



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104040701 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201280066119.8

(22)申请日 2012.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104040701 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据
2012-001653 2012.01.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/084160 2012.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/103141 JA 2013.07.11

(73)专利权人 日立化成株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 田中彻 织田明博 野尻刚
吉田诚人

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.
H01L 21/316(2006.01)
H01L 21/312(2006.01)
H01L 31/04(2014.01)

(56)对比文件
CN 1198841 A, 1998.11.11,
JP 特开2011-216845 A, 2011.10.27,
JP 特开2011-216845 A, 2011.10.27,
审查员 蔡金珠

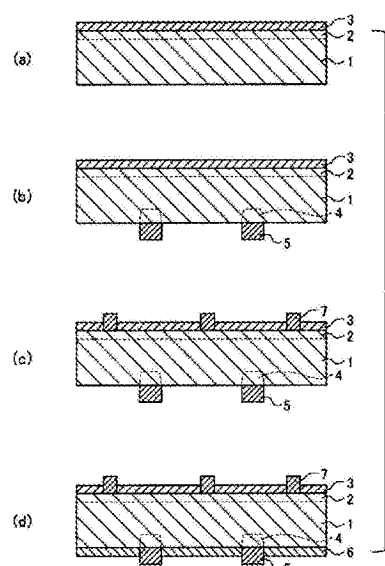
权利要求书2页 说明书25页 附图4页

(54)发明名称

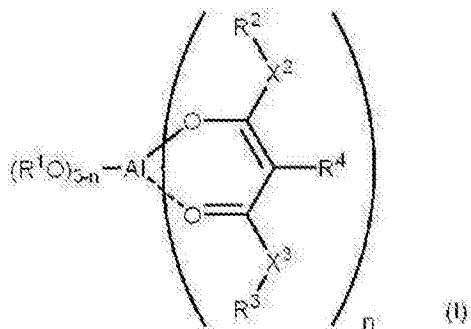
带钝化膜的半导体基板及其制造方法、以及
太阳能电池元件及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种带钝化膜的半导体基板的
制造方法,其包括:在半导体基板上形成电极的
工序;在上述半导体基板的形成上述电极的面上
赋予包含有机铝化合物的半导体基板钝化膜形
成用组合物而形成组合物层的工序;和对上述组
合物层进行加热处理而形成钝化膜的工序。



1. 一种带电场效应钝化膜的半导体基板的制造方法,其包括:
在半导体基板上形成电极的工序;
在所述半导体基板的形成所述电极的面上赋予包含有机铝化合物的电场效应钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和
对所述组合物层进行热处理而形成电场效应钝化膜的工序,
其中所述有机铝化合物为下述通式(I)所示的化合物,



式中, R^1 分别独立地表示碳原子数1~8的烷基, n 表示1~3的整数, X^2 及 X^3 分别独立地表示氧原子或亚甲基, R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烷基,

赋予所述半导体基板电场效应钝化膜形成用组合物而形成的组合物层被形成在所述半导体基板上的未形成电极的区域。

2. 根据权利要求1所述的带电场效应钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,所述形成电极的工序包括:

在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序;和
对所述电极形成用组合物层进行热处理的工序。

3. 根据权利要求1所述的带电场效应钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,所述电场效应钝化膜形成用组合物包含树脂。

4. 根据权利要求1所述的带电场效应钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,在所述通式(I)中, R^1 分别独立地为碳原子数1~4的烷基。

5. 根据权利要求1或4所述的带电场效应钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,在所述通式(I)中, R^4 分别独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

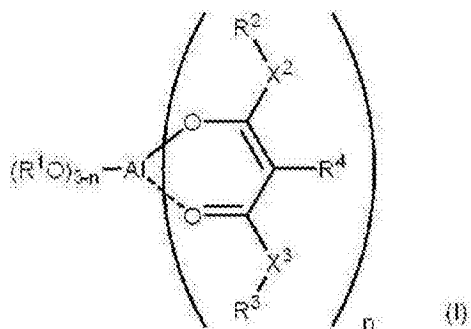
6. 一种带电场效应钝化膜的半导体基板,其利用权利要求1~5中任一项所述的制造方法来制造。

7. 一种太阳能电池元件的制造方法,其包括:

在具有将p型层及n型层接合而成的pn结的半导体基板上的选自所述p型层及n型层中的至少1种层上形成电极的工序;

在所述半导体基板的形成所述电极的一面或两个面上赋予包含有机铝化合物的半导体基板电场效应钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和

对所述组合物层进行热处理而形成电场效应钝化膜的工序,
其中所述有机铝化合物为下述通式(I)所示的化合物,



式中, R^1 分别独立地表示碳原子数 1~8 的烷基, n 表示 1~3 的整数, X^2 及 X^3 分别独立地表示氧原子或亚甲基, R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数 1~8 的烷基,

所述半导体基板电场效应钝化膜形成用组合物被赋予在所述半导体基板上的未形成电极的区域。

8. 根据权利要求 7 所述的太阳能电池元件的制造方法, 其中, 所述形成电极的工序包括:

在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序; 和
对所述电极形成用组合物层进行热处理的工序。

9. 根据权利要求 7 所述的太阳能电池元件的制造方法, 其中, 所述半导体基板电场效应钝化膜形成用组合物包含树脂。

10. 根据权利要求 7 所述的太阳能电池元件的制造方法, 其中, 在所述通式 (I) 中, R^1 分别独立地为碳原子数 1~4 的烷基。

11. 根据权利要求 7 或 10 所述的太阳能电池元件的制造方法, 其中, 在所述通式 (I) 中, R^4 分别独立地为氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。

12. 一种太阳能电池元件, 其利用权利要求 7~11 中任一项所述的制造方法来制造。

带钝化膜的半导体基板及其制造方法、以及太阳能电池元件 及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及带钝化膜的半导体基板及其制造方法、以及太阳能电池元件及其制造方法。

背景技术

[0002] 对以往的硅太阳能电池元件的制造工序进行说明。

[0003] 首先,为了促进陷光效应而实现高效率化,准备在受光面侧形成有纹理结构的p型硅基板,接着,在氧氯化磷(POCl_3)、氮气、氧气的混合气体气氛中在 $800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行数十分钟的处理,均匀地形成n型扩散层。在该以往的方法中,由于使用混合气体进行磷的扩散,因此不仅在受光面的表面形成n型扩散层,而且在侧面、背面也形成n型扩散层。因此,为了除去侧面的n型扩散层而进行侧蚀刻。此外,背面的n型扩散层需要变换为 p^+ 型扩散层。因此,在整个背面涂布铝糊剂并对其进行烧结而形成铝电极,由此使n型扩散层成为 p^+ 型扩散层,同时得到欧姆接触。

[0004] 但是,由铝糊剂形成的铝电极的电导率低。因此,为了降低薄膜电阻,通常形成于整个背面的铝电极在烧结后必须具有 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 左右的厚度。进而,由于硅与铝的热膨胀率大不相同,因此,在烧结和冷却的过程中,使硅基板中产生较大的内部应力,从而造成晶界损伤(damage)、结晶缺陷增长及翘曲。

[0005] 为了解决该问题,有减少铝糊剂的涂布量而使背面电极层变薄的方法。但是,如果减少铝糊剂的涂布量,则从p型硅半导体基板的表面扩散至内部的铝量变得不充分。结果:无法实现所需的BSF(Back Surface Field,背场)效应(因 p^+ 型扩散层的存在而使生成载流子的收集效率提高的效应),因此产生太阳能电池的特性降低的问题。

[0006] 基于上述情况,提出了通过在硅基板表面的一部分赋予铝糊剂而局部地形成 p^+ 层和铝电极的点接触的方法(例如参照日本专利第3107287号公报)。

[0007] 此种在与受光面相反的一侧(以下也称为“背面侧”)具有点接触结构的太阳能电池的情况下,需要在除铝电极以外的部分的表面抑制少数载流子的再结合速度。作为用于该用途的背面侧用的半导体基板钝化膜(以下也简称为“钝化膜”),提出了 SiO_2 膜等(例如参照日本特开2004-6565号公报)。作为因形成此种氧化膜所产生的钝化效果,包括将硅基板的背面表层部硅原子的未结合键封端,从而使引起再结合的表面能级密度降低的效果。

[0008] 此外,作为抑制少数载流子的再结合的有关方法,包括利用钝化膜内的固定电荷所产生的电场来降低少数载流子密度的方法。这样的钝化效果通常被称为电场效应,并提出了氧化铝(Al_2O_3)膜等作为具有负固定电荷的材料(例如参照日本专利第4767110号公报)。

[0009] 这样的钝化膜通常通过ALD(Atomic Layer Deposition,原子层沉积)法、CVD(Chemical Vapor Deposition,化学气相沉积)等方法形成(例如参照Journal of Applied Physics,104(2008),113703)。此外,作为在半导体基板上形成氧化铝膜的简便的

方法,提出了利用溶胶凝胶法的方法(例如参照Thin Solid Films,517(2009),6327-6330;Chinese Physics Letters,26(2009),088102)。

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 为了高效率地制造具有点接触结构的太阳能电池,理想的是:在形成钝化膜之前按照规定的图案在半导体基板上形成铝电极,然后仅在半导体基板上的未形成该铝电极的区域形成钝化膜。但是,Journal of Applied Physics,104(2008),113703;Thin Solid Films,517(2009),6327-6330;Chinese Physics Letters,26(2009),088102中记载的ALD法、CVD法、使用低粘度溶液的溶胶凝胶法难以仅在未形成铝电极的区域直接形成钝化膜。因此,在使用这些方法时,需要经历如下的繁杂工序:在半导体基板上形成钝化膜后,利用开孔或蚀刻将半导体基板上形成具有规定图案的电极的区域的钝化膜除去,然后在除去部分形成电极。这样的繁杂的制造工序在产业中利用时成为较大障碍。

[0012] 本发明鉴于以上的以往问题而完成,其课题在于提供能够以简便的方法将具有优异钝化效果的半导体基板钝化膜形成为所需形状的、带钝化膜的半导体基板的制造方法及太阳能电池元件的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

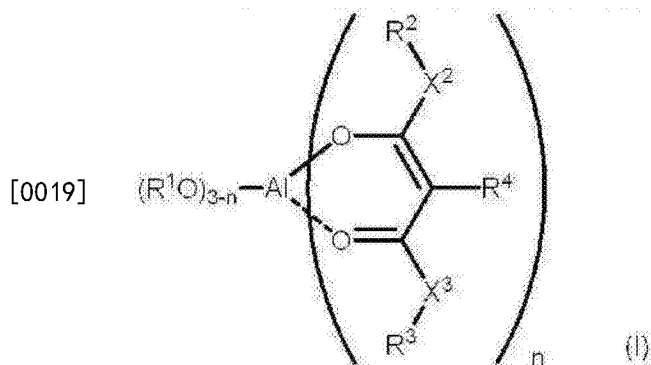
[0014] 用于解决上述课题的具体手段如下所述。

[0015] <1>一种带钝化膜的半导体基板的制造方法,其包括:在半导体基板上形成电极的工序;在上述半导体基板的形成上述电极的面上赋予包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和对上述组合物层进行热处理而形成钝化膜的工序。

[0016] <2>根据上述<1>所述的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,使用上述半导体基板钝化膜形成用组合物而形成的组合物层被形成在上述半导体基板上的未形成电极的区域。

[0017] <3>根据上述<1>或<2>所述的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,上述形成电极的工序包括:在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序;和对上述电极形成用组合物层进行热处理的工序。

[0018] <4>根据上述<1>~<3>中任一项所述的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,上述钝化膜形成用组合物包含作为上述有机铝化合物的下述通式(I)所示的化合物和树脂。



[0020] [式中,R¹分别独立地表示碳原子数1~8的烷基。n表示0~3的整数。X²及X³分别独

立地表示氧原子或亚甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烷基。]

[0021] <5>根据上述<4>所述的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,在上述通式(I)中, R^1 分别独立地为碳原子数1~4的烷基。

[0022] <6>根据上述<4>或<5>所述的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其中,在上述通式(I)中, n 为1~3的整数, R^4 分别独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

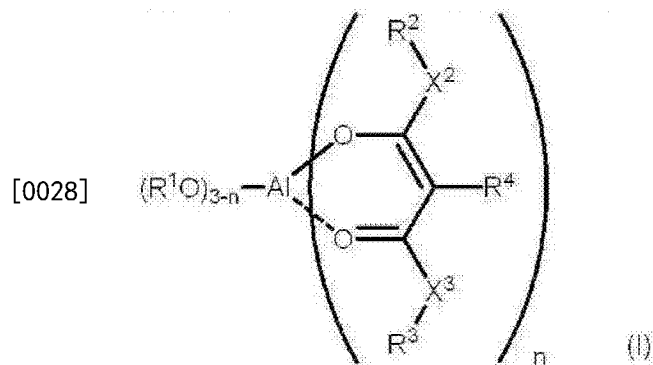
[0023] <7>一种带钝化膜的半导体基板,其利用上述<1>~<6>中任一项所述的制造方法来制造。

[0024] <8>一种太阳能电池元件的制造方法,其包括:在具有将p型层及n型层接合而成的pn结的半导体基板上的选自上述p型层及n型层中的至少1种层上形成电极的工序;在上述半导体基板的形成上述电极的一面或两个面上使用包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和对上述组合物层进行热处理而形成钝化膜的工序。

[0025] <9>根据上述<8>所述的太阳能电池元件的制造方法,其中,上述半导体基板钝化膜形成用组合物被赋予在上述半导体基板上的未形成电极的区域。

[0026] <10>根据上述<8>或<9>所述的太阳能电池元件的制造方法,其中,上述形成电极的工序包括:在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序;和对上述电极形成用组合物层进行烧结而形成电极的工序。

[0027] <11>根据上述<8>~<10>中任一项所述的太阳能电池元件的制造方法,其中,上述半导体基板钝化膜形成用组合物包含作为上述有机铝化合物的下述通式(I)所示的化合物和树脂。



[0029] [式中, R^1 分别独立地表示碳原子数1~8的烷基。 n 表示0~3的整数。 X^2 及 X^3 分别独立地表示氧原子或亚甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烷基。]

[0030] <12>根据上述<11>所述的太阳能电池元件的制造方法,其中,在上述通式(I)中, R^1 分别独立地为碳原子数1~4的烷基。

[0031] <13>根据上述<11>或<12>所述的太阳能电池元件的制造方法,其中,在上述通式(I)中, n 为1~3的整数, R^4 分别独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0032] <14>一种太阳能电池元件,其利用上述<8>~<13>中任一项所述的制造方法来制造。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,可以提供能够以简便的方法将具有优异钝化效果的半导体基板钝化膜形成所需形状的、带钝化膜的半导体基板的制造方法及太阳能电池元件的制造方法。

附图说明

[0035] 图1是示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的一例的剖视图。

[0036] 图2是示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的另一例的剖视图。

[0037] 图3是示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的背面电极型太阳能电池元件的剖视图。

[0038] 图4是示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的另一例的剖视图。

[0039] 图5是示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的另一例的剖视图。

[0040] 图6是表示本实施方式的电极形成用丝网掩模版的一例的俯视图。

具体实施方式

[0041] 在本说明书中,用语“工序”不仅是独立的工序,而且还有无法明确区别于其它工序的情况,在该情况下只要能实现该工序的预期目的,则也包含在本用语中。此外,在本说明书中使用“~”示出的数值范围表示含有“~”的前后记载的数值分别作为最小值及最大值的范围。进而,关于本说明书的组合物中的各成分的含量,在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,则均是指组合物中存在的该多种物质的总量。

[0042] <带钝化膜的半导体基板的制造方法>

[0043] 本发明的带钝化膜的半导体基板的制造方法,其包括:在半导体基板上形成电极的工序;在上述半导体基板的形成上述电极的面上赋予包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和对上述组合物层进行热处理而形成钝化膜的工序。上述制造方法还可以根据需要进一步含有其它工序。

[0044] 在半导体基板的形成电极的面上以成为所需形状的方式按照图案形状赋予包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物,并对其进行热处理而形成钝化膜,由此能够以简便的工序制造形成有具有所需形状且显示优异钝化效果的钝化膜的半导体基板。

[0045] 在本发明的制造方法中,既可以在形成钝化膜之前在半导体基板上形成电极,也可以在将钝化膜形成于半导体基板上之后至少在半导体基板上的未形成钝化膜的区域形成电极。在本发明的制造方法中,优选在形成钝化膜之前在半导体基板上形成电极。

[0046] 在利用电极形成用组合物的烧结来形成电极的情况下,有时以比钝化膜的形成时的热处理温度高的温度进行加热处理。此时,若如以往的带钝化膜的半导体基板的制造方法那样在形成钝化膜之后进行用于形成电极的烧结,则即使形成无定形状的氧化铝层作为钝化膜,也有可能由于高温下的烧结而使氧化铝由无定形状态变为结晶状态。但是,由于本发明的制造方法也可以在形成电极后形成钝化膜,因此能够使作为钝化膜的氧化铝层容易维持在钝化效果更优异的无定形状态。

[0047] 另外,本说明书中,使用日本施美乐博制WT-2000PVN等装置,利用微波反射光电导衰减法对赋予了半导体基板钝化膜的半导体基板内的少数载流子的有效寿命进行测定,由

此可以评价半导体基板的钝化效果。

[0048] 在此,有效寿命 τ 可以按照下述式(A)那样利用半导体基板内部的寿命(bulk lifetime) τ_b 和半导体基板表面的表面寿命 τ_s 来表示。在半导体基板表面的表面能级密度小的情况下, τ_s 变大,结果使有效寿命 τ 变大。此外,即使半导体基板内部的悬空键等缺陷变少,寿命 τ_b 也会变大,使有效寿命 τ 也变大。即,可以通过测定有效寿命 τ 来评价钝化膜/半导体基板的界面特性、及悬空键等半导体基板的内部特性。

$$[0049] \quad 1/\tau = 1/\tau_b + 1/\tau_s \quad (A)$$

[0050] 另外,有效寿命越长,表示少数载流子的再结合速度越慢。此外,通过使用有效寿命长的半导体基板来构成太阳能电池元件,从而使转换效率提高。

[0051] 作为本发明的制造方法中使用的上述半导体基板,没有特别限制,可以根据目的从通常使用的半导体基板中进行适当选择。作为上述半导体基板,只要是在硅、锗等中扩散(掺杂)有p型杂质或n型杂质的基板,则没有特别限定。其中,优选为硅基板。此外,半导体基板既可以是p型半导体基板,也可以是n型半导体基板。其中,从钝化效果的观点出发,优选为形成钝化膜的面是p型层的半导体基板。上述半导体基板上的p型层既可以是来源于p型半导体基板的p型层,也可以是以p型扩散层或p⁺型扩散层的形式形成于n型半导体基板或p型半导体基板上的p型层。

[0052] 上述半导体基板的厚度没有特别限制,可以根据目的进行适当选择。例如可以设为50 μ m~1000 μ m,优选为75 μ m~750 μ m。通过在厚度为50 μ m~1000 μ m的半导体基板上形成钝化膜,能够更有效地获得钝化效果。

[0053] 上述形成电极的工序优选具有在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序、和对上述电极形成用组合物层进行烧结而形成电极的工序。由此能够以简便的方法生产率良好地在半导体基板上形成电极。进而,由于能够在形成钝化膜之前形成电极,因此电极形成条件的选择范围更宽,能够有效地形成具有所需特性的电极。

[0054] 作为上述电极形成用组合物,可以根据需要从通常使用的电极形成用组合物中适当选择使用。作为电极形成用组合物,具体而言,可以列举各公司销售的用于太阳能电池电极用途的银糊剂、铝糊剂、铜糊剂等。

[0055] 在半导体基板上将电极形成用组合物形成成为电极形成用组合物层的方法没有特别限制,可以根据需要从公知的涂布方法等中适当选择使用。具体而言,可以列举丝网印刷等印刷法、喷墨法等。此外,在组合使用掩模材料、蚀刻法等的情况下,也可以为浸渍法、旋涂法、刷涂法、喷雾法、刮板法、辊涂法等方法。

[0056] 电极形成用组合物在半导体基板上的赋予量没有特别限制,可以根据所形成的电极的形状等进行适当选择。进而,所形成的电极的形状也没有特别限制,可以根据目的进行适当选择。

[0057] 对形成在半导体基板上的电极形成用组合物层进行烧结而形成电极。烧结的条件可以根据所使用的电极形成用组合物进行适当选择。例如,可以设为在600℃~850℃下进行1秒钟~60秒钟。

[0058] 在上述半导体基板的形成有电极的面上赋予包含有机铝化合物的半导体基板钝化膜形成用组合物而以所需形状形成组合物层。利用上述半导体基板钝化膜形成用组合物

形成的组合物层的形状没有特别限制,可以根据需要进行适当选择。其中,优选为赋予至上半导体基板上未形成电极的区域、即上述半导体基板不与电极接触的区域 of 的工序。由此能够抑制电极的接触电阻上升,能够以更简便的方法形成钝化膜。另外,半导体基板钝化膜形成用组合物的详细情况将于后文进行叙述。

[0059] 关于赋予钝化膜形成用组合物而在半导体基板上形成组合物层的方法,只要可以将组合物层形成为所需形状,则没有特别限定,可以根据需要从公知的涂布方法等中适当选择使用。具体而言,可以列举丝网印刷等印刷法、喷墨法等。此外,在组合使用掩模材料、蚀刻法等的情况下,也可以为浸渍法、旋涂法、刷涂法、喷雾法、刮板法、辊涂法等方法。

[0060] 钝化膜形成用组合物在半导体基板上的赋予量没有特别限制。例如,优选按照使所形成的钝化膜的膜厚达到后述膜厚的方式进行适当选择。

[0061] 上述制造方法优选在形成上述组合物层的工序之前进一步具有在半导体基板上赋予碱水溶液的工序。即,优选在将钝化膜形成用组合物赋予到半导体基板上之前用碱水溶液洗涤半导体基板的表面。通过用碱水溶液进行洗涤,可以除去存在于半导体基板表面的有机物、微粒等,并且使钝化效果进一步提高。

[0062] 作为利用碱水溶液的洗涤方法,可以例示通常已知的RCA洗涤等。例如,将半导体基板浸渍于氨水-过氧化氢水的混合溶液中,并在60℃~80℃下进行处理,由此可以除去有机物、微粒等并进行洗涤。洗涤时间优选为10秒钟~10分钟,进一步优选为30秒钟~5分钟。

[0063] 对由钝化膜形成用组合物形成的组合物层进行热处理而在半导体基板上形成来源于上述组合物层的热处理物层,从而可以在半导体基板上形成钝化膜。

[0064] 关于组合物层的热处理条件,只要能够将组合物层中包含的有机铝化合物转换成作为其热处理物的氧化铝(Al_2O_3),则没有特别限定。其中,优选能够形成不具有特定结晶结构的无定形状的 Al_2O_3 层的热处理条件。通过使半导体基板钝化膜由无定形状的 Al_2O_3 层构成,可以更有效地使半导体基板钝化膜带负电荷,并且可以获得更优异的钝化效果。该热处理工序还可以分为干燥工序和退火工序。虽然在干燥工序后不能获得钝化效果,但在退火工序后能够获得钝化效果。具体而言,退火温度优选为400℃~900℃,更优选为450℃~800℃。此外,退火时间可以根据退火温度等进行适当选择。例如,可以设为0.1小时~10小时,优选为0.2小时~5小时。

[0065] 利用上述制造方法制造的钝化膜的膜厚没有特别限制,可以根据目的进行适当选择。例如优选为5nm~50μm,更优选为10nm~30μm,进一步优选为15nm~20μm。

[0066] 另外,所形成的钝化膜的膜厚通过使用触针式高度差-表面形状测定装置(例如Ambios公司制)并按照常规方法来进行测定。

[0067] 钝化膜的形状没有特别限制,可以根据需要设定为所需形状。钝化膜既可以形成在半导体基板的整面,也可以仅形成在一部分区域。

[0068] 上述带钝化膜的半导体基板的制造方法可以在赋予钝化膜形成用组合物之后且形成钝化膜的工序之前进一步具有对由钝化膜形成用组合物形成的组合物层进行干燥处理的工序。通过对组合物层进行干燥处理,能够形成具有更均匀的钝化效果的钝化膜。

[0069] 对组合物层进行干燥处理的工序只要能够将可能包含在钝化膜形成用组合物中的溶剂的至少一部分除去,则没有特别限制。干燥处理例如可以设为在30℃~250℃下进行1分钟~60分钟的干燥处理,优选为在40℃~220℃下进行3分钟~40分钟的干燥处理。此

外,干燥处理既可以在常压下进行,也可以在减压下进行。

[0070] 此外,在本发明的制造方法中,也可以在形成电极的工序之前在半导体基板上形成钝化膜。此时,优选在不会使作为钝化膜所形成的氧化铝由无定形状态变为结晶状态的条件形成电极。具体而言,可以为如下的制造方法。

[0071] 在半导体基板上赋予包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物而以所需形状形成组合物层。由上述钝化膜形成用组合物形成的组合物层的形状没有特别限制,可以根据需要进行适当选择。其中,优选为在上述半导体基板上选择性地赋予至除预定形成电极的区域以外的区域的工序,更优选为选择性地赋予至除半导体基板和电极接触的预定区域以外的区域的工序。由此,可以在形成钝化膜后以所需形状形成电极。另外,上述钝化膜形成用组合物的详细情况将于后文进行叙述。

[0072] 关于在半导体基板上赋予上述钝化膜形成用组合物而形成组合物层的方法,只要能够以所需形状形成组合物层,则没有特别限制,可以根据需要从公知的涂布方法等中适当选择使用。具体而言,可以列举丝网印刷等印刷法、喷墨法等。此外,在组合使用掩模材料、蚀刻法等的情况下,也可以为浸渍法、旋涂法、刷涂法、喷雾法、刮板法、辊涂法等方法。

[0073] 钝化膜形成用组合物在半导体基板上的赋予量没有特别限制。例如,可以按照使所形成的钝化膜的膜厚达到后述膜厚的方式进行适当选择。

[0074] 上述制造方法优选在形成上述组合物层的工序之前进一步具有在半导体基板上赋予碱水溶液的工序。即,优选在将上述钝化膜形成用组合物赋予到半导体基板上之前用碱水溶液洗涤半导体基板的表面。通过用碱水溶液进行洗涤,可以除去存在于半导体基板表面的有机物、微粒等,并且使钝化效果进一步提高。

[0075] 作为利用碱水溶液的洗涤方法,可以例示通常已知的RCA洗涤等。例如,将半导体基板浸渍于氨水-过氧化氢水的混合溶液中,并在60℃~80℃下进行处理,由此可以除去有机物及微粒并进行洗涤。洗涤时间优选为10秒钟~10分钟,进一步优选为30秒钟~5分钟。

[0076] 对由上述半导体基板钝化膜形成用组合物形成的组合物层进行热处理而在半导体基板上形成来源于上述组合物层的热处理物层,从而可以在半导体基板上形成钝化膜。

[0077] 关于组合物层的热处理条件,只要能够将组合物层中包含的有机铝化合物变换成作为其热处理物的氧化铝(Al_2O_3),则没有特别限定。其中,优选能够形成不具有特定结晶结构的无定形状的 Al_2O_3 层的热处理条件。通过使半导体基板钝化膜由无定形状的 Al_2O_3 层构成,可以更有效地使半导体基板钝化膜带负电荷,并且可以获得更优异的钝化效果。具体而言,退火温度优选为400℃~900℃,更优选为450℃~800℃。此外,退火时间可以根据退火温度等进行适当选择。例如,可以设为0.1小时~10小时,优选为0.2小时~5小时。

[0078] 利用上述制造方法制造的钝化膜的膜厚没有特别限制,可以根据目的进行适当选择。例如优选为5nm~50μm,更优选为10nm~30μm,进一步优选为15nm~20μm。另外,所形成的钝化膜的膜厚通过使用触针式高度差-表面形状测定装置(例如Ambios公司制)并按照常规方法来进行测定。

[0079] 在半导体基板上形成电极的工序优选包括:在半导体基板上赋予电极形成用组合物而形成电极形成用组合物层的工序;和对电极形成用组合物层进行烧结而形成电极的工序。形成电极形成用组合物层的工序优选为至少在半导体基板上的未形成钝化膜的区域赋予电极形成用组合物的工序。

[0080] 作为上述电极形成用组合物,可以根据需要从通常使用的电极形成用组合物中适当选择使用。作为电极形成用组合物,具体而言,可以列举由各公司销售的用于太阳能电池电极用途的银糊剂、铝糊剂、铜糊剂等。

[0081] 此外,在半导体基板上形成电极形成用组合物层的方法只要能够形成为所需的形状,则没有特别限制,可以根据需要从公知的涂布方法等中适当选择使用。具体而言,可以列举丝网印刷等印刷法、喷墨法等。此外,在组合使用掩模材料、蚀刻法等的情况下,也可以为浸渍法、旋涂法、刷涂法、喷雾法、刮板法、辊涂法等方法。

[0082] 电极形成用组合物在半导体基板上的赋予量没有特别限制,可以根据所形成的电极的形状等进行适当选择。上述制造方法优选在上述形成组合物层的工序之前进一步具有在半导体基板上赋予碱水溶液的工序。

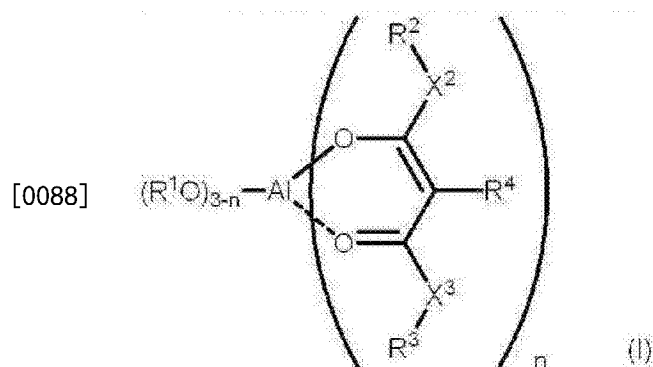
[0083] 对形成在半导体基板上的电极形成用组合物层进行烧结而形成电极。烧结的条件优选在不会使作为钝化膜所形成的氧化铝由无定形状态变为结晶状态的条件范围内根据所使用的电极形成用组合物进行适当选择。例如在600℃~850℃下烧结1秒钟~60秒钟时,基本不会发生向结晶状态的变化。

[0084] 此外,在本发明的制造方法中,也可以在形成电极之前在半导体基板上赋予上述钝化膜形成用组合物,在进行除去溶剂的目的等的干燥处理之后且对组合物层进行退火而形成钝化膜之前,在半导体基板上赋予电极形成用组合物层而形成电极形成用组合物层。此时,关于对电极形成用组合物层进行烧结而形成电极的工序和对钝化膜形成用组合物层进行热处理而形成钝化膜的工序,何者在前均可,此外也可以同时进行。

[0085] 利用上述制造方法制造的带钝化膜的半导体基板可以应用于太阳能电池元件、发光二极管元件等。例如,通过应用于太阳能电池元件,可以获得转换效率优异的太阳能电池元件。

[0086] 下面,对可以应用于上述制造方法的钝化膜形成用组合物进行说明。

[0087] 上述钝化膜形成用组合物优选包含至少一种有机铝化合物且还包含至少一种树脂,更优选包含至少一种下述通式(I)所示的有机铝化合物和至少一种树脂。钝化膜形成用组合物可以根据需要进一步包含其它成分



[0089] 式中, R^1 分别独立地表示碳原子数1~8的烷基。 n 表示0~3的整数。 X^2 及 X^3 分别独立地表示氧原子或亚甲基。 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烷基。在此, R^1 ~ R^4 、 X^2 及 X^3 中的任一者存在多个时,存在的多个以同一符号所示的基团可以分别相同或不同。

[0090] 通过使钝化膜形成用组合物包含特定的有机铝化合物和树脂,可以容易地形成所

需形状的组合层,因此使能够在所需区域选择性地形成钝化膜的图案形成性优异。此外,由于钝化膜形成用组合物包含特定的有机铝化合物而构成,因此使经时性的保存稳定性优异。

[0091] 此外,可以通过经时的粘度变化来评价钝化膜形成用组合物的稳定性。具体而言,可以通过比较刚制备后(12小时以内)的钝化膜形成用组合物在剪切速度 1.0s^{-1} 时的剪切粘度(η^0)和在 25°C 下保存30天后的钝化膜形成用组合物在剪切速度 1.0s^{-1} 时的剪切粘度(η^{30})来进行评价,例如可以通过经时的粘度变化率(%)来进行评价。经时的粘度变化率(%)通过刚制备后与30天后的剪切粘度之差的绝对值除以刚制备后的剪切粘度而获得,具体而言,可以通过下式而算出。钝化膜形成用组合物的粘度变化率优选为30%以下,更优选为20%以下,进一步优选为10%以下。

[0092] 粘度变化率(%) = $|\eta^{30} - \eta^0| / \eta^0 \times 100$ (式)

[0093] (有机铝化合物)

[0094] 上述钝化膜形成用组合物包含至少一种上述通式(I)所示的有机铝化合物。上述有机铝化合物是被称为烷醇铝(aluminium alkoxide)、铝螯合物等的化合物,优选在烷醇铝结构的基础上还具有铝螯合物结构。此外,如Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujitsu Ronbunshi、97(1989)369-399所记载那样,上述有机铝化合物通过热处理而成为氧化铝(Al_2O_3)。

[0095] 对于钝化膜形成用组合物可以通过含有通式(I)所示的有机铝化合物而形成具有优异钝化效果的钝化膜的理由,本发明人等考虑如下。

[0096] 认为:通过对含有特定结构的有机铝化合物的钝化膜形成用组合物进行热处理而形成的氧化铝容易成为无定形态,而产生铝原子的缺陷等,因此可以在与半导体基板的界面附近具有较大的负固定电荷。并且认为:该较大的负固定电荷在半导体基板的界面附近产生电场,因此可以降低少数载流子的浓度,结果使界面上的载流子再结合速度受到抑制,因此可以形成具有优异钝化效果的钝化膜。

[0097] 此外,具有较大的负固定电荷的原因还被认为是由于在与半导体基板的界面附近产生了4配位氧化铝层。在此,关于作为负固定电荷的原因的4配位氧化铝层在半导体基板表面上的状态,可以通过利用扫描型透射电子显微镜(STEM、Scanning Transmission electron Microscope)的电子能量损耗能谱法(EELS、Electron Energy Loss Spectroscopy)的分析,对半导体基板的剖面调查结合方式。4配位氧化铝被认为是二氧化硅(SiO_2)的中心由硅同晶置换(isomorphous substitution)成铝的结构,并已知如沸石、粘土那样在二氧化硅和氧化铝的界面形成成为负电荷源。

[0098] 另外,所形成的氧化铝的状态可以通过测定X射线衍射谱图(XRD、X-ray diffraction)来进行确认。例如,可以因XRD不显示特定的衍射图案而确认为无定形结构。此外,氧化铝具有的负固定电荷可以通过CV法(Capacitance Voltage measurement,电容电压测量法)进行评价。但是,对于由上述钝化膜形成用组合物形成的包含氧化铝的热处理物层而言,其由CV法获得的表面能级密度的值有时大于由ALD、CVD法形成的氧化铝层。但是,由上述钝化膜形成用组合物形成的钝化膜的电场效应大且少数载流子的浓度降低,使表面寿命 τ_s 变大。因此,表面能级密度相对而言不成为问题。

[0099] 通式(I)中, R^1 分别独立地表示碳原子数1~8的烷基。 R^1 所示的烷基既可以是直链

状,也可以是支链状。作为 R^1 所示的烷基,具体而言,可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基、乙基己基等。其中,从保存稳定性和钝化效果的观点出发, R^1 所示的烷基优选为碳原子数1~8的未取代的烷基,更优选为碳原子数1~4的未取代的烷基。

[0100] 通式(I)中, n 表示0~3的整数。从保存稳定性的观点出发, n 优选为1~3的整数,更优选为1或3。此外, X^2 及 X^3 分别独立地表示氧原子或亚甲基。从保存稳定性的观点出发,优选使 X^2 及 X^3 中的至少一者为氧原子。

[0101] 通式(I)中的 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烷基。 R^2 、 R^3 及 R^4 所示的烷基既可以是直链状,也可以是支链状。作为 R^2 、 R^3 及 R^4 所示的烷基,具体而言,可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基、乙基己基等。

[0102] 其中,从保存稳定性和钝化效果的观点出发,优选使 R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子或碳原子数1~8的未取代的烷基,更优选为氢原子或碳原子数1~4的未取代的烷基。

[0103] 此外,从保存稳定性和钝化效果的观点出发, R^4 优选为氢原子或碳原子数1~8的未取代的烷基,更优选为氢原子或碳原子数1~4的未取代的烷基。

[0104] 从保存稳定性和钝化效果的观点出发,通式(I)所示的有机铝化合物优选为选自 n 为0、 R^1 分别独立地为碳原子数1~4的烷基的化合物以及 n 为1~3、 R^1 分别独立地为碳原子数1~4的烷基、 X^2 及 X^3 中的至少一者为氧原子、 R^2 及 R^3 分别独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基、 R^4 为氢原子或碳原子数1~4的烷基的化合物中的至少一种,更优选为选自 n 为0、 R^1 为碳原子数1~4的未取代的烷基的化合物以及 n 为1~3、 R^1 为碳原子数1~4的未取代的烷基、 X^2 及 X^3 中的至少一者为氧原子、上述氧原子所结合的 R^2 或 R^3 为碳原子数1~4的烷基并且在 X^2 或 X^3 为亚甲基时上述亚甲基所结合的 R^2 或 R^3 为氢原子、 R^4 为氢原子的化合物中的至少一种。

[0105] 作为通式(I)所示的 n 为0的有机铝化合物即三烷醇铝,具体而言,可以列举三甲氧基铝、三乙氧基铝(乙醇铝)、三异丙氧基铝(异丙醇铝)、三仲丁氧基铝(仲丁醇铝)、单仲丁氧基二异丙氧基铝(单仲丁氧基二异丙醇铝)、三叔丁氧基铝、三正丁氧基铝等。

[0106] 此外,通式(I)所示的 n 为1~3的有机铝化合物可以通过将上述三烷醇铝和具有2个羰基的特定结构的化合物混合来制备。此外,也可以使用市售的铝螯合化合物。

[0107] 在将上述三烷醇铝和具有2个羰基的化合物混合时,三烷醇铝的烷醇基的至少一部分与具有2个羰基的化合物发生置换而形成铝螯合物结构。此时可以根据需要存在溶剂,此外,也可以进行加热处理或添加催化剂。通过使烷醇铝结构的至少一部分置换为铝螯合物结构,从而使有机铝化合物对于水解、聚合反应的稳定性提高,并且使含有其的钝化膜形成用组合物的保存稳定性进一步提高。

[0108] 作为上述具有2个羰基的特定结构的化合物,从保存稳定性的观点出发,优选为选自 β -二酮化合物、 β -酮酯化合物及丙二酸二酯中的至少一种。作为上述具有2个羰基的特定结构的化合物,具体而言,可以列举:乙酰丙酮、3-甲基-2,4-戊二酮、2,3-戊二酮、3-乙基-2,4-戊二酮、3-丁基-2,4-戊二酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、2,6-二甲基-3,5-庚二酮、6-甲基-2,4-庚二酮等 β -二酮化合物;乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丙酯、乙酰乙酸异丁酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸戊酯、乙酰乙酸异戊酯、乙酰乙酸己酯、乙酰乙酸正辛酯、乙酰乙酸庚酯、乙酰乙酸3-戊酯、2-乙酰基庚酸乙酯、2-丁基乙酰乙酸乙酯、4,4-二甲基-3-氧代戊酸乙酯、4-甲基-3-氧代戊酸乙酯、2-乙基乙酰乙酸乙酯、己基

乙酰乙酸乙酯、4-甲基-3-氧代戊酸甲酯、乙酰乙酸异丙酯、3-氧代己酸乙酯、3-氧代戊酸乙酯、3-氧代戊酸甲酯、3-氧代己酸甲酯、2-甲基乙酰乙酸乙酯、3-氧代庚酸乙酯、3-氧代庚酸甲酯、4,4-二甲基-3-氧代戊酸甲酯等 β -酮酯化合物；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丙酯、丙二酸二异丙酯、丙二酸二丁酯、丙二酸二叔丁酯、丙二酸二己酯、丙二酸叔丁基乙酯、甲基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、仲丁基丙二酸二乙酯、异丁基丙二酸二乙酯、1-甲基丁基丙二酸二乙酯等丙二酸二酯等。

[0109] 在上述有机铝化合物具有铝螯合物结构时，只要铝螯合物结构的数目为1~3，则没有特别限定。其中，从保存稳定性的观点出发，优选为1或3。铝螯合物结构的数目例如可以通过适当调整上述三烷醇铝和具有2个羰基的化合物的混合比率来进行控制。此外，也可以从市售的铝螯合化合物中适当选择具有所需结构的化合物。

[0110] 在通式(I)所示的有机铝化合物中，从热处理时的反应性和制成组合物时的保存稳定性的观点出发，具体而言，优选使用n为1~3的有机铝化合物，更优选使用选自乙基乙酰乙酸二异丙醇铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、单乙酰丙酮酸二(乙基乙酰乙酸)铝及三(乙酰丙酮酸)铝中的至少一种，进一步优选使用乙基乙酰乙酸二异丙醇铝。

[0111] 可以利用通常使用的分析方法来确认上述有机铝化合物中的铝螯合物结构的存在。例如可以使用红外分光光谱、核磁共振光谱、熔点等进行确认。

[0112] 上述钝化膜形成用组合物中包含的上述有机铝化合物的含量可以根据需要进行适当选择。例如，从保存稳定性和钝化效果的观点出发，在钝化膜形成用组合物中，有机铝化合物的含有率可以设为1质量%~70质量%，优选为3质量%~60质量%，更优选为5质量%~50质量%，进一步优选为10质量%~30质量%。

[0113] 有机铝既可以为液状，也可以为固体，并没有特别限制。从钝化效果和保存稳定性的观点出发，通过使有机铝为常温下的稳定性、以及溶解性或分散性良好的常温下的稳定性、以及溶解性或分散性良好的化合物，可以进一步提高所形成的钝化膜的均匀性，并且可以稳定地获得所需的钝化效果。

[0114] (树脂)

[0115] 上述钝化膜形成用组合物优选包含至少一种树脂。通过包含树脂，从而使在半导体基板上赋予上述钝化膜形成用组合物而形成的组合物层的形状稳定性进一步提高，可以在形成有上述组合物层的区域按照所需形状更具选择性地形成钝化膜。

[0116] 上述树脂的种类没有特别限制。其中，树脂优选为在半导体基板上赋予钝化膜形成用组合物时能够将粘度调整成可形成良好图案的范围的树脂。作为上述树脂，具体而言，可以列举：聚乙烯醇树脂；聚丙烯酰胺树脂；聚乙烯酰胺树脂；聚乙基吡咯烷酮树脂；聚环氧乙烷树脂；聚磺酸树脂；丙烯酰胺烷基磺酸树脂；纤维素；纤维素醚、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素等纤维素树脂；明胶及明胶衍生物；淀粉及淀粉衍生物；海藻酸钠类；黄原胶及黄原胶衍生物；瓜尔胶及瓜尔胶衍生物；硬葡聚糖及硬葡聚糖衍生物；黄蓍胶及黄蓍胶衍生物；糊精及糊精衍生物；(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酸烷基酯树脂、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯树脂等(甲基)丙烯酸酯树脂等(甲基)丙烯酸类树脂；丁二烯树脂；苯乙烯树脂；硅氧烷树脂；丁缩醛树脂；这些物质的共聚物等等。

[0117] 在这些树脂中，从保存稳定性和图案形成性的观点出发，优选使用不具有酸性及碱性的官能团的中性树脂，从即使在含量少时也能够易于调节粘度及触变性的观点出发，

更优选使用纤维素衍生物。

[0118] 此外,这些树脂的分子量没有特别限制,优选鉴于组合物的所需粘度进行适当调整。从保存稳定性和图案形成性的观点出发,上述树脂的重均分子量优选为100~10000000,更优选为1000~5000000。另外,树脂的重均分子量通过使用标准聚苯乙烯的标准曲线由使用GPC(凝胶渗透色谱法)测得的分子量分布进行换算而求出。

[0119] 这些树脂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0120] 上述树脂在半导体基板钝化膜形成用组合物中的含有率可以根据需要进行适当选择。例如在基板钝化膜形成用组合物中,树脂的含有率优选为0.1质量%~30质量%。从表现出更容易形成图案的触变性的观点出发,树脂的含有率更优选为1质量%~25质量%,更优选为1.5质量%~20质量%,进一步优选为1.5质量%~10质量%。

[0121] 此外,上述钝化膜形成用组合物中的上述有机铝化合物和上述树脂的含有比率可以根据需要进行适当选择。其中,从图案形成性和保存稳定性的观点出发,树脂相对于有机铝化合物的含有比率(树脂/有机铝化合物)优选为0.001~1000,更优选为0.01~100,进一步优选为0.1~1。

[0122] (溶剂)

[0123] 上述钝化膜形成用组合物优选含有溶剂。通过使钝化膜形成用组合物含有溶剂,从而更容易调整粘度,使赋予性进一步提高,并且可以形成更均匀的热处理物层。对于上述溶剂没有特别限制,可以根据需要进行适当选择。对于上述溶剂没有特别限制,可以根据需要进行适当选择。其中,优选能够通过溶解上述有机铝化合物和上述树脂而形成均匀溶液的溶剂,更优选含有至少一种有机溶剂。

[0124] 作为溶剂,具体而言,可以列举:丙酮、甲乙酮、甲基正丙基酮、甲基异丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、甲基正己基酮、二乙基酮、二丙基酮、二异丁基酮、三甲基壬酮、环己酮、环戊酮、甲基环己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮等酮溶剂;二乙醚、甲基乙基醚、甲基正丙基醚、二异丙基醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二正丙基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇甲基正丙基醚、二乙二醇甲基正丁基醚、二乙二醇二正丙基醚、二乙二醇二正丁基醚、二乙二醇甲基正己基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三乙二醇甲基乙基醚、三乙二醇甲基正丁基醚、三乙二醇二正丁基醚、三乙二醇甲基正己基醚、四乙二醇二甲基醚、四乙二醇二乙基醚、四乙二醇甲基乙基醚、四乙二醇甲基正丁基醚、四乙二醇二正丁基醚、四乙二醇甲基正己基醚、四乙二醇二正丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二正丙基醚、丙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇甲基乙基醚、二丙二醇甲基正丁基醚、二丙二醇二正丙基醚、二丙二醇二正丁基醚、二丙二醇甲基正己基醚、三丙二醇二甲基醚、三丙二醇二乙基醚、三丙二醇甲基乙基醚、三丙二醇甲基正丁基醚、三丙二醇二正丁基醚、三丙二醇甲基正己基醚、四丙二醇二甲基醚、四丙二醇二乙基醚、四丙二醇甲基乙基醚、四丙二醇甲基正丁基醚、四丙二醇二正丁基醚、四丙二醇甲基正己基醚、四丙二醇二正丁基醚等醚溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸正戊酯、乙酸仲戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、乙酸苄酯、乙酸环己酯、乙酸甲基环己酯、乙酸壬酯、乙酰乙酸

甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸二乙二醇甲基醚酯、乙酸二乙二醇单乙基醚酯、乙酸二丙二醇甲基醚酯、乙酸二丙二醇乙基醚酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧基三乙二醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸异戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、乙二醇甲基醚丙酸酯、乙二醇乙基醚丙酸酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等酯溶剂；乙腈、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-丙基吡咯烷酮、N-丁基吡咯烷酮、N-己基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜等非质子极性溶剂；甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、2-甲基丁醇、仲戊醇、叔戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、仲己醇、2-乙基丁醇、仲庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、仲辛醇、正壬醇、正癸醇、仲十一烷醇、三甲基壬醇、仲十四烷醇、仲十七烷醇、苯酚、环己醇、甲基环己醇、苄醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等醇溶剂；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单苯基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单正丁基醚、二乙二醇单正己基醚、乙氧基三乙二醇、四乙二醇单正丁基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚等二醇单醚系溶剂； α -蒎烯、 β -蒎烯等蒎烯， α -萜品烯等萜品烯， α -萜品醇等萜品醇，月桂烯、别罗勒烯、柠檬烯、二戊烯、松油醇 (terpineol)、香芹酮、罗勒烯、水芹烯等萜烯溶剂；水等。这些溶剂可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0125] 其中，从对半导体基板的赋予性及图案形成性的观点出发，上述溶剂优选包含选自萜烯系溶剂、酯系溶剂及醇系溶剂中的至少一种，更优选包含选自萜烯系溶剂中的至少一种。

[0126] 钝化膜形成用组合物中的溶剂的含量考虑赋予性、图案形成性、保存稳定性而决定。例如，从组合物的赋予性和图案形成性的观点出发，在钝化膜形成用组合物中，溶剂的含量优选为5质量%~98质量%，更优选为10质量%~95质量%。

[0127] 对于上述钝化膜形成用组合物而言，从保存稳定性的观点出发，酸性化合物及碱性化合物的含有率在钝化膜形成用组合物中分别优选为1质量%以下，更优选为0.1质量%以下。

[0128] 作为上述酸性化合物，可以列举布朗斯台德酸 (bronsted acid) 及路易斯酸。具体而言，可以列举：盐酸、硝酸等无机酸；乙酸等有机酸等。此外，作为碱性化合物，可以列举布朗斯台德碱及路易斯碱。具体而言，可以列举：碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物等无机碱；三烷基胺、吡啶等有机碱等。

[0129] 上述钝化膜形成用组合物的粘度没有特别限制，可以根据对半导体基板的赋予方法等进行适当选择。例如可以设为 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。其中，从图案形成性的观点出发，优选为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。另外，上述粘度使用旋转式剪切粘度计在 25°C 下以剪切速度 1.0s^{-1} 进行测定。

[0130] 此外，上述钝化膜形成用组合物的剪切粘度没有特别限制。其中，从图案形成性的观点出发，剪切速度 1.0s^{-1} 时的剪切粘度 η_1 除以剪切速度 10s^{-1} 时的剪切粘度 η_2 而算出的触变比 (η_1/η_2) 优选为 $1.05\sim 100$ ，更优选为 $1.1\sim 50$ 。另外，剪切粘度使用安装有锥板 (直径 50mm 、锥角 1°) 的旋转式剪切粘度计在温度 25°C 下进行测定。

[0131] 上述半导体基板钝化膜形成用组合物的制造方法没有特别限制。例如,可以利于通常使用的混合方法将有机铝化合物、树脂和根据需要的溶剂混合,从而制造上述半导体基板钝化膜形成用组合物。此外,还可以通过在将树脂溶解于溶剂后将其与有机铝化合物混合来制造上述半导体基板钝化膜形成用组合物。

[0132] 进而,还可以通过将烷醇铝、能够与铝形成螯合物的化合物混合来制备上述有机铝化合物。此时,可以适当使用溶剂,也可以进行加热处理。还可以通过将这样制备的有机铝化合物和树脂或包含树脂的溶液混合来制造钝化膜形成用组合物。

[0133] 另外,上述钝化膜形成用组合物中包含的成分及各成分的含量可以使用TG/DTA等热分析、NMR、IR等光谱分析、HPLC、GPC等色谱分析等进行确认。

[0134] <带钝化膜的半导体基板>

[0135] 本发明的带钝化膜的半导体基板是利用上述制造方法制造的基板,其具有半导体基板和设置在上述半导体基板上的包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物的热处理物层。此外,上述带钝化膜的半导体基板通过具有钝化膜、即由上述钝化膜形成用组合物的热处理物形成的层而显示优异的钝化效果。

[0136] 上述带钝化膜的半导体基板可以应用于太阳能电池元件、发光二极管元件等。例如,通过应用于太阳能电池元件,可以获得转换效率优异的太阳能电池元件。

[0137] <太阳能电池元件的制造方法>

[0138] 本发明的太阳能电池元件的制造方法,其包括:在具有将p型层及n型层接合而成的pn结的半导体基板上的选自p型层及n型层中的至少1种层上形成电极的工序;在上述半导体基板的形成上述电极的一面或两个面上赋予包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物而形成组合物层的工序;和对上述组合物层进行热处理而形成钝化膜的工序。上述太阳能电池元件的制造方法还可以根据需要进一步具有其它工序。

[0139] 通过使用上述钝化膜形成用组合物,能够以简便的方法制造具备具有优异钝化效果的半导体基板钝化膜、且转换效率优异的太阳能电池元件。进而,可以在形成有电极的半导体基板上按照所需形状形成半导体基板钝化膜,使太阳能电池元件的生产率优异。

[0140] 本发明中,上述形成电极的工序既可以在上述形成组合物层的工序之前进行,也可以在形成组合物层或形成钝化膜的工序之后进行。从获得更优异的钝化效果的观点出发,上述形成电极的工序优选在上述形成组合物层的工序之前进行。

[0141] 在选自p型层及n型层中的至少1种层上形成电极的工序可以通过从通常使用的电极形成方法中适当选择来进行。例如,在半导体基板上的所需区域赋予银糊剂、铝糊剂等电极形成用糊剂,并根据需要进行烧结,由此可以形成电极。另外,电极的形成方法的详细情况如前所述。

[0142] 设置上述钝化膜的半导体基板的面既可以是p型层,也可以是n型层。其中,从转换效率的观点出发,优选为p型层。

[0143] 使用上述钝化膜形成用组合物而形成钝化膜的方法的详细情况与上述的带钝化膜的半导体基板的制造方法相同,优选的方式也相同。

[0144] 形成于上述半导体基板上的半导体基板钝化膜的厚度没有特别限制,可以根据目的进行适当选择。例如优选为5nm~50 μ m,更优选为10nm~30 μ m,进一步优选为15nm~20 μ m。

[0145] <太阳能电池元件>

[0146] 本发明的太阳能电池元件为利用上述太阳能电池元件的制造方法制造的太阳能电池元件,其具有:将p型层及n型层进行pn接合而成的半导体基板;设置于上述半导体基板上的整面或一部分的钝化膜,上述钝化膜为包含有机铝化合物的钝化膜形成用组合物的热处理物层;和配置于上述半导体基板的选自上述p型层及上述n型层中的1种以上的层上的电极。上述太阳能电池元件还可以根据需要进行进一步具有其它构成要素。

[0147] 本发明的太阳能电池元件通过具有利用上述太阳能电池元件的制造方法形成的钝化膜,从而使转换效率优异。

[0148] 太阳能电池元件的形状、大小没有限制。例如,优选为边长是125mm~156mm的正方形。

[0149] 以下参照附图对本发明的实施方式进行了说明。

[0150] 图1是以剖视图形式示意性表示具有本实施方式的半导体基板钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的一例的工序图。但是,该工序图对本发明没有任何限制。

[0151] 如图1的(a)所示,在p型半导体基板1的表面附近形成n⁺型扩散层2,并且在最表面形成防反射膜3。作为防反射膜3,可以列举氮化硅膜、氧化钛膜等。在防反射膜3与p型半导体基板1之间可以进一步存在氧化硅等的表面保护膜(未图示)。此外,可以使用本发明的半导体基板钝化膜作为表面保护膜。

[0152] 接着,如图1的(b)所示,在背面的一部分区域涂布铝电极糊剂等形成背面电极5的材料后,进行烧结而形成背面电极5,并且使铝原子扩散到p型半导体基板1中而形成p⁺型扩散层4。

[0153] 接着,如图1的(c)所示,在受光面侧涂布电极形成用糊剂后,进行热处理而形成表面电极7。通过使用含有具有烧通(fire through)性的玻璃粉末的物质作为电极形成用糊剂,可以如图1的(c)所示那样贯通防反射膜3,并在n⁺型扩散层2上形成表面电极7而得到欧姆接触。

[0154] 最后,如图1的(d)所示,在除形成有背面电极5的区域以外的背面p型层上赋予钝化膜形成用组合物而形成组合物层。赋予可以通过例如丝网印刷等来进行。对形成于p型层上的组合物层进行热处理而形成钝化膜6。通过在背面p型层上形成由上述钝化膜形成用组合物形成的钝化膜6,可以制造发电效率优异的太阳能电池元件。

[0155] 在利用包括图1所示制造工序的制造方法制造的太阳能电池元件中,可以将由铝等形成的背面电极制成点接触结构,并且可以降低基板的翘曲等。进而,通过使用上述钝化膜形成用组合物,能够仅在除形成有电极的区域以外的p型层上以优异的生产率形成钝化膜。

[0156] 此外,图1的(d)中示出了仅在背面部分形成钝化膜的方法,但也可以在除半导体基板1的背面侧以外的侧面也赋予钝化膜形成用组合物并对其进行热处理,从而在半导体基板1的侧面(边缘)也形成钝化膜(未图示)。由此,能够制造发电效率更优异的太阳能电池元件。

[0157] 此外,还可以在背面部分不形成半导体基板钝化膜而仅在侧面涂布本发明的半导体基板钝化膜形成用组合物并对其进行热处理,从而形成半导体基板钝化膜。本发明的半导体基板钝化膜形成用组合物在用于像侧面那样的结晶缺陷多的位置时,其效果特别大。

[0158] 图1中对在电极形成后形成钝化膜的方式进行了说明,但也可以在形成钝化膜后

进一步利用蒸镀等在所需的区域形成铝等的电极。

[0159] 图2是以剖视图形式示意性表示具有本实施方式的钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的另一例的工序图。具体而言,图2是以剖视图形式说明包括如下工序的工序图:使用铝电极糊剂或者能够利用热扩散处理形成 p^+ 型扩散层的 p 型扩散层形成用组合物来形成 p^+ 型扩散层后,除去铝电极糊剂的烧结物或 p^+ 型扩散层形成用组合物的热处理物。在此,作为 p 型扩散层形成用组合物,例如可以列举含有含受主元素物质和玻璃成分的组合物。

[0160] 如图2的(a)所示,在 p 型半导体基板1的表面附近形成 n^+ 型扩散层2,在表面形成防反射膜3。作为防反射膜3,可以列举氮化硅膜、氧化钛膜等。

[0161] 接着,如图2的(b)所示,在背面的一部分区域涂布 p^+ 型扩散层形成用组合物后,进行热处理而形成 p^+ 型扩散层4。在 p^+ 型扩散层4上形成 p^+ 型扩散层形成用组合物的热处理物8。

[0162] 在此,可以使用铝电极糊剂代替 p 型扩散层形成用组合物。在使用铝电极糊剂的情况下,在 p^+ 型扩散层4上形成铝电极8。

[0163] 接着,如图2的(c)所示,利用蚀刻等方法除去形成于 p^+ 型扩散层4上的 p 型扩散层形成用组合物的热处理物8或铝电极8。

[0164] 接着,如图2的(d)所示,在受光面(表面)及背面的一部分区域选择性地涂布电极形成用糊剂后,进行烧结而在受光面(表面)形成表面电极7,并且在背面形成背面电极5。通过使用含有具有烧通性的玻璃粉末的物质作为涂布于受光面侧的电极形成用糊剂,可以如图2的(c)所示那样贯通防反射膜3,并在 n^+ 型扩散层2上形成表面电极7而得到欧姆接触。

[0165] 此外,由于在形成背面电极的区域已经形成 p^+ 型扩散层4,因此用于形成背面电极5的电极形成用糊剂并不限于铝电极糊剂,也可以使用银电极糊剂等能够形成更低电阻的电极的电极用糊剂。由此,也能够进一步提高发电效率。

[0166] 最后,如图2的(e)所示,在除形成有背面电极5的区域以外的背面 p 型层上赋予钝化膜形成用组合物而形成组合物层。赋予可以通过例如丝网印刷等涂布法来进行。对形成于 p 型层上的组合物层进行热处理而形成钝化膜6。通过在背面的 p 型层上形成由上述钝化膜形成用组合物形成的钝化膜6,可以制造发电效率优异的太阳能电池元件。

[0167] 此外,图2的(e)中示出仅在背面部分形成钝化膜的方法,但也可以在 p 型半导体基板1的除背面侧以外的侧面也涂布钝化膜形成用材料并对其进行热处理,从而在 p 型半导体基板1的侧面(边缘)也形成钝化膜(未图示)。由此,能够制造发电效率更优异的太阳能电池元件。

[0168] 此外,还可以在背面部分不形成钝化膜而仅在侧面赋予钝化膜形成用组合物并对其进行热处理,从而形成钝化膜。上述钝化膜形成用组合物在用于像侧面那样的结晶缺陷多的位置时,其效果特别大。

[0169] 图2中对在电极形成后形成钝化膜的方式进行了说明,但也可以在形成钝化膜后进一步利用蒸镀等在所需的区域形成铝等的电极。

[0170] 在上述实施方式中对使用在受光面形成有 n^+ 型扩散层的 p 型半导体基板的情况进行了说明,但使用在受光面形成有 p^+ 型扩散层的 n 型半导体基板的情况下,也可以同样地制造太阳能电池元件。需要说明的是,此时,在背面侧形成 n^+ 型扩散层。

[0171] 进而,钝化膜形成用组合物也可以用于形成如图3所示那样仅在背面侧配置有电

极的背面电极型太阳能电池元件的受光面侧或背面侧的钝化膜6。

[0172] 如图3的示意剖视图所示,在p型半导体基板1的受光面侧的表面附近形成n⁺型扩散层2,在其表面形成钝化膜6及防反射膜3。作为防反射膜3,已知氮化硅膜、氧化钛膜等。此外,半导体基板钝化膜6通过赋予钝化膜形成用组合物并对其进行热处理来形成。

[0173] 在p型半导体基板1的背面侧的p⁺型扩散层4及n⁺型扩散层2上分别设置背面电极5,进而在背面的未形成电极的区域设置钝化膜6。

[0174] p⁺型扩散层4可以如上述那样通过在所需区域涂布p型扩散层形成用组合物或铝电极糊剂后对其进行热处理来形成。此外,n⁺型扩散层2可以通过例如在所需的区域涂布能够利用热扩散处理形成n⁺型扩散层的n型扩散层形成用组合物后对其进行热处理来形成。

[0175] 在此,作为n型扩散层形成用组合物,例如可以列举含有含施主元素物质和玻璃成分的组合物。

[0176] 分别设置在p⁺型扩散层4及n⁺型扩散层2上的背面电极5可以通过使用银电极糊剂等通常使用的电极形成用糊剂来形成。

[0177] 此外,设置在p⁺型扩散层4上的背面电极5也可以为使用铝电极糊剂与p⁺型扩散层4一起形成的铝电极。

[0178] 设置在背面的钝化膜6可以通过在未设置背面电极5的区域赋予钝化膜形成用组合物并对其进行烧成热处理来形成。

[0179] 此外,钝化膜6不仅可以形成在半导体基板1的背面,而且还可以形成在侧面(未图示)。

[0180] 在图3所示的背面电极型太阳能电池元件中,由于在受光面侧不具有电极,因此发电效率优异。进而,由于在背面的未形成电极的区域形成钝化膜,因此使转换效率更优异。

[0181] 图4是以剖视图形式示意性表示具有本实施方式的钝化膜的太阳能电池元件的制造方法的另一例的工序图。图4中,在具有防反射膜3和n⁺型扩散层2的p型半导体基板1上利用烧结同时或依次形成表面电极7和背面电极5后,在未形成电极的区域赋予钝化膜形成用组合物而形成钝化膜。

[0182] 如图4的(a)所示,在p型半导体基板1的表面附近形成n⁺型扩散层2,在最表面形成防反射膜3。作为防反射膜3,可以列举氮化硅膜、氧化钛膜等。在防反射膜3和p型半导体基板1之间可以进一步存在氧化硅等的表面保护膜(未图示)。此外,可以使用本发明的钝化膜作为表面保护膜。

[0183] 接着,如图4的(b)所示,在背面的一部分区域涂布铝电极糊剂等形成背面电极5的材料。此外,在受光面侧涂布电极形成用糊剂。对其进行烧结而形成背面电极5,并且使铝原子扩散到p型半导体基板1中而形成p⁺型扩散层4。同时形成表面电极7。通过使用包含具有烧通性的玻璃粉末的物质作为电极形成用糊剂,可以如图4的(b)所示那样贯通防反射膜3,并在n⁺型扩散层2上形成表面电极7而得到欧姆接触。

[0184] 最后,如图4的(c)所示,在除形成有背面电极5的区域以外的背面p型层上赋予钝化膜形成用组合物而形成组合物层。赋予可以通过例如丝网印刷等进行。对形成于p型层上的组合物层进行热处理而形成钝化膜6。通过在背面p型层上形成由上述钝化膜形成用组合物形成的钝化膜6,可以制造发电效率优异的太阳能电池元件。

[0185] 图5是以剖视图形式示意性表示具有本实施方式的钝化膜的太阳能电池元件的制

造方法的另一例的工序图。图5中,在形成背面电极5之前赋予半导体基板钝化膜形成用组合物而形成组合物层。

[0186] 如图5的(a)所示,在p型半导体基板1的表面附近形成 n^+ 型扩散层2,在最表面形成防反射膜3。作为防反射膜3,可以列举氮化硅膜、氧化钛膜等。在防反射膜3和p型半导体基板1之间可以进一步存在氧化硅等的表面保护膜(未图示)。此外,可以使用本发明的钝化膜作为表面保护膜。

[0187] 接着,如图5的(b)所示,在除形成背面电极5的预定区域以外的背面p型层上赋予钝化膜形成用组合物而形成组合物层。赋予可以通过例如丝网印刷等来进行。对形成于p型层上的组合物层进行热处理而形成钝化膜6。

[0188] 进而,如图5的(c)所示,在背面的一部分区域涂布铝电极糊剂等形成背面电极5的材料。此外,在受光面侧涂布电极形成用糊剂。对其进行烧结而形成背面电极5,并且使铝原子扩散到p型半导体基板1中而形成 p^+ 型扩散层4。此外,形成表面电极7。关于这些电极形成用糊剂的涂布顺序,何者在前均可。此外,烧结既可以同时进行,也可以按照涂布的顺序进行烧结而形成电极。此外,通过使用包含具有烧通性的玻璃粉末的物质作为电极7的电极形成用糊剂,可以如图5的(c)所示那样贯通防反射膜3,并在 n^+ 型扩散层2上形成表面电极7而得到欧姆接触。

[0189] 以上示出了使用p型半导体基板作为半导体基板的例子,但在使用n型半导体基板时也可以依照上述来制造转换效率优异的太阳能电池元件。

[0190] <太阳能电池>

[0191] 太阳能电池包含至少1种上述太阳能电池元件、并在太阳能电池元件的电极上配置布线材料而构成。太阳能电池还可以根据需要借助布线材料连接多个太阳能电池元件、并利用密封材料进行密封而构成。

[0192] 作为上述布线材料及密封材料,没有特别限制,可以从本技术领域通常使用的材料中进行适当选择。

[0193] 上述太阳能电池的大小没有限制。优选为 $0.5\text{m}^2 \sim 3\text{m}^2$ 。

[0194] 实施例

[0195] 以下,利用实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明不受这些实施例的限定。另外,只要没有特别声明,则“%”为质量基准。

[0196] <实施例1>

[0197] (半导体基板钝化膜形成用组合物的制备)

[0198] 将2.00g三仲丁氧基铝和2.01g萘品醇混合,制备成有机铝化合物溶液。另行将5.00g乙基纤维素和95.02g萘品醇混合,在 150°C 下搅拌1小时,制备成乙基纤维素溶液。将2.16g所获得的有机铝化合物溶液和3.00g乙基纤维素溶液混合,形成无色透明的溶液,由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合物1。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合物1中的含有率为2.9%,有机铝化合物的含有率为21%。

[0199] (钝化膜的形成)

[0200] 使用表面为镜面形状的单晶型p型硅基板(SUMCO制、50mm见方、厚度:625 μm)作为半导体基板。使用RCA洗涤液(关东化学制Frontier Cleaner-A01)在 70°C 下将硅基板浸渍洗涤5分钟,由此进行了前处理。

[0201] 然后,使用丝网印刷法,按照使干燥后的膜厚达到 $5\mu\text{m}$ 的方式在经过前处理的硅基板的整面上赋予上述获得的半导体基板钝化膜形成用组合物1,在 150°C 下进行3分钟干燥处理。接着,在 550°C 下进行1小时退火,然后在室温下放置冷却,由此制作了评价用基板。所形成的钝化膜的膜厚为 $0.35\mu\text{m}$ 。

[0202] (有效寿命的测定)

[0203] 使用寿命测定装置(日本施美乐博制WT-2000PVN),在室温下利用微波反射光电导衰减法对上述获得的评价用基板的有效寿命(μs)进行了测定。所获得的评价用基板的赋予了半导体基板钝化膜形成用组合物的区域的有效寿命为 $111\mu\text{s}$ 。

[0204] 对于获得的钝化膜形成用组合物1进行了如下所述的评价。评价结果示于表1。

[0205] (触变比)

[0206] 在旋转式剪切粘度计(AntonPaar公司制MCR301)上安装锥板(直径 50mm 、锥角 1°),并在温度 25°C 、剪切速度 1.0s^{-1} 及 10s^{-1} 的条件下分别对刚制备后(12小时以内)的上述制得的半导体基板钝化膜形成用组合物1的剪切粘度进行了测定。

[0207] 在剪切速度为 1.0s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_1)为 $16.0\text{Pa}\cdot\text{s}$,在剪切速度为 10s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_2)为 $5.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。剪切粘度为 1.0s^{-1} 和 10s^{-1} 时的触变比(η_1/η_2)为2.8。

[0208] (保存稳定性)

[0209] 在刚制备后(12小时以内)以及在 25°C 下保存30天后,分别对上述制得的半导体基板钝化膜形成用组合物1的剪切粘度进行了测定。在AntonPaar公司MCR301上安装锥板(直径 50mm 、锥角 1°),并在温度 25°C 、剪切速度 1.0s^{-1} 下进行了剪切粘度的测定。

[0210] 刚制备后在 25°C 下的剪切粘度(η^0)为 $16.0\text{Pa}\cdot\text{s}$,在 25°C 下保存30天后的剪切粘度(η^{30})为 $17.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。因此,按照下式算出的粘度变化率(%)为8%。

[0211] 粘度变化率(%) = $|\eta^{30} - \eta^0| / \eta^0 \times 100$ (式)

[0212] <实施例2>

[0213] 将 4.79g 三仲丁氧基铝、 2.56g 乙酰乙酸乙酯和 4.76g 萘品醇混合,在 25°C 下搅拌1小时,获得有机铝化合物溶液。另行将 12.02g 乙基纤维素和 88.13g 萘品醇混合,在 150°C 下搅拌1小时,制备成乙基纤维素溶液。接着,将 2.93g 有机铝化合物溶液和 2.82g 乙基纤维素溶液混合,形成无色透明的溶液,由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合物2。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合物2中的含有率为5.9%,有机铝化合物的含有率为21%。

[0214] 除了使用上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物2以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为 $144\mu\text{s}$ 。

[0215] (触变比)

[0216] 在旋转式剪切粘度计(AntonPaar公司制MCR301)上安装锥板(直径 50mm 、锥角 1°),在温度 25°C 下、剪切速度为 1.0s^{-1} 及 10s^{-1} 的条件下分别对刚制备后(12小时以内)的上述制得的半导体基板钝化膜形成用组合物2的剪切粘度进行了测定。

[0217] 在剪切速度为 1.0s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_1)为 $41.5\text{Pa}\cdot\text{s}$,在剪切速度为 10s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_2)为 $28.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。剪切粘度为 1.0s^{-1} 和 10s^{-1} 时的触变比(η_1/η_2)为1.5。

[0218] (保存稳定性)

[0219] 关于上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物2的刚制备后的剪切粘度,在

温度25℃、剪切速度 1.0s^{-1} 下为 $41.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在25℃下保存30天后为 $43.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。因此，表示保存稳定性的粘度变化率为4%。

[0220] 使用Bio-Rad Laboratories, Inc.制Excalibur FTS-3000,对上述所获得的有机铝化合物溶液中的有机铝化合物的红外分光光谱进行了测定。

[0221] 其结果是：在 1600cm^{-1} 附近观察到与4配位铝配位的氧-碳键的特征性吸收，在 1500cm^{-1} 附近观察到六元环络合物的碳-碳键的特征性吸收，由此确认形成了铝螯合物。

[0222] <实施例3>

[0223] 将4.96g三仲丁氧基铝、3.23g丙二酸二乙酯和5.02g萘品醇混合，在25℃下搅拌1小时，获得有机铝化合物溶液。将2.05g所获得的有机铝化合物溶液和2.00g与实施例2同样地制备出的乙基纤维素溶液混合，形成无色透明的溶液，由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合物3。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合物3中的含有率为5.9%，有机铝化合物的含有率为20%。

[0224] 除了使用上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物3以外，与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜，并同样地进行了评价。有效寿命为 $96\mu\text{s}$ 。

[0225] (触变比)

[0226] 在旋转式剪切粘度计 (AntonPaar公司制MCR301) 上安装锥板 (直径50mm、锥角 1°)，在温度25℃下，对刚制备后 (12小时以内) 的上述制得的半导体基板钝化膜形成用组合物3的剪切粘度进行了测定。

[0227] 在剪切速度为 1.0s^{-1} 的条件下的剪切粘度 (η_1) 为 $90.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在剪切速度为 10s^{-1} 的条件下的剪切粘度 (η_2) 为 $37.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在剪切速度为 100s^{-1} 的条件下的剪切粘度为 $10.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。剪切粘度为 1.0s^{-1} 和 10s^{-1} 时的触变比 (η_1/η_2) 为2.43。

[0228] (保存稳定性)

[0229] 关于上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物3的刚制备后的剪切粘度，在温度25℃、剪切速度 1.0s^{-1} 下为 $90.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在25℃下保存30天后为 $97.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。因此，表示保存稳定性的粘度变化率为7%。

[0230] 使用Bio-Rad Laboratories, Inc.制Excalibur FTS-3000,对上述所获得的有机铝化合物溶液中的有机铝化合物的红外分光光谱进行了测定。

[0231] 其结果是：在 1600cm^{-1} 附近观察到与4配位铝配位的氧-碳键的特征性吸收，在 1500cm^{-1} 附近观察到六元环络合物的碳-碳键的特征性吸收，由此确认形成了铝螯合物。

[0232] <实施例4>

[0233] 利用丝网印刷将实施例3的半导体基板钝化膜形成用组合物3以宽 $100\mu\text{m}$ 、间隔2mm的长条状赋予到硅基板上，除此以外，与实施例3同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜，并同样地进行了评价。

[0234] 赋予了半导体基板钝化膜形成用组合物3的区域的有效寿命为 $90\mu\text{s}$ 。此外，未赋予半导体基板钝化膜形成用组合物3的区域的有效寿命为 $25\mu\text{s}$ 。

[0235] <实施例5>

[0236] 利用丝网印刷在与实施例1同样地进行了前处理的硅基板上以宽度约 $200\mu\text{m}$ 、间隔2mm的长条状赋予铝糊剂 (PVG solutions公司制、PVG-AD-02)，按照 400°C 10秒钟、 850°C 10秒钟、 650°C 10秒钟进行烧结，形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝电极。

[0237] 接着,利用丝网印刷仅在未形成电极的区域赋予上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合剂3,并在150℃下干燥处理3分钟。然后,在550℃下退火1小时,之后在室温下放置冷却,形成钝化膜,由此制作成评价用基板。

[0238] 形成有钝化膜区域的有效寿命为90 μ s。此外,在铝电极的表面未观察到来源于钝化膜形成用组合剂3的异物。

[0239] <实施例6>

[0240] 将100.02g乙基纤维素和400.13g萘品醇混合,在150℃下搅拌1小时,制备成10%乙基纤维素溶液。另行将9.71g乙基乙酰乙酸二异丙醇铝(Kawaken Fine Chemicals公司制、商品名:ALCH)与4.50g萘品醇混合,接着将其与10%乙基纤维素溶液15.03g混合,形成无色透明的溶液,由此制备成钝化膜形成用组合剂6。乙基纤维素在钝化膜形成用组合剂6中的含有率为5.1%,有机铝化合物的含有率为33.2%。

[0241] 除了使用上述制备出的钝化膜形成用组合剂6以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为121 μ s。

[0242] (触变比)

[0243] 与上述同样地对上述制备出的钝化膜形成用组合剂6的剪切粘度进行了测定。在旋转式剪切粘度计(AntonPaar公司制MCR301)上安装锥板(直径50mm、锥角1°),在刚制备后(12小时以内),在温度25℃、剪切速度1.0s⁻¹和10s⁻¹的条件下分别进行了测定。

[0244] 在剪切速度为1.0s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_1)为81.0Pa·s,在剪切速度为10s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_2)为47.7Pa·s。剪切粘度为1.0s⁻¹和10s⁻¹时的触变比(η_1/η_2)为1.7。

[0245] (保存稳定性)

[0246] 关于上述制备出的钝化膜形成用组合剂6的刚制备后的剪切粘度,在温度25℃、剪切速度1.0s⁻¹下为81.0Pa·s,在25℃下保存30天后为80.7Pa·s。因此,表示保存稳定性的粘度变化率为0.4%。

[0247] (印刷渗晕(日文原文:印刷しみ))

[0248] 印刷渗晕的评价通过使用丝网印刷法将所制得的钝化膜形成用组合剂6在硅基板上形成图案、并比较刚印刷后的图案形状和热处理后的图案形状来进行。在丝网印刷法中使用具有与图6所示的具有圆形的点状开口部14和非开口部12的电极形成用丝网掩模版相反的开口部图案的丝网掩模版(图6的点状开口部14成为非开口部的版)。在图4所示的丝网掩模版中,点状开口部14的点直径La为368 μ m,点间隔Lb为0.5mm。另外,上述印刷渗晕是指:与所使用的版相比,由印刷在硅基板上的钝化膜形成用组合剂形成的组合剂层在硅基板的面方向扩展的现象。

[0249] 具体而言,按照以下方式进行了钝化膜的形成。利用印刷法在与图6的非开口部12对应的区域的整面赋予上述制备出的钝化膜形成用组合剂6。然后,将赋予了钝化膜形成用组合剂6的硅基板在150℃下加热3分钟,使溶剂蒸发,由此进行了干燥处理。接着,将形成有组合剂层的硅基板在700℃的温度下退火10分钟后,在室温下放置冷却,形成钝化膜。所形成的钝化膜的膜厚为0.55 μ m。

[0250] 印刷渗晕的评价通过测定热处理后的基板上所形成的钝化膜内与点状开口部、即图6中的开口部14对应的未形成钝化膜区域的开口部直径来进行。另外,关于测定,测定10个点的开口部直径并算出其平均值作为热处理后的开口部的直径。将热处理后的开口部直

径相对于刚印刷后的点直径(La) (368 μm)的减少率小于10%的情况评价为“A”,将该减少率为10%以上且小于30%的情况评价为“B”,将该减少率为30%以上的情况评价为“C”,由此对印刷渗晕进行了评价。只要评价为A或B,则作为钝化膜形成用组合物而言是良好的。

[0251] 上述获得的钝化膜形成用组合物6的印刷渗晕评价为A。

[0252] (电极形成性)

[0253] 使用丝网印刷法,在硅基板上的与图6的非开口部12对应的区域的整面印刷上述获得的钝化膜形成用组合物6。然后,将赋予了钝化膜形成用组合物6的硅基板在150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热3分钟,使溶剂蒸发,由此进行了干燥处理。接着,在550 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下退火10分钟,然后在室温下放置冷却,形成钝化膜。所形成的钝化膜的膜厚为0.57 μm 。

[0254] 进而,利用丝网印刷法,在硅基板的形成有钝化膜的面的整面上赋予市售的铝电极糊剂(PVG-AD-02、PVG Solutions公司制)。此时,适当调整铝电极糊剂的印刷条件以使烧结后的背面集电用电极的膜厚达到30 μm 。在印刷电极糊剂后,在150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热5分钟,使溶剂蒸发,由此进行了干燥处理。

[0255] 接着,使用隧道炉(单列输送W/B隧道炉、Noritake公司制),在大气气氛下且在烧结最高温度800 $^{\circ}\text{C}$ 、保持时间10秒的条件下进行烧结,从而形成了电极。

[0256] 调查在硅基板上未形成钝化膜的点状开口部的铝电极的形成状态。具体而言,使用扫描型电子显微镜(飞利浦制、XL30)观察形成有铝电极的硅基板的对应于点状开口部的点直径的剖面。在剖面观察中,求出硅基板与铝电极直接接触的部分的长度之和再除以点直径而得的数值(%)作为接触率,并按照下述评价基准评价了电极形成性。钝化膜形成用组合物6的电极形成性为A。

[0257] -评价基准-

[0258] A:硅基板和铝电极的接触率为90%以上。

[0259] B:硅基板和铝电极的接触率为70%以上且小于90%。

[0260] C:硅基板和铝电极的接触率小于70%。

[0261] <实施例7>

[0262] 将10.12g乙基乙酰乙酸二异丙醇铝和25.52g萘品醇混合,接着将其与34.70g实施例6中制得的10%乙基纤维素溶液混合,形成无色透明的溶液,由此制备成钝化膜形成用组合物7。乙基纤维素在钝化膜形成用组合物7中的含有率为4.9%,有机铝化合物的含有率为14.4%。

[0263] 除了使用上述制备出的钝化膜形成用组合物7以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为95 μs 。

[0264] 使用上述制备出的钝化膜形成用组合物7,与上述同样地对触变比、保存稳定性、印刷渗晕及电极形成性进行了评价。结果示于表1。

[0265] (触变比)

[0266] 在剪切速度为1.0 s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_1)为43.4 $\text{Pa} \cdot \text{s}$,在剪切速度为10 s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_2)为27.3 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。剪切粘度为1.0 s^{-1} 和10 s^{-1} 时的触变比(η_1/η_2)为1.6。

[0267] (保存稳定性)

[0268] 关于上述制备出的钝化膜形成用组合物7的刚制备后的剪切粘度,在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度1.0 s^{-1} 下为43.4 $\text{Pa} \cdot \text{s}$,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下保存30天后为44.5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。因此,表示保存稳定性的

粘度变化率为3%。

[0269] (印刷渗晕)

[0270] 半导体基板钝化膜形成用组合物7的印刷渗晕评价为A。

[0271] (电极形成性)

[0272] 钝化膜形成用组合物7的电极形成性为A。

[0273] <实施例8>

[0274] 将5.53g乙基乙酰乙酸二异丙醇铝和6.07g萘品醇混合,接着将其与9.93g实施例6中制得的10%乙基纤维素溶液混合,形成无色透明的溶液,由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合物8。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合物8中的含有率为4.6%,有机铝化合物的含有率为25.7%。

[0275] 除了使用上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物8以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为110 μ s。

[0276] 使用上述制备出的钝化膜形成用组合物8,与上述同样地对触变比、保存稳定性、印刷渗晕及电极形成性进行了评价。结果示于表1。

[0277] (触变比)

[0278] 在剪切速度为1.0s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_1)为38.5Pa·s,在剪切速度为10s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_2)为28.1Pa·s。剪切粘度为1.0s⁻¹和10s⁻¹时的触变比(η_1/η_2)为1.6。

[0279] (保存稳定性)

[0280] 关于钝化膜形成用组合物8的刚制备后的剪切粘度,在温度25℃、剪切速度1.0s⁻¹下为38.5Pa·s,在25℃下保存30天后为39.7Pa·s。因此,表示保存稳定性的粘度变化率为3%。

[0281] (印刷渗晕)

[0282] 钝化膜形成用组合物8的印刷渗晕评价为A。

[0283] (电极形成性)

[0284] 钝化膜形成用组合物8的电极形成性为A。

[0285] <实施例9>

[0286] 将20.18g乙基纤维素和480.22g萘品醇混合,在150℃下搅拌1小时,制备成4%乙基纤维素溶液。将5.09g乙基乙酰乙酸二异丙醇铝、4%乙基纤维素溶液5.32g和11.34g氢氧化铝粒子(HP-360、昭和电工制、粒径(D50%)为3.2 μ m、纯度99.0%)混合,形成白色的悬浊液,由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合物9。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合物9中的含有率为1.0%、有机铝化合物的含有率为23.4%。

[0287] 除了使用上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物9以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为84 μ s。

[0288] 使用上述制备出的钝化膜形成用组合物9,与上述同样地对触变比、保存稳定性、印刷渗晕及电极形成性进行了评价。结果示于表1。

[0289] (触变比)

[0290] 在剪切速度为1.0s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_1)为33.5Pa·s,在剪切速度为10s⁻¹的条件下的剪切粘度(η_2)为25.6Pa·s。剪切粘度为1.0s⁻¹和10s⁻¹时的触变比(η_1/η_2)为1.3。

[0291] (保存稳定性)

[0292] 关于上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合9的刚制备后的剪切粘度,在温度25℃、剪切速度 1.0s^{-1} 下为 $33.5\text{Pa}\cdot\text{s}$,在25℃下保存30天后为 $36.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。因此,表示保存稳定性的粘度变化率为8%。

[0293] (印刷渗晕)

[0294] 钝化膜形成用组合9的印刷渗晕评价为A。

[0295] (电极形成性)

[0296] 钝化膜形成用组合9的电极形成性为A。

[0297] <实施例10>

[0298] 将5.18g乙基乙酰乙酸二异丙醇铝、4%乙基纤维素溶液5.03g、2.90g氧化硅粒子(Aerosil200、日本Aerosil公司制、平均粒径12nm、表面被羟基修饰)和6.89g萜品醇混合,形成白色的悬浊液,由此制备成半导体基板钝化膜形成用组合10。乙基纤维素在半导体基板钝化膜形成用组合9中的含有率为1.0%,有机铝化合物的含有率为25.9%。

[0299] 除了使用上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合10以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为 $97\mu\text{s}$ 。

[0300] 使用上述制备出的钝化膜形成用组合10,与上述同样地对触变比、保存稳定性、印刷渗晕及电极形成性进行了评价。结果示于表1。

[0301] (触变比)

[0302] 在旋转式剪切粘度计(AntonPaar公司制MCR301)上安装锥板(直径50mm、锥角 1°),在温度25℃、剪切速度 1.0s^{-1} 和 10s^{-1} 的条件下分别对刚制备后(12小时以内)的上述制得的半导体基板钝化膜形成用组合9的剪切粘度进行了测定。

[0303] 在剪切速度为 1.0s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_1)为 $48.3\text{Pa}\cdot\text{s}$,在剪切速度为 10s^{-1} 的条件下的剪切粘度(η_2)为 $32.9\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。剪切速度为 1.0s^{-1} 和 10s^{-1} 时的触变比(η_1/η_2)为1.5。

[0304] (保存稳定性)

[0305] 关于上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合9的刚制备后的剪切粘度,在温度25℃、剪切速度 1.0s^{-1} 下为 $48.3\text{Pa}\cdot\text{s}$,在25℃下保存30天后为 $50.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。因此,表示保存稳定性的粘度变化率为4%。

[0306] (印刷渗晕)

[0307] 钝化膜形成用组合10的印刷渗晕评价为A。

[0308] (电极形成性)

[0309] 钝化膜形成用组合10的电极形成性为A。

[0310] <比较例1>

[0311] 除了不进行实施例1中的半导体基板钝化膜形成用组合1的涂布以外,与实施例1同样地制作评价用基板,并测定有效寿命而对其进行了评价。有效寿命为 $20\mu\text{s}$ 。

[0312] <比较例2>

[0313] 将2.00g Al_2O_3 粒子(高纯度化学公司制、平均粒径 $1\mu\text{m}$)、1.98g萜品醇和3.98g与实施例2同样地制备出的乙基纤维素溶液混合,制备成无色透明的组合C2。

[0314] 除了使用上述制备出的组合C2以外,与实施例1同样地在经过前处理的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为 $21\mu\text{s}$ 。

[0315] <比较例3>

[0316] 将2.01g四乙氧基硅烷、1.99g萘品醇和4.04g与实施例2同样地制备出的乙基纤维素溶液混合,制备成无色透明的组合物C3。

[0317] 除了使用上述制备出的组合物C3以外,与实施例1同样地在硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。有效寿命为23 μ s。

[0318] <比较例4>

[0319] 将8.02g三异丙氧基铝、36.03g纯化水和0.15g浓硝酸($d=1.41$)混合,在100℃下搅拌1小时,制备成组合物C4。

[0320] 除了使用上述制备出的组合物C4以外,与实施例5同样地在形成有铝电极的硅基板上形成钝化膜,并同样地进行了评价。

[0321] 形成有钝化膜区域的有效寿命为110 μ s。此外,在铝电极的表面观察到来源于半导体基板钝化膜形成用组合物C4的异物。

[0322] (保存稳定性)

[0323] 关于上述制备出的半导体基板钝化膜形成用组合物C4的刚制备后的剪切粘度,在温度25℃、剪切速度1.0s⁻¹下为67.5Pa·s,在25℃下保存30天后为36000Pa·s。

[0324] [表1]

[0325]

	含有率 (%)		有效寿命 (μ s)	剪切粘度 (Pa·S)			触变比	印刷渗量	电极形成性
	有机铝化合物	乙基纤维素		1.0 s ⁻¹		10 s ⁻¹			
				刚制备后	30天后	刚制备后			
实施例1	20.9	2.9	111	16.0	17.3	5.7	2.8	-	-
实施例2	20.2	5.9	144	41.5	43.2	28.4	1.5	-	-
实施例3	19.0	5.9	95	90.7	97.1	37.4	2.4	-	-
实施例4	33.2	5.1	121	81.0	80.7	47.7	1.7	A	A
实施例5	14.4	4.9	95	43.4	44.5	27.3	1.6	A	A
实施例6	25.7	4.6	110	38.5	39.7	28.1	1.4	A	A
实施例7	23.4	1.0	84	33.5	36.3	25.6	1.3	A	A
实施例8	25.9	1.0	92	48.3	50.1	32.9	1.5	A	A

[0326] 由以上可知,通过使用本发明的半导体基板钝化膜形成用组合物,能够形成具有优异钝化效果的半导体基板钝化膜。此外可知,本发明的半导体基板钝化膜形成用组合物的保存稳定性优异。进而可知,通过使用本发明的半导体基板钝化膜形成用组合物,能够以简便的工序形成所需形状的半导体基板钝化膜。

[0327] 对于日本专利申请2012-001653号的公开内容,将其全体并入到本说明书中。

[0328] 本说明书中记载的全部文献、专利申请以及技术标准,与具体且分别记载了各个文献、专利申请和技术标准的情况同程度地作为参照援引于本说明书中。

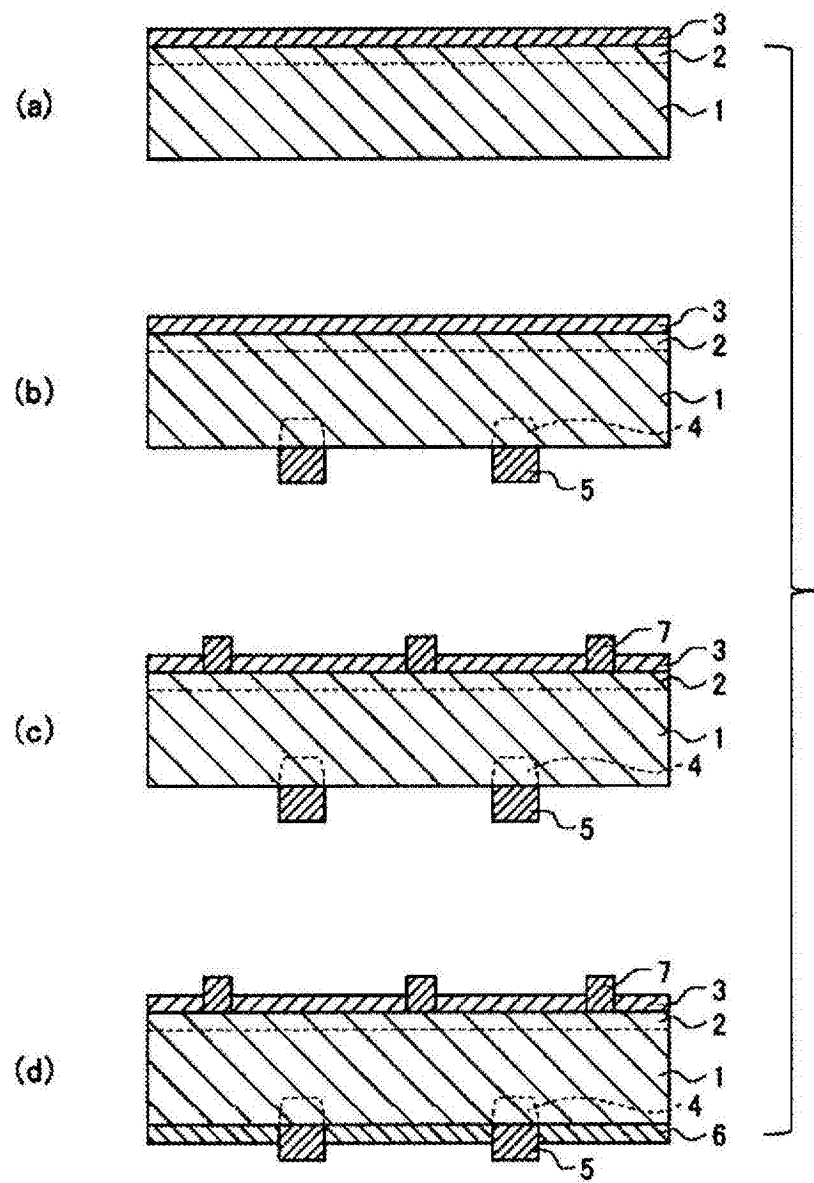


图1

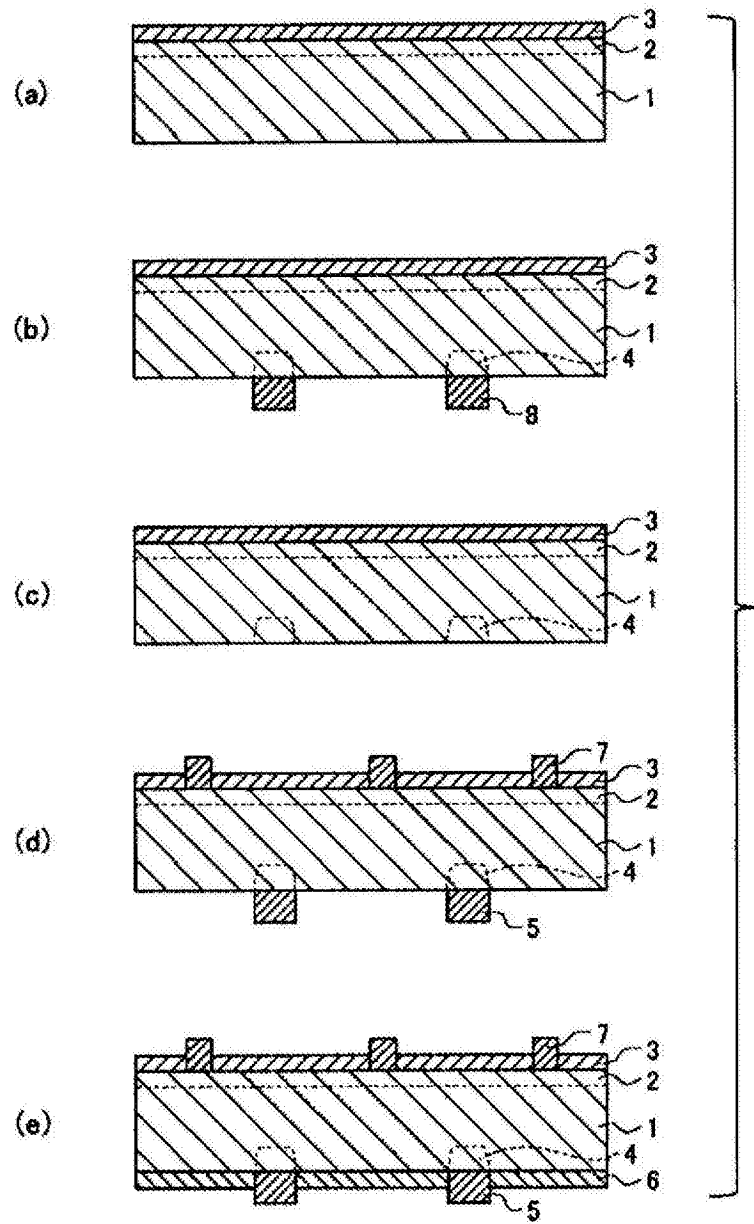


图2

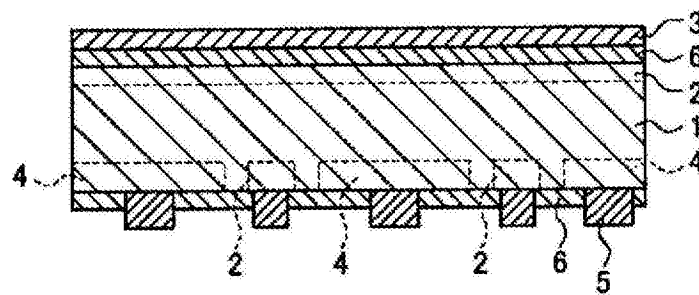


图3

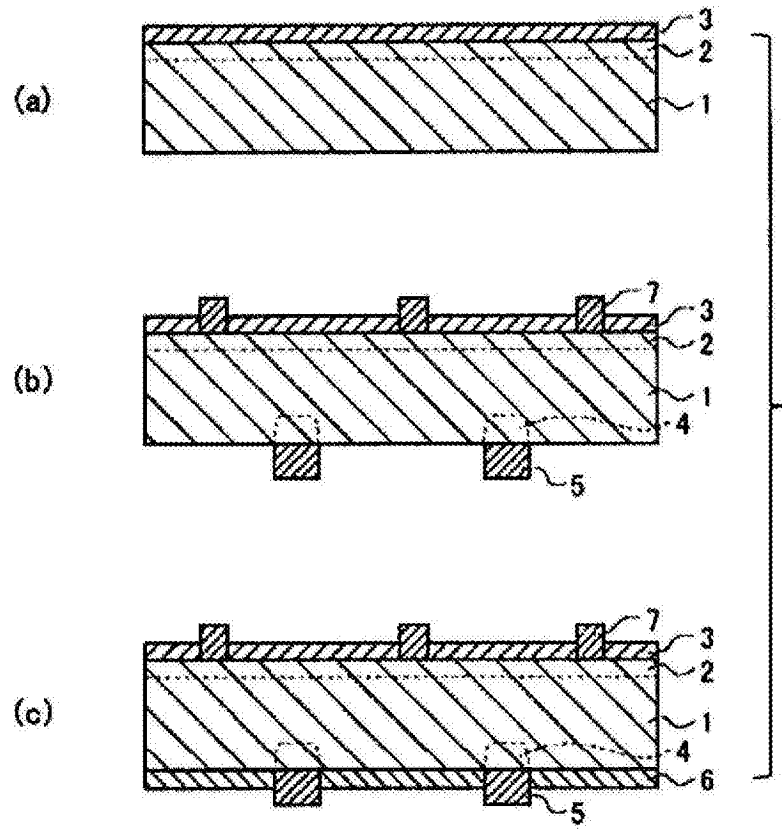


图4

