



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0101218
 (43) 공개일자 2011년09월15일

(51) Int. Cl.
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7017087
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월21일
 심사청구일자 2011년07월21일
 (85) 번역문제출일자 2011년07월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/068914
 (87) 국제공개번호 WO 2010/075247
 국제공개일자 2010년07월01일
 (30) 우선권주장
 61/139,758 2008년12월22일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
노쓰 캐롤라이나 스테이트 유니버시티
 미국, 노쓰 캐롤라이나 27695-8210, 롤리, 캠퍼스
 박스 8210, 메인 캠퍼스 드라이브 1021
 (72) 발명자
보를랜드, 윌리엄
 미국 27517 노쓰캐롤라이나주 채플 힐 옥스포드셔
 라인 312
글릭스만, 호워드, 데이빗
 미국 27707 노쓰캐롤라이나주 두르햄 콜빌 로드
 4106
마리아, 존-폴
 미국 27606 노쓰캐롤라이나주 롤리 메르윈 로드
 708
 (74) 대리인
양영준, 김영

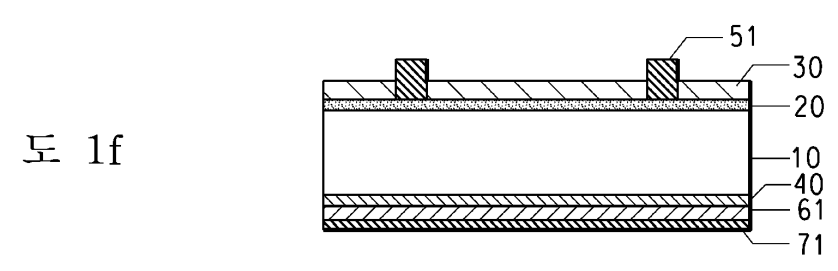
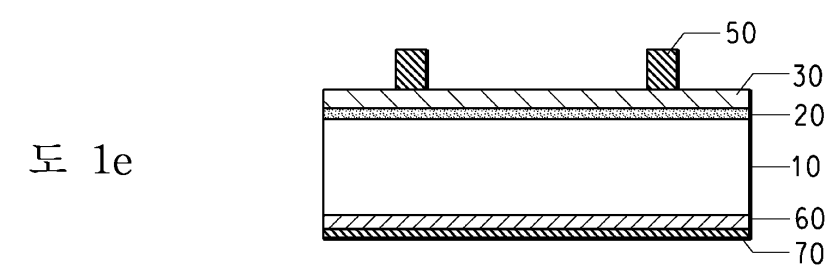
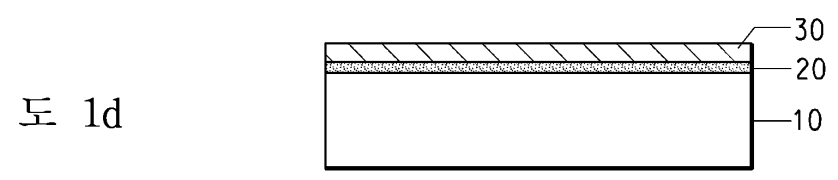
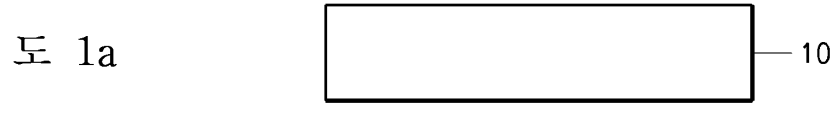
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 광기전력 디바이스를 형성하는 조성물 및 공정

(57) 요약

규소 태양 전지를 포함하는 광기전력 전지, 및 이러한 광기전력 전지를 제조하는 방법 및 조성물이 제공된다. p-형 규소 베이스와 n-형 규소층을 가진 규소 기관은 질화규소층, 이 질화규소층과 접촉하는 교환 금속, 및 이 교환 금속과 접촉하는 비교환 금속을 구비한다. 이 조립체는 소성되어 규소 기관 상에 금속 규화물 접점을 형성하고, 이 금속 규화물 접점과 접촉하는 도전성 금속 전극을 형성한다. 교환 금속은 니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 그 조합 중에서 선택되고, 비교환 금속은 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 인듐, 아연, 게르마늄, 금, 카드뮴, 베릴륨 및 그 조합 중에서 선택된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

광기전력 디바이스를 제조하는 방법에 있어서,

p-형 규소 베이스와 n-형 규소층을 구비한 규소 기판을 제공하는 단계;

상기 규소 기판의 상기 n-형 규소층에 질화규소층을 형성하는 단계;

교환 금속을 상기 질화규소층과 접촉하게 배치하는 단계;

비교환 금속을 상기 교환 금속에 접촉하게 배치하는 단계;

상기 n-형 규소층에의 금속 질화물 접점과 상기 금속 질화물 접점과 접촉하는 도전성 금속 전극을 형성하기 위하여 상기 규소 기판, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속을 소성하는 단계를 포함하는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 교환 금속은 니켈, 코발트, 철, 몰리브덴 및 망간으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속인 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비교환 금속은 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 비소, 안티몬, 아연, 금, 카드뮴 및 베릴륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속인 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 질화규소층과 접촉하게 배치된 상기 교환 금속과 상기 교환 금속에 접촉하게 배치된 상기 비교환 금속은 모두 용제로 코팅되는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 교환 금속과 상기 비교환 금속은 금속 조성물을 형성하도록 조합되고, 이어서 상기 금속 조성물은 상기 n-형 규소층 상에 증착되는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 교환 금속은 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 입자 형태로 된 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 비교환 금속은 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 입자 형태로 된 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 금속 조성물의 상기 교환 금속과 비교환 금속은 교환 금속과 비교환 금속의 합금 형태이고, 상기 합금은 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 합금 입자 형태로 된 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 교환 금속이 상기 금속 조성물에서 전체 금속의 1 내지 40 wt%를 구성하는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 합금 입자는 용제로 코팅되는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 규소 기판, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속은 400℃ 내지 950℃의 온도에서 소성되는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 규소 기판, 질화규소층 및 교환 금속은 10^{-6} 대기압 이하의 산소 분압을 가진 저산소 분위기에서 소성되는 광기전력 디바이스 제조 방법.

청구항 13

규소 태양 전지를 제조하는 방법에 있어서,

p-형 규소 베이스와 n-형 규소층을 구비한 규소 기판을 제공하는 단계;

상기 규소 기판의 상기 n-형 규소층에 질화규소 반사 방지층을 형성하는 단계;

교환 금속을 상기 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치하는 단계;

비교환 금속을 상기 교환 금속에 접촉하게 배치하는 단계;

상기 n-형 규소층에의 금속 질화물 접점과 상기 금속 질화물 접점과 접촉하는 도전성 금속 전극을 형성하기 위하여 상기 규소 기판, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속을 소성하는 단계를 포함하는 규소 태양 전지 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 교환 금속과 비교환 금속은 박막 증착에 의해 상기 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치되는 규소 태양 전지 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 교환 금속과 비교환 금속은 후막 증착에 의해 상기 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치되는 규소 태양 전지 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 반사 방지 코팅의 두께가 70 내지 100 나노미터의 범위에 있는 규소 태양 전지 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 교환 금속은 니켈, 코발트, 철, 망간 및 몰리브덴으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속이고,

상기 비교환 금속은 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 금, 카드뮴 및 베릴륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 금속인 규소 태양 전지 제조 방법.

청구항 18

광기전력 전지의 질화규소 반사 방지층에 전기 접점을 형성하기 위한 후막 조성물에 있어서,

니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 그 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 교환 금속; 및

은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 금, 카드뮴, 베릴륨 및 그 조합 중에서 선택된 하나 이상의 비교환 금속을 포함하고,

상기 교환 금속과 비교환 금속은 유기 매질 중에 있고, 및

상기 교환 금속과 비교환 금속은 그 평균 직경이 0.2 내지 10 마이크로미터 범위인 입자 형태로 된 후막 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 교환 금속과 비교환 금속은 합금되어 상기 합금의 입자 형태로 된 후막 조성물.

청구항 20

n-형 규소층을 포함하는 기관;

상기 n-형 규소층 상에 배치되어 고착되고, 니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 그 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 금속의 규화물로 구성되고, 그 접촉 저항이 0.8eV 이하인 상기 n-형 규소층에의 저 쇼트키 장벽 높이 접점을 제공하는 접점; 및

상기 금속 규화물 접점 상에 고착 배치되고, 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 게르마늄, 금, 카드뮴, 베릴륨 및 그 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 도전성 금속으로 구성된 도전성 금속 전극을 포함하는 광기전력 디바이스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 주로 규소 태양 전지 디바이스에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 태양 전지 디바이스의 n-형 규소에 대한 전기적 접점을 형성하는 데 사용되는 조성물 및 공정에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명은 광 검출기 및 태양 전지와 같은 수광 요소(light-receiving element)에서 특히 효과적이지만, 본 발명은 일정 범위의 반도체 디바이스에 적용될 수 있다. 이하에서, 종래 기술의 특정 일례로서 태양 전지를 참조하여 발명의 배경에 대해 기술한다.

[0003] 종래의 지상용 태양 전지는 일반적으로, 정류 또는 p-n 접합부가 생성되고 그 후에 전기 전도성인 전극 접점이 웨이퍼의 양면에 형성되어 있는 박막 규소(Si) 웨이퍼로 이루어져 있다. p-형 규소 베이스를 갖는 태양 전지 구조물은 베이스 또는 후면 상에 양극 접점을 갖고 전지의 전면 또는 태양-조명측인 n-형 규소 또는 이미터 상에 음극 접점을 갖는다. "이미터"는 정류 또는 p-n 접합부를 생성하기 위해 도핑된 규소층이고 p-형 규소 베이스에 비해 얇다. 반도체 본체의 p-n 접합부에 입사된 적당한 파장의 방사광은 반도체 본체의 정공-전자쌍을 생성하는 외부 에너지원이다. p-n 접합부에 존재하는 전위차로 인해, 정공 및 전자가 접합부를 가로질러 반대 방향으로 이동한다. 전자는 음극 접점으로 이동하고, 정공은 양극 접점으로 이동하며, 그로써 외부 회로에 전력을 전달할 수 있는 전류가 흐르게 된다.

[0004] 도 1은 종래의 공정 및 물질에 따라 반도체 디바이스를 제조하는 것을 나타낸, 측면도로 도시된 공정 흐름도.

[0005] 도 1A에서, p-형 규소 기관(10)이 제공된다. 기관은 단결정 규소 또는 다결정 규소로 이루어져 있을 수 있다. 도 1B에 도시된 바와 같이, 도 1B의 n-형 층(20)이 형성되어 p-n 접합부를 생성한다. n-형 층을 형성하는 데 사용된 방법은 일반적으로 인 산염화물(POCl₃)을 이용한, 주기율표의 V족 중의 도너 도펀트, 바람직하게는 인(P)의 열확산이다. 확산층의 깊이는 일반적으로 약 0.3 내지 0.5 마이크로미터(μm)이다. 인 도핑으로 인해 규소의 표면 저항이 수십 오옴/스퀘어(Ω/□) 내지 100 오옴/스퀘어(Ω/□) 약간 미만으로 감소된다. 어떤 특성의 수정이 없는 경우, 확산층(20)이 규소 기관(10)의 전 표면 상에 형성된다.

[0006] 그 다음에, 이 확산층의 한쪽 표면이 레지스트 등으로 보호되고, 예칭에 의해 도 1B의 물품의 한쪽 표면을 제외한 모두로부터 확산층(20)이 제거된다. 도 1C의 물품을 남기고 레지스트가 제거된다.

[0007] 그 다음에, 도 1D에 도시된 바와 같이, 절연성 질화규소 Si₃N₄ 막 또는 질화규소(SiNx:H) 막이 상기한 n-형 확산층 상에 형성되어 반사 방지 코팅(ARC)을 형성한다. Si₃N₄ 또는 SiNx:H 반사 방지 코팅(30)의 두께는 약 700 내지 900 Å이다. 질화규소에 대한 대안으로서, 산화규소가 반사 방지 코팅으로서 사용될 수 있다.

[0008] 도 1E에 도시된 바와 같이, 전면 전극에 대한 은 페이스트(50)가 질화규소 막(30) 상에 스크린 인쇄된 다음에 건조된다. 그에 부가하여, 알루미늄 페이스트(60) 및 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트(70)가 기관의 후면에

스크린 인쇄되고 이어서 건조된다. 이어서, 전면 페이스트 및 후면 페이스트의 동시 소성이 적외선 노에서 대략 700℃ 내지 975℃의 온도 범위에서 몇 분 내지 몇십 분의 기간 동안 공기 중에서 실시된다.

[0009] 도 1F에 도시된 바와 같이, 소성 동안에 알루미늄이 알루미늄 페이스트로부터 규소 기관(10) 내로 도펀트로서 확산되어, 고농도의 알루미늄 도펀트를 함유하는 p+ 층(40)을 형성한다. 이 층은 일반적으로 BSF(back surface field) 층이라고 하며, 태양 전지의 에너지 변환 효율을 향상시키는 데 도움이 된다.

[0010] 소성은 또한 알루미늄 페이스트(60)를 알루미늄 후면 전극(61)으로 변환시킨다. 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트(70)가 동시에 소성되어, 은 또는 은/알루미늄 후면 전극(71)으로 된다. 소성 동안에, 후면 알루미늄과 후면 은 또는 은/알루미늄 사이의 경계가 합금 상태를 띠고, 그로써 전기적 접촉을 달성한다. 알루미늄 전극 또한 규소를 도핑하여 p+ 층(40)을 형성한다. 알루미늄 전극에 솔더링하는 것이 불가능하기 때문에, 은 후면 탭 전극(silver back tab electrode)이 구리 리본 등에 의해 태양 전지들을 상호접속시키는 전극으로서 후면의 일부분 상에 형성된다.

[0011] 동시 소성 동안에, 전면 전극-형성 은 페이스트(50)는 소결되어 질화규소 막(30)을 관통하며, 그로써 n-형 층(20)과 전기적으로 접촉할 수 있다. 이러한 유형의 공정을 일반적으로 질화규소의 "소성 제거(fire through)" 또는 "에칭"이라고 한다. 이러한 소성 제거된 상태가 도 1F의 층(51)에서 명백히 나타나 있다.

[0012] 종래의 전면 전극 은 페이스트(front electrode silver paste)는 은 분말, 유기 결합제, 용매, 유리 프리트(frit)를 함유하고 다양한 첨가제를 함유할 수 있다. 은 분말은 주 전극 접점 물질로서 기능하고 저저항(low resistance)을 제공한다. 유리 프리트는 연화점(softening point)이 약 300 내지 600℃인 납이나 기타 다른 저용융점 구성성분을 포함할 수 있다. 유리 프리트도 소결된 은을 규소에 접촉시킨다. n-형 전도성을 변경하기 위한 첨가 도펀트로서 첨가제가 사용될 수 있다. 소결 중에는 유리가 녹아서 질화규소막을 관통하여 은이 n-형 규소층과 전기적으로 접촉하게 된다. 소성 이후의 계면 구조물은 다수의 상, 즉 기관 규소, 은-규소 아일랜드(island), 절연 유리층 내의 은 침전물, 및 벌크 소결 은(bulk sintered silver)으로 이루어져 있다. 그 결과, 접촉 메커니즘은 은-규소 아일랜드 및 은 침전물에 의한 오음 접촉과 박막 유리층을 통한 터널링의 혼합이다. 태양 전지에 대한 전극 접점은 전지의 성능에 중요하다. 고저항 규소/전극 접점 계면은 전지로부터 외부 전극으로의 전류의 전달을 방해하고 따라서 효율을 저하시킬 것이다. 그러므로 전지 효율을 극대화하기 위해 전도성 페이스트의 조성물 및 소성 프로필이 최적화된다. 그러나, 금속-규소 인터페이스에 존재하는 유리 때문에 필연적으로 접점 저항이 규소에 대한 순수한 금속 접점에 의해 실현되는 접점 저항보다 높아지게 된다.

[0013] 바이폴러 규소 디바이스에 대한 저저항 접점을 형성하는 것과 연관된 어려움이 존재한다. 모든 원소 반도체 접점은 접점이 정류 작용을 하게 하는 전위 장벽을 갖는다. SBH(Shottky barrier height, 쇼트키 장벽 높이)는 금속 반도체(MS) 접합부에 걸친 전기 전도를 위한 정류 장벽이며, 따라서 모든 반도체 디바이스의 성공적인 동작에 아주 중요하다. SBH의 크기는 MS 계면에 걸쳐 반도체의 다수 캐리어 밴드 가장자리(band edge)의 에너지 위치와 금속 페르미 준위의 부정합을 반영한다. 금속/n-형 반도체 계면에서, SBH는 전도대 최저점(conduction band minimum)과 페르미 준위 간의 차이이다. SBH가 낮을수록, 규소에 대한 접점이 더 좋아진다. n-형 규소 반도체 디바이스에 대한 저 쇼트키 장벽 높이 접점이 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제3,381,182호, 제3,968,272호 및 제4,394,673호는, 금속이 규소와 접촉하게 배치되어 가열될 때, 바이폴러 규소 디바이스에 대한 저 SBH 접점을 형성하는 다양한 규소 화합물을 개시하고 있다. Borland 등의 미국 특허출원 제 61/088,504호는 주기율표의 4B 및 5B족 중의 금속과 규소 질화물의 반응에 의해 형성된 저 쇼트키 장벽 높이 접점으로서 금속 질화물을 이용하여 금속 규화물을 형성하는 것을 개시하고 있다. 규소 태양 전지에의 전면 전극 접점을 위한 n-형 규소층의 무유리(glass free) 순수 규화물 접점은 개시되어 있지 않다.

[0014] 접촉 저항을 매우 낮게 하고, 접착성이 우수하고, 사용 안전성이 좋고, 저렴하고 쉽게 이용할 수 있는 물질과 공정을 제공하는, 광기전력 디바이스의 전면 전극 접점을 형성하는 새로운 조성물 및 공정이 필요하다.

발명의 내용

[0015] p-형 베이스와 n-형 규소층을 갖는 규소 기관이 제공되는 광기전력 디바이스를 제조하는 방법이 개시된다. 규소 기관의 n-형 규소층 상에 질화규소층이 형성된다. 교환(exchange) 금속이 질화규소층과 접촉하게 배치되고, 비교환 금속이 이 교환 금속과 접촉하게 배치된다. 규소 기관, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속은 소성되어 n-형 규소층에의 규화 금속 접점과 이 규화 금속 접점과 접촉하는 도전성 금속 전극을 형성한다. 교환 금속은 코발트, 니켈, 철, 망간 및 몰리브덴과 이들의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속일 수 있다. 비교환 금속은 바람직하게는 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 아연, 인듐, 금, 카드뮴, 베릴

를, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된다. 규화 금속 접점은 n-형 규소층에의 저 쇼트키 장벽 높이 접점을 제공한다. 이 방법에 따라서 광기전력 디바이스는 그와 같은 규화 금속 접점을 포함하도록 제조된다.

[0016] 일 실시 양태에서, 규소 기판의 n-형 규소층 상의 질화규소층과 접촉하게 배치된 교환 금속과 이 교환 금속과 접촉하게 배치된 비교환 금속에는 용제(flux)가 코팅된다. 다른 개시된 실시 양태에서는, 교환 금속과 비교환 금속은 결합되어 금속 조성물을 형성하고, 이어서 이 금속 조성물은 규소 기판의 n-형 규소층상에 피착된다. 교환 금속은 바람직하게는 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 입자들로 구성된다. 비교환 금속은 바람직하게는 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 입자들로 구성된다.

[0017] 한 가지 개시된 실시 양태에서, 금속 조성물 중의 교환 금속과 비교환 금속은 교환 금속과 비교환 금속의 합금 형태이며, 이 합금은 바람직하게는 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이인 합금 입자들로 구성된다. 바람직하게는 교환 금속은 금속 조성물 중의 총 금속의 1 내지 40 중량%를 차지한다. 한 가지 개시된 실시 양태에서, 합금 입자에 용제가 코팅된다.

[0018] 한 가지 개시된 실시양태에서, 규소 기판, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속은 400°C 내지 950°C의 온도에서 소성된다. 일 실시 양태에서, 규소 기판, 질화규소층 및 교환 금속은 10^{-6} 대기압 이하의 산소 분압을 가진 저산소 분위기에서 소성된다. 질소가 풍부한 분위기에서의 소성이 개시된다. 다른 실시 양태에서, 교환 금속 및 비교환 금속은 400°C 내지 950°C의 온도에서 대기 분위기 중에서 용제가 코팅되고 소성된다.

[0019] 규소 태양 전지를 제조하는 방법도 개시되어 있다. 개시된 방법에 따라서, p-형 규소 베이스와 n-형 규소층을 가진 규소 기판이 제공된다. 규소 기판의 n-형 규소층 상에 질화규소 반사 방지층이 형성된다. 교환 금속이 상기 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치된다. 비교환 금속이 교환 금속과 접촉하게 배치된다. 그리고 규소 기판, 질화규소층, 교환 금속 및 비교환 금속은 소성되어 n-형 규소층에의 규화 금속 접점과 이 규화 금속 접점과 접촉하는 도전성 금속 전극을 형성한다. 교환 금속 및 비교환 금속은 박막 증착에 의해 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치될 수 있다. 대안으로서, 교환 금속 및 비교환 금속은 후막 증착에 의해 질화규소 반사 방지층과 접촉하게 배치될 수 있다. 반사 방지 코팅의 두께는 바람직하게는 70 내지 100 나노미터의 범위이다. 개시된 교환 금속은 니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 이들의 조합을 포함한다. 개시된 비교환 금속은 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 금, 카드뮴, 베릴륨, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0020] 광기전력 전지의 질화규소 반사 방지층 상에 전기 접점을 생성하기 위한 후막 조성물도 개시된다. 후막 조성물은 은, 니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 교환 금속과; 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 금, 카드뮴, 베릴륨, 및 이들의 조합 중에서 선택된 하나 이상의 비교환 금속을 포함한다. 교환 금속과 비교환 금속은 유기 매체 내에 구비되는데, 이 경우에 교환 금속과 비교환 금속은 0.2 내지 10 마이크로미터 범위의 평균 직경을 가진 입자 형태로 되어 있다. 한 가지 바람직한 실시 양태에서, 교환 금속과 비교환 금속은 합금되어 그와 같은 합금의 입자 형태로 되어 있다. 이 금속 합금 입자에는 용제가 코팅될 수 있다. 또한 이 개시된 조성물로부터 형성된 전면 전극 접점을 가진 규소 태양 전지도 개시된다.

[0021] n-형 규소층을 포함하는 기판, 이 n-형 규소층 상에 배치되어 고착된 규화금속 접점 - 여기서 금속은 니켈, 코발트, 철, 망간, 몰리브덴 및 이들의 조합임 -, 및 상기 규화금속에 고착되어 배치되며, 은, 구리, 주석, 비스무트, 납, 안티몬, 비소, 아연, 게르마늄, 금, 카드뮴, 베릴륨 및 이들의 조합으로 구성된 도전성 금속 전극을 포함하는 광기전력 디바이스도 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0022] <도 1>

도 1은 종래의 공정 및 물질에 따라 반도체 디바이스를 제조하는 것을 나타낸, 측면도로 도시된 공정 흐름도.

도 1에 도시된 도면 부호는 아래에 설명되어 있다.

10: p형 규소 기판

20: n형 확산층

30: 반사 방지 코팅

- 40: p+ 층(후면 전계, BSF)
- 50: 전면 상에 형성된 은 페이스트
- 51: 은 전면 전극(전면 은 페이스트를 소성함으로써 얻어짐)
- 60: 후면 상에 형성된 알루미늄 페이스트
- 61: 알루미늄 후면 전극(후면 알루미늄 페이스트를 소성함으로써 얻어짐)
- 70: 후면 상에 형성된 은 또는 은/알루미늄 페이스트
- 71: 은 또는 은/알루미늄 후면 전극(후면 은 페이스트를 소성함으로써 얻어짐)

<도 2>

도 2는 1 대기압의 질소의 분압에서 질화규소와 다음의 금속: 니켈, 코발트, 몰리브덴, 망간 및 철 간의 반응에 대한 자유 에너지(델타 G) 대 온도의 산출 플롯.

<도 3>

도 3은 질소의 여러 가지 분압하의 질화규소와 니켈 간의 반응에 대한 자유 에너지(델타 G) 대 온도의 산출 플롯.

<도 4>

도 4는 다양한 금속 및 규화물의 n-형 규소에 대한 쇼트키 장벽 높이를 나타낸 도.

<도 5>

도 5는 본 발명에 따른, 규소 태양 전지를 제조하는 방법을 나타낸 측면도.

<도 6>

도 6은 니켈과 질화규소 분말 간 반응의 시차 열분석(DTA)과 열 중량측정 분석(TGA) 결과를 나타낸 도.

<도 7>

도 7은 니켈과 질화규소 분말에 대한 DTA/TGA 실시 후의 반응 생성물의 X-레이 분석을 나타낸 도.

<도 8>

도 8은 코발트와 질화규소 분말 간 반응의 DTA/TGA 결과를 보여주는 도.

<도 9>

도 9는 코발트와 질화규소 분말에 대한 DTA/TGA 실시 후의 반응 생성물의 X-레이 분석을 나타낸 도.

<도 10>

도 10은 70 중량% 은-30 중량% 구리-3 중량% 코발트 합금 분말과 질화규소 분말 간 반응의 DTA/TGA 결과를 보여주는 도.

<도 11>

도 11은 70 중량% 은-30 중량% 구리-3 중량% 망간 합금 분말과 질화규소 분말 간 반응의 DTA/TGA 결과를 보여주는 도.

통례에 따라, 하기에 논의된 도면의 다양한 특징부는 반드시 축척대로 도시된 것은 아니다. 도면 내의 다양한 특징부 및 요소의 치수는 본 발명의 실시 형태를 더욱 명확하게 예시하기 위하여 확대 또는 축소될 수 있다.

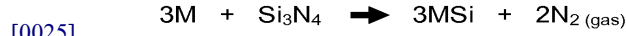
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

n-형 규소에 대한 저 쇼트키 장벽 높이 전극 접점을 갖는 광기전력 디바이스가 개시되어 있다. 또한, n-형 규소에 대한 저 쇼트키 장벽 높이 전극 접점을 갖는 광기전력 디바이스를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 개시된 광기전력 디바이스가 태양 전지이지만, 광 검출기 또는 발광 다이오드와 같은 n-형 규소에 대한 전극 접점을 갖는 다른 광기전력 디바이스일 수도 있다. 개시된 실시 형태는, n-형 규소 상의 전면 전극이 규화물을 포함하

[0023]

는 저 쇼트키 장벽 높이 전극 접점을 갖는 태양 전지이다.

[0024] 여기서 사용된 용어 "교환 금속" (M)은 질화규소와 반응하여 질화금속을 형성함이 없이 안정된 고도전성 금속과 질소 가스를 형성하는 금속 또는 금속 혼합물을 말한다. 예컨대 교환 금속은 다음 반응식에 따라 질화규소와 반응할 수 있다.



[0026] 그와 같은 금속은 니켈 (Ni), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 및 철(Fe)로 이루어진 그룹에서 선택된 금속 또는 그 혼합물을 포함한다. 이 금속들은 이 반응을 가능하게 하는 열역학적 특성을 갖고 있다.

[0027] MSi가 바람직한 생성 규화물로서 일반적으로 나타나 있지만, 금속 함량과 반응 정도에 따라서는 다른 규화 금속도 형성될 수 있다. 그러한 규화 금속은 M_xSi_y 로 표현될 수 있다. 여기서, M은 상기 그룹에서 선택된 금속, Si는 규소, x와 y는 금속 함량과 반응 정도에 따라서 달라질 수 있다. 조성물은 Ni_3Si , Ni_5Si , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , $NiSi$, Co_3Si , Co_2Si , $CoSi$, Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi$, Mo_3Si , Mo_3Si_2 , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , 및 $FeSi$ 를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 조성물의 완전한 화학량론은 생기지 않을 수도 있다.

[0028] 여기서 사용된 용어 "비교환 금속"은 도전성 규화 금속을 생성하기 위해 질화 규소의 질소와 교환될 수 없는, 즉 질화 규소와 반응하지 않는 금속 또는 금속 혼합물을 말한다. 바람직한 비교환 금속은 용융점이 비교적 낮으므로, 교환 금속과 혼합 또는 합금되면 반응 온도가 감소하고 반응 속도가 가속될 수 있다. 공융 조성물 (eutectic composition)을 사용하여 원하는 용융점을 달성하기 위해 다수의 원소를 갖는 금속 조성물이 설계될 수 있다.

[0029] 또한 비교환 금속은 전류 전달 특성을 향상시키기 위해 전기 저항이 비교적 작은 것이 선택된다. 비반응성 금속은 은(Ag), 구리(Cu), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 금(Au), 카드뮴(Cd), 및 베릴륨(Be)과 같은 금속의 그룹 중에서 선택될 수 있지만, 이들로 제한되지 않는다. 다른 특성의 특성을 달성하기 위해, 예를 들어, 팔라듐(Pd)과 같은 높은 용융점을 갖는 것과 같은 기타 금속이 소량 포함될 수 있다. 소량의 5 A족 원소들(인, 비소, 안티몬, 비스무트)은 도너 도펀트로서 추가적으로 작용할 수 있기 때문에 포함될 수 있다. 비교환 금속 그룹은 통상적으로 주기율표의 3족 원소(붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 및 탈륨(Tl))을 포함하지 않는데, 그 이유는 이들 금속은 n-형 규소를 역셉터 도핑할 수 있고 그 표면 저항을 지나치게 크게 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0030] 도 2의 산출된 플롯은 1 대기압의 질소 분압에서 질화 규소와 각종 교환 금속 간의 자유 에너지(ΔG) 대 온도를 보여준다. 금속의 질화규소와의 반응 온도의 시작은 반응 자유 에너지 델타 G가 제로인 지점에 있을 것으로 예측된다. 따라서 1 대기압에서의 유동 질소 분위기에서는 니켈만이 약 976.9°C (1250° K)를 넘는 온도에서 질화 규소와 반응할 것으로 예측된다. 코발트, 몰리브덴, 망간, 및 철의 경우에는 반응 온도가 각각 약 1126.9°C (1400° K), 876.9°C (1150° K), 1376.9°C (1650° K), 및 1326.9°C (1600° K) 이다. 이들 온도는 통상적으로 규소 태양 전지 처리에 너무 높다. 그러나 교환 금속을 용융점이 낮은 금속과 합금하면 반응 온도를 더 낮출 수가 있다.

[0031] 도 3은 질소 분압을 낮추면 어떻게 니켈 반응 온도가 낮아지는 가를 보여주는 개념적인 그래프이다. 다른 금속도 비슷한 산출 그래프를 갖는다. 그러므로 반응 온도를 낮출 수 있는 방법은 질소 분압을 낮추는 것이다. 이는 예컨대 아르곤같은 불활성 기체를 이용하여 질소를 희석시킴으로써 달성될 수 있다. 일산화탄소나 수소같은 다른 기체도 희석제로 가능하다.

[0032] 규화니켈과 규화코발트는 n-형 규소에의 쇼트키 장벽 높이가 도 4에 도시된 바와 같이 0.6 - 0.65 eV(전자볼트) 정도이다(참조: "Barrier Heights to n-Silicon", Andrews et al., J. Vac. Sci. Tech 11, 6,972, 1974). 이는 규소 태양 전지에서 종래의 n-형 규소 접점인 은 금속(~ 0.65 eV의 ev)과 유사하다. 그러므로 규화니켈과 규화코발트는 n-형 규소에의 저 접촉 저항 접점으로는 매우 좋은 선택이다. 여기서 사용된 용어 n-형 규소에의 "저 쇼트키 장벽 높이" 접점은 접촉 저항이 0.8 eV 이하이다.

[0033] 상기 금속들은 스퍼터링, 금속 증발, 화학적 기상 증착, 원자층 증착, 펄스형 레이저 증착 등을 포함하는(이에 한정되지 않음) 박막 공정에 의해 질화규소 상에 증착될 수 있다. 교환 금속과 비교환 금속은 원소 상태로 또는 독립적인 층으로서 증착되거나 동시증착되어 혼합물 또는 합금을 형성한다. 이러한 박막법에 의해 증착된 금속은 일반적으로 원하는 패턴을 정의하는 마스크 또는 포토레지스트를 통해 질화규소의 표면 상에 연속 박층

으로서 증착된다.

- [0034] 금속은 또한 후막 공정에 의해서도 증착될 수 있다. 후막 공정은 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 포토이미징 기법을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 스크린 프린팅은 비용 효과적인 공정이라는 점에서 유리하다. 이 경우, 상기 교환 금속과 비교환 금속을 함유한 분말 형태의 페이스트는 질화규소의 표면에 스크린을 통해 프린트된다. 스크린은 원하는 패턴을 결정한다.
- [0035] 교환 금속으로 제조된 스크린 프린팅 후막 페이스트에 사용하기에 적합한 분말은, 교환 금속의 자연 산화물에 의해 상기 반응이 방해받지 않도록, 가능한 한 산화물이 없어야 한다. 교환 금속은 그 산화성으로 인해 대기 중에서 실온에서 소정 두께의 산화물을 형성하므로 분말 입자의 크기가 클수록 전체 산화물 함량은 줄어든다. 따라서, 일반적으로, 산화물 레벨을 최소화하기 위해 양호한 후막 페이스트 제조 특성에 부합하는 최대 입자 크기를 갖는 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 최적의 후막 페이스트 특성을 제공하기 위해서는 그러한 교환 금속 분말은 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이, 더 바람직하게는 0.5 내지 5 마이크로미터이어야 한다. 비교환 금속으로 제조된 적합한 분말도 가능한 한 산화물이 없어야 한다. 비교환 금속 분말은 그 평균 직경이 0.2, 0.5, 1, 3, 5 및 10 마이크로미터 중 임의의 2가지 사이, 더 바람직하게는 0.5 내지 5 마이크로미터이어야 한다.
- [0036] 후막 증착의 경우, 상기 금속 분말은 기계적 혼합에 의해 유기 매질과 혼합되어, 프린팅에 적합한 주도(consistency) 및 리올로지를 갖는 "후막 페이스트"라고 하는 점성 조성물을 형성한다. 유기 매질은 소성 공정의 초기 단계 동안에 연소된다는 점에서 임시 재료(fugitive material)이다. 유기 물질이 완전 연소되는 온도는 후막 페이스트 조성물 중의 유기 물질의 화학적 성질과 양에 따라 다르며, 따라서 조성물은 더 낮거나 더 높은 온도에서 연소되도록 설계될 수 있다. 유기 매질은 금속 분말이 적절한 안정도로 분산가능한 것이어야 한다. 매질의 리올로지 특성은 금속 분말의 안정된 분산, 스크린 프린팅이나 기타 다른 원하는 도포 처리에 적합한 점성과 오변성(thixotropy), 기관의 적당한 페이스트 습윤성 및 양호한 건조율을 포함하는 양호한 도포성을 조성물에 부여하는 것이어야 한다. 개시된 후막 조성물에 사용되는 유기 매질은 바람직하게는 비수용성의 불활성 액체이다. 증점제, 안정제, 및/또는 다른 통상의 첨가제를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있는 임의의 다양한 유기 매질이 사용될 수 있다. 유기 매질은 전형적으로 용매(들) 중 중합체(들)의 용액이다. 더욱이, 계면활성제와 같은 소량의 첨가제가 유기 매질의 일부일 수 있다.
- [0037] 유기 매질의 가장 빈번히 사용되는 중합체는 에틸 셀룰로오스이다. 유기 매질에 유용한 다른 중합체는 에틸하이드록시에틸 셀룰로오스, 나무 로진, 에틸 셀룰로오스와 페놀 수지의 혼합물, 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트, 및 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르를 포함한다.
- [0038] 개시된 후막 조성물에 들어있는 가장 널리 사용되는 용매는 에스테르 알코올 및 테르펜, 예를 들어, 알파- 또는 베타-테르피네올 또는 이들과 다른 용매, 예를 들어, 등유, 다이부틸프탈레이트, 부틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 아세테이트, 헥실렌 글리콜 및 고비점 알코올 및 알코올 에스테르의 혼합물이다. 또한, 기관 상에 도포한 후에 금속 경화를 촉진하기 위한 휘발성 액체가 비휘발 내에 포함될 수 있다. 원하는 점도 및 휘발성을 얻기 위해 이들 용매 및 기타 용매의 다양한 조합이 조제된다.
- [0039] 유기 매질(중합체와 용매)에 존재하는 중합체는 선택된 중합체에 따라 조성물의 1 wt.% 내지 11 wt.%의 범위에 있다. 금속 조성물에 대한 후막 조성물 내의 유기 매질의 비는 페이스트를 도포하는 방법 및 사용되는 유기 매질의 종류에 따라 변할 수 있다. 일반적으로, 후막 조성물은 양호한 습윤성을 얻기 위해 70 내지 95 wt%의 금속 성분 및 5 내지 30 wt%의 유기 매질을 함유할 것이다.
- [0040] 저 쇼트키 장벽 높이 접점(규화금속을 형성하기 위해 교환 금속을 질화규소 중의 질소와 교환함으로써 얻음)은 그 두께가 질화규소층의 두께(70 내지 100 나노미터)와 거의 같을 수 있으며, 또는 소성 공정, 교환 금속 증착량 및 하부의 n-형 규소와의 반응 여부에 따라서 수 마이크로미터 정도가 될 수 있다. 그렇지만, 전류를 외부 회로에 전달하기 위해 저저항 전류 캐리어(current carrier)를 형성하는 것도 유익하다. 즉, 저항이 작은 전극 또는 부가 금속층이 바람직하다. 이는 소성 공정 전에 교환 금속층 위에 비교환 금속층 증착함으로써 달성될 수 있다. 다른 방법은 교환 금속을 비교환 금속과 동시에 적절한 양으로 증착하는 것이다. 이 동시-증착법은 금속의 혼합물 또는 교환 금속과 비교환 금속의 합금을 포함할 수 있다. 혼합물 또는 합금 조성물 내의 교환 금속의 양은 질화규소의 두께, 교환 금속 및 증착의 두께에 맞게 정해진다. 통상적으로 교환 금속은 조성물 중의 금속의 약 1-40 wt%를 포함할 것이며, 비교환 금속은 조성물 중의 금속의 약 99-60 wt%를 포함할 것이다.
- [0041] 본 명세서에 기술된 저 쇼트키 장벽 높이 전극 접점을 갖는 태양 전지는 다음과 같은 방법에 의해 제조될 수 있

다.

- [0042] 도 5를 참조하면, 도 5A에 도시된 물품이 제공된다. 이 물품은 단결정 규소 또는 다결정 규소를 함유할 수 있고, p-형 규소 기관(10), n-형 확산층(20), 및 반사 방지 코팅(30)을 포함한다. 도 5A에 도시된 물품은 도 1D에 도시된 물품과 관련하여 상기한 바와 같이 제작될 수 있다.
- [0043] 도 5를 참조하면, 도 1D의 물품이 제공되고 도 5A로서 도시되어 있다. 도 5B를 참조하면, 알루미늄 페이스트(60) 및 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트(70)가 기관의 후면에 연속하여 스크린 프린팅되고 건조된다. 이어서, 후면 페이스트의 소성이 적외선 노에서 대략 700°C 내지 975°C의 온도 범위에서 몇 분 내지 몇십 분의 기간 동안 공기 중에서 실시된다. 이 소성에 따라 도 5C의 물품이 생성된다.
- [0044] 도 5C를 참조하면, 종래의 공정에서와 같이, 소성 동안에 알루미늄이 알루미늄 페이스트로부터 규소 기관(10) 내로 도펀트로서 확산되어, 고농도의 알루미늄 도펀트를 함유하는 p+ 층(40)을 형성한다.
- [0045] 소성은 알루미늄 페이스트(60)를 알루미늄 후면 전극(61)으로 변환시킨다. 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트(70)가 동시에 소성되어, 은 또는 은/알루미늄 후면 전극(71)으로 된다. 소성 동안에, 후면 알루미늄과 후면 은 또는 은/알루미늄 사이의 경계가 합금 상태를 띠고, 그로써 전기적 접촉을 달성한다. 알루미늄 전극이, 부분적으로는 p+ 층(40)을 형성할 필요성으로 인해, 후면 전극의 대부분의 영역을 차지한다. 알루미늄 전극에 슬더링하는 것이 불가능하기 때문에, 은 후면 탭 전극(silver back tab electrode)이 구리 리본 등에 의해 태양 전지들을 상호접속시키는 전극으로서 후면의 일부분 상에 형성된다.
- [0046] 본 명세서에 기술된 새로운 교환 금속 조성물(들)이 이제 후막 또는 박막 증착 공정에 의해 질화규소 절연막(30) 상에 도 5D에서 80으로 도시된 전면 전극의 핑거(finger) 및/또는 부스바(bussbar)에 대응하는 패턴으로도포된다. 이 증착은 동일 패턴 상에의 교환 금속과 비교환 금속의 순차적 증착(도 5D에서 단일층(80)으로서 도시된 양 층) 또는 교환 금속과 비교환 금속의 혼합물 또는 교환 금속/비교환 금속 합금의 1회 증착에 의해 달성될 수 있다.
- [0047] 증착된 금속 조성물(들)이 이제 소성된다. 소성은 통상적으로 노에서 400°C 내지 950°C 범위 내의 온도에서 행해지며, 실제의 온도는 금속 조성물에 따라 다르다. 이 범위의 하단의 온도에서의 소성이 바람직할 수 있는데, 그 이유는 금속 산화가 크게 줄어들 것이기 때문이다. 소성은 진공, 순수 질소 기체, 수소와 질소의 혼합물 또는 아르곤, 일산화탄소 및/또는 수증기와 같은 기타 기체들의 혼합물을 포함할 수 있는 보호성 분위기에서 행해진다. 그와 같은 기체 혼합물은 교환 금속과 비교환 금속의 산화를 막기 위해 소성 공정 중에 산소와 질소의 분압을 조절하는데 이용될 수 있다. 산화를 방지하는 데 필요한 정확한 산소 분압(P02)은 금속 조성물에 따라 다르다. 금속을 산화로부터 완전히 보호하는 분위기는, "F. D. Richardson and J.H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst., 160, 261 (1948)에 개시된 바와 같이, 온도 계산 또는 다이어그램의 함수로서 산화물의 표준 생성 자유 에너지로부터 열역학적으로 도출될 수 있다. 그러나, 일반적으로는 산소 분압(P02)이 대략 10^{-6} 내지 10^{-14} 대기압 정도인 것이 적당하다. 이것은 일반적으로 순수 질소, 일산화탄소/이산화탄소 혼합물, 아르곤, 형성 가스(질소 중의 1-4% 수소), 수소와 아르곤의 혼합물, 또는 진공의 사용에 의해 달성될 수 있다. 아르곤과 같은 중성 기체는 질소를 희석시키고 반응 온도를 낮추기 때문에 유리할 수 있다. 이산화탄소와 일산화탄소도 질소를 희석시키는데 이용될 수 있다. 추가적인 보호를 위해서는 일산화탄소와 수소를 포함하는 현장(in-situ) 환원성 분위기가 유기 매질의 열분해 중에 의도적으로 형성될 수 있다. 더 높은 온도가 될 때까지 연소되지 않는 매질이 이를 달성할 수 있다. 그 외에도, 분해 중에 일산화탄소와 수소를 생성하도록 특별히 고안된 유기 물질이 페이스트에 첨가될 수도 있다. 그와 같은 첨가제로는 포름산염, 아세테이트 등이 있다. 유기물의 열분해로부터의 현장 환원성 환경은, 어떤 상황에서는 보호성 분위기를 이용하지 않더라도 공기 중 소성이 달성될 수 있도록, 유기 매질의 화학적 성질과 함량에 의해 조절될 수 있다. 티타늄 플레이트나 세터와 같은 산소 갱터도 기체로부터 산소를 배기하는데 이용될 수 있으며, 또는 보호 용제가 이용된다.
- [0048] 적당한 용제에 의한 보호가 이용되는 경우에는 공기 중 소성이 실행가능하다.
- [0049] 용제는 금속의 납땜, 경납땜 및 용접 분야에 잘 알려져 있으며, 용융 금속이 산화되는 것을 방지하는데 이용된다. 교환 금속을 위한 용제는 예컨대 나트륨, 리튬, 칼륨 및 세슘과 같은 주기율표의 1족 금속의 불화물과 염화물의 혼합물일 수 있다. 예컨대 염화 암모늄, 인산수소 암모늄, 붕산, 붕소, 붕사 및 유기 할로겐화물같은 다른 화합물도 포함될 수 있다. 용제가 페이스트로서 도포되어 교환 금속층(도면에는 미도시)의 표면 위에 어떤 층을 형성할 수 있고, 또는 후막 증착 공정이 이용되는 경우에는 후막 금속 페이스트에 용제 분말이 첨가될 수 있다. 용제는 분말 상의 코팅으로 이용될 수도 있다. 용제는 비교적 낮은 온도에서 녹을 수 있도록 조제되

며 금속 산화물을 용해시켜 금속이 산화물이 없는 깨끗한 표면을 유지할 수 있도록 해주며, 용제는 소성 공정 후에 씻겨 없어지도록 수용성으로 될 수 있다.

[0050] 이상적으로는, 후막 공정에서 후막 페이스트에 용제가 포함된다면 이 용제는 유기 매질이 열분해되기 전에 소성 온도에서 약간 녹을 수 있도록 조제된다. 유기 매질의 열분해가 종료할 때까지 그 동안에 증착물의 유기 함량 때문에 보호성 환경이 계속 유지될 것이다. 열분해가 종료되고 나면 무기 용제가 보호막 역할을 하게 된다.

[0051] 소성 공정 중에 용융 교환 금속 합금을 형성하는 것이 우선적일 수 있다. 용융 금속은 액상(liquid phase)의 지원을 통한 변환 속도(transformation kinetics)의 가속화로 인해 변환 반응 온도의 저하를 가능하게 해준다. 교환 금속이 먼저 증착되고 이어서 비교환 금속이 증착되는 경우, 또는 양 금속이 혼합물로서 증착되는 경우에는 비교환 금속이 녹아서 교환 금속을 빠르게 용해시켜 용융 금속을 형성한다. 증착된 합금의 경우에는 금속이 녹아 용융 합금을 형성한다. 금속이 용융되는 동안, 교환 금속이 우선적으로 용융 금속으로부터 질화규소 계면으로 이동하여 질화규소와 반응하여 교환 금속 규화물을 형성한다. 이 계면에서 교환 금속이 고갈됨에 따라, 더 많은 교환 금속이 반응하기 위해 계면으로 이동한다. 이것은 용융 합금 내의 교환 금속이 금속 규화물을 형성하는 데 소비될 때까지 또는 소성 공정의 중단에 의해 반응이 종료될 때까지 계속된다. 이 공정에서 용융 금속을 포함시키면 질화규소를 교환 금속 규화물로 변환시키는 속도(kinetics)를 가속시키며 그에 따라 소성이 400°C 내지 950°C와 같은 비교적 낮은 온도에서 달성될 수 있다.

[0052] 도 5E를 참조하면, 소성은 다음과 같은 요소를 포함하는 전극을 형성한다: a) 반사 방지 코팅(30)의 변환으로부터 형성되고 아래의 n-형 규소(20)에 반응 결합되는 제1 규화물 층(90), b) 용융 금속으로부터 형성되는 제2 금속층(92). 이 공정에서 용제가 사용되면 이 용제는 소성 후에도 전극 표면에 남게 될 것이지만 소성 후에 씻겨 없어질 수 있다.

[0053] 소성 공정 중에 용융 교환 금속 합금을 형성하는 것이 우선적일 수 있지만, 소성이 비교환 금속을 용융시키지 않고 변환 공정이 용융없이 고체 상태에서 일어나는 것도 전적으로 실행가능하다. 마지막으로, 또한 본 명세서에 기술된 새로운 조성물(들)이 후면 페이스트와 동시 소성될 수 있도록 본 명세서에 기술된 공정 단계가 수정될 수 있는 것도 가능하다.

[0054] 실시예

[0055] 실시예 1

[0056] 1:1 체적비의 1 마이크로미터 직경 니켈 분말과 질화규소 결정 분말 혼합물을 모르타르와 막자(pestle)를 이용하여 제작하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 약 1300°C까지 가열하여 DTA/TGA(simultaneous differential thermal analysis/thermal gravimetric analysis)를 실시하였다. 이러한 혼합물은 DTA/TGA 실시 중에 알루미늄 도가니에 담겼다. 질소 유속은 100mL/min이었다. 가열속도는 10°C/min이었다. 도 6은 DTA/TGA 실시 결과를 보여준다. TGA에 의해 알 수 있는 것과 같이, 약 1225°C에서 반응이 시작되었고, 이에 따라 질화규소로부터의 질소 배출을 의미하는 약 10% 정도의 중량 손실이 발생하였다. 같은 온도에서 DTA 실시 시에 흡열이 관찰되었는데, 이는 용융을 의미한다. 니켈은 1453°C에서 녹기때문에, 이 같은 용융 흡열은 니켈과 규소의 합금화가 발생하였다는 것을 의미한다. 니켈-규소 상도(phase diagram)(참조: "Constitution of Binary Alloys", Max Hansen, Second Edition, McGraw Hill, 1958)로부터 알 수 있듯이, 니켈과 합금화된 10 wt% 규소는 용융점을 약 1200°C로 낮춘다. 도 7은 TGA/DTA 실시 후의 그 혼합물의 X-레이 회절을 보여준다. 이는 규화니켈 함량이 높은 것을 보여주며, 이것은 용융 흡열이 규화니켈 형성에 기인한 것임을 확인시켜 준다. 반응하지 않은 니켈과 반응하지 않은 질화규소의 잔량도 존재하였다.

[0057] 실시예 2

[0058] 1:1 체적비의 1 마이크로미터 직경 코발트 분말과 질화규소 결정 분말 혼합물을 모르타르와 막자를 이용하여 제작하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 약 1300°C까지 가열하여 동시적인 DTA/TGA를 실시하였다. 이러한 혼합물은 DTA/TGA 실시 중에 알루미늄 도가니에 담겼다. 질소 유속은 100mL/min이었다. 가열속도는 10°C/min이었다. 도 8은 DTA/TGA 실시 결과를 보여준다. TGA에 의해 알 수 있는 것과 같이, 약 1137°C에서 반응이 시작되었고, 이에 따라 질화규소로부터의 질소 배출을 의미하는 약 9% 정도의 중량 손실이 발생하였다. 유사한 온도에서 DTA 실시 시에 흡열이 관찰되었는데, 이는 용융을 의미한다. 코발트는 1495°C에서 녹기때문에, 이 같은 용융 흡열은 코발트와 규소의 합금화가 발생하였다는 것을 의미한다. 코발트-규소 상도(참조: "Constitution of Binary Alloys", Max Hansen, Second Edition, McGraw Hill, 1958)로부터 알 수 있듯이, 코발트와 합금화된 약 12 wt% 규소는 용융점을 약 1200°C로 낮춘다. 도 9는 TGA/DTA 실시 후의 그 혼합물의 X-레이

이 회절을 보여준다. 이는 규화니켈 함량이 높은 것을 보여준다. TGA는 1141°C에서 용융이 일어났음을 보여주고 상도는 규화코발트의 최저 용융 온도가 약 1200°C임을 나타내지만, 그 차이는 그 용융이 규화코발트의 용융이었고 용융점은 아마도 질소때문에 약간 감소하였다고 생각할 수 있을 정도로 충분히 작다. 반응하지 않은 코발트도 존재하였다. 질화규소는 검출되지 않았다.

[0059] 실시예 3

[0060] 70 wt.% 은 - 27 wt.% 구리- 3 wt.% 망간 합금 분말이 질화규소 분말과 1:1 체적비로 모르타르와 막자를 이용하여 혼합되었다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 약 1300°C까지 가열하여 동시적인 DTA/TGA를 실시하였다. 이러한 혼합물은 DTA/TGA 실시 중에 알루미늄 도가니에 담겼다. 질소 유속은 100mL/min이었다. 가열속도는 10°C/min이었다. 도 10은 DTA/TGA 실시 결과를 보여준다. TGA에 의해 알 수 있는 것과 같이, 약 737°C에서 반응이 시작되었고, 이에 따라 질화규소로부터의 질소 배출을 의미하는 3%보다 약간 적은 정도의 중량 손실이 발생하였다. 약 780°C에서 DTA 실시 시에 약간의 발열과 약간의 흡열이 관찰되었는데, 이는 발열점에서 반응이 일어났고 흡열점에서 용융이 일어났음을 의미한다. 추가로, 약 810°C에서 흡열이 관찰된다. 은-구리 비율은 779°C의 용융점을 가지는 합금을 생성하고, 망간이 이러한 용융점을 다소 높이기 때문에, 810°C에서의 흡열은 합금의 용융이 발생했다는 것을 암시한다.

[0061] 실시예 4

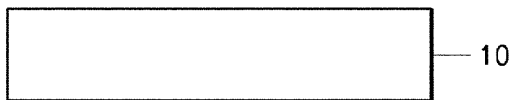
[0062] 70 wt.% 은 - 27 wt.% 구리- 3 wt.% 코발트 합금 분말이 질화규소 분말과 1:1 체적비로 모르타르와 막자를 이용하여 혼합되었다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 약 1300°C까지 가열하여 동시적인 DTA/TGA를 실시하였다. 이러한 혼합물은 DTA/TGA 실시 중에 알루미늄 도가니에 담겼다. 질소 유속은 100mL/min이었다. 가열속도는 10°C/min이었다. 도 11은 DTA/TGA 실시 결과를 보여준다. TGA에 의해 알 수 있는 것과 같이, 약 737°C에서 반응이 시작되었고, 이에 따라 질화규소로부터의 질소 배출을 의미하는 3%보다 약간 적은 정도의 중량 손실이 발생하였다. DTA 실시 시에 유사한 온도에서 발열이 있었고 이보다 높은 온도인 약 885°C에서는 흡열이 관찰되었는데, 이는 이 합금이 용융되었음을 암시한다.

[0063] 실시예 1과 2는 질화규소가 코발트 및 니켈 분말과 반응하여 질소가 배출된 규화물을 형성할 수 있음을 보여준다. 질소 분위기에서 반응하면, 니켈에 대해서는 약 1225°C에서 코발트에 대해서는 1137°C에서 반응이 개시된다. 이 온도들은 도 3의 열역학적 계산이 제시하는 온도와는 약간 다르다. 이 차이는 형성된 규화물 전부가 화학량론적 1:1 금속 규화물인 것이 아니고 따라서 형성 자유 에너지가 예측된 것과 약간 다를 수 있다는 사실에 기인할 수 있다.

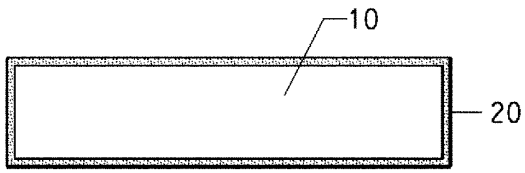
[0064] 실시예 3과 4는 질화규소 분말을 니켈 또는 코발트보다 용융점이 상당히 낮은 합금 분말과 반응시킨 것이었다. 70 wt% 은 대 27 wt% 구리의 비율은 은과 구리의 공융 조성물(eutectic composition)을 나타낸다. 그 용융점은 779°C이다. 망간은 1245°C에서 용융하고 이에 따라 구리 은 공융 조성물에 3 wt%의 망간을 첨가하는 것은 용융점을 800°C를 조금 초과하는 온도로 높인다. 코발트는 1495°C에서 용융하고 이에 따라 구리 은 공융 조성물에 3 wt%의 코발트를 첨가하는 것은 용융점을 약 880°C로 높인다. 이는 DTA 실시시 증명된다. 코발트 또는 망간의 양은 규소 태양전지 전방 표면 금속화에 사용될 때 저 용융점 합금에 필요한 근사량이 되게 설계되었다. TGA 실시에서 보듯이, 양 합금에 대해서 약 737°C에서 반응이 시작되는데, 그 결과, 3% 보다 약간 적은 중량 손실이 생긴다. 반응하는 분말을 X-레이 분석해보았지만 농도가 낮아서 감도가 충분치 못해 규화물을 보여주지는 못했다. 명확히는 증명되지는 않았지만, 중량 손실의 가장 큰 원인은 질소 배출이며, 이는 소량의 교환 금속을 함유한 용융점이 비교적 낮은 합금이 적당한 온도에서 질화규소와 반응하여 전류 캐리어로서 기능할 수 있는 주비교환 금속층과 함께 저 쇼트키 장벽 높이 금속 규화물층을 형성할 것임을 보여준다.

도면

도면1a



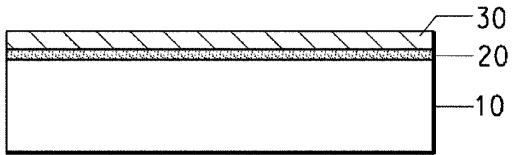
도면1b



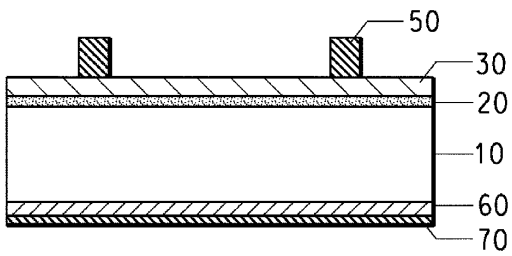
도면1c



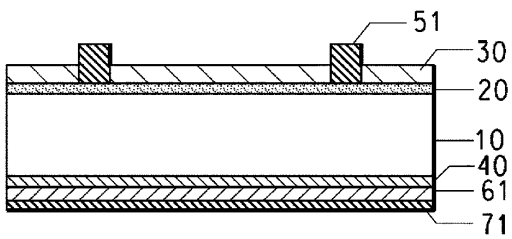
도면1d



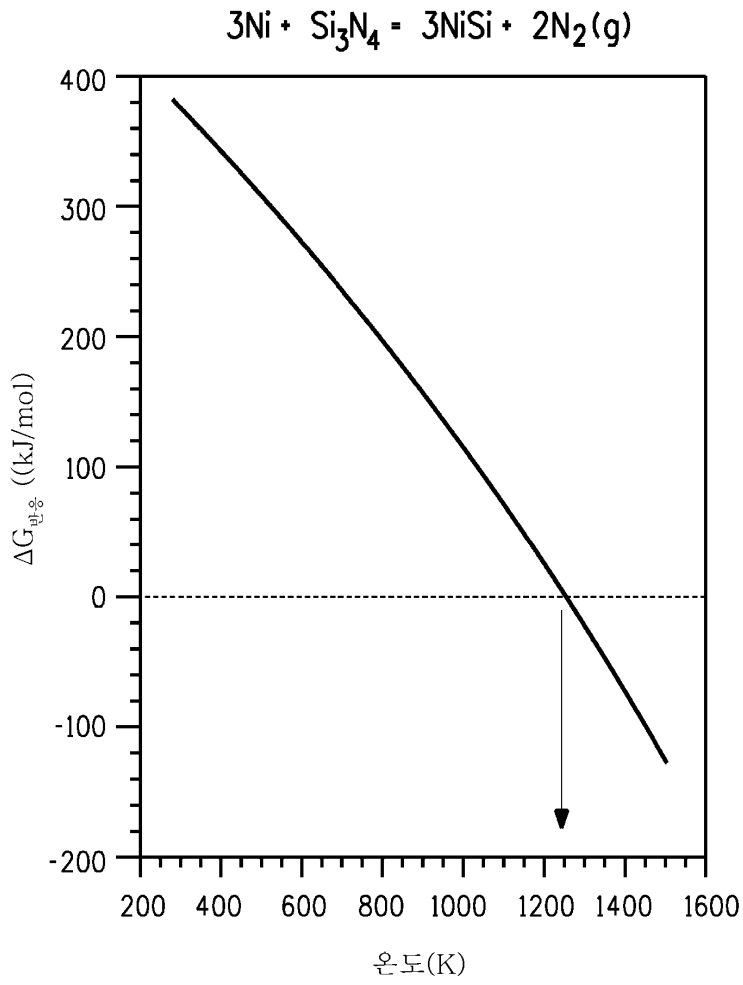
도면1e



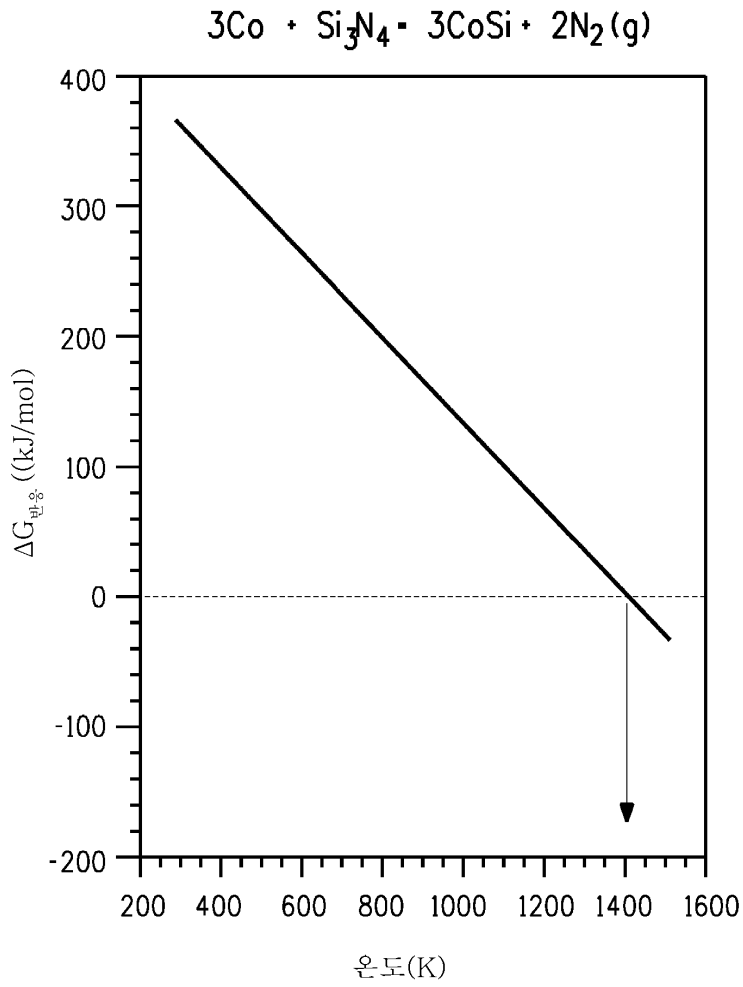
도면1f



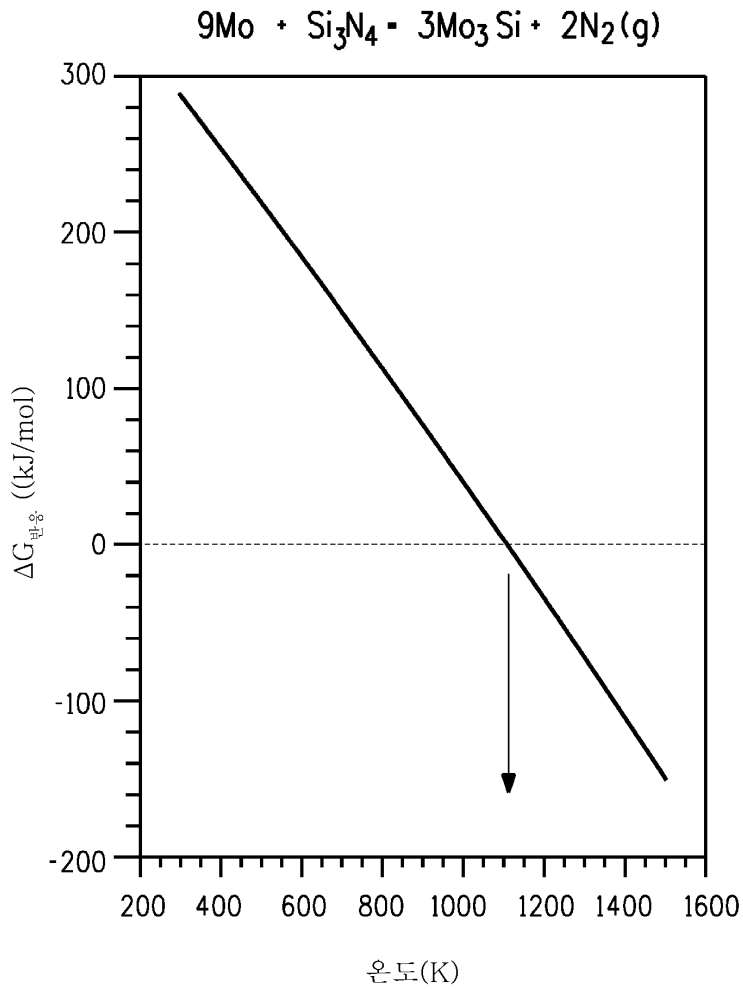
도면2a



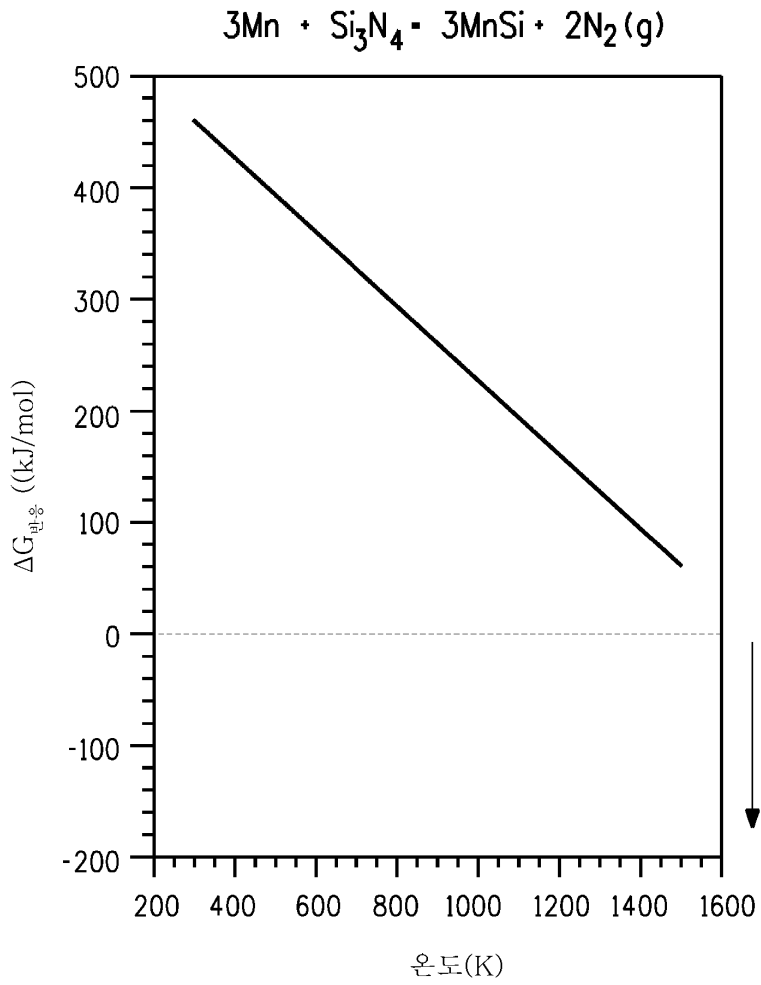
도면2b



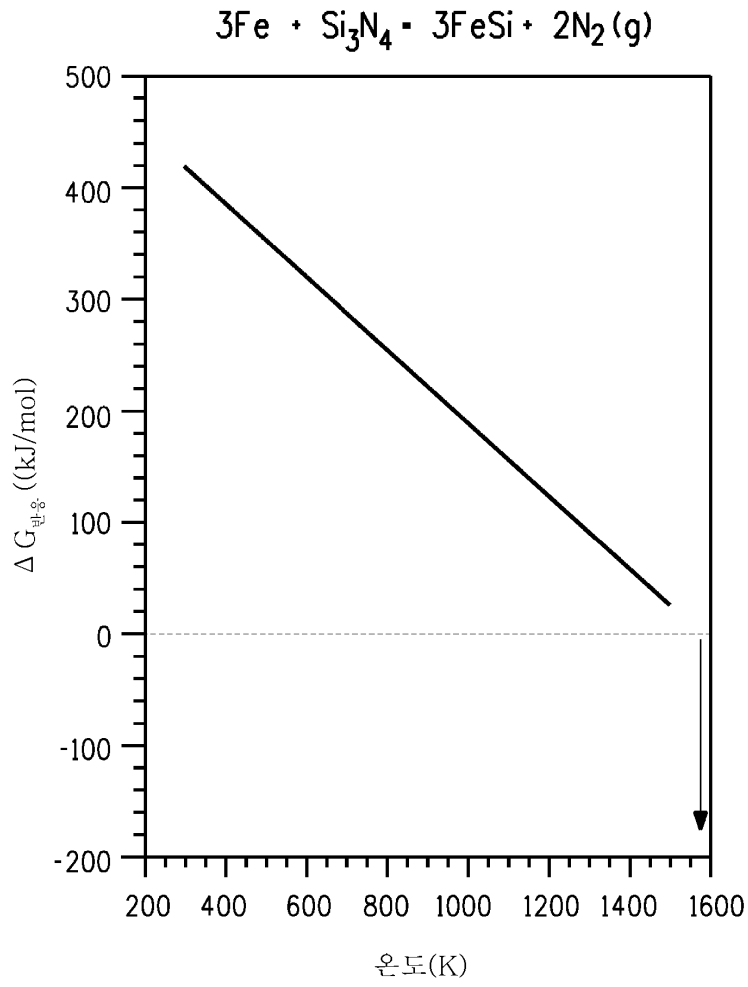
도면2c



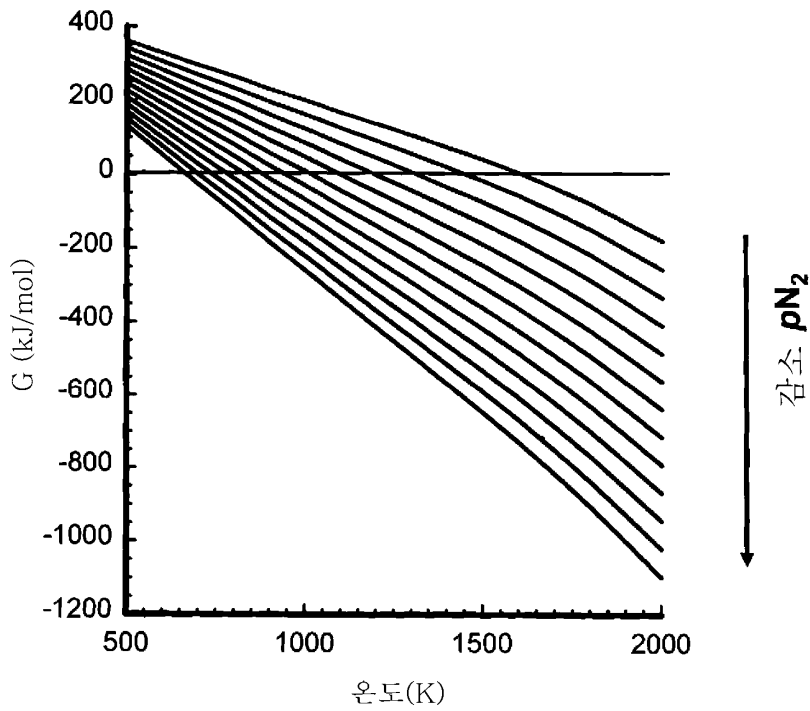
도면2d



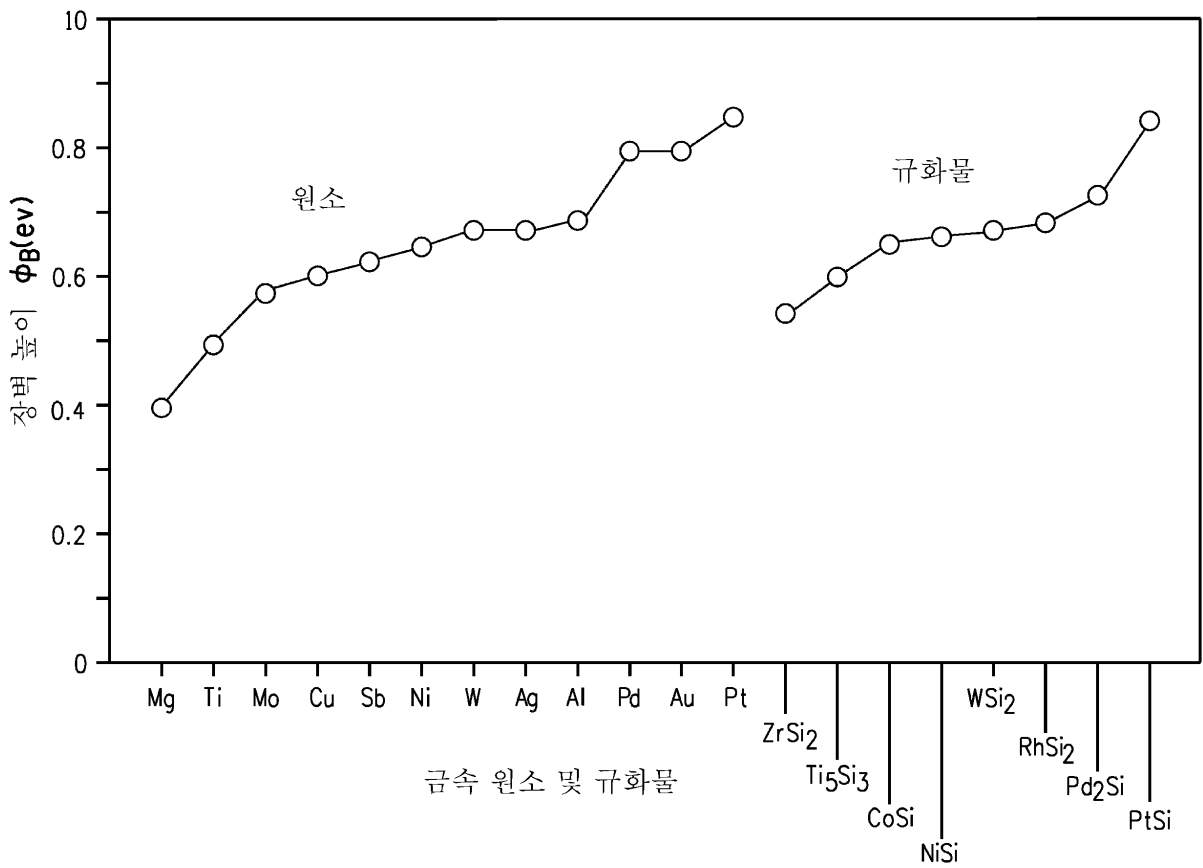
도면2e



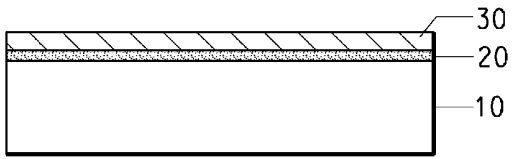
도면3



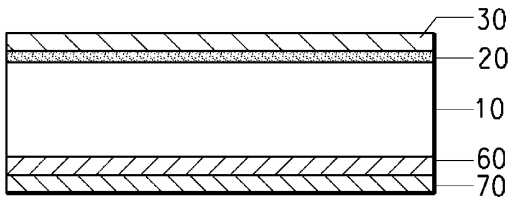
도면4



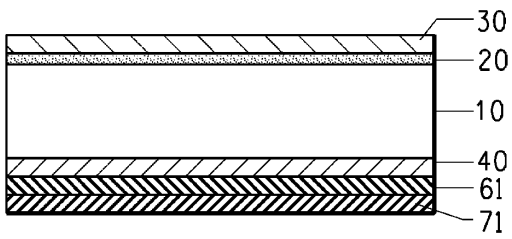
도면5a



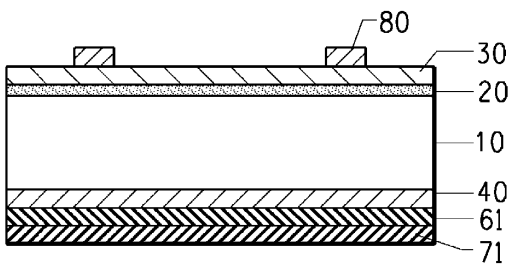
도면5b



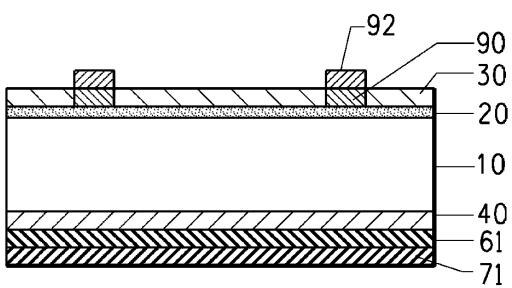
도면5c



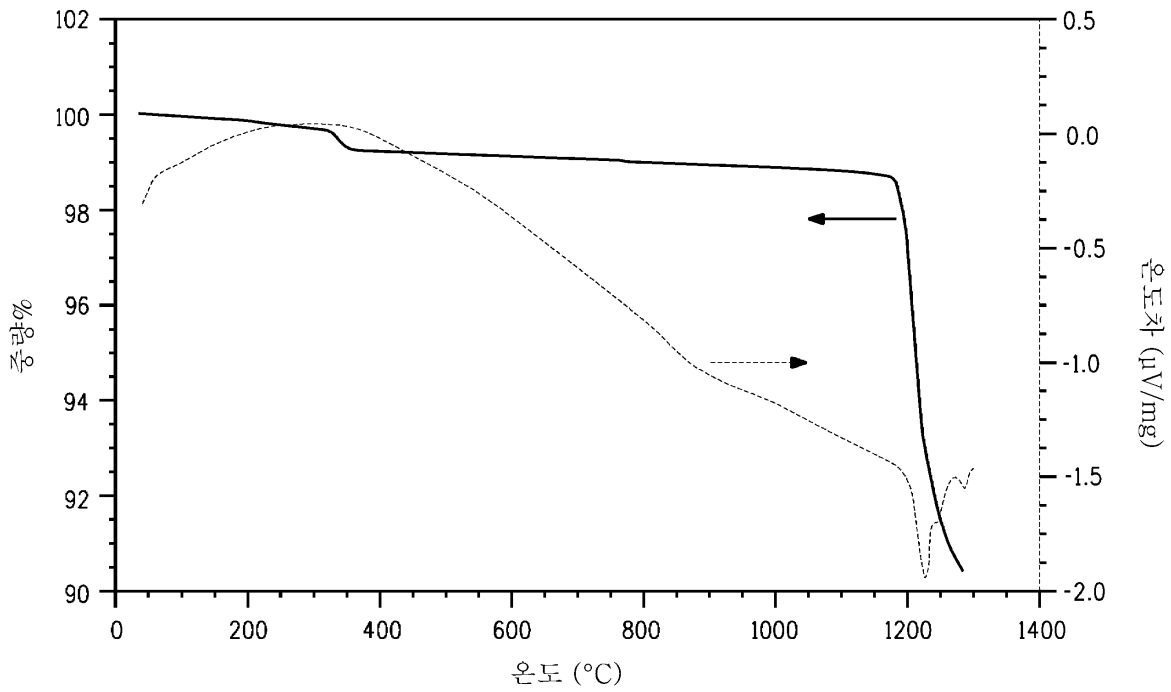
도면5d



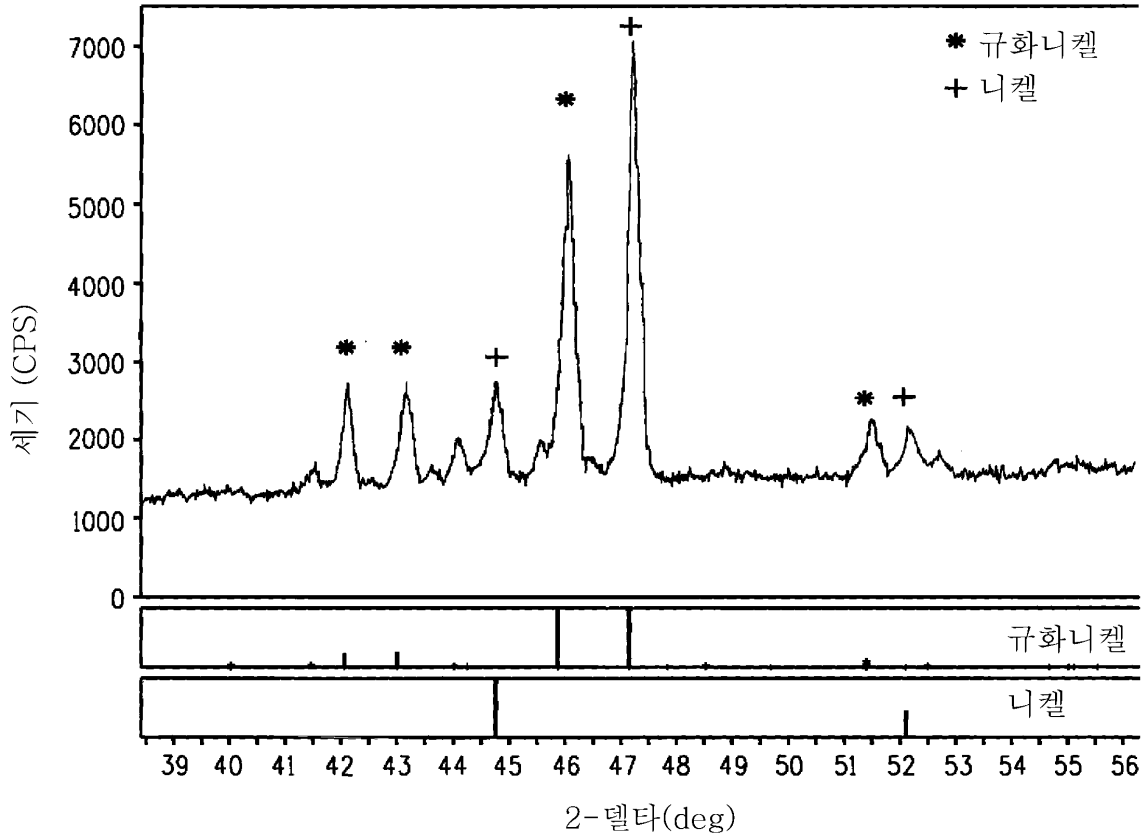
도면5e



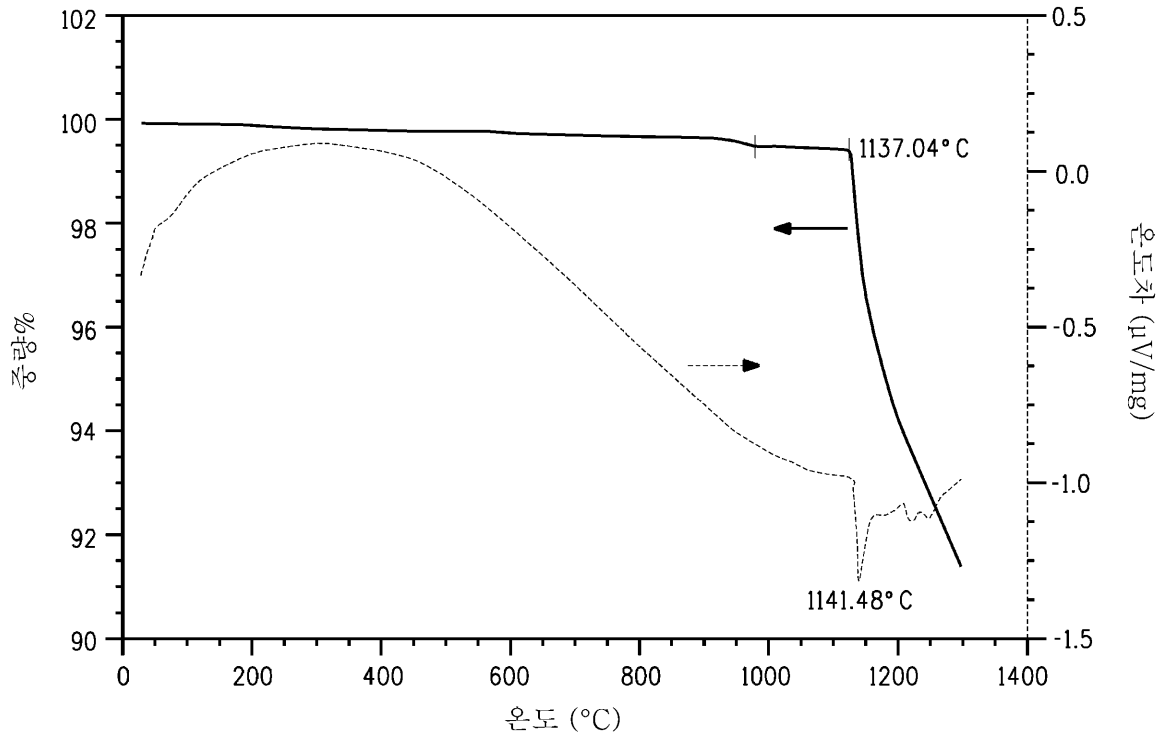
도면6



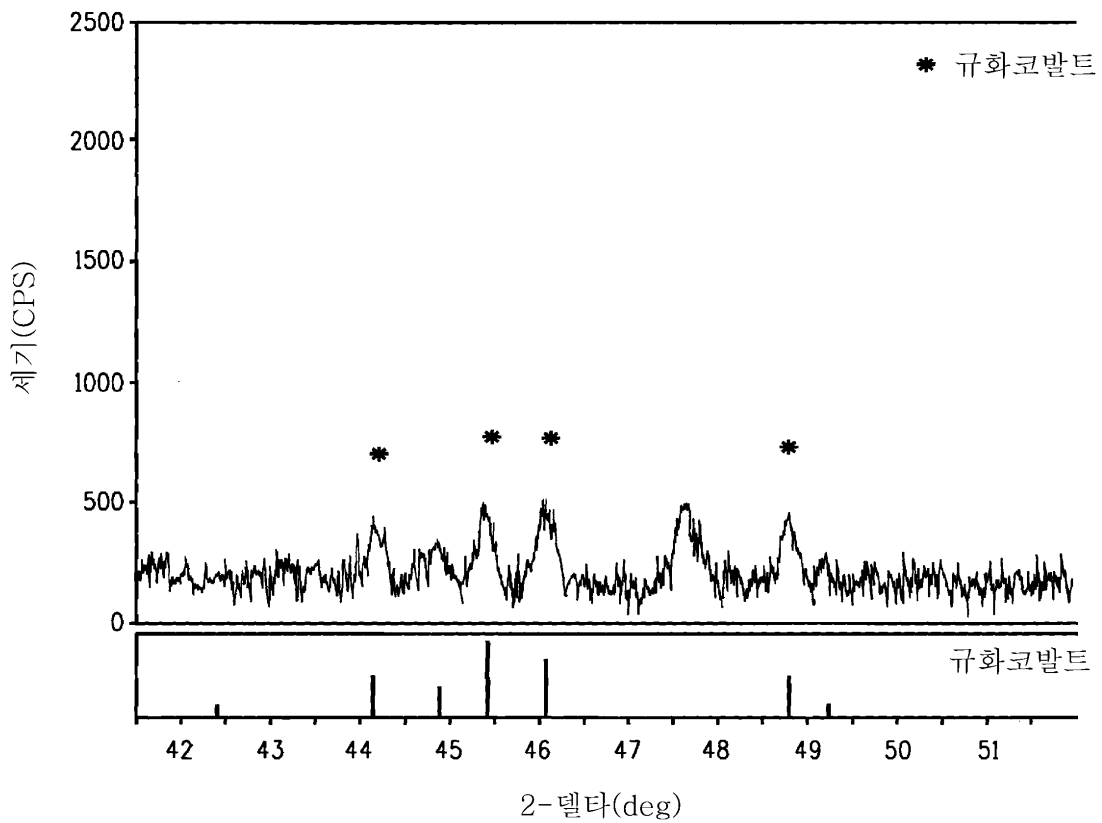
도면7



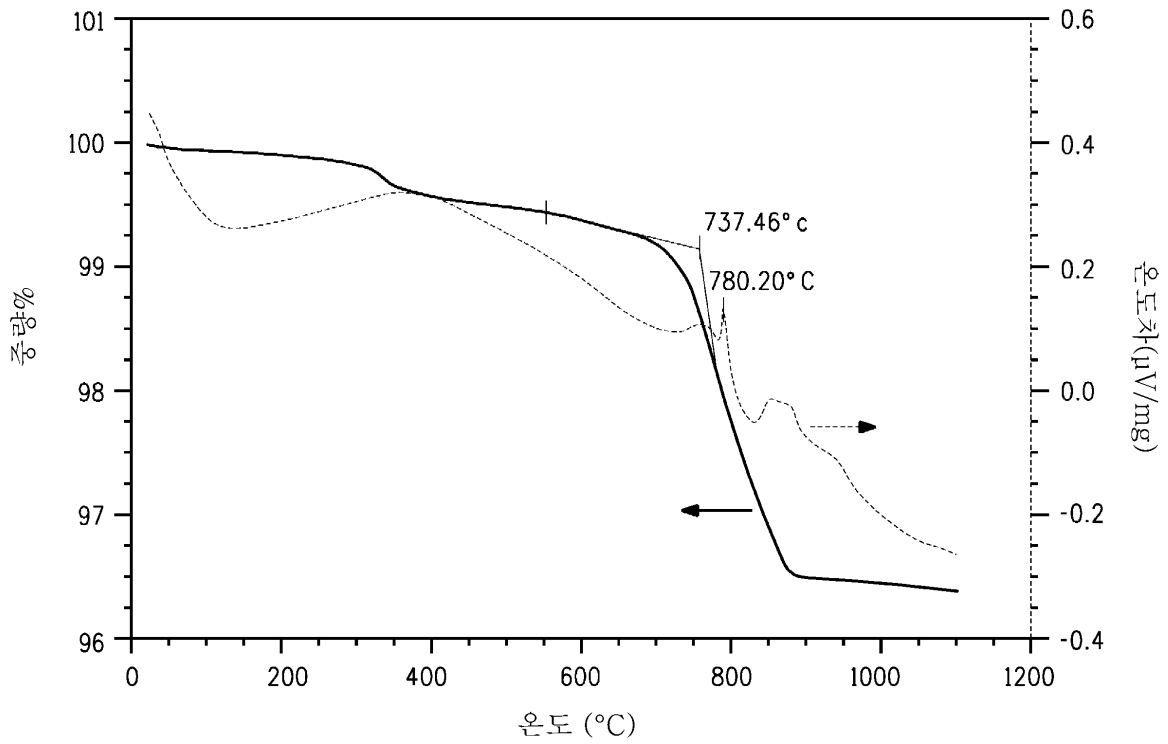
도면8



도면9



도면10



도면11

