(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-351530
(P2006-351530A)
(43)公開日　平成18年12月28日(2006.12.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 1/22	***(2006.01)***	H01B	1/22	Z	4M104
H01B 1/00	***(2006.01)***	H01B	1/00	L	5F051
H01L 21/28	***(2006.01)***	H01L	21/28	301R	5G301
H01L 21/288	***(2006.01)***	H01L	21/288	Z	
H01L 31/04	***(2006.01)***	H01L	31/04	H	

審査請求 未請求　請求項の数 15　ＯＬ　外国語出願　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2006-158907 (P2006-158907)
(22)出願日　平成18年6月7日 (2006.6.7)
(31)優先権主張番号　60/688,219
(32)優先日　平成17年6月7日 (2005.6.7)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　11/443,657
(32)優先日　平成18年5月31日 (2006.5.31)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
Ｅ．Ｉ．ＤＵ　ＰＯＮＴ　ＤＥ　ＮＥＭＯＵＲＳ　ＡＮＤ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルミニウム厚膜組成物、電極、半導体デバイスおよびそれらを作製する方法

(57)【要約】
【課題】鉛を含むことなしに、優れた電気性能を提供する導電体組成物の提供。
【解決手段】（ａ）アルミニウム含有粉末と；（ｂ）１種または複数種のガラスフリット組成物と；（ｃ）有機媒質とを含み、成分（ａ）および（ｂ）が成分（ｃ）中に分散され、ガラスフリット組成物の少なくとも１種は４００℃未満の軟化点を有することを特徴とする厚膜導電体組成物。この厚膜導電体組成物は、太陽電池の裏面電極を形成することにおいて有用である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）　アルミニウム含有粉末と；
（ｂ）　１種または複数種のガラスフリット組成物と；
（ｃ）　有機媒質と
を含み、成分（ａ）および（ｂ）が成分（ｃ）中に分散され、ガラスフリット組成物の少なくとも１種は４００℃未満の軟化点を有することを特徴とする厚膜導電体組成物。
【請求項２】
前記ガラス組成物の少なくとも１種の軟化点が３００℃から４００℃未満の範囲内であることを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
Ａｇ含有粉末をさらに含むことを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
前記ガラスフリット組成物は、無鉛ガラスフリット組成物であることを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項５】
前記ガラスフリット組成物は、約４００℃未満の軟化点を有することを特徴とする請求項４に記載の組成物。
【請求項６】
前記１種または複数種のガラスフリット組成物は、全厚膜組成物を基準として０．０１～５質量％の範囲内において全厚膜組成物中に存在することを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項７】
前記有機媒質は、ポリマー結合剤および揮発性有機溶媒を含むことを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項８】
焼成の際に、前記組成物が２８０℃から９００℃の間で発熱的化学反応を与えることを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項９】
ｐ型領域およびｎ型領域、ならびにｐ－ｎ接合を有するシリコン基板を用いて太陽電池を形成する方法であって、前記基板の裏面をスクリーン印刷する工程と、請求項１に記載の組成物をスクリーン印刷する工程と、印刷された基板を５００～９９０℃の温度において焼成する工程とを含むことを特徴とする方法。
【請求項１０】
請求項１に記載の組成物を含み、前記組成物を焼成して有機媒質を除去しガラスフリットを焼結したことを特徴とする電極。
【請求項１１】
請求項１０に記載の電極を含むことを特徴とする半導体デバイス。
【請求項１２】
請求項９に記載の方法によって形成されることを特徴とする半導体デバイス。
【請求項１３】
請求項１に記載の厚膜組成物を用いることを特徴とする半導体デバイス。
【請求項１４】
請求項４に記載の組成物を用いることを特徴とする半導体デバイス。
【請求項１５】
１種または複数種の前記ガラスフリット組成物が、２０℃～２００℃の温度範囲またはその一部において負の膨張温度係数を示すガラスフリット組成物を含むことを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、主として厚膜組成物、電極および半導体デバイスに関連する。さらに、シリコン半導体デバイスに関連する。詳細には、太陽電池の厚膜電極の形成に用いられる導電性組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
本発明はフォトダイオードおよび太陽電池のような受光素子において特に有効である。しかしながら、本発明は広範囲の半導体デバイスに対して適用することができる。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連して、以下に記載する。
【０００３】
ｐ型ベースを有する慣用の太陽電池構造は、典型的には電池の表面（おもてめん）すなわち太陽側の面の上の負極と、裏面上の正極とを有する。半導体本体のｐ－ｎ接合に注ぐ適切な波長の放射線が、該本体内に正孔－電子対を発生させるための外部エネルギー源として役立つことはよく知られている。ｐ－ｎ接合に存在するポテンシャルの差が、正孔および電子を該接合を横切って反対方向に移動させ、それによって外部回路に電力を送達することができる電流の流れを生じさせる。大抵の太陽電池は、金属化されたシリコンウェーハ、すなわち、導電性である金属接点を装備したシリコンウェーハの形態である。
【０００４】
太陽電池の形成中に、一般的に、Ａｌペーストがシリコンウェーハの裏面にスクリーン印刷され、そして乾燥される。次いで、ウェーハはＡｌの融点より高い温度で焼成されて、Ａｌ－Ｓｉ溶融物を形成し、引き続いて、冷却段階において、Ａｌをドープされたシリコンのエピタキシャル成長層が形成される。この層は一般的に裏面電界（ＢＳＦ）層と呼ばれ、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることを補助する。
【０００５】
現在用いられている大抵の発電用太陽電池は、シリコン太陽電池である。大量生産におけるプロセス流れは、概して最大限の簡略化を達成し、かつ製造コストを最小限にすることを目的とする。個々の電極は、金属ペーストのスクリーン印刷のような方法を用いて作製される。
【０００６】
この製造方法の例を、図１に関連して以下に記載する。図１Ａは、ｐ型シリコン基板１０を示す。
【０００７】
図１Ｂにおいて、逆の導電型を有するｎ型拡散層２０を、リン（Ｐ）などの熱拡散によって形成する。オキシ塩化リン（$POCl_3$）は、気体状リン拡散源として一般的に用いられ、他の液体状源はリン酸などである。特段の修正がない場合、拡散層２０はシリコン基板１０の全表面上に形成される。この拡散層は数十オーム毎平方（Ω／□）のオーダーのシート抵抗値と、約０．３～０．５μｍの厚さとを有する。ｐ－ｎ接合は、ｐ型ドーパントの濃度がｎ型ドーパントの濃度と等しいところに形成され、太陽側面に近いｐ－ｎ接合を有する慣用の電池は、０．０５μｍと０．５μｍとの間の接合深さを有する。
【０００８】
拡散層の形成の後に、フッ化水素酸のような酸によるエッチングによって、残りの表面から過剰の表面ガラスを除去する。次に、プラズマ化学気相成長法（ＣＶＤ）のような方法により、図１Ｄに示されるような方法で、ｎ型拡散層２０の上の反射防止コーティングとして、窒化ケイ素膜３０を０．０５μｍと０．１μｍとの間の厚さに形成する。
【０００９】
図１Ｅに示されるように、表面電極用の銀ペースト５００を窒化ケイ素膜３０の上にスクリーン印刷し、次いで乾燥させる。加えて、次に、裏面の銀または銀／アルミニウムペースト７０およびアルミニウムペースト６０を基板の裏面上にスクリーン印刷（または何らかの他の付着方法）し、引き続いて基板の裏面上で乾燥させる。通常、２つの平行なストリップとして、または相互接続ストリング（予備ハンダ付けされる銅リボン）をハンダ

付けするための準備ができた矩形として、裏面の銀または銀／アルミニウムを最初にシリコン上にスクリーン印刷し、次いで、その銀または銀／アルミニウム上にわずかに重なり合わせながら、アルミニウムを露出した区域に印刷する。いくつかの場合においては、アルミニウムが印刷された後に、銀または銀／アルミニウムが印刷される。次いで、典型的には、数分から数十分の期間にわたって約７００～９５０℃の温度範囲の赤外炉中で、焼成を実施する。表面電極および裏面電極を、順次的に焼成することもできるし、共焼成することもできる。

【００１０】

その結果、図１Ｆに示すように、焼成プロセス中にペーストからの溶融アルミニウムがシリコンを溶解し、そして次にシリコンベース１０上にエピタキシャル成長するシリコンをドープして、高濃度のアルミニウムドーパントを含有するp^+層４０を形成する。この層は、一般的に裏面電界（ＢＳＦ）層と呼ばれ、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることを補助する。

【００１１】

焼成によって、アルミニウムペーストは、乾燥状態６０からアルミニウム裏面電極６１へと転換される。先行技術の裏面アルミニウムペーストは、粒度および形状が差別されない状態で粒子が形成される噴霧法から誘導される主として球形状のアルミニウム粒子を用いる。裏面の銀または銀／アルミニウムペースト７０は、同時に焼成されて、銀または銀／アルミニウム裏面電極７１になる。焼成中に、裏面アルミニウムと裏面銀または銀／アルミニウムとの間の境界は合金状態となり、同様に電気的に接続される。部分的にはp^+層４０を形成する必要のために、アルミニウム電極は裏面電極の大部分の面積を占める。アルミニウム電極に対するハンダ付けが不可能であるので、予めハンダ付けされた銅リボンなどの手段による太陽電池の相互接続のための電極として、裏面の一部（多くの場合に２～６ｍｍ幅のバスバーとして）の上に銀または銀／アルミニウム裏面電極を形成する。加えて、表面電極を形成する銀ペースト５００は、焼成中に焼結し、そして窒化ケイ素膜３０を貫いて浸透し、それによって、ｎ型層２０と電気的に接触することができる。この種のプロセスは、一般的にファイアスルー（fire through）と呼ばれる。このファイアスルー状態は、図１Ｆの層５０１において明白である

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

加えて、慣用の太陽電池が実用的設計を提供するものの、より高い効率を有するデバイスを提供する必要が依然として存在する。同様に、そのようなデバイスを先行技術よりも低い温度において形成する方法を提供する必要が存在する。そのような方法は、製造業者に対して増大した適応性を提供するためのより広い温度範囲にわたる共焼成を可能にし、およびより厚いウェーハ原料およびより薄いウェーハ原料のための熱負荷の補償を可能にするであろう。本発明の発明者らはそのようなデバイスおよびその形成のための方法を提供することを所望した。

【００１３】

さらに、デバイスの電気的性能および他の関連する特性を維持すると同時に無鉛である組成物を提供するための継続中の努力が存在する。本発明者らは、電気的性能を依然として維持するそのような無鉛システムおよび優れた電気性能を提供する新規組成物を同時に提供する、新規の含アルミニウム組成物および半導体デバイスを創造することを所望した。本発明はそのような組成物およびデバイスを提供する。さらに、本発明の組成物は、本発明のいくつかの実施形態において減少した反りをもたらす。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明は、ｐ型電極を形成するのに使用するための厚膜導電体組成物に関連する。さらに、本発明は、そのような組成物を形成するための方法、および半導体デバイスにおける該組成物の使用、ならびに半導体デバイス自身に関連する。

【００１５】
本発明は、（ａ）アルミニウム含有粉末；（ｂ）１種または複数種のガラスフリット組成物；（ｃ）有機媒体から構成される厚膜導電体組成物であって、成分（ａ）、（ｂ）は成分（ｃ）中に分散され、前記ガラスフリット組成物の少なくとも１種は４００℃未満の軟化点を有する厚膜導電体組成物を指向する。
【００１６】
本発明は、さらに、ｐ型領域およびｎ型領域、ならびにｐ－ｎ接合を有するシリコン基板を用いて太陽電池を形成する方法を指向し、該方法は、前記基板の裏面をスクリーン印刷する工程と、前述の組成物をスクリーン印刷する工程と、５００～９９０℃の温度において印刷された表面を焼成する工程とを有する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
本発明の厚膜組成物の主構成要素は、アルミニウム含有粉末、ガラスフリットおよび有機媒質である。１つの実施形態において、組成物中のガラスフリットは無鉛ガラス組成物である。本発明の組成物は、先行技術と比較して優れた電気的性能を可能にする。同様に、該組成物は先行技術の系よりも小さい反りを提供する。
【００１８】
（アルミニウム含有粉末）
本発明の金属性粉末は、アルミニウム含有粉末である。１つの実施形態において、アルミニウム含有粉末は、噴霧されたアルミニウムを含む。噴霧アルミニウムは、空気雰囲気または不活性雰囲気のいずれの中で噴霧されてもよい。噴霧アルミニウム粉末の平均粒度分布は、３～５０ミクロンの範囲内である。１つの実施形態において、アルミニウム含有粉末の平均粒度分布は３～２０ミクロンの範囲内である。
【００１９】
本発明のアルミニウム含有粉末は、銀含有粉末のような他の金属性粉末をさらに伴ってもよい。
【００２０】
（無機結合剤－ガラスフリット）
本明細書に前述されるアルミニウム含有粉末は、有機媒質中に微細に分散され、および１種または複数種の無機結合剤をさらに伴う。具体的には、本発明において有用な無機結合剤は、ガラスフリットである。本発明は、少なくとも１種のガラスフリット組成物を含まなければならず、ここで、前記ガラスフリット組成物の軟化点は約４００℃未満である。１つの実施形態において、少なくとも１種のガラスフリット組成物の軟化点は、３００℃から４００℃未満までの範囲内である。
【００２１】
厚膜組成物は、焼成時に再結晶または相分離を受け、そして当初軟化点よりも低い軟化点を有する分離された相を伴うフリットを遊離するガラスフリット組成物をさらに含んでもよい。そのようにして、そのようなガラスフリットを含む厚膜組成物は、加工の際により低い反り特性を与える。典型的には、ガラスフリット組成物の当初軟化点は、３２５℃～６００℃の範囲内である。
【００２２】
１つの実施形態において、本発明のガラスフリットは、約４００℃未満の軟化点を有する無鉛ガラスフリットである。本発明において有用である可能性がある追加のガラスフリットは、焼成時に再結晶または相分離を受けて、当初軟化点よりも低い軟化点を有する分離された相を伴うフリットを遊離するガラスフリット組成物である。
【００２３】
アルミニウム組成物における無機結合剤の機能は、主として、焼成プロセス中に溶融アルミニウムがシリコンに到達する効率を高めるための手段を提供することである。この機能に加えて、結合剤は、いくらかのさらなる凝集性および基板に対する接着特性を提供する。この場合における無機結合剤の必要性は、ウェーハ加工に由来する残存物としてシリ

カまたはケイ酸ガラスの層を有するシリコン基板において最も重要である。無機結合剤のさらなる機能は、完成された電池における反りの程度に対するアルミニウム層の影響に作用することである。また、結合剤は、シリコン中へのアルミニウムの合金深さを増大させ、したがって、共晶的に成長するシリコン層中のアルミニウムドーパント濃度を向上すなわち増大させることができる。

【００２４】

本発明のガラスフリットの化学的性質は重要である。ガラスフリットは、環境に関する法律または潜在的に環境に影響を与える重金属を排除するという社会的要望のような他の考慮すべき事項を脅かすことなしにアルミニウム厚膜ペーストの電気的性能を高めること対してそれらが有する有効性に基づいて選択される。

【００２５】

無機結合剤としてのガラスフリットの含有量は、得られる電池の電気的性能に影響を及ぼすという点において重要である。含有量は、ガラスまたは無機含有量によって決定され、ガラスフリットの化学的性質に依存して、全厚膜組成物を基準として０．０１質量％と５質量％との間であり、電気的性能および反りのために好ましい範囲は、０．０１質量％および２質量％の範囲内である。

【００２６】

組成物において有用であるガラス結合剤は、当該技術において慣用である。いくつかの例は、ボロシリケートガラス類およびアルミノシリケートガラス類を含む。例は、B_2O_3、SiO_2、Al_2O_3、ＣｄＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、ＺｎＯ、SiO_2、Na_2O、Li_2O、ＰｂＯおよびＺｒＯのような酸化物の組み合わせをさらに含み、それら酸化物を独立的または組み合わせて用いてガラス結合剤を形成してもよい。厚膜組成物において有用な典型的な金属酸化物は当該技術において慣用であり、たとえばＺｎＯ、ＭｇＯ、ＣｏＯ、ＮｉＯ、ＦｅＯ、ＭｎＯおよびそれらの混合物であることができる。反り特性に影響するガラス結合剤は組成物において特異的である。

【００２７】

最も好ましく用いられる慣用のガラスフリットは、鉛ボロシリケートフリット、ビスマス、カドミウム、バリウム、カルシウムまたは他のアルカリ土類金属ボロシリケートフリットのような、ボロシリケートフリットである。そのようなガラスフリットの調製はよく知られており、および、たとえば、構成成分の酸化物の形態にあるガラスの構成成分を一緒にして溶融させる工程と、そのような溶融組成物を水中に注いでフリットを形成する工程とからなる。もちろん、バッチ原料は、フリット製造の通常の条件下で所望される酸化物を与える任意の化合物であってもよい。たとえば、酸化ホウ素はホウ酸から得られ、二酸化ケイ素はヒウチ石から得られ、酸化バリウムは炭酸バリウムなどから生成される。

【００２８】

好ましくは、ガラスを、水または不活性、低粘度、低沸点の有機液体を用いるボールミル中で粉砕して、フリットの粒度を低減させ、かつ実質的に均一な大きさのフリットを得る。次に水または前記有機液体中で沈降させ微細粉を分離させ、そして微細粉を含有する上澄み液を除去する。同様に、他の分級方法を用いてもよい。

【００２９】

ガラスは、所望される比率において所望される成分を混合し、該混合物を加熱して溶融物を形成することによる、慣用のガラス作成技術によって調製される。当該技術においてよく知られているように、加熱は、溶融物が完全に液体になり、かつ均一になるような、ピーク温度および時間にわたって実施される。所望されるガラス転移温度は３２５℃～６００℃の範囲内である。

【００３０】

無機結合剤粒子の少なくとも８５％が０．１～１０μｍであることが好ましい。この理由は、より大きな表面積を有するより小さい粒子は、有機材料を吸着し、それによってクリーンな分解を妨げる傾向があることである。一方、より大きな粒子は、より劣悪な焼結特性を有する傾向がある。総ペースト含有物に対する無機結合剤の質量比が０．１から－

２．０の範囲内であること、およびより好ましくは０．２～１．２５の範囲内であることが好ましい。

【００３１】

（有機媒質）

無機成分は、典型的には機械的混合によって有機媒質と混合されて、印刷するのに好適な稠度およびレオロジーを有する、「ペースト」と呼ばれる粘稠組成物を形成する。有機媒質として広範な不活性粘稠材料を用いることができる。有機媒質は、その中に無機成分が妥当な程度の安定性を有して分散可能であるものでなければならない。媒質のレオロジー的特性は、組成物の良好な付着特性（固形分の安定な分散、スクリーン印刷のために好適な粘度およびチクソトロピー、基板およびペースト固形分に対する好適な濡れ性、良好な乾燥速度および良好な焼成特性を含む）に資するようなものでなければならない。本発明の厚膜組成物中に用いられる有機ビヒクルは、好ましくは非水性不活性液体である。種々の有機ビヒクルの任意のものを使用することができ、それらは増粘剤、安定剤および／または他の一般的添加剤を含有しても含有しなくてもよい。有機媒質は、典型的には溶媒中のポリマーの溶液である。さらに、界面活性剤のような少量の添加剤が有機媒質の一部であってもよい。この目的のために最も頻繁に用いられるポリマーはエチルセルロースである。ポリマーの他の例は、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との混合物、低級アルコールのポリメタクリレート類を含み、および同様に、エチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテルを用いることができる。厚膜組成物中に見いだされ、最も広く用いられる溶媒は、エステルアルコール類、およびα－テルピネオールまたはβ－テルピネオールのようなテルペン類、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類のような他の溶媒との混合物、ならびにアルコールエステル類である。加えて、基板への付着後の迅速な硬化を促進するための揮発性液体を、ビヒクル中に含むことができる。これらおよび他の溶媒の種々の組み合わせを配合して、所望される粘度および揮発性の必要条件を得る。

【００３２】

有機媒質中に存在するポリマーは、総組成物の０質量％～１１質量％の範囲内である。有機ポリマー含有媒質を用いて、本発明の厚膜組成物を予め決定されたスクリーン印刷可能な粘度へと調整してもよい。

【００３３】

分散物中の無機成分に対する厚膜組成物中の有機媒質の比率は、ペーストを付着する方法、および用いられる有機媒質の種類に依存し、およびそれは変化することができる。良好な濡れ性を得るために、通常、分散物は、４０～９５質量％の無機成分と、５～６０質量％の有機媒質（ビヒクル）を含有する。

【００３４】

特許請求の範囲の範囲内で、２８０℃と９００℃との間で発熱性化学反応を提供するポリマー類または有機種または無機種の添加が、これらの種がドープされたシリコン系の半導体特性に対する毒とみなされないシステムの総体的性能に関して有益であることが見いだされる。

【００３５】

本発明の導電性ペーストは、典型的には、伝統的ロールミリングと等価である分散技術であるパワー混合により慣用的に製造される。同様にロールミリングまたは他の混合技術を用いることができる。本発明の導電性ペーストは、好ましくは、スクリーン印刷によって太陽電池の裏面の所望される部分の上に塗布される。そのような方法による塗布の際に、規定されは範囲内の粘度を有することが望ましい。シリコーンパッド印刷のような他の付着方法を用いることができる。本発明の導電性ペーストの粘度は、Brookfield HBT粘度計および#14スピンドルを用い、ユーティリティカップにより１０ｒｐｍのスピンドル速度および２５℃において測定される際に、好ましくは２０～２００ＰａＳである。

【００３６】

Ａｇ／Ａｌ膜またはＡｇ膜は、共焼成と呼ばれるプロセスにおいて、本発明のＡｌペーストと同時に共焼成することができる。次に、本発明の導電性ペースト（アルミニウム導電性ペースト）を用いて太陽電池を調製する例を、図面（図２）を参照して説明する。

【００３７】

最初に、Ｓｉ基板１０２を準備する。Ｓｉ基板（通常、表面に接近したｐ－ｎ接合を有する）の受光側の面（表面）に、電極（たとえば、主としてＡｇから構成される電極）１０４を取り付ける（図２Ａ）。基板の裏面上に、ＡｇまたはＡｇ／Ａｌ導電性ペースト（たとえば、ＰＶ２０２またはＰＶ５０２またはＰＶ５８３またはＰＶ５８１（本件特許出願人から商業的に入手可能である）であるが、太陽電池に用いられる限り特に制限はされない）を塗布して、他の電池の組との並列電気構成における相互接続を可能にするバスバーまたはタブを形成する。基板の裏面上に、太陽電池の裏面（またはｐ型接点）電極１０６として用いられる本発明の新規アルミニウムペーストを、前述の導電性ＡｇまたはＡｇ／Ａｌペーストとのわずかな重なり合いを可能にするパターンを用いるスクリーン印刷などによって塗布し、次いで乾燥する（図２Ｂ）。それぞれのペーストの乾燥温度は、２０分間にわたる静止型乾燥器における１５０℃以下、あるいは、３分間にわたり２００℃より高い温度を用いるバンド乾燥器における７分間（ＤＥＫ乾燥器モデル１２０９の設定：ランプ設定９および速度３）である。また、アルミニウムペーストは好ましくは１５～６０μｍの乾燥膜厚を有し、および本発明の銀／アルミニウム導電性ペーストの膜厚は好ましくは１５～３０μｍである。加えて、アルミニウムペーストと銀／アルミニウム導電性ペーストの重なり合った部分は、好ましくは０．５～２．５ｍｍである。

【００３８】

次に、得られた基板を、たとえば３秒間～１５分間にわたって７００～１０００℃の温度において焼成して、所望される太陽電池を得る（図２Ｄ）。本発明の組成物が焼成されて有機媒質が除去され、そしてガラスフリットが焼結して、前記組成物から電極が形成される。

【００３９】

図２Ｄに示すような、本発明の導電性組成物を用いて得られる太陽電池は、基板（たとえばＳｉ基板）の受光面（表面）上に電極１０４を有し、裏面上に主としてＡｌから構成されるＡｌ電極１１０と、主としてＡｇおよびＡｌから構成される銀／アルミニウム電極１１２とを有する。

【００４０】

本発明を、実際の実施例を提供することによりさらに詳細に議論する。しかしながら、本発明の範囲は、これらの実際の実施例によって何ら制限されるものではない。

【実施例】

【００４１】

本明細書に記載される実施例は、窒化ケイ素反射防止コーティングを有し、かつ表側の面のｎ型接点厚膜銀ペーストを用いる慣用の電池設計であるウェーハ上の前記実施例のペーストを焼成することに基づく。ペーストの性能は、電気的特性に関して定義され、およびさらに焼成後の反り（室温における焼成された電池のたわみ、および平坦な電池を達成するためにウェーハ中心が移動する距離として定義される）に関して定義される。

【００４２】

（１） ガラスフリットを有するアルミニウムペースト

ここでは、ガラスフリットとアルミニウム粉末の混合物を記載する。アルミニウム粉末に対する相対的なガラス含有量および粒度は、電気的特性およびより薄い電池の反りの程度に影響を及ぼす。

【００４３】

この例において、４種のガラス組成物を記載し、それらのうち３種は鉛ボロシリケート組成物であり、１種が鉛不含有ガラスである。それらの系は、ＡおよびＢが軟化および凍結するガラス系であるのに対し、ＣおよびＤは軟化するが、冷却中に結晶化し、ガラスＣは３５０℃未満の温度まで液体のままである点において異なる。

【００４４】
【表１】

第１表：記載されるガラス組成物

質量％ （酸化物として）	Ａ	Ｂ	Ｃ	Ｄ
SiO_2	５．４０	６．００	３．５０	３２．７２
Al_2O_3	４．１０			
ＰｂＯ	７８．１０	８０．５０	４２．４０	
ZrO_2				２．９０
B_2O_3	１２．４０	１２．００	３．６０	２．９０
ＺｎＯ		１．５０		２．９１
ＭｇＯ				１．１７
TiO_2				５．２３
Na_2O				３．１０
Li_2O				０．８７
Bi_2O_3			５０．５０	４８．２０
α	９．２	１０．５	１８．６	１２．９
膨張計測軟化点（℃）	４００	３６５	４０４	４６０
α＝温度膨張係数　ｐｐｍ／Ｋ				

【００４５】
これらのガラスを、アルミニウムペーストに関する当該技術の方法によるようにして、アルミニウム粉末を含有するＳｉｌｂｅｒｌｉｎｅ（ＵＫ）製の製品Ｌ２０２６１中に混合した。フリットＡ、Ｂ、ＣおよびＤの添加量（質量）は、７４質量％のアルミニウム粉末に基づいて０．２５％から２．５％の間で変化し、次の工程が印刷および焼成である点まで予備加工された多結晶シリコン１２５ｍｍ平方の厚さ２７０ミクロンのウェーハ上に印刷された。それらウェーハを、Ｃｅｎｔｒｏｔｈｅｒｍ４ゾーン炉中で焼成することによって電池へと変換した。ここで、Ｃｅｎｔｒｏｔｈｅｒｍ４ゾーン炉は、ゾーン１＝４５０℃、ゾーン２＝５２０℃、ゾーン３＝５７５℃および９２５℃または９５０℃に設定される最終ゾーンとして規定されるゾーン温度を使用し、２５００ｍｍ／分のベルト速度を使用した。電気的性能および反りの測定を実施し、効率の測定を第２表および第３表に示し、およびフィルファクター（ＦＦ）を第４表および第５表に示し、反りを第６表に示した。Youngら（ＰＶＳＥＣ会議(New Orleans)）によって報告された研究によれば、質量がこの値未満である場合に電気的性能が極度に低下する点が存在するという、電気的性能と質量堆積量（または厚さ）との間の関係があることに注目すべきであり、この理由によって、飽和値とも呼ばれるこれよりも大きな厚さでペーストが印刷される層の厚さを第７表にて報告する。

【００４６】

【表２】

第２表：９２５℃のピーク温度における効率（％）

Ｎ型導電体	％有機物	％ＡＩ	％フリット	A	B	C	D
PV147	26.0	74	0	13.09	13.09	13.09	13.09
PV147	25.7	74	0.3	12.97	12.94	13.26	13.40
PV147	25.5	74	0.5	13.31	13.44	13.50	13.22
PV147	25.0	74	1	13.14	13.27	13.28	13.10
PV147	24.5	74	1.5	13.35	13.18	13.21	13.45
PV147	23.5	74	2.5	13.01	13.46	13.11	12.37

【００４７】

【表３】

第３表：９５０℃のピーク温度における効率（％）

Ｎ型導電体	％有機物	％ＡＩ	％フリット	A	B	C	D
PV147	26.0	74	0	12.88	12.88	12.88	12.88
PV147	25.7	74	0.3	13.25	12.85	12.87	13.28
PV147	25.5	74	0.5	13.29	13.10	13.22	13.13
PV147	25.0	74	1	13.30	13.10	13.35	13.40
PV147	24.5	74	1.5	13.33	13.25	13.19	13.22
PV147	23.5	74	2.5	12.80	13.08	13.04	13.07

【００４８】

【表４】

第４表：９２５℃のピーク温度におけるフィルファクター（％）

Ｎ型導電体	％有機物	％ＡＩ	％フリット	A	B	C	D
PV147	26	74	0	70.76	70.76	70.76	70.76
PV147	25.7	74	0.3	69.98	71.01	72.38	72.32
PV147	25.5	74	0.5	71.26	71.88	72.23	72.85
PV147	25	74	1	70.95	72.34	72.30	71.68
PV147	24.5	74	1.5	72.43	72.85	71.93	72.35
PV147	23.5	74	2.5	71.16	73.07	72.07	68.29

【００４９】

【表５】

第５表：９５０℃のピーク温度におけるフィルファクター（％）

Ｎ型導電体	％有機物	％ＡＩ	％フリット	A	B	C	D
PV147	26	74	0	70.20	70.20	70.20	70.20
PV147	25.7	74	0.3	71.23	70.80	70.27	72.06
PV147	25.5	74	0.5	71.22	71.53	71.77	71.52
PV147	25	74	1	70.94	71.65	72.26	72.56
PV147	24.5	74	1.5	72.17	72.87	71.53	72.49
PV147	23.5	74	2.5	70.50	72.41	71.37	72.34

【００５０】

【表６】

第６表：２７０μｍウェーハにおける反り（ミクロン）

Ｎ型導電体	%有機物	%ＡＩ	%フリット	A	B	C	D
PV147	26	74	0	655	655	655	655
PV147	25.7	74	0.3	551	530	499	538
PV147	25.5	74	0.5	570	610	528	556
PV147	25	74	1	772	818	637	565
PV147	24.5	74	1.5	852	850	733	460
PV147	23.5	74	2.5	1053	1031	957	388

【００５１】

【表７】

第７表：アルミニウムペーストの焼成印刷厚さ（ミクロン）

Ｎ型導電体	%有機物	%ＡＩ		A	B	C	D
PV147	26	74	0	32.0	32.0	32.0	32.0
PV147	25.7	74	0.3	32.4	34.6	29.6	32.2
PV147	25.5	74	0.5	36.0	32.2	31.8	34.4
PV147	25	74	1	33.6	32.0	29.4	32.8
PV147	24.5	74	1.5	32.2	43.4	34.8	33.0
PV147	23.5	74	2.5	35.4	56.8	34.4	31.8

【００５２】

記載した例は、アルミニウム粉末に対するガラスフリットＡ、Ｂ、ＣおよびＤの添加が、単独で、より良好な電気的性能を提供することを示す。その性能は、フリットの含有量、化学的性質および焼成温度の関数である。

【００５３】

バイメタル板モデルに基づけば、ベース基板から膨張温度係数の差が大きい材料がより大きな反りを有することが予測され、および高い凝固点を有する材料もまたより大きな反りに寄与するであろうことが予測される。バイメタル板モデルは、系に対するフリットの添加が増大する場合に反りがより大きくなることを予言する。バイメタル板の曲がりの式は、

【００５４】

【数１】

$$\delta = \frac{3(\alpha_b - \alpha_a)(T_f - T)(t_b + t_a)d^2}{4t_b{}^2(4 + 6t_a/t_b + 4(t_a/t_b)^2 + (E_a/E_b)(t_a/t_b)^3 + (E_b/E_a)(t_b/t_a))}$$

【００５５】

（式中、δは曲がり（ｍ）であり、t_aは上部層の厚さ（ｍ）であり、t_bは底部層の厚さ（ｍ）であり、T_fは凝固温度（℃）であり、Ｔは測定温度（℃）であり、α_aは上部成分のＴＣＥ（$10^{-6}K^{-1}$）であり、α_bは底部成分のＴＣＥ（$10^{-6}K^{-1}1$）であり、E_aは上部成分の弾性率（Ｐａ）であり、E_bは底部成分の弾性率（Ｐａ）であり、およびｄはより小さい成分の幅（ｍ）である）で与えられる。

【００５６】

【表８】
第８表：%ガラス含量の関数である膨張温度係数（単位：ppm/K）および軟化データ℃（ＳＰ）を伴う、ガラスＡ，Ｂ，ＣおよびＤに関する２７０μm厚ウェーハの反り（単位：ミクロン）のデータ

フリット	α	ＳＰ	0%	0.3%	0.5%	1%	1.5%	2.5%
A	9.2	400	655	551	570	772	852	1053
B	10.5	365	655	530	610	818	850	1031
C	18.6	404	655	499	528	637	733	957
D	12.9	460	655	538	556	565	460	388

【００５７】
このように、記載された実施例において、
－　反りの程度は、バイメタル板の予測に基づくラインに一致して、フリットの増加につれて概して増大する。
－　反りの程度は、シリコン（２．４ｐｐｍ／Ｋ）に比較して大きなαを有するガラスとともに増加すると予測される。ガラスＣおよびＤは、反りがより少ないので、バイメタルモデルから予測される挙動に従わない。
－　ガラスの軟化点が上昇する際に、反りの程度は減少する。ガラスＣおよびＤは、より低い軟化点の系よりも反りが少ないので、バイメタルモデルから予測されるこの挙動に従わない。
－　０．５％添加未満の反りの程度は、ガラスの全く無い系よりも少ない可能性があり、これはこれらの実施例に記載されるフリットの化学的性質ではなく添加の特性である。
－　ガラスフリットＣおよびＤは、冷却中に、ガラス内の結晶性析出物へと再結晶（相分離）し、該析出物は、系に当初加えられた系よりも低い軟化点または凝固点の相によって取り囲まれることが知られている。図４は、軟化点（単位℃）の関数として反りを示す。
－　独特には、ここに記載した結晶化する系の反りの程度は、ガラスＤに関して示されるようにフリット含量が増大するにつれてより少なくなることができる。ガラスＤの場合、図５に示す膨張測定曲線に示されるように、概略的に室温から１５０℃の間においてαが負である。系が慣用のフリットよりも小さい反りを促進する能力は、この系が２２５ミクロン未満の厚さを有するシリコン電池において非常に小さい反りを与えることを可能にし、それゆえに製造業者が後焼成ハンドリング中にそれらを用いることを可能にし、およびモジュール製造業者に取り扱いの困難さに起因して破壊される傾向の低下を与えることを可能にする。図６は、同定されたガラスフリットのそれぞれを有する２７０ミクロンウェーハ（１２５×１２５ｍｍ）における反り性能を例示する。
【００５８】
（太陽電池の製造）
本発明は、フォトダイオードおよび太陽電池のような受光素子において特に有効であるが、広い範囲の半導体装置に適用することができる。以下の議論は、本発明の組成物を用いて、どのように太陽電池を形成するかを記載する。
【００５９】
得られるアルミニウム導電性ペーストを用いて、太陽電池を以下の順序において形成した。当業者は、太陽電池を形成する多様な方法が存在すること、および本発明の厚膜を多くの方法において用いてもよいことを認識する。
【００６０】
（１）　表面上の銀電極（たとえば、本件特許出願人から商業的に入手可能なPV147 Ag組成物）を有するＳｉ基板の裏面に、印刷および乾燥させた。典型的な乾燥厚さは、１５～２５ミクロンの範囲内である。次いで、５～６ｍｍ幅のバスバーとして、ＡｇまたはＡｇ／Ａｌペースト（たとえば、PV202は、本件特許出願人から商業的に入手可能なＡｇ／

Ａｌ組成物である）を印刷および乾燥させた。次いで、太陽電池の裏面電極用のアルミニウムペースト（本発明の新規組成物を表わす）を３０～６０μｍの乾燥膜厚にてスクリーン印刷して、両縁部で１ｍｍにわたるＡｇ／Ａｌバスバーとアルミニウム膜との重なりを提供し、電気的連続性を保証した。焼成の前に、アルミニウムペーストを乾燥させた。

【００６１】

（２） 次いで、８５０～９６５℃のピーク温度設定を有する炉内で、炉の寸法および温度設定に依存して３～１０分間にわたって、乾燥させたウェーハを焼成した。焼成の後に太陽電池が形成された。

【００６２】

（試験手順－効率）

前述の方法に従って組み立てられた太陽電池を、効率を測定するための商用ＩＶ試験器(IEET Ltd.)内に配置した。ＩＶ試験器のランプは、既知の強度を有し、電池の表面に照射される日光を模倣し、電池の表に印刷されたバスバーをＩＶ試験器の多極プローブに接続し、そして効率を計算するために電気信号をプローブを通してコンピュータに送信した。

【００６３】

標準的な表面接点ペーストPV147 Ag導電体（本件特許出願人から商業的に入手可能である）を用いて、太陽電池を調製した。

【００６４】

厚膜ペーストを付着し焼成する点まで加工され、ＰＶ電池製造業者から供給されたウェーハ上に、サンプルを印刷した。次いで加工されたウェーハについて、電気的性能を測定した。結果はＡｌ粉末に添加される際のフリットＡ，Ｂ，ＣおよびＤの使用が、フリット未使用系に比較して、電気的性能を改善したことを示す。

【図面の簡単な説明】

【００６５】

【図１Ａ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図１Ｂ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図１Ｃ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図１Ｄ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図１Ｅ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図１Ｆ】半導体装置の作成を例示するプロセス流れ図である。

【図２Ａ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図２Ｂ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図２Ｃ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図２Ｄ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図２Ｅ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図２Ｆ】本発明の導電性ペーストを用いて太陽電池を製造する製造方法を説明する図である。

【図３】α（ｐｐｍ／Ｋ）の関数としての反りを示すグラフである。

【図４】軟化点の関数としての反りを示すグラフである。

【図５】ガラスＤの膨張特性の膨張計による評価を示すグラフである。

【図６】２７０ミクロンウェーハにおけるガラスフリットのパーセントの関数としての反りを示すグラフである。

【符号の説明】

【００６６】

１０　ｐ型シリコン基板
２０　ｎ型拡散層
３０　窒化ケイ素膜、酸化チタン膜または酸化ケイ素膜
４０　p^+層（裏面電界、ＢＳＦ）
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を焼成することによって得られる）
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（裏面銀ペーストを焼成することによって得られる）
１０２　シリコン基板
１０４　受光面側電極
１０６　第１電極用ペースト組成物
１０８　第２電極用導電性ペースト
１１０　第１電極
１１２　第２電極
５００　表面に形成された銀ペースト
５０１　銀表面電極（表面銀ペーストの焼成により形成される）

【図１Ａ】



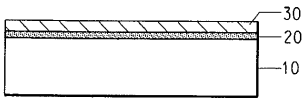
【図１Ｂ】



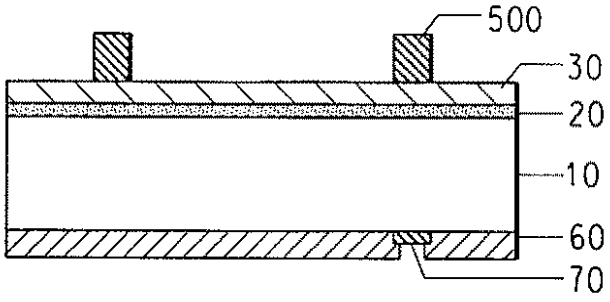
【図１Ｃ】



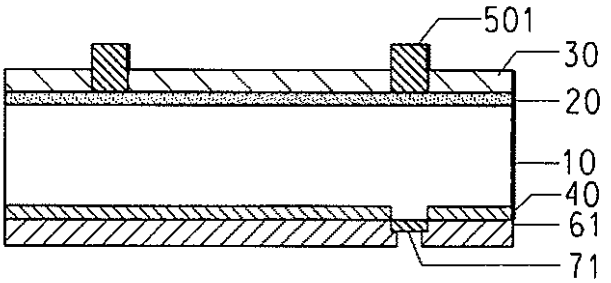
【図１Ｄ】



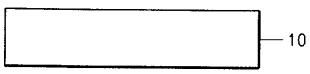
【図１Ｅ】



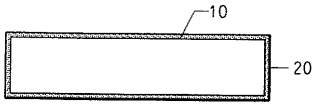
【図１Ｆ】



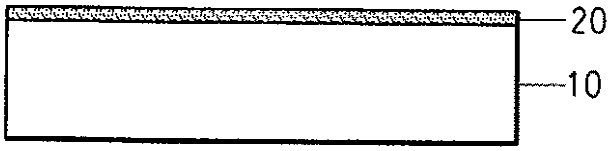
【図２Ａ】



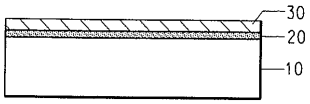
【図２Ｂ】



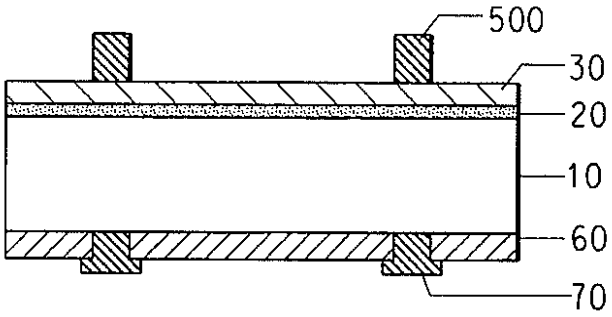
【図２Ｃ】



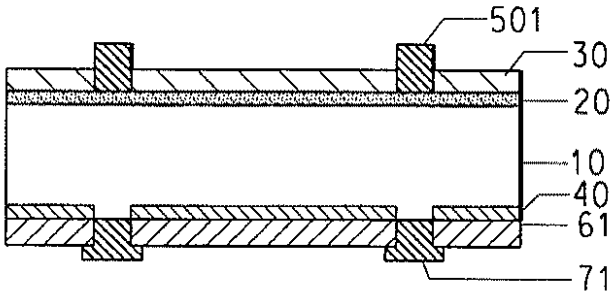
【図２Ｄ】



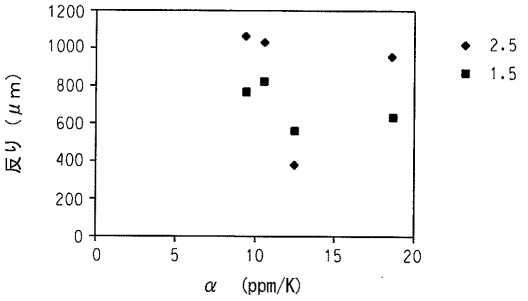
【図２Ｅ】



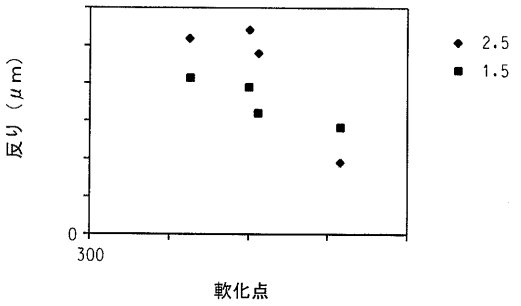
【図２Ｆ】



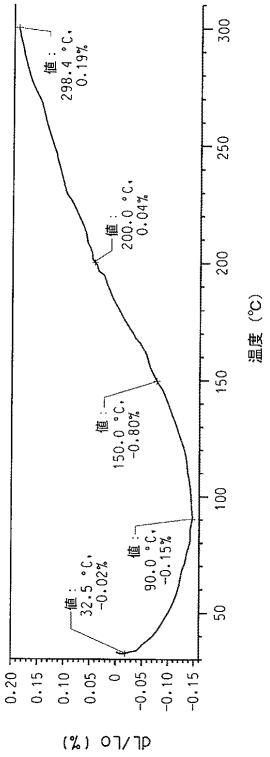
【図３】



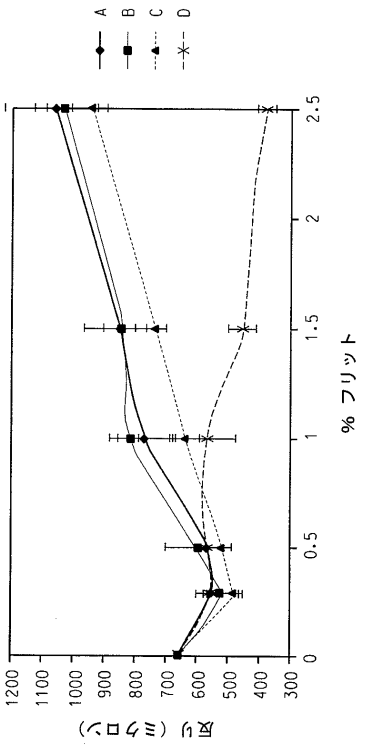
【図４】



【図５】



【図６】


A
B
C
D
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
0
0.5
1
1.5
2
2.5
% フリット

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード ジョン シェフィールド ヤング
イギリス ビーエー１ ４エービー バス ウェストン レーン サフォーク ハウス ６
(72)発明者 マイケル ローズ
イギリス ビーエス３７ ４エイチエル ブリストル イエイト ハイワース クレセント ６３
(72)発明者 ジュリー アン レイビー
イギリス ビーエス４８ ４エルティー ブリストル ネイルシー チャーチ ヘイズ クローズ １２

Ｆターム(参考) 4M104 BB02 BB08 DD51 GG05 GG20 HH20
5F051 AA01 FA10
5G301 DA03 DA04 DA34 DA42 DD01 DE01

【外国語明細書】
2006351530000001.pdf