

(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  
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/196253 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/22 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)  
H01L 21/225 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059448
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014)
- (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 2013-119755 2013 年 6 月 6 日(06.06.2013) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 光人 (TAKAHASHI Mitsuhiro); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 白井 省三 (SHIRAI Shozo); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学

工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 大塚 寛之 (OTSUKA Hiroyuki); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

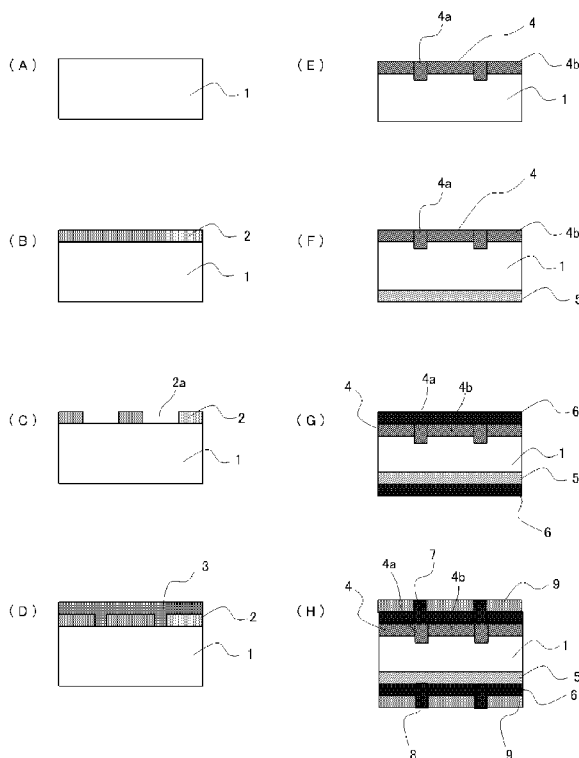
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING p-TYPE SELECTIVE EMITTER AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: p 型選択エミッタ形成方法及び太陽電池

[図1]



(57) Abstract: A method for forming a p-type selective emitter, which comprises: a step wherein a film of an organosilicon compound is formed on a light-receiving surface of a silicon substrate; a step wherein a region of the film of an organosilicon compound is removed so as to form an opening therein, in said region a high-concentration diffusion layer being to be formed; and a step wherein a first dopant coating agent is applied so as to cover the film of an organosilicon compound and the opening, and a first dopant is diffused into the silicon substrate through the film of an organosilicon compound and the opening, so that a high-concentration diffusion layer is formed in a portion where the first dopant is diffused through the opening and a low-concentration diffusion layer is formed in a portion where the first dopant is diffused through the film of an organosilicon compound. By this method for forming a p-type selective emitter, a solar cell that has a p-type selective emitter layer having a high-concentration diffusion layer and a low-concentration diffusion layer can be easily produced. Consequently, a high-performance solar cell can be provided, while maintaining the production yield at a high level.

(57) 要約:

[続葉有]



(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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

シリコン基板の受光面側に有機ケイ素化合物の膜を形成する工程と、この有機ケイ素化合物の膜のうち高濃度拡散層を形成すべき領域を除去して当該領域に開口部を形成する工程と、次いで前記有機ケイ素化合物の膜及び開口部を覆って第一のドーパント塗布剤を塗布し、前記有機ケイ素化合物及び開口部から前記シリコン基板に第一のドーパントを拡散させ、前記開口部から第一のドーパントを拡散した部分に高濃度拡散層を、前記有機ケイ素化合物の膜を通して第一のドーパントを拡散した部分に低濃度拡散層を形成する工程を含む p 型選択エミッタ形成方法により、高濃度拡散層と低濃度拡散層とを有する p 型選択エミッタ層を有する太陽電池を簡便に製造することができ、製造歩留まりを高レベルで維持しながら高性能の太陽電池を提供できる。

## 明 細 書

発明の名称 : p型選択エミッタ形成方法及び太陽電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機ケイ素化合物からなる膜をドーパントの拡散を抑制する拡散抑制マスクに使用し、p層に選択エミッタ層を形成する方法、及び、この形成方法により形成されたp型選択エミッタ層を有する太陽電池に関する。

### 背景技術

[0002] 太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する半導体素子であり、p-n接合型、pin型、ショットキー型などがあり、特にp-n接合型が広く用いられている。また、太陽電池をその基板材料を基に分類すると、シリコン結晶系太陽電池、アモルファス（非晶質）シリコン系太陽電池、化合物半導体系太陽電池の3種類に大きく分類される。シリコン結晶系太陽電池は、更に、単結晶系太陽電池と多結晶系太陽電池に分類される。太陽電池用シリコン結晶基板は比較的容易に製造できることから、その生産規模は現在最大となっており、今後も更に普及していくものと思われる（例えば、特許文献1：特開平8-073297号公報）。

[0003] 太陽電池の出力特性は、一般に、ソーラーシミュレーターを用いて出力電流電圧曲線を測定することにより評価される。この曲線上で出力電流 $I_{\max}$ と出力電圧 $V_{\max}$ との積、 $I_{\max} \times V_{\max}$ が最大となる点を最大出力 $P_{\max}$ とよび、該 $P_{\max}$ を太陽電池に入射する総光エネルギー（ $S \times I$ ：Sは素子面積、Iは照射する光の強度）で除した値：

$$\eta = \{ P_{\max} / (S \times I) \} \times 100 (\%)$$

が太陽電池の変換効率 $\eta$ として定義される。

[0004] 変換効率 $\eta$ を高めるには、短絡電流 $I_{sc}$ （電流電圧曲線にて $V=0$ の時の出力電流値）あるいは $V_{oc}$ （電流電圧曲線にて $I=0$ の時の出力電圧値）を大きくすること、及び出力電流電圧曲線をなるべく角形に近い形状のものとするのが重要である。なお、出力電流電圧曲線の角形の度合いは一般

に、

$$FF = P_{\max} / (I_{sc} \times V_{oc})$$

で定義されるフィルファクタ（曲線因子）により評価でき、該FFの値が1に近いほど出力電流電圧曲線が理想的な角形に近づき、変換効率 $\eta$ も高められることを意味する。

[0005] 上記変換効率 $\eta$ を向上させるには、キャリアの表面再結合を低減させることが重要である。シリコン結晶系太陽電池においては、太陽光の入射光によって光生成した少数キャリアが、主に拡散によってp-n接合面へ到達した後、受光面及び裏面に取り付けられた電極から多数キャリアとして外部へ取り出され、電気エネルギーとなる。

[0006] その際、電極面以外の基板表面に存在する界面準位を介して、本来電流として取り出すことのできたキャリアが再結合して失われることがあり、変換効率 $\eta$ の低下に繋がる。

[0007] そこで、高効率太陽電池においては、シリコン基板の受光面と裏面とを、電極とのコンタクト部を除いて絶縁膜で保護し、シリコン基板と絶縁膜との界面におけるキャリア再結合を抑制し、変換効率 $\eta$ の向上が図られている。

[0008] 太陽電池が今後更に普及するためには、より高い変換効率が求められる。変換効率を高める手段として、例えば電極直下のみにドーパントを高濃度を含む高濃度拡散層を形成し、受光面の他の部分の拡散層の表面ドーパント濃度を下げること、つまり選択エミッタを形成することにより変換効率を向上させる方法がある。

[0009] これに対し、特許文献2（特開2007-081300号公報）では、酸化ケイ素膜を拡散制御マスク（拡散抑制マスク）に適用し、パターニングされた拡散層を形成する方法が提案されている。しかしながら、酸化ケイ素膜を拡散制御マスク（拡散抑制マスク）に適用した場合においては、酸化ケイ素膜の膜厚を均一に形成することが困難であり、その結果、拡散濃度にムラが発生し均一な拡散層が形成できない等の問題がある。

[0010] また、特許文献3（特開2004-221149号公報）では、インクジ

エット方式により複数の種類の塗布剤の塗り分けを同時に行い、ドーパント濃度やドーパント種類が異なる領域を簡単な工程で作り出すことを提案している。しかしながら、このようなインクジェット方式において、ドーパントとしてリン酸等を用いると腐食対策が必要であり、装置が複雑となる上に、メンテナンスも煩雑となる。また、ドーパント濃度や種類が異なる塗布剤をインクジェットで塗り分けても、1回の熱処理で拡散させると、オートドーピングにより所望の濃度差が得られなくなってしまう。

[0011] 更に、特許文献4（特開2004-281569号公報）では、低濃度拡散層と高濃度拡散層を2回の熱処理により形成する方法を提案している。しかしながら、この方法では2回のドーパントの熱拡散を行う必要があり、工程が煩雑となって製造コストの増加を招くおそれがある。だからといって熱処理を1回にすると、オートドーピングにより受光面の電極直下以外の部分もドーパントが高濃度となり、高変換効率を示さなくなる。

[0012] 受光面がp型となる太陽電池においても、高変換効率とするには選択エミッタの形成は必要不可欠であり、表面ドーパント濃度のコントロールが重要である。しかしながら、ボロンの選択エミッタを形成することは容易ではなく、従来の方法では複数回の拡散抑制マスク形成や熱処理が必要であり、工程が複雑で煩雑であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0013] 特許文献1：特開平8-073297号公報

特許文献2：特開2007-081300号公報

特許文献3：特開2004-221149号公報

特許文献4：特開2004-281569号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、簡便な方法でp型

選択エミッタ層を形成することができ、高いエネルギー変換効率を有する太陽電池及びp型選択エミッタ形成方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、シリコン基板の受光面側に有機ケイ素化合物からなる膜を形成し、p層高濃度拡散領域に相当する部位の有機ケイ素化合物の膜を除去し開口部を形成した後、ボロンを含有した塗布剤を有機ケイ素化合物の膜及び開口部を覆って塗布し拡散処理することで、複数回の熱処理工程を必要とせず、簡便かつ確実にp型選択エミッタ層を形成することができることを知見した。

[0016] すなわち、ポリシラザン膜等の有機ケイ素化合物の膜を、ボロンドーパントに対して該ドーパントの拡散を抑制する拡散抑制マスクを適用した場合、膜厚に比例した濃度でボロンがシリコン基板中に拡散する現象が確認された。

太陽電池において、短波長領域での変換効率を向上させるためには、受光面における表面ドーパント濃度は低いほうがよいが、電極接触抵抗を低減するためには、ドーパント濃度を高くする必要がある。拡散層中のドーパント濃度が低下すると、オーミックコンタクトが得られないこととなる。

[0017] 本発明においては、シリコン基板の受光面側の電極接続位置となる領域には有機ケイ素化合物の膜を形成せず、それ以外の領域に有機ケイ素化合物からなる膜を用いて拡散処理することで、電極接続位置となる領域に高濃度拡散層が形成されることから、電極接触抵抗を低減できる一方、前記有機ケイ素化合物からなる膜形成領域の表面ドーパント濃度は低くなり、表面パッシベーションが改善され、短波長領域での変換効率を向上させることができると共に、p型拡散層において高濃度拡散層と低濃度拡散層とを有するp型選択エミッタ層を簡便に形成することができる。

[0018] 従って、本発明は、下記のp型選択エミッタ形成方法及び太陽電池を提供する。

[1] シリコン基板の受光面側に有機ケイ素化合物の膜を形成する工程と、

この有機ケイ素化合物の膜のうち高濃度拡散層を形成すべき領域を除去して当該領域に開口部を形成する工程と、次いで前記有機ケイ素化合物の膜及び開口部を覆って第一のドーパント塗布剤を塗布し、前記有機ケイ素化合物及び開口部から前記シリコン基板に第一のドーパントを拡散させ、前記開口部から第一のドーパントを拡散した部分に高濃度拡散層を、前記有機ケイ素化合物の膜を通して第一のドーパントを拡散した部分に低濃度拡散層を形成する工程を含むことを特徴とする p 型選択エミッタ形成方法。

〔2〕有機ケイ素化合物の膜が、ポリシラザン膜又はポリシロキサン膜である〔1〕記載の選択エミッタ形成方法。

〔3〕シリコン基板が n 型である〔1〕又は〔2〕記載の選択エミッタ形成方法。

〔4〕有機ケイ素化合物の膜を 5 ～ 300 nm の厚さで形成する〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の選択エミッタ形成方法。

〔5〕第一のドーパントがボロンである〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の選択エミッタ形成方法。

〔6〕〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の選択エミッタ形成方法によって形成された p 型選択エミッタ層を有することを特徴とする太陽電池。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、高濃度拡散層と低濃度拡散層とを有する p 型選択エミッタ層を有する太陽電池を簡便に製造することができ、製造歩留まりを高レベルで維持しながら高性能の太陽電池を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1] (A) ～ (H) は、本発明の太陽電池の製造方法の一例についてその工程を順次説明する概略断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0021] 本発明の p 型選択エミッタ形成方法により形成された p 型選択エミッタ層を有する太陽電池は、図 1 (H) を参照すると、シリコン基板 1 と、前記シリコン基板 1 の受光面側に形成され、p 型高濃度拡散層 4 a とこの高濃度拡

散層 4 a よりもドーパント濃度が低い低濃度拡散層 4 b とを有する p 型選択エミッタ層 4 と、前記 p 型選択エミッタ層の高濃度拡散層 4 a と電氣的に接続する受光面電極 7 と、前記シリコン基板 1 の裏面側に形成された n 型拡散層 5 と、前記 n 型拡散層 5 と電氣的に接続する裏面電極 8 とを備えた太陽電池であり、この p 型選択エミッタ形成方法は、シリコン基板の p 型拡散層となる側に有機ケイ素化合物からなる膜を形成し、この p 型拡散層の電極接続位置となる領域に対応する有機ケイ素化合物の膜を部分的に除去し高濃度拡散領域となる領域に開口部を形成した後、前記有機ケイ素化合物からなる膜上にドーパントを塗布し、開口部と有機ケイ素化合物からなる膜を通して同時にシリコン基板中にドーパントを拡散させることで、p 型選択エミッタ層を形成するものである。

[0022] 以下、本発明の p 型選択エミッタ形成方法を利用した太陽電池の製造方法を、図面を用いて説明するが、この説明により本発明が限定されるものではない。

[0023] 図 1 (A) ~ (H) は、本発明の太陽電池の製造方法における一実施形態の製造工程を示す概略断面図である。以下、各工程について詳細に説明する。

(1) シリコン基板 1 は n 型でも p 型でもよいが、本発明の実施例 1 においては n 型基板を使用する。このシリコン単結晶基板はチョクラルスキー (CZ) 法及びフロートゾーン (FZ) 法のいずれの方法によって作製されていてもよい。シリコン基板 1 の比抵抗は、高性能の太陽電池を作る点から、 $0.1 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$  が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \Omega \cdot \text{cm}$  がより好ましい。シリコン基板としては、リンドーパ n 型単結晶シリコン基板が好ましい。リンドーパのドーパント濃度は  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  が好ましい [図 1 (A)]。

[0024] (2) ダメージエッチング／テクスチャ形成

シリコン基板 1 を例えば水酸化ナトリウム水溶液に浸し、ダメージ層をエッチングで取り除く。この基板のダメージ除去は、水酸化カリウム等の強ア

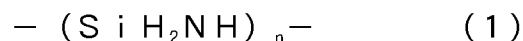
ルカリ水溶液を用いてもよく、フッ硝酸等の酸水溶液でも同様の目的を達成することが可能である。ダメージエッチングを行った基板 1 にランダムテクスチャを形成する。太陽電池は通常、表面に凹凸形状を形成するのが好ましい。その理由は、可視光域の反射率を低減させるために、できる限り 2 回以上の反射を受光面で行わせる必要があるためである。これら一つ一つの山のサイズは  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  程度が好ましい。代表的な表面凹凸構造としては、V 溝、U 溝が挙げられる。これらは、研削機を利用して形成可能である。また、ランダムな凹凸構造を作るには、水酸化ナトリウムにイソプロピルアルコールを加えた水溶液に浸してウェットエッチングする方法や、他には、酸エッチングやリアクティブ・イオン・エッチング等を用いることができる。なお、図面では両面に形成したテクスチャ構造は微細なため省略する。

[0025] (3) 有機ケイ素化合物膜形成

テクスチャ形成したシリコン基板の受光面となる表面に有機ケイ素化合物からなる膜を形成する [図 1 (B)]。有機ケイ素化合物からなる膜として、ポリシラザン膜又はポリシロキサン膜が挙げられる。膜の形成方法として、ポリシラザン膜の場合は、ポリシラザン溶液をシリコン基板の受光面となる表面に塗布し、加熱乾燥処理により溶媒を除去することで、自己架橋反応が進行し、ポリシラザン膜が形成される。ポリシラザン溶液の塗布方法としてはスピコート法、スプレー法、ディップ法等、特に限定されないが、スピコート法が簡便で好適である。

[0026] ポリシラザン溶液、即ちポリシラザン膜を形成するために用いる塗布組成物は、ポリシラザンと溶媒を含むものとする。

ポリシラザンとしては、下記一般式 (1)



で表されるパーヒドロポリシラザンが、転化後の膜中に残存する不純物が少ないことから好ましい。なお、パーヒドロポリシラザンは、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ を基本ユニットとし、その側鎖すべてが水素であり有機溶剤に可溶な無機ポリマーである。

[0027] また、溶媒としては、パーヒドロポリシラザンと混ぜて反応しない溶媒であればよく、トルエン、キシレン、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、THF (tetrahydrofuran)、PGME (propylene glycol methoxy ether)、PGMEA (propylene glycol ether monomethyl acetate)、ヘキサンのような芳香族溶媒、脂肪族溶媒、エーテル系溶媒を用いることができる。

[0028] 溶媒中のポリシラザンの濃度は1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。1質量%未満では塗布後の膜厚が薄くなり、p型拡散層における拡散濃度差が得られなくなるおそれがあり、30質量%を超えると溶液の安定性が低下する場合がある。

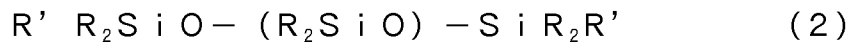
[0029] ポリシラザン膜を形成するための乾燥温度としては、使用している溶媒の沸点以上であれば問題ないが、80～200℃の範囲で行うことが望ましい。加熱方法は、特に制限されないが、ホットプレートで加熱する方法、電気炉を用いる方法等が挙げられ、コスト上、作業上の簡便さからホットプレートを用いる方法が好ましい。ポリシラザン膜の膜厚は、5～300nmが好ましく、より好ましくは50～100nmである。膜厚が薄すぎると、p型拡散層における拡散濃度差が得られなくなり、厚すぎてもボロンがポリシラザン膜を通して拡散できなくなるおそれがある。

[0030] なお、ポリシラザン膜は、この後に行われるp型エミッタ層形成時の熱処理によって焼成され転化してシリコン含有無機薄膜となり、拡散抑制マスクとしての機能を発揮する。

[0031] ポリシロキサン膜の形成方法としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のポリシロキサンの側鎖又は末端をビニル基、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、シラノール基、メタクリル基等の反応性有機基で変性した反応性ポリシロキサンを用い、ポリシラザン膜と同様な処理によりポリシロキサン膜を形成する。この場合、必要によってはこれらポリシロキサンの種類に応じた適

宜な公知の架橋剤を使用し、架橋ポリシロキサン膜として形成し得る。

[0032] この場合、ポリシロキサンとしては、直鎖状、分岐状、環状のいずれのものでよく、具体的には下記式（２）のものが好適に用いられる。



ここで、上記式において、Rは炭素数１～３のアルキル基であり、R'はビニル基、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、シラノール基、メタクリル基等の反応性有機基を示す。

[0033] ポリシロキサン膜の膜厚は、５～３００nmが好ましく、より好ましくは５０～１００nmである。膜厚が薄すぎると、p型拡散層における拡散濃度差が得られなくなり、厚すぎてもボロンがポリシロキサン膜を通して拡散できなくなるおそれがある。

[0034] なお、ポリシロキサン膜は、この後に行われるp型エミッタ層形成時の熱処理によって焼成されSiO<sub>2</sub>からなるシリコン含有無機薄膜となり、拡散抑制マスクとしての機能を発揮する。

[0035] （４）有機ケイ素化合物膜除去

前記有機ケイ素化合物の膜のうち、p型拡散層の電極接続位置となる領域の膜を部分的に除去し、高濃度拡散領域となるべき領域に開口部２aを形成する〔図１（Ｃ）〕。有機ケイ素化合物からなる膜を除去する方法としては、特に限定はなく既知の方法として、エッチングペーストによる除去や、レーザーアブレーションによる除去、除去しない領域を耐エッチングマスクで覆うマスキングエッチングによる除去方法などが挙げられる。中でもレーザーアブレーションによる除去が簡便で好適である。

[0036] （５）p型選択エミッタ層形成

シリコン基板１の受光面側に形成されている有機ケイ素化合物の膜上及び前記開口部を覆ってボロンドーパントを含む塗布剤３を塗布する〔図１（Ｄ）〕。その後熱処理を行うことでp型選択エミッタ層４を形成する〔図１（Ｅ）〕。このとき、有機ケイ素化合物の膜はシリコン含有無機薄膜となり、拡散抑制マスクとしての機能を発揮する。即ち、シリコン含有無機薄膜の存

在しない領域（開口部領域）ではドーパントがそのまま拡散して高濃度拡散層 4 a が形成され、シリコン含有無機薄膜の存在する領域ではドーパントの拡散が開口部領域よりも抑制されて低濃度拡散層 4 b が形成される。その後、このシリコン含有無機薄膜はガラス成分と共にエッチング除去される。

[0037] なお、熱処理温度は 800～1,100℃、特に 900～1,000℃が好ましい。また、熱処理時間は通常 20～30 分である。ドーパントはボロンが好ましく、また、p 型選択エミッタ層 4 における高濃度拡散層 4 a の表面ドーパント濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  が好ましく、更には  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  がより好ましい。一方、低濃度拡散層 4 b の表面ドーパント濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  が好ましく、更には  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  がより好ましい。

[0038] (6) n 型拡散層形成

シリコン基板 1 の裏面に同様な処理を行うことで n 型拡散層 5 を裏面に形成する [図 1 (F)]。ドーパントはリンが好ましい。n 型拡散層 5 の表面ドーパント濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  が好ましく、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  がより好ましい。

[0039] (7) p n 接合分離

プラズマエッチャーを用い、p n 接合分離を行う。このプロセスではプラズマやラジカルが受光面や裏面に侵入しないよう、サンプルをスタックし、その状態で端面を数ミクロン削る。接合分離後、基板に付いたガラス成分、シリコン粉等はガラスエッチング等により洗浄する。

[0040] (8) 反射防止膜形成

引き続き、太陽光の光を有効的にシリコン基板内に取り込むために、シリコン基板表面及び裏面の両方 [図 1 (G)] に、反射防止膜 6 を形成する。反射防止膜としては窒化ケイ素膜が好ましい。この窒化ケイ素膜は、シリコン基板表面及び内部のパッシベーション膜としても機能する。この膜厚は 70～100 nm が好ましい。他の反射防止膜として二酸化チタン膜、酸化亜鉛膜、酸化スズ膜、酸化タンタル膜、酸化ニオブ膜、フッ化マグネシウム膜

、酸化アルミニウム膜等があり、代替が可能である。また、形成方法もプラズマCVD法、コーティング法、真空蒸着法等があるが、経済的な観点から、上記、窒化ケイ素膜をプラズマCVD法によって形成するのが好適である。

[0041] (9) 電極形成

スクリーン印刷装置等を用い、受光面側及び裏面側に、例えば銀からなるペーストを、スクリーン印刷装置を用いてp型高濃度拡散層4a及びn型拡散層5上に印刷し、楕形電極パターン状に塗布して乾燥させる。最後に、焼成炉において、500～900℃で1～30分間焼成を行い、前記p型高濃度拡散層4a及びn型拡散層5と電氣的に接続するフィンガー電極7、裏面電極8、及びバスバー電極9を形成する[図1(H)]。

[0042] なお、図1(H)ではバスバー電極9が拡散層4, 5と接続されていないように示されているが、焼成によりファイヤースルーされ、実際は拡散層と接続されている。

## 実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0044] [実施例1]

結晶面方位(100)、15.65cm角200μm厚、アズスライス比抵抗 $2\Omega\cdot\text{cm}$ (ドーパント濃度 $7.2\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ )リンドーブn型単結晶シリコン基板を、水酸化ナトリウム水溶液に浸してダメージ層をエッチングで取り除き、水酸化カリウム水溶液にイソプロピルアルコールを加えた水溶液に浸してアルカリエッチングすることでテクスチャ形成を行った。得られたシリコン基板1の表面に、ポリシラザン溶液を塗布し150℃のホットプレート上で乾燥させ、厚さ80nmのポリシラザン膜2を形成した。

なお、ポリシラザンとしては、AZ製 ANN120-20 パーヒドロポリシラザン20%ジブチルエーテル溶液を用いた。

その後、レーザーにより、受光面電極直下となる領域のポリシラザン膜を

除去した後、ボロンドーパントを含む塗布剤をポリシラザン膜上に塗布した後に、 $950^{\circ}\text{C}$ 、30分間熱処理を行い、p型選択エミッタ層4を形成した。

引き続き、リンドーパントを含む塗布剤をシリコン基板1の裏面に塗布した後に、 $900^{\circ}\text{C}$ 、30分間熱処理を行い、n型拡散層5を裏面に形成した。熱処理後、基板に付いたガラス成分は高濃度フッ酸溶液等により除去後、洗浄した。

次に、プラズマエッチャーを用い、pn接合分離を行った。プラズマやラジカルが受光面や裏面に侵入しないよう、対象をスタックした状態で端面を数ミクロン削った。基板に付いたガラス成分を高濃度フッ酸溶液等により除去後、洗浄した。

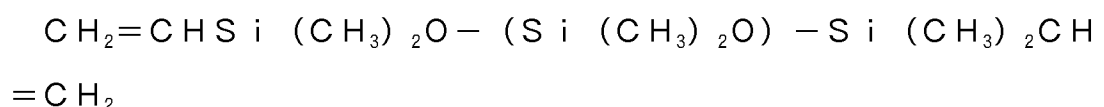
更に、平行平板型CVD装置を用い、成膜用ガスとしてモノシランとアンモニアと水素の混合ガスを使用して、受光面側p型選択エミッタ層4、及び裏面n型拡散層5上に窒化ケイ素からなる反射防止膜6を積層した。この膜厚は $70\text{nm}$ であった。

引き続き、受光面側の高濃度拡散層4a及び裏面側にそれぞれ銀ペーストを電極印刷し、乾燥後 $750^{\circ}\text{C}$ で3分間焼成を行い、表面電極7、裏面電極8及びバスバー電極9を形成した。

#### [0045] [実施例2]

ポリシラザン溶液に代わり、末端ビニル基で変性したポリシロキサンと、下記の架橋剤からなる混合溶液をシリコン基板上に塗布し、加熱硬化させ、ポリシロキサン膜を形成した以外は、実施例1と同様な方法にて太陽電池を作製した。

この場合、ポリシロキサンとしては下記式



のものを使用し、架橋剤としては下記式



のものを使用した。

[0046] [比較例 1]

シリコン基板の受光面側にポリシラザン膜の形成を除いた以外は、実施例 1 と同様な方法にて作製した。

即ち、p 型拡散層の形成において、ボロンドーパントを含む塗布剤をシリコン基板 1 の受光面に直接塗布し、p 型拡散層を形成したものである。

[0047] 実施例及び比較例で得られた太陽電池を、25℃の雰囲気の中、ソーラーシミュレーター（光強度：1 kW/m<sup>2</sup>，スペクトル：AM1.5 グローバル）の下で電流電圧特性を測定した。結果を表 1 に示す。なお、表中の数字は実施例及び比較例で試作したセル 10 枚の平均値である。

[0048] [表1]

|      | 開放電圧<br>(mV) | 短絡電流<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | フィラファクタ<br>(%) | 変換効率<br>(%) |
|------|--------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| 実施例1 | 650          | 38.9                          | 78.9           | 19.9        |
| 実施例2 | 649          | 38.8                          | 79.0           | 19.9        |
| 比較例1 | 645          | 38.3                          | 79.0           | 19.5        |

[0049] 上記のように、実施例による太陽電池は、シリコン基板の p 型拡散層となる側に有機ケイ素化合物膜を形成し、この p 型拡散層の電極接続位置となる領域の有機ケイ素化合物膜を部分的に除去し高濃度拡散領域となる領域に開口部を形成した後、前記有機ケイ素化合物膜上にドーパントを塗布し、開口部と有機ケイ素化合物膜を通して同時にシリコン基板中にドーパントを拡散させることで、p 型選択エミッタ層を形成することにより、p 層パッシベーションが改善され、開放電圧と短絡電流が向上した結果となった。本発明による製造方法によれば少ない工数で p 型選択エミッタを形成することが可能である。

## 符号の説明

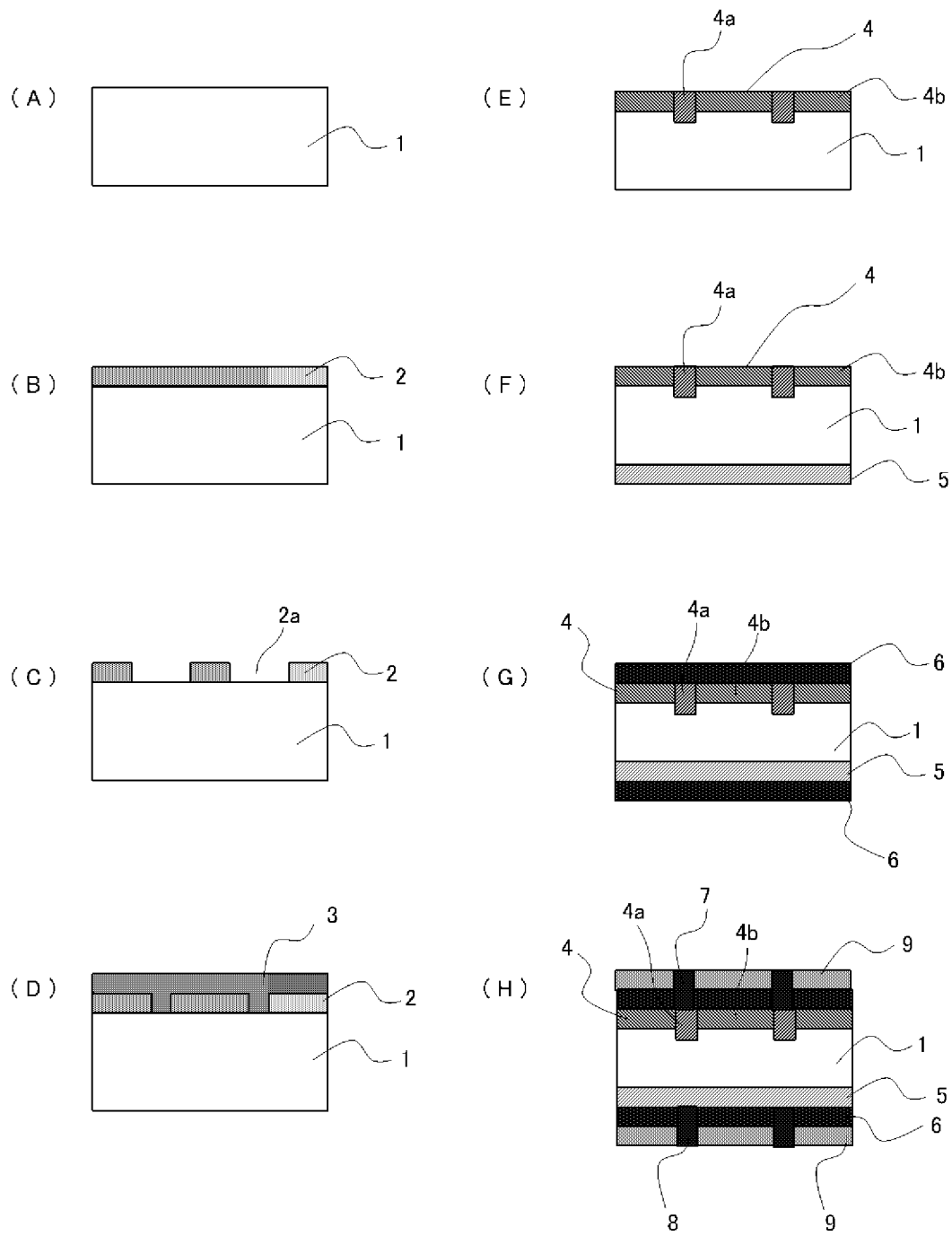
- [0050] 1 シリコン基板  
2 ポリシラザン膜

- 2 a 開口部
- 3 ボロン塗布剤
- 4 p型選択エミッタ層
  - 4 a p型高濃度拡散層
  - 4 b p型低濃度拡散層
- 5 n型拡散層
- 6 反射防止膜
- 7 受光面電極（フィンガー電極）
- 8 裏面電極
- 9 バスバー電極

## 請求の範囲

- [請求項1] シリコン基板の受光面側に有機ケイ素化合物の膜を形成する工程と、この有機ケイ素化合物の膜のうち高濃度拡散層を形成すべき領域を除去して当該領域に開口部を形成する工程と、次いで前記有機ケイ素化合物の膜及び開口部を覆って第一のドーパント塗布剤を塗布し、前記有機ケイ素化合物及び開口部から前記シリコン基板に第一のドーパントを拡散させ、前記開口部から第一のドーパントを拡散した部分に高濃度拡散層を、前記有機ケイ素化合物の膜を通して第一のドーパントを拡散した部分に低濃度拡散層を形成する工程を含むことを特徴とするp型選択エミッタ形成方法。
- [請求項2] 有機ケイ素化合物の膜が、ポリシラザン膜又はポリシロキサン膜である請求項1記載の選択エミッタ形成方法。
- [請求項3] シリコン基板がn型である請求項1又は2記載の選択エミッタ形成方法。
- [請求項4] 有機ケイ素化合物の膜を5～300nmの厚さで形成する請求項1～3のいずれか1項記載の選択エミッタ形成方法。
- [請求項5] 第一のドーパントがボロンである請求項1～4のいずれか1項記載の選択エミッタ形成方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載の選択エミッタ形成方法によって形成されたp型選択エミッタ層を有することを特徴とする太陽電池。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059448

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/22(2006.01)i, H01L21/225(2006.01)i, H01L31/18(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)

H01L21/22, H01L21/225, H01L31/18

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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 2013-026343 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>04 February 2013 (04.02.2013),<br>claims; paragraphs [0003] to [0004], [0026] to<br>[0028], [0037] to [0038], [0047] to [0048],<br>[0053], [0069] to [0079]; fig. 1<br>(Family: none) | 1-6                   |
| Y         | WO 2010/090090 A1 (Sharp Corp.),<br>12 August 2010 (12.08.2010),<br>paragraphs [0052], [0056] to [0058], [0061],<br>[0063], [0065] to [0071]; fig. 1<br>& US 2011/0298100 A1 & EP 2395544 A1                                            | 1-6                   |

☒ 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  
30 May, 2014 (30.05.14)

Date of mailing of the international search report  
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059448

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 2012/036760 A1 (SPECMAT, INC.),<br>22 March 2012 (22.03.2012),<br>paragraph [0104]; fig. 1<br>& JP 2013-540090 A & EP 2616401 A<br>& TW 201251057 A & AU 2011302575 A<br>& TW 201228010 A    | 1-6                   |
| Y         | WO 2007/020833 A1 (Sharp Corp.),<br>22 February 2007 (22.02.2007),<br>claims; paragraph [0021]<br>& JP 2007-49079 A & JP 2007-81300 A<br>& US 2009/0142911 A1 & EP 1923906 A1                   | 2                     |
| Y         | JP 2007-194306 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>02 August 2007 (02.08.2007),<br>entire text; all drawings<br>& US 2009/0014845 A1 & WO 2007/083470 A1<br>& DE 112006003669 T & CN 101346799 A | 2                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/22(2006.01)i, H01L21/225(2006.01)i, H01L31/18(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. H01L21/22, H01L21/225, H01L31/18

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2013-026343 A（日立化成工業株式会社）2013.02.04, 特許請求の範囲, 段落【0003】-【0004】、【0026】-【0028】、【0037】-【0038】、【0047】-【0048】、【0053】、【0069】-【0079】、第1図（ファミリーなし） | 1 - 6          |
| Y               | WO 2010/090090 A1（シャープ株式会社）2010.08.12, 段落【0052】、【0056】-【0058】、【0061】、【0063】、【0065】-【0071】、第1図 & US 2011/0298100 A1 & EP 2395544 A1           | 1 - 6          |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

桑原 清

5 O

9 3 7 5

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                              |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2012/036760 A1 (SPECMAT, INC.) 2012.03.22, 段落【0104】,<br>FIGURE 1 & JP 2013-540090 A & EP 2616401 A & TW 201251057 A & AU<br>2011302575 A & TW 201228010 A | 1 — 6          |
| Y                     | WO 2007/020833 A1 (シャープ株式会社) 2007.02.22, 請求の範囲,<br>段落【0021】 & JP 2007-49079 A & JP 2007-81300 A & US 2009/0142911<br>A1 & EP 1923906 A1                      | 2              |
| Y                     | JP 2007-194306 A (東京応化工業株式会社) 2007.08.02, 全文, 全<br>図 & US 2009/0014845 A1 & WO 2007/083470 A1 & DE 112006003669<br>T & CN 101346799 A                        | 2              |