

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年9月1日(01.09.2011)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/105430 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/02 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053991
- (22) 国際出願日: 2011年2月23日(23.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-036839 2010年2月23日(23.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂井 洋平(SAKAI, Youhei) [JP/JP]; 〒5202362 滋賀県野洲市市三宅800 京セラ株式会社滋賀野洲工場内 Shiga (JP). 川村 聡(KAWAMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町116-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 瀧本 真由(TAKIMOTO, Mayu) [JP/JP];

〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町116-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP).

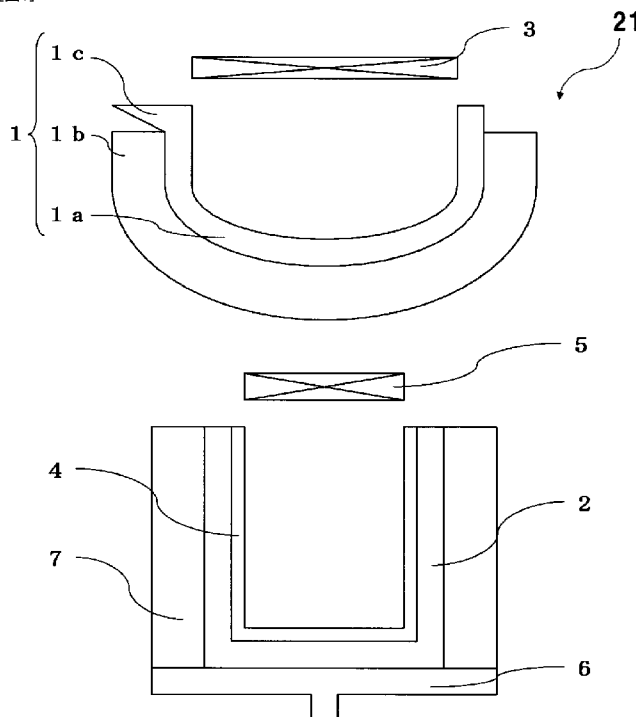
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: DOPANT MATERIAL, SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, SOLAR CELL ELEMENT, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF DOPANT MATERIAL

(54) 発明の名称: ドーパント材、半導体基板、太陽電池素子、およびドーパント材の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a dopant material having high productivity; a semiconductor substrate produced using the dopant material; a solar cell element; and a process for producing the dopant material. The dopant material is intended to be added to a silicon-containing semiconductor material, and comprises an element that serves as an n-type or p-type dopant source and polycrystalline silicon, wherein the concentration of the element that serves as the dopant source is 1×10^{18} to 1×10^{20} atoms/cm³ inclusive.

(57) 要約: 生産性のよいドーパント材を、またそのドーパント材を用いて作製した半導体基板を、さらには太陽電池素子を、およびドーパント材の製造方法を提供する。本実施形態に係るドーパント材は、シリコンを含む半導体材料に添加されるドーパント材であり、n型またはp型のドーパント源となる元素と、多結晶シリコンとを含む。そして、前記ドーパント源となる元素の濃度は、 1×10^{18} atoms/cm³以上 1×10^{20} atoms/cm³以下である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ドーパント材、半導体基板、太陽電池素子、およびドーパント材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンインゴットを作製するために用いられるドーパント材に関する。

背景技術

[0002] 従来から、太陽電池素子を形成するための半導体基板の一種として、シリコン基板が用いられている。このようなシリコン基板は、CZ法やキャスト法などによって作製される単結晶シリコンインゴットや多結晶シリコンインゴットを、所定のサイズに加工することによって得られる。

[0003] また、シリコン基板は、所望の電気的な特性を備えるために、所定の量のドーパントを含んでいる。一般に、p型の半導体を製造する際には、ドーパント源となる元素としてホウ素が用いられる。所定の濃度のドーパントを含むシリコン（シリコンインゴット）を製造する場合には、次のような方法がある。

[0004] はじめに、原料となるシリコン材料に、ホウ素単体からなるドーパント材またはホウ素を多く含んだ単結晶シリコンからなるドーパント材を投入して、加熱溶融することによって溶融混合物を生成する。そして、この溶融混合物を所定の方法によって凝固および冷却する。これにより、所定の濃度のドーパントを含むシリコン（シリコンインゴット）が作製される。

[0005] 例えば、特開2006-273668号公報には、太陽電池素子に用いられるシリコン基板として、比抵抗が $0.1\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 10\ \Omega \cdot \text{cm}$ となるように所定量のドーパント材が投入されたシリコン基板が開示されている。

[0006] ホウ素単体からなるドーパント材を用いると、太陽電池素子に用いられるような比抵抗値の大きなシリコン基板を作製する場合には、ドーパント材の

投入量が非常に少量となり、管理が困難となる場合があった。

[0007] そこで、ホウ素を多く含んだ単結晶シリコンからなるドーパント材を用いることにより、ドーパント材の投入量を多くすることができるため、ドーパント材ひいてはドーパントの濃度の管理が容易となる。このようなドーパント材は、通常、ドーパント源を多く含んだ単結晶シリコンインゴットを破碎して利用する。しかしながら、単結晶シリコンは、非常に硬度が高く、破碎しにくい。

発明の概要

[0008] 本発明の1つの目的は、生産性の高いドーパント材、またそのドーパント材を用いて作製した半導体基板、太陽電池素子、およびドーパント材の製造方法を提供することである。

[0009] 本発明の一実施形態に係るドーパント材は、シリコンを含む半導体材料に添加されるドーパント材であって、n型またはp型のドーパント源となる元素と、多結晶シリコンとを含む。そして、前記ドーパント源となる元素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

[0010] また、本発明の一実施形態に係る半導体基板は、上記ドーパント材が添加された半導体材料を含む。

[0011] また、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子は、上記半導体基板と、該半導体基板の第1の面または第2の面上に位置する第1電極と、前記半導体基板の前記第2の面上に位置する第2電極とを備える。

[0012] また、本発明の一実施形態に係るドーパント材の製造方法は、シリコン材料にドーパント源となる元素を混入させて溶融し、溶融混合物を生成する工程と、前記溶融混合物を冷却して凝固させ、前記ドーパント源となる元素と多結晶シリコンとを含む、ドーパント材である凝固体を生成する冷却工程とを備える。

[0013] 本実施形態に係るドーパント材によれば、ドーパント源となる元素が、多結晶シリコンに、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下

cm^3 以下の濃度で含まれていることにより、単結晶シリコンからなるドーパント材に比べて、結晶粒界や結晶欠陥が多く存在する。そのため、破碎し易く、小さく破碎するのにかかる時間の低減が図れ、所定量のドーパント材を用意することが容易になり、生産性を向上させることができる。

[0014] 本実施形態に係るドーパント材の製造方法では、上述のような構成を有することにより、ドーパント源となる元素が多結晶シリコンに含まれてなるドーパント材を効率良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係るドーパント材（多結晶シリコンインゴット）を製造する製造装置を示す断面模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るドーパント材の製造工程において、中間生成物として得られる凝固体をブロック体に分割した状態を例示する説明図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る太陽電池素子を示す断面図である。

[図4]本発明の他の実施形態に係る太陽電池素子を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態に係るドーパント材、半導体基板、太陽電池素子およびドーパント材の製造方法について、図面を用いて説明する。

[0017] <ドーパント材>

本発明の実施形態に係るドーパント材は、多結晶シリコン中にドーパント源となる元素が含まれている。このとき用いられる多結晶シリコンの純度は、太陽電池用シリコンインゴットを作製する際に用いられるシリコン材料と同等の純度とすることができ、例えば、99.9999%以上であってもよい。

[0018] このとき、ドーパント材中の元素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

[0019] ここで、ドーパント源となる元素は、例えば、ドーパント源となる元素の全てが多結晶シリコン中に固溶している状態であってもよい。また、ドーパ

ント材中においてドーパント源となる元素が過飽和である場合など、ドーパント源となる元素の一部が多結晶シリコンの結晶粒界に析出している状態であってもよい。

[0020] 本実施形態のドーパント材は、このような構成を有することにより、結晶粒界や結晶欠陥が多く存在する。そのため、破碎し易く、小さく破碎するのにかかる時間の低減が図れ、所定量のドーパント材を用意することが容易になり、生産性を向上させることができる。

[0021] ここで、ドーパント源として用いられる元素としては、例えば、P、B、Ga、Sb、As等、p型またはn型を呈するIII族元素やV族元素が挙げられる。

[0022] 本実施形態に係るドーパント材は、ドーパント源となる元素として、ホウ素を含み、P型のドーパント材である。そして、ホウ素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。このようなホウ素を含むドーパント材は、太陽電池素子の製造等、さまざまな半導体基板の製造に好適に用いられる。

[0023] このような濃度でホウ素を含むドーパント材の比抵抗は、例えば、約 $1.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $60 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下となる。ドーパント材の比抵抗を上記範囲とすることにより、太陽電池用シリコンインゴットを作製する際に、所定の比抵抗を有するシリコンインゴットを制御性よく作製することができる。ここでホウ素の濃度(Cb)は次式によって概算することができる。

$$C_b = 1 / (\rho_b \times q \times \mu)$$

[0024] ここで、 ρ_b は比抵抗[$\Omega \cdot \text{cm}$]、 q は電気素量($1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$)、 μ はホールの移動度[$\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$]を意味する。なお、移動度 μ は、所定の値を用いたり、あるいは、ドーパント濃度に依存することからASTM F723-81に基づく換算表(アーヴィンカーブ)を利用して換算して得られる値を用いてもよい。

[0025] また、ホウ素の濃度は、例えば、 $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $8 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下としてもよい。ホウ素の濃度をこのような範囲と

することで、比抵抗値のばらつきを低減させながら、太陽電池用シリコンインゴットを作製する際におけるドーパント材の投入質量を少なくできる。これによりコストメリットが高まるとともに、ドーパント濃度を良好に管理することができる。

[0026] なお、ここでいう比抵抗の値は、例えば、後述する図2に示すように、ブロック体であるドーパント材において、第1方向の上流側に位置する第1面で測定された第1の比抵抗値と、第1方向の下流側に位置する第2面で測定された第2の比抵抗値との平均の値とすることができる。そして、この平均の値から、上述のような概算方法を用いて、ドーパント材に含まれるホウ素の濃度を算出することができる。また、ここでいう第1面や第2面は、各々ブロック体を形成する際のスライス工程（凝固体の切断工程）で生じた、後述する上流側および下流側の断面とすることができる。

[0027] また、本実施形態では、不純物として酸素をさらに含んでいる。そして、その酸素の濃度は、SIMS（Secondary Ionization Mass Spectrometry：2次イオン質量分光測定法）測定において、 $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。また、酸素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらには、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。

[0028] 例えば、単結晶シリコンにドーパント源としてホウ素を含有させてなるドーパント材を、CZ法を用いて作製する場合は、熔融中の不純物の混入が少ない石英坩堝を用い該石英坩堝内のシリコン融液から引き上げる。そのため、石英の酸素成分がシリコン融液中に取り込まれることから酸素を多く含むようになる。このとき、酸素はサーマルドナーとして振舞うため、酸素濃度が高いと実際のホウ素濃度によって示される比抵抗の値よりも高い値が測定される傾向があるが、本実施形態においては、酸素の濃度が上記範囲である。したがって、ドーパント材の比抵抗の値から算出したホウ素の濃度の精度を向上させることができる。

[0029] なお、S I M S測定は、加速して細く絞った1次イオンビーム（酸素、セシウムなど）を真空中で試料に照射し、スパッタリングによって試料表面から飛び出す粒子のうち、二次イオンを電場で引き出して質量分析を行う方法である。そして、標準サンプルと比較し、絶対濃度を換算することによって、酸素濃度を測定することができる。例えば、以下に示す、測定条件で酸素の濃度を測定することができる。

使用装置：C a m e c a社 I M S - 4 f

1次イオン種：C s ⁺

1次イオン加速電圧：14.5 k V

ラスター領域：125 μ m

分析領域：30 μ m φ

測定真空度：1 × 10⁻⁷ P a

[0030] なお、測定条件はこれに限られるものではない。

[0031] また、本実施形態においては、ドーパント材は、第1方向において、上流側に位置する第1領域と、この第1領域に対して下流側に位置する第2領域とを備えていてもよい。このとき、第1領域におけるホウ素の濃度は、第2領域におけるホウ素の濃度よりも大きい。さらに、第1領域における前記酸素の濃度は、第2領域における酸素の濃度よりも小さい。このような構成により、ドーパント濃度が高い領域において、酸素濃度を低くすることで、比抵抗値の測定精度の低下が低減できる。結果として、生産性の向上が図れる。なお、特に、ドーパント材のドーパント濃度が高い場合には、シリコンインゴットを作製する際に使用するドーパント材の質量が少なくなるため、比抵抗値の誤差が最終製品となるシリコンインゴットの比抵抗値に大きな影響を及ぼす。これに対して、上記のような構成を有するドーパント材においては、容易に所望の比抵抗値を得ることができる。

[0032] またさらに、本実施形態において、酸素の濃度は、第1方向に沿って、第2領域から第1領域に向かうにつれて徐々にまたは段階的に小さくなっていてもよい。このような構成により、ドーパント濃度が第1領域に向かうにつ

れて徐々に大きくなるのに合わせて、酸素濃度を逆に徐々にまたは段階的に小さくしている。これにより、比抵抗値の測定精度の低下が低減できる。また、第2領域の酸素濃度を低減するために特別な処理を行う必要もないことから、結果として、さらに生産性の向上が図れる。

[0033] またさらに、第1領域における酸素の濃度の減少率は、第2領域における酸素の濃度の減少率よりも小さくてもよい。このような構成により、第1領域の減少率を小さくする、つまり第2領域で減少率を大きくすることによって、第1領域全体において酸素濃度を低くすることができる。これにより、さらに比抵抗値の測定精度の低下が低減できる。その結果、生産性の向上がさらに図れる。

[0034] なお、本実施形態において、第1領域および第2領域とは、第1方向における上述した位置関係を満たすとともに、上述した各元素の濃度の大小関係を満たす領域であればよい。

[0035] また、本実施形態において、第1領域における各元素の濃度は、例えば、第1方向の上流側に位置し、且つ第1方向に直交する、ブロック体の端面で測定された各元素の濃度とすることができる。同様に、第2領域における各元素の濃度は、例えば、第1方向の下流側に位置し且つ第1方向に直交する、ブロック体の端面で測定された各元素の濃度とすることができる。

[0036] さらに、本実施形態において、酸素の濃度の減少率は、例えば、第1領域中であれば、次のように規定される。すなわち、第1領域中における第1方向の上流側の酸素濃度をC1とし、第1方向の下流側の酸素濃度をC2とした場合に、酸素の濃度の減少率は、 $(C2 - C1) / C2 \times 100$ (%) で表される。

[0037] なお、本実施形態において、ドーパント元素の濃度の測定方法について、ブロック体であるドーパント材を例示して説明したが、ドーパント材の形状は、特にこれに限らない。例えば、球状等であっても構わない。すなわち、ここでいう「ドーパント材」とは、ドーパント源となる元素を上述した高濃度で含み、半導体材料に添加され得る材料であれば、如何なる形状のもので

あっても構わない。なお、作業性の観点から、ドーパント材をブロック体や板状体とすることができる。

[0038] <ドーパント材の製造方法>

次に、本発明のドーパント材の製造方法の実施形態について説明する。まず、本実施形態に係るドーパント材を製造する際に使用する製造装置について説明する。

[0039] ドーパント材を製造する装置 21 は、図 1 に示すように、坩堝 1 と、鑄型 2 と、坩堝加熱手段 3 と、離型材 4 と、鑄型加熱手段 5 と、冷却手段 6 と、断熱材 7 とを備えている。なお、本製造装置 21 としては、キャスト法によって製造される多結晶シリコンインゴットの製造装置を用いることができる。

[0040] 坩堝 1 は、溶融部 1a と、保持部 1b と、注湯口 1c とを有する。溶融部 1a は、上方に向かって開口した開口部を有する。溶融部 1a は、投入されたシリコン材料およびドーパント源となる元素を内部に保持する。内部に保持された材料が加熱溶融されて、溶融混合物であるシリコン融液が形成される。そして、形成されたシリコン融液は鑄型 2 に注湯される。溶融部 1a の材質としては、例えば、高純度の石英等が用いられる。保持部 1b は、溶融部 1a を保持し、例えば、グラファイト等で形成される。注湯口 1c は、シリコン融液を注湯させる機能を有し、溶融部 1a の上縁部に設けられている。注湯口 1c から鑄型 2 にシリコン融液が注湯される。なお、溶融部 1a や保持部 1b の形状は、特に図 1 の形態に限定されるものではない。

[0041] 坩堝加熱手段 3 は、溶融部 1a の上部に配置されている。坩堝加熱手段 3 としては、抵抗加熱式のヒータや誘導加熱式のコイル等を用いることができる。

[0042] 鑄型 2 は、上方に向かって開口した開口部を有する。鑄型 2 は、坩堝 1 内で形成されたシリコン融液をこの開口部によって受ける。そして、鑄型 2 は、その内部においてシリコン融液を保持しつつ、下方から上方へ向けて一方方向凝固させる機能を有する。鑄型 2 は、例えば、黒鉛などのカーボン材、石

英および溶融シリカ等から成る。

- [0043] 離型材 4 は、鋳型 2 の内表面部に被覆されている。離型材 4 は、窒化珪素を有機バインダーと溶剤とから構成される溶液中に混合・攪拌して得られるスラリーを、鋳型 2 に塗布することによって形成してもよい。このとき、有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロースなどを用いることができる。
- [0044] 鋳型加熱手段 5 は、鋳型 2 の上方に配置され、抵抗加熱式のヒータや誘導加熱式のコイル等を用いることができる。鋳型加熱手段 5 は、鋳型 2 に注湯されたシリコン融液を適度に加熱することで、シリコン融液の表面を適度に加熱する。これにより、鋳型 2 中のシリコン融液において、下方から上方に向けた温度勾配をより正確に制御することができる。
- [0045] 冷却手段 6 は、鋳型 2 の下方に配置され、注湯されたシリコン融液を下方から抜熱して冷却・固化する機能を有する。冷却手段 6 は、例えば、金属板等から成り、具体的には、中空の金属板等の内部に水あるいはガスを循環させる等の構造を有するものを用いることができる。また、冷却手段 6 は、鋳型 2 の底部に非接触の状態で見かけたり、または接触させたりすることで、シリコン融液が下方から冷却されるようにすることができる。
- [0046] 断熱材 7 は、鋳型 2 の周りに配置され、鋳型の側面からの抜熱を抑制する機能を有する。断熱材 7 の材質としては、例えば、耐熱性、断熱性等を考慮して、カーボンフェルト等が挙げられる。
- [0047] なお、この製造装置 21 は、真空容器（不図示）内に配置し、不活性ガス等の還元雰囲気下で使用することができ、その場合には、製造工程における不純物の混入や材料の酸化を低減することができる。
- [0048] 以下に、上述の製造装置 21 を用いたドーパント材の製造方法について説明する。
- [0049] まず、溶融混合物を生成する。具体的には、坩堝 1 の内部において所定量のシリコン材料にドーパント源となる元素を混合させる。このとき、例えば、溶融部 1a の底部にシリコン材料を保持し、その上にドーパント源を保持

し、さらにその上にシリコン材料を保持する。そして、溶融部 1 a の高さ方向において、溶融部 1 a の全高さの 15%～85%付近の位置にドーパント源を保持する。これにより、不活性ガスの影響を受けてドーパント源が舞い上がって所定量のドーパント源がシリコン融液中に溶け込まない問題を低減しつつ、シリコン融液にドーパント源を溶け込みやすくすることができる。そして、坩堝加熱手段 3 によって、シリコン材料とホウ素とを溶融し、溶融混合物、つまりホウ素を含有したシリコン融液を形成する。本実施形態においては、ドーパント源となる元素として、ホウ素を用いる。シリコン材料およびホウ素の分量としては、例えば、100 kg のシリコン材料に対して 5～20 g 程度のホウ素を用いることができる。このとき、シリコン材料には、多結晶シリコンである、例えば太陽電池用シリコンインゴットを作成する際に用いるシリコン材料等を用いることができる。

[0050] 次に、所定の温度に調整した溶融混合物を、予め加熱されていた鑄型 2 に注湯する。このとき、例えば、坩堝 1 および鑄型 2 を所定領域に移動させて、坩堝 1 から鑄型 2 に溶融混合物を注湯すればよい。

[0051] 次に、溶融混合物を冷却して凝固体 8 を生成する。具体的には、溶融混合物を鑄型加熱手段 5 によって上方から加熱しつつ、冷却手段 6 によって下方から冷却する。これにより、鑄型 2 の底部から上部にかけて正の温度勾配を付けて、底部から上部への一方向に向かって順次、溶融混合物が凝固するように冷却している。このような冷却工程を経て、多結晶シリコンを含む凝固体 8 が生成される。その後、鉄等の不純物濃度が高い、凝固体 8 の底部、上部および側部を各々、端面から数 mm の範囲に渡って除去する。

[0052] また、ホウ素は、シリコン中の偏析係数が 0.8 であるため、凝固の進行とともにシリコン融液中において濃縮される。このことから、凝固体 8 の底部から上部に向けてホウ素の濃度が大きくなる。つまり、凝固体 8 の比抵抗は底部から上部に向けて小さくなる。そのため、図 2 に示すように、凝固体 8 を一方向（凝固方向 S）と直交する方向に沿って切断して、複数のブロック体 9 を形成する。この切断位置は、ブロック体 9 の底部と上部との比抵抗

の差が $1 \sim 3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度となるように適宜選択すればよい。例えば、本実施形態では3つに切断しているが、3つ以上のブロック体9が形成されるように切断してもよい。

[0053] なお、上述したように、凝固体8においては、一方向（凝固方向S）において比抵抗の分布が生じており、上部の方が下部に比べて比抵抗の値の下降勾配が大きくなる傾向にある。そのため、図2に示すように、形成したブロック体9の高さ（凝固方向Sにおける長さ）は、下部から取り出したブロック体9の方が上部から取り出したブロック体9よりも大きくなるようにすればよい。具体的には、切断位置は、混合したホウ素の質量および偏析係数を基にして凝固方向Sにおけるホウ素濃度（比抵抗）を算出した結果から決定すればよい。なお、ホウ素濃度（比抵抗）の算出方法は、上述した方法などを用いればよい。

[0054] なお、上述の第1方向は、ここでいう凝固方向Sに対応し、上述の第1方向に沿う上流側は、ここでいう凝固方向Sにおける上部に対応し、上述の第1方向に沿う下流側は、ここでいう凝固方向Sにおける底部に対応する。

[0055] 本実施形態の方法によれば、複数の段階のホウ素濃度を有するブロック体9が形成される。得られたブロック体9はドーパント材として用いることができる。具体的には、シリコンインゴットを製造する際に、所望のホウ素濃度に合わせて、ブロック体9をスライスしたり破碎したりして、使用するドーパント材の投入量を調整すればよい。

[0056] ドーパント材は、所望の半導体基板等を得るために、ドーパント源の元素の濃度管理を高い精度で実施できる品質が求められる。そこで、例えば、得られたブロック体9の底部および上部の比抵抗をそれぞれ10～40点程測定し、その平均値をブロック体9の比抵抗の値とすることで、ドーパント材として使用されるブロック体9のドーパント元素の濃度を管理してもよい。なお、ここでの比抵抗の測定においても、上述した種々の測定方法を用いることができる。例えば、非接触型の渦電流減衰法を用いた場合は、結晶粒界の影響を受けて比抵抗値がばらつくといった問題を低減できるため、ドーパ

ント材としての品質管理の精度を高めることができる。

[0057] 上述したように、このように測定された比抵抗に基づきドーパント源となる元素の濃度が管理されたブロック体 9 を破碎し、粉碎することにより得られた礫状物、砂状物、粒状物あるいは粉状物が、所定量のドーパント材として用いられる。このような本実施形態で製造されるドーパント材は、多結晶シリコンを主成分として含む。それゆえ、本実施形態で製造されるドーパント材は、単結晶シリコンを含むドーパント材と比べて、結晶粒界や結晶欠陥が多く存在するため、破碎し易く、効率的により小さく破碎することができる。その結果、所定量のドーパント材を用意することが容易であり、生産性を向上させることができる。

[0058] また、本実施形態によれば、得られたドーパント材において、一方向（凝固方向 S、すなわち第 1 方向）と直交する方向においては、一方向凝固によって比抵抗の値がほぼ同じである。そのため、凝固体の大きさを例えば 300 mm 角以上とすることにより、比抵抗の値が安定したドーパント材を多く得ることができ、ドーパント材の生産コストを低減することができる。一方向凝固させる方法として、例えばキャスト法を用いることで、横方向、すなわち凝固方向 S に直交する方向における寸法が大きいドーパント材を容易に作製することができる。また、例えば、凝固体 8 を凝固方向 S に平行な方向に沿って切断して 10 ~ 15 cm 角に切り出すことにより、面内の比抵抗の差を小さくすることができるとともに、ドーパント材として取扱いやすく生産性を向上させることができる。

[0059] なお、本実施形態の製造方法では、底部のうち最も冷却された箇所で、且つシリコン融液が接触している箇所に結晶核がランダムに生成し、それを起点にして多数の結晶成長が進む。そのため、得られるドーパント材は、個々の結晶における結晶方位が異なる多結晶シリコンとして生成される。

[0060] また、離型材 4 が窒化珪素を含む場合は、離型性がよいだけでなく、酸化珪素を成分とする鋳型 1 を使用してもシリコン融液中への酸素の混入を低減することができる。この場合には、離型材 4 の強度を向上させるため、窒化

珪素と酸化珪素とを混合した混合物を離型材 4 として用いてもよい。このとき、窒化珪素と酸化珪素との混合比は、窒化珪素：酸化珪素＝10：0～6：4 とすることで、酸化珪素の含有量が増えることによって鑄型 1 内のシリコン融液中に酸素が混入することを低減することができる。

[0061] また、凝固体 8 における酸素濃度は、凝固体 8 の底部から上部に向かって低くなる。すなわち、凝固体 8 における酸素濃度は、凝固方向 S（第 1 方向）に沿って、下流側から上流側に向かって低いものとなる。これは、冷却工程において、シリコン融液中から酸化珪素（ SiO_2 ）ガスが放出され、シリコン融液中への離型材 4 による酸素の混入が低減するためである。このとき、凝固体 8 中の酸素濃度は、凝固の進行とともに指数関数的に減少する。そのため、酸素濃度は SIMS 測定において $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とすることが可能であり、酸素濃度をこの範囲とすることにより、比抵抗の値から算出したホウ素濃度の精度を向上させることができる。

[0062] したがって、上述の製造方法により得られる多結晶シリコンを含むドーパント材は、単結晶シリコンインゴットを含むドーパント材で見られる、面内における酸素濃度の分布すなわちサーマルドナーの分布が均一でないことに起因する、面内の比抵抗のばらつきを低減することができる。すなわち、上述の製造方法によって製造した凝固体 8 においては、酸素濃度が低く、また一方向凝固によって面内の比抵抗をより均一となるように制御することができるため、均質なドーパント材の製造を行うことができる。なお、ここでいう面内とは、凝固方向 S に対して直交する面内のことである。

[0063] 以上、本実施形態に係る製造方法においては、坩堝 1 でシリコン材料を溶融することによって作製したシリコン融液を鑄型 2 に注湯する形態を例示したが、鑄型 2 内でシリコン材料を溶融しても構わない。

[0064] <半導体基板>

次に、本実施形態に係る半導体基板について、説明する。

[0065] 本実施形態に係る半導体基板は、以上のようにして製造したドーパント材

を半導体材料に添加して半導体インゴットすなわちシリコンインゴットを製造することによって得られる。より具体的には、本実施形態においては、上述のドーパント材を用いて得られる太陽電池素子用の半導体基板について詳細に説明する。なお、本実施形態においては、ドーパント材が添加される半導体材料としてシリコンが使用される。

[0066] 太陽電池用の多結晶シリコンインゴットは、既知の種々のシリコンインゴット製造装置を用いて製造することができる。例えば、図1に模式断面図で示す構成の多結晶シリコンインゴット製造装置を用いて製造すればよい。上述の製造方法によって製造したドーパント材とシリコン材料とを坩堝1内に投入して加熱溶融し、形成されたシリコン融液を、内面が離型材4で被覆された鋳型2内に注湯する。そして、シリコン融液を、鋳型加熱手段5によって上方から加熱し、冷却手段6によって底部から冷却することにより、鋳型2の底部側から徐々に一方向凝固させる。そして、シリコン融液が完全に凝固することで、多結晶シリコンインゴットが得られる。このとき、ドーパント材の投入量は、多結晶シリコンインゴットが所望の比抵抗となるように、ドーパント材の比抵抗値に合わせて適宜調整すればよい。例えば、 100 kg のシリコン材料に対しては、比抵抗値が約 $1.2\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $60\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のドーパント材を $50 \sim 300\text{ g}$ 投入すればよい。なお、坩堝1を用いず、鋳型2内にドーパント材とシリコン材料を投入して加熱溶融するようにしてもよい。

[0067] 太陽電池素子用のシリコン基板（半導体基板）は、上述のようにして得られた多結晶シリコンインゴットを鋳型2から取り出し、所定の大きさに切断し、さらにマルチワイヤーソーなどを用いてスライスすることによって得られる。

[0068] <太陽電池素子>

次に、上述した半導体基板を用いた本発明の第1の実施形態に係る太陽電池素子10について説明する。

[0069] 本実施形態に係る太陽電池素子10は、半導体基板11と、拡散層12と

、反射防止膜 1 3 と、第 1 電極 1 4 と、第 2 電極 1 5 とを備え、好ましくはさらに B S F (Back Surface Field) 層 1 6 を備えている。

[0070] 半導体基板 1 1 は、図 3 に示すように、第 1 の面 (受光面) 1 1 a 側が凹凸形状 1 1 b を有している。

[0071] 拡散層 1 2 は、凹凸形状 1 1 b を有する半導体基板 1 1 の第 1 の面 1 1 a の表面から一定の深さまで n 型の不純物を拡散させることによって形成される。これにより、半導体基板 1 1 と拡散層 1 2 との間に p n 接合が形成される。

[0072] 反射防止膜 1 3 は、拡散層 1 2 の表面に形成されており、例えば、酸化珪素、窒化珪素あるいは酸化チタンなどによって構成されている。

[0073] また、第 1 電極 1 4 および第 2 電極 1 5 は、半導体基板 1 1 の第 1 の面 1 1 a および第 1 の面 1 1 a の裏面に相当する第 2 の面 1 1 c に、それぞれ銀を主成分とする電極ペーストを所定のパターンにて塗布して焼成することによって形成されている。なお、第 1 電極 1 4 は、例えば、ファイヤースルー法を用いれば、拡散層 1 2 と容易にコンタクトをとることができる。また、第 2 電極 1 5 は、半導体基板 1 1 の第 2 の面 1 1 c に、例えばアルミニウムを主成分とする電極ペーストと銀を主成分とする電極ペーストとをそれぞれ所定のパターンにて塗布して焼成することによって形成される、アルミニウム電極 1 5 a と銀電極 1 5 b とを有していてもよい。

[0074] また、太陽電池素子 1 0 は、B S F 層 1 6 をさらに備えていてもよい。B S F 層 1 6 は、高濃度の p 型拡散層であり、半導体基板 1 1 の第 2 の面 1 1 c 側に設けられている。B S F 層 1 6 は、アルミニウムにて形成する場合であれば、アルミニウムペーストの塗布・焼成過程においてアルミニウムが半導体基板 1 1 に拡散することによって形成される。

[0075] 次に、本発明の第 2 の実施形態に係る太陽電池素子 2 0 について説明する。本実施形態に係る太陽電池素子 2 0 は、図 4 に示すように、第 1 電極 1 4 および第 2 電極 1 5 の両方が半導体基板 1 1 の第 2 の面 1 1 c 側 (裏面側) に設けられている点で、第 1 の実施形態に係る太陽電池素子 1 0 と異なる。

[0076] 具体的には、本実施形態においては、 n 型の拡散層12が第2の面11cの一部に形成され、第1の電極14は第2の面11c上における n 型領域（拡散層12）上に形成され、第2電極15は第2の面11c上における p 型領域（BSF層16）上に形成される。このようにして、半導体基板11の第2の面11c上に、互いに異なる電荷を外部に出力する第1電極14および第2電極15が設けられる。このとき、例えば、第1電極14と第2電極15とがともに櫛歯状であり、かつ第1電極14と第2電極15とが互いに間隔を開けて設けられてもよい。

[0077] 以上、本発明を各種の実施形態を参照して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で多くの修正および変更を加えることができる。すなわち、本発明は、上記実施形態の種々の組合せである形態も含むものであることは言うまでもない。

[0078] 例えば、ドーパント材を製造するために用いられるシリコン材料には、キャスト法によって製造した太陽電池用シリコンインゴットにおける、シリコン基板として使用できない底部部材や端部部材を用いても構わない。このとき、底部部材や端部部材は、離型材と接触していた面をブラストや研削などの加工によって表層の0.4～5mm程度除去することによって得られる部材であって、これにより金属不純物や離型材を除去することで、シリコン材料として再利用することができる。

符号の説明

- [0079]
- 1 坩堝
 - 1 a 熔融部
 - 1 b 保持部
 - 1 c 注湯口
 - 2 鋳型
 - 3 坩堝加熱手段
 - 4 離型材
 - 5 鋳型加熱手段

6 冷却手段

7 断熱材

10、20 太陽電池素子

11 半導体基板

11a 第1の面

11b 凹凸形状

11c 第2の面

12 拡散層

13 反射防止膜

14 第1電極

15 第2電極

15a アルミニウム電極

15b 銀電極

16 BSF層

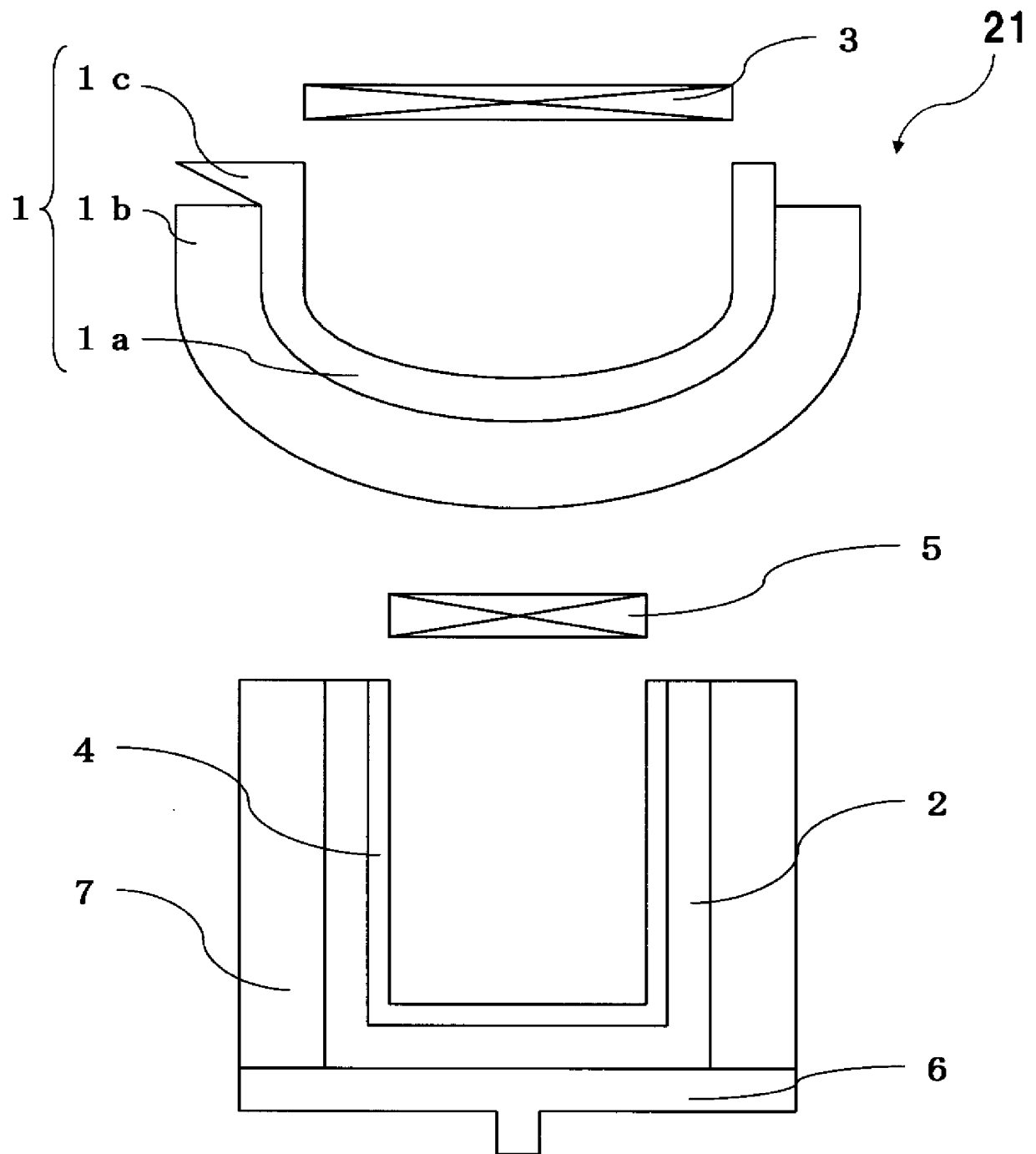
21 ドーパント材の製造装置

請求の範囲

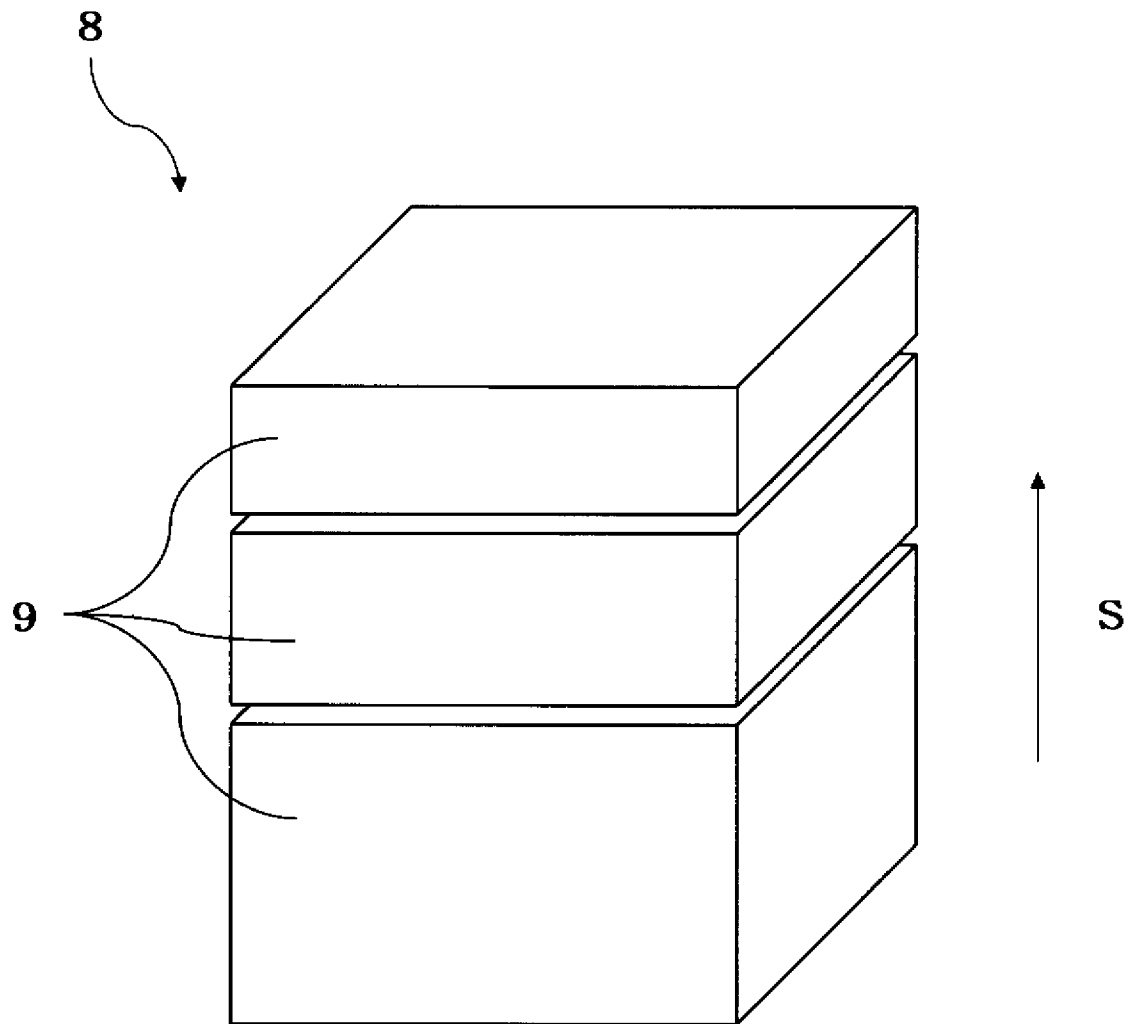
- [請求項1] シリコンを含む半導体材料に添加されるドーパント材であって、
n型またはp型のドーパント源となる元素と、多結晶シリコンとを含み、
前記ドーパント源となる元素の濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、ドーパント材。
- [請求項2] 前記ドーパント源となる元素は、ホウ素である、請求項1に記載のドーパント材。
- [請求項3] 前記ホウ素の濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項2に記載のドーパント材。
- [請求項4] 酸素をさらに含み、該酸素の濃度がSIMS測定において $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項3に記載のドーパント材。
- [請求項5] 第1方向において、上流側に位置する第1領域と、前記第1方向において、前記第1領域に対して下流側に位置する第2領域とを備えており、
前記第1領域における前記ホウ素の濃度は、前記第2領域における前記ホウ素の濃度よりも大きく、且つ、
前記第1領域における前記酸素の濃度は、前記第2領域における前記酸素の濃度よりも小さい、請求項4に記載のドーパント材。
- [請求項6] 前記酸素の濃度は、前記第1方向に沿って、前記第2領域から前記第1領域に向かうにつれて徐々にまたは段階的に小さくなる、請求項5に記載のドーパント材。
- [請求項7] 前記第1領域における前記酸素の濃度の減少率は、前記第2領域における前記酸素の濃度の減少率よりも小さい、請求項6に記載のドーパント材。
- [請求項8] 請求項1に記載のドーパント材が添加された半導体材料を含む半導体基板。

- [請求項9] 第1の面および該第1の面の裏面に相当する第2の面を有する請求項8に記載の半導体基板と、
前記半導体基板の前記第1の面上に位置する第1電極と、
前記半導体基板の前記第2の面上に位置する第2電極とを備える、
太陽電池素子。
- [請求項10] 第1の面および該第1の面の裏面に相当する第2の面を有する請求項8に記載の半導体基板と、
前記半導体基板の前記第2の面上に位置し、互いに異なる電荷を外部に出力する第1電極および第2電極とを備える、太陽電池素子。
- [請求項11] 請求項1に記載のドーパント材を製造する製造方法であって、
シリコン材料にドーパント源となる元素を混入させて溶融し、溶融混合物を生成する工程と、
前記溶融混合物を冷却して凝固し、前記ドーパント源となる元素と多結晶シリコンとを含む、ドーパント材である凝固体を生成する冷却工程とを備える、ドーパント材の製造方法。
- [請求項12] 前記冷却工程は、一方向に向かって、順次、前記溶融混合物が凝固するように冷却する、請求項11に記載のドーパント材の製造方法。
- [請求項13] 前記凝固体を前記一方向と直交する方向に沿って切断した後、粉碎する工程をさらに備える、請求項12に記載のドーパント材の製造方法。
- [請求項14] 前記溶融混合物を生成する工程において、前記ドーパント源となる元素として、ホウ素を用いる、請求項11に記載のドーパント材の製造方法。

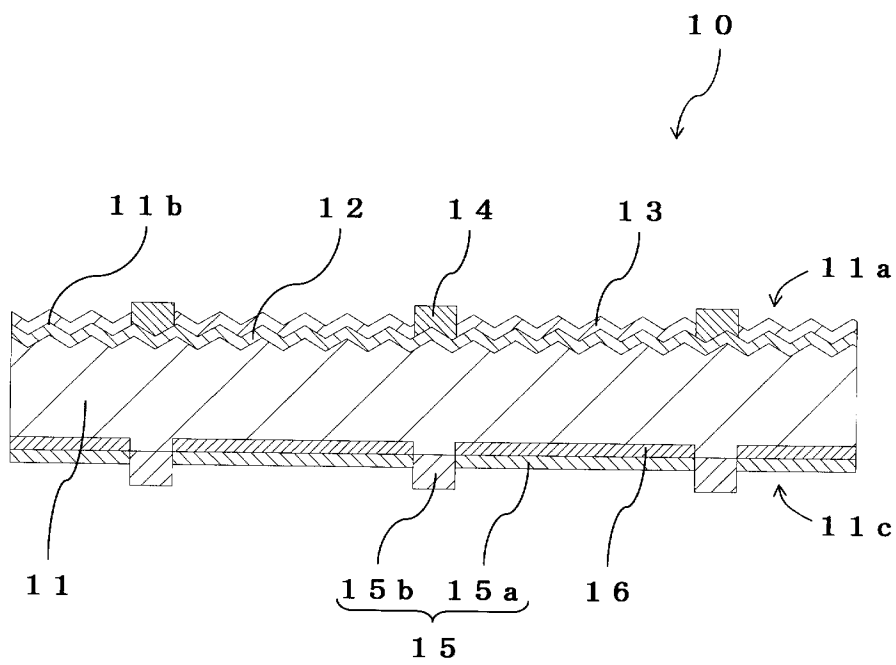
[図1]



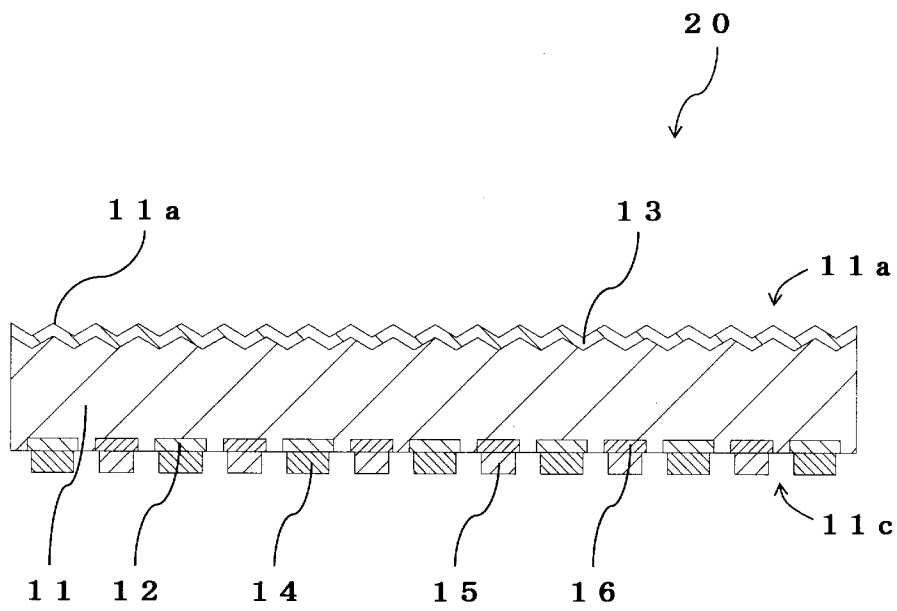
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/02 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/00-33/193, H01L31/04-31/06, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-277875 A (Sumitomo Sitix Corp.), 24 October 1995 (24.10.1995), examples; paragraphs [0026], [0032], [0044] (Family: none)	1-14
Y	JP 2009-141381 A (Kyocera Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraph [0048] & EP 1687852 A & WO 2005/053039 A2 & US 2007/0095387 A1 & KR 10-2006-0125772 A & CN 101504956 A	1-14
Y	JP 2002-104897 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; examples (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2011 (13.05.11)Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-190945 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples; paragraphs [0036], [0041]; fig. 2 & US 2009/0208401 A1 & KR 10-2009-0088806 A & CN 101508436 A	5-7, 11-14
Y	JP 2009-181992 A (Kyocera Corp.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0016] to [0018]; fig. 5 (Family: none)	9
Y	JP 2007-059644 A (Toyota Motor Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraph [0002]; fig. 1 (Family: none)	10
A	JP 2002-020192 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 23 January 2002 (23.01.2002), claims; examples; paragraphs [0040], [0048] (Family: none)	1-14
A	JP 2009-249233 A (SUMCO Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; example 2 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/02 (2006.01)i, H01L31/04 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/00-33/193, H01L31/04-31/06, C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 7-277875 A（住友シチックス株式会社）1995. 10. 24, 実施例、 【0026】、【0032】、【0044】（ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2009-141381 A（京セラ株式会社）2009. 06. 25, 【0048】 & EP 1687852 A & WO 2005/053039 A2 & US 2007/0095387 A1 & KR 10-2006-0125772 A & CN 101504956 A	1-14
Y	JP 2002-104897 A（信越半導体株式会社）2002. 04. 10, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大工原 大二

4 G

9 3 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-190945 A (住友化学株式会社) 2009. 08. 27, 特許請求の範囲、実施例、【0036】、【0041】、図2 & US 2009/0208401 A1 & KR 10-2009-0088806 A & CN 101508436 A	5-7, 11-14
Y	JP 2009-181992 A (京セラ株式会社) 2009. 08. 13, 特許請求の範囲、 【0016】－【0018】、図5 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2007-059644 A (トヨタ自動車株式会社) 2007. 03. 08, 【0002】、図1 (ファミリーなし)	10
A	JP 2002-020192 A (信越半導体株式会社) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲、実施例、【0040】、【0048】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-249233 A (株式会社SUMCO) 2009. 10. 29, 特許請求の範囲、実施例2 (ファミリーなし)	1-14