



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105378895 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201480037504.9

(22)申请日 2014.06.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105378895 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据
2013-140375 2013.07.04 JP
2013-230879 2013.11.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/067343 2014.06.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/002132 JA 2015.01.08

(73)专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 稻叶智雄 村濑清一郎 清水浩二
旦浩一 諏访充史

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军 焦成美

(51)Int.Cl.
H01L 21/22(2006.01)
H01L 21/225(2006.01)

审查员 周辉辉

权利要求书1页 说明书23页 附图7页

(54)发明名称

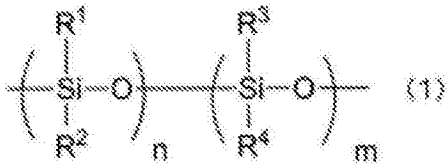
杂质扩散组合物及半导体元件的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种杂质扩散组合物,其含有(A)通式(1)表示的聚硅氧烷、和(B)杂质扩散成分。(式中,R¹表示碳原子数为6~15的芳基,多个R¹可以分别相同或不同。R²表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~6的酰基、碳原子数为6~15的芳基中的任一种,多个R²可以分别相同或不同。R³及R⁴表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为2~6的酰基中的任一种,多个R³及R⁴可以分别相同或不同。n:m=95:5~25:75。)。所述杂质扩散组合物对半导体衬底具有优异的印刷性、杂质扩散性,且烧成、扩散工序中不易产生裂纹,烧成后形成对于其他杂质扩散剂具有充分的掩蔽性的烧成膜。



1. 一种杂质扩散组合物,其含有(A)通式(1)表示的聚硅氧烷、和(B)杂质扩散成分,



式中, R^1 表示碳原子数为6~15的芳基,多个 R^1 可以分别相同或不同; R^2 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为6~15的芳基中的任一种,多个 R^2 可以分别相同或不同; R^3 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基中的任一种,多个 R^3 及 R^4 可以分别相同或不同; $n:m=95:5\sim 25:75$ 。

2. 如权利要求1所述的杂质扩散组合物,其中, R^2 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基中的任一种, R^3 为碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为2~4的链烯基。

3. 如权利要求1或2所述的杂质扩散组合物,其中, $n:m=80:20\sim 40:60$ 。

4. 如权利要求1或2所述的杂质扩散组合物,其中,所述(A)聚硅氧烷的20%热分解温度为550°C以上。

5. 如权利要求1或2所述的杂质扩散组合物,其中,还含有相对于所述组合物为3重量%以上且20重量%以下的(C)增稠剂。

6. 如权利要求1或2所述的杂质扩散组合物,所述杂质扩散组合物为了在半导体衬底上形成扩散层而通过印刷被涂布于衬底上。

7. 如权利要求6所述的杂质扩散组合物,其中,所述印刷为丝网印刷。

8. 一种半导体元件的制造方法,其包括下述工序:在半导体衬底上印刷权利要求1~7中任一项所述的杂质扩散组合物从而形成杂质扩散组合物膜的工序;和使杂质从所述杂质扩散组合物膜扩散来形成杂质扩散层的工序。

9. 如权利要求8所述的半导体元件的制造方法,其中,所述杂质扩散组合物膜为杂质扩散组合物图案。

10. 如权利要求8或9所述的半导体元件的制造方法,其中,所述印刷为丝网印刷。

杂质扩散组合物及半导体元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于使杂质在半导体衬底中扩散的杂质扩散组合物、及半导体元件的制造方法。

背景技术

[0002] 目前,太阳能电池的制造中,在半导体衬底中形成n型或p型的杂质扩散层时,一直采用在衬底上形成扩散源后通过热扩散使杂质在半导体衬底中扩散的方法。扩散源通过CVD法、液态的杂质扩散组合物的溶液涂布法形成。例如,使用液态的杂质扩散组合物时,首先在半导体衬底表面上形成热氧化膜,继而利用光刻法在热氧化膜上层合具有规定的图案的抗蚀剂。接着,将该抗蚀剂作为掩模,利用酸或碱对未被抗蚀剂掩蔽的热氧化膜部分进行蚀刻,剥离抗蚀剂,形成由热氧化膜构成的掩模。接着,涂布n型或p型的扩散组合物,使扩散组合物附着于掩模开口的部分。之后,于600~1250℃使组合物中的杂质成分在半导体衬底中热扩散,从而形成n型或p型的杂质扩散层。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 关于这类太阳能电池的制造,近年来一直在研究不使用以往的光刻技术,而是简易地通过印刷方式等实施杂质扩散层区域的图案形成,以低成本制造太阳能电池(例如,参见专利文献1)。由于在印刷方式中不使用抗蚀剂,而是直接选择性地将扩散剂排出至掺杂层形成区域进行图案化,因此,与以往的光刻法相比,不需要复杂的工序,也可以减少使用液量。

[0006] 作为适合印刷方式的杂质扩散剂的构成成分,已知使用聚硅氧烷(例如,参见专利文献2~3)。

[0007] 专利文献1:日本特表2003-168810号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2002-539615号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012-114298号公报

发明内容

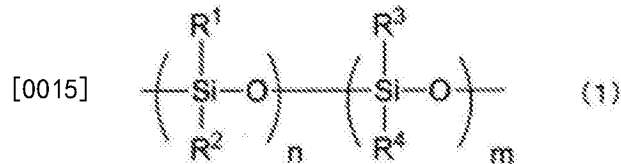
[0010] 但是,以往的杂质扩散剂有耐裂纹性低的问题。虽然有改善了用于喷墨的薄膜的耐裂纹性的报道,但存在通过利用更低成本的丝网印刷等进行厚膜化时膜中产生裂纹的问题。

[0011] 另外,发明人就使用n型杂质扩散层实施n型杂质的扩散之后,将扩散后的n型杂质扩散层作为用于p型杂质扩散的掩模使用的技术进行了研究。但是,发现由于以往的n型杂质扩散层是薄膜或多孔质的,因此,对于其他的杂质扩散剂而言掩蔽性不充分。

[0012] 在用于丝网印刷时,一般通过添加增稠剂来调整粘度,但增稠剂的热分解导致产生空隙,从而形成多孔质膜,不仅掩蔽性下降,而且还有容易受到杂质扩散时的气氛气体的影响的问题。

[0013] 本发明是基于上述情况完成的,其目的在于提供一种杂质扩散组合物,其对半导体衬底具有优异的印刷性、杂质扩散性,并且在扩散工序中不易产生裂纹,不易受到扩散时的气氛的影响。另外,本发明的目的还在于提供一种杂质扩散组合物,其形成的膜在扩散后对于其他的杂质扩散剂具有充分的掩蔽性。

[0014] 为解决上述课题,本发明的杂质扩散组合物具有以下构成。即,一种杂质扩散组合物,其特征在于,含有(A)通式(1)表示的聚硅氧烷、和(B)杂质扩散成分。



[0016] 式中, R^1 表示碳原子数为6~15的芳基,多个 R^1 可以分别相同或不同。 R^2 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为6~15的芳基中的任一种,多个 R^2 可以分别相同或不同。 R^3 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基中的任一种,多个 R^3 及 R^4 可以分别相同或不同。 $n:m=95:5\sim 25:75$ 。

[0017] 另外,本发明的半导体元件的制造方法具有以下构成。即,一种半导体元件的制造方法,其包括下述工序:在半导体衬底上印刷上述杂质扩散组合物从而形成杂质扩散层膜的工序;和使杂质从所述杂质扩散层膜扩散来形成杂质扩散层的工序。

[0018] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,优选的是, R^2 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基中的任一种, R^3 为碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为2~4的链烯基。

[0019] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,优选的是, $n:m=80:20\sim 40:60$ 。

[0020] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,上述(A)聚硅氧烷的20%热分解温度优选为550℃以上。

[0021] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,优选还含有相对于上述组合物为3重量%以上且20重量%以下的(C)增稠剂。

[0022] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,其优选为了在半导体衬底上形成扩散层而通过印刷被涂布于衬底上。

[0023] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,上述印刷优选为丝网印刷。

[0024] 另外,对于本发明的半导体元件的制造方法而言,上述杂质扩散组合物膜优选为杂质扩散组合物图案。

[0025] 对于本发明的半导体元件的制造方法而言,上述印刷优选为丝网印刷。

[0026] 根据本发明,可以提供一种杂质扩散组合物,其对衬底的印刷性、杂质扩散性优异,并且在烧成、扩散工序中不易产生裂纹,不易受到扩散时的气氛的影响。另外,本发明的杂质扩散组合物可以用作其他的杂质扩散剂的掩模材料。

附图说明

[0027] 图1是表示使用了本发明的杂质扩散组合物的杂质扩散层的形成方法的一个例子

的工序剖面图。

[0028] 图2是表示使用了本发明的杂质扩散组合物的背面接合型太阳能电池的制作方法的一个例子的工序剖面图。

[0029] 图3是表示使用了本发明的杂质扩散组合物的杂质扩散层的形成方法的另外一例的工序剖面图。

[0030] 图4是本发明的杂质扩散组合物的涂布中所使用的条纹涂布装置的简图。

[0031] 图5是本发明的杂质扩散组合物的涂布中所使用的条纹涂布装置的剖面图。

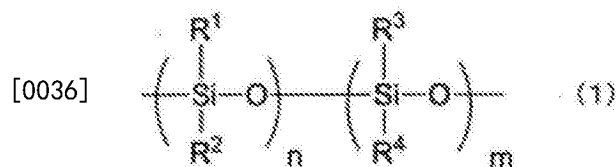
[0032] 图6是表示使用了本发明的杂质扩散组合物的杂质扩散层的形成方法的另外一例的工序剖面图。

[0033] 图7是表示使用了本发明的杂质扩散组合物的杂质扩散层的形成方法的另外一例的工序剖面图。

具体实施方式

[0034] 本发明的杂质扩散组合物含有(A)通式(1)表示的聚硅氧烷、和(B)杂质扩散成分。以下,对本发明的杂质扩散组合物中含有的各成分进行详细叙述。

[0035] (A)通式(1)表示的聚硅氧烷



[0037] 式中, R^1 表示碳原子数为6~15的芳基,多个 R^1 可以分别相同或不同。 R^2 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为6~15的芳基中的任一种,多个 R^2 可以分别相同或不同。 R^3 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基中的任一种,多个 R^3 及 R^4 可以分别相同或不同。 $n:m=95:5\sim 25:75$ 。

[0038] 即,通式(1)表示的聚硅氧烷中,含有碳原子数为6~15的芳基的单元以Si原子换算为25~95摩尔%。另外,末端基团为氢、羟基、碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基中的任一种。

[0039] 所谓本发明的碳原子数,表示包括了该基团中进一步取代的基团在内的合计碳原子数。例如,被甲氧基所取代的丁基的碳原子数为5。需要说明的是,就通式(1)表示的聚硅氧烷而言,只要以上述规定的比率含有各构成成分即可,可以是嵌段共聚物,也可以是无规共聚物。

[0040] 通过使聚硅氧烷中含有以Si原子换算为25摩尔%以上的含有碳原子数为6~15的芳基的单元,聚硅氧烷骨架之间的交联密度不会变得过高,即使膜厚度较厚裂纹也会被进一步抑制。由此,烧成、热扩散工序中不容易产生裂纹,因此,可以提高杂质扩散的稳定性。另外,在杂质的热扩散后,该杂质扩散层可以作为其他的杂质扩散剂的掩模灵活运用。为了具备掩蔽性,扩散后的膜厚越大越好,可以优选利用即使膜厚较厚也不易产生裂纹的本发明的杂质扩散组合物。另外,在添加了增稠剂等热分解成分的组合中,利用硅氧烷的回流

效果能够掩盖因热分解而生成的空隙,从而可以形成空隙少的致密的膜。因此,不易受到扩散时的气氛影响,此外,可以得到对于其他的杂质的高掩蔽性。

[0041] 另一方面,通过使聚硅氧烷中的含有芳基的单元以Si原子换算为95摩尔%以下,可以消除扩散后的剥离残渣。认为残渣是有机物没有完全地分解·挥发而残留的碳化物,不仅抑制掺杂性,还使得与之后形成的电极间的接触电阻上升,从而成为使太阳能电池的效率下降的原因。如果含有芳基的单元大于95摩尔%,则组合物膜会在有机成分完全地分解·挥发前变得过于致密,容易产生残渣。

[0042] 从进一步提高耐裂纹性、掩蔽性、保存稳定性,减少扩散气氛的影响的观点考虑,杂质扩散组合物中所含的聚硅氧烷中的含有碳原子数为6~15的芳基的单元较优选为35摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上。另外,为了不受气氛、膜厚的影响地使残渣不产生,含有芳基的单元优选为80摩尔%以下。即,特别优选 $n:m=80:20\sim 40:60$ 。 $R^2\sim R^4$ 为烷基时,通过使碳原子数为6以下,可以在抑制产生残渣的同时,充分地发挥 R^1 的芳基所带来的回流效果。

[0043] 通式(1)的 R^1 中的碳原子数为6~15的芳基可以是无取代物、取代物中的任一种,可以根据组合物的特性选择。作为碳原子数为6~15的芳基的具体例子,可以举出苯基、对甲苯基、间甲苯基、邻甲苯基、对羟基苯基、对苯乙烯基、对甲氧基苯基、萘基,特别优选苯基、对甲苯基、间甲苯基。

[0044] 通式(1)的 R^2 中的碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为6~15的芳基均可以是无取代物、取代物中的任一种,可以根据组合物的特性选择。

[0045] 作为碳原子数为1~6的烷基的具体例子,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、三氟甲基、3,3,3-三氟丙基、3-甲氧基正丙基、缩水甘油基、3-环氧丙氧基丙基(3-glycidoxypropyl)、3-氨基丙基、3-巯基丙基、3-异氰酸丙酯基,从残渣的方面考虑,优选碳原子数为4以下的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基。

[0046] 作为碳原子数为1~6的烷氧基的具体例子,可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基。

[0047] 作为碳原子数为2~10的链烯基的具体例子,可以举出乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、1,3-丁二烯基(1,3-butadienyl)、3-甲氧基-1-丙烯基、3-丙烯酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基,从残渣的方面考虑,特别优选碳原子数为4以下的乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、1,3-丁二烯基、3-甲氧基-1-丙烯基。

[0048] 作为碳原子数为1~6的酰氧基的具体例子,可以举出乙酰氧基、丙酰氧基、丙烯酰氧基、苯甲酰氧基。

[0049] 作为碳原子数为6~15的芳基的具体例子,可以举出与 R^1 中的基团相同的基团。

[0050] 通式(1)的 R^3 及 R^4 中的碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为2~10的链烯基均可以是无取代物、取代物中的任一种,可以根据组合物的特性选择。作为这些基团的具体例子,可以举出与 R^2 中的基团相同的基团。

[0051] 为了形成更致密且耐裂纹性更高的膜,优选的是, R^2 及 R^4 表示羟基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的酰氧基中的任一种, R^3 为碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为2~4的链烯基。即,优选聚硅氧烷的结构单元全部由3官能性的有机硅烷形成。

[0052] 另外,本发明的(A)聚硅氧烷的20%热分解温度优选为550℃以上。由此,将除了聚硅氧烷以外的有机成分进行热分解而完全地除去后,可以得到由硅氧烷所带来的回流效果,因此,可以得到更致密且残渣更少的膜。此处,20%热分解温度是指聚硅氧烷的重量因热分解而减少20%的温度。热分解温度可以使用热重分析仪(TGA)等测定。

[0053] 作为用作通式(1)的具有 R^1 及 R^2 的单元的原料的有机硅烷的具体例子,优选使用苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、对羟基苯基三甲氧基硅烷、对甲苯基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、对甲氧基苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、1-萘基三甲氧基硅烷、2-萘基三甲氧基硅烷、1-萘基三乙氧基硅烷、2-萘基三乙氧基硅烷。其中,特别优选苯基三甲氧基硅烷、对甲苯基三甲氧基硅烷、对甲氧基苯基三甲氧基硅烷。

[0054] 作为用作通式(1)的具有 R^3 及 R^4 的单元的原料的有机硅烷的具体例子,可以举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷等4官能性硅烷,甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三正丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、缩水甘油基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三氟甲基三甲氧基硅烷、三氟甲基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等3官能性硅烷,二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷等2官能性硅烷。需要说明的是,这些有机硅烷可以单独使用,也可以组合使用2种以上。这些有机硅烷中,从膜的致密性、耐裂纹性、残渣及固化速度的方面考虑,优选使用3官能性硅烷。

[0055] 有机硅烷化合物水解后,通过使该水解物在存在溶剂或不存在溶剂的状态下进行缩合反应,可以得到(A)通式(1)表示的聚硅氧烷。对于例如酸浓度、反应温度、反应时间等水解反应的各种条件,可以考虑反应规模、反应容器的大小、形状等适当设定,例如,优选在溶剂中经1~180分钟向有机硅烷化合物中添加酸催化剂及水后,使其于室温~110℃反应1~180分钟。通过在这样的条件下进行水解反应,可以抑制急剧的反应。反应温度更优选为30~130℃。

[0056] 水解反应优选在酸催化剂的存在下进行。作为酸催化剂,可以举出盐酸、氢溴酸、氢碘酸等卤化氢类无机酸、硫酸、硝酸、磷酸、六氟磷酸、六氟锑酸、硼酸、四氟硼酸、铬酸等其他无机酸、甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸等磺酸、乙酸、柠檬酸、甲酸、葡萄糖酸、乳酸、草酸、酒石酸、丙酮酸、柠檬酸、琥珀酸、富马酸、苹果酸等羧酸。本发明的酸催化剂从掺杂性的观点考虑,优选尽可能不含有除硅、氢、碳、氧、氮、磷以外的原子,优选使用磷酸、甲酸、乙酸、羧酸类的酸催化剂。其中,特别优选磷酸。

[0057] 相对于水解反应时使用的全部有机硅烷化合物100重量份,酸催化剂的理想含量优选为0.1重量份~5重量份。通过使酸催化剂的量为上述范围,可以容易地控制,使水解反应必要且充分地进行。

[0058] 对于用于有机硅烷化合物的水解反应及该水解物的缩合反应的溶剂而言,不受特别限定,可以考虑树脂组合物的稳定性、铺展性(spreadability)、挥发性等适当选择。另外,可以组合2种以上的溶剂,也可以在没有溶剂的状态下进行反应。作为溶剂的具体例子,可

以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇类,乙二醇、丙二醇等二醇类,乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇叔丁醚、丙二醇正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、二丙二醇正丁醚、二丙二醇单甲醚、二异丙醚、二正丁醚、二苯醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚等醚类,甲基乙基酮、乙酰丙酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、环戊酮、2-庚酮、二异丁酮、环己酮、环庚酮等酮类,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类,乙酸异丙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酰乙酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、二乙二醇丁醚乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、三乙酰基甘油等乙酸酯类,甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、苯甲酸乙酯、萘、1,2,3,4-四氢化萘等芳香族或脂肪族烃, γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基咪唑烷酮、二甲基亚砷、碳酸异丙烯酯(propylene carbonate)等。

[0059] 本发明中,从溶解性、印刷性的方面考虑,可以优选举出二乙二醇甲基乙基醚(沸点为176℃)、乙二醇单乙醚乙酸酯(沸点为156.4℃)、乙二醇单甲醚乙酸酯(沸点为145℃)、乳酸甲酯(沸点为145℃)、乳酸乙酯(沸点为155℃)、二丙酮醇(沸点为169℃)、丙二醇单甲醚乙酸酯(沸点为145℃)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(沸点为174℃)、二丙二醇单甲醚(沸点为188℃)、二丙二醇正丁醚(沸点为229℃)、 γ -丁内酯(沸点为204℃)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(沸点为217℃)、二乙二醇丁醚乙酸酯(沸点为246℃)、乙酰乙酸乙酯(沸点为181℃)、N-甲基-2-吡咯烷酮(沸点为204℃)、N,N-二甲基咪唑烷酮(沸点为226℃)、二丙二醇甲基醚乙酸酯(沸点为213℃)、1,3-丁二醇二乙酸酯(沸点为232℃)、二异丁酮(沸点为168℃)、丙二醇叔丁醚(沸点为151℃)、丙二醇正丁醚(沸点为170℃)。

[0060] 通过水解反应生成溶剂时,也可以在无溶剂的状态下使其水解。反应结束后,也优选进一步添加溶剂以将树脂组合物调整为合适的浓度。另外,也可以根据目的在水解后将生成的醇等在加热及/或减压条件下馏出、除去适量后,添加合适的溶剂。

[0061] 对于水解反应时使用的溶剂的量而言,相对于全部有机硅烷化合物100重量份,优选为80重量份以上且500重量份以下。通过使溶剂的量为上述范围,可以容易地控制,使水解反应必要且充分地进行。另外,水解反应中使用的水优选为离子交换水。水的量可以任意选择,优选在相对于1摩尔Si原子为1.0~4.0摩尔的范围内使用。

[0062] (B) 杂质扩散成分

[0063] 本发明的杂质扩散组合物中,杂质扩散成分是用在半导体衬底中形成杂质扩散层的成分。作为n型的杂质扩散成分,优选为含有第15族的元素的化合物,其中优选为磷化合物。作为p型的杂质扩散成分,优选为含有第13族的元素的化合物,其中优选为硼化合物。

[0064] 作为磷化合物,可以举出五氧化二磷、磷酸、聚磷酸、磷酸甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸丙酯、磷酸二丙酯、磷酸三丙酯、磷酸丁酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、磷酸三苯酯等磷酸酯、亚磷酸甲酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸丙酯、亚磷

酸二丙酯、亚磷酸三丙酯、亚磷酸丁酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯等亚磷酸酯等。其中,从掺杂性的方面考虑,优选磷酸、五氧化二磷或聚磷酸。

[0065] 作为硼化合物,可以举出硼酸、三氧化二硼、硼酸甲酯、硼酸苯酯、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三辛酯、硼酸三苯酯等。

[0066] 杂质扩散组合物中含有的Si成分的SiO₂换算质量与杂质扩散组合物中含有的杂质原子质量之比优选为SiO₂:杂质原子=99:1~30:70的范围。此处,Si成分的SiO₂换算质量是指将组合物中的Si成分的含量换算为SiO₂的质量的值。为了得到特别优异的掺杂性,优选增大杂质原子质量比,为了得到特别优异的耐裂纹性、掩蔽性、减少扩散气氛的影响,优选增大SiO₂换算质量比。通过为上述范围,可以得到特别优异的掺杂性、耐裂纹性、掩蔽性,并且减少扩散气氛的影响。换算质量比更优选为95:5~40:60的范围,最优选为90:10~50:50的范围。该质量比可以通过ICP发光分析、荧光X射线分析等无机分析进行计算。

[0067] 本发明的杂质扩散组合物优选含有溶剂。可以不受特别限制地使用溶剂,但从进一步提高利用丝网印刷法、旋涂印刷法等时的印刷性的观点考虑,优选沸点为100℃以上的溶剂。沸点为100℃以上时,例如,在丝网印刷法中使用的印刷版上印刷杂质扩散组合物时,可以抑制杂质扩散组合物在印刷版上干燥并固定的现象。

[0068] 相对于溶剂的总量,沸点为100℃以上的溶剂的含量优选为20重量%以上。作为沸点为100℃以上的溶剂,可以举出二乙二醇甲基乙基醚(沸点为176℃)、乙二醇单乙醚乙酸酯(沸点为156.4℃)、乙二醇单甲醚乙酸酯(沸点为145℃)、乳酸甲酯(沸点为145℃)、乳酸乙酯(沸点为155℃)、二丙酮醇(沸点为169℃)、丙二醇单甲醚乙酸酯(沸点为145℃)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(沸点为174℃)、二丙二醇单甲醚(沸点为188℃)、二丙二醇正丁醚(沸点为229℃)、 γ -丁内酯(沸点为204℃)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(沸点为217℃)、二乙二醇丁醚乙酸酯(沸点为246℃)、乙酰乙酸乙酯(沸点为181℃)、N-甲基-2-吡咯烷酮(沸点为204℃)、N,N-二甲基咪唑烷酮(沸点为226℃)、二丙二醇甲基醚乙酸酯(沸点为213℃)、1,3-丁二醇二乙酸酯(沸点为232℃)、二异丁酮(沸点为168℃)、丙二醇叔丁醚(沸点为151℃)、丙二醇正丁醚(沸点为170℃)、乙酰丙酮(沸点为140℃)、二乙二醇单丁醚(沸点为171℃)、二乙二醇单丁醚乙酸酯(沸点为245℃)。

[0069] 另外,作为沸点小于100℃的溶剂的具体例子,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇等醇类、乙醚、二异丙醚等醚类、甲基乙基酮等酮类、乙酸异丙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等乙酸酯类、己烷、环己烷等脂肪族烃等。

[0070] 本发明的杂质扩散组合物可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,可以改善涂布不均,得到均匀的涂布膜。作为表面活性剂,优选使用氟类表面活性剂、有机硅类表面活性剂。

[0071] 作为氟类表面活性剂的具体例子,可以举出含有在末端、主链及侧链中的至少一个部位上具有氟烷基或氟亚烷基的化合物的氟类表面活性剂,所述在末端、主链及侧链中的至少一个部位上具有氟烷基或氟亚烷基的化合物例如为1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二烷基磺酸钠、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,

3-六氟癸烷、N-[3-(全氟辛基磺酰胺基)丙基]-N,N'-二甲基-N-羧基亚甲基胺甜菜碱、全氟烷基磺酰胺基丙基三甲基铵盐、全氟烷基-N-乙磺酰基甘氨酸盐、双(N-全氟辛基磺酰基-N-乙基氨基乙基)磷酸酯、单全氟烷基乙基磷酸酯等。另外,作为市售品,有MEGAFACE F 142D、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F183、MEGAFACE F444、MEGAFACE F475、MEGAFACE F477(以上,大日本油墨化学工业(株)制)、EFTOP EF301、EFTOP 303、EFTOP 352(新秋田化成(株)制)、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431(住友3M(株)制)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106(旭硝子(株)制)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)制)、NBX-15、FTX-218、DFX-218((株)NEOS制)等氟类表面活性剂。

[0072] 作为有机硅类表面活性剂的市售品,可以举出SH28PA、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(均为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)、BYK067A、BYK310、BYK322、BYK331、BYK333、BYK355(BYK-Chemie Japan(株)制)等。

[0073] 添加时,表面活性剂的含量优选为杂质扩散组合物中的0.0001~1重量%。

[0074] 本发明的杂质扩散组合物优选含有用于调整粘度的增稠剂。由此,可以通过丝网印刷等印刷法以更精密的图案进行涂布。作为增稠剂,在有机类中,可以举出纤维素、纤维素衍生物、淀粉、淀粉衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚苯乙烯类树脂、聚酯树脂、合成橡胶、天然橡胶、聚丙烯酸、各种丙烯酸类树脂、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙二醇、聚环氧丙烷、硅油、海藻酸钠、黄原酸胶类多糖类、结冷胶类多糖类、瓜尔胶类多糖类、角叉菜胶类多糖类、刺槐豆胶类多糖类、羧基乙烯基聚合物、氢化蓖麻油类、氢化蓖麻油类和脂肪酸酰胺蜡类、特殊脂肪酸类、聚氧化乙烯类(polyethylene oxide-based ones)、聚氧化乙烯类和酰胺类的混合物、脂肪酸类多元羧酸、磷酸酯类表面活性剂、长链聚氨基酰胺和磷酸的盐、特殊改性聚酰胺类等。无机类中,可以举出膨润土、蒙脱石、镁蒙脱石(magnesian montmorillonite)、铁蒙脱石(iron montmorillonite)、铁镁蒙脱石(iron magnesian montmorillonite)、贝得石、氧化铝贝得石(alumina beidellite)、皂石、氧化铝皂石、锂皂石、硅酸铝、硅酸镁铝、有机锂蒙脱石、微粒氧化硅、胶体氧化铝、碳酸钙等。上述成分也可以组合使用多种。

[0075] 另外,作为市售品,作为纤维素类增稠剂,有1110、1120、1130、1140、1150、1160、1170、1180、1190、2200、2260、2280、2450(均为Daicel Finechem Ltd.制)。作为多糖类增稠剂,有ViscarinPC209、ViscarinPC389、SeaKemXP8012(以上,FMC Chemicals Inc.制)、CAM-H、GJ-182、SV-300、LS-20、LS-30、XGT、XGK-D、G-100、LG-10(均为三菱商事(株))等。作为丙烯酸类增稠剂,有#2434T、KC7000、KC1700P(以上,共荣社化学(株)制)、AC-10LHPK、AC-10SHP、845H、PW-120(以上,东亚合成(株)制)等。作为氢化蓖麻油类增稠剂,有DISPARLON308、NAMLONT-206(以上,楠本化成(株)制)、T-20SF、T-75F(以上,伊藤制油(株)制)等。作为聚氧化乙烯类增稠剂,有D-10A、D-120、D-120-10、D-1100、DS-525、DS-313(以上,伊藤制油(株)制)、DISPARLON 4200-20、DISPARLON PF-911、DISPARLON PF-930、DISPARLON 4401-25X、DISPARLON NS-30、DISPARLON NS-5010、DISPARLON NS-5025、DISPARLON NS-5810、DISPARLON NS-5210、DISPARLON NS-5310(以上,楠本化成(株)制)、FLOWNON SA-300、FLOWNON SA-300H(以上,共荣社化学(株)制)等。作为酰胺类增稠剂,有T-

250F、T-550F、T-850F、T-1700、T-1800、T-2000 (以上,伊藤制油(株)制)、DISPARLON 6500、DISPARLON 6300、DISPARLON 6650、DISPARLON 6700、DISPARLON 3900EF (以上,楠本化成(株)制)、TALEN 7200、TALEN 7500、TALEN 8200、TALEN 8300、TALEN 8700、TALEN 8900、TALEN KY-2000、KU-700、TALEN M-1020、TALEN VA-780、TALEN VA-750B、TALEN 2450、FLOWNON SD-700、FLOWNON SDR-80、FLOWNON EC-121 (以上,共荣社化学(株)制)等。作为膨润土类增稠剂,有BEN-GEL、BEN-GEL HV、BEN-GEL HVP、BEN-GEL F、BEN-GEL FW、BEN-GEL BRIGHT 11、BEN-GEL A、BEN-GEL W-100、BEN-GEL W-100U、BEN-GEL W-300U、BEN-GEL SH、MULTI-BEN、S-BEN、S-BENC、S-BEN E、S-BEN W、S-BEN P、S-BEN WX、ORGANITE、ORGANITED (以上,(株)HOJUN制)等。作为微粒氧化硅类增稠剂,有AEROSIL R972、AEROSIL R974、AEROSIL NY50、AEROSIL RY200S、AEROSIL RY200、AEROSIL RX50、AEROSIL NAX50、AEROSIL RX200、AEROSIL RX300、AEROSIL VPNC130、AEROSIL R805、AEROSIL R104、AEROSIL R711、AEROSIL OX50、AEROSIL 50、AEROSIL 90G、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380 (以上,Nippon Aerosil Co.,制)、WACKER HDK S 13、WACKER V15、WACKER N20、WACKER N20P、WACKER T30、WACKER T40、WACKER H15、WACKER H18、WACKER H20、WACKER H30 (以上,旭化成(株)制)等。

[0076] 从形成致密膜、减少残渣的观点考虑,增稠剂的90%热分解温度优选为400℃以下。具体地,优选聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚丙二醇、聚环氧丙烷、各种丙烯酸酯类树脂,特别优选聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或丙烯酸酯类树脂。从保存稳定性的观点考虑,特别优选为丙烯酸酯类树脂。此处,90%热分解温度是指,增稠剂的重量因热分解而减少90%的温度。热分解温度可以使用热重分析仪(TGA)等测定。

[0077] 作为丙烯酸酯类树脂,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丙酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸苄基酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯等聚丙烯酸酯及它们的共聚物。为共聚物时,上述丙烯酸酯成分的聚合比率为60mol%以上即可,作为其他的共聚成分,可以共聚聚丙烯酸、聚苯乙烯等能够烯类聚合的成分。

[0078] 另外,对于聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,这两种成分的共聚物也是优选的。对于丙烯酸酯类树脂、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷而言,重均分子量为10万以上时增稠效果高,因此是优选的。

[0079] 这些增稠剂的含量优选为杂质扩散组合物中的3重量%以上且20重量%以下。通过为该范围,可以得到充分的粘度调整效果,同时能够形成致密的膜。

[0080] 从丝网印刷性的方面考虑,优选使用赋予触变性的触变剂。此处,赋予触变性是指增大低剪切应力时的粘度(η_1)与高剪切应力时的粘度(η_2)之比(η_1/η_2)。通过含有触变剂,可以提高丝网印刷的图案精度。其理由如下。含有触变剂的杂质扩散组合物由于高剪切应力时粘度低,因此,丝网印刷时不易发生丝网的网眼堵塞,而由于低剪切应力时粘度高,因此,不易发生印刷刚结束后的渗色、图案线宽的增粗。

[0081] 作为触变剂,具体地,可以举出纤维素、纤维素衍生物、海藻酸钠、黄原酸胶类多糖类、结冷胶类多糖类、瓜尔胶类多糖类、角叉菜胶类多糖类、刺槐豆胶类多糖类、羧基乙烯基聚合物、氢化蓖麻油类、氢化蓖麻油类和脂肪酸酰胺蜡类、特殊脂肪酸类、聚氧化乙烯类、聚氧化乙烯类和酰胺类的混合物、脂肪酸类多元羧酸、磷酸酯类表面活性剂、长链聚氨基酰胺

和磷酸的盐、特殊改性聚酰胺类、膨润土、蒙脱石、镁蒙脱石、铁蒙脱石、铁镁蒙脱石、贝得石、氧化铝贝得石、皂石、氧化铝皂石、锂皂石、硅酸铝、硅酸镁铝、有机锂蒙脱石、微粒氧化硅、胶体氧化铝、碳酸钙等。触变剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,更优选与上述增稠剂组合使用,从而可以得到更高的效果。本发明的杂质扩散组合物的粘度不受限制,可以根据印刷法、膜厚适当变更。此处,在例如作为优选印刷方式之一的丝网印刷方式的情况下,扩散组合物的粘度优选为 $5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。其原因在于,可以抑制印刷图案的洇渗,得到良好的图案。粘度更优选为 $10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。并无特定上限,但从保存稳定性、操作性的观点考虑,优选为 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。此处,粘度小于 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时,其是按照JIS Z 8803 (1991)“溶液粘度-测定方法”使用E型数字粘度计在20rpm的转速下测得的值,粘度为 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上时,其是按照JIS Z 8803 (1991)“溶液粘度-测定方法”使用B型数字粘度计在20rpm的转速下测得的值。触变性可以由通过上述粘度测定方法得到的不同转速的粘度之比求出。本发明中,将转速为20rpm时的粘度(η_{20})与转速为2rpm时的粘度(η_2)之比(η_2/η_{20})定义为触变性。为了利用丝网印刷形成精度良好的图案,触变性优选为2以上,更优选为3以上。

[0082] 对于本发明的杂质扩散组合物而言,其固态成分浓度不受特别限制,但优选范围为1重量%以上~90重量%以下。如果低于本浓度范围,则涂布膜厚过薄,难以得到所期望的掺杂性、掩蔽性,如果高于本浓度范围,则保存稳定性下降。

[0083] 利用图1及图2对使用本发明的杂质扩散组合物的杂质扩散层形成方法及利用其的半导体元件制造方法进行说明。图1是表示杂质扩散层的形成方法的图,所述方法的特征在于,包括:使用杂质扩散组合物形成图案的工序;使n型杂质从上述图案扩散至上述半导体衬底中的工序;将上述图案作为掩模,使p型杂质扩散至上述半导体衬底中的工序。图2是以背面接合太阳能电池的制造方法为例,对利用上述杂质扩散层的半导体元件制造方法进行说明的图。

[0084] 首先,如图1(a)所示,使本发明的n型杂质扩散组合物2在半导体衬底1上形成图案。

[0085] 作为半导体衬底1,例如,可以举出杂质浓度为 $10^{15}\sim 10^{16}$ 原子/ cm^3 的n型单晶硅、多晶硅、及混合有如锗、碳等其他元素的晶体硅衬底。也可以使用p型晶体硅、硅以外的半导体。半导体衬底1优选厚度为 $50\sim 300\mu\text{m}$ 、外形是各边为 $100\sim 250\text{mm}$ 的近似正方形(roughly square)。另外,为了除去切面损伤(slice damage)、自然氧化膜,优选预先用氢氟酸溶液、碱溶液等蚀刻表面。

[0086] 可以在半导体衬底1的受光面上形成保护膜。作为该保护膜,可以使用利用CVD(化学气相沉积)法、旋涂玻璃(SOG)法等方法进行制膜的氧化硅、氮化硅等的公知的保护膜。

[0087] 作为n型杂质扩散组合物2的图案形成方法,可以举出例如丝网印刷法、喷墨印刷法、狭缝涂布法、喷涂涂布法、凸版印刷法、凹版印刷法等。用这些方法形成图案后,优选使用加热板、烘箱等将n型杂质扩散组合物2于 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围干燥30秒~30分钟。考虑到对于p型杂质的掩蔽性,干燥后的n型杂质扩散组合物2的膜厚优选为200nm以上,从耐裂纹性的观点考虑,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0088] 接着,如图1(b)所示,使n型杂质扩散组合物2中的杂质扩散至半导体衬底1中,形成n型杂质扩散层3。n型杂质的扩散方法可以利用公知的热扩散方法,例如,可以使用电加

热、红外加热、激光加热、微波加热等方法。

[0089] 热扩散的时间及温度可以适当设定,以得到杂质扩散浓度、扩散深度等所期望的扩散特性。例如,通过于800℃以上且1200℃以下加热扩散1~120分钟,可以形成表面杂质浓度为 $10^{19} \sim 10^{21}$ 的n型扩散层。

[0090] 对于扩散气氛而言,不受特别限定,可以在大气中进行,也可以使用氮、氩等非活性气体适当控制气氛中的氧量等。从缩短扩散时间的观点考虑,优选使气氛中的氧浓度为3%以下。

[0091] n型杂质扩散至半导体衬底1后,可以利用氢氟酸等公知的蚀刻液进行剥离,从而剥离n型杂质扩散组合物2。如此操作之后,可以在n型杂质扩散层形成后的半导体衬底上实施p型杂质扩散组合物的印刷及p型杂质的扩散,但也可以如以下说明所述,在不剥离n型杂质扩散组合物2的情况下实施p型杂质扩散组合物的印刷及p型杂质的扩散,该方式从减少工序数量的观点考虑是优选的。

[0092] n型杂质扩散后,在根据需要烧成n型杂质扩散组合物2之后,如图1(c)所示,将n型杂质扩散组合物2作为掩模,涂布p型杂质扩散组合物4。此时,如图1(c)所示,可以在整个面上形成p型杂质扩散组合物4,也可以仅在没有n型杂质扩散组合物2的部分形成p型杂质扩散组合物4。另外,也可以以p型杂质扩散组合物4的一部分与n型杂质扩散组合物2重叠的方式进行涂布。

[0093] 作为p型杂质扩散组合物4的涂布方法,可以使用上述n型杂质扩散组合物的图案形成方法中所列举的方法。

[0094] 接着,如图1(d)所示,以烧成后的n型杂质扩散组合物2作为掩模层,使p型杂质扩散组合物4扩散至半导体衬底1,形成p型杂质扩散层5。作为p型杂质的扩散方法,可以举出与n型杂质的扩散方法相同的方法。

[0095] 接着,如图1(e)所示,利用公知的蚀刻法除去形成于半导体衬底1表面的n型杂质扩散组合物2及p型杂质扩散组合物4。作为用于蚀刻的材料,不受特别限定,但优选下述材料:例如,作为蚀刻成分,含有氟化氢、铵、磷酸、硫酸、硝酸中的至少1种;作为除此以外的成分,含有水、有机溶剂等。通过以上工序,可以在半导体衬底上形成n型及p型的杂质扩散层。通过设计这样的工序,与以往的方法相比,可以简化工序。

[0096] 此处,列举了在n型杂质扩散组合物的涂布·扩散之后实施p型杂质扩散组合物的涂布·扩散的例子,但也可以在p型杂质扩散组合物的涂布·扩散后实施n型杂质扩散组合物的涂布·扩散。

[0097] 接着,利用图2,以背面接合型太阳能电池为例,对本发明的半导体元件的制造方法进行说明。首先,如图2(f)所示,在半导体衬底1的整个背面上形成保护膜6,所述半导体衬底1的背面上形成有n型杂质扩散层3及p型杂质扩散层5。接着,如图2(g)所示,利用蚀刻法等对保护膜6进行图案加工,形成保护膜开口6a。进而,如图2(h)所示,利用条纹涂布法、丝网印刷法等,在包括开口6a的区域涂布电极糊料的图案,进行烧成,从而形成n型接触电极7及p型接触电极8。由此,可以得到背面接合型太阳能电池9。

[0098] 另外,利用图3对使用本发明的杂质扩散组合物的其他杂质扩散层的形成方法进行说明。图3表示一种杂质扩散层的形成方法,其包括:使用n型杂质扩散组合物形成图案的工序;将上述n型杂质扩散组合物作为掩模,涂布p型杂质扩散组合物的工序;使n型及p型杂

质从上述n型杂质扩散组合物及p型杂质扩散组合物中扩散至上述半导体衬底中的工序。

[0099] 首先,如图3(a)所示,使本发明的n型杂质扩散组合物2在半导体衬底1上形成图案。接着,根据需要烧成n型杂质扩散组合物2后,如图3(b)所示,将n型杂质扩散组合物2作为掩模,涂布p型杂质扩散组合物4。接着,如图3(c)所示,使n型杂质扩散组合物2中的n型杂质扩散成分和p型杂质扩散组合物4中的p型杂质扩散成分同时扩散至半导体衬底1中,形成n型杂质扩散层3和p型杂质扩散层5。作为杂质扩散组合物的涂布方法、烧成方法及扩散方法,可以举出与上述相同的方法。

[0100] 接着,如图3(d)所示,利用公知的蚀刻法除去形成于半导体衬底1表面的n型杂质扩散组合物2及p型杂质扩散组合物4。通过以上工序,可以在半导体衬底上形成n型及p型的杂质扩散层。通过设计这样的工序,与以往的方法相比,可以进一步简化工序。

[0101] 本发明不限于上述的实施方式,可以基于本领域技术人员知识而施加各种设计变更等改变,这样的施加了改变的实施方式也包含在本发明的范围内。

[0102] 本发明的杂质扩散组合物可以应用于太阳能电池等光电元件,在半导体表面上形成杂质扩散区域的图案而成的半导体装置,例如晶体管阵列、二极管阵列、光电二极管阵列、转换器(transducers)等。

[0103] 实施例

[0104] 以下,列举实施例,更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,关于所使用的化合物中使用缩写的化合物如下所示。

[0105] GBL: γ -丁内酯

[0106] BC: 丁基卡必醇

[0107] TERP: 萜品醇

[0108] PEO: 聚环氧乙烷

[0109] PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯

[0110] PPO: 聚环氧丙烷

[0111] PVP: 聚乙烯吡咯烷酮

[0112] PVB: 聚乙烯醇缩丁醛

[0113] EtOH: 乙醇

[0114] PhTMS: 苯基三甲氧基硅烷

[0115] PhTES: 苯基三乙氧基硅烷

[0116] To1TMS: 对甲苯基三甲氧基硅烷

[0117] MeOPhTMS: 对甲氧基苯基三甲氧基硅烷

[0118] MeTMS: 甲基三甲氧基硅烷

[0119] EtTMS: 乙基三甲氧基硅烷

[0120] PrTMS: 丙基三甲氧基硅烷

[0121] BuTMS: 丁基三甲氧基硅烷

[0122] HexTMS: 己基三甲氧基硅烷

[0123] MePhDMS: 甲基苯基二甲氧基硅烷

[0124] PhEtTMS: 2-苯基乙基三甲氧基硅烷

[0125] TEOS: 四乙氧基硅烷。

[0126] (1) 溶液粘度及触变性测定

[0127] 对于粘度小于 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的杂质扩散组合物,使用东机产业(株)制旋转粘度计TVE-25L(E型数字粘度计),于液温 25°C 测定转速为 20rpm 时的粘度。另外,对于粘度为 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上的杂质扩散组合物,使用Brookfield制RVDV-11+P(B型数字粘度计),于液温 25°C 测定各转速下的粘度。将转速为 20rpm 时的测定值作为粘度,将转速为 20rpm 时的测定值(η_{20})与转速为 2rpm 时的测定值(η_2)之比(η_2/η_{20})作为触变性。

[0128] (2) 图案精度

[0129] (2-1) 狭缝涂布性

[0130] 利用狭缝喷嘴使杂质扩散组合物形成为条纹状图案,确认该条纹的宽度精度。

[0131] 作为衬底,准备各边为 156mm 的由n型单晶硅形成的半导体衬底,为了除去切面损伤、自然氧化物,对两个表面进行碱蚀刻。此时,在半导体衬底的两个面上形成宽度为 $40\sim 100\mu\text{m}$ 、深度为 $3\sim 4\mu\text{m}$ 左右的无数个典型凹凸,将其作为涂布衬底。

[0132] 图4表示本实施例中使用的条纹涂布装置的简图。对于真空吸附于载物台32上的半导体衬底31,使用CCD相机36调整位置,使用高度传感器37调整高度。设有喷嘴38的托架35利用线性驱动装置(linear drive)(Y方向)34使喷嘴38在Y方向上移动,从而涂布杂质扩散组合物,形成线。利用线性驱动装置(X方向)33使喷嘴38在X方向上移动规定的距离,同样地形成线。通过重复该操作,形成条纹状的图案。

[0133] 需要说明的是,条纹涂布的方法如下所述。如图5所示,从糊料供给口47供给杂质扩散组合物。从加压口46加压,经由歧管45,从形成于喷嘴41底部的多个排出口42排出含有杂质扩散组合物的糊料43。在使半导体衬底40和排出口42之间形成液珠(beads)44的状态下,使喷嘴41在与纸面垂直的方向上移动。

[0134] 将杂质扩散组合物进行条纹涂布后,在空气中于 140°C 加热衬底5分钟,进而于 230°C 加热30分钟,从而形成厚度约为 $1.0\mu\text{m}$ 、宽 $240\mu\text{m}$ 、间距 $600\mu\text{m}$ 、长 8cm 的图案。

[0135] 此处,对任意一根线以等间隔测定10点的线宽,将涂布宽度的标准偏差 σ 为 $15\mu\text{m}$ 以内的图案判定为良(good),将超过 $15\mu\text{m}$ 的图案判定为不合格(bad)。

[0136] (2-2) 丝网印刷性

[0137] 通过丝网印刷将杂质扩散组合物形成为条纹状图案,确认其条纹宽度精度。

[0138] 作为衬底,准备各边为 156mm 的由n型单晶硅形成的半导体衬底,为了除去切面损伤、自然氧化物,对两个表面进行碱蚀刻。此时,在半导体衬底的两个面上形成宽度为 $40\sim 100\mu\text{m}$ 、深度为 $3\sim 4\mu\text{m}$ 左右的无数个典型凹凸,将其作为涂布衬底。

[0139] 使用丝网印刷机(Micro-tec Co.,Ltd.制,TM-750型),使用丝网掩模(其以 $600\mu\text{m}$ 的间距形成有175根宽 $200\mu\text{m}$ 、长 13.5cm 的开口部)(SUS(株)制,400网眼、线径为 $23\mu\text{m}$),形成条纹状的图案。

[0140] 对杂质扩散组合物进行丝网印刷后,在空气中于 140°C 加热衬底5分钟,进而于 230°C 加热30分钟,从而形成厚约 $1.5\mu\text{m}$ 、宽约 $210\mu\text{m}$ 、间距 $600\mu\text{m}$ 、长 13.5cm 的图案。

[0141] 此处,对任意一根线以等间隔测定10点的线宽,将涂布宽度的标准偏差为 $12.5\mu\text{m}$ 以内的图案判定为优异(A),将超过 $12.5\mu\text{m}$ 且为 $15\mu\text{m}$ 以内的图案判定为优(B),将超过 $15\mu\text{m}$ 且为 $17.5\mu\text{m}$ 以内的图案判定为良(C),将超过 $17.5\mu\text{m}$ 且为 $20\mu\text{m}$ 以内的图案判定为尚可(D),将超过 $20\mu\text{m}$ 的图案判定为不合格(E)。

[0142] (3) 耐裂纹性测定

[0143] 将切割为3cm×3cm的n型硅晶片 (Ferrotec Silicon Corporation制, 表面电阻率为410 Ω/□) 在1%氢氟酸水溶液中浸渍1分钟后进行水洗, 鼓风后用加热板于140℃处理5分钟。

[0144] 将杂质扩散组合物用公知的旋涂法涂布于该硅晶片上。改变转速, 准备烧成后膜厚以每0.1μm为单位进行变化的试样。在薄膜区域中, 适当使用杂质扩散组合物和以相同的溶剂组成稀释了的杂质扩散组合物。涂布后, 将各硅晶片于140℃预烘焙5分钟。

[0145] 接着, 将各硅晶片配置于电炉内, 在氮:氧=97:3 (体积比) 的气氛下, 于900℃维持30分钟, 烧成杂质扩散组合物膜。之后, 测定烧成后膜厚。用安装有5倍透镜的光学显微镜观察表面, 将未观察到裂纹的最厚的掩模层膜厚试样的烧成后膜厚作为耐裂纹膜厚。

[0146] (4) 掩蔽性测定

[0147] 以n型杂质扩散组合物对于p型杂质扩散组合物的掩蔽性为例, 对掩蔽性测定方法进行说明。在由n型杂质扩散组合物形成的上述耐裂纹膜厚观察衬底 (3cm×3cm) 上, 涂布约一半 (1.5cm×3cm) p型杂质扩散组合物PBF (东京应化工业 (株) 制), 用加热板于200℃预烘焙10分钟。之后, 将硅晶片配置于电炉内, 在氮气氛下于900℃维持60分钟, 使杂质热扩散。热扩散后, 将硅晶片于23℃在10重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1分钟, 剥离固化的扩散剂。对于剥离后的硅晶片, 使用四探针式表面电阻测定装置RT-70V (NAPSON (株) 制) 测定表面电阻。此处, 仅涂布有n型杂质扩散性组合物的区域的表面电阻与在n型杂质扩散性组合物上涂布有p型杂质扩散组合物的区域的表面电阻之差为±20%以内时, 判断为具有掩蔽性。将具有掩蔽性的最小掩模层膜厚试样的烧成后膜厚作为掩模膜厚。

[0148] 需要说明的是, 耐裂纹膜厚与掩模膜厚之差表示杂质扩散组合物能够被用作掩模材料的余量 (margin), 该余量越大, 则能够应用的范围越广, 性能越优异。特别地, 在用于太阳能电池领域的凹凸衬底中, 优选膜厚余量大的材料。

[0149] (5) 剥离性评价

[0150] 将热扩散后的各硅晶片于23℃在10重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1分钟, 剥离扩散剂及掩模。剥离后, 将硅晶片在纯水中浸渍并清洗, 通过目视观察表面是否有残渣。将浸渍1分钟后通过目视可以确认到表面附着物、用拭布擦拭也无法除去的硅晶片判定为劣 (worse), 将浸渍1分钟后通过目视观察可以确认到表面附着物、但用拭布擦拭可以除去的硅晶片判定为不合格 (bad), 将在超过30秒且1分钟以内不能目视观察确认到表面附着物的硅晶片判定为良 (good), 将在30秒以内不能目视观察确认到表面附着物的硅晶片判定为优 (excellent)。

[0151] (6) 薄片电阻值测定

[0152] 将切割为3cm×3cm的n型硅晶片 (Ferrotec Silicon Corporation制, 表面电阻率为410 Ω/□) 在1%氢氟酸水溶液中浸渍1分钟后进行水洗, 鼓风后用加热板于140℃处理5分钟。

[0153] 将测定对象即杂质扩散性组合物用公知的旋涂法涂布于该硅晶片上, 使预烘焙膜厚为约500nm。涂布后, 将硅晶片于140℃预烘焙5分钟。

[0154] 接着, 将各硅晶片配置于电炉内, 在氮:氧=97:3 (体积比) 的气氛下, 于900℃维持30分钟, 使杂质热扩散。热扩散后, 将各硅晶片于23℃在10重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1

分钟,剥离固化的扩散剂。对于剥离后的硅晶片,使用p/n判定机进行p/n判定,使用四探针式表面电阻测定装置RT-70V (NAPSON (株) 制) 测定表面电阻,将其作为薄片电阻值。薄片电阻值是杂质扩散性的指标,电阻值越小,表示杂质扩散量越大。

[0155] (7) 保存稳定性

[0156] 将杂质扩散组合物在冰箱(4℃)中保管4周,将相对于初始粘度而言的4周后的粘度的粘度变化小于3%时判定为优(excellent),3%以上且小于6%时判定为良(good),6%以上且小于10%时判定为不合格(bad),粘度变化为10%以上或发生沉淀、白浊、凝胶化等时为劣(worse)。

[0157] 实施例1

[0158] 聚硅氧烷溶液的合成

[0159] 在500mL的三颈瓶中装入164.93g (1.21mol) KBM-13 (甲基三甲氧基硅烷)、204.07g (1.21mol) KBM-103 (苯基三甲氧基硅烷)、363.03g GBL,一边于40℃搅拌,一边经30分钟添加在130.76g水中溶解1.215g磷酸而成的磷酸水溶液。滴加结束后,于40℃搅拌1小时之后,升温至70℃,搅拌30分钟。之后,使油浴升温至115℃。升温开始1小时后,溶液的内温达到100℃,继续加热搅拌1小时(内温为100~110℃)。将得到的溶液通过冰浴冷却,得到聚硅氧烷溶液。聚硅氧烷溶液的固态成分浓度为39.8重量%。

[0160] 添加4.39g经上述合成的聚硅氧烷、1.47g磷酸(SiO_2 换算质量与磷原子质量之比为 $\text{SiO}_2:\text{P}=58:42$)和12.55g GBL,并添加BYK-333使其相对于溶液总体的浓度为300ppm,充分搅拌至均匀。得到的溶液的粘度和触变性为表3所示的结果。另外,使用得到的溶液测定耐裂纹性、掩蔽性、剥离性、图案精度、保存稳定性、薄片电阻值,结果如表3所示,均为良好。

[0161] 实施例2~8

[0162] 按照表1记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。测定耐裂纹性、掩蔽性、剥离性、图案精度、保存稳定性、薄片电阻值,结果如表3所示,均为良好。特别地,就增加了聚硅氧烷中的碳原子数为6~15的芳基的比率的杂质扩散组合物而言,即使膜厚更大也不易产生裂纹,耐裂纹性良好。

[0163] 实施例9~41

[0164] 实施例9~41中,添加各种增稠剂,使其相对于溶液总体而言为规定重量%浓度,使用自转·公转混合机ARE-310 ((株) THINKY制) 使其溶解(搅拌:15分钟,脱泡:1分钟)。测定耐裂纹性、杂质扩散性、掩蔽性、剥离性、图案精度、保存稳定性、薄片电阻值,结果如表3及表4所示,均为良好。聚硅氧烷的结构单元均为3官能性的有机硅烷的杂质扩散组合物的杂质扩散性、剥离性优异。聚硅氧烷中的芳基比率为40摩尔%以上的杂质扩散组合物的杂质扩散性、掩蔽性优异,芳基比率为80摩尔%以下的杂质扩散组合物的剥离性特别良好。

[0165] 实施例42

[0166] n型杂质扩散层及p型杂质扩散层形成方法

[0167] 如图6(a)所示,利用丝网印刷法将实施例1记载的n型杂质扩散组合物52涂布于p型硅晶片51 (Ferrotec Silicon Corporation制,表面电阻率为 $410\ \Omega/\square$)上的一部分。涂布后,将p型硅晶片51于140℃预烘焙5分钟。

[0168] 之后,将p型硅晶片51配置于电炉内,在氮:氧=97:3的气氛下,于900℃维持30分钟,使n型杂质扩散组合物52中的杂质扩散至p型硅晶片51中,形成如图6(b)所示的n型杂质

扩散层53。

[0169] 之后,如图6(c)所示,利用旋涂法将上述p型杂质扩散组合物54(PBF,东京应化工业(株)制)涂布于上述p型硅晶片51上的整个面上,用加热板于200℃预烘焙10分钟。之后,将p型硅晶片51配置于电炉内,在氮气氛下,于900℃维持60分钟,使杂质热扩散,形成如图6(d)所示的p型杂质扩散层55。

[0170] 热扩散后,将p型硅晶片51于23℃在10重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1分钟,剥离n型杂质扩散组合物52及p型杂质扩散组合物54。对于剥离后的p型硅晶片51,使用四探针式表面电阻测定装置RT-70V(NAPSON(株)制)测定表面电阻。关于薄片电阻值,涂布有n型杂质扩散组合物52的部位为 $20\ \Omega/\square$ (p/n判定为n),仅涂布有p型杂质扩散组合物54的部位为 $65\ \Omega/\square$ (p/n判定为p),从而确认了n型及p型杂质扩散层的形成。

[0171] 实施例43

[0172] n型杂质扩散层及p型杂质扩散层形成方法

[0173] 如图7(a)所示,利用丝网印刷法将实施例1记载的n型杂质扩散组合物62涂布于p型硅晶片61(Ferrotec Silicon Corporation制,表面电阻率为 $410\ \Omega/\square$)上的一部分。涂布后,将p型硅晶片61于100℃预烘焙5分钟。

[0174] 之后,将p型硅晶片61配置于电炉内,在空气氛下,于800℃维持30分钟,烧成n型杂质扩散组合物62。

[0175] 之后,如图7(b)所示,利用旋涂法将上述p型杂质扩散组合物64(PBF,东京应化工业(株)制)涂布于上述p型硅晶片61的整个面上,用加热板于200℃预烘焙10分钟。

[0176] 之后,将p型硅晶片61配置于电炉内,在氮气氛下,于900℃维持60分钟,使杂质扩散成分热扩散,形成如图7(c)所示的n型杂质扩散层63及p型杂质扩散层65。

[0177] 热扩散后,将p型硅晶片61于23℃在10重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1分钟,剥离n型杂质扩散组合物62及p型杂质扩散组合物64。对于剥离后的p型硅晶片61,使用四探针式表面电阻测定装置RT-70V(NAPSON(株)制)测定表面电阻。关于薄片电阻值,涂布有n型杂质扩散组合物的部位为 $15\ \Omega/\square$ (p/n判定为n),仅涂布有p型杂质扩散组合物64的部位为 $60\ \Omega/\square$ (p/n判定为p),从而确认了n型及p型杂质扩散层的形成。

[0178] 比较例1

[0179] 按照表1及表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。需要说明的是,Ethyl silicate 48是COLCOAT Co.,Ltd.制的四乙氧基硅烷水解缩合物(平均为十聚体)。如表3及表4所示,杂质扩散组合物的烧成膜的耐裂纹膜厚极小,掩模余量也极小。

[0180] 比较例2

[0181] 按照表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。如表4所示,杂质扩散组合物的烧成膜的耐裂纹膜厚极小,掩模余量也极小。另外,保存稳定性差,于冰箱(4℃)保管4周后发生凝胶化。

[0182] 比较例3

[0183] 按照表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。如表4所示,由于杂质扩散组合物的烧成膜的耐裂纹膜厚小、对于p型杂质扩散剂的掩模的膜厚大,因此,无法得到充足的掩模余量。另外,薄片电阻值也高,保存稳定性也差。

[0184] 比较例4

[0185] 按照表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。如表4所示,由于杂质扩散组合物的烧成膜的耐裂纹膜厚小、对于p型杂质扩散剂的掩模的膜厚大,因此,无法得到充足的掩模余量。另外,薄片电阻值也稍高,保存稳定性也差。

[0186] 比较例5

[0187] 按照表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。如表4所示,杂质扩散组合物的烧成膜由于剥离性差而残留了残渣,因此,薄片电阻值高。

[0188] 比较例6

[0189] 按照表2记载的组成进行制备,得到杂质扩散组合物。如表4所示,杂质扩散组合物的烧成膜由于耐裂纹膜厚小、对于p型杂质扩散剂的掩模膜厚稍大,因此,无法得到充足的掩模余量。另外,由于剥离性差而残留了残渣,因此,薄片电阻值高。

[0190] 将实施例及比较例总结于表1~4。此处,表1及表2中的例如“PhTMS(50)/MeTMS(50)”等标记的意思是指使上述化合物以括弧内记载的摩尔比进行缩合反应而得的产物。

[0191]

[表 1]
【表 1】

	聚硅氧烷 (A)		n/m	杂质成分(B)		SiO ₂ : 杂质原子		增稠剂(C)		溶剂	固态成分浓度 (%)
	组成			成分		成分	含量 (wt%)				
实施例 1	PhTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 2	PhTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	五氧化二磷	58	42	-	0	GBL/EtOH=1/1	15	
实施例 3	PhTMS(50)/MeTMS(50)		50/50	聚磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 4	PhTMS(50)/MeTMS(50)		50/50	B ₂ O ₃	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 5	PhTMS(50)/MeTES(50)		50/50	磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 6	PhTMS(35)/MeTMS(65)		35/65	磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 7	PhTMS(25)/MeTMS(75)		25/75	磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 8	PhTMS(90)/MeTMS(10)		Oct-90	磷酸	58	42	-	0	GBL	15	
实施例 9	PhTMS(50)/MeTMS(50)		50/50	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL/BC=1/1	20	
实施例 10	PhTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	聚磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL/BC=1/1	20	
实施例 11	PhTMS(40)/MeTMS(60)		40/60	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL/BC=1/1	25	
实施例 12	PhTMS(55)/MeTMS(45)		55/45	磷酸	58	42	PMMA	5	GBL	20	
实施例 13	PhTMS(45)/MeTMS(55)		45/55	磷酸	58	42	PMMA	10	GBL	25	
实施例 14	PhTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PFO	20	GBL	35	
实施例 15	PhTMS(25)/MeTMS(75)		25/75	磷酸	58	42	PMMA	5	GBL	20	
实施例 16	TolTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 17	MeOPhTMS(60)/MeTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 18	PhTMS(60)/EtTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 19	PhTMS(60)/BuTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 20	PhTMS(60)/hexTMS(40)		60/40	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 21	PhTMS(30)/BuTMS(70)		30/70	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 22	PhTMS(50)/EtTMS(50)		50/50	磷酸	58	42	KC7000	5	GBL	18	
实施例 23	PhTMS(30)/hexTMS(70)		30/70	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL	20	
实施例 24	MePhDMS(50)/MeTMS(50)		50/50	磷酸	58	42	PEO-3	5	GBL/BC=1/1	20	

[0192]

[表 2]

【表 2】

实施例	聚硅氧烷 (A)		杂质的成分 (B)		SiO ₂ : 杂质的原子		增稠剂 (C)		溶剂	固相成分 浓度 (%)
	组成	wt%	成分	wt%	SiO ₂	杂质原子	成分	含量 (wt%)		
实施例 23	PhTMS(90)/TEOS(10)	90/10	磷酸	58	58	42	PMMA	5	GBL	20
实施例 26	PhTMS(50)/MeTMS(45)/TiCl ₃ (5)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
实施例 27	PhTMS(60)/MeTMS(40)/TEOS(10)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
实施例 28	PhTMS(60)/MeTMS(40)	60/40	磷酸	58	58	42	PhO-3 FLOWNOL FC121	5 1.3	GBL	22
实施例 29	PhTMS(60)/PhTMS(40)	60/40	磷酸	58	58	42	PhO-3 DISPARLON 6700	5 2.0	GBL	22
实施例 30	PhTMS(50)/MeTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 FLOWNOL FC121	5 1.2	GBL/THRP=1/1	22
实施例 31	PhTMS(40)/PhTMS(60)	40/60	磷酸	58	58	42	PhO-3 FLOWNOL FC121	5 1.2	GBL	22
实施例 32	PhTMS(60)/MeTMS(40)	60/40	磷酸	58	58	42	PhO-3 KC7000	5 5	GBL	22
实施例 33	PhTMS(40)/MeTMS(60)	40/60	磷酸	58	58	42	PhO-3 DISPARLON 6700	5 1.4	GBL	22
实施例 34	PhTMS(50)/MeTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 DISPARLON 308	5 1.4	GBL	22
实施例 35	PhTMS(50)/MeTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 KC7000	5 2.0	GBL/THRP=1/1	30
实施例 36	PhTMS(60)/PhTMS(40)	60/40	磷酸	58	58	42	PhO-3 AEROSIL RY200S	5 2.0	GBL	22
实施例 37	PhTMS(50)/MeTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 AEROSIL R405	5 2.0	GBL	22
实施例 38	PhTMS(50)/PhTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 KAMON T-206	5 2.0	GBL	22
实施例 39	PhTMS(50)/MeTMS(50)	50/50	磷酸	58	58	42	PhO-3 KC7000	5 1.5	GBL	22
实施例 40	PhTMS(25)/MeTMS(75)	25/75	磷酸	58	58	42	PhO-3 TALENBA609	5 2.0	GBL	20
实施例 41	PhTMS(90)/MeTMS(10)	90/10	磷酸	58	58	42	PhO-3 KC7000	5 1.4	GBL	20
比较例 1	Ethyl silicate48	0/100	五氯化二磷	58	58	42	-	0	GBL/PhOH=1/1	15
比较例 2	Ethyl silicate48	0/100	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
比较例 3	MeTMS(50)/PhTMS(50)	0/100	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
比较例 4	PhTMS(20)/MeTMS(80)	20/80	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
比较例 5	PhTMS(100)	100/0	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20
比较例 6	PhTMS(50)/PhTMS(70)	30/70	磷酸	58	58	42	PhO-3	5	GBL	20

[0193]

【表 3】
[表 3]

	粘度 (mPas)	触变性	耐裂纹/烧成 (μm)	掩模厚 (μm)	掩模余量 (μm)	剥离性	图案精度		薄片电阻值 (Ω/\square)	保存稳定性
							狭缝涂布性	丝网印刷性		
实施例 1	21.7	1.1	1.84	0.15	1.69	优	良	-	35	优
实施例 2	18.9	1.1	1.84	0.16	1.68	优	良	-	37	优
实施例 3	22.4	1.1	1.71	0.16	1.55	优	良	-	35	优
实施例 4	23.8	1.1	1.72	0.16	1.56	优	良	-	50	优
实施例 5	24.5	1.1	1.72	0.15	1.57	优	良	-	37	优
实施例 6	29.4	1.1	0.99	0.22	0.77	优	良	-	51	良
实施例 7	20.3	1.1	0.83	0.21	0.62	优	良	-	64	良
实施例 8	20.5	1.1	1.89	0.16	1.73	良	良	-	61	优
实施例 9	17750	1.7	1.73	0.15	1.58	优	-	B	45	优
实施例 10	17250	1.7	1.85	0.16	1.69	优	-	B	46	优
实施例 11	17350	1.7	1.65	0.15	1.50	优	-	B	29	优
实施例 12	11250	1.2	1.80	0.15	1.65	优	-	C	45	优
实施例 13	11200	1.4	1.68	0.16	1.52	优	-	C	46	优
实施例 14	10750	1.6	1.85	0.14	1.71	优	-	D	47	优
实施例 15	12300	1.4	0.83	0.21	0.62	优	-	C	65	良
实施例 16	17100	1.7	1.85	0.17	1.68	优	-	B	45	优
实施例 17	17350	1.7	1.84	0.21	1.63	优	-	B	43	优
实施例 18	17250	1.7	1.80	0.16	1.64	优	-	B	44	优
实施例 19	16900	1.7	1.84	0.16	1.68	优	-	B	43	优
实施例 20	17100	1.7	1.86	0.16	1.70	良	-	B	66	优
实施例 21	17500	1.7	0.98	0.19	0.79	优	-	B	52	良
实施例 22	6000	1.2	1.73	0.19	1.54	优	-	C	40	优
实施例 23	17250	1.7	0.98	0.19	0.79	良	-	B	69	良
实施例 24	17000	1.7	1.72	0.15	1.57	良	-	B	72	优

[0194]

[表 4]

【表 4】

	粘度 (mPas)	触变性	耐裂纹膜 烧成 (μm)	掩模厚 (μm)	掩模余量 (μm)	剥离性	图案精度		薄片电阻值 (Ω/□)	保存稳定性
							狭缝涂 布性	丝网印刷 性		
实施例 25	12300	1.4	1.87	0.18	1.69	良	-	C	70	优
实施例 26	17200	1.8	1.81	0.18	1.63	良	-	B	66	优
实施例 27	17000	1.8	1.79	0.18	1.61	良	-	B	67	优
实施例 28	6000	4.1	1.84	0.15	1.69	优	-	A	42	优
实施例 29	5700	4.1	1.84	0.15	1.69	优	-	A	41	优
实施例 30	6000	5.0	1.76	0.16	1.60	优	-	A	40	优
实施例 31	11000	4.9	1.69	0.16	1.53	优	-	A	41	优
实施例 32	5500	4.9	1.81	0.15	1.66	优	-	A	41	优
实施例 33	6800	4.7	1.69	0.15	1.54	优	-	A	40	优
实施例 34	6000	3.6	2.11	0.15	1.96	优	-	A	28	优
实施例 35	6500	4.4	2.12	0.21	1.91	优	-	A	52	优
实施例 36	12000	3.4	2.14	0.21	1.93	优	-	A	51	优
实施例 37	6250	3.1	1.73	0.16	1.57	优	-	A	41	优
实施例 38	6000	4.7	1.81	0.15	1.66	优	-	A	42	优
实施例 39	6250	4.1	2.14	0.19	1.95	优	-	A	42	优
实施例 40	6250	3.1	0.83	0.21	0.62	优	-	A	64	良
实施例 41	5000	4.9	1.89	0.16	1.73	良	-	A	67	优
比较例 1	17.5	1.1	0.23	0.20	0.03	良	良	-	225	不合格
比较例 2	16800	1.7	0.32	0.32	0.00	劣	-	B	310	劣
比较例 3	17250	1.7	0.46	0.30	0.16	良	-	B	205	不合格
比较例 4	16500	1.7	0.58	0.30	0.28	良	-	B	156	不合格
比较例 5	17000	1.7	1.91	0.16	1.75	不合格	-	B	216	优
比较例 6	17300	1.7	0.93	0.21	0.72	不合格	-	B	232	良

[0195] 附图标记说明

[0196] 1 半导体衬底

- [0197] 2 n型杂质扩散组合物
- [0198] 3 n型杂质扩散层
- [0199] 4 p型杂质扩散组合物
- [0200] 5 p型杂质扩散层
- [0201] 6 保护膜
- [0202] 6a 保护膜开口
- [0203] 7 n型接触电极
- [0204] 8 p型接触电极
- [0205] 9 背面接合型太阳能电池
- [0206] 30 条纹涂布装置
- [0207] 31 半导体衬底
- [0208] 32 载物台
- [0209] 33 线性驱动装置(X方向)
- [0210] 34 线性驱动装置(Y方向)
- [0211] 35 托架
- [0212] 36 CCD相机
- [0213] 37 高度传感器
- [0214] 38 喷嘴
- [0215] 40 半导体衬底
- [0216] 41 喷嘴
- [0217] 42 排出口
- [0218] 43 糊料
- [0219] 44 液珠
- [0220] 45 歧管
- [0221] 46 加压口
- [0222] 47 糊料供给口
- [0223] 51 p型硅晶片
- [0224] 52 n型杂质扩散组合物
- [0225] 53 n型杂质扩散层
- [0226] 54 p型杂质扩散组合物
- [0227] 55 p型杂质扩散层
- [0228] 61 p型硅晶片
- [0229] 62 n型杂质扩散组合物
- [0230] 63 n型杂质扩散层
- [0231] 64 p型杂质扩散组合物
- [0232] 65 p型杂质扩散层
- [0233] 产业上的可利用性
- [0234] 本发明的杂质扩散组合物可以用于太阳能电池等光电元件,在半导体表面上形成杂质扩散区域的图案的半导体装置,例如晶体管阵列、二极管阵列、光电二极管阵列、转换

器等。

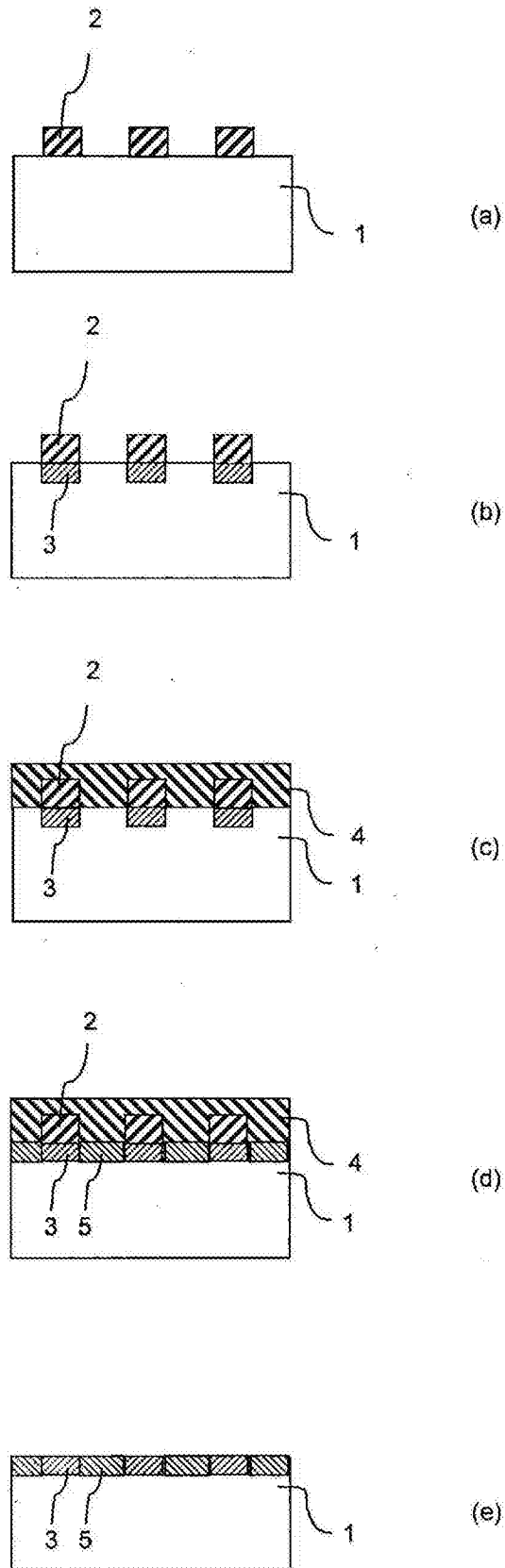


图1

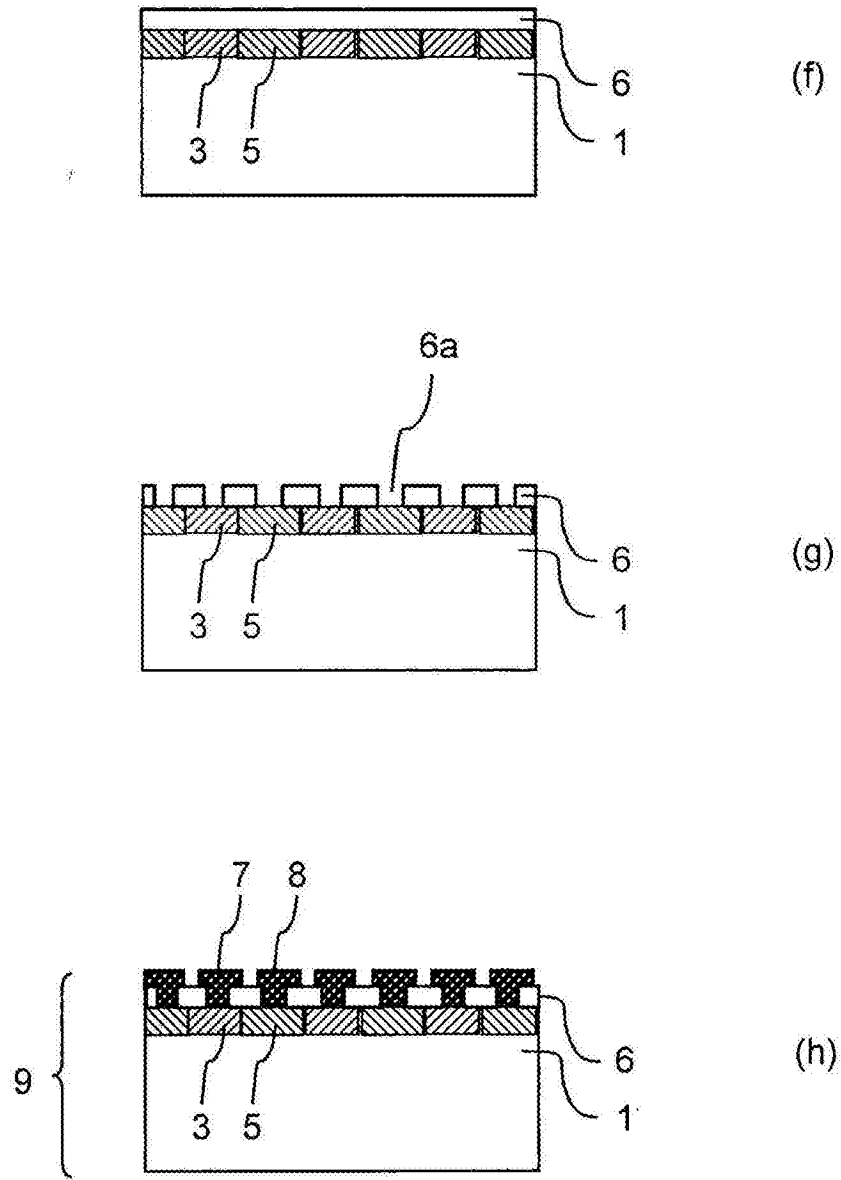


图2

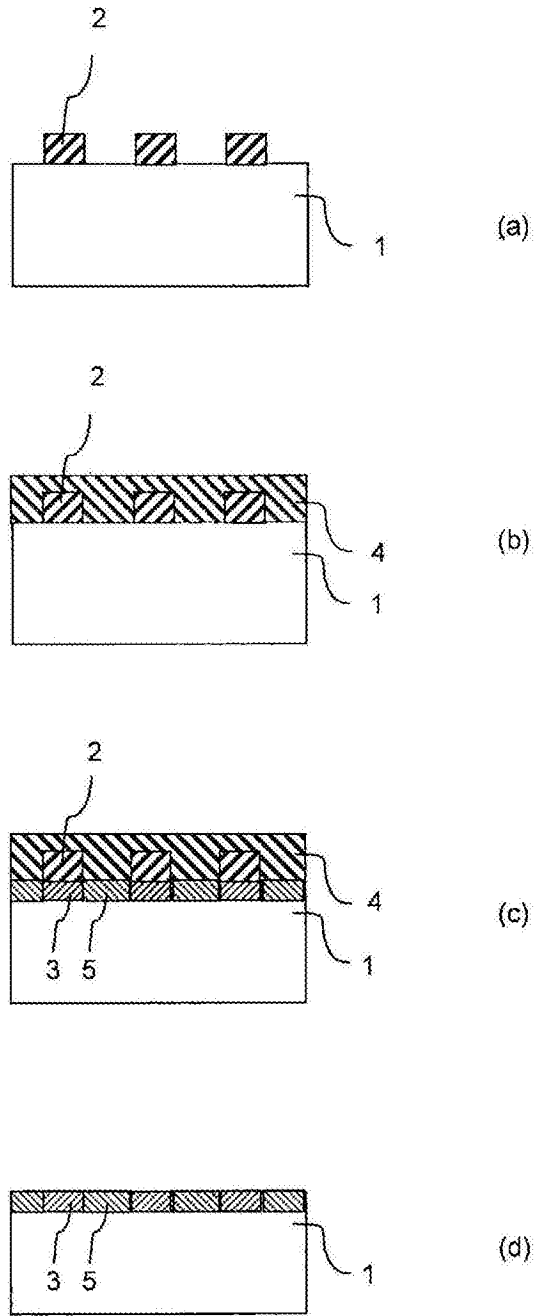


图3

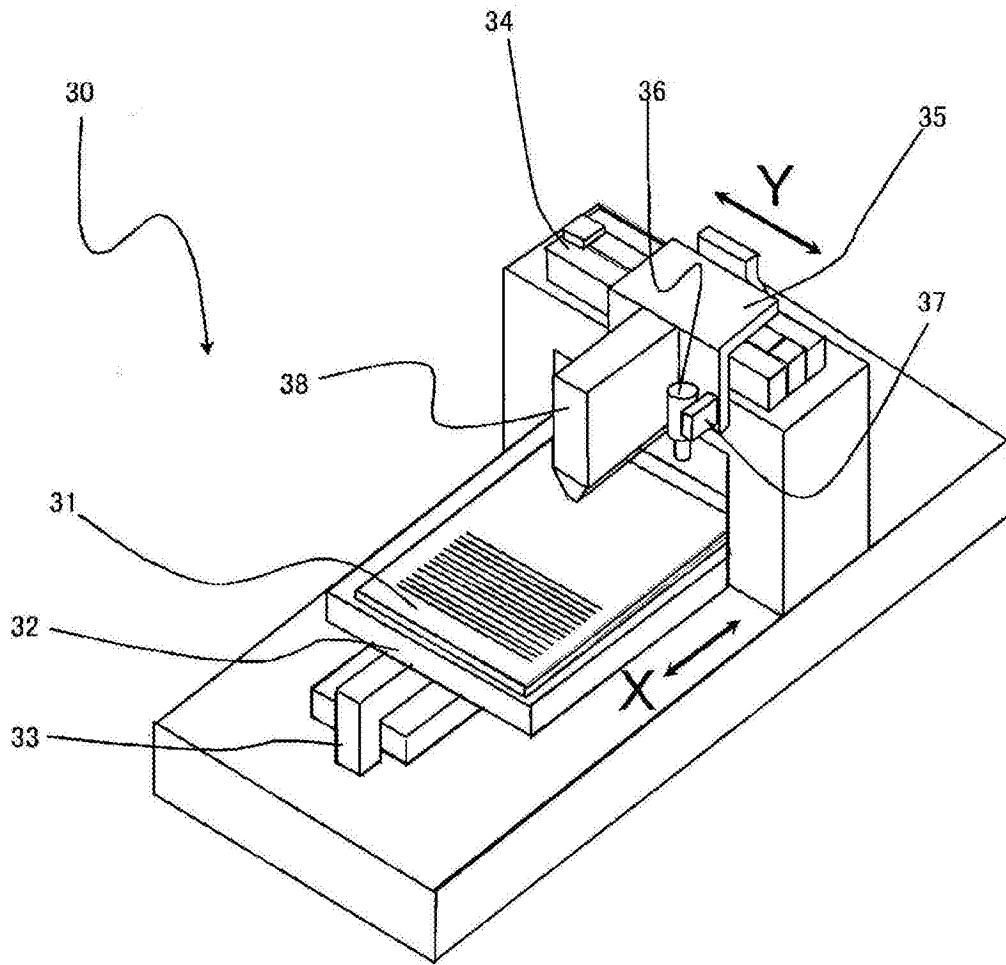


图4

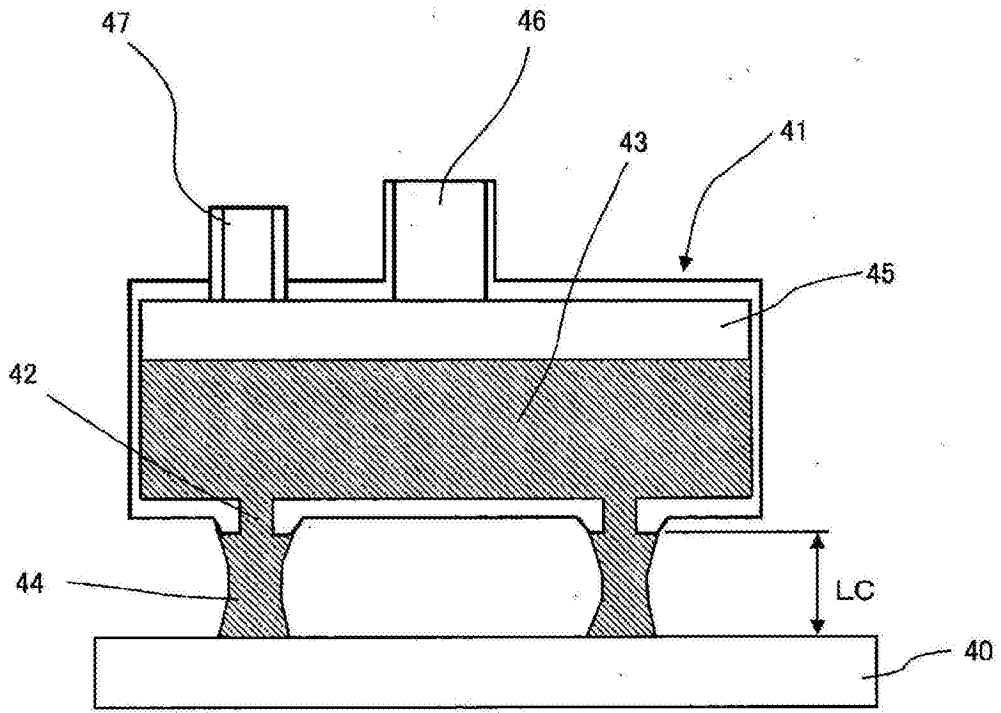


图5

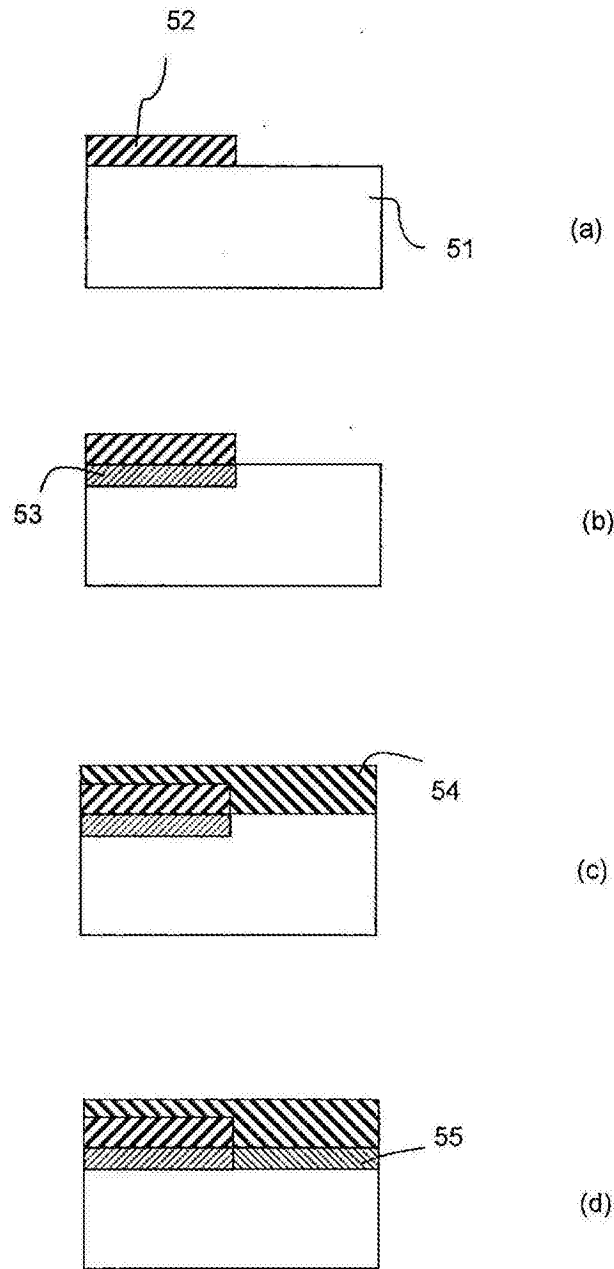


图6

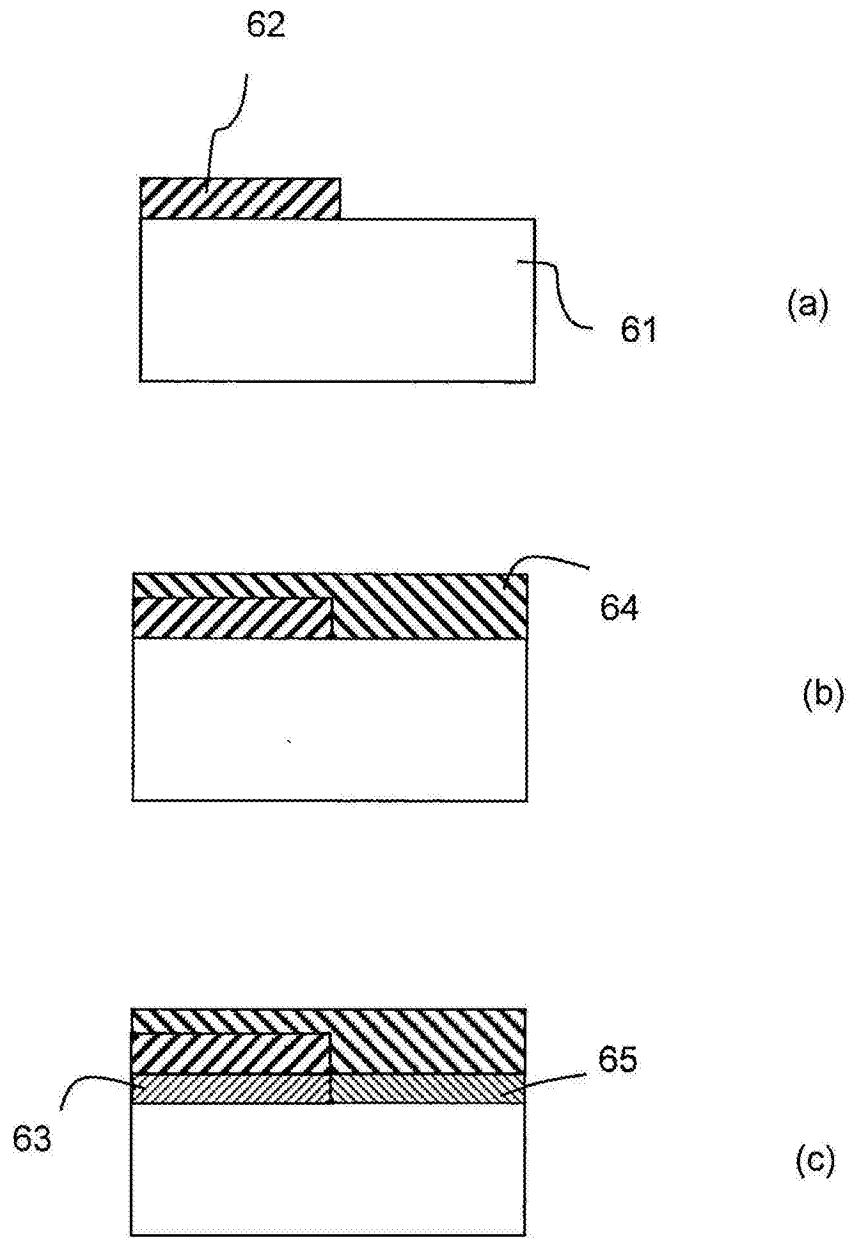


图7