

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5982746号
(P5982746)

(45) 発行日 平成28年8月31日(2016.8.31)

(24) 登録日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 21/225 (2006.01)

HO 1 L 21/225

R

HO 1 L 21/225

Q

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-157228 (P2011-157228)
 (22) 出願日 平成23年7月15日(2011.7.15)
 (65) 公開番号 特開2012-160695 (P2012-160695A)
 (43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)
 審査請求日 平成26年6月27日(2014.6.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-5333 (P2011-5333)
 (32) 優先日 平成23年1月13日(2011.1.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 織田 明博
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株
 式会社内
 (72) 発明者 吉田 誠人
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株
 式会社内
 (72) 発明者 野尻 剛
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p型拡散層形成組成物、p型拡散層の製造方法及び太陽電池素子の製造方法、並びに太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化ホウ素と、分散媒と、無機バインダとを含有し、前記無機バインダはシリコンアルコキシドを含み、前記窒化ホウ素の含有比率は5質量%以上80質量%以下である、p型拡散層形成組成物。

【請求項2】

前記無機バインダの含有率が1質量%~40質量%の範囲である請求項1に記載のp型拡散層形成組成物。

【請求項3】

前記分散媒は有機バインダを含有する、請求項1又は請求項2に記載のp型拡散層形成組成物。

【請求項4】

シリコン基板上に、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のp型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱拡散処理を施す工程とを有するp型拡散層の製造方法。

【請求項5】

シリコン基板上に、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載のp型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱拡散処理を施して、p型拡散層を形成する工程と、形成されたp型拡散層上に電極を形成する工程とを有する太陽電池素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、p型拡散層形成組成物、p型拡散層の製造方法及び太陽電池素子の製造方法、並びに太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のシリコン太陽電池素子の製造工程について説明する。

まず、光閉じ込め効果を促して高効率化を図るよう、テクスチャー構造を形成したp型シリコン基板を準備し、続いてオキシ塩化リン(POCl_3)、窒素、酸素の混合ガス雰囲気において800～900で数十分の処理を行って一様にn型拡散層を形成する。この従来の方法では、混合ガスを用いてリンの拡散を行うため、表面のみならず、側面、裏面にもn型拡散層が形成される。そのため、側面のn型拡散層を除去するためのサイドエッチングを行う。また、裏面のn型拡散層は p^+ 型拡散層へ変換する必要があり、裏面にアルミペーストを印刷し、これを焼成して、n型拡散層を p^+ 型拡散層にするのと同時に、オーミックコンタクトを得ている。

10

【0003】

しかしながら、アルミペーストから形成されるアルミ層は導電率が低いため、シート抵抗を下げるために、通常裏面全面に形成したアルミ層は焼成後において $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ほどの厚みを有していなければならない。更に、シリコンとアルミニウムでは熱膨張率が大きく異なることから、焼成及び冷却の過程で、シリコン基板中に大きな内部応力を発生させ、結晶粒界のダメージ、結晶欠陥増長及び反りの原因となる。

20

【0004】

この問題を解決するために、アルミペーストの塗布量を減らし、裏面電極層を薄くする方法がある。しかしながら、アルミペーストの塗布量を減らすと、p型シリコン半導体基板の表面から内部に拡散するアルミニウムの量が不十分となる。その結果、所望のBSF(Back Surface Field)効果(p^+ 型拡散層の存在により生成キャリアの収集効率が向上する効果)を達成することができないため、太陽電池の特性が低下するという問題が生じる。

【0005】

前記に関連して、例えば、ホウ酸や酸化ホウ素等のホウ素化合物を拡散源として用いる手法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

30

また、ホウ素拡散材として窒化ホウ素焼結体を用いる手法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。更に、ホウ素拡散材として窒化ホウ素粉末を用いる手法が提案されている(例えば、非特許文献1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-539615号公報

【特許文献2】特許第4347254号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】T. Joge et. al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) p5397-5404

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載されているように、 p^+ 型拡散層を形成するためにドーパント源にホウ酸又は B_2O_3 を用いて拡散工程を行うと、拡散能力が不十分であり、十分なBSF効果が得られない場合があった。更に、ホウ酸等がシリコン基板と反応して結晶性成分を析出してこれが抵抗成分となる場合があった。更にまた、ホウ酸や B_2O_3 を含む拡散層形成用溶液は、保存安定性に問題がある場合があった。

【0009】

50

また、特許文献2に記載の方法においては、1000以上の高温でホウ素を拡散させる必要があるため、シリコン基板に損傷が生じてセル効率が低下する場合があった。また、ホウ素を部分選択的に拡散させるためには、非拡散領域をSiO₂等でマスクする必要があり、工程数の増加を招きプロセスが複雑になるという問題があった。

【0010】

本発明は、以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、熱処理時におけるシリコン基板の反りの発生を抑制しながら、p型拡散層形成組成物の成分と基板との高温での反応を抑制可能で、低抵抗なp型拡散層を形成することが可能なp型拡散層形成組成物、これを用いたp型拡散層の製造方法及び太陽電池素子の製造方法、並びに太陽電池の提供を課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 窒化ホウ素と、分散媒と、無機バインダとを含有するp型拡散層形成組成物である。

【0012】

<2> 前記無機バインダは有機金属化合物及びガラスフリットからなる群より選ばれる少なくとも1種である<1>に記載のp型拡散層形成組成物である。

<3> 前記有機金属化合物が金属アルコキシド、シランカップリング剤及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である<2>に記載のp型拡散層形成組成物である。

20

【0013】

<4> 前記金属アルコキシドがシリコンアルコキシドである<3>に記載のp型拡散層形成組成物である。

<5> 前記ガラスフリットはホウケイ酸ガラスを含む<2>に記載のp型拡散層形成組成物である。

【0014】

<6> 前記無機バインダの含有率が1質量%~40質量%の範囲である<1>~<5>のいずれか1つに記載のp型拡散層形成組成物である。

<7> 前記分散媒は有機バインダを含有する、<1>~<6>のいずれか1つに記載のp型拡散層形成組成物である。

30

【0015】

<8> シリコン基板上に、<1>~<7>のいずれか1つに記載のp型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱拡散処理を施す工程とを有するp型拡散層の製造方法である。

【0016】

<9> シリコン基板上に、<1>~<7>のいずれか1つに記載のp型拡散層形成組成物を付与する工程と、熱拡散処理を施して、p型拡散層を形成する工程と、形成されたp型拡散層上に電極を形成する工程とを有する太陽電池素子の製造方法である。

<10> <9>に記載の太陽電池素子の製造方法により製造された太陽電池素子と、前記太陽電池素子の電極上に配置されたタブ線と、を有する太陽電池である。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、熱拡散時におけるシリコン基板の反りの発生を抑制しながら、p型拡散層形成組成物と基板との反応を抑制し、低抵抗なp型拡散層を形成することが可能なp型拡散層形成組成物、これを用いたp型拡散層の製造方法及び太陽電池素子の製造方法、並びに太陽電池の提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明にかかるp型拡散層の製造工程の一例を概念的に示す断面図である。

【図2】本発明にかかる太陽電池素子の製造工程の一例を概念的に示す断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0019】

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作用が達成されれば、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について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、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。

【0020】

< p型拡散層形成組成物 >

本発明のp型拡散層形成組成物は、窒化ホウ素と、後述する分散媒と、無機バインダの少なくとも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構成される。

ここで、p型拡散層形成組成物とは、ホウ素化合物を含有し、シリコン基板に塗布した後ホウ素化合物に含まれるホウ素原子をシリコン基板中に熱拡散することでp型拡散層を形成することが可能な材料をいう。

【0021】

前記p型拡散層形成組成物においては、ホウ素化合物として前記窒化ホウ素を用いることで、吸湿性や分散媒との反応性が抑止され、p型拡散層形成組成物の保存安定性が向上する。またシリコン基板との反応が抑制されて、結晶性の抵抗成分の生成が抑制されるため、形成されるp型拡散層の低抵抗化が可能となる。ホウ素化合物としてホウ酸又は B_2O_3 を用いた場合には、これらがシリコン基板と反応して結晶性の抵抗成分を形成するおそれがある。またこれらのホウ素化合物を用いると、分散媒と反応する、吸湿する等の原因によりp型拡散層形成組成物の保存安定性が低下する場合がある。

また、前記p型拡散層形成組成物においては、無機バインダが含有されることにより、熱拡散工程において無機バインダが窒化ホウ素を結着し、窒化ホウ素の飛散が抑制される。更に無機バインダを含むp型拡散層形成組成物を用いた場合、ホウ素の熱拡散工程において、窒化ホウ素が飛散し難くなるため、装置の汚染が防止できる。

【0022】

更に、前記p型拡散層形成組成物によれば、これを用いたp型拡散層形成工程と、形成されたp型拡散層上へのオーミックコンタクト形成工程とを分離できる。このため、オーミックコンタクト形成のための電極材の選択肢が広がる。例えば、電極材として銀等の低抵抗材を用いた場合には、薄い膜厚で低抵抗が達成できる。また、前記p型拡散層形成組成物を用いれば、電極を全面に形成する必要がなく、電極の構造の選択肢も広がる。例えば、櫛型等の形状のように電極を部分的に形成される構造等にも適用可能である。

このように、前記p型拡散層形成組成物においては、電極を薄膜あるいは櫛型形状等の部分的形状にすることで、シリコン基板中の内部応力、基板の反りの発生を抑えながらp型拡散層を形成することも可能となる。

【0023】

従って、本発明のp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方法、つまりアルミペーストを印刷し、これを焼成してn型拡散層をp⁺型拡散層にするのと同様にオーミックコンタクトを得る方法で発生する可能性の高い基板中の内部応力及び基板の反りの発生が抑制される。

また、前記p型拡散層形成組成物を用いれば、上述のように電極の構造に対する制約が少ないため、所望の形状を有するp⁺型拡散層を形成することができる。本発明のp型拡散層形成組成物は、例えば両面受光型の太陽電池のように、全面にアルミペーストを印刷できない場合等であってもp⁺型拡散層の形成に適用することができる。

【0024】

(A) 窒素ホウ素

本発明にかかる窒素ホウ素について、詳細に説明する。

10

20

30

40

50

本発明のp型拡散層形成組成物は、窒化ホウ素を含んで構成される。また必要に応じて、窒化ホウ素以外のその他のホウ素化合物を更に含んでいてもよい。

【0025】

窒化ホウ素は化学的に安定の為、吸湿性や分散媒との反応性を抑止することができ、保存安定性の向上が図られる。また、熱拡散時に発生する虞れのある、ホウ素化合物に由来するシリコンとの反応生成物の生成を抑制できる。また、高温条件下(例えば800以上)での熱拡散時においても、ドーパント源化合物の飛散を抑制することができ、良好なホウ素の拡散性を達成することができるので、低抵抗なp型拡散層の形成が可能となる。更に窒化ホウ素が後述する分散媒中に分散されていることで、ホウ素原子の拡散状態がより均一なp型拡散層を形成することができるとともに、選択的にp型拡散層を形成することもできる。

10

【0026】

前記窒化ホウ素は、粒子形状であることが好ましい。窒化ホウ素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る。p型拡散層形成組成物とした場合の基板への塗布性や均一拡散性の点から、略球状、扁平状、又は板状が好ましい。中でも、扁平状、板状の窒化ホウ素粒子はアスペクト比が高く、該窒化ホウ素粒子を含むペーストをシリコン基板に付与した際に窒化ホウ素粒子が配向しやすくなり、低抵抗化が可能となる。

このような効果が得られる理由は明らかではないが、例えば熱拡散時において、窒化ホウ素粒子が配向していることで、窒化ホウ素でシリコン基板を覆いやすくなり、窒化ホウ素から揮発するホウ素化合物の外気への拡散が抑制され、ホウ素化合物気体とシリコン基板との接触がより容易になるため、ホウ素の拡散が促進するものと考えられる。

20

【0027】

前記窒化ホウ素は、そのX線回折スペクトルにおいて、(100)面、(101)面、(102)面にそれぞれ対応するピークのピーク強度比($(I_{(100)} + I_{(101)}) / I_{(102)}$)が3.5以下であることが好ましい。下限は特に限定されないが、例えば0.1以上であることが好ましく、0.1~2.0であることがより好ましい。上記ピーク強度が3.5以下である場合には、窒化ホウ素粒子の結晶性に優れ、又は良好な配向性を確保することができ、シリコン基板への熱拡散時のホウ素の拡散能力が維持される。これは、結晶性が高く、シリコン基板へ配向しやすいことで、窒化ホウ素から揮発するホウ素含有ガスが閉じ込め易くなり、シリコン基板表面近傍のホウ素含有ガスの濃度が高くなるためと考えられる。逆に、配向性が低いと、窒化ホウ素から揮発するホウ素含有ガスが拡散しやすくなり、シリコン基板と接触する確率が低下し、拡散性能が低下する場合がある。ここでいう「配向性」とは、窒化ホウ素が、窒化ホウ素の特定の結晶軸に沿ってシリコン基板上に配置される場合の並びやすさの指標を示す。

30

【0028】

窒化ホウ素の体積平均二次粒子径(50%D)は、p型拡散層の形成性と分散安定性の観点から、10nm~15 μ mであることが好ましく、50nm~10 μ mであることがより好ましい。

ここで、体積平均二次粒子径(50%D)とはメジアン径を指し、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。

40

【0029】

前記窒化ホウ素の体積平均二次粒子径(50%D)を前記範囲とする方法は特に制限はされないが、後述の粉碎処理を施すことが好ましい。粉碎処理を施すことで、平均一次粒子径を小さくすることもできる。粉碎処理の詳細については後述の通りである。

【0030】

前記窒化ホウ素の結晶形は、六方晶(hexagonal)、立方晶(cubic)、菱面体晶(rhombohedral)のいずれであってもよいが、粒子径を容易に制御できること及び配向性の観点から、六方晶が好ましい。

【0031】

50

前記窒化ホウ素のBET比表面積は、 $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、十分な拡散性能が得られ、また $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、分散媒への分散性が良好となる。BET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。BET比表面積が高いことで、窒化ホウ素から揮発するホウ素含有ガスの量が多くなり、拡散性能が向上すると考えられる。

BET比表面積は、-196における窒素の吸着等温線から算出できる。

【0032】

前記窒化ホウ素のアスペクト比は特に制限されないが、アスペクト比が高い方が好ましい。具体的には、 $2 \sim 10$ であることが好ましい。アスペクト比が高い窒化ホウ素をシリコン基板へ塗布して熱処理すると拡散性能が向上する傾向がある。これは例えば、アスペクト比が高い窒化ホウ素は、高温で揮発したホウ素化合物を閉じ込める効果があるためと考えられる。

尚、アスペクト比は、窒化ホウ素の電子顕微鏡像を画像処理システムによって解析することで算出できる。なお、ここでいうアスペクト比とは、長軸の長さ(長径)と短軸の長さ(短径)の比率(長径/短径)である。

【0033】

前記窒化ホウ素の調製方法は特に制限されず、通常の方法で調製することができる。例えば、ホウ素粉末を窒素気流中で 1500 以上に加熱する方法、融解した無水ホウ酸と窒素あるいはアンモニアをリン酸カルシウム存在下で反応させる方法、ホウ酸やホウ化アルカリと、尿素、グアニジン、メラミン等の有機窒素化合物を高温の窒素アンモニア雰囲気中で反応させる方法、融解ホウ酸ナトリウムと塩化アンモニウムをアンモニア雰囲気中で反応させる方法、三塩化ホウ素とアンモニアを高温で反応させる方法等を例示する事ができるが、前記以外の製造方法でもなんら問題ない。前記製造方法の中では、高純度の窒化ホウ素を得る事ができることから、三塩化ホウ素とアンモニアを高温で反応させる方法を用いることが好ましい。

【0034】

前記窒化ホウ素は、平均一次粒子径及び体積平均二次粒子径を制御するために、機械的表面改質処理が施されても良い。前記機械的表面改質処理としては、粉碎処理や、粒子表面の物理化学的状態を変化させるための表面改質処理等を挙げられる。このうち、粉碎処理が好ましい。粉碎処理を施すことで、窒化ホウ素の平均一次粒子径を小さくすることができる。また、粉碎処理された窒化ホウ素では、結晶性の高い窒化ホウ素であっても拡散能力が向上する傾向にある。前記機械的表面改質処理は、単独でもよく、必要に応じて2種以上の処理を適宜組み合わせてもよい。

【0035】

前記粉碎処理方法としては、乾式粉碎法及び湿式粉碎法が挙げられる。拡散性能及び半導体基板との反応性の調整の点から湿式粉碎法が好ましい。

前記粉碎処理方法において使用する粉碎容器、ビーズ、ボール等の材質は、粉碎処理に際して粉碎装置に起因する不純物の混入が少なく、ドーパント特性の劣化を招く虞れの低い材質を適宜選択することが好ましい。具体的にはナイロン、アルミナ、部分安定化ジルコニア等を使用することができる。

前記乾式粉碎法においては、例えばジェットミル、振動ミル、ボールミル等がいずれも使用可能である。

前記湿式粉碎法においては、ビーズミル、ボールミル等が使用可能である。中でもビーズミルが好ましい。

粉碎処理における処理条件は、特に制限されず、窒化ホウ素の平均二次粒子径が前記範囲内で制御可能となるように、用いる粉碎装置や、分散媒等に応じて適宜選択することができる。

【0036】

前記湿式粉碎法において、使用される分散媒は、特に制限されず、水であっても、有機溶剤であっても、これらの混合溶媒であってもよい。これらの中でも水を用いることが好

10

20

30

40

50

ましい。これにより純度の管理が容易となり、また、窒化ホウ素の粉碎が容易となる傾向になる。また粉碎処理時の分散媒と後述するp型拡散層形成組成物の分散媒が異なる場合には、粉碎処理後に乾燥し、粉碎処理時に用いた分散媒を除去した後、再度後述する分散媒を使用することができる。

【0037】

具体的に例示すれば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-iso-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジ-iso-ブチルケトン、トリメチルノナン、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系溶剤；

ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチル-n-プロピルエーテル、ジ-iso-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-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチル-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-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-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-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、テトラジ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、ジ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、テトラジ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、ジ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系溶剤；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-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-プトキシエトキシ)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、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-

10

20

30

40

50

ブチル、プロピオン酸 *i*-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系溶剤；

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、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-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、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系溶剤；

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、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-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-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-*n*-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系溶剤；

α -テルピネン、 β -テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジベンテン、 α -ピネン、 β -ピネン、ターピネオール、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン系溶剤が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

【0038】

前記表面改質処理方法としては、公知の表面改質装置を用いて微粒子表面を改質・複合化する乾式法がいずれも使用可能である。これにより、結晶性の高い窒化ホウ素であっても拡散能力の向上を図ることができる。

前記表面改質装置としては、公知のものがいずれも使用可能であり、例えばホソカワミクロン社製のメカノフュージョン、ノビルタ、奈良機械社製のハイブリダイザー等が挙げられる。

前記表面改質処理における処理条件は、特に制限されず、窒化ホウ素の平均一次粒子径が前記範囲内で制御可能となるように、用いる粉碎装置や、分散媒等に応じて適宜選択することができる。

【0039】

p型拡散層形成組成物中の窒化ホウ素の含有比率は、塗布性、ホウ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における窒化ホウ素の含有比率は、5質量%以上80質量%以下であることが好ましく、10質量%以上60質量%以下であることがより好ましく、15質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。5質量%以上であると、十分なホウ素拡散能力が得られ、基板の低抵抗化が容易になる傾向に

10

20

30

40

50

あり、60質量%以下であるとp型拡散層形成組成物を均一に塗布することが容易になる傾向にある。

【0040】

前記窒化ホウ素の純度は高いほど好ましく、99質量%以上であることが好ましい。特に窒化ホウ素以外のFe、Cr、Ni、Cu、W、Mnなどの不純物元素の含有率を低くすることで、前記p型拡散層形成組成物を用いて構成した太陽電池素子における発電効率の低下をより効果的に抑制することが出来る。

【0041】

窒化ホウ素以外のその他のホウ素化合物としては、例えば酸化ホウ素、ホウ酸、アルキルホウ酸エステル、テトラアルキルボレート、テトラフェニルボレート、ボラン、ボロン酸、及び塩化ホウ素等を挙げることができる。

10

前記p型拡散層形成組成物中に前記その他のホウ素化合物が含有される場合において、該その他のホウ素化合物の含有量は特に制限されないが、窒化ホウ素に対して100質量%以下とすることができ、30質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。

前記その他のホウ素化合物は、前記窒化ホウ素の表面に析出させて使用することもできる。この場合、前記その他のホウ素化合物としては、酸化ホウ素等を用いることができる。

【0042】

20

(B) 分散媒

本発明のp型拡散層形成組成物は、分散媒を含有する。分散媒を含んで構成されることで、より生産性よく所望の形状に均一性の高いp型拡散層を形成することができる。

分散媒とは、組成物中において前記ホウ素化合物を分散させる媒体である。具体的に分散媒は、少なくとも溶剤や水等の液状媒体を含み、必要に応じて有機バインダを含んで構成される。

【0043】

前記溶剤としては、粉碎処理の項で説明した溶剤と同様のものを例示することができる。

p型拡散層形成組成物とした場合、基板への塗布性の観点から、 α -テルピネオール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルが好ましく、 α -テルピネオール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルが好ましい溶剤として挙げられる。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。

30

【0044】

p型拡散層形成組成物における溶剤の含有率は特に制限されず、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できる。例えば、p型拡散層形成組成物中に、10質量%~95質量%とすることができ、50質量%~90質量%であることが好ましい。

【0045】

(C) 有機バインダ

40

前記p型拡散層形成組成物においては、前記分散媒中に有機バインダの少なくとも1種を含有することが好ましい。有機バインダは例えば、窒化ホウ素粒子を結着させるために用いられる。

有機バインダとしては例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド類、ポリビニルアミド類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド類、ポリスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、セルロースエーテル類、セルロース誘導体、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、ゼラチン、澱粉及び澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム類、キサンタン、グア及びグア誘導体、スクレログルカン、及びスクレログルカン誘導体、トラガカント及びトラガカント誘導体、デキストリン誘導体、(メタ)アクリル酸樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂(例えば、ア

50

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)、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂ポリビニルアセタール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びこれらの共重合体等を挙げることができ、これらから適宜選択しうる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0046】

これらの中でも、エチルセルロース、ポリビニルアセタール樹脂、(メタ)アクリル酸樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、エチルセルロース、ポリビニルアセタール樹脂、(メタ)アクリル酸樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。このうち、ポリビニルアセタール樹脂、(メタ)アクリル酸樹脂は、ホウ素化合物が窒化ホウ素である場合に好適である。

10

【0047】

有機バインダ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できる。例えば、質量平均分子量を1万~50万とすることができ、5万~30万であることが好ましい。

【0048】

前記分散媒における有機バインダの含有量は特に制限されず、p型拡散層形成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できる。例えば、p型拡散層形成組成物総質量中に、0.5質量%~10質量%とすることができ、2質量%~8質量%であることが好ましい。

20

【0049】

p型拡散層形成組成物中の分散媒の構成及び含有比率は、塗布性、ホウ素濃度を考慮して決定される。

本発明における分散媒は、 α -テルピネオール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル及び酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルから選ばれる溶剤をp型拡散層形成組成物中に10~95質量%含み、エチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる有機バインダをp型拡散層形成組成物中に0.5~10質量%含んで構成されることが好ましく、 α -テルピネオール及びジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルから選ばれる溶剤を10~95質量%含み、エチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機バインダをp型拡散層形成組成物総質量中に0.5質量%~10質量%含んで構成されることがより好ましい。

30

【0050】

(D) 無機バインダ

前記p型拡散層形成組成物は、無機バインダの少なくとも1種を含む。前記無機バインダは、少なくとも1種の金属元素を含む化合物であって、熱拡散工程において窒化ホウ素を結着する役割を果たし、窒化ホウ素の飛散を抑制することを可能にする。無機バインダを含むp型拡散層形成組成物を用いた場合、ドーパント源化合物である窒化ホウ素を用いてホウ素を拡散する際の熱拡散工程において、必要に応じて含有される有機バインダの分解が抑えられ、窒化ホウ素が飛散し難くなり、装置の汚染を防止することが可能性となる。

40

【0051】

無機バインダは500以上の温度においても、窒化ホウ素を結着できるものであれば特に制限はない。例えば、有機金属化合物及びガラスフリットを例示することができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0052】

前記有機金属化合物は、金属アルコキシド、シリコーン樹脂、シランカップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0053】

《金属アルコキシド》

金属アルコキシドは、金属の原子とアルコールとが反応した化合物であり、下記一般式(

50

1) で表される。

【0054】



上記一般式(1)中、Mは、1~7の価数を有する金属元素であり、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ti、B、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Bi及びSiから選択された金属原子を表す。このうち、太陽電池素子を構成した場合の発電効率の観点から、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ti、B、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Co、Zn、Pb、Bi及びSiから選択された金属原子であることが好ましく、Si、Mg、Ca、Tiがより好ましい。R¹は、アルコールのOH基を除いた残基である。

10

上記金属アルコキシドを形成するアルコールとしては、例えば、下記一般式(2)に示すものを好適例として挙げるができる。

【0055】



上記一般式(2)中、R¹は、炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基、あるいは炭素数1~6のアルコキシ基で置換された炭化水素基を示す。

上記一般式(2)において、R¹が炭素数1~6の飽和または不飽和の炭化水素基の場合は、アルコールとして、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール等を挙げるができる。

20

【0056】

また、上記一般式(2)において、R¹が炭素数1~6のアルコキシ基で置換された炭化水素基の場合は、アルコールとして、例えば、メトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール等を挙げるができる。

【0057】

金属アルコキシドの中でもシリコンアルコキシドを用いることが好ましい。シリコンアルコキシドを用いることで、ホウ素の拡散性能低下及び、シリコン基板への汚染を抑制することができる。シリコンアルコキシドの中でも、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランを用いることが好ましい。シリコンアルコキシドは、必要に応じて、水、触媒と併用してもよい。

30

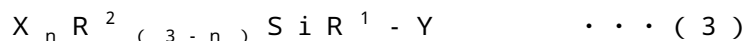
【0058】

上記金属アルコキシドは、通常800以上のホウ素の熱拡散工程において、例えば酸化ケイ素へと変化しながら、窒化ホウ素を結着すると考えられる。

【0059】

《シランカップリング剤》

シランカップリング剤の構造に特に制限は無いが、下記一般式(3)で表されるものを例示することができる。



【0060】

上記一般式(3)中、Xはメトキシ基またはエトキシ基を表す。Yはビニル基、メルカプト基、エポキシ基、アミノ基、(メタ)アクリル基、グリシドキシ基、ウレイド基、スルフィド基または(メタ)アクリロキシ基を表す。中でもビニル基、アミノ基、エポキシ基及びメルカプト基が好ましく、アミノ基がさらに好ましい。

40

また、上記一般式(3)中、R¹は炭素数2~10のアルキレン基または主鎖の原子数2~5で主鎖に窒素原子を含有する2価の連結基を表す。前記アルキレン基としては、エチレン基またはプロピレン基が好ましい。前記連結基中の窒素原子を含有する原子団としては、アミノ基等が好ましい。

上記一般式(3)中、R²は炭素数1~5のアルキル基を表し、中でもメチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。尚、nは1~3の整数を表す。

50

【0061】

シランカップリング剤として具体的には、例えば、以下の(a)~(c)グループのようなものを使用することができる。(a)エポキシ基又はグリシドキシ基を有するもの：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、および2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトエリメトキシシラン、など、(b)アミノ基を有するもの：N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、および3-アミノプロピルトリエトキシシラン、など、(c)メルカプト基を有するもの：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、などが挙げられる。

【0062】

《シリコーン樹脂》

シリコーン樹脂としては、特に制限は無い。例えば熱硬化型シリコーン樹脂、熱分解型シリコーン樹脂のいずれであってもよい。シリコーン樹脂を構成するケイ素原子上の有機基としては特に制限はなく、フェニル基、アルキル基、ポリエーテル、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アラルキル基、フルオロアルキル基などを例示することが出来る。

【0063】

シリコーン樹脂の分子量に特に制限はないが、100~10万であることが好ましく、1000~5万であることが好ましい。

【0064】

《ガラスフリット》

ガラスフリットとしては、特に制限は無い。ホウ素を含むガラスフリット、ホウ素を含まないガラスフリットのいずれであってもよい。ガラスフリットは、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。更に以下に記す、ガラス成分物質を含むことが好ましい。

【0065】

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 、 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 、 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い。

【0066】

ホウ素を含むガラスフリットの具体例としては、 B_2O_3 - SiO_2 系、 B_2O_3 - ZnO 系、 B_2O_3 - PbO 系、 B_2O_3 - CaO 系などのガラスフリットが挙げられる。

上記では2成分を含む複合ガラスを例示したが、 B_2O_3 - SiO_2 - CaO 等、3成分以上の物質を含むガラスフリットでもよい。これらの中でも、 B_2O_3 - SiO_2 系(ホウケイ酸ガラス)を含むことが好ましい。

【0067】

ホウ素を含まないガラスフリットの具体例としては、 SiO_2 - ZnO 系、 SiO_2 - CaO 系、 CaO - ZnO 系などのガラスフリットが挙げられる。上記では2成分を含む複合ガラスを例示したが、 SiO_2 - CaO - ZnO 等、3成分以上の物質を含むガラスフリットでもよい。

【0068】

ガラスフリットの形状としては、略球状、扁平状、ブロック状、板状、および鱗片状等が挙げられ、p型拡散層形成組成物とした場合の基板への塗布性や均一拡散性の点から略球状、扁平状、または板状であることが好ましい。ガラスフリットの粒径は、50 μm 以下であることが好ましい。50 μm 以下の粒径を有するガラスフリットを用いた場合には、平滑な塗膜が得られやすい。更に、ガラスフリットの粒径は10 μm 以下であることがより好ましい。なお、下限は特に制限されないが、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましい。ここで、ガラスフリットの粒径は体積平

10

20

30

40

50

均粒径を意味する。体積平均粒径は、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。

【0069】

p型拡散層形成組成物における無機バインダの含有量は1質量%~40質量%であることが好ましく、3質量%~20質量%であることがより好ましく、5質量%~15質量%が更に好ましい。1質量%以上であると、500以上の高温において窒化ホウ素粉末を結着する機能が十分に得られる傾向があり、40質量%以下であると、p型拡散層形成組成物の粘度調整が容易に可能であり、印刷性、インクジェットでの吐出性が良好となる可能性がある。

【0070】

p型拡散層形成組成物の粘度は特に制限されず、シリコン基板への付与特性等に鑑みて適宜調整することができる。例えば、p型拡散層形成組成物中の粘度は25において10mPa・s~10000Pa・sとすることができ、1Pa・s~1000Pa・sであることが好ましい。

p型拡散層形成組成物の粘度は、25での粘度をE型粘度計(円錐平板型、回転数50rpm)にて測定する。

【0071】

(E)その他の成分

前記p型拡散層形成組成物は、前記窒化ホウ素及び分散媒に加えて、必要に応じてケイ素含有物質、酸化促進剤、増粘剤、湿潤剤、各種添加剤等のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、界面活性剤、無機粉末、有機ホウ素化合物、チキソ剤等が挙げられる。

【0072】

界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等が挙げられる。中でも、半導体デバイスへのアルカリ金属や重金属等の不純物の持ち込みが少ないことからノニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤が好ましい。更にはノニオン系界面活性剤としてシリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤が例示されるが、拡散等の熱処理時に速やかに焼成されることから、炭化水素系界面活性剤が好ましい。

【0073】

前記炭化水素系界面活性剤としては、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドのブロック共重合体、アセチレングリコール化合物等が例示されるが、形成されるp型拡散層の抵抗値のバラツキをより低減することから、アセチレングリコール化合物がより好ましい。

【0074】

無機粉末は、フィラーとして機能させることができる。具体的には、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等を例示することができる。

【0075】

有機ホウ素化合物としては、有機ホウ素ポリマーとしては、分子中に10個以上のホウ素原子を含むものであればよく、分子構造に特に制約はない。

【0076】

前記p型拡散層形成組成物は、ホウ素化合物を還元する可能性のある添加剤を含んでもよい。例えば、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール及びその末端アルキル化物；グルコース、フルクトース、ガラクトース等の単糖類又はその誘導体；スクロース、マルトース等の二糖類又はその誘導体；並びに多糖類又はその誘導体等を挙げることができる。これらの添加剤の中でも、ポリアルキレングリコールが好ましく、ポリプロピレングリコールが更に好ましい。

ホウ素化合物を還元する添加剤を加えることで、ホウ素のシリコン基板への拡散が容易になる場合がある。

【0077】

また前記 p 型拡散層形成組成物は、チクソ剤を含んでいてもよい。これにより容易にチクソ性を制御することができ、印刷に適切な粘度をもつスクリーン印刷用のペースト組成物を構成することができる。更にまた、チクソ性が制御されていることより、印刷時におけるペーストの印刷パターンからの滲みやダレを抑制することができる。

チクソ剤としては、分散媒に溶解しない有機粒子を挙げることができる。有機粒子としては、特に限定されず、例えばポリエチレングリコール、末端を架橋したポリプロピレンジグリシジルエーテル等からなる有機粒子が挙げられ、中でもポリエチレングリコールからなる有機粒子が好ましく用いられる。

【0078】

< p 型拡散層及び太陽電池素子の製造方法 >

次に、本発明の p 型拡散層及び太陽電池素子の製造方法について説明する。以下では p 型シリコン基板を用いた方法について記載するが、n 型シリコン基板を用いた方法についても同様に適用できる。

まず、p 型シリコン基板にアルカリ溶液を付与してダメージ層を除去し、テクスチャー構造をエッチングにて得る。

詳細には、インゴットからスライスした際に発生するシリコン表面のダメージ層を 20 質量%苛性ソーダで除去する。次いで 1 質量%苛性ソーダと 10 質量%イソプロピルアルコールの混合液によりエッチングを行い、テクスチャー構造を形成する。太陽電池素子は、受光面（表面）側にテクスチャー構造が形成されることにより、光閉じ込め効果が促され、高効率化が図られる。

【0079】

次に、オキシ塩化リン (POCl_3)、窒素、酸素の混合ガス雰囲気において 800 ~ 900 で数十分の処理を行って一様に n 型拡散層を形成する。このとき、オキシ塩化リン雰囲気を用いた方法では、リンの拡散は側面及び裏面にも及び、n 型拡散層は表面のみならず、側面、裏面にも形成される。そのために、側面の n 型拡散層を除去するために、サイドエッチ処理が施される。

【0080】

そして、p 型シリコン基板の裏面すなわち受光面ではない面の n 型拡散層の上に、前記 p 型拡散層形成組成物を塗布する。本発明では、塗布方法には制限がないが、例えば、印刷法、スピン法、刷毛塗り、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコーター法、インクジェット法等を挙げることができる。

前記 p 型拡散層形成組成物の塗布量としては特に制限は無いが、例えば、前記窒化ホウ素量として $0.05 \text{ g/cm}^2 \sim 10 \text{ g/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。塗布量を多くすることで、シリコン基板へのホウ素の拡散が容易になる傾向にある。

【0081】

なお、p 型拡散層形成組成物の組成によっては、塗布後に、組成物中に含まれる溶剤を揮発させるための乾燥工程を設けることが好ましい場合がある。この場合には、80 ~ 300 程度の温度で、ホットプレートを使用する場合は 1 分 ~ 10 分、乾燥機等を用いる場合は 10 分 ~ 30 分程度で乾燥させる。この乾燥条件は、p 型拡散層形成組成物の溶剤組成に依存して適宜選択可能であり、本発明では特に前記条件に限定されない。p 型拡散層形成組成物の塗布、乾燥の工程を二回以上繰り返し、二層以上の構造としてもよい。二層以上の構造とすることで、下記の熱処理、エッチングした後の抵抗が低くなる傾向にある。

【0082】

前記 p 型拡散層形成組成物を塗布したシリコン基板を、酸素を含む雰囲気下、又は酸素を含むガスを流しながら（例えば大気を流しながら）、例えば、200 ~ 800、好ましくは 400 ~ 600 で熱処理する。この熱処理により、大部分の分散媒を除去することができ、より良好な特性の p 型拡散層を形成することができる。

【0083】

10

20

30

40

50

次いで前記 p 型拡散層形成組成物を塗布したシリコン基板を、例えば、600 ~ 1250 で、好ましくは 800 ~ 1050 で熱処理する。この熱処理により、シリコン基板中へホウ素が拡散し、p⁺型拡散層が形成される。熱処理には公知の連続炉、バッチ炉等が適用できる。また熱処理における熱拡散雰囲気は酸素の割合が5体積%未満であることが好ましい。

熱処理温度が600以上であると、ホウ素の拡散が十分に行われ、十分なBSF効果が得られる。また1250以下であると、基板が劣化することを抑制できる。

尚、p型拡散層を形成する熱処理は、短時間熱処理(RTP)技術を用いて実施することもできる。

【0084】

熱処理後にp型拡散層の表面にガラス層等の熱処理物層が形成される場合、このガラス層等をエッチングにより除去する。エッチングとしては、ふっ酸等の酸に浸漬する方法、苛性ソーダ等のアルカリに浸漬する方法等公知の方法が適用できる。エッチングにより除去した後、過剰のホウ素化合物を除去するために、超音波洗浄等を行うことが好ましい。

【0085】

また、従来の製造方法では、裏面にアルミペーストを印刷し、これを焼成してn型拡散層をp型拡散層にするのと同時に、オーミックコンタクトを得ている。しかしながら、アルミペーストから形成されるアルミ層の導電率が低いため、シート抵抗を下げるために、通常裏面全面に形成したアルミ層は焼成後において10 μ m ~ 20 μ mほどの厚みを有していなければならない。さらに、シリコンとアルミでは熱膨張率が大きく異なることから、焼成および冷却の過程で、シリコン基板中に大きな内部応力を発生させ、反りの原因となる場合があった。

この内部応力は、シリコン結晶の結晶粒界に損傷を与え、電力損失が大きくなるという課題があった。また、反りは、モジュール工程における太陽電池素子の搬送や、タブ線と呼ばれる銅線との接続において、太陽電池素子を破損させ易くしていた。近年では、スライス加工技術の向上から、シリコン基板の厚みが薄型化されつつあり、更に太陽電池素子が割れ易い傾向にある。

【0086】

しかし本発明の製造方法によれば、前記本発明のp型拡散層形成組成物によってn型拡散層をp型拡散層に変換した後、別途このp型拡散層の上に電極を設ける。そのため裏面の電極に用いる材料はアルミニウムに限定されず、例えばAg(銀)やCu(銅)等を適用することができ、裏面の電極の厚さも従来のものよりも薄く形成することが可能となり、更に全面に形成する必要もなくなる。そのため焼成及び冷却の過程で発生するシリコン基板中の内部応力及び反りを低減できる。

【0087】

前記形成したn型拡散層の上に反射防止膜を形成する。反射防止膜は公知の技術を適用して形成される。例えば、反射防止膜がシリコン窒化膜の場合には、SiH₄とNH₃の混合ガスを原料とするプラズマCVD法により形成する。このとき、水素が結晶中に拡散し、ケイ素原子の結合に寄与しない軌道、即ちダングリングボンドと水素が結合し、欠陥を不活性化(水素パッシベーション)する。

より具体的には、前記混合ガス流量比NH₃/SiH₄が0.05 ~ 1.0、反応室の圧力が13.3Pa(0.1 Torr) ~ 266.6Pa(2 Torr)、成膜時の温度が300 ~ 550、プラズマの放電のための周波数が100kHz以上の条件下で形成される。

【0088】

表面(受光面)の反射防止膜上に、表面電極用金属ペーストをスクリーン印刷法で印刷塗布乾燥させ、表面電極用金属ペースト層を形成する。表面電極用金属ペーストは、金属粒子とガラス粒子とを必須成分とし、必要に応じて有機バインダ、その他の添加剤などを含む。

【0089】

次いで、上記裏面の p 型拡散層上にも裏面電極用金属ペースト層を形成する。前述のように、本発明では裏面電極の材質や形成方法は特に限定されない。例えば、アルミニウム、銀、又は銅などの金属を含む裏面電極用ペーストを塗布し、乾燥させて、裏面電極用金属ペースト層を形成してもよい。このとき、裏面にも、モジュール工程における太陽電池素子間の接続のために、一部に銀電極形成用銀ペースト層を設けてもよい。

【0090】

上記表面及び裏面の電極用金属ペースト層を焼成して、太陽電池素子を完成させる。600 ~ 900 の範囲で数秒~数分間焼成すると、表面側では電極用金属ペーストに含まれるガラス粒子によって絶縁膜である反射防止膜が溶融し、更にシリコン表面も一部溶融して、ペースト中の金属粒子（例えば銀粒子）がシリコン基板と接触部を形成し凝固する。これにより、形成した表面電極とシリコン基板とが導通される。これはファイアースルーと称されている。

10

【0091】

表面電極の形状について説明する。表面電極は例えば、バスバー電極、及び該バスバー電極と交差しているフィンガー電極で構成される。

このような表面電極は、例えば、上述の電極用金属ペーストのスクリーン印刷、又は電極材料のメッキ、高真空中における電子ビーム加熱による電極材料の蒸着などの手段により形成することができる。バスバー電極とフィンガー電極とからなる表面電極は受光面側の電極として一般的に用いられていて周知であり、受光面側のバスバー電極及びフィンガー電極の公知の形成手段を適用することができる。

20

【0092】

なお上述の p 型拡散層及び太陽電池素子の製造方法では、p 型シリコン基板であるシリコンに n 型拡散層を形成するのに、オキシ塩化リン (POCl_3)、窒素および酸素の混合ガスを用いているが、n 型拡散層形成組成物を用いて n 型層を形成してもよい。n 型拡散層形成組成物には P (リン) や Sb (アンチモン) などの第 15 族の元素がドナー元素として含有される。

【0093】

n 型拡散層の形成に n 型拡散層形成組成物を用いる方法では、まず、p 型シリコン基板の表面である受光面に n 型拡散層形成組成物を塗布し、裏面に本発明の p 型拡散層形成組成物を塗布し、600 ~ 1200 で熱処理する。この熱処理により、表面では p 型シリコン基板中へドナー元素が拡散して n 型拡散層が形成され、裏面ではホウ素が拡散して p⁺ 型拡散層が形成される。この工程以外は上記方法と同様の工程により、太陽電池素子が作製される。

30

【0094】

次に図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

図 1 は p⁺ 型拡散層を製造する工程図の一例を例示するものである。但し、この工程図は本発明の使用方法をなんら制限するものではない。

【0095】

p 型シリコン基板 1 の表面上に、p 型拡散層形成組成物を塗布して p 型拡散層形成組成物層を形成し、これを熱処理することで p 型シリコン基板 1 の表面近傍に p⁺ 型拡散層 3 を形成する。図 1 (a) に示すように、p 型シリコン基板 1 の表面近傍に p⁺ 型拡散層 3 が形成され、p⁺ 型拡散層 3 の上には p 型拡散層形成組成物の熱処理物層 2 として、例えばガラス層が形成されている。

40

【0096】

次いで、p⁺ 型拡散層 3 の上に形成された p 型拡散層形成組成物の熱処理物層 2 をエッチング等により除去する。図 1 (b) に示すように、図 1 (a) における p 型拡散層形成組成物の熱処理物層 2 がエッチング除去され、表面近傍に p⁺ 型拡散層 3 が形成された n 型シリコン基板 1 が得られる。

【0097】

p⁺ 型拡散層が形成された p 型シリコン基板 1 の p⁺ 型拡散層 3 の上に、電極ペースト

50

を塗布し、熱処理することで、図1(c)に示すように、 p^+ 型拡散層3の上に電極4が形成される。

【0098】

図2はn型拡散層と p^+ 型拡散層とを選択的に同時に形成する工程図を説明するものである。受光面の反対側にn型拡散層と p^+ 型拡散層とを選択的に形成することで、いわゆるバックコンタクト型の太陽電池素子を構成することができる。

【0099】

p型シリコン体基板1の表面にp型拡散層形成組成物及びn型拡散層形成組成物を、それぞれ部分的に塗布し、これを熱処理することで、 p^+ 型拡散層3及びn型拡散層6を、それぞれ特定の領域に形成することができる。ペーストの塗布はインクジェットやパターン印刷法を用いることができる。

10

これにより図2(a)に示すように、p型シリコン基板1の p^+ 型拡散層3の上にはp型拡散層形成組成物の熱処理物層2が形成され、n型拡散層6の上にはn型拡散層形成組成物の熱処理物層5が形成される。

【0100】

次いで、 p^+ 型拡散層3の上に形成されたp型拡散層形成組成物の熱処理物層2、及び、n型拡散層6の上に形成されたn型拡散層形成組成物の熱処理物層5をエッチング等により除去する。

これにより図2(b)に示すように、図2(a)におけるp型拡散層形成組成物の熱処理物層2及びn型拡散層形成組成物の熱処理物層5がエッチング除去され、表面近傍に p^+ 型拡散層3とn型拡散層6とが選択的に形成されたp型シリコン基板1が得られる。

20

【0101】

次いでp型シリコン基板1の上に反射膜又は表面保護膜7を常法により形成する。このとき図2(c1)に示すように、 p^+ 型拡散層3とn型拡散層6とが表面に露出するように部分的に反射膜又は表面保護膜7を形成してもよい。

また図2(c2)に示すように、p型シリコン基板1の全面に反射膜又は表面保護膜7を形成してもよい。

【0102】

次いでp型拡散層3及びn型拡散層6の上に、電極ペーストを選択的に塗布し熱処理することで、図2(d)に示すようにp型拡散層3及びn型拡散層6の上に、電極4及び電極8をそれぞれ形成することができる。

30

尚、図2(c2)に示すようにp型シリコン基板1の全面に反射膜又は表面保護膜を形成した場合は、電極ペーストとしてファイヤースルー性を有するガラス粉末を含むものを用いることで、図2(d)に示すように p^+ 型拡散層3及びn型拡散層6の上に、電極4及び電極8をそれぞれ形成することができる。

【0103】

図2に示す製造工程を含む製造方法で製造される太陽電池素子では、受光面に電極が存在しないため、太陽光を有効に取り込むことができる。

【0104】

上述した実施の形態では、p型シリコン基板を用いた場合について説明を行ったが、n型シリコン基板を用いても同様にして、太陽電池素子を製造することができる。

40

<太陽電池>

本発明の太陽電池は、前記太陽電池素子の少なくとも1つを含み、太陽電池素子の電極上にタブ線が配置されて構成される。太陽電池はさらに必要に応じて、タブ線を介して複数の太陽電池素子が連結され、さらに封止材で封止されて構成されていてもよい。

前記タブ線及び封止材としては特に制限されず、当業界で通常用いられているものから適宜選択することができる。

【実施例】

【0105】

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

50

るものではない。尚、なお、特に記述が無い限り、薬品は全て試薬を使用した。また「%」は断りがない限り「質量%」を意味する。

【0106】

<実施例1>

(窒化ホウ素粉末の調製)

フリッチュ製遊星型ボールミルを用い、直径1mm及び3mmのイットリア安定化ジルコニアビーズを各30g用いて、45mlのジルコニア容器に窒化ホウ素(電気化学工業製、商品名:デンカボロンナイトライドGP)を4g、及び超純水16gを入れ、800rpmにて30分間粉碎処理した。次いで、ジルコニアビーズを分離し、窒化ホウ素を含む水スラリーを150にて乾燥して、窒化ホウ素粉末を得た。

10

【0107】

(p型拡散層形成組成物の調製)

分散媒としてテルピネオール(日本テルペン化学社製)溶液中に、有機バインダとしてエチルセルロース(日進化成社製、商品名:エトセル)を6.0質量%含む溶液を調製した。この溶液8gと、粉碎処理した窒化ホウ素粉末2gを乳鉢で混合し、次いで、更に無機バインダとしてシリコーン樹脂(信越シリコーン社製、商品名;X-40-9250)1gを加えてp型拡散層形成組成物(以下、単に「ペースト」ともいう)を調製した。

【0108】

(熱拡散工程)

スライスしたn型シリコン基板表面上に、得られたペーストをスクリーン印刷によって塗布し、150のホットプレート上で5分間乾燥させた。続いて、空気を5L/minで流した600の環状炉で1分間、熱処理をした。次いで窒素ガスを5L/minで流した950のトンネル炉で20分間、熱拡散処理を行った。冷却後、n型シリコン基板を取り出した。得られたn型シリコン基板のペーストを塗布した領域には、p型拡散層形成組成物の熱処理物が形成されていた。

20

【0109】

(結着性の評価)

得られたn型シリコン基板から5cm離れた位置にエアガンを置き、 $19.6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (2 kgf/cm^2)の圧力空気を吹き付けて、シリコン基板上におけるp型拡散層形成組成物の熱処理物の飛散量を調べ、下記評価基準に従って評価した。この結果を表1に示す。

30

<評価基準>

A:「良好」(p型拡散層形成組成物の質量変化が0.1質量%未満である場合)

B:「やや良好」(質量変化が0.1質量%~2質量%の場合)

C:「不良」(質量変化が2質量%を超える場合)

尚、「C」は、実用上問題になるレベルである。

表1に示すように、吹き付け前後での質量変化は0.1質量%未満であり、p層形成組成物の熱処理物の飛散は見られなかった。

【0110】

(エッチング工程)

続いて、前述のn型シリコン基板を流水水洗し、n型シリコン基板表面上に形成された熱処理物を除去するため、n型シリコン基板を、2.5質量%HF水溶液に5分間浸漬し、次いで流水洗浄、超音波洗浄、乾燥を行って、p型拡散層が形成されたn型シリコン基板を得た。

40

【0111】

(シート抵抗の測定)

p型拡散層が形成されたn型シリコン基板の表面のシート抵抗を、三菱化学(株)社製の機種名Loresta-EP MCP-T360型低抵抗率計を用いて四探針法により測定した。

この結果、p型拡散層形成組成物を塗布した部分のシート抵抗は300 / であり、

50

B（ほう素）が拡散し p 型拡散層が形成されていた。

（基板の X R D パターンの測定）

また、p 型拡散層を形成した n 型シリコン基板の X R D パターンを測定したところ、シリコン基板由来以外のピークは観察されなかった。

更に得られた p 型拡散層が形成された n 型シリコン基板には反りが発生していなかった。

【 0 1 1 2 】

< 実施例 2 >

シリコン樹脂の代わりにテトラエトキシシラン（和光純薬工業、和光特級）を用いた以外は実施例 1 と同様にして p 型拡散層形成組成物を調製し、これを用いて前記と同様にして p 型拡散層が形成された n 型シリコン基板を得た。そして、結着性の評価及びシート抵抗の測定を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 3 】

< 実施例 3 >

テトラエトキシシランの添加量を 1 g から 0 . 5 g に変えた以外は実施例 2 と同様にして p 型拡散層形成組成物を調製し、これを用いて前記と同様にして p 型拡散層が形成された n 型シリコン基板を得た。そして、結着性の評価及びシート抵抗の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

< 実施例 4 >

シリコン樹脂の代わりにシランカップリング剤（信越シリコン社製、商品名；K P - 3 2 3）を用いた以外は実施例 1 と同様にして p 型拡散層形成組成物を調製し、これを用いて前記と同様にして p 型拡散層が形成された n 型シリコン基板を得た。そして、結着性の評価及びシート抵抗の測定を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 5 】

< 実施例 5 >

（ガラスフリット 1 の調製）

S i O₂（高純度化学研究所製）、B₂O₃（高純度化学研究所製）、Z n O（高純度化学研究所製）を原料として用い、それぞれのモル比が S i O₂ : B₂O₃ : Z n O = 1 0 : 4 0 : 5 0 となるように混合し、アルミナ坩堝に入れて、1 3 5 0 まで 4 0 0 / h で昇温後、1 時間保持し、次いで急冷した。これを自動乳鉢混練装置を用いて粉碎してガラスフリット 1 を得た。

30

【 0 1 1 6 】

得られたガラスフリット 1 について、X 線回折（X R D）パターンを N i フィルターを用いた C u - K 線を用いて、X 線回折装置（理学社製、機種名；R I N T - 2 0 0 0）により測定した。この結果、前記ガラスフリット 1 は非晶質であることが確認された。

また、前記ガラスフリット 1 の体積平均二次粒子径をレーザー回折散乱法粒度径分布測定装置（ベックマン・コールター社製、製品名；L S 1 3 3 2 0）を用い、水分散状態で粒子径を測定した。この結果、平均二次粒子径は 6 μ m であった。

【 0 1 1 7 】

シリコン樹脂の代わりにガラスフリット 1 を用いた以外は実施例 1 と同様にして p 型拡散層形成組成物を調製し、これを用いて前記と同様にして p 型拡散層が形成された n 型シリコン基板を得た。そして、結着性の評価及びシート抵抗の測定を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 1 8 】

< 実施例 6 >

（ガラスフリット 2 の合成）

S i O₂（高純度化学研究所製）、C a O（高純度化学研究所製）、Z n O（高純度化学研究所製）を原料として用い、それぞれのモル比が S i O₂ : C a O : Z n O = 5 0 : 2 0 : 3 0 となるように混合し、アルミナ坩堝に入れて、1 5 0 0 まで 4 0 0 / h で

50

昇温後、1時間保持し、次いで炉冷した。これを自動乳鉢混練装置を用いて粉碎してガラスフリット2を得た。

ガラスフリット2の粉末X線回折(XRD)パターンを実施例5と同様に測定した。この結果、ガラスフリット2は非晶質であることが確認された。

また、前記ガラスフリット2の体積平均二次粒子径を実施例5と同様に測定した。この結果、平均二次粒子径は7 μ mであった。

【0119】

シリコーン樹脂の代わりにガラスフリット2を用いた以外は実施例1と同様にした。結果を表1に示す。

【0120】

<実施例7>

シリコーン樹脂の代わりに $B_2O_3-SiO_2-RO$ (RはMg、Ca、Sr、Baのいずれか1種を表す。)系ガラスフリット(商品名:TMX-603C、東罐マテリアル・テクノロジー社製)を用いた以外は実施例1と同様にした。結果を表1に示す。

【0121】

<実施例8>

テトラエトキシシランの添加量を1gから0.1gに変えた以外は実施例2と同様にした。結果を表1に示す。

【0122】

<比較例1>

無機バインダであるシリコーン樹脂を加えなかった以外は実施例1と同様にした。結果を表1に示す。

【0123】

<比較例2>

窒化ホウ素の代わりに酸化ホウ素(B_2O_3 、高純度化学社製)を用いた以外は、実施例1と同様にしてp型拡散層形成組成物を調製し、これをn型シリコン基板に塗布して同様にして熱処理した。

酸化ホウ素を含むp型拡散層形成組成物を塗布した部分はフッ酸によるエッチング、水洗後においても黒色の析出物が残存しており、抵抗は1000 Ω /□以上であった。

また、n型シリコン基板のXRDパターンを測定したところ、シリコン基板由来以外の結晶化ピークが観察され、酸化ホウ素とシリコン基板の反応物がエッチング処理後においても観察された。

【0124】

【表1】

	シート抵抗(Ω /□)	結着性の評価
実施例1	300	A
実施例2	90	A
実施例3	88	A
実施例4	320	A
実施例5	50	A
実施例6	300	A
実施例7	65	A
実施例8	75	B
比較例1	70	C

【0125】

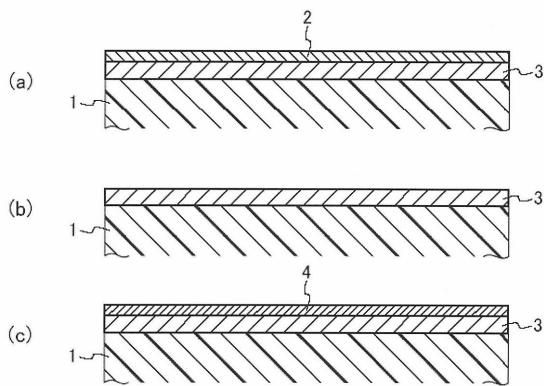
以上より、無機バインダを含むp型拡散層形成組成物を用いることで、熱拡散工程後のシリコン基板上的窒化ホウ素の飛散を抑制することが出来ることがわかった。

【符号の説明】

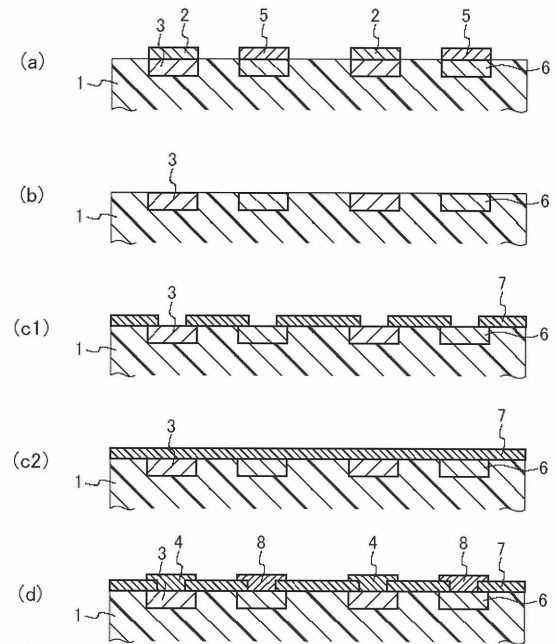
【0126】

- 1 p型シリコン基板
- 2、5 熱処理物層
- 3 p⁺型拡散層
- 4、8 電極
- 6 n⁺型拡散層
- 7 反射膜又は表面保護膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 町井 洋一
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 岩室 光則
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 木沢 桂子
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 足立 修一郎
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 佐藤 鉄也
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内

審査官 河合 俊英

- (56)参考文献 特開2003-069056(JP, A)
特開2010-267787(JP, A)
特開2010-157654(JP, A)
国際公開第2009/116569(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/225