(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 3 月 8 日 (08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/040990 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 77/16 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/098627

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 23 日 (23.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610787280.4 2016年8月31日 (31.08.2016) CN
201610787302.7 2016年8月31日 (31.08.2016) CN

(71) 申请人: 东丽先端材料研究开发（中国）有限公司 (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。

(72) 发明人: 徐芳荣 (XU, Fangrong); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 李平 (LI, Ping); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 池田武史 (IKEDA, Takeshi); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 宋韡 (SONG, Wei); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 金光男 (JIN, Guangnan); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路369号, Shanghai 200241 (CN)。 梅原正明 (UMEHARA, Masaaki); 日本滋贺县大津市园山1-1-1东丽株式会社滋贺事业场内, Shiga 〒520-0842 (JP)。 北田刚 (KITADA, Tsuyoshi); 日本滋贺县大津市园山1-1-1东丽株式会社滋贺事业场内, Shiga 〒520-0842 (JP)。

(74) 代理人: 北京市金杜律师事务所 (KING & WOOD MALLESONS); 中国北京市朝阳区东三环中路1号环球金融中心办公楼东楼20层, Beijing 100020 (CN)。

(54) **Title:** POLYSILOXANE, MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR, AND PREPARATION METHOD FOR SEMICONDUCTOR AND SOLAR CELL

(54) **发明名称:** 聚硅氧烷、半导体用材料、半导体及太阳能电池制备方法

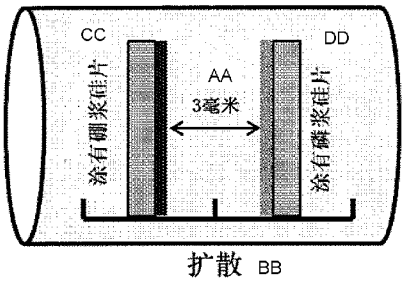
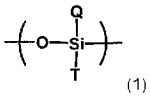


图 1

AA 3 mm
BB Diffusion
CC Silicon wafer coated with a boron slurry
DD Silicon wafer coated with a phosphorus slurry



(1)

(57) **Abstract:** Provided is a polysiloxane, containing at least one segment selected from molecular structures shown by formula 1 below, wherein in formula 1, Q is an alkyl containing an alcoholic hydroxyl and having less than 12 carbon atoms in the main chain, or an alkyl containing an alcoholic hydroxyl and having less than 12 non-hydrogen atoms in the main chain and containing a heteroatom; and T is a hydroxyl, an alkyl, an alkyl containing an alcoholic hydroxyl and having less than 12 carbon atoms in the main chain, or an alkyl containing an alcoholic hydroxyl and having less than 12 non-hydrogen atoms in the main chain and containing a heteroatom. A doped slurry and a mask material prepared by using the polysiloxane, on the basis of having a good diffusivity, also have a good barrier property and a small amount of diffusion in air. In addition, according to a manufacturing method for a semiconductor, the diffusion in air of a doped impurity in the doped slurry is further reduced, so that the quality of a doping process can be further improved.

WO 2018/040990 A1

[见续页]

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

根据细则4.17的声明：

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种聚硅氧烷，含有至少一种选自下式1所示的分子结构片段，式1中，Q为含有醇羟基且主链碳原子数小于12的烷基、或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于12且含杂原子的烷基；T为羟基、烷基、含有醇羟基且主链碳原子数小于12的烷基、或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于12且含杂原子的烷基。使用上述聚硅氧烷制备的掺杂浆料以及掩膜材料在具有优良扩散性的基础上，同时还具有优良的阻隔性和极小的气中扩散。并且，根据半导体的制造方法，进一步减少了掺杂浆料中的掺杂杂质的气中扩散，从而可以进一步提升掺杂的工艺品质。

聚硅氧烷、半导体用材料、半导体及太阳能电池制备方法

技术领域

本发明涉及聚硅氧烷、用于太阳能和半导体的材料、半导体单元的制备方法以及太阳能电池。具体涉及一系列聚硅氧烷的有机合成、用于太阳能和半导体的掺杂材料以及掩膜材料、使用此材料的半导体单元的制备方法以及太阳能电池。

背景技术

在以往的半导体或者太阳能电池的制造中，在半导体基板中形成 p 型或者 n 型杂质扩散层的情况下，使用气体掺杂剂或者掺杂浆料的方法均被提出过。但是，使用前述现有气体掺杂剂或者掺杂浆料进行高温热扩散时，需要在非扩散面形成阻隔层。从而导致工艺过程冗长、复杂，同时成本也相应提高。如果使用离子注入方法，所需设备成本、维护成本都比较高。而且，现有浆料的性能、成本等难以达到一个有力平衡，导致其在太阳能电池产业中不具市场竞争力（文献 [1]）。

特别是对于两面都可以受光发电的双面电池的制造工艺中，在太阳能电池所使用的半导体基板中使得 p 型以及 n 型的杂质扩散以形成杂质扩散层的工艺中，分别针对 p 型杂质扩散层以及 n 型杂质扩散层采用不同的工序。但是这样的方法存在工序数增加的问题。针对这些问题，作为更简便的方法，提出了在半导体基板上赋予含有受主元素的 p 型杂质扩散组合物，热处理形

成 p 型杂质扩散层之后，利用 p 型杂质扩散组合物的热处理物的一部分作为掩膜形成 n 型杂质扩散层的方法。

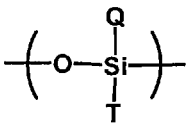
另外气体掺杂剂一般为三溴化硼、磷烷、三氯氧磷等剧毒物质，对管路、尾气吸收设备的要求较高，而且一旦泄露有发生大事故的可能、以及对周围环境产生污染。

专利文献 [1]：魏青竹、陆俊宇、连维飞、倪志春，N 型双面电池及其制作方法：中国，CN201510020649.4 [P]. 2015-01-15. [1]

发明内容

为了解决现有半导体掺杂（包括太阳能电池 p 型和 n 型掺杂）中高成本、所使用的掺杂材料高毒性和环境污染性、掺杂的不均匀性而导致的良品率低下的缺陷，本发明提供一种聚硅氧烷、以及使用该聚硅氧烷制备的用于太阳能和半导体的材料、同时也提供了使用该用于太阳能电池和半导体的材料的半导体单元以及太阳能电池的制造工艺。

本发明公开了一种聚硅氧烷，含有至少一种选自下式 1 所示的分子结构片段，

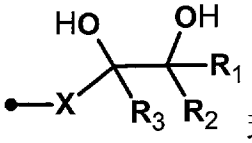


式 1

式 1 中，Q 为含有醇羟基且主链碳原子数小于 12 的烷基、或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于 12 且含杂原子的烷基；T 为羟基、烷基、含有醇羟基且主链碳原子数小于 12 的烷基、或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于 12 且含杂原子的烷基。

出于为了增加水中的溶解性、并且还通过与硼发生络合而提高硼分布的

均一性的考虑，所述 Q 优选为式 2 所示的结构片段，



式 2

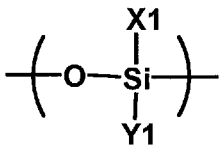
式 2 中，X 为碳原子数小于 7 的烷基、或者主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的的烷基；R_1、R_2、R_3 分别独立为氢原子、碳原子数小于 3 的取代基，或者 R_2 与 X 上的碳原子连接成为环状取代基。

出于为了使得聚硅氧烷易于热分解、并且使得硅含量能够使阻隔性和抑制气中扩散的性能达到要求的考虑，所述 X 优选为主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的烷基。

在本文中使用时，“气中扩散”表示：在扩散过程中，掺杂浆料或者掩膜材料中的扩散剂成分向其周围的气体中挥发，并在气体中扩散。

出于水中溶解性、以及使得确保硅含量能够使阻隔性、抑制气中扩散的性能达到要求的考虑，优选所述 R_1、R_2、R_3 分别独立为氢原子、碳原子数为 1 的取代基，或者 R_2 与 X 上的碳原子连接成为环状取代基。进一步优选地，所述 R_1、R_2、R_3 分别独立为氢原子。

所述聚硅氧烷优选还含有摩尔含量 1～99%的至少一种选自下式 3 所示的分子结构片段，



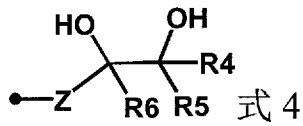
式 3

式 3 中 X1 为碳原子数小于 8 的烷基、或碳原子数小于 10 的芳基；Y1 为羟基、碳原子数小于 10 的芳基、或者碳原子数小于 8 的烷基。

考虑到除了在有机溶剂中的溶解性之外，还保持一定程度在水中的溶解性，所述式 2 所示的分子结构片段的摩尔含量优选为 1～50%。

出于成本方面的考虑以及利用羟基的亲水性来保持水中溶解度的考虑，所述 Y1 优选为羟基。

出于为了增加水中的溶解性、并且还通过与硼发生络合而提高硼分布的均一性的考虑，优选 T 为羟基、碳原子数小于 8 的烷基，或者含有式 4 所示的结构，



式 4

式 4 中 Z 为碳原子数小于 7 的烷基、或者主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的的烷基；R1、R2、R3 分别独立为氢原子、碳原子数小于 3 的取代基，或者 R5 与 Z 上的碳原子连接成为环状取代基。

出于为了使得聚硅氧烷易于热分解、并且使得硅含量能够使阻隔性和抑制气中扩散的性能达到要求的考虑，所述 Z 优选为主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的的烷基。

出于为了使得聚硅氧烷中硅含量能够使阻隔性和抑制气中扩散的性能达到要求的考虑，所述 T 优选为羟基。

由于环氧乙烷与聚合导致保存稳定性降低，优选所述聚硅氧烷不含有环氧乙烷结构。

为了获得良好的水溶性以及有机溶剂溶解性，所述聚硅氧烷优选仅由 Q 为式 2 所示的分子结构片段构成的式 1 所示的分子结构片段组成。

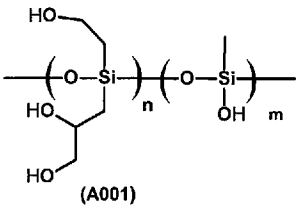
由于单一分子的均匀性更好，所述分子结构片段优选为相同的分子结构片段。

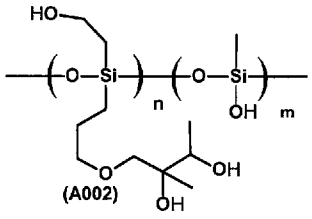
由于分子量过高溶解性总体降低，同时胶体化也容易发生，优选所述聚硅氧烷的重均分子量为 500～50000。

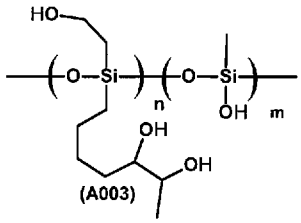
出于存放使用中即使分子量增大也不会导致局部不均匀的考虑，优选所述聚硅氧烷的重均分子量为1000～11000。

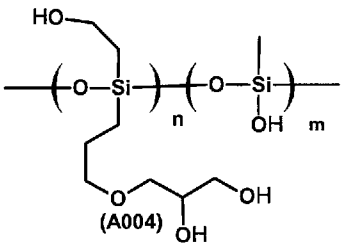
出于延长保质期的考虑，优选所述聚硅氧烷的重均分子量为1500～5500。

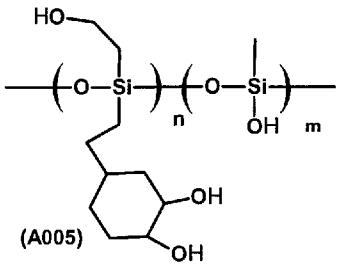
对于本发明的聚硅氧烷没有特别限定，具体可列举如下的例子。重复单元结构的实际排列方式并不限于下述结构例所示。

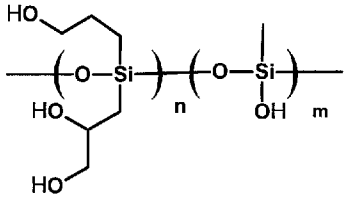

(A001)

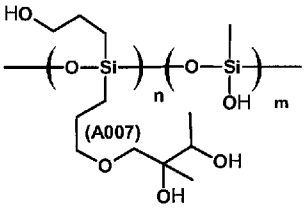

(A002)

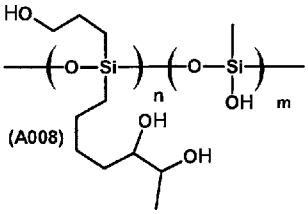

(A003)

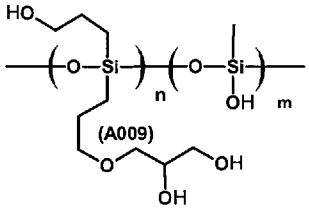

(A004)

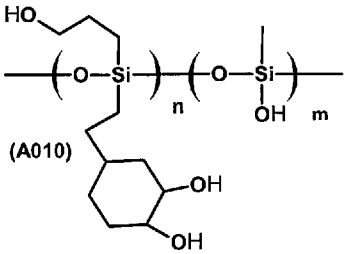

(A005)

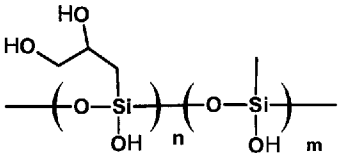

(A006)

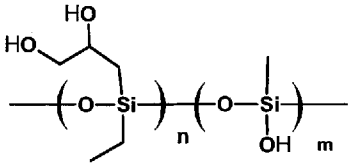

(A007)

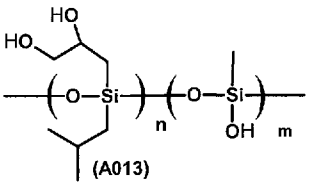

(A008)

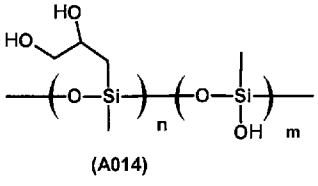

(A009)

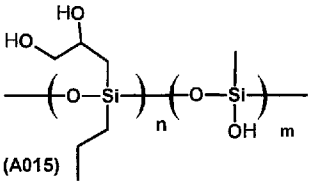

(A010)

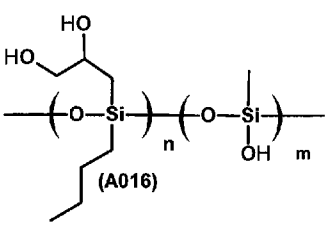

(A011)

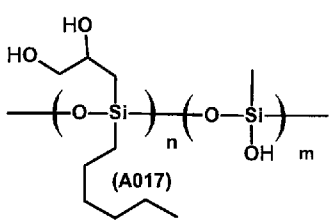

(A012)

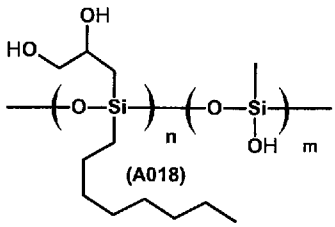

(A013)

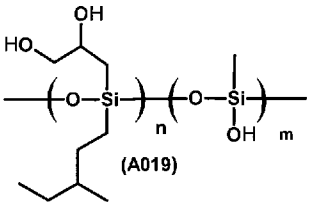

(A014)

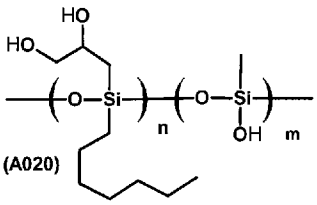

(A015)

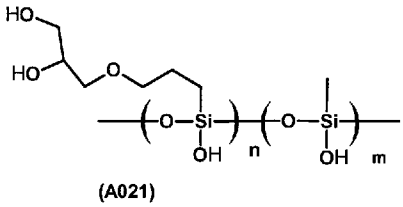

(A016)

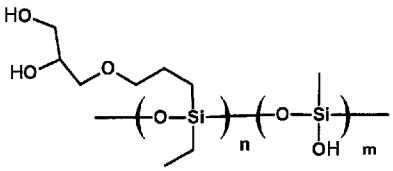

(A017)

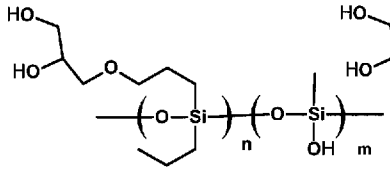

(A018)

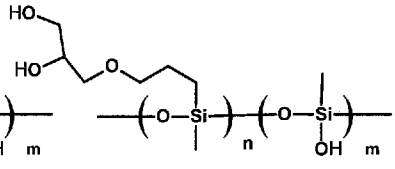

(A019)

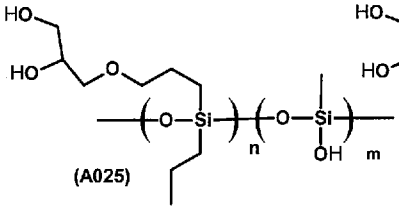

(A020)

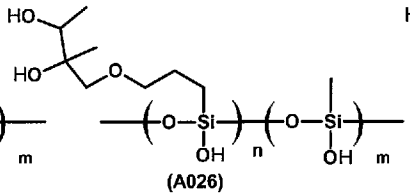

(A021)

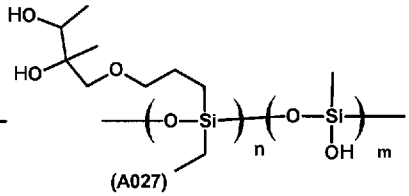

(A022)

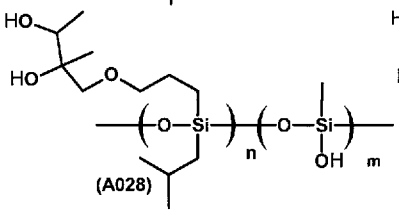

(A023)

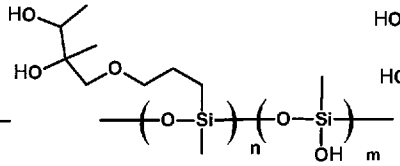

(A024)

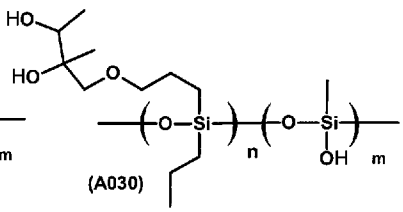

(A025)

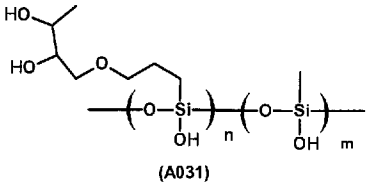

(A026)

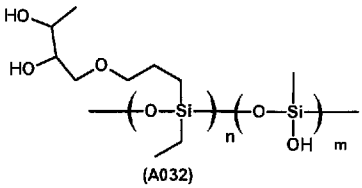

(A027)

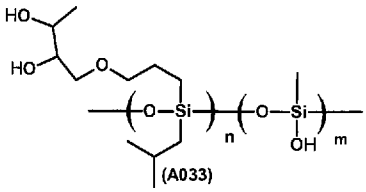

(A028)

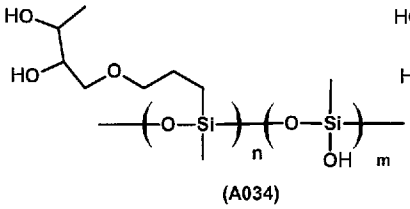

(A029)

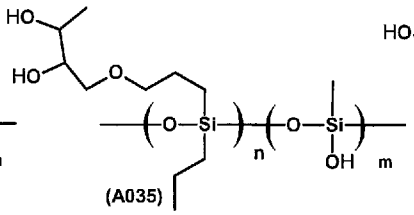

(A030)

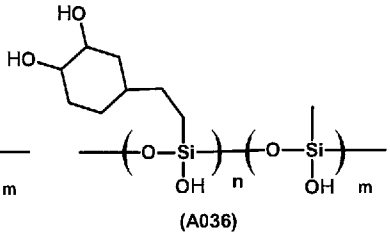

(A031)

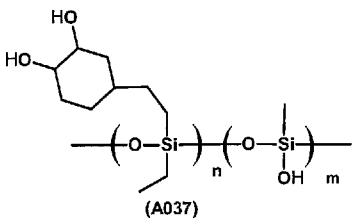

(A032)

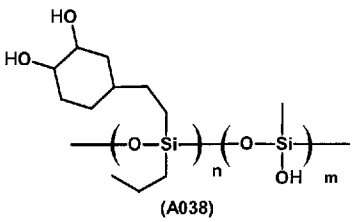

(A033)

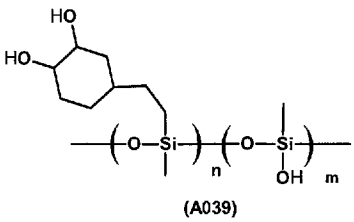

(A034)

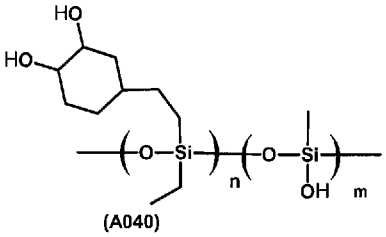

(A035)

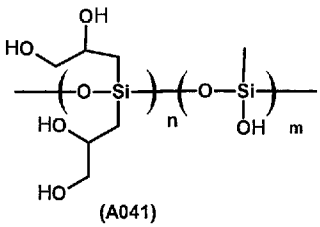

(A036)

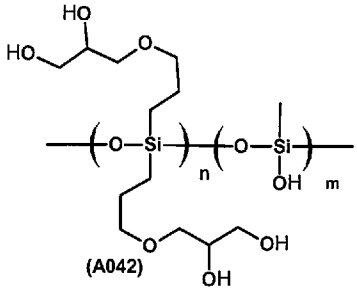

(A037)

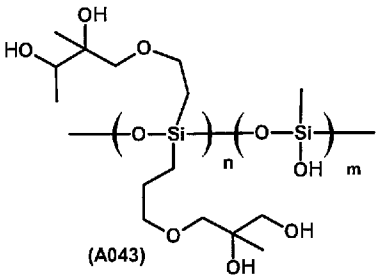

(A038)

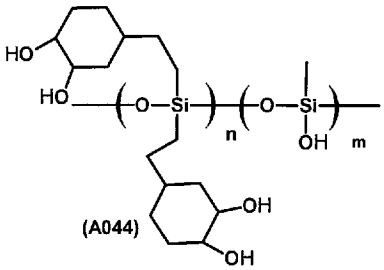

(A039)

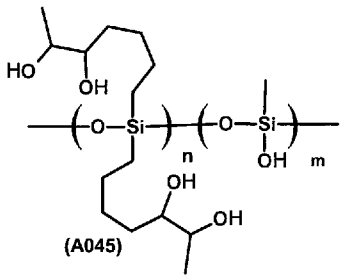

(A040)

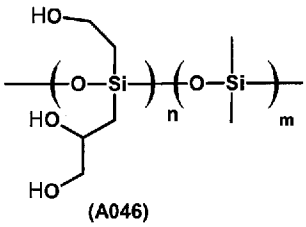

(A041)

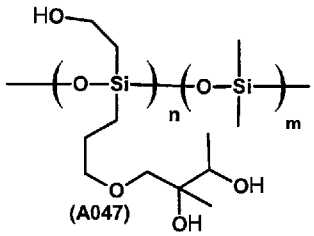

(A042)

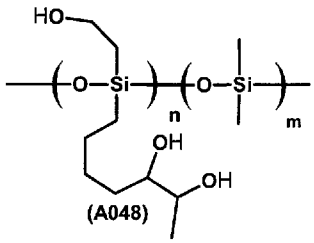

(A043)

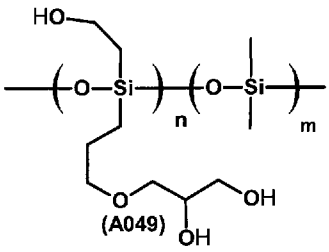

(A044)

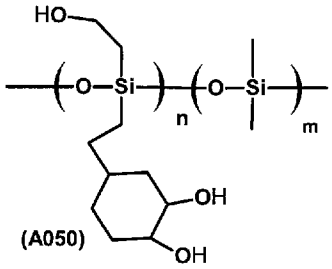

(A045)

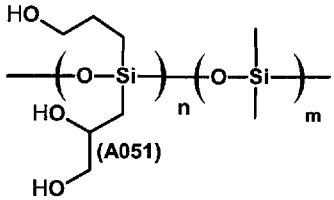

(A046)

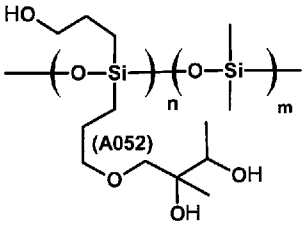

(A047)

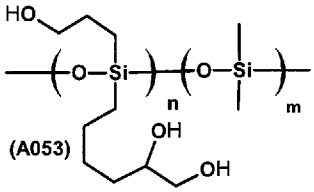

(A048)

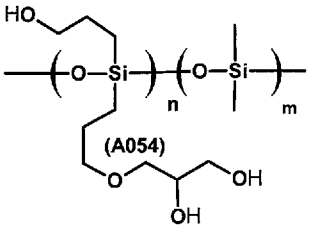

(A049)

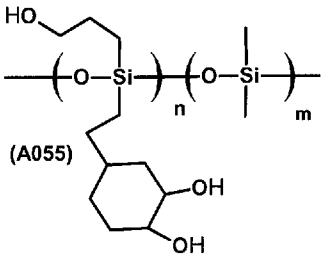

(A050)

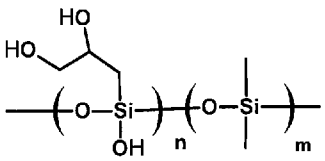

(A051)

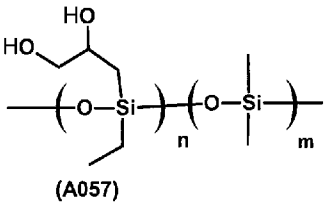

(A052)

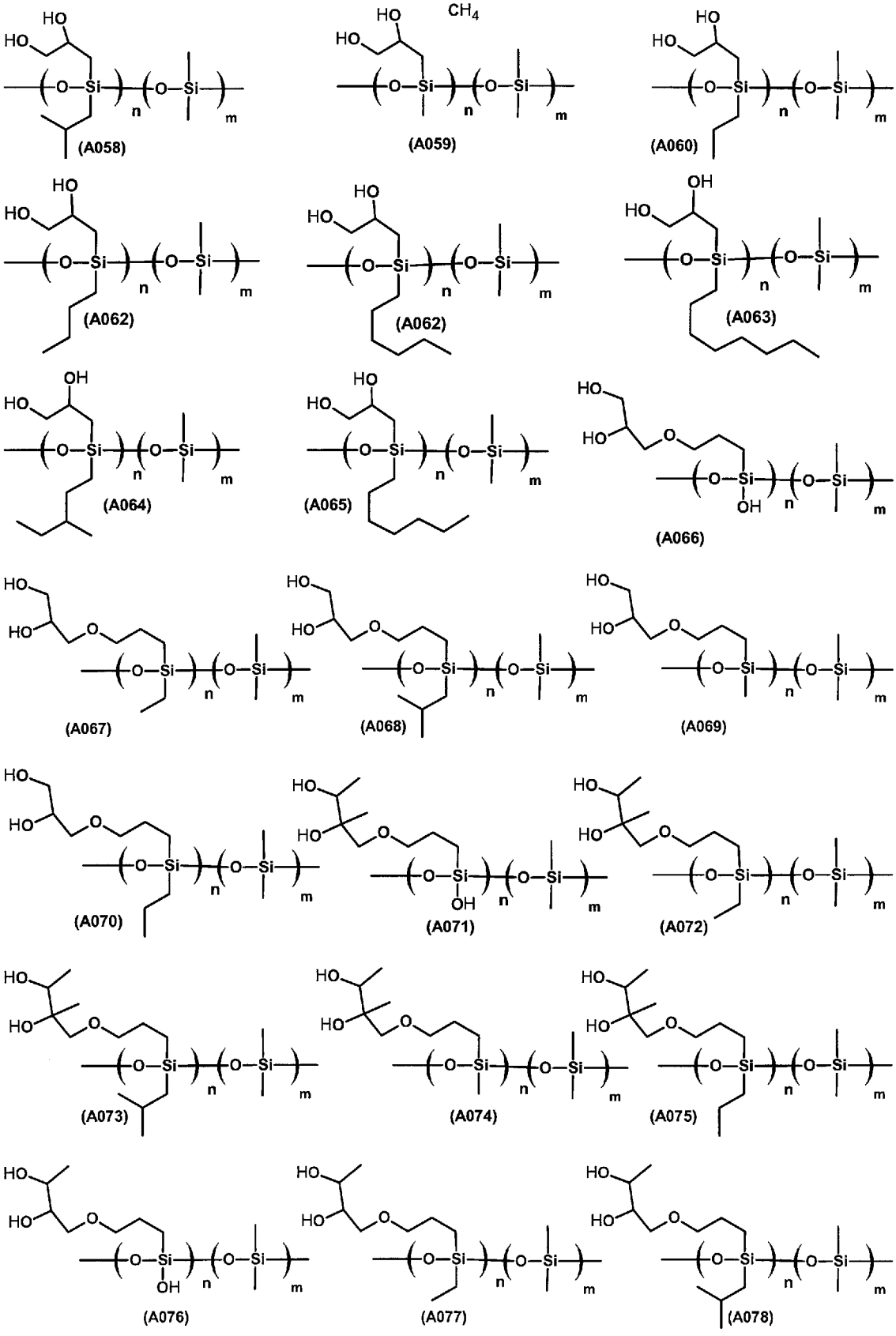

(A053)

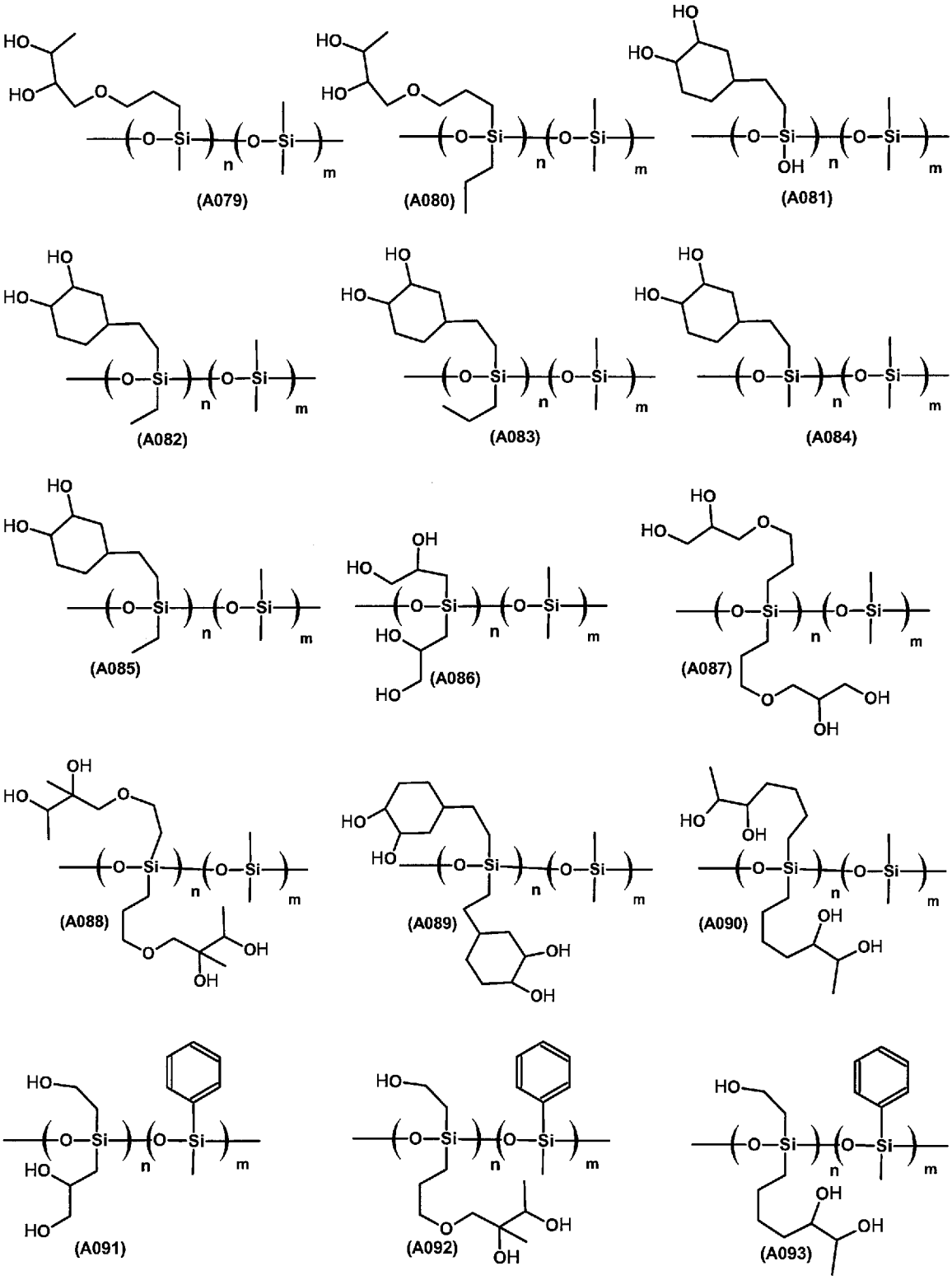

(A054)

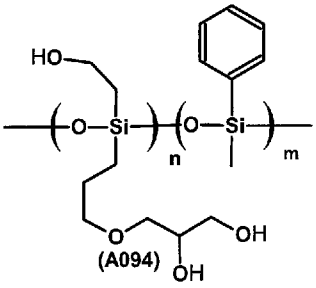

(A055)

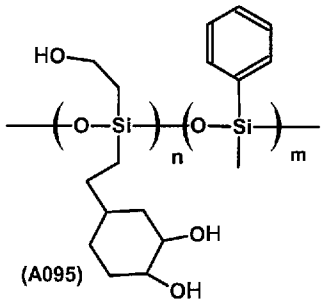

(A056)

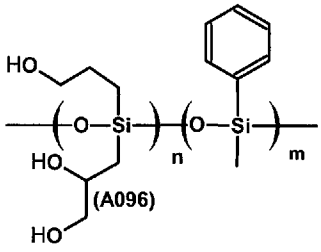

(A057)

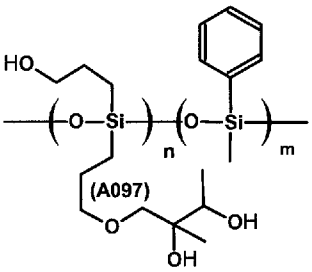

(A058)
(A059)
(A060)
(A062)
(A062)
(A063)
(A064)
(A065)
(A066)
(A067)
(A068)
(A069)
(A070)
(A071)
(A072)
(A073)
(A074)
(A075)
(A076)
(A077)
(A078)

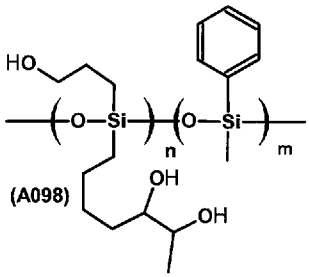

(A079)
(A080)
(A081)
(A082)
(A083)
(A084)
(A085)
(A086)
(A087)
(A088)
(A089)
(A090)
(A091)
(A092)
(A093)

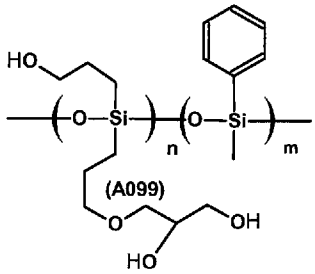

(A094)

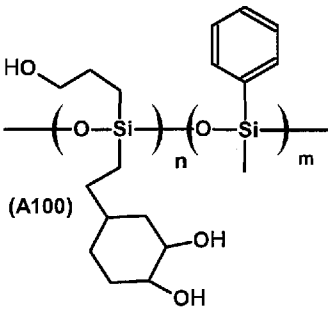

(A095)

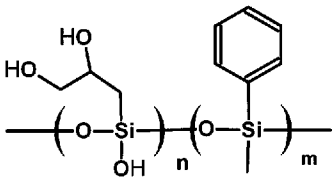

(A096)

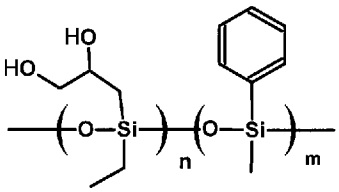

(A097)

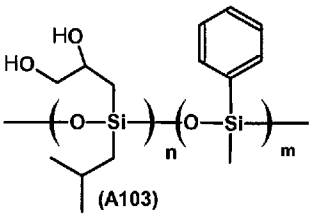

(A098)

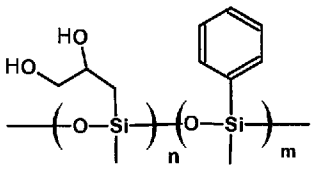

(A099)

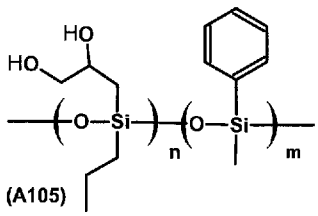

(A100)

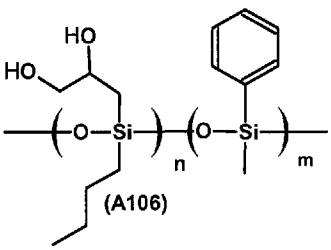

(A101)

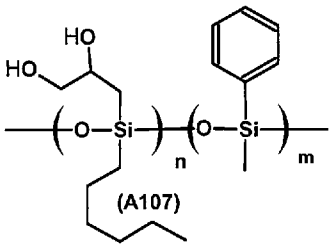

(A102)

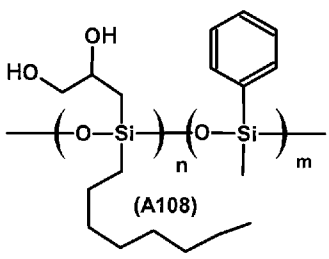

(A103)

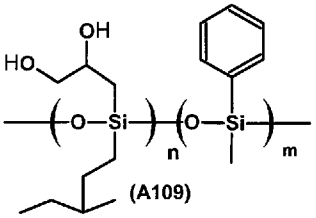

(A104)

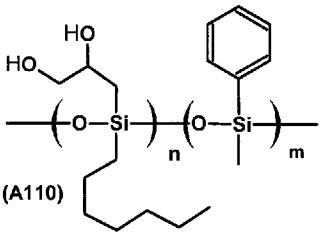

(A105)

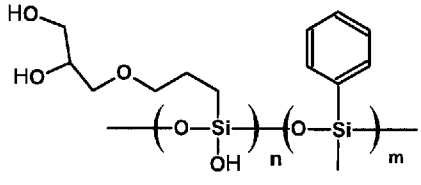

(A106)

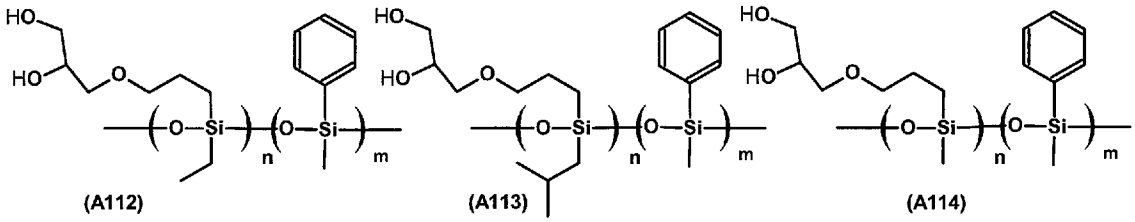

(A107)

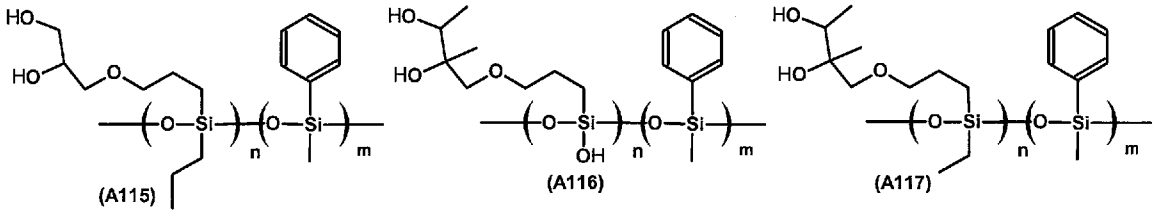

(A108)

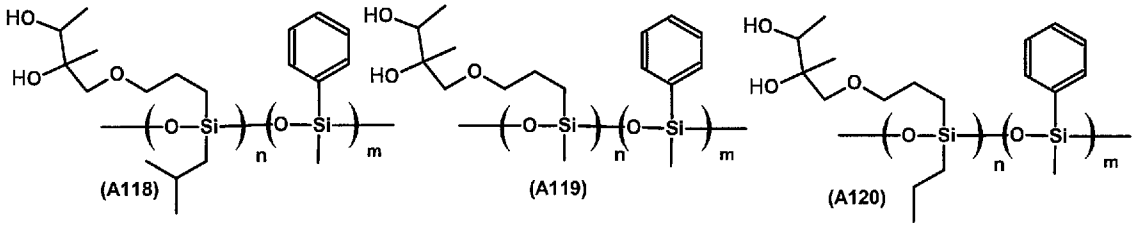

(A109)

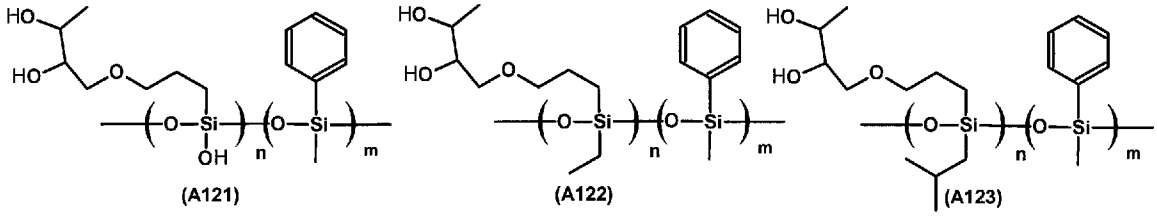

(A110)

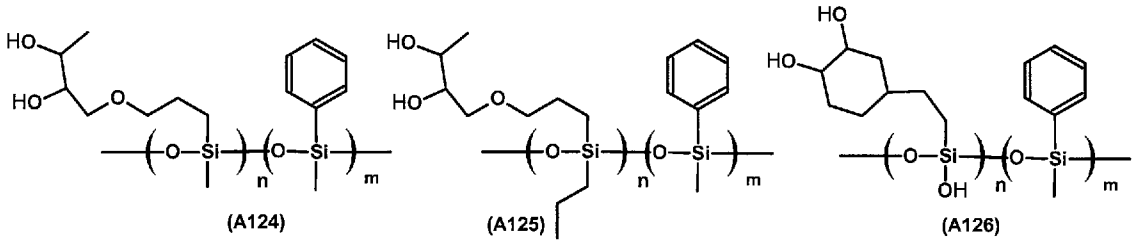

(A111)

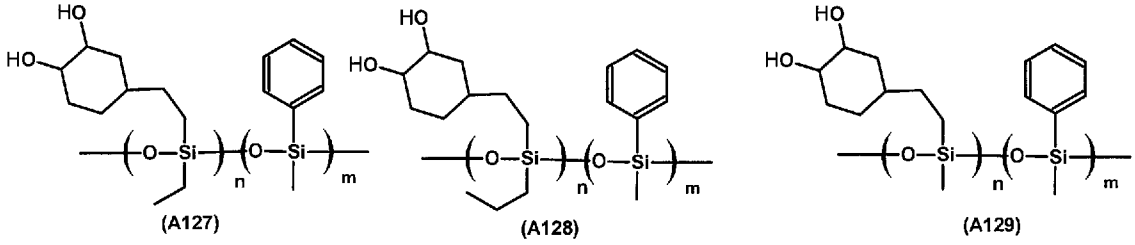

(A112) (A113) (A114)

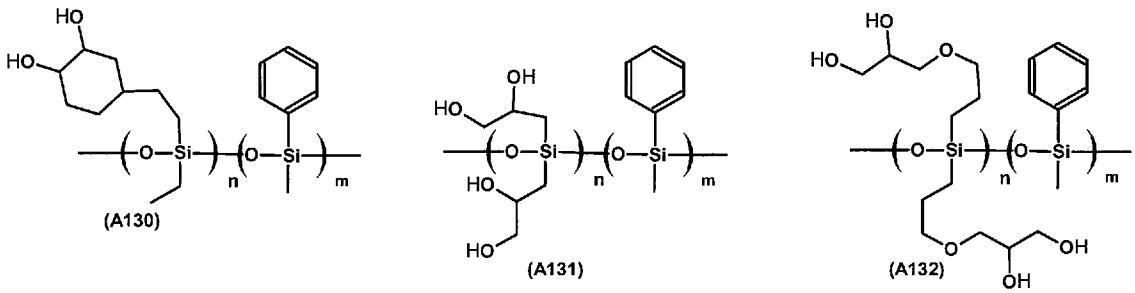

(A115) (A116) (A117)

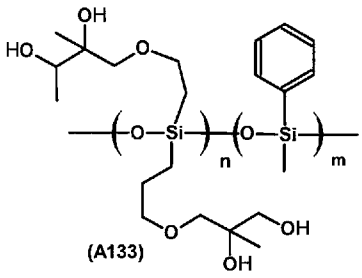

(A118) (A119) (A120)

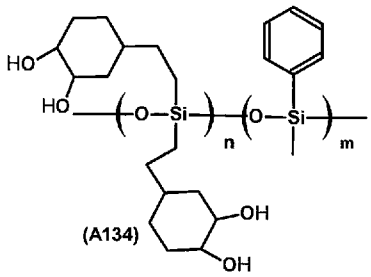

(A121) (A122) (A123)

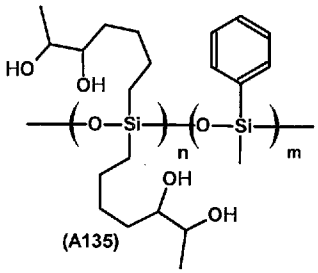

(A124) (A125) (A126)

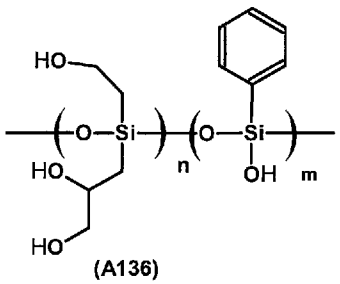

(A127) (A128) (A129)

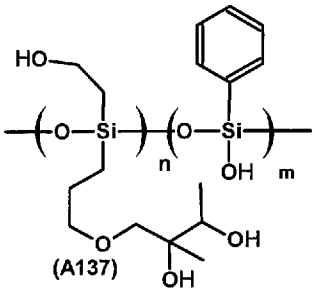

(A130) (A131) (A132)

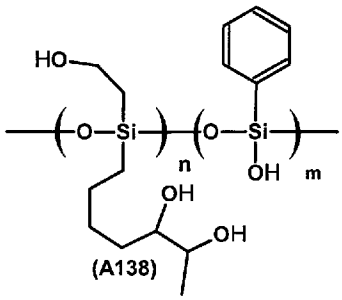

(A133)

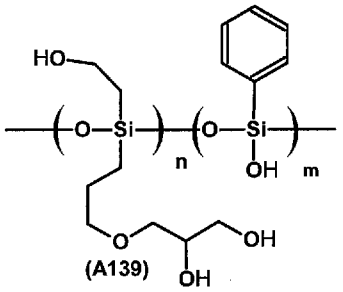

(A134)

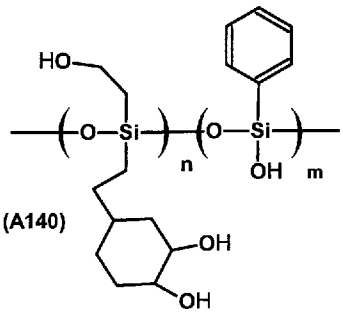

(A135)

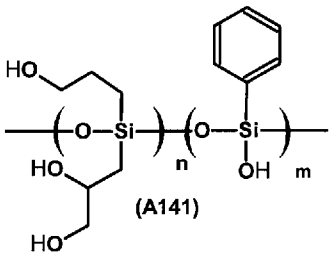

(A136)

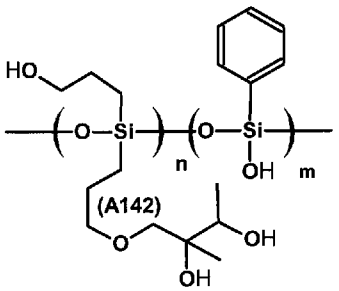

(A137)

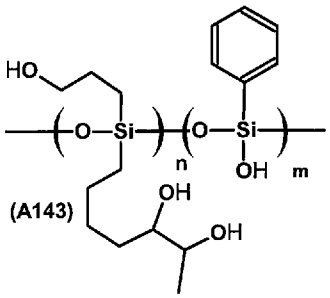

(A138)

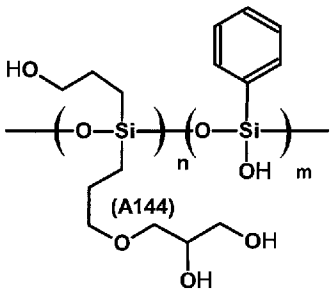

(A139)

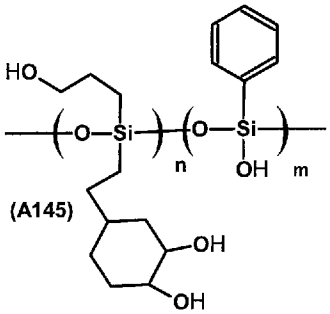

(A140)

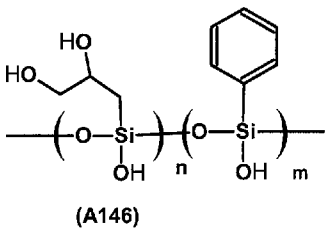

(A141)

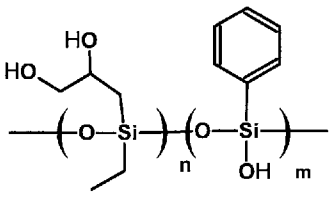

(A142)

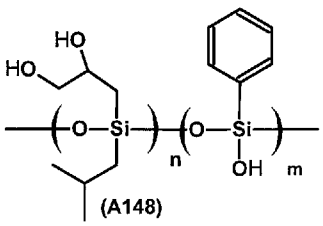

(A143)

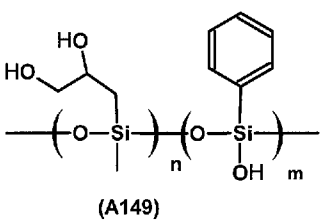

(A144)

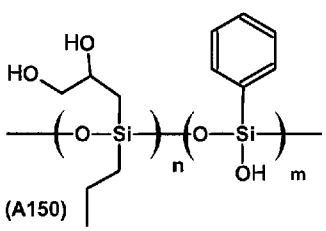

(A145)

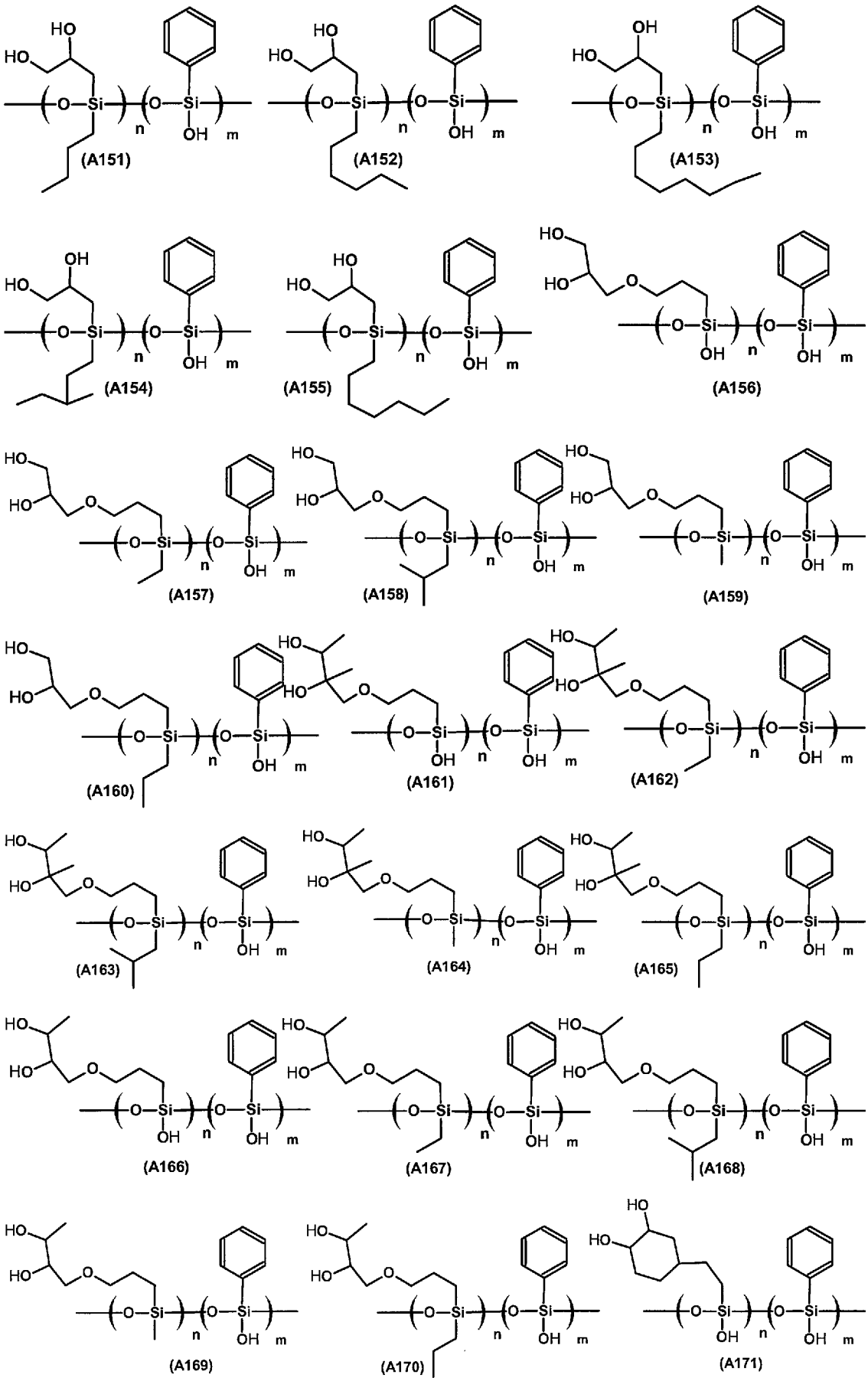

(A146)

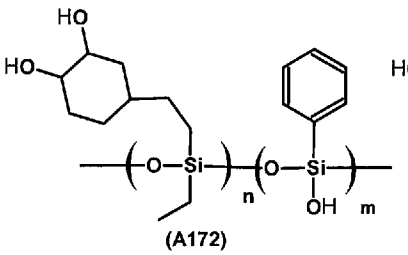

(A147)

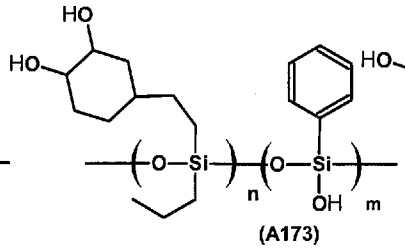

(A148)

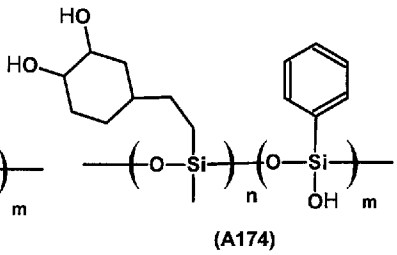

(A149)

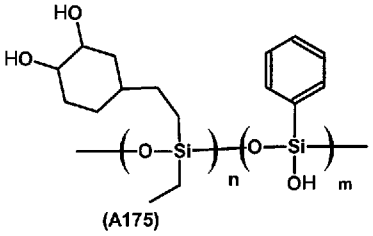

(A150)

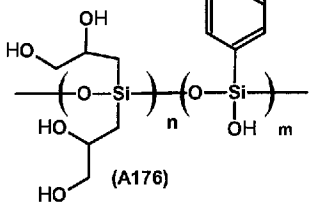

(A151)
(A152)
(A153)
(A154)
(A155)
(A156)
(A157)
(A158)
(A159)
(A160)
(A161)
(A162)
(A163)
(A164)
(A165)
(A166)
(A167)
(A168)
(A169)
(A170)
(A171)

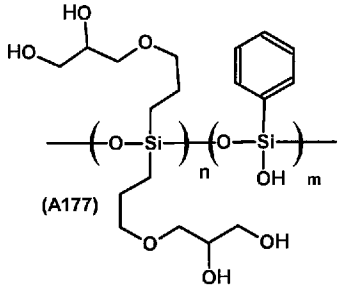

(A172)

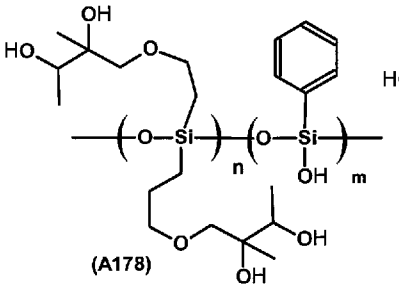

(A173)

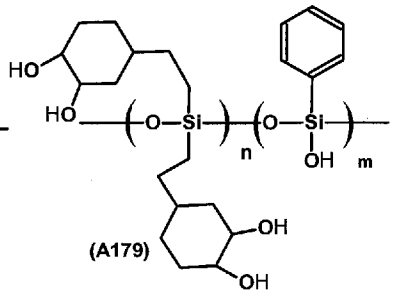

(A174)

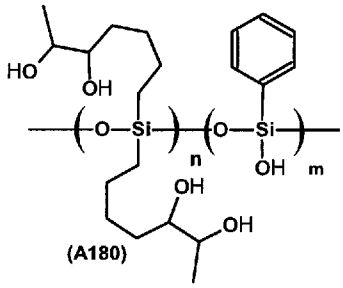

(A175)

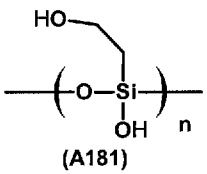

(A176)

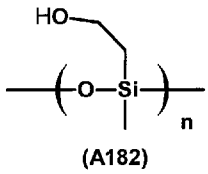

(A177)

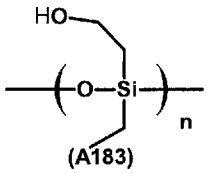

(A178)

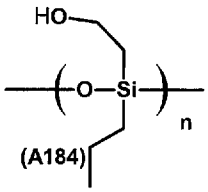

(A179)

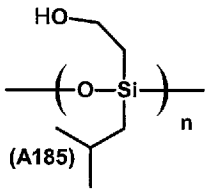

(A180)

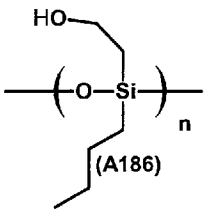

(A181)

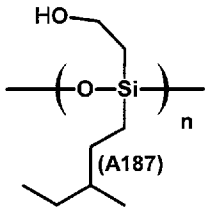

(A182)

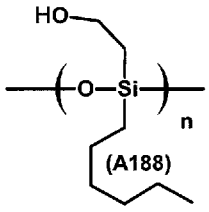

(A183)

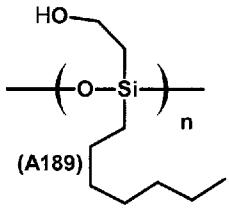

(A184)

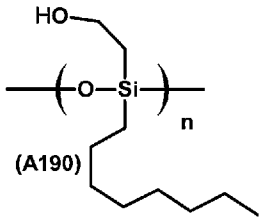

(A185)


(A186)

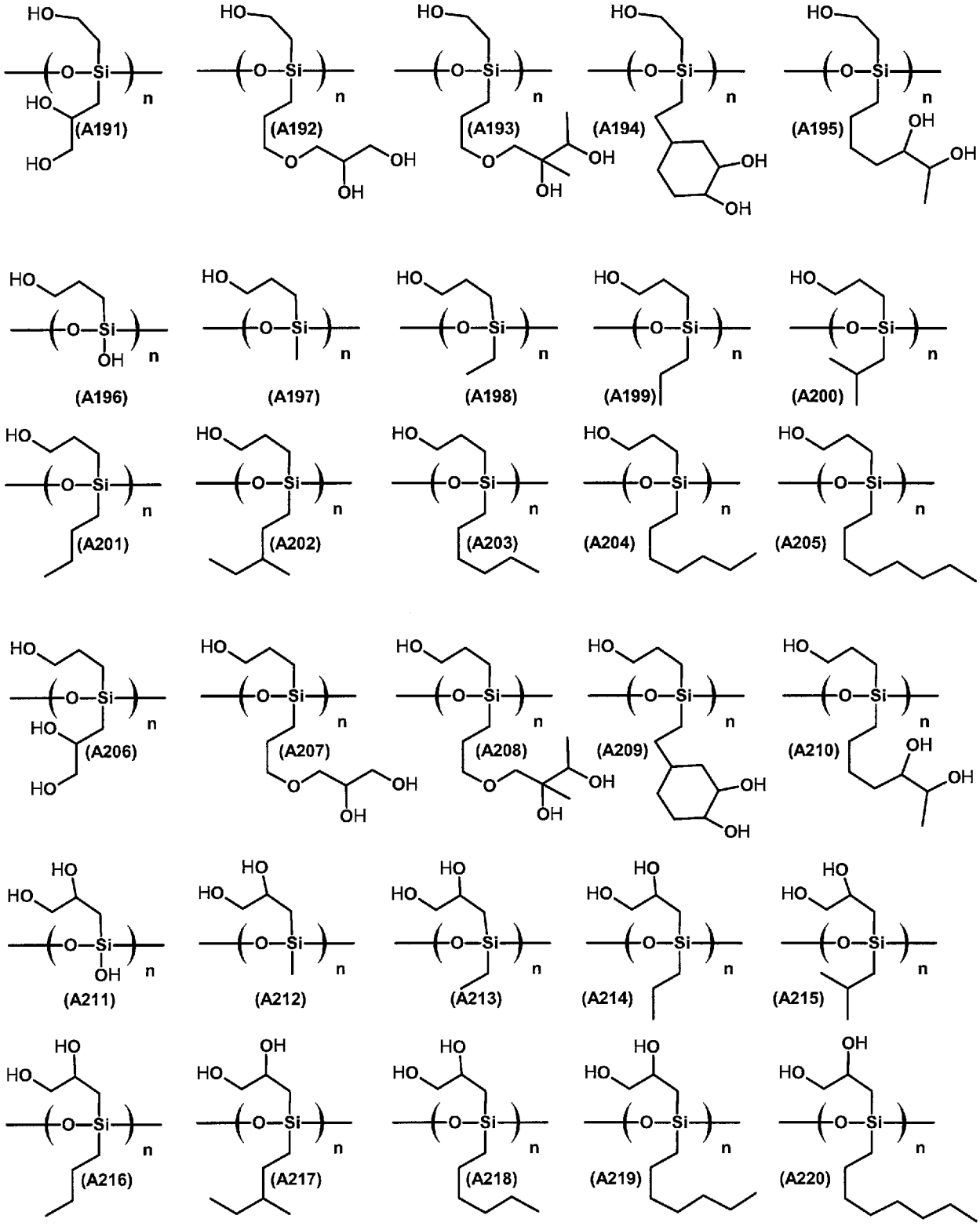

(A187)

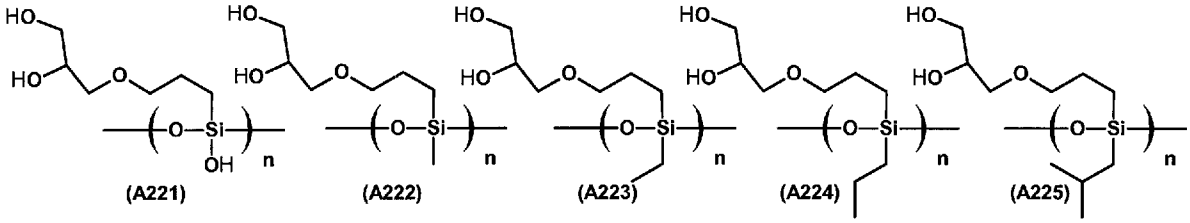

(A188)

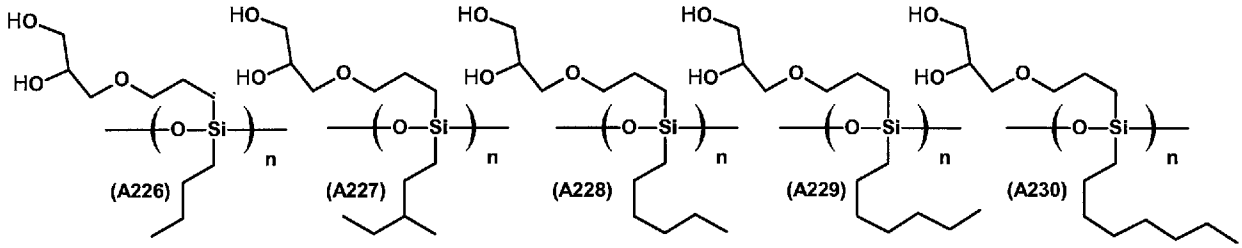

(A189)

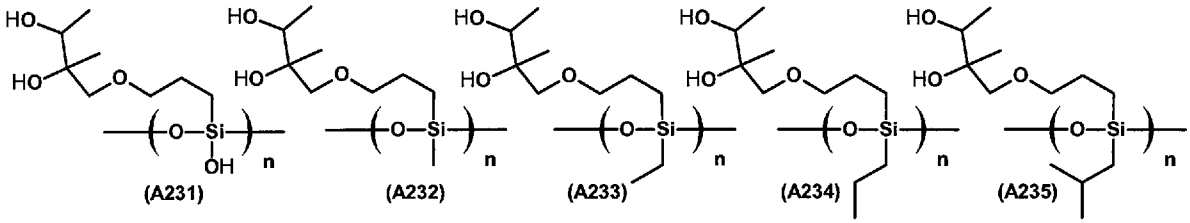

(A190)

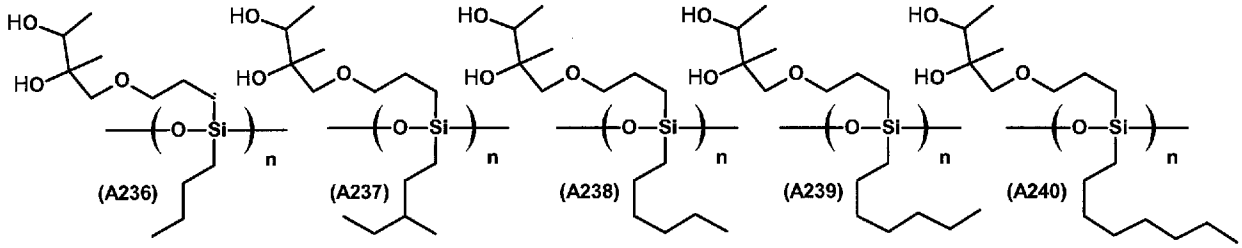
5

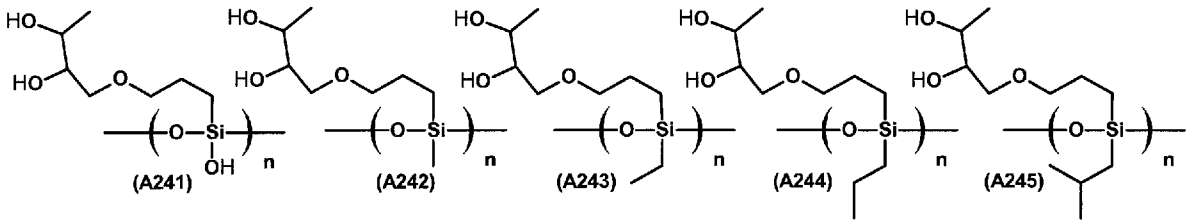

(A191)
(A192)
(A193)
(A194)
(A195)
(A196)
(A197)
(A198)
(A199)
(A200)
(A201)
(A202)
(A203)
(A204)
(A205)
(A206)
(A207)
(A208)
(A209)
(A210)
(A211)
(A212)
(A213)
(A214)
(A215)
(A216)
(A217)
(A218)
(A219)
(A220)

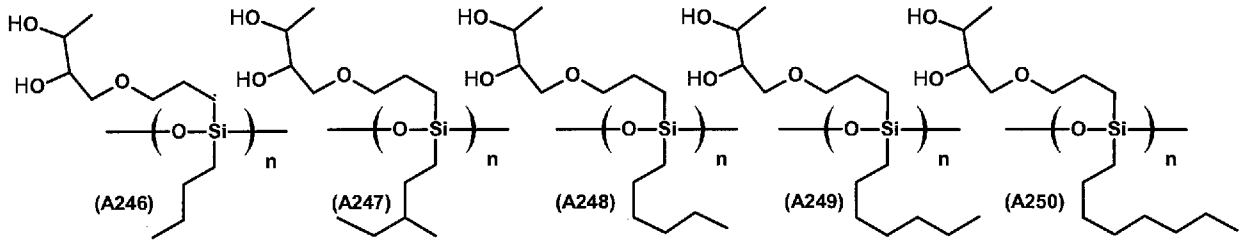

(A221) (A222) (A223) (A224) (A225)

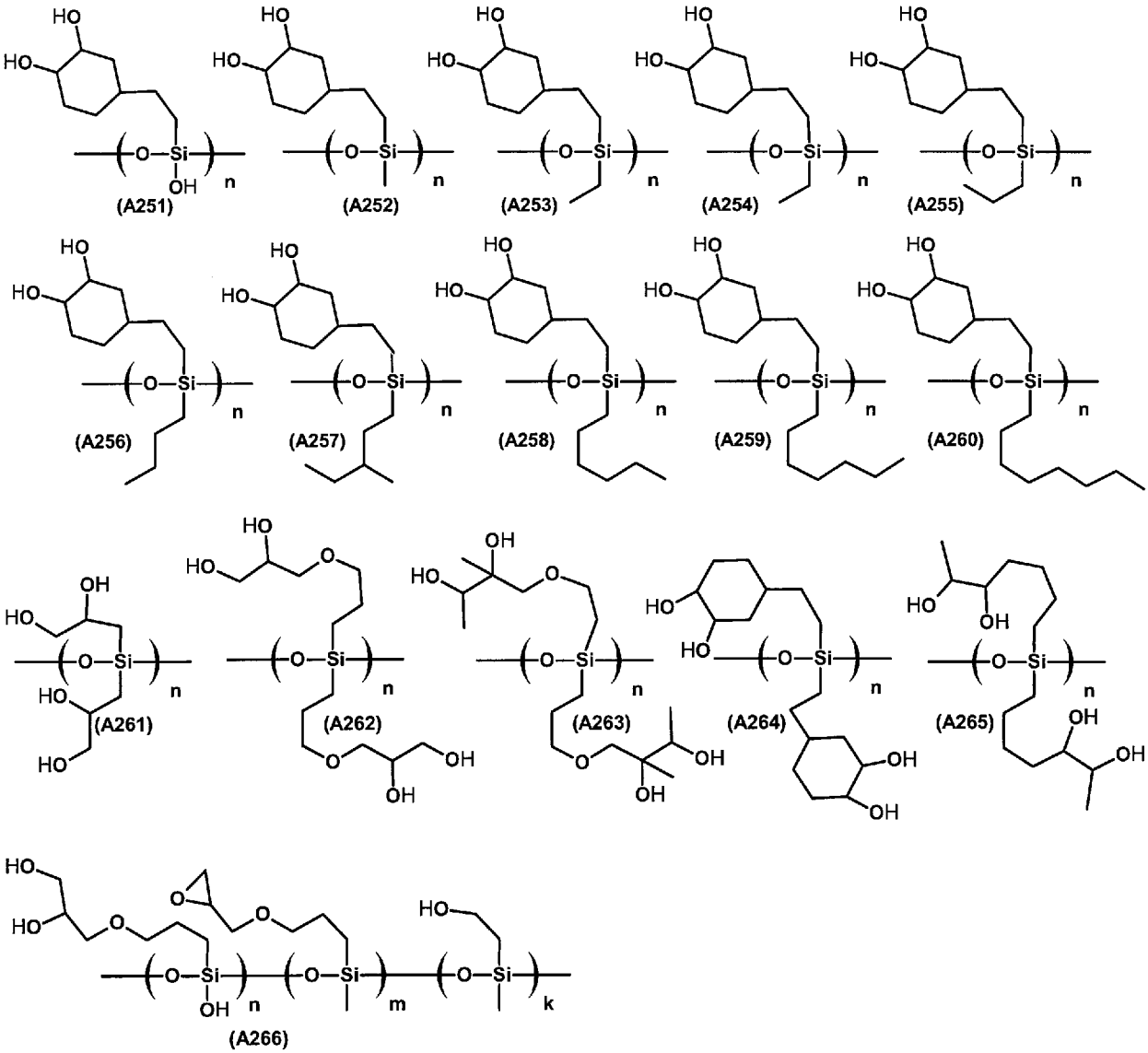

(A226) (A227) (A228) (A229) (A230)


(A231) (A232) (A233) (A234) (A235)


(A236) (A237) (A238) (A239) (A240)


(A241) (A242) (A243) (A244) (A245)


(A246) (A247) (A248) (A249) (A250)



本发明还公开了一种用于太阳能和半导体的材料（以下，也简称为“本发明的材料”），其含有前文所述的聚硅氧烷。

所述的用于太阳能和半导体的材料，还可含有：掺杂剂成分 A、高分子粘结剂 B 和溶剂 C。

本发明的用于太阳能和半导体的材料在用作为掩模材料时也可以不含掺杂剂成分 A。

对于掺杂剂成分 A 没有特别的限定，优选所述掺杂剂成分 A 为包含第 5 主族元素的化合物的 n 型掺杂剂成分、或者为包含第 3 主族元素的化合物的

p 型掺杂剂成分。

由于成本低、来源丰富，优选所述掺杂剂成分 A 包含无机硼化合物成分、或者无机磷化合物成分。

由于考虑使用的安全性、低成本，进一步优选所述掺杂剂成分 A 包含的无机硼化合物为三氧化二硼或者硼酸，无机磷化合物为磷酸。

为了使掺杂剂成分分布均匀，优选所述高分子粘结剂 B 的分子结构重复单元中包含醇羟基。

为了更好地适用于旋转涂布和印刷涂布，优选所述高分子粘结剂 B 的重均分子量范围为 1000～300000。出于易于热分解以及适用于旋转涂布的考虑，进一步优选所述高分子粘结剂 B 的重均分子量范围为 3000～50000。

对于所述高分子粘结剂没有特别的限定，优选聚丙烯醇或聚乙烯醇。

出于增加聚乙烯醇、聚丙烯醇在溶剂中的溶解性的考虑，优选所述溶剂 C 由 0～50%的水以及 50～100%有机溶剂组成。

为了更好地适用于旋转涂布和印刷涂布，所述有机溶剂优选为沸点 50～300 摄氏度的有机溶剂。

对于有机溶剂没有特别的限定，优选 1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、2-丙醇、正丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、二乙二醇甲乙醚、丙二醇、二乙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、alpha-松油醇、二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇、甲醇、乙醇、1，4-二氧六环、丙酮、丁酮、乳酸甲酯或乳酸乙酯等。

出于对前述用于太阳能和半导体的材料的保存稳定性以及成本控制方面的考虑，优选所述掺杂剂成分 A、高分子粘结剂 B、聚硅氧烷和溶剂 C 的总添加量相对于浆料的总质量为 2～30%。出于进一步提高浆料的保存稳定性和成本控制方面的考虑，进一步优选所述掺杂剂成分 A、高分子粘结剂 B、聚

硅氧烷和溶剂 C 的总添加量相对于浆料的总质量为 5～20%。

本发明还公开了一种半导体基板的半导体单元的制造方法。其使用了前述用于太阳能和半导体的材料。前述方法含有如下 a～c 的工序，

a.将本发明的材料作为第一导电型杂质扩散组合物涂布在各半导体基板的一面，形成第一导电型杂质扩散组合物膜，

b.对 a 工序制备得到的形成有前述第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板进行加热，使前述材料中的掺杂剂成分 A 中所含的第一导电型杂质向前述半导体基板中扩散，形成第一导电型杂质扩散层，

c.在含有第二导电型杂质的气体的气氛下加热前述半导体基板，使第二导电型的杂质向前述半导体基板中扩散，形成第二导电型杂质扩散层，

其中，在工序 b 以及 c 中，把两片一组的前述半导体基板的各自形成了第一导电型的杂质扩散组合物膜的面相向放置。其中，在工序 b 以及 c 中，把两片一组的前述半导体基板的各自形成了第一导电型的杂质扩散组合物膜的面相向放置是为了减少掺杂剂成分对未涂布面的污染以及在进行第二导电型杂质扩散时对第一导电型杂质扩散面的污染。

为了进一步防止第二导电型杂质对第一导电型杂质扩散面的污染，优选地，前述 c 工序在前述 b 工序之后将第一导电型杂质扩散组合物膜的热处理物作为掩膜来进行。

为了缩短工序、节约成本，优选地，前述 c 工序在前述 b 工序之后连续于所述 b 工序而进行。

为了降低对第一导电型扩散层的影响，优选地，前述 c 工序中，第二导电型杂质扩散层形成时的加热温度与前述 b 工序中第一导电型杂质扩散层形成时的温度相比低 50～200℃。

为了调整半导体基板中第一导电型和第二导电型杂质的表面浓度，优选还含有 d 工序：在含有氧气的气氛下使半导体基板表面氧化。

为了缩短工序、降低成本，优选地，前述 d 工序在前述 c 工序之后连续于所述 c 工序而进行。

为了减少第二导电型杂质进入第一导电型扩散面，同时又能使第二导电型杂质可以均匀地沉积在第二导电型扩散面，优选地，在前述 b 以及 c 工序中，对前述两片一组的半导体基板的多个组而言，以各组中前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离为 W1，以相邻两组间前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面与其相反面之间的距离为 W2，W1 和 W2 满足 W1<W2。

为了进一步减少第二导电型杂质进入第一导电型扩散面，优选地，前述 b 以及 c 工序中配置有多片半导体基板时，前述两片一组的半导体基板的前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离 W1 为 0mm。

为了使前述用于太阳能和半导体的材料中的有机物充分分解，以及提升前述形成的第一导电型杂质扩散组合物膜对第二导电型杂质的阻隔性，优选前述 b 工序为在含有氧气的气氛下进行。

为了降低切换气氛带来的工艺不稳定性，以及节约切换气氛需要的稳定时间，优选前述 b 工序中气氛中的氮气与氧气的比例与前述 c 工序中的气氛中氮气与氧气比例相同。

为了降低对第一导电型扩散层的影响，优选前述第一导电型为 p 型，前述第二导电型为 n 型。

本发明还公开了一种根据前述半导体单元制造方法制备的太阳能电池。

本发明的有益效果在于：

首先，本发明所提供的聚硅氧烷不仅在有机体溶剂中具有良好的溶解性，而且在水中的溶解性也得到了改善，使其适用范围得到扩大。

其次，使用本发明所提供的聚硅氧烷所制备的一种用于太阳能和半导体的材料，不仅具有良好扩散性，而且能够在一定程度上降低成本，同时也具有良好的阻隔性，也可以适用于具有掺杂功能的掩膜材料。在半导体（包含太阳能电池）的硼、磷扩散工艺中，不需要额外的掩膜层也可以得到目标结果，同时达到了缩短工艺降低成本的目标。

第三，使用本发明所提供的聚硅氧烷所制备的不含掺杂剂的材料，可以适用于不希望在掩模处发生掺杂的扩散工艺。

第四，使用本发明所提供的半导体单元和太阳能电池的制造工艺，可以进一步利用前述的用于太阳能和半导体的材料，本工艺中不仅利用了前述材料的优良阻隔性和优良扩散性，同时还通过制造工艺的改进进一步提升了对掺杂时掺杂剂成分 A 向涂布了本发明中用于太阳能和半导体的材料之外的区域扩散（即气中扩散）的抑制，缩短了工序数和工序时间。

附图说明

图 1 为阻隔性评价实验硅片放置方式。

图 2 为扩散性能以及气中扩散评测实验硅片放置方式。

图 3 由图 3i、3ii 和 3iii 组成为本发明的半导体单元的制造方法的一个示例的示意工序断面图。

图 3i 为一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板断面图。

图 3ii 为上述一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板

在扩散舟中的一种放置方式的断面图。

图 3iii 为上述图 3ii 的半导体基板热扩散后的断面图。

图 4 为第一导电型杂质扩散层形成时的半导体基板的设置的一个示例的示意断面图。

图 5 由图 5i、5ii、5iii、5iv、5v、5vi 和 5vii 组成为本发明的太阳能电池的制造方法的一个示例的示意工序断面图。

图 5i 为 n 型半导体基板断面图。

图 5ii 为一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板断面图。

图 5iii 为对上述图 5ii 的半导体基板进行了 p 型杂质扩散后的断面图。

图 5iv 为在图 5iii 的基础上进行了 n 型杂质扩散后的断面图。

图 5v 为将图 5iv 的半导体基板清洗后的断面图。

图 5vi 为在图 5v 的半导体基板上制备了防止反射层兼钝化层后的断面图。

图 5vii 为在图 5vi 的半导体基板上制备电极后的断面图。

图 6 为比较例的扩散舟上的半导体基板的配置示意断面图。

附图标记说明

1 半导体基板

2 第一导电型的杂质扩散组合物膜

3 一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板

4 扩散舟

5 第一导电型的杂质扩散层

6 第一导电型的杂质扩散组合物膜的热处理物层

7 n 型半导体基板

8 p 型杂质扩散组合物膜

9 p 型杂质扩散层

10 p 型杂质扩散组合物膜的热处理物

11 磷硅玻璃层

12 n 型杂质扩散层

13 防止反射层兼钝化层

14 p 电极

15 n 电极

16 扩散炉

具体实施方式

下面参照优选的实施方式对本发明进行说明。实施方式仅作例示之用，并不对发明加以限制，本发明的本质性内容并不必须具有实施方式中记述的所有特征。

本实施方式的聚硅氧烷的重复单元结构中含有醇羟基，其适用于（但不仅限于）本发明的用于太阳能和半导体的材料。前述聚硅氧烷的合成中，可使用烷氧基硅烷（1）、烷氧基硅烷（2）、有机溶剂（3）、水（4）、酸催化剂（5）（参见后述），反应的监控可使用凝胶渗透色谱（GPC）测试分子量来判断反应终点。使用其制备的本发明的一种用于太阳能和半导体的材料含有掺杂剂成分（A）、高分子粘结剂（B）、聚硅氧烷和溶剂（C）。下面对本实施方式的聚硅氧烷的合成所涉及的化学品、以及本发明所述的一种用于太阳能和半导体的材料中各成分、使用了前述材料的半导体制造工艺、以及使用了本方法制备的太阳能电池进行说明进行说明。

《烷氧基硅烷（1）》

烷氧基硅烷（1）可以为一种或者多种，但是其分子结构中必须含有醇羟基，或者反应后可完全水解生成醇羟基的官能团（6）。作为官能团（6）可列举出酯官能团、环氧丙烷官能团、环氧丁烷官能团、易水解醚类官能团等。

作为烷氧基硅烷（1）可列举出 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基三甲氧基硅烷、3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、三乙氧基(3-环氧丙基丙氧基)硅烷、二乙氧基(3-缩水甘油基氧基丙基)甲基硅烷、3-环氧丙氧丙基(二甲氧基)甲基硅烷、[8-(环氧丙基氧)-正辛基]三甲氧基硅烷等。

《烷氧基硅烷（2）》

烷氧基硅烷（2）可以为一种或者多种，但是其分子结构中不含上述烷氧基硅烷（1）中的官能团（6）。

作为烷氧基硅烷（2）可列举出苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷等。

《有机溶剂（3）》

有机溶剂（3）为在小于 110℃强酸条件下不易水解的、室温下在 100g 水中溶解度高于 30g、同时沸点高于 110℃的有机溶剂。

作为有机溶剂（3）可列举出 1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、2-丙醇、正丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、二乙二醇甲乙醚、丙二醇、二乙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、alpha-松油醇、二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇等。

《水（4）》

水（4）作为参与烷氧基硅烷（1）以及烷氧基硅烷（2）水解反应的反应

物，可以列举出自来水、去离子水、超纯水等。

《酸催化剂（5）》

酸催化剂（5）用作为烷氧基硅烷（1）以及烷氧基硅烷（2）水解反应、并包括烷氧基硅烷（1）以及烷氧基硅烷（2）水解产物聚合的催化剂。除了对烷氧基硅烷（1）以及烷氧基硅烷（2）中与硅相连的烷氧基水解具有良好的催化作用之外，还需要具有对烷氧基硅烷（1）中与硅相连烷基类取代基中所含可完全水解生成醇羟基的官能团（5）水解的催化作用。

作为酸催化剂（5）可列举出盐酸、硫酸、磷酸（注：制备 p 型掺杂浆料时一般不使用磷酸）、硝酸、超强酸等。

《凝胶渗透色谱（GPC）》

凝胶渗透色谱（GPC）作为反应监控手段，使用的凝胶渗透色谱仪器为岛津（shimazu）S3-4100。色谱柱：TSKgel SuperHM-H、尺寸 6.0mmI.D.×15cm、部件号 0018001，微粒子尺寸 3&5 微米。测试条件为：流动相四氢呋喃、流量 0.2 毫升/分、柱温 40℃、单个样品运行时间 30 分。制作标准曲线所使用的标准样品为聚苯乙烯。

《掺杂剂成分（A）》

掺杂剂成分（A）是半导体（包括太阳能电池）的制造中被普遍采用的化合物。掺杂剂成分（A）是包含含有第 15 族元素的化合物（本文中也简称为“第 15 族化合物”）的 n 型掺杂剂成分，或者是包含含有第 13 族元素的化合物（本文中也简称为“第 13 族化合物”）的 p 型掺杂剂成分。作为 P 型掺杂剂成分中所含的第 13 族化合物，可以列举出 $B(OH)_3$、B_2O_3、Al_2O_3 等，通过在掺杂剂成分（A）中包含 1 种以上这些化合物，可以在半导体基板中形成 p 型或者高浓度 p 型杂质扩散层，所述扩散层本身也可以作为掩膜材料

阻挡其它杂质的污染。作为 n 型掺杂剂成分中所含的第 15 族化合物，可以列举出 H_3PO_4、P_2O_5、Bi_2O_3 等，通过在掺杂剂成分（A）中包含 1 种以上这些化合物，可以在半导体基板中形成 N 型或者高浓度 N 型杂质扩散层，所述扩散层本身也可以作为掩膜材料阻挡其它杂质的污染。

《高分子粘结剂（B）》

高分子粘结剂（B）具有将上述掺杂剂成分均匀分布在掺杂浆料以及掩膜材料烘干后所形成的固体成分里的功能，这样有助于对目标半导体基板的掺杂更均匀。

上述高分子粘结剂（B）为聚丙烯酸系非硅高分子，或者重复单元含有醇羟基的非硅系高分子。其中优选重复单元含有醇羟基的非硅系高分子，例如聚乙烯醇、聚丙烯醇等。

《聚硅氧烷》

聚硅氧烷为本发明所提供的分子重复单元中含有醇羟基的硅氧烷。其中所含的硅原子在高分子氧化分解后形成的硅氧化物可以起到良好的阻隔作用来防止其他元素对浆料涂布面的污染，同时也可以减少本发明的材料所含有的掺杂剂成分向外扩散，从而减少对外的污染，以及通过结合掺杂剂成分来提升掺杂性能。另外，其中含有的醇羟基也可以辅助高分子粘结剂（B）使掺杂剂成分的分布更均匀，同时改善聚硅氧烷在水溶性掺杂浆料以及掩膜材料中的溶解性，从而可以在不影响掺杂剂成分的分布均一性和稳定性的情况下，根据实际要求在更大的范围内调整掺杂剂成分和聚硅氧烷的添加量。

《溶剂（C）》

溶剂（C）可以是不添加水的单一有机溶剂、有机溶剂的混合溶剂，也可以是有机溶剂与水的混合溶剂。单一溶剂的情况下优选沸点高于 100℃的有

机溶剂，从而防止溶剂挥发过而影响涂膜的质量。在混合溶剂的情况下也可以选用沸点低于100℃的有机溶剂，如果使用了沸点低于100℃的有机溶剂，同时其中必须含有相对于溶剂总质量达到40质量%以上的沸点高于100℃的有机溶剂与水的混合溶剂。为了防止在涂膜工艺中，溶剂挥发过快影响性能，即使在混合溶剂中同样优选沸点高于100℃的溶剂。

溶剂（C）所含有的有机溶剂可列举出 1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇、2-丙醇、正丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇、二乙二醇甲乙醚、丙二醇、二乙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、alpha-松油醇、二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇、甲醇、乙醇、1，4-二氧六环、丙酮、丁酮、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。

《半导体基板的半导体单元的制造方法》

本发明半导体单元的制造方法可以是下述使用了多片的半导体基板的半导体单元的制造方法，前述方法含有如下a～c的工序，

工序 a.在各半导体基板的一面上涂布第一导电型杂质扩散组合物，形成第一导电型杂质扩散组合物膜，

工序 b.对形成了前述第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板进行加热，使前述第一导电型杂质向前述半导体基板中扩散，形成第一导电型杂质扩散层，

工序 c.在含有第二导电型杂质的气体的气氛下加热前述半导体基板，使第二导电型的杂质向前述半导体基板中扩散，形成第二导电型杂质扩散层，

其中，在工序b以及c中，将两片一组的半导体基板的各自形成了第一导电型杂质扩散组合物膜的面相向放置。

（a工序）

如图3i所示，在半导体基板1的一面上涂布第一导电型杂质扩散组合物

形成第一导电型杂质扩散组合物膜 2。

第一导电型杂质扩散组合物的涂布方法不做特别限定，适用于半导体基板的众所周知的涂布方法都可使用。例如，可以使用丝网印刷、照相凹版印刷等的印刷法、旋转涂布法、板刷涂布、喷雾法、刮浆刀法、辊涂法或喷墨打印法等。

如图 3i 中虽然对半导体基板 1 的一面的整个面上涂布第一导电型杂质扩散组合物的形态进行了说明，但是在整个面的一部分上涂布第一导电型杂质扩散组合物也是可以的。

还可以在半导体基板 1 的一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜 2 之后设置去除第一导电型杂质扩散组合物膜 2 中的溶剂的至少一部分的干燥工序。干燥工序中，例如，加热至 100 摄氏度～300 摄氏度处理，使溶剂的至少一部分挥发。

作为半导体基板 1，没有特别的限制，例如可以列举出杂质浓度 10^{15}～10^{16} 个原子/cm^3 的 n 型单晶硅、多晶硅以及混合了锗、碳等其它元素的结晶硅基板。而且，还可以使用 p 型结晶硅或硅以外的半导体。

半导体基板 1 的厚度为 50～300 μm，外形为优选一条边为 100～250mm 的四方形。并且，为了去除切片损伤和自然氧化膜，优选地，其经过以氢氟酸溶液和碱溶液等进行的表面刻蚀处理。

而且，使用碱性溶液刻蚀半导体基板的两面，优选在两面上形成被称作绒面构造的微细凹凸构造。绒面构造为，例如是通过将硅基板浸泡在含有氢氧化钾和异丙醇的 80 摄氏度的溶液中形成的。

对于第一导电型杂质扩散组合物，没有特别限制，优选本发明所提供的掺杂浆料以及掩膜材料。

（b 工序）

如图 3ii 所示，将一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜 2 的半导体基板 3 设置为两片一组的形式，将各自形成了第一导电型杂质扩散组合物膜 2 的面相向设置在扩散舟 4 中。

扩散舟 4 为了设置半导体基板而设有凹槽。扩散舟的凹槽尺寸和间距没有特别限定。扩散舟相对于水平方向有倾斜也是可以的。扩散舟的材质为能够耐扩散温度之外没有特别限定，但是优选石英。

如图 3iii 所示，将设置了半导体基板 3 的扩散舟 4 在扩散炉 16 中加热，使第一导电型杂质向半导体基板 1 扩散，形成第一导电型杂质扩散层 5。

这时，因为两片一组的半导体基板如前述设置，即使杂质从杂质扩散组合物膜 2 向气体中扩散，这样也很难到达半导体基板的第一导电型杂质扩散组合物膜 2 形成面的反面。

第一导电型杂质扩散层 5 形成时的加热处理温度以及时间可以根据杂质扩散浓度、扩散深度等可以得到所期望的扩散特性适当设定。例如，可以设定 800 摄氏度以上 1200 摄氏度以下加热扩散 1~120 分钟。

对于为了形成第一导电型杂质扩散层 5 的加热处理的气体气氛没有特别的限制，但是优选氮气、氧气、氩气、氦气、氙气、氖气、氪气等的混合气氛，进一步优选氮气和氧气的混合气氛，特别是优选氧气含量为体积含量 5% 以下的氮气和氧气的混合气氛。为了可以抑制向外扩散，优选在混合气氛中存在氧气的气氛下进行第一导电型的杂质扩散。

对两片一组的半导体基板的第一导电型杂质扩散组合物膜 2 形成的面之间的距离 W1 没有特别限定，优选 5mm 以下，最好是在 1mm 以下。

例如，如图 4 所示，可以在扩散舟 4 的一个凹槽内设置两片一组的半导

体基板，为了有抑制向外扩散的倾向，优选两片一组的半导体基板的各第一导电型的杂质扩散组合物膜 2 形成的面之间的距离 W1 为短的距离。进一步优选所述第一导电型的杂质扩散组合物膜2形成的面之间的距离W1为0mm，即间隔实质上为 0mm（实质为接触）。

对于半导体基板相邻两组间的前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面的反面之间的距离 W2 没有特别的限定，优选 1~5mm，进一步优选 1~3mm。

优选地，对于前述两片一组的半导体基板的多个组而言，以各组中前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离为 W1，以相邻两组间前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面的反面之间的距离为 W2，W1 和 W2 满足 W1<W2。如上所述，连续于 b 工序进行 c 工序的情况下，扩散舟上的半导体基板的设置不变，可以向半导体基板的另一面扩散杂质。

并且，优选地，在 b 工序之前，例如，将在一面上形成了第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板 3 在低于扩散时的热处理温度下且在含有氧气的气氛下进行加热处理，以至少除去第一导电型杂质扩散组合物膜 2 中粘结剂树脂等有机成分中的一部分。第一导电型的杂质扩散组合物膜 2 中的粘结剂树脂等有机成分被除去至少一部分的情况下，半导体基板上的第一导电型杂质扩散组合物膜中的杂质成分的浓度能够提高，第一导电型的杂质的扩散性也容易得到提高。

对于 b 工序的气体氛围没有特别限制，但是优选氮气、氧气、氩气、氦气、氙气、氖气、氪气等的混合气氛，进一步优选含有氧气的混合气氛。优选在含有氧气的气氛下进行，这样第一导电型的杂质扩散组合物膜中的粘结剂等有机成分的热分解将更容易。

气体氛围中的氧气的含量没有特别的限定，但是优选体积含量 20%以下，

进一步优选体积含量 5%以下。

（c 工序）

c 工序的扩散舟上的半导体基板的设置为，与 b 工序中说明的相同。即，将两片一组的半导体基板的形成有各自的第一导电型杂质扩散组合物膜的面相向设置。

对于两片一组的半导体基板的第一导电型的杂质扩散组合物膜 2 形成的面之间的距离 W1 没有特别限定，优选 5mm 以下，进一步优选 1mm 以下。

例如，图 4 所示，可以在扩散舟 4 的一个凹槽内设置两片一组的半导体基板，为了有抑制向外扩散的倾向，优选两片一组的半导体基板的各第一导电型的杂质扩散组合物膜 2 形成的面之间的距离 W1 为短的距离。进一步优选地，所述第一导电型的杂质扩散组合物膜 2 形成的面之间的距离 W1 为 0mm，即此间隔实质为 0mm（实质为接触）。

对于半导体基板相邻组间的前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面的反面之间的距离 W2 没有特别限定，优选 1~5mm，进一步优选 1~3mm。

优选地，对于前述两片一组的半导体基板的多个组而言，以各组中前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离为 W1，以相邻两组间前述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面的反面之间的距离为 W2，W1 和 W2 满足 W1<W2。如上所述，连续于 b 工序进行 c 工序的情况下，扩散舟上的半导体基板的设置不变，可以向半导体基板的另外一面扩散第二导电型杂质。

c 工序中，在流入含有第二导电型杂质的气体的同时，加热半导体基板，形成第二导电型的杂质扩散层。

作为含有第二导电型杂质的气体，n 型的情况下，可以为 $POCl_3$ 气体，p

型的情况下，可列举为 BBr_3、BCl_3 等气体。$POCl_3$ 气体例如为向 $POCl_3$ 溶液中鼓泡通入氮气或者氮气/氧气的混合气体，或者可以加热 $POCl_3$ 溶液得到。

加热温度为，优选 750 摄氏度~1050 摄氏度，进一步优选 800 摄氏度~1000 摄氏度。

对于气体气氛没有特别限定，但是优选氮气、氧气、氩气、氦气、氙气、氖气、氪气等的混合气氛，进一步优选氮气和氧气的混合气氛，特别优选氧气的体积含有率 5%以下的氮气和氧气的混合气氛。

而且，因为能够缩短气体气氛的变更的工序时间，所以优选不改变 b 工序的气氛即进行 c 工序。特别是，b 工序中气体气氛中的氮气和氧气的比例和 c 工序中气体气氛中的氮气和氧气的比例相同。这种情况下的优选比率为：氧气：氮气的体积比=1：99~5：95。

如图 3iii 所示，b 工序后，第一导电型的杂质扩散层 5 的上面残留有第一导电型杂质扩散组合物膜的热处理物层 6。优选将此作为对含有第二导电型杂质气体的掩模，来进行 c 工序。这样做的话，可以抑制第二导电型杂质向第一导电型的杂质扩散层 5 中混入。

b 工序和 c 工序哪个先进行都是可以的，或者 c 工序和 b 工序也可以同时进行。将第一导电型的杂质扩散组合物膜的热处理物层作为掩膜来使用的情况下，优选 c 工序在 b 工序的后面进行。

而且，优选在 b 工序之后连续于 b 工序而进行 c 工序。例如，b 工序后，优选不从烧成炉里取出扩散舟即直接进行 c 工序。在 b 工序后，连续于 b 工序而进行 c 工序的话，称作在 b 的工序之后连续于 b 工序而进行 c 工序。

所述 c 工序中形成第二导电型的杂质扩散层时的加热温度优选比在前述 b 的工序形成第一导电型的杂质扩散层时的加热温度低 50~200 摄氏度。通过

使得 c 工序中形成第二导电型的杂质扩散层时的加热温度相比 b 工序中形成第一导电型的杂质扩散层时的加热温度低 50~200 摄氏度，在 b 工序之后连续于 b 工序而进行 c 工序的情况下，可以使对在 b 工序中形成的第一导电型杂质扩散层的加热的影响得以最小化，可以容易地控制第一导电型杂质的扩散。

c 工序中，因为与使用含有 p 型杂质的气体进行扩散时相比，使用含有 n 型杂质的气体进行扩散时的加热温度可以实现低温，所以优选第一导电型为 p 型，第二导电型为 n 型。

而且，本发明的半导体单元的制造方法为，优选含有下述 d 的工序。

d.含有氧气气氛下的使半导体基板表面氧化的工序。

（d 工序）

对于 d 工序进行的时间没有特别的限定，优选 b 工序之后或者 c 工序之后可以进行 d 工序。优选在 c 的工序之后连续于 c 工序而进行 d 工序。这样做的话，可以除去在本来不需要发生扩散的位置因向外扩散而产生的的扩散层（污染层）。在 c 工序后连续于 c 工序而进行 d 工序的话，称作在 c 的工序之后连续于 c 工序而进行 d 工序。

气氛含有氧气即可，对气氛没有特别的限定，可以使用氮气、氩气、氦气、氙气、氖气、氪气等与氧气的混合气氛。优选氮气和氧气的混合气氛，进一步优选氧气体积含量 20%以上的氮气和氧气的混合气氛，特别优选纯氧气气氛。氧气含量越多，越可以提高氧化速度。

这些工序之后，可以使用已知的方法来制造半导体单元。这些方法没有特别的限定，例如可以列举以下的方法作为一个例子。

在半导体基板的两面上，形成防止反射层或者钝化层。这些层可以使用各种已知的材料。这些层单层也可以多层也可以。例如，可以使用氧化硅层、

氧化铝层、SiNx 层、非晶硅层层叠而成。这些层可以通过等离子 CVD 法、ALD（原子层堆积）法等的蒸镀法、或者涂布法形成。

而且，形成为兼具反射防止层与钝化层功能的层也是可以的。作为那样的层，可以列举通过等离子 CVD 法形成的氮化物层。

在反射防止层与半导体基板之间还可以存在有含氧化硅、氧化铝等的表面保护层。而且，即使部分改变反射防止层的组成也是可以的。

反射防止层在受光面以及内面的整面或者一部分的领域上形成也是可以的。在杂质扩散层的上表面，在反射防止层上设置接触孔也是可以的。这样做的话，接下来形成的电极和杂质扩散层可以形成电接触。对接触孔的形成方法没有限定，但是优选刻蚀。刻蚀中，针对反射防止层的材质可以采用合适的物质，例如，可以列举氟化铵等。

适当的场合中，烧穿法也可以使用。烧穿法为：反射防止层之上形成电极之后，利用烧成过程使玻璃粒子熔融，反射防止层分解的同时电极和半导体基板粘合在一起的方法，其被成为烧成贯穿，即烧穿法。这种情况下，适用于反射防止层的材料为氮化硅。

接下来，在半导体基板的两面上形成电极。没有特别限定，可以使用电极的形成中通常使用的方法。

利用烧穿法的情况下，例如，可以使用含有金属粒子以及玻璃粒子的表面电极用金属浆料。可以赋予表面电极用金属浆料以使其在形成有杂质扩散层的领域上形成所希望的图案，利用热处理使金属粒子贯通反射防止层或者钝化层，从而在杂质扩散层上电极形成领域上形成表面电极。作为表面电极用金属浆料，例如，可以使用该技术领域常用的银浆等。

图 5 中，将模式化展示本实施形态所涉及的两面受光型太阳能电池单元

制造方法的一个例子的工序图作为断面图示出。但是，本发明不受该工序图的任何限制。

半导体基板为 n 型半导体基板，第一导电型为 p 型，第二导电型为 n 型时的例子，使用图 5 来说明。

首先，如图 5i 所示准备了厚度为 50μm～300μm 左右的 n 型半导体基板 7。该 n 型半导体基板 7 是通过将使用 CZ（Czochrzlski）法、FZ（Floating Zone）法、EFG（Edge Difined Film Growth）法、铸造法等形成的单结晶或者多结晶的硅锭切片而成的，例如，其中具有浓度为 $1*10^{15}$ 个原子/cm^3～$1*10^{19}$ 个原子/cm^3 的 n 型杂质（磷等）。

优选 n 型半导体基板 7 经碱水溶液清洗。利用碱水溶液清洗，可以去除 n 型半导体基板 7 的表面上存在的有机物、粒子等，钝化的效果也可以得到提高。

作为通过碱性水溶液清洗的方法，可以举例一般的众所周知的 RCA 清洗法等。例如，将 n 型半导体基板 7 浸入到氨水-过氧化氢的混合溶液中，在 60 摄氏度～80 摄氏度下处理，可以去除有机物以及粒子。清洗时间为，优选 10 秒～10 分钟，进一步优选 30 秒～5 分钟。

n 型半导体基板 7 为，通过碱刻蚀等方法，在两面上，例如优选形成金字塔构造的绒面构造（图示无）。由此，可以抑制太阳光的反射。

接着，如图 5ii 所示，在一面上涂布 p 型杂质扩散组合物，形成 p 型杂质扩散组合物膜 8。接着，如图 5iii 中所示的那样，将半导体基板 7 以各自的杂质扩散组合物膜形成的面相对的方式一起设置到扩散舟 4 中。

然后，进行热扩散形成 p 型扩散层 9。这个时候，p 型杂质扩散组合物膜 8 通过以热扩散为目的的热处理而形成热处理物 10。对于热处理温度优选 800

摄氏度～1200 摄氏度。

接下来如图 5iv 所示，向 $POCl_3$ 溶液中通入氮气或者氮气与氧气的混合气氛鼓泡的同时，将 n 型半导体基板 7 加热到 750 摄氏度～950 摄氏度，磷硅玻璃层 11 和 n 型杂质扩散层 12 同时形成。p 型杂质扩散组合物膜的热处理物 10 作为掩膜层，可以抑制磷向 p 型杂质扩散层 9 形成的内面扩散。之后，在含有氧气的气氛下，对半导体基板进行氧化过程，以使得磷污染层氧化。经氧化的污染层 p 型杂质扩散组合物膜的热处理物 10 以及磷硅玻璃层 11 是一体化的（图中未示出）。

之后，如图 5v 所示，除去 p 型杂质扩散组合物膜的热处理物 10 以及磷硅玻璃 11。作为除去的方法，例如可以列举浸泡在氢氟酸等的刻蚀液中。

之后，如图 5vi 所示，受光面以及内面上分别形成了防止反射层兼钝化层 13。关于防止反射层兼钝化层 13，可参见前文所述，可以列举优选例氮化硅层、氧化钛层、氧化硅层或氧化铝层等。

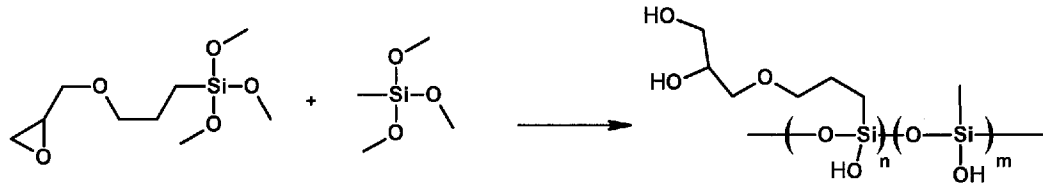
此实施形态中，防止反射层兼钝化层 13 在受光面以及内面的一部分领域上形成。

之后，如图 5vii 所示，在受光面以及内面的各自的上表面，在不存在防止反射层兼钝化层 13 的部分上形成 p 电极 14 以及 n 电极 15。电极可通过赋予了可形成电极的浆料后进行加热处理来形成。

图 5 中，举例说明了在 n 型半导体基板上的防止反射层兼钝化层 13 上预先设置缺失部位、并在其上形成 p 电极 14 以及 n 电极 15 的方法。但是，防止反射层兼钝化层 13 为在整个面上形成的情况下，作为电极形成用浆料使用含有具烧穿性玻璃粒子的浆料，烧成后贯穿防止反射层兼钝化层 13，可以实现杂质扩散层和电极的欧姆接触。如上操作，可以得到太阳能单元。

《聚硅氧烷的合成》

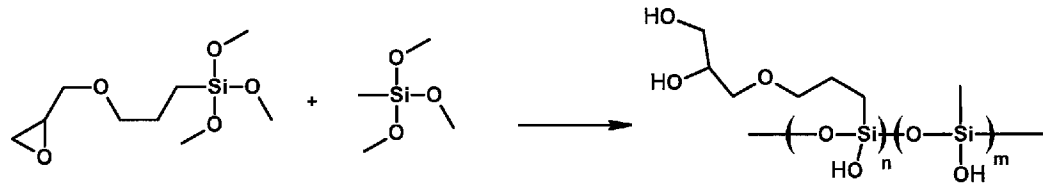
制备例 1：



（A021）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 104.98 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、1.23 克甲基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.23 克）和水（40.47 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A021。

制备例 2：

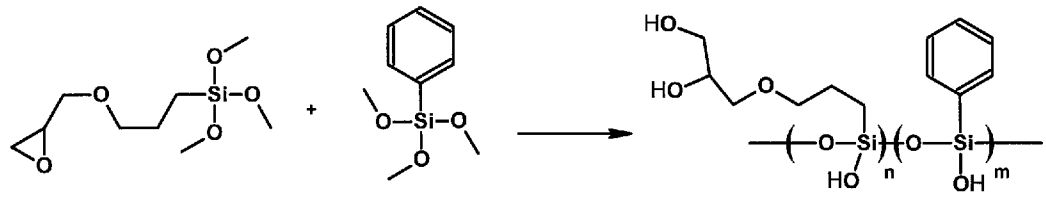


（A021）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 41.21 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、95.02 克甲基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.44 克）和水（78.47 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发

明提供的聚硅氧烷 A021。

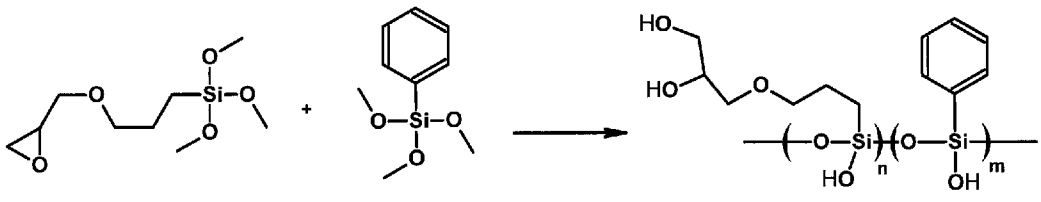
制备例 3：



（A156）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 98.07 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、9.14 克苯基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.23 克）和水（41.49 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A156。

制备例 4：

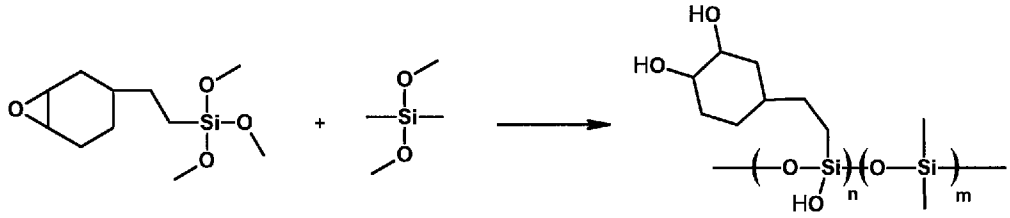


（A156）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 61.83 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、51.88 克苯基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.26 克）和水（47.09 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±

200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A156。

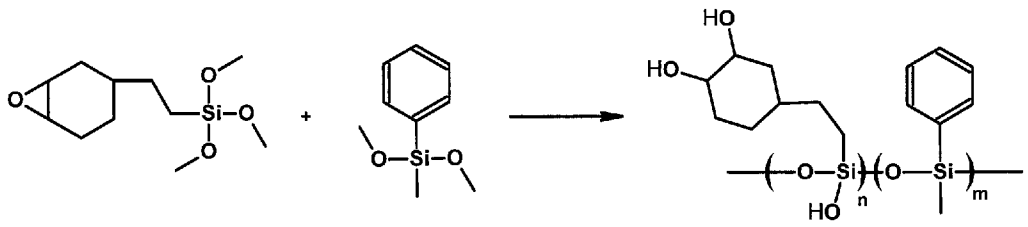
制备例 5：



（A081）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 102.93 克 2-(3,4-环氧环已烷)乙基三甲氧基硅烷、2.64 克二甲基二甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.22 克）和水（39.58 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 30 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4000±200。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A081。

制备例 6：

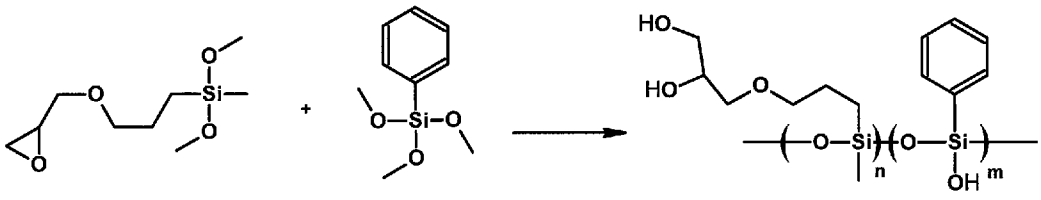


（A126）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 89.91 克 2-(3,4-环氧环已烷)乙基三甲氧基硅烷、16.63 克甲基苯基二甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.23 克）和水（41.05 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 30 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，

搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 1000±200。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A126。

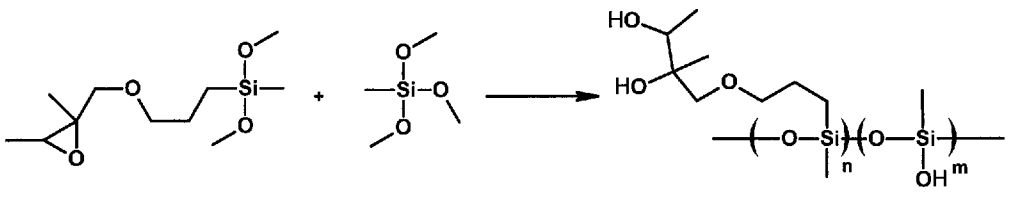
制备例 7：



（A159）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 67.38 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、40.43 克苯基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.26 克）和水（45.87 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 10800±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A159。

制备例 8：

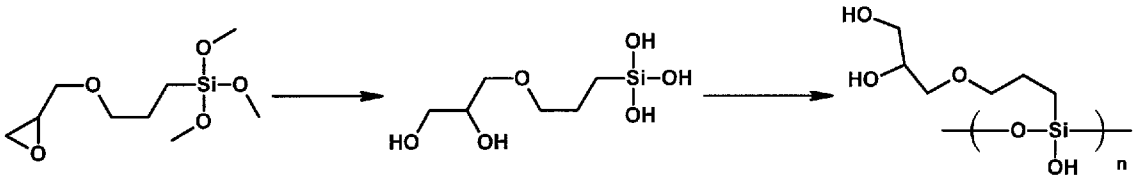


（A029）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 85.40 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、20.7 克甲基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.25 克）和水（44.21 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。

然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 3000±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A029。

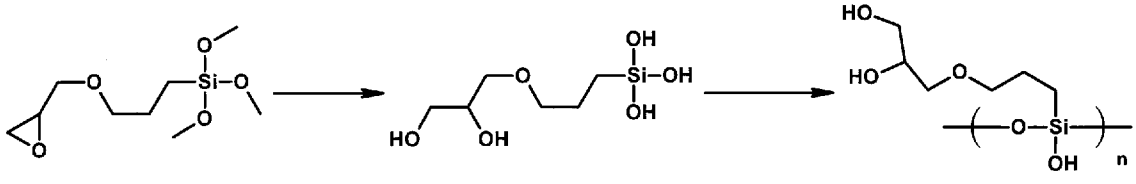
制备例 9：



（A221）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.24 克）和水（42.83 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 6800±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷 A221。

制备例 10：

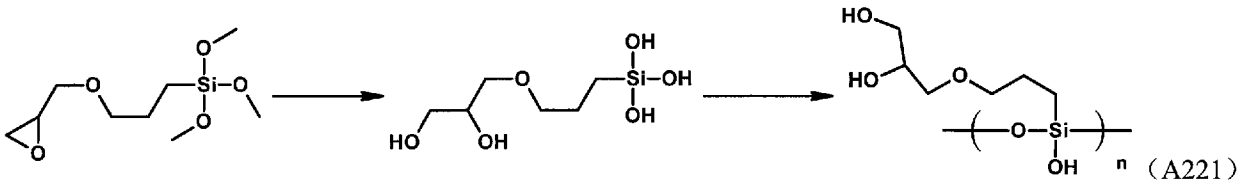


（A221）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.24 克）和水（42.83 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC

检测反应直至达到目标重均分子量4500±200克/摩尔。冷却到40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A221）。

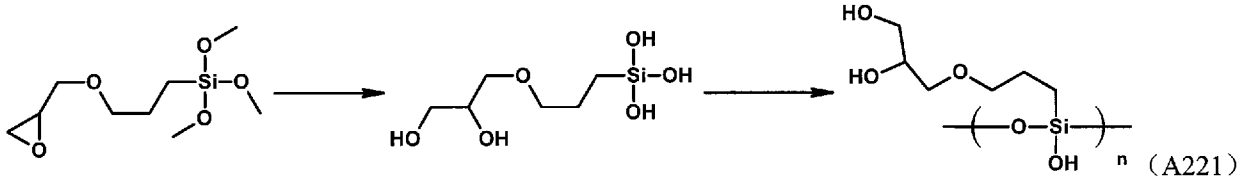
制备例11：



（A221）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入112.47克3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和130.47克3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至40℃，然后滴加浓硫酸（0.24克）和水（42.83克）的混合溶液。滴加完成后继续在40℃搅拌1小时。然后升温至70℃，并搅拌1小时20分钟。然后升温至100℃，并搅拌1小时。之后升高油浴温度至120度，搅拌。油浴升温至120℃之后使用GPC检测反应直至达到目标重均分子量4500±200克/摩尔。冷却到40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A221）。

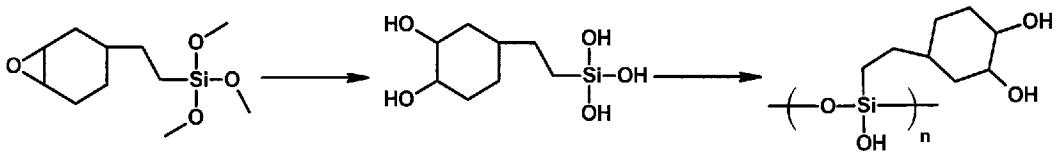
制备例12：



（A221）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入112.47克3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷和130.47克3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至40℃，然后滴加浓硫酸（0.24克）和水（42.83克）的混合溶液。滴加完成后继续在40℃搅拌1小时。然后升温至70℃，并搅拌1小时20分钟。然后升温至100℃，并搅拌1小时。之后升高油浴温度至120度，搅拌。油浴升温至120℃之后使用GPC检测反应直至达到目标重均分子量8600±200克/摩尔。冷却到40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A221）。

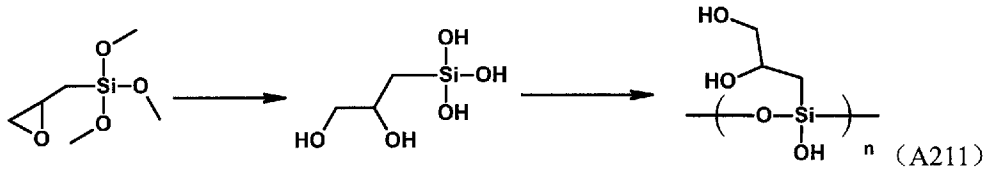
制备例 13：



（A251）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克 2-(3,4-环氧环己烷)乙基三甲氧基硅烷和 130.47 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.23 克）和水（41.08 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 9000±200。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A251）。

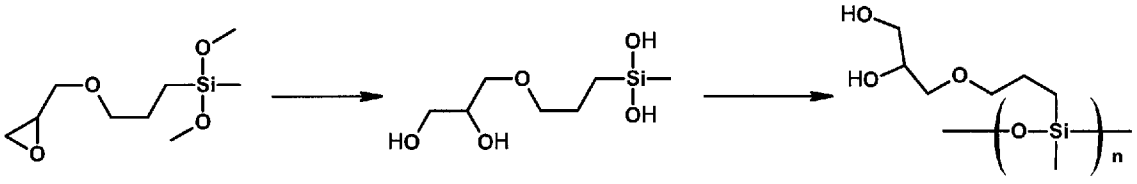
制备例 14：



（A211）

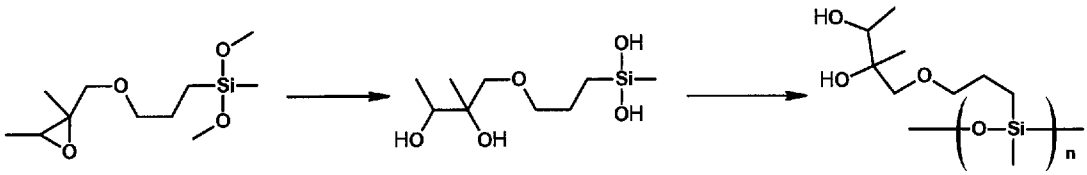
室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克 3-缩水甘油基三甲氧基硅烷和 130.47 克二乙二醇单甲醚。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.32 克）和水（56.78 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 30 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 1000±200。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A211）。

制备例 15：


（A222）

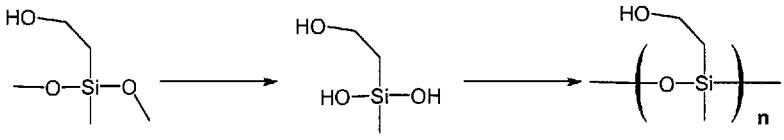
室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克甲基-3-缩水甘油基氧丙基二甲氧基硅烷和 130.47 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.23 克）和水（41.65 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 10800±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A222）。

制备例 16：


（A232）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 112.47 克甲基-3-缩水甘油基氧丙基二甲氧基硅烷和 130.47 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.22 克）和水（40.83 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A232）。

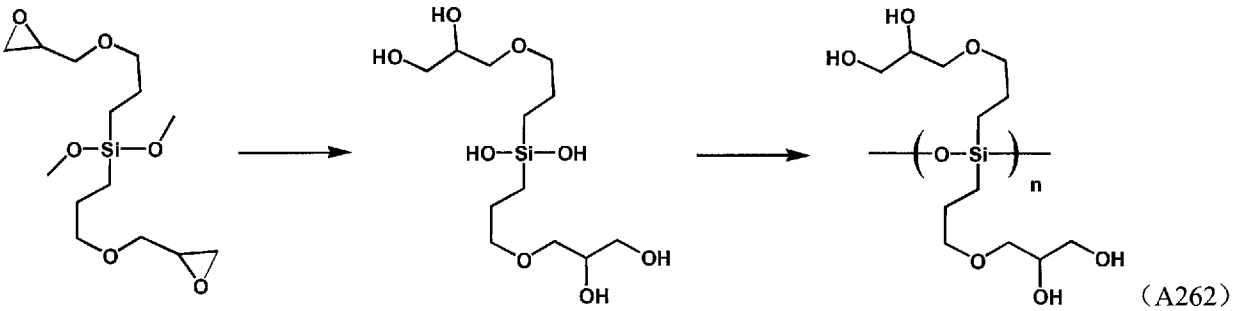
制备例 17：



（A182）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 160 克甲基-2-羟乙基二甲氧基硅烷和 130 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后添加对甲苯磺酸（0.4 克）和水（60 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A182）。

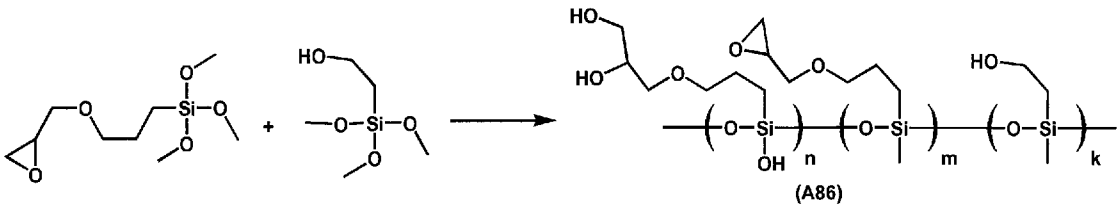
制备例 18：



（A262）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 120 克双（3-缩水甘油基氧丙基）二甲氧基硅烷和 130.47 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后滴加浓硫酸（0.32 克）和水（75 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A262）。

制备例 19：



(A86) （A266）

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 70 克 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、40 克甲基-2-羟乙基二甲氧基硅烷和 130.47 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇。加热升温至 40℃，然后滴加对甲苯磺酸（0.32 克）和水（60 克）的混合溶液。滴加完成后继续在 40℃搅拌 1 小时。然后升温至 70℃，并搅拌 1 小时 20 分钟。然后升温至 100℃，并搅拌 1 小时。之后升高油浴温度至 120 度，搅拌。油浴升温至 120℃之后使用 GPC 检测反应直至达到目标重均分子量 4500±200 克/摩尔。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的聚硅氧烷（A266）。

《用于太阳能和半导体的材料的制备》

本发明的用于太阳能和半导体的材料的包含但不仅限于掺杂浆料以及掩膜材料。

实施例 1：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 16.67 克上述制备例 1 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 2：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇

和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 16.67 克上述制备例 1 合成的聚硅氧烷。然后加入 0.375 克三氧化二硼，持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 3：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 16.67 克上述制备例 3 合成的聚硅氧烷。然后加入0.75 克三氧化二硼，持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 4：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.26 克 85 重量%的磷酸水溶液。然后滴加 16.67 克上述制备例 3 合成的聚硅氧烷，并在 80℃继续搅拌 1 小时。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 5：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后滴加 16.67 克上述制备例 4 合成

的聚硅氧烷，并在80℃继续搅拌1小时。冷却到40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例6：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入58.55克3-甲氧基-3-甲基丁醇和4.22克聚乙烯醇。加热升温至80℃，然后滴加36.00克水。滴加完成后继续在80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加0.73克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌1小时。然后冷却到40℃以下，滴加25克上述制备例4合成的聚硅氧烷。持续搅拌1小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例7：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入58.55克3-甲氧基-3-甲基丁醇和4.22克聚乙烯醇。加热升温至80℃，然后滴加36.00克水。滴加完成后继续在80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加0.73克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌1小时。然后滴加25克上述制备例6合成的聚硅氧烷。然后加入0.375克三氧化二硼，持续搅拌1小时。冷却至40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例8：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入58.55克3-甲氧基-3-甲基丁醇和4.22克聚乙烯醇。加热升温至80℃，然后滴加36.00克水。滴加完成后继续在80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加0.73克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌1小时。然后滴加25克上述制备例6合成的聚硅氧烷。然后加入0.625克三氧化二硼，持续搅拌1小时。冷却至40℃以下，转移到其它容

器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 9：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 25 克上述制备例 1 合成的聚硅氧烷。然后依次加入 0.625 克三氧化二硼和 0.2 克三乙烯二胺，持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 10：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 16.67 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 11：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 16.67 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。然后加入 0.375 克三氧化二硼，持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～

40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 12：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 16.67 克上述制备例 11 合成的聚硅氧烷。然后加入0.75克三氧化二硼，持续搅拌1小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 13：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.26 克 85 重量%的磷酸水溶液。然后滴加 16.67 克上述制备例 11 合成的聚硅氧烷，并在 80℃继续搅拌 1 小时。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 14：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后滴加 16.67 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷，并在 80℃继续搅拌 1 小时。冷却到 40℃以下后，转移到其它容器-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 15：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇

和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 25 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 16：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 25 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。然后加入 0.375 克三氧化二硼，持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 17：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 25 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。然后加入 0.625 克三氧化二硼，持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 18：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇

和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加 25 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。然后依次加入 0.625 克三氧化二硼和 0.2 克三乙烯二胺，持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 19：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 20 克上述制备例 10 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 20：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 16 克上述制备例 13 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 21：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继

续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 9 克上述制备例 14 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 22：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 17 克上述制备例 15 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 23：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 16.4 克上述制备例 16 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 24：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 6 克上述制备例 17 合成

的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 25：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 19 克上述制备例 18 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

实施例 26：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后冷却到 40℃以下，滴加 18.3 克上述制备例 19 合成的聚硅氧烷。持续搅拌 1 小时后，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到本发明提供的的一种用于太阳能和半导体的材料。

对比例 1：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，转移到其它容器并在-20～40℃保存。得到掺杂浆料。

对比例 2：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加重均分子量 4400 克/摩尔的聚二甲基硅氧烷 40 质量%二乙二醇单甲醚溶液 16.67 克。持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，有油状物析出。得到掺杂浆料均匀性不足。

对比例 3：

室温下，在大小合适的反应器中依次加入 58.55 克 3-甲氧基-3-甲基丁醇和 4.22 克聚乙烯醇。加热升温至 80℃，然后滴加 36.00 克水。滴加完成后继续在 80℃搅拌直至聚乙烯醇完全溶解。然后添加 0.73 克三氧化二硼，并在 80℃继续搅拌 1 小时。然后滴加重均分子量 5000 克/摩尔的聚苯基硅氧烷 40 质量%二乙二醇单甲醚溶液 16.67 克。持续搅拌 1 小时。冷却至 40℃以下，有油状物析出。得到掺杂浆料均匀性不足。

《掺杂浆料以及掩膜材料的性能评测》

根据实施例 1～26 以及对比例 1～3 所制备的掺杂浆料及掩膜材料，分别使用旋转涂布条件涂布在 6 英寸 N 型单晶硅片上，然后进行热扩散来评测相关性能。旋涂条件分别为：（A）转速 1000rpm 持续 10 秒、（B）转速 1500rpm 持续 10 秒、（C）转速 2000rpm 持续 10 秒。硅片 A：半导体用单面抛光， CZ 直拉法掺磷 N 型单晶硅片，晶向 100，电阻率 0.5-6Ω.cm，厚度 625 微米。硅片 B：太阳能电池用双面制绒，CZ 直拉法掺磷 N 型单晶硅片，晶向 100，电阻率 1-7Ω.cm，厚度 180 微米。阻隔性评价时硅片放置方式如说明书附图 1，气中扩散性评价时硅片放置方式如说明书附图 2。电阻测试仪：日本 NAPSON 四探针电阻率测试仪，手动版 RT-70V/RG-7。性能测评结果如下：

表 1

No.	硅片	掺杂浆料、掩膜材料	旋转涂布条件	聚硅氧烷	膜厚 (μm)	扩散条件	扩散性	阻隔性	气中扩散
							方阻 (Ω/□)	方阻 (Ω/□)	方阻 (Ω/□)
1	A	对比例 1	（C）	无	0.47	950℃,30 分钟	47	7	43
2	A	实施例 1	（C）	A021	1.01	950℃,30 分钟	40	346	436
3	A	实施例 1	（B）	A021	1.44	950℃,30 分钟	32	562	397
4	A	实施例 3	（C）	A156	1.05	950℃,30 分钟	31	421	501
5	A	实施例 3	（B）	A156	1.50	950℃,30 分钟	35	643	474
6	A	实施例 5	（C）	A156	0.98	950℃,30 分钟	42	582	576
7	A	实施例 5	（B）	A156	1.37	950℃,30 分钟	41	749	518
8	A	实施例 8	（C）	A126	1.05	950℃,30 分钟	44	1125	867
9	A	实施例 8	（B）	A126	1.47	950℃,30 分钟	45	679	793
10	A	实施例 9	（C）	A021	1.07	950℃,30 分钟	41	463	507
11	A	实施例 9	（B）	A021	1.54	950℃,30 分钟	41	683	478
12	A	实施例 10	（C）	A221	1.09	950℃,30 分钟	36	126	521
13	A	实施例 10	（B）	A221	1.47	950℃,30 分钟	30	227	465
14	A	实施例 10	（A）	A221	2.19	950℃,30 分钟	28	846	452
15	A	实施例 11	（C）	A221	1.09	950℃,30 分钟	49	40	751
16	A	实施例 11	（B）	A221	1.47	950℃,30 分钟	42	521	634
17	A	实施例 11	（A）	A221	2.19	950℃,30 分钟	41	120	568
18	A	实施例 15	（C）	A221	1.2	950℃,30 分钟	127	1003	823
19	A	实施例 15	（B）	A221	1.61	950℃,30 分钟	85	729	776
20	A	实施例 15	（A）	A221	2.43	950℃,30 分钟	66	643	631
21	A	实施例 17	（C）	A221	1.24	950℃,30 分钟	55	112	814
22	A	实施例 17	（B）	A221	1.65	950℃,30 分钟	46	176	793
23	A	实施例 17	（A）	A221	2.51	950℃,30 分钟	40	67	721
24	A	实施例 20	（B）	A251	1.2	950℃,30 分钟	42	134	564
25	A	实施例 21	（B）	A211	1.23	950℃,30 分钟	45	167	424
26	A	实施例 22	（B）	A222	1.31	950℃,30 分钟	43	80	543
27	A	实施例 23	（B）	A232	1.16	950℃,30 分钟	46	145	455
28	A	实施例 24	（B）	A182	1.11	950℃,30 分钟	42	134	623
29	A	实施例 25	（B）	A262	1.32	950℃,30 分钟	45	92	743
30	A	实施例 26	（B）	A266	1.21	950℃,30 分钟	44	102	712

表 2

No.	硅片	掺杂浆料、掩膜材料	旋转涂布条件	聚硅氧烷	膜厚 (μm)	扩散条件	扩散性	阻隔性	气中扩散
							方阻 (Ω/□)	方阻 (Ω/□)	方阻 (Ω/□)
①	B	对比例 1	（C）	无	0.43	950℃,30 分钟	49	6	43
②	B	实施例 1	（C）	A021	0.98	950℃,30 分钟	41	389	458

③	B	实施例 1	（B）	A021	1.40	950℃,30 分钟	35	513	419
④	B	实施例 3	（C）	A156	1.01	950℃,30 分钟	33	407	488
⑤	B	实施例 3	（B）	A156	1.43	950℃,30 分钟	34	599	425
⑥	B	实施例 5	（C）	A156	0.95	950℃,30 分钟	42	506	601
⑦	B	实施例 5	（B）	A156	1.32	950℃,30 分钟	44	694	543
⑧	B	实施例 8	（C）	A126	1.02	950℃,30 分钟	42	1067	922
⑨	B	实施例 8	（B）	A126	1.45	950℃,30 分钟	46	726	782
⑩	B	实施例 9	（C）	A021	1.03	950℃,30 分钟	44	421	483
⑪	B	实施例 9	（B）	A021	1.47	950℃,30 分钟	42	579	443
⑫	B	实施例 10	（C）	A41	1.09	950℃,30 分钟	36	126	501
⑬	B	实施例 10	（B）	A41	1.47	950℃,30 分钟	30	227	476
⑭	B	实施例 10	（A）	A41	2.19	950℃,30 分钟	28	846	423
⑮	B	实施例 15	（C）	A41	1.09	950℃,30 分钟	49	40	792
⑯	B	实施例 15	（B）	A41	1.47	950℃,30 分钟	42	521	734
⑰	B	实施例 15	（A）	A41	2.19	950℃,30 分钟	41	120	653
⑱	B	实施例 17	（C）	A41	1.2	950℃,30 分钟	127	1003	802
⑲	B	实施例 17	（B）	A41	1.6	950℃,30 分钟	85	729	764
⑳	B	实施例 17	（A）	A41	2.43	950℃,30 分钟	66	643	684

从上述表 1 和表 2 中的测评结果可以发现，与对比例 1 的性能相比，添加了本发明所提供的聚硅氧烷的掺杂浆料以及掩膜材料在保持同等程度的扩散性的基础上，阻隔性和对气中扩散的抑制均得到了大幅度的提高。

实际应用包含但并不仅限于：上述实施例所述的聚合物结构、分子量，掺杂浆料的组成成分、含量，适用的半导体基材，涂布的条件，扩散条件等。

实施例 27：

首先，在两面的表面上实施了绒面加工的 n 型半导体基板的一面上，用旋涂机在整个面上涂布 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 3（ii）所示，扩散舟内，设置了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。两片一组的半导体基板的各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离以及未形成 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离各

为 3mm。

然后，向流入 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，在设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，将 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N_2：1.5L/min 流入扩散炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，在形成了 p 型杂质扩散组合物膜的领域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的人处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。P 型杂质扩散层领域的方块电阻的平均值为 65Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 55Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过实施例 27 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $7*10^{17}$ 个原子/cm^3 以下，抑制了向 n 型半导体基板表层上的硼污染。

实施例 28：

在两面的表面上实施了制绒加工的 n 型半导体基板的一面上，使用旋转涂布在整个面上涂布与实施例 18 一样的 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度下

干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 3 所示在扩散舟中设置一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。两片一组的半导体基板的各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为0mm，未形成p型杂质扩散组合物膜的面间的距离为3mm。

然后，流入 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，在设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，将 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N2：1.5L/min 流入扩散炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，在形成了 p 型杂质扩散组合物膜的区域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的人处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。P 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 67Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 56Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过实施例 28 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $6*10^{16}$ 个原子/cm^3 以下，抑制了向 n 型半导体基板表层上的硼污染。

实施例 29：

在两面的表面上实施了制绒加工的 n 型半导体基板的一面上，使用旋转涂布在整个面上涂布与实施例 18 一样的 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度下干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 3 所示在扩散舟中设置一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。两片一组的半导体基板的各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为0mm，未形成p型杂质扩散组合物膜的面间的距离为3mm。

然后，向流入 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，在设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，将 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N2：1.5L/min 流入扩散炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，在形成了 p 型杂质扩散组合物膜的区域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

之后，以 10 摄氏度/min 的速度升温至 900 摄氏度，在 900 摄氏度，O_2：5L/min 的气流中，同样温度下热处理 20 分钟，将半导体基板的表面氧化。

之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的人处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。p 型杂质扩散层区域的

方块电阻的平均值为 60Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 51Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过实施例 29 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $5*10^{15}$ 个原子/cm^3 以下，抑制了向 n 型半导体基板表层上的硼污染。

实施例 30：

在两面的表面上实施了制绒加工的 n 型半导体基板的一面上，使用旋转涂布在整个面上涂布与实施例 18 一样的 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度下干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 3 所示，在扩散舟中设置一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。两片一组的半导体基板的各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为 0mm，未形成 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为 3mm。

然后，向流入 O2：0.2L/min、N2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，在设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 900 摄氏度。在 900 摄氏度，O_2：5L/min 的气流中，同样温度下热处理 20 分钟，将半导体基板的表面氧化。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N2：1.5L/min 流入扩散

炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，形成了 p 型杂质扩散组合物膜的区域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的人处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。p 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 62Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成了的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 61Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过实施例 30 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $2*10^{16}$ 个原子/cm^3 以下，抑制了向 n 型半导体基板表层上的硼污染。

实施例 31：

在两面的表面上实施了制绒加工的 n 型半导体基板的一面上，使用旋转涂布在整个面上涂布与实施例 18 一样的 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度下干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 3 所示，在扩散舟中设置一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。两片一组的半导体基板的各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为 0mm，未形成 p 型杂质扩散组合物膜的面间的距离为 3mm。

然后，向流入 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，在设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。

之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 900 摄氏度，在 900 摄氏度，O_2：5L/min 的气流中，同样温度下热处理 20 分钟，将半导体基板的表面氧化。

之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，将 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N_2：1.5L/min 流入扩散炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，在形成了 p 型杂质扩散组合物膜的区域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的热处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。p 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 64Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 65Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过实施例 31 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $4*10^{16}$ 个原子/cm^3 以下，抑制了向 n 型半导体基板表层上的硼污染。

对比例 4：

在两面的表面上实施了制绒加工的 n 型半导体基板的一面上使用旋转涂布在整个面上涂布与实施例 18 一样的 p 型杂质扩散组合物，150 摄氏度下干燥 1 分钟，制作了一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。

接着，如图 6 所示，将各自的形成了 p 型杂质扩散组合物膜的面朝一个方向，在扩散舟中设置一面上形成了 p 型杂质扩散组合物膜的半导体基板。各半导体基板的距离全都为 3mm。

然后，向流入 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的扩散炉（光洋热处理株式会社、206A-M100）中，设定为 700 摄氏度的状态下，导入扩散舟。之后，以 15 摄氏度/min 的速度升温至 950 摄氏度，在 950 摄氏度热处理 30 分钟形成 p 型杂质扩散层。

然后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 830 摄氏度。在 830 摄氏度，O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min、以及在 $POCl_3$ 中鼓泡后的 N_2：1.5L/min 流入扩散炉中处理 5 分钟。之后，停止在 $POCl_3$ 中鼓泡的氮气流，在 O_2：0.2L/min、N_2：9.8L/min 的流入气体中，同样温度下热处理 12 分钟，在形成了 p 型杂质扩散组合物膜的区域外的位置处形成了 n 型杂质扩散层。之后，以 10 摄氏度/min 的速度降温至 700 摄氏度，从扩散炉中取出 n 型半导体基板。

接下来，使用氢氟酸除去 n 型半导体基板的表面上残存的玻璃层（p 型杂质扩散组合物的人处理物 10 以及磷硅玻璃层 11）。P 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 66Ω/□，p 型杂质扩散组合物膜形成的面的反面上形成了的 n 型杂质扩散层区域的方块电阻的平均值为 56Ω/□。

（p 型杂质扩散层形成时的向外扩散的评价）

通过对比例 4 制作的半导体基板的 n 型杂质扩散层中，n 型半导体基板表层的硼元素浓度用 SIMS（二次离子质谱分析仪，Cameca 公司、IMS-7F）来测定。一次离子使用了 Cs+。N 型半导体基板表层的硼浓度为在 $1*10^{20}$ 个原子/cm^3 以下，在 n 型半导体基板表层上发生硼污染。

从上述评价结果可以发现，与对比例 4 的性能相比，本发明所述的半导

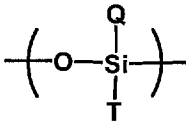
体单元的制造方法可以非常有效地抑制硼向外扩散，特别是大大降低了对 n 型基板表面上的污染。

《工业上的可利用性》

本发明所提供的聚硅氧烷可以用于掺杂浆料、掩膜材料、半导体（包含太阳能电池）中。

权 利 要 求 书

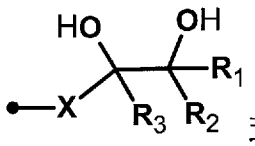
1. 一种聚硅氧烷，其特征在于：含有至少一种选自下式 1 所示的分子结构片段，



式 1

式 1 中，Q 为含有醇羟基且主链碳原子数小于 12 的烷基或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于 12 且含杂原子的烷基；T 为羟基、烷基、含有醇羟基且主链碳原子数小于 12 的烷基或者含有醇羟基且主链非氢原子数小于 12 且含杂原子的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 Q 为式 2 所示的结构片段，



式 2

式 2 中，X 为碳原子数小于 7 的烷基或者主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的烷基；R_1、R_2、R_3 分别独立为氢原子、碳原子数小于 3 的取代基，或者 R_2 与 X 上的碳原子连接成为环状取代基。

3. 根据权利要求 2 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 X 为主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的烷基。

4. 根据权利要求 2 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 R_1、R_2、R_3 分别独立为氢原子、碳原子数为 1 的取代基或者 R_2 与 X 上的碳原子连接成为环状取代基。

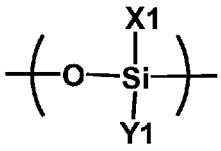
5. 根据权利要求 2～4 中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 R_1、

R_2、R_3分别独立为氢原子。

6. 根据权利要求1～5中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述聚硅氧烷仅由Q为式2所示的分子结构片段构成的式1所示的分子结构片段组成。

7. 根据权利要求6所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述分子结构片段为相同的分子结构片段。

8. 根据权利要求1～5中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：还含有摩尔含量1～99%的至少一种选自下式3所示的分子结构片段，



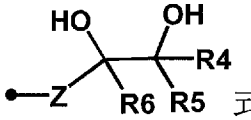
式3

式3中X1为碳原子数小于8的烷基或碳原子数小于10的芳基；Y1为羟基、碳原子数小于10的芳基或者碳原子数小于8的烷基。

9. 根据权利要求8所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述式3所示的分子结构片段的摩尔含量为1～50%。

10. 根据权利要求8～9中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述Y1为羟基。

11. 根据权利要求1～10中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：T为羟基、碳原子数小于8的烷基或者含有式4所示的结构，



式4

式4中Z为碳原子数小于7的烷基或者主链非氢原子数小于7且含杂原子的的烷基；R4、R5、R6分别独立为氢原子、碳原子数小于3的取代基，或者R5与Z上的碳原子连接成为环状取代基。

12. 根据权利要求 11 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 Z 为主链非氢原子数小于 7 且含杂原子的烷基。

13. 根据权利要求 1～12 中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述 T 为羟基。

14. 根据权利要求 1～13 中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述聚硅氧烷不含有环氧乙烷结构。

15. 根据权利要求 1～14 中任意一项所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述聚硅氧烷的重均分子量为 500～50000。

16. 根据权利要求 15 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述聚硅氧烷的重均分子量为 1000～11000。

17. 根据权利要求 16 所述的聚硅氧烷，其特征在于：所述聚硅氧烷的重均分子量为 1500～5500。

18. 一种用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：含有权利要求 1～17 任意一项所述的聚硅氧烷。

19. 根据权利要求 18 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于还含有：

掺杂剂成分 A、

高分子粘结剂 B、和

溶剂 C。

20. 根据权利要求 19 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述掺杂剂成分 A 为包含第 5 主族元素的化合物的 n 型掺杂剂成分、或者为包含第 3 主族元素的化合物的 p 型掺杂剂成分。

21. 根据权利要求 20 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所

述掺杂剂成分 A 包含无机硼化合物成分或者无机磷化合物成分。

22. 根据权利要求 19 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述高分子粘结剂 B 的分子结构重复单元中包含醇羟基。

23. 根据权利要求 22 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述高分子粘结剂 B 的重均分子量范围为 1000～300000。

24. 根据权利要求 19 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述溶剂 C 由 0～50%的水以及 50～100%有机溶剂组成。

25. 根据权利要求 24 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述有机溶剂 C 为沸点 50～300 摄氏度的有机溶剂。

26. 根据权利要求 19 所述的用于太阳能和半导体的材料，其特征在于：所述掺杂剂成分 A、高分子粘结剂 B、聚硅氧烷和溶剂 C 的总添加量相对于浆料的总质量为 2～30%。

27. 一种半导体基板的半导体单元的制造方法，其特征在于：所述方法含有如下 a～c 的工序，

a.将权利要求 19-26 中任一项中所述的材料作为第一导电型杂质扩散组合物涂布在各半导体基板的一面，形成第一导电型杂质扩散组合物膜，

b.对 a 工序制备得到的形成有所述第一导电型杂质扩散组合物膜的半导体基板进行加热，使所述材料中的掺杂剂成分 A 中所含的第一导电型杂质向所述半导体基板中扩散，形成第一导电型杂质扩散层，

c.在含有第二导电型杂质的气体的气氛下加热所述半导体基板，使第二导电型的杂质向所述半导体基板中扩散，形成第二导电型杂质扩散层，

其中，在工序 b 以及 c 中，把两片一组的所述半导体基板的各自形成了第一导电型的杂质扩散组合物膜的面相向放置。

28. 根据权利要求 27 所述的半导体单元的制造方法，其特征在于：所述 c 工序是在所述 b 工序后，将所述第一导电型杂质扩散组合物膜的热处理物作为掩膜来进行。

29. 根据权利要求 27 所述的半导体单元的制造方法，其特征在于：所述 c 工序在所述 b 工序之后连续于所述 b 工序而进行。

30. 根据权利要求 27 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述 c 工序中，第二导电型杂质扩散层形成时的加热温度与所述 b 工序中第一导电型杂质扩散层形成时的温度相比低 50～200℃。

31. 根据权利要求 27 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：还含有 d 工序：在含有氧气的气氛下使半导体基板表面氧化。

32. 根据权利要求 31 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述 d 工序在所述 c 工序之后连续于所述 c 工序而进行。

33. 根据权利要求 27 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：在所述 b 以及 c 工序中，对所述两片一组的半导体基板的多个组而言，以各组中所述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离为 W1，以相邻两组间所述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成面的反面之间的距离为 W2，W1 和 W2 满足 W1<W2。

34. 根据权利要求 33 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述 b 以及 c 工序中多片半导体基板的配置中，所述两片一组的半导体基板的所述第一导电型的杂质扩散组合物膜形成的面之间的距离为 0mm。

35. 根据权利要求 27 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述 b 工序为在含有氧气的气氛下进行。

36. 根据权利要求 35 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述 b 工

序中气氛中的氮气与氧气的比例与所述 c 工序中的气氛中氮气与氧气比例相同。

37. 根据权利要求 27 所述的半导体单元制造方法，其特征在于：所述第一导电型为 p 型，所述第二导电型为 n 型。

38. 一种根据权利要求 27～37 中任意一项所述的半导体单元制造方法制备的太阳能电池。

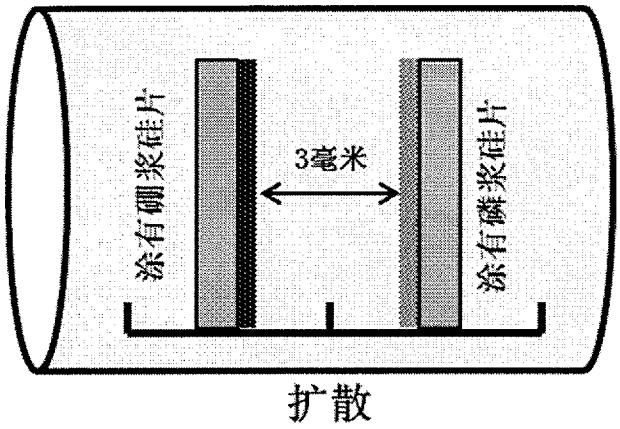


图 1

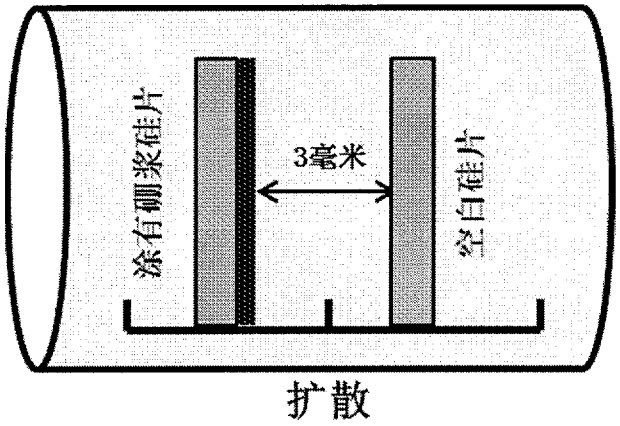


图 2

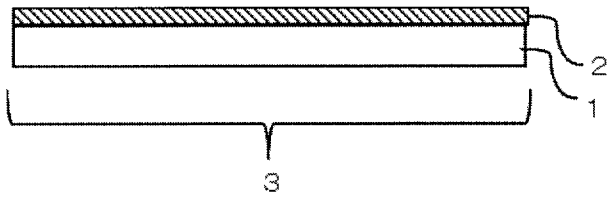


图 3i

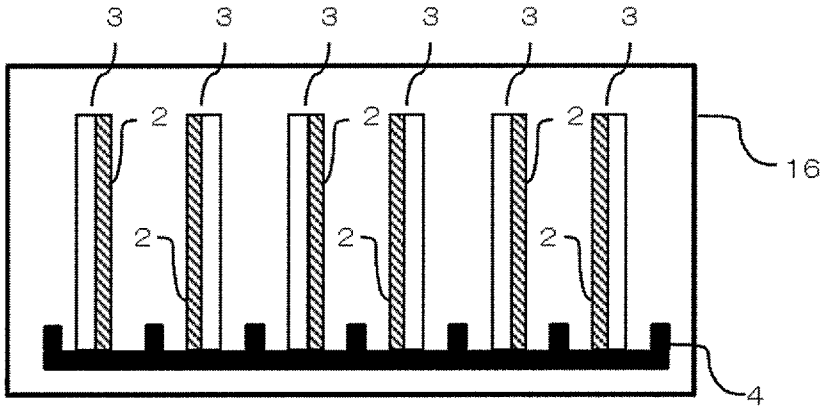


图 3ii

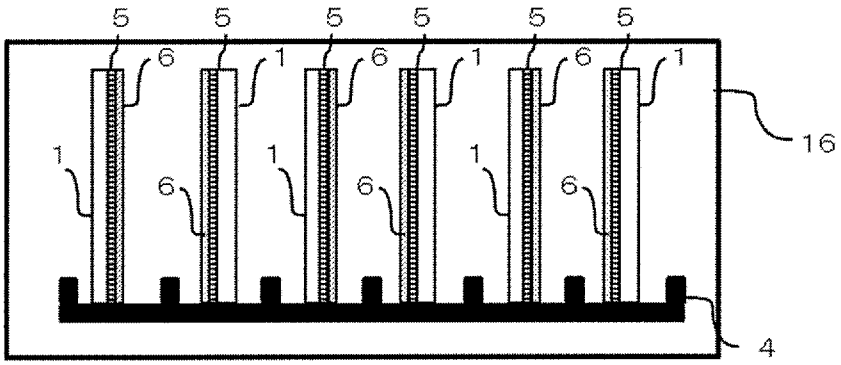


图 3iii

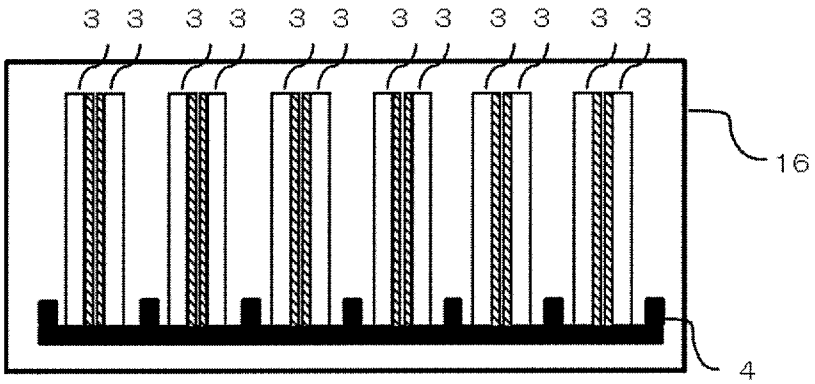


图 4

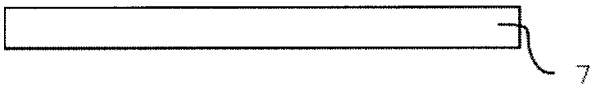


图 5i

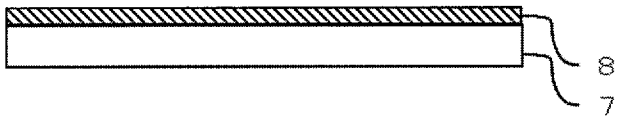


图 5ii

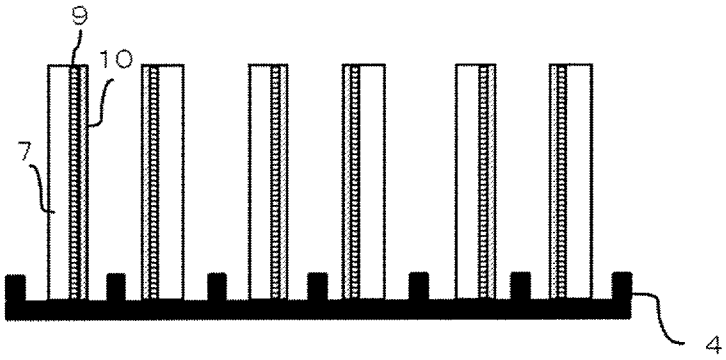


图 5iii

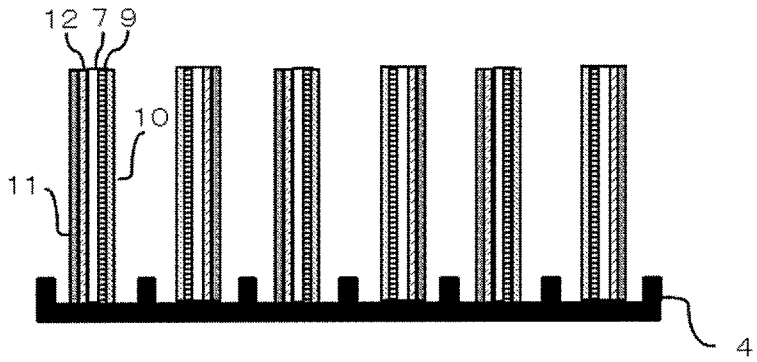


图 5iv

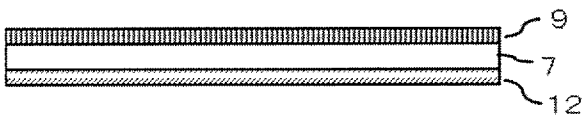


图 5v

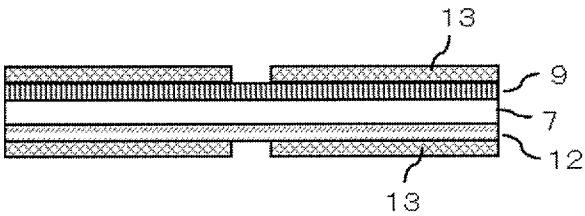


图 5vi

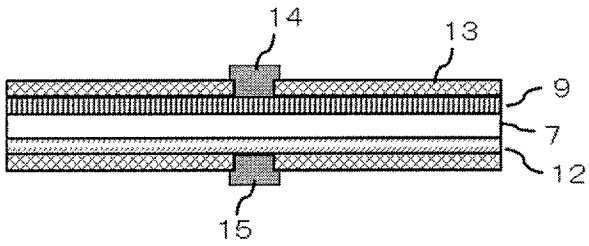


图 5vii

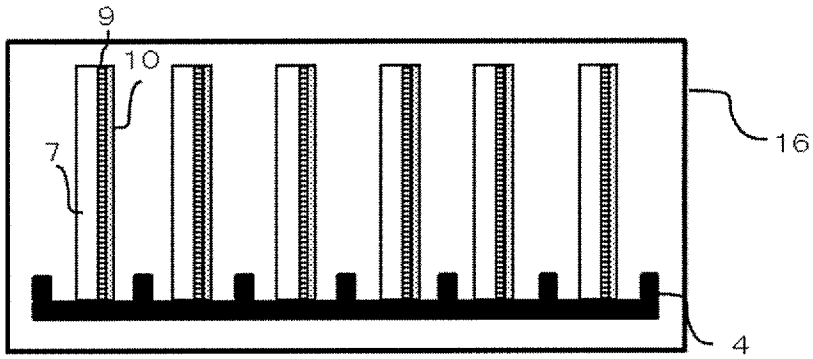


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/098627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/16 (2006.01) i; H01L 21/02 (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)

C08G 77/-; H01L 21/-

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA, STN: polysiloxane, alcoh, hydroxyl, hydroxide, solar, semiconductor, dopant, binder, adhesive, 东丽, 聚硅氧烷, 疑基, 太阳能, 半导体, 掺杂剂, 粘结剂, 溶剂, 基板, 导电, p 型, n 型

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 200600-9000 A (TORAY FINECHEMICALS CO., LTD.), 12 January 2006 (12.01.2006), description, paragraphs 0015-0016, 0028-0036 and 0075	1, 8-11, 13, 15-18
A	CN 105378895 A (TORAY INDUSTRIES, INC.), 02 March 2016 (02.03.2016), description, paragraphs 0013-0026	1-38
A	US 5998509 A (TOSHIBA K.K.), 07 December 1999 (07.12.1999), description, column 4, line 31 to column 15, line 23	1-38
A	CN 102803439 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.), 28 November 2012 (28.11.2012), description, paragraphs 0031-0049	1-38
A	CN 104538501 A (ZHONGLI TALESUN SOLAR CO., LTD.), 22 April 2015 (22.04.2015), claims 1-10	1-38

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 October 2017	20 November 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHOU, Wen
Telephone No. (86-10) 52871197

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/098627

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006009000 A	12 January 2006	JP 4846267 B2	28 December 2011
CN 105378895 A	02 March 2016	EP 3018699 A1	11 May 2016
		KR 20160030513 A	18 March 2016
		US 9691935 B2	27 June 2017
		US 2016372626 A1	22 December 2016
		PH 12015502750 A1	21 March 2016
		WO 2015002132 A1	08 January 2015
		TW 201504361 A	01 February 2015
		EP 3018699 A4	22 February 2017
		JP WO 2015002132 A1	23 February 2017
US 5998509 A	07 December 1999	JP H10212395 A	11 August 1998
		JP 3469446 B2	25 November 2003
CN 102803439 A	28 November 2012	US 2012077307 A1	29 March 2012
		CN 102803439 B	13 May 2015
		WO 2010143794 A1	16 December 2010
		KR 20100131728 A	16 December 2010
		KR 101194064 B1	24 October 2012
CN 104538501 A	22 April 2015	WO 2016112757 A1	21 July 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/098627

A. 主题的分类

C08G 77/16(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 77/-; H01L 21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,CA,STN: polysiloxane, alcoh, hydroxyl, hydroxide, solar, semiconductor, dopant, binder, adhesive, 东丽，聚硅氧烷，羟基，太阳能，半导体，掺杂剂，粘结剂，溶剂，基板，导电，p型，n型

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	JP特开 200600-9000 A (TORAY FINECHEMICALS CO., LTD.) 2006年 1月 12日 (2006-01-12) 说明书第0015-0016、0028-0036、0075段	1，8-11，13，15-18
A	CN 105378895 A (东丽株式会社) 2016年 3月 2日 (2016-03-02) 说明书第0013-0026段	1-38
A	US 5998509 A (TOSHIBA K.K.) 1999年 12月 7日 (1999-12-07) 说明书第4栏第31行-第15栏第23行	1-38
A	CN 102803439 A (第一毛织株式会社) 2012年 11月 28日 (2012-11-28) 说明书第0031-0049段	1-38
A	CN 104538501 A (中利腾晖光伏科技有限公司) 2015年 4月 22日 (2015-04-22) 权利要求第1-10项	1-38

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 10月 24日	2017年 11月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	周文
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)52871197

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/098627

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
JP	2006009000	A	2006年 1月 12日	JP	4846267	B2	2011年 12月 28日
CN	105378895	A	2016年 3月 2日	EP	3018699	A1	2016年 5月 11日
				KR	20160030513	A	2016年 3月 18日
				US	9691935	B2	2017年 6月 27日
				US	2016372626	A1	2016年 12月 22日
				PH	12015502750	A1	2016年 3月 21日
				WO	2015002132	A1	2015年 1月 8日
				TW	201504361	A	2015年 2月 1日
				EP	3018699	A4	2017年 2月 22日
				JP	WO2015002132	A1	2017年 2月 23日
US	5998509	A	1999年 12月 7日	JP	H10212395	A	1998年 8月 11日
				JP	3469446	B2	2003年 11月 25日
CN	102803439	A	2012年 11月 28日	US	2012077307	A1	2012年 3月 29日
				CN	102803439	B	2015年 5月 13日
				WO	2010143794	A1	2010年 12月 16日
				KR	20100131728	A	2010年 12月 16日
				KR	101194064	B1	2012年 10月 24日
CN	104538501	A	2015年 4月 22日	WO	2016112757	A1	2016年 7月 21日