

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5451742号  
(P5451742)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/225 (2006.01)

H O 1 L 21/225

Q

H O 1 L 31/06 (2012.01)

H O 1 L 21/225

R

H O 1 L 31/04

A

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2011-504360 (P2011-504360)  
 (86) (22) 出願日 平成21年4月9日(2009.4.9)  
 (65) 公表番号 特表2011-519477 (P2011-519477A)  
 (43) 公表日 平成23年7月7日(2011.7.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/002671  
 (87) 国際公開番号 W02009/127369  
 (87) 国際公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)  
 審査請求日 平成24年4月9日(2012.4.9)  
 (31) 優先権主張番号 102008019402.6  
 (32) 優先日 平成20年4月14日(2008.4.14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 504171628  
 ゲブリューダー シュミット ゲゼルシャ  
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ  
 ング  
 ドイツ連邦共和国, 72250 フロイデ  
 ンシュタット, ロベルト・ボシュー・シュト  
 ラーセ 32-34  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100114018  
 弁理士 南山 知広  
 (74) 代理人 100165191  
 弁理士 河合 章

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンの選択的ドーピング方法及びそれによって処理されたシリコン基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンに p n 接合を形成するためのシリコン基板(1)のシリコンの選択的ドーピング方法であって、

a) 前記シリコン基板の表面にリンを主成分とするドーパント(2)をコーティングするステップと、

b) 前記シリコンの表面にリンけい酸ガラスを形成するために前記シリコン基板(1)を順次加熱するステップであって、第1のドーピング(3)として前記リンがシリコンに拡散するステップと、

c) 後に形成される高濃度にドーピングされた領域(5)をカバーするようにマスキング(4)を前記リンけい酸ガラス(2)に設けるステップと、

d) 非マスク領域の前記リンけい酸ガラス(2)を除去するステップと、

e) 前記マスキング(4)を前記リンけい酸ガラス(2)から除去するステップと、

f) 前記高濃度にドーピングされた領域(5)を形成するための第2のドーピングとして、リンを前記リンけい酸ガラス(2)から前記シリコンに更に拡散させるために再び加熱を行うステップと、

g) 前記リンけい酸ガラス(2)及び酸化物を前記シリコン基板(1)から完全に除去するステップと、を備えた方法。

【請求項 2】

前記リンを主成分とするドーパント(2)は、リン酸を含む溶液である請求項1に記載

10

20

の方法。

【請求項 3】

前記マスクング（4）を、印刷技術によって設ける請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記方法によって太陽電池のコンタクトグリッドを形成し、前記シリコン基板（1）は前記太陽電池を形成し、前記シリコンの 2 回ドーピングされた領域は、高濃度にドーピングされることによって低インピーダンスを有し、前記太陽電池のコンタクト領域を構成する請求項 1 から 3 のうちのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ステップ d）に従う前記非マスク領域の前記リンけい酸ガラス（2）の除去を、エッチングによって行う請求項 1 から 4 のうちのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記方法を、連続処理装置で実施する請求項 1 から 5 のうちのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記マスクング（4）を、インクジェット印刷技術によって設ける請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ステップ d）に従う前記非マスク領域の前記リンけい酸ガラス（2）の除去を、フッ化水素エッチングによって行う請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記方法を、水平連続処理装置で実施する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のうちのいずれか 1 項に記載の方法によって処理された太陽電池用のシリコン基板（1）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンに p n 接合を形成するためのシリコン基板のシリコンの選択的ドーピング方法に関する。この方法は、例えば、太陽電池の製造に必要である。

30

【背景技術】

【0002】

シリコンに p n 接合を形成するためのシリコンのエミッタの選択的ドーピングは、ソーラー技術においてコンタクト形成及び導電特性を向上するために用いられる。このプロセスによって太陽電池の効率を向上させることができる。高エネルギーレーザビームによってドーピング媒体がシリコンに拡散するレーザ技術が、選択的エミッタを形成するためにこれまで用いられてきた。他の方法は、高濃度にドーピングされたエミッタのプラズマエッチングに基づく。高濃度ドーピングを保持することを意図した領域は、予めマスクされている。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

他の方法の一例は、米国特許第 5,871,591 号であり、この場合、原理的には、エッチング後に高濃度ドーピングを保持することを意図した領域は、通常、リソグラフィ技術を用いてマスクされる。したがって、これらの方法は、選択的エミッタ分布を得るために表面付近で高濃度ドーピングを有する通常は 100 ~ 200 nm の厚さの薄膜を除去する。しかしながら、これらの方法の欠点の一つは、太陽電池の効率に著しい損失が生じないようにするために表面のエッチングを非常に正確に行う必要があることである。レーザを用いた技術の場合、太陽電池の表面に重大な損傷が生じるおそれもあり、そのために、この技術は、ソーラー技術においても非常にまれに用いられる。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明は、従来の問題を取り除くことができる最初に上述した方法及びそれによって処理されたシリコン基板を提供する目的に基づき、特に、効果的かつ容易に実施できるシリコン基板の選択的ドーピング方法を実現することができる。

## 【0005】

この目的は、請求項1の特徴を備える方法及び請求項7の特徴を備えるシリコン基板によって達成される。発明の有利かつ好適な形態を、他の請求項で特定し、以下で更に詳しく説明する。この場合、特徴の一部を、方法又はシリコン基板に対してのみ説明するが、それは、発明の全ての態様に対して独立して適用可能である。特許請求の範囲の用語は、10  
明確に参照することによって明細書の内容に組み込まれる。さらに、出願人の名義で2008年4月14日に出願された優先権の基礎となるドイツ国特許公開第102008019402.6号の用語は、明確に参照することによって明細書の内容に組み込まれる。

## 【0006】

本発明による方法は、以下のステップを有する。ステップa)において、シリコン又はシリコン基板の表面は、リンを主成分とするドーパント又はリンを含むドーパントによってコーティングされる。一例として、これは、リン酸からなる溶液である。その後、ステップb)において、シリコン基板が加熱され、ドーパントが存在するので、表面上のドーパントからリンけい酸ガラスが形成される。この場合、リンは、シリコン基板の第1のドーピングとして、同時にシリコンに拡散される。このドーピングの濃度を、加熱時間及び20  
加熱温度によって設定することができる。

## 【0007】

次のステップc)において、シリコン基板の表面上のリンけい酸ガラスにマスキングを行う。この場合、シリコン基板の後に形成される高濃度にドーピングされた領域をカバーするようにマスキングが行われる。次のステップd)において、非マスク領域のリンけい酸ガラスが除去される。その後、ステップe)において、マスキングが、表面すなわちリンけい酸ガラスから除去される。次のステップf)において、リンを残りのリンけい酸ガラスからシリコンに更に拡散させるようにするためにシリコン基板を更に加熱する。これは、高濃度にドーピングされた領域を形成するためのシリコン基板の第2のドーピングである。リンけい酸ガラスのない領域において、表面付近の比較的低濃度のリンのドーピングは、基板材料に対するリンの更に深い拡散に対する第2のドーピング源としての役割を果たす。更なるステップg)において、低濃度ドーピングされた領域上の残りのリンけい酸ガラス及び酸化物が、シリコン基板から完全に除去される。この手順は、一般的に太陽電池のエミッタを形成することができる高濃度にドーピングされた領域を有するシリコン基板の選択的なドーピングを提供するだけではない。適切にシリコン基板を大規模に製造し又は処理する方法を主として提供することもできる。方法を、主に連続処理装置において実施することができる。レーザ源やプラズマエッチング源のような複雑な技術を省略することができる。

## 【0008】

本発明による方法の他の形態において、リンを主成分とするドーパントを、リン酸を含む溶液とすることができる。

## 【0009】

シリコン基板及びその上に形成されたリンけい酸ガラスにマスキングを行うために印刷技術を用いることができる。これを、スクリーン印刷又はいわゆるインクジェット印刷技術によって行うことができる。この場合、例えば、ワックス又はレジストを含むマスキングを、いわゆるインクジェットプリンターで用いられる方法に対応する方法によって液状又はペースト形態で設ける。これによって、所望のマスキングを、非常に正確かつ迅速に大規模に亘って形成することができる。この方法によって、コンタクトグリッドを、例えば、高濃度にドーピングされ又は高導電性のエミッタとして形成することができ、太陽電池がシリコン基板によって形成される。高濃度にドーピングされた領域は、シリコンの2

10

20

30

40

50

回のドーピングの結果として生じる。ドーピングを、長時間の作用すなわち長時間の加熱により第2のドーピングのステップf)において主に集中的に行うこともできる。その結果、ドーピングを、高濃度にドーピングされた領域において他の低濃度にドーピングされた領域よりも多くの回数行うことができる。

【0010】

ステップc)により非マスク領域のリンけい酸ガラスを除去するために、エッチング工程を用いることができる。一例として、フッ化水素を主成分とするエッチング溶液がここでは適切であるが、他のエッチング媒体も可能である。これを、1処理工程又は異なる化学薬品による複数の処理工程で行うことができる。

【0011】

方法を実施する連続処理装置は、複数のモジュールを備える。この場合、複数のステップを一つのモジュールで行うこともできる。シリコン基板が水平位置で搬送され及び処理される水平連続処理装置が特に好適である。

【0012】

これら及び他の特徴は、特許請求の範囲だけでなく明細書及び図面から明らかになり、個別の特徴を、発明の実施の形態及び他の分野においてそれ自体により各ケースで又はサブコンビネーションの形態で複数として実現することができ、個別の特徴は、ここで保護を主張する有利かつ本質的に保護することができる実施の形態を構成することができる。明細書を副見出し及び個別の欄に細分することは、ここで行う説明の一般的な有効性を制限するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【図2】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【図3】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【図4】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【図5】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【図6】太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

発明の典型的な実施の形態を、図面中で線形的に示すとともに、以下で詳細に説明する。図面中、図1～6は、太陽電池を製造するためにシリコン基板上で行うステップa)～g)を備えた方法を示す。

【0015】

図1は、ステップa)及びステップb)に従ってドーパントが広範囲に亘って添加されたシリコン基板1を示す。このドーパント2は、リンを含み又はリンを主成分とし、例えば、リン酸からなる溶液とする。さらに、リンを、詳細に示さない方法、例えば、輻射式ヒータ等により加熱することによってドーパント2からシリコン基板1又はその上面に拡散させる。低濃度にドーピングされた領域3が結果的に生じ、それをクロスハッチングで示す。

【0016】

図2は、ステップc)に従ってマスクング4をドーパント2の上面に設ける方法を示す。このマスクング4は、上述したようなインクジェット印刷技術によって設けられ、好適には、主に図示したような狭いトラックの形態で延在するが、他のマスクングパターンも

10

20

30

40

50

可能である。マスクング 4 のこれらのトラックは、後に詳細に説明する所望の高濃度にドーピングされた領域に対応する。

【 0 0 1 7 】

図 3 は、図 1 及びステップ b ) に従った加熱後にリンけい酸ガラスに変化したドーパント 2 を、ステップ d ) に従ってマスクング 4 によってカバーされていない領域から除去する方法を示す。したがって、シリコン基板 1 の低濃度にドーピングされた領域 3 の表面は、十分にカバーされない。対応するように形成されたリンけい酸ガラス 2 の領域は、マスクング 4 の下に存在したままである。

【 0 0 1 8 】

図 4 に示すように、マスクング 4 は、その後にステップ e ) に従って除去される。リンけい酸ガラスを、図 3 によるステップ d ) においてフッ化水素エッチングによって除去することができるが、マスクング 4 を除去するには積極的でない解決で十分である。

10

【 0 0 1 9 】

図 5 は、ステップ f ) に従って再び設けられ及び除去されたマスクング 4 に対応する形状を有するカバーされていないリンけい酸ガラス 2 から再び加熱を行うことによってリンをシリコン基板 1 に再び拡散させる方法を示す。リンけい酸ガラス 2 からのリンは、図 4 に従ったリンけい酸ガラス 2 又は図 2 に従ったマスクング 4 に対応する形状を有する狭い領域を形成する。この場合、さらに、シリコン基板 1 の低濃度にドーピングされた領域 3 において、すわわち、ほぼ全体の領域に亘って、リンは、表面付近の領域から第 1 の拡散ステップ後の場合より幾分深くシリコン基板 1 に拡散される。低濃度にドーピングされた領域 3 及び高濃度にドーピングされた領域 5 において、リン濃度が表面から基板材料に向かう方向に減少し、ドーピング深さを異なるようにすることができる。

20

【 0 0 2 0 】

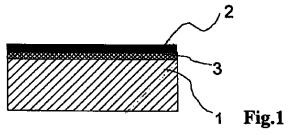
図 6 に示すようなステップ g ) によれば、残りのリンけい酸ガラス 2 も、好適にはフッ化水素エッチングによって除去される。低濃度ドーピングされた領域の酸化物の薄膜も同様にこのステップ中に除去される。図 6 によるシリコン基板 1 は、全領域に亘って低濃度にドーピングされた領域 3 とともに存在する。高濃度にドーピングされた領域 5 は、低濃度にドーピングされた領域 3 内に延在し、太陽電池内に低インピーダンスエミッタすなわちいわゆるコンタクトグリッドを形成する。

【 0 0 2 1 】

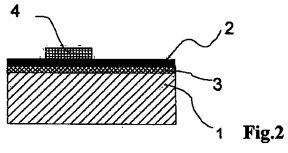
30

本発明によって、技術的に簡単に制御することができ、かつ、連続的に実施することができる方法によるシリコン基板の選択的なドーピングが可能になる。したがって、例えば、上述したように、太陽電池のコンタクトグリッドを形成することができる。

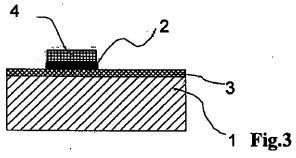
【図 1】



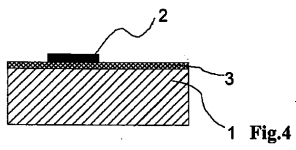
【図 2】



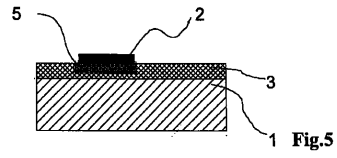
【図 3】



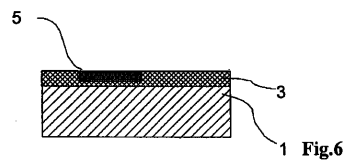
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100151459

弁理士 中村 健一

(72)発明者 ハベルマン, ディルク

ドイツ連邦共和国, 7 9 1 9 9 キルヒツアルテン, ケルテンリンク 1 1 0

審査官 桑原 清

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 8 1 5 6 9 ( J P , A )

特開昭 5 4 - 0 9 8 1 8 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 1 8 3 3 7 9 ( J P , A )

米国特許第 3 2 0 0 0 1 9 ( U S , A )

特開昭 5 4 - 0 8 0 6 7 2 ( J P , A )

特表 2 0 0 3 - 5 1 0 8 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 2 2 5

H 0 1 L 3 1 / 0 4