

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5694949号
(P5694949)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 31/0224 (2006.01)

HO 1 L 21/28 (2006.01)

HO 1 L 31/04 2 6 0

HO 1 L 21/28 B

HO 1 L 21/28 3 0 1 S

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542528 (P2011-542528)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成21年12月21日 (2009.12.21)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2012-513676 (P2012-513676A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成24年6月14日 (2012.6.14)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/068914		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02010/075247		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成22年7月1日 (2010.7.1)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		7
(31) 優先権主張番号	61/139,758		
(32) 優先日	平成20年12月22日 (2008.12.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子を形成するための組成物と方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光起電力素子を作製する方法であって、
p 型シリコンベースと n 型シリコン層を有するシリコン基板を提供するステップと、
前記シリコン基板の前記 n 型シリコン層の上に窒化シリコン層を形成するステップと、
前記窒化シリコン層と接触させて、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデンおよびマンガ
ンの群からの 1 つまたは複数の金属である交換金属を配置するステップと、
前記交換金属と接触させて、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、ヒ素、アンチモン、亜鉛、金
、カドミウムおよびベリリウムの群からの 1 つまたは複数の金属である非交換金属を配置
するステップと、
前記シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属を焼成して、前記 n 型
シリコン層との金属シリサイドの接点と、前記金属シリサイドの接点と接触する導電性金
属の電極を形成するステップと、
を含み、
前記方法は、交換金属を配置するステップおよび非交換金属を配置するステップにおい
てガラスフリットを使用しないことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記窒化シリコン層と接触して配置された前記交換金属と、前記交換金属と接触して配
置された前記非交換金属はどちらも、フラックスで被覆される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

シリコン太陽電池を作製する方法であって、
p型シリコンベースとn型シリコン層を有するシリコン基板を提供するステップと、
前記シリコン基板の前記n型シリコン層の上に窒化シリコンの反射防止層を形成するステップと、

前記窒化シリコンの反射防止層と接触させて、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンから選択される1つまたは複数の金属である交換金属を配置するステップと、

前記交換金属と接触させて、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される1つまたは複数の金属である非交換金属を配置するステップと、

前記シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属を焼成して、前記n型シリコン層との金属シリサイドの接点と、前記金属シリサイドの接点と接触する導電性金属の電極を形成するステップと、

を含み、

前記方法は、交換金属を配置するステップおよび非交換金属を配置するステップにおいてガラスフリットを使用しないことを特徴とする方法。

【請求項4】

光電池の窒化シリコンの反射防止層の上に電気接点を生成するための厚膜組成物であって、

ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせの群から選択される1つまたは複数の交換金属と、

銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウム、ベリリウムおよびそれらの組み合わせから選択される1つまたは複数の非交換金属と、

を含み、

前記交換および非交換金属は、有機媒体中にあり、

前記交換金属と非交換金属は、0.2から10マイクロメートルの範囲の平均直径を有する粒子の形態であり、

前記厚膜組成物はガラスフリットを含まないことを特徴とする組成物。

【請求項5】

n型シリコン層を有する基板と、

前記n型シリコン層の上に堆積され、これに接着された接点であって、前記接点は金属シリサイドから構成され、前記金属は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせの群から選択され、前記金属シリサイドの接点は、0.8 eV未満の、前記n型シリコン層とのショットキ障壁高さの低い接点を提供するような接点と、

前記金属シリサイドの接点に接着され、その上に堆積され、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、金、カドミウム、ベリリウムおよびそれらの組み合わせの群から選択される導電性金属から構成される導電性金属の電極と、

を備え、

前記接点および導電性金属の電極はガラスフリットを含まないことを特徴とする光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてシリコン太陽電池素子に関する。特に、本発明は太陽電池素子のn型シリコンへの電気接点の形成に使用される組成物と方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明は、さまざまな半導体素子に応用できるが、本発明は特に、光検出器や太陽電池等の受光素子において有効である。本発明の背景を、先行技術の具体例としての太陽電池に関して、以下に説明する。

【 0 0 0 3 】

従来の地上用太陽電池は一般に、薄いシリコン（ Si ）ウェハから作製され、このウェハ内では整流作用のある、すなわち $p-n$ 接合が形成されており、その後、ウェハの両面に導電性の電極接点形成されている。 p 型シリコンベースを含む太陽電池構造では、ベース、すなわち裏面に正の電極接点、また電池の表面、すなわち日光照射面である n 型シリコンまたはエミッタ上に負の電極接点がある。「エミッタ」は、整流作用のある、すなわち $p-n$ 接合を形成するためにドーピングされ、 p 型シリコンベースと比較して薄いシリコン層である。よく知られている点として、半導体本体の $p-n$ 接合に入射する適切な波長の放射は、半導体本体の中に正孔と電子のペアを発生させるための外部エネルギー源としての役割を果たす。 $p-n$ 接合に存在する電位差によって、正孔と電子は接合部を越えて反対方向に移動する。電子は、負の電極接点へと移動し、正孔は正の電極接点へと移動して、それによって外部回路に電力を供給できる電流の流れが起こされる。

10

【 0 0 0 4 】

図 1 は、側面図で示される方法フロー図であり、従来の方法と材料による半導体素子の製造を説明する。

【 0 0 0 5 】

図 1 A では、 p 型シリコン基板 10 が提供される。基板は、単結晶シリコンで構成しても、多結晶シリコンで構成してもよい。図 1 B に示されるように、図 1 B の n 型層 20 が形成されて、 $p-n$ 接合が作られる。 n 型層を形成するために用いられる方法は一般に、周期表 V 族に属するドナードーパント、好ましくはリン（ P ）を、三塩化リン（ $POCl_3$ ）を用いて熱拡散させることによる。拡散層の深さは一般に、約 0.3 から 0.5 マイクロメートル（ μm ）である。リンのドーピングによって、シリコンの表面抵抗は、数十オーム・パー・スクエア（ Ω / sq ）から 100 オーム・パー・スクエア（ Ω / sq ）未満程度の間まで低下する。特に何の改変も加えなければ、拡散層 20 は、シリコン基板 10 の表面全体に形成される。

20

【 0 0 0 6 】

次に、この拡散層の一方の表面はレジストまたはその他によって保護され、エッチングによって、拡散層 20 が図 1 B の成形物の 1 つの表面以外のすべてから除去される。レジストが除去されると、図 1 C の成形物が残る。

【 0 0 0 7 】

次に、図 1 D に示されるように、上記の n 型拡散層の上に、絶縁のための窒化シリコン Si_3N_4 膜または窒化シリコン $SiNx:H$ 膜が形成されて、反射防止コーティング（ARC）が形成される。 Si_3N_4 または $SiNx:H$ 反射防止コーティング 30 の厚さは、約 700 から 900 である。窒化シリコンの代替物として、酸化シリコンを反射防止コーティングとして使用してもよい。

30

【 0 0 0 8 】

図 1 E に示されるように、窒化シリコン膜 30 の上に表面電極用の銀ペースト 50 がスクリーン印刷され、その後、乾燥される。これに加えて、基板の裏面には、アルミニウムペースト 60 と裏面用の銀または銀 / アルミニウムペースト 70 がスクリーン印刷され、続いて乾燥される。その後、表面および裏面ペーストの共焼成（co-firing）が、赤外炉において、約 700 から 975 の温度範囲の空气中で数分から数十分にわたって実行される。

40

【 0 0 0 9 】

図 1 F に示されるように、焼成中、アルミニウムペーストからアルミニウムがドーパントとしてシリコン基板 10 の中に拡散し、高濃度のアルミニウムドーパントを含む $p+$ 層 40 を形成する。この層は一般に、裏面電界層（BSF）と呼ばれ、太陽電池のエネルギー変換効率を改善するのに役立つ。

【 0 0 1 0 】

焼成により、アルミニウムペースト 60 はアルミニウム裏面電極 61 にも変化する。裏面用の銀または銀 / アルミニウムペースト 70 が同時に焼成され、銀または銀 / アルミニ

50

ウムの裏面電極 71 となる。焼成中、裏面のアルミニウムと裏面の銀または銀 / アルミニウムとの間の境界が合金状態となり、それによって電気接続が確立される。アルミニウム電極はまた、シリコンをドーピングして、p + 層 40 を形成する。アルミニウム電極へのはんだ付けは不可能であることから、裏面の一部に、銅リボンまたはその他によって太陽電池同士を相互接続するための電極として、銀の裏面タブ電極が形成される。

【0011】

共焼成中、表面電極形成用の銀ペースト 50 が焼結して窒化シリコン層 30 を貫通し、それによって、n 型層 20 と電氣的に接触することが可能となる。このようなタイプの方法は一般に、窒化シリコンの「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状態は、図 1 F の層 51 に見られる。

10

【0012】

従来の表面電極用の銀ペーストは、銀粉末、有機バインダ、溶媒、ガラスフリットを含有し、各種の添加剤を含んでいてもよい。銀粉末は主な電極接点材料としての役割を果たし、低い抵抗を提供する。ガラスフリットは鉛またはその他の低融点成分を含んで、軟化点を約 300 から 600 とするようになっていてもよい。ガラスフリットはまた、焼結された銀をシリコンに接着させる。添加剤は、n 型の導電性を変化させるための追加のドーパントとして使用されてもよい。焼成中、ガラスは溶融して窒化シリコン層を貫通し、銀が n 型シリコン層と電氣的に接触する。焼成後の界面構造は複数の相、すなわち基板シリコン、銀 - シリコンアイランド、絶縁ガラス層内の銀凝結物および、バルク焼結銀からなる。その結果、接点メカニズムは、銀 - シリコンアイランドと銀凝結物によるオーム接触と薄いガラス層内のトンネリングが複合されたものである。太陽電池への電極接点は、電池の性能にとって重要である。高抵抗のシリコン / 電極接点界面は、電池から外部電極への電流の伝送を妨害し、したがって、効率を低下させるであろう。したがって、電池の効率を最大限にするために、導電性ペーストの組成物と焼成プロファイルが最適化される。しかしながら、金属 - シリコン界面にガラスが存在すると、接触抵抗は不可避免的に、シリコンとの純金属の接触によって実現されるものより高くなる。

20

【0013】

低抵抗の接点をバイポーラシリコン素子に形成することには、問題が伴う。基本的な半導体接点には必ず電位障壁があり、これによって接点は整流作用を有することになる。ショットキ障壁高さ (SBH) は、金属 - 半導体 (MS) 接合を通じて電気を伝導するための整流障壁であり、したがって、どの半導体素子にとっても、優れた動作のために非常に重要である。SBH の大きさは、半導体の多数キャリア伝導帯端のエネルギー位置と MS 界面を通じた金属のフェルミ準位との不一致を反映する。金属 / n 型半導体界面では、SBH は伝導帯最小値とフェルミ準位の差である。SBH が低いほど、シリコンとの接点は良好である。n 型シリコンとのショットキ障壁高さの低い接点を有する半導体素子が知られている。たとえば、米国特許第 3,381,182 号明細書、第 3,968,272 号明細書および第 4,394,673 号明細書は、金属をシリコンと接触させて配置し、加熱すると、バイポーラシリコン素子に SBH の低い接点を形成する各種のシリサイドを開示している。Borland らの米国仮特許出願第 61/088,504 号明細書は、何らかの金属シリサイドの形成が起こる可能性のある窒化シリコンと周期表 4B および 5B 族に属する金属との反応によって形成される金属窒化物を、ショットキ障壁高さの低い接点として使用することを開示している。シリコン太陽電池との表面電極接点のための、n 型シリコンとのガラスを含まない純粋なシリサイドの接点は開示されていない。

30

40

【0014】

接触抵抗を大幅に減少させ、良好な接着状態を維持し、安全、安価かつ入手が容易な材料と方法を使用する、光起電力素子の表面電極接点を形成するための新規な組成物と方法が求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0015】

50

光起電力素子の製造方法が開示され、この方法において、p型ベースとn型シリコン層を有するシリコン基板が提供される。窒化シリコン層が、シリコン基板のn型シリコン層の上に形成される。交換金属が窒化シリコン層と接触させて配置され、非交換金属が交換金属と接触させて配置される。シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属は焼成されて、n型シリコン層との金属シリサイド接点と、金属シリサイド接点と接触する導電性金属電極が形成される。交換金属は、コバルト、ニッケル、鉄、マンガンおよびモリブデンの群からの1つまたは複数の金属およびこれらの組み合わせであってもよい。非交換金属は好ましくは、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、亜鉛、インジウム、金、カドミウム、ベリリウム、およびそれらの組み合わせの群からのものである。金属シリサイドの接点は、n型シリコン層とのショットキ障壁高さの低い接点となる。光起電力素子は、この方法により、このような金属シリサイド接点を有するように作製することができる。

10

【0016】

1つの実施形態において、シリコン基板のn型シリコン層の上の窒化シリコン層と接触して配置された交換金属と、交換金属と接触して配置された非交換金属はどちらも、フラックスで被覆される。開示される別の実施形態において、交換金属と非交換金属が組み合わされて金属組成物が形成され、その後、この金属組成物がシリコン基板のn型シリコン層の上に堆積される。交換金属は好ましくは、平均直径が以下の直径、すなわち0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルのうちのいずれか2つの値の間で、かつそれら2つの値を含む粒子の形態である。非交換金属は好ましくは、平均直径が以下の直径、0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルのうちのいずれか2つの値の間で、かつそれら2つの値を含む粒子の形態である。

20

【0017】

開示される1つの実施形態において、金属組成物の交換金属と非交換金属は、交換金属と非交換金属の合金の形態であり、この合金は好ましくは、平均直径が以下の直径、すなわち0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルのうちのいずれか2つの値の間で、かつそれら2つの値を含む合金粒子の形態であってもよい。好ましくは、交換金属は、金属組成物の金属総量の1から40重量パーセントを構成する。開示される1つの実施形態において、合金金属粒子はフラックスで被覆される。

【0018】

開示される1つの実施形態において、シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属は、400 から950 の温度で焼成される。1つの実施形態において、シリコン基板、窒化シリコン層および交換金属は、酸素分圧が 10^{-6} 気圧以下の低酸素雰囲気中で焼成される。高酸素雰囲気中の焼成も開示される。別の実施形態では、交換金属と非交換金属は、フラックスで被覆され、400 から950 の温度の空気雰囲気中で焼成される。

30

【0019】

シリコン太陽電池の製造方法もまた開示される。開示される方法によれば、p型シリコンベースとn型シリコン層を有するシリコン基板が提供され、シリコン基板のn型シリコン層の上に窒化シリコン反射防止層が形成され、前記窒化シリコン反射防止層と接触させて交換金属が配置され、交換金属と接触させて非交換金属が配置され、シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属が焼成されて、n型シリコン層との金属シリサイド接点と、金属シリサイド接点と接触する導電性金属電極が形成される。交換金属と非交換金属は、薄膜堆積によって、窒化シリコン反射防止層と接触させて配置されてもよい。あるいは、交換金属と非交換金属は、厚膜堆積によって、窒化シリコン反射防止層と接触するように配置されてもよい。反射防止コーティングの厚さは好ましくは、70から100ナノメートルの範囲である。開示される交換金属は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせを含む。開示される非交換金属は、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウム、ベリリウムおよびそれらの組み合わせを含む。

40

50

【 0 0 2 0 】

光電池の窒化シリコン反射防止層の上に電気接点を生成するための厚膜組成物もまた開示される。厚膜組成物は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびこれらの組み合わせの群から選択される１つまたは複数の交換金属と、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウムとベリリウムおよびこれらの組み合わせから選択される１つまたは複数の非交換金属を含む。交換金属と非交換金属は有機媒体中で提供され、交換金属と非常交換金属は平均直径が 0.2 から 10 マイクロメートルの範囲の粒子の形態である。１つの好ましい実施形態において、交換金属と非交換金属は合金化され、そのような合金の粒子の形態である。金属合金粒子は、フラックスで被覆されてもよい。また、開示されるこの組成物から形成される表面電極接点を有するシリコン太陽電池も開示される。

10

【 0 0 2 1 】

n 型シリコン層を有する基板と、n 型シリコン層の上に堆積され、これに接着される金属シリサイド接点であって、金属がニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせである金属シリサイド接点と、前記金属シリサイドに接着され、その上に堆積される導電性金属電極と、を含む光起電力素子であって、導電性金属電極が、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、金、カドミウム、ベリリウム、およびそれらの組み合わせから選択される導電性金属から構成される光起電力素子もまた開示される。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 2 2 】

【図 1】従来の方法と材料による半導体素子の製造を説明する、側面図による方法フロー図である。

【 0 0 2 3 】

図 1 に示される参照番号を以下に説明する。

10 : p 型シリコン基板

20 : n 型拡散層

30 : 反射防止コーティング

40 : p + 層 (裏面電界層、BSF)

50 : 表面に形成された銀ペースト

30

51 : 銀表面電極 (表面の銀ペーストの焼成により得られる)

60 : 裏面に形成されたアルミニウムペースト

61 : アルミニウム裏面電極 (裏面のアルミニウムペーストの焼成により得られる)

70 : 裏面に形成された銀または銀 / アルミニウムペースト

71 : 銀または銀 / アルミニウム裏面電極 (裏面の銀ペーストの焼成により得られる)

【 0 0 2 4 】

【図 2 A】窒素分圧 1 気圧での窒化シリコンと以下の金属、すなわちニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、および鉄との反応に関する、計算値の自由エネルギー (デルタ G) 対温度のグラフを示す。

【図 2 B】窒素分圧 1 気圧での窒化シリコンと以下の金属、すなわちニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、および鉄との反応に関する、計算値の自由エネルギー (デルタ G) 対温度のグラフを示す。

40

【図 2 C】窒素分圧 1 気圧での窒化シリコンと以下の金属、すなわちニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、および鉄との反応に関する、計算値の自由エネルギー (デルタ G) 対温度のグラフを示す。

【図 2 D】窒素分圧 1 気圧での窒化シリコンと以下の金属、すなわちニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、および鉄との反応に関する、計算値の自由エネルギー (デルタ G) 対温度のグラフを示す。

【図 2 E】窒素分圧 1 気圧での窒化シリコンと以下の金属、すなわちニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、および鉄との反応に関する、計算値の自由エネルギー (デルタ

50

G) 対温度のグラフを示す。

【図3】各種の窒素分圧での窒化シリコンとニッケルとの反応に関する、計算値の自由エネルギー(デルタG)対温度のグラフを示す。

【図4】n型シリコンへの各種の金属とシリサイドのショットキ障壁高さを示す。

【図5】本発明によるシリコン太陽電池の製造方法を側面図で示す。

【図6】ニッケルと窒化シリコン粉末との反応の、示差熱分析(DTA)と熱重量分析(TGA)の結果を示す。

【図7】ニッケルと窒化シリコン粉末についてDTA/TGAを実行した後の、反応生成物のX線解析結果を示す。

【図8】コバルトと窒化シリコン粉末との反応の、DTA/TGAの結果を示す。

10

【図9】コバルトと窒化シリコン粉末についてDTA/TGAを実行した後の、反応生成物のX線解析結果を示す。

【図10】銀70重量%-銅30重量%-コバルト3重量%の合金粉末と窒化シリコン粉末との反応の、DTA/TGAの結果を示す。

【図11】銀70重量%-銅30重量%-マンガン3重量%の合金粉末と窒化シリコン粉末との反応の、DTA/TGAの結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

一般的な慣行により、以下に説明する図面の各種の特徴は、必ずしも正しい縮尺で描かれていない。図中の各種の特徴と要素の寸法は、本発明の実施形態をより明快に示すために、拡大または縮小されているかもしれない。

20

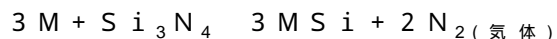
【0026】

n型シリコンとのショットキ障壁高さの低い電極接点を有する光起電力素子が開示される。また、n型シリコンとのショットキ障壁高さの低い電極接点を有する光起電力素子の製造方法も開示される。開示される光起電力素子は太陽電池であるが、これらはまた、光検出器や発光ダイオード等、n型シリコンとの電極接点を有するその他の光起電力素子であってもよい。開示される実施形態は、シリサイドから構成されるショットキ障壁高さの低い電極接点を有するn型シリコン上の表面電極を備える太陽電池である。

【0027】

本明細書において、「交換金属」(M)という用語は、窒化シリコンと反応して、安定した高電導性金属と窒素ガスを生成し、金属窒化物を形成しない金属または金属の混合物を意味する。たとえば、交換金属は、以下の反応式によって窒化シリコンと反応する。

30



【0028】

このような金属には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、マンガン(Mn)および鉄(Fe)の群からの金属またはその混合物が含まれる。これらの金属は、この反応を可能にする熱力学的特性を有する。

【0029】

MSiは、好ましいシリサイドが得られるものとして広く示されているが、存在する金属の量と反応の程度に応じて、その他の金属シリサイドを形成してもよい。このような金属シリサイドは M_xSi_y と表してもよく、Mは上記の群からの金属、Siはシリコン、xとyは金属含有量と反応の程度に応じて変化しうる。組成物には、 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 および $FeSi$ が含まれるが、これらに限定されない。組成物が完全な化学量論的組成でないこともある。

40

【0030】

本明細書において、「非交換金属」という用語は、窒化シリコンの窒素と交換して導電性金属シリサイドを生成しえない、すなわち窒化シリコンに対して不活性の金属または金属の混合物を意味する。好ましい非交換金属は、融点が比較的低く、交換金属と混合または合金化すると、反応温度を下げることができ、反応速度を加速させることができる。金

50

属組成物は、共晶組成の利用によって所望の融点とするために、複数の要素を用いて設計してもよい。

【0031】

非交換金属はまた、電流通過特性のために、電気抵抗を比較的低くするように選択される。非交換金属は、銀 (Ag)、銅 (Cu)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、鉛 (Pb)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、亜鉛 (Zn)、金 (Au)、カドミウム (Cd) およびベリリウム (Be) 等の金属の群から選択されてもよいが、これらに限定されない。高い融点を有するものなど、たとえばパラジウム (Pd) 等のその他の金属を少量だけ含めて、その他の特定の特性を持たせるようにしてもよい。5A族の元素 (リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス) を少量含めてもよく、それは、これらが上記に加えてドナードーパントとしても機能するかもしれないからである。非交換金属のグループは一般に、周期表3族の元素 (ボロン (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)) を含まず、それは、これらがn型シリコン中でアクセプタドーパントとして機能し、その表面抵抗が高くなりすぎるからである。

【0032】

図2の計算値のグラフは、窒素分圧が1気圧のときの窒化シリコンと各種交換金属との自由エネルギー (G) 対温度を示す。金属と窒化シリコンの反応開始温度は、デルタG、すなわち反応の自由エネルギーがゼロの地点と予測できる。このようにして、1気圧の窒素流雰囲気下では、ニッケルは約1250 °Kを超える温度でなければ窒化シリコンと反応しないことが予測される。コバルト、モリブデン、マンガンおよび鉄に関しては、反応温度はそれぞれ、約1400 °K、1150 °K、1650 °Kおよび1600 °Kである。これらの温度は一般に、シリコン太陽電池の加工には高すぎる。しかしながら、交換金属を融点の低い金属と合金化することにより、反応温度を低くすることができる。

【0033】

図3は、窒素の分圧を下げることによってニッケルの反応温度がどのように下がるかを示す概念的グラフである。その他の金属も計算値は同様である。したがって、反応温度を下げる1つの方法は、窒素の分圧を下げることである。これは、窒素を、たとえばアルゴン等の中性の気体で希釈することによって実現してもよい。その他の気体、たとえば一酸化炭素または水素も希釈剤として利用してもよい。

【0034】

ニッケルシリサイドとコバルトシリサイドは、n型シリコンとの接点のショットキ障壁高さが、図4に示されるように (“Barrier Heights to n-Silicon”, Andrews et al., J. Vac. Sci. Tech. 11, 6, 972, 1974から引用)、0.6から0.65 eV (電子ボルト) のオーダである。これは、シリコン太陽電池のn型シリコンに用いられる従来の接点である金属銀 (eVは約0.65 eV) と近い。したがって、ニッケルおよびコバルトシリサイドはn型シリコンとの接触抵抗の低い接点として好適な選択肢である。本明細書において、n型シリコンとの「ショットキ障壁高さの低い」接点は、接触抵抗が0.8 eV未満である。

【0035】

上記の金属は、薄膜プロセスによって窒化シリコン上に堆積されてもよく、このプロセスにはスパッタリング、金属蒸着、化学気相成長法、原子層堆積法、パルスレーザ堆積法およびその他が含まれるが、これらに限定されない。交換金属と非交換金属は、その基本的な状態で、または個別の層で堆積されても、または共堆積によって混合物または合金を形成してもよい。薄膜法によって堆積される金属は一般に、所望のパターンを画成するためのマスクまたはフォトレジストを介して、窒化シリコンの表面上に薄い、連続する層として堆積される。

【0036】

金属はまた、厚膜プロセスで堆積されてもよい。厚膜プロセスにはスクリーン印刷、インクジェット印刷またはフォトリソ法が含まれるが、これらに限定されない。スクリーン印刷は、費用対効果の高いプロセスであるため、有利である。この場合、前述の

10

20

30

40

50

交換金属と非交換金属を粉末の形態で含むペーストが、スクリーンを介して窒化シリコンの表面上に印刷される。スクリーンが、所望のパターンを画定する。

【 0 0 3 7 】

交換金属から作製される厚膜ペーストのスクリーン印刷に使用するものとして適した粉末は、できるだけ酸化物を含まず、上記の反応が交換金属の自然酸化物によって妨害されないようにするべきである。交換金属の場合、その酸化特性により、室温の空气中で酸化物が所定の厚さに形成されるため、粉末の粒子の大きさが大きいほど、酸化物の総含有量は低くなる。したがって、酸化物のレベルをなるべく低くするためには、一般に、良好な厚膜ペースト形成特性と矛盾しない最大の粒子サイズの粉末を使用することが好ましい。最適な厚膜ペースト特性のためには、このような交換金属粉末の平均直径は、以下の直径、すなわち 0.2、0.5、1、3、5 および 10 マイクロメートルのうちのいずれか 2 つの値の間で、かつそれら 2 つの値を含むものであるべきであり、より好ましくは 0.5 ~ 5 マイクロメートルである。非交換金属から作製される適当な粉末もまた、できるだけ酸化物を含まないものであるべきである。非交換金属粉末の平均直径は、以下の直径、すなわち 0.2、0.5、1、3、5 および 10 マイクロメートルのうちのいずれか 2 つの値の間で、かつそれら 2 つの値を含むものであり、好ましくは 0.5 から 5 マイクロメートルの間であるべきである。

10

【 0 0 3 8 】

厚膜堆積の場合、前述の金属粉末は、機械的混合によって有機媒体と混合され、印刷に適した濃度とレオロジを有する、「厚膜ペースト」と呼ばれる粘性組成物を形成する。有機媒体は、焼成プロセスの初期段階で消散するという点で、一時的な材料である。有機材料が完全に消散する温度は、厚膜ペースト組成物の中の有機材料の化学的性質と量によって異なるため、組成物は、消散がより低い温度で起こるようにも、より高い温度で起こるようにも設計できる。有機媒体は、金属粉末が十分な安定度でその中に分散できるようなものでなければならない。媒体のレオロジ特性は、組成物に良好な塗布特性、たとえば金属粉末の安定した分散、スクリーン印刷またはその他の所望の塗布プロセスに適した粘度とチクソ性、物質の適当なペースト湿潤性および良好な乾燥速度を持たせるものでなければならない。開示される厚膜組成物で使用される有機媒体は好ましくは、非水性の不活性薬品である。各種の有機媒体のいずれでも使用でき、増粘剤、安定剤および/またはその他の一般的な添加剤が含まれていても、含まれていなくてもよい。有機媒体は一般に、溶媒中の高分子溶液である。これに加えて、界面活性剤等の添加剤を少量、有機媒体に含めてもよい。

20

30

【 0 0 3 9 】

最もよく使用される有機媒体の高分子化合物は、エチルセルロースである。有機媒体用として有益なその他の高分子化合物には、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂の混合物、より低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ブチルエーテルモノアセテートがある。

【 0 0 4 0 】

開示される厚膜組成物に見られる、最も広く使用される溶媒は、エステルアルコールと、アルファまたはベータテルピネオール等のテルペンまたはそれらと、ケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコールおよび高沸点アルコール及びアルコールエステル等のその他の溶媒との混合物である。これに加えて、基板上に塗布した後の急速硬化を促進する揮発性液体を媒剤に含めることができる。上記およびその他の溶媒の各種の組み合わせを調製して、所望の粘度と揮発特性を得る。

40

【 0 0 4 1 】

有機媒体中に存在する高分子化合物（高分子化合物と溶媒）は、選択された高分子化合物に応じて、組成物の 1 重量% から 11 重量% の範囲である。厚膜組成物の中の有機媒体と金属成分との比は、ペーストの塗布方法と使用される有機媒体の種類によって異なり、変化しうる。通常、厚膜組成物は、金属成分を 70 - 95 重量% と、良好な湿潤性を得る

50

ために有機媒体を5 - 30重量%含むであろう。

【0042】

ショットキ障壁高さの低い接点（窒化シリコン内の窒素と交換金属の交換によって金属シリサイドを形成することから得られる）は、窒化シリコン層と略同じ厚さ（70から100ナノメートル）であってもよく、あるいは、焼成プロセス、どれだけの交換金属が堆積されたか、および下地となるn型シリコンと反応したか否かに応じて、数マイクロメートルの大きさであってもよい。しかしながら、電流を外部回路に通過させるための、低抵抗の電流キャリアを形成することも有利である。言い換えれば、低抵抗の電極または追加の金属層が望ましい。これは、焼成プロセスの前に、交換金属層の上に非交換金属層を堆積させることによって実現してもよい。別の方法は、適当な量の交換金属と非交換金属を共堆積させることである。共堆積方式は、交換金属と非交換金属との金属混合物または合金を含んでいてもよい。混合物または合金組成物における交換金属の量は、窒化シリコンの厚さ、交換金属および堆積の厚さに合わせて調整される。一般に、交換金属は組成物内の金属の約1 - 40重量%を占め、非交換金属は組成物の中の金属の99 - 60重量%を含む。

10

【0043】

本明細書で説明するショットキ障壁高さの低い電極接点を有する太陽電池は、以下の方法で製造してもよい。

【0044】

図5を参照すると、図5Aに示される成形物が提供される。この成形物は、単結晶シリコンまたは多結晶シリコンを含んでもよく、p型シリコン基板10、n型拡散層20および反射防止コーティング30を有する。図5Aに示される成形物は、図1Dに示される成形物に関して前述したように準備されてもよい。

20

【0045】

図5を参照すると、図1Dの成形物が図5Aとして提供され、示されている。図5Bを参照すると、基板の裏面に、アルミニウムペースト60と裏面用の銀または銀/アルミニウムペースト70が連続してスクリーン印刷され、乾燥される。その後、裏面用のペーストの焼成が、赤外炉において、空気中で約700 から975 の温度範囲で、数分間から数十分間にわたって行われる。焼成により、図5Cの成形物が生成される。

【0046】

図5Cを参照すると、従来の方法のように、焼成中にアルミニウムペーストからアルミニウムがドーパントとしてシリコン基板10の中に拡散し、高濃度のアルミニウムドーパントを含むp+層40が形成される。

30

【0047】

焼成により、アルミニウムペースト60はアルミニウム裏面電極61に変化する。裏面用の銀または銀/アルミニウムペースト70も同時に焼成されて、銀または銀/アルミニウム裏面電極71となる。焼成中、裏面のアルミニウムと裏面の銀または銀/アルミニウムの間の境界は合金状態となり、それによって電気接続が確立される。アルミニウム電極は裏面電極のほとんどの領域を占めるが、その1つの理由はp+層40を形成しなければならないからである。アルミニウム電極へのはんだ付けは不可能であるため、裏面の一部に、銅リボンまたはその他により、太陽電池同士を相互接続するための電極としての銀の裏面タブ電極が形成される。

40

【0048】

ここで、本明細書に記載される新規な交換金属組成物は、厚膜堆積または薄膜堆積プロセスによって、窒化シリコン絶縁膜30の上に、図5Dの80として示される表面電極のフィンガおよび/またはバスバーに対応するパターンで塗布される。堆積は、交換金属の次に非交換金属と、同じパターン上に別々に堆積させることによって（図5Dでは両方の層が単独の層80として示されている）、あるいは交換金属と非交換金属の混合または交換金属/非交換金属合金を1回で堆積させることによって実現できる。

【0049】

50

ここで、堆積された金属組成物を焼成する。焼成は一般に、400 から950 の範囲の温度の炉の中で行われ、実際の温度は金属の組成によって異なる。この範囲の中の最も低い温度で焼成することが好ましいかもしれない、これは、金属の酸化を大幅に抑制するからである。焼成は保護雰囲気内で行ってもよく、この雰囲気は真空、純窒素ガス、水素と窒素の混合物または、アルゴン等のその他の気体、一酸化炭素および/または水等の混合物であってもよい。このような気体の混合物は、焼成プロセス中に、交換金属と非交換金属の酸化を防止するために、酸素と窒素の分圧を制御するのに使用されてもよい。酸化防止に必要な正確な酸素分圧 (P_{O_2}) は、金属の組成によって異なる。金属を酸化から完全に保護する雰囲気は、“F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst., 160, 261 (1948)” に開示されている温度計算または図に応じて、酸化物形成の標準的自由エネルギーから熱力学的に求めることができる。しかしながら、一般には、約 10^{-6} から 10^{-14} 気圧の酸素分圧 (P_{O_2}) が適当である。これは一般に、純窒素、一酸化炭素/二酸化炭素混合物、アルゴン、フォーミングガス(窒素中に水素が1-4%)、水素とアルゴンの混合物、または真空を使用することによって実現できる。アルゴン等の中性の気体の使用は、これが窒素を希釈し、反応温度を下げるため、有利であるかもしれない。二酸化炭素と一酸化炭素もまた、窒素の希釈に使用してよい。さらに保護力を高めるためには、有機媒体の熱分解中に、一酸化炭素と水素を含む原位置還元性雰囲気 (in-situ reducing atmosphere) を意図的に形成してもよい。より高温にならないと消散しない媒体により、これを実現してもよい。これに加えて、分解中に一酸化炭素と水素を生成するように特に設計された有機材料をペーストに添加してもよい。このような添加には、ギ酸塩、酢酸塩およびその他が含まれる。有機成分の熱分解からの原位置還元性雰囲気は、有機媒体の化学的性質と成分によって調整して、状況により、保護雰囲気を使用せずに空气中で焼成を行えるようにすることができる。チタンプレートまたはセッタ等の酸素ゲッタもまた、酸素を気体から除去するのに使用してもよく、あるいは保護フラックスを用いてもよい。

【0050】

適当なフラックスによる保護が利用される場合、空気中での焼成が可能となるかもしれない。フラックスは、金属のはんだ、ろう付けおよび溶接においてよく知られており、熔融金属を被覆し、酸化から保護するために使用される。交換金属用のフラックスは、周期表1族の金属、たとえばナトリウム、リチウム、カリウムおよびセシウム等のフッ化物と塩化物の混合物とすることができる。その他の化合物、たとえば塩化アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、ホウ酸、ホウ素、ホウ砂および有機ハライド等が含まれていてもよい。フラックスは、ペーストとして交換金属層上に塗布して層を形成してもよく(図示せず)、または、厚膜堆積プロセスが用いられる場合は、フラックス粉末を厚膜金属ペーストに添加してもよい。フラックスは、粉末へのコーティングにまでも使用してよい。フラックスは、比較的低温で熔融するように調製することができ、金属の酸化物を溶解させて、これらが酸化物のないクリーンな表面に保つようにすることができる、また、フラックスを水溶性にして、焼成プロセス後に洗い流せるようにすることができる。

【0051】

理想的には、厚膜プロセスにおいて、フラックスを厚膜ペーストの中に含め込む場合、フラックスは、有機媒体が熱分解されるより少し前の温度で熔融するように調製される。有機媒体の熱分解まで、および熱分解中、堆積物の中の有機成分によって、保護環境が存在するであろう。熱分解が完了した後は、無機フラックスが保護の役割を果たす。

【0052】

焼成プロセスでは、熔融交換金属合金を形成することが優先的かもしれない。熔融金属により、液相に助けられて転化速度 (transformation kinetics) が加速されるため、転化反応温度を下げるができる。まず交換金属が堆積され、その後、非交換金属が堆積される場合、または両方の金属が混合物として堆積される場合、非交換金属は熔融し、交換金属を急速に溶解させて、熔融合金を形成する。合金が堆積さ

れた場合は、金属が溶融して溶融合金形成される。金属が溶融状態であると、交換金属は、溶融金属を通じて優先的に窒化シリコン界面に移動し、窒化シリコンと反応して、交換金属のシリサイドを形成する。交換金属が界面からなくなるにつれて、より多くの交換金属が界面に移動して反応する。これは、溶融合金内の交換金属が金属シリサイドの形成において消費されるか、焼成プロセスの中止によって反応が終了されるまで継続する。溶融金属をプロセスに含めることによって、窒化シリコンから交換金属シリサイドへの転化の速度が加速されて、焼成を400 から950 等の、比較的低温で行うことができる。

【0053】

図5Eを参照すると、焼成により、以下の要素を含む電極が形成される。すなわち、a) 下地のn型シリコン20に反応によって結合された反射防止コーティング30の転化により形成されたシリサイドの第一層90、b) 溶融金属から形成された金属の第二層92、である。プロセス中にフラックスが使用される場合、フラックスは焼成後、電極の表面上に残り、焼成後に洗い流すことができる。

【0054】

焼成プロセス中に溶融交換金属合金を形成することは優先的かもしれないが、焼成によっても非交換金属が溶融せず、溶融することなく固相で転化プロセスが起こるようにすることも完全に可能である。最後に、本明細書で説明されるプロセスステップを変更して、本明細書に記載される新規の組成物が裏面ペーストと共焼成されるようにすることもまた可能である。

【実施例】

【0055】

実施例1

粒径1マイクロメートルのニッケル粉末と結晶窒化シリコン粉末の混合物を、体積比1:1で、乳鉢と乳棒を使って調合した。この混合物を窒素下で約1300 まで加熱することにより、示差的温度分析と熱重量分析(DTA/TGA)を同時に行った。その実行中、混合物をアルミナのるつぼの中に入れた。窒素の流速は100mL/分であった。加熱速度は10 /分であった。図6は、DTA/TGA実行の結果を示す。TGAによってわかるように、反応は約1225 で始まり、その結果、約10%の重量損失があり、これは窒化シリコンから窒素が解放されたことを示す。同じ温度において、DTA実行中に吸熱が観察され、これは溶融を示す。ニッケルは1453 で溶融するため、溶融吸熱は、ニッケルとシリコンの合金化が起こったことを示す。“Constitution of Binary Alloys”, Max Hansen, Second Edition, McGraw Hill, 1958の中のニッケルとシリコンの状態図から、シリコンと10重量%のニッケルとが合金化することにより、融点は約1200 に下がる。図7は、TGA/DTAを実行した後の混合物のX線回折を示す。これは、大量のニッケルシリサイドが存在することを示しており、溶融吸熱がニッケルシリサイドの形成によるものと確認される。一部の反応しなかったニッケルと、反応しなかった窒化シリコンの残留量もまた存在した。

【0056】

実施例2

粒径1マイクロメートルのコバルト粉末と結晶窒化シリコン粉末の混合物を、体積比1:1で、乳鉢と乳棒を使って調合した。この混合物を窒素下で約1300 まで加熱することにより、DTA/TGAを同時に行った。その実行中、混合物をアルミナのるつぼの中に入れた。窒素の流速は100mL/分であった。加熱速度は10 /分であった。図8は、DTA/TGA実行の結果を示す。TGAによってわかるように、反応は約1137 で始まり、その結果、約9%の重量損失があり、これは、窒化シリコンから窒素が解放されたことを示唆する。同様の温度において、DTA実行中に吸熱が観察され、これは溶融を示す。コバルトは1495 で溶融するため、溶融吸熱は、コバルトとシリコンの合金化が起こったことを示唆する。“Constitution of Binary

Alloys", Max Hansen, Second Edition, McGraw Hill, 1958 の中のコバルトとシリコンの状態図から、シリコンと約 12 重量% のコバルトとが合金化することにより、融点は約 1200 に下がる。図 9 は、TGA / DTA を実行した後の混合物の X 線回折を示す。これは、大量のコバルトシリサイドが存在することを示している。TGA は、熔融が 1141 で起こることを示し、状態図ではコバルトシリサイドの最低融点が約 1200 であることが示されているが、その差は十分に小さく、熔融がコバルトシリサイドのものであり、窒素の存在によって融点が若干低下したことを示唆する。一部の反応しなかったコバルトも存在していた。検出可能な窒化シリコンは存在しなかった。

【0057】

10

実施例 3

銀 70 重量%、銅 27 重量%、マンガン 3 重量% の合金粉末と窒化シリコン粉末とを体積比 1 : 1 で、乳鉢と乳棒を使って混合した。この混合物を窒素下で約 1300 まで加熱することにより、DTA / TGA を同時に行った。この分析中、混合物をアルミナのるつぼの中に入れた。窒素の流速は 100 mL / 分であった。加熱速度は 10 / 分であった。図 10 は、DTA / TGA の実行の結果を示す。TGA によってわかるように、反応は約 737 で始まり、その結果、3 % 弱の重量損失があり、これは、窒化シリコンから窒素が解放されたことを示唆する。DTA の実行中、約 780 でわずかな発熱とわずかな吸熱が観察され、これは発熱点で反応が起こり、吸熱点で熔融が起こったことを示す。これに加え、吸熱は約 810 で見られる。銀と銅の比によって融点が 779 の合金が生成され、マンガンによって融点が若干高くなるため、810 での吸熱は、合金の熔融が起こったことを示す。

20

【0058】

実施例 4

銀 70 重量%、銅 27 重量%、コバルト 3 重量% の合金粉末と窒化シリコン粉末とを体積比 1 : 1 で、乳鉢と乳棒を使って混合した。この混合物を窒素下で約 1300 まで加熱することにより、DTA / TGA を同時に行った。この実行中、混合物をアルミナのるつぼの中に入れた。窒素の流速は 100 mL / 分であった。加熱速度は 10 / 分であった。図 11 は、DTA / TGA の実行の結果を示す。TGA によってわかるように、反応は約 737 で始まり、その結果、3 % 弱の重量損失があり、これは、窒化シリコンから窒素が解放されたことを示している。DTA 実行中、同程度の温度で発熱が起こり、これより高い約 885 の温度で吸熱が観察され、これは合金が熔融したことを示す。

30

【0059】

実施例 1 と 2 は、窒化シリコンがコバルトとニッケル粉末と反応して、窒素放出によってシリサイドを形成することを示している。窒素下での反応では、反応の開始は、ニッケルについては約 1225、コバルトでは 1137 である。これらは、図 3 の熱力学的計算により示唆される温度と若干異なる。この差は、形成されるシリサイドのすべてが組成比 1 : 1 の金属シリサイドであるとは限らず、したがって、形成の自由エネルギーが予想と若干異なるかもしれないという事実による可能性がある。

【0060】

40

実施例 3 と 4 は、窒化シリコン粉末と、ニッケルまたはコバルトより融点が有意に低い合金粉末との反応であった。70 重量パーセントの銀と 27 重量パーセントの銅という比率は、銀と銅の共晶組成を表す。その融点は 779 である。マンガンは 1245 で熔融するため、3 重量% のマンガンは銅と銀の共晶組成に添加することによって、融点は 800 強へと上昇する。コバルトは 1495 で熔融するため、銅と銀の共晶組成に 3 重量% のコバルトを添加すると、融点は約 880 に上昇する。これは、DTA 実行中に示される。コバルトまたはマンガンの量は、シリコン太陽電池の表面金属化として使用されるときに低融点合金に必要な量となるように設計された。TGA の実行中に見られるように、反応は両方の合金について約 737 で開始し、これによって 3 % 弱の重量損失が起こる。反応後の粉末の X 線解析では、感度が不十分であり、シリサイドのレベルは濃度が

50

低いためには見られなかった。確定的に証明されているわけではないが、重量損失は窒素の放出である可能性が最も高く、少量の交換金属成分を含む比較的低融点の合金は、電流キャリアとして機能できる、原則的に非交換金属の層とともに、ショットキ障壁高さの低い金属シリサイド層を形成するのに好適な温度で、窒化シリコンと反応することが確認された。

本出願は、特許請求の範囲に記載の発明を含め、以下の発明を包含する。

(1) 光起電力素子を作製する方法であって、

p型シリコンベースとn型シリコン層を有するシリコン基板を提供するステップと、
前記シリコン基板の前記n型シリコン層の上に窒化シリコン層を形成するステップと、
前記窒化シリコン層と接触させて交換金属を配置するステップと、
前記交換金属と接触させて非交換金属を配置するステップと、
前記シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属を焼成して、前記n型シリコン層との金属シリサイドの接点と、前記金属シリサイドの接点と接触する導電性金属の電極を形成するステップと、
を含む方法。

10

(2) 前記交換金属は、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデンおよびマンガンの群からの1つまたは複数の金属である、(1)に記載の方法。

(3) 前記非交換金属は、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、ヒ素、アンチモン、亜鉛、金、カドミウムおよびベリリウムの群からの1つまたは複数の金属である、(1)に記載の方法。

20

(4) 前記窒化シリコン層と接触して配置された前記交換金属と、前記交換金属と接触して配置された前記非交換金属はどちらも、フラックスで被覆される、(1)に記載の方法。

(5) 前記交換金属と前記非交換金属が組み合わされて金属組成物が生成され、前記金属組成物はその後、前記n型シリコン層の上に堆積される、(1)に記載の方法。

(6) 前記交換金属は、0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルの中のいずれか2つの値の間(これら2つの値を含む)の平均直径を有する粒子の形態である、(2)に記載の方法。

(7) 前記非交換金属は、0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルの中のいずれか2つの値の間(これら2つの値を含む)の平均直径を有する粒子の形態である、(3)に記載の方法。

30

(8) 前記金属組成物の前記交換金属と前記非交換金属は、交換金属と非交換金属の合金の形態であり、前記合金は、0.2、0.5、1、3、5および10マイクロメートルの中のいずれか2つの値の間(これら2つの値を含む)の平均直径を有する合金粒子の形態である、(5)に記載の方法。

(9) 前記交換金属は、前記金属組成物の総金属の1から40重量パーセントを構成する、(8)に記載の方法。

(10) 前記合金粒子はフラックスによって被覆される、(8)に記載の方法。

(11) 前記シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属は、400から950の間の温度で焼成される、(1)に記載の方法。

40

(12) 前記シリコン基板、窒化シリコン層および交換金属は、 10^{-6} 気圧以下の酸素分圧を有する低酸素雰囲気中で焼成される、(11)に記載の方法。

(13) シリコン太陽電池を作製する方法であって、

p型シリコンベースとn型シリコン層を有するシリコン基板を提供するステップと、
前記シリコン基板の前記n型シリコン層の上に窒化シリコンの反射防止層を形成するステップと、

前記窒化シリコンの反射防止層と接触させて交換金属を配置するステップと、

前記交換金属と接触させて非交換金属を配置するステップと、

前記シリコン基板、窒化シリコン層、交換金属および非交換金属を焼成して、前記n型シリコン層との金属シリサイドの接点と、前記金属シリサイドの接点と接触する導電性金

50

属の電極を形成するステップと、
を含む方法。

(14) 前記交換金属と非交換金属は、薄膜堆積によって、前記窒化シリコンの反射防止層と接触して配置される、(13)に記載の方法。

(15) 前記交換および非交換金属は、厚膜堆積によって、前記窒化シリコンの反射防止層と接触して配置される、(13)に記載の方法。

(16) 前記反射防止コーティングの厚さは、70から100ナノメートルの範囲である、(13)に記載の方法。

(17) 前記交換金属は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンから選択される1つまたは複数の金属であり、

10

前記非交換金属は、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウムおよびベリリウムから選択される1つまたは複数の金属である、(13)に記載の方法。

(18) 光電池の窒化シリコンの反射防止層の上に電気接点を生成するための厚膜組成物であって、

ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせの群から選択される1つまたは複数の交換金属と、

銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、金、カドミウム、ベリリウムおよびそれらの組み合わせから選択される1つまたは複数の非交換金属と、
を含み、

20

前記交換および非交換金属は、有機媒体中にあり、

前記交換金属と非交換金属は、0.2から10マイクロメートルの範囲の平均直径を有する粒子の形態である組成物。

(19) 前記交換金属と非交換金属は合金化され、前記合金の粒子の形態である、(18)に記載の厚膜組成物。

(20) n型シリコン層を有する基板と、

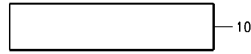
前記n型シリコン層の上に堆積され、これに接着された接点であって、前記接点は金属シリサイドから構成され、前記金属は、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、モリブデンおよびそれらの組み合わせの群から選択され、前記金属シリサイドの接点は、接触抵抗が0.8 eV未満の、前記n型シリコン層とのショットキ障壁高さの低い接点を提供するような接点と、

30

前記金属シリサイドの接点に接着され、その上に堆積され、銀、銅、錫、ビスマス、鉛、アンチモン、ヒ素、亜鉛、ゲルマニウム、金、カドミウム、ベリリウムおよびそれらの組み合わせの群から選択される導電性金属から構成される導電性金属の電極と、
を備える光起電力素子。

【図 1 A】

FIG. 1A



【図 1 B】

FIG. 1B



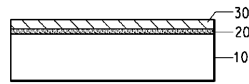
【図 1 C】

FIG. 1C



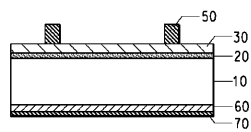
【図 1 D】

FIG. 1D



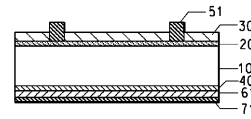
【図 1 E】

FIG. 1E



【図 1 F】

FIG. 1F



【図 2 A】

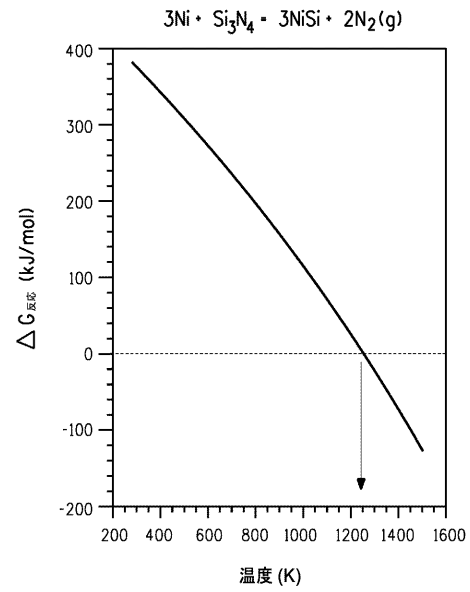


FIG. 2A

【図 2 B】

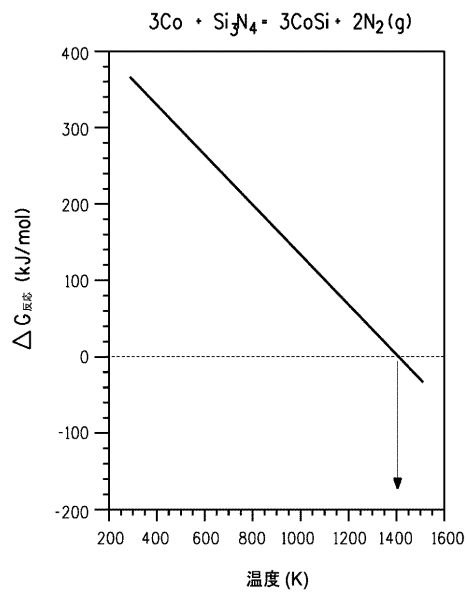


FIG. 2B

【図 2 C】

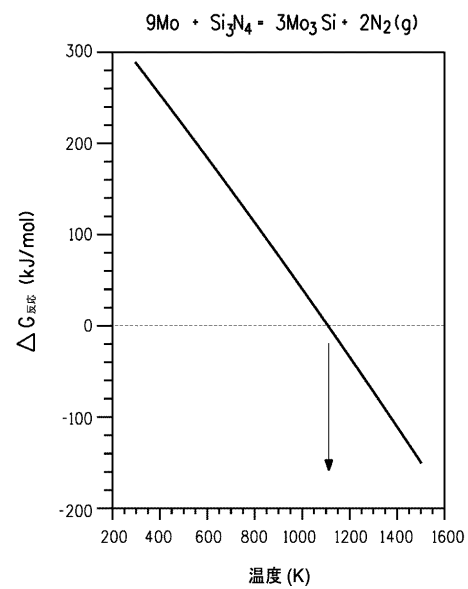


FIG. 2C

【図 2 D】

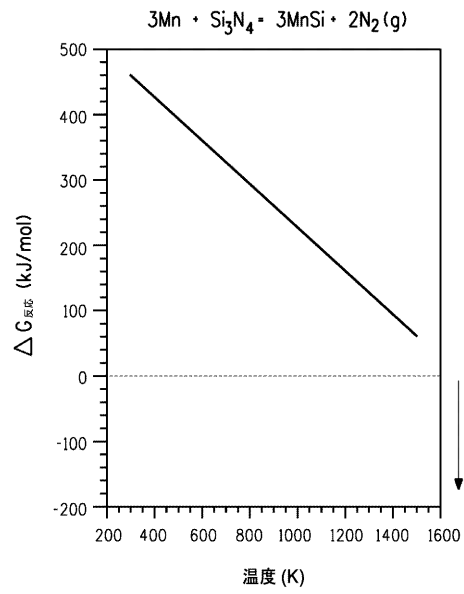


FIG. 2D

【図 2 E】

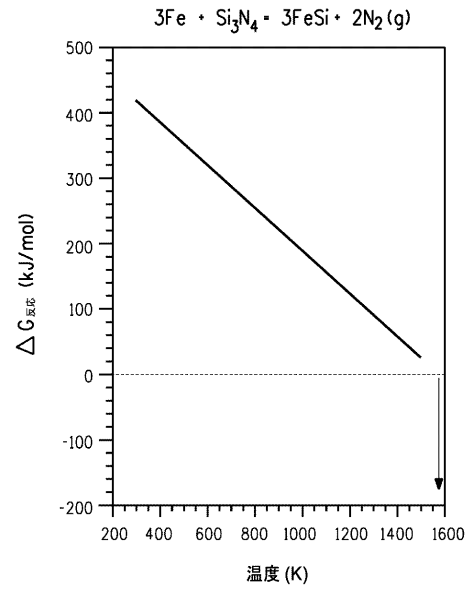


FIG. 2E

【図 3】

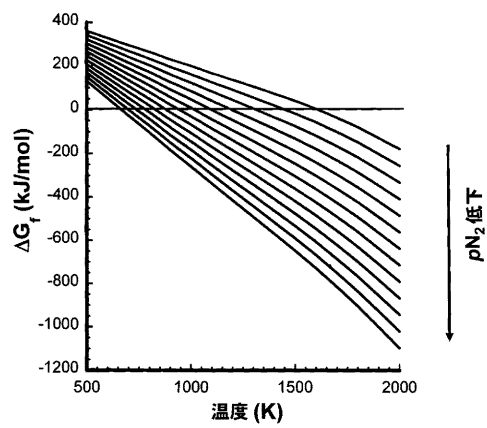


FIG. 3

【図 4】

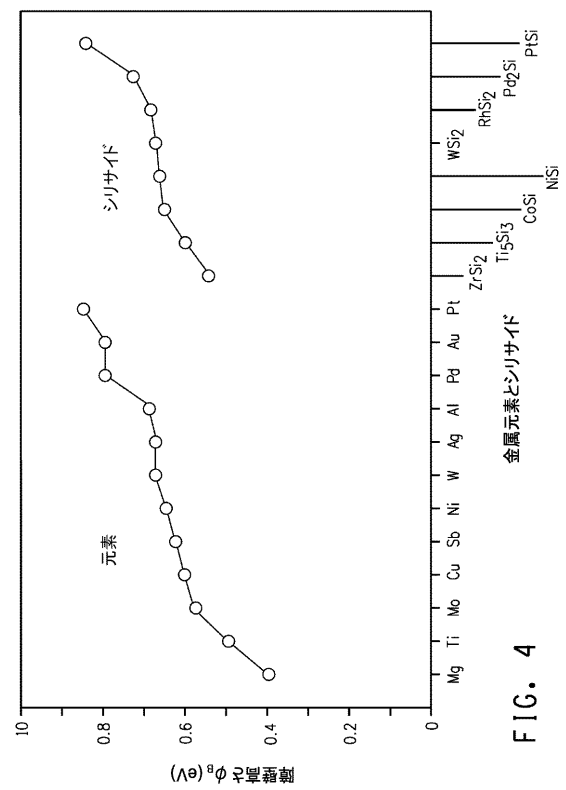


FIG. 4

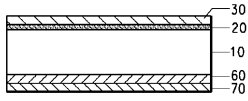
【図 5 A】

FIG. 5A



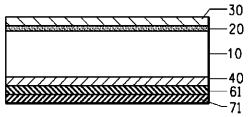
【図 5 B】

FIG. 5B



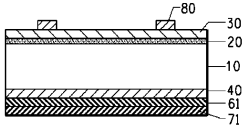
【図 5 C】

FIG. 5C



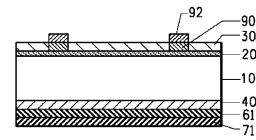
【図 5 D】

FIG. 5D



【図 5 E】

FIG. 5E



【図 6】

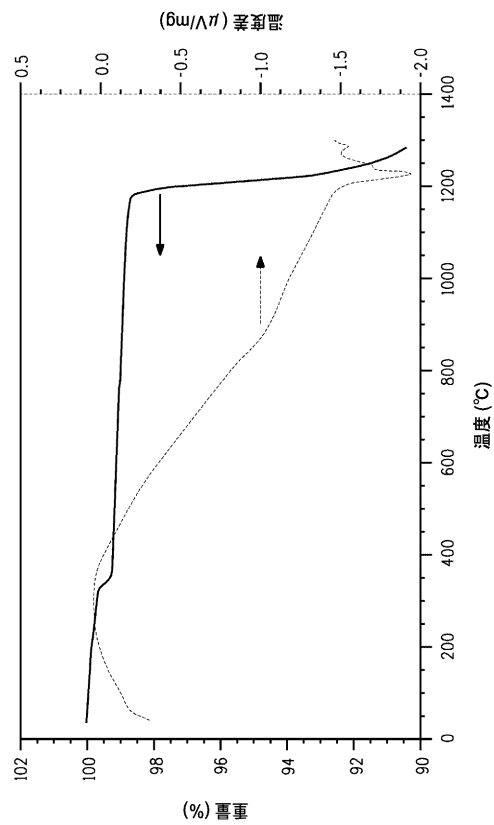


FIG. 6

【図 7】

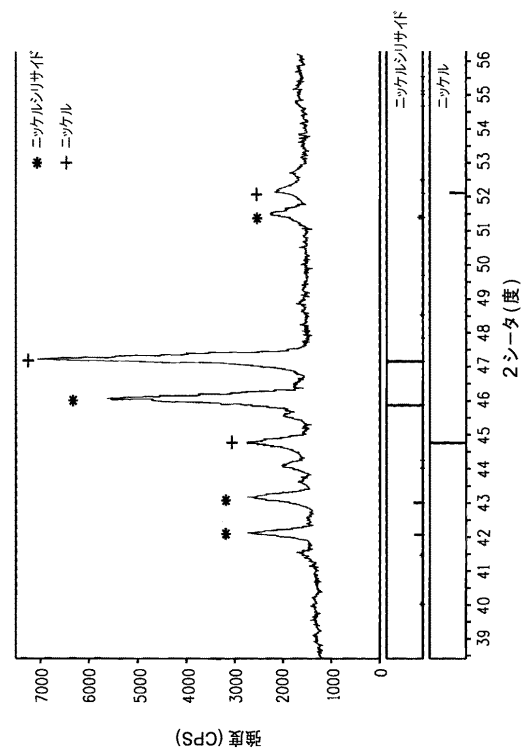


FIG. 7

【図 8】

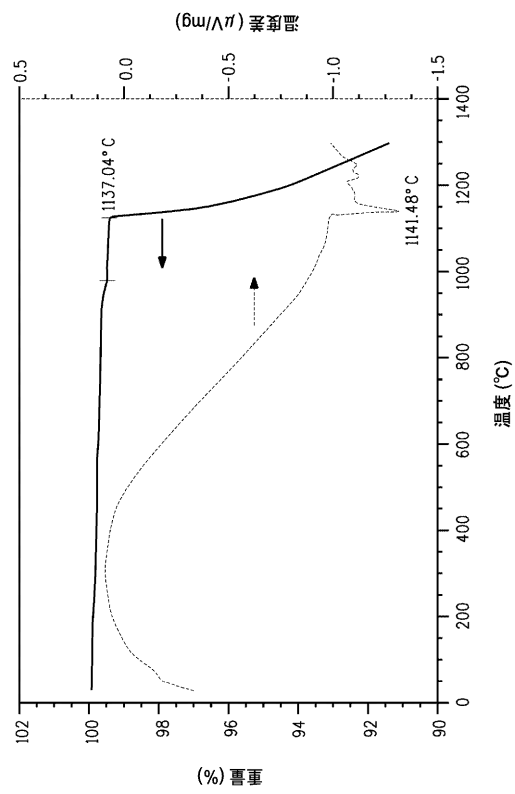


FIG. 8

【図 9】

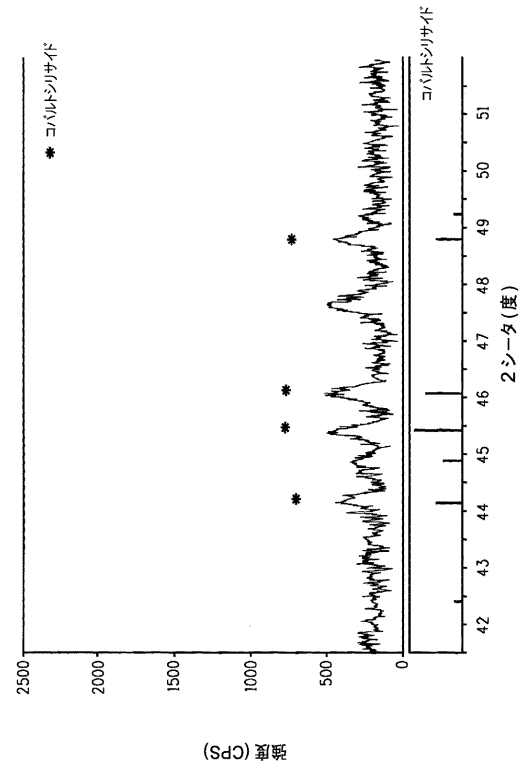


FIG. 9

【図 10】

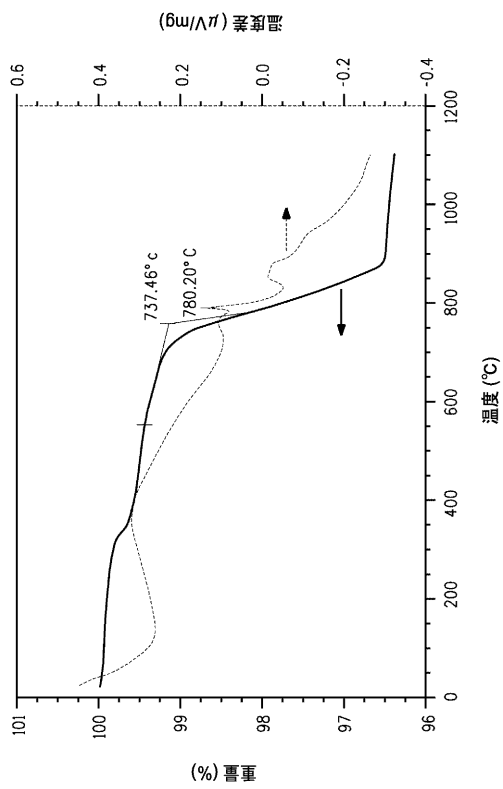


FIG. 10

【図 11】

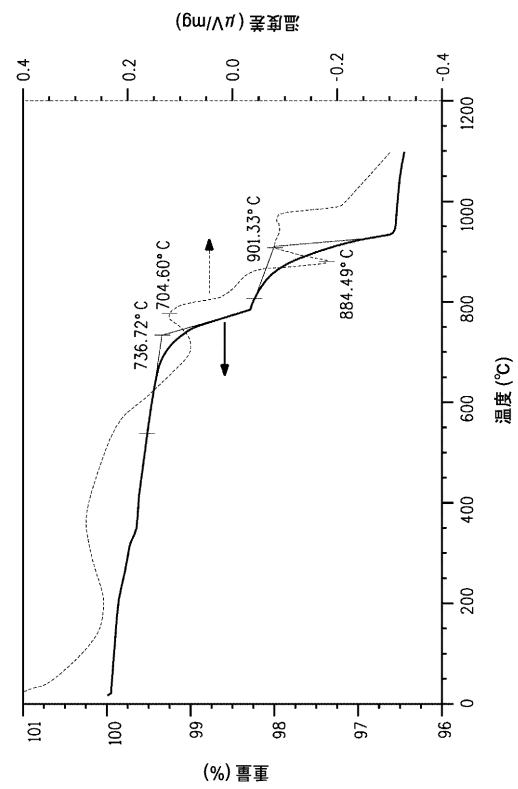


FIG. 11

フロントページの続き

(73)特許権者 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 ベンチャー 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ー
レーン 312

(72)発明者 ハワード デイビッド グリックスマン

アメリカ合衆国 27707 ノースカロライナ州 ダラム コルビル ロード 4106

(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

審査官 森江 健蔵

(56)参考文献 特開2000-114559(JP,A)

国際公開第2008/134417(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/0224