

(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2011-522423

(P2011-522423A)

(43) 公表日 平成23年7月28日 (2011.7.28)

(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 0 4 9
H O 1 L 31/10 (2006.01)		H O 1 L 31/10		A	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-511805 (P2011-511805)	(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、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成21年5月28日 (2009.5.28)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成22年11月26日 (2010.11.26)	(72) 発明者	ハイシン ヤン アメリカ合衆国 27516 ノースカロ ライナ州 チャペル ヒル ニュー パー クサイド ドライブ 402
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/045412		
(87) 国際公開番号	W02009/146356		
(87) 国際公開日	平成21年12月3日 (2009.12.3)		
(31) 優先権主張番号	61/056,602		
(32) 優先日	平成20年5月28日 (2008.5.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電池の導体：サブミクロン粒子を含む組成物

(57) 【要約】

本発明の実施形態は、太陽電池装置で使用されるシリコン半導体装置と伝導性厚膜組成物とに関する。

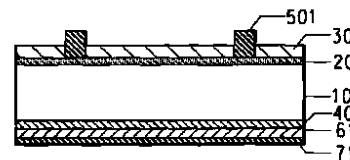


FIG. 1F

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- (a) 半導体基板、1つまたは複数の絶縁膜、厚膜組成物を準備する工程、
- (b) 前記半導体基板に前記絶縁膜を塗布する工程、
- (c) 前記半導体基板上の絶縁膜に前記厚膜組成物を塗布する工程、
- (d) 前記半導体、絶縁膜、及び厚膜組成物を焼成する工程、

を含む方法により製造される半導体装置であって、前記厚膜組成物は、

- (i) 1つまたは複数の導電性材料、
- (i i) 1つまたは複数の無機結合剤、
- (i i i) 有機ビヒクル、

を含み、無機成分の1～15%はサブミクロン粒子である、装置。

10

【請求項 2】

電極を含む半導体装置であって、前記電極は、焼成の前に、

- (a) 1つまたは複数の導電性材料、
- (b) 1つまたは複数の無機結合剤、
- (c) 有機ビヒクル、

を含む組成物を含み、無機成分の1～15%がサブミクロン粒子である、装置。

【請求項 3】

前記無機成分の85～99%は1.5～10ミクロンのd50を有する、請求項2に記載の装置。

20

【請求項 4】

前記1つまたは複数の導電性材料は銀を含む、請求項2に記載の装置。

【請求項 5】

前記サブミクロン粒子は銀を含む、請求項4に記載の装置。

【請求項 6】

前記サブミクロン粒子は0.1～1ミクロンのd50を有する、請求項2に記載の装置

。

【請求項 7】

前記サブミクロン粒子は0.1～0.6ミクロンのd50を有する、請求項2に記載の装置。

30

【請求項 8】

前記無機成分は双峰粒度分布を有する、請求項2に記載の装置。

【請求項 9】

前記厚膜組成物はさらに1つまたは複数の添加剤を含む、請求項2に記載の装置。

【請求項 10】

前記1つまたは複数の添加剤は、

- (a) Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Crから選択される金属と、
- (b) Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Crから選択される1つまたは複数の金属の金属酸化物と、
- (c) 焼成されると(b)の金属酸化物を生成可能な任意の化合物と、
- (d) それらの混合物と、

40

からなる群から選択される成分を含む、請求項9に記載の装置。

【請求項 11】

前記1つまたは複数の無機添加剤はZnOを含む、請求項10に記載の装置。

【請求項 12】

前記サブミクロン粒子はさらにZnOと無機結合剤とを含む、請求項5に記載の装置。

【請求項 13】

絶縁膜と半導体基板をさらに含む請求項2に記載の装置。

【請求項 14】

50

請求項 2 に記載の半導体装置を含む太陽電池。

【請求項 15】

前記絶縁膜は、酸化チタン、窒化シリコン、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、酸化シリコン、酸化シリコン/酸化チタンから選択される 1 つまたは複数の成分を含む、請求項 13 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、太陽電池装置で使用されるシリコン半導体装置と導電性厚膜組成物とに関する。

【背景技術】

10

【0002】

p 型基部を有する従来の太陽電池構造は、電池の前面側（太陽側または照射側とも呼ばれる）にあってよい負極と、反対側にあってよい正極とを有する。半導体本体の p n 接合にかかる適切な波長の放射は、本体内に正孔 - 電子対を発生するための外部エネルギー源として働く。p n 接合に存在する電位差のために、正孔と電子は互いに反対方向に接合を横断し、これにより外部回路に電力を供給可能な電流の流れを生じさせる。ほとんどの太陽電池は金属化された（すなわち導電性金属接触を備える）シリコンウェーハの形式をとる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0003】

電気的性能を改善した組成物、構造（例えば、半導体、太陽電池、またはフォトダイオード構造）、半導体装置（例えば、半導体、太陽電池、またはフォトダイオード装置）と、その製造方法の要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の実施形態は、（a）1 つまたは複数の導電性材料、（b）1 つまたは複数の無機結合剤、（c）無機成分の 1 ~ 15 % がサブミクロン粒子である有機ビヒクル、を含む組成物に関する。一実施形態では、無機成分の 85 ~ 99 % が 1 . 5 ~ 10 ミクロンの平均粒径 d 50 を有することができる。一実施形態では、1 つまたは複数の導電性材料は銀を含んでよい。一実施形態では、銀の一部はサブミクロン粒子を含む。一実施形態では、サブミクロン粒子は 0 . 1 ~ 1 ミクロンの平均粒径 d 50 を有する。一実施形態では、サブミクロン粒子は 0 . 1 ~ 0 . 6 ミクロンの平均粒径 d 50 を有する。一実施形態では、粒子は双峰粒度分布を有する。

30

【0005】

組成物は、（a）Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Cr から選択される金属、（b）Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Cr から選択される 1 つまたは複数の金属の金属酸化物、（c）焼成されると（b）の金属酸化物を生成可能な任意の化合物、（d）それらの混合物、からなる群から選択される 1 つまたは複数の添加剤を含んでよい。一実施形態では、添加剤は ZnO、または焼成されると ZnO を形成する化合物を含んでよい。一実施形態では、ZnO および / または無機結合剤はサブミクロン粒子を含んでよい。ZnO は全組成の 2 ~ 10 wt % であってよい。ガラスフリットは全組成の 1 ~ 6 wt % であってよい。導電性材料は Ag を含んでよい。Ag は組成物中の固体の 90 ~ 99 wt % であってよい。一実施形態では、無機成分は全組成の 70 ~ 95 wt % であってよい。

40

【0006】

別の実施形態は、（a）半導体基板、1 つまたは複数の絶縁膜、本明細書に記載の厚膜組成物を設ける工程、（b）半導体基板に絶縁膜を塗布する工程、（c）半導体基板上の絶縁膜に厚膜組成物を塗布する工程、（d）半導体、絶縁膜、厚膜組成物を焼成する工程

50

、を含む半導体装置の製造方法に関する。一態様では、絶縁膜は、酸化チタン、窒化シリコン、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、酸化シリコン、酸化シリコン/酸化チタンから選択される１つまたは複数の成分を含んでよい。

【0007】

別の実施形態は、本明細書に記載の方法により製造される半導体装置に関する。一態様は、焼成に先立って本明細書に記載の組成物を含む電極を含む半導体装置に関する。一実施形態は半導体装置を含む太陽電池に関する。

【0008】

一実施形態は、半導体基板、絶縁膜、前面側電極を含む半導体装置に関し、前面側電極は珪酸亜鉛、珪酸亜鉛鉱、ビスマス珪酸塩からなる群から選択される１つまたは複数の成分を含む。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】半導体装置の製造を説明する処理フロー図である。

【0010】

図1で示される参照符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：窒化シリコン膜、酸化チタン膜、または酸化シリコン膜

40：p⁺層（裏面フィールド：BSF (back surface field))

20

60：裏面側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（裏面アルミニウムペーストを焼成することにより得られる）

70：裏側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（裏面銀ペーストを焼成することにより得られる）

500：本発明による前面側に形成された銀ペースト

501：本発明による銀の前面電極（前面側銀ペーストを焼成することにより形成される）

【発明を実施するための形態】

30

【0011】

向上された効率を有する改善された太陽電池が必要である。増大された高さを有する狭い導体線の形成に好適な導電性組成物が必要である。本発明の一態様はサブミクロン粒子を含む組成物に関する。組成物は厚膜組成物であってよい。これらの組成物は太陽電池電極を形成するために使用することができる。電極は太陽電池の前面側にあってよい。一実施形態では、電極線は狭く、そして増大された高さを有することができる。

【0012】

本明細書で使用されるように、「厚膜組成物」とは、基板上で焼成されると1～100ミクロンの厚さを有する組成物を指す。厚膜組成物は導電性材料、ガラス組成物、有機ピヒクルを含んでよい。厚膜組成物は追加成分を含んでよい。本明細書で使用されるように、追加成分は「添加剤」と称される。

40

【0013】

本明細書に記載の組成物は、１つまたは複数の電気的機能材料と、有機媒体中に分散した１つまたは複数のガラスフリットとを含む。これらの組成物は厚膜組成物であってよい。組成物はまた１つまたは複数の添加剤を含んでよい。例示的な添加剤としては、金属、金属酸化物、または焼成中にこれらの金属酸化物を生成することができる任意の化合物が挙げられる。

【0014】

一実施形態では、電気的機能粉体は導電性粉体であってよい。一実施形態では、組成物（例えば導電性組成物）は、半導体装置において使用することができる。本実施形態の一

50

態様では、半導体装置は太陽電池またはフォトダイオードであってよい。本実施形態の別の態様では、半導体装置は広範な半導体装置の1つであってよい。一実施形態では、半導体装置は太陽電池であってよい。

【0015】

一実施形態では、本明細書に記載の厚膜組成物は、太陽電池において使用することができる。本実施形態の一態様では、太陽電池効率は基準太陽電池セルの70%より高いかもしれない。別の実施形態では、太陽電池効率は基準太陽電池セルの80%より高いかもしれない。太陽電池効率は基準太陽電池セルの90%より高いかもしれない。

【0016】

一実施形態では、分散液中の無機成分に対する厚膜組成物中の有機媒体の比率は、当業者により決定されるペーストの塗布方法と使用される有機媒体の種類に依存してよい。一実施形態では、分散液は、良好な濡れ性を得るために70~95wt%の無機成分と5~30wt%の有機媒体(ベヒクル)を含んでよい。

【0017】

一実施形態では、無機成分の一部はサブミクロン粒子であってよい。本実施形態の一態様では、サブミクロン粒子は0.1~1ミクロンの平均粒径d50を有することができる。別の態様では、サブミクロン粒子は0.1~0.8ミクロンの平均粒径d50を有することができる。別の態様では、サブミクロン粒子は0.2~0.6ミクロンの平均粒径d50を有することができる。

【0018】

一実施形態では、サブミクロン粒子は組成物の1~15wt%であってよい。別の実施形態では、サブミクロン粒子は組成物の2~10wt%であってよい。別の実施形態では、サブミクロン粒子は組成物の3~6wt%であってよい。

【0019】

一実施形態では、サブミクロン粒子は導電性材料の一部を含んでよい。一態様では、導電性材料の1~15wt%はサブミクロン粒子であってよい。別の態様では、導電性材料の2~10wt%はサブミクロン粒子であってよい。別の態様では、導電性組成物の3~6wt%はサブミクロン粒子であってよい。

【0020】

一実施形態では、組成物の一部は1.5~10ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、組成物の無機成分の85~99wt%は1.5~10ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、組成物の一部は2.0~7.0ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、組成物の一部は2.5~5.0ミクロンの平均粒径d50を有することができる。

【0021】

別の態様では、導電性材料は銀を含んでよい。一態様では、導電性材料の50~100wt%は銀であってよい。別の態様では、導電性材料の70~99wt%、70~98wt%または80~95wt%は銀であってよい。

【0022】

ガラスフリット

本発明の一態様では、組成物はガラスフリット組成物を含む。本発明に有用なガラスフリット組成物は当業者により容易に理解される。例えば、前面側の太陽電池電極を作製するために使用される組成物に有用なガラスフリット組成物を使用してよい。例示的なガラスフリット組成物は20~24wt%のSiO₂、0.2~0.8wt%のAl₂O₃、40~60wt%のPbO、5~8wt%のB₂O₃を含んでよい。一実施形態では、ガラスフリット組成物はまた随意的に3~7wt%のTiO₂を含んでよい。一実施形態では、ガラスフリット組成物はまた随意的に1つまたは複数のフッ素含有成分(限定しないがフッ素、フッ化物、酸化フッ化金属化合物等の塩類を含む)を含んでよい。このようなフッ素含有

10

20

30

40

50

成分としては、限定しないが PbF_2 、 BiF_3 、 AlF_3 、 NaF 、 LiF 、 KF 、 CsF 、 ZrF_4 、 TiF_4 、および / または ZnF_2 が挙げられる。一実施形態では、ガラスフリット組成物は 8 ~ 13 wt % の PbF_2 を含んでよい。

【0023】

本実施形態の別の態様では、厚膜組成物は、有機媒体中に分散した電気的機能粉体とガラスセラミックフリットを含んでよい。一実施形態では、これらの厚膜導体組成物は半導体装置において使用することができる。本実施形態の一態様では、半導体装置は太陽電池またはフォトダイオードであってよい。

【0024】

導電性材料

一実施形態では、厚膜組成物は、適切な電気的機能特性を組成物に与える機能相を含んでよい。一実施形態では、電気的機能粉体は導電性粉体であってよい。一実施形態では、電気的機能相は導電性材料（本明細書では導電性粒子とも称する）を含んでよい。導電性粒子は例えば導電性粉体、導電性フレークまたはその混合物を含んでよい。

【0025】

一実施形態では、導電性粒子は Ag を含んでよい。別の実施形態では、導電性粒子は銀 (Ag) とアルミニウム (Al) を含んでよい。別の実施形態では、導電性粒子は例えば Cu 、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 、 Al 、 Ag-Pd 、 Pt-Au 等の 1 つまたは複数を含んでよい。一実施形態では、導電性粒子は、(1) Al 、 Cu 、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 、(2) Al 、 Cu 、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt の合金、(3) これらの混合物の 1 つまたは複数を含んでよい。

【0026】

一実施形態では、組成物の機能相は、導電性である被覆または非被覆銀粒子を含んでよい。銀粒子が被覆される実施形態では、銀粒子は界面活性剤で少なくとも部分的に覆われる。一実施形態では、界面活性剤は以下の非限定的界面活性剤の 1 つまたは複数を含んでよい：ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の塩、パルミチン酸塩、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸およびリノール酸の塩、そしてこれらの混合物。対イオンは限定しないが水素、アンモニウム、ナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物であってよい。

【0027】

一実施形態では、銀はペースト組成物の 60 ~ 90 wt % であってよい。別の実施形態では、銀はペースト組成物の 70 ~ 85 wt % であってよい。別の実施形態では、銀はペースト組成物の 75 ~ 85 wt % であってよい。別の実施形態では、銀はペースト組成物の 78 ~ 82 wt % であってよい。

【0028】

一実施形態では、銀は組成物中の固体の 90 ~ 99 wt % であってよい（すなわち有機ビヒクルを除いた）。別の実施形態では、銀は組成物中の固体の 92 ~ 97 wt % であってよい。別の実施形態では、銀は組成物中の固体の 93 ~ 95 wt % であってよい。

【0029】

本明細書で使用されるように、「粒径」は「平均粒径」を意味するものとし、「平均粒径」は 50 % 体積分分布粒径を意味する。体積分分布粒径は、限定しないが Microtrac 粒径分析器を使用するレーザー回折および分散法を含む当業者により理解される多くの方法により決定されてよい。

【0030】

一実施形態では、導電性材料の一部はサブミクロン粒子であってよい。本実施形態の一態様では、サブミクロン粒子は 0.1 ~ 1 ミクロンの平均粒径 d_{50} を有することができる。別の態様では、サブミクロン粒子は 0.1 ~ 0.8 ミクロンの平均粒径 d_{50} を有することができる。別の態様では、サブミクロン粒子は 0.2 ~ 0.6 ミクロンの平均粒径 d_{50} を有することができる。

【0031】

10

20

30

40

50

一実施形態では、導電性材料の1～15wt%はサブミクロン粒子であってよい。別の態様では、導電性材料の2～10wt%はサブミクロン粒子であってよい。別の態様では、導電性組成物の3～6wt%はサブミクロン粒子であってよい。

【0032】

一実施形態では、導電性材料の一部は1.5～10ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、導電性材料の85～99wt%は1.5～10ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、導電性材料の一部は2.0～7.0ミクロンの平均粒径d50を有することができる。本実施形態の一態様では、導電性材料の一部は2.5～5.0ミクロンの平均粒径d50を有することができる。

10

【0033】

添加剤

一実施形態では、厚膜組成物は1つまたは複数の添加剤を含んでよい。一実施形態では、添加剤は以下の1つまたは複数から選択されてよい：(a)Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Crから選択される金属、(b)Zn、Pb、Bi、Gd、Ce、Zr、Ti、Mn、Sn、Ru、Co、Fe、Cu、Crから選択される1つまたは複数の金属の金属酸化物、(c)焼成されると(b)の金属酸化物を生成可能な任意の化合物、(d)それらの混合物。

【0034】

一実施形態では、添加剤はZn含有添加剤を含んでよい。Zn含有添加剤は、(a)Zn、(b)Znの金属酸化物、(c)焼成されるとZnの金属酸化物を生成可能な任意の化合物、(d)その混合物の1つまたは複数を含んでよい。一実施形態では、Zn含有添加剤はZn樹脂酸塩を含んでよい。

20

【0035】

一実施形態では、Zn含有添加剤はZnOを含んでよい。一実施形態では、ZnOの一部はサブミクロン粒子を含んでよい。

【0036】

一実施形態では、ZnOは全組成の2～10wt%の範囲の組成物中に存在してよい。一実施形態では、ZnOは全組成の3～7wt%の範囲の組成物中に存在してよい。一実施形態では、ZnOは全組成の4～6wt%の範囲の組成物中に存在してよい。

30

【0037】

有機媒体

一実施形態では、本明細書に記載の厚膜組成物は有機媒体を含んでよい。無機成分は、例えばペーストを形成するための機械的な混合により有機媒体と混合されてよい。様々な不活性粘性物質を有機媒体として使用することができる。一実施形態では、有機媒体は無機成分が適切な安定度で分散されたものであってよい。一実施形態では、媒体の流動特性は、組成物に対し、固体の安定分散性、スクリーン印刷のための適切な粘度とチキソトロピー、基板およびペースト固体の適切な濡れ性、良好な乾燥速度、および良好な焼成特性を含むある塗布性を貸与することができる。一実施形態では、厚膜組成物中に使用される有機ビヒクルは非水性不活性液であってよい。増粘剤、安定剤、および/または他の一般の添加剤を含んでも含まなくてよい様々な有機ビヒクルの使用が考えられる。有機媒体は重合体の溶媒溶液であってよい。一実施形態では、有機媒体はまた界面活性剤など1つまたは複数の成分を含んでよい。一実施形態では、重合体はエチルセルロースであってよい。他の例示的な重合体としては、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、低級アルコールのポリメタクリレート、エチレングリコールモノアセタートのモノブチルエーテル、またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、本明細書に記載の厚膜組成物に有用な溶媒としては、エステルアルコール、アルファまたはベータテルピネオールなどのテルペン、あるいはこれらとケロシン、フタル酸ジブチル、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセタート、ヘキシレングリコール、高沸点アルコール、アルコールエステルなどの他の溶媒との混合物が挙げ

40

50

られる。別の実施形態では、有機媒体は、基板への塗布後に急速な硬化を促進するための揮発性液体を含んでよい。

【0038】

一実施形態では、例えば、重合体は全組成の8wt%から11wt%の範囲の有機媒体中に存在してよい。厚膜銀の組成は、有機媒体との所定のスクリーン印刷可能粘度に調節されてよい。

【0039】

焼成厚膜組成物

一実施形態では、有機媒体は半導体装置の乾燥および焼成中に除去されてよい。一態様では、ガラスフリット、Ag、添加剤は、電極を形成するために焼成中に焼結させられてよい。焼成された電極は、焼成および焼結処理から生じる成分、組成物等を含んでよい。

【0040】

本実施形態の一態様では、半導体装置は太陽電池またはフォトダイオードであってよい。

【0041】

半導体装置の製造方法

一実施形態は半導体装置を製造する方法に関する。一実施形態では、半導体装置は太陽電池装置に使用することができる。半導体装置は、焼成前に本明細書に記載の組成物を含んでよい前面側電極（照射側）を含むことができる。

【0042】

一実施形態では、半導体装置の製造方法は、(a)半導体基板を設ける工程、(b)半導体基板に絶縁膜を塗布する工程、(c)絶縁膜に本明細書に記載の組成物を塗布する工程、(d)装置を焼成する工程を含む。

【0043】

本明細書に記載の方法と装置に有用な例示的な半導体基板は当業者により理解される。例示的な半導体基板としては、限定しないが単結晶シリコン、多結晶シリコン、リボンシリコンが挙げられる。半導体基板は接合を有することができる。半導体基板をリンとホウ素でドーピングしてp/n接合を形成してよい。半導体基板のドーピング方法は当業者により理解される。

【0044】

当業者により理解されるように、半導体基板は寸法（長さ×幅）と厚さが変化してよい。非限定的な実施例では、半導体基板の厚さは50～500ミクロン、100～300ミクロン、または140～200ミクロンであってよい。非限定的な実施例では、半導体基板の長さとは幅は両者とも等しく100～250mm、125～200mm、または125～156mmであってよい。

【0045】

本明細書に記載の方法と装置に有用な例示的な絶縁膜は当業者により理解される。例示的な絶縁膜としては限定しないが、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化チタン、 SiN_x ：H、水素化アモルファス窒化シリコン、酸化シリコン/酸化チタン膜が挙げられる。絶縁膜は、PECVD、CVD、および/または当業者によく知られた他の技術により形成されてよい。絶縁膜が窒化シリコンである一実施形態では、窒化シリコン膜はプラズマ化学気相成長法（PECVD）、熱CVD処理、または物理気相蒸着法（PVD）で形成されてよい。絶縁膜が酸化シリコンである実施形態では、酸化シリコン膜は、熱酸化、熱CVD、プラズマCVD、またはPVDにより形成されてよい。絶縁膜（または層）は反射防止被膜（ARC：anti-reflective coating）と称することがある。

【0046】

本明細書に記載の組成物は、限定しないがスクリーン印刷、インクジェット、共押し出し、シリンジ分注、直接描画、噴霧インクジェットを含む当業者によく知られた様々な方法によりARC塗布半導体基板に塗布されてよい。一実施形態では、組成物は、参照により

10

20

30

40

50

本明細書に援用する米国特許出願公開第2003/0100824号明細書に記載された方法と装置を使用して基板に塗布されてよい。組成物はパターンで塗布されてよい。組成物は所定形状でかつ所定位置において塗布されてよい。一実施形態では、組成物は前面側電極の導電性フィンガーとバスの両方を形成するために使用することができる。一実施形態では、導電性フィンガーの線幅は10~200ミクロン、40~150ミクロン、または60~100ミクロンであってよい。一実施形態では、導電性フィンガーの線幅は10~100ミクロン、15~80ミクロン、または20~75ミクロンであってよい。一実施形態では、導電性フィンガーの線の厚さは5~50ミクロン、10~35ミクロン、または15~30ミクロンであってよい。別の実施形態では、組成物は、導電性Si接触フィンガーを形成するために使用することができる。

10

【0047】

ARC塗布半導体基板に被覆された組成物は、当業者により理解されるように、例えば0.5~10分間乾燥されその後焼成されてよい。一実施形態では、揮発性溶剤および有機物は乾燥処理中に除去されてよい。焼成条件は当業者により理解されるだろう。例示的かつ非限定的焼成条件で、シリコンウェーハ基板は、1秒~2分間600~900°Cの最高温度まで加熱される。一実施形態では、焼成中に到達するシリコンウェーハ最高温度は1~10秒間で650~800°Cの範囲である。別の実施形態では、導電性厚膜組成物から形成される電極は、酸素と窒素の混合ガスからなる雰囲気中で焼成されてよい。この焼成処理は有機媒体を除去し、ガラスフリットを導電性厚膜組成物中のAg粉体で焼結させる。別の実施形態では、導電性厚膜組成物から形成される電極は、酸素を含まない不活性雰囲気中で有機媒体除去温度より高い温度で焼成されてよい。この焼成処理は、厚膜組成物中の銅などの卑金属導電性材料を焼結または溶融する。

20

【0048】

一実施形態では、焼成中、焼成される電極（好ましくはフィンガー）は絶縁膜と反応して絶縁膜に侵入し、シリコン基板との電気的接点を形成する。

【0049】

別の実施形態では、焼成の前に、他の導電性および装置強化材料が半導体装置の反対型領域に塗布され、本明細書に記載の組成物と同時に焼成または連続焼成される。装置の反対型領域は装置の反対側にある。上記材料は電気接点、パッシベーション層、はんだ付け可能なタブ領域として機能する。

30

【0050】

一実施形態では、反対型領域は装置の非照射（裏）側にあってよい。本実施形態の一態様では、裏面導電性材料はアルミニウムを含んでよい。例示的な裏面アルミニウム含有組成物と塗布方法は、例えば参照により本明細書に援用する米国特許出願公開第2006/0272700号明細書に記載されている。

【0051】

別の態様では、はんだ付け可能なタブ材料はアルミニウムと銀とを含んでよい。アルミニウムと銀とを含む例示的なタブ組成物は、例えば参照により本明細書に援用する米国特許出願公開第2006/0231803号明細書に記載されている。

【0052】

別の実施形態では、装置の反対型領域に塗布される材料は、並んで形成されているpおよびn領域のため、本明細書に記載の材料に隣接する。このような装置は、照射（前面）側の入射光を最大にするために装置の非照射（裏）側にすべての金属接触材料を配置する。

40

【0053】

半導体装置は、接合を有する半導体基板とその主要面に形成された窒化シリコン絶縁膜とからなる構造部材から以下の方法により製造されてよい。半導体装置の製造方法は、絶縁膜に侵入する能力を有する導電性厚膜組成物を絶縁膜上に所定形状でかつ所定位置に塗布する（被覆および印刷するなどの）工程と、次に、導電性厚膜組成物が溶融して絶縁膜を貫通し、これによりシリコン基板との電気接点をもたらすように焼成する工程と、を含

50

む。導電性厚膜組成物は、本明細書で説明したように有機ビヒクル内に分散される銀粉と、Zn含有添加剤と、300～600℃の軟化温度を有するガラスまたはガラス粉体混合物と、随意的には追加の金属/金属酸化物添加剤とからなる厚膜ペースト組成物である。

【0054】

本発明の一実施形態は、本明細書に記載の方法で製造される半導体装置に関する。本明細書に記載の組成物を含む装置は上述のように珪酸亜鉛を含んでよい。

【0055】

本発明の一実施形態は、上記方法で製造される半導体装置に関する。

【0056】

本明細書に記載の厚膜組成物と共に利用可能なさらなる基板、装置、製造方法等は、その全体を参照により本明細書に援用する米国特許出願公開第2006/0231801号明細書、米国特許出願公開第2006/0231804号明細書、米国特許出願公開第2006/0231800号明細書に記載される。

【実施例】

【0057】

有機媒体は、約100の有機溶媒中に重合体を溶解することにより用意された。有機媒体中には、銀粉、ガラスフリット、酸化亜鉛、他の添加剤を含む他の成分が加えられた。生成された混合物は、厚膜ペースト製造業においてよく知られた3本ロール混練処理により分散された。表1に示す組成物I、II、IIIが形成された。

【0058】

組成物IとIIのペーストは、印刷の前にRoki 40L-SHP-200XSフィルタカプセルを通してろ過された。組成物IIIは濾過なしで使用された。

【0059】

ペーストは、ID/OD 50/75μmの再利用可能なセラミックペン先端を使用して、nScript Inc製3D-450 Smart Pump(商標)プリンターにより室温で評価された。ポンプ圧は10psi～100psiであった。プリント速度は毎秒200mm～毎秒300mmであった。ペン先端と基板表面間のギャップは150μmである。

【0060】

10本の4インチ長の線の群が印刷され、20分間150で箱型オープン内で乾燥され、次に2分間850ピーク温度でベルト炉内で焼成された。

【0061】

10

20

30

【表 1】

表 1. 銀ペースト組成物のまとめ

成分	組成物Ⅰ	組成物Ⅱ	組成物Ⅲ
銀粉Ⅰ	81.05		
銀粉Ⅱ		81.05	
銀粉Ⅲ			81.05
ガラスフリットⅠ	2.5		
ガラスフリットⅡ		2.5	
ガラスフリットⅢ			2.5
酸化亜鉛	5.5	5.5	5.5
有機媒体	10.95	10.95	10.95

* 全組成の wt%に基づく

銀粉Ⅰ D10 = 0.88、D50 = 4.60、D95 = 10.73 ミクロンの寸法を有する球状およびフレーク形状の混合物。

銀粉Ⅱ D10 = 1.0、D50 = 1.71、D95 = 4.41 ミクロンの寸法と 0.44m²/g の表面積を有する球形粉体。

銀粉Ⅲ D10 = 0.26、D50 = 0.45、D95 = 1.67 ミクロンの寸法と 99.5%の固体を有する球形粉体。その表面積は 1.0m²/g である。

ガラスフリットⅠ D10 = 0.36、D50 = 0.61、D95 = 1.44 ミクロンの寸法を有する、ガラス組成物の wt%に基づく SiO₂ 23.0%、Al₂O₃ 0.4%、PbO 58.8%、B₂O₃ 7.8%。

ガラスフリットⅡ D10 = 0.42、D50 = 0.77、D90 = 1.96 ミクロンの寸法を有する、ガラス組成物の wt%に基づく SiO₂ 22.08%、Al₂O₃ 0.38%、PbO 46.68%、B₂O₃ 6.79%、TiO₂ 5.86%、PbF₂ 10.72%。

ガラスフリットⅢ D10 = 0.34、D50 = 0.50、D95 = 0.89 ミクロンの寸法を有する、ガラス組成物の wt%に基づく SiO₂ 22.08%、Al₂O₃ 0.38%、PbO 46.68%、B₂O₃ 6.79%、TiO₂ 5.86%、PbF₂ 10.72%。

酸化亜鉛は Aldrich Chemicals から購入された。

【 0 0 6 2 】

実施例Ⅰ

組成物Ⅰは、ペン先端が塞がれる前 5 分未満の間 5 0 p s i 未満のポンプ圧下で 5 0 / 7 5 ミクロンのペン先端を通過することができた。最良の結果の焼成された線は幅 8 3 ミクロン、高さ 1 3 ミクロンであった。

【 0 0 6 3 】

実施例ⅠⅠ

組成物Ⅰは、ペン先端が塞がれる前 3 0 分未満の間 6 0 p s i 未満のポンプ圧下で 7 5 / 1 2 5 ミクロンのペン先端を通過することができた。最良の結果の焼成された線は幅 1 0 0 ミクロン、高さ 1 2 ミクロンであった。

【 0 0 6 4 】

実施例ⅠⅠⅠ

組成物ⅠⅠは、印刷が停止される前少なくとも 3 0 分間 1 0 p s i ~ 1 0 0 p s i の範囲のポンプ圧下で 5 0 / 7 5 ミクロンのペン先端を通過することができた。最良の結果の焼成された線は幅 8 9 ミクロン、高さ 1 9 ミクロンであった。

【 0 0 6 5 】

実施例ⅠⅤ

9 5 . 5 対 4 . 5 の重量百分率比の組成物ⅠⅠと組成物ⅠⅠⅠの混合物は、印刷が停止される前少なくとも 3 時間 1 0 p s i ~ 8 0 p s i の範囲のポンプ圧下で 5 0 / 7 5 ミク

10

20

30

40

50

ロンのペン先端を通過することができた。最良の結果の焼成された線は幅 67 ミクロン、高さ 25 ミクロンであった。

【0066】

実施例 V

組成物 I I I は、30 p s i より大きなポンプ圧下 50 / 75 ミクロンのペン先端を通して印刷することができなかった。30 p s i 下では、印刷はペン先端が塞がれる前 5 秒未満の間続いた。

【0067】

実施例 V I

組成物 I I I は、60 p s i より大きなポンプ圧下 75 / 125 ミクロンのペン先端を通して印刷することができた。60 p s i 下では、印刷はペン先端が塞がれる前 5 分未満の間続いた。

10

【0068】

実施例 V I I

重量比率が 90 対 10 ~ 10 対 90 の範囲の組成物 I I と I I I の一連の混合物が用意され印刷された。組成物 I I I の重量比率が 30 % より大きくなると、50 / 75 ミクロンのペン先端は 1 分以内に塞がれた。

【0069】

実施例 V I I I

上記印刷された基板の効率を解析する。例示的な効率試験を以下に示す。実施例 I V の太陽電池の効率が他の実施例の太陽電池の効率より大きくなることが予測される。

20

【0070】

試験手順 - 効率

本明細書に記載の方法に従って作製された太陽電池は変換効率について試験される。効率を試験する例示的な方法を以下に示す。

【0071】

一実施形態では、本明細書に記載の方法に従って作製された太陽電池は、市販の効率測定用の I - V 試験装置 (S T - 1000) 内に配置される。I - V 試験装置内の X e アーク灯はよく知られた強度で直射日光を模擬し、電池の前面を照射した。

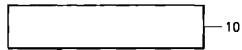
【0072】

試験装置は、電池の I - V 特性曲線を確定するための約 400 の負荷抵抗設定で電流 (I) と電圧 (V) を測定するために多点直接接触法を使用する。充填率 (F F) と効率 (E f f) の両方は I - V 特性曲線から計算される。

30

【図 1 A】

FIG. 1A



【図 1 B】

FIG. 1B



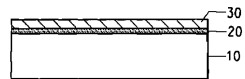
【図 1 C】

FIG. 1C



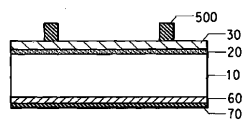
【図 1 D】

FIG. 1D



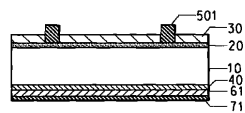
【図 1 E】

FIG. 1E



【図 1 F】

FIG. 1F



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/045412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01B1/22 H01L31/0224 H01B1/16

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)
H01B H01L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 713 092 A2 (DU PONT [US]) 18 October 2006 (2006-10-18) paragraphs [0014], [0 18], [0 19], [0 22], [0 23] - [0027], [0 31], [0 32], [0 34], [0 35] paragraphs [0040], [0 47], [0 54], [0 55] tables 2, 3, 4, 6 claims 1-4, 9, 10	1-15
X	EP 1 713 091 A2 (DU PONT [US]) 18 October 2006 (2006-10-18) paragraphs [0013], [0 14], [0 16], [0 17], [0 20], [0 21], [0 25], [0 29], [0 30] paragraphs [0035], [0 36], [0 39], [0 42] tables 3, 4 claims 1-3, 9, 10	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2009

Date of mailing of the international search report

20/08/2009

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

Vanier, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/045412

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1713092	A2	18-10-2006	AU	2006201558 A1	02-11-2006
			CN	101055896 A	17-10-2007
			JP	2006332032 A	07-12-2006
			KR	20060108545 A	18-10-2006
			US	2006231801 A1	19-10-2006
			US	2009120483 A1	14-05-2009
EP 1713091	A2	18-10-2006	AU	2006201556 A1	02-11-2006
			CN	1873836 A	06-12-2006
			JP	2006302890 A	02-11-2006
			KR	20060108547 A	18-10-2006
			US	2006231804 A1	19-10-2006
			US	2008223446 A1	18-09-2008

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, 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, 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, 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

(72)発明者 ロベルト イリザリー

アメリカ合衆国 2 7 6 1 3 ノースカロライナ州 ローリー バレー ミスト コート 5 8 0
1

(72)発明者 パトリシア ジェイ・オリヴィエ

アメリカ合衆国 2 7 6 1 3 ノースカロライナ州 ローリー ピラー ゲート レーン 8 5 0
0

Fターム(参考) 5F049 MA01 PA11 SE07 SS02

5F151 AA02 AA03 CB24 CB27 DA03 FA10 GA04