する種々の金属、ケイ化物および窒化物のショットキー障壁高さを示す。

【図５】本発明によるシリコン太陽電池の製作方法を側面図で表現する図である。

【図６】実施例１のX線データ

【図７】実施例２のX線データ

【図８】実施例３のX線データ

50

【 0 0 2 4 】

共通の実際的な問題として、以下に説明する図面の種々の描画は、必ずしも一定の尺度に従って表現されていない。図面における種々の描画および要素の寸法は、本発明の実施形態をより明確に表現するために適宜に拡大または縮小されている。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

n型シリコンに対する低ショットキー障壁の電極接点を有する光起電力デバイスが開示される。また、n型シリコンに対する低ショットキー障壁の電極接点を有する光起電力デバイスの作製方法も開示される。開示される光起電力デバイスは、太陽電池であるが、光検出器または発光ダイオードのような、n型シリコンに対する電極接点を有する他の光起電力デバイスとすることもできる。開示される実施形態は、低ショットキー障壁の電極接点を有するn型シリコン上の前面電極を含む太陽電池であり、この低ショットキー障壁の電極接点は、窒化物を含むように、および場合によってはケイ化物をも含むように構成される。

10

【 0 0 2 6 】

本明細書で用いる「反応性の金属」という用語は、高い導電性の安定な金属窒化物であって、窒化ケイ素よりも大幅に大きい負の値の生成自由エネルギーを有する金属窒化物を生成する1つの金属または複数の金属の混合物のことを言う。このような金属には遷移金属またはその混合物が含まれるが、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)およびバナジウム(V)の群から選択されるような金属である。これらの反応性の金属は、窒化ケイ素を、負の値の生成自由エネルギーにおける大きな差異に基づく酸化還元反応によって、高い導電性の金属窒化物に転化するであろう。このような遷移金属の窒化物は、一般的に、 M_zN という式を有する。但し、Mは、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)およびバナジウム(V)の群から選択される遷移金属であり、Nは窒素であり、zは、1または2、あるいはその間の値である。生成し得る遷移金属の窒化物には、 TiN 、 TaN 、 VN 、 V_2N 、 ZrN 、 NbN 、 Nb_2N 、 HfN およびこれらの組み合わせが含まれる。この反応プロセスの熱力学的解析を図2に示す。図2は、自由エネルギー(G)対温度のグラフであり、窒化ケイ素と、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムの窒化物との負の値の生成自由エネルギーに大きな差異があることを示している。

20

30

【 0 0 2 7 】

反応性の金属が窒化ケイ素に含有される窒素の量よりも大量に存在する場合は、反応の一部として、反応性の金属が、窒化ケイ素の残留ケイ素との反応から、さらにその次に下層のn型シリコンとの反応から、金属ケイ化物をも生成するであろう。このようなケイ化物は M_xSi_y の式を有する。Mは、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)およびバナジウム(V)の群から選択される金属のような遷移金属であり、Siはケイ素であり、xは1~5およびその間に变化することができ、yは1~3およびその間に变化することができる。完全な化学量論的合致は起こり得ないので、例えば、 M_1Si_1 におけるxおよびyは、1より僅かに小さいか、または1より僅かに大きくなる可能性がある。生成し得る金属ケイ化物には、 Ti_5Si_3 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、 Ta_2Si 、 Ta_5Si_3 、 $TaSi_2$ 、 V_3Si 、 V_5Si_3 、 VSi_2 、 Zr_4Si 、 Zr_2Si 、 Zr_5Si_3 、 Zr_4Si_3 、 Zr_6Si_5 、 $ZrSi$ 、 $ZrSi_2$ 、 $HfSi$ 、 $HfSi_2$ 、またはこれらの組み合わせが含まれる。

40

【 0 0 2 8 】

これらの反応の熱力学は実質的に発熱を伴い、従って焼成プロセスによって開始させかつ急速に完了させることができる。窒化ケイ素の転化および随伴するケイ化チタンの生成は、例としてチタンを用いた次の式、すなわち、



50

によって近似的に表現できる。

【0029】

図3は、窒化ケイ素がチタンによって窒化チタンおよびケイ化チタンに転化される転化プロセスを模式的に表現している。TiNおよびTiSiは両者共高い導電性を有する。しかし、存在するチタンの量によって、TiSi₂およびTi₅Si₃のような他の導電性ケイ化物が生成することがある。反応性の金属は非常に高融点であり、それから作製される窒化物およびケイ化物も高融点であるので、800より高い、さらに好ましくは1000より高いような高温をある時間用いなければ、転化反応の反応動力学が非常に緩慢になる可能性がある。しかし、反応性の金属とその窒化物およびケイ化物とが高融点であることから、それらが、シリコン内でのきわめて低い拡散性および溶解性を有することになり、シリコン太陽電池の高い並列抵抗を維持するための理想的な接点になる。

10

【0030】

反応性の金属は少量の特定の希土類金属を含むことができる。それは、これらの希土類金属が、非常に導電性が高い二ケイ化物および窒化物を生成しかつ転化反応に関与し得るからである。これらの希土類金属は、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ホルミウム(Ho)、ガドリニウム(Gd)のようなもの、および、スカンジウム(Sc)およびイットリウム(Y)のような同類の希土類金属である。

【0031】

上記の反応から生成される、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)およびバナジウム(V)の群の金属の窒化物およびケイ化物は、図4(Andrewsら著「n型シリコンに対する障壁高さ(Barrier Heights to n-Silicon)」、J. Vac. Sci. Tech. 11、6、972、1974年、から作成)に示すように、0.5 eV(電子ボルト)程度のショットキー障壁高さを有する。希土類(RE)金属のケイ化物のショットキー障壁高さも非常に低く0.3 eVの程度である。従って、反応性金属の窒化物およびケイ化物は、シリコン太陽電池におけるn型シリコン用の従来型の接点である銀金属の場合(約0.65 eVのeV)よりも低いショットキー障壁のn型シリコンに対する接点を形成する。反応性金属の窒化物およびケイ化物の付加的な利点は、多くの溶融金属によって非常によく濡らされるという点である。

20

30

【0032】

本明細書で用いる「非反応性の金属」という用語は、窒化ケイ素を導電性の窒化物およびケイ化物に転化できない1つの金属または複数の金属の混合物のことを言う。非反応性の金属は、電流搬送に対する電気抵抗が相対的に低く、かつケイ素との反応性が相対的に低い金属として選択することができる。非反応性の金属は、さらに、焼成ピーク温度に近いあるいはそれよりかなり低い融点を有することが望ましい。金属組成物を多元素構成にして、共晶組成物を用いて所要の融点を実現することができる。非反応性の金属は次のような群から選択すればよいが、これに限定されるわけではない。すなわち、銀(Ag)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、鉛(Pb)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、亜鉛(Zn)、ゲルマニウム(Ge)、ニッケル(Ni)、金(Au)、カドミウム(Cd)およびベリリウム(Be)の群である。リン(P)も、金属ではないがこれに含めることができる。例えばパラジウム(Pd)のような、高融点を有する他の金属を、他の特定の特性を実現するために少量含めることができる。この金属混合物にはヒ素またはアンチモンを含めることができる。それは、ヒ素またはアンチモンは、ペースト状態の下で、焼成中にシリコンに選択的にドーブされるドナードーパントとして追加的に作用し、その表面抵抗をさらに低減しかつ接点抵抗をさらに改善することができるからである。非反応性の金属の群は、通常、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)およびタリウム(Tl)を含まない。それは、これらがn型シリコンをアクセプタドーブして、表面抵抗をあまりに高く上昇させるからである。

40

【0033】

50

上記の金属は、窒化ケイ素の上に薄膜法または厚膜法によって堆積することができる。薄膜法には、スパッタリング、金属蒸発、化学蒸着、原子層蒸着、パルス化レーザー蒸着などの各方法が含まれるが、これに限定されるわけではない。金属は、その元素状態において堆積させて別個の層として堆積するか、あるいは、共蒸着して混合物または合金を形成することができる。このような薄膜法によって堆積される金属は、通常、マスクまたはフォトリソットを通して窒化ケイ素の表面上に堆積され、所要のパターンを画定する。

【0034】

金属は、厚膜法によっても堆積することができる。厚膜法としては、例えば、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法または光画像技法がある。スクリーン印刷法が、コスト効率的であるという点で有利である。この場合、粉末形態の上記の金属を含有するペーストを、窒化ケイ素の表面上にスクリーンを通して印刷する。スクリーンが所要のパターンを画定する。

10

【0035】

反応性の金属から作製されるスクリーン印刷用のペーストに用いるのに適した粉末は、上記の反応が反応性の金属の元からの酸化物によって妨げられないように、できる限り酸化物を含まないものとするべきである。反応性の金属は、その酸化特性のために、空气中で一定厚さまで自動的に酸化物を生成するので、粉末の径が大きい程、全酸化物含有量が低くなる。粉末を還元雰囲気中で焼成すると、さらなる実質的な酸化が防止されるであろうが、反応性の金属の酸化物を金属に還元するには、雰囲気は極端に還元性でなければならない。従って、酸化レベルを最小化する特性を作り出すような、適度な厚さの膜のペーストと整合する最大粒子径の粉末を用いることが望ましい。最適厚さの膜のペーストの特性のために、この粉末の径は、約100ナノメートルから約50マイクロメートルの間にあるべきである。

20

【0036】

非反応性の金属から作製される適切な粉末も、できる限り酸化物を含まないものとするべきである。このような粉末、特に、それらの酸化物の生成自由エネルギーの負の値が小さい粉末、つまり貴金属の粉末は、その酸化物が焼成プロセスの間に還元性の雰囲気によって金属に還元されることがあり得るので、または、それらは酸化物を生成しないので、反応性の金属よりも小さい径とすることができる。しかし、酸化物の生成自由エネルギーの負の値が大きい粉末は、低い酸素含有量、従って大きな粒子径を有するべきである。

30

【0037】

上記の金属粉末は、厚膜堆積用としては、印刷に適した粘稠度およびレオロジーを有する「厚膜ペースト」と呼ばれる粘性組成物を形成するように、有機媒体と機械混合によって混合される。この有機媒体は、焼成プロセスの初期段階において焼尽されてしまうという点で一時的な材料である。有機媒体として多様な不活性粘性材料が使用可能である。また、この有機媒体は、金属の粉末が適度の安定性をもって分散し得るものでなければならない。媒体のレオロジー的特性は、それが組成物に良好な塗布特性を付与するようなものでなければならない。この特性には、金属粉末の安定な分散、スクリーン印刷のための適切な粘度およびチクソトロピー、ペーストによる基板の適切な濡れ性、および良好な乾燥速度が含まれる。開示される厚膜組成物に用いる有機ビヒクルは、非水性の不活性液体とすることが望ましい。任意の多様な有機ビヒクルを用いることが可能であり、増粘剤、安定剤および/または他の一般的な添加剤を含有してもよいし、しなくてもよい。有機媒体は、通常、溶剤中へのポリマーの溶液である。さらに、界面活性剤のような少量の添加剤を有機媒体の一部とすることができる。

40

【0038】

最も頻繁に使用される有機媒体のポリマーはエチルセルロースである。有機媒体用の他の有用なポリマーとして、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースおよびフェノール樹脂の混合物、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。

【0039】

50

厚膜組成物に見られる最も一般的な溶剤は、エステルアルコール、およびテルペン、例えば - または - テルピネオール、あるいは、これらと、その他の溶剤、例えばケロシン、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、高沸点アルコール並びにアルコールエステルなどとの混合物である。さらに、基板への塗布後の急速な硬化を促進するための揮発性液体をビヒクルに含めることが可能である。所要の粘度および揮発性の要件を得るために、これらおよびその他の溶剤の種々の組み合わせが配合される。

【0040】

有機媒体中に存在するポリマーは、選択されるポリマーに応じて、全組成物の1重量% ~ 11重量%の範囲内にある。本発明の特定の実施形態において有用な厚膜組成物は、有機媒体によって、所定のスクリーン印刷可能な粘度に調整することができる。

10

【0041】

厚膜組成物中における有機媒体の金属成分に対する比率は、ペーストの塗布方法および使用する有機媒体の種類に依存しており、さまざまに変えることができる。分散体は、良好な濡れを得るために、通常、70 ~ 95重量%の金属成分と、5 ~ 30重量%の有機媒体(ビヒクル)とを含有するであろう。

【0042】

窒化ケイ素の転化に由来する低ショットキー障壁の接点は、焼成プロセスと、どれほどの量の反応性金属が堆積されているかと、残留ケイ素または下層のn型シリコンとの反応が生起するか否かとに応じて、窒化ケイ素とほぼ同じ厚さ(70 ~ 100ナノメートル)または数マイクロメートル程の厚さにすることができる。しかし、電流を外部回路に搬送するために、低抵抗の電流キャリアを形成することも有利である。そのようなものとしては低抵抗の電極または付加的な金属層が望ましい。これは、焼成プロセスの前または後に、反応性金属層の上に非反応性の金属層を堆積することによって実現することができる。別の方法は、反応性金属と共に、非反応性金属を適切な量で共蒸着する方法である。共蒸着法によると、反応性金属および非反応性金属の金属混合物または合金が含まれる場合がある。この混合物または合金の組成物における反応性金属の量は、窒化ケイ素の厚さおよび堆積層の厚さに合わせて調整されるが、通常は、反応性の金属が、組成物中の金属の約1 ~ 25%を含むであろう。

20

【0043】

本明細書に記述する低ショットキー障壁の電極接点を有する太陽電池は、以下の方法によって製作することができる。

30

【0044】

図5を参照すると、図5Aに示される製品が供給される。この製品は、単結晶シリコンまたは多結晶シリコンを含むことができ、p型シリコン基板10と、n型拡散層20と、反射防止被膜30とを包含する。図5Aに示す製品は、図1Dの製品について述べたのと同様に調製することができる。

【0045】

図5を参照すると、図1Dの製品が供給され、図5Aとして示されている。図5Bを参照すると、アルミニウムペースト60および裏面側の銀または銀/アルミニウムペースト70を、基板の裏面側に連続的にスクリーン印刷して乾燥する。続いて、裏面側のペーストを、約700 ~ 975の温度範囲の赤外線炉内において空気中で数分~数10分の間、焼成する。この焼成によって、図5Cの製品が生成される。

40

【0046】

図5Cを参照すると、従来型の方法の場合と同様に、焼成の間に、アルミニウムが、アルミニウムペーストからシリコン基板10の中にドーパントとして拡散し、高濃度のアルミニウムドーパントを含有するp+層40を形成する。

【0047】

焼成によって、アルミニウムペースト60はアルミニウム裏面電極61に転化される。裏面側の銀または銀/アルミニウムペースト70は、同時に焼成され、銀または銀/アル

50

ミニウム裏面電極 7 1 になる。焼成の間に、裏面側のアルミニウムと銀または銀 / アルミニウムとの間の境界は合金状態を呈し、それによって電気的な接続が実現される。アルミニウム電極は裏面電極のほとんどの範囲を占めるが、部分的には p + 層 4 0 の形成の必要性に応じている。アルミニウム電極にハンダ付けすることは不可能であるので、銀の裏面タブ電極を、太陽電池の相互接続用の電極として、銅のリボンなどによって裏面側の一部分に形成する。

【 0 0 4 8 】

ここで、本明細書に記載する新規な金属組成物を、窒化ケイ素絶縁膜 3 0 の上に、厚膜または薄膜堆積法によって、前面電極の指状部分またはバスバーに合致するパターンで塗布する。これが図 5 D の符号 8 0 として示されている。この堆積は、同一パターン上に反応性金属を堆積し、続いて非反応性金属を堆積するという分離堆積法（図 5 D においては両方の層が単一層 8 0 として示されている）、あるいは、反応性および非反応性金属の混合物または反応性 / 非反応性金属の合金の単一堆積法によって行うことができる。代替方式として、反応性金属を、非反応性金属なしに堆積してもよい。

【 0 0 4 9 】

次に、堆積された金属組成物を焼成する。焼成は、通常、4 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度範囲内の炉内において行われるが、実際の温度は金属組成物によって変化する。この温度範囲の低い側の端部の温度で焼成することが、酸化の問題が大幅に低減されるので望ましいであろう。焼成は、通常、還元性雰囲気の中で行われるが、この雰囲気は、真空、純粋窒素、水素および窒素の混合物、あるいは、アルゴン、一酸化炭素および / または水のような他の気体の混合物を含むことができる。このような気体の混合物は、金属の酸化防止用として、焼成プロセスの間、酸素の分圧を制御するために用いることができる。酸化の防止に必要な正確な酸素の分圧（ PO_2 ）は金属組成物によって変化する。金属の酸化を完全に防止する雰囲気は、「F. D. Richardson および J. H. E. Jeffes の論文」、J. Iron Steel Inst., 160, 261 (1948 年) に開示されている、温度の関数としての酸化物の標準生成自由エネルギーの計算または図表から、熱力学的に導出することが可能である。しかし、一般的に、反応性金属は非反応性金属によって強く希釈されるであろうから、約 10^{-6} ~ 10^{-18} 気圧の間の酸素分圧（ PO_2 ）が適している。これは、一般的に、純粋窒素、一酸化炭素 / 二酸化炭素の混合物、アルゴン、フォーミングガス（1 ~ 4 % 水素含有窒素）、水素およびアルゴンの混合物、あるいは真空を用いることによって実現できる。アルゴンが反応性金属および窒素の間のあらゆる反応を排除し得るので、アルゴンを用いると有利になる場合がある。このような雰囲気は反応性金属の酸化を完全には防止できないであろうが、酸化の速度は、非反応性金属含有量のために著しく低下し、転化反応を妨害することはないであろう。さらなる防護のために、チタンプレートまたはセッターのような酸素ゲッターを、気体中の酸素捕捉用として用いることができる。

【 0 0 5 0 】

焼成プロセスにおいては、反応性金属の溶融合金を形成することが優先される。溶融金属は、液相の支援を介して転化の動力学を加速するために、転化反応温度の低下を可能にする。最初に反応性金属を堆積して引き続いて非反応性金属を堆積する場合、あるいは両金属を混合物として堆積する場合は、非反応性の金属が、溶融して急速に反応性の金属を溶解し、溶融合金を生成する。合金堆積の場合は、金属が溶融して溶融合金を生成する。金属が溶融している間、反応性金属が優先的に溶融金属を貫通移動して窒化ケイ素の界面に至り、窒化ケイ素と反応して反応性金属の窒化物およびケイ化物を生成する。反応性金属が界面において激減するにつれて、より多くの反応性金属が界面に移動して反応する。これは、溶融合金中の反応性金属が窒化物およびケイ化物の生成に消尽されるまで、あるいは、焼成プロセスの中止によって反応が終了するまで継続する。プロセスに溶融金属を包含させることによって、窒化ケイ素の反応性金属の窒化物およびケイ化物への転化の動力学が加速され、その結果、焼成を、4 0 0 および 1 0 0 0 の間のような比較的低い温度で実行できる。図 5 E を参照すると、焼成によって、次の各項の要素を含む電極が生

10

20

30

40

50

成される。すなわち、a) 反射防止被膜 30 の転化によって生成され、かつ下層の n 型シリコン 20 に反応性接合された金属窒化物の第 1 層 90 と、b) その窒化物層 90 の上に形成される金属ケイ化物の第 2 層 91 と、c) 溶融金属から形成される金属の第 3 層 92 とを含む電極である。

【0051】

焼成プロセスにおいて反応性金属の溶融合金を形成することが優先されるが、焼成によって非反応性金属が溶融せず、転化プロセスが固体状態で生起することも完全に可能である。最後に、本明細書に記述するプロセスのステップを、本明細書に記述する新規な組成物を裏面側のペーストと共焼成し得るように修正することも可能である。

【実施例】

【0052】

実施例 1

チタン (Ti) 金属粉末と、スズ (Sn) 金属粉末と、窒化ケイ素 (Si_3N_4) とを、 $\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ および Si_3N_4 の組成物であって、Ti 対 N の比が 1 である組成物に相当する比率で混合した。チタン粉末は、 < 325 メッシュ、または約 35 マイクロメートル径であった。スズは約 0.1 マイクロメートル径であり、窒化ケイ素は 2 マイクロメートル径未満であった。組成物からペレットを圧縮成形によって作製した。続いて、このペレットをアルゴン中で 800 に加熱し、5、10 および 15 分後に引き出した。800 という焼成温度は、組成物 $\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ を生成しかつ溶融すると想定される温度である。ペレットを X 線試験にかけて反応生成物を調べた。図 6 は、焼成前および種々の焼成時間後の X 線データを示す。図に見られるとおり、また予期どおり、未焼成ペレットの X 線はスズ、チタンおよび二酸化チタンのみを示している。二酸化チタンは粉末の表面における酸化層である。窒化ケイ素は、相が非晶質であるので X 線試験には現れていない。種々の焼成時間後の X 線データは、窒化チタン (TiN) と、いくらか少量のケイ化チタン (Ti_5Si_3) とが生成されたことを示している。

【0053】

実施例 2

チタン (Ti) 金属粉末と、スズ (Sn) 金属粉末と、窒化ケイ素 (Si_3N_4) とを、 Ti_6Sn_5 および Si_3N_4 の組成物であって、チタンの表面酸化物を補償すると共に僅かに過剰のチタンを供給するように Ti 対 N の比が 1 を超える組成物に相当する比率で混合した。チタン粉末は、 < 325 メッシュ、または約 35 マイクロメートル径であった。スズは約 0.1 マイクロメートル径であり、窒化ケイ素は 2 マイクロメートル径未満であった。組成物からペレットを圧縮成形によって作製した。続いて、このペレットをアルゴン中で 800 に加熱し、5、10 および 15 分後に引き出した。この場合、800 という焼成温度は、 Ti_6Sn_5 を生成すると想定されるが、組成物 Ti_6Sn_5 を溶融するとは予期されない温度である。ペレットを X 線試験にかけて反応生成物を調べた。図 7 は X 線データを示す。図に見られるとおり、また予期どおり、未焼成ペレットの X 線はスズ、チタンおよび二酸化チタンのみを示しており、チタン含有量は、実施例 1 で出現したものより明確に高くなっている。二酸化チタンは粉末の表面における酸化層である。窒化ケイ素は、相が非晶質であるので X 線試験には現れていない。種々の焼成時間後の X 線データは、窒化チタン (TiN) およびケイ化チタン (Ti_5Si_3) が生成されたことを示している。

【0054】

実施例 3

約 70 ナノメートル厚さの窒化ケイ素の層の被膜をその表面上に有する結晶シリコンの太陽電池基板を、スパッタチャンバ内に入れて、300 ナノメートルのチタンおよびスズを表面上に共堆積した。堆積量は、窒化ケイ素中の窒素に対してチタン過剰とにならないように計算した。堆積組成物は近似的に Ti_6Sn_5 に相当すると見られる。太陽電池を、フォーミングガス (4% 水素含有窒素) 内で 1000 において 30 分間焼成した。焼成後、太陽電池の表面を X 線試験した。図 8 は焼成前後の X 線試験結果を示す。図に見られ

10

20

30

40

50

るように、焼成前の X 線は、予期されるとおり大部分非晶質である。焼成後は、窒化チタン (TiN) の明確な証拠が見られる。

【 0 0 5 5 】

上記の実施例は、窒化ケイ素を、反応性のチタン金属によって、低融点金属の存在の結果として比較的低い温度で、導電性の窒化物またはケイ化物あるいはその両者に転化できることを示している。上記の実施例は、また、この転化を、実施例 1 および 2 のペレットによって証明されるように粉末形態において実現できること、あるいは、実施例 3 によって証明されるように真空蒸着される金属によって実現できることを示している。

【 図 1 A 】



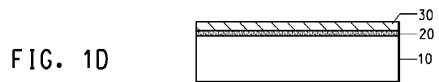
【 図 1 B 】



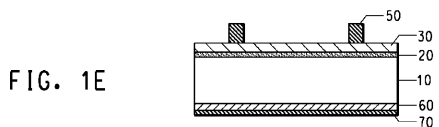
【 図 1 C 】



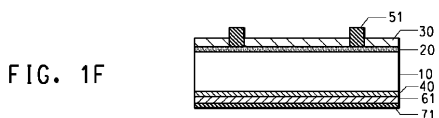
【 図 1 D 】



【 図 1 E 】



【 図 1 F 】



【 図 2 】

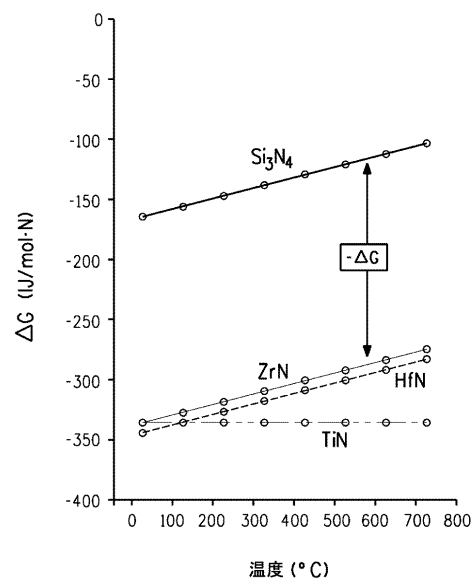


FIG. 2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/053375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L31/0224 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L H01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 737 197 A (NAGAHARA YOSHIYUKI [JP] ET AL) 12 April 1988 (1988-04-12) * abstract; figure 1 column 2, line 4 - line 56 column 3, line 3 - line 65 column 4, line 1 - line 5	1-18, 20-23
X	US 4 486 232 A (NAKATANI MITSUO [JP] ET AL) 4 December 1984 (1984-12-04) * abstract; figure 1 column 2, line 3 - column 4, line 24	19,20
A	US 5 698 451 A (HANOKA JACK I [US]) 16 December 1997 (1997-12-16) * abstract column 2, line 55 - column 4, line 9 -/--	1,12, 19-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 September 2010		Date of mailing of the international search report 06/10/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Favre, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/053375

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004 207493 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP; DU PONT KK) 22 July 2004 (2004-07-22) figure 1	1, 12, 19-21
A	WO 89/07343 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 10 August 1989 (1989-08-10) * abstract page 3, line 10 - line 30	1, 12, 19-21
A	US 4 643 913 A (OKUNAKA MASAOKI [JP] ET AL) 17 February 1987 (1987-02-17) * abstract; figure 1 column 1, line 5 - line 66	1, 12, 19-21
X,P	WO 2009/009512 A1 (FERRO CORP [US]; KIM STEVE S [US]; SALAMI JALAL [US]; SRIDHARAN SRINIV) 15 January 2009 (2009-01-15) * abstract; figure 1 paragraph [0010] - paragraph [0019]	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/053375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4737197	A	12-04-1988	CN 86102568 A	25-02-1987
			DE 3612085 A1	05-03-1987
			JP 1808597 C	10-12-1993
			JP 3046985 B	17-07-1991
			JP 62049676 A	04-03-1987
US 4486232	A	04-12-1984	EP 0102035 A2	07-03-1984
			JP 1579362 C	13-09-1990
			JP 2003554 B	24-01-1990
			JP 59033868 A	23-02-1984
US 5698451	A	16-12-1997	NONE	
JP 2004207493	A	22-07-2004	NONE	
WO 8907343	A1	10-08-1989	AU 3035889 A	25-08-1989
			EP 0338657 A1	25-10-1989
US 4643913	A	17-02-1987	DE 3447635 A1	18-07-1985
			FR 2557731 A1	05-07-1985
			JP 1759426 C	20-05-1993
			JP 4041514 B	08-07-1992
			JP 60140880 A	25-07-1985
WO 2009009512	A1	15-01-2009	CN 101730941 A	09-06-2010
			EP 2168166 A1	31-03-2010
			KR 20100031727 A	24-03-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 504276048

ノース カロライナ ステート ユニバーシティ

アメリカ合衆国 27695-8210 ノースカロライナ州 ローリー メイン キャンパス
ドライブ 920 ペンチャー セカンド ビルディング スイート 400 キャンパス
ボックス 8210

(74)代理人 110001243

特許業務法人 谷・阿部特許事務所

(72)発明者 ウィリアム ボーランド

アメリカ合衆国 27517 ノースカロライナ州 チャペル ヒル オックスフォードシャイア
レーン 312

(72)発明者 ジョン - ポール マリア

アメリカ合衆国 27606 ノースカロライナ州 ローリー マーウィン ロード 708

Fターム(参考) 5F151 AA02 AA03 CB13 DA03 EA15 FA06 FA08 FA10 FA15 FA17

FA24 FA25 FA30 GA04 HA03