

(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
2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)



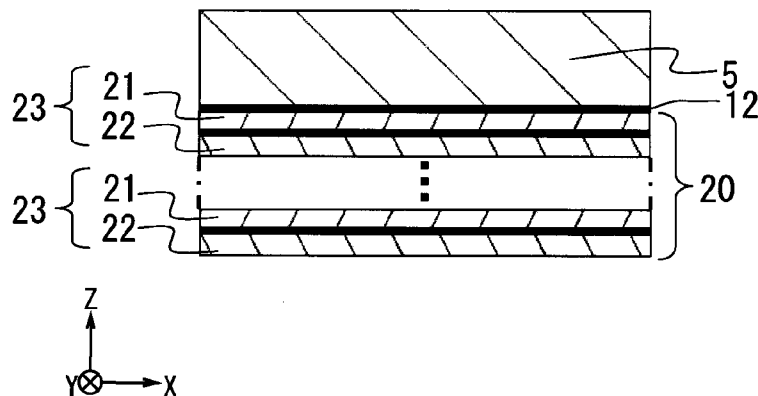
(10) 国際公開番号

WO 2014/030765 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072723
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 26 日(26.08.2013)
- (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 2012-185758 2012 年 8 月 24 日(24.08.2012) JP
特願 2013-059686 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) 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: 宮 ▲崎 ▼ 史朗(MIYAZAKI, Shiro); 〒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). 本城 智郁(HONJO, Tomofumi); 〒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). 青野 重雄(AONO, Shigeo); 〒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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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

(54) 発明の名称: 太陽電池素子



(57) Abstract: In order to improve the characteristics, reliability and the like, this solar cell element is provided with: a semiconductor or substrate which has a first main surface and a second main surface that is on the reverse side of the first main surface, and in which a p-type semiconductor region and an n-type semiconductor region are laminated such that the p-type semiconductor region is positioned closest to the first main surface and the n-type semiconductor region is positioned closest to the second main surface; a first passivation layer (5) which is arranged on the p-type semiconductor region positioned closest to the first main surface and which contains aluminum oxide; and a first protective layer (12) which is arranged on the first passivation layer (5). The first protective layer (12) comprises an oxide that contains zirconium and/or hafnium.

(57) 要約: 太陽電池素子の特性および信頼性等を向上させるために、第 1 主面およびこの第 1 主面の反対側に位置する第 2 主面を有しており、p 型半導体領域および n 型半導体領域が、前記 p 型半導体領域が最も前記第 1 主面側に位置するとともに前記 n 型半導体領域が最も前記第 2 主面側に位置するように、積み重ねられている半導体基板と、最も前記第 1 主面側に位置する前記 p 型半導体領域の上に配置された、酸化アルミニウムを含む第 1 パッシベーション層 5 と、第 1 パッシベーション層 5 の上に配置された第 1 保護層 12 とを備えており、第 1 保護層 12 は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも 1 種を含む酸化物を有している太陽電池素子とする。



WO 2014/030765 A1

明 細 書

発明の名称： 太陽電池素子

技術分野

[0001] 本発明は太陽電池素子に関する。

背景技術

[0002] シリコン基板を備えた太陽電池素子では、少数キャリアの再結合を低減して太陽電池素子の電気的特性等の特性を向上させるために、シリコン基板の表面にパッシベーション層が設けられる（例えば、特開2009-164544号公報を参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 現在、太陽電池素子の長寿命化が求められている。太陽電池素子の長寿命化を図るためには、パッシベーション層の信頼性の向上が重要になる。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の一態様に係る太陽電池素子は、第1主面および該第1主面の反対側に位置する第2主面を有している半導体基板を備えている。また、この半導体基板は、p型半導体領域およびn型半導体領域が、前記p型半導体領域が最も前記第1主面側に位置するとともに前記n型半導体領域が最も前記第2主面側に位置するように積み重ねられている。また、太陽電池素子は、半導体基板において最も前記第1主面側に位置する前記p型半導体領域の上に配置された、酸化アルミニウムを含む第1パッシベーション層と、該第1パッシベーション層の上に配置された第1保護層とを備えている。さらに、この第1保護層は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも1種を含む酸化物を有している。

発明の効果

[0005] 上記構成の太陽電池素子によれば、パッシベーション層に対して耐湿性の高い保護をすることができて、信頼性に優れた太陽電池素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図 1 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子の受光面の外観を模式的に示す平面図である。

[図2]図 2 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子の非受光面の外観を模式的に示す平面図である。

[図3]図 3 は、図 1 および図 2 にてIII-III線で示した位置におけるXZ断面を示す図である。

[図4]図 4 は、図 3 における第 1 保護層を模式的に示す拡大断面図である。

[図5]図 5 は、図 3 における第 2 保護層を模式的に示す拡大断面図である。

[図6]図 6 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池素子の製造フローを示すフローチャートである。

[図7]図 7 は、第 3 半導体領域が形成される領域を示す平面図である。

[図8]図 8 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池モジュールの断面を模式的に示す分解図である。

[図9]図 9 は、本発明の一実施形態に係る太陽電池モジュールの外観を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の一実施形態および変形例を図面に基づいて説明する。なお、図面は模式的に示されたものであり、各図における各種構造のサイズおよび位置関係等は適宜変更し得る。また、図 1 から図 5 および図 7 から図 9 には、第 1 出力取出電極 8 a の延在方向に垂直な方向（図 1 の図面視右方向）を+X方向とする右手系のXYZ座標系が付されている。また、断面図である図 3 においては、簡単のため一部にのみハッチングを入れている。

[0008] <太陽電池素子>

図 1 から図 3 に示すように、太陽電池素子 10 は、第 1 主面 10 a、第 2 主面 10 b および側面 10 c を有している。第 2 主面 10 b は、主に入射光を受光する面（受光面）である。また、第 1 主面 10 a は、太陽電池素子 10 の第 2 主面 10 b の反対側に位置する面（例えば非受光面）である。側面

10cは、第1主面10aと第2主面10bとを接続する面である。図3では、第2主面10bが太陽電池素子10の+Z方向側の上面として描かれており、第1主面10aが太陽電池素子10の-Z方向側の下面として描かれている。

[0009] また、太陽電池素子10は、半導体基板1、第1パッシベーション層5、第2パッシベーション層6、反射防止層7、第1電極8および第2電極9を備えている。さらに、太陽電池素子10は、第1パッシベーション層5の上に少なくとも第1保護層12を有している。太陽電池素子10は、第1パッシベーション層5の上に第1保護層12の他にさらに保護層として機能する層を有していてもよい。例えば図4に示すように、第1パッシベーション層5の上には、保護層として機能する、第1保護層12および第1繰返し構造20が、この順で積み重ねられている。また、例えば図5に示すように、第2パッシベーション層6と反射防止層7との間に、上記と同様な構成の第2保護層13および第2繰返し構造30が介在していてもよい。ここで、第1保護層12、第1繰返し構造20、第2保護層13および第2繰返し構造30は、いずれもジルコニウム（Zr）およびハフニウム（Hf）のうち少なくとも1種を含む酸化物を有している。

[0010] なお、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6のパッシベーション効果としては、内蔵電界（パッシベーション層の存在によって界面付近に電界が形成されること）によるパッシベーション効果（電界効果パッシベーション）と、界面のダングリングボンドを終端することによるパッシベーション効果（ケミカルパッシベーション）とがある。ここで、電界効果パッシベーションとは、パッシベーション層の固定電荷密度が大きいほど効果を奏することを意味するものであり、例えば、p型シリコンに対しては、パッシベーション層は負の固定電荷密度が大きいほどよい。また、ケミカルパッシベーションとは、界面準位密度が小さいほど効果を奏することを意味するものである。

[0011] 半導体基板1は、p型半導体領域である第1半導体領域2とn型半導体領

域である第2半導体領域3とが積み重ねられている構成を有している。ここでは、第1半導体領域2は、半導体基板1の最も第1主面1a（図中の-Z方向側の面）側に位置している。また、第2半導体領域3は、半導体基板1の最も第2主面1b（図中の+Z方向側の面）側に位置している。第1半導体領域2は、p型の導電型の半導体領域であり、第2半導体領域3は、n型の導電型の半導体領域である。そして、第1半導体領域2と第2半導体領域3とがpn接合領域を形成している。なお、半導体基板1は、pn接合領域以外に、例えば第1半導体領域2と第2半導体領域3との間にi型半導体領域等の他の半導体領域が介在して、半導体接合領域を備えていてもよい。

[0012] 第1半導体領域2の半導体としては、例えば、単結晶シリコンおよび多結晶シリコン等といった結晶シリコン（c-Si）、または非晶質シリコン（a-Si）が採用され得る。ここでは、p型のドーパントとして、例えば、ボロン（B）およびガリウム（Ga）のうちの少なくとも一方が用いられることで、第1半導体領域2がp型の導電型を有する。第1半導体領域2の厚さは、例えば250 μ m以下であり、さらには150 μ m以下であってもよい。第1半導体領域2の形状は、特に限定されるものではないが、例えば、平面視した状態で四角形状であれば、第1半導体領域2の製作が容易である。

[0013] 第2半導体領域3は、p型の結晶シリコンの基板（以下、結晶シリコン基板という）における第2主面1b側の領域に、n型のドーパントとなる元素が拡散されることで、この結晶シリコン基板において第2主面1b側の表層内に形成される。このとき、結晶シリコン基板における第2半導体領域3以外の部分が第1半導体領域2となり得る。なお、n型のドーパントは、例えばリン（P）等であればよい。

[0014] また、図3に示すように、半導体基板1の第2主面1bにおいて、凹凸部11が配されている。ここで、凹凸部11における凸部の高さは、例えば、0.1 μ m以上で且つ10 μ m以下であればよく、凸部の幅は、例えば、1 μ m以上で且つ20 μ m以下程度であればよい。また、凹凸部11の凹部の

面形状は、例えば、略球面状であればよい。なお、ここでいう凸部の高さは、凹部の底面を通り且つ第1主面10aに平行な面（基準面）を基準とし、この基準面の法線方向における、この基準面から凸部の頂面までの距離を意味する。また、ここでいう凸部の幅は、上記基準面に平行な方向における、隣接する凹部の底面間の距離を意味する。

[0015] 第1パッシベーション層5は、半導体基板1の第1主面1a側に配されている。つまり、第1パッシベーション層5は、第1半導体領域2の第1主面1a側に配されている。第1パッシベーション層5の材料としては、例えば、酸化アルミニウムが採用されればよい。太陽電池素子10に第1パッシベーション層5が存在している場合、パッシベーション効果によって、半導体基板1の第1主面1aにおける少数キャリアの再結合が低減される。これにより、太陽電池素子10の開放電圧および短絡電流が高まるため、太陽電池素子10の出力特性が向上する。なお、第1パッシベーション層5の厚さの平均値は、例えば、3nm以上で且つ100nm以下程度であればよい。なお、第1半導体領域2と第1パッシベーション層5との間に、さらにパッシベーションとして機能する層が介在してもよい。例えば、第1パッシベーション層が酸化アルミニウムであれば、第1半導体領域2と第1パッシベーション層5との間に、酸化シリコンなどのシリコンを含みパッシベーションとして機能する酸化物層が介在してもよい。

[0016] 第1パッシベーション層5では、酸化アルミニウムが負の固定電荷密度を有していれば、第1半導体領域2において第1パッシベーション層5との界面近傍において少数キャリアである電子が減少する方向に、エネルギーバンドが曲がる。具体的には、第1半導体領域においては、第1パッシベーション層5との界面に近づけば近づく程、電子電位が増大するように、エネルギーバンドが曲がる。これにより、いわゆる内蔵電界によるパッシベーション効果が増大する。さらに、この第1パッシベーション層5については、組成等が適宜調整されることで、内蔵電界によるパッシベーション効果およびダングリングボンドの終端によるパッシベーション効果が増大する。

[0017] 第2パッシベーション層6は、半導体基板1の第2主面1b側に配されている。つまり、第2パッシベーション層6は、第2半導体領域3の第2主面1b側に配されている。この第2パッシベーション層6が存在している場合、いわゆるダングリングボンドの終端によるパッシベーション効果によって、半導体基板1の第2主面1b側における少数キャリアの再結合が低減される。これにより、太陽電池素子10の開放電圧および短絡電流が高まるため、太陽電池素子10の出力特性が向上する。なお、第2パッシベーション層6の厚さの平均値は、例えば、3nm以上で且つ100nm以下程度であればよい。

[0018] ここで、第2パッシベーション層6の材料として、酸化アルミニウムが採用される場合は、例えば、第2パッシベーション層6の上に、正の界面固定電荷密度、または酸化アルミニウムよりも小さな負の界面固定電荷密度を有する反射防止層7が配されればよい。このような構成が採用されれば、第2半導体領域3において第2パッシベーション層6との界面近傍において、第2パッシベーション層6が負の界面固定電荷密度を有することによって、少数キャリアである正孔が増加する方向にエネルギーバンドが曲がる不具合が低減される。その結果、半導体基板1の第2主面1b側における少数キャリアの再結合の増大による特性劣化が抑制される。

[0019] なお、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6は、ALD (Atomic Layer Deposition: 原子層蒸着) 法を用いることによって容易に形成できる。ALD法では、例えば、アルミニウム供給用としてのトリメチルアルミニウム (TMA) またはトリエチルアルミニウム (TEA) などアルミニウム (Al) を含んだ有機金属ガスと、アルミニウムを酸化させるためのオゾン (O_3) または水 (H_2O) など酸素 (O) を含んだガスとを原料とする。

[0020] 図4に示すように、第1パッシベーション層5の上には、例えば厚さが50nm以下の第1保護層12が配置されている。太陽電池素子10に第1保護層12が存在することによって、外部からの透湿を抑制してパッシベシ

オン効果を損なわないようにすることができて、太陽電池素子 10 の電気的特性等を損なわずに、信頼性等を向上させることができる。第 1 保護層 12 は、例えば成膜法によって形成する場合には、ALD 法、スパッタリング法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法または P-CVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) 法等によって形成されて配置されている。また、第 1 保護層 12 は、酸化ジルコニウムまたは酸化ハフニウムからなる酸化物層を第 1 パッシベーション層 5 の上に形成する際に自然に形成されたものであってもよい。この酸化物層は、例えば、ALD 法、スパッタリング法、MOCVD 法または P-CVD 法等によって、第 1 パッシベーション層 5 の上に形成すると、この酸化物層と第 1 パッシベーション層 5 との間に第 1 保護層 12 が自然に形成される。この場合の第 1 保護層 12 の厚みは 1 nm 程度またはそれよりも薄い。

[0021] 第 1 保護層 12 は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも 1 種を含む酸化物を有している。第 1 保護層 12 がジルコニウムを含む酸化物である場合は、例えば、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 、 $Zr_xMg_yO_{1-x-y}$ 、 $Zr_xCa_yO_{1-x-y}$ または $Zr_xY_yO_{1-x-y}$ 等である。また、第 1 保護層 12 がハフニウムを含む酸化物である場合は、例えば、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 、 $Hf_xMg_yO_{1-x-y}$ 、 $Hf_xCa_yO_{1-x-y}$ または $Hf_xY_yO_{1-x-y}$ 等である。なお、上記の x および y は、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $x + y < 1$ の関係を満足する。これらの酸化物は、いずれも透湿の抑制および熱安定性等の点で優れている。これら酸化物のうち、特に、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ または $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等を採用することは、第 1 パッシベーション層 5 を AlO_x 膜とする場合に、容易に作製できる等の理由によって好適である。

[0022] 図 4 に示すように、第 1 保護層 12 の上に、酸化ジルコニウム（例えば ZrO_2 ）または酸化ハフニウム（例えば HfO_2 ）からなる第 1 酸化物層 21 が配置されていてもよい。さらに、第 1 酸化物層 21 の上に酸化アルミニウムからなる第 2 酸化物層 22 が配置されていてもよい。すなわち、第 1 パッシベーション層 5 に近い位置から遠い位置へ、第 1 酸化物層 21 および第 2

酸化物層 2 2 がこの順で設けられた第 1 保護ユニット層 2 3 が配置されていてもよい。例えば図 4 に示すように、第 1 パッシベーション層 5 に近い側から遠い側へ、酸化ジルコニウム層または酸化ハフニウム層の第 1 酸化物層 2 1、および酸化アルミニウム層の第 2 酸化物層 2 2 が、この順で積層された第 1 保護ユニット層 2 3 を有していてもよい。第 1 酸化物層 2 1 および第 2 酸化物層 2 2 は、それぞれ厚さが例えば 0.1 nm 以上 10 nm 以下である。

[0023] この場合には、2つの酸化物層の界面（第 1 酸化物層 2 1 と第 2 酸化物層 2 2 との間）において、第 1 保護層 1 2 と同様な酸化物層が形成され得る。例えば、第 1 酸化物層 2 1 が酸化ジルコニウムからなる場合であれば、第 1 酸化物層 2 1 と第 2 酸化物層 2 2 との間には、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。また、例えば、第 1 酸化物層 2 1 が酸化ハフニウムからなる場合であれば、第 1 酸化物層 2 1 と第 2 酸化物層 2 2 との間には、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。このような複合酸化物層の存在は、この存在によって太陽電池素子 10 の熱安定性および非透過性が向上するので好ましい。

[0024] 特に、図 4 に示すように、第 1 保護ユニット層 2 3 が複数積層された第 1 繰り返し構造 20 を有していると、複数の複合酸化物層が存在することになり、上述した作用効果が顕著になるのでよい。第 1 保護ユニット層 2 3 が複数積層された第 1 繰り返し構造 20 を有している場合は、隣り合う第 1 保護ユニット層 2 3 同士の間には、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層、または、ハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在し得る。例えば、第 1 酸化物層 2 1 が酸化ジルコニウムからなる場合であれば、隣り合う第 1 保護ユニット層 2 3 同士の間には、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。また、例えば、第 1 酸化物層 2 1 が酸化ハフニウムからなる場合であれば、隣り合う第 1 保護ユニット層 2 3 同士の間には、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸

化物層が厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。

[0025] 図 5 に示すように、第 2 パッシベーション層 6 の上には、例えば厚さが 50 nm 以下の第 1 保護層 12 と同様な組成の第 2 保護層 13 が配置されていてもよい。この第 2 保護層 13 も、第 1 保護層 12 と同様な作用効果を有する。第 2 保護層 13 は、例えば成膜法によって形成する場合には、ALD 法、スパッタリング法、MOCVD 法または PECVD 法等によって形成されて配置される。太陽電池素子 10 に第 2 保護層 13 が存在することによって、外部からの透湿を抑制してパッシベーション効果を損なわないようにすることができ、太陽電池素子 10 の電気的特性等を損なわずに、信頼性等を向上させることができる。また、第 2 保護層 13 は、酸化ジルコニウムまたは酸化ハフニウムからなる酸化物層を第 2 パッシベーション層 6 の上に形成する際に自然に形成されたものでもよい。この酸化物層は、例えば、ALD 法、スパッタリング法、MOCVD 法または PECVD 法等によって、第 2 パッシベーション層 6 の上に形成すると、この酸化物層と第 2 パッシベーション層 6 との間に第 2 保護層 13 が自然に形成される。この場合の第 2 保護層 13 の厚みは 1 nm 程度またはそれよりも薄い。

[0026] 第 2 保護層 13 は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも 1 種を含む酸化物を有している。第 2 保護層 13 がジルコニウムを含む酸化物である場合は、例えば、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 、 $Zr_xMg_yO_{1-x-y}$ 、 $Zr_xCa_yO_{1-x-y}$ または $Zr_xY_yO_{1-x-y}$ 等である。また、第 2 保護層 13 がハフニウムを含む酸化物である場合は、例えば、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 、 $Hf_xMg_yO_{1-x-y}$ 、 $Hf_xCa_yO_{1-x-y}$ または $Hf_xY_yO_{1-x-y}$ 等である。なお、上記の x および y は、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $x + y < 1$ の関係を満足する。これらの酸化物は、いずれも透湿の抑制および熱安定性等の点で優れている。これら酸化物のうち、特に、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ または $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等を採用することは、第 2 パッシベーション層 6 を AlO_x 膜とする場合に、容易に作製できる等の理由によって好適である。

[0027] また、図 5 に示すように、第 2 パッシベーション層 6 の上には、酸化ジル

コニウムまたは酸化ハフニウムからなる第3酸化物層31が配置されていてもよい。さらに、第3酸化物層31の上に酸化アルミニウムからなる第4酸化物層32が配置されていてもよい。すなわち、第2パッシベーション層6に近い位置から遠い位置へ、第3酸化物層31および第4酸化物層32がこの順で設けられた第2保護ユニット層33が配置されていてもよい。例えば図5に示すように、第2パッシベーション層6に近い側から遠い側へ、酸化ジルコニウム層または酸化ハフニウム層の第3酸化物層31、および酸化アルミニウム層の第4酸化物層32が、この順で積層された第1保護ユニット層33を有していてもよい。第3酸化物層31および第4酸化物層32は、それぞれ厚さが例えば0.1nm以上10nm以下である。

[0028] この場合、2つの酸化物層の界面（第3酸化物層31と第4酸化物層32との間）において、第2保護層13と同様な酸化物層が形成され得る。例えば、第3酸化物層31が酸化ジルコニウムからなる場合、第3酸化物層31と第4酸化物層32との間には、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が厚み1nm程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。また、例えば、第3酸化物層31が酸化ハフニウムからなる場合であれば、第3酸化物層31と第4酸化物層32との間には、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が厚み1nm程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。このような複合酸化物層の存在によって、太陽電池素子10の熱安定性および非透湿性がさらに向上し得るのでよい。

[0029] 特に、図5に示すように、第2保護ユニット層33が複数積層された第2繰り返し構造30を有していると、複数の複合酸化物層が存在することになるので、上述した作用効果が顕著になり得る。第2保護ユニット層33が複数積層された第2繰り返し構造30を有している場合は、隣り合う第2保護ユニット層33同士の間には、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層、または、ハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在し得る。例えば、第3酸化物層31が酸化ジルコニウムからなる場合であれば、隣り合う第2保護ユニット層33同士の間には、 $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合

酸化物層が厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。また、例えば、第 3 酸化物層 31 が酸化ハフニウムからなる場合であれば、隣り合う第 2 保護ユニット層 33 同士の間には、 $Hf_xAl_yO_{1-x-y}$ 等の複合酸化物層が、厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。

[0030] なお、第 1 保護層 12、第 1 繰り返し構造 20、第 2 保護層 13 および第 2 繰り返し構造 30 は、いずれもパッシベーション効果を保つために、第 1 パッシベーション層 5 および第 2 パッシベーション層 6 と同程度の負の固定電荷を有していてもよい。

[0031] 反射防止層 7 は、太陽電池素子 10 における光の吸収の効率を向上させるための層である。反射防止層 7 は、第 2 パッシベーション層 6 の第 2 主面 10b 側に配されている。反射防止層 7 の材料は、例えば、窒化シリコンまたは酸化シリコン等であればよい。反射防止層 7 の厚さは、半導体基板 1 および反射防止層 7 の材料に応じて適宜設定されればよい。

[0032] 反射防止層 7 が窒化シリコン (Si_3N_4 等) または酸化シリコンであれば、反射防止層 7 と隣り合う第 4 酸化物層 32 との間には、アルミニウムおよびシリコンを含む酸化物からなる第 3 保護層 14 が、厚み 1 nm 程度またはそれよりも薄く自然に形成され得る。

[0033] ここで、第 1 保護層 12、第 1 酸化物層 21 と第 2 酸化物層 22 との間に存在する酸化物層、隣り合う第 1 保護ユニット層 23 同士の間に存在する酸化物層、第 2 保護層 13、第 3 酸化物層 31 と第 4 酸化物層 32 との間に存在する酸化物層、隣り合う第 2 保護ユニット層 33 同士の間に存在する酸化物層、および反射防止層 7 と隣り合う第 4 酸化物層 32 との間に存在する酸化物層を構成する元素の存在は、例えば、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)、TEM (Transmission Electron Microscope)、EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) または RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) 等の分析法によって確認することができる。

[0034] このように、太陽電池素子 10 が反射防止層 7 を有していることによって

、太陽電池素子 10 において、特定波長領域の光に対して反射され難い条件が実現される。ここで、特定波長領域の光とは、太陽光の照射強度のピーク波長の前後における波長領域を指すものとする。なお、半導体基板 1 が結晶シリコン基板である場合には、反射防止層 7 の屈折率は、例えば、1.8 以上で且つ 2.3 以下程度であればよく、反射防止層 7 の厚さの平均値は、例えば、20 nm 以上で且つ 120 nm 以下程度であればよい。

[0035] なお、反射防止層 7 は半導体基板 1 の側面 10c 側に設けられてもよい。この場合には、反射防止層 7 は、これを特に ALD 法で形成すると緻密になるので、半導体基板 1 の側面 10c においてもピンホール等の微小な開口部が形成されることが大幅に低減されて、リーク電流の発生による特性劣化を避けることができる。

[0036] 第 3 半導体領域 4 は、半導体基板 1 の第 1 主面 1a 側に配されている。第 3 半導体領域 4 は、第 1 半導体領域 2 と同一の p 型の導電型を有している。そして、第 3 半導体領域 4 におけるドーパントの濃度は、第 1 半導体領域 2 におけるドーパントの濃度よりも高い。すなわち、第 3 半導体領域 4 は、第 1 半導体領域 2 を形成するために半導体基板 1 にドーパされる p 型のドーパントよりも高い濃度で p 型のドーパントが半導体基板 1 にドーパされることによって形成される。

[0037] 第 3 半導体領域 4 は、半導体基板 1 の第 1 主面 1a 側において内蔵電界を生じさせて、半導体基板 1 の第 1 主面 1a 側の領域における少数キャリアの再結合を低減する役割を有している。このため、第 3 半導体領域 4 の存在によって、太陽電池素子 10 における変換効率をより高めることができる。なお、第 3 半導体領域 4 は、例えば、半導体基板 1 の第 1 主面 1a 側にボロンまたはアルミニウム等のドーパントとなる元素をドーピングさせることによって形成される。

[0038] 第 1 電極 8 は、半導体基板 1 の第 1 主面 10a 側に配されている。図 2 に示すように、第 1 電極 8 には、例えば、Y 方向に延在する複数の第 1 出力取出電極 8a と、X 方向に延在する多数の線状の第 1 集電電極 8b とが含まれ

ている。ここで、第1出力取出電極8aの少なくとも一部は、複数の線状の第1集電電極8bと交差することで、これら複数の第1集電電極8bと電氣的に接続されている。

[0039] 第1集電電極8bの短手方向における幅は、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上で且つ $300\mu\text{m}$ 以下程度であればよい。第1出力取出電極8aの短手方向における幅は、例えば、 1.3mm 以上で且つ 3mm 以下程度であればよい。つまり、第1集電電極8bの短手方向の幅は、第1出力取出電極8aの短手方向の幅よりも小さければよい。また、複数の第1集電電極8bのうちの隣り合う第1集電電極8b同士の間隔は、 1.5mm 以上で且つ 3mm 以下程度であればよい。さらに、第1電極8の厚さは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上で且つ $40\mu\text{m}$ 以下程度であればよい。なお、第1電極8は、例えば、銀を主成分として含有する導電性ペースト（銀ペースト）が、スクリーン印刷等によって半導体基板1の第1主面1a上に所望のパターンで塗布された後に焼成されることで、形成される。また、第1集電電極8bの材料に主にアルミニウムが使用され、第1出力取出電極8aの材料に主に銀が使用されてもよい。

[0040] 第2電極9は、半導体基板1の第2主面10b側に配されている。図1に示すように、第2電極9には、例えば、Y方向に延在する複数の第2出力取出電極9aと、X方向に延在する多数の線状の第2集電電極9bとが含まれている。ここで、第2出力取出電極9aの少なくとも一部は、複数の線状の第2集電電極9bと交差することで、これら複数の第2集電電極9bと電氣的に接続されている。

[0041] 第2集電電極9bの短手方向における幅は、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上で且つ $200\mu\text{m}$ 以下程度であればよい。第2出力取出電極9aの短手方向における幅は、例えば、 1.3mm 以上で且つ 2.5mm 以下程度であればよい。つまり、第2集電電極9bの短手方向の幅は、第2出力取出電極9aの短手方向の幅よりも小さければよい。また、複数の第2集電電極9bのうちの隣り合う第2集電電極9b同士の間隔は、 1.5mm 以上で且つ 3mm 以下程度であればよい。さらに、第2電極9の厚さは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上で且

つ40 μm 以下程度であればよい。なお、第2電極9は、例えば、銀ペーストがスクリーン印刷等によって半導体基板1の第2主面10b上に所望のパターンで塗布された後に焼成されることで、形成される。

[0042] <パッシベーション効果>

通常、酸化アルミニウムは、酸素(O)の原子密度を基準としたアルミニウム(Al)の原子密度の比率(第1比率) $R_{\text{Al}/\text{O}}$ が2/3である Al_2O_3 の化学量論組成を有する。ここで、原子密度は、単位体積当たりの原子数を意味し、例えば、1 cm^3 当たりの原子数(単位がatoms/ cm^3)で示される。しかし、第1比率 $R_{\text{Al}/\text{O}}$ が、2/3未満、具体的にはアルミニウムの原子密度を酸素の原子密度で除した第1比率が0.667未満であれば、Alが欠損している部分が存在し得る。本実施形態のパッシベーション層である酸化アルミニウムは、Alの組成的な欠損に起因して、負の固定電荷密度を生じるものと考えられる。この場合、酸化アルミニウムは、非化学量論組成を有し、 γ アルミナに近いアモルファス構造を有しているものと推定される。このことは、TEMまたはEELS等によって確認されている。

[0043] また、本実施形態の酸化アルミニウムにおいては、Alの組成的な欠損が多い方が、負の固定電荷密度が高まり得る。但し、第1パッシベーション層5を製造する上では、非化学量論組成の酸化アルミニウムとして、 $\text{Al}_{1.9}\text{O}_{3.1}$ 程度の組成を有するものまでがAlの組成的な欠損の下限である。このようにAl欠損を抑えることによって、酸化アルミニウムの膜密度(緻密性)が低くなり過ぎることがなく、膜品質を劣化させにくい。すなわち電氣的なリークが起こりにくく、耐湿性が低下しにくい。このため、酸化アルミニウムの膜品質を良好にすることができ、ひいては太陽電池素子の特性および長期信頼性を維持することができる。そして、この $\text{Al}_{1.9}\text{O}_{3.1}$ では、第1比率 $R_{\text{Al}/\text{O}}$ が約0.613($\div 1.9/3.1$)となる。従って、第1比率 $R_{\text{Al}/\text{O}}$ が、0.613以上で且つ0.667未満であれば、酸化アルミニウムが大きな負の固定電荷密度を有し得る。

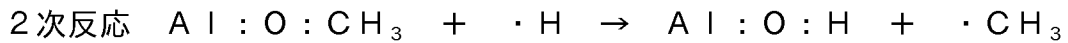
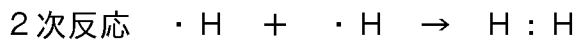
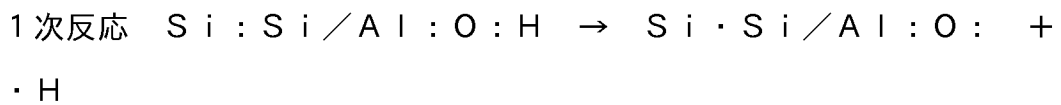
[0044] また、酸化アルミニウムに水素(H)、 CH_n (nは自然数)等が含有され

ていれば、第1パッシベーション層5と第1半導体領域2との界面において、第1半導体領域2におけるシリコン(Si)の未結合手(ダングリングボンド)がH、OH、CH_n(nは自然数)、O等によって終端される。すなわち、界面準位密度が低減することによって、パッシベーションの効果が増大する。

[0045] ところで、酸化アルミニウムでは、単純にAlが欠損しているだけであれば、Alが欠損している部分においてOの2p軌道に電子の空席ができる。すなわち、アクセプタ準位が生じる。この場合、第1原理計算によれば、Alの欠損部分における固定電荷Qは、3価のAlの欠損によって、酸化アルミニウムが接合しているシリコンからの電子を受容して-3価となり得る。これに対し、酸化アルミニウムにHが含まれていれば、Hは、Alの欠損部分と、酸化アルミニウムの格子間に存在し得る。このため、酸化アルミニウムでは、1価であるHがAlの欠損部分においてOと結合(OH結合)し得る。このとき、Alの欠損部分における固定電荷Qは、-3価から-2価に低下するが、Alの欠損部分における不安定性がOH結合によって和らげられるものと推定される。従って、Alの欠損を有する非化学量論組成の酸化アルミニウムの安定性が高まり得る。その結果、例えば、第1パッシベーション層5が形成された後に、反射防止層7、第1電極8および第2電極9が形成される際に熱処理が施されても、酸化アルミニウムにおけるAlの欠損部分が消滅し難くなり得る。

[0046] ここで、酸化アルミニウムにおいて、Hの原子密度がAlの欠損部分の数以上である場合には、Alのほぼ全ての欠損部分においてHがOと結合し、Alの欠損部分の安定性が高まり得る。このような酸化アルミニウムでは、Oの原子密度を基準としたAlの原子密度とHの原子密度との和の比率(第2比率) $R_{(Al+H)/O}$ が、2/3以上、具体的には0.667以上であれば、Alの欠損部分の安定性が高まり得る。

[0047] この場合、酸化アルミニウム側の負の固定電荷発生メカニズムは、例えば下記のようなものと考えられる。



以下、他の2次反応が続く。

[0048] ここで、上記反応式において「 $\cdot$ 」は電子を表し、「 $/$ 」は界面を表すものとする。また、上記反応式において結合に与らない電子は省略している。また、上記の複数の2次反応は並行して進行する。

[0049] 上記1次反応では、Si側の電子が酸化アルミニウム側に移動するので、Si側には正の電荷が発生して、酸化アルミニウム側には負の電荷が発生する。

[0050] Si側に発生した正の電荷は、Siのバンドを界面に向かって上に曲げるように作用する。すなわち、伝導帯に存在する少数キャリアたる電子にとってポテンシャルバリアが発生したことになり、電子が界面に流れ込んで再結合して消滅することが抑制される。つまり少数キャリアの有効ライフタイムが増大する効果を発現させる（電界効果パッシベーション）。

[0051] 一方、酸化アルミニウム側に発生した負の電荷は、界面近傍の酸化アルミニウム中に固定される。すなわち負の固定電荷となる。この酸化アルミニウム中の負の固定電荷は極めて安定しているので、太陽電池素子の製造プロセス中（焼成などの高温プロセス中など）でも失われることはない。つまり、負の固定電荷が安定して存在することが、前記Si側の正の電荷の安定性（電界効果パッシベーションの安定性）を保障していることになる。

[0052] 上記メカニズムによって、第1半導体領域2においては、第1パッシベーション層5との界面に近づけば近づく程、電子のエネルギーが増大するように、エネルギーバンドが曲がる。これにより、いわゆる内蔵電界によるパッシベーション効果が増大し得る。さらに、この第1パッシベーション層5については、組成等が適宜調整されることで、内蔵電界によるパッシベーション効果がより増大し得る。ここで、第2比率 $R_{(\text{Al}+\text{H})/\text{O}}$ は、Alの原子密度

とHの原子密度との和をOの原子密度で除した値である。

[0053] 酸化アルミニウムにおいては、Hの含有量が多い方が、Alのほぼ全ての欠損部分においてHがOと結合し易い。但し、第1パッシベーション層5を形成する上では、非化学量論組成の酸化アルミニウムとして、 $(Al + H)_{2.2}O_{2.8}$ 程度の組成を有するものまでがH含有量の上限である。この上限を超えないようにすることによって、酸化アルミニウムの膜密度（緻密性）が低くなり過ぎることを抑えて、膜品質を劣化させにくい。すなわち電氣的なリークが起こりにくく、耐湿性が低下しにくい。これらによって、太陽電池素子の特性および長期信頼性を維持することができる。

[0054] $(Al + H)_{2.2}O_{2.8}$ では、第2比率 $R_{(Al+H)/O}$ は約0.786 ($\div 2.2 / 2.8$)となる。したがって、第2比率 $R_{(Al+H)/O}$ が、0.667以上で且つ0.786未満であれば、非化学量論組成の酸化アルミニウムにおけるAlの欠損部分の安定性が高まり得る。すなわち、酸化アルミニウムによるパッシベーション効果が安定して生じ得る。

[0055] 以上のことから、第1パッシベーション層5の内部において、第1比率 $R_{Al/O}$ が0.613以上で且つ0.667未満であり、第2比率 $R_{(Al+H)/O}$ が0.667以上で且つ0.786未満であれば、酸化アルミニウムによるパッシベーション効果が安定して生じ得る。その結果、第1半導体領域2における少数キャリアの再結合に要する有効ライフタイムが延長され得る。すなわち、パッシベーション効果の向上によって太陽電池素子10における変換効率がさらに高められ得る。

[0056] なお、ここで、第1パッシベーション層5の内部とは、例えば、第1パッシベーション層5における厚さ方向の両主面近傍を除く内側の部分であればよい。つまり、第1パッシベーション層5の内部には、第1パッシベーション層5における第1半導体領域2との界面近傍は含まれない。また、第1パッシベーション層5の内部は、第1パッシベーション層5における厚さ方向の中央部であってもよい。そして、第1パッシベーション層5の第1半導体領域2との界面近傍は、例えば、第1パッシベーション層5と第1半導体領

域2との界面から、第1パッシベーション層5における3 nm以上で且つ10 nm以下程度の厚さに相当する領域であればよい。なお、第1パッシベーション層5の厚みが10 nm以下であれば、ほぼ全厚みが界面近傍とみなされる場合があり得る。

[0057] また、第1パッシベーション層5における第1半導体領域2との界面近傍における第1比率 $R_{Al/O}$ が、第1パッシベーション層5の厚さ方向の中央部における第1比率 $R_{Al/O}$ よりも大きければ、内蔵電界によるパッシベーション効果および界面のSiにおけるダングリングボンドの終端によるパッシベーション効果が向上し得る。すなわち、第1半導体領域2における有効ライフタイムが延長されて、太陽電池素子10における変換効率がさらに高められ得る。

[0058] また、第1パッシベーション層5が炭素(C)を含有していれば、パッシベーション効果が向上し得る。例えば、第1パッシベーション層5のうちの第1半導体領域2との界面近傍における、Hの原子密度 A_H とCの原子密度 A_C との和(合計原子密度) A_{H+C} が、第1パッシベーション層5の厚さ方向の中央部における合計原子密度 A_{H+C} よりも大きければよい。そして、この場合、第1パッシベーション層5と第1半導体領域2との界面において、第1半導体領域2の半導体材料としてのSiのダングリングボンドがメチル基によって終端されていればよい。これにより、第1パッシベーション層5によるパッシベーションの効果がさらに増大する。その結果、第1半導体領域2における有効ライフタイムが延長されて、太陽電池素子10における変換効率がさらに高められる。

[0059] さらに、第1パッシベーション層5における厚さ方向の中央部ならびに第1半導体領域2との界面近傍におけるHの原子密度 A_H およびCの原子密度 A_C に比例して、第1半導体領域2における有効ライフタイムが延長される。

[0060] ここでは、Hの原子密度 A_H の増加に伴い、酸化アルミニウムにおけるAlの欠損部分の安定化ならびに界面のSiのダングリングボンドのH、OH、 CH_n (nは自然数)、O等による終端が図られ、第1半導体領域2における

有効ライフタイムが延長されるものと推定される。一方、Cの原子密度 A_C の増加に伴って第1半導体領域2における有効ライフタイムが長くなる理由については明確でない。但し、TMAを原料としたALD法によって第1パッシベーション層5が形成される際に、パッシベーション層5において、Hの原子密度 A_H を増加させるために CH_n （ n は自然数）の含有量を増加させた結果、Cの原子密度 A_C も増加するものと推定される。なお、 CH_n は、TMAによって供給されるだけでなく、例えば、メタンガス等といったその他の形態で供給されてもよい。

[0061] また、第1パッシベーション層5における第1半導体領域2との界面近傍におけるCの原子密度を基準としたHの原子密度の比率（Hの原子密度をCの原子密度で除した値：以下、第3比率） $R_{H/C}$ が、第1パッシベーション層5の厚さ方向の中央部における第3比率 $R_{H/C}$ よりも大きければよい。この場合、パッシベーション効果が向上し得るため、第1半導体領域2における有効ライフタイムが延長されて、太陽電池素子10における変換効率がさらに高められる。

[0062] ここで、ALD法が用いられて第1パッシベーション層5が形成される場合には、第1パッシベーション層5における第1半導体領域2との界面近傍では、第3比率 $R_{H/C}$ が1よりも大きくなる。このため、第1パッシベーション層5における第1半導体領域2との界面近傍では、Hが、主としてH（またはOH）あるいは CH_n （ n は自然数）の態様で存在しているものと推定される。これに対し、第1パッシベーション層5における厚さ方向の中央部から第1主面10aにかけた領域では、第3比率 $R_{H/C}$ が1未満となる。このため、第1パッシベーション層5における厚さ方向の中央部から第1主面10aにかけた領域では、Hが、主としてH（またはOH）の態様で存在し、Cが主としてAまたはOと結合した態様で存在しているものと推定される。

[0063] 従って、この場合には、第1パッシベーション層5と第1半導体領域2との界面において、第1半導体領域2の半導体材料としてのSiのダングリングボンドがメチル基等によって終端されているものと推定される。このよう

な構造によって、第1パッシベーション層5によるパッシベーションの効果がさらに増大する。その結果、第1半導体領域2における有効ライフタイムが延長され、太陽電池素子10における変換効率がさらに高められる。

[0064] <太陽電池素子の製造方法>

ここで、上記構成を有する太陽電池素子10の製造プロセスの一例について説明する。図6は、太陽電池素子10の製造フローを例示するフローチャートである。ここでは、図6に示すように、ステップSP1からステップSP7が順に行われることで、太陽電池素子10が製造される。

[0065] まず、ステップSP1では、p型の半導体基板1を準備する工程が行われる。ここで、半導体基板1が単結晶シリコン基板である場合は、例えば、FZ (Floating Zone) 法等を用いて半導体基板1を形成する。また、半導体基板1が多結晶シリコン基板である場合は、例えば、鋳造法等を用いて半導体基板1を形成する。ここで、半導体基板1としてp型が多結晶シリコン基板を用いた一例について説明する。まず、例えば、鋳造法によって半導体材料としての多結晶シリコンのインゴットを作製する。次に、そのインゴットを、例えば、 $250\mu\text{m}$ 以下の厚さで薄切りにする。その後、例えば、半導体基板1の表面に対して、NaOH、KOH、フッ酸またはフッ硝酸等の水溶液を用いたごく微量のエッチングを施すことで、半導体基板1の切断面における機械的なダメージを有する層および汚染された層を除去する。

[0066] ステップSP2では、半導体基板1の第1および第2主面1a, 1bのうち、少なくともこの第2主面1bに凹凸部を形成する。凹凸部の形成方法としては、例えば、NaOH等のアルカリ溶液またはフッ硝酸等の酸溶液を使用するウエットエッチング方法またはRIE (Reactive Ion Etching) 等を使用するドライエッチング方法が採用される。

[0067] ステップSP3では、半導体基板1の凹凸部が形成された第2主面1bに、n型の導電型の第2半導体領域3を形成する。ここでは、第2半導体領域3の厚さは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上で且つ $2\mu\text{m}$ 以下程度であればよい。また、第2半導体領域3のシート抵抗値は、 $40\Omega/\square$ 以上で且つ $200\Omega/\square$ 以下

程度であればよい。第2半導体領域3の形成方法としては、例えば、ペースト状にされた P_2O_5 を半導体基板1の表面に塗布した後に熱拡散を施す塗布熱拡散法、またはガス状態にした $POCl_3$ （オキシ塩化リン）を拡散源とした気相熱拡散法等が採用される。

[0068] ここで、例えば、気相熱拡散法が採用される場合には、まず、 $POCl_3$ 等の拡散ガスを含む雰囲気中において、 $600^{\circ}C$ 以上で且つ $800^{\circ}C$ 以下程度の温度域で半導体基板1に対する熱処理が施される。これにより、燐ガラスが半導体基板1の第2主面1b上に形成される。この熱処理の時間は、例えば、5分以上で且つ30分以内程度であればよい。その後、アルゴンおよび窒素等の不活性ガスを主に含む雰囲気中において、 $800^{\circ}C$ 以上で且つ $900^{\circ}C$ 以下程度の高温域で半導体基板1に対する熱処理が施される。これにより、燐ガラスから半導体基板1の第2主面1b側の領域にリンが拡散することで、第2半導体領域3が形成される。この熱処理の時間は、例えば、10分以上で且つ40分以内程度であればよい。

[0069] ところで、第2半導体領域3が形成される際に、半導体基板1の第1主面1a側にも第2半導体領域3が形成された場合には、第1主面1a側に形成された第2半導体領域3をエッチングによって除去すればよい。これにより、半導体基板1の第1主面1aにおいてp型の導電型の半導体領域2が露出される。例えば、半導体基板1の第1主面1a側のみをフッ硝酸の溶液に浸すことで、第1主面1a側に形成された第2半導体領域3が除去される。また、その後に、半導体基板1の第2主面1b側に形成された燐ガラスをエッチングによって除去すればよい。このように、半導体基板1の第2主面1b上に燐ガラスが残存した状態で第1主面1a側に形成された第2半導体領域3が除去されることで、第2主面1b側における第2半導体領域3の除去と、この第2半導体領域3に付与されるダメージとが生じ難い。このとき、半導体基板1の第2主面1b上に燐ガラスが残存した状態で半導体基板1の側面1cに形成された第2半導体領域3が併せて除去されてもよい。

[0070] また、半導体基板1の第1主面1a上に拡散マスクが予め配された状態で

、気相熱拡散法等によって第2半導体領域3が形成され、その後に、拡散マスクが除去されてもよい。このようなプロセスによれば、半導体基板1の第1主面1a側には第2半導体領域3が形成されない。このため、半導体基板1の第1主面1a側に形成された第2半導体領域3を除去する工程が不要となる。

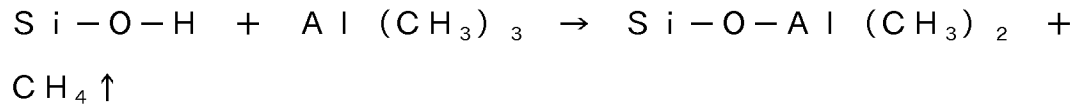
[0071] なお、第2半導体領域3の形成方法は、上記方法に限定されない。例えば、薄膜技術が用いられて、n型の水素化アモルファスシリコンの膜または微結晶シリコンの膜を含む結晶質のシリコンの膜等が形成されてもよい。さらに、第1半導体領域2と第2半導体領域3との間にi型の導電性を有するシリコンの領域が形成されてもよい。

[0072] 次のステップSP4では、第1半導体領域2の第1主面1a上に第1パッシベーション層5を形成するとともに、第2半導体領域3の第2主面1b上に第2パッシベーション層6を形成する。第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6の形成方法としては、例えば、ALD法が採用され得る。これにより、半導体基板1の全周囲に同時に、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6が形成され得る。つまり、半導体基板1の側面1cにも酸化アルミニウム層を含むパッシベーション層が形成され得る。

[0073] ALD法が採用された場合には、成膜装置のチャンバー内に上記ステップSP3で第2半導体領域3が形成された半導体基板1が載置され、この半導体基板1が100℃以上で且つ250℃以下の温度域で加熱された状態で、次の工程Aから工程Dが繰り返される。これにより、所望の厚さを有する第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6が形成される。

[0074] [工程A] TMA等のAl原料を、ArガスまたはN₂ガス等のキャリアガスとともに半導体基板1上に供給することで、半導体基板1の全周囲にAl原料が吸着する。ここで、半導体基板1の表面におけるダングリングボンドはOH基の形で終端されていることが望ましい。すなわち、Si基板の場合で言えば、Si-O-Hの形であることが望ましい。この構造は、Si基板

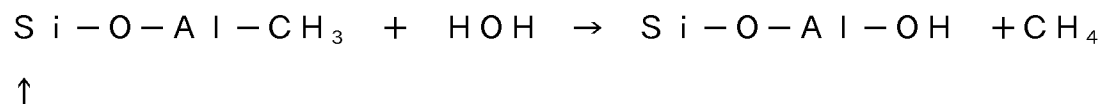
を希フッ酸で処理する工程での純水リンス条件、その後の硝酸等の酸化性溶液による処理、またはオゾン処理などによって形成することができる。なお、TMAが供給される時間は、例えば、15 m秒以上で且つ3秒以下程度であればよい。工程Aでは下記反応が生じる。



この反応によって半導体基板1の全周囲にAl原料が吸着する。

[0075] [工程B] N₂ガスによって成膜装置のチャンバー内の浄化を行うことで、このチャンバー内のAl原料を除去するとともに、半導体基板1に物理吸着および化学吸着したAl原料のうち、原子層レベルで化学吸着した成分以外のAl原料を除去する。なお、N₂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秒以上で且つ数十秒以内程度であればよい。

[0076] [工程C] 水またはO₃ガス等の酸化剤を、成膜装置のチャンバー内に供給することで、TMAに含まれるアルキル基としてのメチル基を除去してOH基で置換する。つまり、下記反応が生じる。



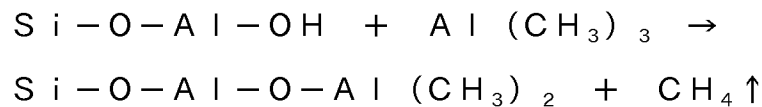
ここで、左辺の「Si-O-Al-CH₃」は、正確には「Si-O-Al(CH₃)₂」と表現されるべきところであるが、表記が煩雑となるので、CH₃ひとつについての反応のみを表現する上記反応式を示した。

[0077] これにより、半導体基板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750 m秒以上で且つ1.1秒以下程度であればよい。また、例えば、チャンバー内に酸化剤とともにHが供給されることで、酸化アルミニウムにHがより含有され易くなる。

[0078] [工程D] N₂ガスによって成膜装置のチャンバー内の浄化を行うことで、このチャンバー内の酸化剤を除去する。このとき、例えば、半導体基板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、 N_2 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秒程度であればよい。

[0079] ここで再び工程Aに戻ると、次の反応が生じる。



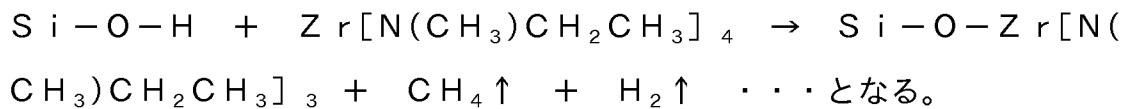
以後、工程B→工程C→工程D→工程A→・・・のように、工程A～Dの一連の工程を複数回繰り返すことで、所望の膜厚の酸化アルミニウム層が形成される。

[0080] このようにして、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6をALD法によって形成することで、半導体基板1の表面に微小な凹凸があってもその凹凸に沿って酸化アルミニウム層が均一に形成され得る。これにより、半導体基板1の表面におけるパッシベーション効果が高まり得る。

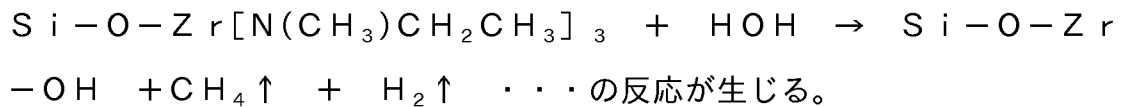
[0081] 次に、ステップSP5において、図4に示す第1保護層12および第1繰り返し構造20、ならびに図5に示す第2保護層13および第2繰り返し構造30等の製造方法の一例について説明する。

[0082] 第1保護ユニット層23および第2保護ユニット層33は、最初に例えば酸化ジルコニウム層または酸化ハフニウム層からなる第1酸化物層21および第3酸化物層31が形成され、次に例えば酸化アルミニウム層からなる第2酸化物層22および第4酸化物層32が形成される。第1酸化物層21および第3酸化物層31の形成方法は、上述したステップSP4において、アルミニウムに代えてジルコニウムまたはハフニウムとした同一方法で行うとよい。

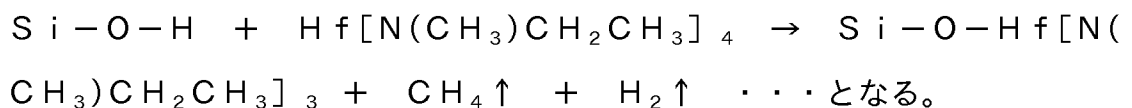
[0083] ただし、上記工程AおよびCにおいて生じる反応は酸化ジルコニウムまたは酸化ハフニウムにおいても同様であるが、例えばZrの原材料はTEMAZ（化学式： $Zr[N(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ ）またはTDMAZ（化学式： $Zr(N(\text{CH}_3)_2)_4$ ）を使用する場合がある。例えば、TEMAZの場合の上記工程Aの反応式は、



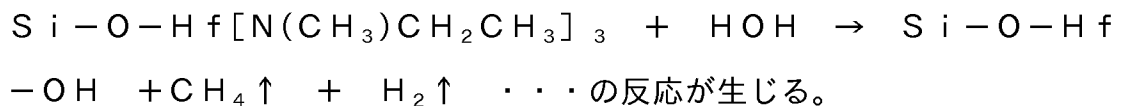
[0084] また、上記工程Cにおいては、下記反応式で表される、



[0085] また、例えばHfの原材料には、TEMAH（化学式： $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ ）またはTDMAH（化学式： $[\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4]_2$ ）を使用する場合がある。例えば、TEMAHの場合の上記工程Aの反応式は、



[0086] また、上記工程Cにおいては、下記反応式で表される、



[0087] また、第2酸化物層22および第4酸化物層32は、上述したステップSP4と同様な方法にて形成することができる。

[0088] そして、これら工程を繰り返し行うことによって、第1パッシベーション層5の上には第1保護ユニット層23が複数積層された第1繰り返し構造20を形成することができて、第2パッシベーション層6の上には第2保護ユニット層33が複数積層された第2繰り返し構造30を形成することができる。ここで、図4に示す第1保護層12は、第1保護ユニット層23の第1酸化物層21の形成の際に自然に形成されて、図5に示す第2保護層13は第2保護ユニット層33の第3酸化物層31の形成の際に自然に形成され得る。また、第1酸化物層21と第2酸化物層22との間には、第2酸化物層22の形成の際に酸化物層が自然に形成され得る。また、隣り合う第1保護ユニット層23同士の間においても、第1酸化物層21の形成の際に酸化物層が自然に形成され得る。また、第3酸化物層31と第4酸化物層32との間には、第4酸化物層32の形成の際に酸化物層が自然に形成され得る。さらに、隣り合う第2保護ユニット層33同士の間においても、第3酸化物層

31の形成の際に酸化物層が自然に形成され得る。

[0089] 次に、ステップSP6では、半導体基板1の第2主面1b上に配された第2パッシベーション層6の上に反射防止層7を形成する。反射防止層7の形成方法としては、例えば、PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 法、ALD法、蒸着法またはスパッタリング法等が採用され得る。例えば、PECVD法が採用される場合には、成膜装置において、 SiH_4 ガスと NH_3 ガスとの混合ガスが、 N_2 ガスで希釈され、チャンバー内におけるグロー放電分解によってプラズマ化されて、第2パッシベーション層6上に窒化シリコンが堆積される。これにより、窒化シリコンを含む反射防止層7が形成され得る。この場合、図5に示す第3保護層14は、反射防止層7の形成の際に自然に形成され得る。なお、窒化シリコンの堆積時におけるチャンバー内の温度は、例えば、 500°C 程度であればよい。そして、反射防止層7がALD法以外のPECVD法、蒸着法またはスパッタリング法等によって形成されることで、所望の厚さの反射防止層7が短時間で形成される。これにより、太陽電池素子10の生産性が向上する。

[0090] 次に、ステップSP7では、第3半導体領域4、第1電極8および第2電極9を形成する。

[0091] ここで、第3半導体領域4および第1電極8の形成方法について説明する。まず、ガラスフリットおよびアルミニウムの粒子を含有しているアルミニウムペーストが、第1パッシベーション層5上の所定領域に塗布される。次に、最高温度が 600°C 以上で且つ 800°C 以下の高温域における熱処理が行われるファイヤースルー法によって、アルミニウムペーストの成分が、第1パッシベーション層5を透過して、半導体基板1の第1主面1a側に第3半導体領域4が形成される。このとき、第3半導体領域4の第1主面1a上にアルミニウムの層が形成される。なお、このアルミニウムの層は、第1電極8の一部としての第1集電電極8bとして使用され得る。ここで、第3半導体領域4が形成される領域は、図7に示すように、例えば、半導体基板1の第1主面1aにおいて、第1集電電極8bと第1出力取出電極8aの一部

が形成される破線 80 に沿った領域であればよい。

[0092] そして、第 1 出力取出電極 8a は、例えば、主として銀 (Ag) 等を含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する銀ペーストを用いて作製する。具体的には、銀ペーストを、第 1 パッシベーション層 5 上に塗布する。その後、銀ペーストを焼成することで、第 1 出力取出電極 8a が形成される。ここで、焼成における最高温度は、例えば、600℃以上で且つ 800℃以下であればよい。また、焼成を行う時間については、例えば、ピーク温度に向けて昇温させて、ピーク温度付近で一定時間保持した後に降温させるが、ピーク温度付近では数秒以内であればよい。銀ペーストを塗布する方法としては、例えば、スクリーン印刷法等を採用すればよい。この銀ペーストの塗布を行った後、所定の温度で銀ペーストを乾燥することで、この銀ペースト中の溶剤を蒸散させてもよい。ここでは、第 1 出力取出電極 8a が、アルミニウムの層と接触することで第 1 集電電極 8b と電氣的に接続される。

[0093] なお、第 1 出力取出電極 8a を形成した後に、第 1 集電電極 8b を形成してもよい。また、第 1 出力取出電極 8a は、半導体基板 1 と直接接触しなくてもよく、第 1 出力取出電極 8a と半導体基板 1 との間に第 1 パッシベーション層 5 が存在していても構わない。また、第 3 半導体領域 4 の上に形成されたアルミニウムの層は除去してもよい。また、同一の銀ペーストを用いて、第 1 出力取出電極 8a と第 1 集電電極 8b とを形成してもよい。

[0094] 次に、第 2 電極 9 の形成方法について説明する。第 2 電極 9 は、例えば、主として Ag 等を含む金属粉末、有機ビヒクルおよびガラスフリットを含有する銀ペーストを用いて作製する。具体的には、銀ペーストを、半導体基板 1 の第 2 パッシベーション層 6 上に塗布する。その後、銀ペーストを焼成することで、第 2 電極 9 を形成する。ここで、焼成における最高温度は、例えば、600℃以上で且つ 800℃以下であればよい。また、焼成を行う時間については、例えば、焼成ピーク温度においては数秒以内程度であればよい。銀ペーストを塗布する方法としては、例えば、スクリーン印刷法等を採用

すればよい。この銀ペーストの塗布を行った後、所定の温度で銀ペーストを乾燥することで、この銀ペースト中の溶剤を蒸散させてもよい。なお、第2電極9には、第2出力取出電極9aおよび第2集電電極9bが含まれるが、スクリーン印刷法が採用されることで、第2出力取出電極9aおよび第2集電電極9bは、1つの工程で同時期に形成され得る。

[0095] ところで、第1電極8および第2電極9については、各々のペーストを塗布した後に、同時に焼成を行うことで、同時に形成してもよい。なお、上記の例では、印刷および焼成によって第1電極8および第2電極9を形成する形態を例示したが、これに限られない。例えば、第1電極8および第2電極9は、蒸着法またはスパッタリング法等といったその他の薄膜形成方法、あるいはメッキ法によって形成してもよい。

[0096] また、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6を形成した後に、各工程における熱処理の最高温度を800℃以下とすることで、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6によるパッシベーションの効果が増大し得る。例えば、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6を形成した後における各工程において、300℃以上で且つ500℃以下の温度域における熱処理を行う時間が、例えば、3分以上であり且つ30分以内であればよい。

[0097] ＜太陽電池モジュールの構成例＞

一実施形態に係る太陽電池モジュール100は、1つ以上の太陽電池素子10を備えている。例えば、太陽電池モジュール100は、電氣的に接続されている複数の太陽電池素子10を備えていればよい。このような太陽電池モジュール100は、単独の太陽電池素子10の電気出力が小さな場合に、複数の太陽電池素子10が例えば直列および並列に接続されることで形成される。そして、例えば、複数の太陽電池モジュール100が組み合わせられることで、実用的な電気出力が取り出される。以下では、太陽電池モジュール100が、複数の太陽電池素子10を備えている一例を挙げて説明する。

[0098] 図8に示すように、太陽電池モジュール100は、例えば、透明部材10

4、表側充填材102、複数の太陽電池素子10、配線部材101、裏側充填材103および裏面保護材105が積層された積層体を備えている。ここで、透明部材104は、太陽電池モジュール100において太陽光を受光する受光面を保護するための部材である。この透明部材104は、例えば、透明な平板状の部材であればよい。透明部材104の材料としては、例えばガラス等が採用される。表側充填材102および裏側充填材103は、例えば、透明な充填剤であればよい。表側充填材102および裏側充填材103の材料としては、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)等が採用される。裏面保護材105は、太陽電池モジュール100を裏面から保護するための部材である。裏面保護材105の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリフッ化ビニル樹脂(PVF)等が採用される。なお、裏面保護材105は、単層構造を有していても積層構造を有していてもよい。

[0099] 配線部材101は、複数の太陽電池素子10を電氣的に接続する部材(接続部材)である。太陽電池モジュール100に含まれる複数の太陽電池素子10のうちのY方向に隣り合う太陽電池素子10同士は、一方の太陽電池素子10の第1電極8と他方の太陽電池素子10の第2電極9とが配線部材101によって接続されている。これにより、複数の太陽電池素子10が電氣的に直列に接続されている。ここで、配線部材101の厚さは、例えば、0.1mm以上で且つ0.2mm以下程度であればよい。配線部材101の幅は、例えば、約2mm程度であればよい。そして、配線部材101としては、例えば、銅箔の全面に半田が被覆された部材等が採用される。

[0100] また、電氣的に直列に接続されている複数の太陽電池素子10のうち、最初の太陽電池素子10の電極の一端と最後の太陽電池素子10の電極の一端は、出力取出配線106によって、それぞれ出力取出部としての端子ボックス107に電氣的に接続されている。また、図8では図示を省略しているが、図9に示すように、太陽電池モジュール100は、上記積層体を周囲から保持する枠体108を備えていてもよい。枠体108の材料としては、例え

ば、耐食性と強度とを併せ持つアルミニウム等が採用される。

[0101] なお、表側充填材 102 の材料として EVA が採用される場合には、EVA は、酢酸ビニルを含むため、高温時における湿気または水等の透過によって、経時的に加水分解を生じて酢酸を発生させる場合がある。これに対して、本実施形態では、第 2 パッシベーション層 6 の上に反射防止層 7 が設けられることで、酢酸によって太陽電池素子 10 に与えられるダメージが低減され得る。その結果、太陽電池モジュール 100 の信頼性が長期間に渡って確保され得る。

[0102] また、表側充填材 102 および裏側充填材 103 の少なくとも一方の材料として、EVA が採用される場合には、この EVA に水酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウム等を含む受酸剤が添加されてもよい。これにより、EVA からの酢酸の発生が低減されるため、太陽電池モジュール 100 の耐久性が向上し、酢酸によって第 1 パッシベーション層 5 および第 2 パッシベーション層 6 に与えられるダメージがさらに低減される。その結果、太陽電池モジュール 100 の信頼性が長期間に渡って確保される。

[0103] <変形例>

なお、本発明は上述した一実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更、改良等が可能である。

[0104] 例えば、上記一実施形態では、太陽電池素子 10 の非受光面側に第 1 パッシベーション層 5 が配されていたが、これに限られない。例えば、半導体基板 1 において、非受光面側に n 型の半導体領域が配され、受光面側に p 型の半導体領域が配されている場合には、太陽電池素子 10 の受光面側に第 1 パッシベーション層 5 が配されればよい。

[0105] また、太陽電池素子 10 は、例えば、第 2 出力取出電極 9a が第 1 主面 10a 側に配されたメタル・ラップ・スルー構造のバックコンタクトタイプの太陽電池素子であってもよい。

[0106] さらに、第 1 パッシベーション層 5 および第 2 パッシベーション層 6 を作製する際には ALD 法に限らず、CVD 法を適用することもできる。ただし

、第1パッシベーション層5、第2パッシベーション層6、第1保護層12、第2保護層13、第1繰り返し構造20および第2繰り返し構造30を全てALD法を用いて作製することによって、工程が簡略化できて、太陽電池素子10を迅速に作製することができる。

実施例

[0107] 以下に、上記一実施形態に関する具体的な実施例について説明する。なお、参照図面は図1～図7である。

[0108] <試料の作製>

まず、半導体基板1として、平面視して正方形の1辺が約156mm、厚さが約200 μ mの多結晶シリコン基板を多数枚用意した。これらの多結晶シリコン基板は、ボロンをドーパしたものであって、比抵抗1.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ 程度のp型の多結晶シリコン基板（シリコン基板）を用いた。これらシリコン基板の表面をNaOH水溶液でエッチングして、その後、洗浄を行った。このようにして用意した各シリコン基板に対して、以下の処理を行った。

[0109] まず、シリコン基板の表面側に、RIE法を用いて、テクスチャ（凹凸構造）を形成した。

[0110] 次に、シリコン基板に、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）を拡散源とした気相熱拡散法によって、リンを拡散させて、シート抵抗が90 $\Omega/\square$ 程度となるn型の逆導電型層をシリコン基板の表面に形成した。なお、シリコン基板の側面および裏面側に形成された逆導電型層はフッ硝酸溶液で除去して、その後、残留したリンガラスをフッ酸溶液で除去した。

[0111] 次に、シリコン基板の全面にALD法によって酸化アルミニウム層から成る第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6を形成した。

[0112] さらに、第1パッシベーション層5の上には第1繰り返し構造20を形成して、第2パッシベーション層6の上には第2繰り返し構造30を形成した。ここでは、成膜装置のチャンバー内にシリコン基板を載置して、このシリコン基板の表面温度が100 $^{\circ}\text{C}$ ～200 $^{\circ}\text{C}$ になるように維持した。そして、上述した工程Aから工程Dを繰り返すことによって、所望の厚さの第1パッ

シベーション層5および第2パッシベーション層6、ならびに第1繰り返し構造20および第2繰り返し構造30を形成した。

[0113] ALD法の工程Aでは、 N_2 ガスをキャリアガスとして用いた。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量を約100 sccmとした。また、チャンバー内にTMAが供給される時間（開時間）は約1秒とした。

[0114] ALD法の工程Bでは、チャンバー内へのTMAの供給の終了時から工程Cの開始時までの時間（置換時間）を、チャンバー内が浄化される時間とした。そして、この置換時間は約15秒とした。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量は約100 sccmとした。

[0115] ALD法の工程Cでは、 O_3 ガスを酸化剤として用いた。また、チャンバー内に O_3 ガスが供給される時間（開時間）は約750 m秒とした。

[0116] ALD法の工程Dでは、チャンバー内への O_3 ガスの供給の終了時から次工程の開始時までの時間（置換時間）を、チャンバー内が浄化される時間とした。そして、この置換時間を15秒とした。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量を約100 sccmとした。

[0117] これらの処理の結果、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6の平均の厚さは、約30 nmであった。この平均の厚さは、エリプソメータ（SENTECH社製SE-400adv）を使用して第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6の各5箇所で測定した結果の平均値である。

[0118] また、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6に対する熱処理については、 N_2 ガス中のシリコン基板に対して約450°Cで15分間のアニールを行った。

[0119] また、第1繰り返し構造20（酸化ジルコニウム層の第1酸化物21と酸化アルミニウム層の第2酸化物層22とからなる第1保護ユニット層23が1つまたは複数積み重ねられた層）および第2保護層30（酸化ジルコニウム層の第2酸化物層31と酸化アルミニウム層の第4酸化物層32とからなる第2保護ユニット層33が1つまたは複数積み重ねられた層）は、下記工程によって第1酸化物層21、31の成膜が行われ、第2酸化物層22、3

2に関しては上記パッシベーション層の形成と同様に成膜が行われた。

[0120] 第1酸化物層21、31の形成工程について説明する。まず、ALD法の工程Aでは、 N_2 ガスがキャリアガスとして採用された。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量を約100 sccmとした。また、チャンバー内にTEMAZを供給する時間（開時間）を約2秒とした。

[0121] ALD法の工程Bでは、チャンバー内へのTEMAZの供給の終了時から工程Cの開始時までの時間（置換時間）を、チャンバー内が浄化される時間とした。そして、この置換時間を約40秒とした。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量を約100 sccmとした。

[0122] ALD法の工程Cでは、 O_3 ガスを酸化剤として用いた。また、チャンバー内に O_3 ガスが供給される時間（開時間）を約750 m秒とした。

[0123] ALD法の工程Dでは、チャンバー内への O_3 ガスの供給の終了時から次工程の開始時までの時間（置換時間）をチャンバー内が浄化される時間とした。そして、この置換時間は約15秒とした。この際、チャンバー内に導入される N_2 ガスの流量を約100 sccmとした。

[0124] 第1酸化物層21、第3酸化物層31と第2酸化物層22、第4酸化物層32の平均の厚さは1.25 nmに設定し、第1保護ユニット層23および第2保護ユニット層33の積層数は、表1の通りであった（試料2～4）。なお、これらの平均の厚さは、上記と同様にエリプソメータ（SENTECH社製SE-400adv）を使用し、酸化ジルコニウム単層、または酸化アルミニウム単層から測定・算出した成膜レートによって設定した。

[0125] また、比較例として、第1繰り返し構造20および第2繰り返し構造30の無い試料も作製した（試料1）。

[0126] その後、反射防止層7、第3半導体領域4、第1電極8および第2電極9の形成時における熱処理の影響を確認するために、各種熱処理を、第1パッシベーション層5および第2パッシベーション層6が形成された各半導体基板1に対して施した。

[0127] ここで、表1の試料2～4においては、図4に示すように、第1保護層1

2、第1酸化物層21と第2酸化物層22との間に存在する酸化物層、および隣り合う第1保護ユニット層23同士の間には存在する酸化物層が自然に形成されていたことを確認した。また、図5に示すように、第2保護層13、第3酸化物層31と第4酸化物層32との間に存在する酸化物層、隣り合う第2保護ユニット層33同士の間には存在する酸化物層、および反射防止層7と隣り合う第4酸化物層32との間に存在する酸化物層が自然に形成されていたことを確認した。

[0128] さらに、これらの酸化物層を構成する元素の存在は、TEM (TITAN80-300 (FET社製)) によって確認した。特に、第1保護層12、第1酸化物層21と第2酸化物層22との間に存在する酸化物層、および隣り合う第1保護ユニット層23同士の間には存在する酸化物層は、それぞれ厚さが1 nmよりも薄い $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ であることを確認した。また、第2保護層13、第3酸化物層31と第4酸化物層32との間に存在する酸化物層、および隣り合う第2保護ユニット層33同士の間には存在する酸化物層は、それぞれ厚さが1 nmよりも薄い $Zr_xAl_yO_{1-x-y}$ であることを確認した。

[0129] そして、太陽電池素子を作製した後に、図6に示すような太陽電池モジュール(表1の試料1~4)を作製して、各試料1~4について、以下に示す信頼性試験を行った。

[0130] 信頼性試験は、太陽電池の出力特性である開放電圧 V_{oc} を測定した。さらに各試料について、温度125℃、湿度95%の恒温恒湿試験機に投入し、200時間後および630時間後における初期 V_{oc} からの維持率を測定した。なお、これらの特性の測定はJIS C 8913に基づいて、AM (Air Mass) 1.5および100 mW/cm²の照射の条件下にて測定した。

[0131]

[表1]

	第1保護 ユニット層 の積層数	第2保護 ユニット層 の積層数	温度125℃、湿度95%の 信頼性試験後における 初期Vocの維持率(%)	
			200時間後	630時間後
試料1	0	0	97.6	97.3
試料2	1	1	97.9	97.8
試料3	2	2	98.4	97.9
試料4	4	4	100	100

[0132] 表1に結果を示すように、第1保護ユニット層23および第2保護ユニット層33の無い試料1では初期Vocの維持率が低かったのに対して、試料2～4では、第1保護ユニット層23および第2保護ユニット層33の積層数を増加させることによって、初期Vocの維持率が高くなった。特に試料4のように、第1保護ユニット層23および第2保護ユニット層33の積層数が4であれば、初期Vocの維持率は100%となることが判明した。つまり、本実施例によって、第1繰り返し構造20および第2繰り返し構造30による効果を確認することができた。

符号の説明

- [0133] 1 半導体基板
- 1a, 10a 第1主面
- 1b, 10b 第2主面
- 2 第1半導体領域
- 3 第2半導体領域
- 4 第3半導体領域
- 5 第1パッシベーション層
- 6 第2パッシベーション層
- 7 反射防止層

- 8 第1電極
- 9 第2電極
- 12 第1保護層
- 13 第2保護層
- 14 第3保護層
- 20 第1繰返し構造
- 21 第1酸化物層
- 22 第2酸化物層
- 31 第3酸化物層
- 32 第4酸化物層
- 23 第1保護ユニット層
- 30 第2繰返し構造
- 33 第2保護ユニット層
- 10 太陽電池素子
- 100 太陽電池モジュール

請求の範囲

- [請求項1] 第1主面および該第1主面の反対側に位置する第2主面を有しており、p型半導体領域およびn型半導体領域が、前記p型半導体領域が最も前記第1主面側に位置するとともに前記n型半導体領域が最も前記第2主面側に位置するように積み重ねられている半導体基板と、最も前記第1主面側に位置する前記p型半導体領域の上に配置された、酸化アルミニウムを含む第1パッシベーション層と、該第1パッシベーション層の上に配置された第1保護層とを備えており、該第1保護層は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも1種を含む酸化物を有している太陽電池素子。
- [請求項2] 前記第1保護層は、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物である請求項1に記載の太陽電池素子。
- [請求項3] 前記第1保護層の上に、酸化ジルコニウムまたは酸化ハフニウムからなる第1酸化物層が配置されている請求項1または2に記載の太陽電池素子。
- [請求項4] 前記第1保護層の上に、前記第1パッシベーション層に近い位置から遠い位置へ、前記第1酸化物層および酸化アルミニウムからなる第2酸化物層がこの順で設けられた第1保護ユニット層が配置されている請求項1乃至3のいずれかに記載の太陽電池素子。
- [請求項5] 前記第1保護ユニット層は、前記第1酸化物層と前記第2酸化物層との間に、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在している請求項4に記載の太陽電池素子。
- [請求項6] 前記第1保護層の上に、前記第1保護ユニット層が複数積み重ねられている請求項4または5に記載の太陽電池素子。
- [請求項7] 隣り合う前記第1保護ユニット層同士の間、ジルコニウムおよび

アルミニウムを含む酸化物層、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在している請求項 6 に記載の太陽電池素子。

[請求項8] 最も前記第 2 主面側に位置する前記 n 型半導体領域の上に配置された、酸化アルミニウムを含む第 2 パッシベーション層と、
該第 2 パッシベーション層の上に配置された第 2 保護層とをさらに備えており、
該第 2 保護層は、ジルコニウムおよびハフニウムのうち少なくとも 1 種を含む酸化物を有している請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の太陽電池素子。

[請求項9] 前記第 2 保護層は、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の太陽電池素子。

[請求項10] 前記第 2 保護層の上に、酸化ジルコニウムまたは酸化ハフニウムからなる第 3 酸化物層が配置されている請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の太陽電池素子。

[請求項11] 前記第 2 保護層の上に、前記第 2 パッシベーション層に近い位置から遠い位置へ、前記第 3 酸化物層および酸化アルミニウムからなる第 4 酸化物層がこの順で設けられた第 2 保護ユニット層が配置されている請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の太陽電池素子。

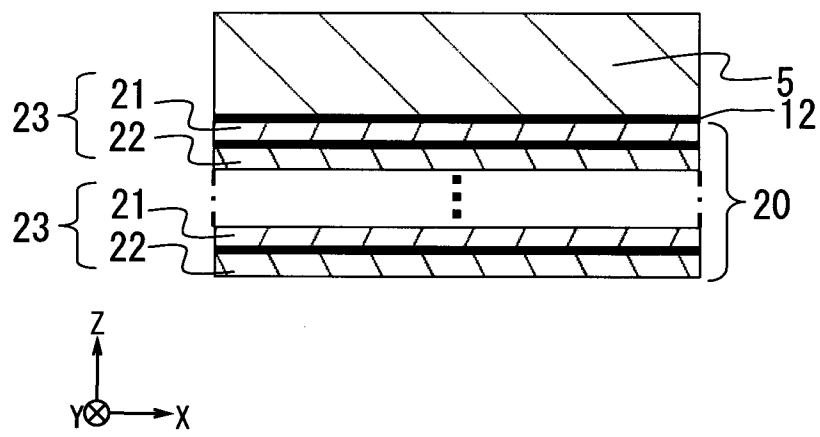
[請求項12] 前記第 2 保護ユニット層は、前記第 3 酸化物層と前記第 4 酸化物層との間に、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在している請求項 11 に記載の太陽電池素子。

[請求項13] 前記第 2 保護層の上に、前記第 2 保護ユニット層が複数積み重ねられている請求項 11 または 12 に記載の太陽電池素子。

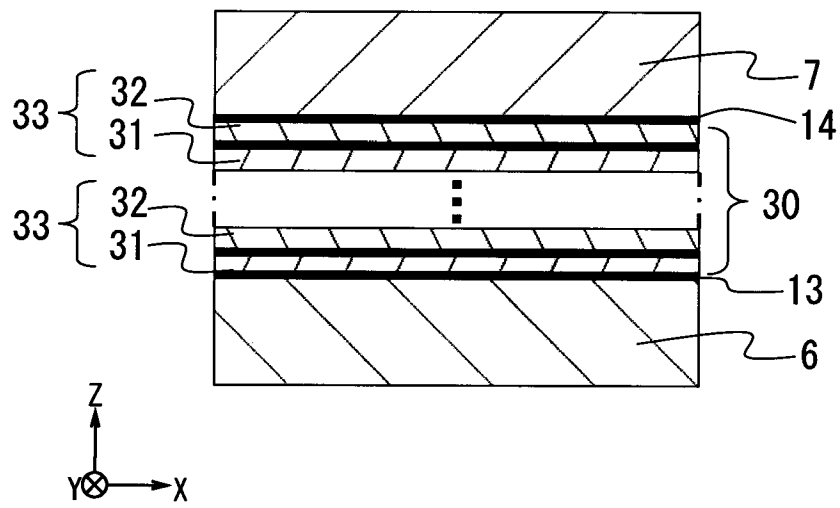
[請求項14] 隣り合う前記第 2 保護ユニット層同士の上に、ジルコニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層、またはハフニウムおよびアルミニウムを含む酸化物層が介在している請求項 13 に記載の太陽電池素子。

Figure 1 is a schematic diagram of a rectangular device 10. The device has a top surface 1 and a bottom surface 10b. It contains three vertical, shaded regions 9a, which are separated by horizontal lines 7. The regions 9a are further divided into sub-regions 9 and 9b. A coordinate system is shown at the bottom left, with the Y-axis pointing up and the X-axis pointing right.

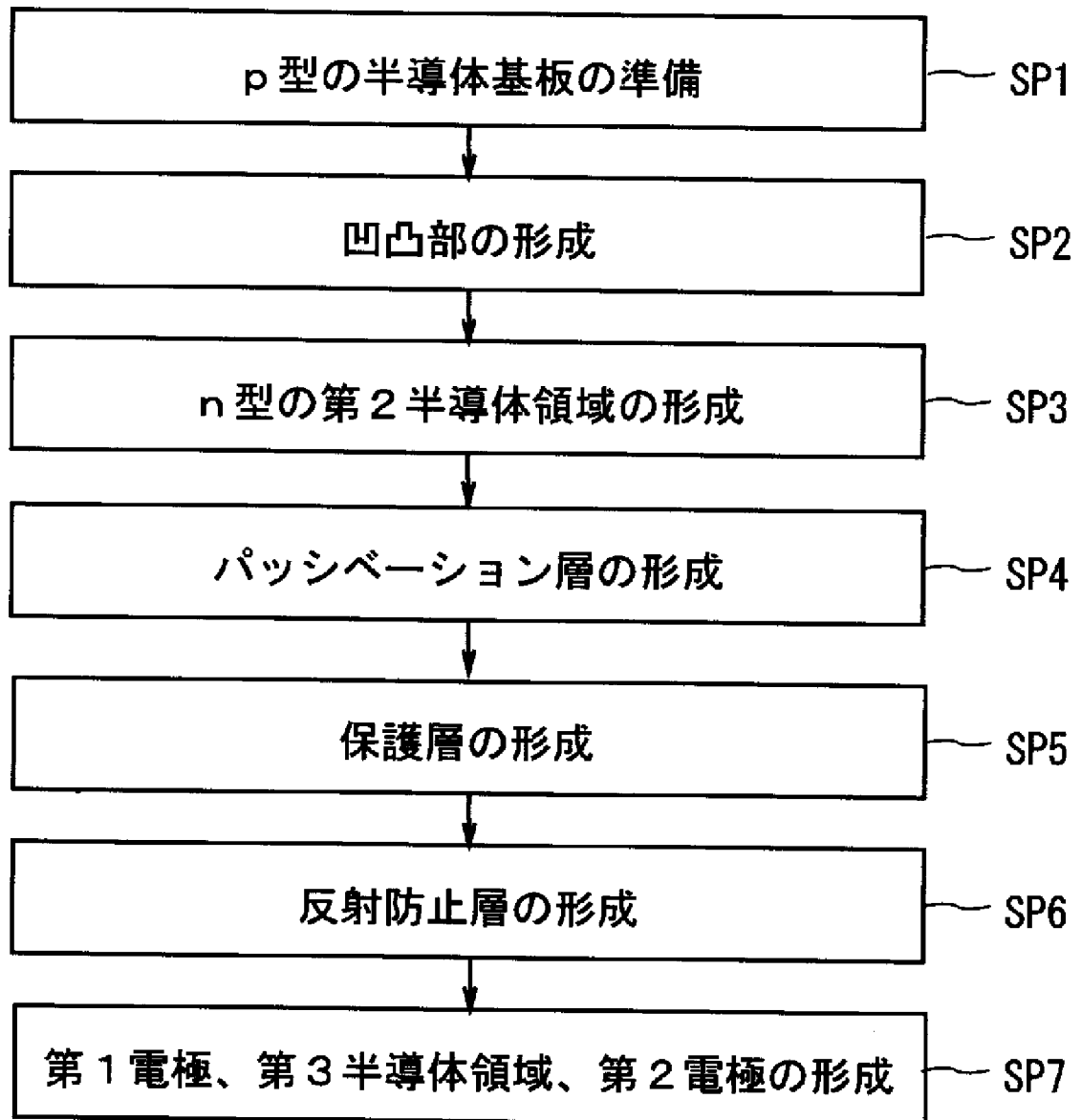
[図4]



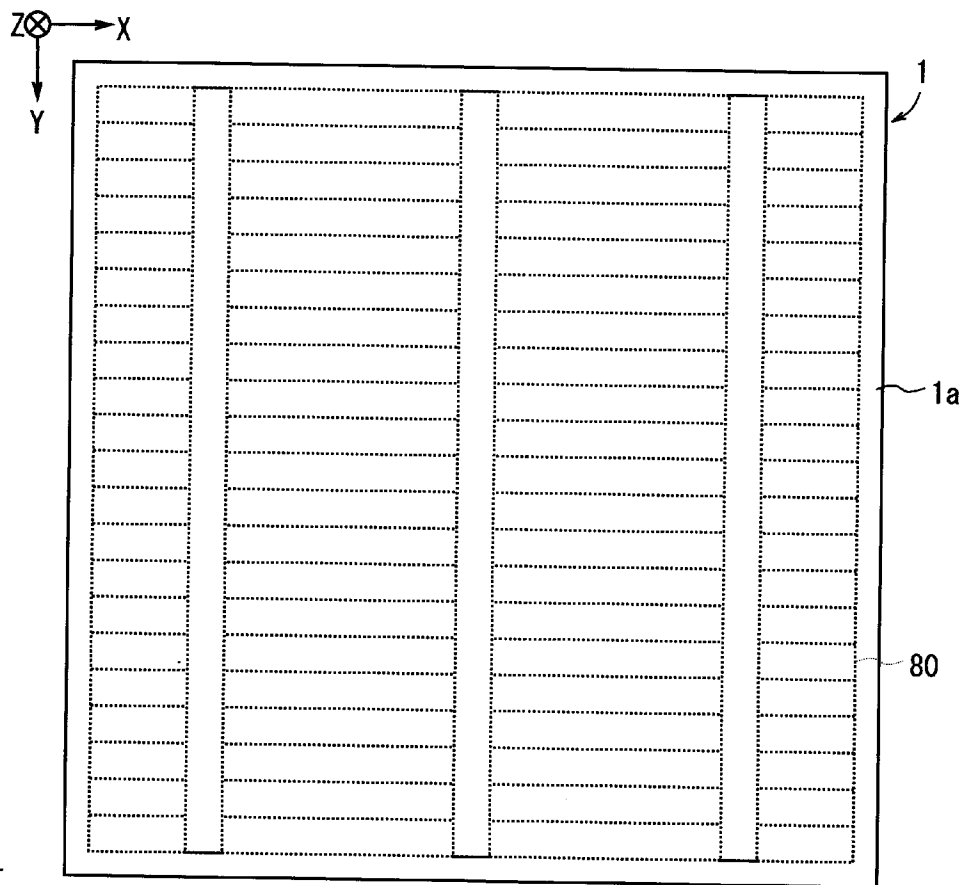
[図5]



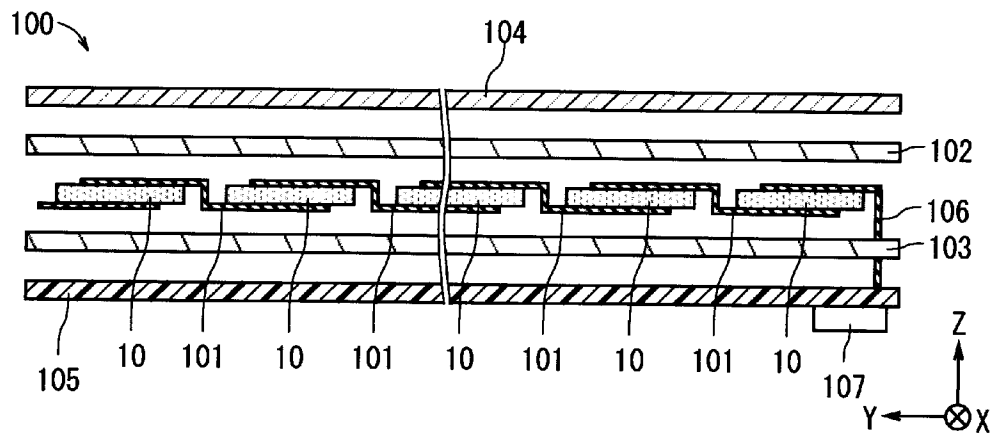
[図6]



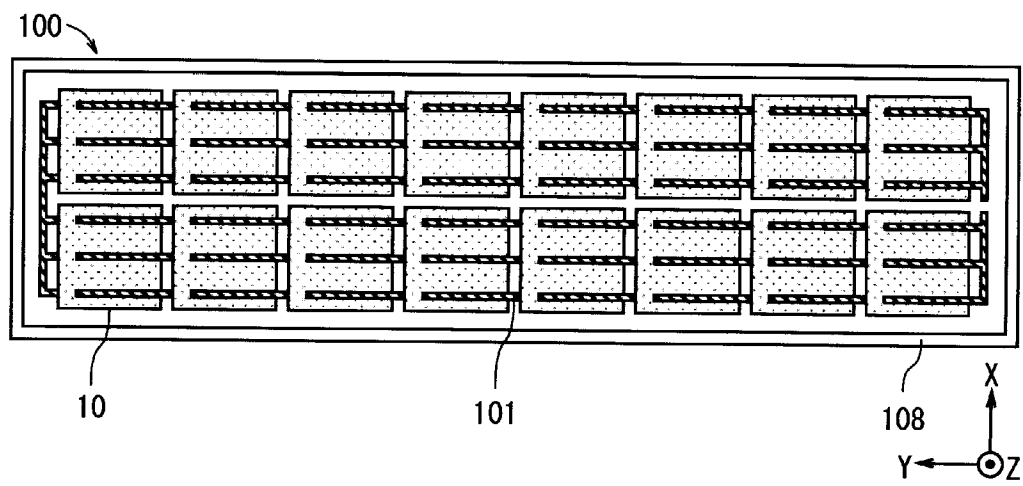
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-39088 A (IMEC), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0001] to [0005], [0045] to [0048] & US 2011/0308603 A1 & EP 2398044 A2 & TW 201206857 A	1-14
Y	J. MEYER et al, The origin of low water vapor transmission rates through Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ nanolaminate gas-diffusion barriers grown by atomic layer deposition, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2010, Vol.96, p.243308-1 - 243308-3	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2013 (08.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-39088 A（アイメック）2012.02.23, 【0001】～【0005】、【0045】～【0048】 & US 2011/0308603 A1 & EP 2398044 A2 & TW 201206857 A	1-14
Y	J. MEYER et al, The origin of low water vapor transmission rates through Al2O3/ZrO2 nanolaminate gas-diffusion barriers grown by atomic layer deposition, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2010, Vol.96, p. 243308-1～243308-3	1-14

☐ 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

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

金高 敏康

2 K

9 7 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5