



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월24일
 (11) 등록번호 10-1719885
 (24) 등록일자 2017년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 31/04 (2014.01) H01L 21/225 (2006.01)
 H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7001889
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월24일
 심사청구일자 2014년01월23일
- (85) 번역문제출일자 2014년01월23일
- (65) 공개번호 10-2014-0041797
- (43) 공개일자 2014년04월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/068720
- (87) 국제공개번호 WO 2013/015284
 국제공개일자 2013년01월31일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-162645 2011년07월25일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2009200276 A*
 JP2009530845 A*
 JP2008078665 A*
 JP2002539615 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
- (72) 발명자
 사토 데츠야
 일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이가부시끼가이샤 나이
 요시다 마사토
 일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이가부시끼가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

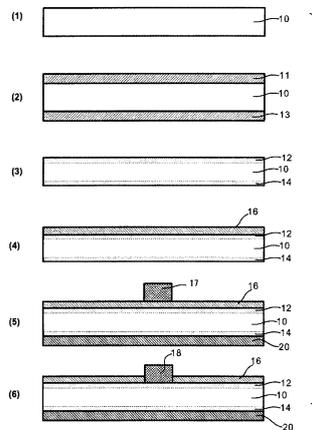
심사관 : 방기인

(54) 발명의 명칭 반도체 기판 및 그 제조 방법, 태양 전지 소자, 그리고 태양 전지

(57) 요약

본 발명은 반도체층과, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Zr, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 원자의 적어도 1 종, 그리고 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 불순물 확산층을 갖는 반도체 기판을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

노지리 다케시

일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이
가부시끼가이샤 나이

마치이 요이치

일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이
가부시끼가이샤 나이

이와무로 미츠노리

일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이
가부시끼가이샤 나이

오리타 아키히로

일본 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 48 히타치가세이
가부시끼가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2011-162646 2011년07월25일 일본(JP)

JP-P-2011-162647 2011년07월25일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

반도체층과,

K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Zr, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 원자의 적어도 1 종, 그리고 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 불순물 확산층을 갖는, 반도체 기판의 제조 방법으로서,

반도체층의 적어도 일방의 면 상에, n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 유리 분말과 분산매를 함유하는 불순물 확산층 형성 조성물을 부여하는 공정과,

상기 부여된 불순물 확산층 형성 조성물을 열확산 처리하여 불순물 확산층을 형성하는 공정과,

상기 형성된 불순물 확산층 상에 형성된 유리층을 제거하는 공정을 갖는 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불순물 확산층의 표면에 있어서의 상기 금속 원자의 함유량이 1×10^{17} atoms/cm² 이상인, 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 n 형 불순물 원자는, P (인) 및 Sb (안티몬) 에서 선택되는 적어도 1 종인, 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 p 형 불순물 원자는, B (붕소) 및 Ga (갈륨) 에서 선택되는 적어도 1 종인, 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 불순물 확산층은 n 형 불순물 원자를 함유하고, 상기 반도체층의 적어도 일방의 면 상에 부여된, P₂O₃, P₂O₅ 및 Sb₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 n 형 불순물 함유 물질과 SiO₂, K₂O, Na₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, BeO, ZnO, PbO, CdO, V₂O₅, SnO, ZrO₂ 및 MoO₃ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유리 성분 물질을 함유하는 유리 분말을 열처리하여 형성되는, 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 불순물 확산층은 p 형 불순물 원자를 함유하고, 상기 반도체층의 적어도 일방의 면 상에 부여된 B₂O₃ 및 Ga₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 p 형 불순물 함유 물질과 SiO₂, K₂O, Na₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, BeO, ZnO, PbO, CdO, V₂O₅, SnO, ZrO₂ 및 MoO₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 유리 성분 물질을 함유하는 유리 분말을 열처리하여 형성되는, 반도체 기판의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 반도체 기판의 제조 방법에 따른 반도체 기판과 상기 불순물 확산층 상에 배치된 전극을 구비하는, 태양 전지 소자.

청구항 8

제 7 항에 기재된 태양 전지 소자와 상기 전극 상에 배치된 배선 재료를 구비하는, 태양 전지.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 기판 및 그 제조 방법, 태양 전지 소자, 그리고 태양 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 실리콘 태양 전지 소자의 n 형 확산층의 제조 공정에 대해 설명한다.

[0003] 먼저, 광 가둠 효과를 촉진시켜 고효율화를 도모하도록, 텍스처 구조를 형성한 p 형 실리콘 기판을 준비하고, 계속해서 옥시염화인 (POCl₃), 질소, 산소의 혼합 가스 분위기에 있어서 800 °C ~ 900 °C 에서 수 십분의 처리를 실시하여 균일하게 n 형 확산층을 형성한다. 이 종래 방법에서는, 실리콘 표면이 산화됨과 함께, PSG (phosphosilicate glass) 의 비정질막이 형성되고, 실리콘 기판 중에는 인 원자만이 확산되고, 인 원자가 고농도로 존재하는 n 형 확산층이 형성된다.

[0004] 또, 반도체의 제조 분야에서는, 5 산화인 (P₂O₅) 혹은 인산 2 수소 암모늄 (NH₄H₂PO₄) 등의 인산염을 함유하는 용액의 도포에 의해 n 형 확산층을 형성하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-75894호 참조). 이 방법에서도 상기 혼합 가스를 사용하는 기상 반응법과 동일하게 n 형 확산층이 형성된다.

[0005] 또한 상기 어느 방법에 있어서, 인의 확산이 측면 및 이면에도 및 표면뿐만 아니라, 측면, 이면에도 n 형 확산층이 형성된다.

[0006] 이면의 n 형 확산층은 p⁺ 형 확산층으로 변환시킬 필요가 있다. 그래서, 이면의 n 형 확산층 상에 제 13 족 원소인 알루미늄을 포함하는 알루미늄 페이스트를 부여한 후, 열처리하고, 알루미늄의 확산에 의해 n 형 확산층으로부터 p⁺ 형 확산층으로 변환시킴과 동시에, 오믹 콘택트를 얻었다.

[0007] 알루미늄 대신에 붕소 화합물을 확산원으로서 사용하는 수법이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-539615호 참조). 또한, 유기 용제에 분산된 B₂O₃, Al₂O₃ 또는 P₂O₅ 를 함유하는 확산제 조성물이 제안되어 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2011-71489호 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기 서술한 바와 같이, n 형 확산층 및 p⁺ 형 확산층의 형성에서는, n 형 불순물 원자인 인 원자 등이나 p 형 불순물 원자인 붕소 원자 등이, 실리콘 원자와 치환하여 실리콘 기판 중으로 확산된다. 특히 인 원자 및 붕소 원자는, 그 원자 반경이 실리콘 원자의 원자 반경보다 현저히 작기 때문에, 고농도로 실리콘 원자와 치환할 수 있다. 그러나 인 원자 또는 붕소 원자의 치환에 수반되어, 격자 변형 (격자 결함) 이 다량으로 발생하고, 그에 따라 소성 변형의 정도도 커진다. 태양 전지 소자에 있어서는 이 결함이 광 생성된 캐리어의 재결합을 야기시켜 광 변환 특성이 저하될 수 있다.

[0009] 본 발명은, 이상과 같은 종래의 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 광 변환 효율이 우수한 반도체 기판 및 그 제조 방법, 그리고 그것을 사용하여 형성되는 태양 전지 소자 및 태양 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적 수단은 이하와 같고, 본 발명은 이하의 양태를 포함한다.
- [0011] <1> 반도체층과, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Zr, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 원자의 적어도 1 종, 그리고 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 불순물 확산층을 갖는 반도체 기판이다.
- [0012] <2> 상기 불순물 확산층의 표면에 있어서의 상기 금속 원자의 함유량이 1×10^{17} atoms/cm² 이상인 상기 <1>에 기재된 반도체 기판이다.
- [0013] <3> 상기 n 형 불순물 원자는, P (인) 및 Sb (안티몬) 에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 반도체 기판이다.
- [0014] <4> 상기 p 형 불순물 원자는, B (붕소) 및 Ga (갈륨) 에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 반도체 기판이다.
- [0015] <5> 상기 불순물 확산층은 n 형 불순물 원자를 함유하고, 상기 반도체층의 적어도 일방의 면 상에 부여된, P₂O₃, P₂O₅ 및 Sb₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 n 형 불순물 함유 물질과 SiO₂, K₂O, Na₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, BeO, ZnO, PbO, CdO, V₂O₅, SnO, ZrO₂ 및 MoO₃ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유리 성분 물질을 함유하는 유리 분말을 열처리하여 형성되는 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 반도체 기판이다.
- [0016] <6> 상기 불순물 확산층은 p 형 불순물 원자를 함유하고, 상기 반도체층의 적어도 일방의 면 상에 부여된 B₂O₃ 및 Ga₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 p 형 불순물 함유 물질과 SiO₂, K₂O, Na₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, BeO, ZnO, PbO, CdO, V₂O₅, SnO, ZrO₂ 및 MoO₃ 에서 선택되는 적어도 1 종의 유리 성분 물질을 함유하는 유리 분말을 열처리하여 형성되는 상기 <1>, <2> 또는 <4> 에 기재된 반도체 기판이다.
- [0017] <7> 상기 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 반도체 기판과 상기 불순물 확산층 상에 배치된 전극을 구비하는 태양 전지 소자이다.
- [0018] <8> 상기 <7> 에 기재된 태양 전지 소자와 상기 전극 상에 배치된 탭선 배선 재료를 구비하는 태양 전지이다.
- [0019] <9> 반도체층의 적어도 일방의 면 상에, n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 유리 분말과 분산매를 함유하는 불순물 확산층 형성 조성물을 부여하는 공정과, 상기 부여된 불순물 확산층 형성 조성물을 열확산 처리하여 불순물 확산층을 형성하는 공정을 갖는 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 반도체 기판의 제조 방법이다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의하면, 광 변환 효율이 우수한 반도체 기판 및 그 제조 방법, 그리고 그것을 사용하여 형성되는 태양 전지 소자 및 태양 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1 은 본 발명에 관련된 태양 전지 소자의 제조 공정의 일례를 개념적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 2a 는 본 발명에 관련된 태양 전지 소자를 표면에서 본 평면도이다.
- 도 2b 는 도 2a 에 나타내는 태양 전지 소자의 일부를 확대하여 나타내는 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 명세서에 있어서 「공정」이라는 말은, 독립된 공정 뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 초기 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다. 또, 「~」를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 「~」전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 또한 조성물 중의

각 성분의 양은, 조성물 중에 각 성분에 해당되는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한 조성물 중에 존재하는 당해 복수 물질의 합계량을 의미한다.

- [0023] <반도체 기판>
- [0024] 본 발명의 반도체 기판은, 반도체층과, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Zr, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군 (이하, 「특정 금속 원자군」이라고도 한다) 에서 선택되는 금속 원자의 적어도 1 종, 그리고 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 불순물 확산층을 갖는다. 특정 금속 원자군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자를 불순물 확산층 중에 함유함으로써, 광 변환 효율이 우수한 반도체 기판을 구성할 수 있다. 그 이유는 예를 들어 불순물 확산층에 있어서의 변형이 완화되기 때문에, 우수한 광 변환 특성을 발현할 수 있다고 생각할 수 있다.
- [0025] 또한, 고효율을 목적으로 하고, 불순물의 농도가 상이한 2 종의 불순물 확산층을 구비하고, 불순물 농도가 높은 불순물 확산층 상에 전극이 형성된 이른바 선택 에미터 구조나, 이면에 n 형과 p 형의 양방 확산층이 형성된 백 컨택트 구조를 갖는 태양 전지 소자가 현재 개발되고 있다. 이 때 종래 방법에서는 불순물 확산층이 형성된 영역의 식별이 곤란하다. 그래서, 불순물 농도가 높은 불순물 확산층 상이나, 동일한 면에 형성된 n 형과 p 형의 2 종의 불순물 확산층에 형성되는 전극의 위치 맞춤이 곤란해져, 결과적으로 특성의 저하를 야기시키는 경우가 있었다.
- [0026] 그러나, 본 발명의 반도체 기판에 있어서는, 불순물 확산층이 특정 금속 원자군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자 (이하, 간단히 「특정 금속 원자」라고도 한다) 를 함유함으로써, 확산층이 형성된 영역의 식별이 가능해진다. 따라서 상기 반도체 기판에 있어서의 불순물 확산층 상에 우수한 위치 맞춤 정밀도로 용이하게 전극을 형성할 수 있다. 즉 상기 반도체 기판을 사용함으로써 선택 에미터 구조 및 백 컨택트 구조를 갖는 태양 전지 소자를, 특성의 저하를 초래하지 않고 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0027] 상기 반도체층은, p 형 반도체층 및 n 형 반도체층 어느 것이어도 된다. 그 중에서도 p 형 반도체층인 것이 바람직하고, p 형 실리콘층인 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 상기 반도체 기판의 불순물 확산층은, 상기 특정 금속 원자군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자를 함유하지만, 그 중에서도 변형 완화와 식별성의 관점에서, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자를 함유하는 것이 바람직하고, K, Na, Li, Ba, Ca, Mg, Zn, Sn, Ti, Te, V 및 Pb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자를 함유하는 것이 보다 바람직하고, Ca 및 Mg 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 원자를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0029] 또 상기 불순물 확산층에 함유되는 특정 금속 원자의 함유량은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도, 변형 완화와 식별성의 관점에서, 불순물 확산층의 표면에 있어서의 함유량이 1×10^{17} atoms/cm² 이상인 것이 바람직하고, 1×10^{17} atoms/cm² ~ 1×10^{20} atoms/cm² 인 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 또한, 불순물 확산층에 있어서의 특정 금속 원자의 종류와 함유량은, IMS-7 F (CAMECA 사 제조) 를 사용하여, 통상적인 방법에 의해 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 을 실시함으로써 측정할 수 있다.
- [0031] 구체적으로는, 측정 대상이 되는 소정 면적의 영역을 깊이 방향으로 절삭하면서 2 차 이온 분석을 실시하여 특정 금속 원자의 종류와 농도를 측정한다. 단, 표면에 있어서의 특정 금속 원자의 함유량에 대해서는, 표면으로부터 측정을 개시하여 깊이 0.025 μm 에 도달한 시점에서 측정되는 특정 금속 원자의 농도로 한다.
- [0032] 또 상기 반도체 기판은, 예를 들어, 이하에 설명하는 반도체 기판의 제조 방법으로 제조할 수 있다.
- [0033] [반도체 기판의 제조 방법]
- [0034] 본 발명의 반도체 기판의 제조 방법은, 반도체층의 적어도 일방의 면 상에 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 유리 분말 그리고 분산매를 함유하는 불순물 확산층 형성 조성물을 부여하는 공정과, 상기 부여된 불순물 확산층 형성 조성물을 열확산 처리하여 불순물 확산층을 형성하는 공정을 갖고, 필요에 따라 기타 공정을 갖고 구성된다.
- [0035] 상기 반도체 기판의 제조 방법에 있어서는, n 형 불순물 원자 (이하, 「도너 원소」라고도 한다) 및 p 형 불순물 원자 (이하, 「억셉터 원소」라고도 한다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함

유하는 유리 분말 (이하, 간단히 「유리 분말」이라고 칭하는 경우가 있다) 과 분산매를 함유하는 불순물 확산층 형성 조성물을 사용한다. 상기 불순물 확산층 형성 조성물은 추가로 도포성 등을 고려하여 기타 첨가제를 필요에 따라 함유해도 된다.

[0036] 여기서, 불순물 확산층 형성 조성물이란, n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하고, 반도체 기판에 도포한 후에 이들의 불순물 원자를 열확산함으로써 불순물 확산층을 형성할 수 있는 재료를 말한다. 본 발명의 불순물 확산층 형성 조성물을 적용하면, 종래 널리 채용되고 있는 기상 반응법에서는 필수인 사이드 에칭 공정이 불필요해져 공정이 간이화된다. 또, 예를 들어 p 형 반도체 기판에 기상법으로 n 형 확산층을 형성하는 경우, 이면에 형성된 n 형 확산층을 p⁺ 형 확산층으로 변환하는 공정도 불필요해진다. 그래서, 이면의 p⁺ 형 확산층의 형성 방법이나 이면 전극의 재질, 형상 및 두께가 제한되지 않고, 적용하는 제조 방법이나 재질, 형상의 선택지가 넓어진다. 또 p⁺ 형 확산층의 형성에 p 형의 불순물 확산층 형성 조성물을 적용하면, 이면 전극의 두께에서 기인된 반도체 기판 내의 내부 응력의 발생이 억제되어 반도체 기판의 휨도 억제된다.

[0037] 또한, 상기 불순물 확산층 형성 조성물에 함유되는 유리 분말은 소성에 의해 용융되어, 불순물 확산층 상에 유리층을 형성한다. 그러나 종래의 기상 반응법이나 인산염 함유의 용액을 도포하는 방법에 있어서도 불순물 확산층 상에 유리층이 형성되어 있다. 따라서 본 발명에 있어서 생성된 유리층은, 종래의 방법과 마찬가지로 에칭에 의해 제거할 수 있다. 따라서 상기 불순물 확산층 형성 조성물을 사용하는 방법은, 종래 방법과 비교해도 불필요한 생성물을 발생시키지 않고 공정을 늘리는 경우도 없다.

[0038] 또, 유리 분말 중의 불순물 원자는 소성 중에서도 휘산되지 않기 때문에, 휘산 가스의 발생에 의해 표면뿐만 아니라 이면이나 측면으로까지 불순물 확산층이 형성된다는 것이 억제된다. 그 이유로서 불순물 원자가, 유리 분말 중의 다른 성분 원소와 결합되어 있거나, 또는 유리 중으로 도입되어 있기 때문에, 잘 휘산되지 않는 것으로 생각된다.

[0039] 이와 같이 상기 불순물 확산층 형성 조성물은, 원하는 부위에 원하는 농도의 불순물 확산층을 형성하는 것이 가능해지기 때문에, 불순물 농도가 높은 선택적인 영역을 형성하는 것이 가능해진다. 한편, 불순물 확산층의 일반적인 방법인 기상 반응법이나, 인산 또는 붕소산염 함유 용액을 사용하는 방법에 의해 불순물 농도가 높은 선택적인 영역을 형성하는 것은 일반적으로는 곤란하다.

[0040] 상기 n 형 불순물 원자 및 p 형 불순물 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 불순물 원자를 함유하는 유리 분말에 대해 상세하게 설명한다.

[0041] 상기 불순물 원자를 함유하는 유리 분말은, 불순물 원자를 함유하는 물질과, 상기 특정 금속 원자를 함유하는 물질을 함유하고, 필요에 따라 기타 유리 성분 물질을 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 유리 성분 물질은 상기 특정 금속 원자를 함유하는 물질이어도 된다.

[0042] n 형 불순물 원자란, 반도체 기판 중에 확산 (도핑) 시킴으로써 n 형 확산층을 형성할 수 있는 원소이다. n 형 불순물 원자로는 제 15 족 원소를 사용할 수 있고, P (인), Sb (안티몬), Bi (비스무트), As (비소) 등을 들 수 있다. 안전성, 유리화의 용이함 등의 관점에서 P 또는 Sb 가 바람직하다.

[0043] n 형 불순물 원자를 유리 분말에 도입하기 위해서 사용하는 n 형 불순물 함유 물질로는, P₂O₃, P₂O₅, Sb₂O₃, Bi₂O₃ 및 As₂O₃ 을 들 수 있고, P₂O₃, P₂O₅ 및 Sb₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다.

[0044] p 형 불순물 원자란, 실리콘 기판 중에 확산 (도핑) 시킴으로써, p 형 확산층을 형성할 수 있는 원소이다. p 형 불순물 원자로서는 제 13 족 원소를 사용할 수 있고, B (붕소), Al (알루미늄), Ga (갈륨) 등을 들 수 있다.

[0045] p 형 불순물 원자를 유리 분말에 도입하기 위해서 사용하는 p 형 불순물 함유 물질로는, B₂O₃, Al₂O₃ 및 Ga₂O₃ 을 들 수 있고, B₂O₃, Al₂O₃ 및 Ga₂O₃ 에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 또, 유리 분말은, 상기 불순물 함유 물질에 첨가하여, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Pb, Cd, V, Sn, Zr, Mo, La, Nb, Ta, Y, Ti, Zr, Ge, Te 및 Lu 로 이루어지는 군에서 선택되는 특정 금속 원자를 함유하는 물질의 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 특정 금속 원자를 함유하는 물질로는, 예를 들어 K₂O,

Na_2O , Li_2O , BaO , SrO , CaO , MgO , BeO , ZnO , PbO , CdO , V_2O_5 , SnO , ZrO_2 , MoO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , TeO_2 , Lu_2O_3 등을 들 수 있다.

- [0047] 상기 특정 금속 원자로는, 불순물 원자가 인 원자 또는 붕소 원자와 같이 실리콘 원자보다 원자 반경이 작은 경우에는, 원자 반경이 큰 것을 선택하는 것이 바람직하다. 이로써 확산층 중에서 발생하는 격자 변형을 보다 효과적으로 완화시킬 수 있다.
- [0048] 유리 분말 중의 특정 금속 원자를 함유하는 물질의 함유 비율은 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로는, 0.1 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 또 유리 분말은, 필요에 따라 성분 비율을 조정함으로써, 용융 온도, 연화점, 유리 전이점, 화학적 내구성 등을 제어할 수 있다. 또한 이하에 기재하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0050] 유리 성분 물질로는, SiO_2 , K_2O , Na_2O , Li_2O , BaO , SrO , CaO , MgO , BeO , ZnO , PbO , CdO , V_2O_5 , SnO , ZrO_2 및 MoO_3 을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 또 상기 유리 분말은, 반도체 기판에 있어서 캐리어의 재결합을 촉진시키는 킬러 원소가 되는 중금속 원자나, n 형 확산층 형성 조성물이면, p 형 불순물 원자를, p 형 확산층 형성 조성물이면, n 형 불순물 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 킬러 원소가 되는 중금속 원자로는, Fe, Co, Ni, Mn, W, Cu, Cr 등을 들 수 있다. 또 p 형 불순물 원자로는 제 13 족 원소를 들 수 있고, n 형 불순물 원자로는 제 15 족 원소를 들 수 있다.
- [0052] n 형 불순물 원자를 함유하는 유리 분말의 구체예로는, 상기 n 형 불순물 함유 물질과 상기 유리 성분 물질의 쌍방을 함유하는 계를 들 수 있고, P_2O_5 - K_2O 계, P_2O_5 - Na_2O 계, P_2O_5 - Li_2O 계, P_2O_5 - BaO 계, P_2O_5 - SrO 계, P_2O_5 - CaO 계, P_2O_5 - MgO 계, P_2O_5 - BeO 계, P_2O_5 - ZnO 계, P_2O_5 - CdO 계, P_2O_5 - PbO 계, P_2O_5 - V_2O_5 계, P_2O_5 - SnO 계, P_2O_5 - GeO_2 계, P_2O_5 - TeO_2 계 등의 n 형 불순물 함유 물질로서 P_2O_5 를 함유하는 계, 상기 P_2O_5 를 함유하는 계의 P_2O_5 대신에 n 형 불순물 함유 물질로서 Sb_2O_3 을 함유하는 계의 유리 분말을 들 수 있다.
- [0053] 상기에서는 2 성분을 포함하는 복합 유리를 예시했지만, P_2O_5 - SiO_2 - CaO , P_2O_5 - SiO_2 - MgO 등 필요에 따라 3 종류 이상 성분을 함유하는 복합 유리여도 된다.
- [0054] p 형 불순물 원자를 함유하는 유리 분말의 구체예로는, 상기 p 형 불순물 함유 물질과 상기 유리 성분 물질의 쌍방을 함유하는 것을 들 수 있고, B_2O_3 - ZnO 계, B_2O_3 - PbO 계, B_2O_3 단독계 등의 p 형 불순물 함유 물질로서 B_2O_3 을 함유하는 계, Al_2O_3 - SiO_2 계 등의 p 형 불순물 함유 물질로서 Al_2O_3 을 함유하는 계 등의 유리 분말을 들 수 있다.
- [0055] 상기에서는 2 성분을 함유하는 복합 유리를 예시했지만, B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 등, 3 성분 이상의 물질을 함유하는 유리 분말이어도 된다.
- [0056] 유리 분말 중의 유리 성분 물질의 함유 비율은, 용융 온도, 연화 온도, 유리 전이 온도, 화학적 내구성을 고려하여 적절히 설정하는 것이 바람직하고, 일반적으로는 0.1 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 유리 분말의 연화점은, 확산 처리시의 확산성, 액 흘러내림의 관점에서, 200 ℃ ~ 1000 ℃ 인 것이 바람직하고, 300 ℃ ~ 900 ℃ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 유리 분말의 형상으로는, 대략 구상(球狀), 편평상, 블록상, 판상, 인편(鱗片)상 등을 들 수 있고, 확산층 형성 조성물로 한 경우의 기판에 대한 도포성이나 균일 확산성의 관점에서, 대략 구상, 편평상 또는 판상인 것이 바람직하다. 유리 분말의 평균 입경은 100 μm 이하인 것이 바람직하다. 100 μm 이하의 평균 입경을 갖는 유리 분말을 사용한 경우에는, 평활한 도막이 얻어지기 쉽다. 또한, 유리 분말의 평균 입경은 50 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 하한은 특별히 제한되지 않지만, 0.01 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0059] 여기서, 유리의 평균 입경은, 체적 평균 입자경을 나타내고, 레이저 산란 회절법 입도 분포 측정 장치 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0060] 불순물 원자를 함유하는 유리 분말은 이하의 순서로 제조된다.

- [0061] 처음에 원료, 예를 들어 상기 불순물 함유 물질과 유리 성분 물질을 칭량하여 도가니에 충전시킨다. 도가니의 재질로는 백금, 백금-로듐, 이리듐, 알루미늄, 석영, 탄소 등을 들 수 있는데, 용융 온도, 분위기, 용융 물질과의 반응성 등을 고려하여 적절히 선택된다.
- [0062] 다음으로, 전기로에서 유리 조성에 따른 온도로 가열하여 용액으로 한다. 이 때 용액이 균일해지도록 교반하는 것이 바람직하다.
- [0063] 계속해서 얻어진 용액을 지르코니아 기관이나 카본 기관 등의 위로 흘려 보내어 용액을 유리화한다.
- [0064] 마지막으로 유리를 분쇄하여 분말상으로 한다. 분쇄에는 체트 밀, 비즈 밀, 볼 밀 등 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0065] 불순물 확산층 형성 조성물 중의 불순물 원자를 함유하는 유리 분말의 함유 비율은 도포성, 불순물의 확산성을 고려하여 결정된다. 일반적으로는, 불순물 확산층 형성 조성물 중의 유리 분말의 함유 비율은, 0.1 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상 85 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2 질량% 이상 80 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0066] 다음으로, 분산매에 대해 설명한다.
- [0067] 분산매란, 불순물 확산층 형성 조성물 중에 있어서 상기 유리 분말을 분산시키는 매체이다. 구체적으로 분산매로는, 바인더나 용제가 채용된다.
- [0068] 바인더로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드 수지, 폴리비닐아미드 수지, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드 수지, 폴리술폰산 수지, 아크릴아미드알킬술폰산 수지, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스에테르, 셀룰로오스 유도체, 젤라틴, 전분 및 전분 유도체, 알긴산나트륨 및 그 유도체, 크산탄 및 크산탄 유도체, 구아 및 구아 유도체, 스크레로글루칸 및 스크레로글루칸 유도체, 트래거캔스 및 트래거캔스 유도체, 텍스트린 및 텍스트린 유도체, (메트)아크릴산 수지, (메트)아크릴산 에스테르 수지 (예를 들어, 알킬(메트)아크릴레이트 수지, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 수지 등), 부타디엔 수지, 스티렌 수지, 또는 이들의 공중합체, 그 밖에도 실록산 수지를 적절히 선택할 수 있다. 이것들은 1 종류를 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용된다.
- [0069] 바인더의 분자량은 특별히 제한되지 않고, 불순물 확산층 형성 조성물로서의 원하는 점도를 감안하여 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 중량 평균 분자량을 1 만 ~ 50 만으로 할 수 있고, 5 만 ~ 30 만인 것이 바람직하다.
- [0070] 불순물 확산층 형성 조성물에 있어서의 바인더의 함유율은 특별히 제한되지 않고, 조성물로서의 원하는 점도나 잉크젯 방식에 있어서의 토출성을 감안하여 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어 불순물 확산층 형성 조성물 중에 0.5 질량% ~ 10 질량% 로 할 수 있고, 2 질량% ~ 8 질량% 인 것이 바람직하다.
- [0071] 용제로는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤, 트리메틸노난, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤 등의 케톤 용제 ; 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 메틸-n-프로필에테르, 디이소프로필에테르, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 트리프

로필렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜디에틸에테르, 테트라디프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸-n-헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜디-n-부틸에테르 등의 에테르 용제 ; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산n-펜틸, 아세트산sec-펜틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산2-에틸부틸, 아세트산2-에틸헥실, 아세트산2-(2-부톡시에톡시)에틸, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산디에틸렌글리콜메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산n-부틸, 프로피온산이소아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디-n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산n-부틸, 락트산n-아밀, 에틸렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 에스테르 용제 ; 아세토니트릴, N-메틸피롤리디논, N-에틸피롤리디논, N-프로필피롤리디논, N-부틸피롤리디논, N-헥실피롤리디논, N-시클로헥실피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰사이드 등의 비프로톤성 극성 용제 ; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 알코올 용제 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜모노에테르 용제 ; α -테르피넨, α -테르피네올, 미르센, 알로오시멘, 리모넨, 디펜텐, α -피넨, β -피넨, 터피네올, 카르본, 오시멘, 펠란드렌 등의 테르펜계 용제 ; 물 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종류를 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용된다.

- [0072] 불순물 확산층 형성 조성물로 한 경우, 기관에 대한 도포성의 관점에서, α -테르피네올, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르 및 아세트산 2-(2-부톡시에톡시)에틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0073] 불순물 확산층 형성 조성물 중의 분산매의 함유 비율은, 도포성, n 형 불순물 또는 p 형 불순물의 농도를 고려하여 결정된다.
- [0074] 불순물 확산층 형성 조성물의 점도는, 도포성을 고려하여 10 mPa·s 이상 1000000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 50 mPa·s 이상 500000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 또한, 불순물 확산층 형성 조성물은 기타 첨가제를 함유해도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 예를 들어 계면활성제, 실리콘 등의 금속 입자, 증점제 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 증점제로는, 예를 들어 상기 바인더와 동일한 것을 들 수 있다. 또 증점제를 함유하는 경우의 증점제의 함유율은, 불순물 확산층 형성 조성물로서의 점도가, 예를 들어 20 Pa·s 이상 1000 Pa·s 이하가 되도록 적절히 선택할 수 있다.
- [0077] 불순물 확산층 형성 조성물로서의 점도가 상기 범위가 되도록 증점제를 함유함으로써 반도체층에 대한 부여성이 향상되고, 예를 들어 세션 재현성이 우수하다.
- [0078] 다음으로, 본 발명의 반도체 기관의 제조 방법의 구체예로서 태양 전지 소자의 제조 방법에 대해 도 1 을 참조하면서 설명한다. 도 1 은, 본 발명의 태양 전지 소자의 제조 공정의 일례를 개념적으로 나타내는 모식 단면도이다. 이후의 도면에 있어서는, 공통되는 구성 요소에 동일한 부호를 붙인다.
- [0079] 도 1(1) 에서는, p 형 반도체 기관 (10) 인 실리콘 기관에 알칼리 용액을 부여하여 데미지층을 제거하여 텍스처 구조를 예칭으로 얻는다.
- [0080] 상제하계는, 잉곳으로부터 슬라이스했을 때에 발생하는 실리콘 표면의 데미지층을 20 질량% 가성 소다로 제거

한다. 이어서 1 질량% 가성 소다와 10 질량% 이소프로필알코올의 혼합액에 의해 에칭을 실시하여, 텍스처 구조를 형성한다 (도면 중에서는 텍스처 구조의 기재를 생략한다). 태양 전지 소자는, 수광면 (표면) 측에 텍스처 구조를 형성함으로써, 광 가둠 효과가 촉구되어 고효율화가 도모된다.

- [0081] 도 1(2) 에서는, p 형 반도체 기판 (10) 의 표면 즉 수광면이 되는 면에, 불순물 확산층 형성 조성물로서 n 형 확산층 형성 조성물 (11) 을 도포한다. 도포 방법에는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 인쇄법, 스펀법, 브러시 도포, 스프레이법, 독터 블레이드법, 롤 코터법, 잉크젯법 등 공지된 도포 방법에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0082] 상기 n 형 확산층 형성 조성물의 도포량으로는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 도포량은 유리 분말량으로서 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 로 할 수 있고, $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0083] 또한, 불순물 확산층 형성 조성물의 조성에 따라서는, 도포 후에, 불순물 확산층 형성 조성물 중에 포함되는 용제를 휘발시키기 위한 건조 공정을 필요에 따라 마련한다. 이 경우에는, $80 \text{ }^\circ\text{C} \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도의 온도에서 핫 플레이트를 사용하는 경우에는 1 분 \sim 10 분, 건조기 등을 사용하는 경우에는 10 분 \sim 30 분 정도로 건조시킨다. 이 건조 조건은, 불순물 확산층 형성 조성물의 용제 조성에 의존하고 있고, 본 발명에서는 특별히 상기 조건에 한정되지 않는다.
- [0084] 또한 n 형 확산층 형성 조성물을 도포한 p 형 반도체 기판 (10) 을, 산소를 포함하는 분위기 하, 또는 산소를 포함하는 가스를 흘려 보내면서 (예를 들어 대기를 흘려 보내면서), 예를 들어 $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리의 온도는 바람직하게는 $300 \text{ }^\circ\text{C} \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $400 \text{ }^\circ\text{C} \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $400 \text{ }^\circ\text{C} \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 이 열처리에 의해 대부분의 분산매 (바람직하게는 바인더) 를 제거할 수 있고, 보다 양호한 특성의 n 형 확산층을 형성할 수 있다.
- [0085] 열처리 시간은 특별히 제한되지 않고, n 형 확산층 형성 조성물의 구성 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어 1 분 \sim 30 분으로 할 수 있다.
- [0086] 또, 본 발명의 제조 방법을 사용하는 경우에는, 이면의 p^+ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 의 제조 방법은 알루미늄에 의한 n 형 확산층으로부터 p^+ 형 확산층으로의 변환에 의한 방법에 한정되지 않고, 종래 공지된 어느 방법도 채용할 수 있어 제조 방법의 선택지가 넓어진다. 예를 들어, 불순물 확산층 형성 조성물인 p 형 확산층 형성 조성물 (13) 을 부여하고, p^+ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 을 형성할 수 있다.
- [0087] p 형 확산층 형성 조성물 (13) 을 p 형 반도체 기판 (10) 의 이면에 부여하는 방법은, 이미 서술된 n 형 확산층 형성 조성물을 p 형 반도체 기판 상에 도포하는 방법과 동일하다.
- [0088] 이면에 부여된 p 형 확산층 형성 조성물 (13) 을, 후술하는 n 형 확산층 형성 조성물 (11) 에 있어서의 열확산 처리와 동일하게 열확산 처리함으로써, 이면에 p^+ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 을 형성할 수 있다. 또한, p 형 확산층 형성 조성물 (13) 의 열확산 처리는, n 형 확산층 형성 조성물 (11) 의 열확산 처리와 동시에 실시하는 것이 바람직하다.
- [0089] 이어서, 상기 n 형 확산층 형성 조성물층 (11) 을 형성한 p 형 반도체 기판 (10) 을, $600 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열확산 처리한다. 이 열확산 처리에 의해 도 1(3) 에 나타내는 바와 같이 p 형 반도체 기판 (10) 중으로 n 형 불순물 원자가 확산되어 n 형 확산층 (12) 이 형성된다. 또 이 때, 상기 n 형 확산층 형성 조성물 (11) 에 포함되는 특정 금속 원자가 n 형 확산층 (12) 중으로 확산된다. 이로써, 고농도로 n 형 불순물 원자 (예를 들어, 인 원자) 가 확산된 영역에서 발생하는 소성 변형에 의한 격자 변형을 완화시켜 결함의 발생이 억제된다.
- [0090] n 형 확산층에 확산되는 특정 금속 원자는, n 형 확산층의 표층에 있어서 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ 이상의 농도 범위로 함유되는 것이 바람직하다. 격자 결함의 감소에 의한 n 형 불순물 원자의 확산 억제의 관점에서, 지나치게 고농도가 되지 않도록 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2 \sim 1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^2$ 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0091] 열확산 처리에는 공지된 연속로, 배치로 등을 적용할 수 있다. 또, 열확산 처리시의 노내 분위기는, 공기, 산소, 질소 등으로 적절히 조정할 수도 있다.
- [0092] 또 열확산 처리 시간은, n 형 확산층 형성 조성물에 함유되는 n 형 불순물 원자의 함유율에 따라 적절히 선택할

수 있다. 예를 들어, 1 분 ~ 60 분으로 할 수 있고, 2 분 ~ 30 분인 것이 보다 바람직하다.

- [0093] 형성된 n 형 확산층 (12) 의 표면에는, 인산 유리 등의 유리층 (도시 생략) 이 형성되어 있기 때문에 이 인산 유리를 에칭에 의해 제거한다. 에칭으로는, 불화수소산 등의 산에 침지시키는 방법, 가성 소다 등의 알칼리에 침지시키는 방법 등 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0094] 도 1(2) 및 (3) 에 나타내는, 상기 n 형 확산층 형성 조성물 (11) 을 사용하여 n 형 확산층 (12) 을 형성하는 n 형 확산층의 형성 방법에서는, 원하는 부위에 n 형 확산층 (12) 이 형성되고, 이면이나 측면에는 불필요한 n 형 확산층이 형성되지 않는다.
- [0095] 따라서, 종래 널리 채용되었던 기상 반응법에 의해 n 형 확산층을 형성하는 방법에서는, 측면에 형성된 불필요한 n 형 확산층을 제거하기 위한 사이드 에칭 공정이 필수였지만, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 사이드 에칭 공정이 불필요해져 공정이 간이화된다.
- [0096] 또, 종래의 제조 방법에서는, 이면에 형성된 불필요한 n 형 확산층을 p⁺ 형 확산층으로 변환시킬 필요가 있고, 이 변환 방법으로는, 이면의 n 형 확산층에, 제 13 족 원소인 알루미늄의 페이스트를 도포, 소성하고, n 형 확산층에 알루미늄을 확산시켜 p⁺ 형 확산층으로 변환시키는 방법이 채용되고 있다. 이 방법에 있어서 p⁺ 형 확산층으로의 변환을 충분한 것으로 하고, 또한 p⁺ 형 확산층인 고농도 전계층을 형성하기 위해서는, 어느 정도 이상의 알루미늄량이 필요하기 때문에, 알루미늄층을 두껍게 형성할 필요가 있었다. 그러나, 알루미늄의 열팽창률은, 반도체 기판으로서 사용하는 실리콘의 열팽창률과 크게 다르기 때문에, 소성 및 냉각 과정에서 실리콘 기판 중에 큰 내부 응력을 발생시켜, 실리콘 기판의 휨의 원인이 되었다.
- [0097] 이 내부 응력은, 결정의 결정 입계에 손상을 주어 전력 손실이 커진다는 과제가 있었다. 또, 휨은, 모듈 공정에 있어서의 태양 전지 소자의 반응이나 탭선이라고 불리는 구리선과의 접속에 있어서 소자를 잘 파손시켰다. 최근에는, 슬라이스 가공 기술의 향상 면에서, 실리콘 기판의 두께가 박형화되면서 또한 소자가 균열되기 쉬운 경향이 있다.
- [0098] 그러나 본 발명의 제조 방법에 의하면, 이면에 불필요한 n 형 확산층이 형성되지 않기 때문에, n 형 확산층으로부터 p⁺ 형 확산층으로의 변환을 실시할 필요가 없어서, 알루미늄층을 두껍게 할 필연성이 없어진다. 그 결과, 반도체 기판 내의 내부 응력의 발생이나 휨을 억제할 수 있다. 결과적으로, 전력 손실의 증대나 소자의 파손을 억제할 수 있게 된다.
- [0099] 또, 본 발명의 제조 방법을 사용하는 경우에는, 이면의 p⁺ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 의 제조 방법은 알루미늄에 의한 n 형 확산층으로부터 p⁺ 형 확산층으로의 변환에 의한 방법에 한정되지 않고, 어느 방법이나 채용할 수 있어 제조 방법의 선택지가 넓어진다.
- [0100] 예를 들어, p 형 확산층 형성 조성물 (13) 을 p 형 반도체 기판 (10) 의 이면 (n 형 확산층 형성 조성물을 도포한 면과는 반대측 면) 에 도포하고 소성 처리함으로써, 이면에 p⁺ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 을 형성하는 것이 바람직하다. 또 이 때, 상기 p 형 확산층 형성 조성물 (13) 에 함유되는 특정 금속 원자가 p⁺ 형 확산층 (14) 중으로 확산된다. 이로써, 고농도로 p 형 불순물 원자 (예를 들어, 붕소 원자) 가 확산된 영역에서 발생하는 소성 변형에 의한 격자 변형을 완화시켜 결함의 발생이 억제된다. p⁺ 형 확산층에 확산되는 특정 금속 원자는, p⁺ 형 확산층의 표층에 있어서 1×10¹⁷ atoms/cm² 이상의 농도 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 격자 결함의 감소에 의한 p 형 불순물 원자의 확산 억제의 관점에서, 지나치게 고농도가 되지 않도록 1×10¹⁷ atoms/cm² ~ 1×10²⁰ atoms/cm² 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0101] 또 후술하는 바와 같이, 이면의 표면 전극 (20) 에 사용하는 재료는 제 13 족 알루미늄에 한정되지 않고, 예를 들어 Ag (은) 또는 Cu (구리) 등을 적용할 수 있고, 이면의 표면 전극 (20) 의 두께도 종래의 것보다 얇게 형성할 수 있게 된다.
- [0102] 도 1(4) 에서는, n 형 확산층 (12) 상에 반사 방지막 (16) 을 형성한다. 반사 방지막 (16) 은 공지된 기술을 적용하여 형성된다. 예를 들어, 반사 방지막 (16) 이 실리콘 질화막인 경우에는, SiH₄ 와 NH₃ 의 혼합 가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD 법에 의해 형성한다. 이 때, 수소가 결정 중으로 확산되고, 실리콘 원자의

결합에 기여하지 않는 레도, 즉 당글링 본드와 수소가 결합하여, 결합을 불활성화 (수소 패시베이션) 시킨다.

- [0103] 보다 구체적으로는, 상기 혼합 가스 유량비 NH_3/SiH_4 가 0.05 ~ 1.0, 반응실의 압력이 13.3 Pa (0.1 Torr) ~ 266.6 Pa (2 Torr), 성막시의 온도가 300 °C ~ 550 °C, 플라즈마의 방전을 위한 주파수가 100 kHz 이상의 조건하에서 형성된다.
- [0104] 도 1(5) 에서는, 표면 (수광면) 의 반사 방지막 (16) 상에, 표면 전극용 금속 페이스트를 스크린 인쇄법으로 인쇄 도포 건조시켜 표면 전극용 금속 페이스트층 (17) 을 형성한다. 표면 전극용 금속 페이스트는, (1) 금속 입자와 (2) 유리 입자를 필수 성분으로 하고, 필요에 따라 (3) 수지 바인더, (4) 기타 첨가제를 함유한다.
- [0105] 상기 이면의 p^+ 형 확산층 (고농도 전계층) (14) 상에도 이면 전극 (20) 을 형성한다. 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 이면 전극 (20) 의 재질이나 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리 등의 금속을 함유하는 이면 전극용 페이스트를 도포하고 건조시켜, 이면 전극 (20) 을 형성해도 된다. 이 때, 이면에도, 모듈 공정에 있어서의 소자 사이의 접속을 위해서, 일부에 은 전극 형성용 은 페이스트를 형성해도 된다.
- [0106] 도 1(6) 에서는, 전극을 소성시켜 태양 전지 소자를 완성시킨다. 600 °C ~ 900 °C 의 범위에서 수 초 ~ 수 분간 소성시키면, 표면층에서는 전극용 금속 페이스트에 포함되는 유리 입자에 의해 절연막인 반사 방지막 (16) 이 용융되고, 또한 실리콘 기관 (10) 표면도 일부 용융되어, 페이스트 중의 금속 입자 (예를 들어 은 입자) 가 실리콘 기관 (10) 과 접촉부를 형성하여 응고된다. 이로써, 형성된 표면 전극 (18) 과 실리콘 기관 (10) 이 도통된다. 이는 파이어 스투라고 불린다.
- [0107] 표면 전극 (18) 의 형상에 대해 설명한다. 표면 전극 (18) 은, 버스 바 전극 (30) 및, 그 버스 바 전극 (30) 과 교차하고 있는 핑거 전극 (32) 으로 구성된다. 도 2a 는, 표면 전극 (18) 을, 버스 바 전극 (30) 및, 그 버스 바 전극 (30) 과 교차하고 있는 핑거 전극 (32) 으로 이루어지는 구성으로 한 태양 전지 소자를 표면에서 본 평면도이고, 도 2b 는 도 2a 의 일부를 확대하여 나타내는 사시도이다.
- [0108] 이와 같은 표면 전극 (18) 은, 예를 들어, 상기 서술한 금속 페이스트의 스크린 인쇄 또는 전극 재료의 도금, 고진공 중에 있어서의 전자빔 가열에 의한 전극 재료의 증착 등의 수단에 의해 형성할 수 있다. 버스 바 전극 (30) 과 핑거 전극 (32) 으로 이루어지는 표면 전극 (18) 은 수광면측의 전극으로서 일반적으로 사용되고 있어 주지되어 있으며, 수광면측의 버스 바 전극 및 핑거 전극의 공지된 형성 수단을 적용할 수 있다.
- [0109] 상기에서는, 표면에 n 형 확산층, 이면에 p^+ 형 확산층을 형성하고, 추가로 각각의 층 상에 표면 전극 및 이면 전극을 형성한 태양 전지 소자에 대해 설명했지만, 패터닝이 가능한 상기 불순물 확산층 형성 조성물을 사용하여 제조한 반도체 기관을 사용하면 선택 에미터 구조를 갖는 태양 전지 소자를 제조할 수도 있다.
- [0110] 고효율화를 목적으로 한 선택 에미터 구조를 갖는 태양 전지 소자는, 불순물 농도가 상이한 2 종의 n 형 확산층을 가지며 이루어지고, 전극 바로 아래의 n 형 확산층은 불순물 농도가 높고, 다른 영역인 수광 영역에서는 불순물 농도가 낮은 구조로 되어 있다. 상기 n 형의 불순물 확산층 형성 조성물은 전극 바로 아래의 고농도 확산층의 형성에도 사용할 수 있다.
- [0111] 선택 에미터 구조를 갖는 태양 전지 소자에 있어서는, 상기 열확산 처리로 형성되는 n^+ 형 확산층의 p 형 반도체 기관의 깊이 방향 0.10 μm ~ 1.0 μm 의 거리에 n 형 불순물 농도가 1.00×10^{20} atoms/cm³ 이상인 고농도 영역이 존재하는 것이 바람직하다. 또, 깊이 방향 0.12 μm ~ 1.0 μm 의 거리에 고농도 영역이 존재하는 것이 보다 바람직하고, 깊이 방향 0.15 μm ~ 1.0 μm 의 거리에 고농도 영역이 존재하는 것이 더욱 바람직하다. 일반적으로, 불순물의 확산 농도는 기관 표층에서부터 깊이 방향에 걸쳐 저하되어 간다. 그래서 고농도 영역이 상기 범위의 깊이에 존재하면, n^+ 형 확산층 상에 형성되는 전극의 전극 형성 재료 중의 유리 성분에 의한 기관 표층의 침식이 있는 경우에도, 충분히 불순물 농도가 높은 영역에서 전극과의 양호한 옴믹 컨택트를 얻을 수 있다.
- [0112] 또한, 반도체 기관의 깊이 방향의 불순물 농도는, 이미 서술한 바와 같이 IMS-7F (CAMECA 사 제조) 를 사용하여, 통상적인 방법에 의해 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 을 실시함으로써 측정할 수 있다.
- [0113] 또한 상기 태양 전지 소자에 있어서는, n^+ 형 확산층의 표면에 있어서의 시트 저항값이 20 Ω / \square ~ 40 Ω / \square

인 경우에, 표면에서부터 깊이 방향 0.1 μm 까지의 n 형 불순물의 농도 구배가 -9.00×10^{21} atoms/($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$) 이상인 것이 바람직하고, -8.00×10^{21} atoms/($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$) 이상인 것이 보다 바람직하다. 표면에서부터 깊이 0.1 μm 까지의 n 형 불순물의 농도 구배가 상기 범위임으로써, 캐리어 수집 효율이 보다 향상되는 경향이 있다.

- [0114] 또한, 표면에서부터 깊이 0.1 μm 까지의 n 형 불순물의 농도 구배는, 표면에서부터의 깊이 0.1 μm 에 있어서의 n 형 불순물 농도로부터 표면에 있어서의 n 형 불순물 농도를 차감한 n 형 불순물 농도차를, 거리 0.1 μm 로 나누어 산출된다.
- [0115] 이와 같이 표면에서부터 깊은 위치로까지 불순물이 고농도로 확산된 n⁺ 형 확산층을 형성하는 방법으로서 상기 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 사용한 경우, n⁺ 형 확산층의 표면의 시트 저항값은, 20 $\Omega / \square \sim 60 \Omega / \square$ 인 것이 바람직하고, 20 $\Omega / \square \sim 40 \Omega / \square$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 또한, 시트 저항값은, 예를 들어 미즈비시 화학 (주) 제조 Loresta-EP MCP-T360 형 저저항물계를 사용하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 탐침법에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에 있어서는 25 지점의 시트 저항값을 측정하고, 그 산술 평균값으로서 시트 저항값을 평가한다.
- [0117] 또한, 그 n⁺ 형 확산층의 층두께 (즉 접합 깊이) 는 0.5 $\mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 0.6 $\mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0118] 여기서 n⁺ 형 확산층의 층두께 (접합 깊이) 는, 상기와 동일하게 하여 반도체 기판의 깊이 방향으로 불순물 농도를 측정하고, 불순물 농도가 1.00×10^{16} atoms/ cm^3 이하가 되는 깊이로 하여 구해진다.
- [0119] 선택 에미터형 구조를 갖는 태양 전지 소자의 제조 방법에 있어서는, 상기 실리콘 기판의 불순물 농도가 높은 n⁺ 형 확산층 (이하, 「제 1 의 n 형 확산층」 이라고도 한다) 이외의 영역에 불순물 농도가 낮은 n 형 확산층 (이하, 「제 2 의 n 형 확산층」 이라고도 한다) 을 형성한다. 제 2 의 n 형 확산층을 형성하는 방법으로는, 예를 들어 상기 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 부여하여 열확산 처리하는 방법 및, n 형 불순물을 포함하는 분위기 중에서 열처리하여 형성하는 방법을 들 수 있다.
- [0120] 제 2 의 n 형 확산층을, n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 사용하여 형성하는 경우에는, 불순물의 농도가 낮은 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 불순물 농도가 상이한 2 종의 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 부여하는 방법에서는, 전극 형성 예정 영역은 높은 불순물 농도를 갖는 n 형 불순물 확산층 형성 조성물로 n⁺ 형 확산층을 형성하고, 수광 영역은 낮은 불순물 농도를 갖는 n 형 불순물 확산층 형성 조성물로 n 형 확산층을 형성할 수 있다.
- [0121] 또 이 경우, n⁺ 형 확산층과 n 형 확산층은 각각 열확산 처리하여 형성해도 되지만, 한 번의 열확산 처리로 동시에 형성하는 것이 바람직하다.
- [0122] 한편, 제 2 의 n 형 확산층을, n 형 불순물을 포함하는 분위기 중에서 열처리하여 형성하는 방법에 있어서의 n 형 불순물을 포함하는 분위기는 n 형 불순물을 포함하고 있으면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 옥시염화인 (POCl₃), 질소, 산소의 혼합 가스 분위기 등을 들 수 있다.
- [0123] 또 열처리 조건은 상기와 동일하다.
- [0124] 상기 제 2 의 n 형 확산층에서는 그 표면의 시트 저항값이 100 Ω / \square 정도인 것이 바람직하다. 또 그 표면에 있어서의 불순물 농도가 1.00×10^{18} atoms/ $\text{cm}^3 \sim 1.00 \times 10^{20}$ atoms/ cm^3 의 범위로서, 층두께 (접합 깊이) 가 0.2 $\mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 이로써, 광 조사에 의해 생성되는 캐리어의 재결합을 억제할 수 있고, 제 1 의 n 형 확산층에서 효율적으로 캐리어를 수집할 수 있다.
- [0125] 한편으로, n 형 불순물 확산층 형성 조성물과 p 형 불순물 확산층 형성 조성물의 양방을 사용하여 제조한 반도체 기판을 사용하면 백 콘택트형의 태양 전지 소자를 제조할 수도 있다.
- [0126] 고효율화를 목적으로 한 백 콘택트형의 태양 전지 소자는, 수광면이 되지 않는 이면에 n⁺ 형 확산층과 p⁺ 형 확산층이 교대로 배치되고, 각각의 불순물 확산층 상에 전극을 형성한 구조로 되어 있다. 상기 p 형 불순물

확산층 형성 조성물을 사용함으로써 선택적으로 특정 영역에 p⁺ 형 확산층을 형성할 수 있다.

- [0127] 불순물 확산층 형성에 상기 불순물 확산층 형성 조성물을 사용하는 경우, 불순물 확산층 형성 조성물 중의 특정 금속 원자도 불순물 확산층 중으로 확산된다. 특히 최표층의 진하게 특정 금속 원자가 확산된 영역에서는 약간의 표면의 조면화가 발생한다. 그 이유는 예를 들어 특정 금속 원자를 함유하는 실리콘의 불화수소산에 대한 용해도가 향상되기 때문으로 생각할 수 있다.
- [0128] 그래서, 형성된 불순물 확산층의 식별이 용이해져 전극을 형성할 때에, 전극과 불순물 확산층의 위치 어긋남을 야기시키는 것이 억제된다.
- [0129] 또 이 표면의 조면화는, 오목 형상의 패임부로서 관찰되고, 평균 깊이는 0.004 μm ~ 0.1 μm 의 범위로 매우 얇아, 발전 특성에 영향을 미치지 않을 정도이다. 또한 이 표면의 조면화는 산술 평균 거칠도 (Ra) 로서 측정하면, 0.004 μm ~ 0.1 μm 정도가 된다.
- [0130] 또한, 이 표면의 조면화는, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 관찰할 수 있다. 또 산술 평균 거칠도는 형상 측정 레이저 마이크로스코프 VK-9700 (키엔스사 제조) 을 사용하여, JISB0601 의 방법에 준하여 측정할 수 있다.
- [0131] <태양 전지>
- [0132] 본 발명의 태양 전지는, 상기 태양 전지 소자의 적어도 1 개를 포함하고, 태양 전지 소자의 전극 상에 배선 재료 (탭선) 가 배치되어 구성된다. 태양 전지는 또한 필요에 따라, 배선 재료를 개재하여 복수의 태양 전지 소자가 연결되고, 추가로 봉지 (封止) 재료 봉지되어 구성되어 있어도 된다.
- [0133] 상기 배선 재료 및 봉지재료로서는 특별히 제한되지 않고, 당업계에서 통상 사용되고 있는 것에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0134] 실시예
- [0135] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, 「%」는 질량 기준이다.
- [0136] [실시예 1]
- [0137] 입자 형상이 대략 구상이고, 평균 입경이 1.0 μm, 연화 온도가 700 °C 인 P₂O₅-SiO₂-CaO 유리 (P₂O₅ : 50 %, SiO₂ : 43 %, CaO : 7 %) 분말 10 g 과 에틸셀룰로오스 6.8 g, 테르피네올 83.2 g 을, 자동 유발 혼련 장치를 사용해서 혼합하여 페이스트화시키고, n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 조제하였다.
- [0138] 다음으로, 조제된 페이스트를 스크린 인쇄에 의해 p 형 실리콘 기판 표면의 전면에 도포하고, 150 °C 에서 10 분간 건조시키고, 계속해서 400 °C 에서 3 분간 탈바인더 처리를 실시하였다. 다음으로, 대기 중, 900 °C 에서 10 분간 열처리하고, n 형 불순물 원자를 실리콘 기판 중으로 확산시켜 n 형 확산층을 형성하고, p 형 반도체층과 n 형 확산층을 갖는 반도체 기판을 얻었다.
- [0139] 계속해서, 실리콘 기판의 표면에 잔존한 유리층을 불화수소산에 의해 제거하였다.
- [0140] n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 도포한 층의 표면의 시트 저항값은 35 Ω / □ 이고, P (인) 가 확산되어 n 형 확산층이 형성되었다. 이면의 시트 저항값은 1000000Ω / □ 이상으로 측정 불가능하고, n 형 확산층은 실질적으로 형성되지 않은 것으로 판단되었다.
- [0141] 또한, 시트 저항값은, 미츠비시 화학 (주) 제조 Loresta-EP MCP-T360 형 저저항물계를 사용하여 25 °C 에서 4 탐침법에 의해 25 지점 측정하고, 그 산술 평균값을 산출하여 구하였다.
- [0142] 또, 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 에서 n 형 확산층 중에 존재하는 n 형 불순물 원자 이외의 원소를 확인한 결과, n 형 확산층 중에 있어서 Ca 의 표면에서의 함유량은 1×10¹⁷ atoms/cm² 였다.
- [0143] 또한, 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 은, IMS-7F (CAMECA 사 제조) 를 사용하여 통상적인 방법에 의해 실시하였다.
- [0144] [실시예 2]
- [0145] 열확산 처리 시간을 30 분으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 n 형 확산층 형성을 실시하여, p 형 반도체

체층과 n 형 확산층을 갖는 반도체 기판을 얻었다.

- [0146] n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 도포한 층의 표면의 시트 저항은 $24 \Omega / \square$ 이고, P (인) 가 확산되어 n 형 확산층이 형성되었다. 이면의 시트 저항은 $1000000 \Omega / \square$ 이상으로 측정 불가능하고, n 형 확산층은 실질적으로 형성되지 않은 것으로 판단되었다.
- [0147] 또, n 형 확산층 중에 있어서 Ca 의 표면에서의 함유량은 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2$ 였다.
- [0148] [실시예 3]
- [0149] 입자 형상이 대략 구상이고, 평균 입경이 $1.0 \mu\text{m}$, 연화 온도가 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 유리 ($\text{P}_2\text{O}_5 : 50 \%$, $\text{SiO}_2 : 43 \%$, $\text{MgO} : 7 \%$) 분말을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 n 형 확산층 형성을 실시하여, p 형 반도체층과 n 형 확산층을 갖는 반도체 기판을 얻었다.
- [0150] n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 도포한 층의 표면의 시트 저항은 $30 \Omega / \square$ 이고, P (인) 가 확산되어 n 형 확산층이 형성되었다. 이면의 시트 저항은 $1000000 \Omega / \square$ 이상으로 측정 불가능하고, n 형 확산층은 실질적으로 형성되지 않은 것으로 판단되었다.
- [0151] 또, n 형 확산층 중에 있어서 Mg 의 표면에서의 함유량은 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2$ 였다.
- [0152] [태양 전지 소자의 제작]
- [0153] 실시예 1 ~ 3 에서 얻어진 n 형 확산층이 형성된 반도체 기판을 사용하고, 통상적인 방법에 의해 수광면에 반사 방지막을, 표면의 전극 형성 영역에 표면 전극을, 이면에 이면 전극을 각각 형성하여 태양 전지 소자를 각각 제조하였다.
- [0154] 얻어진 모든 태양 전지 소자에서, 종래의 옥시염화인을 사용한 기상 확산으로 n 형 확산층을 형성한 태양 전지 소자와 비교하여, 0.1 % 의 변환 효율의 향상이 보였다.
- [0155] [실시예 4]
- [0156] [선택 에미터 구조를 갖는 태양 전지 소자의 제작]
- [0157] p 형 실리콘 기판의 표면에 실시예 1 의 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 스크린 인쇄에 의해 $150 \mu\text{m}$ 폭으로 핑거 형상으로, 그리고 1.5 mm 폭으로 버스 바 형상으로 도포하고, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10 분간 건조시켰다.
- [0158] 다음으로, 대기 중, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10 분간 열처리하고, n 형 불순물을 실리콘 기판 중으로 확산시켜, 전극 형성 예정 영역에 n^+ 형 확산층 (제 1 의 n 형 확산층) 을 형성하였다. 이어서, 옥시염화인 (POCl_3), 질소 및 산소의 혼합 가스 분위기 대기 중에서, $830 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10 분간 열처리하고, n 형 불순물을 실리콘 기판 중으로 확산시켜, 수광 영역에 제 2 의 n 형 확산층을 형성하였다. 계속해서, 실리콘 기판의 표면에 잔존한 유리층을 불화수소산에 의해 제거하였다.
- [0159] n^+ 형 확산층 (제 1 의 n 형 확산층) 표면의 시트 저항값의 평균값은 $35 \Omega / \square$, 그것 이외의 n 형 확산층 (제 2 의 n 형 확산층) 표면의 시트 저항값의 평균값은 $102 \Omega / \square$ 였다.
- [0160] 또, 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 에서 n^+ 형 확산층 중에 존재하는 n 형 불순물 원자 이외의 원소를 확인한 결과, n^+ 형 확산층 중에 있어서 Ca 의 표면에서의 함유량은 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ 였다.
- [0161] 상기에서 제 1 의 n 형 확산층 (n^+ 형 확산층) 이 형성된 영역에 대해, IMS-7F (CAMECA 사 제조) 를 사용하고, 통상적인 방법에 의해 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 을 실시하여, 깊이 방향의 P (인) 원자 (n 형 불순물 원자) 의 농도를 측정하였다.
- [0162] n^+ 형 확산층의 표면에서부터 깊이 $0.020 \mu\text{m}$ 의 위치에 있어서의 n 형 불순물 농도 (이하, 「표면에 있어서의 n 형 불순물 농도」 라고 한다) 는 $1.01 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 이며, 깊이 $0.1 \mu\text{m}$ 에 있어서의 n 형 불순물 농도는 $1.46 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 였다. 따라서 표면에서부터 깊이 $0.1 \mu\text{m}$ 까지의 n 형 불순물 원자의 농도 구배는 $-8.64 \times 10^{21} \text{ atoms}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})$ 였다.

- [0163] 또 n⁺ 형 확산층에서는, n 형 불순물 농도가 1.00×10²⁰ atoms/cm³ 이상인 영역이 표면에서부터 깊이 0.13 μm 로 까지 형성되었다.
- [0164] 형성된 제 1 의 n 형 확산층의 표면은 조면화되어 오목 형상의 패임부가 형성되었다. 또한 형상 측정 레이저 마이크로스코프 VK-9700 (키엔스사 제조) 을 사용하여 산술 평균 거칠도 (Ra) 를 측정한 바, Ra 는 0.05 μm 였다. 또, 산술 평균 거칠도 (Ra) 는 JISB0601 의 방법에 준하여 측정하였다. 측정 대상물은 실리콘 기관 표면의 텍스처의 일부이고, 높이가 5 μm, 저변이 20 μm 정도로 이루어지는 사각뿔의 하나의 면인 삼각면 상이다. 이 영역은 미소하기 때문에, 측정 길이는 5 μm 로 하였다. 평가 길이는 5 μm 보다 길어도 상관없지만, 이 경우에는 n⁺ 형 확산층 표면의 텍스처의 요철을, 킷오프에 의해 제거할 필요가 있다. 또한, 측정 시에는, 측정전에 미츠토요 제조 거칠도 표준편 No.178-605 등을 사용하여 측정값의 교정을 실시하였다.
- [0165] 동일하게 하여 제 2 의 n 형 확산층이 형성된 영역에 대해 깊이 방향의 n 형 불순물 농도를 측정하였다.
- [0166] 제 2 의 n 형 확산층의 표면에 있어서의 n 형 불순물 농도는 1.00×10²¹ atoms/cm³ 이며, 깊이 0.1 μm 에 있어서의 n 형 불순물 농도는 2.79×10¹⁸ atoms/cm³ 였다. 따라서 표면에서부터 깊이 0.1 μm 까지의 n 형 불순물 농도의 구배는 -9.97×10²¹ atoms/(cm³·μm) 였다.
- [0167] 또 제 2 의 n 형 확산층에서는, n 형 불순물 농도가 1.00×10²⁰ atoms/cm³ 이상인 영역은 표면에서부터 깊이 0.02 μm 로까지 형성되었다.
- [0168] 상기에서 얻어진 수광면측에 제 1 및 제 2 의 n 형 확산층이 형성된 실리콘 기관을 사용하고, 통상적인 방법에 의해 수광면에 반사 방지막을, 전극 형성 예정 영역에 표면 전극을, 이면에 이면 전극을 각각 형성하여 태양 전지 소자를 제조하였다. 또, 여기서 형성된 수광면 전극의 핑거는 100 μm 폭이고, 버스 바는 1.1 mm 폭으로 형성하였다. 구체적으로는 CCD 카메라 제어 위치 부여 시스템을 탑재한 스크린 인쇄기를 사용하여, 전극 페이스트를 도포하는 영역과 제 1 의 n 형 확산층이 형성된 영역의 위치 맞춤을 실시하고, 전극 페이스트를 도포한 후, 열처리하는 방법으로 실시하였다.
- [0169] 상기와 같이 하여 수광면 전극이 형성된 부분을 현미경으로 관찰하고, 전극 형성 영역과 제 1 의 n 형 확산층의 영역과 비교한 결과, 위치 어긋남은 없고, 핑거부에 있어서 제 1 의 n 형 확산층이 전극에 대해 양단 각각 폭 25 μm 씩 넓은 것을 확인하였다.
- [0170] 얻어진 태양 전지 셀은, 고농도의 n⁺ 형 확산층이 형성된 전극 형성 영역 (선택 에미터) 을 갖지 않는 태양 전지 셀에 비해 변환 효율이 0.5 % 향상되었다.
- [0171] [실시에 5]
- [0172] 입자 형상이 대략 구상이고, 평균 입자경이 4.9 μm, 연화점 561 °C 의 B₂O₃-SiO₂-Na₂O 유리 분말 (상품명 : TMX-404, 토칸 마테리얼·테크놀로지 (주) 사 제조) 20 g 과, 에틸셀룰로오스 0.5 g 과, 테르피네올 10 g 을, 자동 유발 혼련 장치를 사용해서 혼합하여 페이스트화시키고, p 형 불순물 확산층 형성 조성물을 조제하였다.
- [0173] 다음으로, 조제된 페이스트를 스크린 인쇄에 의해 표면에 n 형 확산층이 형성된 p 형 실리콘 기관 이면에 도포하고, 150 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시키고, 계속해서 400 °C 에서 3 분간 탈바인더 처리를 실시하였다. 다음으로, 대기 중, 950 °C 에서 30 분간 열처리하고, p 형 불순물 원자를 실리콘 기관 중으로 확산시켜 p⁺ 형 확산층을 형성하여 반도체 기관을 얻었다.
- [0174] 계속해서, 실리콘 기관의 표면에 잔존한 유리층을 불화수소산에 의해 제거하였다.
- [0175] p 형 불순물 확산층 형성 조성물을 도포한 측의 표면의 시트 저항값은 60Ω / □ 이고, B (붕소) 가 확산되어 p⁺ 형 확산층이 형성되었다.
- [0176] 또, 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 에서 p⁺ 형 확산층 중에 존재하는 p 형 불순물 원자 이외의 원소를 확인한 결과, p⁺ 형 확산층 중에 있어서 Na 의 표면에서의 함유량은 1×10¹⁷ atoms/cm³ 였다.
- [0177] [실시에 6]

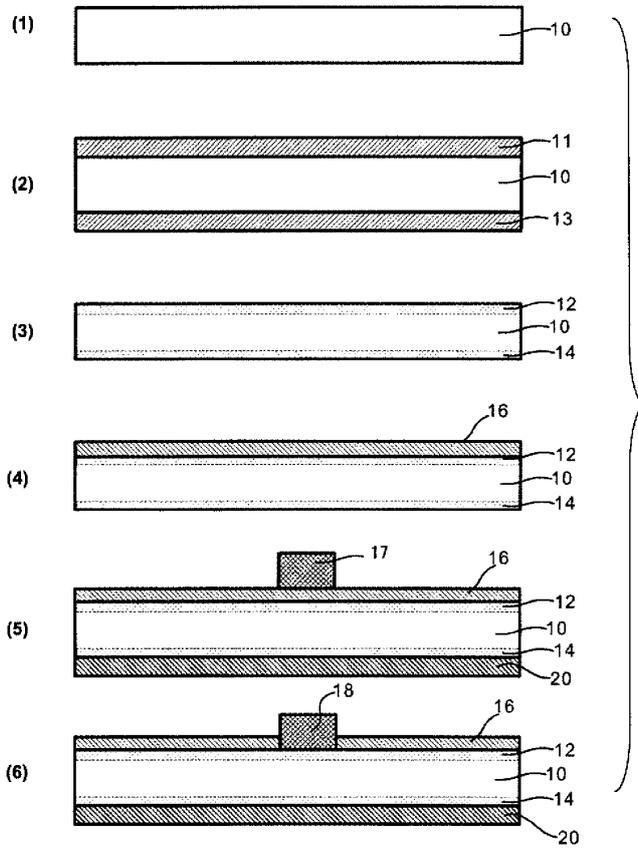
- [0178] 열확산 처리를 1000 °C 10 분으로 한 것 이외에는 실시예 5 와 동일하게 p⁺ 형 확산층 형성을 실시하여 반도체 기판을 얻었다.
- [0179] p 형 확산층 형성 조성물을 도포한 측의 표면의 시트 저항은 40Ω / □ 이고, B (붕소) 가 확산되어 p⁺ 형 확산층이 형성되었다.
- [0180] 또, p⁺ 형 확산층 중에 있어서 Na 의 표면에서의 함유량은 1×10¹⁹ atoms/cm² 였다.
- [0181] [실시예 7]
- [0182] 입자 형상이 대략 구상이고, 평균 입자경이 5.1 μm, 연화점 808 °C 의 B₂O₃-SiO₂-CaO 유리 분말 (상품명 : TMX-403, 토칸 마테리얼·테크놀로지 (주) 사 제조) 를 사용한 것 이외에는 실시예 5 와 동일하게 p⁺ 형 확산층 형성을 실시하여 반도체 기판을 얻었다.
- [0183] p 형 확산층 형성 조성물을 도포한 측의 표면의 시트 저항은 65Ω / □ 이고, B (붕소) 가 확산되어 p⁺ 형 확산층이 형성되었다.
- [0184] 또, p⁺ 형 확산층 중에 있어서 Ca 의 표면에서의 함유량은 1×10¹⁷ atoms/cm² 였다.
- [0185] [태양 전지 소자의 제작]
- [0186] 실시예 5 ~ 7 에서 얻어진 p⁺ 형 확산층이 형성된 반도체 기판을 사용하고, 통상적인 방법에 의해 표면에 반사 방지막을, 표면의 전극 형성 영역에 표면 전극을, 이면에 이면 전극을 각각 형성하여 태양 전지 소자를 각각 제조하였다. 얻어진 모든 태양 전지 소자에서, 종래의 붕소 화합물을 함유하는 p 형 불순물 확산층 형성물을 사용한 태양 전지 소자와 비교하여 0.07 % 의 변환 효율의 향상이 보였다.
- [0187] [실시예 8]
- [0188] 실시예 5 에서 조제한 p 형 불순물 확산층 형성 조성물을, n 형 실리콘 기판의 표면에, 스크린 인쇄기를 사용하여 150 μm 폭으로 핑거 형상으로, 그리고 1.5 mm 폭으로 버스 바 형상으로, 패터닝 도포한 것 이외는 실시예 1 과 동일하게 하여 패터닝된 p⁺ 형 확산층을 형성하였다.
- [0189] 형성된 p⁺ 형 확산층의 표면을 SEM (10000배) 으로 관찰한 바, 조면화되어 오목 형상의 패임부가 형성되었다. 또 산술 평균 거칠도 (Ra) 를 측정하면, Ra 는 0.06 μm 였다.
- [0190] 또 p⁺ 형 확산층 표면의 시트 저항값의 평균값은 65Ω / □ 를 나타냈다.
- [0191] 또, 2 차 이온 분석 (SIMS 분석) 에서 p⁺ 형 확산층 중에 존재하는 p 형 불순물 원자 이외의 원소를 확인한 결과, p⁺ 형 확산층 중에 있어서 Na 의 표면에 있어서의 함유량은 1×10¹⁷ atoms/cm² 였다.
- [0192] 형성된 p⁺ 형 확산층 상에 핑거부가 100 μm 폭, 버스 바부가 1.1 mm 폭이 되도록 전극을 형성하였다. 구체적으로는 CCD 카메라 제어 위치 부여 시스템을 탑재한 스크린 인쇄기를 사용하여 전극 페이스트를 도포하는 위치와 형성된 p⁺ 형 확산층의 위치 맞춤을 실시한 후, 도포된 전극 페이스트를 열처리함으로써 전극을 형성하였다.
- [0193] 형성된 전극과 p⁺ 형 확산층의 영역을 현미경으로 관찰하고 비교한 결과, 위치 어긋남은 없고, p⁺ 형 확산층이 전극의 핑거부에 대해 양단 각각 폭 25 μm 씩 넓은 것을 확인하였다.
- [0194] [비교예 1]
- [0195] 실시예 1 에 있어서, 유리 분말로서 철 (Fe) 을 1 % 함유하는 P₂O₅-SiO₂ 유리 분말을 사용하여 n 형 불순물 확산층 형성 조성물을 조제한 것 이외는 실시예 1 과 동일하게 n 형 확산층 형성을 실시하여 반도체 기판을 얻었다.
- [0196] n 형 확산층 형성 조성물을 도포한 측의 표면의 시트 저항은 34 Ω / □ 이고, P (인) 가 확산되어 n 형 확산층

이 형성되었다. 이면의 시트 저항은 $1000000\Omega / \square$ 이상으로 측정 불가능하고, n 형 확산층은 실질적으로 형성되지 않은 것으로 판단되었다.

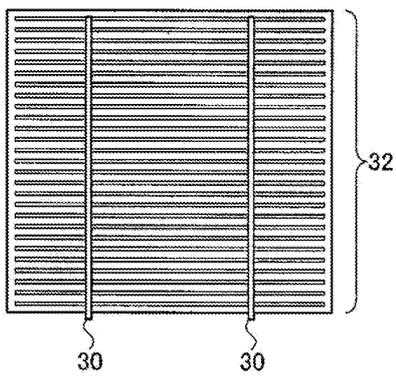
- [0197] 또, n 형 확산층 중에 있어서 Fe 의 표면에 있어서의 함유량은 1×10^{17} atoms/cm² 였다.
- [0198] 상기에서 얻어진 n 형 확산층이 형성된 실리콘 기판을 사용하고, 통상적인 방법에 의해 표면에 반사 방지막을, 전극 형성 영역에 표면 전극을, 이면에 이면 전극을 각각 형성하여 태양 전지 소자를 제조하였다. 얻어진 태양 전지 소자는, 종래의 옥시염화인을 사용한 기상 확산으로 n 형 확산층을 형성한 태양 전지 소자와 비교하여 광 변환 특성이 저하되었다.
- [0199] [비교예 2]
- [0200] 실시예 5 에 있어서, 유리 분말로서 철 (Fe) 을 1 % 함유하는 B₂O₃-SiO₂ 유리 분말을 사용하여 p 형 확산층 형성 조성물을 조제한 것 이외는, 실시예 5 와 동일하게 p⁺ 형 확산층 형성을 실시하여 반도체 기판을 얻었다.
- [0201] p 형 확산층 형성 조성물을 도포한 측의 표면의 시트 저항은 63 Ω / \square 이고, B (붕소) 가 확산되어 p⁺ 형 확산층이 형성되었다.
- [0202] 또, p⁺ 형 확산층 중에 있어서 Fe 의 표면에 있어서의 함유량은 1×10^{17} atoms/cm² 였다.
- [0203] 상기에서 얻어진 반도체 기판을 사용하고, 통상적인 방법에 의해 표면에 반사 방지막을, 전극 형성 영역에 표면 전극을, 이면에 이면 전극을 각각 형성하여 태양 전지 소자를 제조하였다. 얻어진 태양 전지 소자는, 종래의 붕소 화합물을 함유하는 p 형 확산층 형성물을 사용한 태양 전지 셀과 비교하여, 광 변환 특성이 유의하게 저하되었다.
- [0204] 일본국 특허 출원 제2011-162646호, 일본국 특허 출원 제2011-162647호 및 일본국 특허 출원 제2011-162645호의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 받아들여진다.
- [0205] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 받아들여지는 것이 구체적이며 또한 개개로 기재된 경우와 동일한 정도로 본 명세서에 참조에 의해 받아들여진다.

도면

도면1



도면2a



도면2b

