



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I460770 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：098108940

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : H01L21/225 (2006.01)

C09D11/00 (2006.01)

H01L31/04 (2014.01)

(30)優先權：2008/03/21 日本

2008-074672

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：月形信太郎 TSUKIGATA, SHINTAROU (JP)；松岡敏文 MATSUOKA, TOSHIFUMI (JP)；山本謙兒 YAMAMOTO, KENJI (JP)；植栗豐敬 UEGURI, TOYOHIRO (JP)；石川直揮 ISHIKAWA, NAOKI (JP)；大塚寬之 OTSUKA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200703698A

JP 56-018416A

JP 2002-075892A

審查人員：毛弘瑋

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

擴散用磷膠漿及使用其之太陽能電池的製造方法

(57)摘要

本發明課題係提供經由網版印刷對基板連續印刷擴散用磷膠漿時使用之擴散用磷膠漿中，因周圍濕度對於黏度的影響少，即使增加連續印刷次數亦不必擔心增黏的擴散用磷膠漿。

其解決手段係為了於基板上形成擴散層而經由網版印刷於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，該擴散用磷膠漿為由作為擴散層之摻混劑之含有磷的摻混劑、和含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑、有機溶劑所構成者，摻混劑為有機磷化合物的擴散用磷膠漿。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98108940

※申請日：98年03月19日

※IPC分類：

H01L 21/225 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

擴散用磷膠漿及使用其之太陽能電池的製造方法

二、中文發明摘要：

本發明課題係提供經由網版印刷對基板連續印刷擴散用磷膠漿時使用之擴散用磷膠漿中，因周圍濕度對於黏度的影響少，即使增加連續印刷次數亦不必擔心增黏的擴散用磷膠漿。

其解決手段係爲了於基板上形成擴散層而經由網版印刷於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，該擴散用磷膠漿爲由作爲擴散層之摻混劑之含有磷的摻混劑、和含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑、有機溶劑所構成者，摻混劑爲有機磷化合物的擴散用磷膠漿。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在半導體基板形成擴散層時，以網版印刷於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，更且，關於使用該擴散用磷膠漿於太陽能電池用之基板上形成擴散層之太陽能電池的製造方法。

【先前技術】

現在，於製造民生用之太陽能電池時，減低其製造費用為重要課題，一般而言廣泛採用如下之步驟製造太陽能電池的方法。其詳細為例如如下。

首先，準備根據柴式長晶（CZ）法所製作之單結晶矽鑄塊和根據澆鑄法所製作之多結晶矽鑄塊，以多鋼絲法切片取得之 p 型矽基板。其次，以鹼性溶液除去基板表面因切片所造成的損傷後，於受光面與背面兩面形成最大高度 $10\mu\text{m}$ 左右的微細凹凸（紋理）。接著，根據各種方法令摻混劑於基板上熱擴散形成 n 型擴散層。更且於受光面將 TiO_2 或 SiN ，例如，以 70nm 左右之膜厚堆積，形成防反射膜。其次將鋁作為主成分之背面電極用膠漿於背面全面印刷，並且煅燒形成背面電極。另一方面，受光面電極為將銀作為主成分的受光面電極用膠漿，例如以寬 $100\sim 200\mu\text{m}$ 左右之梳形狀予以印刷、煅燒則可形成。

此類手法儘管以構成裝置上所必要之最小限度的步驟數，亦以附隨提高能量轉換效率等之太陽能電池特性的各

式各樣效果方面而言，為優良的手法。例如，於基板形成擴散層時之摻混劑的熱擴散，係經由除氧作用而具有改善堆積內之少數載體擴散長度的作用。又，於形成背面電極時，背面印刷之鋁的煅燒，可形成電極且同時於背面形成具有電場層（BSF：Back Surface Field）效果的 p^+ 高濃度層。更且，防反射膜為具有光學性效果（減低反射率）之同時，具有減低矽表面附近發生之載體的再結合速度的作用。

經由此類最小必要限度步驟數和數個有用效果，使得民生用太陽電池可圖謀比先前更加低費用化。

但是，即使如上述優良之手法，例如利用矽單結晶基板之太陽電池的轉換效率於 16% 左右達到頂點，無法預期更大之轉換效率的改善。於充分降低受光面電極的接觸電阻上，亦必須令擴散層之磷等摻混劑的表面濃度為 $2.0 \sim 3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ 左右。其係因基板的表面若為此等高濃度，則表面準位變得非常高，因此促進受光面附近的載體再結合，短路電流、開放電壓受到限制，且轉換效率達到頂點。

於是，提案經由減低受光面側形成之擴散層的表面濃度，以改善轉換效率的方法。例如，關於此方法的發明於專利文獻 1 中為公知。若根據此文獻，則擴散層的表面濃度即使為 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ 左右或以下，亦可形成低歐姆接觸。其係在電極用膠漿所含之銀充填劑的周圍添加含有摻混劑的化合物，如此，於電極煅燒時，摻混劑在電極正下方

形成高濃度層。

然而，如此於電極用膠漿所含之銀充填劑的周圍添加含有摻混劑之化合物的方法中，因為無法安定形成擴散層與電極的接觸，故具有變成充填係數低，且，信賴性低之太陽能電池的問題。

又，僅於電極正下方形成含有高濃度摻混劑之高濃度擴散層（射極層），並降低受光面之其他部分之擴散層的表面濃度，即形成二段射極以提高轉換效率的方法，例如「光電轉換裝置及其製造方法」於專利文獻 2 中為公知的。此方法為將專利文獻 3 及專利文獻 4 所公知之埋入型電極太陽能電池的形成電極方法，由電鍍法變更成網版印刷法。如此，可令製造管理容易，且同時製造費用亦可減低。

但是，如專利文獻 2 之埋入型電極太陽電池的製造方法中，於取得二段射極上，形成 n 型擴散層進行熱處理後，形成高濃度 n 型擴散層並且進行熱處理，故必須進行最低 2 次之摻混劑的熱擴散，步驟變為複雜且導致製造費用增加。

又，作為其他經由形成二段射極以提高轉換效率的方法，例如已知「太陽能電池之製造方法」（專利文獻 5）。此文獻中，提案以噴墨方式同時進行複數種類之塗佈劑的分開塗佈以簡單步驟作出摻混濃度和摻混種類為不同的區域。

但是，於此類噴墨方式中，使用磷酸等作為摻混劑則

需要腐蝕對策，裝置變為複雜，加上保養亦為煩雜。又，即使將摻混劑濃度和種類為不同的塗佈劑以噴墨塗佈分開，若以 1 次熱處理令其擴散，則無法經由自動摻混取得所欲的濃度差。

更且，作為僅於電極正下方形成高濃度擴散層，且經由降低受光面之其他部分擴散層的表面濃度，以提高轉換效率的方法，例如已知「太陽能電池之製造方法」（專利文獻 6）。

但是，根據此專利文獻 6 的方法中，必須施行 2 次用以形成低濃度擴散層和高濃度擴散層的擴散熱處理，並非簡便。因此，若進行 1 次熱處理，則經由自動摻混混合受光面之電極正下方以外的部分亦為摻混劑為高濃度，變成無法顯示高轉換效率。

於是，專利文獻 9 中，提案將 p 型基板上含有磷酸之第 1 塗佈劑、與含有五氧化二磷之第 2 塗佈劑同時以網版印刷塗佈並且熱擴散，同時形成高濃度擴散層和低濃度擴散層的方法。

藉此，令形成擴散光罩等，煩雜之二段射極的形成變成非常簡便，結果減低製造費用。又，於高濃度擴散層中由於保持充分的表面濃度，故可輕易形成低歐姆接觸，可一邊維持高程度之製造產率一邊製造高性能的太陽能電池。

如此，構成二段射極時，使用網版印刷法的優點為可輕易形成任意之圖型，於基板表面可將摻混劑濃度高的擴

散劑以 1 次印刷以均勻膜厚塗佈，再於其後之熱處理中以高濃度磷玻璃層令摻混劑的擴散可有效率進行。又，亦具有可經由短時間之印刷處理、熱處理形成高濃度擴散層之優點。

如此形成擴散層用之擴散用膠漿的塗佈法為如專利文獻 9 般，以網版印刷法之方法，但亦可使用自旋塗佈法、自旋塗佈法為適於表面形成均勻膜厚，但因自旋法材料大多飛散，故浪費多。作為自旋塗佈用之擴散用塗佈液，有專利文獻 7 之磷擴散用塗佈液和專利文獻 8 之硼擴散用塗佈液等。

對於此類自旋塗佈法，如專利文獻 9 般網版印刷法不會浪費材料，且以短時間之印刷處理可令許多擴散劑層合至基板表面。

但是，亦有如專利文獻 7 般，一般擴散用之塗佈劑為使用含有磷化合物、水溶性高分子化合物、水的水溶性磷膠漿，此水溶液磷膠漿的黏度易受到濕度等之周圍環境的變化。加上，若進行連續印刷，即使使用調整黏度的水溶性磷膠漿，亦增加印刷次數經由脫濕而增黏，結果網版網孔堵塞，水溶性磷膠漿於長時間、多次之連續印刷性為不安定的。

[專利文獻 1]美國專利第 6180869 號說明書

[專利文獻 2]特開 2004-273826 號公報

[專利文獻 3]特開平 8-37318 號公報

[專利文獻 4]特開平 8-191152 號公報

[專利文獻 5]特開 2004-221149 號公報

[專利文獻 6]特開 2004-281569 號公報

[專利文獻 7]特開 2007-53353 號公報

[專利文獻 8]特開 2007-35719 號公報

[專利文獻 9]特開 2006-310373 號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

本發明為鑑於上述問題點而完成者，本發明之目的為在於提供經由網版印刷對基板連續印刷擴散用磷膠漿時使用之擴散用磷膠漿中，因周圍濕度對於黏度的影響少，即使增加連續印刷次數亦不必擔心增黏的擴散用磷膠漿，更且提供利用此擴散用磷膠漿之太陽能電池的製造方法為其目的。

（解決問題之手段）

用以解決上述問題之本發明，係為了於基板上形成擴散層而經由網版印刷於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，該擴散用磷膠漿為至少由，成為前述擴散層之摻混劑之含有磷的摻混劑、和含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑，和有機溶劑所構成，前述摻混劑為有機磷化合物為其特徵之擴散用磷膠漿（申請項 1）。

如此，擴散用磷膠漿為由有機磷化合物之摻混劑，和含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑、和有機溶劑所構成

之有機性擴散用磷膠漿，則可作成周圍濕度不會影響黏度之擴散用磷膠漿。因此，即使擴散層的所欲圖型為細線圖型，亦可抑制連續印刷次數所造成的膠漿增黏，故難發生張設於網版製版之網孔的孔堵塞，經由使用於連續的網版印刷，則可大幅增加以 1 枚製版對於基板可連續印刷之次數。又，因為難發生網版網孔之孔堵塞，故於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，相比於所欲之擴散層圖型可作成缺陷少者。

又，擴散用磷膠漿為包含含有有機黏合劑及固形成分的觸變劑，故可簡單地控制觸變性，此類觸變性被控制的擴散用磷膠漿，可抑制印刷時膠漿由所欲圖型中滲出。

特別，經由含有有機黏合劑，於網版製版中由網孔開口部之通過性良好，且經由含有固形成分，若調整該固形成分之含量則可簡單調整擴散用磷膠漿印刷後之乾燥中的膜厚減少、煅燒中的收縮。

此時，前述有機磷化合物為具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物為佳（申請項 2）。

如此，經由令摻混劑之有機磷化合物為具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物，使得磷酸基的磷，成為形成擴散層的摻混劑來源，加上具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物可使用市售品，可簡單取得材料。

又，前述固形成分為粒子狀二氧化矽為佳（申請項 3），前述有機黏合劑為聚醋酸乙烯酯為佳（申請項 4）。

如此，經由令觸變劑之固形成分爲粒子狀二氧化矽、有機黏合劑爲聚醋酸乙烯酯，則粒子狀二氧化矽可輕易抑制膠漿印刷後之乾燥中膜厚的減少、煅燒中的收縮，且聚醋酸乙烯酯可輕易控制網孔開口部的通過性。

前述有機溶劑以沸點爲 100℃ 以上之高沸點溶劑爲佳（申請項 5）。

如此，經由使用沸點爲 100℃ 以上之高沸點溶劑作爲擴散用膠漿中所含的有機溶劑，則於通常的印刷環境中不會因溶劑揮發而令組成變化，可作成安定印刷的膠漿。

更且，上述擴散用磷膠漿可進一步含有矽醇鹽（申請項 6）。

如此，經由令擴散用磷膠漿爲含有矽醇鹽，則矽醇鹽變成摻混劑之有機磷化合物、與固形成分之粒子狀二氧化矽的連接劑，於擴散熱處理中，具有促進磷成分與二氧化矽燒結的效果，故可進一步防止磷擴散至外。又，矽醇鹽於原料爲廉價且易於取得方面爲佳。

又，本發明爲提供使用上述擴散用磷膠漿，經由網版印刷將前述擴散用磷膠漿塗佈至基板，並對該基板施以熱處理以形成擴散層之太陽能電池的製造方法（申請項 7）。

如此，經由使用上述擴散用磷膠漿製造太陽能電池，則可令上述擴散用磷膠漿之連續印刷次數比先前大幅改善，故可以良好產率製造高品質的太陽能電池，且其製造費用可大幅削減。又，若使用上述有機性之擴散用磷膠漿，

例如高濃度擴散層與低濃度擴散層可以 1 次之擴散熱處理進行，不會變成煩雜的手續，可作成簡單之步驟。

（發明之效果）

若根據本發明之磷膠漿，則可作成周圍濕度對於黏度的影響少，即使重複連續印刷次數亦不必擔心增黏的擴散用磷膠漿。

又，經由使用本發明之擴散用磷膠漿製造太陽能電池，則可以簡單之手續製造良好產率且高品質的太陽能電池，且因為可增加連續印刷所用之製版的使用次數，故可大幅削減其製造費用。

【實施方式】

如前述，先前使用之網版印刷中所使用的水溶性擴散用磷膠漿，其黏度易受到濕度之周圍環境影響，黏度難以控制於所欲之黏度，故缺乏連續印刷的安定性，如此因印刷的不均勻性而無法構築精密的半導體裝置。又，先前之水溶性擴散用磷膠漿為含有水，故每重複連續印刷次數則因脫濕而增黏，於較早階段中於網版網孔上發生孔堵塞。若如此於網孔中發生孔堵塞，則印刷圖型缺陷變多而不能印刷，故必須將網版製版之網孔中堵塞的水溶性擴散用磷膠漿頻繁地清除。但是，於進行清除上，使用用以將已固化的水溶性擴散用磷膠漿分解的洗淨液，故其變成大量廢液，具有增大對於環境之負荷且同時降低製造產率的問題。

欲解決此類問題，本發明者等人重複致力研究之結果，發現於擴散用磷膠漿之網版印刷中，於大幅改善以 1 枚網版製版之連續印刷次數上，並未使用因增黏而易發生網孔之孔堵塞之先前的水溶性擴散用磷膠漿，乃經由使用有機磷化合物作為摻混劑之有機性擴散用磷膠漿，則可使用於網版印刷，黏度不會受到濕度之周圍環境所影響，可輕易控制於所欲之黏度，且連續印刷之安定性優良之新穎的擴散用磷膠漿，並且完成本發明。

以下，具體說明關於本發明之實施形態，但本發明不被限定於此等。

首先，說明關於本發明之有機性之擴散用磷膠漿的一實施形態。

本發明之擴散用磷膠漿，係為了於基板形成擴散層而經由網版印刷於基板上塗佈時所使用的擴散用磷膠漿，至少由，作為擴散層之摻混劑之含有磷的摻混劑、和含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑、和有機溶劑所構成。

特別本發明中，作為擴散用磷膠漿之摻混劑之含有磷的摻混劑，係為有機磷化合物。

如此，網版印刷所使用的擴散用磷膠漿非為水溶性，而為有機性的擴散用磷膠漿，則可作成周圍濕度不會影響黏度的擴散用磷膠漿。因此，將本發明之有機性擴散用磷膠漿使用於連續的網版印刷，即使擴散層的所欲圖型為細線圖型，亦可抑制連續印刷次數所造成之膠漿的增黏，因

此於網版製版所張設之網孔難發生孔堵塞，且大幅增加以 1 枚製版對於基板之可連續印刷次數。又，因為難發生網版網孔的孔堵塞，故於基板上所塗佈的擴散用磷膠漿，相比於所欲擴散層圖型可作成缺陷少者。

更且，因為大幅改善可連續印刷次數，故連帶令網版製版之洗淨次數減少、裝置製造中之產率提高、及費用削減。

又，擴散用磷膠漿因為包含含有有機黏合劑及固形成分的觸變劑，故可簡單控制觸變性，此類控制觸變性的擴散用磷膠漿，可抑制印刷時由所欲圖型中滲出膠漿。

特別，經由含有有機黏合劑，則可令網版製版中由網孔開口部之通過性良好，且經由含有固形成分，若調整該固形成分之含量，則可簡單調整擴散用磷膠漿印刷後之乾燥中的膜厚減少、煅燒中的收縮。

構成有機性擴散用磷膠漿之摻混劑的有機磷化合物，以具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物為佳。具有磷酸基之高分子單體的具體例為酸式磷酸氧基甲基丙烯酸乙酯。

如此，磷酸基之磷可作為形成擴散層之摻混劑源，加上具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物可使用市售品，材料可輕易取得。

又，有機磷化合物之具體例可列舉下述市售品。



$n=1$ (酸式磷酸氧基甲基丙烯酸乙酯)

Unichemical (股) ; Phosmer M、日本化藥 (股) ;
Kayamer PM-1、共榮社油脂 (股) ; Light Ester P-M、新
中村化學 (股) ; NK Ester SA

$n=2$

Unichemical (股) ; Phosmer PE2

$n=4 \sim 5$ (酸式磷酸氧基聚氧乙二醇單甲基丙烯酸酯)

Unichemical (股) ; Phosmer PE

$n=8$

Unichemical (股) ; Phosmer PE8

(B) $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m\text{P}=\text{O}(\text{OH})_{3-m}$

$n=1$ 、 $m=1$ 和 2 之混合物

大八化學 (股) ; MR-200

(C) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$

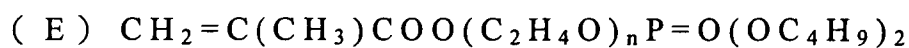
$n=1$

Unichemical (股) ; Phosmer A、共榮社油脂 (股)
; Light Ester P-A

(D) $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m\text{P}=\text{O}(\text{OH})_{3-m}$

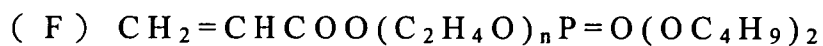
$n=1$ 、 $m=1$ 和 2 之混合物

大八化學 (股) ; AR-200



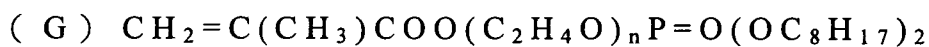
$$n=1$$

大八化學（股）；MR-204



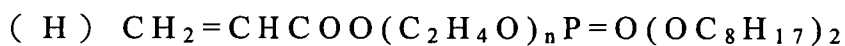
$$n=1$$

大八化學（股）；AR-204



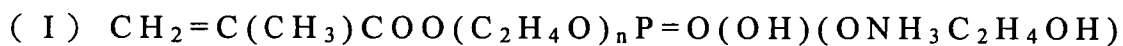
$$n=1$$

大八化學（股）；MR-208



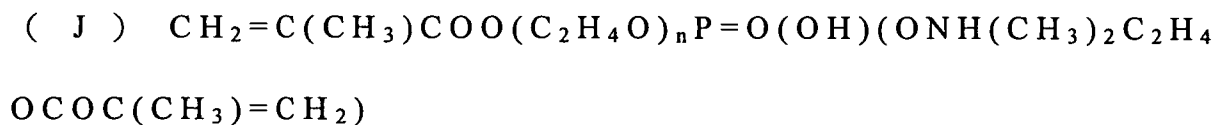
$$n=1$$

大八化學（股）；AR-208



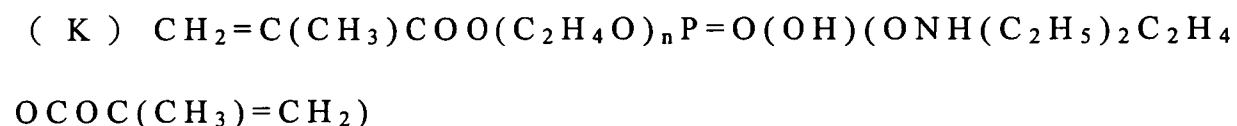
$$n=1$$

Unichemical（股）；Phosmer MH



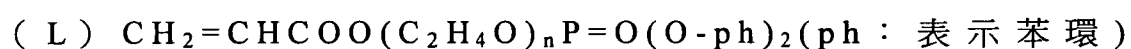
$$n=1$$

Unichemical（股）；Phosmer DM



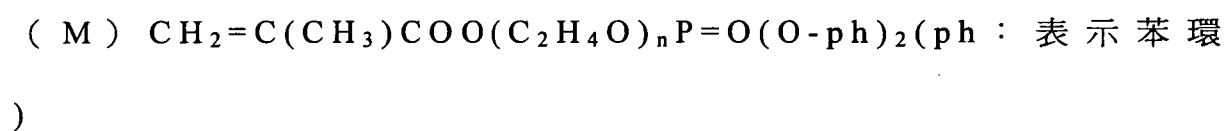
$$n=1$$

Unichemical (股) ; Phosmer DE



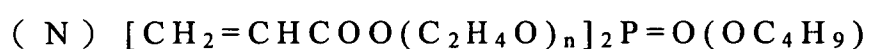
$$n=1$$

大八化學 (股) ; AR-260



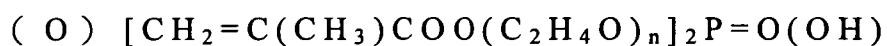
$$n=1$$

大八化學 (股) ; MR-260



$$n=1$$

大八化學 (股) ; PS-A4



$$n=1$$

大八化學 (股) ; MR-200 、 日本化藥 (股) ;
Kayamer PM-2 、 日本化藥 (股) ; Kayamer PM-21



$$n=1$$

大阪有機（股）；Biscoat 3PA

此些有機磷化合物，與一般之丙烯酸系單體同樣地，可經由丙烯酸或甲基丙烯酸與磷酸化合物以脫水反應或酯交換而合成。又，有機磷化合物亦可將數個化合物以任意比例混合使用。式中環氧乙烷之鏈長 n 數，於合成上隨著 n 數變大而難以合成純品。具體數為 $n=0$ 、 1 、 2 、約 $4\sim 5$ 、約 $5\sim 6$ 、約 $7\sim 9$ 、約 14 、約 23 、約 40 、約 50 ，但並非限定於此等。

上述以外之有機磷化合物均可使用作為磷源。

此摻混劑之有機磷化合物，相對於全膠漿之重量，磷含量期望為 $3\sim 10\%$ ，且更期望為 $4\sim 7\%$ 。

期望此類範圍的理由，係因與金屬電極的歐姆接觸更加良好，不必擔心太陽能電池的轉換效率降低，且，亦不必擔心因外部擴散（外方擴散）造成低濃度擴散層之薄片電阻降低少，因準位增加造成短路電流降低之同時令轉換效率降低。

本實施形態中之構成觸變劑的固形成分並無特別限定，但以粒子狀二氧化矽為佳。經由令固形成分為粒子狀二氧化矽，則可輕易抑制膠漿印刷後之乾燥中的膜厚減少、煅燒中的收縮。

觸變劑中之固形成分的粒子狀二氧化矽，期望相對於

擴散用磷膠漿 100 質量份含有 5~15 質量份。

又，期望令膠漿中之固形成分的比率為 10 質量%以上。如此，可抑制擴散膠漿印刷後之乾燥中的膜厚減少、煅燒中的收縮，且可取得膜厚厚的磷玻璃層。

本實施形態中構成觸變劑之有機黏合劑，期望相對於擴散用磷膠漿 100 質量份含有 5~20 質量份。如此，可取得於印刷具有適切之黏度特性的擴散用磷膠漿。

更且，有機黏合劑之聚合度期望為 200~2000，更佳為 400~800。

有機黏合劑之具體例可列舉具有皮膜性（所謂皮膜性，係指化合物溶解於溶劑後，乾燥時，形成均勻膜的性質）的線狀有機聚合物。

此類線狀有機聚合物之例可列舉丙烯酸系樹脂、聚乙炔基乙縮醛樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚脲樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、酚醛清漆型酚系樹脂、聚酯樹脂、合成橡膠、天然橡膠。

具體例可列舉阿拉伯橡膠、酪蛋白、明膠、澱粉衍生物、羧甲基纖維素及其鈉鹽、纖維素醋酸酯、褐藻酸鈉、醋酸乙烯酯—順丁烯二酸共聚物類、苯乙烯—順丁烯二酸共聚物類、聚丙烯酸類及該等鹽、聚甲基丙烯酸類及其鹽、甲基丙烯酸羥乙酯之均聚物及共聚物、丙烯酸羥乙酯之均聚物及共聚物、甲基丙烯酸羥丙酯之均聚物及共聚物、丙烯酸羥丙酯之均聚物及共聚物、甲基丙烯酸羥酯之均聚

物及共聚物、丙烯酸羟丁酯之均聚物及共聚物、聚乙二醇類、羟丙烯聚合物類、聚乙烯醇類、水解度為 60 質量%以上、較佳為 80 質量%以上之水解聚醋酸乙烯酯、聚乙基甲縮醛、聚乙基丁縮醛、聚乙基吡咯烷酮、丙烯醯胺之均聚物及共聚物、甲基丙烯醯胺之均聚物及共聚物、N-羟甲基丙烯醯胺之均聚物及共聚物、聚乙基吡咯烷酮、乙醇可溶性尼龍、2,2-雙-(4-羟苯基)丙烷與表氯醇之聚醚等。

有機黏合劑可單獨使用，且亦可混合使用二種以上，但以有機磷化合物與有機溶劑為具有相溶性為其條件。

本實施形態中之觸變劑，期望由固形成分之微粒子二氧化矽及有機黏合劑中選出至少一種以上之組合。如此，可增大高剪切應力發生時和低剪切應力發生時的膠漿黏度比。

特別，本實施形態之有機黏合劑，以聚醋酸乙烯酯為佳。係因聚醋酸乙烯酯為易於控制網孔開口部的通過性。

又，有機黏合劑為聚醋酸乙烯酯時，相對於擴散用磷膠漿 100 質量%，期望聚醋酸乙烯酯為含有 5~30 質量%。如此，由網版開口部之通過性為良好，可抑制印刷圖型的摻出，取得勻塗性良好的膠漿。

本實施形態中的有機溶劑，期望相對於擴散用磷膠漿 100 質量份含有 30~60 質量份。又，有機溶劑之沸點為 100℃ 以上之高沸點溶劑為佳。擴散用磷膠漿中所含的有機溶劑，使用沸點為 100℃ 以上的高沸點溶劑，則可抑制

溶劑的揮發且膠漿的組成變化變少，可進行安定的印刷。

特別，若列舉適當之有機溶劑的具體例，則可使用 TPM（異丁酸-3-羥基-2,2,4-三甲基戊酯）作為高沸點溶劑。

但是，可用作為高沸點溶劑的化合物並非限定於此。

可列舉例如，脂肪族烴系溶劑、卡必醇系溶劑、溶纖劑系溶劑、高級脂肪酸酯系溶劑、高級醇系溶劑、高級脂肪酸系溶劑、芳香族烴系溶劑等。其中，亦以流動石蠟、脂肪族烴系溶劑因臭氣少故為較佳使用。

脂肪族烴系溶劑可列舉例如，出光興產製「IP Solvent」、Shell 化學公司製「Shellsol D40」（Shellsol 為註冊商標）、「Shellsol D70」、「Shellsol 70」、「Shellsol 71」、Exxon 公司製「Isopar G」、「Isopar H」、「Isopar L」、「Isopar M」、「Exxol D40」、「Exxol D80」、「Exxol D100」、「Exxol D130」（沸點：279～316℃）、「Exxol D140」（沸點：280～320℃）、「Exxol DCS 100/140」等。

又，卡必醇系溶劑可列舉甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等。溶纖劑系溶劑可列舉乙基溶纖劑、異戊基溶纖劑、己基溶纖劑等。又，高級脂肪酸酯系溶劑可列舉苯二甲酸二辛酯、二丁基琥珀酸異丁酯、己二酸異丁酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二，2 乙基己酯等，高級醇系溶劑可列舉甲基己醇、油醇、三甲基己醇、三甲基丁醇、四甲

基壬醇、2-戊基壬醇、2-壬基壬醇、2-己基癸醇等。又，高級脂肪酸系溶劑可列舉辛酸、2-乙基己酸、油酸、芳香族烴系溶劑可列舉丁基苯、二乙基苯、二戊基苯、二異丙基萘等。

此等有機溶劑可單獨使用，但爲了調整黏度等，調整固形成分之微粒子二氧化矽和有機黏合劑的分散性，附紋理之矽結晶基板的濕潤性等，故可適當合併使用。於本實施形態之有機性擴散用磷膠漿中，合併使用與有機黏合劑之聚醋酸乙烯酯具有相溶性的酯系溶劑爲佳。

本實施形態之有機性擴散用磷膠漿，可進一步含有矽醇鹽。矽醇鹽成爲摻混劑之有機磷化合物、與固形成分之粒子狀二氧化矽的連接劑，於擴散熱處理中，具有促進磷成分和二氧化矽燒結的效果，故可進一步防止磷的朝外擴散。又，矽醇鹽就原料爲廉價且易於取得而言爲佳。

矽醇鹽期望相對於擴散用磷膠漿 100 質量份含有 1～20 質量份。又，矽醇鹽爲使用 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等之矽的醇鹽化合物，就原料爲廉價且易於取得而言爲佳。

本實施形態之有機性擴散用磷膠漿，進一步，期望於 25℃ 中，膠漿之剪切速度爲 20s^{-1} 時之黏度爲 30～100 Pa·s。如此，因爲高剪切應力發生時的膠漿黏度小，故經由網版印刷法形成微細配線之情形中，亦不會因膠漿而發生網版網孔的孔堵塞，取得無斷線等缺陷的配線。

又，於 25℃ 中，膠漿之剪切速度爲 2s^{-1} 之低剪切應

力時的黏度，相對於剪切速度為 20s^{-1} 時之黏度，期望為 2~5 倍。如此，於網版網孔之開口部中，膠漿不會將孔堵塞，且，可抑制剛印刷後之圖型滲出，並且可保持高濃度擴散層的形狀。

其次，一邊參照圖 1~3，於下列說明關於使用上述實施形態之有機性擴散用磷膠漿之太陽能電池之製造方法的實施形態。

圖 1 為製造太陽能電池的概略圖，圖 2 為使用本發明之有機性擴散用磷膠漿之太陽能電池之製造方法的說明圖。又，圖 3 為圖 2 流程之概念圖。

首先，準備摻混鎵之 p 型單結晶矽基板 1（參照圖 3 左上）。此矽單結晶基板可根據柴式長晶（CZ）法及浮動區（FZ）法之任一種方法進行製作均無妨。基板之比電阻例如為 $0.1 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ ，特別以 $0.5 \sim 2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 於製作高性能的太陽能電池上為適當。

其次，將準備之基板 1 浸於氫氧化鈉水溶液中，以蝕刻除去損傷層。此基板之損傷除去，可使用氫氧化鉀等強鹼性水溶液亦無妨。又，以氟硝酸等之酸水溶液亦可達成同樣之目的。

對進行損傷蝕刻之基板 1 形成無規紋理。

太陽能電池通常於表面形成凹凸形狀為佳。其理由係因為了減低可見光區域的反射率，必須儘可能以受光面進行 2 次以上的反射。該等一個一個凸起部分的尺寸為 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 左右即可。代表性之表面凹凸構造可列舉 V 溝、U

溝。其可利用研削機形成。又，於作成無規之凹凸構造上，於氫氧化鈉中加入異丙醇之水溶液中浸漬進行濕式蝕刻，另外，可使用酸蝕刻和反應性離子蝕刻等。另外，圖 1、3 中於兩面形成的紋理構造為微細的，故省略。

其次，形成高濃度擴散層 2 及低濃度擴散層 3 所構成的二段射極。高濃度擴散層為使用上述有機性之擴散用磷膠漿 8，並且以網版印刷機進行印刷，烘烤（參照圖 3 右上）。低濃度擴散層為將含有五氧化二磷及矽醇鹽的自旋塗佈用擴散劑 9 予以自旋塗佈（參照圖 3 左下），施以擴散熱處理則可形成（參照圖 3 右下）。若根據此類製造方法，則可取得歐姆接觸，並且抑制電極以外之受光面的表面再結合及發射層內的再結合，提高光電轉換效率。

此二段射極之形成方法的其他實施形態，係將高濃度擴散層及低濃度擴散層共同經由網版印刷予以塗佈之方法。

具體而言，將 p 型半導體基板上用以形成高濃度擴散層之有機性擴散用磷膠漿，以複數線或點之圖型印刷，其次將用以形成低濃度擴散層之有機性擴散用磷膠漿，以接觸前述半導體基板 1 上塗佈之用以形成高濃度擴散層之有機性擴散用磷膠漿的至少一部分般印刷。其次，對於印刷此二種擴散用磷膠漿的基板施以熱處理。

此時，用以形成高濃度擴散層之有機性擴散用磷膠漿中所含之磷的含有率，相對於用以形成低濃度擴散層之有機性擴散用磷膠漿中所含之磷的含有率為 2 倍以上為佳。

經由利用上述任一種方法，則可確實形成高濃度擴散層與低濃度擴散層的表面濃度差。又，因為以一次熱處理即可完成形成二段射極，故為非常簡便的方法，並且可取得高性能的太陽能電池。

其次，使用等離子體蝕刻器，進行接合分離。此步驟中，使等離子體和自由基為未侵入受光面和背面，將樣品層積，並以此狀態，將端面削除數微米。

接著，將表面形成的磷玻璃以氟酸蝕刻後，使用直接等離子體 CVD 裝置，於發射層上堆積表面保護膜之鈍化膜兼防反射膜 4。此膜厚於兼具防反射膜上，以 70nm 至 100nm 為合適。其他之防反射膜為氧化膜、二氧化鈦膜、氧化鋅膜、氧化錫膜等，可替代。又，形成法於上述以外可為遙控等離子體 CVD 法、塗敷法、真空蒸鍍法等，由經濟觀點而言，上述，以等離子體 CVD 法形成氮化膜為適當。

更且，於上述防反射膜上令總反射率為最小之條件，例如若形成二氟化鎂膜之折射率為 1 至 2 之間的膜，則反射率可進一步減低，且生成電流密度變高。

其次，使用網版印刷裝置，於背面例如塗佈鋁所構成的膠漿，並且乾燥。更且表面側亦使用網版印刷裝置，使用梳形電極圖型印刷版印刷 Ag 電極，並且乾燥。

此時，利用定位機構，將擴散用磷膠漿以條紋狀印刷處搭載梳形電極般印刷。

其後，以指定之熱分佈進行煅燒，形成背面電極 6 及

受光面梳形電極 7。此些電極之形成可根據真空蒸鍍法、濺鍍法等，非僅根據上述印刷法亦可。

如此，可以簡單手法製造圖 1 所示之太陽能電池。

於一次大量製造如上述太陽能電池的方法中，擴散用膠漿之塗佈為逐次連續地印刷至基板。

此類連續印刷所使用之網版製版，若使用次數愈增加，則網孔開口部的孔堵塞變多，但若使用本發明之上述有機性擴散用磷膠漿，則黏度不會受到濕度之周圍環境影響，可控制於所欲之黏度，為連續印刷之安定性優良的有機性擴散用磷膠漿，故可大幅改善以 1 片網版製版之連續印刷的次數。

[實施例]

以下列舉本發明之實施例並具體說明，但本發明不被限定於此等。

(實施例 1)

<擴散用磷膠漿之製作>

配合以下之材料製作有機性之擴散用磷膠漿。

○ 摻混劑 (含磷)

Phosmer M (Unichemical 公司製) 及 Phosmer M 衍生物：200 克

○ 觸變劑 (固形成分)

微粒子二氧化矽 (尺寸為約 $1.5\mu\text{m}$)：75 克

○ 觸變劑 (有機黏合劑)

聚醋酸乙烯酯（聚合度約 500）：100 克

○ 有機溶劑

TPM（異丁酸 3-羥基-2,2,4-三甲基戊酯）（沸點 244℃）：320 克

如此處理所製作之實施例 1 之有機性擴散用磷膠漿的黏度，以黏度計（BROOKFIELD 公司製）計測之結果，於 25℃ 中之膠漿的剪切速度為 20s^{-1} 時，其黏度為約 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，又，於 25℃ 中之膠漿的剪切速度為 2s^{-1} 時，其黏度為約 $130\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

（實施例 2）

<太陽能電池之製造>

使用實施例 1 配合之有機性擴散用磷膠漿，以上述太陽能電池之製造方法之實施形態所說明的方法，製造太陽能電池。

此時，準備之基板為結晶面方位（100）、15.65 公分正方 $200\mu\text{m}$ 厚、Azuslice 比電阻 $2\Omega\cdot\text{cm}$ （摻混劑濃度 $7.2\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ）摻混鎵之 p 型單結晶矽基板。

又，形成二段射極的方法為採用前者手段。

其詳細為，首先，將實施例 1 之有機性擴散用磷膠漿以網版印刷裝置予以印刷。此時之印刷圖型為 2mm 間距、 $150\mu\text{m}$ 寬的線。印刷物為以 700~800℃ 烘烤 5 分鐘，其後，將含有五氧化二磷及矽醇鹽之自旋塗佈用擴散劑，於同一面上以 5000rpm、15 秒鐘之條件自旋塗佈。將其放入

熱處理爐，並以 880°C 保持 40 分鐘，取出。

測定實施例 2 所製作之太陽能電池之低濃度射極之擴散膠漿印刷部以外處所的薄片電阻時，為 $80 \sim 110 \Omega/\text{sq}$ 。

又，將太陽能電池於 25°C 之氛圍氣中，於太陽模擬器（光強度： $1\text{kW}/\text{m}^2$ ，光譜：AM1.5 球）下測定電流電壓特性之結果，如表 1 之結果。表 1 為製造 100 個太陽能電池，且測定特性之平均值。

（實施例 3）

更且，以使用實施例 1 配合之有機性擴散用磷膠漿之實施例 2 之步驟，由大量基板連續進行太陽能電池的製造。

其結果，於連續網版印刷之步驟中，網版製版連 1 次亦未清洗，網版製版之壽命可印刷擴散用磷膠漿至 30000 次為止。

（比較例 1）

<擴散用磷膠漿之製作>

配合磷酸：50 克、聚乙烯醇：100 克、二氧化矽：100 克、乙醇：200 克、水：30 克，製作水溶性之擴散用磷膠漿。

如此處理所製作之比較例 1 之水溶性擴散用磷膠漿的黏度，以黏度計（BROOKFIELD 公司製）計測之結果，於 25°C 中之膠漿的剪切速度為 20s^{-1} 時，其黏度為約 $40\text{Pa} \cdot \text{s}$

，又，於 25°C 中之膠漿的剪切速度為 2s^{-1} 時，其黏度為約 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

（比較例 2）

<太陽能電池之製造>

爲了比較，除了將比較例 1 製作之擴散用磷膠漿使用於形成高濃度擴散層以外，以實施例 2 同樣之方法，進行太陽能電池之製造。

測定比較例 2 所製作之太陽能電池之低濃度射極之擴散膠漿印刷部以外處所的薄片電阻時，爲 $80\sim 110\Omega/\text{sq}$ 。

又，將太陽能電池於 25°C 之氛圍氣中，於太陽模擬器（光強度： $1\text{kW}/\text{m}^2$ ，光譜：AM1.5 球）下測定電流電壓特性之結果，如表 1 之結果。表 1 爲製造 100 個太陽能電池，且測定特性之平均值。

（比較例 3）

更且，以使用比較例 1 配合之水溶性擴散用磷膠漿之比較例 2 之步驟，由大量基板連續進行太陽能電池的製造。

其結果，於連續網版印刷之步驟中，網版製版爲於 2500 次左右之印刷次數下，網孔開口部之孔堵塞顯著，若未清洗則爲無法使用之狀態。

[表 1]

	開放電壓 (V)	短路電流密度 (mA/cm ²)	轉換效率 (%)	充填係數
實施例 2 (使用實施例 1 之有機性磷膠漿)	0.638	36.2	18.2	0.789
比較例 2 (使用比較例 2 之水溶性磷膠漿)	0.632	36.5	18.2	0.791

由如上述表 1 之結果，實施例 2 與比較例 2 所製造之太陽能電池的各特性並未察見大的性能差異。另一方面，爲了比較實施例 3、比較例 3，於圖 4 中示出膠漿黏度相對於連續印刷次數的關係。初期黏度相同程度之水溶性磷膠漿與有機磷膠漿若於版上連續印刷，則以水溶性磷膠漿較因脫濕而增黏並且於約 2500 次不能印刷，但有機磷膠漿爲黏度變化少，可恆久性印刷。

由圖 4 可知，使用本發明之有機性擴散用磷膠漿，可印刷次數爲壓倒性多。因此，將根據實施例 1 製作之本發明之有機性擴散用磷膠漿利用於太陽能電池之製造步驟，則製造產率提高，且可稱爲優良。如此，可生產出太陽能電池市場中競爭力強的製品。

另外，上述雖然詳述關於半導體裝置之一的太陽能電池，但本發明並非只被限定於太陽能電池，關於面內具有表面濃度不同之擴散層的其他半導體裝置，當然亦可應用本發明之有機性擴散用磷膠漿。

更且，本發明並非被限定於上述實施形態。上述實施形態爲例示，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術

性思想實質上同一構成，且達到同樣之作用效果者，不管如何均被包含於本發明之技術範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 為製造太陽能電池的概略圖。

圖 2 為使用本發明之有機性擴散用磷膠漿之太陽能電池之製造方法的說明圖。

圖 3 為圖 2 流程之概念圖。

圖 4 為示出實施例 3 及比較例 3 中膠漿黏度相對於連續印刷次數之關係圖。

【主要元件符號說明】

- 1：基板
- 2：高濃度擴散層
- 3：低濃度擴散層
- 4：鈍化膜兼防反射膜
- 5：BSF 層
- 6：背面電極
- 7：受光面梳形電極
- 8：有機性擴散用磷膠漿（網版印刷用）
- 9：擴散劑（自旋塗佈用）

七、申請專利範圍：

1. 一種擴散用磷膠漿，係爲了於基板上形成擴散層而經由網版印刷於基板上塗佈的擴散用磷膠漿，其特徵爲該擴散用磷膠漿爲至少由，

作爲前述擴散層之摻混劑之含有磷的摻混劑，和

含有有機黏合劑及固形成分之觸變劑，和

有機溶劑所構成者，

前述摻混劑爲有機磷化合物，

且前述有機磷化合物係經由丙烯酸或甲基丙烯酸與磷酸化合物以脫水反應或酯交換而合成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之擴散用磷膠漿，其中前述有機磷化合物爲具有磷酸基之高分子單體及/或具有磷酸基之高分子單體衍生物。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之擴散用磷膠漿，其中前述固形成分爲粒子狀二氧化矽。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之擴散用磷膠漿，其中前述有機黏合劑爲聚醋酸乙烯酯。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之擴散用磷膠漿，其中前述有機溶劑爲沸點爲 100℃ 以上之高沸點溶劑。

6. 一種擴散用磷膠漿，其特徵爲申請專利範圍第 1 項～第 5 項中任一項之擴散用磷膠漿爲進一步含有矽醇鹽。

7. 一種太陽能電池之製造方法，其特徵爲使用申請

專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之擴散用磷膠漿，經由網版印刷將前述擴散用磷膠漿塗佈於基板，並對該基板施以熱處理形成擴散層。

圖 1

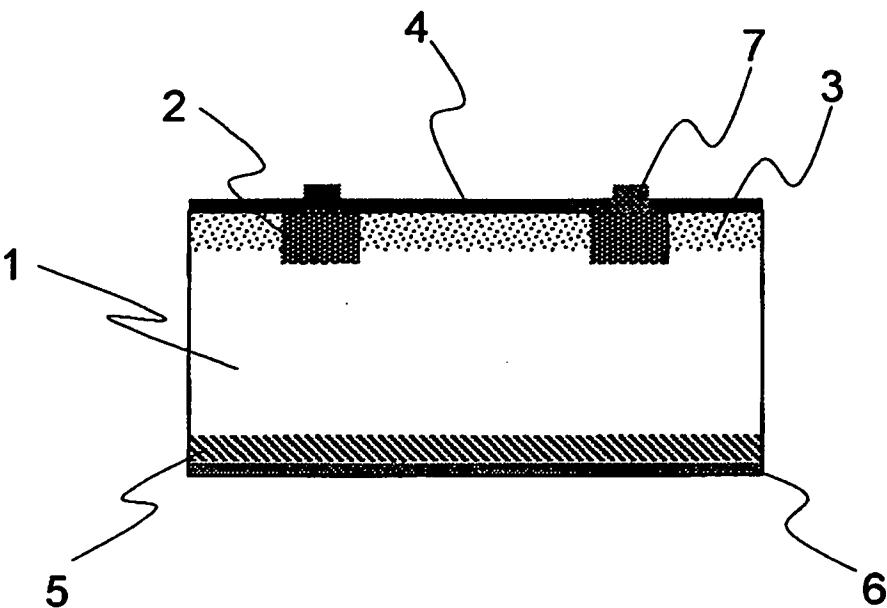


圖 2

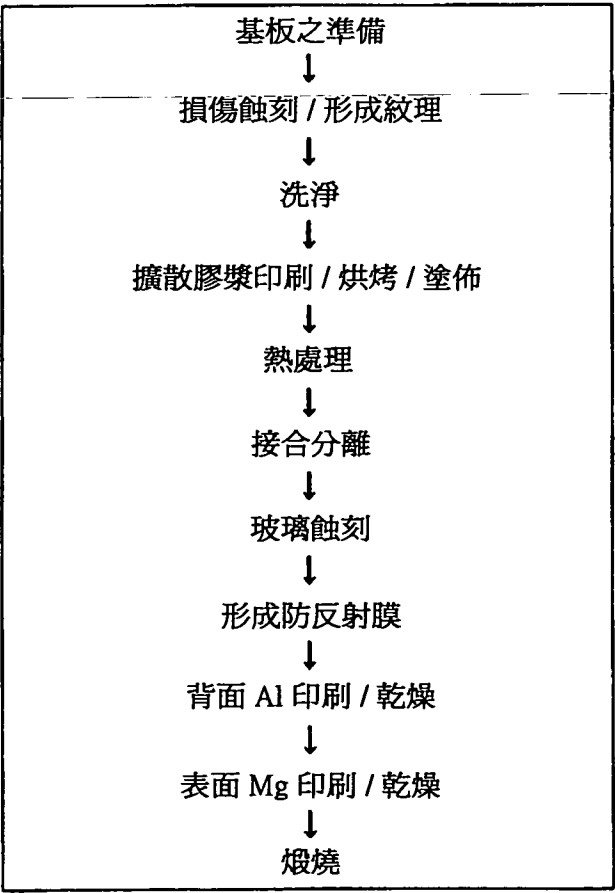


圖3

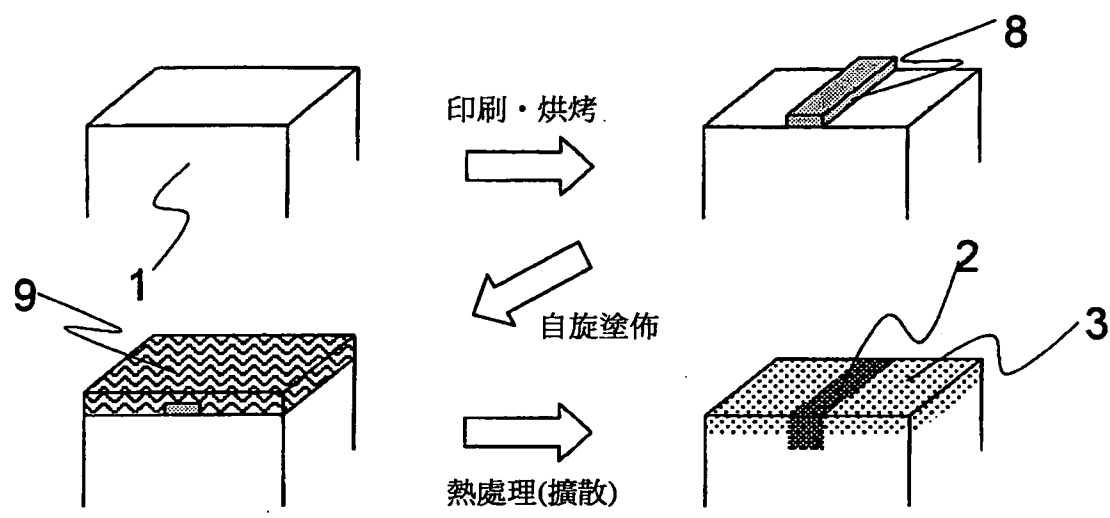


圖4

