

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5555469号  
(P5555469)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/225 (2006.01)	HO 1 L 21/225 R
HO 1 L 21/22 (2006.01)	HO 1 L 21/225 Q
	HO 1 L 21/22 S

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-231337 (P2009-231337)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成21年10月5日 (2009.10.5)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-82247 (P2011-82247A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成23年4月21日 (2011.4.21)	(74) 代理人	100105924
審査請求日	平成24年9月27日 (2012.9.27)		弁理士 森下 賢樹
		(74) 代理人	100134256
			弁理士 青木 武司
		(72) 発明者	神園 喬
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	森田 敏郎
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散剤組成物、および不純物拡散層の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

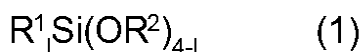
【請求項1】

半導体基板への不純物拡散成分の印刷に用いられる拡散剤組成物であって、  
 アルコキシシランの加水分解生成物(A)と、  
 アルコキシチタンの加水分解生成物、アルコキシジルコニウムの加水分解生成物、チタニア微粒子およびジルコニア微粒子のうち、少なくとも1種を含む成分(B)と、  
 不純物拡散成分(C)と、  
 有機溶剤(D)と、  
 を含有することを特徴とする拡散剤組成物。

【請求項2】

前記アルコキシシランが下記式(1)で表される請求項1に記載の拡散剤組成物。

【化1】

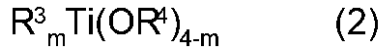


(1)式中、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、またはフェニル基であり、R<sup>2</sup>はアルキル基又はフェニル基であり、lは0、1、もしくは2である。

【請求項3】

前記アルコキシチタンが下記式(2)で表される請求項1または2に記載の拡散剤組成物。

【化2】

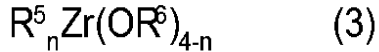


(2)式中、 $R^3$ 、 $R^4$ はアルキル基であり、 $m$ は0、1、もしくは2である。

【請求項4】

前記アルコキシジルコニウムが下記式(3)で表される請求項1乃至3のいずれか1項に記載の拡散剤組成物。

【化3】



(3)式中、 $R^5$ 、 $R^6$ はアルキル基であり、 $n$ は0、1、もしくは2である。

【請求項5】

組成物全体に対する $SiO_2$ 換算固形物の質量と組成物全体に対する $TiO_2$ 換算固形物の質量との質量比( $SiO_2$ 換算固形分量： $TiO_2$ 換算固形分量)が85：15～98：2の範囲である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の拡散剤組成物。

【請求項6】

前記不純物拡散成分(C)は、V族元素の化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の拡散剤組成物。

【請求項7】

半導体基板に、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の拡散剤組成物を印刷してパターンを形成するパターン形成工程と、

前記拡散剤組成物の不純物拡散成分(C)を前記半導体基板に拡散させる拡散工程と、を含むことを特徴とする不純物拡散層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、拡散剤組成物、不純物拡散層の形成方法、および太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、太陽電池の製造において、半導体基板中に、例えばN型またはP型の不純物拡散層を形成する場合には、N型またはP型の不純物拡散成分を含む拡散剤を半導体基板表面にパターンニングし、パターンニングされた拡散剤からN型またはP型の不純物拡散成分を拡散させて、N型またはP型不純物拡散層を形成していた。具体的には、まず、半導体基板表面に熱酸化膜を形成し、続いてフォトリソグラフィ法により所定のパターンを有するレジストを熱酸化膜上に積層し、当該レジストをマスクとして酸またはアルカリによりレジストでマスクされていない熱酸化膜部分をエッチングし、レジストを剥離して熱酸化膜のマスクを形成する。そしてN型またはP型の不純物拡散成分を含む拡散剤を塗布してマスクが開口している部分に拡散膜が形成される。その部分を高温により拡散させてN型またはP型不純物拡散層を形成している。

【0003】

このように、従来は、半導体基板中に不純物拡散層を形成するために、多くの工程を実施しなければならなかった。これに対し、インクジェット方式を用いて拡散剤を半導体基板表面にパターンニングする方法が提案されている(たとえば、特許文献1～3参照)。インクジェット方式では、マスクを使わずにインクジェットノズルから不純物拡散層形成領域に拡散剤を選択的に吐出してパターンニングするため、従来のフォトリソグラフィ法等と比較して複雑な工程を必要とせず、使用液量を削減しつつ容易にパターンを形成することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2003-168810号公報

【特許文献2】特開2003-332606号公報

【特許文献3】特開2006-156646号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のインクジェット方式を用いてパターンングする方法に用いられる拡散剤において、(1)電気特性の向上を目的とした拡散性能の向上、(2)酸処理を伴うプロセスにおける耐酸性の向上が求められている。このうち(2)の課題については、高温のキュア処理により解決されることが知られている。しかし、高温(900以上)のキュア処理は

10

【0006】

本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、拡散性能の向上、ひいては電気特性の向上および耐酸性の向上が可能な拡散剤組成物、当該拡散剤組成物を用いた不純物拡散層の形成方法、および太陽電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の態様は、半導体基板への不純物拡散成分の印刷に用いられる拡散剤組成物であって、アルコキシシランの加水分解生成物(A)と、アルコキシチタンの加水分解

20

【0008】

この態様の拡散剤組成物によれば、半導体基板に不純物拡散層を形成した際に、不純物拡散性能の向上、ひいては電気特性の向上および耐酸性の向上を図ることができる。

【0009】

本発明の第二の態様は不純物拡散層の形成方法である。当該不純物拡散層の形成方法は、半導体基板に、上述した態様の拡散剤組成物を印刷してパターンを形成するパターン形成工程と、拡散剤組成物の不純物拡散成分(C)を半導体基板に拡散させる拡散工程と、

30

【0010】

この態様によれば、不純物拡散性能が向上、ひいては電気特性が向上し、さらに耐酸性が向上した不純物拡散層を形成することができる。

【0011】

本発明の第三の態様は太陽電池である。当該この太陽電池は、上記態様の不純物拡散層の形成方法により不純物拡散層が形成された半導体基板を備えたことを特徴とする。

【0012】

この態様によれば、より信頼性の高い太陽電池を得ることができる。

【発明の効果】

40

【0013】

本発明によれば、拡散性能の向上、ひいては電気特性の向上および耐酸性の向上が可能な拡散剤組成物、当該拡散剤組成物を用いた不純物拡散層の形成方法、および太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1(1A)~(1E)は、実施の形態に係る不純物拡散層の形成方法を含む太陽電池の製造方法を説明するための工程断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

50

実施の形態に係る拡散剤組成物は、半導体基板への不純物拡散成分の印刷に用いられる。半導体基板は、太陽電池用の基板として使用されうる。当該拡散剤組成物は、アルコキシシランの加水分解生成物(A)と、金属含有成分(B)と、不純物拡散成分(C)と、有機溶剤(D)とを含有する。以下、本実施形態の拡散剤組成物の各成分について詳述する。

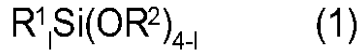
【0016】

(A) アルコキシシランの加水分解生成物

加水分解生成物の出発材料となるアルコキシシラン(A-1)は下記式(1)で表されるSi含有化合物である。

【0017】

【化1】



(1)式中、 $R^1$ は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、 $R^2$ はアルキル基又はフェニル基を表し、 $l$ は0、1、もしくは2である。

【0018】

$R^1$ がアルキル基の場合には、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基がより好ましい。 $R^1$ のうち少なくとも1つはアルキル基又はフェニル基である。

【0019】

$R^2$ がアルキル基の場合には、炭素数1~5の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、加水分解速度の点から炭素数1又は2のアルキル基がより好ましい。 $l$ は好ましくは0である。

【0020】

Siに複数の $R^1$ が結合している場合には、該複数の $R^1$ は同じであっても異なってもよい。またSiに結合している複数の $(OR^2)$ 基は同じであっても異なってもよい。

【0021】

上記一般式(1)における $l$ が0の場合のシラン化合物(i)は下記一般式(II)で表される。

【0022】

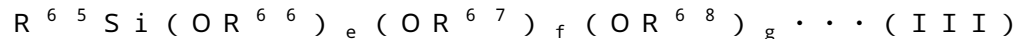


(II)式中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 及び $R^{54}$ は、それぞれ独立に上記 $R^2$ と同じアルキル基又はフェニル基を表す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ であって、かつ $a + b + c + d = 4$ の条件を満たす整数である。

【0023】

一般式(1)における $l$ が1の場合のシラン化合物(ii)は下記一般式(III)で表される。

【0024】

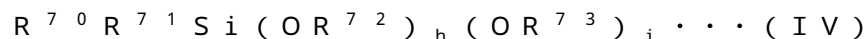


(III)式中、 $R^{65}$ は上記 $R$ と同じ水素原子、アルキル基、又はフェニル基を表す。 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、及び $R^{68}$ は、それぞれ独立に上記 $R^2$ と同じアルキル基又はフェニル基を表す。 $e$ 、 $f$ 、及び $g$ は、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ であって、かつ $e + f + g = 3$ の条件を満たす整数である。

【0025】

一般式(1)における $l$ が2の場合のシラン化合物(iii)は下記一般式(IV)で表される。

【0026】



(IV)式中、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は上記 $R^1$ と同じ水素原子、アルキル基、又はフェニル

10

20

30

40

50

基を表す。ただし、 $R^{70}$  及び  $R^{71}$  のうちの少なくとも1つはアルキル基又はフェニル基を表す。 $R^{72}$ 、及び  $R^{73}$  は、それぞれ独立に上記  $R^2$  と同じアルキル基又はフェニル基を表す。 $h$  及び  $i$  は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$  であって、かつ  $h + i = 2$  の条件を満たす整数である。

【0027】

シラン化合物 (i) の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラベンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリベンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられ、中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

【0028】

シラン化合物 (ii) の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリベンチルオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリベンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリベンチルオキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリベンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジベンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジベンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジベンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジベンチルオキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等が挙げられ、中でもメチルトリアルコキシシラン (特にメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン) が好ましい。

【0029】

シラン化合物 (iii) の具体例としては、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシベンチルオキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジベンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジベンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキ

10

20

30

40

50

シエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルジペンチルオキシシラン、ブチルメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシペンチルオキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジペンチルオキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン等が挙げられ、中でもメチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましい。

10

【0030】

20

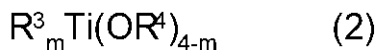
(B) 金属含有成分

金属含有成分(B)は、アルコキシチタンの加水分解生成物(B-1)、アルコキシジルコニウムの加水分解生成物(B-2)、チタニア微粒子およびジルコニア微粒子のうち、少なくとも1種を含む。

【0031】

加水分解生成物(B-1)の出発原料となるアルコキシチタンは、下記式(2)で表される金属アルコキシドである。

【化2】



30

(2)式中、 $R^3$ 、 $R^4$ はアルキル基であり、 $m$ は0、1、もしくは2である。

【0032】

アルコキシチタンとしては、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラステアロキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ2-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ第2ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ第3ブトキシチタン、テトラ第3アミルチタン、テトラキス(1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ)チタンが挙げられテトラ-i-プロポキシチタンが好ましい。

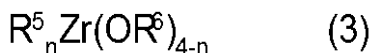
【0033】

加水分解生成物(B-2)の出発原料となるアルコキシジルコニウムは、下記式(3)で表される金属アルコキシドである。

40

【0034】

【化3】



(3)式中、 $R^5$ 、 $R^6$ はアルキル基であり、 $n$ は0、1、もしくは2である。

【0035】

アルコキシジルコニウムとしては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトライソブチルオキシジルコニウム、テトラ第2ブチルオキシジルコニウム、テトラ第3ブチルオキシジルコニウム、テトラアミロキシジルコニウム、

50

テトラ第3アミルオキシジルコニウム、テトラキス[2-(2-メトキシ)エトキシ]ジルコニウム、テトラキス[2-(1-メチル-2-メトキシ)プロポキシ]ジルコニウム、テトラキス[2-(2-メトキシ)プロポキシ]ジルコニウム、テトラキス[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]ジルコニウム、テトラキス[2-(2-ジメチルアミノ-1-メチル)プロポキシ]ジルコニウム、テトラキス[2-(2-ジメチルアミノ)プロポキシ]ジルコニウム、ビス(2-プロポキシ)ビス[2-(2-ジメチルアミノ-1-メチル)プロポキシ]ジルコニウム、ビス(第3プトキシ)ビス[2-(2-ジメチルアミノ-1-メチル)プロポキシ]ジルコニウム、ビス(第3プトキシ)ビス[2-(2-ジメチルアミノ)プロポキシ]ジルコニウム、(第3プトキシ)トリス[2-(2-ジメチルアミノ-1-メチル)プロポキシ]ジルコニウム、トリス(第3プトキシ)[2-(2-ジメチルアミノ-1-メチル)プロポキシ]ジルコニウム等が挙げられ、テトラプロポキシジルコニウムが好ましい。

10

## 【0036】

チタニア微粒子は、平均粒径が0.1~100nmが好ましい。より好ましい範囲は1~50nmであり、さらに好ましい範囲は10~20nmである。

## 【0037】

ジルコニア微粒子は、平均粒径が0.1~100nmが好ましい。より好ましい範囲は1~50nmであり、さらに好ましい範囲は5~10nmである。

## 【0038】

上記加水分解生成物は、例えば、上記加水分解の出発物質化合物(A-1)、(B-1)(B-2)の中から選ばれる1種を、酸触媒、水、有機溶剤の存在下で加水分解する方法で調製することができる。

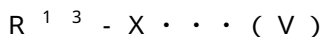
20

## 【0039】

上記酸触媒は有機酸、無機酸のいずれも使用できる。無機酸としては、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等が使用でき、中でも、リン酸、硝酸が好適である。上記有機酸としては、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、n-酪酸等のカルボン酸及び硫黄含有酸残基をもつ有機酸が用いられる。上記硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸が挙げられ、それらのエステル化物としては有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル等が挙げられる。これらの中で、特に有機スルホン酸、例えば、下記一般式(V)で表される化合物が好ましい。

30

## 【0040】



(V)式中、 $R^{13}$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、Xはスルホン酸基である。

## 【0041】

上記一般式(V)において、 $R^{13}$ としての炭化水素基は、炭素数1~20の炭化水素基が好ましく、この炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。 $R^{13}$ の炭化水素基が環状の場合、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基が好ましく、中でもフェニル基が好ましい。この芳香族炭化水素基における芳香環には置換基として炭素数1~20の炭化水素基が1個又は複数個結合していてもよい。該芳香環上の置換基としての炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、 $R^{13}$ としての炭化水素基は1個又は複数個の置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。上記一般式(V)で表わされる有機スルホン酸としては、レジストパターン下部の形状改善効果の点から、特にノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸又はこれらの混合物等が好ましい。

40

## 【0042】

上記酸触媒は、水の存在下でシラン化合物を加水分解するときの触媒として作用するが

50

、使用する酸触媒の量は、加水分解反応の反応系中の濃度が1～1000ppm、特に5～800ppmの範囲になるように調製するのがよい。水の添加量は、これによってシロキサンポリマーの加水分解率が変わるので、得ようとする加水分解率に応じて決められる。

#### 【0043】

加水分解反応の反応系における有機溶剤は、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノールのような一価アルコール、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネートのようなアルキルカルボン酸エステル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類あるいはこれらのモノアセテート類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトンのようなケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルのような多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類等が挙げられる。上記有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0044】

##### (C) 不純物拡散成分

不純物拡散成分(C)は、一般にドーパントとして太陽電池の製造に用いられる化合物である。不純物拡散成分(C)は、III族(13族)またはV族(15族)元素の化合物を含むN型またはP型の不純物拡散成分であり、太陽電池における電極を形成する工程において、半導体基板内にN型またはP型の不純物拡散層(不純物拡散領域)を形成することができる。不純物拡散成分(C)に含まれるV族元素の化合物としては、たとえば、 $P_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb(OCH_2CH_3)_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $As(OC_4H_9)_3$ が挙げられる。不純物拡散成分(C)の濃度は、半導体基板に形成される不純物拡散層の層厚等に応じて適宜調整される。なお、III族の不純物拡散成分(C)としては、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 等が挙げられる。

#### 【0045】

不純物の拡散効果はアルコキシランの加水分解生成物(A)と金属含有成分(B)の配合量と不純物拡散成分(C)の配合量とのバランスが重要で、特にアルコキシランの加水分解生成物(A)と金属含有成分(B)と不純物拡散成分(C)の配合量の合計を100%とした場合、アルコキシランの加水分解生成物(A)と金属含有成分(B)の配合量の合計比率が50～90%、かつ不純物拡散成分(C)の配合比率が10～50%の範囲の時、良好な拡散効果を得ることができる。

#### 【0046】

##### (D) 有機溶剤

有機溶剤(D)としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコール

モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのモノエーテル系グリコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエーテル系エステル類が挙げられる。

【0047】

(E) その他の成分

本発明の実施の形態に係る拡散剤組成物は、界面活性剤(以下、「(E)成分」ともいう。)をさらに含んでよい。(E)成分を含むことによって、塗布性、平坦化性、展開性を向上させることができ、塗布後に形成される拡散剤組成物層の塗りムラの発生を減少することができる。このような(E)成分として、従来公知のものを用いることができるが、シリコン系の界面活性剤が好ましい。また、(E)成分は、拡散剤組成物全体に対し、500~3000質量ppm、特に600~2500質量ppmの範囲で含まれることが好ましい。さらに2000質量ppm以下であると、拡散処理後の拡散剤組成物層の剥離性に優れるため、より好ましい。(E)成分は単独で用いてもよく、組み合わせで用いてもよい。

10

【0048】

本発明の実施の形態に係る拡散剤組成物中に含まれる金属不純物(上述した成分(A)、(B)、(C)に含まれる金属成分以外)の濃度は、500ppm以下であることが好ましい。これにより、金属不純物の含有によって生じる光起電力効果の効率の低下を抑えることができる。

20

【0049】

上述した各成分を有する拡散剤組成物によれば、半導体基板塗布時の不純物拡散性を向上させることができ、ひいては半導体基板の電気特性を向上させることができる。さらに、より低温のキュア処理で耐酸性を向上させることができる。

【0050】

なお、金属含有成分(B)がアルコキシチタンの加水分解生成物(B-1)またはチタニア微粒子を含有する場合には、組成物全体に対するSiO<sub>2</sub>換算固形物の質量と組成物全体に対するTiO<sub>2</sub>換算固形物の質量との質量比(SiO<sub>2</sub>換算固形分量:TiO<sub>2</sub>換算固形分量)が85:15~98:2の範囲であることが好ましい。さらに、SiO<sub>2</sub>換算固形分量:TiO<sub>2</sub>換算固形分量は、95:5~98:2の範囲であることがより好ましい。チタン含有量を下限値(98:2)以上とすることにより、弗酸耐性の向上が顕著となる。チタン含有量を上限値(85:15)以下とすることにより、不純物の拡散性能が未添加と同程度ないし向上する。

30

【0051】

(不純物拡散層の形成方法、および太陽電池の製造方法)

図1を参照して、N型の半導体基板にインクジェット方式によりN型の不純物拡散成分(C)を含有する上述の拡散剤組成物を吐出してパターンを形成する工程と、拡散剤組成物中の不純物拡散成分(C)を半導体基板に拡散させる工程と、を含む不純物拡散層の形成方法と、これにより不純物拡散層が形成された半導体基板を備えた太陽電池の製造方法について説明する。図1(1A)~(1E)は、実施形態に係る不純物拡散層の形成方法を含む太陽電池の製造方法を説明するための工程断面図である。

40

【0052】

まず、図1(1A)に示すように、シリコン基板等のN型の半導体基板1上に、N型の不純物拡散成分(C)を含有する上述の拡散剤組成物2と、P型の不純物拡散成分を含有する拡散剤組成物3とを選択的に塗布する。P型の不純物拡散成分を含有する拡散剤組成物3は、周知の方法で調整されたものであり、たとえば、スピン塗布法などの周知の方法により半導体基板1の表面全体に拡散剤組成物3を塗布し、その後、オープン等の周知の手段を用いて塗布した拡散剤組成物3を乾燥させる。そして、周知のフォトリソグラフィ法およびエッチング法により、拡散剤組成物3をパターン状とする。なお、拡散剤組成物

50

3をインクジェット方式により半導体基板1の表面に選択的に塗布してパターンを形成してもよい。

【0053】

拡散剤組成物2は、インクジェット方式により半導体基板1の表面に選択的に塗布することで、パターン状とする。すなわち、周知のインクジェット吐出機のインクジェットノズルから、半導体基板1のN型不純物拡散層形成領域に拡散剤組成物2を吐出してパターンニングする。パターンを形成した後は、オープン等の周知の手段を用いて塗布した拡散剤組成物2を硬化・乾燥させる。インクジェット吐出機としては、電圧を加えると変形する piezo素子(圧電素子)を利用した piezo方式の吐出機を用いる。なお、加熱により発生する気泡を利用したサーマル方式の吐出機等を用いてもよい。

10

【0054】

次に、図1(1B)に示すように、拡散剤組成物2および拡散剤組成物3がパターンニングされた半導体基板1を、たとえば、電気炉等の拡散炉内に載置して焼成し、拡散剤組成物2中のN型の不純物拡散成分(C)、および拡散剤組成物3中のP型の不純物拡散成分を半導体基板1の表面から半導体基板1内に拡散させる。なお、拡散炉に代えて、慣用のレーザーの照射により半導体基板1を加熱してもよい。このようにして、N型の不純物拡散成分(C)が半導体基板1内に拡散して、N型不純物拡散層4が形成され、また、P型の不純物拡散成分が半導体基板1内に拡散して、P型不純物拡散層5が形成される。

【0055】

次に、図1(1C)に示すように、周知のエッチング法により、半導体基板表面に形成された酸化膜を除去する。

20

【0056】

次に、図1(1D)に示すように、熱酸化等により、半導体基板1のN型不純物拡散層4およびP型不純物拡散層5が形成された側の表面に、パッシベーション層6を形成する。また、半導体基板1のパッシベーション層6が形成された側と反対側の面に、周知の方法により微細な凹凸構造を有するテクスチャ構造を形成し、その上に太陽光の反射防止効果を有するシリコン窒化膜7を形成する。

【0057】

次に、図1(1E)に示すように、周知のフォトリソグラフィ法およびエッチング法により、パッシベーション層6を選択的に除去して、N型不純物拡散層4およびP型不純物拡散層5の所定領域が露出するようにコンタクトホール6aを形成する。そして、N型不純物拡散層4上に設けられたコンタクトホール6aに、たとえば電解めっき法および無電解めっき法により所望の金属を充填して、N型不純物拡散層4と電氣的に接続された電極8を形成する。また、同様にして、P型不純物拡散層5上に設けられたコンタクトホール6aに、P型不純物拡散層5と電氣的に接続された電極9を形成する。以上の工程により、本実施形態に係る太陽電池10を製造することができる。

30

【0058】

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

40

【実施例】

【0059】

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0060】

(拡散剤組成物)

[実施例1-7]

実施例1-7は、金属含有成分(B)としてアルコキシチタンの加水分解生成物を含む拡散剤組成物である。実施例1-7の拡散剤組成物の作製方法を以下に示す。

(1)エタノール1440g、テトラエトキシシラン2565g、水445g、濃塩酸3

50

．9 mlを混合し、SiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液（原液1）を作製した。  
 （2）エタノール486g、テトラプロポキシチタン185g、酢酸67g、アセチルアセトン131gを混合し、TiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液（原液2）を作製した。  
 （3）SiO<sub>2</sub>換算固形分濃度とTiO<sub>2</sub>換算固形分濃度の和を7%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>固形分濃度を5.4%、ジブピレングリコール濃度を25.0%、溶剤をエタノールとし、SiO<sub>2</sub>換算：TiO<sub>2</sub>換算比を変えて表1に示す実施例1-7の各拡散剤組成物を調製した。

【0061】

【比較例】

比較例の拡散剤組成物は、上述した原液1のみからなる。すなわち、比較例の拡散剤組成物では、表1に示すようにTiO<sub>2</sub>換算固形分濃度がゼロである。

【0062】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例
SiO <sub>2</sub> 固形分濃度	4.90%	5.60%	5.95%	6.30%	6.65%	6.75%	6.86%	7.00%
TiO <sub>2</sub> 固形分濃度	2.10%	1.40%	1.05%	0.70%	0.35%	0.24%	0.14%	0.00%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 固形分濃度	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%
ジブピレングリコール濃度	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%
溶剤	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
SiO <sub>2</sub> 換算：TiO <sub>2</sub> 換算比	70:30	80:20	85:15	90:10	95:5	96.6:3.4	98:2	100:0
シート抵抗値 (バーク後3000Å)	61.7	28	23.1	-	17.3	-	19	22.7
シート抵抗値 (バーク後800Å)	-	-	62.4	36.2	25.1	24	24.4	32.1
0.1%酢酸溶解速度 (Å/min.)	15	18	20	2	2	2	42	72

【0063】

10

20

30

40

50

## [ 実施例 8 - 1 2 ]

実施例 8 - 1 2 は、金属含有成分 ( B ) としてチタニア微粒子を含む拡散剤組成物である。実施例 8 - 1 2 の拡散剤組成物の作製方法を以下に示す。

( 1 ) エタノール 1 4 4 0 g、テトラエトキシシラン 2 5 6 5 g、水 4 4 5 g、濃塩酸 3 . 9 m l を混合し、 $\text{SiO}_2$  系被膜形成用塗布液 ( 原液 1 ) を作製した。

( 2 )  $\text{SiO}_2$  換算固形分濃度と  $\text{TiO}_2$  換算固形分濃度の和を 7 %、 $\text{P}_2\text{O}_5$  固形分濃度を 5 . 4 %、ジプロピレングリコール濃度を 2 5 . 0 %、溶剤をエタノールとし、 $\text{SiO}_2$  換算 :  $\text{TiO}_2$  換算比を変えて表 2 に示す実施例 8 - 1 2 の各拡散剤組成物を調製した。

【 0 0 6 4 】

【 表 2 】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
$\text{SiO}_2$ 固形分濃度	4.20%	4.90%	5.95%	6.65%	6.86%
$\text{TiO}_2$ 固形分濃度	2.80%	2.10%	1.05%	0.35%	0.14%
$\text{P}_2\text{O}_5$ 固形分濃度	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%	5.40%
ジプロピレングリコール濃度	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%	25.00%
溶剤	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
$\text{SiO}_2$ 換算: $\text{TiO}_2$ 換算比	60:40	70:30	85:15	95:5	98:2
0.1%弗酸溶解速度 (Å/min.)	14	18	43	57	60

【 0 0 6 5 】

( 拡散剤組成物の評価 )

[ 弗酸耐性評価 ]

実施例、比較例の各拡散剤組成物について弗酸耐性の評価を実施した。弗酸耐性の評価の具体的な手法を以下に示す。

( 1 ) ホットプレート上で 8 0 、 1 5 0 、 2 0 0 ( 各 1 分、合計 3 分 ) で行う低温ベーク後の膜厚を約 3 0 0 0 に統一して評価するため、各拡散剤組成物をエタノール / ジプロピレングリコール = 3 / 1 のシンナーを用いて希釈した。

( 2 ) 温度 2 3 、湿度 4 0 % の条件下にて、上記 ( 1 ) で調製した各拡散剤組成物をシリコン基板上にスピコートし、ホットプレート上で 8 0 、 1 5 0 、 2 0 0 ( 各 1 分、合計 3 分 ) の低温ベーク処理を行った。低温ベーク後の膜厚を約 3 0 0 0 に統一するため、スピン回転数を適宜変更してスピコートした。

( 3 ) 上記 ( 2 ) で作製した被膜を、7 5 0 で 3 0 分間の低温キュア処理を施した。

( 4 ) 冷却後、被膜を 0 . 1 % 弗酸に浸漬し、それぞれ 0 、 3 、 5 、 1 0 分後の膜厚をエリプソメーターを用いて測定した。溶解速度 ( / 分 ) は浸漬 0 分後から 1 0 分後の膜べり量を 1 0 で割ることにより算出した。得られた結果を、表 1 および表 2 の「 0 . 1 % 弗酸溶解速度」の欄に示す。

【 0 0 6 6 】

[ 拡散性能の評価 ]

実施例、比較例の各拡散剤組成物について、その拡散性能の評価を実施した。なお、拡散性能は、シート抵抗値を測定することにより評価した。一般に、シート抵抗値が小さい程、拡散能力が高いとみなされる。シート抵抗値の評価の具体的な手法を以下に示す。なお、実施例 3、5、7、および比較例については、膜厚約 8 0 0、3 0 0 0 の 2 通りで評価した。また、実施例 4、6 については、膜厚約 8 0 0 で評価し、実施例 1 - 2 については膜厚約 3 0 0 0 で評価した。

( 1 ) 低温ベーク後の膜厚を約 8 0 0、3 0 0 0 に統一して評価するため、各拡散剤組成物をエタノール / ジプロピレングリコール = 3 / 1 のシンナーで希釈した。

( 2 ) 温度 2 3 、湿度 4 0 % の条件下にて、上記 ( 1 ) で調製した各拡散剤組成物をシリコン基板上にスピコートし、ホットプレート上で 8 0 、 1 5 0 、 2 0 0 ( 各 1

10

20

30

40

50

分、合計3分)の低温ベーク処理を行った。低温ベーク後の膜厚を約800、3000に統一するため、スピン回転数を適宜変更してスピコートした。

(3) 上記(2)で作製した被膜を、750 で30分間の低温キュア処理を施した。

(4) 冷却後、拡散(N<sub>2</sub>、950、30分)を行った。

(5) 上記(4)の拡散処理を行ったシリコン基板を5%HF水溶液に10分間浸漬させて酸化膜のエッチング処理を施した後、シート抵抗値を測定した。得られた結果を、表1の「シート抵抗値」の欄に示す。

【0067】

[評価結果]

[弗酸耐性]

実施例7および実施例12のように、SiO<sub>2</sub>換算固形分量とTiO<sub>2</sub>換算固形分量の質量比(SiO<sub>2</sub>換算固形分量：TiO<sub>2</sub>換算固形分量)が98：2程度のチタン含有量でも比較例に比べて弗酸耐性が向上することが確認された。ただし、チタニア微粒子添加品の実施例12は、アルコキシチタンの加水分解生成物添加品の実施例7に比べて、その効果は小さかった。

【0068】

[拡散性能]

ベーク後膜厚3000の場合には、SiO<sub>2</sub>換算固形分量とTiO<sub>2</sub>換算固形分量の質量比(SiO<sub>2</sub>換算固形分量：TiO<sub>2</sub>換算固形分量)が85：15～98：2の範囲(実施例3、5、7)では、シート抵抗値は比較例と同程度ないしそれ以下の値となった。また、ベーク後膜厚800の場合には、SiO<sub>2</sub>換算固形分量：TiO<sub>2</sub>換算固形分量が95：5～98：2(実施例5、6、7)の範囲では、比較例に比べてシート抵抗値が顕著に低下することが確認された。この傾向は、ベーク後膜厚3000の場合においても、実施例5、7で確認された。

【符号の説明】

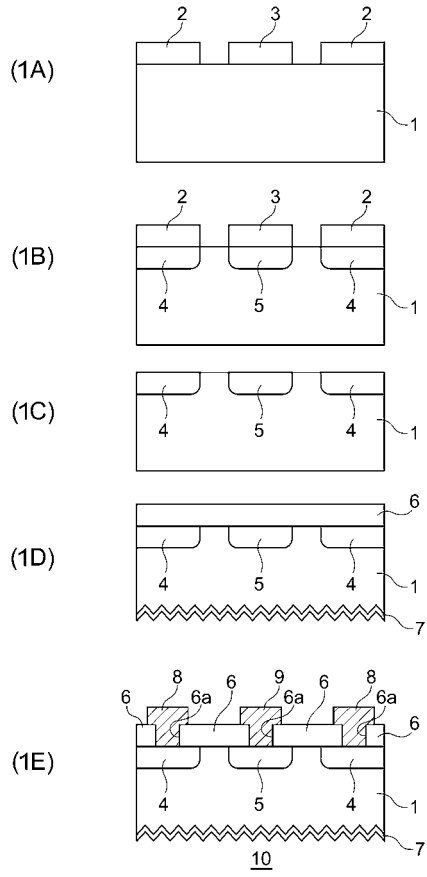
【0069】

1 半導体基板、 2, 3 拡散剤組成物、 4 N型不純物拡散層、 5 P型不純物拡散層、 6 パッシベーション層、 6a コンタクトホール、 7 シリコン窒化膜、 8, 9 電極、 10 太陽電池

10

20

【 図 1 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 室田 敦史  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 高橋 元樹  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 谷津 克也  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 平井 隆昭  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 豊田 直樹

- (56)参考文献 特開2006-156646(JP,A)  
特開2009-076546(JP,A)  
特開2008-021951(JP,A)  
特開平02-191323(JP,A)  
特開昭63-066929(JP,A)  
特公平05-058257(JP,B2)  
特開2008-034543(JP,A)  
特開2008-103686(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/22 - 21/24  
H01L 31/04 - 31/06