

(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
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/190422 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 21/316 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01) H01L 31/068 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065772
- (22) 国際出願日: 2016年5月27日(27.05.2016)
- (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 2015-107736 2015年5月27日(27.05.2015) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 三浦 好雄 (MIURA, Yoshio); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).
- (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, JP, 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.

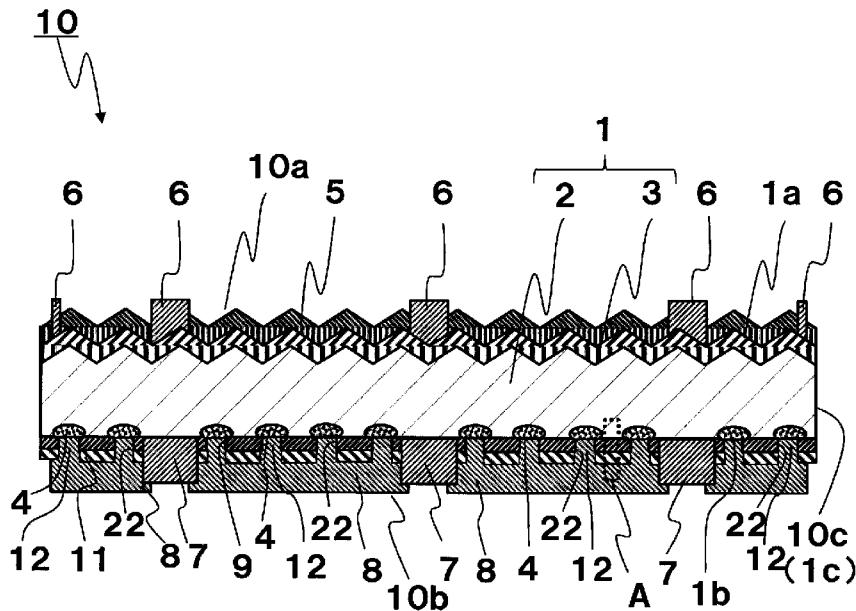
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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))

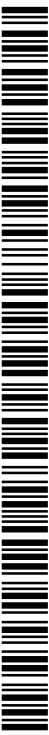
(54) Title: SOLAR CELL ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 太陽電池素子およびその製造方法



(57) Abstract: In order to obtain a solar cell element having exceptional reliability and producibility while maintaining high photoelectric conversion efficiency, a solar cell element (10) is provided with: a semiconductor substrate (1) having a p-type semiconductor region on one surface; a passivation layer (9) containing aluminum oxide, the passivation layer (9) being positioned on the p-type semiconductor region; and a protective layer (11) containing polysiloxane that has an alkyl group, the protective layer (11) being positioned on the passivation layer (9).

(57) 要約: 光電変換効率を高効率に維持しつつ、信頼性および生産性に優れた太陽電池素子とするために、一方の表面にp型半導体領域を有する半導体基板(1)と、前記p型半導体領域の上に位置している、酸化アルミニウムを含むパッシベーション層(9)と、該パッシベーション層(9)の上に位置している、アルキル基を有するポリシロキサンを含む保護層(11)と、を備えている太陽電池素子(10)とする。



WO 2016/190422 A1

明 細 書

発明の名称：太陽電池素子およびその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、日本国特許出願2015-107736号（2015年5月27日出願）の優先権を主張するものである。この日本国特許出願の開示内容は本国際出願に取り込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、太陽電池素子（ソーラーセル）およびその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 一般的な結晶系太陽電池素子は、光電変換材料としてシリコンからなる半導体基板が用いられている。また、半導体基板の表面にはパッシベーション層が設けられる。このパッシベーション層は、例えば酸化アルミニウムで形成されている。酸化アルミニウムは、水分が浸透することによって変質しやすい。このため、パッシベーション層の上にPECVD（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）等によって酸化物または窒化物等の保護層を形成することが行われている（例えば、特開2012-253356号公報および国際公開第2011/033826号を参照）。

発明の概要

[0004] 太陽電池素子の一態様は、一方の表面にp型半導体領域を有する半導体基板と、前記p型半導体領域の上に位置している、酸化アルミニウムを含むパッシベーション層と、該パッシベーション層の上に位置している、アルキル基を有するポリシロキサン層を含んでいる保護層とを備えている。

[0005] 太陽電池素子の製造方法の一態様は、一方の表面にp型半導体領域を有する半導体基板の前記p型半導体領域の上に、酸化アルミニウムを含むパッシベーション層を形成する工程と、該パッシベーション層の上に、ポリシロキサンオリゴマーを含む塗布膜を形成工程と、該塗布膜を乾燥させてアルキル基を有するポリシロキサン層を含んでいる保護層を形成する工程とを有する

。

図面の簡単な説明

- [0006] [図1]図1は、太陽電池素子の第1面側の外観を示す平面図である。
- [図2]図2は、太陽電池素子の第2面側の外観を示す平面図である。
- [図3]図3は、図1におけるIII-III線断面を示す断面図である。
- [図4]図4は、ポリシロキサン層の構造を示す構造図である。
- [図5]図5(a)～(f)は、それぞれ太陽電池素子の製造方法の工程の一例を示す断面図である。
- [図6]図6(g)～(i)は、それぞれ太陽電池素子の製造方法の工程の一例を示す断面図である。
- [図7]図7(a)～(c)は、それぞれ図3のA部における例を示す断面図である。
- [図8]図8は、図3のA部における他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

- [0007] 太陽電池素子を構成するパッシベーション層上に位置している保護層をPECVD等によって形成する際には、熱およびプラズマの影響によって、パッシベーション層が劣化することがある。この場合には、パッシベーション層の機能が低下し、太陽電池素子の光電変換効率が低下し得る。このため、光電変換効率を高効率に維持し得る太陽電池素子およびその製造方法が求められている。
- [0008] 以下、太陽電池素子およびその製造方法の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図面は模式的に示したものである。
- [0009] <太陽電池素子>

太陽電池素子10を図1乃至図3に示す。太陽電池素子10は、図3に示すように、主に光が入射する受光面である第1面10aと、この第1面10aの反対側に位置する面（裏面）である第2面10bと、側面10cとを有する。また、太陽電池素子10は、半導体基板としてシリコン基板（以下、基板という）1を備えている。基板1においても第1面1aと、この第1面

1 aの反対側に位置する第2面1 bと、側面1 cとを有する。基板1は、一導電型（例えばp型）半導体領域である第1半導体層2と、第1半導体層2における第1面1 0 a側に設けられた逆導電型（例えばn型）半導体領域である第2半導体層3とを有する。さらに、太陽電池素子1 0は、BSF（Back Surface Field）層4、反射防止層5、第1電極6、第2電極7、第3電極8、パッシベーション層9および保護層1 1を備えている。

[0010] 基板1は、例えば、単結晶または多結晶のシリコン基板であり、第1半導体層2と、該第1半導体層2の第1面1 a側に設けられた第2半導体層3とを備えている。なお、基板1は、第1半導体層2および第2半導体層3を有する半導体基板であればよいので、基板1は、例えばゲルマニウム、セレン、またはガリウムヒ素などの半導体基板を用いてもよい。

[0011] 以下、第1半導体層2としてp型半導体を用いる例について説明する。第1半導体層2としてp型半導体を用いる場合、基板1は、例えばp型シリコン基板を用いる。基板1として多結晶または単結晶のシリコン基板を用いる場合には、その厚みは、例えば100~250 μ m程度である。基板1の形状は、特に限定されないが、平面視で略四角形状であれば太陽電池素子1 0から太陽電池モジュールを製造する際、素子間の隙間を小さくできるのでよい。多結晶の基板1からなる第1半導体層2をp型にする場合、ドーパントとして、ボロン、ガリウム等の不純物を含有させる。

[0012] 第2半導体層3は、第1半導体層2に積層されている。これにより、第2半導体層3は、第1半導体層2との界面にpn接合部が形成されている。第2半導体層3は、第1半導体層2に対して逆の導電型（本実施形態ではn型）の半導体層であり、第1半導体層2の第1面1 a側に設けられている。第1半導体層2がp型の導電型の基板1では、例えば、第2半導体層3は第1面1 a側にドーパントとしてリン等の不純物を拡散させることによって形成できる。

[0013] 図3に示すように、基板1の第1面1 a側には、照射された光の反射率を低減するための微細な凹凸構造（テクスチャ）が設けられていてもよい。テ

クスチャの凸部の高さは0.1~10 μm 程度であり、隣接する凸部同士の間隔は0.1~20 μm 程度である。テクスチャは、例えば、凹部が略球面状であってもよいし、凸部がピラミッド形状であってもよい。なお、上述した「凸部の高さ」とは、例えば図3において、凹部の底面を通る直線を基準線とし、該基準線に垂直な方向において、該基準線から凸部の頂面までの距離のことである。また、「凸部同士の間隔」とは、前記基準線に平行な方向における、隣接する凸部の頂面の中心同士の間隔のことである。

[0014] 反射防止層5は、太陽電池素子10の第1面10aに照射された光の反射率を低減する機能を有する。反射防止層5は、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウムまたは窒化シリコン層等からなる。反射防止層5の屈折率および厚みは、太陽光のうち、基板1に吸収されて発電に寄与し得る波長範囲の光に対して、低反射条件を実現できる屈折率および厚みを適宜採用すればよい。例えば、反射防止層5の屈折率は1.8~2.5程度とし、厚みは20~120nm程度にすることができる。

[0015] BSF層4は、基板1の第2面1b側に位置しており、第1半導体層2と同一の導電型（本実施形態ではp型）であればよい。そして、BSF層4が含有するドーパントの濃度は、第1半導体層2が含有するドーパントの濃度よりも高い。BSF層4中には、第1半導体層2を一導電型にするためにドーパされるドーパントの濃度よりも高い濃度でドーパントが存在する。BSF層4は、基板1の第2面1b側において内部電界を形成する。これにより、基板1における第2面1bの表面近傍で少数キャリアの再結合を生じにくくして、光電変換効率が低下しないようにさせることができる。BSF層4は、例えば、基板1の第2面1b側に、ボロンまたはアルミニウムなどのドーパントを拡散させることによって形成できる。第1半導体層2およびBSF層4が含有するドーパントの濃度は、それぞれ $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 程度とすることができる。BSF層4は、後述する第3電極8と基板1との接触部分に存在させるとよい。

[0016] 第1電極6は、基板1の第1面1a側に設けられた電極である。また、第1電極6は、図1に示すように、第1出力取出電極6aと、複数の線状の第1集電電極6bとを有する。第1出力取出電極6aは、発電によって得られた電気を外部に取り出すための電極であり、例えば、短手方向の長さ（以下、幅という）が0.5～2.5mm程度である。第1出力取出電極6aの少なくとも一部は、第1集電電極6bと交差して電氣的に接続されている。第1集電電極6bは、基板1から発電された電気を集めるための電極である。また、第1集電電極6bは複数の線状であって、これらの幅は、例えば50～200 μ m程度である。このように、第1集電電極6bの幅は、第1出力取出電極6aの幅よりも小さい。また、第1集電電極6bは、互いに1～3mm程度の間隔を空けて複数設けられている。第1電極6の厚みは、10～40 μ m程度である。このような第1電極6は、例えば、銀を主成分とする第1金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成することができる。なお、本実施形態において、主成分とは、全体の成分に対する含有質量が50質量%以上であることを示す。

[0017] 第2電極7および第3電極8は、図2および図3に示すように、基板1の第2面1b側に設けられた電極である。第2電極7は、太陽電池素子10による発電によって得られた電気を外部に取り出すための電極である。第2電極7は、パッシベーション層9または保護層11の上、またはパッシベーション層9および保護層11を貫通して基板1上に形成される。第2電極7の形状は、図2に示すように、ドット状（または島状）に直線状に配置されていてもよいし、帯状（または線状）であってもよい。第2電極7の厚みは10～30 μ m程度であり、その幅は1.3～7mm程度である。また、第2電極7は主成分として銀を含んでいる。このような第2電極7は、例えば、銀を主成分とする金属ペーストをスクリーン印刷等によって所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成できる。

[0018] 第3電極8は、図2および図3に示すように、基板1の第2面1bにおい

て、基板 1 から発電された電気を集めるための電極であり、第 2 電極 7 に電氣的に接続するように設けられている。このとき、第 2 電極 7 の少なくとも一部が、第 3 電極 8 に接続していればよい。また、第 3 電極 8 の一部は、パッシベーション層 9 および保護層 11 を貫通する多数の孔部 22 内を充填することによって、基板 1 の第 1 半導体層 2 に接続されている。第 3 電極 8 は、基板 1 の端部から 0.3~2 mm 程度の外周部を除いて、保護層 11 の略全面を覆うように形成されている。また、第 3 電極 8 は主成分としてアルミニウムを含んでいる。第 3 電極 8 の厚みは 15~50 μm 程度であり、例えば、アルミニウムを主成分とする金属ペーストを所望の形状に塗布した後、焼成することによって形成できる。

[0019] パッシベーション層 9 は、基板 1 の p 型半導体領域である少なくとも第 1 半導体層 2 上に形成され、少数キャリアの再結合を低減する機能を有する。パッシベーション層 9 として、例えば ALD (Atomic Layer Deposition) 法などで形成した酸化アルミニウムを含む膜が好適に用いられる。パッシベーション層 9 の厚みは、10~200 nm 程度である。パッシベーション層 9 として、酸化アルミニウムのように強い負の固定電荷を有する膜を用いることで、電界効果によって少数キャリア（この場合は電子）が基板 1 とパッシベーション層 9 との界面から遠ざけられる。これにより、少数キャリアの再結合がさらに低減できる。

[0020] 保護層 11 は酸化アルミニウムを含むパッシベーション層 9 上に位置している。これにより、耐湿性などの信頼性に優れた太陽電池素子 1 にできる。さらに、保護層 11 は、例えば分子量が $5 \sim 10 \times 10^5$ 程度の、アルキル基を有するポリシロキサン層を含む。アルキル基を有するポリシロキサン層は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のシロキサン結合を多数有する構造に、メチル基 (CH_3) またはエチル基 (C_2H_5) などのアルキル基が結合している。アルキル基を有するポリシロキサン層を含む保護層 11 は、ポリシロキサンオリゴマーをパッシベーション層 9 上に塗布した後、乾燥させ、硬化させることで形成できる。

[0021] ポリシロキサン層がアルキル基を含有することによって、ポリシロキサン層の表面に分極電荷が少ない構造となる。これにより、保護層11が撥水性を有することになるので、水分子が保護層11を通りにくくなる。保護層11の厚みは0.1~10 μm （または1~5 μm ）程度であれば、耐湿性などの信頼性に優れた太陽電池素子10を得ることができる。なお、保護層11が、アルキル基を有するポリシロキサン層を含むことは、例えば飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS；Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）またはフーリエ変換赤外分光（FT-IR；Fourier Transform Infrared Spectroscopy）などで決定できる。

[0022] また、保護層11は、アルキル基を有するポリシロキサンの層（以下、単にポリシロキサン層という）中に、複数のシリコン原子を有するシリカ粒子16が分散しているとよい。ポリシロキサン層は、図4に示すように、シリコン原子13と酸素原子14とアルキル基15とによって構成された立体構造を有する。そして、これらの原子およびアルキル基に囲まれた領域に、例えば、コロイダルシリカのような複数のシリコン原子を有するシリカ粒子16が存在している。ここで、シリカ粒子16の平均粒径は20~200nm程度でよい。ポリシロキサン層は、複数のシリコン原子を有するシリカ粒子16を有しているので、保護層11の透湿性をさらに低下させることができ、太陽電池素子10の信頼性をより向上させ得る。また、ポリシロキサン層中に複数のシリコン原子を有するシリカ粒子16が分散していることは、例えばTOF-SIMSで決定できる。

[0023] また保護層11は、ポリシロキサン層中に、カルボキシル基（COOH）および炭酸基（CO₃）の少なくとも一方を含んでいてもよい。ポリシロキサン層中のアルキル基の一部が酸化することによって、カルボキシル基および炭酸基の少なくとも一方が生成される。本実施形態では、ポリシロキサン層は π 電子共有結合を形成するため、酸化アルミニウムを含むパッシベーション層9と同様に負の固定電荷を示す。これにより、パッシベーション層9のパッシベーション効果をより向上させることができ、太陽電池素子10の光

電変換効率のさらなる向上を図ることができる。

[0024] カルボキシル基および炭酸基の少なくとも一方を含んでいるポリシロキサン層は、次のように形成できる。アルキル基を有するポリシロキサンオリゴマー溶液を基板1に対して塗布する。その後、塗布した基板1を100～300℃程度、時間30秒～20分程度で乾燥し、硬化させる。その後、700～900℃程度の温度で0.1～数十秒程度加熱させることによって、膜中のアルキル基の一部を酸化させる。以上により、基板1の上にポリシロキサン層を形成できる。なお、ポリシロキサン層がカルボキシル基または炭酸基を含んでいることは、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)などで決定できる。

[0025] <太陽電池素子の製造方法>

次に、太陽電池素子10の製造方法の各工程について説明する。

[0026] まず、図5(a)に示すように基板1を用意する。基板1は、単結晶シリコンまたは多結晶シリコンでよい。基板1は、例えば、既存のCZ(チョクラスキー)法または鋳造法などによって形成される。以下では、基板1として、p型の多結晶シリコン基板を用いた例について説明する。例えば、鋳造法によって多結晶シリコンのインゴットを作製する。ドーパントとしては、例えば、ボロンを添加することで、インゴットの比抵抗を1～5Ω・cm程度とすればよい。次いで、そのインゴットを例えば1辺約150～160mm角の正方形状で、厚さ100～200μm程度の厚みにスライスして基板1を作製する。その後、基板1の切断面の機械的ダメージ層および汚染層を清浄にするために、基板1の表面をNaOH、KOH、フッ酸またはフッ硝酸などの水溶液でごく微量エッチングしてもよい。

[0027] また、図5(b)に示すように、基板1の第1面1aに、表面の光の反射を低減するためにテクスチャを形成してもよい。テクスチャの形成方法としては、NaOH等のアルカリ溶液もしくはフッ硝酸等の酸溶液を使用したウェットエッチング方法、またはRIE(Reactive Ion Etching)等を使用したドライエッチング方法を用いることができる。

[0028] 次に、図5(c)に示すように、テクスチャを有する基板1の第1面1aに、n型の第2半導体層3を形成する。第2半導体層3は、ペースト状にした5酸化2リン(P_2O_5)を基板1の表面に塗布して熱拡散させる塗布熱拡散法、ガス状にしたオキシ塩化リン($POCl_3$)を拡散源とした気相熱拡散法などによって形成される。この第2半導体層3は0.1~2 μm 程度の厚み、40~200 Ω/\square 程度のシート抵抗値を有するように形成される。例えば、気相熱拡散法では、 $POCl_3$ 等から成る拡散ガスを有する雰囲気中で600~800 $^{\circ}C$ 程度の温度において、基板1を5~30分程度熱処理して、リン珪酸ガラス(PSG)を基板1の表面に形成する。その後、アルゴンまたは窒素等の不活性ガス雰囲気中で800~900 $^{\circ}C$ 程度の高い温度において、基板1を10~40分間程度熱処理する。これにより、PSGから基板1にリンが拡散して、基板1の第1面1a側に第2半導体層3が形成される。

[0029] 上記の第2半導体層3の形成工程において、第2面1b側にも第2半導体層3が形成された場合には、第2面1b側に形成された第2半導体層3のみをエッチング除去する。これにより、第2面1b側にp型の第1半導体層2を露出させる。例えば、フッ酸硝酸混合溶液に基板1における第2面1b側のみを浸して、第2面1b側に形成された第2半導体層3を除去する。その後、第2半導体層3を形成する際に基板1の第1面1a側に付着したPSGをフッ酸にてエッチングして除去する。このとき、基板1の側面1cに形成された第2半導体層3も併せて除去してもよい。

[0030] 以上により、第1面1a側にn型半導体層である第2半導体層3が位置して、表面にテクスチャが形成された多結晶の基板1を準備できる。

[0031] 次に、パッシベーション層9の形成を行う。図5(d)に示すように、第1半導体層2の第2面1b上に、酸化アルミニウムから成るパッシベーション層9を形成する。パッシベーション層9の形成方法としては、例えば、ALD法、PECVD法などを用いることができる。特に、ALD法は基板1の表面のカバーレッジに優れているのでよい。このため、ALD法で作製し

たパッシベーション層9はパッシベーション効果をより大きくすることができる。

[0032] ALD法によるパッシベーション層9の形成では、まず、成膜装置のチャンバー内に上記第2半導体層3が形成された基板1を載置する。そして、基板1を100℃～250℃の温度域で加熱した状態で、以下に示す工程A～Dを複数回繰り返す。これにより、基板1の上に酸化アルミニウムからなる、所望の厚さのパッシベーション層9を形成する。工程A～Dの内容は次の通りである。

[0033] [工程A] 酸化アルミニウムを形成するためのトリメチルアルミニウム（TMA）等のアルミニウム原料が、アルゴン（Ar）ガスまたは窒素ガス等のキャリアガスとともに、基板1上に供給される。これにより、基板1の全周囲にアルミニウム原料が吸着される。TMAが供給される時間は、例えば15～3000m秒程度であればよい。

[0034] なお、工程Aの開始時には、基板1の表面はOH基で終端されているとよい。基板1の表面をSi-O-Hの構造にすることによって、基板1の表面と、形成された酸化アルミニウム膜との界面に共有結合が形成されやすくなる。これにより、基板1の表面と、酸化アルミニウム膜との接合強度を向上させることができ、太陽電池素子10の信頼性をより向上させることができる。このSi-O-Hの構造は、例えば、基板1を希フッ酸で処理した後に純水で洗浄することによって形成することができる。

[0035] [工程B] 窒素ガスによって成膜装置のチャンバー内の浄化が行われ、チャンバー内のアルミニウム原料が除去される。さらに、基板1に物理吸着および化学吸着したアルミニウム原料のうち、原子層レベルで化学吸着した成分以外のアルミニウム原料が除去される。窒素ガスによってチャンバー内が浄化される時間は、例えば1～数十秒程度であればよい。

[0036] [工程C] 水またはオゾンガス等の酸化剤が、成膜装置のチャンバー内に供給されることで、TMAに含まれるアルキル基が除去されてOH基で置換される。これにより、基板1の上に酸化アルミニウムの原子層が形成される

。なお、酸化剤がチャンバー内に供給される時間は、好適には500～1500m秒程度であればよい。また、チャンバー内に酸化剤とともにHが供給されることで、形成された酸化アルミニウム膜中に水素原子がより含有され易くなる。

[0037] [工程D] 窒素ガスによって成膜装置のチャンバー内の浄化が行われ、チャンバー内の酸化剤が除去される。このとき、例えば、基板1上における原子層レベルの酸化アルミニウムの形成時において反応に寄与しなかった酸化剤等が除去される。なお、窒素ガスによってチャンバー内が浄化される時間は、例えば1～数十秒程度であればよい。

[0038] 以後、工程A～Dの一連の工程を複数回繰り返すことで、所望の膜厚（例えば10～200nm程度）の酸化アルミニウム膜が形成される。

[0039] ここでは、アルミニウム原料としてTMAを用いて酸化アルミニウムを形成する場合を示したが、アルミニウム原料として他の原料を用いても構わないことはいうまでもない。例えば、原料供給温度（-20～120℃の範囲内が好適例である）において、ガス供給源として適当な蒸気圧（例えば100Pa以上）を有し、チャンバー内に気体状態で供給できる材料であればよい。アルミニウム原料としては、例えばトリエチルアルミニウム（TEA）等を用いることができる。また、気体状態で供給できる材料は、窒素ガス、炭酸ガス等をキャリアガスとして希釈して供給してもよい。原料ガスおよびキャリアガスのガス種並びにそれらの混合比を調整することによって、形成される膜中の構成元素の含有量を最適に調整することもできる。また、ALD法を用いることによって、基板1の側面1cを含む基板1の全周囲にもパッシベーション層9を容易に形成できる。この場合には、基板1の第1面1aおよび側面1cのみをフッ酸などに浸漬する。または、第2面1b上のパッシベーション層9に耐酸レジストを塗布した後、フッ酸などでエッチング等を行う。このようにして、不要なパッシベーション層9を除去してもよい。

[0040] 次に、図5（e）に示すように、基板1の第1面1a側に窒化シリコン膜

から成る反射防止層5を形成する。反射防止層5は、例えばPECVD法またはスパッタリング法を用いて形成される。PECVD法を用いる場合であれば、事前に基板1を成膜中の温度よりも高い温度で加熱しておく。その後、シラン(SiH₄)とアンモニア(NH₃)との混合ガスを窒素(N₂)で希釈し、反応圧力を50~200Pa程度にして、グロー放電分解でプラズマ化させて、加熱した基板1に窒化シリコン膜を堆積させる。これにより、基板1の上に反射防止層5が形成される。このときの成膜温度は、350~650℃程度とする。また、グロー放電に必要な高周波電源の周波数としては10~500kHzの周波数を使用する。また、ガス流量は反応室の大きさ等によって適宜決定される。例えば、ガスの流量としては、150~6000ml/min(sccm)の範囲とするとよく、シランの流量Aとアンモニアの流量Bとの流量比B/Aは0.5~15であればよい。

[0041] 次に、保護層11の形成を行う。図5(f)に示すように、保護層11はパッシベーション層9上に形成される。保護層11は次のようにして形成する。まず、一般式R_nSiX_(4-n)(Rはアルキル基、Xはアルコキシ基、nは0~3までの整数)で示される珪素化合物を材料とする。ここで、アルキル基Rの炭素数は1~20程度でよい。アルコキシ基Xは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などである。このような珪素化合物は、例えばメチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランまたはエチルトリイソプロポキシシランなどでよい。次に、この珪素化合物材料を加水分解の後、縮重合させることによって、分子量2000~6000程度のポリシロキサンオリゴマーを生成させる。

[0042] このポリシロキサンオリゴマー溶液をスプレー、ローラー、ダイコーター、ロールコーターまたはスピコーター、スクリーンプリンターなどを用いることによって、パッシベーション層9上の略全面に塗布する。その後、塗布した基板1を温度100~300℃程度、時間30秒~20分程度で乾燥

、硬化させる。これらによって、ポリシロキサン層を含む保護層 11 が形成できる。

[0043] このように、保護層 11 形成時にパッシベーション層 9 が、プラズマダメージ（プラズマによって発生した電子の衝突による酸化アルミニウム膜のエッチングダメージおよび欠陥生成、並びに酸化アルミニウム膜中への不純物混入）を受けることが無い。さらに、熱の影響によるパッシベーション層 9 の劣化がなく、基板 1 との密着強度の低下が起こりにくい。

[0044] また、ポリシロキサン層中に、複数のシリコン原子を有するシリカ粒子 16 が分散している保護層 11 を形成する場合には次のようにする。まず、水または水とアルコールとの混合液中に、アモルファスシリカを 5～30 質量%程度分散させたシリカ分散液を作製する。そして、このシリカ分散液に上述の珪素化合物材料の 70～500 質量%程度添加させることによって、形成可能である。

[0045] 次に図 6 (g) に示すように、パッシベーション層 9 および保護層 11 の双方を貫通して第 1 半導体層 2 に達する孔部 22 を形成する。孔部 22 は、例えば、レーザービーム照射で形成してもよく、パターン化されたエッチングマスクを形成した後のエッチング等で形成してもよい。レーザービーム照射で形成する場合には、Q スイッチ付き Nd : YAG (ネオジムドープイットリウム・アルミニウム・ガーネット) レーザー (波長 1064 nm)、または Nd : YAG レーザーの第 2 高調波 (SHG、波長 532 nm) を用いることができる。孔部 22 は、平面視して円状または線状に設けられる。接続導体部 12 を円状にする場合には、その直径が約 30～150 μm 程度であり、1 cm^2 当たり 100～500 個程度、ほぼ均一に分布するように形成する。

[0046] 次に、図 6 (h), (i) に示すように、電極形成工程を行う。第 1 電極 6 (第 1 出力取出電極 6a、第 1 集電電極 6b) と、第 2 電極 7 および第 3 電極 8 とを以下のようにして形成する。

[0047] まず図 6 (h) に示すように、第 1 電極 6 は第 1 ペースト 17 を用いて形

成する。第1ペースト17は、導電性成分の主成分に例えば、銀および銅の少なくとも一方を含むものとする。この場合には、導電性ペースト中に銀などの金属粉末（例えば、粒径0.05~20 μ m程度、または0.1~5 μ m程度）を導電性ペースト総質量の70~85質量%程度含有させる。また、導電性ペーストは、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを混練したものをを用いる。有機ビヒクルは、例えば、バインダーとして使用される樹脂成分を有機溶媒に添加して得られる。バインダーとしては、エチルセルロース等のセルロース系樹脂のほか、アクリル樹脂またはアルキッド樹脂等が使用できる。有機溶媒としては、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ターピネオールまたはジエチレングリコールモノブチルエーテル等が使用できる。有機ビヒクルの含有質量は、導電性ペースト総質量の5~20質量%程度含有していればよい。また、ガラスフリットの成分は、ガラス材料として例えばSiO₂-Bi₂O₃-PbO系、Al₂O₃-SiO₂-PbO系などの鉛系ガラスを用いることができる。また、他のガラス材料としては、B₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃系またはB₂O₃-SiO₂-ZnO系などの非鉛系ガラスも用いることができる。ガラスフリットは、導電性ペースト総質量の2~15質量%程度含有させればよい。まず、この第1ペースト17を、スクリーン印刷を用いて、基板1の第1面1aに塗布する。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させる。

[0048] また、第2面10b側電極である第2電極7は、主成分として銀のみから成る金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリット等を含有する導電性ペースト（第2ペースト18）を用いて作製される。第2ペースト18の成分は、第1ペースト17と同様でもよい。第2ペースト18の塗布法としては、例えば、スクリーン印刷法などを用いることができる。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させる。

[0049] さらに、図6(i)のように、第3電極8は第3ペースト19を用いて形成する。第3ペースト19は、主成分としてアルミニウムを含むものを用いる。この場合、導電性ペースト中にアルミニウム粉末（例えば、粒径0.0

5～20 μm程度、または0.1～5 μm程度)を導電性ペースト総質量の65～80質量%程度含有させるとともに、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを混練したものをを用いる。有機ビヒクルは、例えばバインダーとして使用される樹脂成分を有機溶媒に添加して得られる。バインダーとしては、エチルセルロース等のセルロース系樹脂のほか、アクリル樹脂またはアルキッド樹脂等が使用される。有機溶媒としては、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ターピネオールまたはジエチレングリコールモノブチルエーテル等が使用される。有機ビヒクルは、導電性ペースト総質量の5～30質量%程度含有していればよい。また、ガラスフリットは、例えばSiO₂-Bi₂O₃-PbO系、Al₂O₃-SiO₂-PbO系などの鉛系ガラスを用いることができる。また、ガラスフリットは、B₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃系またはB₂O₃-SiO₂-ZnO系などの非鉛系ガラスも用いることができる。ガラスフリットは、導電性ペースト中に2～15質量%程度含有させればよい。この第3ペースト19は、すでに塗布された第2ペースト18の外周部に重畳すると共に、基板1の端部から0.3～2mm程度の外周部を除いて、保護層11の略全面を覆うように塗布する。塗布法としては、スクリーン印刷法などを用いることができる。この第3ペースト19の塗布によって、接続導体部12の内部にも第3ペースト19が充填される。この塗布後、所定の温度で溶剤を蒸散させて乾燥させてもよい。

[0050] その後、第1ペースト17、第2ペースト18および第3ペースト19が塗布された基板1を、焼成炉内にて最高温度が約700～900℃、最高温度で0.1秒～数十秒間程度維持して焼成を行う。これにより、各導電性ペーストが焼結して、図3に示すように、第1電極6と第2電極7、第3電極8とが形成される。この焼成によって、第1ペースト17は反射防止層5をファイアスルーして基板1の第1面1aのn型の第2半導体層3と接続され、第1電極6が形成される。また、第3ペースト19も接続導体部12の端部において第2面1bのp型の第1半導体層2と接続され、第3電極8が形成される。また、第3電極8の形成に伴い、BSF層4も形成される。さ

らに、第2ペースト18も焼成され、第2電極7が形成される。ただし、保護層11上にある第2ペースト18および第3ペースト19は、保護層11によってブロックされるので、パッシベーション層9にほとんど影響が無い。また、アルキル基を有するポリシロキサンを含む保護層11を用いることによって、例えば、保護層11の厚みが0.1~5 μm と薄い場合においても、導電性ペーストの焼成によるパッシベーション層9へのダメージを低減できる。また、導電性ペーストの焼成によって、上述したようにポリシロキサン層がカルボキシル基および炭酸基の少なくとも一方を含むようになる。これにより、耐候性に優れ高効率の太陽電池素子10にできる。

[0051] なお、本実施形態は上述した内容に限定されない。例えば、パッシベーション層9の形成は、反射防止層5の形成の前に行ってもよく、また反射防止層5の上または下にパッシベーション層9が有ってもよい。また、電極形成工程の焼成は、成分が類似した第1電極6と第2電極7との形成のための第1ペースト、第2ペーストの焼成を行った後、第3電極8形成のための第3ペーストの焼成を別途行ってもよい。

[0052] <他の実施形態>

次に、他の実施形態について説明する。上述の実施形態と共通する部分については説明を省略する。

[0053] 本実施形態において、保護層11はシリカ(SiO_2)層をさらに含んでもよい。例えば、保護層11は、ポリシロキサン層とシリカ層などから成る。保護層11はポリシロキサン層の第1の面および第2の面(第1の面の反対側の面)の少なくとも一方の面に、シリカ層を有する積層構造を有している。この場合には、ポリシロキサン層に、ピンホールまたは薄い部分があった場合でも、シリカ層がこの部位を補うことができる。これにより、太陽電池素子10の信頼性を向上させることができる。また、ポリシロキサン層とシリカ層とは互いに並んで位置してもよい。

[0054] また、保護層11のシリカ層20は、パッシベーション層9に接していてもよい。例えば、保護層11は、図7(a)に示すように、パッシベシ

ン層9の上に位置しているシリカ層20と、シリカ層20の上に位置しているポリシロキサン層21とを含んでいてもよい。パッシベーション層9に、直接、ポリシロキサン層21が接しないように、シリカ層20が第1の面でパッシベーション層9と接しており、第2の面でポリシロキサン層21と接してもよい。そして、ポリシロキサン層21の形成時に、ポリシロキサンオリゴマーに含まれる水分の影響によって、パッシベーション層9の変質（酸化アルミニウムから例えば水酸化アルミニウムなどへの変質）を低減することができる。このため、太陽電池素子10の光電変換効率を向上させることができる。

[0055] シリカ層20は、例えば、カバーレッジに優れたALD法を用いて形成する。ALD法による原料ガスとしては、例えば、ビスジエチルアミノシラン（BDEAS）またはN, N, N', N', テトラエチルシランジアミンガス等のシリコン原料と、オゾン（O₃）または水蒸気などを用いて成膜できる。

[0056] ここで、シリカ層20の膜厚を、パッシベーション層9よりも薄くするとよい。これにより、パッシベーション層9を形成する酸化アルミニウムの負の固定電荷が、シリカ層20の正の固定電荷に比べ優勢になるので、パッシベーション層9のパッシベーション効果を低下させにくい。この場合のシリカ層20の膜厚は8～190nm程度でよい。

[0057] また、例えば、図7（b）に示すように、パッシベーション層9の主面と平行方向においてシリカ層20とポリシロキサン層21とが交互に配置されていてもよい。シリカ層20はポリシロキサン層21よりも薄い。このため、シリカ層20とパッシベーション層9を、第3電極8のアルミニウムが部分的にファイアスルーして第1半導体層2と接続されやすい。これにより、パッシベーション層9と保護層11を貫通する接続導体部12の個数を削減できたり、接続導体部12の形成自体を省略できて、製造工程の工数削減を図ることができる。

[0058] 図7（b）に示す保護層11は、例えば次の方法で形成可能である。パッ

シベーション層 9 上の略全面に、シリカ層 20 を成膜後、フォトリソグラフィ法などを用いてシリカ層 20 を部分的にエッチング除去する。その後、シリカ層 20 を除去した部分に、ポリシロキサンオリゴマーをスクリーン印刷法などで塗布して乾燥、硬化させるとよい。

[0059] また、例えば、図 7 (c) に示す保護層 11 は、シリカ層 20 上に、部分的に欠落したポリシロキサン層 21 を設けたものである。これは、例えば次の方法で形成可能である。パッシベーション層 9 の略全面にシリカ層 20 を成膜形成する。その後、シリカ層 20 上に部分的に欠落したポリシロキサン層 21 をスクリーン印刷で設ける。例えば、ポリシロキサンオリゴマーを所定のパターンにスクリーン印刷法などで塗布して乾燥、硬化させる。この場合、第 3 電極 8 の形成時には、ポリシロキサン層 21 が部分的に欠落した部分にも第 3 電極 8 が形成される。そして、第 3 電極 8 の形成時には、シリカ層 20 とパッシベーション層 9 とを、第 3 電極 8 の成分であるアルミニウムがファイアスルーして、第 3 電極 8 が第 1 半導体層 2 と部分的に接続される。これにより、パッシベーション層 9 と保護層 11 とを貫通する接続導体部 12 の個数を削減できたり、孔部形成工程を省略できて、製造工程の工数削減を図ることができる。

[0060] また、例えば、保護層 11 を覆う金属層をさらに備えており、保護層 11 のシリカ層 20 は、この金属層に接するようにしてもよい。例えば、金属層は、アルミニウムを主成分とする第 3 電極 8 であり、上述のように第 3 電極 8 は、保護層 11 の略全面を覆うように形成される。

[0061] さらに、図 8 に示すように、保護層 11 のシリカ層 20 の一方の面は、第 3 電極 8 に接しており、他方の面はポリシロキサン層 21 に接していてもよい。これにより、シリカ層 20 と第 3 電極 8 の成分の一つであるガラスフリットとが焼成によって反応させることができる。そして、ポリシロキサン層 21 に金属層が直に接している場合に比べ接着強度が向上し、太陽電池素子 10 の信頼性をより向上させることができる。

実施例

[0062] <実施例の太陽電池素子の作製>

実施例の太陽電池素子10を以下のようにして作製した。

[0063] 図5(a)に示すように、基板1としてボロンがドーピングされたp型の多結晶シリコン基板を用意した。基板1は、鑄造法により作製された多結晶シリコンのインゴットをスライスして得た。基板1は、比抵抗値が約 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、厚みが約 $200\ \mu\text{m}$ 、一辺が約 $156\ \text{mm}$ の正方形の平面形状のものを用意した。

[0064] 基板1を、図5(b)に示すように、NaOH水溶液を用いて表面から $7\sim 12\ \mu\text{m}$ 程度の深さをエッチングした。その後、RIEによって第1面1a側に微細なテクスチャを形成した。

[0065] そして、オキシ塩化リンを拡散源とした気相熱拡散法によって、基板1の表面全面にn型領域を形成した。このn型領域は、 $60\sim 100\ \Omega/\square$ 程度のシート抵抗になるように形成した。その後、基板1の第2面1bおよび側面1cのみを、フッ酸硝酸混合溶液に浸して、第2面1bおよび側面1cのn型領域を除去した。さらに、残留したPSGをフッ酸溶液で除去した。これにより、図5(c)に示すように、基板1の第1面1a側にn型の第2半導体層3を形成した。

[0066] 次に、基板1の全面に、ALD法によって酸化アルミニウムから成るパッシベーション層9を厚さ約 $10\sim 20\ \text{nm}$ に形成した。パッシベーション層9の形成は、ALD装置のチャンバー内において、基板1を立てた状態で保持して、減圧下で基板1の温度を約 200°C に維持して行った。ALD法では、原料ガスとしてTMAを用い、キャリアガスおよびパージガスとして、 N_2 、Heおよび H_2 を用いた。酸化性ガスとしてはオゾンを用いた。

[0067] パッシベーション層9は、ALD装置を用いて、上述の工程Aから工程Dまでのサイクルを複数回繰り返すことで成膜した。上記工程Aから工程Dまでの1サイクルあたりの各工程の所要時間は、工程A：約4秒、工程B：約5秒、工程C：約1秒、工程D：約5秒とした。そして、予め算出した成膜速度から成膜時間（サイクル数）を決定した。

- [0068] その後、第1面1 aおよび側面1 cのみをフッ酸溶液に浸漬した。これにより、第1面1 aおよび側面1 cのパッシベーション層9を除去して、図5 (d) に示すように、第2面1 bにパッシベーション層9を形成した。
- [0069] 次に、図5 (e) に示すように、基板1の第1面1 a上に、PECVD法によって、屈折率1.9~2.1、膜厚約70~90 nmの窒化シリコン膜からなる反射防止層5を形成した。反射防止層5は、チャンバー内を500℃程度として、シランとアンモニアとの混合ガスを窒素で希釈したガスを、グロー放電分解によってプラズマ化させて窒化シリコンを堆積させて形成した。
- [0070] その後、図5 (f) に示すように、パッシベーション層9上に保護層11を形成した。実施例の保護層11は、次のようにして形成した。まず、 $R_nSiX_{(4-n)}$ (Rはメチル基、Xはメトキシ基、nは0~3のいずれかの整数)の構造を持つ珪素化合物材料を準備した。次に、この珪素化合物材料を加水分解の後、縮重合させることによって、分子量3000~5000程度のポリシロキサンオリゴマーを生成した。
- [0071] このポリシロキサンオリゴマー溶液を、ロールコーターを用いることによって、パッシベーション層9上の略全面に塗布した。その後、塗布した基板1を温度250℃程度、時間10分程度で乾燥させた。これらによって、アルキル基を有するポリシロキサン層を含む保護層11が形成できた。この保護層11の膜厚は3~5 μm程度であった。
- [0072] 次に図6 (g) に示すように、接続導体部12を形成した。接続導体部12は、Nd:YAGレーザーの第2高調波のレーザー装置を用いたレーザービーム照射で形成した。この接続導体部12は、平面視して直径約90~110 μm程度の円状に設けられ、1 cm²当たり300個程度、均一に分布するように形成した。
- [0073] 次に図6 (h) に示すように、基板1の第1面1 a上に第1ペースト17の塗布を、スクリーン印刷法を用いて行った。第1ペースト17は、銀を主成分とするものを用いた。この導電性ペースト中に、銀の金属粉末(粒径0

、 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度が混在したもの)は、導電性ペースト総質量の87質量%程度含有させる。また、有機ビヒクルは、バインダーとしてエチルセルロースを用い、有機溶媒としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いた。有機ビヒクルは、導電性ペースト総質量の10質量%程度含有させた。また、ガラスフリットは、ガラス材料として $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系の鉛系ガラスを用いて、導電性ペースト総質量の3質量%程度含有させた。この第1ペースト17の塗布後、約 90°C の温度で30分程度加熱し、塗布したペーストの乾燥を行った。第1ペースト17の塗布により形成された第1電極6の、焼成後の厚みは、 $12\sim 15\ \mu\text{m}$ 程度であった。

[0074] 次に、第2面10b上に第2ペースト18の塗布を、スクリーン印刷法を用いて行った。第2ペースト18の成分は、第1ペースト17と同様のものを用いた。第2ペースト18の塗布後、約 90°C の温度で30分程度加熱し、塗布したペーストの乾燥を行った。第2ペースト18の塗布により形成された第2電極7の、焼成後の厚みは、 $12\sim 15\ \mu\text{m}$ 程度であった。

[0075] 次に、図6(i)のように、第2面10b上に第3ペースト19の塗布を、スクリーン印刷法を用いて行った。第3ペースト19は、主成分としてアルミニウムを含むものを用いた。この場合、導電性ペースト中にアルミニウム粉末(粒径 $0.3\sim 8\ \mu\text{m}$ 程度が混在したもの)を導電性ペースト総質量の70質量%程度含有させた。また、有機ビヒクルは、バインダーとしてエチルセルロースを用い、有機溶媒としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いた。有機ビヒクルは、導電性ペースト総質量の27質量%程度含有させた。また、ガラスフリットは、ガラス材料として $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系の鉛系ガラスを用いて、導電性ペースト総質量の3質量%程度含有させた。この第1ペースト17の塗布後、約 90°C の温度で30分程度加熱し、塗布したペーストの乾燥を行った。第3ペースト19の塗布により形成された第3電極8の、焼成後の厚みは、 $17\sim 23\ \mu\text{m}$ 程度であった。

[0076] その後、第1ペースト17、第2ペースト18および第3ペースト19が塗布された基板1を、焼成炉内にて最高温度が約 850°C 、最高温度で十秒

間程度維持して焼成を行った。このようにして、実施例の太陽電池素子10を30枚用意した。

[0077] <比較例の太陽電池素子の作製>

比較例の太陽電池素子の作製は、図5(a)に示す工程から図5(e)に示す工程までは、上述の実施例の太陽電池素子と同様の工程で行った。

[0078] その後、図5(f)に示すように、パッシベーション層9上に保護層11を形成した。比較例の保護層11では、アルキル基を有さないポリシロキサン層を含んでいるものを作製するために、次のようにした。

[0079] まず、 SiX_4 (Xはメトキシ基)の構造を持つ珪素化合物材料を準備した。次に、この珪素化合物材料を加水分解の後、縮重合させた。これにより、分子量が3000~5000程度のポリシロキサンオリゴマーを生成した。

[0080] このポリシロキサンオリゴマー溶液をロールコーターを用いることによって、パッシベーション層9上の略全面に塗布した。その後、塗布された基板1を温度250℃程度に加熱して、10分間程度乾燥させた。これらによって、アルキル基を有さないポリシロキサン層を含む保護層11が形成できた。この保護層11の膜厚は3~5 μm 程度であった。

[0081] その後、図6(g)に示す工程から、図6(i)に示す工程まで、上述の実施例の太陽電池素子と同様の工程で行った。このようにして、比較例の太陽電池素子10を30枚用意した。

[0082] <保護層の分析>

完成した実施例および比較例の太陽電池素子10から分析用試料を作製した。分析用試料は、各太陽電池素子の第2面10b側の中央部近傍の第3電極8を1 cm^2 程度、研磨によって除去して、保護層11を露出させて得た。

[0083] この分析用試料の保護層11を露出させた領域について、FT-IRによって分析した。その結果、実施例の太陽電池素子では、シリコンとメチル基の結合($\text{Si}-\text{CH}_3$)を示すピークが確認された。また、実施例の保護層11では、アルキル基(本実施例の場合はメチル基)を有するポリシロキサン層を含んでいることが確認された。一方、比較例の太陽電池素子では、アル

キル基のピークが確認されなかった。

[0084] また、実施例および比較例の保護膜 11 は、いずれもメトキシ基の存在を示すピークが観られなかった。珪素化合物材料に含まれていたメトキシ基は、ポリシロキサンオリゴマーの生成時の加水分解反応、縮重合反応、さらにはポリシロキサンオリゴマー溶液をパッシベーション層 9 上に塗布した後の乾燥、電極焼成時の熱処理等によって、分解または脱離により無くなったものと考えられる。

[0085] <信頼性試験>

実施例および比較例の太陽電池素子の各々 25 枚について信頼性試験を行った。まず、J I S C 8913 に準拠して、AM1.5 および 100 mW / c m² の光照射のソーラーシミュレーターにて、各太陽電池素子の電圧—電流曲線を測定した。この曲線から初期の曲線因子 (FF) の平均値を求めた。

[0086] その後、実施例および比較例の太陽電池素子の各々を、温度 95℃、湿度 95% の恒温恒湿試験機に投入した。恒温恒湿試験機に投入直後から 200 時間経過後、500 時間経過後、800 時間経過後、1000 時間経過後のそれぞれにおいて、上記と同様の出力測定を行い、各時間経過毎に FF の維持率の平均値を算出した。FF の維持率は、初期の FF 値を 100% とした場合の、各時間経過後の維持率を表したものである。

[0087] [表1]

	FF 維持率 (%)			
	200 時間	500 時間	800 時間	1000 時間
実施例	99	97	96	96
比較例	98	96	94	93

[0088] これらの結果から、特に、実施例の太陽電池素子は、比較例の太陽電池素

子に比べてFFの維持率が高いことを確認した。これにより、ポリシロキサン層がアルキル基を含有することによる、太陽電池素子10の信頼性向上の効果が確認された。

符号の説明

- [0089] 1 : シリコン基板
- 1 a : 第1面
 - 1 b : 第2面
 - 1 c : 側面
- 2 : 第1半導体層 (p型半導体領域)
- 3 : 第2半導体層 (n型半導体領域)
- 4 : BSF層
- 5 : 反射防止層
- 6 : 第1電極
- 6 a : 第1出力取出電極
 - 6 b : 第1集電電極
- 7 : 第2電極
- 8 : 第3電極
- 9 : パッシベーション層
- 10 : 太陽電池素子
- 10 a : 第1面
 - 10 b : 第2面
 - 10 c : 側面
- 11 : 保護層
- 12 : 接続導体部
- 20 : シリカ層
- 21 : ポリシロキサン層

請求の範囲

- [請求項1] 一方の表面に p 型半導体領域を有する半導体基板と、
前記 p 型半導体領域の上に位置している、酸化アルミニウムを含んでいるパッシベーション層と、
該パッシベーション層の上に位置している、アルキル基を有するポリシロキサン層を含んでいる保護層と
を備えている太陽電池素子。
- [請求項2] 前記ポリシロキサン層はシリカ粒子を有している、請求項 1 に記載の太陽電池素子。
- [請求項3] 前記保護層はシリカ層をさらに含んでいる、請求項 1 または 2 に記載の太陽電池素子。
- [請求項4] 前記保護層の前記シリカ層は前記パッシベーション層に接している、請求項 3 に記載の太陽電池素子。
- [請求項5] 前記保護層を覆う金属層をさらに備えており、前記保護層の前記シリカ層は前記金属層に接している、請求項 3 または 4 に記載の太陽電池素子。
- [請求項6] 前記シリカ層は、前記パッシベーション層と前記ポリシロキサン層との間に位置している、請求項 3 乃至 5 のいずれかに記載の太陽電池素子。
- [請求項7] 前記シリカ層が前記ポリシロキサン層よりも薄い、請求項 3 乃至 6 のいずれかに記載の太陽電池素子。
- [請求項8] 前記ポリシロキサン層はカルボキシル基および炭酸基の少なくとも一方を含んでいる、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の太陽電池素子。
。
- [請求項9] 一方の表面に p 型半導体領域を有する半導体基板の前記 p 型半導体領域の上に、酸化アルミニウムを含むパッシベーション層を形成する工程と、
該パッシベーション層の上に、ポリシロキサンオリゴマーを含む塗布

膜を形成する工程と、
該塗布膜を乾燥させてアルキル基を有するポリシロキサン層を含んでいる保護層を形成する工程と
を有する太陽電池素子の製造方法。

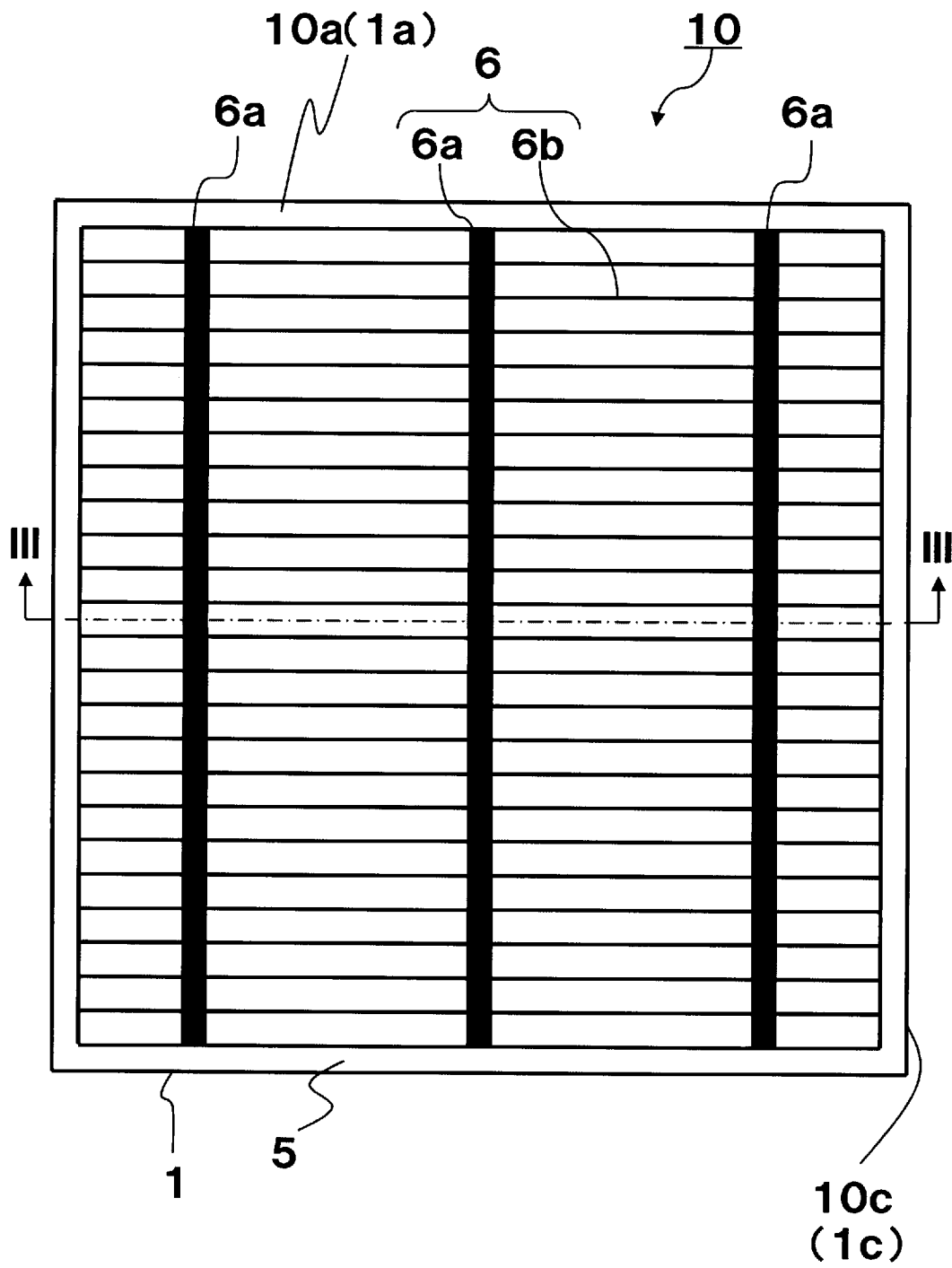
[請求項10] 前記パッシベーション層を形成する工程の後で、前記塗布膜を形成する工程の前に、シリカ層を前記パッシベーション層の上に形成する工程をさらに有する、請求項9に記載の太陽電池素子の製造方法。

[請求項11] 前記ポリシロキサン層に含まれるアルキル基の一部を酸化させて、前記ポリシロキサン層にカルボキシル基および炭酸基の少なくとも一方を含ませる工程をさらに有する、請求項9または10に記載の太陽電池素子の製造方法。

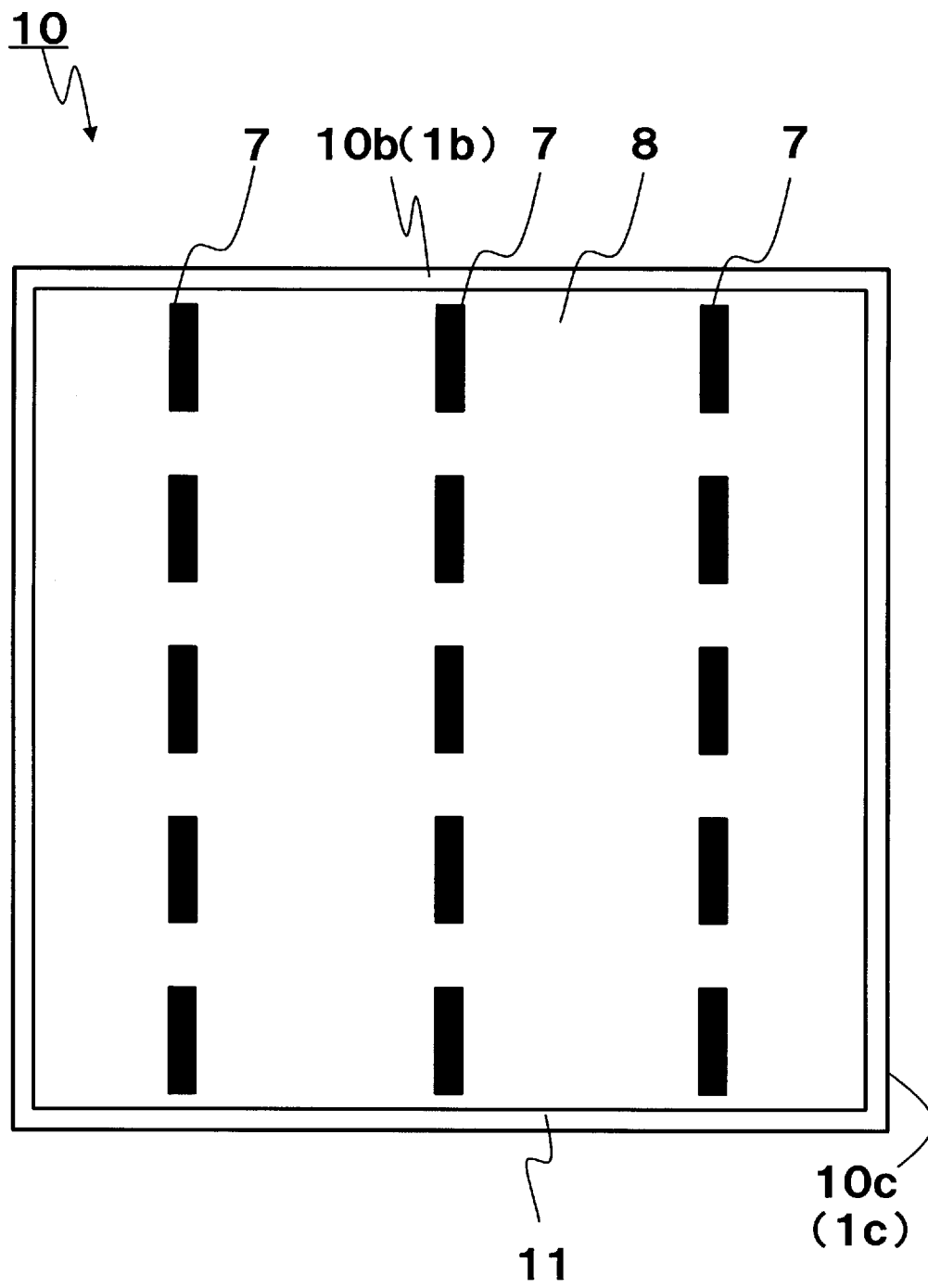
[請求項12] 前記ポリシロキサン層はスクリーン印刷法によって形成する、請求項9乃至11のいずれかに記載の太陽電池素子の製造方法。

[請求項13] 前記パッシベーション層はALD法によって形成する、請求項9乃至12のいずれかに記載の太陽電池素子の製造方法。

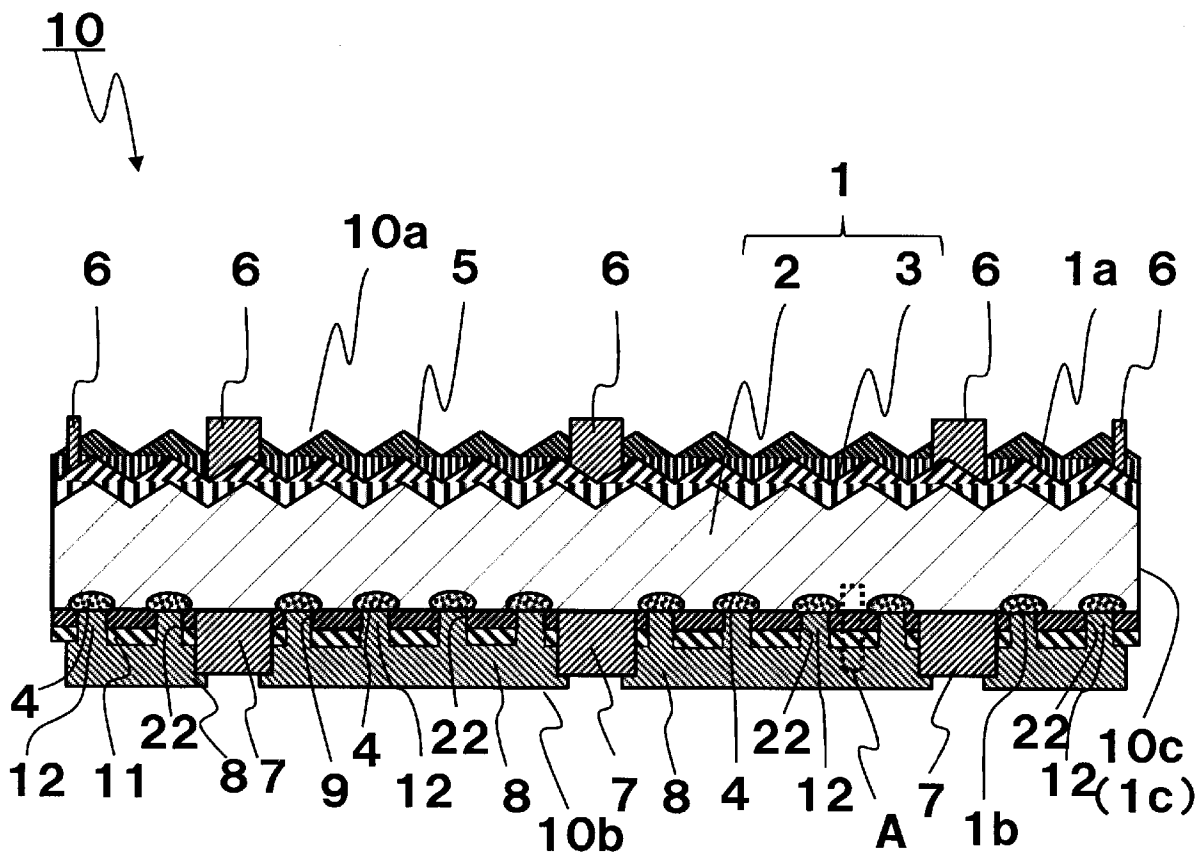
[図1]



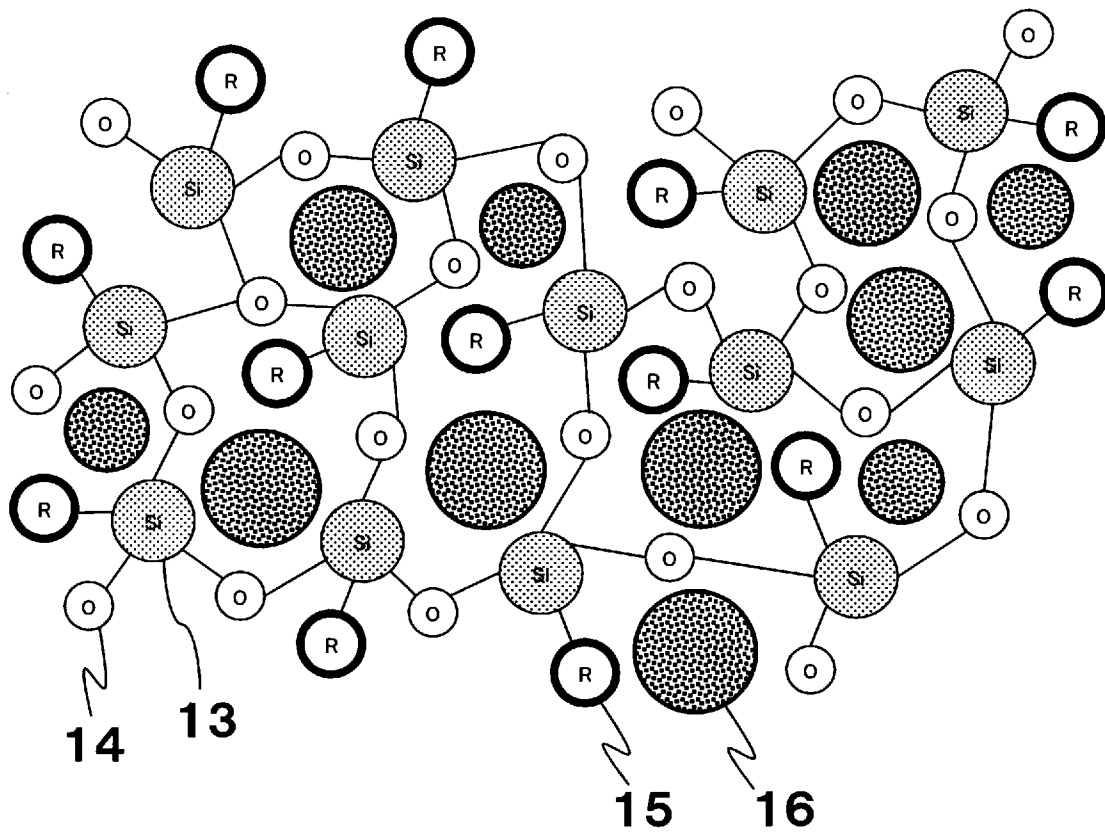
[図2]



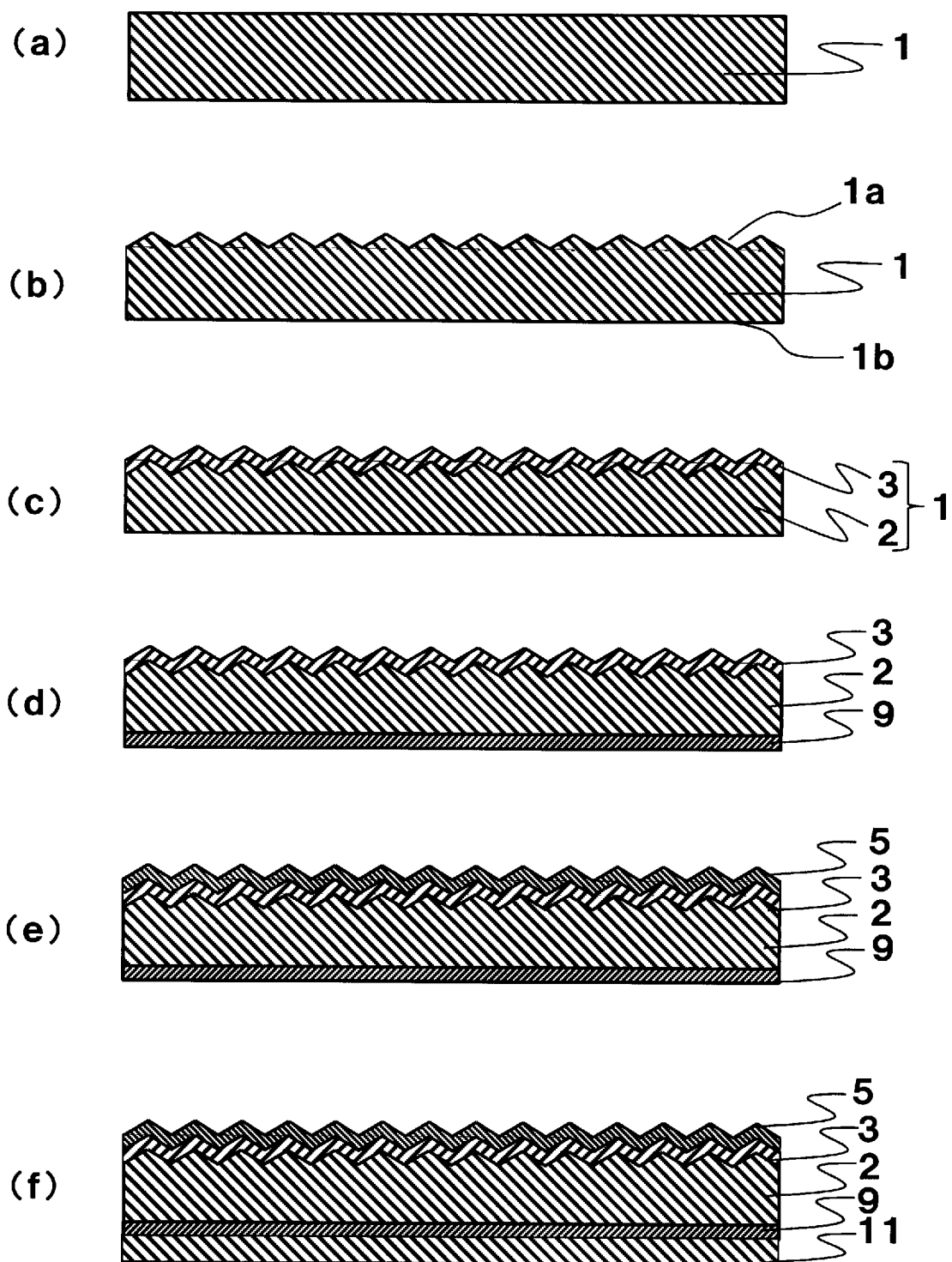
[図3]



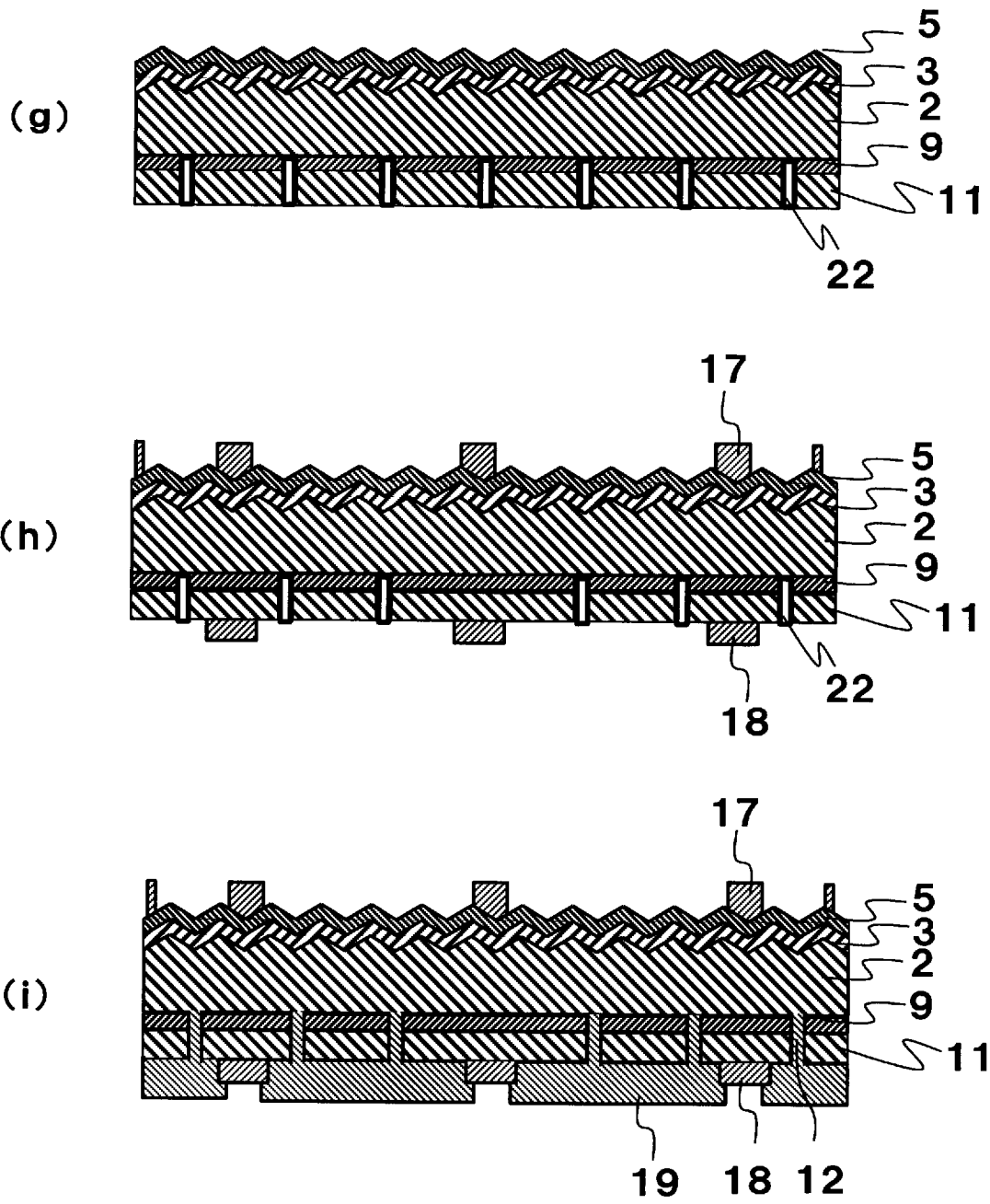
[図4]



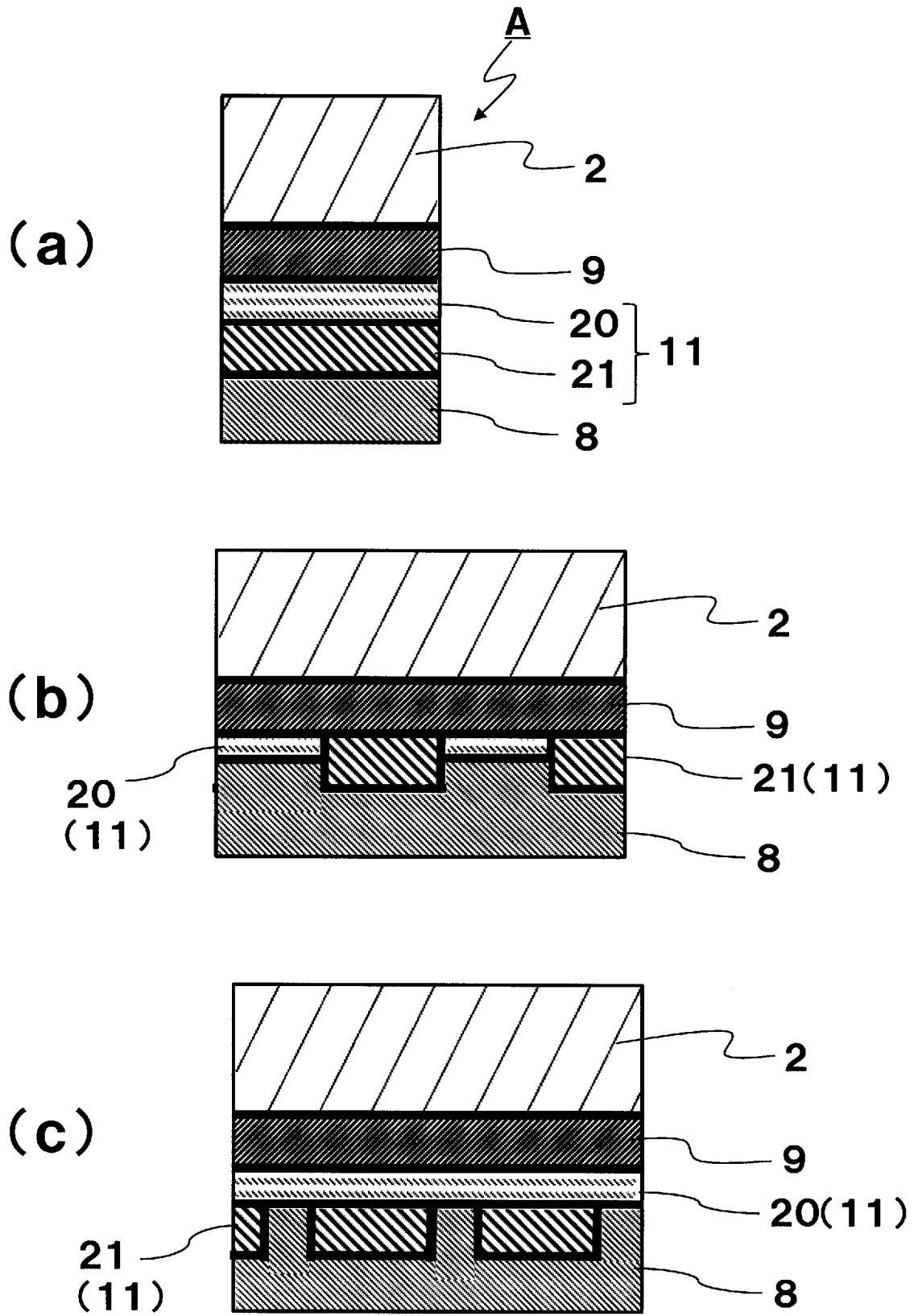
[図5]



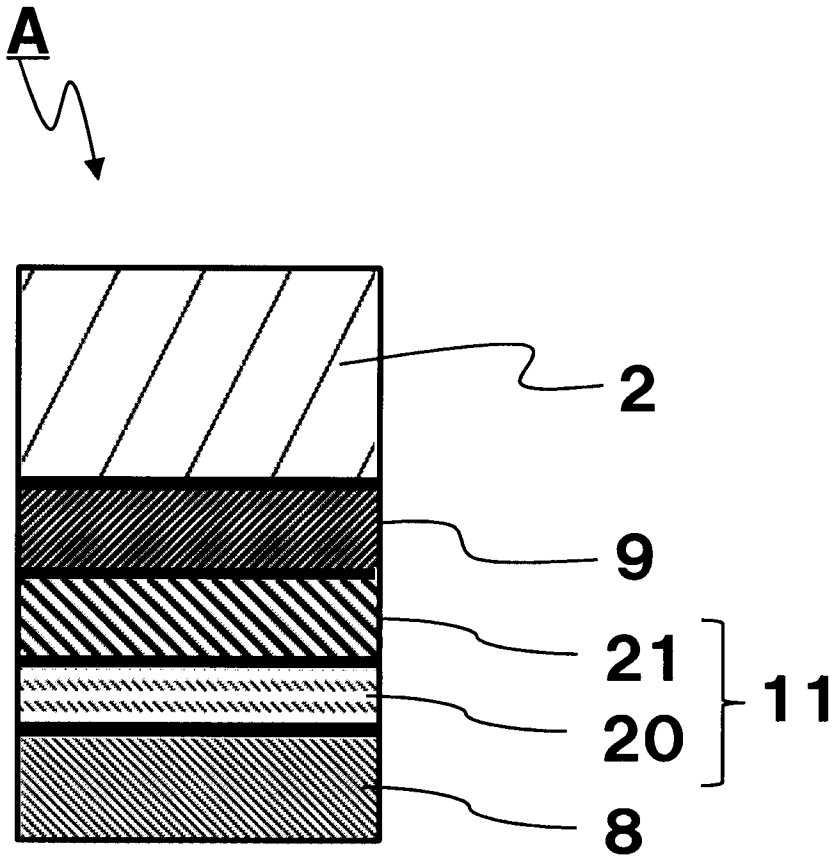
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/0216(2014.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i,
H01L31/068(2012.01)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)
H01L31/00-31/078, H01L21/312, H01L21/316

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	WO 2014/044924 A1 (OPTITUNE OY), 27 March 2014 (27.03.2014), page 2, line 25 to page 21, line 28; fig. 1 & US 2015/0255638 A1 & EP 2898112 A & FI 20125988 A & CN 104919568 A	1, 9, 12-13 2-8, 10-11
A	JP 2013-46009 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 March 2013 (04.03.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	US 2012/0152343 A1 (E.I.DU PONT DE NEMOURS), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text; all drawings & WO 2012/083172 A1 & TW 201230068 A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 August 2016 (01.08.16)	Date of mailing of the international search report 16 August 2016 (16.08.16)
--	---

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. H01L31/0216(2014.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, H01L31/068(2012.01)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. H01L31/00-31/078, H01L21/312, H01L21/316

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X A	WO 2014/044924 A1 (OPTITUNE OY) 2014.03.27, 第2ページ第25行~第21ページ第28行、図1 & US 2015/0255638 A1 & EP 2898112 A & FI 20125988 A & CN 104919568 A	1, 9, 12-13 2-8, 10-11
A	JP 2013-46009 A (信越化学工業株式会社) 2013.03.04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-13

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

01.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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)
 佐竹 政彦

2K 2911

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 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
A	US 2012/0152343 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 2012.06.21, 全文、 全図 & WO 2012/083172 A1 & TW 201230068 A	1-13