



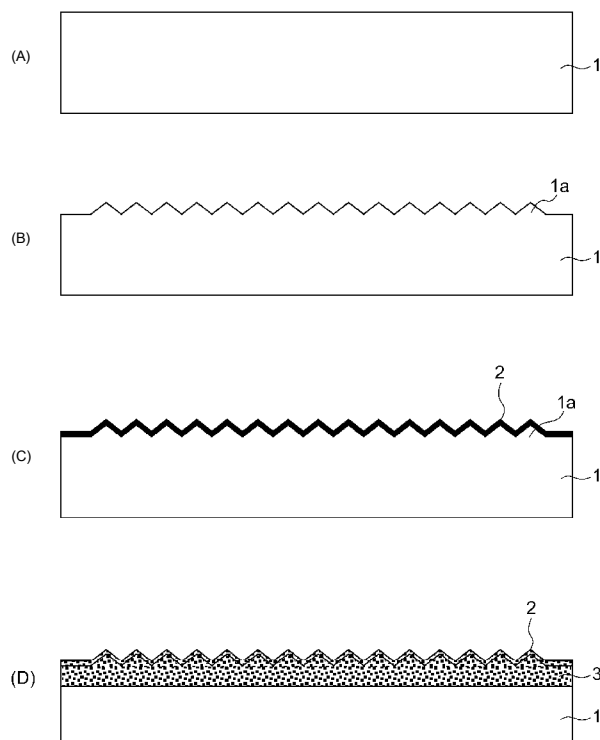
- (51) 国際特許分類 :
H01L 21/225 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/003880
- (22) 国際出願日 : 201 1 年 7 月 6 日 (06.07.201 1)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語 (74) 代理人 : 森下 賢樹 (MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2 - 1 1 - 1 2 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-157167 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, 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.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者 ; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 敏郎 (MORITA, Toshiro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 神園 喬 (KAMIZONO,

[続葉有]

(54) Title: DIFFUSING AGENT COMPOSITION AND METHOD OF FORMING IMPURITY DIFFUSION LAYER

(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

[図1]



(57) Abstract: A certain embodiment of the present invention is a diffusing agent composition used for printing a dopant component on a semiconductor substrate. Said diffusing agent composition comprises a silicon compound (A), a dopant component (B), and a non-dopant metallic component (C). Among these components, the content of Na included as the non-dopant metallic compound (C) is less than 60 ppb with respect to the entire compound.

(57) 要約: 本発明のある態様は、半導体基板へのドーパント成分の印刷に用いられる拡散剤組成物であって、ケイ素化合物 (A) と、ドーパント成分 (B) と、非ドーパント金属成分 (C) とを含む。これらの成分のうち、非ドーパント金属成分 (C) として含まれる Na の含有量が組成物全体に対して 60 ppb 未満である。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可[△]): 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).

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 : 拡散剤組成物および不純物拡散層の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、拡散剤組成物および不純物拡散層の形成方法に関する。

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、たとえば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型のドーパント成分（不純物拡散成分ともいう）を含む不純物拡散剤を上記半導体基板に塗布し、拡散炉等を用いて熱処理に付すことにより不純物拡散剤を半導体基板中に拡散させる方法により行われてきた。

[0003] また、近年、より高効率な太陽電池を形成するために、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] 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] N型またはP型のドーパント成分を含む拡散剤を用いて、太陽電池用の半導体基板中に不純物拡散層を形成したときに、拡散剤に含まれる、ドーパント成分以外の金属成分が原因で、拡散剤の拡散性能が低下し、半導体基板の

電気特性が低下するという問題があつた。

- [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、拡散能力を向上させることで、太陽電池用の半導体基板中に不純物拡散層を形成したときに電気特性のさらなる向上を図ることができる拡散剤組成物の提供にある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の第一の態様は、拡散剤組成物である。当該拡散剤組成物は、半導体基板へのドーパント成分の拡散に用いられる拡散剤組成物であつて、ケイ素化合物 (A) と、ドーパント成分 (B) と、非ドーパント金属成分 (C) と、を含有し、非ドーパント金属成分 (C) として含まれる Na の含有量が組成物全体に対して 60 p p b 未満であることを特徴とする。
- [0008] この態様の拡散剤組成物によれば、太陽電池用の半導体基板中に不純物拡散層を形成したときに電気特性のさらなる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塗布して拡散層を形成する工程と、拡散剤組成物のドーパント成分 (B) を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。
- [0010] この態様によれば、電気特性が向上した不純物拡散層を形成することができる。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、太陽電池などに用いられる半導体基板中に不純物拡散層を形成したときに電気特性のさらなる向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] 図1 (A) ~ (D) 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。
- [図2] 図2 (A) ~ (D) 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

[001 3] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0014] 実施の形態に係る拡散剤組成物は、半導体基板へのドーパント成分の拡散に用いられる。上記半導体基板は、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、ケイ素化合物 (A) と、ドーパント成分 (B) と、非ドーパント金属成分 (C) 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。

[001 5] (A) ケイ素化合物

ケイ素化合物 (A) は、 SiO_2 微粒子、および下記一般式 (1) で表されるアルコキシシランを加水分解して得られる反応生成物 (以下、適宜、アルコキシシランの加水分解生成物という) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。以下、 SiO_2 微粒子、およびアルコキシシランの加水分解生成物のそれぞれについて説明する。

[001 6] < アルコキシシランの加水分解生成物 >

[化 1]



式 (1) 中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはフェニル基などのアリール基であり、 R^2 はアルキル基またはフェニル基などのアリール基であり、 m は 0、1、または 2 の整数を表す。 R^1 が複数の場合は複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 (OR^2) が複数の場合は複数の (OR^2) は同じでも異なってもよい。

[001 7] R^1 がアルキル基の場合には、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基がより好ましい。

[001 8] R^2 がアルキル基の場合には、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状また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 または 2 のアルキル基がよ

り好ましい。mは好ましくは0である。

[0019] 上記一般式 (1) におけるm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。

[0020] $S^i (OR^{51})_a (OR^{52})_b (OR^{53})_c (OR^{54})_d - \cdots$ (II)

(II) 式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{54} は、それぞれ独立に上記 R^2 と同じアルキル基またはフエニル基などのアリール基を表す。a、b、cおよび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。

[0021] 一般式 (1) におけるm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。

[0022] $R^{65} S^i (OR^{66})_e (OR^{67})_f (OR^{68})_g \cdots$ (III)

(III) 式中、 R^{65} は上記Rと同じ水素原子、アルキル基、またはフエニル基などのアリール基を表す。 R^{66} 、 R^{67} 、および R^{68} は、それぞれ独立に上記 R^2 と同じアルキル基またはフエニル基などのアリール基を表す。e、f、および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。

[0023] 一般式 (1) におけるm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。

[0024] $R^{70} R^{71} S^i (OR^{72})_h (OR^{73})_i - \cdots$ (IV)

(IV) 式中、 R^{70} および R^{71} は上記 R^1 と同じ水素原子、アルキル基、またはフエニル基などのアリール基を表す。ただし、 R^{70} および R^{71} のうちの少なくとも1つはアルキル基またはフエニル基などのアリール基を表す。 R^{72} 、および R^{73} は、それぞれ独立に上記 R^2 と同じアルキル基またはフエニル基などのアリール基を表す。hおよび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。

[0025] 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、テトラペンチルオキシシラン、テトラフエニルオキシシラン、トリメトキシモノエト

キシシラン、ジメ トキシジェ トキシシラン、 トリエ トキシモノメ トキシシラン、 トリメ トキシモノプロボキシシラン、モノメ トキシ トリブ トキシシラン、モノメ トキシ トリペンチルオキシシラン、モノメ トキシ トリフエニルオキシシラン、ジメ トキシジプロボキシシラン、トリブプロボキシモノメ 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 トキシモノプロボキシシラン、ジェ トキシジプロボキシシラン、トリブ トキシモノプロボキシシラン、ジメ トキシモノエ トキシモノブ トキシシラン、ジェ トキシモノメ トキシモノブ トキシシラン、ジェ トキシモノプロボキシモノブ トキシシラン、ジブプロボキシモノメ トキシモノエ トキシシラン、ジブプロボキシモノメ トキシモノブ トキシシラン、ジブプロボキシモノエ 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 トキシモノブプロボキシシラン、モノメ トキシモノエ トキシモノブプロボキシモノブ 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。

[0026] シラン化合物 (i i) の具体例としては、フェニル トリメ トキシシラン、フェニル トリエ トキシシラン、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 トリブプロボキシシラン、メチル トリペンチルオキシシラン、エチル トリメ トキシシラン、エチル トリブプロボキシシラン、エチル トリペンチルオキシシラン、エチル トリフエニルオキシシラン、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 トリペンチルオキシシラン、プロピル トリフエニルオキシシラン、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 トリブプロボキシシラン、ブチル トリペンチルオキシシラン、ブチル トリフエニルオキシシラン、メチルモノメ トキシジェ トキシシラン、エチルモノメ トキシジェ トキシシラン、プロピルモノメ トキシジェ トキシシラン、ブチルモノメ トキシジェ トキシシラン、メチルモノメ トキシジブプロボキシシラン、メチルモノメ トキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメ トキシジフエニルオキシシラン、エチルモノメ トキシジブプロボキシシラン、エチルモノメ トキシジペ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ペ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ペ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プロトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノプロトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノプロトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノプロ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）、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランが好ましい。

[0027] シラン化合物 (i i i) 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、メチルジェトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシペ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、エチルジペ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、プロピルジェトキシシラン、プロピルジペ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、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジェトキシシラン、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、ジメチルジェトキシシラン、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、ジェチルジメトキシシラン、ジェチルメトキシプロポキシシラン、ジェチルジェトキシシラン、ジェ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。

[0028] 上記加水分解生成物は、たとえば、上記アルコキシシラン (i) ~ (i i i) の中から選ばれる1種または2種以上を、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。

[0029] 酸触媒は有機酸、無機酸のいずれも使用することができる。無機酸としては、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等を使用することができ、中でも、リン酸、硝酸が好適である。有機酸としては、ギ酸、シユウ酸、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、および硫黄含有酸残基を有する有機酸を使用することができる。硫黄含有酸残基を有する有機酸としては、有機スルホン酸などが挙げられ、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、たとえば、下記一般式 (5) で表される化合物が好ましい。

[0030] $R^{13}-X$ (5)

[上記式 (5) 中、 R^{13} は、置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 X はスルホン酸基である。]

[0031] 上記一般式 (5) 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い。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、たとえばフェニル基、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 個または複数個結合していてもよい。当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 個または複数個の置換基を有していてもよく、この置換基としては、たとえばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。

[0032] 上記酸触媒は、水の存在下でアルコキシシランを加水分解する際の触媒として作用するが、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 ~ 1000 ppm、特に 5 ~ 800 ppm の範囲になるように調製することが好ましい。水の添加量は、これによつ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。

[0033] 加水分解反応の反応系における有機溶剤は、たとえばメタノール、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。これらの有機溶剤は、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。

[0034] このような反応系でアルコキシシランを加水分解反応させることによりシロキサンポリマーが得られる。当該加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了するが、反応時間を短縮させるには、80℃を超えない温度範囲で加熱することが好ましい。

[0035] 反応終了後、合成されたシロキサンポリマーと、反応に用いた有機溶剤を含む反応溶液が得られる。シロキサンポリマーは、従来公知の方法により有機溶媒と分離し、乾燥することにより得ることができる。

[0036] < SiO₂ 微粒子 >

SiO₂ 微粒子の大きさは、平均粒径が1 μm 以下であることが好ましい。SiO₂ 微粒子の具体例としては、ヒュームドシリカなどが挙げられる。

[0037] (B) ドーパント成分

ドーパント成分 (B) は、一般にドーパントとして用いられる化合物である。ドーパント成分 (B) 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型のドーパント成分であり、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。ドーパント成分（B）に含まれるV族元素の化合物としては、たとえば、 P_2O_5 、リン酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸トリエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピルなどのリン酸エステル、 Bi_2O_3 、 $Sb(OCH_2CH_3)_3$ 、 $SbCl_3$ 、 H_3AsO_4 、 $As(OCH_2CH_3)_3$ 等が挙げられる。ドーパント成分（B）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族のドーパント成分（B）としては、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、三塩化ガリウム等が挙げられる。

[0038] 不純物の拡散効果はケイ素化合物（A）の配合量とドーパント成分（B）の配合量とのバランスが重要で、特にケイ素化合物（A）とドーパント成分（B）の配合量の合計重量を100%とした場合、ケイ素化合物（A）の配合量の比率が50～90%、かつドーパント成分（B）の配合比率が10～50%の範囲のとき、良好な拡散効果を得ることができる。

[0039] （C）非ドーパント金属成分

非ドーパント金属成分（C）は、拡散剤組成物中に不純物（コンタミネーション）として含まれる不要な金属成分、たとえば、ケイ素化合物（A）等の原材料に含まれていて、精製工程で除去しきれずに残存した金属成分である。非ドーパント金属成分（C）として、たとえば、Na、Ca、Cu、Ni、Crなどが挙げられる。これらの非ドーパント金属成分（C）のうち、Naの含有量は組成物全体に対して60ppb未満であり、好ましくは20ppb未満である。

[0040] 本実施の形態の拡散剤組成物は、その他の成分として、界面活性剤（D）、溶剤成分（E）や添加剤をさらに含んでよい。界面活性剤（D）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リムラの発生を減少することができる。このような界面活性剤（D）成分として、従来公知のものをを用いることができる。

が、シリコーン系の界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤 (D) 成分は、拡散剤組成物全体に対し、100～10000質量ppm、好ましくは、300～5000質量ppm、さらに好ましくは500～3000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。界面活性剤 (D) 成分は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0041] 溶剤成分 (E) は、特に限定されないが、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、プロピレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール等の多価アルコール、ジプロピ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メチルエーテル、エチレングリコールジェチルエーテル、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ェ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのモノエーテル系ダイコール類、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。

[0042] 添加剤は、拡散剤組成物の粘度等の特性を調整するために必要に応じて添加される。添加剤としては、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0043] (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(A)～図1(D)、および図2(A)～図2(D)を参照して、N型の半導体基板にN型のドーパント成分(B)を含有する上述の拡散剤組成物を塗布または印刷してパターンを形成する工程と、拡散剤組成物中のドーパント成分(B)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 (A) ～図 1 (D)、および図 2 (A) ～図 2 (D) 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。

[0044] まず、図 1 (A) に示すように、シリコン基板などの N 型の半導体基板 1 を用意する。そして、図 1 (B) に示すように、周知のウエットエッチング法を用いて、半導体基板 1 の一方の主表面に、微細な凹凸構造を有するテクスチャ部 1 a を形成する。このテクスチャ部 1 a によって、半導体基板 1 表面の光の反射が防止される。続いて、図 1 (C) に示すように、半導体基板 1 のテクスチャ部 1 a 側の主表面に、P 型のドーパント成分 (B) を含有する上述の拡散剤組成物 2 を塗布する。

[0045] 拡散剤組成物 2 はスピンオン法により半導体基板 1 の表面に塗布される。すなわち、任意の回転塗布装置を用いて、拡散剤組成物 2 を半導体基板 1 の表面に回転塗布する。このようにして不純物拡散剤層を形成した後、オープンなどの周知の手段を用いて塗布した拡散剤組成物 2 を乾燥させる。

[0046] 次に、図 1 (D) に示すように、拡散剤組成物 2 が塗布された半導体基板 1 を電気炉内に載置して焼成する。焼成の後、電気炉内で拡散剤組成物 2 中の P 型のドーパント成分 (B) 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、電気炉に代えて、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、P 型のドーパント成分 (B) が半導体基板 1 内に拡散して P 型不純物拡散層 3 が形成される。

[0047] 次に、図 2 (A) に示すように、周知のエッチング法により、拡散剤組成物 2 を除去する。そして、図 2 (B) に示すように、周知の化学気相成長法 (CVD 法)、たとえばプラズマ CVD 法を用いて、半導体基板 1 のテクスチャ部 1 a 側の主表面に、シリコン窒化膜 (SiN 膜) からなるパッシベーション膜 4 を形成する。このパッシベーション膜 4 は、反射防止膜としても機能する。

[0048] 次に、図 2 (C) に示すように、たとえば銀 (Ag) ペーストをスクリー

ン印刷することにより、半導体基板 1 のパッシベーション膜 4 側の主表面に表面電極 5 をパターンニングする。表面電極 5 は、太陽電池の効率が高まるようにパターン形成される。また、たとえばアルミニウム (A 1) ペーストをスクリーン印刷することにより、半導体基板 1 の他方の主表面に裏面電極 6 を形成する。

[0049] 次に、図 2 (D) に示すように、裏面電極 6 が形成された半導体基板 1 を電気炉内に載置して焼成した後、裏面電極 6 を形成しているアルミニウムを半導体基板 1 内に拡散させる。これにより、裏面電極 6 側の電気抵抗を低減することができる。以上の工程により、本実施の形態に係る太陽電池 10 を製造することができる。

[0050] 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など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形態も本発明の範囲に含まれるものである。上述の実施の形態と以下の変形例との組合せによって生じる新たな実施の形態は、組み合わせられる実施の形態および変形例それぞれの効果をあわせもつ。

[0051] 上述の実施の形態に係る拡散剤組成物は、スピノン法、スプレー塗布法、インクジェット印刷法、ロールコート印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフセット印刷法などの印刷法に採用することもできる。

実施例

[0052] 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。

[0053] (拡散剤組成物)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 の拡散剤組成物の各成分および含有量を表 1 に示す。

[0054]

[表 1]

	ケイ素化合物(A)		ドーパント成分(B)		界面活性剤(D)		溶剤成分(E)	添加剤	
	成分	含有量 (wt%)	成分	含有量 (wt%)	成分	含有量 (ppm)	成分	成分	含有量 (wt%)
比較例1	有機シロキサン(a)	18	リン酸ジブチル	41.47	Si系界面活性剤	1500	DPGM	ポリプロピレングリコール	2
比較例2	有機シロキサン(a)	18	リン酸ジブチル	41.47	Si系界面活性剤	1500	DPGM	ポリプロピレングリコール	2
比較例3	有機シロキサン(a)	18	リン酸ジブチル	41.47	Si系界面活性剤	1500	DPGM	ポリプロピレングリコール	2
実施例1	有機シロキサン(a)	18	リン酸ジブチル	41.47	Si系界面活性剤	1500	DPGM	ポリプロピレングリコール	2

表 1 において、有機シロキサン (a) は、下記化学式で表されるケイ素化合物である。

[0055] [化2]

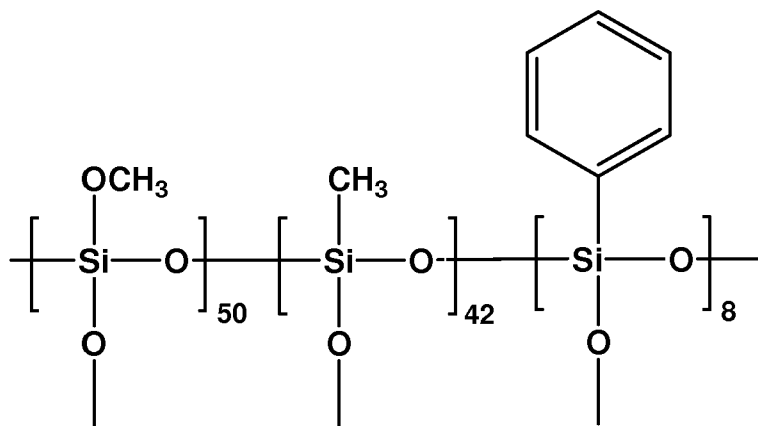


表 1 に記載の Si 系界面活性剤として、SF8421EG (東レ・ダウコーニング社製) を使用した。また、表 1 に記載の略語は以下の化合物を示す。

DPGM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

[0056] 実施例 1、比較例 1～3 の拡散剤組成物に含まれる非ドーパント金属成分 (C) について、原子吸光分光光度計 (日立製作所 Z—2000) を用いて測定した。非ドーパント金属成分 (C) の含有量についての測定結果を表 2 に示す。なお、原子吸光分光光度計 (日立製作所 Z-2000) による測定の測定限界は、20 ppb である。表 2 において、不等号「<」は、検出量が検出限界に満たないことを示す。なお、実施例 1 比較例 1～3 では、ドーパント成分 (B) としてリン酸ジブチルが使用されている。Na の含有量は、リン酸ジブチルの精製度を調整することにより調節されている。

[0057] < シート抵抗値の評価 >

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。

[0058] 実施例 1、比較例 1～3 の拡散剤組成物を用いて、それぞれ P 型 Si 基板（面方位〈100〉、抵抗率 5～15 Ω-cm）の上にスピン塗布法により塗布を行った。Si 基板上に塗布された拡散剤組成物の膜厚は約 7000 Å である。100℃、200℃で各 1 分間のプリベークを実施した後、加熱炉（光洋サーモシステム製 VF—1000）を用いて窒素雰囲気下で 950℃、30 分間の加熱を行った。その後、Si 基板を 5% HF 水溶液に 10 分間浸漬し、基板表面の酸化膜を除去した。なお、実施例し 比較例 1～3 について、それぞれ、2 点ずつ試料を作製した。各試料について、4 探針法（国際電気製 VR—70）により 5 カ所のシート抵抗値を測定し、実施例し 比較例 1～3 についてそれぞれ計 10 点のシート抵抗値を得た後、計 10 点の平均値を算出した。このようにして得られたシート抵抗値の平均値を表 2 に示す。

[0059] [表 2]

	非ドーパント金属成分(C) <各非ドーパント金属成分の含有量(wtppb)>					シート抵抗値(Ω/sq)
	Na	Ca	Cu	Ni	Cr	
比較例 1	1000	<20	<20	<20	<20	353.4
比較例 2	100	<20	<20	<20	<20	307.4
比較例 3	60	<20	<20	<20	<20	292.2
実施例 1	<20	<20	<20	<20	<20	220.0

[0060] 表 2 に示すように、非ドーパント金属成分 (C) として含まれる Na の含有量が 60～1000 ppb の比較例 1～3 に比べて、非ドーパント金属成分 (C) として含まれる Na の含有量が 60 ppb 未満の実施例 1 では、シート抵抗値が急激に減少することが確認された。Na 以外のいずれの元素も検出限界未満であるため、Na の含有量がシート抵抗値の改善に大きく寄与していると考えられる。

符号の説明

[0061] 1 半導体基板、 1a テクスチャ部、 2 拡散剤組成物、 3 P 型不純物拡散層、 4 パッシベーション膜、 5 表面電極、 6 裏面電

極、 1 o 太陽電池

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、拡散剤組成物および不純物拡散層に関連する分野に適用可能である。

請求の範囲

[請求項 1] 半導体基板へのドーパント成分の拡散に用いられる拡散剤組成物であって、

ケイ素化合物 (A) と、

ドーパント成分 (B) と、

非ドーパント金属成分 (C) と、

を含有し、

前記非ドーパント金属成分 (C) として含まれる Na の含有量が組成物全体に対して 60 p p b 未満であることを特徴とする拡散剤組成物。

[請求項 2] 前記ドーパント成分 (B) は、Ⅲ族元素またはⅤ族元素の化合物を含む請求項 1 に記載の拡散剤組成物。

[請求項 3] 前記ケイ素化合物 (A) は、 SiO_2 微粒子、および下記一般式 (1) で表されるアルコキシシランを加水分解して得られる反応生成物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の拡散剤組成物。

[化1]



式 (1) 中、 R^1 は水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、 R^2 はアルキル基またはアリール基であり、 m は 0、1、または 2 の整数を表す。 R^1 が複数の場合は複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 (OR^2) が複数の場合は複数の (OR^2) は同じでも異なってもよい。

[請求項 4] 界面活性剤 (D) をさらに含む請求項 1 に記載の拡散剤組成物。

[請求項 5] 溶剤成分 (E) をさらに含む請求項 1 に記載の拡散剤組成物。

[請求項 6] 半導体基板に、請求項 1 に記載の拡散剤組成物を塗布して拡散層を形成する工程と、

前記拡散剤組成物のドーパント成分 (B) 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。

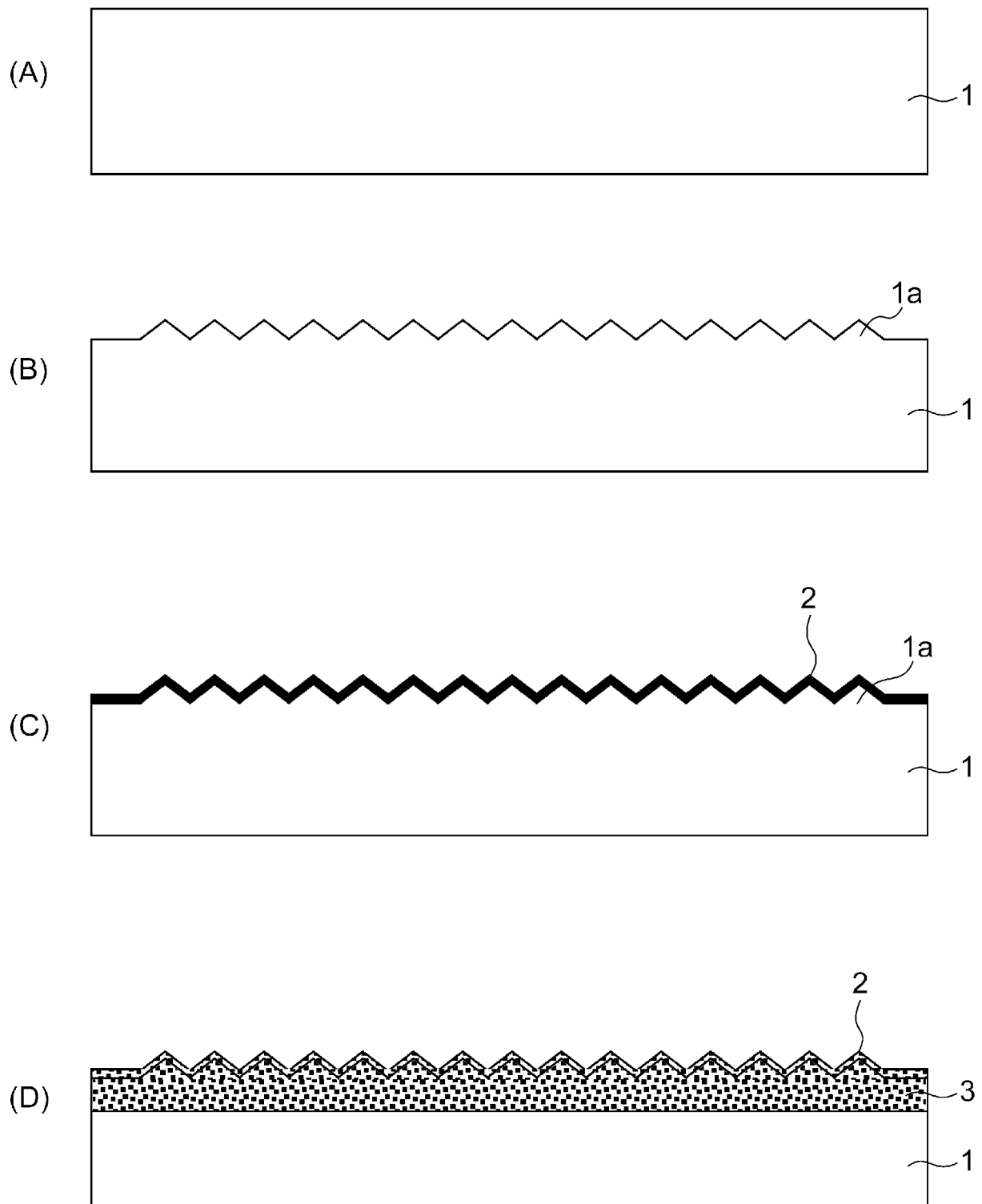
[請求項7]

前記拡散層の形成工程が、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を含む請求項6に記載の不純物拡散層の形成方法。

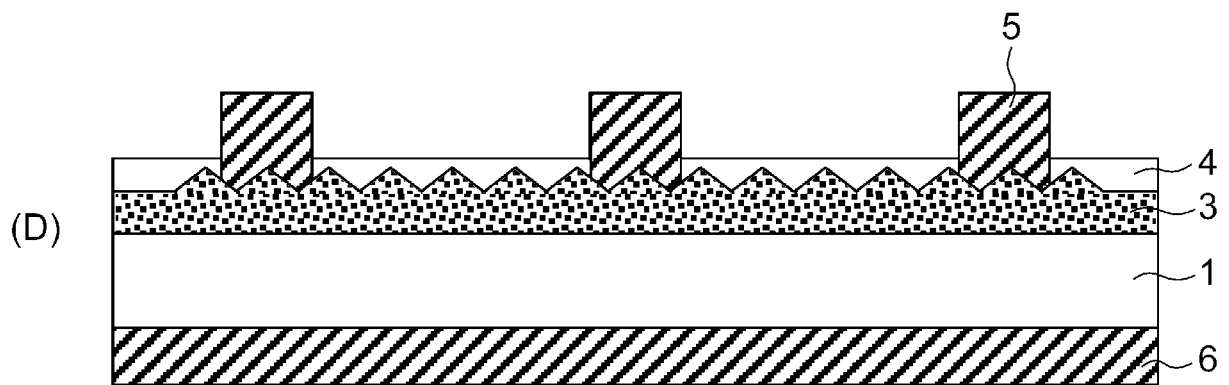
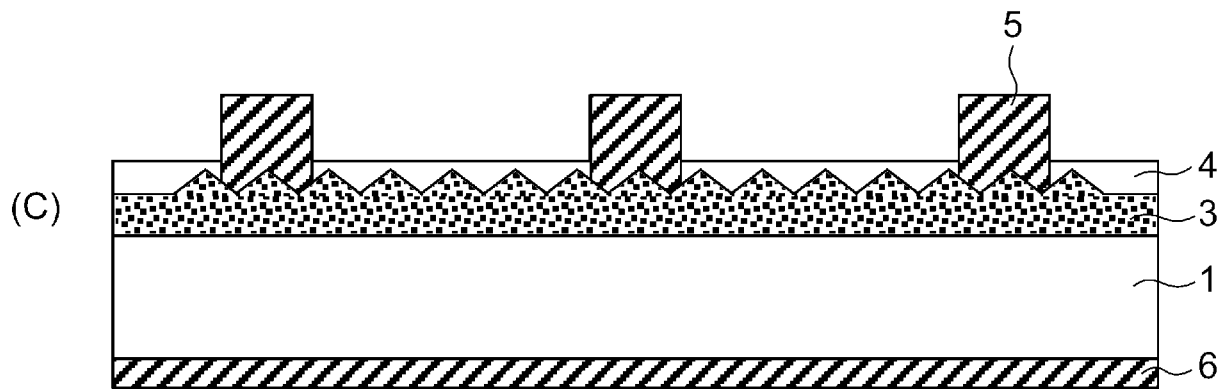
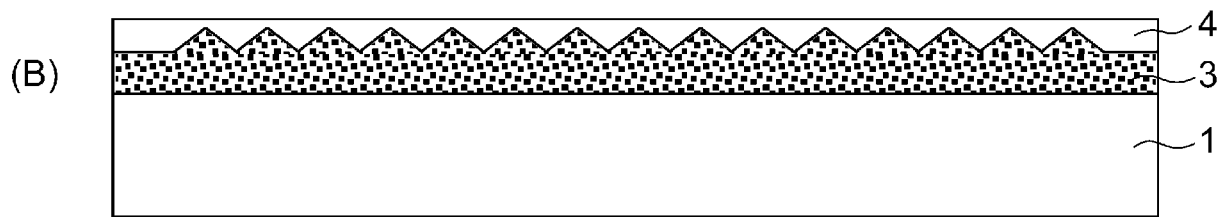
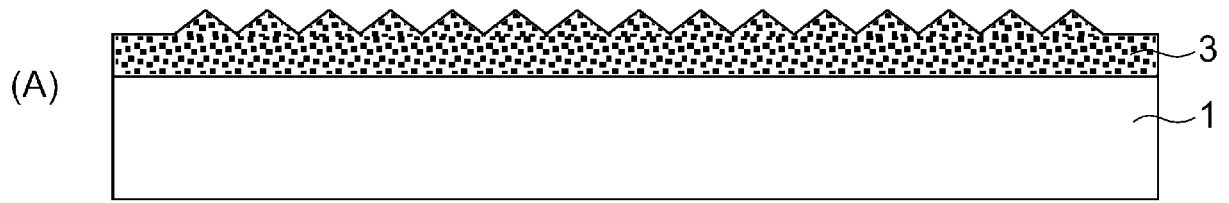
[請求項8]

前記半導体基板が太陽電池に用いられる請求項6または7に記載の不純物拡散層の形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 003880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01 L21 / 225 (2006.01) i, H01 L31 / 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)

H01 L21 / 225, H01 L31 / 04

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	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	J P 02 - 229426 A (To shiba Ce rami cs Co ., Ltd .), 12 Septembe r 1990 (12.09.1990), page 3, upper right column, line 2 to page 5, lower left column, line 10 (Fami ly : none)	1 - 8
Y	J P 2009 - 501436 A (Me rck Patent GmbH), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraph [0037] & US 2008 / 0210298 A I & EP 1902000 A I & WO 2007 / 006381 A I & DE 102005032807 A & KR 10 - 2008 - 0027390 A & CN 101218184 A	1 - 8
Y	J P 2009 - 253145 A (To kyo Ohka Kogyo Co ., Ltd .), 29 Octobe r 2009 (29.10.2009), paragraph s [0077] to [0079] (Fami ly : none)	4, 6 - 8



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

"I" 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
12 Septembe r, 2011 (12.09.11)Date of mailing of the international search report
20 Septembe r, 2011 (20.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japane se Patent Of fice

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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

国際調査で使っ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)
 年

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 02-229426 A (東芝セラミックス株式会社) 1990. 09. 12, 第 3 頁 右上欄第 2 行 - 第 5 頁左下欄第 1 0 行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2009-501436 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) 2009. 01. 15, 段落 【 0 0 3 7 】 & US 2008/0210298 AI & EP 1902000 AI & wo 2007/006381 AI & DE 102005032807 A & KR 10-2008-0027390 A & CN 101218184 A	1-8

☒ 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

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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

IT 「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」
 IX 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 9 . 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)

萩原 周治

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

4 L

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 2009-253145 A (東京応化工業株式会社) 2009. 10. 29 , 段落 【 0 7 7 】 - 【 0 0 7 9 】 (ファミリーなし)	4 , 6-8