

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4105863号
(P4105863)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 A

請求項の数 10 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-363646 (P2001-363646) (22) 出願日 平成13年11月29日(2001.11.29) (65) 公開番号 特開2003-163358 (P2003-163358A) (43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6) 審査請求日 平成16年5月20日(2004.5.20)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 (72) 発明者 京田 豪 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地 の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 (72) 発明者 福田 潤 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地 の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 (72) 発明者 有宗 久雄 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地 の6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 審査官 加藤 昌伸</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に一導電型を呈する結晶半導体粒子を配設して固着し、この結晶半導体粒子上に他の導電型を呈する半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記基板表面に接着剤を塗布した後に前記基板の接着剤を塗布した側を下面にして多数の粒径が不均一の前記結晶半導体粒子に押し付けた後前記基板を引上げることによって、前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着するとともに余分な前記結晶半導体粒子を落とし、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって前記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に前記基板に前記結晶半導体粒子を固着し、さらに前記基板に固着しなかった前記結晶半導体粒子を取り除くことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

10

【請求項2】

基板上に一導電型を呈する結晶半導体粒子を配設して固着し、この結晶半導体粒子上に他の導電型を呈する半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記基板上に粒径が不均一の前記結晶半導体粒子と接着剤とを混合したペーストを塗布することによって、前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着し、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって前記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に前記基板に前記結晶半導体粒子を固着し、さらに前記基板に固着しなかった前記結晶半導体粒子を取り除くことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

20

【請求項 3】

前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着した後、ローラーで押し付けることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 4】

前記接着剤が共晶温度より 250 低い温度から～共晶温度で焼飛する有機樹脂材料から成り、酸素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 5】

前記有機樹脂材料が、ブチラール樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG) のうちのいずれか一種以上から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の光電変換装置の製造方法。

10

【請求項 6】

前記接着剤が前記基板と前記結晶半導体粒子との固着温度以下の沸点を有する有機材料から成り、不活性雰囲気下で加熱することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 7】

前記有機材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、パーフルオロケロシンのうちのいずれか一種以上から成ることを特徴とする請求項 6 に記載の光電変換装置の製造方法。

20

【請求項 8】

前記結晶半導体粒子を前記基板上面からの投影面積比で 70% 以上の密度で配設することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 9】

前記基板がアルミニウムから成り、前記結晶半導体粒子がシリコンから成ることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 10】

前記結晶半導体粒子の平均粒径が 0.2 ~ 0.6 mm であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光電変換装置の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は結晶半導体粒子を用いた光電変換装置の製造方法に関し、特に太陽光発電に使用される光電変換装置の製造方法にする。

【0002】

【従来の技術】

従来の結晶半導体粒子を用いた光電変換装置を図 2 に示す。

図 2 に示すように、特開昭 61-124179 号公報には、第 1 のアルミニウム箔 25 に開口を形成し、その開口に p 形シリコン部 26 の上に n 形表皮部 27 を持つシリコン球 26 を結合し、球の裏側の n 形表皮部 27 を除去し、アルミニウム上に酸化物層 28 をコーティングし、球裏側の p 形シリコン部 26 との接面上の酸化物層 28 を除去し、この p 形シリコン部 26 と第 2 のアルミニウム箔 29 とを固着する光電変換装置が開示されている。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、図 2 に示す特開昭 61-124179 号公報の光電変換装置では、p 形中心核 26 の上に n 形表皮部 27 をもつシリコン球 26 を第 1 のアルミニウム箔 25 と接合させる際に、第 1 のアルミニウム箔 25 に開口部を形成し、その開口部にシリコン球 26 を落とし込む必要があるが、開口部全てにシリコン球 26 を落とし込むことは製造上困難

50

であり、またシリコン球 26 の球径が小さくなればその困難性は更に増すという問題があった。

【0004】

本発明は上記従来技術における問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、結晶半導体粒子の球径に関係なく基板表面に結晶半導体粒子を配設する光電変換装置の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項 1 に係る光電変換装置の製造方法は、基板上に一導電型を呈する結晶半導体粒子を配設して固着し、この結晶半導体粒子上に他の導電型を呈する半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記基板表面に接着剤を塗布した後に前記基板の接着剤を塗布した側を下面にして多数の粒径が不均一の前記結晶半導体粒子に押し付けた後前記基板を引上げることによって、前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着するとともに余分な前記結晶半導体粒子を落とし、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって前記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に前記基板に前記結晶半導体粒子を固着し、さらに前記基板に固着しなかった前記結晶半導体粒子を取り除くことを特徴とする。

10

【0006】

また、請求項 2 に係る光電変換装置の製造方法は、基板上に一導電型を呈する結晶半導体粒子を配設して固着し、この結晶半導体粒子上に他の導電型を呈する半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記基板上に粒径が不均一の前記結晶半導体粒子と接着剤とを混合したペーストを塗布することによって、前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着し、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって前記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に前記基板に前記結晶半導体粒子を固着し、さらに前記基板に固着しなかった前記結晶半導体粒子を取り除くことを特徴とする。

20

【0007】

また、前記基板上に前記結晶半導体粒子を一時的に接着した後、ローラーで押し付けることを特徴とする。

【0008】

また、前記接着剤が共晶温度より 250 低い温度から～共晶温度で焼飛する有機樹脂材料から成り、酸素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする。前記有機樹脂材料が、ブチラール樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG) のうちのいずれか一種以上から成ることを特徴とする。

30

【0009】

また、前記接着剤が前記基板と前記結晶半導体粒子との固着温度以下の沸点を有する有機材料から成り、不活性雰囲気下で加熱することを特徴とする。その有機材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、パーフルオロケロシンのうちのいずれか一種以上から成ることを特徴とする。

40

【0010】

また、前記結晶半導体粒子を前記基板上面からの投影面積比で 70% 以上の密度で配設することを特徴とする。

【0011】

また、前記基板がアルミニウムから成り、前記結晶半導体粒子がシリコンから成ることを特徴とする。

【0012】

また、前記結晶半導体粒子の平均粒径が 0.2 ~ 0.6 mm であることを特徴とする。

50

【0013】

上記のような方法で結晶半導体粒子を基板上に配設すると結晶半導体粒子を安定して並べることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、図面に基づいて本発明を詳細に説明する。

図1は本発明の光電変換装置の製造方法によって製造される光電変換装置を示す。

【0015】

基板1はアルミニウム以上の融点の金属、セラミックであればよく、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレス、ニッケル合金、アルミナ等が用いられる。そして基板1がアルミニウム以外の材料の場合は、その材料とアルミニウムから成る層1'の構成とし、アルミニウム層1'には更に第2の添加元素としてシリコン、マグネシウム、マンガ、クロム、チタン、ニッケル、亜鉛、銀、銅から選ばれた1種もしくは複数種の元素を添加してもよく、結晶半導体粒子2の固着時の溶融過多の防止を維持することができる。アルミニウム層1'の膜厚は、20 μ m以上とする。20 μ m未満では結晶半導体粒子2との固着を行う際に膜厚が不足して十分な固着ができなくなる。

10

【0016】

基板1の表面に接着剤によって結晶半導体粒子2をランダムに一層以上一時的に接着させる。接着剤は結晶半導体粒子2を基板1の表面に付着させた状態を維持し、後述の処理で基板上から脱離しないようにする効果を持つ。接着剤を用いないと、基板1上に並べた結晶半導体粒子2が不安定な状態となって後述の処理で基板1上から脱離してしまい、結晶半導体粒子2を安定して配設することができなくなる。

20

【0017】

基板1上に結晶半導体粒子2を一時的に接着させる方法として、第一の方法は、基板1上に接着剤を塗布して接着剤層6を設け、基板1の接着剤層6を下面にして、パット等の皿状のものに結晶半導体粒子2を多数敷き詰めたところに押し付けることによって基板1に付着させ、基板1を引き上げて余分な結晶半導体粒子2を落とすことによって、結晶半導体粒子2を粒径の大小によらずに安定して1層以上接着することが可能となる。更に後述の加熱処理によって基板1に接しなかった結晶半導体粒子2は基板1と固着しないために、基板1を傾けて固着しなかった結晶半導体粒子2を取り除くことによって結晶半導体粒子2を基板1上に1層だけ配設することができる。

30

【0018】

第二の方法は、接着剤と結晶半導体粒子2を混合したペーストを基板1上にドクターブレード法等で塗布することによって、結晶半導体粒子2を粒径の大小によらずに安定して1層以上接着することが可能となる。更に後述の加熱処理によって基板1に接しなかった結晶半導体粒子2は基板1と固着しないために、基板1を傾けて固着しなかった結晶半導体粒子2を取り除くことによって結晶半導体粒子2を基板1上に1層だけ配設することができる。

【0019】

上記2つの方法で基板1上に結晶半導体粒子2を接着した後、更にローラー等で押し付けることによって結晶半導体粒子2同士の隙間に更に結晶半導体粒子2を敷き詰めて基板1に接する結晶半導体粒子2の密度を向上させることもできる。

40

【0020】

その後、一定の荷重を結晶半導体粒子2上にかけて、基板1の材料と結晶半導体粒子2の材料との共晶温度以上に加熱することによって、基板1と結晶半導体粒子2の合金層7を介して基板1と結晶半導体粒子2を固着させる。このとき大気中で加熱処理すると、前述の有機系の接着剤層6又は接着剤は分解して一部有機残渣を残しながら揮散し、残存した有機残渣が基板1の表面を覆うために基板1の表面酸化が一時的に防止され、固着が行われる。その後の加熱によって残存した有機残渣は完全に揮散する。

【0021】

50

接着剤層 6 又は接着剤の材質としては共晶温度より 250 低い温度から～共晶温度（基板 1 と結晶半導体粒子 2 との固着温度）で分解して揮散するものであればよく、基板 1 がアルミニウムから成り、結晶半導体粒子 2 がシリコンから成る場合には 327～577 の範囲となり、ブチラル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）等の樹脂を溶媒で溶解させた有機系の樹脂が上げられ、分解して揮散する温度が共晶温度より 250 以上低い温度では共晶温度までに有機成分が一時的にも残存しないために共晶温度に至る前に基板 1 の表面が酸化してしまい、酸化膜のために基板 1 と結晶半導体粒子 2 との共晶ができなくなってしまう。

【0022】

また、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で加熱処理を行う場合は、有機系の接着剤層 6 又は接着剤は共晶温度未満で完全に蒸発することで揮散し、基板 1 と結晶半導体粒子 2 の固着界面で有機残渣を残すことがなく、良好に固着が行われる。

【0023】

接着剤層 6 又は接着剤の材質としては基板 1 と結晶半導体粒子 2 との固着温度以下の沸点を有し、基板 1 上から流れ出さないためのある程度の粘性があるものであればよく、エチレングリコール（bp：199、粘性率：25cp）、プロピレングリコール（bp：187、粘性率：56cp）、トリメチレングリコール（bp：214、粘性率：0.46St）、1,3-ブチレングリコール（bp：207、粘性率：130cp）、テトラメチレングリコール（bp：229、粘性率：89cp）、ペンタメチレングリコール（bp：242、粘性率：128cp）、ヘキサメチレングリコール（bp：197、粘性率：34cp）、オクチレングリコール（bp：243、粘性率：323cp）、グリセリン（bp：290、粘性率：1412cp）、パーフルオロケロシン（bp：215）等の有機材料が上げられ、沸点を有さず酸素雰囲気下で分解して揮散する材料では、共晶温度になっても有機成分が残存してしまい、残存成分のために基板 1 と結晶半導体粒子 2 との共晶ができなくなってしまう。

【0024】

接着剤層 6 の形成方法は、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スプレー法、ディッピング法等で基板 1 の表面上に 10～100 μm の厚みに塗布する。

【0025】

ここで、結晶半導体粒子 2 の配設密度は、配設された結晶半導体粒子 2 の基板 1 上面から見た投影面積比で示される。最大で 90.6% の投影面積比となるが、70% 以下になると光電変換効率が急激に減少するため、結晶半導体粒子 2 の充填密度を示す投影面積比は 70% 以上がよく、上記配設方法によって投影面積比が 70% 以上の配設が可能となる。

【0026】

基板 1 上には、前述のように第一導電型の結晶半導体粒子 2 を多数配設する。この結晶半導体粒子 2 は、Si に p 形を呈する B、Al、Ga 等、又は n 形を呈する P、As 等が微量元素含まれているものである。結晶半導体粒子 2 の形状としては多角形を持つもの、曲面を持つもの等があり、粒径分布としては不均一とし、均一の場合は粒径を揃えるための工程が必要になるため、より安価にするためには不均一の方が有利である。更に凸曲面を持つことによって光の光線角度の依存性も小さい。結晶半導体粒子 2 の粒径としては、0.2～0.8 mm がよく、0.8 mm を越えると切削部も含めた従来の結晶板型の太陽電池のシリコン使用量と変わらなくなり、結晶半導体粒子を用いるメリットがなくなる。また、0.2 mm よりも小さいと基板 1 へのアッセンブルがしにくくなるという別の問題が発生してしまう。より好適にはシリコン使用量の関係から 0.2～0.6 mm がよい。

【0027】

基板 1 上には、絶縁体 3 が設けられる。この絶縁体 3 は、正極と負極の分離を行うための絶縁材料からなり、例えば SiO₂、Al₂O₃、PbO、B₂O₃、ZnO 等を任意な成分とするガラススラリー、或いはポリイミド樹脂や耐熱性エポキシ樹脂等の有機材料、或いは基板 1 の表面を陽極酸化させて形成した絶縁酸化膜を用いた絶縁体等がある。ガラスス

10

20

30

40

50

ラリーを用いる場合は、基板 1 と結晶半導体粒子 2 との間でオーミック固着を取る際の加熱温度未満で融解して結晶半導体粒子 2 を部分的に覆う特性を持つものである。なお、結晶半導体粒子 2 上に後述の結晶半導体層 4 を設けて p n 接合を形成する際に、p n 接合面積を確保するために絶縁体 3 を形成する前に、結晶半導体粒子 2 の上面に上面コート層 8 を設けて結晶半導体粒子 2 の上面に絶縁体 3 が形成されないようにしてもよい。上面コート層 8 の材料としては絶縁体 3 をはじく材料であればよく、炭素系、窒化硼素系、有機系のもがある。絶縁体 3 を形成した後は、上面コート層 8 をブラッシングや洗浄等で除去する。

【0028】

絶縁体 3 および結晶半導体粒子 2 上には表面電極を兼ねる第二導電形の結晶半導体層 4 を設け、結晶半導体粒子 2 上に p n 接合を形成する。この結晶半導体層 4 は、気相成長法等により例えばシラン化合物の気相に n 形を呈するリン系化合物の気相、又は p 形を呈するホウ素系化合物の気相を微量導入して形成する。なお、結晶半導体層 4 は、単結晶質、多結晶質、又は微結晶質を含むものであればよい。また、結晶半導体層 4 は電極の役目も兼ね備えるならば、導電性の兼ね合いから層中の微量元素の濃度は高くてもよく、例えば $1 \times 10^{16} \sim 10^{21} \text{ atm/cm}^3$ 程度である。

10

【0029】

第二導電形の結晶半導体層 4 上には保護層 5 を設ける。保護層 5 は光学的に透明の特性を持つものがよく、CVD 法や PVD 法等によって例えば酸化珪素、酸化セシウム、酸化アルミニウム、窒化珪素、酸化チタン、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、酸化タンタル、酸化イットリウム等を単一組成又は複数組成で単層又は組み合わせて結晶半導体層 4 上に形成する。保護層 5 に電極の役目を担わせることも可能であり、その際は SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、ZnO 等の透明導電性の材料を用いればよい。

20

【0030】

なお、保護層 5 の膜厚を最適化すれば反射防止膜としての機能も期待できる。

【0031】

直列抵抗値を低くするために結晶半導体層 4 又は保護層 5 の上に一定間隔のフィンガーやバスバーといったパターン電極を設け、変換効率を向上させることも可能である。

【0032】

【実施例】

次に、本発明の光電変換装置の製造方法の具体例を説明する。

30

〔例 1〕

アルミニウム合金をニッケル合金基材上に $50 \mu\text{m}$ の厚みで冷間圧着で形成した基板 1 を用い、表 1 に示す材料から成る接着剤層をスクリーン印刷又はドクターブレードで塗布した。そしてバットに乗せた直径約 $0.2 \sim 0.6 \text{ mm}$ の p 形シリコン粒子に基板の接着剤層を下面側にして p 形シリコン粒子に押し付けて基板の接着剤層に付着させ、その後基板 1 を傾けて余分な p 形シリコン粒子を取り除いた。その後、加熱処理時に p 形シリコン粒子が動かないように一定の荷重をかけて押し付けた状態で、大気中の 577°C (アルミニウムとシリコンの共晶温度) 以上の温度で $5 \sim 30$ 分加熱してシリコン粒子をアルミニウム合金に固着させた(実施例 1 ~ 4)。

40

【0033】

なお、比較例 1 として、基板上に接着剤層を塗布しなかった以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の処理を行った。

【0034】

また、実施例 5 ~ 8 として、実施例 1 ~ 4 で用いた接着剤層の材料に p 形シリコン粒子を混合させたペーストを基板上にドクターブレード法で塗布して p 形シリコン粒子を基板上に一時的に接着して実施例 1 ~ 4 と同様の処理を行って固着させた。

【0035】

なお、比較例 2 として、接着剤でペースト化しなかった以外は実施例 5 ~ 8 と同様の処理を行った。

50

【0036】

更に、実施例 1、3、5、7 で p 形シリコン粒子を基板上一時的に接着してテフロン製のローラーで押し付けた後、実施例 1 ~ 4 と同様の処理を行って固着させた試料を実施例 9 ~ 12 とした。

【0037】

以上のようにして p 形シリコン粒子を基板に配設した試料の固着処理前後のシリコン粒子の投影面積比を測定した。その結果を表 1 にまとめる。

【0038】

【表 1】

	接着剤層	シリコン粒子径 (mm)	固着前 投影面積比 (%)	固着後 投影面積比 (%)
実施例 1	ブチラル樹脂	0.2	73	73
実施例 2	エチルセルロース	0.2	72	72
実施例 3	ブチラル樹脂	0.6	71	71
実施例 4	エチルセルロース	0.6	72	72
比較例 1	無し	0.2	0	0
実施例 5	ブチラル樹脂	0.2	80	80
実施例 6	エチルセルロース	0.2	81	81
実施例 7	ブチラル樹脂	0.6	79	79
実施例 8	エチルセルロース	0.6	78	78
比較例 2	無し	0.2	54	11
実施例 9	ブチラル樹脂	0.2	83	83
実施例 10	ブチラル樹脂	0.6	83	83
実施例 11	ブチラル樹脂	0.2	86	86
実施例 12	ブチラル樹脂	0.6	86	86

【0039】

比較例 1 は、接着剤層を形成しなかったために、製法上 p 形シリコン粒子を基板に全く固着できなかった。

【0040】

比較例 2 は、p 形シリコン粒子がその後の作業で基板から脱離してしまい、固着前の投影面積比が 54% と悪い状況となった。

【0041】

一方、実施例 1 ~ 8 では、接着剤層の形成又は接着剤を使ったペーストを用いて p 形シリコン粒子を 70% 以上の投影面積比で基板に接着することができ、固着処理後も p 形シリコン粒子の投影面積比を維持することができた。

【0042】

更に、ローラーで押し付けた実施例 9 ~ 12 では、p 形シリコン粒子の投影面積比が 80% 以上であり、p 形シリコン粒子が基板に更に密に固着することができた。

〔例 2〕

実施例 1 ~ 4 と同様の方法で、表 2 に示す材料から成る各接着剤層を用いて p 形シリコン粒子を基板に接着させ、大気中で p 形シリコン粒子を基板に固着させたときの、固着処理前後でのシリコン粒子の投影面積比を測定した。その結果を表 2 にまとめる。

【0043】

接着剤層の材料として分解による揮散温度が 327 ~ 577 (アルミニウムとシリコンの共晶温度) であるブチラル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニル

10

20

30

40

50

アルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）を有機溶媒又は水で溶解させ、スクリーン印刷又はドクターブレードで塗布した。なお、比較例としては、接着剤層の材料として蒸発による揮散温度（沸点）が327 未満のカルビトール（bp. : 196、2 - (2 - ethoxyethoxy) ethanol）、パーフルオロケロシン（bp. : 215）を用いた。

【0044】

【表2】

	接着剤層	シリコン粒子径 (mm)	固着前 投影面積比 (%)	固着後 投影面積比 (%)
実施例 13	ブチル樹脂	0.2	73	73
実施例 14	メチルセロース	0.2	73	73
実施例 15	エチルセロース	0.2	72	72
実施例 16	PEG	0.2	73	73
実施例 17	PVA	0.2	73	73
実施例 18	ブチル樹脂	0.6	71	71
実施例 19	メチルセロース	0.6	71	71
実施例 20	エチルセロース	0.6	72	72
実施例 21	PEG	0.6	71	71
実施例 22	PVA	0.6	72	72
比較例 3	カルビトール	0.2	73	32
比較例 4	パーフルオロケロシン	0.2	73	30

【0045】

どの試料も固着前はp形シリコン粒子を70%以上の投影面積比で基板上に接着することができた。

【0046】

しかしながら、比較例3、4では、固着後の状態において、シリコン粒子を基板に固着できないものがあり、p形シリコン粒子の投影面積比が低いものとなった。これは、接着剤層の材料の揮散温度（沸点）が327 未満であり、固着時の温度で接着剤層の材料がすぐに揮散（蒸発）してしまったために、基板のアルミニウム合金の表面に酸化膜が形成され、基板のアルミニウムとシリコン粒子の共晶の形成が阻害されたものと考えられる。

【0047】

一方、実施例13～22では、シリコン粒子の粒子径が0.2mm或いは0.6mmでもp形シリコン粒子の投影面積比が固着前の状態を維持することができた。このことは、固着時の温度で基板のアルミニウム合金の表面を接着剤層が覆っているために表面に酸化膜が形成されず、基板のアルミニウムとシリコン粒子の共晶が良好に形成されたためと考えられる。

〔例3〕

実施例1～4と同様の方法で、表3に示す材料から成る各接着剤層を用いてp形シリコン粒子を基板上に接着させ、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下でp形シリコン粒子を基板に固着させたときの、固着処理前後でのシリコン粒子の投影面積比を測定した。その結果を表3にまとめる。

【0048】

接着剤層の材料として沸点が基板と結晶半導体粒子との固着温度以下で、ある程度の粘性を持つエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-

10

20

30

40

50

ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、パーフルオロケロシンをスクリーン印刷又はドクターブレードで塗布した。なお、比較例としては、接着剤層の材料として沸点を持たず酸素雰囲気下で分解して揮散する有機樹脂材料としてブチラル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール（PVA）を有機溶媒で溶解させたものを用いた。

【0049】

【表3】

	接着剤層	シリコン粒子径 (mm)	固着前 投影面積比 (%)	固着後 投影面積比 (%)
実施例 23	エフレングリコール	0.2	74	74
実施例 24	プロピレングリコール	0.2	74	74
実施例 25	トリメチレングリコール	0.2	73	73
実施例 26	1,3-ブチレングリコール	0.2	74	74
実施例 27	テトラメチレングリコール	0.2	73	73
実施例 28	ペンタメチレングリコール	0.2	74	74
実施例 29	ヘキシレングリコール	0.2	74	74
実施例 30	オクチレングリコール	0.2	73	73
実施例 31	グリセリン	0.2	74	74
実施例 32	パーフルオロケロシン	0.2	74	74
実施例 33	エフレングリコール	0.6	72	72
実施例 34	プロピレングリコール	0.6	72	72
実施例 35	トリメチレングリコール	0.6	71	71
実施例 36	1,3-ブチレングリコール	0.6	72	72
実施例 37	テトラメチレングリコール	0.6	71	71
実施例 38	ペンタメチレングリコール	0.6	72	72
実施例 39	ヘキシレングリコール	0.6	71	71
実施例 40	オクチレングリコール	0.6	71	71
実施例 41	グリセリン	0.6	72	72
実施例 42	パーフルオロケロシン	0.6	72	72
比較例 5	ブチラル樹脂	0.2	74	38
比較例 6	メチルセルロース	0.2	73	37
比較例 7	エチルセルロース	0.2	74	38

【0050】

どの試料も固着前ではp形シリコン粒子を70%以上の投影面積比で基板上に接着することができた。

【0051】

しかしながら、比較例5、6、7では、固着後の状態において、シリコン粒子が基板に固着できないものがあり、p形シリコン粒子の投影面積比が低いものとなった。

【0052】

これは、接着剤層の材料が沸点を持たず、酸素雰囲気下で分解して揮散する材料であるために、固着時の温度で接着剤層の材料が残存してしまい、基板のアルミニウム合金の表面に残存膜が形成され、基板のアルミニウムとシリコン粒子の共晶の形成が阻害されたものと考えられる。

【0053】

一方、実施例23～42では、シリコン粒子の粒子径が0.2mm或いは0.6mmでも

10

20

30

40

50

p形シリコン粒子の投影面積比が固着前の状態を維持することができた。このことは、ある程度の粘性を持った接着剤層を用いることによってシリコン粒子を密に固定することが可能となり、更に固着時の温度未満で蒸発して残存成分を残さないために、基板のアルミニウムとシリコン粒子の共晶が良好に形成されたためと考えられる。

【0054】

以上のことから、本発明の光電変換装置の製造方法によれば、高い投影面積比で、シリコン粒子を基板上に配設することができる光電変換装置を製造することができることが確認できた。

【0055】

【発明の効果】

以上のように、本発明の光電変換装置の製造方法によれば、基板表面に接着剤を塗布した後に基板の接着剤を塗布した側を下面にして多数の粒径が不均一の結晶半導体粒子に押し付けた後基板を引上げることによって、基板上に結晶半導体粒子を一時的に接着するとともに余分な結晶半導体粒子を落とし、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって上記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に上記基板に上記結晶半導体粒子を固着し、さらに基板に固着しなかった結晶半導体粒子を取り除いたり、基板上に粒径が不均一の結晶半導体粒子と接着剤とを混合したペーストを塗布することによって、基板上に結晶半導体粒子を一時的に接着し、その後荷重を結晶半導体粒子上にかけてこの基板と結晶半導体粒子の共晶温度以上で加熱することによって上記接着剤を揮散させながら若しくは揮散させた後に上記基板に上記結晶半導体粒子を固着し、さらに基板に固着しなかった結晶半導体粒子を取り除くことから、基板上面に結晶半導体粒子を高い密度で配設することが可能となり、よって高い変換効率を維持することができる光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によって製造される光電変換装置の一実施形態を示す断面図である。

【図2】従来の光電変換装置を示す断面図である。

【符号の説明】

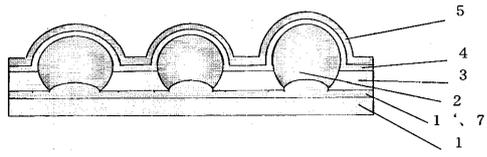
- 1・・・基板
- 1'・・・アルミニウム層
- 2・・・第一導電形結晶質半導体粒子
- 3・・・絶縁体層
- 4・・・第二導電形半導体層（他方の電極層）
- 5・・・保護層
- 6・・・接着剤層
- 7・・・基板と結晶質半導体粒子の合金層
- 8・・・上面コート層

10

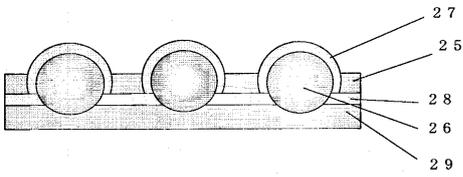
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05-063226(JP,A)
特開平02-073671(JP,A)
特開平02-120374(JP,A)
特開平09-162434(JP,A)
特開平11-074003(JP,A)
特開2000-091625(JP,A)
特開2001-257012(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04