



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0022017
(43) 공개일자 2015년03월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/049 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7001930</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년05월24일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년01월23일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/001544</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/000845
국제공개일자 2014년01월03일</p> <p>(30) 우선권주장
12004763.4 2012년06월25일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
슈토쿰 베르너
독일 64354 라인하임 발트슈트라세 59
돌 올리버
독일 63128 디첸바흐 니멜롱겐슈트라세 113
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|--|

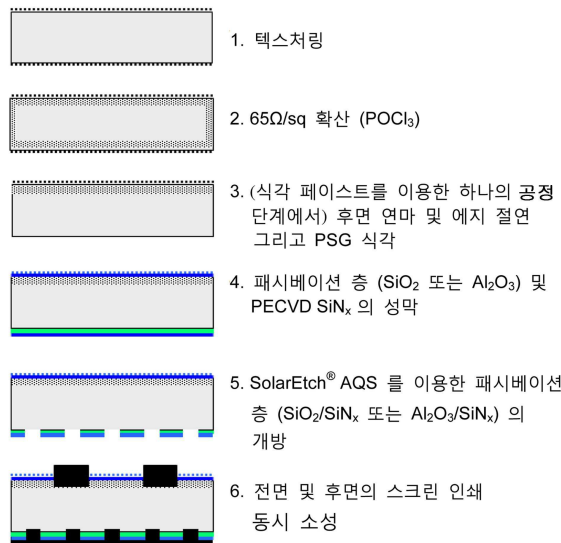
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양전지들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 단일 공정 단계에서 후면이 연마될 수 있고 후면 에지들이 절연될 수 있게 하는 알칼리성 식각 페이스트를 이용한 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양전지들의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

켈러 잉고

독일 64354 라인하임 딜쇼퍼슈트라쎄 29

마투셰크 크리스티안

독일 60435 프랑크푸르트 암 마인 후스베르트슈트
라쎄 26

특허청구의 범위

청구항 1

국부 후면 필드 (local back surface field; LBSF) 를 갖는 태양전지들의 제조 방법으로서,

포스포실리케이트 유리 층 (PSG 또는 PSG 층) 및 아래 놓인 실리콘 층이 프린티드온 식각 페이스트 (printed-on etching paste) 를 이용하여 하나의 식각 단계에서 식각되고, 이로써 후면 연마 및 후면 에지 절연이 알칼리성 식각 페이스트의 도움으로 하나의 공정 단계에서 수행되는 것을 특징으로 하는 태양전지들의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 후면 연마 및 후면 에지 절연이, 식각 성분으로서, NaOH, KOH 또는 이들의 혼합물을 포함하고 포스포실리케이트 유리 층 (PSG 또는 PSG 층) 및 아래 놓인 실리콘 층을 식각하는 알칼리성 식각 페이스트에 의해 하나의 공정 단계에서 수행되는 것을 특징으로 하는 태양전지들의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

콘택트 윈도우들이, 실리콘 층들에 대한 특정 선택도를 갖는 산성 식각 페이스트를 이용하여 웨이퍼의 후면 다층 (패시베이션 층 및 SiN_x) 으로 식각되는 것을 특징으로 하는 태양전지들의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

다음 공정 단계들:

I. 표면의 텍스처링

II. 인 도핑 (POCl_3 의 $\sim 65\Omega/\text{sq}$ 확산)

III. 상기 표면이 연마되고 동시에 p/n 접합이 개방되는 알칼리성 식각 페이스트에 의한 후면의 식각으로서, 상기 식각 페이스트는 스텐실 인쇄를 사용하여 상기 후면에 인쇄되고, 상기 페이스트는 5분간 약 150°C 의 벨트 퍼니스에서 활성화되고, 상기 웨이퍼는 후속하여 DI 수로 린싱되는, 상기 후면의 식각,

IV. 15-30nm의 두께를 갖는 SiO_2 또는 Al_2O_3 패시베이션 층으로의 상기 후면의 코팅 및 후속하여 PECVD - SiN_x (plasma enhanced chemical vapour deposition) 에 의한 실리콘 질화물 (70-100nm) 로의 상기 후면 및 전면의 코팅

V. 스크린 인쇄, 상기 벨트 퍼니스에서의 가열 및 DI 수로의 린싱에 의한 상기 식각 페이스트의 인쇄.

VI. 후속 소결 (동시 소성) 로 상기 전면 및 상기 후면의 금속화를 위한 스크린 인쇄

를 포함하는, 태양전지들의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 방법에서의 알칼리성 식각 페이스트의 용도로서,

상기 페이스트는, 5 내지 40중량%의 양으로, NaOH, KOH 및 이들의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 알칼리성 식각 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리성 식각 페이스트의 용도.

청구항 6

제 5 항에 기재된 KOH 함유 식각 페이스트의 용도로서,

글리세롤, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 옥탄올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 모노메

틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디메틸 설펝사이드 및 감마-부티로락톤의 그룹으로부터, 순수한 형태 또는 혼합물로, 선택되는 용매들을 포함하는, KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 KOH 함유 식각 페이스트의 용도로서,
적어도 하나의 비입상 증점제를 포함하는, KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 KOH 함유 식각 페이스트의 용도로서,
폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 카르복시메틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물로 선택되는 비입상 증점제를 포함하는, KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 KOH 함유 식각 페이스트의 용도로서,
카본 블랙, 발열성 규산, 마그네슘 알루미늄 실리케이트 및 저융 왁스 입자들 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물로 선택되는 입상 증점제를 포함하는, KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 KOH 함유 식각 페이스트의 용도로서,
0.1 - 35중량% 의 양으로 증점제들을 포함하는, KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 11

LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에서의 KOH 함유 식각 페이스트의 용도.

청구항 12

후면 패시베이션 층을 개방하기 위해 LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에서의 인산 함유 식각 페이스트의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인쇄가능한 식각 페이스트들을 이용하여 국부 후면 필드를 갖는 태양 전지들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리콘 태양 전지들의 제조를 위해, 이것들을 전면 패시베이션 반사방지 층으로 코팅하고 이것들에 전체 후면 (후면 필드) 상에 금속화를 제공하는 것이 알려져 있다. 이 금속화를 위해, 보통, 소결 온도 > 800 °C 에서 소성되는 알루미늄계 스크린 인쇄 페이스트가 이용된다. 이 소결 프로세스에서 형성된 저융 Al/Si 공정 (low-melting Al/Si eutectic) 은 실리콘 표면과 합금을 형성하고 p-도핑 작용을 갖는다.

[0003] 또한, 콘택트 포인트들은 보통 은 페이스트를 사용하여 후면에 인쇄된다. 이들은 셀들을 모듈에 솔더링하는데 필요하다. 은 페이스트를 이용하여 인쇄된 후면 버스바들은 (전면 버스바 아래에) 스트립들로 도포될 수 있고 전면 버스바 폭의 2배를 가질 수 있다.

[0004] 표준 태양 전지의 후면 설계는 제조에 있어서 많은 변형들로 채용된다.

[0005] 이 기술의 설명은 다음 공개물들에 주어져 있다:

[0006] P. Choulat 등의; 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2007), Milan, Italy

- [0007] 및
- [0008] G. Agostinelli 등의, 20th European Photovoltaic Conference (2005), Barcelona, Spain
- [0009] 또한, 문헌은 전체 영역 알루미늄 층 (full-area aluminium layer) 을 위한 대체물로서 산성 패시베이션 층의 사용을 통한 후면 필드의 최적화를 나타낸다. 후면 콘택트는 여기서, p-도핑된 알루미늄을 사용하여 작은 도트 또는 라인 콘택트들을 통해 제조된다. 이 특수 후면 콘택트 구조는 국부 후면 필드 (local back surface field; LBSF) 로서 알려져 있다.
- [0010] 설명되었고 최근 가장 빈번하게 사용되는 국부 후면 필드 (LBSF) 구조의 제조 방법은 레이저에 의해 수행된다. 박형 알루미늄 층은 여기에서 산화물 층 (SiO_2 또는 Al_2O_3) 을 통해 레이저에 의해 실리콘과 용융된다. 하지만, 이 방법의 본질적인 단점은 실리콘 표면에 대한 손상이고, 이는 표면에서의 증가된 전자 재결합 레이트를 초래한다.
- [0011] 국부 후면 필드 (LBSF) 와 관련한 신규한 전지 개념들이, 20% 를 넘는 효율을 가진 고효율 태양 전지들을 위해 설명되었다 (M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 (2001) 9 - 16, Progress and outlook for high efficiency crystalline solar cells).
- [0012] LBSF 기술의 사용은 0.5% (절대치) 보다 큰 태양 전지 (PERC - 패시베이트된 이미터 리어 콘택트로부터 더 잘 알려짐) 의 효율의 현저한 증가가 달성되는 것을 가능하게 한다. 알려진 종래 기술에 따르면, 알루미늄 산화물 또는 SiO_2 및 실리콘 질화물로 이루어지는 - 이중층이 후면 패시베이션을 위해 (PECVD에 의해) 웨이퍼의 후면에 도포된다.
- [0013] 도 1, 도 2 및 도 3은 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양 전지들의 제조에서 지금까지 수행되어야 했던 필수 공정 단계들의 프로세스 플로우 차트들을 도시한다. 이들 제조 방법들은 이미 태양 전지들의 상업적 제조에서 도입되었다.
- [0014] 도 1에 도시된 바처럼, 방법 변형 A에 따르면, LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조는 다음 단계들을 포함한다:
- [0015] 1. 피라미드 구조로 표면의 텍스처링
- [0016] 2. 인 도핑 (POCl_3 의 65 Ω /sq 확산)
- [0017] 3. 후면 상의 HF/HNO_3 를 이용한 에지 절연 및 PSG 식각
- [0018] 4. 패시베이션 층 (SiO_2 또는 Al_2O_3) 및 SiN_x 층 (PECVD SiN_x) 의 성막
- [0019] 5. 표면 (은 페이스트) 및 후면 (알루미늄 페이스트) 의 금속화를 위한 스크린 인쇄 / 소결
- [0020] 6. 실리콘과 후면 알루미늄의 레이저 접촉
- [0021] 도 2에 도시된 바처럼, 방법 변형 B에 따르면, LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조는 다음 단계들을 포함한다:
- [0022] 1. 피라미드 구조로 표면의 텍스처링
- [0023] 2. 후면 연마 (HF/HNO_3 를 이용한 식각 연마)
- [0024] 3. 인 도핑 (POCl_3 의 65 Ω /sq 확산)
- [0025] 4. 후면 상의 HF/HNO_3 를 이용한 에지 절연 및 PSG 식각
- [0026] 5. 패시베이션 층 (SiO_2 또는 Al_2O_3) 및 SiN_x 층 (PECVD SiN_x) 의 성막
- [0027] 6. 레이저에 의한 패시베이션 층 및 SiN_x 층의 선택적 개방 (opening)
- [0028] 7. 표면 (은 페이스트) 및 후면 (알루미늄 페이스트) 의 금속화를 위한 스크린 인쇄 / 소결
- [0029] 2011년 이래, (PVSEC Conference 2011 에서 발표된) 도 3에 도시된 바처럼 방법 변형 C가 알려졌고, 이는 변형 B 보다 더 높은 효율을 갖는 LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 가능하게 한다.
- [0030] 방법 변형 C는 다음의 7개의 단계들을 포함하고, 이들은 또한 도 3에 도시되어 있다:

- [0031] 1. 피라미드 구조로 표면의 텍스처링
- [0032] 2. 후면 연마 (HF/HNO₃ 를 이용한 식각 연마)
- [0033] 3. 인 도핑 (POCl₃ 의 65Ω/sq 확산)
- [0034] 4. 후면 상의 HF/HNO₃ 를 이용한 에지 절연 및 PSG 식각
- [0035] 5. 패시베이션 층 (SiO₂ 또는 Al₂O₃) 및 SiN_x 층 (PE-CVD SiN_x) 의 성막
- [0036] 6. 식각 페이스트 (SolarEtch AQS 인쇄, 가열, 린싱) 에 의한 패시베이션 층 및 SiN_x 층의 선택적 개방
- [0037] 7. 표면 (은 페이스트) 및 후면 (알루미늄 페이스트) 의 금속화를 위한 스크린 인쇄 / 소결
- [0038] 이 방법 변형에서, 웨이퍼는, (Cz-Si 웨이퍼들의 경우에) 알칼리성 텍스처링 또는 (mc-Si 웨이퍼들의 경우에) 산성 텍스처링 후에 HF/HNO₃ 혼합물을 이용하여 후면에 대해 화학 연마된다 (텍스처의 제거). 다음으로, 웨이퍼는 약 25 분간 약 800 - 850 °C 의 온도에서 POCl₃ 로 처리된다. 이 처리 동안, 인은 웨이퍼의 표면속으로 확산된다. 동시에, 표면 저항이 그에 의해 약 65 ohm/sq (Ω/sq) 으로 조정된다. 에지 절연 (p/n 접합의 개방) 이 웨이퍼의 후면에 HF/HNO₃ 혼합물에 의해 수행된다 (RENA로부터의 장비). 이 식각 단계를 위해, 식각 욕 농도 및 체류 시간은, 최종 전지의 원하는 식각 깊이 또는 원하는 셉트 값 (shunt value) 을 얻기 위하여 조정된다. 30-40kΩcm² 의 셉트 값은 보통 후면 식각을 이용하여 설정된다.
- [0039] 전면 상의 PSG 유리 (포스포실리케이트 유리) 는 불화 수소산의 도움으로 제거된다. 후속하여, 웨이퍼는 린싱 및 건조되고 다음 제조 단계로 보내지며, 여기서 패시베이션 층이 성막된다. 이 후자는 SiO₂ 의 열증착 (thermal deposition) 에 의해 또는 Al₂O₃ 에 대해서는, ALD 방법 (원자층 증착) 에 의해 수행될 수 있다. 그 후에, SiN_x 층은 후면 그리고 또한 전면 양자 모두에 성막된다. 이것은 반사방지 층 (ARC 성막) 을 이용한 마스크에 대응하고 실리콘 질화물 (SiN_x) 의 PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) 에 의해 수행된다. SolarEtch AQS 식각 페이스트는 후면에 스크린 인쇄에 의해 (약 70-100 μm 의 직경을 갖는 도트 패턴으로) 인쇄되고 390 °C 의 벨트 퍼니스 (belt furnace) 에서 활성화된다. 그 후에 식각 페이스트는 초음파 욕에서 0.1% KOH 용액을 이용하여 린싱되고, DI 수로 린싱되고 건조된다. 은 페이스트가 전면 접촉을 위해 인쇄되고 알루미늄 페이스트가 국부 후면 필드로서 인쇄된 후에, 웨이퍼는 벨트 퍼니스에서 가열에 의해 건조된다 (소성됨).
- [0040] 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 이 방법의 단점들은, 시간 소모적이고 값비싼 많은 수의 공정 단계들, 그리고 또한 HF/HNO₃ 의 높은 소비 양자 모두이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0041] 그러므로, 본 발명의 목적은, 간단히 수행될 수 있고 시간 및 비용 그리고 공정 단계들이 절약될 수 있게 하는 고효율 및 국부 후면 필드를 갖는 태양 전지들의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 또한, 그 방법들을 보다 환경 친화적으로 만들고, 예를 들어, HF 및 HNO₃ 의 사용을 제한 또는 가능하다면 회피하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0042] 다양한 식각 페이스트 조성물들에 대한 실험들은 놀랍게도, 이 목적이 신규한 KOH 함유 식각 페이스트 조성물들의 사용에 의해 그리고 동시적인 방법의 변경에 의해 달성될 수 있다는 것을 나타냈다.
- [0043] 따라서 본 발명은 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양 전지들의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 후면 연마 및 후면 에지 절연이 알칼리성 식각 페이스트의 도움으로 하나의 공정 단계로 가능해지는 것을 특징으로 한다. 추가 공정 단계에서, 콘택트 윈도우들이 산성 식각 페이스트의 도움으로 후면 다중층 (패시베이션 층 및 SiN_x) 내로 식각되고, 여기서 사용된 산성 식각 페이스트는 실리콘 층들에 대한 특정 선택도를

찾는다.

[0044] 특히, 본 발명에 따른 이 신규한 방법은, 식각 연마 및 에지 절연이 HF/HNO₃ 혼합물들의 사용 없이 수행된다는 사실 때문에, 현재까지 알려진 방법들과는 상이하다. 알칼리성 식각 페이스트의 사용은 유리하게는, 화학적인 배기 공기 세정이 완전히 생략될 수 있게 한다.

[0045] 도 4에 도시된 바처럼, 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 국부 후면 필드를 갖는 태양 전지들의 제조 방법은 다음의 공정 단계들을 포함한다:

[0046] I. 표면의 텍스처링

[0047] II. 인 도핑 (POCl₃ 의 ~65Ω/sq 확산)

[0048] III. 알칼리성 식각 페이스트에 의한 후면의 식각, 이에 의해 표면이 연마되고 동시에 p/n 접합이 개방되며, 여기서 식각 페이스트는 스텐실 인쇄를 사용하여 후면에 인쇄되고, 2분간 약 150 °C 의 벨트 퍼니스에서 활성화되고, 웨이퍼는 DI 수로 린싱된다.

[0049] IV. SiO₂ 또는 Al₂O₃ 패시베이션 층 (15-30nm) 에 의한 후면의 코팅 및 후속하여 PECVD - SiN_x (plasma enhanced chemical vapour deposition) 에 의해 실리콘 질화물 (70-100nm) 로 후면 및 전면의 코팅

[0050] V. 스크린 인쇄, 벨트 퍼니스에서의 가열 및 DI 수로의 린싱에 의해 식각 페이스트의 인쇄.

[0051] VI. 후속 소결 (동시 소성 (co-firing)) 로 전면 및 후면의 금속화를 위한 스크린 인쇄.

[0052] 시퀀스를 변화시킨 후에 변형된 형태에서 (도 5), 본 발명에 따른 단일 스텝 이미터를 포함하는 태양 전지들의 제조 방법은 다음 공정 단계들을 포함한다:

[0053] I. 표면의 텍스처링

[0054] II. 인 도핑 (POCl₃ 의 ~65Ω/sq 확산)

[0055] III. 알칼리성 식각 페이스트에 의해 후면의 식각, 그에 의해 표면이 연마되고 동시에 p/n 접합이 개방되며 (스텐실 인쇄를 사용하여 후면에 식각 페이스트의 인쇄, 2분간 약 150 °C 의 벨트 퍼니스에서 활성화, DI 수로 웨이퍼의 린싱)

[0056] IV. SiO₂ 또는 Al₂O₃ 패시베이션 층 (15-30nm) 으로 후면의 코팅 및 후속하여 PECVD - SiN_x (plasma enhanced chemical vapour deposition) 에 의해 실리콘 질화물 (70-100nm) 로 후면 및 전면의 코팅

[0057] V. 레이저에 의한 SiO₂/SiN_x 층 또는 Al₂O₃/SiN_x 층의 개방 (약 70μm 의 직경을 갖는 도트 개구들)

[0058] VI. 후속 소결 (동시 소성 (co-firing)) 로 전면 및 후면의 금속화를 위한 스크린 인쇄.

[0059] 특히, 국부 후면 필드를 갖는 태양 전지들의 제조를 위해 설명된 방법에 기재되고 알칼리성 식각 성분으로서 바람직하게는 NaOH, KOH 또는 이들의 혼합물을 포함하는 알칼리성 식각 페이스트의 사용이 본 발명에 따른 목적을 달성하는 것에 기여한다. 이와 관련하여, 식각 성분으로서 KOH 를 포함하는 식각 페이스트가 특히 바람직하다.

[0060] 5 내지 40중량% 의 양으로 KOH 를 포함하는 KOH 함유 식각 페이스트들이 이런 목적에 특히 적합하다.

[0061] KOH 이외에도, 본 발명에 따른 페이스트들은 용매 (solvent) 또는 용매 혼합물을 포함한다. 이런 목적에 특히 바람직한 용매들은 이 경우에, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 옥탄올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디메틸 설펝사이드 및 감마-부티로락톤 그룹으로부터 선택되는 용매들이고, 이들의 각각은 순수한 형태 또는 혼합물로 채용될 수 있다. 용매 또는 용매 혼합물은 20 내지 70중량% 의 양으로 페이스트에 존재할 수도 있다.

[0062] 이들 조성물들은 바람직하게는 적어도 하나의 비입상 증점제 (non-particulate thickener) 를 더 포함한다.

특히, 이들 페이스트들은, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 카르복시메틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물로 선택되는 비입상 증점제를 포함한다. 카본 블랙, 발열성 규산 (pyrogenic silicic acid), 마그네슘 알루미늄 실리케이트 및 저융 왁스 입자 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물로 선택되는 입상 증점제를 포함하는 대응하는 페이스트들이 특히 양호한 특성을 갖는다.

- [0063] 비입상 및 또한 입상 증점제들을 양자 모두 포함하는 페이스트들이 본 발명에 따른 방법에서의 사용에 매우 특히 적합하다. 페이스트들은 바람직하게는 0.1 - 35중량%의 양으로, 바람직하게는 0.5 - 35중량%의 양으로 증점제들을 포함한다.
- [0064] LBSF (local back surface field)를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 KOH 함유 식각 페이스트의 사용은 향상된 효율을 갖는 태양 전지들을 제공한다. 여기에서, 간소화된 방법에 의해 LBSF를 갖는 그러한 태양 전지들의 제조를 위한 후면 패시베이션 층을 개방하기 위해 인산을 함유하는 식각 페이스트를 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- [0065] 본 발명의 상세한 설명
- [0066] 실험들은 놀랍게도, 신규한 KOH 함유 식각 페이스트의 사용을 통해 포스포실리케이트 유리 (PSG 또는 인 유리)에 대해 매우 양호한 식각 결과들이 얻어진다는 것을 보여줬다. 여기에서 특히 유리하게도, 아래 놓인 실리콘 층이 하나의 단계로 동시에 식각될 수 있다는 것을 알아냈다. 신규한 식각 페이스트 제제 (formulation)들에 의한 실험들은 또한, 본 발명에 따른 조성물의 사용이 매우 양호한 연마 결과들이 얻어질 수 있게 할 뿐만 아니라 또한 구조화된 식각에서 단시간에 얻어질 수 있는 식각 깊이는, 여기에서 얻어지는 식각 깊이가 $> 5 \mu\text{m}$ 로, p/n 접합들의 개방을 위해 충분하다는 것을 보여줬다.
- [0067] 또한, LBSF (local back surface field)를 갖는 태양 전지들의 제조 방법으로서의 신규한 식각 페이스트 조성물들의 통합은 그 방법이 성공적으로 간소화되는 것을 가능하게 하고 덜 비싸게 만들어지는 것을 가능하게 한다는 것을 알아냈다. 아래 놓인 실리콘 층의 동시적인 식각 연마 및 에지 절연 (p/n 개구)는, 본 발명에 따른 향상된 방법에 의해 보다 높은 효율을 갖는 LBSF를 갖는 태양 전지들의 제조를 가능하게 한다.
- [0068] HF 및 HNO_3 를 이용한 산성 텍스처링 후에 또는 본 발명에 따른 방법에서 KOH 및 이소프로판올을 사용한 알칼리성 텍스처링 후에, 웨이퍼는 전체 웨이퍼 표면에 대해 강하게 도핑된다. 이 목적을 위해, 웨이퍼는 약 30 내지 90분의 체류 시간 동안 약 800-850 °C의 온도에서 POCl_3 를 이용하여 인으로 도핑된다. 도핑에 기인하여, 전지 전면의 전도성 (conductivity)은 약 60 - 70 ohm/sq으로 조정된다. 후속하여 신규한 식각 페이스트는 Si 웨이퍼의 후면에, 바람직하게는 전체면에 대해, 특수 스크린 레이아웃을 이용한 스크린 인쇄에 의해, 또는 스틸 스텐실에 의해 인쇄되고 가열된다. 웨이퍼 표면은 이 목적을 위해 100 °C 내지 150 °C의 온도로 가열된다. 가열 지속시간은 2 내지 5분이다. 가열은 바람직하게는 벨트 퍼니스에서 수행된다. 가열 단계 동안, PSG 층 그리고 또한 실리콘 층 양자 모두가 식각된다. 식각은, 식각 깊이가 $> 5 \mu\text{m}$ 에 도달되었을 때, 완료된다. 이것은, 후면이 강하게 빛나기 시작하는 것으로부터 분명하다. DI 수에 의한 간단한 세정 후에, 웨이퍼의 전면의 PSG 유리 (인 유리)는 불화 수소산의 도움으로 다음 공정 단계에서 제거된다. 웨이퍼는 다시 DI 수로 린싱되고 건조된다. 다음으로, 패시베이션 층이 후면에 도포된다. 이런 목적을 위하여, SiO_2 가 30 nm의 층 두께로 (열 표면 산화에 의해) 도포될 수 있거나, 또는 Al_2O_3 이 20 nm의 층 두께로 (원자층 증착을 이용하여) 도포될 수 있다. 후속하여, 실리콘 질화물은 후면에 그리고 전면에 90 nm의 층 두께로 PE-CVD에 의해 성막될 수 있다. SolarEtch AQS 식각 페이스트는 도트 패턴 (직경이 $90 \mu\text{m}$ 인 약 25,000 도트들)으로서 (스크린 인쇄에 의해) 후면에 인쇄된다. 후속하여 웨이퍼 표면은 350 °C 내지 450 °C의 온도로 가열된다. 여기에서 가열 지속시간은 1과 5분 사이이다. 가열은 바람직하게는 벨트 퍼니스에서 수행된다. 가열 단계 동안, SiN_x 층 그리고 또한 SiO_2 또는 Al_2O_3 층 양자 모두가 식각된다. 이 공정 단계 후에, 웨이퍼 표면은 초음파 욕에서 0.1-0.4% KOH 용액으로 세정되고, DI 수로 린싱되고 건조된다. 대응하는 은 페이스트가 전면 접촉을 위해 전면에 인쇄되는 한편, 알루미늄 페이스트가 후면 접촉을 위해 의도된 영역들에 있는 후면에 인쇄된다. 이 목적을 위해, 바람직하게는 특수 LBSF 알루미늄 페이스트들이 이용되고, 이들은 감소된 유리 프리트 농도를 갖는다 (예를 들어, DuPont으로부터의 Solamet[®] LBSF 알루미늄 페이스트들). 인쇄된 웨이퍼들은 최종적으로 벨트 퍼니스에서 가열되고 건조된다.
- [0069] 이에 따라 본 발명에 따른 식각 페이스트 조성물을 이용하는 본 발명에 따른 국부 후면 필드를 갖는 태양 전지의 제조 방법은 도 4에 재현된 다음의 공정 단계들을 포함한다:
- [0070] 1. 피라미드 구조들로의 표면의 텍스처링
- [0071] 2. 인 도핑 (POCl_3 의 $\sim 65 \Omega/\text{sq}$ 확산)
- [0072] 3. 본 발명에 따른 식각 페이스트를 이용한 후면의 식각, 그에 의해 표면이 연마되고 동시에 p/n 접합이

개방되며 (스텐실 인쇄에 의해 후면의 식각 페이스트의 인쇄, 2분간 약 150 °C 의 벨트 퍼니스에서 활성화, DI 수로 웨이퍼의 린싱

4. HF 를 이용한 PSG 식각 (PSG: phosphosilicate glass)

5. SiO₂ 또는 Al₂O₃ 패시베이션 층으로의 후면의 코팅 및 실리콘 질화물 [PECVD - SiN_x (PECVD: plasma enhanced chemical vapour deposition)] 으로 후면 및 전면의 코팅

6. 식각 페이스트 (SolarEtch AQS 인쇄, 가열, 린싱) 에 의한 패시베이션 층 및 SiN_x 층의 선택적 개방

7. 그 면 (은 페이스트) 및 후면 (알루미늄 페이스트) 의 금속화를 위한 스크린 인쇄 / 벨트 퍼니스에서의 소결.

알려진 LBSF (local back surface field) 를 갖는 태양 전지의 제조 방법과 비교하여, 본 발명에 따른 방법은 더 적은 수의 공정 단계들을 포함한다. 따라서, 본 발명에 따른 식각 페이스트 조성물들을 이용한 변경된 방법에 의해, 시간 그리고 또한 2개의 생략된 단계들을 위해 필요했던 화학물질 양자 모두를 절약하는 것이 가능하다. 따라서, 동시에, 전체 제조 방법은 또한 덜 비싸진다.

LBSF (local back surface field) 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위해, 본 발명에 따른 방법 및 그에 의해 제조된 태양 전지들은 전술된 알려진 방법들 A, B 및 C 에 비해 다음의 장점들을 나타낸다:

1. 선택적인 이미터들을 포함하는 태양 전지들의 제조를 위한 더 적은 수의 공정 단계들

2. 전체 방법을 수행하기 위한 더 낮은 비용

3. HF/HNO₃ 혼합물로 이루어지는 산성 화합물을 이용한 식각 단계 (연마 단계) 가 불필요하고 따라서 아질 산 가스 (nitrous gas) 의 형성이 회피되므로, 보다 환경 친화적인 방법

4. 표준 태양 전지들보다 더 높은 효율 또는 더 높은 전지 효율

이들 방법 장점들 및 제조된 태양 전지들의 더 높은 효율이외에도, 본 발명에 따른 신규한, 알칼리성 식각 페이스트를 이용한 식각 후에 웨이퍼의 후면은 매우 낮은 거칠기를 갖는다는 것이 관찰되었다. 이 낮은 거칠기는 전자 재결합 레이트를 현저히 감소시킨다. 후자는 결국 제조된 태양 전지의 효율에 긍정적인 영향을 미친다.

특히, 이들 장점들은 공정 단계 3 에서 알칼리성 식각 페이스트의 사용에 의해 이루어진다. NaOH, KOH 또는 이들의 혼합물은 거기에 알칼리성 식각 성분으로서 존재할 수도 있다. 알칼리성 식각 성분으로서 KOH 를 포함하는 식각 페이스트가 바람직하다. 대응하는 알칼리성 페이스트들은 전체 조성물에 기초하여 5 내지 40 중량% 범위의 농도로 알칼리성 식각 성분을 포함한다. 식각 성분의 농도는 바람직하게는 10 내지 37 중량% 범위이다. 그 농도는 특히 바람직하게는 KOH 또는 KOH 및 NaOH 의 혼합물 12 내지 35 중량% 범위이다. 실험들은 20 내지 35중량%의 농도로 KOH를 포함하는 조성물들에 대해 특히 양호한 결과들을 제공했다. 용매로서 물외에도, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 옥탄올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디메틸 설펝사이드 및 감마-부티로락톤 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물에서, 선택되는 용매들이 본 발명에 따라 사용되는 알칼리성 식각 페이스트들에 존재할 수도 있다. 이들 용매들은, 20 내지 70중량% 의 양으로, 바람직하게는 20 내지 60중량%의 양으로, 특히 바람직하게는 20 내지 40중량%의 양으로 조성물에 첨가될 수 있다. 증점 (thickening) 을 위해, 페이스트는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 카르복시메틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스 그룹으로부터 순수한 형태 또는 혼합물로 선택되는 비입상 증점제를 포함한다. 또한, 그룹 카본 블랙, 발열성 규산, 마그네슘 알루미늄 실리케이트 및 저융 왁스 입자들 그룹으로부터 선택되는 입상 증점제가 페이스트에 첨가될 수 있다. 이들 입상 증점제들은 순수한 형태 또는 혼합물로 첨가될 수 있다. 증점제의 선택에 따라, 증점제들은, 이런 타입의 식각 페이스트에, 총 0.1 내지 35중량% 의 양으로, 존재할 수도 있다. 바람직하게는, 양호한 식각 특성들을 갖는 대응하는 식각 페이스트에서 증점제 농도는 바람직하게는 0.5 와 35중량% 사이이다.

도 6은 본 발명에 따른 식각 페이스트로 처리한 후의 웨이퍼와 비교하여 미처리된 웨이퍼의 표면의 사진을 나타낸다. 알칼리성 식각 페이스트를 사용한 식각 단계 후에, 매끄러운 반사 표면이 명확히 분별해진다.

도 7은 부분적으로 식각된 웨이퍼의 표면 프로파일을 보여준다. 입증을 위해, 웨이퍼 표면의 절반은 본 발

명에 따른 식각 페이스트를 이용하여 인쇄 및 식각되지 않았다. 따라서, 하나의 측정 작업에서 미처리 및 식각 측정을 측정할 수 있다.

[0087]

이미 상술된 바처럼, 패시베이션 층 및 SiN_x 층의 선택적인 개방이, 예를 들어, SolarEtch AQS 명칭하에, 상업적으로 입수가 가능한, 식각 페이스트들을 이용하여 수행될 수 있다. 이들 식각 페이스트들은, 특히, W03/034504 A1에 보다 자세히 설명되어 있으며, HF/불화물-이 없는 식각 매질로서, 무기 층들 등의 식각에도 적합하다. 그것들은 보통, 식각 성분으로서, 인산 및/또는 이의 염을 포함하고, 이들은 가열시 대응하는 인산으로 분해된다. 그들의 페이스트 형태 덕분에, 식각 페이스트들은 선택적으로 개방될 표면 영역들에 도포되어, 웨이퍼 표면의 국부 개구들이 30 내지 120 초간 250 내지 350 °C 범위의 온도의 후속 가열시에 생성될 수 있다. 본 발명에 따른 도포를 위해, 적합한 조성물들은, 식각 성분으로서, 오르토 인산, 메타 인산, 피로인산, 또는 이들의 염들 및 여기에서 특히 암모늄 염들 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) 그리고 열 분해시 이들 화합물들의 하나를 형성하는 다른 화합물들을, 적당한 농도로, 포함하여, 그것들이 250 °C 보다 높은 온도에서, 수초 내지 수분내에 층 두께 70 nm 의 실리콘 질화물 층들을 완전히 식각해낼 수 있는 그러한 조성물들이다. 식각 성분 이외에도, 이들 식각 페이스트들은, 용매, 증점제, 및 선택적으로 첨가제, 이를테면 거품억제제, 요변성제 (thixotropic agent), 유동 제어제, 탈기제, 부착 증진제를 포함한다. 식각 성분은 식각 페이스트의 전체 중량을 기초로 1 - 80중량%의 농도 범위로, 바람직하게는 그 중간 내지 상한 농도 범위로, 조성물에 존재한다. 조성물에서 용매의 비율은, 식각 페이스트의 전체 중량을 기초로, 20-80중량%의 범위, 바람직하게는 그 하한 내지 중간 범위일 수 있다. 적합한 용매들은 순수 무기 또는 유기 용매들 또는 이들의 혼합물들, 이를테면 물, 단순 및/또는 다가 알코올, 에테르, 특히 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 또는 [2,2-부톡시(에톡시)]에틸 아세테이트일 수 있다. 또한, 점도 범위의 특정 설정 그리고 원칙적으로 조성물의 인쇄성을 달성하는데, 즉 인쇄가능한 페이스트의 형성에 필요한, 페이스트에 존재하는 증점제의 비율은 식각 페이스트의 전체 중량에 기초하여, 1 - 20중량% 범위이다. 존재할 수도 있는 증점제들은 유기 또는 무기 생성물 또는 이들의 혼합물, 이를테면 예를 들어, 셀룰로오스/셀룰로오스 유도체, 이를테면 에틸-, 히드록시프로필-, 히드록시에틸-, 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스, 또는 전분/전분 유도체, 이를테면 나트륨 카르복시메틸전분 (vivastar[®]), 또는 아ни온성 헤테로폴리사카리드), 아크릴레이트 (이를테면 Borchigel[®]), 폴리머, 이를테면 폴리비닐 알코올 (Mowiol[®]), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 또는 고 분산 규산 (highly disperse silicic acid), 이를테면 Aerosil[®] 이다. 유기 및 무기, 양자 모두의 타입의 증점제들은 또한 원하는 대로 조합될 수 있다. 선택적으로 존재하는 첨가제들은, 거품억제제, 요변성제, 유동 제어제/유동 억제제, 탈기제 및 부착 증진제일 수 있다.

[0088]

은 페이스트를 이용한 표면의 선택적인 금속화를 위해, Dupont에 의해 상표명 PV145 Conductor[®] 으로 또는 Metalor[®] 에 의해 상표명 MetPaste HeliSiI5718[®] 으로 시판되는 바처럼, 대응하는 스크린 인쇄가능 조성물들이 사용될 수 있다. 이런 타입의 페이스트들은 전체 중량에 기초하여, 50 내지 80중량% 의 양으로 은, 그리고 용매 또는 용매 혼합물, 또한 유기 첨가제 및 물, 그리고 무기 산화물, 이를테면 아연 산화물, 실리콘 이산화물, 탈륨 산화물, 납 함유 유리 프리트 (lead in glass frit) 를 포함할 수 있다. 특히, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트, 디부틸 프탈레이트, 테르피네올, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아세테이트 또는 에틸셀룰로오스 등의 물질들이, 각 경우에 스크린 인쇄가능 페이스트들을 제공하는, 매칭된 양으로 존재할 수도 있다. 여기에서 조성물들은, 금속화 페이스트들이 인쇄된 후의 가열이 전도성 금속 층들의 형성을 초래하고, 이들은 전도성이 손상되는 간섭 유기 물질들을 더 이상 포함하지 않는, 그러한 방식으로 선택되어야 한다.

[0089]

이미 위에서 언급된 바처럼, 후면의 금속화는, 마찬가지로 스크린 인쇄가능하고 상승된 온도에서의 가열에 의해 소결되어 대응하는 전도성 코팅들을 제공할 수 있는 알루미늄 페이스트들을 이용하여 수행된다. 적합한 페이스트들은, PEMCO EUROINKS S.r.l에 의해 명칭 AG/AL 8205 PC 은 알루미늄 페이스트로 시판된다. 대응하는 알루미늄 페이스트들은, 50 내지 85중량% 양의 은 이외에 적어도 1 내지 10중량%의 알루미늄을 포함하고, 전술된 은 페이스트들과 같이 대응하는 용매 및 첨가제들을 포함할 수도 있고, 여기서 특히 언급된 알루미늄 페이스트는 보로실리케이트 유리에 기초하여 1 - 중량%의 양으로 에나멜 프리트, 1 - 5중량% 의 양으로 납 화합물, 및 20중량% 미만의 양으로 알파-테르피네올을 포함한다. 전술된 은 페이스트들과 같이, 여기에서 스크린 인쇄가능 알루미늄 페이스트들이 또한, 본 발명에 따른 방법에 채용된다. 이에 대응하여, 알루미늄 페이스트들은 한편으로 잘 인쇄될 수 있어야 하고 다른 한편으로 표면에 잘 부착되어서, 그것들이 선택적으로 인쇄되고

고온에서 웨이퍼의 층들에 잘 본딩되고 균일한 전도성 금속화 층을 형성할 수 있어야 한다.

[0090] 단결정 또는 다결정질 태양 전지들의 제조를 위하여, 대응하는 웨이퍼들은 기본적으로 고체 인발 실리콘 로드 (solid drawn silicon rod) 또는 주조 실리콘 블록 (cast silicon block) 들로부터 와이어 톱 (wire saw) 을 이용하여 통상적으로 절단된다 (Dietl J., Helmreich D., Sirtl E., Crystals : Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, pp. 57 and 73). 하나의 예외가 EFG 방법 (edge-defined film-fed growth) (Wald, F. V.; Crystals : Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, p 157) 에 의해 인발된 실리콘에 의해 형성된다.

[0091] 본 발명에 따른 방법에 의한 국부 후면 필드 (LBSF) 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위해, 이에 대응하여 제조된 단결정 또는 다결정질 실리콘 웨이퍼들을 채용하는 것이 가능하고, 이들은 차례로, 보론으로 도핑될 수도 있다 [p-형 실리콘, 5 “ 사이즈 (125 x 125 mm, D 150 mm), 두께 200 - 260 μm , 저항율 1.0 - 1.5 $\Omega\cdot\text{cm}$].

[0092] 웨이퍼들은 보통, 단-또는 다결정질 실리콘 로드들로부터 톱질된다. 이런식으로 획득된 톱질된 단결정질 또는 다결정질 실리콘 웨이퍼들은 거친 표면을 갖는다. 이 거칠기는 또한, 톱질 손상 (saw damage) 으로 지칭되고, 여기서 고저간 높이 (peak-to-valley height) 는 약 20-30 μm 이다. 표면 평면에서의 이들 차이들은 고성능 태양 전지들의 추가 제조를 위해 불리하다. 그러므로, 소위 톱질 손상 식각이, 태양 전지들의 웨이퍼의 추가 가공 전에, 그러나 특히 최고 가능한 효율을 얻기 위하여, 수행된다. 톱질 손상 (매우 나쁘게 손상된 웨이퍼의 표면 영역들은 수 μm 의 깊이를 가짐) 의 실제 의도된 제거 이외에도, 표면의 트라우프 (trough) 에 위치된 오염이 이 톱질 손상 식각 동안 제거된다. 이 오염은, 특히, 톱질 와이어로부터 금속 마모뿐만 아니라 미량 (trace) 의 연마제이다. 톱질 손상 식각은 통상적으로, 약 70 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 그보다 높은, 특히 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 대략 30% 칼륨 또는 나트륨 수산화물 용액에서 수행된다. 또한 이들 조건들에서 상대적으로 낮은 약 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 식각 레이트들에 기인하여, 10 분 그리고 가능하게는 더 긴 식각 시간이 원하는 효과를 달성하기 위하여 필요할 수도 있다. 약 7 μm 의 두께를 갖는 Si 층이 보통 이런 식으로 웨이퍼의 양측에 제거된다.

[0093] 이 식각은 기관에 거친 표면을 생성하지만, 그러나, 표면에서 달성된 개방 각도들은 매우 평탄하고 표면에서 반사들 또는 심지어 다중 반사들을 감소시키는데 전적으로 부적합하다. 하지만, 그러한 반사 효과들이 전지의 고효율을 달성하기 위하여 바람직하다. 그러므로 다수의 공개물 및 특허들이 모든 타입들의 태양 전지들에, 예를 들어 비정질 태양 전지들에 대한 반사들의 감소에 관한 것이다 (US 4,252,865 A).

도면의 간단한 설명

- [0094] 도 1: LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 표준 방법의 방법 변형 A
- 도 2: LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 표준 방법의 방법 변형 B
- 도 3: LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조를 위한 더 새로운 방법의 방법 변형 C
- 도 4: 본 발명에 따른 6개의 공정 단계들을 포함하는 방법 D를 나타냄 (식각 페이스트를 이용한 패시베이션 층의 개방)
- 도 5: 본 발명에 따른 6개의 공정 단계들을 포함하는 방법 E를 나타냄 (레이저를 이용한 패시베이션 층의 개방)
- 도 6: 본 발명에 따른 식각 페이스트들의 실리콘 표면들에 대한 미처리 표면 및 처리 표면, 효과의 비교 사진들
- 도 7: 웨이퍼의 식각된 후면의 표면 프로파일, 우측으로부터 좌측으로 (미처리측으로부터 식각된 측으로) 의 표면 거칠기의 프로파일 측정
- 도 8: 본 발명에 따른 방법 전의 미처리된 웨이퍼의 표면의 SEM 현미경 사진
- 도 9: 본 발명에 따른 식각 페이스트를 사용하여 본 발명에 따른 방법 후의 웨이퍼의 표면의 SEM 현미경 사진
- 도 10: (치수들을 갖는) 웨이퍼의 후면 상의 식각 페이스트의 스텐실 인쇄를 위한 상세 스케치
- 도 11: 가열 단계 전의 프린트온 페이스트 (printed-on paste)의 상세 스케치 (에지 영역의 측면도) 인쇄 후 에지로부터의 페이스트 이격은 약 100 μm .
- 도 12: 가열 단계 후의 프린트온 페이스트의 상세 스케치 (에지 영역의 측면도) 페이스트가 에지로 흘렀다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0095] 추가 설명에서, 본 발명에 따른 LBSF 를 갖는 태양 전지들의 제조 방법 및 거기에 사용되는 본 발명의 보호 범위 내에 속하는 식각 페이스트들의 실시예들이 보다 나은 이해를 위해 그리고 본 발명을 예시하기 위하여 주어진다. 이들 실시예들은 또한 가능한 방법 변형들 또는 식각 단계에 적합한 페이스트 조성물들의 가능한 변화들을 예시하는 역할을 한다. 하지만, 설명된 본 발명의 원리의 일반적인 타당성 덕분에, 실시예들은 본출원의 보호 범위를 이들만으로 축소시키는데 적합하지 않다.
- [0096] 실시예들 및 설명 그리고 청구항에 주어진 온도는 항상 $^{\circ}\text{C}$ 단위이다. 달리 언급되지 않는 한, 함량 데이터는 중량% 또는 중량비로서 주어진다.
- [0097] 또한, 주어진 실시예들 그리고 또한 나머지 설명 양자 모두에서, 조성물들에 존재하는 성분 양들은 항상, 전체 조성물에 기초로, 단지 100중량%, mol-% 또는 부피% 에 이르기 까지만 첨가되고, 더 높은 값들이 표시된 퍼센트 범위들로부터 발생할 수 있더라도, 이를 초과할 수 없다는 것은 당업자에게 말할 나위도 없는 일이다. 달리 표시되지 않는 한, % 데이터는 중량%로서 간주되고, 부피 데이터에 보여진 비들은 예외이다.
- [0098] 본 발명에 따른 태양 전지들의 제조:
- [0099] 태양 전지들의 반사의 감소는 보통, 바람직하게는 KOH 용액 및 이소프로판올을 포함하는 알칼리성 용액을 이용하거나 또는 HF 및 HNO_3 의 산성 혼합물로 이루어지는 산성 용액을 이용한 텍스처링에 의해 얻어진다.
- [0100] 텍스처링 후에, 표면 세정이 산함유 수용액들로, 뜨거운 탈염수로, 또는 오븐에서의 처리로 다음 시퀀스에서 수행된다:
- [0101] HF, HCl, HF, 뜨거운 탈염수, HF, 오븐에서의 처리.
- [0102] 웨이퍼의 표면을 세정한 후에, 단일 스텝 이미터가 확산 단계에서 형성된다. 이것은 बै치 (batch) 방법이고, 여기서 웨이퍼의 표면이 약 1시간내에, 바람직하게는 약 40분 내에, 800°C 보다 높고, 최대 895°C 의 온도에서, 인으로 도핑된다. 도핑은 액체 POCl_3 를 이용하여 수행된다. 약 40분 후에, 약 65 ohm/sq 의 원하는 전도율 (conductivity) 에 도달되었다.
- [0103] 알칼리성 식각 페이스트를 이용하여, 후면 연마 및 후면 에지 절연이 하나의 공정 단계에서 수행된다. 식각 페이스트는 여기에서 스텐실 인쇄에 의해 도포된다. 식각 단계를 위해, KOH 함유 식각 페이스트가 사용된다. 페이스트는 스크린 인쇄 머신 (예를 들어, 4개의 카메라를 이용하여 인쇄 모니터링하는, Baccini로부터의 적합한 머신) 을 이용하여 도포될 수 있다. 식각 페이스트들은, 예를 들어, $500\mu\text{m}$ 의 스텐실 두께로 Koenen 으로부터의 스텐실을 이용하여 인쇄될 수 있다. 페이스트는 스틸 닥터 블레이드를 이용하여 아주 잘 인쇄될 수 있다. 다음의 파라미터들이 페이스트 인쇄에 대해 설정되었다: 무 이격; 인쇄 속도: 150 mm/s . 식각 페이스트는 웨이퍼의 에지로부터 $200\mu\text{m}$ 의 이격으로 전체 표면에 대해 도포된다 (도 10으로부터의 스케치 참조). 식각을 위해, 인쇄된 웨이퍼는 약 5분의 기간 동안 150°C 에 이르는 온도로 가열되어, 식각 페이스트가 활성화되게 한다. 벨트 퍼니스가 이 목적에 사용된다. 퍼니스는 4개의 가열 구역들로 분할된다. 구역 1은 250°C 로 설정되고, 구역 2는 200°C 로 설정되고, 구역 3은 150°C 로 설정되고 구역 4는 150°C 로 설정된다. 벨트 속도는 51cm/min 이다. 다음으로, 식각된 웨이퍼는 Rena 인라인 세정 유닛을 이용하여 세정된다. 세정은 2 단계로 수행된다. 제 1 단계에서, 웨이퍼는 연속 초음파 욕 (2 x 500W , 40kHz) 에서 처리된다. 제 2 단계에서, 웨이퍼의 양 측이 물 분사 (water jet) 를 이용하여 세정되고 후속하여 건조된다 (압축 공기).
- [0104] PSG 유리 식각 및 습식 화학 표면 세정이 HF, 뜨거운 탈염 수를 이용하여 그리고 다시 HF 를 이용하여 수행된다. 열 (thermal) SiO_2 의 20 nm 의 두께를 갖는 박층이 후면에 성막된다. 다음으로, 90 nm 의 LPCVD SiN_x 이 전면과 후면에 성막된다.
- [0105] 양쪽면들의 LPCVD SiN_x 성막이 790°C 에 이르기까지 수행된다. 90 nm 의 층 두께의 성막을 위한 프로세스 지속시간은 약 2시간이다. Si_3N_4 의 성막에 사용된 반응 가스들은 디클로로실란 및 NH_3 이다.
- [0106] 약 90,000 도트들을 갖는 도트 레이아웃 (약 $100\mu\text{m}$ 의 직경 및 $500\mu\text{m}$ 의 이격) 이 후속하여 웨이퍼의 후면에 인쇄된다. 페이스트가 스크린 인쇄 머신을 이용하여 도포될 수 있다. 식각 페이스트들은, 예를 들어, 사양 280 mesh/inch 및 와이어 직경 $25\mu\text{m}$ 를 갖는 Koenen으로부터의 스크린을 이용하여 인쇄될 수 있다. 스크

린의 클램핑 각도는 바람직하게는 22.4° 이다. 사용된 스크린 에멀전은 Kissel & Wolf로부터의 Azokol Z130 타입이다. 페이스트는 다이아몬드 닥터 블레이드 및 80 쇼어 (shore) 의 닥터 블레이드 경도를 이용하여 아주 잘 인쇄될 수 있다.

다음 파라미터들이 페이스트의 인쇄를 위해 여기에서 설정된다:

이격: 1.2mm;

압력: 70 N;

속도: 150 mm/s.

식각을 위해, 인쇄된 웨이퍼는 약 5분의 기간 동안 400 °C 에 이르는 온도로 가열되어, 식각 페이스트가 활성화되게 한다. 벨트 퍼니스가 이 목적에 사용된다. 퍼니스는 4개의 가열 구역들로 분할된다. 구역 1은 550 °C 로 설정되고, 구역 2는 400 °C 로 설정되고, 구역 3은 400 °C 로 설정되고 구역 4는 300 °C 로 설정된다. 벨트 속도는 51cm/min 이다. 다음으로, 식각된 웨이퍼는 (예를 들어, Rena로부터의) 인라인 세정 유닛을 이용하여 세정된다. 세정은 2 단계로 수행된다. 제 1 단계에서, 웨이퍼는 연속 초음파 욕 (2 x 500W, 40kHz) 에서 처리되고, 제 2 단계에서, 양측이 물 분사를 이용하여 세정되고 후속하여, 예를 들어, 압축 공기를 이용하여, 건조된다.

필요한 후면 콘택트들이 다음 조건들하에서 제조될 수 있다:

페이스트가 스크린 인쇄 머신을 이용하여 도포될 수 있다. 여기에서 인쇄 결과를 연속적으로 모니터링하는 것이 유리하다. 실험들에 채용된 유닛에서, 모니터링은 4개의 카메라를 이용하여 수행된다. Ag/Al 페이스트가 표준으로서 사용된다. 설명된 방법을 위해, DuPont 으로부터의 대응하는 페이스트, PV 502 가 실험들에서 사용되었다. 페이스트는, 예를 들어, 사양 230 mesh/inch 및 와이어 직경 36μm를 갖는 Koenen으로부터의 스크린을 이용하여 인쇄될 수 있다. 스크린의 클램핑 각도는 바람직하게는 45° 이다. 사용된 스크린 에멀전은 Koenen 으로부터의 ISAR 타입일 수 있다. 여기에서, 사용된 페이스트는 다이아몬드 닥터 블레이드 및 60 쇼어의 닥터 블레이드 경도를 이용하여 아주 잘 인쇄될 수 있다는 것을 알아냈다.

다음 파라미터 설정들이 페이스트의 인쇄를 위해 유리한 것으로 입증되었다:

이격: 1.2mm;

압력: 70 N;

속도: 150 mm/s.

Ag/Al 페이스트를 이용하여, 5mm x 124mm 로 측정되는 2개의 버스바들이 후면에 인쇄된다. 인쇄된 페이스트 두께는 약 15 μm이다. 건조를 위해, 인쇄된 웨이퍼는 약 3분의 기간 동안 200 °C 에 이르기까지 가온된다. 벨트 퍼니스가 이 목적에 사용될 수 있다.

알루미늄 LBSF 콘택트:

페이스트는, (4개의 카메라들을 갖는) 명칭 "Baccini 인쇄기" 로 판매되는 스크린 인쇄 머신을 이용하여 도포된다. 설명된 방법은 Solamet® PV36x 알루미늄 페이스트 (DuPont 으로부터의 국부 후면 필드 태양 전지들 위한 전도성 페이스트) 를 이용하여 수행된다. 페이스트는 사양 330 mesh/inch 및 와이어 직경 34μm를 갖는 Koenen으로부터의 스크린을 이용하여 인쇄된다. 이 목적을 위한 스크린의 클램핑 각도는 바람직하게는 45° 이다. 사용된 스크린 에멀전은 Koenen 으로부터의 ISAR 타입의 에멀전이다. 채용된 페이스트는 다이아몬드 닥터 블레이드 및 60 쇼어 (shore) 의 닥터 블레이드 경도를 이용하여 아주 잘 인쇄될 수 있다. 이 경우에, 다음의 파라미터 설정이 유리한 것으로 입증되었다: 이격: 1.2mm; 압력: 70 N; 속도: 150 mm/s. 전체 후면은 표준 Al 페이스트를 이용하여 인쇄된다. 페이스트의 인쇄된 두께는 바람직하게는 약 22 μm 이고, 여기서 도포된 페이스트의 양은 약 2.64mg/cm² 이다. 건조를 위해, 인쇄된 웨이퍼는 약 3분의 기간 동안 290 °C 에 이르기까지 가온된다. 이것은 벨트 퍼니스에서 수행된다.

전면 콘택트 (라인들):

페이스트는, (4개의 카메라들을 갖는) 명칭 "Baccini 인쇄기" 로 판매되는 스크린 인쇄 머신을 이용하여 도포된다. 설명된 방법을 위해, DuPont 사로부터의 PV 145 은 페이스트가 예로써 사용된다. 페이스트는 사양 280 mesh/inch 및 와이어 직경 25 μm를 갖는 Koenen으로부터의 스크린을 이용하여 인쇄된다. 스크린의 클램

핑 각도는 22.5° 이다. 이 경우에 사용된 스크린 에멀전은 Koenen 으로부터의 ISAR 타입이다. 페이스트는 다이아몬드 닥터 블레이드 및 60 쇼어 (shore) 의 닥터 블레이드 경도를 이용하여 아주 잘 인쇄될 수 있다.

다음 파라미터 설정들이, 테스트된 조건들하에서 페이스트의 인쇄를 위해 알맞은 것으로 입증되었다:

[0123] 이격: 1.2mm;

[0124] 압력: 70 N;

[0125] 속도: 160 mm/s.

[0126] 은 페이스트를 이용하여, 2개의 버스바들 및 핑거들을 갖는 전면 레이아웃이 인쇄된다. 라인폭은 80 μ m 이고 핑거들간의 이격은 1.7mm이다. 주된 버스바의 폭은 2mm이다. 인쇄된 페이스트 두께는 약 20 μ m이다. 건조를 위해, 인쇄된 웨이퍼는 약 3분의 기간 동안 290 °C 에 이르기까지의 온도로 가온된다. 벨트 퍼니스가 이 목적에 사용될 수 있다.

[0127] 소성 조건들:

[0128] - 금속 페이스트를 이용하여 인쇄된 실리콘 웨이퍼들은 IR 벨트 퍼니스를 통해 이송되고, 여기서 이것들은 880 °C 의 최대 온도로 가열되고 소성된다. 이 온도 단계는 유기 페이스트 성분들을 태우는 역할뿐만 아니라 또한 금속 입자들 및 유리 프리트 성분들을 소결 및 용융시키는 역할을 한다. 이것은 장기적으로 안정된 표면 콘택트를 만든다 (첨단 : "공소성 (co-firing)" 및 "ARC 소성 (ARC firing through)"). 설명된 방법에서 소성은 7개 구역들을 갖는 벨트 퍼니스를 이용하여 수행될 수 있고, 여기서 다음 온도 프로파일이 유리한 것으로 입증되었다: 1.5 m/min 의 벨트 속도에서 250-350-400-480-560-560-880 °C.

[0129] LBSF 전지의 특성:

[0130] 제조된 태양 전지들은 표준 조건들 (STC. 1000 W/sqm, AM 1.5, 온도: 25 °C) 하에서 태양광 시뮬레이터 (Xe 램프) 에 의해 특성화된다. 다음 측정 값들이 모델로서 제조된 전지에 대해 구해졌다.

웨이퍼	Isc (mA/cm ²)	Uoc (mV)	FF (%)	EFF (%)
LBSF 전지	38.1	627	75.5	18.00
기준	37.7	625	74.6	17.6

[0131]

[0132] 측정들은, 본 발명에 따른 방법이, 표준 태양 전지들의 효율과 비교하여 효율이 >0.4% 만큼 증가된 단일 스텝 선택적 에미터들을 포함하는 태양 전지들을 제조하는데 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

[0133] 사용된 식각 페이스트들의 실시예들:

[0134] 실시예 1

[0135] KOH 116 g

[0136] 폴리비닐피롤리돈 0.5g

[0137] 이 왕성히 교반하면서

[0138] 글리세롤 240 g

[0139] 물 64g

[0140] 으로 이루어지는 용매 혼합물에 첨가된다. 다음으로 카본 블랙 22g 이 맑은 균질 혼합물에 첨가되고, 이들은 다음으로 추가 2시간 동안 교반된다.

[0141] 실시예 2

[0142] KOH 88 g

[0143] 및

[0144] 카르복시메틸셀룰로오스 0.3g

[0145] 이 왕성히 교반하면서

- [0146] 폴리에틸렌 글리콜 210 g
- [0147] 물 54g
- [0148] 으로 이루어지는 용매 혼합물에 첨가된다. 다음으로 Ceridust (폴리에틸렌 왁스) 5g 이 맑은 균질 혼합물에 첨가되고, 이것은 다음으로 추가 2시간 동안 교반된다.
- [0149] 실시예 3
- [0150] KOH 98 g
- [0151] 그리고
- [0152] 카르복시메틸셀룰로오스 0.3g
- [0153] 이 왕성히 교반하면서
- [0154] 1,4-부탄디올 210 g
- [0155] 물 54g
- [0156] 으로 이루어지는 용매 혼합물에 첨가된다. 다음으로 5g 의 Ceridust 9202 F 가 맑은 균질 혼합물에 첨가되고, 이것은 다음으로 추가 2시간 동안 교반된다.
- [0157] 실시예 4
- [0158] KOH 를 포함하는 대안의 식각 페이스트
- [0159] 카르복시메틸셀룰로오스 15g
- [0160] 이 왕성히 교반하면서
- [0161] KOH 용액 (60%) 250 g
- [0162] 감마-부티로락톤 520g
- [0163] 이루어지는 용매 혼합물에 첨가된다.
- [0164] 다음으로 70 g 의 Ceridust 9202 F 가 맑은 균질 혼합물에 첨가되고, 이것은 다음으로 추가 2시간 동안 교반된다.
- [0165] 실시예 5
- [0166] KOH 70 g
- [0167] NaOH 50g
- [0168] 그리고
- [0169] 폴리비닐피롤리돈 0.5g
- [0170] 이 왕성히 교반하면서
- [0171] 글리세롤 240 g
- [0172] 물 64g
- [0173] 으로 이루어지는 용매 혼합물에 첨가된다. 다음으로 카본 블랙 22g 이 맑은 균질 혼합물에 첨가되고, 이는 다음으로 추가 2시간 동안 교반된다.
- [0174] 이제 사용 준비가 된 페이스트가, 스틸 스텐실 (도 10 참조) 또는 스테인레스 스틸 패브릭을 갖는 인쇄 스크린을 사용하여 인쇄될 수 있다 (70mesh/inch 및 에멀전 두께 50 μ m). 원칙적으로, 다른 스크린 패브릭 재료들도 사용될 수 있다.
- [0175] 저장 실험들에서, 조제된 식각 페이스트가 유리한 식각 특성들을 보유하면서 긴 쉘프 라이프를 갖는 것으로 입증되었다.

도면

도면1



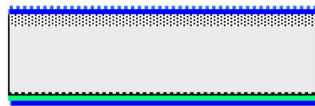
1. 텍스처링



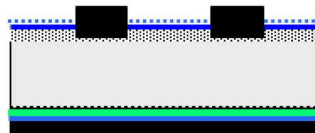
2. 65Ω/sq 확산 (POCl₃)



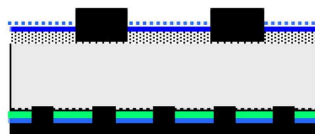
3. HF/HNO₃ 를 이용한 에지 절연 (후면) 및 PSG 식각



4. 패시베이션 층 (SiO₂ 또는 Al₂O₃) 및 PECVD SiN_x 의 성막



5. 전면 및 후면의 스크린 인쇄 동시 소성



6. 레이저 후면 콘택트

도면2



1. 텍스처링



2. HF/HNO₃ 를 이용한 후면 연마



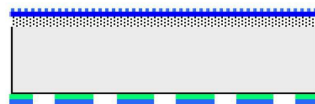
3. 65 Ω /sq 확산 (POCl₃)



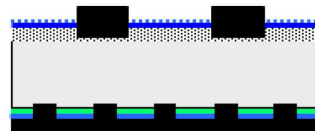
4. HF/HNO₃ 를 이용한 에지 절연 (후면) 및 PSG 식각



5. 패시베이션 층 (SiO₂ 또는 Al₂O₃) 및 PECVD SiN_x 의 성막

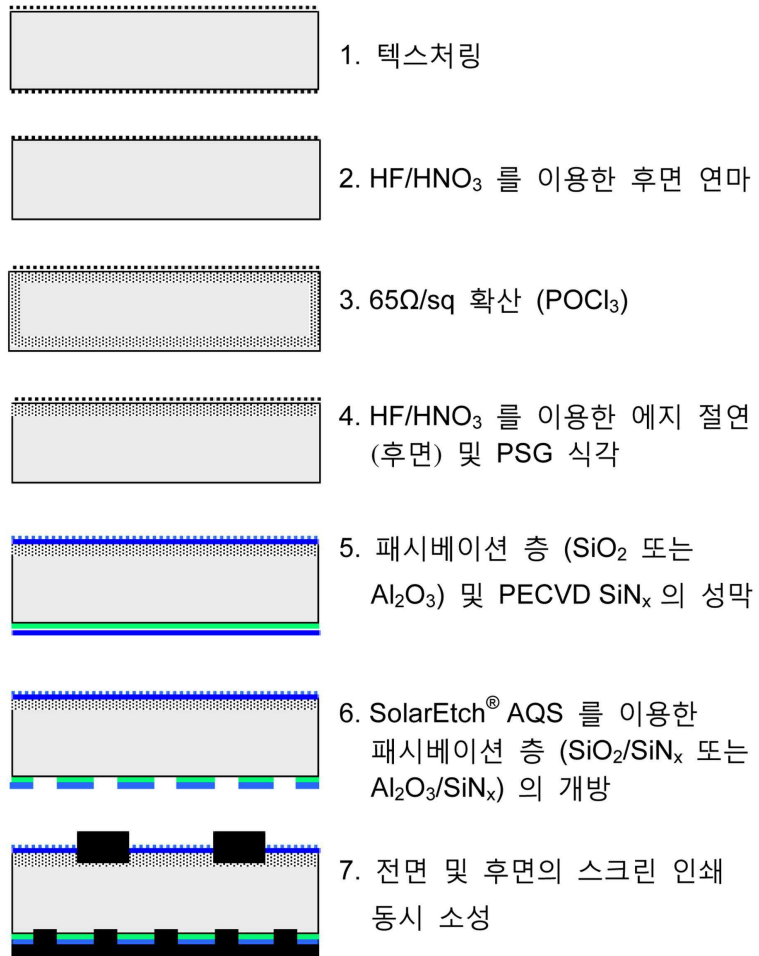


6. 레이저를 이용한 패시베이션 층 (SiO₂/SiN_x 또는 Al₂O₃/SiN_x) 의 개방

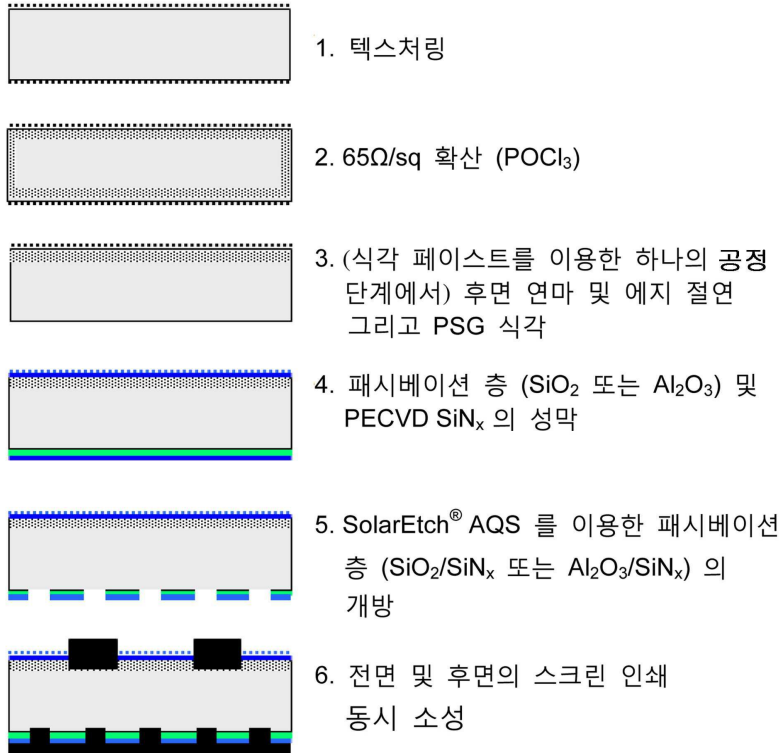


7. 전면 및 후면의 스크린 인쇄
동시 소성

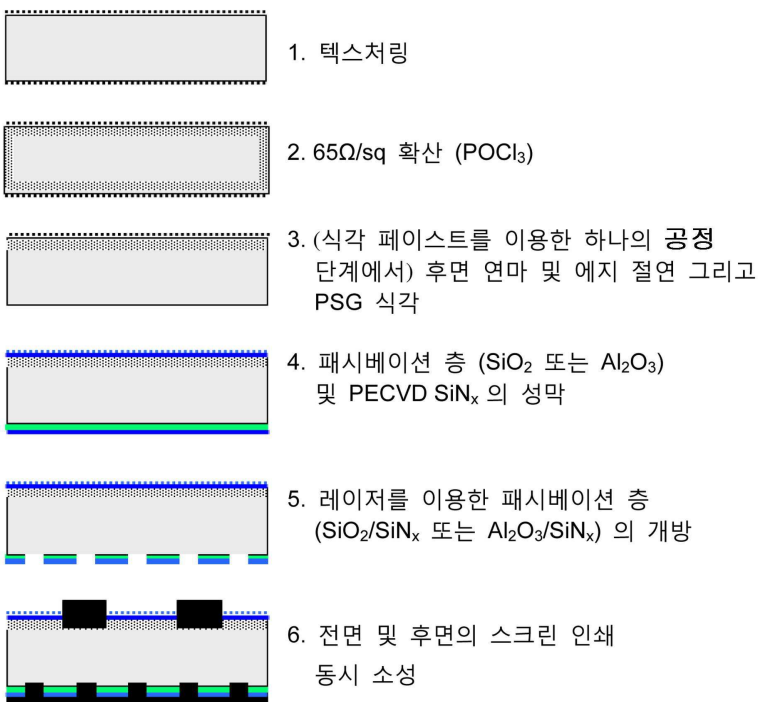
도면3



도면4



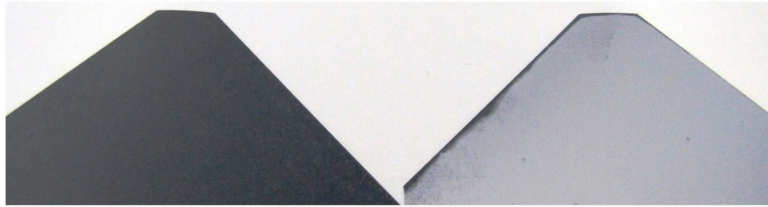
도면5



도면6

A: 미처리된 표면

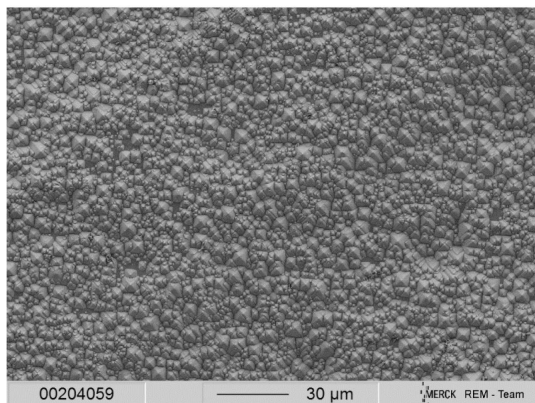
B: 식각 페이스트로 처리된 표면



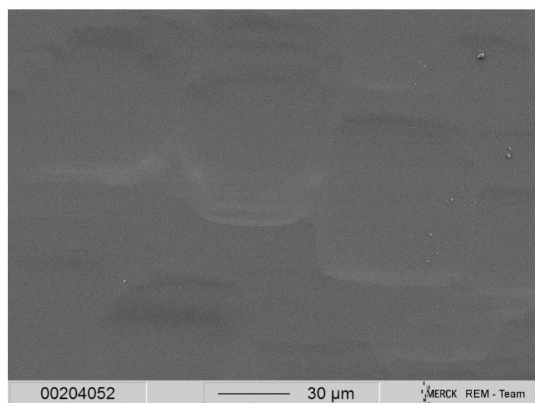
도면7



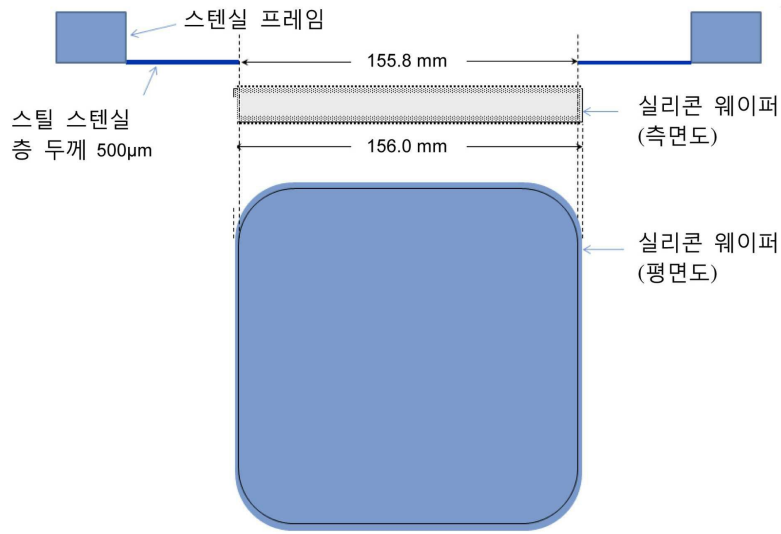
도면8



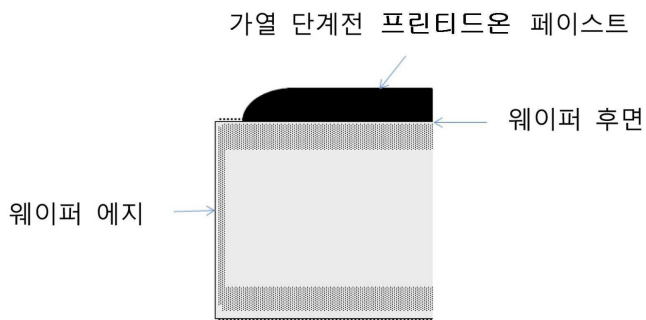
도면9



도면10



도면11



도면12

