

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/088029 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/22 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 21/225 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083052
- (22) 国際出願日: 2014年12月12日(12.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-257039 2013年12月12日(12.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 織田 明博(ORITA, Akihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 誠人(YOSHIDA, Masato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 野尻剛(NOJIRI, Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Tokyo (JP). 倉田 靖(KURATA, Yasushi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 芦沢 寅之助(ASHIZAWA, Toranosuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 町井 洋一(MACHII, Yoichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 岩室 光則(IWAMURO, Mitsunori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 英一(SATOU, Eiichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 清水 麻理(SHIMIZU, Mari); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 鉄也(SATO, Tetsuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

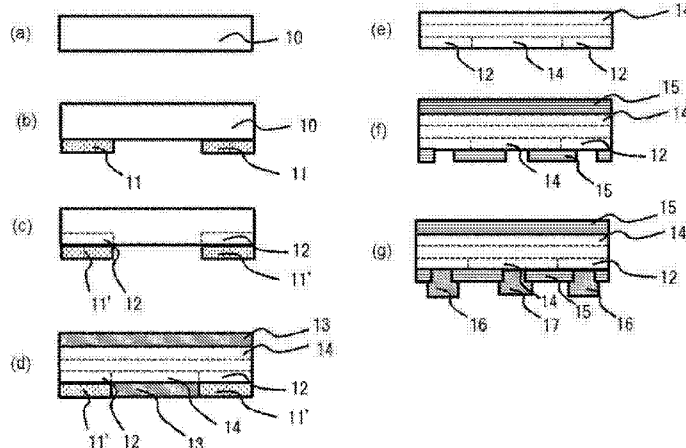
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 特許業務法人太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, PRODUCTION METHOD FOR SOLAR CELL ELEMENT, AND SOLAR CELL ELEMENT

(54) 発明の名称: 半導体基板の製造方法、半導体基板、太陽電池素子の製造方法及び太陽電池素子

[図1]



(57) Abstract: Provided is a production method for a semiconductor substrate in which an n-type diffusion layer and a p-type diffusion layer are formed at different locations on a single semiconductor substrate by a first diffusion step and a second diffusion step. When the first diffusion step comprises a step in which a composition that is for forming a p-type diffusion layer and that contains a dispersion medium and glass particles comprising an acceptor element is applied to a semiconductor substrate and a step in which the acceptor element is diffused onto the semiconductor substrate by heat treatment in order to form a p-type diffusion layer, the second diffusion step comprises a step in which the heat-treated product of the composition for forming a p-type diffusion layer is used as a mask and phosphorus is diffused. The composition for forming a p-type diffusion layer of the first diffusion step may be substituted with a composition for forming an n-type diffusion layer that contains a dispersion medium and glass particles comprising a toner element. On this occasion, the heat-treated product of the composition for forming an n-type diffusion layer is used as a mask and boron is diffused at the second diffusion step.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/088029 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

第一の拡散工程と第二の拡散工程とにより、一の半導体基板の異なる箇所に n 型拡散層と p 型拡散層とを形成する。第一の拡散工程が、アクセプター元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有する p 型拡散層形成組成物を半導体基板に付与する工程と、熱処理によりアクセプター元素を半導体基板に拡散させて p 型拡散層を形成する工程とを有する場合、第二の拡散工程は、p 型拡散層形成組成物の熱処理物をマスクにしてリンを拡散させる工程を有する。第一の拡散工程の p 型拡散層形成組成物を、ドナー元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有する n 型拡散層形成組成物に代えてもよく、この場合、第二の拡散工程では、n 型拡散層形成組成物の熱処理物をマスクにしてホウ素を拡散させる。

明 細 書

発明の名称：

半導体基板の製造方法、半導体基板、太陽電池素子の製造方法及び太陽電池素子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の製造方法、半導体基板、太陽電池素子の製造方法及び太陽電池素子に関する。

背景技術

[0002] 従来の太陽電池素子においては、シリコン基板の太陽光が入射する側の表面である受光面に、シリコン基板の導電型とは反対の導電型の不純物を拡散することにより、 $p-n$ 接合を形成していた。そして、このシリコン基板の受光面、及び受光面とは反対側の裏面に、それぞれ電極を形成していた。

[0003] 上記の太陽電池素子においては、受光面に電極が形成されているため、電極により太陽光の入射が妨げられ、発電効率が低下するという問題があった。そのため、シリコン基板の受光面に電極を形成せずに裏面のみに電極を形成するバックコンタクト型（裏面電極型）太陽電池が提案されている。このようなバックコンタクト型太陽電池の製造方法に関する先行文献として、例えば、米国特許第4,927,770号明細書がある。米国特許第4,927,770号明細書では、シリコン基板上の裏面に SiO_2 、 $SiNx$ 等の誘電体層を形成した後、一部を開口し、その開口部にドーパント源化合物を塗布して、ドーパントをシリコン基板に拡散している。

[0004] また、米国特許第7,883,343号明細書では、 BBr_3 ガスを用いて n 型シリコン基板の受光面及び裏面の全面に p 型拡散層（以下、 p^+ 層ともいう）を形成した後、裏面にレジストをパターン塗布し、裏面のレジスト塗布部以外及び受光面をエッチングし、裏面のエッチングした部分及び受光面に n 型拡散層（以下、 n^+ 層ともいう）を形成する方法が開示されている。

[0005] また、上記のような片面受光型太陽電池に加えて、両面から受光できる両

面受光型太陽電池が知られている。このような太陽電池は、壁等に設置して両面から受光できるタイプだけでなく、屋根等の構造体に設置するためにバックシートに反射機能を持たせ、モジュール内の素子間の隙間から太陽電池の裏面側に透過した光を反射させて裏面側からも光を取り込むタイプのものが提案されている（例えば、特開2012-195489号公報参照）。これにより、太陽電池の発電効率が向上するとされている。

[0006] 両面受光型太陽電池に用いるシリコン基板の拡散層の形成方法では、まず、 BBr_3 ガス等を用いて、テクスチャ構造を形成したシリコン基板の両面に一括して p^+ 層を形成し、その後、片面をエッチングして、生成したボロンシリケートガラス層と p^+ 層を除去する。次いで、 p^+ 層を残した面にマスク層を形成した後、エッチングによりボロンシリケートガラス層と p^+ 層を除去した面に POCl_3 ガス等を用いて n^+ 層を形成する。このように別々の工程で p^+ 層及び n^+ 層を形成する方法が一般的である（例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42 (2003), pp. 5397-5404参照）。また、ボロンシリケートガラス層を除去しないで、そのまま残し、これをマスク層として利用する方法が開示されている（例えば、特許第3170445号公報参照）。

[0007] また、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ素化合物、ホウ素-アルミニウム化合物、有機アルミニウム化合物又はアルミニウム塩を含む p 型不純物拡散剤を用いて、 p 型拡散層を形成し、その残存物である焼成物の一部をマスク層として利用して n 型拡散層を形成する方法が提案されている（例えば、特開2011-35252号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の太陽電池素子の製造工程では、半導体基板への n^+ 層及び p^+ 層の形成は、別々の工程で行われている。これは、次の理由により、 n^+ 層及び p^+ 層を一括して形成することが困難なためである。 POCl_3 、 BBr_3 等のガスを用いた拡散では位置選択的にドーピング（拡散）することが難しく、また、ガスに代えて塗布型の従来のドーパント材料を用いた場合においても、

拡散する温度（ 800°C ～ 1000°C ）ではドーパントが揮発し易く、位置選択的にドーピングすることが難しい。

[0009] また、 p^{+} 層を形成後、 n^{+} 層を形成するには、 p^{+} 層をバリア層等で覆う必要があり、工程数の増大は免れなかった。米国特許第4,927,770号明細書及び米国特許第7,883,343号明細書に記載で提案されているような、裏面に p^{+} 層及び n^{+} 層をパターン状に形成する場合、一般には、多くの工程が必要である。

[0010] また、特許第3170445号公報に記載されているように、 BBr_3 ガスによって形成したボロンシリケート層をマスク層として利用する方法では、ボロンシリケート層がシリコン基板全面に形成されてしまうため、 p^{+} 層及び n^{+} 層を部分的に形成するには、ボロンシリケート層をシリコン基板全面に形成した後、レジストを用いてパターニングする等、工程数が多くなるという問題がある。

[0011] また、特開2011-35252号公報に記載されているような p 型不純物拡散剤を用い、その焼成物をマスク層として利用する方法では、ホウ素化合物の揮発性が高く、付与部以外にホウ素が拡散してアウトディフュージョンの問題が起きやすく、また、 p 型不純物拡散剤の焼成物にピンホール又はクラックが発生し易く、リン等の拡散に対するマスク性能が不十分であるという問題がある。

[0012] 上記状況を鑑み、本発明は、複雑な工程を必要とせず簡便な方法で、一の半導体基板の異なる箇所にも n 型拡散層及び p 型拡散層を有する半導体基板を製造することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は以下の態様を包含する。

[0014] <1> 半導体基板上の少なくとも一部に、アクセプター元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有する p 型拡散層形成組成物を付与する工程と、

熱処理によって、前記アクセプター元素を前記半導体基板に拡散させて p 型拡散層を形成する工程と、

前記 p 型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、
前記半導体基板にリンを拡散させて n 型拡散層を形成する工程と、

を含む、拡散層を有する半導体基板の製造方法。

[0015] <2> 前記アクセプター元素は、B（ほう素）、Al（アルミニウム）及びGa（ガリウム）からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む、前記<1>に記載の半導体基板の製造方法。

[0016] <3> 前記アクセプター元素を含むガラス粒子は、 B_2O_3 、 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種のアクセプター元素含有物質と、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Tl_2O 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 及び MnO からなる群より選択される少なくとも1種のガラス成分物質と、を含有する前記<1>又は<2>に記載の半導体基板の製造方法。

[0017] <4> 半導体基板上の少なくとも一部に、ドナー元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有する n 型拡散層形成組成物を付与する工程と、

熱処理によって、前記ドナー元素を前記半導体基板に拡散させて n 型拡散層を形成する工程と、

前記 n 型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、
前記半導体基板にホウ素を拡散させて p 型拡散層を形成する工程と、

を含む、拡散層を有する半導体基板の製造方法。

[0018] <5> 前記ドナー元素が、P（リン）及びSb（アンチモン）からなる群より選択される少なくとも1種である、前記<4>に記載の半導体基板の製造方法。

[0019] <6> 前記ドナー元素を含むガラス粒子が、 P_2O_3 、 P_2O_5 及び Sb_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種のドナー元素含有物質と、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 及び MoO_3 からなる群より選択される少なくとも1種のガラス成分物質と、を含有する、前記<4>

又は<5>に記載の半導体基板の製造方法。

[0020] <7> 前記 p 型拡散層及び前記 n 型拡散層上にパッシベーション層を形成する工程を更に含む、前記<1>～<6>のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[0021] <8> 前記パッシベーション層が、酸化ケイ素、窒化珪素及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種を含有する、前記<7>に記載の半導体基板の製造方法。

[0022] <9> 前記<1>～<8>のいずれか一項に記載の製造方法によって得られる、p 型拡散層及び n 型拡散層を有する半導体基板。

[0023] <10> 前記<1>～<3>のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる半導体基板の p 型拡散層上に電極を形成する工程を有する、太陽電池素子の製造方法。

[0024] <11> 前記<4>～<6>のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる半導体基板の n 型拡散層上に電極を形成する工程を有する、太陽電池素子の製造方法。

[0025] <12> 前記<10>又は<11>に記載の製造方法によって得られる太陽電池素子。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、複雑な工程を必要とせず簡便な方法で、一の半導体基板の異なる箇所に n 型拡散層及び p 型拡散層を有する半導体基板を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本実施形態にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本実施形態にかかる両面受光型太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工

程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。更に本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0029] また、本明細書において、「含有率」とは、特に記載がなければ、不純物拡散層形成組成物の全量を100質量%としたときの、各成分の質量%を表す。また、本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

[0030] <拡散層を有する半導体基板の製造方法>

本発明の拡散層を有する半導体基板の製造方法は、半導体基板上の少なくとも一部に、アクセプター元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有するp型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱処理によって前記アクセプター元素を前記半導体基板に拡散させてp型拡散層を形成する工程（第一の拡散工程）と、前記p型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、前記半導体基板にリンを拡散させてn型拡散層を形成する工程（第二の拡散工程）と、を含む。第二の拡散工程におけるリンの拡散は、 POCl_3 等を用いるガス拡散法を用いても、リン酸等を含む液を部分的又は全面に付与する方法を用いてもよい。

[0031] また、本発明の拡散層を有する半導体基板の製造方法は、半導体基板上の少なくとも一部に、ドナー元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有するn型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱処理によって、前記ドナー元素を前記半導体基板に拡散させてn型拡散層を形成する工程（第一の拡散工程）と、前記n型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、前記半導体基板にホウ素を拡散させてp型拡散層を形成する工程（第二の拡散工程）と、を含む。第二の拡散工程におけるホウ素の拡散は、 BBr_3 、 B

C I₃等を用いるガス拡散法を用いても、ホウ酸等を含む液を部分的又は全面に付与する方法を用いてもよい。

[0032] このように本発明は、第一の拡散工程及び第二の拡散工程により一の半導体基板の異なる箇所に n 型拡散層と p 型拡散層とを形成する。第一の拡散工程が、p 型拡散層形成組成物を付与する工程と、アクセプター元素を半導体基板に拡散させて p 型拡散層を形成する工程とを有する場合、第二の拡散工程は、p 型拡散層形成組成物の熱処理物をマスクにしてリンを拡散させる工程を有する。第一の拡散工程の p 型拡散層形成組成物を、n 型拡散層形成組成物に代えてもよく、この場合、第二の拡散工程では、n 型拡散層形成組成物の熱処理物をマスクにしてホウ素を拡散させる。

[0033] 第一の拡散工程において、ドーパント材料としてドナー元素含有ガラス粒子又はアクセプター元素含有ガラス粒子を用いることで、ドナー元素又はアクセプター元素は揮発し難くなり、半導体基板上に p⁺層又は n⁺層のいずれかを位置選択的に形成できる。また、ドナー元素含有ガラス粒子又はアクセプター元素含有ガラス粒子は、ドナー元素又はアクセプター元素を半導体基板に拡散する際に軟化又は溶融するため、その熱処理物はクラックが少ない緻密な層を形成する。そのため、この熱処理物の層はマスク性能が高く、そのままマスク層として利用することができる。このように本発明では、従来の製造方法で必要であったエッチング工程及びマスク層の形成工程を簡略化でき、第二の拡散工程において n⁺層又は p⁺層を簡便に形成することが可能である。

[0034] 以下では、まず、本発明の製造方法で使用する n 型拡散層形成組成物、p 型拡散層形成組成物及び半導体基板について説明し、次にこれらを用いて半導体基板に拡散層を形成する方法について説明する。

[0035] (n 型拡散層形成組成物)

本発明に係る n 型拡散層形成組成物は、少なくとも、ドナー元素を含むガラス粒子の少なくとも 1 種と、分散媒の少なくとも 1 種と、を含有し、更に塗布性等を考慮してその他の添加剤を必要に応じて含有してもよい。

ここで、n型拡散層形成組成物とは、ドナー元素を含有し、半導体基板に付与した後にこのドナー元素を熱拡散することで半導体基板にn型拡散層を形成することが可能な材料をいう。ドナー元素をガラス粒子中に含むn型拡散層形成組成物を用いることで、所望の部位にn型拡散層が形成され、不要な領域にn型拡散層が形成されることを抑制できる。

[0036] したがって、本発明に係るn型拡散層形成組成物を適用すれば、従来広く採用されている気相反応法とは異なり付与領域のパターニングが可能となり、工程が簡易化される。尚、リン酸、五酸化ニリン、リン酸エステル等の揮発性の高いリン化合物を用いてn型拡散層とp型拡散層とを一括して形成しようとする、リン化合物を付与した領域以外にもリンが拡散されることになる。これは、一般的にリンよりもホウ素等のアクセプター元素の方が半導体基板中への拡散速度が遅いため、アクセプター元素を十分に拡散させようとする、リン拡散よりも高い温度（例えば、900℃～950℃）で拡散することになり、リン等のドナー元素が揮発し易くなるためである。

[0037] なお、本発明に係るn型拡散層形成組成物に含有されるガラス粒子は熱処理（焼成）により溶融し、n型拡散層の上にガラス層を形成する。しかし、従来の気相反応法、及びリン酸塩含有の溶液又はペーストを付与する方法においても、n型拡散層の上にガラス層が形成されており、よって本発明において生成したガラス層は、従来の方法と同様に、エッチングにより除去することができる。したがって本発明に係るn型拡散層形成組成物は、従来の方法と比べても不要な生成物を発生させず、工程を増やすこともない。

[0038] また、ガラス粒子中のドナー成分は拡散のための熱処理（焼成）中でも揮散しにくいため、揮散ガスの発生によって所望の領域以外にまでn型拡散層が形成されるということが抑制される。この理由として、ドナー成分がガラス粒子中の元素と結合しているか、又はガラス中に取り込まれているため、揮散しにくいことが考えられる。

[0039] 更に、本発明に係るn型拡散層形成組成物は、ドナー元素の濃度を調整することで、所望の部位に所望の濃度のn型拡散層を形成することが可能であ

ることから、 n 型ドーパント濃度の高い選択的な領域を形成することが可能となる。一方、 n 型拡散層の一般的な方法である気相反応法や、リン酸塩含有溶液を用いる方法によって n 型ドーパント濃度の高い選択的な領域を形成することは一般には困難である。

[0040] 本発明に係るドナー元素を含むガラス粒子について、詳細に説明する。

ドナー元素とは、半導体基板中にドーピングさせることによって n 型拡散層を形成することが可能な元素である。ドナー元素としては第15族の元素が使用でき、例えばP（リン）、Sb（アンチモン）、Bi（ビスマス）、As（ヒ素）等が挙げられる。安全性、ガラス化の容易さ等の観点から、P及びSbからなる群より選択される少なくとも1種が好適である。

[0041] ドナー元素を含むガラス粒子は、例えば、ドナー元素含有物質とガラス成分物質とを含んで形成できる。ドナー元素をガラス粒子に導入するために用いるドナー元素含有物質としては、例えば、 P_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 及び As_2O_3 が挙げられ、 P_2O_3 、 P_2O_5 及び Sb_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0042] ガラス成分物質としては、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 MnO 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Lu_2O_3 等が挙げられ、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 及び MoO_3 から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 及び MoO_3 から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0043] ドナー元素を含むガラス粒子は、必要に応じて成分比率を調整することによって、熔融温度、軟化点、ガラス転移点、化学的耐久性等を制御することが可能である。

[0044] ドナー元素を含むガラス粒子の具体例としては、前記ドナー元素含有物質と前記ガラス成分物質の双方を含む系が挙げられ、 $P_2O_5-SiO_2$ （ドナー元素含有物質－ガラス成分物質の順で記載、以下同様）含有ガラス粒子、 $P_2O_5-K_2O$ 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-Na_2O$ 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-Li_2O$ 含有ガラス粒子、 P_2O_5-BaO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-SrO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-CaO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-MgO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-BeO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-ZnO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-CdO 含有ガラス粒子、 P_2O_5-PbO 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-V_2O_5$ 含有ガラス粒子、 P_2O_5-SnO 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-GeO_2$ 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-TeO_2$ 含有ガラス粒子等のドナー元素含有物質として P_2O_5 を含むガラス粒子、前記の P_2O_5 を含むガラス粒子における P_2O_5 の代わりにドナー元素含有物質として Sb_2O_3 を含むガラス粒子が挙げられる。

なお、 $P_2O_5-Sb_2O_3$ 含有ガラス粒子、 $P_2O_5-As_2O_3$ 含有ガラス粒子等のように、2種類以上のドナー元素含有物質を含むガラス粒子でもよい。

上記では2成分を含む複合ガラス粒子を例示したが、 $P_2O_5-SiO_2-V_2O_5$ 、 $P_2O_5-SiO_2-CaO$ 等、3成分以上の物質を含むガラス粒子でもよい。

[0045] ガラス粒子中のガラス成分物質の含有比率は、熔融温度、軟化点、ガラス転移点及び化学的耐久性を考慮して適宜設定することが望ましく、一般には、0.1質量%～95質量%であることが好ましく、0.5質量%～90質量%であることがより好ましい。

[0046] また、ガラス成分物質として、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 SnO 、 ZrO_2 及び MoO_3 から選択される少なくとも1種を含有するガラス粒子である場合、拡散のための熱処理によって生成したシリコン基板との反応物が、フッ酸処理時に残渣として残らないため、好ましい。また、ガラス成分物質として酸化バナジウム V_2O_5 を含むガラス粒子（例えば $P_2O_5-V_2O_5$ 含

有ガラス粒子)の場合には、熔融温度及び軟化点を降下させる観点から、 V_2O_5 の含有比率は、1質量%～50質量%であることが好ましく、3質量%～40質量%であることがより好ましい。

[0047] ガラス粒子の軟化点は、拡散のための熱処理時の拡散性、液だれ等の観点から、200℃～1000℃であることが好ましく、300℃～980℃であることがより好ましく、ガラス粒子の半導体基板に対する高い濡れ性によってドナー元素を半導体基板に均一に拡散させる観点から、400℃～970℃であることが更に好ましく、拡散温度でのガラスの低揮発性の観点から、800℃～960℃であることが特に好ましい。

[0048] 上記範囲の軟化点のガラス粒子を用いることで、拡散のための熱処理時に均一に半導体基板へ追従することができ、n型拡散層組成物の熱処理物をマスク層として利用する際のマスク性能が十分となる。

[0049] 尚、従来の塗布型のドーパント材料では熱処理後の熱処理物にピンホール等が存在していたのに対して、本発明に係るn型拡散層形成組成物は熱処理において一度軟化して半導体基板を覆うため、熱処理物でのピンホール等の発生が抑えられ、熱処理物のマスク性能が高くなる。

[0050] ガラスの軟化点は、示差熱分析(DTA)法で測定できる。具体的には、示差熱分析(DTA)装置を用い、リファレンスに α -アルミナを用い加熱速度約10K/分で測定を行い、得られたDTA曲線の微分曲線の第二吸熱ピークを軟化点とすることができる。測定雰囲気特に制限はなく、ガラス粒子が化学的に安定な雰囲気中で測定することが好ましい。

[0051] ドナー元素を含むガラス粒子の形状としては、略球状、扁平状、ブロック状、板状、鱗片状等が挙げられ、n型拡散層形成組成物とした場合の半導体基板への塗布性及び均一拡散性の点から、略球状、扁平状又は板状であることが望ましい。

[0052] ドナー元素を含むガラス粒子の粒径は、100 μ m以下であることが好ましい。100 μ m以下の粒径を有するガラス粒子を用いた場合には、平滑な塗膜が得られやすい。更に、ガラス粒子の粒径は50 μ m以下であることが

より好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが極めて好ましい。なお、下限は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

ここで、ドナー元素を含むガラス粒子の粒径は、粒度分布において小径側からの体積累積 50% に対応する粒子径 $D_{50}\%$ を表し、レーザー散乱回折法粒度分布測定装置等により測定することができる。

[0053] ドナー元素を含むガラス粒子は、以下の手順で作製される。

まず、原料、例えば、前記ドナー元素含有物質及びガラス成分物質を秤量し、るつぼに充填する。るつぼの材質としては白金、白金－ロジウム、イリジウム、アルミナ、石英、炭素等が挙げられ、熔融温度、雰囲気、熔融物質との反応性等を考慮して適宜選ばれる。

次に、電気炉でガラス組成に応じた温度で加熱し融液とする。このとき融液が均一となるよう攪拌することが望ましい。得られた融液をジルコニア基板やカーボン基板等の上に流し出して融液をガラス化する。そして、ガラスを粉碎し粉末状とする。粉碎にはジェットミル、ビーズミル、ボールミル等公知の装置を適用できる。

[0054] n型拡散層形成組成物中の、ドナー元素を含むガラス粒子の含有比率は、塗布性、ドナー元素の拡散性等を考慮し決定される。一般には、n型拡散層形成組成物中のガラス粒子の含有比率は、 $0.1\text{ 質量}\%$ ～ $95\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $1\text{ 質量}\%$ ～ $90\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $1.5\text{ 質量}\%$ ～ $85\text{ 質量}\%$ であることが更に好ましく、 $2\text{ 質量}\%$ ～ $80\text{ 質量}\%$ が特に好ましい。

[0055] n型拡散層形成組成物の全固形分中の、無機化合物成分の含有比率は、 $40\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $60\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $70\text{ 質量}\%$ 以上であることが更に好ましく、 $80\text{ 質量}\%$ 以上が特に好ましい。

前記無機化合物成分中の、ドナー元素を含むガラス粒子の含有比率は、 $50\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $75\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ま

しく、85質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

[0056] 次に、分散媒について説明する。

分散媒とは、組成物中において上記ガラス粒子を分散させる媒体である。具体的に分散媒としては、バインダー及び溶剤が採用される。

[0057] バインダーとしては、ポリビニルアルコール；ポリアクリルアミド樹脂；ポリビニルアミド樹脂；ポリビニルピロリドン樹脂；ポリエチレンオキサイド樹脂；ポリスルホン樹脂；アクリルアミドアルキルスルホン樹脂；セルロースエーテル、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体；ゼラチン、ゼラチン誘導体；澱粉、澱粉誘導体；アルギン酸ナトリウム化合物；キサンタン；グアーガム、グアーガム誘導体；スクレログルカン、スクレログルカン誘導体；トラガカント、トラガカント誘導体；デキストリン、デキストリン誘導体；（メタ）アクリル酸樹脂；アルキル（メタ）アクリレート樹脂、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート樹脂等の（メタ）アクリル酸エステル樹脂；ブタジエン樹脂；スチレン樹脂；ブチラール樹脂；これらの共重合体；シロキサン樹脂等を適宜選択しうる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

ここで、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0058] これらの中でも、分解性、及びスクリーン印刷した際の液ダレ防止の観点から、バインダーとしては、アクリル酸樹脂、ブチラール樹脂又はセルロース誘導体を含むことが好ましく、少なくともセルロース誘導体を含むことが好ましい。セルロース誘導体としてはエチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースを例示することができ、これらの中でもエチルセルロースを用いることが好ましい。バイ

ンダーは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0059] バインダーの分子量は特に制限されず、組成物としての所望の粘度を鑑みて適宜調整することが望ましい。p型拡散層形成組成物がバインダーを含有する場合、バインダー含有率は、p型拡散層形成組成物中、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、3質量%～25質量%であることがより好ましく、3質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0060] 溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルーn-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルーn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルーn-ペンチルケトン、メチルーn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のケトン溶剤；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルーn-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルーn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルーn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルーn-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルーn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルーn-ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレン

グリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル等のエーテル溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 sec -ブチル、酢酸 n -ペンチル、酢酸 sec -ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールエ

チルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリエチレングリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のエステル溶剤；アセトニトリル、*N*-メチルピロリジノン、*N*-エチルピロリジノン、*N*-プロピルピロリジノン、*N*-ブチルピロリジノン、*N*-ヘキシルピロリジノン、*N*-シクロヘキシルピロリジノン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、イソボルニルシクロヘキサノール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル（セロソルブ）、エチレングリコールモノフェニルエーテル

、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ーヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル溶剤；テルピネン、テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、ピネン、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン溶剤；イソボルニルシクロヘキサノール、イソボルニルフェノール、1-イソプロピル-4-メチル-ビスクロ〔2, 2〕オクター5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、 p -メンテニルフェノール；及び水が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

これらの中でも、半導体基板への塗布性の観点から、分散媒としては、水、アルコール溶剤、グリコールモノエーテル溶剤、又はテルペン溶剤が好ましく、水、アルコール、セロソルブ、テルピネオール、ジエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、又は酢酸ジエチレングリコールモノー n ーブチルエーテルが好ましく、水、アルコール、テルピネオール又はセロソルブが好ましい。

[0061] n 型拡散層形成組成物中の分散媒の含有比率は、塗布性、ドナー元素濃度等を考慮し決定される。 n 型拡散層形成組成物の粘度は、塗布性を考慮して、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 1000000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 500000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。

[0062] 更に、 n 型拡散層形成組成物は、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、上記ガラス粒子と反応しやすい金属が挙げられる。

n 型拡散層形成組成物は、半導体基板上に付与され、高温で熱処理されることで n 型拡散層を形成し、その際に表面にガラスが形成される。このガラ

スは、フッ酸等の酸に浸漬して除去されるが、ガラスの種類によっては除去し難いものがある。その場合に、A g、M n、C u、F e、Z n、S i等の金属を添加しておくことにより、酸洗浄後に容易にガラスを除去することができる。これらのなかでも、A g、S i、C u、F e、Z n及びM nから選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、A g、S i及びZ nから選択される少なくとも1種を用いることがより好ましく、A gであることが特に好ましい。

[0063] 前記金属の含有比率は、ガラスの種類及び当該金属の種類によって適宜調整することが望ましく、一般的には上記ガラス粒子に対して0.01質量%～10質量%であることが好ましい。

[0064] (p型拡散層形成組成物)

本発明に係るp型拡散層形成組成物は、少なくとも、アクセプター元素を含むガラス粒子の少なくとも1種と、分散媒の少なくとも1種と、を含有し、更に塗布性等を考慮してその他の添加剤を必要に応じて含有してもよい。

ここで、p型拡散層形成組成物とは、アクセプター元素を含有し、半導体基板に付与した後にこのアクセプター元素を熱拡散することで半導体基板にp型拡散層を形成することが可能な材料をいう。アクセプター元素をガラス粒子中に含むp型拡散層形成組成物を用いることで、所望の部位にp型拡散層が形成され、不要な領域にp型拡散層が形成されることを抑制できる。

[0065] また、ガラス粒子中のアクセプター元素は拡散のための熱処理（焼成）中でも揮散しにくいため、揮散ガスの発生によって所望の領域以外にまでp型拡散層が形成されるということが抑制される。この理由として、アクセプター元素がガラス粒子中の元素と結合しているか、又はガラス中に取り込まれているため、揮散しにくいことが考えられる。

[0066] 更に、本発明に係るp型拡散層形成組成物は、アクセプター元素の濃度を調整することで、所望の部位に所望の濃度のp型拡散層を形成することが可能であることから、p型ドーパント濃度の高い選択的な領域を形成することが可能となる。

[0067] 本発明に係るアクセプター元素を含むガラス粒子について、詳細に説明する。

アクセプター元素とは、半導体基板中にドーピングさせることによってp型拡散層を形成することが可能な元素である。アクセプター元素としては第13族の元素が使用でき、例えば、B（ほう素）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）等が挙げられ、B（ほう素）、Al（アルミニウム）及びGa（ガリウム）からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、ガラス化の容易さ等の観点から、B又はGaが好適である。

[0068] アクセプター元素を含むガラス粒子は、例えば、アクセプター元素含有物質とガラス成分物質とを含んで形成できる。アクセプター元素をガラス粒子に導入するために用いるアクセプター元素含有物質としては、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、及び Ga_2O_3 が挙げられ、 B_2O_3 、 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0069] ガラス成分物質としては、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Tl_2O 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 MnO 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 及び Lu_2O_3 等が挙げられ、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Tl_2O 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 及び MnO から選択される少なくとも1種を用いることが、好ましい。

[0070] また、アクセプター元素を含むガラス粒子は、必要に応じて成分比率を調整することによって、溶融温度、軟化点、ガラス転移点、化学的耐久性等を制御することが可能である。

[0071] アクセプター元素を含むガラス粒子の具体例としては、アクセプター元素含有物質とガラス成分物質の双方を含むガラス粒子が挙げられ、 $B_2O_3-SiO_2$ （アクセプター元素含有物質－ガラス成分物質の順で記載、以下同様）含有ガラス粒子、 B_2O_3-ZnO 含有ガラス粒子、 B_2O_3-PbO 含有ガラ

ス粒子、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 含有ガラス粒子、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 含有ガラス粒子、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 含有ガラス粒子、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 含有ガラス粒子、 B_2O_3 単独含有ガラス粒子等のガラス粒子が挙げられる。

[0072] 上記では1成分ガラス及び2成分を含む複合ガラスを例示したが、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ 等必要に応じて3種類以上の複合ガラスでもよい。また、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系等のように、2種以上のアクセプター元素含有物質を含むガラス粒子でもよい。

[0073] ガラス粒子中のガラス成分物質の含有比率は、熔融温度、軟化点、ガラス転移点及び化学的耐久性等を考慮して適宜設定することが望ましく、一般には、0.1質量%～95質量%であることが好ましく、0.5質量%～90質量%であることがより好ましい。

具体的には、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ 含有ガラス粒子の場合には、CaOの含有比率は、1質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～20質量%であることがより好ましい。

[0074] アクセプター元素を含むガラス粒子の軟化点は、拡散のための熱処理時の拡散性、液だれ等の観点から、 $200^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $300^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、ガラス粒子の半導体基板に対する高い濡れ性によってアクセプター元素を半導体基板に均一に拡散させる観点及びアクセプター元素の拡散速度の観点から、 $400^\circ\text{C}\sim 880^\circ\text{C}$ であることが更に好ましく、拡散温度でのガラスの低揮発性の観点から、 $700^\circ\text{C}\sim 860^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0075] 上記範囲の軟化点のガラス粒子を用いることで、拡散のための熱処理時に均一に半導体基板へ追従することができ、p型拡散層組成物の熱処理物をマスク層として利用する際のマスク性能が十分となる。つまり、従来の塗布型のドーパント材料では熱処理後の熱処理物にピンホール等が存在していたのに対して、本発明に係るp型拡散層形成組成物は熱処理において一度軟化して半導体基板を覆うため、熱処理物でのピンホール等の発生が抑えられ、熱処理物のマスク性能が高くなる。アクセプター元素を含むガラス粒子の軟化

点は、ドナー元素を含むガラス粒子の軟化点の測定方法と同様である。

[0076] アクセプター元素を含むガラス粒子の形状としては、略球状、扁平状、ブロック状、板状及び鱗片状等が挙げられ、*n*型拡散層形成組成物とした場合の半導体基板への塗布性及び均一拡散性の点から、略球状、扁平状又は板状であることが望ましい。

[0077] アクセプター元素を含むガラス粒子の平均粒径は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するガラス粒子を用いた場合には、平滑な塗膜が得られやすい。更に、ガラス粒子の平均粒径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより望ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に望ましい。なお、下限は特に制限されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

ここで、アクセプター元素を含むガラスの平均粒径は、粒度分布において小径側からの体積累積 50% に対応する粒子径 $D_{50}\%$ を表し、レーザー散乱回折法粒度分布測定装置等により測定することができる。

[0078] アクセプター元素を含むガラス粒子は、以下の手順で作製される。

まず、原料、例えば、アクセプター元素含有物質及びガラス成分物質を秤量し、るつぼに充填する。るつぼの材質としては白金、白金－ロジウム、イリジウム、アルミナ、石英、炭素等が挙げられ、溶融温度、雰囲気、溶融物質との反応性、不純物の混入等を考慮して適宜選ばれる。

次に、電気炉でガラス組成に応じた温度で加熱し融液とする。このとき融液が均一となるよう攪拌することが望ましい。得られた融液をジルコニア基板、カーボン基板等の上に流し出して融液をガラス化する。そして、ガラスを粉砕し粉末状とする。粉砕にはジェットミル、ビーズミル、ボールミル等公知の装置を適用できる。

[0079] *p*型拡散層形成組成物中の、アクセプター元素を含むガラス粒子の含有比率は、塗布性、アクセプター元素の拡散性等を考慮して決定される。一般には、*p*型拡散層形成組成物中のガラス粒子の含有比率は、 $0.1\text{ 質量}\%\sim 95\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $1\text{ 質量}\%\sim 90\text{ 質量}\%$ であることがより好

ましく、1.5質量%～85質量%であることが更に好ましく、2質量%～80質量%が特に好ましい。

[0080] p型拡散層形成組成物の全固形分中の、無機化合物成分の含有比率は、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。

前記無機化合物成分中の、アクセプター元素を含むガラス粒子の含有比率は、50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

[0081] p型拡散層形成組成物に用いることのできる分散媒は、n型拡散層形成組成物で例示した分散媒と同様であり、好適な分散媒についても同様である。

[0082] p型拡散層形成組成物中の分散媒の含有比率は、塗布性、アクセプター元素濃度等を考慮し決定される。p型拡散層形成組成物の粘度は、塗布性を考慮して、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 1000000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 500000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。

[0083] (半導体基板)

半導体基板は特に制限されず、通常のを適用することができる。シリコン基板、リン化ガリウム基板、窒化ガリウム基板、ダイヤモンド基板、窒化アルミニウム基板、窒化インジウム基板、ヒ化ガリウム基板、ゲルマニウム基板、セレン化亜鉛基板、テルル化亜鉛基板、テルル化カドミウム基板、硫化カドミウム基板、リン化インジウム基板、炭化シリコン基板、シリコンゲルマニウム基板、銅インジウムセレン基板等が挙げられる。太陽電池素子に用いる場合には、半導体素子は、シリコン基板、ゲルマニウム基板、又は炭化ケイ素基板であることが好ましく、シリコン基板であることがより好ましい。

[0084] (半導体基板の製造方法)

本発明の半導体基板の製造方法では、第一の拡散工程において、半導体基

板上の少なくとも一部に p 型拡散層形成組成物又は n 型拡散層形成組成物を付与し、その後、熱処理によってアクセプター元素又はドナー元素を半導体基板に拡散させて p 型拡散層又は n 型拡散層を形成する。そして、第二の拡散工程において、p 型拡散層形成組成物の熱処理物又は n 型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして用い、半導体基板にリン又はホウ素を拡散させて n 型拡散層又は p 型拡散層を形成する。

[0085] 第一の拡散工程と第二の拡散工程は一連で行ってもよい。例えば、第二の拡散工程でガス拡散法を適用する場合、第一の拡散工程における熱処理はドーパント及びアクセプターを含まないガス雰囲気下（例えば、窒素雰囲気下）で行い、その後ドーパント又はアクセプターを含むガス雰囲気に切り替えて、第一の拡散工程から第二の拡散工程に連続的に移行して、一連の熱処理工程としてもよい。

[0086] 本発明の半導体基板の製造方法では、p 型拡散層及び n 型拡散層上にパッシベーション層を形成する工程を更に有していてもよい。パッシベーション層は、酸化ケイ素、窒化珪素及び酸化アルミニウムから選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0087] 以下では、本発明の半導体基板の製造方法の一例を、バックコンタクト型太陽電池素子の製造方法の中で説明する。このバックコンタクト型太陽電池素子の製造方法では、半導体基板としてシリコン基板を用い、第一の拡散工程において p⁺層を形成してから、第二の拡散工程において n⁺層を形成する方法を説明する。しかしながら本発明ではこの工程順に限定されず、n⁺層を形成してから p⁺層を形成してもよく、その場合は、n と p の文言を入れ替え、アクセプター元素をドナー元素に読み替え、リンをホウ素に読み替える。

[0088] バックコンタクト型太陽電池素子の製造方法では、まず、シリコン基板、例えば n 型シリコン基板の表面にあるダメージ層を、酸性又はアルカリ性の溶液を用いてエッチングしてダメージ層を除去する。例えば、80℃程度に加熱した 30 質量%以上の高濃度の NaOH 水溶液にシリコン基板を 5 分以上浸漬することで、シリコン基板の表面にあるダメージ層を除去できる

[0089] 次いで、アルカリ性の溶液を用いてシリコン基板の受光面側のみをエッチングし、受光面にテクスチャ構造と呼ばれる微細な凹凸構造を形成する。テクスチャ構造は、例えば、テクスチャ構造を形成したくない箇所に予め保護層を設けたシリコン基板を、水酸化カリウム及びイソプロピルアルコール（IPA）を含む約80℃程度の液に浸漬させることによって形成することができる。

[0090] シリコン基板の片面のみにテクスチャ構造を形成するには、シリコン基板の他方の面に耐水溶性のレジストを付与して、シリコン基板全面を水酸化カリウム水溶液に浸す、又はフローティング装置を用いて、シリコン基板の片面のみを水酸化カリウム水溶液に浸すことで形成することができる。レジストを使用した場合には、テクスチャ構造形成工程後に、レジストを除去する。

[0091] 次に、シリコン基板の受光面とは反対側の裏面側の表面上に、パターン状にp型拡散層形成組成物を付与し、熱処理することで、シリコン基板の裏面にp⁺層を形成する。

[0092] p型拡散層形成組成物の付与方法は特に制限されず、通常用いられる方法を用いることができる。例えば、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等の印刷法、スピコート法、刷毛塗り法、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコート法、インクジェット法等を用いることができ、印刷法、スプレー法、インクジェット法等のパターニングが可能な方法が好ましい。

p型拡散層形成組成物の付与量としては特に制限はない。例えば、ガラス粒子量として0.01g/m²～100g/m²となるようにp型拡散層形成組成物をシリコン基板に付与することができ、0.1g/m²～10g/m²とすることが好ましい。

[0093] シリコン基板上にp型拡散層形成組成物が付与された後には、分散媒の少なくとも一部を除去する加熱工程を設けてもよい。加熱工程においては、例えば、100℃～300℃で加熱処理することで、溶剤の少なくとも一部を揮発させることができる。また、例えば、200℃～700℃で加熱処理す

ることで、バインダーの少なくとも一部を除去してもよい。

[0094] p型拡散層を形成する際の熱処理温度は、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $870^{\circ}\text{C}\sim 1030^{\circ}\text{C}$ が更に好ましく、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0095] p型拡散層を形成するための熱処理におけるガス雰囲気としては特に制限は無く、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、クリプトン等の混合ガス雰囲気であることが好ましい。

[0096] 次に、p型拡散層形成組成物の熱処理物をマスク層として残しながら、n型拡散層を形成する。n型拡散層は、ガス拡散法及び塗布拡散法のいずれの方法で形成してもよい。ガス拡散法では、 POCl_3 等のバブリングガスを流しながら、シリコン基板を $750^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱してリンをシリコン基板に拡散させる。塗布拡散法では、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、酸化リン、リン酸エステル等を含む液をシリコン基板に付与し、シリコン基板を $750^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱してリンをシリコン基板に拡散させる。付与方法は、特に制限されず通常用いられる方法を用いることができる。例えば、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等の印刷法、スピンコート法、刷毛塗り、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコート法、インクジェット法等を用いて行うことができ、印刷法、スプレー法、インクジェット法等のパターニングが可能な方法が好ましい。

[0097] 第一の拡散工程でn型拡散層を形成してから第二の拡散工程でp型拡散層を形成する場合においても、第二の拡散工程はガス拡散法及び塗布拡散法のいずれを用いてもよい。多面ガス拡散法によりp型拡散層を形成する場合、 BBr_3 、 BCl_3 等のバブリングガスを流しながら、シリコン基板を $850^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱してホウ素をシリコン基板に拡散させる。塗布拡散によりp型拡散層を形成する場合は、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸エステル等を含む液をシリコン基板に付与し、シリコン基板を $850^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱してホウ素をシリコン基板に拡散させる。

[0098] 次に、受光面上に、反射防止層を形成する。ここで、反射防止層としては

、例えば、プラズマCVD法により形成された窒化物層を用いることができる。また、裏面側にはパッシベーション層を形成することが好ましい。パッシベーション層としては、熱酸化層、酸化アルミニウム層、SiNx層、アモルファスシリコン層を挙げることができ、蒸着法又は塗布法により形成できる。SiNx層の場合はパッシベーションと反射防止の役割を兼ねることができる。パッシベーション層は、単層構造であっても、二層構造、三層構造等の複層構造であってもよく、例えば、シリコン基板上に熱酸化層、SiNx層の順でパッシベートされていてもよい。

[0099] 次に、シリコン基板の裏面に電極が形成される。電極の形成には通常用いられる方法を特に制限なく用いることができる。

例えば、金属粒子及びガラス粒子を含む表面電極用金属ペーストを、拡散層形成領域上に所望の形状となるよう付与し、これを熱処理（焼成）することでp型拡散層及びn型拡散層上の電極形成領域上に表面電極を形成することができる。表面電極用金属ペーストとしては、例えば、当該技術分野で常用される銀ペースト等を用いることができる。

[0100] 次に、本発明の半導体基板の製造方法の他の一例を、両面受光型太陽電池の製造方法の中で説明する。この両面受光型太陽電池の製造方法では、半導体基板としてシリコン基板を用い、第一の拡散工程においてp⁺層を形成してから、第二の拡散工程においてn⁺層を形成する方法を説明する。しかしながら本発明ではこの工程順に限定されず、n⁺層を形成してからp⁺層を形成してもよく、その場合は、nとpの文言を入れ替え、アクセプター元素をドナー元素に読み替え、リンをホウ素に読み替える。

[0101] 両面受光型太陽電池の製造方法では、まず、シリコン基板、例えばn型シリコン基板の表面にあるダメージ層を、酸性又はアルカリ性の溶液を用いてエッチングしてダメージ層を除去する。例えば、80℃程度に加熱した30質量%以上の高濃度のNaOH水溶液にシリコン基板を5分以上浸漬することで、シリコン基板の表面にあるダメージ層を除去できる

[0102] 次いで、アルカリ性の溶液を用いてシリコン基板の両面をエッチングし、

両面にテクスチャ構造と呼ばれる微細な凹凸構造を形成する。テクスチャ構造は、例えば、シリコン基板を水酸化カリウムとイソプロピルアルコール（IPA）とを含む約80℃程度の液に浸漬させることによって形成することができる。

[0103] 次に、シリコン基板の少なくとも一部に、p型拡散層形成組成物を付与し、p型拡散層形成組成物及び付与されたシリコン基板を熱処理してp型拡散層を部分的に形成する。

[0104] p型拡散層形成組成物の付与方法は特に制限されず、通常用いられる方法を用いることができる。例えば、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等の印刷法、スピコート法、刷毛塗り、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコート法、インクジェット法等を用いることができ、印刷法、スプレー法、インクジェット法等のパターニングが可能な方法が好ましい。

p型拡散層形成組成物の付与量としては特に制限はない。例えば、ガラス粒子量として $0.01\text{ g/m}^2 \sim 100\text{ g/m}^2$ となるようにp型拡散層形成組成物をシリコン基板に付与することができ、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。

[0105] シリコン基板上にp型拡散層形成組成物が付与された後には、分散媒の少なくとも一部を除去する加熱工程を設けてもよい。加熱工程においては、例えば、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で加熱処理することで、溶剤の少なくとも一部を揮発させることができる。また、例えば、 $200^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱処理することで、バインダーの少なくとも一部を除去してもよい。

[0106] p型拡散層を形成する際の熱処理温度は、 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $850^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $870^\circ\text{C} \sim 1030^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

[0107] p型拡散層を形成するための熱処理におけるガス雰囲気としては特に制限は無く、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、クリプトン等の混合ガス雰囲気であることが好ましい。

[0108] 次に、p型拡散層形成組成物の熱処理物をマスク層として残しながら、n

型拡散層を形成する。n型拡散層は、ガス拡散法及び塗布拡散法のいずれの方法で形成してもよい。ガス拡散法では、 POCl_3 等のガスをバブリングした N_2 を流しながら、シリコン基板を $750^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ の温度に加熱してリンをシリコン基板に拡散させる。塗布拡散法では、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、酸化リン、リン酸エステル等を含む液をシリコン基板に付与し、シリコン基板を $750^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ の温度に加熱してリンをシリコン基板に拡散させる。付与方法は、特に制限されず通常用いられる方法を用いることができる。例えば、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等の印刷法、スピンコート法、刷毛塗り法、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコート法、インクジェット法等を用いて行うことができ、印刷法、スプレー法、インクジェット法等のパターニングが可能な方法が好ましい。

[0109] 第一の拡散工程でn型拡散層を形成してから第二の拡散工程でp型拡散層を形成する場合においても、第二の拡散工程はガス拡散法及び塗布拡散法のいずれを用いてもよい。多面ガス拡散法によりp型拡散層を形成する場合、 BBr_3 、 BCl_3 等のガスをバブリングした N_2 を流しながら、シリコン基板を $850^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ の温度に加熱してホウ素をシリコン基板に拡散させる。塗布拡散によりp型拡散層を形成する場合は、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸エステル等を含む液をシリコン基板に付与し、シリコン基板を $850^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ の温度に加熱してホウ素をシリコン基板に拡散させる。

[0110] 次に、両面に反射防止層又はパッシベーション層が形成される。ここで、反射防止層とパッシベーション層とを兼ねることができる層としては、例えば、プラズマCVD法により形成された窒化物層が挙げられる。また、この層は、単層構造であっても、二層構造、三層構造等の複層構造であってもよい。例えば、熱酸化層、酸化アルミニウム層、 SiN_x 層、アモルファスシリコン層を積層したものがあり、プラズマCVD法、ALD（原子層堆積）法等の蒸着法、又は塗布法により形成できる。

[0111] 次に、シリコン基板の両面にそれぞれ電極が形成される。電極の形成には通常用いられる方法を特に制限なく用いることができる。

例えば、金属粒子及びガラス粒子を含む表面電極用金属ペーストを、拡散層形成領域上に所望の形状となるよう付与し、これを熱処理（焼成）することでp型拡散層及びn型拡散層上の電極形成領域上に表面電極を形成することができる。表面電極用金属ペーストとしては、例えば、当該技術分野で常用される銀ペースト等を用いることができる。

[0112] <太陽電池素子の製造方法>

本発明の太陽電池素子の製造方法は、上記の製造方法により得られる半導体基板のp型拡散層又はn型拡散層上に電極を形成する工程を有する。

[0113] 以下では、図面を参照しながら太陽電池素子の製造方法の実施形態について説明する。

図1は、本実施形態にかかるバックコンタクト型太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す工程図を断面図として示したものである。但し、この工程図は本発明をなんら制限するものではない。

[0114] シリコン基板にn型シリコン基板を用いたときの例を図1を用いて説明する。まず、 $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 程度の厚みを有するn型シリコン基板10を用意する。このn型シリコン基板10は、CZ法、FZ法、EFG法、鋳造法等で形成された単結晶又は多結晶のシリコンインゴット等をスライスして得られ、例えば、リン等のn型不純物を $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}\sim 1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度有する。次いで、n型シリコン基板10をアルカリ水溶液で洗浄することが好ましい。アルカリ水溶液で洗浄することで、n型シリコン基板10の表面に存在する有機物、パーティクル等を除去することができ、パッシベーション効果がより向上する。アルカリ水溶液による洗浄の方法としては、一般的に知られているRCA洗浄等を例示することができる。例えば、アンモニア水－過酸化水素水の混合溶液にn型シリコン基板10を浸し、 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ で処理することで、有機物及びパーティクルを除去し洗浄することができる。洗浄時間は、10秒～10分間であることが好ましく、30秒～5分間であることがより好ましい。

[0115] 次いで、図1(a)に示すn型シリコン基板10は、アルカリエッチング

等により受光面（表面）にテクスチャ構造（ピラミッド形状、不図示）を形成し、受光面からの太陽光の反射を抑える。その後、図 1（b）に示すように、p 型拡散層形成組成物 1 1 を受光面とは反対側の裏面の一部に付与する。図 1（c）に示すように熱拡散して p 型拡散層 1 2 を形成する。このとき、p 型拡散層形成組成物 1 1 は、熱拡散のための熱処理によって熱処理物 1 1' となっている。p 型拡散層形成組成物 1 1 としては、ホウ素、アルミニウム又はガリウムを含んだガラス粒子を含む拡散ペーストを用いることができる。熱拡散温度としては 850℃～1050℃とすることが好ましい。本発明に係る p 型拡散層組成物は、ドーパントとして揮発性の低いガラス粒子を用いており、熱拡散する高温においてドーパントが揮発し難いので、付与した部分以外にはドーパントが拡散し難い。

[0116] 図 1（d）に示すように、オキシ塩化リンをバブリングしながらシリコン基板を 750℃～950℃に加熱して、リンシリケートガラス層 1 3 と n 型拡散層 1 4 とを一括して形成する。p 型拡散層形成組成物の熱処理物 1 1' がマスク層となり、p 型拡散層 1 2 が形成された箇所へのリンの拡散は抑えられる。

[0117] 次いで、図 1（e）に示すように、フッ酸等のエッチング液に浸漬することで p 型拡散層形成組成物の熱処理物 1 1' 及びリンシリケートガラス層 1 3 を除去する。

[0118] 次いで、図 1（f）に示すように、受光面及び裏面に反射防止層兼パッシベーション層 1 5 が形成される。反射防止層兼パッシベーション層 1 5 としては、窒化ケイ素層、酸化チタン層、酸化ケイ素層、酸化アルミニウム層等が挙げられる。裏面において、反射防止層兼パッシベーション層は全面又は一部の領域に形成してもよく、電極との接触部にあたる部分をエッチングしてもよい。エッチングには、フッ化アンモニウム等の化合物を用いることができる。また、反射防止層兼パッシベーション層 1 5 が窒化ケイ素層である場合には、電極形成用ペーストとしてファイヤースルー性を有するガラス粒子を含むものを用いることで、オーミックコンタクトを取ることにもできる。

反射防止層兼パッシベーション層 15 と n 型シリコン基板 10 との間に酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の表面保護層（図示せず）が更に存在していてもよく、部分的に反射防止層兼パッシベーション層 15 の組成を変えてもよい。

[0119] その後、図 1（g）に示すように、裏面側に電極形成用ペーストを付与した後に加熱処理して、p 電極 16 及び n 電極 17 を形成する。電極形成用ペーストとしてファイヤースルー性を有するガラス粒子を含むものを用いることで、裏面全面に反射防止層兼パッシベーション層 15 が形成されていても、反射防止層兼パッシベーション層 15 を貫通して、拡散層の上に、電極を形成してオーミックコンタクトを得ることができる。上記のようにして、太陽電池素子を得ることができる。

[0120] 図 2 は、本実施形態にかかる両面受光型太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す工程図を断面図として示したものである。但し、この工程図は本発明をなんら制限するものではない。図 2 では、シリコン基板として n 型シリコン基板を用いて説明する。

[0121] まず、n 型シリコン基板 10 をアルカリ水溶液で洗浄することが好ましい。アルカリ水溶液で洗浄することで、n 型シリコン基板 10 の表面に存在する有機物、パーティクル等を除去することができ、パッシベーション効果がより向上する。アルカリ水溶液による洗浄の方法としては、一般的に知られている RCA 洗浄等を例示することができる。例えば、アンモニア水－過酸化水素水の混合溶液に n 型シリコン基板 10 を浸し、60℃～80℃で処理することで、有機物及びパーティクルを除去し洗浄することができる。洗浄時間は、10 秒～10 分間であることが好ましく、30 秒～5 分間であることがより好ましい。

[0122] 次いで、図 2（a）に示す n 型シリコン基板 10 は、アルカリエッチング等により両面にテクスチャ構造（ピラミッド形状、不図示）を形成し、太陽光の反射を抑える。その後、図 2（b）に示すように、p 型拡散層形成組成物 11 を一方の面に付与する。次いで、図 2（c）に示すように熱拡散して

p型拡散層12を形成する。このとき、p型拡散層形成組成物11は、熱拡散のための熱処理によって熱処理物11'となっている。p型拡散層形成組成物11としては、ホウ素、アルミニウム又はガリウムを含んだガラス粒子を含む拡散ペーストを用いることができる。熱拡散温度としては850℃～1050℃とすることが好ましい。本発明に係るp型拡散層組成物は、ドーパントとして揮発性の低いガラス粒子を用いており、熱拡散する高温において揮発し難いので、付与した部分以外にはドーパントが拡散し難い。

[0123] 図2(d)に示すように、オキシ塩化リンをバブリングしながらn型シリコン基板10を750℃～950℃に加熱して、リンシリケートガラス層13とn型拡散層14とを一括して形成する。p型拡散層形成組成物の熱処理物11'がマスク層となり、p型拡散層12が形成された裏面へのリンの拡散は抑えられる。

[0124] 次いで、図2(e)に示すように、フッ酸等のエッチング液に浸漬することでp型拡散層形成組成物の熱処理物11'及びリンシリケートガラス層13を除去する。

[0125] 次いで、図2(f)に示すように、受光面及び裏面に反射防止層兼パッシベーション層15が形成される。反射防止層兼パッシベーション層15としては、窒化ケイ素層、酸化チタン層、酸化ケイ素層、酸化アルミニウム層等が挙げられる。反射防止層兼パッシベーション層15は受光面の全面又は一部の領域に形成してもよく、電極との接触部にあたる部分をエッチングしてもよい。エッチングには、フッ化アンモニウム等の化合物を用いることができる。また、反射防止層兼パッシベーション層15が窒化ケイ素層である場合には、電極形成用ペーストとしてファイヤースルー性を有するガラス粒子を含むものを用いることで、オーミックコンタクトを取ることにもできる。反射防止層兼パッシベーション層15とn型シリコン基板10との間に酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の表面保護層(図示せず)が更に存在していてもよく、部分的に反射防止層兼パッシベーション層15の組成を変えてもよい。

[0126] その後、図2（g）に示すように、受光面及び裏面のそれぞれに電極形成用ペーストを付与した後に加熱処理して、p電極16及びn電極17を形成する。電極形成用ペーストとしてファイヤースルー性を有するガラス粒子を含むものを用いることで、裏面全面に反射防止層兼パッシベーション層が形成されていても、反射防止層兼パッシベーション層を貫通して、拡散層の上に、電極を形成してオーミックコンタクトを得ることができる。上記のようにして、太陽電池素子を得ることができる。

[0127] <太陽電池素子>

本発明の太陽電池素子は、上述の製造方法によって得られる。これにより、本発明の太陽電池素子は、半導体基板の不要な領域に拡散層が形成されるのが抑えられ、電池性能の向上が図られる。

太陽電池素子は、電極上にタブ線等の配線材料を配置し、この配線材料を介して複数の太陽電池素子が連結されて太陽電池モジュールを構成してもよい。さらに、太陽電池モジュールは、封止材で封止されて構成されてもよい。

実施例

[0128] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、薬品は全て試薬を使用した。また「部」及び「%」は断りがない限り質量基準である。

[0129] [実施例1]

粒子形状が略球状で、D50%が $0.35\mu\text{m}$ 、軟化温度が約 800°C のガラス粒子（ B_2O_3 、 SiO_2 及び CaO を主成分とし、それぞれの含有率が30質量%、50質量%及び20質量%）10g、エチルセルロース6g、及びテルピネオール84gを混合してペースト化し、p型拡散層形成組成物を調製した。

[0130] なお、ガラス粒子の形状は、（株）日立ハイテクノロジーズ、TM-1000型走査型電子顕微鏡を用いて観察して判定した。ガラスの平均粒径はベックマン・コールター（株）、LS 13320型レーザー散乱回折法粒

度分布測定装置（測定波長：632 nm）を用いて算出した。ガラスの軟化点は（株）島津製作所、DTG-60H型示差熱・熱重量同時測定装置を用いて、示差熱（DTA）曲線により求めた。示差熱分析測定には、リファレンスに α -アルミナを用い、加熱速度10 K/分、空気を5 mL/分で流しながら測定した。得られたDTA曲線の微分曲線の第二吸熱ピークを軟化点として算出した。

[0131] 次に、n型シリコン基板（表面テクスチャ加工）の一方の面にp型拡散層形成組成物をスクリーン印刷により、ベタ状に付与し、150℃で1分間乾燥させた。

[0132] 次に、 O_2 ：8 L/min、 N_2 ：2 L/minを流した拡散炉（光洋サーモシステム（株）、206A-M100）中にて、700℃に設定した状態でn型シリコン基板を入れ、その後、950℃まで15℃/minで昇温し、950℃で30分間熱処理してp型拡散層を形成した。次いで、830℃まで10℃/minで降温し、830℃にて O_2 ：0.3 L/min、 N_2 ：4.5 L/min、 $POCl_3$ ガスをバブリングした N_2 ：1.5 L/minを流した拡散炉中にて5 min処理後、 $POCl_3$ ガスをバブリングした N_2 を流すのを止めて O_2 ：0.3 L/min、 N_2 ：4.5 L/minのガス中で、同温度にて12 min熱処理して、p型拡散層組成物が付与された領域以外にn型拡散層を形成した。その後、700℃まで10℃/minで降温し、拡散炉からn型シリコン基板を取り出した。

[0133] 続いて、n型シリコン基板の表面に残存したガラス層（p型拡散層形成組成物の熱処理物11'及びリンシリケートガラス層13）をフッ酸によって除去した。p型拡散層形成組成物を付与したp型拡散層領域（電極形成領域）のシート抵抗の平均値は46 Ω /□、p型拡散層形成組成物を付与した面とは反対面に形成されたn型拡散層領域（電極形成領域）のシート抵抗の平均値は55 Ω /□であった。

[0134] 次いで、n型シリコン基板のエッジ（側面）を80℃に加温した10質量% NaOH水溶液に1 min浸し、エッジアイソレーションを行った。

[0135] 次いで、 n 型拡散層を形成した面に窒化珪素を蒸着することで反射防止層を形成した。また、 p 型拡散層を形成した面にはALD法で酸化アルミニウムを蒸着し、パッシベーション層を形成した。

[0136] 次に、印刷マスクを用いて、両面にそれぞれ、銀電極（デュポン社、PV159A）をスクリーン印刷により形成した。次いで、 150°C で乾燥後、トンネル型焼成炉（（株）ノリタケカンパニーリミテド）を用いて 700°C で焼成して太陽電池素子を作製した。作製後の太陽電池素子ソーラシュミレータ（（株）ワコム電創、XS-155S-10）を用いて発電特性を評価した。発電性能は、 J_{sc} （短絡電流密度）、 V_{oc} （開放電圧）、 FF （曲線因子）及び η （変換効率）について、それぞれJIS-C-8913（2005年度）及びJIS-C-8914（2005年度）に準拠して測定した。 J_{sc} （短絡電流密度）、 V_{oc} （開放電圧）、 FF （曲線因子）及び η （変換効率）は、それぞれ、 30.93 mA/cm^2 、 594 mV 、 0.78 及び 14.3% であった。

[0137] （マスク性能の評価）

p 型拡散層形成組成物を n 型シリコン基板（表面ミラー加工）に付与し、 $\text{O}_2: 8\text{ L/min}$ 、 $\text{N}_2: 2\text{ L/min}$ を流した拡散炉中にて、 700°C に設定した状態で n 型シリコン基板を入れ、その後、 950°C まで 15°C/min で昇温し、 950°C で30分間熱処理して p 型拡散層を形成した。次いで、 830°C まで 10°C/min で降温し、 830°C にて $\text{O}_2: 0.3\text{ L/min}$ 、 $\text{N}_2: 4.5\text{ L/min}$ 、 POCl_3 ガスをバブリングした $\text{N}_2: 1.5\text{ L/min}$ を流した拡散炉中にて5分間処理後、 POCl_3 ガスをバブリングした N_2 を流すのを止めて $\text{O}_2: 0.3\text{ L/min}$ 、 $\text{N}_2: 4.5\text{ L/min}$ のガス中で、同温度にて12分間熱処理して p 型拡散層組成物の熱処理物が付与された領域以外に n 型拡散層を形成した。その後、 700°C まで 10°C/min で降温し、拡散炉から n 型シリコン基板を取り出した。

[0138] 続いて、 n 型シリコン基板の表面に残存したガラス層（ p 型拡散層形成組成物の熱処理物11'及びリンシリケートガラス層13）をフッ酸によって

除去した。その後、p型拡散層形成組成物付与部における、n型シリコン基板表層のリン元素の濃度を、SIMS（二次イオン質量分析計、CAMECA社、IMS-7F）を用いて測定した。一次イオンにはCs⁺を用いた。n型シリコン基板表層のリン濃度は検出限界（ $1.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ ）以下であり、p型拡散層形成組成物の熱処理物によってリンの拡散を阻害していることが分かった。

[0139] [実施例2]

粒子形状が略球状で、D50%が $0.30 \mu\text{m}$ 、軟化温度が約 810°C のガラス粒子（ P_2O_5 、 SiO_2 及び CaO を主成分とし、それぞれの含有率が30質量%、60質量%及び10質量%）10g、エチルセルロース6g、及びテルピネオール84gを混合してペースト化し、n型拡散層形成組成物を調製した。ガラス粒子の軟化点は 780°C であった。

[0140] 次に、n型シリコン基板（表面テクスチャ加工）の一方の面にn型拡散層形成組成物をスクリーン印刷により、ベタ状に付与し、 150°C で1分間乾燥させた。

[0141] 次に、 $\text{N}_2: 1.0 \text{ L/min}$ を流した拡散炉（光洋サーモシステム（株）、206A-M100）中にて、 700°C に設定した状態でn型シリコン基板を入れ、その後、 930°C まで 15°C/min で昇温し、 930°C になったら、 $\text{N}_2: 1.9 \text{ L/min}$ 、 $\text{O}_2: 0.06 \text{ L/min}$ 、 BBr_3 をバブリングした $\text{N}_2: 0.06 \text{ L/min}$ のガスを流した状態で、 930°C で30分間熱処理し、n型拡散層とp型拡散層とを一括して形成した。その後、 $\text{N}_2: 1.0 \text{ L/min}$ のガスに切り替え、 700°C まで 10°C/min で降温し、拡散炉から基板を取り出した。

[0142] 続いて、n型シリコン基板の表面に残存したガラス層（n型拡散層形成組成物の熱処理物及びボロンシリケートガラス層）をフッ酸によって除去した。

n型拡散層形成組成物を付与したn型拡散層領域分（電極形成領域）のシート抵抗の平均値は $75 \Omega/\square$ 、n型拡散層形成組成物を付与した面とは反

対面に形成された p 型拡散層領域（電極形成領域）のシート抵抗の平均値は $38 \Omega/\square$ であった。

[0143] 次いで、シリコン基板のエッジ（側面）を 80°C に加温した 10 質量% NaOH 水溶液に 1 min 浸し、エッジアイソレーションを行った。

[0144] 次いで、n 型拡散層を形成した面に窒化珪素を蒸着することで反射防止層を形成した。また、p 型拡散層を形成した面には ALD 法で酸化アルミニウムを蒸着し、パッシベーション層を形成した。

[0145] 次に、印刷マスクを用いて、両面にそれぞれ、銀電極（デュポン社、PV159A）をスクリーン印刷により形成した。次いで、 150°C で乾燥後、トンネル型焼成炉（（株）ノリタケカンパニーリミテド）を用いて 700°C で焼成して太陽電池素子を作製した。作製後の太陽電池素子ソーラシミュレータ（（株）ワコム電創、XS-155S-10）を用いて発電特性を評価した。発電性能は、Jsc（短絡電流密度）、Voc（開放電圧）、F.F.（曲線因子）及び η （変換効率）について、それぞれ JIS-C-8913（2005 年度）及び JIS-C-8914（2005 年度）に準拠して測定した。Jsc（短絡電流密度）、Voc（開放電圧）、F.F.（曲線因子）及び η （変換効率）は、それぞれ、 $30.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 588 mV 、0.79 及び 14.2% であった。

[0146] （マスク性能の評価）

n 型拡散層形成組成物を n 型シリコン基板（表面ミラー加工）に付与し、 $\text{N}_2: 10 \text{ L}/\text{min}$ を流した拡散炉（光洋サーモシステム（株）、206A-M100）中にて、 700°C に設定した状態で基板を入れ、その後、 930°C まで $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 930°C になったら、 $\text{N}_2: 19 \text{ L}/\text{min}$ 、 $\text{O}_2: 0.06 \text{ L}/\text{min}$ 、 BBr_3 をバブリングした $\text{N}_2: 0.06 \text{ L}/\text{min}$ のガスを流した状態で、 930°C で 30 分間熱処理し、n 型拡散層と p 型拡散層とを一括して形成した。その後、 $\text{N}_2: 10 \text{ L}/\text{min}$ のガスに切り替え、 700°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、拡散炉から n 型シリコン基板を取り出した。

[0147] 続いて、 n 型シリコン基板の表面に残存したガラス層（ n 型拡散層形成組成物の熱処理物及びボロンシリケートガラス層13）をフッ酸によって除去した。その後、 n 型拡散層形成組成物付与部における、 n 型シリコン基板表層のホウ素元素の濃度を、SIMS（二次イオン質量分析計、CAMECA社、IMS-7F）を用いて測定した。一次イオンには Cs^+ を用いた。 n 型シリコン基板表層のホウ素濃度は検出限界（ $1.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ ）以下であり、 n 型拡散層形成組成物の熱処理物によってホウ素の拡散を阻害していることが分かった。

[0148] [実施例3]

粒子形状が略球状で、D50%が $0.35 \mu\text{m}$ 、軟化温度が約 880°C のガラス粒子（ B_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 及び BaO を主成分とし、それぞれの含有率が20質量%、65質量%、5質量%、5質量%及び5質量%）10g、エチルセルロース6g、及びテルピネオール84gを混合してペースト化し、 p 型拡散層形成組成物2を調製した。

[0149] p 型拡散層形成組成物2を p 型拡散層形成組成物の替わりに用いた以外は実施例1と同様にして評価した。

[0150] p 型拡散層形成組成物2を付与した部分のシート抵抗の平均値は $43 \Omega/\square$ 、 p 型拡散層形成組成物を付与した面とは反対面に形成された n 型拡散層領域のシート抵抗の平均値は $55 \Omega/\square$ であった。

[0151] 発電性能は、 J_{sc} （短絡電流密度）、 V_{oc} （開放電圧）、 FF （曲線因子）、及び η （変換効率）について、それぞれ、 30.91 mA/cm^2 、 595 mV 、 0.78 、及び 14.3% であった。

[0152] p 型拡散層形成組成物付与部における、 n 型シリコン基板表層のリン元素の濃度は検出限界（ $1.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ ）以下であり、 p 型拡散層形成組成物2の熱処理物によってリンの拡散を阻害していることが分かった。

[0153] [比較例1]

ホウ酸10g、エチルセルロース6g、及びテルピネオール84gを混合してペースト化し、 p 型拡散層形成組成物Cを調製した。

[0154] p型拡散層形成組成物Cをp型拡散層形成組成物の替わりに用いた以外は実施例1と同様にして太陽電池素子を作製して評価した。発電性能は、 J_{sc} （短絡電流密度）、 V_{oc} （開放電圧）、 FF （曲線因子）、及び η （変換効率）について、それぞれ、 $27.51\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 561 mV 、 0.76 、及び 11.7% であった。

[0155]（マスク性能の評価）

シリコン基板におけるp型拡散層形成組成物C付与部のリンの濃度を実施例1と同様に測定した。リンの濃度は $1.0 \times 10^{19}\text{ atom}/\text{cm}^3$ であり、p型拡散層形成組成物C付与部にリンが拡散していることが分かった。p型拡散層形成組成物Cの熱処理物にクラックが発生しており、このクラックからリンが混入したものと考えられる。以上から、p型拡散層形成組成物Cのマスク性能はp型拡散層形成組成物よりも劣ることが分かった。

[0156] [比較例2]

リン酸二水素アンモニウム 10 g 、エチルセルロース 6 g 、及びテルピネオール 84 g を混合してペースト化し、n型拡散層形成組成物Cを調製した。

[0157] n型拡散層形成組成物Cをn型拡散層形成組成物の替わりに用いた以外は実施例2と同様にして太陽電池素子を作製して評価した。発電性能は、 J_{sc} （短絡電流密度）、 V_{oc} （開放電圧）、 FF （曲線因子）、及び η （変換効率）について、それぞれ、 $27.11\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 556 mV 、 0.76 、及び 11.5% であった。

[0158]（マスク性能の評価）

シリコン基板におけるn型拡散層形成組成物C付与部のホウ素の濃度を実施例2と同様に測定した。ホウ素の濃度は $5 \times 10^{18}\text{ atom}/\text{cm}^3$ であり、n型拡散層形成組成物C付与部にホウ素が拡散していることが分かった。n型拡散層形成組成物Cの熱処理物は多孔質状であり、シリコン基板表面をn型拡散層形成組成物Cできちんと覆えていないために、ホウ素の拡散を抑制できなかったと考えられる。以上から、n型拡散層形成組成物Cのマスク

性能は n 型拡散層形成組成物よりも劣ることが分かった。

[0159] なお、日本出願 2 0 1 3 - 2 5 7 0 3 9 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板上の少なくとも一部に、アクセプター元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有するp型拡散層形成組成物を付与する工程と、
熱処理によって、前記アクセプター元素を前記半導体基板に拡散させてp型拡散層を形成する工程と、
前記p型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、前記半導体基板にリンを拡散させてn型拡散層を形成する工程と、
を含む、拡散層を有する半導体基板の製造方法。
- [請求項2] 前記アクセプター元素は、B（ほう素）、Al（アルミニウム）及びGa（ガリウム）からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む、請求項1に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項3] 前記アクセプター元素を含むガラス粒子は、 B_2O_3 、 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種のアクセプター元素含有物質と、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Tl_2O 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 及び MnO からなる群より選択される少なくとも1種のガラス成分物質と、を含有する請求項1又は請求項2に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項4] 半導体基板上の少なくとも一部に、ドナー元素を含むガラス粒子及び分散媒を含有するn型拡散層形成組成物を付与する工程と、
熱処理によって、前記ドナー元素を前記半導体基板に拡散させてn型拡散層を形成する工程と、
前記n型拡散層形成組成物の熱処理物の少なくとも一部をマスクとして、前記半導体基板にホウ素を拡散させてp型拡散層を形成する工程と、
を含む、拡散層を有する半導体基板の製造方法。
- [請求項5] 前記ドナー元素が、P（リン）及びSb（アンチモン）からなる群

より選択される少なくとも1種である、請求項4に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項6] 前記ドナー元素を含むガラス粒子が、 P_2O_3 、 P_2O_5 及び Sb_2O_3 からなる群より選択される少なくとも1種のドナー元素含有物質と、 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 、 SnO 、 ZrO_2 及び MoO_3 からなる群より選択される少なくとも1種のガラス成分物質と、を含有する、請求項4又は請求項5に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項7] 前記p型拡散層及び前記n型拡散層上にパッシベーション層を形成する工程を更に含む、請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項8] 前記パッシベーション層が、酸化ケイ素、窒化珪素及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項7に記載の半導体基板の製造方法。

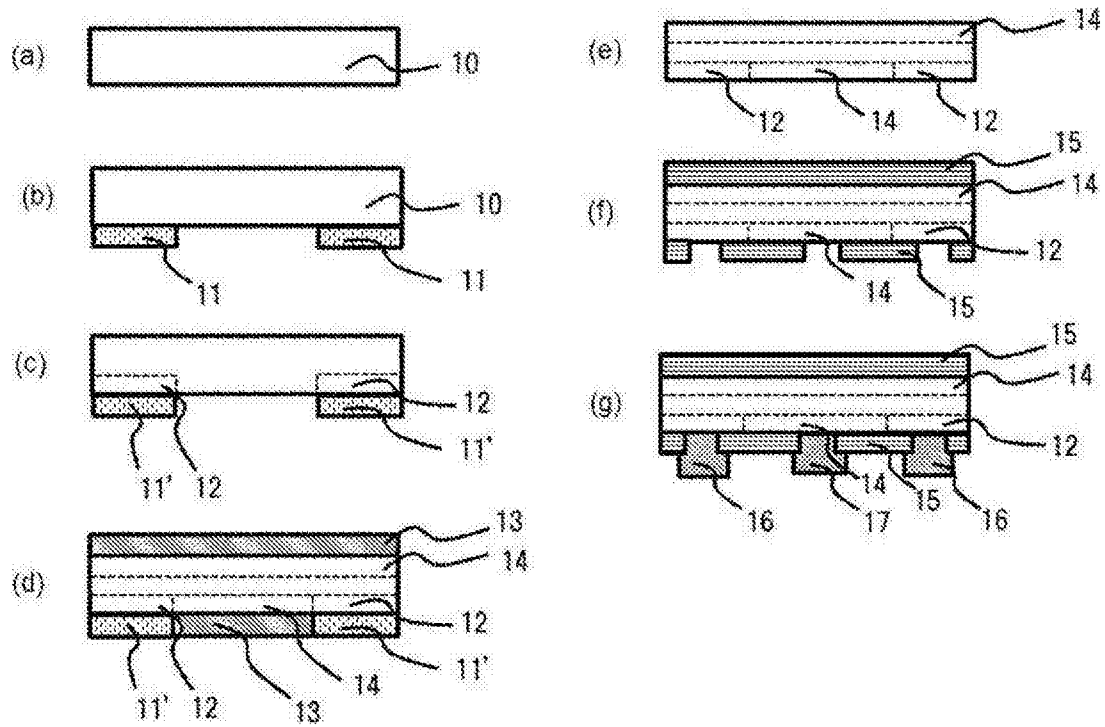
[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の製造方法によって得られる、p型拡散層及びn型拡散層を有する半導体基板。

[請求項10] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の製造方法により得られる半導体基板のp型拡散層上に電極を形成する工程を有する、太陽電池素子の製造方法。

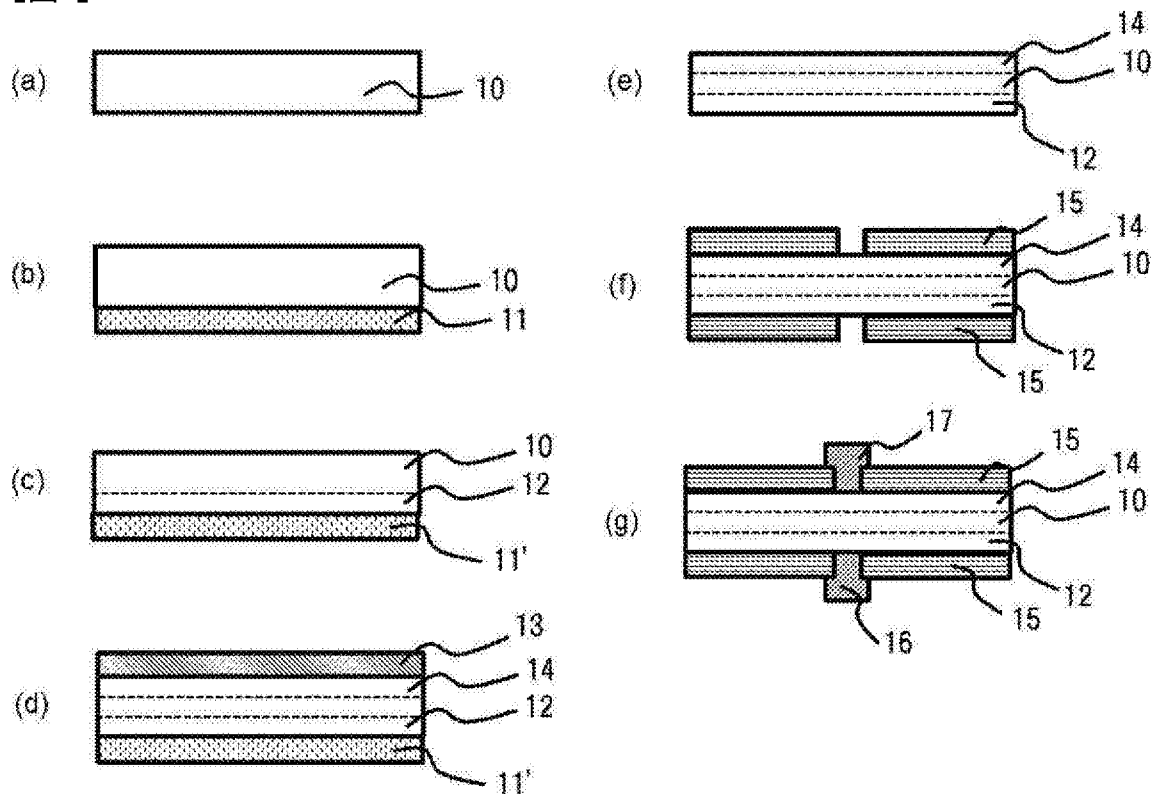
[請求項11] 請求項4～請求項6のいずれか1項に記載の製造方法により得られる半導体基板のn型拡散層上に電極を形成する工程を有する、太陽電池素子の製造方法。

[請求項12] 請求項10又は請求項11に記載の製造方法によって得られる太陽電池素子。

【図1】



【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/22, H01L21/225, H01L31/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-035252 A (Sharp Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0027] to [0074]; fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	WO 2013/125254 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0010] to [0093] & JP 5339014 B & WO 2013/105604 A	1-12

☐ 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
24 February 2015 (24.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/22, H01L21/225, H01L31/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-035252 A（シャープ株式会社）2011.02.17, 0027 段落 ないし 0074 段落、図 1（ファミリーなし）	1-12
Y	WO 2013/125254 A1（日立化成株式会社）2013.08.29, 0010 段落 ないし 0093 段落 & JP 5339014 B & WO 2013/105604 A	1-12

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2015

国際調査報告の発送日

10.03.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

棚田 一也

5 F

9361

電話番号 03-3581-1101 内線 3516