

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111575 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/225 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053182
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 10 日(10.02.2012)
- (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 2011-032430 2011 年 2 月 17 日(17.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(Hitachi Chemical Company, Ltd.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 町井 洋一(MACHII, Yoichi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 吉田 誠人(YOSHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野尻 剛(NOJIRI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岡庭 香(OKANIWA, Kaoru) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つく

ば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岩室 光則(IWAMURO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 足立 修一郎(ADACHI, Shuichiro) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 佐藤 鉄也(SATO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 木沢 桂子(KIZAWA, Keiko) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 膝舘 祥治, 外(HIZATATE, Shoji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

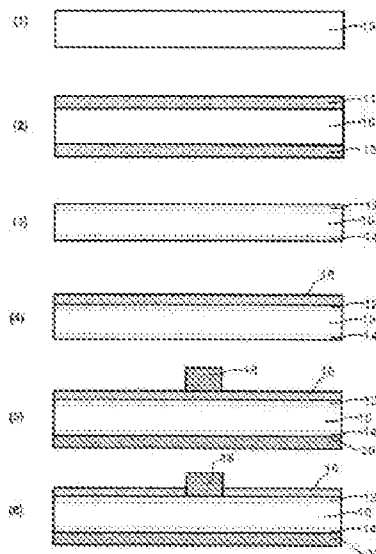
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING n-TYPE DIFFUSION LAYER, PROCESS FOR PRODUCING n-TYPE DIFFUSION LAYER, AND PROCESS FOR PRODUCING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: n 型拡散層形成組成物、n 型拡散層の製造方法、及び太陽電池セルの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A composition for forming an n-type diffusion layer, comprising: a dispersion medium; and a glass powder comprising at least one component selected from ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO , CaO , SrO and BaO and P_2O_5 .

(57) 要約: 分散媒と、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも 1 種並びに P_2O_5 を含むガラス粉末と、を含有する、n 型拡散層形成組成物である。



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, RW, 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).

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：

n 型拡散層形成組成物、n 型拡散層の製造方法、及び太陽電池セルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、n 型拡散層形成組成物、n 型拡散層の製造方法、及び太陽電池セルの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、半導体基板であるシリコン基板の特定の部分に n 型拡散層を形成することを可能とする技術に関するものである。

背景技術

[0002] 従来のシリコン太陽電池セルの製造工程について説明する。

まず、光閉じ込め効果を促して高効率化を図るよう、テクスチャー構造を形成した p 型シリコン基板を準備し、続いてオキシ塩化リン (POCl_3)、窒素、及び酸素の混合ガス雰囲気において $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で数十分の処理を行って一様に n 型拡散層を形成する。この従来の方法では、混合ガスを用いてリンの拡散を行うため、表面のみならず、側面、裏面にも n 型拡散層が形成される。そのため、側面の n 型拡散層を除去するためのサイドエッチング工程が必要であった。また、裏面の n 型拡散層は p⁺ 型拡散層へ変換する必要がある。そのため裏面の n 型拡散層の上に第 13 族元素であるアルミニウムを含むアルミニウムペーストを付与した後、熱処理して、アルミニウムの拡散によって n 型拡散層から p⁺ 型拡散層に変換すると同時に、オーミックコンタクトを得ていた。

[0003] 一方で、半導体の製造分野では、五酸化リン (P_2O_5) あるいはリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 等のリン酸塩を含有する溶液の塗布によって n 型拡散層を形成する方法が提案されている（例えば、特開 2002-75894 号公報参照）。しかしながら、この方法では溶液を用いるために、上記混合ガスを用いる気相反応法と同様、リンの拡散が側面及び裏面にも

および、表面のみならず、側面、裏面にも n 型拡散層が形成される。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述のように、n 型拡散層形成の際、オキシ塩化リンを用いた気相反応では、本来 n 型拡散層が必要となる片面（通常受光面、表面）のみならず、もう一方の面（非受光面、裏面）や側面にも n 型拡散層が形成されてしまう。また、リン酸塩を含有する溶液を塗布して熱拡散させる方法でも、気相反応法と同様、表面以外にも n 型拡散層が形成されてしまう。そのため、素子として p n 接合構造を有するためには、側面においてはエッチングを行い、裏面においては n 型拡散層を p 型拡散層へ変換しなければならない。一般には、裏面に第 1 3 族元素であるアルミニウムのペーストを塗布、焼成し、n 型拡散層を p 型拡散層へ変換している。

[0005] 本発明は、以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、結晶シリコン基板を用いた太陽電池セルの製造工程において、不要な n 型拡散層を形成させることなく特定の部分に n 型拡散層を形成することが可能な n 型拡散層形成組成物、n 型拡散層形成組成物の製造方法、n 型拡散層の製造方法、及び太陽電池セルの製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決する手段は以下の通りである。

<1> 分散媒と、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも 1 種並びに P_2O_5 を含むガラス粉末と、を含有する、n 型拡散層形成組成物。

[0007] <2> 前記ガラス粉末が、 P_2O_5 を 30 質量%～90 質量%含有する、前記<1>に記載の n 型拡散層形成組成物。

[0008] <3> 前記ガラス粉末の体積平均粒径が $100\mu m$ 以下である、前記<1>又は<2>に記載の n 型拡散層形成組成物。

[0009] <4> 前記<1>～<3>のいずれか 1 項に記載の n 型拡散層形成組成物を塗布する工程と、熱拡散処理を施す工程と、を有する n 型拡散層の製造方

法。

[0010] <5> 半導体基板上に、前記<1>～<3>のいずれか1項に記載のn型拡散層形成組成物を塗布する工程と、熱拡散処理を施して、n型拡散層を形成する工程と、を有する太陽電池セルの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、結晶シリコン基板を用いた太陽電池セルの製造工程において、不要なn型拡散層を形成させることなく特定の部分にn型拡散層を形成することが可能なn型拡散層形成組成物を提供することができる。また該n型拡散層形成組成物を用いるn型拡散層の製造方法、及び太陽電池セルの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の太陽電池セルの製造工程の一例を概念的に示す断面図である。

[図2A]太陽電池セルを表面から見た平面図である。

[図2B]図2Aの一部を拡大して示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] まず、本発明のn型拡散層形成組成物について説明し、次にn型拡散層形成組成物を用いるn型拡散層及び太陽電池セルの製造方法について説明する。

尚、本明細書において「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、その前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示すものとする。

さらに組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0014] [n型拡散層形成組成物]

本発明の n 型拡散層形成組成物は、ガラス粉末と、分散媒と、を含有し、更に塗布性などを考慮してその他の添加剤を必要に応じて含有してもよい。また前記ガラス粉末は、ドナー元素含有物質としてリン成分である P_2O_5 を含み、かつ、ガラス成分物質として ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、及び BaO から選択される少なくとも 1 種を含むものである。

[0015] ここで、n 型拡散層形成組成物とは、ドナー元素を含有し、シリコン基板に塗布した後にこのドナー元素を熱拡散することで n 型拡散層を形成することが可能な材料をいい、本発明ではドナー元素として P（リン）を用いている。そして本発明の n 型拡散層形成組成物を用いることで、所望の部位にのみ n 型拡散層が形成され、裏面や側面には不要な n 型拡散層が形成されない。

[0016] したがって、本発明の n 型拡散層形成組成物を適用すれば、従来広く採用されている気相反応法では必須のサイドエッチング工程が不要となり、工程が簡易化される。また、裏面において n 型拡散層を p^+ 型拡散層へ変換する工程も不要となる。そのため、裏面の p^+ 型拡散層の形成方法や、裏面電極の材質、形状及び厚さが制限されず、適用する製造方法や材質、形状の選択肢が広がる。また詳細は後述するが、裏面電極の厚さに起因したシリコン基板内の内部応力の発生が抑えられ、シリコン基板の反りも抑えられる。

[0017] なお、本発明の n 型拡散層形成組成物に含有されるガラス粉末は焼成により熔融し、n 型拡散層の上にガラス層を形成する。しかし従来の気相反応法やリン酸塩含有の溶液を塗布する方法においても n 型拡散層の上にガラス層が形成されており、よって本発明において生成したガラス層は、従来の方法と同様に、エッチングにより除去することができる。

したがって本発明の n 型拡散層形成組成物は、従来の方法と比べても不要な生成物を発生させず、工程を増やすこともない。

[0018] また、ガラス粉末は、リン酸塩含有の溶液とは異なり、焼成中でもドナー元素の揮散が抑制されるため、ドナー元素を含む揮散ガスの発生によって表

面のみでなく裏面や側面にまでn型拡散層が形成されるということが防止される。この理由として、ドナー成分がガラス粉末中の元素と結合しているか、又はガラス中に取り込まれているため、揮散しにくくなっているものと考えられる。

[0019] さらに、本発明のn型拡散層形成組成物においては、上記の通り、ドナー元素含有物質として P_2O_5 を用い、かつ、ガラス成分物質として ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも1種が用いられている。それにより、上記ガラス成分物質を用いない場合に比べて、n型拡散層形成における位置選択性が向上する。

[0020] 具体的には、酸化リンは水に対する溶解度が大きいため、n型拡散層形成組成物に含まれるガラス粉末が吸湿すると、酸化リンが水と反応してリン酸が生成することが考えられる。そして、リン酸を含むn型拡散層形成組成物を用いてn型拡散層の形成を行うと、加熱によってリン酸が蒸発してしまい、蒸発したリン酸が、基板の裏面などのn型拡散層形成組成物を塗布していない箇所に付着し、不要なn型拡散層が形成されてしまう場合がある。

ガラス成分物質として ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも1種を用いることで、n型拡散層形成組成物の耐水性が向上するため、ガラス粉末の吸湿に起因する不要なn型拡散層の形成が抑制されることが考えられる。

すなわち、上記本発明のn型拡散層形成組成物が上記構成であるため、例えば高温高湿環境下において保存した後にn型拡散層の形成を行っても、耐水性が高いため、特定の部分により選択的にn型拡散層の形成が行われる。

以下、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO を総称して「耐水性向上ガラス成分物質」と称する場合がある。

[0021] <ガラス粉末>

本発明に係るガラス粉末について、詳細に説明する。

上記の通り、本発明に係るガラス粉末は、ドナー元素含有物質としてリン成分である P_2O_5 を含み、かつ、ガラス成分物質として上記耐水性向上ガラ

ス成分物質の少なくとも1種を含む。

[0022] ドナー元素含有物質である P_2O_5 に含まれるP（リン）は、シリコン基板中にドーピングさせることによってn型拡散層を形成することが可能な元素（ドナー元素）の一種であり、ドナー元素の中でも、安全性、ガラス化の容易さ等の観点から好適な元素である。

[0023] ガラス成分物質としては、上記耐水性向上ガラス成分物質の少なくとも1種を用いる。耐水性向上ガラス成分物質を2種以上用いてもよい。

また、耐水性向上ガラス成分物質のほかに、耐水性向上ガラス成分物質以外のガラス成分物質（以下、「その他のガラス成分物質」と称する場合がある）を併用してもよい。耐水性向上ガラス成分物質とその他のガラス成分物質とを併用することによって、耐水性、溶融温度、軟化点、ガラス転移点、化学的耐久性等を制御することが可能である。

[0024] その他のガラス成分物質としては、例えば、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BeO 、 PbO 、 CdO 、 SnO 、 MoO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 GeO_2 、 TeO_2 及び Lu_2O_3 等が挙げられる。

上記その他のガラス成分物質のうち、耐水性の観点から、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び La_2O_3 がより好ましい。

一方、上記その他のガラス成分物質のうち、耐水性低下を引き起こす可能性のある Na_2O 、 K_2O 、及び Li_2O については、耐水性の観点から、ガラス粉末全体の5質量%以下であることが好ましく、含まない方がより好ましい。

[0025] 前記ガラス粉末中、 P_2O_5 の含有比率は30質量%～90質量%であることが好ましく、35質量%～85質量%であることがより好ましい。

[0026] ガラス粉末の具体例としては、例えば、 $P_2O_5-ZrO_2$ 系、 $P_2O_5-Al_2O_3$ 系、 $P_2O_5-TiO_2$ 系、 P_2O_5-ZnO 系、 P_2O_5-MgO 系、 P_2O_5-CaO 系、 P_2O_5-BaO 、 P_2O_3-SrO 系ガラスが挙げられる。

上記では2成分を含む複合ガラスを例示したが、 $P_2O_5-Al_2O_3-ZnO$ 、 $P_2O_5-CaO-SiO_2$ 等必要に応じて3種類以上の複合ガラスでもよ

い。

[0027] ガラス粉末中のガラス成分物質（すなわち、耐水性向上ガラス成分物質及びその他のガラス成分物質）の含有比率は、耐水性、溶融温度、軟化点、ガラス転移点、化学的耐久性を考慮して適宜設定することが望ましく、一般には、0.1質量%以上95質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

また、ガラス粉末中における耐水性向上ガラス成分物質の含有比率は、耐水性の観点から、1質量%以上50質量%以下が好ましく、5質量%以上40質量%以下がより好ましく、5質量%以上30質量%以下が更に好ましい。

さらに、耐水性向上ガラス成分物質の含有量は、耐水性の観点から、ドナー元素含有物質の含有量の0.05倍以上2倍以下が好ましく、0.1倍以上1倍以下がより好ましい。

[0028] 具体的には、例えば P_2O_5-CaO 系ガラスの場合には、 CaO の含有比率は、1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、5質量%以上30質量%以下であることがより好ましい。

[0029] ガラス粉末の軟化点は、拡散処理時の拡散性、液だれの観点から、200℃～1000℃であることが好ましく、300℃～900℃であることがより好ましい。

[0030] ガラス粉末の体積平均粒径は、100μm以下であることが望ましい。100μm以下の粒径を有するガラス粉末を用いた場合には、平滑な塗膜が得られやすい。更に、ガラス粉末の粒径は50μm以下であることがより望ましい。10μm以下がより好ましい。ガラス粉末の体積平均粒径の下限值に特に限定は無いが、塗布の分散性や、ガラス粉末の製造コストを鑑みると、0.01μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましく、0.5μm以上が更に好ましい。

ここで、前記ガラス粉末の頻度分布は、例えば、測定装置として粒度分布測定装置（ベックマンコールター株式会社製、型番：LS13320）を用い、ガラス粉末を溶媒（例えば水）に分散させた分散液を測定して得られる

。

[0031] ガラス粉末の形状としては、略球状、扁平状、ブロック状、板状及び鱗片状等が挙げられ、*n*型拡散層形成組成物とした場合の基板への塗布性や均一拡散性の点から、略球状、扁平状又は板状であることが望ましい。

[0032] ガラス粉末は、以下の手順で作製される。

最初に原料、例えば、前記ドナー元素含有物質とガラス成分物質を秤量し、るつぼに充填する。るつぼの材質としては白金、白金－ロジウム、イリジウム、アルミナ、石英、炭素等が挙げられるが、熔融温度、雰囲気、熔融物質との反応性等を考慮して適宜選ばれる。

次に、電気炉でガラス組成に応じた温度で加熱して融液とする。このとき融液が均一となるよう攪拌することが望ましい。

続いて均一になった融液をジルコニア基板やカーボン基板等の上に流し出して融液をガラス化する。

最後にガラスを粉砕し粉末状とする。粉砕にはジェットミル、ビーズミル、ボールミル等公知の方法が適用できる。

[0033] *n*型拡散層形成組成物中におけるガラス粉末の含有比率は、塗布性、ドナー元素の拡散性等を考慮し決定される。一般には、*n*型拡散層形成組成物中のガラス粉末の含有比率は、0.1質量%以上95質量%以下であることが好ましく、1質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。

[0034] <分散媒>

次に、分散媒について説明する。

分散媒とは、組成物中において上記ガラス粉末を分散させる媒体である。具体的に分散媒としては、バインダーや溶剤などが採用される。

[0035] バインダーとしては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド類、ポリビニルアミド類、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸類、ポリエチレンオキサイド類、ポリスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、セル

ロースエーテル類、セルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ゼラチン、澱粉及び澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム類、キサンタン、グア及びグア誘導体、スクレログルカン及びスクレログルカン誘導体、トラガカント及びトラガカント誘導体、デキストリン及びデキストリン誘導体、アクリル酸樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂及びこれらの共重合体、並びに二酸化珪素などを適宜選択しうる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0036] バインダーの分子量は特に制限されず、組成物としての所望の粘度を鑑みて適宜調整することが望ましい。

[0037] 溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー*n*-プロピルケトン、メチルー*i s o*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、メチルー*i s o*-ブチルケトン、メチルー*n*-ペンチルケトン、メチルー*n*-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジ-*i s o*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルー*n*-プロピルエーテル、ジ-*i s o*-プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、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-*n*-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、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、ジエチレングリコールメチルー*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルー*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルー*n*-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチ

ルエーテル、トリエチレングリコールメチルー *n* - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルー *n* - ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルー *n* - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルー *n* - ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジ- *n* - 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、プロピレングリコールジ- *n* - プロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルー *n* - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- *n* - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルー *n* - ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルー *n* - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルー *n* - ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルー *n* - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルー *n* - ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジ- *n* - ブチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n* - プロピル、酢酸 *i* - プロピル、酢酸 *n* - ブチル、酢酸 *i* - ブチル、酢酸 *sec* - ブチル、酢酸 *n* - ペンチル、酢酸 *sec* - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸 2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチル、酢酸ベ

ンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のエステル系溶剤；アセトニトリル、*N*-メチルピロリジノン、*N*-エチルピロリジノン、*N*-プロピルピロリジノン、*N*-ブチルピロリジノン、*N*-ヘキシルピロリジノン、*N*-シクロヘキシルピロリジノン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジ

プロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール系溶剤；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フェニルエーテル、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-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールモノ-*n*-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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤； α -テルピネン、 α -テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、 α -ピネン、 β -ピネン、ターピネオール、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン系溶剤；水が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0038] *n*型拡散層形成組成物中の分散媒の含有比率は、塗布性、ドナー濃度（P（リン）濃度）を考慮し決定される。

*n*型拡散層形成組成物の粘度は、塗布性を考慮して、10 mPa・S以上1000000 mPa・S以下であることが好ましく、50 mPa・S以上500000 mPa・S以下であることがより好ましい。

[0039] [*n*型拡散層及び太陽電池セルの製造方法]

次に、本発明の*n*型拡散層及び太陽電池セルの製造方法について、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明にかかる太陽電池セルの製造工程の一例を概念的に表す模式断面図である。以降の図面においては、共通する構成要素に同じ符号を付す。

[0040] 図1（1）では、*p*型半導体基板10である結晶シリコンにアルカリ溶液を付与してダメージ層を除去し、テクスチャー構造をエッチングにて得る。

詳細には、インゴットからスライスした際に発生するシリコン表面のダメージ層を20質量%苛性ソーダで除去する。次いで1質量%苛性ソーダと1

0質量%イソプロピルアルコールの混合液によりエッチングを行い、テクスチャー構造を形成する（図中ではテクスチャー構造の記載を省略する）。太陽電池セルは、受光面（表面）側にテクスチャー構造を形成することにより、光閉じ込め効果が促され、高効率化が図られる。

[0041] 図1（2）では、p型半導体基板10の表面すなわち受光面となる面に、上記n型拡散層形成組成物を塗布して、n型拡散層形成組成物層11を形成する。本発明では、塗布方法には制限がないが、例えば、印刷法、スピン法、刷毛塗り、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコーター法、インクジェット法などがある。

上記n型拡散層形成組成物の塗布量としては特に制限はないが、例えば、 $10\text{ g/m}^2 \sim 250\text{ g/m}^2$ とすることができ、 $20\text{ g/m}^2 \sim 150\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

[0042] なお、n型拡散層形成組成物の組成によっては、塗布後に、組成物中に含まれる溶剤を揮発させるための乾燥工程が必要な場合がある。この場合には、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度の温度で、ホットプレートを使用する場合は1～10分、乾燥機などを用いる場合は10～30分程度で乾燥させる。この乾燥条件は、n型拡散層形成組成物の溶剤組成に依存しており、本発明では特に上記条件に限定されない。

[0043] また、本発明の製造方法を用いる場合には、裏面の p^+ 型拡散層（高濃度電界層）14の製造方法はアルミニウムによるn型拡散層からp型拡散層への変換による方法に限定されることなく、従来公知のいずれの方法も採用でき、製造方法の選択肢が広がる。したがって、例えば、B（ボロン）などの第13族の元素を含む組成物13を付与し、高濃度電界層14を形成することができる。

[0044] 次いで、上記n型拡散層形成組成物層11を形成した半導体基板10を、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ で熱拡散処理する。この熱拡散処理により、図1（3）に示すように半導体基板中へドナー元素が拡散し、n型拡散層12が形成される。熱拡散処理には公知の連続炉、バッチ炉等が適用できる。また、熱拡

散処理時の炉内雰囲気は、空気、酸素、窒素等に適宜調整することもできる。

熱拡散処理時間は、 n 型拡散層形成組成物に含まれるドナー元素の含有率などに応じて適宜選択することができる。例えば、1～60分間とすることができ、2～30分間であることがより好ましい。

[0045] 形成された n 型拡散層12の表面には、リン酸ガラスなどのガラス層（不図示）が形成されているため、このリン酸ガラスをエッチングにより除去する。エッチングとしては、ふっ酸等の酸に浸漬する方法、苛性ソーダ等のアルカリに浸漬する方法など公知の方法が適用できる。

[0046] 図1（2）及び（3）に示される、本発明の n 型拡散層形成組成物11を用いて n 型拡散層12を形成する本発明の n 型拡散層の形成方法では、所望の部位にのみ n 型拡散層12が形成され、裏面や側面には不要な n 型拡散層が形成されない。

したがって、従来広く採用されている気相反応法により n 型拡散層を形成する方法では、側面に形成された不要な n 型拡散層を除去するためのサイドエッチング工程が必須であったが、本発明の製造方法によれば、サイドエッチング工程が不要となり、工程が簡易化される。

[0047] また、従来の製造方法では、裏面に形成された不要な n 型拡散層を p 型拡散層へ変換する必要がある、この変換方法としては、裏面の n 型拡散層に、第13族元素であるアルミニウムのペーストを塗布、焼成し、 n 型拡散層にアルミニウムを拡散させて p 型拡散層へ変換する方法が採用されている。この方法において p 型拡散層への変換を十分なものとし、更に p^+ 層の高濃度電界層を形成するためには、ある程度以上のアルミニウム量が必要であることから、アルミニウム層を厚く形成する必要があった。しかしながら、アルミニウムの熱膨張率は、基板として用いるシリコンの熱膨張率と大きく異なることから、焼成及び冷却の過程でシリコン基板中に大きな内部応力を発生させ、シリコン基板の反りの原因となっていた。

この内部応力は、結晶の結晶粒界に損傷を与え、電力損失が大きくなると

いう課題があった。また、反りは、モジュール工程における太陽電池セルの搬送や、タブ線と呼ばれる導線との接続において、セルを破損させ易くしていた。近年では、スライス加工技術の向上から、結晶シリコン基板の厚みが薄型化されつつあり、更にセルが割れ易い傾向にある。

[0048] しかし本発明の製造方法によれば、裏面に不要な n 型拡散層が形成されないことから、n 型拡散層から p 型拡散層への変換を行う必要がなくなり、アルミニウム層を厚くする必然性がなくなる。その結果、シリコン基板内の内部応力の発生や反りを抑えることができる。結果として、電力損失の増大や、セルの破損を抑えることが可能となる。

[0049] また、本発明の製造方法を用いる場合には、裏面の p⁺ 型拡散層（高濃度電界層）14 の製造方法はアルミニウムによる n 型拡散層から p 型拡散層への変換による方法に限定されることなく、従来公知のいずれの方法も採用でき、製造方法の選択肢が広がる。

また後述するように、裏面の表面電極 20 に用いる材料は第 13 族のアルミニウムに限定されず、例えば Ag（銀）や Cu（銅）などを適用することができ、裏面の表面電極 20 の厚さも従来のものよりも薄く形成することが可能となる。

[0050] 図 1（4）では、n 型拡散層 12 の上に反射防止膜 16 を形成する。反射防止膜 16 は公知の技術を適用して形成される。例えば、反射防止膜 16 がシリコン窒化膜の場合には、SiH₄とNH₃の混合ガスを原料とするプラズマ CVD 法により形成する。このとき、水素が結晶中に拡散し、シリコン原子の結合に寄与しない軌道、即ちダングリングボンドと水素が結合し、欠陥を不活性化（水素パッシベーション）する。

より具体的には、上記混合ガス流量比 NH₃/SiH₄ が 0.05～1.0、反応室の圧力が 0.1～2 Torr（13.3～266.6 Pa）、成膜時の温度が 300～550℃、プラズマの放電のための周波数が 100 kHz 以上の条件下で形成される。

[0051] 図 1（5）では、表面（受光面）の反射防止膜 16 上に、表面電極用金属

ペーストをスクリーン印刷法で印刷塗布乾燥させ、表面電極 18 を形成する。表面電極用金属ペーストは、(1) 金属粒子と (2) ガラス粒子とを必須成分とし、必要に応じて (3) 樹脂バインダー、(4) その他の添加剤などを含む。

[0052] 次いで、上記裏面の高濃度電界層 14 上にも裏面電極 20 を形成する。前述のように、本発明では裏面電極 20 の材質や形成方法は特に限定されない。例えば、アルミニウム、銀、又は銅などの金属を含む裏面電極用ペーストを塗布し、乾燥させて、裏面電極 20 を形成してもよい。このとき、裏面にも、モジュール工程におけるセル間の接続のために、一部に銀電極形成用銀ペーストを設けてもよい。

[0053] 図 1 (6) では、電極を焼成して、太陽電池セルを完成させる。600～900℃の範囲で数秒～数分間焼成すると、表面側では電極用金属ペーストに含まれるガラス粒子によって絶縁膜である反射防止膜 16 が熔融し、更にシリコン 10 表面も一部熔融して、ペースト中の金属粒子（例えば銀粒子）がシリコン基板 10 と接触部を形成し凝固する。これにより、形成した表面電極 18 とシリコン基板 10 とが導通される。これはファイアスルーと称されている。

[0054] 表面電極 18 の形状について説明する。表面電極 18 は、バスバー電極 30、及び該バスバー電極 30 と交差しているフィンガー電極 32 で構成される。図 2 (A) は、表面電極 18 を、バスバー電極 30、及び該バスバー電極 30 と交差しているフィンガー電極 32 からなる構成とした太陽電池セルを表面から見た平面図であり、図 2 (B) は、図 2 (A) の一部を拡大して示す斜視図である。

[0055] このような表面電極 18 は、例えば、上述の金属ペーストのスクリーン印刷、又は電極材料のメッキ、高真空中における電子ビーム加熱による電極材料の蒸着などの手段により形成することができる。バスバー電極 30 とフィンガー電極 32 とからなる表面電極 18 は受光面側の電極として一般的に用いられていて周知であり、受光面側のバスバー電極及びフィンガー電極の公

知の形成手段を適用することができる。

[0056] 上記では、表面に n 型拡散層、裏面に p⁺型拡散層を形成し、更にそれぞれの層の上に表面電極及び裏面電極を設けた太陽電池セルについて説明したが、本発明の n 型拡散層形成組成物を用いればバックコンタクト型の太陽電池セルを作製することも可能である。

バックコンタクト型の太陽電池セルは、電極を全て裏面に設けて受光面の面積を大きくするものである。つまりバックコンタクト型の太陽電池セルでは、裏面に n 型拡散部位及び p⁺型拡散部位の両方を形成し p n 接合構造とする必要がある。本発明の n 型拡散層形成組成物は、特定の部位にのみ n 型拡散部位を形成することが可能であり、よってバックコンタクト型の太陽電池セルの製造に好適に適用することができる。また、本発明の n 型拡散層形成組成物は、例えば電極直下のみに高濃度 n 型拡散層（n⁺⁺層）を形成する、選択エミッターにも適用できる。

[0057] なお、日本出願 2011-032430 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

実施例

[0058] 以下、本発明の実施例をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限するものではない。なお、特に記述が無い限り、薬品は全て試薬を使用した。また「%」は断りがない限り「質量%」を意味する。

[0059] [実施例 1]

P₂O₅-CaO 系ガラス（P₂O₅：80%、CaO：20%）粉末（体積平均粒径 3 μm）を、開封された容器に入れ、温度 50℃、湿度 70% の環境下において、24 時間放置した。

次に、このガラス粉末 10 g と、エチルセルロース 5 g と、酢酸 2-（2-ブトキシエトキシ）エチル 85 g と、を混合してペースト化し、n 型拡散

層形成組成物を調製した。

[0060] n型拡散層形成組成物を、スクリーン印刷によって塗布量が15～20g/m²となるようにp型シリコン基板表面に塗布し、150℃のホットプレート上で5分間乾燥させた。続いて、1000℃に設定した電気炉で10分間熱拡散処理を行い、その後ガラス層を除去するため基板をフッ酸に5分間浸漬し、流水洗浄を行った。その後、乾燥を行った。

[0061] n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は15Ω/□であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。裏面のシート抵抗は測定上限（1000000Ω/□）以上で測定不能であり、n型拡散層は形成されていなかった。

なお、上記表面のシート抵抗の値は、156cm×156cmの領域を等間隔に5点×5点測定を行い、その平均を示したもの（以下の実施例及び比較例においても同様）である。

[0062] [実施例2]

ガラス粉末として、P₂O₅-ZnO系ガラス（P₂O₅：70%、ZnO：30%）粉末（体積平均粒径3μm）を用いた以外は、実施例1と同様にし、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は20Ω/□であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限（1000000Ω/□）以上で測定不能であり、n型拡散層は形成されていなかった。

[0063] [実施例3]

ガラス粉末として、P₂O₅-SiO₂-CaO系ガラス（P₂O₅：50%、SiO₂：40%、CaO：10%）粉末（体積平均粒径1μm）を用いた以外は、実施例1と同様にし、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は17Ω/□であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限（1000000Ω/□）以上で測定不能で

あり、n型拡散層は形成されていなかった。

[0064] [実施例4]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-AI_2O_3-ZnO$ 系ガラス (P_2O_5 : 65%、 AI_2O_3 : 5%、 ZnO : 30%) 粉末 (体積平均粒径 $5\mu m$) を用いた以外は、実施例1と同様にして、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $17\Omega/\square$ であり、P (リン) が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限 ($1000000\Omega/\square$) 以上で測定不能であり、n型拡散層は形成されていなかった。

[0065] [実施例5]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-ZnO-TiO_2$ 系ガラス (P_2O_5 : 60%、 ZnO : 35%、 TiO_2 : 5%) 粉末 (体積平均粒径 $3\mu m$) を用いた以外は、実施例1と同様にして、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $21\Omega/\square$ であり、P (リン) が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限 ($1000000\Omega/\square$) 以上で測定不能であり、n型拡散層は形成されていなかった。

[0066] [実施例6]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-ZnO-ZrO_2$ 系ガラス (P_2O_5 : 63%、 ZnO : 35%、 ZrO_2 : 2%) 粉末 (体積平均粒径 $2\mu m$) を用いた以外は、実施例1と同様にして、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $21\Omega/\square$ であり、P (リン) が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限 ($1000000\Omega/\square$) 以上で測定不能であり、n型拡散層は形成されていなかった。

[0067] [実施例7]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-ZnO-MgO$ 系ガラス (P_2O_5 : 60%、 ZnO : 30%、 MgO : 10%) 粉末 (体積平均粒径 $4\mu m$) を用いた以

外は、実施例 1 と同様にして、n 型拡散層形成を行った。

n 型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $25 \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散し n 型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限（ $1000000 \Omega/\square$ ）以上で測定不能であり、n 型拡散層は形成されていなかった。

[0068] [実施例 8]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-BaO-CaO$ 系ガラス（ P_2O_5 ：60%、 BaO ：20%、 CaO ：20%）粉末（体積平均粒径 $3 \mu m$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、n 型拡散層形成を行った。

n 型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $17 \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散し n 型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限（ $1000000 \Omega/\square$ ）以上で測定不能であり、n 型拡散層は形成されていなかった。

[0069] [実施例 9]

ガラス粉末として、 $P_2O_5-SiO_2-SrO$ 系ガラス（ P_2O_5 ：45%、 SiO_2 ：35%、 SrO ：20%）粉末（体積平均粒径 $1 \mu m$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、n 型拡散層形成を行った。

n 型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $21 \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散し n 型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は測定上限（ $1000000 \Omega/\square$ ）以上で測定不能であり、n 型拡散層は形成されていなかった。

[0070] [比較例 1]

リン酸二水素アンモニウム（ $NH_4H_2PO_4$ ）粉末 20 g とエチルセルロース 3 g、酢酸 2-（2-ブトキシエトキシ）エチル 7 g を混合してペースト化し、n 型拡散層組成物を調製した。

次に、調製したペーストをスクリーン印刷によって p 型シリコン基板表面に塗布し、 $150^\circ C$ のホットプレート上で 5 分間乾燥させた。続いて、 $1000^\circ C$ に設定した電気炉で 10 分間熱拡散処理を行い、その後ガラス層を除

去するため基板をふっ酸に5分間浸漬し、流水洗浄、乾燥を行った。

[0071] n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $14\ \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。しかしながら、裏面のシート抵抗は $50\ \Omega/\square$ であり、裏面にもn型拡散層が形成されていた。

[0072] [比較例2]

リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 粉末1 gと純水7 g、ポリビニルアルコール0.7 g、イソプロピルアルコール1.5 gを混合して溶液を調製し、n型拡散層組成物を調製した。

次に、調製した溶液をスピコート ($2000\ \text{rpm}$ 、 $30\ \text{sec}$) によってp型シリコン基板表面に塗布し、 150°C のホットプレート上で5分間乾燥させた。続いて、 1000°C に設定した電気炉で10分間熱拡散処理を行い、その後ガラス層を除去するため基板をふっ酸に5分間浸漬し、流水洗浄、乾燥を行った。

[0073] n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $10\ \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。しかしながら、裏面のシート抵抗は $100\ \Omega/\square$ であり、裏面にもn型拡散層が形成されていた。

[0074] [比較例3]

ガラス粉末として、 P_2O_5 - SiO_2 系ガラス (P_2O_5 : 40%、 SiO_2 : 60%) 粉末（体積平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例1と同様に、n型拡散層形成を行った。

n型拡散層形成組成物を塗布した側の表面のシート抵抗は $27\ \Omega/\square$ であり、P（リン）が拡散しn型拡散層が形成されていた。

裏面のシート抵抗は $750\ \Omega/\square$ であり、裏面にもn型拡散層は形成されていた。

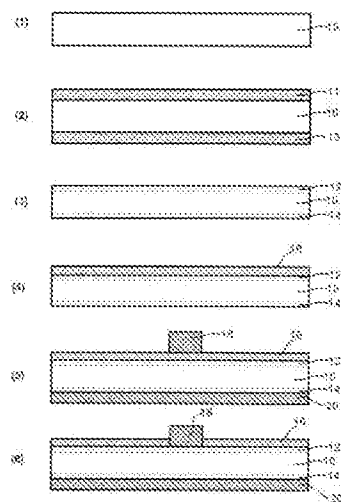
[0075] 以上の結果から、実施例で調整されたn型拡散層形成組成物を用いれば、裏面にn型拡散層を形成させることなく表面にのみn型拡散層を形成することが可能であり、比較例に比べてn型拡散層形成の位置選択性が高いことが

わかる。

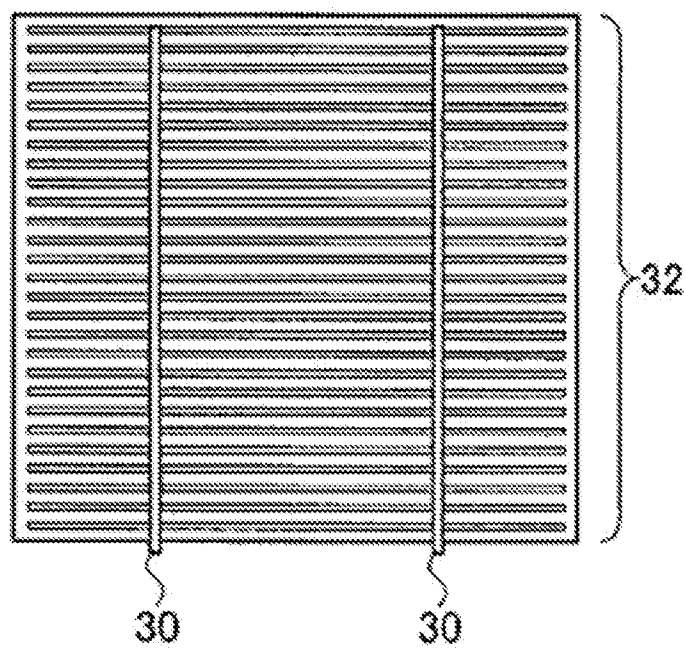
請求の範囲

- [請求項1] 分散媒と、
 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも1種並びに P_2O_5 を含むガラス粉末と、
を含有する、n型拡散層形成組成物。
- [請求項2] 前記ガラス粉末が、 P_2O_5 を30質量%～90質量%含有する、請求項1に記載のn型拡散層形成組成物。
- [請求項3] 前記ガラス粉末の体積平均粒径が $100\mu m$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載のn型拡散層形成組成物。
- [請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のn型拡散層形成組成物を塗布する工程と、
熱拡散処理を施す工程と、
を有するn型拡散層の製造方法。
- [請求項5] 半導体基板上に、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のn型拡散層形成組成物を塗布する工程と、
熱拡散処理を施して、n型拡散層を形成する工程と、
を有する太陽電池セルの製造方法。

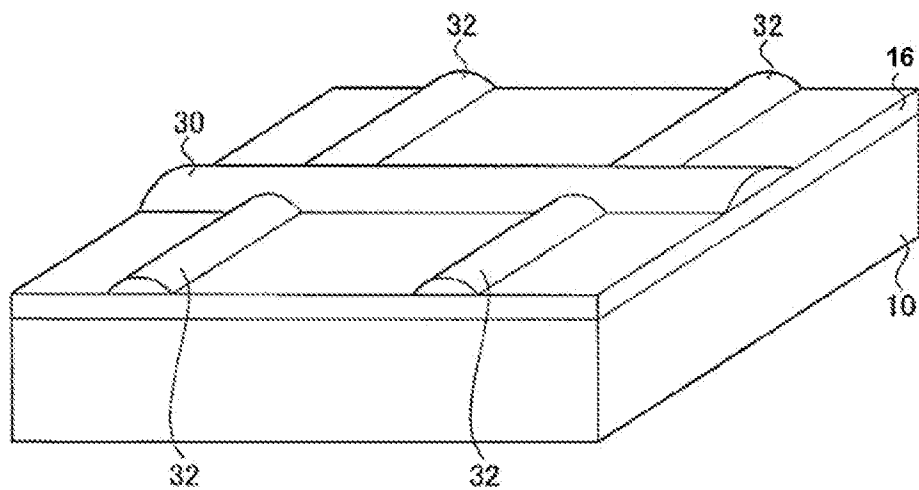
[図1]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/225(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)

H01L21/225, H01L31/04

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X Y	JP 2009-200276 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0013] to [0019], [0025] to [0031] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3
Y	JP 2002-539615 A (Merck Patent GmbH), 19 November 2002 (19.11.2002), paragraphs [0029], [0030] & US 6695903 B1 & EP 1166366 A & EP 2276058 A1 & WO 2000/054341 A1 & DE 19910816 A & AU 3960100 A & NO 20014384 A & IL 145333 D & CA 2367137 A & PL 350966 A & TW 492081 B & AU 766807 B & KR 10-0697439 B1 & CN 1343376 A & IL 145333 A & MX PA01009113 A	2, 3

☒ 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
20 April, 2012 (20.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/147160 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 December 2010 (23.12.2010), paragraph [0043] (Family: none)	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053182

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1 (JP 2009-200276 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0013]-[0019], [0025]-[0031]) teaches a composition for forming an n-type diffusion layer, which comprises a dispersion medium, at least one component selected from ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO , CaO , SrO and BaO and a glass powder comprising P_2O_5 .

Therefore, the invention described in claim 1 is an invention taught in document 1, and is not novel. Consequently, the invention has no special technical feature.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L21/225 (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. H01L21/225, H01L31/04

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y	JP 2009-200276 A（東京応化工業株式会社）2009.09.03, 段落【0013】－【0019】、【0025】－【0031】（ファミリーなし）	1, 4, 5 2, 3

☒ 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

2 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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100-8915

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）

萩原 周治

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4 R

9 8 3 5

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 2002-539615 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2002. 11. 19, 段落【0029】、【0 030】 & US 6695903 B1 & EP 1166366 A & EP 2276058 A1 & WO 2000/054341 A1 & DE 19910816 A & AU 3960100 A & NO 20014384 A & IL 145333 D & CA 2367137 A & PL 350966 A & TW 492081 B & AU 766807 B & KR 10-0697439 B1 & CN 1343376 A & IL 145333 A & MX PA01009113 A	2, 3
Y	WO 2010/147160 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 12. 23, 段落【0043】 (ファミリーなし)	3

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1（JP 2009-200276 A（東京応化工業株式会社）2009.09.03，段落【0013】－【0019】，【0025】－【0031】）には、分散媒と、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO から選択される少なくとも1種並びに P_2O_5 を含むガラス粉末と、を含有する、n型拡散層形成組成物が教示されている。

したがって、請求項1に係る発明は、文献1に教示されている発明であり、新規性が認められないから、特別な技術的特徴を有しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。