



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118202443 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 14

(21) 申请号 202280070587.6

(22) 申请日 2022.10.19

(30) 优先权数据

2021-180761 2021.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038911 2022.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/079957 JA 2023.05.11

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本

(72) 发明人 田边修平 北田刚 弓场智之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.

H01L 21/225 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

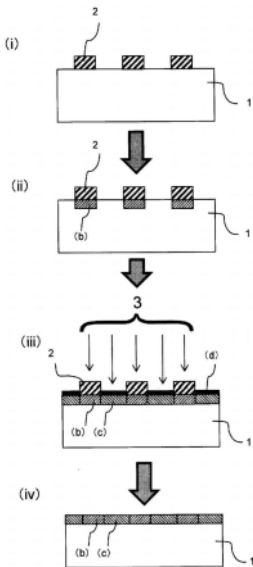
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

p型杂质扩散组合物、使用其的太阳能电池
的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种p型杂质扩散组合物,其能达成图案的细线化。一种p型杂质扩散组合物,其含有 (A) 第13族元素化合物、(B) 含羟基的高分子及 (C) 由经交联而成的聚合物制成的有机填料。



1. 一种p型杂质扩散组合物,其含有(A)第13族元素化合物、(B)含羟基的高分子及(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料。

2. 根据权利要求1所述的p型杂质扩散组合物,所述(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料具有氧化亚乙基或氧化亚丙基。

3. 根据权利要求2所述的p型杂质扩散组合物,所述(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料是使下述(C-1)化合物与(C-2)化合物共聚而得到的交联体:

(C-1) 具有选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的至少1种基团的化合物;以及

(C-2) 在具有氧化亚乙基或氧化亚丙基的结构两个末端键合有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的p型杂质扩散组合物,所述(B)含羟基的高分子为聚乙烯醇。

5. 根据权利要求4所述的p型杂质扩散组合物,所述聚乙烯醇的皂化度为20摩尔%以上且小于70摩尔%。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的p型杂质扩散组合物,其含有1,3-丙二醇作为溶剂。

7. 一种太阳能电池的制造方法,所述太阳能电池的制造方法包括以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序,

至少1个以上水平的杂质扩散层的形成包括下述工序:

将权利要求1~3中任一项所述的p型杂质扩散组合物涂布于半导体基板而部分地形成杂质扩散组合物膜(a)的工序;和

对所得到的杂质扩散组合物膜(a)进行加热,使杂质扩散至半导体基板中而形成杂质扩散层(b)的工序。

8. 根据权利要求7所述的太阳能电池的制造方法,其包括以杂质扩散组合物膜(a)作为掩模而使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序。

9. 根据权利要求8所述的太阳能电池的制造方法,使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序是在包含杂质扩散成分的气氛中进行加热的工序。

p型杂质扩散组合物、使用其的太阳能电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及p型杂质扩散组合物、使用其的太阳能电池的制造方法。

背景技术

[0002] 目前,在太阳能电池的制造中,在半导体基板中形成n型或p型的杂质扩散层的情况下,采用了在基板上形成扩散源,通过热扩散使杂质扩散至半导体基板中的方法。扩散源可通过CVD法、液态的杂质扩散组合物的溶液涂布法形成。例如,在使用液态的杂质扩散组合物的情况下,首先在半导体基板表面形成热氧化膜,接着通过光刻法在热氧化膜上层叠具有规定图案的抗蚀剂。然后,以该抗蚀剂作为掩模,利用酸或碱对未被抗蚀剂掩蔽的热氧化膜部分进行蚀刻,将抗蚀剂剥离,形成由热氧化膜构成的掩模。接着涂布n型或p型的扩散组合物,使扩散组合物附着于掩模开口的部分。然后,在600~1250℃下使组合物中的杂质成分热扩散至半导体基板中,形成n型或p型的杂质扩散层。

[0003] 关于这样的太阳能电池的制造,近年来不采用以往的光刻技术,而正在研究简易地通过印刷方式等进行杂质扩散层区域的微细的图案形成,以低成本制造太阳能电池(例如,参见专利文献1)。由于不使用掩模而通过印刷方式直接向掺杂层形成区域选择性地喷出扩散剂来进行图案化,因此,与以往的光刻法相比,不需要复杂的工序,还能够降低使用液量。

[0004] 作为适于印刷方式的n型、p型的杂质扩散组合物的构成成分,已知使用聚硅氧烷(例如,参见专利文献2~5)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2003-168810号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2002-539615号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012-114298号公报

[0010] 专利文献4:日本专利第6361505号公报

[0011] 专利文献5:日本特表2019-533026号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 然而,关于这些杂质扩散组合物,在进行印刷并干燥时,图案变宽,难以形成细线图案。通常通过填料的添加等赋予触变性从而实现改善,但在p型杂质扩散组合物的情况下,认为由于杂质扩散组合物中的填料的分散不良等而达不到充分的细线化。

[0014] 本发明是基于如上所述的情况而作出的,其目的是提供一种p型杂质扩散组合物,其能达成图案的细线化。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题,本发明的p型杂质扩散组合物具有以下的构成。

[0017] [1]一种p型杂质扩散组合物,其含有(A)第13族元素化合物、(B)含羟基的高分子及(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料。

[0018] [2]根据[1]所述的p型杂质扩散组合物,所述(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料具有氧化亚乙基或氧化亚丙基。

[0019] [3]根据[2]所述的p型杂质扩散组合物,所述(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料是使下述(C-1)化合物与(C-2)化合物共聚而得到的交联体:

[0020] (C-1)具有选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的至少1种基团的化合物;以及

[0021] (C-2)在具有氧化亚乙基或氧化亚丙基的结构两个末端键合有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物。

[0022] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的p型杂质扩散组合物,所述(B)含羟基的高分子为聚乙烯醇。

[0023] [5]根据[4]所述的p型杂质扩散组合物,所述聚乙烯醇的皂化度为20摩尔%以上且小于70摩尔%。

[0024] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的p型杂质扩散组合物,其含有1,3-丙二醇作为溶剂。

[0025] [7]一种太阳能电池的制造方法,所述太阳能电池的制造方法包括以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序,

[0026] 至少1个以上水平的杂质扩散层的形成包括下述工序:

[0027] 将[1]~[6]中任一项所述的p型杂质扩散组合物涂布于半导体基板而部分地形成杂质扩散组合物膜(a)的工序;和

[0028] 对所得到的杂质扩散组合物膜(a)进行加热,使杂质扩散至半导体基板中而形成杂质扩散层(b)的工序。

[0029] [8]根据[7]所述的太阳能电池的制造方法,其包括以杂质扩散组合物膜(a)作为掩模而使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序。

[0030] [9]根据[8]所述的太阳能电池的制造方法,使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序是在包含杂质扩散成分的气氛中进行加热的工序。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,可以提供一种p型杂质扩散组合物,其能达成图案的细线化。

附图说明

[0033] [图1]为示出使用了本发明的p型杂质扩散组合物的太阳能电池的制造方法的一个例子的工序截面图。

具体实施方式

[0034] 以下,针对本发明涉及的p型杂质扩散组合物及使用其的半导体元件的制造方法的优选实施方式,根据需要参照附图进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于这些实施方式。

[0035] 本发明的p型杂质扩散组合物含有(A)第13族元素化合物、(B)含羟基的高分子及(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料。

[0036] ((A) 第13族元素化合物)

[0037] 本发明的p型杂质扩散组合物包含第13族元素化合物作为杂质扩散成分,由此能够在半导体基板中形成p型的杂质扩散层。作为第13族元素化合物,优选为硼化合物。

[0038] 作为硼化合物,可以举出硼酸、三氧化二硼、甲基硼酸、苯硼酸、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三辛酯、硼酸三苯酯等。其中,从掺杂性的方面考虑,优选硼酸、三氧化二硼。

[0039] p型杂质扩散组合物中包含的(A)第13族元素化合物的含量可以根据半导体基板所需要的电阻值而任意确定,但优选在组合物整体100质量%中为0.1~10质量%,更优选为0.5~5质量%。

[0040] ((B) 含羟基的高分子)

[0041] 在本发明的p型杂质扩散组合物中,(B)含羟基的高分子是用于与(A)第13族元素化合物(特别优选为硼化合物)形成络合物、在涂布时形成均匀的被膜的成分。

[0042] 作为(B)含羟基的高分子,具体而言,可以举出聚乙烯醇、改性聚乙烯醇等聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丁醛等乙醇衍生物、聚氧化亚乙基、聚氧化亚丙基等聚氧化亚烷基、羟乙基纤维素、聚丙烯酸羟基甲酯、聚丙烯酸羟基乙酯、聚丙烯酸羟基丙酯等聚羟基丙烯酸酯类。其中,从与(A)第13族元素化合物(特别优选为硼化合物)的络合物的形成性和所形成的络合物的稳定性及p型杂质扩散组合物的保存稳定性的方面考虑,优选聚乙烯醇。

[0043] 从络合物稳定性的观点考虑,聚乙烯醇的皂化度优选为20摩尔%以上且小于70摩尔%。通过使皂化度为20%以上,从而与(A)杂质扩散成分形成的络合物稳定性增高,可预期低电阻值化和电阻值的均匀性提高、载流子寿命的提高。另外,通过使皂化度小于70%,从而(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料的分散性提高,可预期低电阻值化和电阻均匀性的提高、载流子寿命的提高。从保存稳定性提高的观点考虑,聚乙烯醇的皂化度进一步优选为30摩尔%以上且小于50摩尔%。从溶解度和络合物稳定性的方面考虑,聚乙烯醇的平均聚合度最优选为150~1000。在本发明中,平均聚合度及皂化度均为按照JIS K 6726 (1994)测定的值。皂化度为通过该JIS中记载的方法中的反滴定法测定的值。

[0044] 从良好的热扩散和除去组合物后的基板上的有机残渣抑制的方面考虑,(B)含羟基的高分子的含量优选在组合物整体100质量%中为1~20质量%,更优选为5~15质量%。

[0045] 另外,从扩散均匀性的观点考虑,作为(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子的质量比(A):(B),优选为1:20~1:1,更优选为1:15~1:3。

[0046] ((C) 由经交联而成的聚合物制成的有机填料)

[0047] 为了赋予触变性并实现印刷特性的提高,本发明的p型杂质扩散组合物含有(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料是重要的。所谓赋予触变性,是指增大低剪切应力时的粘度(η_1)与高剪切应力时的粘度(η_2)之比(η_1/η_2)。通过使触变性变大,能够提高丝网印刷的图案精度。这是由于如下所述的原因。触变性高的p型杂质扩散组合物在高剪切应力时粘度低,因此在丝网印刷时不易引起丝网的堵塞,在低剪切应力时粘度高,因此不易引起刚印刷后的润渗、图案线宽度的变粗。

[0048] 触变性可以由利用上述粘度测定方法得到的不同转速下的粘度之比求出。在本发明中,将转速20rpm下的粘度(η_{20})与转速2rpm下的粘度(η_2)之比(η_2/η_{20})定义为触变性。为

了通过丝网印刷形成精度良好的图案,触变性优选为2以上,进一步优选为3以上。

[0049] 另外,(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料还具有如下效果:使(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子的络合物稳定化,提高在这些络合物中的分散性,由此有助于图案的细线化,进一步提高扩散后的电阻值的均匀性,降低电阻值,并且提高载流子寿命。

[0050] 作为经交联而成的聚合物的具体例,可举出丙烯酰基化合物、甲基丙烯酰基化合物、乙烯基化合物、环氧化合物、酚化合物的聚合物等,但不限于此。

[0051] 从使络合物进一步稳定化并提高扩散后的电阻值的均匀性的观点、除去组合物膜后的残渣减少的观点考虑,(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料优选具有氧化亚乙基或氧化亚丙基。氧化亚乙基或氧化亚丙基可以包含于经交联而成的聚合物的网络结构的网络中,也可以包含于网络结构的末端。

[0052] (C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料更优选为使(C-1)具有选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的至少1种基团的化合物以及(C-2)在具有氧化亚乙基或氧化亚丙基的结构两个末端键合有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物共聚而得到的交联体。由此,除了(C-2)的氧化亚乙基或氧化亚丙基之外,(C-1)的丙烯酰基或甲基丙烯酰基中的羰基也有助于(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子形成的络合物的进一步稳定化。结果,可预期图案的细线化、低电阻值化、电阻值的均匀性的提高、载流子寿命的进一步提高。

[0053] 作为(C-1)具有选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的至少1种基团的化合物的具体例,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等,但不限于此。

[0054] 作为(C-2)在具有氧化亚乙基或氧化亚丙基的结构两个末端键合有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物的具体例,可举出聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯等,但不限于此。

[0055] 从(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子形成的络合物的进一步稳定化的观点考虑,相对于(C-1)100摩尔%, (C-2)优选为0.5~20摩尔%,更优选为1~10摩尔%。

[0056] 对于这些化合物,可以使用偶氮二异丁腈等自由基聚合引发剂,在良溶剂中,在60~100℃下进行聚合,通过过滤等方法对所得到的交联体进行分离,进行粉碎而实现微粒化,由此得到(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料。或者,在不良溶剂中,在60~100℃下进行悬浮聚合,对所得到的微粒进行分离等从而得到,但不限于这些方法。

[0057] 在将(B)含羟基的高分子设为100质量%时,本发明的p型杂质扩散组合物优选包含100~1000质量%的(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料。优选为200~700质量%。

[0058] (溶剂)

[0059] 本发明的p型杂质扩散组合物优选还包含溶剂。在此,所谓溶剂,是指在常压、23℃下为液体且能将(B)含羟基的高分子溶解并使(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料分散的溶剂。溶剂的含量优选在组合物整体100质量%中为10~90质量%,更优选为20~70质量%。

[0060] 溶剂可以没有特别限制地使用,但从进一步提高利用丝网印刷法、旋涂印刷法等时的印刷性的观点考虑,优选沸点为100℃以上的溶剂。若沸点为100℃以上,则例如在向丝网印刷法中所使用的印刷版上印刷了p型杂质扩散组合物时,能够抑制p型杂质扩散组合物在印刷版上干燥并粘着。优选为160℃以上,更优选为180℃以上。

[0061] 相对于溶剂的总量,沸点为100℃以上的溶剂的含量优选为20重量%以上。作为沸点为100℃以上的溶剂,可以例示乳酸乙酯(沸点155℃)、二丙酮醇(沸点169℃)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(沸点145℃)、丙二醇单甲基醚(沸点120℃)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(沸点174℃)、 γ -丁内酯(沸点204℃)、N-甲基-2-吡咯烷酮(沸点204℃)、N,N-二甲基咪唑啉酮(沸点226℃)、松油醇(沸点219℃)、1,3-丙二醇(214℃)。

[0062] 另外,溶剂更优选含有1,3-丙二醇。通过含有1,3-丙二醇,从而(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子形成的络合物的稳定性进一步提高。其结果是,容易抑制已形成了络合物的(A)第13族元素化合物与(B)含羟基的高分子进一步反应形成三维络合物这一现象,容易抑制p型杂质扩散组合物的经时性的增稠、因增稠导致的凝胶状异物的产生。由此,除了电阻值的均匀性提高、图案的细线化之外,即使在室温下放置p型杂质扩散组合物,也不会损害电阻值的均匀性,能够稳定地使用。

[0063] (触变剂)

[0064] 从印刷性提高的方面考虑,在不损害图案的细线化、不存在残留无机成分的影响的范围内,本发明的p型杂质扩散组合物也可以除了(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料之外还含有触变剂。

[0065] 具体而言,可以例示纤维素衍生物、海藻酸钠、多糖类、膨润土、蒙脱石、氧化硅的微粒(微粒氧化硅)、胶体氧化铝、碳酸钙等。从与组合物中的其他成分的相容性、残渣减少的方面考虑,优选氧化硅的微粒。

[0066] 本发明的p型杂质扩散组合物的粘度没有限制,可以根据印刷法、膜厚而适宜地变更。在此,例如在作为优选的印刷方式之一的丝网印刷方式的情况下,扩散组合物的粘度优选为5,000mPa·s以上。这是因为能够抑制印刷图案的洇渗而得到良好的图案。进一步优选的粘度为10,000mPa·s以上。上限不特别存在,但从保存稳定性、操作性的观点考虑,优选为100,000mPa·s以下。

[0067] 在此,粘度小于1,000mPa·s时,是基于JIS Z 8803(1991)“溶液粘度-测定方法”使用E型数显粘度计以20rpm的转速测定的值,粘度为1,000mPa·s以上时,是基于JIS Z 8803(1991)“溶液粘度-测定方法”使用B型数显粘度计以20rpm的转速测定的值。

[0068] (表面活性剂)

[0069] 本发明的p型杂质扩散组合物可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,从而改善涂布不均,可得到更均匀的涂布膜。作为表面活性剂,优选使用氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂。在含有表面活性剂的情况下,表面活性剂的含量优选设定为p型杂质扩散组合物中的0.0001~1重量%。

[0070] (固体成分浓度)

[0071] 本发明的p型杂质扩散组合物中,作为固体成分浓度,没有特别限制,但优选范围为1质量%以上且90质量%以下。若低于本浓度范围,则涂布膜厚度变得过薄,有时难以获得所希望的掺杂性、掩蔽性。另外,若高于本浓度范围,则有时保存稳定性降低。

[0072] 本发明的p型杂质扩散组合物还可以拓展用于太阳能电池等光电动势元件、在半导体表面形成杂质扩散区域的图案的半导体器件、例如晶体管阵列、二极管阵列、光电二极管阵列、转换器等。

[0073] <太阳能电池的制造方法>

[0074] 本发明的太阳能电池的制造方法是包括以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序的太阳能电池的制造方法，

[0075] 至少1个以上水平的杂质扩散层的形成包括下述工序：

[0076] 将本发明的p型杂质扩散组合物涂布于半导体基板而部分地形成杂质扩散组合物膜(a)的工序；和

[0077] 对所得到的杂质扩散组合物膜(a)进行加热，使杂质扩散至半导体基板中而形成杂质扩散层(b)的工序。

[0078] 在此所谓不同杂质浓度，是指杂质浓度差为 1×10^{17} atoms/cm³以上，形成了杂质扩散层的部分的基板表面的薄层电阻值之差为 $10 \Omega/\square$ 以上。以下，对本实施方式进行详述。

[0079] 首先，如图1(i)所示的那样，在半导体基板1上部分地涂布本发明的p型杂质扩散组合物，形成p型杂质扩散组合物膜(a)的图案2。

[0080] 作为半导体基板，可举出例如杂质浓度为 $10^{15} \sim 10^{16}$ atoms/cm³的n型单晶硅、多晶硅及混合有锗、碳等这样的其他元素的晶体硅基板。也可以使用p型单晶硅、除硅以外的半导体。

[0081] 优选半导体基板的厚度为 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ ，外形是一边为 $100 \sim 250 \text{mm}$ 的大致四边形。另外，为了除去切片损伤、自然氧化膜，优选预先利用氢氟酸溶液、碱溶液等对半导体基板表面进行蚀刻。此时，在半导体基板的表面形成典型的宽度为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ 且深度为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 左右的无数的凹凸纹理形状。

[0082] 关于以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序，至少1个以上水平的杂质扩散层的形成包括下述工序：将本发明的p型杂质扩散组合物涂布于半导体基板而部分地形成p型杂质扩散组合物膜(a)的工序；以及，对其进行加热，使杂质扩散至半导体基板中而形成杂质扩散层(b)的工序。

[0083] 作为p型杂质扩散组合物的涂布方法，可举出例如旋涂法、丝网印刷法、喷墨印刷法、狭缝涂布法、喷雾涂布法、凸版印刷法、凹版印刷法等。

[0084] 优选的是，利用这些方法涂布p型杂质扩散组合物后，利用加热板、烘箱等，在 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 的范围内对涂布有p型杂质扩散组合物的半导体基板1进行30秒 $\sim$ 30分钟的干燥，由此进行脱溶剂，形成p型杂质扩散组合物膜(a)的图案2。

[0085] 从杂质的扩散性的观点考虑，干燥后的p型杂质扩散组合物膜(a)的膜厚优选为100nm以上，从蚀刻后的残渣的观点考虑，干燥后的p型杂质扩散组合物膜(a)的膜厚优选为 $7 \mu\text{m}$ 以下。

[0086] 接下来，如图1(ii)所示的那样，对杂质扩散组合物膜(a)进行加热，使其扩散至半导体基板1中，形成杂质扩散层(b)。杂质的扩散方法可以利用已知的热扩散方法，可以采用例如，电加热、红外加热、激光加热、微波加热等方法。

[0087] 热扩散的时间及温度可以以获得杂质浓度、扩散深度等所希望的扩散特性的方式适宜地设定。例如，通过在 800°C 以上且 1200°C 以下加热扩散1 $\sim$ 120分钟，能够形成表面杂

质浓度为 $10^{19} \sim 10^{21}$ atoms/cm³的扩散层。

[0088] 扩散气氛没有特别限定,可以在大气中进行,也可以使用氮、氩等非活性气体而适宜地控制气氛中的氧量等。从缩短扩散时间的观点考虑,优选使气氛中的氧浓度为3%以下。另外,根据需要,也可以在扩散前以200℃~850℃的范围内的温度进行烧成,进行p型杂质扩散组合物膜(a)中的有机物的分解除去。

[0089] 作为使用了本发明的p型杂质扩散组合物的、以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序,优选包括以杂质扩散组合物膜(a)作为掩模而使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序。具体而言,如图1(iii)所示的那样,以杂质扩散组合物膜(a)的图案2作为掩模,在未形成图案的部分形成具有与杂质扩散层(b)同型的导电性并且杂质浓度不同的杂质扩散层(c)。

[0090] 以杂质扩散组合物膜(a)作为掩模而使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序(形成杂质扩散层(c)的工序)可以在对杂质扩散组合物膜(a)进行加热使杂质扩散至上述半导体基板1中而形成杂质扩散层(b)之后进行。

[0091] 作为使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的方法的具体例,可举出下述方法:向带有杂质扩散组合物膜(a)的图案2的半导体基板1中注入包含杂质扩散成分的离子后退火的方法;在包含杂质扩散成分的气氛中对带有杂质扩散组合物膜(a)的图案2的半导体基板1进行加热的方法;将具有与带有杂质扩散组合物膜(a)的图案2的半导体基板1同型的导电性并且杂质浓度不同的其他杂质扩散组合物涂布于未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分,形成杂质扩散组合物膜后,进行电加热、红外加热、激光加热、微波加热的方法等。

[0092] 其中,优选使杂质扩散至未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的工序是在包含杂质扩散成分的气氛中进行加热的工序。

[0093] 在包含杂质扩散成分的气氛中进行加热的情况下,例如在p型时对溴化硼(BBr₃)进行鼓泡,在n型时对磷酰氯(POCl₃)进行鼓泡,在通过在N₂中流通而制成包含杂质扩散成分的气氛的期间,在800~1000℃下对带有杂质扩散组合物膜(a)的图案2的半导体基板1进行加热,从而能够形成杂质扩散层(c)。通过设定气体压力、加热条件,可以设定杂质扩散层(c)的杂质浓度高于杂质扩散层(b)的杂质浓度,也可以设定杂质扩散层(c)的杂质浓度低于杂质扩散层(b)的杂质浓度。

[0094] 另外,如图1(i)所示的那样,在半导体基板1上部分地涂布本发明的p型杂质扩散组合物而形成杂质扩散组合物膜(a)的图案2后,也可以不进行图1(ii)的扩散工序,而投入图1(iii)的加热炉中,通过在包含杂质扩散成分的气氛中的加热而同时形成杂质扩散层(b)、杂质扩散层(c)。

[0095] 另外,如图1(i)所示的那样,在半导体基板1上部分地涂布本发明的p型杂质扩散组合物而形成杂质扩散组合物膜(a)的图案2后,也可以不进行图1(ii)的扩散工序,而投入图1(iii)的加热炉中,首先仅在非活性气体中进行加热而形成杂质扩散层(b),在该状态下向炉内追加导入包含杂质扩散成分的气体,在与仅非活性气体时的加热条件不同的条件下进行加热,由此,一批形成杂质浓度与杂质扩散层(b)不同的杂质扩散层(c)。

[0096] 另外,在图1(iii)的工序中,通过未形成杂质扩散组合物膜(a)的部分的半导体基板表面的氧化,在杂质为p型时形成硼硅玻璃这样的包含氧化硅的层(d),在杂质为n型时形

成磷硅玻璃这样的包含氧化硅的层(d)。

[0097] <蚀刻工序>

[0098] 在如此以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层的工序后,优选如图1(iv)所示的那样,将杂质扩散组合物膜(a)的图案2、形成于表面的包含氧化硅的层(d)除去。

[0099] 关于杂质扩散组合物膜(a)的图案2及包含氧化硅的层(d)的除去,可以利用已知的蚀刻法除去。作为用于蚀刻的材料,没有特别限定,优选为例如包含氟化氢、铵、磷酸、硫酸、硝酸中的至少1种作为蚀刻成分并且包含水、有机溶剂等作为其他成分的材料。

[0100] <背面形成工序>

[0101] 本发明的太阳能电池的制造方法可以包括背面形成工序。

[0102] 例如,在基板表面以2个以上水平的不同杂质浓度形成p型杂质扩散层并在背面形成n型杂质扩散层的情况下,利用SiO₂膜等对表面进行保护,以使得n型的杂质不会蔓延至表面。关于用于获得保护效果的优选的膜厚,为100~1000nm,为了抑制基底表面对p型扩散层的影响,优选在低温下利用成膜速度快的等离子体CVD来形成。更具体而言,在混合气体流量比SiH₄/N₂O为0.01~5.0、反应室的压力为0.1~4托、成膜时的温度为300℃~550℃的条件下形成。

[0103] 然后,在背面对磷酰氯(POCl₃)进行鼓泡,在通过在N₂中流通而制成包含杂质扩散成分的气氛的期间,在800~900℃下对半导体基板进行加热。此时,在基板背面形成n型的杂质扩散层,同时通过氧化而在背面的最外部形成磷硅玻璃层这样的包含氧化硅的层。

[0104] 进而,通过蚀刻将基板表面的无机膜、背面的包含氧化硅的层除去。关于优选的蚀刻的具体例,与以2个以上水平的不同杂质浓度形成杂质扩散层时的具体例相同。

[0105] <钝化工序>

[0106] 本发明的太阳能电池的制造方法中,在蚀刻工序后具有背面形成工序的情况下,优选其后在半导体基板的表面和背面设置用于抑制表面再结合并防止光反射的钝化膜。例如,可以设置作为p型扩散层的钝化膜的通过700℃以上的高温氧气氛下的热处理得到的SiO₂、和用于保护该膜的氮化硅膜。另外,也可以仅形成SiN_x膜。在该情况下,可以利用以SiH₄与NH₃的混合气体作为原料的等离子体CVD法形成。此时,氢扩散至晶体中,对硅原子的键合无贡献的轨道、即悬空键与氢键合,将缺陷钝化(氢钝化)。更具体而言,在混合气体流量比NH₃/SiH₄为0.05~5.0、反应室的压力为0.1~4托、成膜时的温度为300℃~550℃的条件下形成。

[0107] <电极形成工序>

[0108] 接着,从钝化膜的上方,以到达至2个水平的杂质扩散层之中高浓度的杂质扩散层上的方式利用丝网印刷法印刷金属糊料,使其干燥,形成电极。电极用金属糊料以金属粒子和玻璃粒子作为必需成分,根据需要包含树脂粘结剂、其他添加剂等。关于此时使用的金属粒子,优选使用Ag、Al。

[0109] <电极烧成工序>

[0110] 接着,对电极进行热处理(烧成),完成太阳能电池。若在600℃~900℃的范围内进行数秒~数分钟的热处理(烧成),则在受光面侧,利用电极用金属糊料中包含的玻璃粒子而使作为绝缘膜的防反射膜熔融,进而硅表面的一部分也熔融,糊料中的金属粒子(例如银粒子)与半导体基板形成接触部并凝固。由此,所形成的受光面电极与半导体基板导通。这

被称为烧穿 (fire-through)。

[0111] 受光面电极通常由汇流条电极及与该汇流条电极交叉的指状电极构成。这样的受光面电极可以通过上述的金属糊料的丝网印刷或电极材料的镀覆、采用高真空中的电子束加热来进行的电极材料的蒸镀等手段形成。汇流条电极及指状电极可以利用已知的方法形成。

[0112] 本发明的太阳能电池的制造方法不限于上述实施方式,也可以基于本领域技术人员知识而施加各种设计变更等变形,施加了这样的变形的实施方式也包括于本发明的范围内。

[0113] 实施例

[0114] 以下,举出实施例来更具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0115] (1) 基板的残渣评价

[0116] 作为基板,准备一边为156mm的由n型单晶硅制成的半导体基板(硅晶片),为了除去切片损伤、自然氧化物,对两个表面进行碱蚀刻。此时,在半导体基板的两面形成典型的宽度为40~100 μm 且深度为3~4 μm 左右的无数的凹凸(纹理),将其作为涂布基板。

[0117] 使用丝网印刷机(マイクロテック(株)TM-750型),作为丝网掩模,使用形成有与基板相同的大小的开口部的丝网掩模(SUS(株)制,400目,线径为23 μm),对基板整面进行丝网印刷。

[0118] 丝网印刷p型杂质扩散组合物1~9后,在空气中,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下对基板进行10分钟加热,由此形成了厚度为约3.5 μm 的杂质扩散组合物膜。

[0119] 接着,将各基板配置于电炉内,在氮:氧=99:1(体积比)的气氛下,在950 $^{\circ}\text{C}$ 下维持60分钟,使杂质进行了热扩散。

[0120] 在23 $^{\circ}\text{C}$ 下,使热扩散后的各基板在5重量%的氢氟酸水溶液中浸渍1分钟,除去了杂质扩散组合物膜。除去后,使基板浸渍于纯水中进行洗涤,通过表面的目视对残渣的有无进行了观察。将在浸渍1分钟后能够通过目视确认到表面附着物、但能够通过用擦拭布摩擦而除去的情况评价为C,将在超过30秒且1分钟以内不能通过目视确认到表面附着物的情况评价为B,将在30秒以内不能通过目视确认到表面附着物的情况评价为A,将B以上视为合格。

[0121] (2) 电阻值评价

[0122] 针对残渣评价中所使用的杂质扩散后的基板,使用p/n判定机,进行p/n判定,使用四探针式表面电阻测定装置RT-70V(ナプソン(株)制),测定了表面电阻。该测定是从正方形基板的中心在纵/横方向上以20mm的间隔对合计13点的数据进行的,将平均值作为薄层电阻值,将值的偏差作为电阻值的均匀性而进行了评价。薄层电阻值是杂质扩散性的指标,值越小,意味着杂质扩散量越大。就表示电阻值均匀性的值的偏差而言,值越小越好,将相对于平均值在上下20%以内视为合格。

[0123] (3) 丝网印刷性(最小图案评价)

[0124] 通过丝网印刷将各实施例及比较例的p型杂质扩散组合物以条纹状进行图案化,对其条纹宽度精度进行了确认。

[0125] 涂布基板使用了与残渣评价中所用的涂布基板相同的基板。

[0126] 使用与残渣评价中所用的丝网印刷机相同的丝网印刷机,作为丝网掩模,使用形

成有共计7条宽度为70 μm 且长度为13.5cm的开口部(在基板的中心线(与基板的边平行)上有1条,以夹着其的方式平行地按1cm间隔在两外侧各有3条)的丝网掩模(SUS(株)制,400目,线径为23 μm),形成了7条条纹状的平行图案。

[0127] 丝网印刷p型杂质扩散组合物1~9后,在空气中,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下对基板进行10分钟加热,由此形成了厚度为约3.5 μm 的图案。

[0128] 此时,使用显微镜(MX61Lオリンパス株式会社制),对用70 μm 的掩模印刷成的图案的宽度进行实测,评价图案相对于70 μm 的掩模以何种程度变宽,将150 μm 以下视为合格。

[0129] (4)载流子寿命测定

[0130] 将电阻值的均匀性评价中所用的基板设置于Photoconductance Lifetime Tester(WCT-120SINTON CONSULTING INC.制),测定了开路电压Voc(Voltage Open Circuit)。Voc越高,则可以说是载流子寿命越长的特性良好的太阳能电池单元。

[0131] (5)经时稳定性评价

[0132] 将p型杂质扩散组合物1~9在25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置14天,放置后,进行了(2)电阻值的均匀性评价。此时也将表示电阻值的均匀性的值的偏差相对于平均值在上下20%以内视为合格。

[0133] (合成例1)

[0134] <(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料A的合成>

[0135] 将丙烯酸2-羟基乙酯(东京化成工业(株)制)21.3g、聚乙二醇二丙烯酸酯(A-400,新中村化学工业(株)制)0.1g、纯水59.1g投入250ml聚丙烯制容器中。接着,利用磁力搅拌器开始搅拌,以100ml/分钟进行了30分钟氮置换。接着,一边继续搅拌一边升温至50 $^{\circ}\text{C}$ 。使液温稳定于50 $^{\circ}\text{C}$ 后,添加作为引发剂的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(东京化成工业(株)制)的10质量%水溶液0.6g,引发了聚合。进行聚合反应,生成了凝胶之后,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟熟化,使聚合结束。将所得到的凝胶粉碎,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行2小时干燥,由此得到平均粒径为约3 μm 的有机填料A。

[0136] (合成例2)

[0137] <(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料B的合成>

[0138] 取市售的双酚A二缩水甘油醚型的环氧树脂(jER828:ジャパンエポキシレジン(株)制,环氧当量为186)10.0g至100cc三颈烧瓶中,向其中加入表面活性剂(ノイゲンEA-137:第一工业制药(株)制)0.8g,进行了1分钟混炼。接着,以1分钟的间隔每次1.5cc地边搅拌边依次添加装在注射器中的6cc的水。在烧瓶内得到乳白色的乳液。

[0139] 向该未固化环氧乳液中加入将0.6当量的哌嗪溶解于8cc的水而得到的固化液,缓慢地搅拌使其均匀化。将该液体在25 $^{\circ}\text{C}$ 下静置放置3天,使其固化成平均粒径为约6 μm 的球状填料。

[0140] 将上述滤出的填料装入茄形烧瓶中,添加乙腈(东京化成工业(株)制)400g使其再分散。在其上安装冷凝器,在50 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,在加热搅拌下进行8小时萃取,由此对填料进行了纯化。冷却后,进行抽滤,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下减压干燥8小时,得到有机填料B。

[0141] (合成例3)

[0142] <(C)由经交联而成的聚合物制成的有机填料C的合成>

[0143] 代替双酚A二缩水甘油醚型的环氧树脂(jER828:ジャパンエポキシレジン(株)

制,环氧当量186) 10.0g,而添加jER8288.0g、二乙二醇二缩水甘油醚(エポライト100E:共荣社化学(株)制) 2.0g,除此以外,与合成例2同样地操作,得到有机填料C。

[0144] (合成例4)

[0145] <由未经交联的聚合物制成的有机填料D的合成>

[0146] 向可分离式烧瓶中加入聚偏氟乙烯(シグマ-アルドリッチ(株)制) 1.5g、羟丙基纤维素(东京化成工业(株)制) 7.5g、丙酮(东京化成工业(株)制) 41.0g,在50℃下进行了搅拌。内部发生白浊化,形成了乳液。接着,以0.41g/分钟的速度添加水100g,将全部量的水装完后,在搅拌的状态下降温至室温,对所得到的悬浮液进行过滤,利用离子交换水100g进行洗涤,进行过滤分离并将所得物在80℃下真空干燥10小时,得到粒径为约6μm的球状有机填料D。

[0147] (实施例1)

[0148] 将硼酸(富士フイルム和光纯药(株)制) 1.5g、皂化度为80%的聚乙烯醇(日本酢ビ・ポパール(株)制)(以下表示为PVA(80)) 5.0g、有机填料A 40.0g、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(东京化成(株)制)(以下表示为MMB) 34.0g和水20.0g混合,充分搅拌以使其变得均匀,得到p型杂质扩散组合物1。

[0149] (实施例2)

[0150] 使用有机填料B来代替有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物2。

[0151] (实施例3)

[0152] 使用有机填料C来代替有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物3。

[0153] (比较例1)

[0154] 使用有机填料D来代替有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物4。

[0155] (比较例2)

[0156] 使用二氧化硅填料(SO-E2:アドマテックス(株)制)来代替有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物5。

[0157] (比较例3)

[0158] 不使用有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物6。

[0159] (实施例4)

[0160] 使用皂化度为10%的聚乙烯醇(日本酢ビ・ポパール(株)制)(以下表示为PVA(10)) 12.5g来代替PVA(80) 5.0g,使用松油醇(东京化成(株)制)(以下表示为TP) 27.0g、MMB 11.0g和水10.0g来代替MMB 34.0g和水20.0g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物7。

[0161] (实施例5)

[0162] 使用皂化度为49%的聚乙烯醇(日本酢ビ・ポパール(株)制)(以下表示为PVA(49)) 10.0g来代替PVA(10) 12.5g,除此以外,与实施例4同样地操作,得到p型杂质扩散组合物8。

[0163] (实施例6)

[0164] 使用PVA(49) 10.0g来代替PVA(80) 5.0g,使用TP 27.0g、1,3-丙二醇(以下表示为1,3-PD) 11.0g和水10.0g来代替MMB 34.0g和水20.0g,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物9。

[0165] (实施例7)

[0166] 使用聚乙二醇400(东京化成(株)制)来代替PVA(80),使用有机填料B来代替有机填料A,除此以外,与实施例1同样地操作,得到p型杂质扩散组合物10。

[0167] 对于所得到的实施例1~7、比较例1~3的p型杂质扩散组合物,进行了(1)~(5)的评价。将评价结果示于表2中。

[0168] [表11]

[0169]

【表 1】

	p 型杂质 扩散组合物	第 13 族元素 化合物	含羟基的高分子	填料	溶剂
实施例 1	1	硼酸	PVA (80)	有机填料 A (交联聚合物)	MMB、水
实施例 2	2	硼酸	PVA (80)	有机填料 B (交联聚合物)	MMB、水
实施例 3	3	硼酸	PVA (80)	有机填料 C (交联聚合物)	MMB、水
实施例 4	7	硼酸	PVA (10)	有机填料 A (交联聚合物)	TP、MMB、水
实施例 5	8	硼酸	PVA (49)	有机填料 A (交联聚合物)	TP、MMB、水
实施例 6	9	硼酸	PVA (49)	有机填料 A (交联聚合物)	TP、1, 3-PD、水
实施例 7	10	硼酸	聚乙二醇 400	有机填料 B (交联聚合物)	MMB、水
比较例 1	4	硼酸	PVA (80)	有机填料 D (非交联聚合物)	MMB、水
比较例 2	5	硼酸	PVA (80)	二氧化硅填料	MMB、水
比较例 3	6	硼酸	PVA (80)	无	MMB、水

[0170]

[表 2]

[0171]

【表 2】

	残渣	电阻值		经时稳定性	最小图案	载流子寿命
		薄层电阻值 (Ω/□)	偏差 (%)			
实施例 1	A	50	11	16	120	580
实施例 2	B	56	17	20	150	550
实施例 3	A	52	16	18	150	550
实施例 4	A	50	11	16	120	580
实施例 5	A	43	6	12	120	600
实施例 6	A	43	5	5	100	600
实施例 7	B	61	20	20	150	540
比较例 1	C	68	28	30	280	500
比较例 2	B	65	27	32	180	520
比较例 3	B	64	26	33	340	520

- [0172] 附图标记说明
- [0173] 1半导体基板
- [0174] 2杂质扩散组合物膜 (a) 的图案

- [0175] 3含有杂质扩散成分的气体
- [0176] (b)、(c) 杂质扩散层
- [0177] (d) 包含氧化硅的层

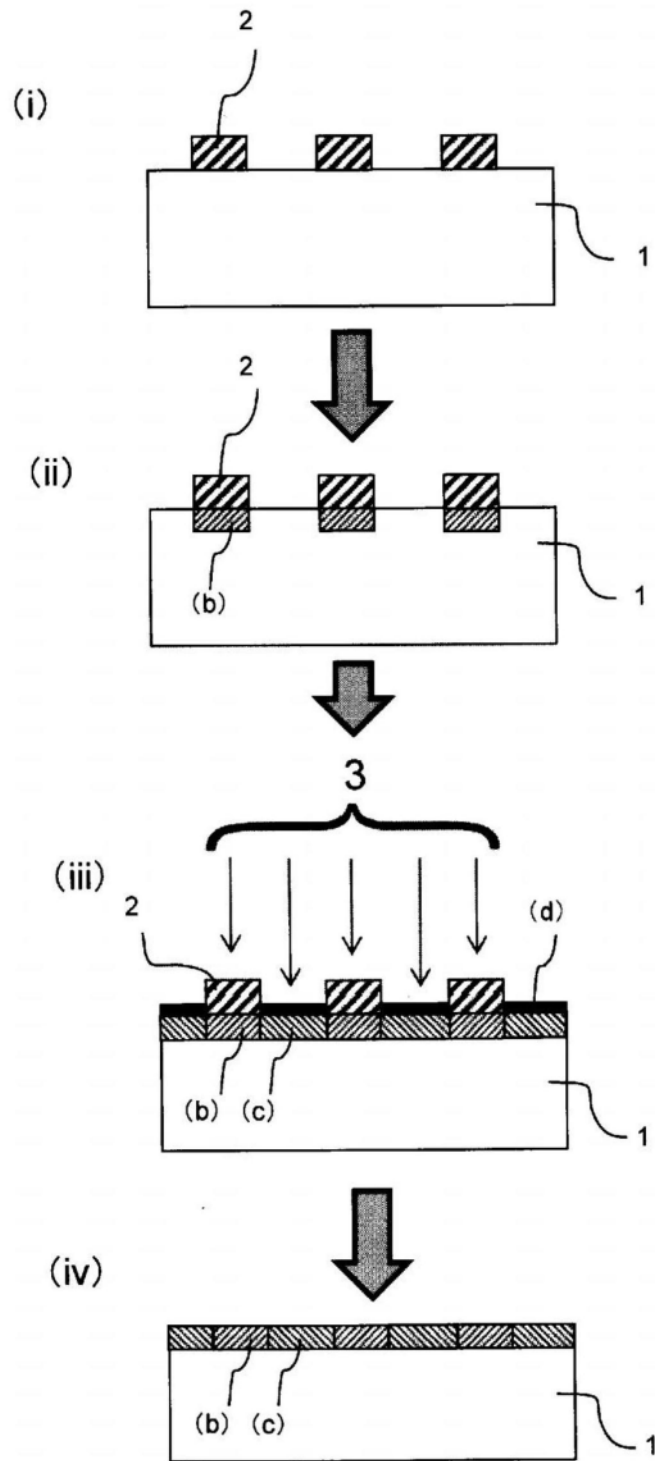


图1