



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0066042
 (43) 공개일자 2012년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 1/22 (2006.01) H01B 1/16 (2006.01)
 H01L 31/042 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7009677
 (22) 출원일자(국제) 2010년09월16일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년04월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/049108
 (87) 국제공개번호 WO 2011/035015
 국제공개일자 2011년03월24일
 (30) 우선권주장
 61/243,192 2009년09월17일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
이온킨, 알렉스 세르게이
 미국 19348 펜실베니아주 케니트 스퀘어 브렌트
 포드 로드 402
피쉬, 브라이언 엠.
 미국 19809 델라웨어주 윌밍톤 프로스펙트 드라
 이브 1213
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

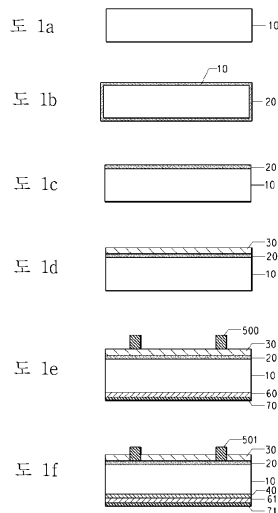
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **나노-크기의 아연 첨가제를 갖는 후막 전도성 조성물**

(57) 요약

본 발명은 태양 전지 디바이스에 사용하기 위한 후막 은 조성물이다. 후막 페이스트 조성물은 전기 전도성 은 분말, 하나 이상의 유리 프리트, 나노-크기의 첨가제를 포함하며, 여기서 나노-크기의 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 또는 금속 아연과 산화아연의 혼합물로부터 선택되며, 이들 모두는 유기 매질 중에 분산되어 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

고형물을 기준으로

- a) 전기 전도성은 분말 80 내지 99 중량%;
- b) 하나 이상의 유리 프리트 0.1 내지 10 중량%;
- c) 비표면적이 $4 \text{ m}^2/\text{gr}$ 내지 $6 \text{ m}^2/\text{gr}$ 인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 0.1 내지 10 중량%를
- d) 유기 매질 중에 분산된 상태로 포함하는 후막 페이스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리 프리트는 Bi_2O_3 또는 B_2O_3 을 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 유리 프리트는 SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 조성물.

청구항 4

(a) 하나 이상의 기관;

(b) 하나 이상의 기관 상에 후막 조성물의 침착물을 포함하는 물품으로서, 조성물은

- i) 고형물을 기준으로 전기 전도성은 분말 80 내지 99 중량%;
- ii) 고형물을 기준으로 하나 이상의 유리 프리트 0.1 내지 10 중량%;
- iii) 비표면적이 $4 \text{ m}^2/\text{gr}$ 내지 $6 \text{ m}^2/\text{gr}$ 인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 물품.

청구항 5

제4항에 있어서, 아연 합금은 구리 아연 합금인 물품.

청구항 6

제4항에 있어서, 반도체 디바이스인 물품.

청구항 7

제6항에 있어서, 반도체 디바이스는 태양 전지인 물품.

청구항 8

제4항에 있어서, 유리 프리트는 Bi_2O_3 또는 B_2O_3 을 포함하는 물품.

청구항 9

제4항에 있어서, 유리 프리트는 SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 물품.

청구항 10

(a) 하나 이상의 반도체 기관을 제공하는 단계;

(b) 반도체 기판 상에 절연막을 적용하는 단계;

(c) 후막 페이스트 조성물을 절연막 상에 침착시키는 단계 - 여기서, 후막 조성물은

i) 고형물을 기준으로 전기 전도성 은 분말을 80 내지 99 중량%;

ii) 고형물을 기준으로 하나 이상의 유리 프릿을 0.1 내지 10 중량%;

iii) 비표면적이 $4 \text{ m}^2/\text{gr}$ 내지 $6 \text{ m}^2/\text{gr}$ 인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 를 0.1 내지 10 중량% 포함함 -; 및

(d) 반도체 기판, 절연막 및 후막 페이스트 조성물을 소성하는 단계

- 여기서, 소성 시, 유기 매질이 제거되고, 은 및 유리 프릿이 소결됨 - 를 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 태양 전지 디바이스의 전면 상에 사용하기 위한 전도성 후막 은 페이스트이다. 후막 페이스트 조성물은 유기 매질 중에 분산된 전기 전도성 은 분말, 하나 이상의 유리 프릿, 나노-크기의 첨가제를 포함하며, 여기서 나노-크기의 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로부터 선택된다.

배경기술

[0002] p형 베이스를 갖는 종래의 태양 전지 구조체는 전형적으로 전지의 전면 또는 태양광 면(sun side) 상에 있는 네거티브 전극 및 후면 상의 포지티브 전극을 갖는다. 반도체 몸체의 p-n 접합부로 떨어지는 적합한 파장의 방사선이 그 몸체에서의 정공-전자 쌍을 생성하기 위한 외부 에너지원으로서 작용한다는 것은 잘 알려져 있다. p-n 접합부에 존재하는 전위차로 인해, 정공과 전자는 반대 방향으로 접합부를 가로질러 이동하여, 그에 의해 외부 회로에 전력을 전달할 수 있는 전류의 흐름이 생기게 한다. 대부분의 태양 전지는 금속화된, 즉 전기 전도성인 금속 접촉부를 구비한 규소 웨이퍼의 형태이다.

[0003] 캐롤(Carroll) 등의 미국 특허 제7,435,361호는 태양 전지에 유용한 후막 전도성 조성물에 관한 것이다. 조성물은 ZnO인 아연-함유 첨가제를 가지며, 조성물은 전기적 성능 및 땀납 밀착성을 유지하는 무연(Pb-free) 시스템을 제공한다.

[0004] 태양 전지를 형성하기 위한 다양한 방법 및 조성물이 존재하지만, 개선된 전기적 성능을 갖는 아연 함유 조성물에 대한 필요성이 존재한다. 본 발명은 그러한 필요성을 충족시킨다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 일 실시양태는 고형물을 기준으로

[0006] a) 전기 전도성 은 분말 80 내지 99 중량%,

[0007] b) 하나 이상의 유리 프릿 0.1 내지 10 중량%,

[0008] c) 비표면적이 $4 \text{ m}^2/\text{gr}$ 내지 $6 \text{ m}^2/\text{gr}$ 인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 0.1 내지 10 중량%를

[0009] d) 유기 매질 중에 분산된 상태로 포함하는 후막 페이스트 조성물이다.

[0010] 본 발명은 추가로

[0011] (a) 하나 이상의 기판;

[0012] (b) 하나 이상의 기판 상에 후막 조성물의 침착물을 포함하는 물품이며, 조성물은 고형물을 기준으로:

[0013] i) 전기 전도성 은 분말을 80 내지 99 중량%;

- [0014] ii) 하나 이상의 유리 프릿을 0.1 내지 10 중량%;
- [0015] iii) 비표면적이 4 m²/gr 내지 6 m²/gr인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 를 0.1 내지 10 중량% 포함한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시양태는
- [0017] (a) 하나 이상의 반도체 기판을 제공하는 단계;
- [0018] (b) 반도체 기판 상에 절연막을 적용하는 단계;
- [0019] (c) 후막 페이스트 조성물을 절연막 상에 침착시키는 단계 - 여기서, 후막 조성물은
- [0020] i) 고형물을 기준으로 전기 전도성은 분말을 80 내지 99 중량%;
- [0021] ii) 고형물을 기준으로 하나 이상의 유리 프릿을 0.1 내지 10 중량%;
- [0022] iii) 비표면적이 4 m²/gr 내지 6 m²/gr인 나노-크기의 구형 아연 첨가제 - 여기서, 아연 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨 - 를 0.1 내지 10 중량% 포함함 -; 및
- [0023] (d) 반도체 기판, 절연막 및 후막 페이스트 조성물을 소성하는 단계 - 여기서, 유기 매질이 제거되고, 은 및 유리 프릿이 소결됨 - 를 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] <도 1>
도 1은 반도체 소자의 제조를 도시하는 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 실시양태는 후막 전도성 조성물에 관한 것이다. 실시양태의 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 전도성 분말, 유리 프릿, 및 유기 매질을 포함할 수 있다. 후막 전도성 조성물은 또한 나노-크기의 첨가제를 포함한다. 나노-크기의 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로부터 선택된다. 후막 전도성 조성물은 부가적인 성분을 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시양태는 후막 전도성 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다. 일 양태에서, 물품은 또한 하나 이상의 절연막을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 물품은 반도체 기판을 포함한다. 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 하나 이상의 절연막 상에 형성될 수 있다. 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 반도체 기판 상에 형성될 수 있다. 후막 전도성 조성물이 반도체 기판 상에 형성될 수 있는 양태에서, 구조체는 적용된 절연막을 포함하지 않을 수 있다.
- [0027] 일 양태에서, 후막 전도성 조성물(들)의 성분은 유기 매질 중에 분산된 전기 기능성 은 분말, 나노-크기의 첨가제(들), 및 유리 프릿이다. 성분들은 이하 본 명세서에 설명되어 있다.

I. 무기 성분

- [0029] 본 발명의 실시양태는 후막 전도성 조성물에 관한 것이다. 실시양태의 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 은 분말 재료, 유리 프릿, 및 유기 매질을 포함할 수 있다. 유리 프릿은 무연일 수 있다. 후막 전도성 조성물은 또한 첨가제를 포함한다. 후막 전도성 조성물은 부가적인 성분을 포함할 수 있다.

A. 전기 전도성 기능성 재료

- [0031] 전기 전도성 재료는 은 분말이다. 은은 콜로이드 현탁액에 제공된 구형 형태, 입자 형태, 분말 형태, 플레이크(flake) 형태, 이의 혼합물 등일 수 있다. 은은, 예를 들어 은 금속, 은의 합금, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 은에는 예를 들어 산화은 (Ag₂O) 또는 은 염, 예컨대 AgCl, AgNO₃, AgOOCCH₃ (은 아세테이트), AgOOCF₃ (은 트라이플루오로아세테이트), 또는 은 오르토포스페이트, Ag₃PO₄, 또는 이의 혼합물이 포함될 수 있다. 다른 후막 성분들과 양립할 수 있는 임의의 형태의 은이 사용될 수 있으며, 당업자라면 알 수 있을 것이다.
- [0032] 은은 후막 조성물의 조성물 중 임의의 다양한 비율로 있을 수 있다. 비한정적인 실시양태에서, 은은 후막 조

성물의 고흡물 성분의 약 80 내지 약 99%일 수 있다. 추가 실시양태에서, 은은 후막 조성물의 고흡물 성분의 약 80 내지 약 85 중량%일 수 있다. 일 실시양태에서, 후막 조성물의 고흡물 부분은 약 80 내지 약 90 중량%의 은 입자 및 약 1 내지 약 9 중량%의 은 플레이크를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 후막 조성물의 고흡물 부분은 약 75 내지 약 90 중량%의 은 입자 및 약 1 내지 약 9 중량%의 은 플레이크를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 후막 조성물의 고흡물 부분은 약 75 내지 약 90 중량%의 은 플레이크 및 약 1 내지 약 9 중량%의 콜로이드 은을 포함할 수 있다. 추가 실시양태에서, 후막 조성물의 고흡물 부분은 약 60 내지 약 90 중량%의 은 분말 또는 은 플레이크, 및 약 0.1 내지 약 20 중량%의 콜로이드 은을 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시양태에서, 후막 조성물은 조성물에 적절한 전기적 기능성 특성을 부여하는 기능성 상(functional phase)을 포함한다. 기능성 상은 조성물을 형성하는 기능성 상에 대한 캐리어로서 작용하는 유기 매질에 분산된 전기적 기능성 분말을 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 조성물은 기판에 적용될 수 있다. 추가 실시양태에서, 조성물과 기판은 소성되어 유기 상을 번아웃(burn out)시키고, 무기 결합제 상을 활성화하고 전기적 기능성 특성을 부여할 수 있다.

[0034] 일 실시양태에서, 조성물의 기능성 상은 전기 전도성인 코팅되거나 코팅되지 않은 은 입자일 수 있다. 일 실시양태에서, 은 입자는 코팅될 수 있다. 일 실시양태에서, 은은 인과 같은 다양한 재료로 코팅될 수 있다. 일 실시양태에서, 은 입자는 계면활성제로 적어도 부분적으로 코팅될 수 있다. 계면활성제는 스테아르산, 팔미트산, 스테아레이트의 염, 팔미테이트의 염 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 라우린산, 팔미트산, 올레산, 스테아르산, 카프르산, 미리스틴산, 및 리놀산을 포함하는 다른 계면활성제가 이용될 수 있다. 카운터-이온은 수소, 암모늄, 나트륨, 칼륨 및 이의 혼합물일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0035] 은의 입자 크기는 어떠한 특정 제한도 받지 않는다. 일 실시양태에서, 평균 입자 크기는 10 마이크로미터 미만이며; 추가 실시양태에서, 평균 입자 크기는 5 마이크로미터 미만이다.

[0036] 일 실시양태에서, 산화은은 유리 용융/제조 공정 동안 유리에 용해될 수 있다.

[0037] B. 아연 첨가제(들)

[0038] 본 발명의 일 실시양태는 나노-크기의 구형 아연 첨가제를 함유하는 후막 조성물에 관한 것이다. 나노-크기의 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로부터 선택된다. 아연 첨가제는 조성물의 고흡물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.

[0039] 일 실시양태에서, 첨가제의 입자 크기는 어떠한 특정 제한도 받지 않는다. 일 양태에서, 첨가제의 입자 크기는 1.0 나노미터 (nm) 내지 125 nm 범위일 수 있다.

[0040] 무수 나노 아연 분말은 응집물로서 존재한다. 무수 나노-크기의 금속 아연 분말의 1차 입자 크기는 100 nm 내지 0.1 마이크로미터, 바람직하게는 75 nm 내지 125 nm이다. 유기 용매 중에서의 초음파 처리 시, 응집물은 이들의 약 35 nm의 1차 나노입자로 파쇄된다.

[0041] 나노-크기의 금속 아연의 모폴로지(Morphology)는 주사전자현미경 (SEM)으로 측정할 경우 구형일 수 있다.

[0042] 나노-크기의 금속 아연의 비표면적은 BET 값에 의해서 측정할 경우 4 m²/gr 내지 6 m²/gr이다.

[0043] 나노-크기의 금속 아연의 비중은 약 7.1 g/cm³이다. 일 실시양태에서, 첨가제는 금속 나노-아연과 나노-산화아연의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0044] C. 유리 프리트

[0045] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "무연"은 납이 첨가되지 않은 것을 의미한다. 일 실시양태에서, 극소량의 납이 조성물에 존재할 수 있고, 납이 전혀 첨가되지 않았다면 조성물은 여전히 무연인 것으로 간주될 수 있다. 일 실시양태에서, 무연 조성물은 1000 ppm 미만의 납을 함유할 수 있다. 일 실시양태에서, 무연 조성물은 300 ppm 미만의 납을 함유할 수 있다. 당업자라면, 더 적은 양의 납을 함유하는 조성물이 무연이라는 용어에 포함된다는 것을 알 것이다. 일 실시양태에서, 무연 조성물은, 납이 없는 것은 물론, 예를 들어, Cd, Ni, 및 발암 유독성 재료를 포함하는 기타 유독성 재료도 없을 수 있다. 일 실시양태에서, 무연 조성물은 1000 ppm 미만의 납, 1000 ppm 미만의 Cd, 및 1000 ppm 미만의 Ni를 함유할 수 있다. 일 양태에서, 무연 조성물은 극소량의 Cd 및/또는 Ni를 함유할 수 있다. 일 실시양태에서 무연 조성물에 Cd, Ni 또는 발암 유독성 재료가 전혀 첨가되지 않는다.

- [0046] 본 발명의 실시양태에서, 후막 조성물은 유리 재료를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 유리 재료는 3가지 구성성분 군, 즉 유리 형성제, 중간 산화물, 및 개질제 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예시적인 유리 형성제는 높은 결합 배위 및 더 작은 이온 크기를 가질 수 있으며, 유리 형성제는 가열되어 용융물로부터 냉각될 때 가교 공유 결합을 형성할 수 있다. 예시적인 유리 형성제는 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, V₂O₅, GeO₂ 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 중간 산화물은 TiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, HfO₂ 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 중간 산화물은 당업자라면 알 수 있듯이 유리 형성제를 대체하는데 사용될 수 있다. 예시적인 개질제는 더 많은 이온 속성을 가질 수 있으며, 결합을 증결할 수 있다. 개질제는 특정한 특성에 영향을 미칠 수 있으며, 예를 들어, 개질제는 예를 들어 유리 점도의 감소 및/또는 유리 습윤 특성의 개질을 일으킬 수 있다. 예시적인 개질제로는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토류 산화물, PbO, CuO, CdO, ZnO, Bi₂O₃, Ag₂O, MoO₃, WO₃ 등과 같은 산화물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0047] 일 실시양태에서, 유리 재료는 산화물 또는 질화물 절연층의 적어도 부분적인 침투를 돕도록 당업자에 의해 선택될 수 있다. 본 명세서에서 기재되는 바와 같이, 이러한 적어도 부분적인 침투는 광기전력 소자 구조체의 구조 표면에 효과적인 전기 접촉부의 형성을 유도할 수 있다. 제형 성분들은 유리 형성 재료에 한정되지 않는다.
- [0048] 본 발명의 실시양태에서 유리 프리트(유리 조성물)의 평균 입자 크기는 0.5 내지 1.5 μm 범위일 수 있다. 추가 실시양태에서, 평균 입자 크기는 0.8 내지 1.2 μm의 범위일 수 있다. 일 양태에서, 유리 프리트의 연화점(Ts: DTA의 제2 전이점)은 300 내지 600°C 범위이다. 일 양태에서, 총 조성물 중의 유리 프리트의 양은 조성물 중의 고형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 범위일 수 있다. 일 실시양태에서, 유리 조성물은 고형물을 기준으로 1 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 추가 실시양태에서, 유리 조성물은 고형물을 기준으로 1.5 내지 2.5 중량% 범위로 존재한다.
- [0049] 본 명세서에 설명된 유리는 종래의 유리 제조 기술에 의해 생성된다. 유리는 500 내지 1000 그램의 양으로 제조하였다. 성분들을 원하는 비율로 측량하고 혼합하여 하부 로딩 노(furnace) 내에서 가열하여 백금 합금 도가니에서 용융물을 형성할 수 있다. 당업계에 잘 알려져 있는 바와 같이, 가열은 용융물이 완전히 액체가 되어 균질해지도록 피크 온도(1000°C 내지 1200°C)에서 잠시 동안 수행된다. 용융된 유리는 역회전하는 스테인리스강 롤러들 사이에서 냉각되어 0.254 내지 0.508 mm(10 내지 20밀) 두께의 유리판을 형성한다. 그 다음, 생성된 유리판은 밀링되어 50% 체적 분포가 1 내지 3 마이크로미터 사이로 설정되는 분말을 형성한다.
- [0050] 플럭스 재료
- [0051] 플럭스 재료는 예컨대 더 낮은 연화 특성을 갖는 유리 재료와 유사한 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 산화물 또는 할로젠 화합물과 같은 화합물이 사용될 수 있다. 화합물은 본 명세서에 기재된 구조체에서 절연층의 침투를 도울 수 있다. 이러한 화합물의 비한정적인 예는 페이스트 매질의 유기 결합제 성분과의 유해한 반응을 막도록 유기 또는 무기 장벽 코팅으로 코팅되거나 또는 둘러싸인 재료를 포함한다. 이러한 플럭스 재료의 비한정적인 예로는 PbF₂, BiF₃, V₂O₅, 알칼리 금속 산화물 등을 포함할 수 있다.
- [0052] 유리 블렌딩
- [0053] 일 실시양태에서, 하나 이상의 유리 프리트 재료가 후막 조성물에 혼합물로서 존재할 수 있다. 일 실시양태에서, 제1 유리 프리트 재료가 절연층을 빠르게 다이제스팅(digesting)할 수 있도록 당업자에 의해 선택될 수 있고, 또한 유리 프리트 재료는 강한 부식력과 낮은 점도를 가질 수 있다.
- [0054] 일 실시양태에서, 제2 유리 프리트 재료는 화학적 활성을 지연시키면서 제1 유리 프리트 재료와 천천히 블렌딩되도록 설계될 수 있다. 절연층의 부분적인 제거를 달성할 수 있으나, 부식 작용이 저지되지 않고 진행되는 경우에 잠재적으로 소자를 분로시키는, 하부 이미터 확산 영역의 공격없이 정지 조건이 일어날 수 있다. 이러한 유리 프리트 재료는 반도체 기판의 확산된 p-n 접합부 영역에 손상을 미치지 않고 절연층을 제거하도록 안정적인 제조 윈도우를 제공하도록 충분히 높은 점도를 갖는 것으로 특성화될 수 있다.
- [0055] 비한정적인 예시적인 혼합물에서, 제1 유리 프리트 재료는 SiO₂ 1.7 중량%, ZrO₂ 0.5 중량%, B₂O₃ 12 중량%, Na₂O 0.4 중량%, Li₂O 0.8 중량%, 및 Bi₂O₃ 84.6 중량%일 수 있고, 제2 유리 프리트 재료는 SiO₂ 27 중량%, ZrO₂ 4.1 중량%, Bi₂O₃ 68.9 중량%로서 존재할 수 있다. 본 기술 분야의 숙련인이 인식하고 있는 조건 하에서, 블렌드의 비율을 사용하여 블렌드 비를 조정하여 후막 전도성 페이스트의 최적의 성능을 충족시킬 수 있다.

[0056] 불활성 가스 조성

[0057] 일 실시양태에서, 광기전력 소자 전지의 처리는 준비된 전지의 질소 또는 기타 불활성 가스 조성을 이용한다. 소성 온도 프로파일은 전형적으로 건조된 후막 페이스트로부터의 유기 결합제 재료 또는 존재하는 다른 유기 재료의 번아웃이 가능하도록 설정된다. 일 실시양태에서, 온도는 300 내지 525°C일 수 있다. 소성은 높은 수송 속도, 예를 들어 0.017 내지 0.0847 m/s(40 내지 200 인치/분)를 사용하여 벨트 노에서 수행될 수 있다. 원하는 온도 프로파일을 제어하도록 다수의 온도 구역이 사용될 수 있다. 구역의 수는, 예를 들어 3 내지 9 개의 구역으로 다양할 수 있다. 광기전력 전지는, 예를 들어, 650 내지 1000 C 사이의 설정 온도에서 소성될 수 있다. 소성은 이러한 유형의 소성에 한정되지 않고, 당업자에게 알려진 다른 급속 소성 노의 설계가 고려된다.

[0058] D. 유기 매질

[0059] 무기 성분은 인쇄에 적합한 주도(consistency) 및 리올로지(rheology)를 갖는 "페이스트"라 불리는 점성 조성물을 형성하도록 기계적 혼합에 의해 유기 매질과 혼합될 수 있다. 광범위하게 다양한 불활성 점성 재료가 유기 매질로서 사용될 수 있다. 유기 매질은 충분한 정도의 안정성을 가지고 무기 성분이 분산될 수 있는 것일 수 있다. 매질의 리올로지 특성은 고형물의 안정적인 분산, 스크린 인쇄를 위한 적절한 점도 및 틱스트로피(thixotropy), 기관 및 페이스트 고형물의 적절한 습윤성, 양호한 건조 속도, 및 양호한 소성 특성을 포함하는 양호한 적용 특성을 조성물에 부여하도록 이루어져야 한다. 본 발명의 실시양태에서, 본 발명의 후막 조성물에 사용되는 유기 비히클은 비수성 불활성 액체일 수 있다. 증점제, 안정화제 및/또는 기타 통상의 첨가제를 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있는 임의의 다양한 유기 비히클의 사용이 행해질 수 있다.

[0060] 유기 매질은 용매(들) 중 중합체(들)의 용액일 수 있다. 더욱이, 계면활성제와 같은 소량의 첨가제가 유기 매질의 일부일 수 있다. 이를 위해 가장 흔하게 사용되는 중합체는 에틸 셀룰로오스이다. 중합체의 다른 예로는 에틸하이드록시에틸 셀룰로오스, 우드 로진, 에틸 셀룰로오스와 페놀 수지의 혼합물, 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트를 포함하고, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르도 또한 사용될 수 있다. 후막 조성물에서 발견되는 가장 널리 사용되는 용매는 에스테르 알코올 및 테르펜, 예를 들어, 알파- 또는 베타-테르피네올 또는 이들과 다른 용매, 예를 들어, 등유, 다이부틸프탈레이트, 부틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 아세테이트, 헥실렌 글리콜 및 고비점 알코올 및 알코올 에스테르의 혼합물이다. 또한, 기관 상에 도포한 후에 급속 경화를 촉진하기 위한 휘발성 액체가 비히클 내에 포함될 수 있다. 원하는 점도 및 휘발성 요건을 얻도록 이들 및 기타 용매의 다양한 조합이 조제된다.

[0061] 유기 매질에 존재하는 중합체는 총 조성물의 8 중량% 내지 11 중량% 범위이다. 본 발명의 후막 은 조성물은 유기 매질로 소정의 스크린 인쇄가능한 점도로 조정될 수 있다.

[0062] 분산물 내의 무기 성분에 대한 후막 조성물 내의 유기 매질의 비율은, 사용된 유기 매질의 종류 및 페이스트를 적용하는 방법에 따라 달라지며, 이는 다양할 수 있다. 일반적으로, 분산물은 양호한 습윤성을 얻기 위해 70 내지 95 중량%의 무기 성분 및 5 내지 30 중량%의 유기 매질(비히클)을 함유할 것이다.

[0063] 구조체

[0064] 본 발명의 실시양태는 후막 조성물 및 기관을 포함하는 구조체에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 기관은 하나 이상의 절연막일 수 있다. 일 실시양태에서, 기관은 반도체 기관일 수 있다. 일 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 구조체는 광기전력 소자의 제조에 유용할 수 있다. 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구조물을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이고, 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구조물을 포함하는 광기전력 소자에 관한 것이고, 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구조물을 포함하는 태양 전지에 관한 것이고, 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구조물을 포함하는 태양광 패널에 관한 것이다.

[0065] 본 발명의 실시양태는 후막 조성물로 형성된 전극에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 후막 조성물을 소성하여 유기 비히클을 제거하고 은과 유리 입자를 소결시켰다. 본 발명의 실시양태는 후막 조성물로 형성된 전극을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 전극은 전면 전극이다.

[0066] 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된, 후면 전극을 또한 포함하는 구조체에 관한 것이다.

[0067] 본 발명의 실시양태는 후막 전도성 조성물을 포함하는 구조체에 관한 것이다. 일 양태에서, 구조체는 하나 이상의 절연막을 또한 포함한다. 일 양태에서, 구조체는 절연막을 포함하지 않는다. 일 양태에서, 구조체는

반도체 기판을 포함한다. 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 하나 이상의 절연막 상에 형성될 수 있다. 일 양태에서, 후막 전도성 조성물은 반도체 기판 상에 형성될 수 있다. 후막 전도성 조성물이 반도체 기판 상에 형성될 수 있는 양태에서, 구조체는 절연막을 포함하지 않을 수 있다.

[0068] 후막 전도성 및 절연막 구조체

[0069] 본 발명의 태양은 후막 전도성 조성물 및 하나 이상의 절연막을 포함하는 구조체에 관한 것이다. 후막 조성물은 (a) 전기 전도성은 분말과, (b) 하나 이상의 유리 프리트를, (c) 유기 매질 중에 분산된 상태로 포함할 수 있다. 후막 페이스트 조성물은 또한 본 발명에 기재된 바와 같이 나노-크기의 첨가제를 포함한다. 구조체는 또한 반도체 기판을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태에서, 소성시, 유기 비히클은 제거될 수 있고, 은 및 유리 프리트는 소결될 수 있다. 본 실시양태의 추가 양태에서, 소성시, 전도성 은 및 프리트 혼합물은 절연막을 침투할 수 있다.

[0070] 후막 전도성 조성물은 소성시 절연막을 침투할 수 있다. 침투는 부분 침투일 수 있다. 후막 전도성 조성물에 의한 절연막의 침투의 결과로서, 반도체 기판과 후막 조성물의 전도성 사이의 전기 접촉부가 이루어질 수 있다.

[0071] 후막 전도성 조성물은 패턴으로 절연막 상에 인쇄될 수 있다. 인쇄에 의해, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 접속 라인과 함께 버스바가 형성될 수 있다.

[0072] 후막의 인쇄는, 예를 들어 도금, 압출, 잉크젯, 성형 또는 다중 인쇄, 또는 리본에 의한 것일 수 있다.

[0073] 질화규소 층이 절연막 상에 존재할 수 있다. 질화규소는 화학적으로 침착될 수 있다. 침착 방법은 당업자에게 공지되어 있는 CVD, PCVD, 또는 기타 방법일 수 있다.

[0074] 절연막

[0075] 본 발명의 실시양태에서, 절연막은 산화티타늄, 질화규소, SiNx:H, 산화규소, 및 산화규소/산화티타늄으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태에서, 절연막은 반사 방지 코팅(ARC)일 수 있다. 본 발명의 실시양태에서, 절연막은 적용될 수 있으며, 절연막은 반도체 기판에 적용될 수 있다. 본 발명의 실시양태에서, 절연막은 산화규소의 경우에서와 같이 자연 형성되는 것일 수 있다. 일 실시양태에서, 구조체는 적용된 절연막을 포함하지 않을 수 있지만, 절연막으로서 기능을 할 수 있는 산화규소와 같은 자연 형성 재료를 포함할 수 있다.

[0076] 후막 전도성 및 반도체 기판 구조체

[0077] 본 발명의 태양은 후막 전도성 조성물 및 반도체 기판을 포함하는 구조체에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 구조체는 절연막을 포함하지 않을 수 있다. 일 실시양태에서, 구조체는 반도체 기판에 적용된 절연막을 포함하지 않을 수 있다. 일 실시양태에서, 반도체 기판의 표면은 SiO₂와 같은 자연 발생 재료를 포함할 수 있다. 본 실시양태의 일 양태에서, SiO₂와 같은 자연 발생 재료는 절연 특성을 가질 수 있다.

[0078] 후막 전도성 조성물은 패턴으로 반도체 기판 상에 인쇄될 수 있다. 인쇄에 의해, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 접속 라인과 함께 버스바가 형성될 수 있다. 반도체 기판과 후막 조성물의 전도성 사이에 전기 접촉부가 형성될 수 있다.

[0079] 질화규소 층이 반도체 기판 상에 존재할 수 있다. 질화규소는 화학적으로 침착될 수 있다. 침착 방법은 당업자에게 공지되어 있는 CVD, PCVD, 또는 기타 방법일 수 있다.

[0080] 질화규소가 화학적으로 처리될 수 있는 구조체

[0081] 본 발명의 실시양태는 질화규소의 적어도 일부를 제거하도록 절연층의 질화규소가 처리될 수 있는 구조체에 관한 것이다. 처리는 화학적 처리일 수 있다. 질화규소의 적어도 일부의 제거에 의해, 반도체 기판과 후막 조성물의 전도성 사이의 전기 접촉이 개선될 수 있다. 구조체는 개선된 효율을 가질 수 있다.

[0082] 본 실시양태의 일 양태에서, 절연막의 질화규소는 반사 방지 코팅(ARC)의 일부일 수 있다. 질화규소는 예를 들어, 자연 형성되거나, 또는 화학적으로 침착될 수 있다. 화학적 침착은, 예를 들어, CVD 또는 PCVD에 의한 것일 수 있다.

[0083] 반도체 소자를 제조하는 방법의 설명

- [0084] 본 발명의 실시양태는 반도체 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 실시양태의 일 양태는
- [0085] (a) 하나 이상의 반도체 기판을 제공하는 단계,
- [0086] (b) 반도체 기판 상에 절연막을 적용하는 단계,
- [0087] (c)
- [0088] i) 고형물을 기준으로 80 내지 99 중량%의 전기 전도성 은 분말;
- [0089] ii) 고형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 하나 이상의 유리 프릿;
- [0090] iii) 고형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 나노-크기의 첨가제 - 여기서, 나노-크기의 첨가제는 금속 아연, 아연 합금, 및 금속 아연과 산화아연의 혼합물로부터 선택됨 - 를
- [0091] iv) 유기 매질 중에 분산된 상태로 포함하는 후막 페이스트 조성물을 절연막 상에 적용하는 단계, 및
- [0092] (d) 반도체 기판, 절연막 및 후막 페이스트 조성물을 소성하는 단계
- [0093] - 여기서, 소성 시, 유기 매질이 제거되고, 은 및 유리 프릿이 소결됨 - 를 포함한다.
- [0094] 본 실시양태의 일 양태에서, 유리 프릿은 무연일 수 있다. 본 실시양태의 일 양태에서, 하나 이상의 절연막은 질화규소 막, 산화티타늄 막, SiNx:H 막, 산화규소 막 및 산화규소/산화티타늄 막을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 방법에 의해 형성된 반도체 소자에 관한 것이다. 본 발명의 실시양태는 본 명세서에 기재된 방법에 의해 형성된 반도체 소자를 포함하는 태양 전지에 관한 것이다. 본 발명의 실시양태는 은 분말 및 무연인 하나 이상의 유리 프릿을 포함하는 전극을 포함하는 태양 전지에 관한 것이다.
- [0096] 본 발명의 실시양태는 반도체 소자의 제조에 이용될 수 있는 신규 조성물(들)을 제공한다. 반도체 소자는 접합부를 지닌 반도체 기판 및 그의 주 표면 상에 형성된 질화규소 절연막으로 구성되는 구조 요소로부터 다음 방법에 의해 제조될 수 있다. 반도체 소자의 제조 방법은, 절연막 상에, 소정 형상 및 소정 위치에, 절연막을 침투할 수 있는 능력을 갖는 본 발명의 전도성 후막 조성물을 적용(예를 들어, 코팅 및 인쇄)하는 단계와, 그 후, 전도성 후막 조성물이 용융되어 절연막을 관통하도록 소성하는 단계와, 규소 기판과의 전기 접촉을 달성하는 단계를 포함한다. 일 실시양태에서, 전기 전도성 후막 조성물은 본 발명에서 기재된 바와 같이, 유기 비히클에 분산되어 있는 연화점이 300 내지 600°C인 유리 또는 유리 분말 혼합물, 은 분말, 나노-크기의 첨가제로 제조되는 후막 페이스트 조성물일 수 있다.
- [0097] 일 실시양태에서, 조성물은 총 조성물의 5 중량% 미만의 유리 분말 함량 및 총 조성물의 10 중량% 이하의 나노-크기의 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태는 또한 동일한 방법으로부터 제조된 반도체 소자를 제공한다.
- [0098] 본 발명의 실시양태에서, 질화규소 막 또는 산화규소 막이 절연막으로서 사용될 수 있다. 질화규소 막은 플라즈마 화학 기상 증착(CVD) 또는 열 CVD 공정에 의해 형성될 수 있다. 일 실시양태에서, 산화규소 막은 열 산화, 열 CFD 또는 플라즈마 CFD에 의해 형성될 수 있다.
- [0099] 일 실시양태에서, 반도체 소자의 제조 방법은 또한, 접합부를 지닌 반도체 기판 및 그의 하나의 주 표면 상에 형성된 절연막 - 상기 절연막은 산화티타늄, 질화규소, SiNx:H, 산화규소, 및 산화규소/산화티타늄 막으로부터 선택됨 - 으로 구성된 구조 요소로 반도체 소자를 제조하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 여기서 본 방법은 절연막 상에, 소정 형상으로 그리고 소정 위치에서, 절연막과 반응하여 이에 침투할 수 있는 능력을 갖는 금속 페이스트 재료를 형성하는 단계와, 규소 기판과 전기 접촉을 형성하는 단계를 포함한다. 산화티타늄 막은 반도체 기판 상에 티타늄-함유 유기 액체 재료를 코팅하고 소성함으로써, 또는 열 CVD에 의해 형성될 수 있다. 일 실시양태에서, 질화규소 막은 PECVD(플라즈마 강화 화학 기상 증착)에 의해 형성될 수 있다. 본 발명의 실시양태는 또한 이러한 동일 방법으로부터 제조된 반도체 소자를 제공한다.
- [0100] 본 발명의 실시양태에서, 본 발명의 전도성 후막 조성물(들)로 형성된 전극은 산소와 질소의 혼합 가스로 구성되는 분위기에서 소성될 수 있다. 이러한 소성 공정은 유기 매질을 제거하고 전도성 후막 조성물 내의 유리 프릿을 Ag 분말과 소결시킨다. 반도체 기판은, 예를 들어, 단결정 또는 다결정 규소일 수 있다.
- [0101] 도 1a는 광 반사를 감소시키는 텍스처화된(textured) 표면을 갖는 기판이 제공되는 단계를 도시한다. 일 실

시양태에서, 단결정 규소 또는 다결정 규소의 반도체 기판이 제공된다. 태양 전지의 경우, 기판은 인상 또는 주조 공정으로부터 형성된 잉곳으로부터 슬라이싱될 수 있다. 슬라이싱에 사용된 와이어 쏘(wire saw)와 같은 공구에 의해 야기된 기판 표면 손상 및 웨이퍼 슬라이싱 단계로부터의 오염물은, 수성 수산화 칼륨 또는 수성 수산화 나트륨과 같은 수성 알칼리 용액을 사용하여, 또는 플루오르화수소산과 질산의 혼합물을 사용하여 기판 표면의 약 10 내지 20 μm 를 식각함으로써 제거될 수 있다. 또한, 기판 표면에 부착된 철과 같은 중금속을 제거하도록 염산과 과산화수소의 혼합물로 기판이 세정되는 단계가 추가될 수 있다. 그 후에, 예를 들어 수성 수산화 칼륨 또는 수성 수산화 나트륨과 같은 수성 알칼리 용액을 사용하여, 텍스처화된 반사방지 표면이 종종 형성된다. 이것을 기판(10)으로 지칭한다.

[0102] 다음으로, 도 1b를 참조하면, 사용된 기판(10)이 p형 기판인 경우, p-n 접합부를 생성하도록 n형 층이 형성된다. 이러한 n형 층을 형성하는데 사용되는 방법은 옥시염화인(POCl_3)을 사용하는 인(P) 확산일 수 있다. 이 경우 확산층의 깊이는 확산 온도와 시간을 제어함으로써 변할 수 있고, 일반적으로 약 0.3 내지 0.5 μm 의 두께 범위 내로 형성된다. 이러한 방식으로 형성된 n형 층은 참조 번호(20)로 다이어그램에 나타내어진다. 다음으로, 전면 및 후면 상의 p-n 분리는 본 발명의 배경기술에 기재된 방법에 의해서 수행될 수 있다. 도 1c를 참고하면, 이들 단계는 포스포실리케이트 유리(PSG)와 같은 인-함유 액체 코팅 재료(20)가 스핀 코팅과 같은 공정에 의해 기판(10)의 한 표면에만 적용될 때, 항상 필수적인 것은 아니며, 적합한 조건 하에서의 어닐링에 의해서 확산이 이루어진다. 물론, 기판의 후면에도 n형 층이 형성될 위험이 있을 경우에, 본 발명의 배경기술에서 상세하게 설명한 단계들을 채용함으로써 완전한 정도가 증가될 수 있다.

[0103] 다음으로, 도 1d에서, 반사방지 코팅으로 기능하는 질화규소 막 또는 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (즉, 절연막은 후속 소성 처리 동안 패시베이션을 위한 수소를 포함함) 막, 산화티타늄 막 및 산화규소 막(30)을 비롯한 다른 절연막이 상기 n형 확산층(20) 상에 형성된다. 이러한 질화규소 막(30)은 입사광에 대한 태양 전지의 표면 반사율을 낮추어, 생성되는 전류를 현저히 증가시킬 수 있다. 질화규소 막(30)의 두께는 굴절률에 좌우되지만, 약 1.9 내지 2.0의 굴절률에 대해서는 약 700 내지 900Å의 두께가 적합하다. 이러한 질화규소 막은 저압 CVD, 플라즈마 CVD, 또는 열 CVD와 같은 공정에 의해서 형성될 수 있다. 열 CVD가 사용될 때, 시작 재료는 종종 다이클로로실란(SiCl_2H_2) 및 암모니아(NH_3) 가스이며, 막 형성은 적어도 700°C의 온도에서 수행된다. 열 CVD가 사용될 때, 고온에서의 시작 가스의 열분해로 인해 질화규소 막에는 실질적으로 수소의 존재가 없게 되며, 실질적으로 화학양론적인 Si_3N_4 의 규소와 질소 간의 조성비를 제공한다. 굴절률은 실질적으로 1.96 내지 1.98 범위내 속한다. 따라서, 이러한 유형의 질화규소 막은 매우 조밀한 막이며, 그의 두께 및 굴절률과 같은 특성은 추후 단계에서 열 처리를 받을 때에도 변하지 않고 유지된다. 막 형성이 플라즈마 CVD에 의해 수행될 때 사용되는 시작 가스는 일반적으로 SiH_4 및 NH_3 의 가스 혼합물이다. 시작 가스가 플라즈마에 의해 분해되고, 막 형성은 300 내지 550°C의 온도에서 수행된다. 이러한 플라즈마 CVD 공정에 의한 막 형성은 열 CVD보다 낮은 온도에서 수행되기 때문에, 시작 가스의 수소는 생성된 질화규소 막에도 역시 존재한다. 또한, 가스 분해가 플라즈마에 의해 달성되기 때문에, 이 공정의 또 다른 두드러진 특징은 규소와 질소 간의 조성비를 크게 변화시킬 수 있는 능력이다. 구체적으로, 막 형성 동안에 출발 가스들의 유량비 그리고 압력 및 온도와 같은 조건들을 변화시킴으로써, 규소, 질소 및 수소 사이의 다양한 조성비로 그리고 1.8 내지 2.5의 굴절률 범위 내에서 질화규소 막이 형성될 수 있다. 그러한 특성을 갖는 막이 후속 단계에서 열처리되는 경우에, 전극 소성 단계에서의 수소 제거와 같은 효과로 인해 막 형성의 전후에 굴절률이 변화할 수 있다. 이러한 경우에, 후속 단계에서 열처리의 결과로서 발생할 막 품질의 변화를 먼저 고려한 후에 막 형성 조건을 선택함으로써 태양 전지에 요구되는 질화규소 막을 얻을 수 있다.

[0104] 대안의 실시양태에서, 도 1d에서, 반사방지 코팅으로서 기능을 하는 질화규소 막(30) 대신에, 산화티타늄 막이 n형 확산층(20) 상에 형성될 수 있다. 산화티타늄 막은 n형 확산층(20) 상에 티타늄 함유 유기 액체 재료를 코팅하고 소성함으로써, 또는 열 CVD에 의해 형성된다. 또한, 도 1d에서, 반사방지 층으로서 기능을 하는 질화규소 막(30) 대신에, n형 확산층(20) 상에 산화규소 막을 형성하는 것도 가능하다. 산화규소 막은 열 산화, 열 CVD 또는 플라즈마 CVD에 의해 형성된다.

[0105] 다음으로, 도 1e 및 도 1f에 도시된 것들과 유사한 단계들에 의해 전극이 형성된다. 즉, 도 1e에 도시된 바와 같이, 알루미늄 페이스트(60) 및 후면 은 페이스트(70)가 기판(10)의 후면 상에 스크린 인쇄되고, 이어서 건조된다. 또한, 기판(10)의 후면에서와 동일한 방식으로, 전면 전극 형성은 페이스트(500)가 질화규소 막(30) 상에 스크린 인쇄되고, 이어서 건조 및 소성이 적외선 노 내에서 수행되며, 설정점 온도 범위는 일 분 내지 10분 초과 기간 동안 700 내지 975°C일 수 있으며 산소 및 질소의 혼합된 가스 스트림이 노를 통과하

게 된다.

[0106] 도 1f에 도시된 바와 같이, 소성 동안, 알루미늄(501)은 알루미늄 페이스트로부터 규소 기관(10)으로 후면 상에 불순물로서 확산되어, 그리하여 높은 알루미늄 도펀트 농도를 함유하는 p+ 층(40)을 형성한다. 소성은 건조된 알루미늄 페이스트(60)를 알루미늄 후면 전극(61)으로 전환한다. 후면 은 페이스트(70)가 동시에 소성되어, 은 후면 전극(71)이 된다. 소성 동안, 후면 알루미늄과 후면 은의 경계는 합금 상태를 띠며, 이로 인해 전기 접속부를 성취한다. 후면 전극의 대부분의 영역은 알루미늄 전극이 차지하고 있으며, 부분적인 필요로 인해서 p+ 층(40)을 형성한다. 동시에, 알루미늄 전극에 대한 뱀납이 불가능하기 때문에, 은 또는 은/알루미늄 후면 전극이 구리 리본 등에 의해 태양 전지를 상호접속시키기 위한 전극으로서 후면의 제한된 영역에 형성된다.

[0107] 전면 상에, 본 발명의 전면 전극 은 페이스트(500)는 은, 나노-크기의 첨가제, 유리 프릿, 유기 매질로 구성되며, n형 층(20)과의 전기 접촉을 달성하도록 소성 동안 질화규소 막(30)을 통해 반응하고 침투할 수 있다(소성 관통). 이러한 소성 관통된 상태, 즉 전면 전극 은 페이스트가 용융하여 질화규소 막(30)을 관통하는 정도는 질화규소 막(30)의 품질과 두께, 전면 전극 은 페이스트의 조성물, 및 소성 조건에 따라 좌우된다. 소성될 경우, 페이스트(500)는 전극(501)이 된다. 태양 전지의 변환 효율 및 내습 신뢰성은 명확하게 이러한 소성 관통된 상태에 크게 의존한다.

[0108] 실시예

[0109] 실시예에서 사용된 재료가 본 발명에 기재되어 있다. 금속 나노-아연은 알드리치(Aldrich), 스트렘(Strem) 및 유미코어(Umicore)로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 나노-크기의 산화아연은 스트렘 및 알드리치로부터 입수가 가능하다. 금속 아연의 325 메쉬 분말 및 6 내지 9 마이크로미터의 아연 분말은 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 구매된다. 구리 아연 합금(56 내지 60%의 구리 및 37 내지 41%의 아연)은 알드리치로부터 구매된다. 매질 1은 텍사놀(미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨(Eastman)) 중에 분산된 11% 에틸 셀룰로오스 [등급 T-200](미국 캔터키주 커빙톤에 소재한 애쉬랜드(Ashland))를 함유한다. 매질 2는 텍사놀(미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨) 중에 분산된 8%의 에틸 셀룰로오스 [등급 n-22](미국 캔터키주 커빙톤에 소재한 애쉬랜드)를 함유한다.

[0110] 페이스트 제조

[0111] 페이스트 제조를 다음 절차에 의해서 달성하였다: 적절한 양의 용매, 매질 및 계면활성제를 측량한 다음 15분 동안 믹싱 캔에서 혼합하였고, 이어서 유리 프릿 및 나노-크기의 첨가제를 첨가하여 또 15분 동안 혼합하였다. Ag가 본 발명의 고형물의 대부분이므로, 보다 양호한 습윤을 확보하기 위해 이를 증분식으로 첨가하였다. 잘 혼합되었을 때, 페이스트를 0에서 2.76 MPa(0에서 400 psi)로 점진적으로 증가하는 압력으로 3롤 밀에 반복 통과시켰다. 롤들 간의 갭은 0.025 mm(1 mil)로 조정하였다. 분산도는 FOG(fineness of grind)에 의해 측정하였다. FOG 값은 전도성의 경우 20/10 이하일 수 있다.

[0112] 다음 실시예에서 사용된 ASF1100 유리 프릿(아사히 글래스 컴퍼니(Asahi Glass Company)로부터 입수가 가능함)은 공급되는 그대로 사용하지 않았다. 사용 전에 프릿을 0.5 내지 0.7 마이크로미터 범위의 D₅₀ 으로 밀링하였다.

[0113] 시험 절차 - 효율

[0114] 본 발명에 설명된 방법에 따라 구축된 태양 전지를 효율 측정을 위한 상업용 IV 시험기(ST-1000)에 배치하였다. IV 테스터의 크세논 아크(Xe Arc) 램프는 알고 있는 강도로 태양광을 시뮬레이트하고 전지의 전면에서 조사하였다. 테스터는 전지의 I-V 곡선을 결정하기 위해 대략 400 부하 저항 설정으로 전류(I) 및 전압(V)을 측정하기 위해 4 접촉 방법을 사용하였다. 필 팩터(FF), 직렬 저항(Ra) 및 효율(Eff) 모두를 I-V 커브로부터 계산하였다.

[0115] 페이스트 효율 및 필 팩터 값을 산업 표준 PV159(이. 아이. 듀폰 디 네모아스 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company))와 접촉된 전지로 얻은 대응하는 값과 비교하였다.

[0116] 실시예 1 -- 2.5%의 나노 아연을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.

[0117] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 우선, 나노 아연 1.25 g을 유리 프릿 1.024 g에 첨가하였다. 이어서, 은 41.53 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀(jar mill)에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.

- [0118] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.667 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.256 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포랄린(Foralyn) 1.025 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 악조 노벨 서피스 컴퍼니(Akzo Nobel Surface Company)(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민(Duomeen) TDO 1.282 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(Elementis)(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.256 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(Invista)(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.794 g을 첨가하였다.
- [0119] 유기물을 킨키(Thinky) USA에 의한 킨키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀼트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 킨키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백(hold-back) 0.85 g이 존재하였다.
- [0120] 실시예 2 -- 5%의 나노 아연을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0121] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 우선, 나노 아연 2.5 g을 유리 프릿 1 g에 첨가하였다. 이어서, 은 40.5 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0122] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.65 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.25 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포랄린 1 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 악조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.25 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.25 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.75 g을 첨가하였다.
- [0123] 유기물을 킨키 USA에 의한 킨키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀼트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 킨키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.
- [0124] 실시예 3 -- 10%의 나노 아연을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0125] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 우선, 나노 아연 5 g을 유리 프릿 0.949 g에 첨가하였다. 이어서, 은 38.44 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0126] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.617 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.237 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포랄린 0.949 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 악조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.186 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.237 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.661 g을 첨가하였다.
- [0127] 유기물을 킨키 USA에 의한 킨키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀼트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 킨키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.
- [0128] 실시예 4 -- 5%의 5 내지 9 μm 의 아연을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0129] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 우선, 5 내지 9 μm 의 아연 2.5 g을 유리 프릿 1 g에 첨가하였다. 이어서, 은 40.5 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0130] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.65 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.25 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포랄린 1 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 악조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.25 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.25 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.75 g을 첨가하였다.
- [0131] 유기물을 킨키 USA에 의한 킨키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀼트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 킨키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.

- [0132] 실시에 5 -- 5%의 325 메쉬 아연을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0133] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 우선, 325 메쉬의 아연 2.5 g을 유리 프리트 1 g에 첨가하였다. 이어서, 은 40.5 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0134] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.65 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.25 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포탈린 1 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 약조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.25 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.25 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.75 g을 첨가하였다.
- [0135] 유기물을 툰키 USA에 의한 툰키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀀트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 툰키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.
- [0136] 실시에 6 -- 5%의 CuZn 합금을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0137] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 먼저, 구리 아연 합금 나노분말 2.5 g을 유리 프리트 1 g에 첨가하였다. 이어서, 은 40.5 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0138] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.65 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.25 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포탈린 1 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 약조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.25 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.25 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.75 g을 첨가하였다.
- [0139] 유기물을 툰키 USA에 의한 툰키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀀트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 툰키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.
- [0140] 실시에 7 -- 5%의 Zn/ZnO 나노분말을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0141] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 먼저, 나노 아연 0.625 g 및 나노 산화아연 1.875 g을 유리 프리트 1 g에 첨가하였다. 이어서, 은 40.5 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0142] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.65 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.25 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포탈린 1 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 약조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.25 g을 페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.25 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.75 g을 첨가하였다.
- [0143] 유기물을 툰키 USA에 의한 툰키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀀트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 툰키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.
- [0144] 실시에 8 -- 10%의 CuZn 합금을 갖는 페이스트 샘플 50 그램의 제조.
- [0145] 페이스트의 무기 성분을 먼저 함께 혼합하였다. 먼저, 구리 아연 합금 나노분말 5 g을 유리 프리트 0.949 g에 첨가하였다. 이어서, 은 38.44 g을 첨가하고, 그 후 이 혼합물을 자 밀에 넣어서 균일한 혼합물을 제조하였다.
- [0146] 하기 절차에 의해서 유기물을 혼합하였다. 먼저, 0.617 g의 매질 1을 첨가하고, 이어서 0.237 g의 매질 2를 첨가하였다. 다음으로, 이스트맨(미국 테네시주 킹스포트 소재)에 의한 포탈린 0.949 g을 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 약조 노벨 서피스 컴퍼니(미국 테네시주 시카고 소재)에 의한 계면활성제 두오민 TDO 1.186 g을

페이스트에 첨가하고, 그 후 리올로지 첨가제로서 엘리멘티스(미국 뉴저지주 하이스타운 소재)에 의한 THIXATROL ST 0.237 g을 첨가하였다. 마지막으로, 인비스타(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)에 의한 DBE-3 1.661 g을 첨가하였다.

[0147] 유기물을 툰키 USA에 의한 툰키 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 이어서, 무기물 분획을 유기물 분획에 3개의 동등한 엘리퀴트로 첨가하였고, 각각의 첨가 사이에 툰키 내에서 30초 동안 혼합하였다. 인쇄 방법에 필요한 바람직한 수준의 점도로 조정하기 위해서 용매 홀드-백 0.85 g이 존재하였다.

[0148] Q-셀즈(Q-Cells)로부터의 2.54 cm(1 인치) 200 um 웨이퍼를 사용하여, 처리 온도 범위에 걸쳐 나노-아연 첨가제의 효과를 평가하였다. 결과가 하기 표 1 내지 7에 나타나 있다.

표 1

금속 아연 첨가제의 피크 성분		FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
첨가제	제제의 중량%				
나노 아연	2.5	75.9	15.00	0.208	1
나노 아연	5	78.8	15.23	0.177	2
나노 아연 반복	5	77.7	15.23	0.179	2
나노 아연	7.5	77.9	14.9	0.183	3
아연 5 내지 9 μm	5	76.2	14.37	0.215	4
아연 325 메쉬	5	75.7	14.33	0.222	5
PV159 대조군		77.6	14.91	0.183	

[0149]

표 2

금속 아연 첨가제의 중간		FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
첨가제	제제의 중량%				
나노 아연	2.5	74.9	14.48	0.210	1
나노 아연	5	77.0	14.75	0.186	2
나노 아연 반복	5	76.65	14.72	0.187	2
나노 아연	7.5	77.3	14.79	0.183	3
아연 5 내지 9 μm	5	74.1	14.04	0.244	4
아연 325 메쉬	5	74.9	14.08	0.228	5
PV159 대조군		76.5	14.72	0.190	

[0150]

표 3

금속 아연 첨가제의 평균		FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
첨가제	제제의 중량%				
나노 아연	2.5	74.42	14.58	0.219	1
나노 아연	5	76.70	14.78	0.186	2
나노 아연 반복	5	76.38	14.78	0.188	2
나노 아연	7.5	77.2	14.72	0.184	3
아연 5 내지 9 μm	5	72.32	13.69	0.244	4
아연 325 메쉬	5	74.86	14.03	0.230	5
PV159 대조군		76.34	14.65	0.188	

[0151]

표 4

아연 합금, 및 산화아연 나노분말을 갖는 아연 혼합물의 피크 성능

첨가제	비	제제의 중량%	FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
CuZn 합금	3:2	5	52.4	9.53	0.545	6
Zn/ZnO 나노분말	1:3	5	77.4	15.26	0.182	7
PV159 대조군			77.2	14.91	0.184	

[0152]

표 5

아연 합금, 및 산화아연 나노분말을 갖는 아연 혼합물의 중간

첨가제	비	제제의 중량%	FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
CuZn 합금	3:2	5	49.2	8.95	0.681	6
Zn/ZnO 나노분말	1:3	5	75.7	14.65	0.190	7
PV159 대조군			76.0	14.69	0.192	

[0153]

표 6

아연 합금, 및 산화아연 나노분말을 갖는 아연 혼합물의 평균

첨가제	비	제제의 중량%	FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
CuZn 합금	3:2	5	48.68	8.89	0.667	6
Zn/ZnO 나노분말	1:3	5	75.9	14.64	0.192	7
PV159 대조군			75.84	14.50	0.191	

[0154]

표 7

이러한 아연 합금 나노 분말을 소성하기 위해 대안의 오븐을 사용함

첨가제	비	제제의 중량%	FF (%)	Eff (%)	Ra	실시예
CuZn 합금 피크	3:2	10	76.4	13.22	0.218	8
CuZn 합금 중간	3:2	10	73.9	14.13	0.248	8
CuZn 합금 평균	3:2	10	73.14	13.86	0.273	8
PV159 대조군 피크			77.6	13.28	0.182	
PV159 대조군 중간			76.2	13.88	0.191	
PV159 대조군 평균			75.88	14.06	0.197	

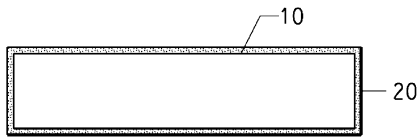
[0155]

도면

도면1a



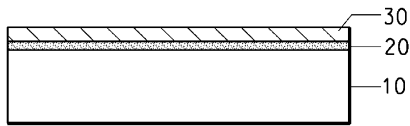
도면1b



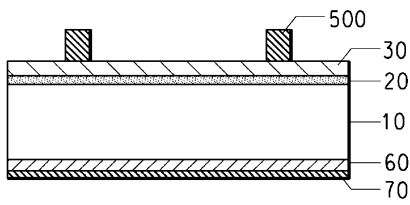
도면1c



도면1d



도면1e



도면1f

