

(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 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002901 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 21/316 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069192
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)
- (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 2014-138951 2014 年 7 月 4 日(04.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早坂 剛 (HAYASAKA, Tsuyoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 誠人 (YOSHIDA, Masato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 野尻 剛 (NOJIRI, Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化

成株式会社内 Tokyo (JP). 倉田 靖(KURATA, Yasushi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中 徹(TANAKA, Tooru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森下 真年(MORISHITA, Masatoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 児玉 俊輔(KODAMA, Shunsuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

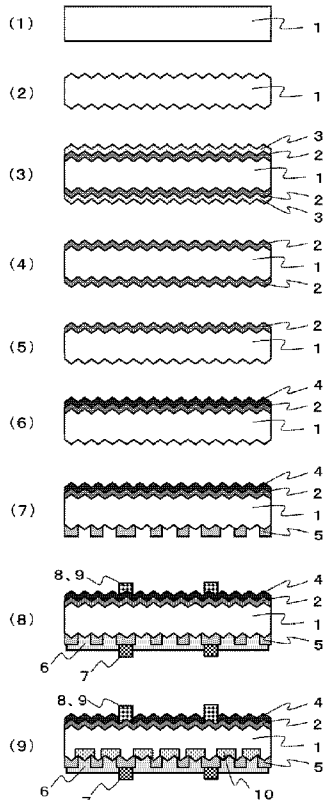
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 17 号 特許業務法人太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING PASSIVATION LAYER, SEMICONDUCTOR SUBSTRATE WITH PASSIVATION LAYER, METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE WITH PASSIVATION LAYER, SOLAR CELL ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL ELEMENT, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: パッシベーション層形成用組成物、パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、太陽電池素子及びその製造方法、並びに太陽電池



(57) Abstract: A first composition for forming a passivation layer, which contains a compound represented by general formula (I) and water; and a second composition for forming a passivation layer, which contains a hydrolysis product of a compound represented by general formula (I). $M(OR^1)_m$ General formula (I) (In general formula (I), M represents at least one substance selected from the group consisting of Al, Nb, Ta, VO, Y and Hf; each R^1 independently represents an alkyl group or an aryl group; and m represents an integer of 1-5.)

(57) 要約: 下記一般式 (I) で表される化合物と、水と、を含む第 1 のパッシベーション層形成用組成物及び下記一般式 (I) で表される化合物の加水分解物を含む第 2 のパッシベーション層形成用組成物。一般式 (I): $M(OR^1)_m$ [一般式 (I) 中、M は Al、Nb、Ta、VO、Y 及び Hf からなる群より選択される少なくとも 1 種を表す。R¹ はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。m は 1 ~ 5 の整数を表す。]



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.

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).

- (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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

パッシベーション層形成用組成物、パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、太陽電池素子及びその製造方法、並びに太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、パッシベーション層形成用組成物、パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、太陽電池素子及びその製造方法、並びに太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 従来のシリコン太陽電池素子の製造工程について説明する。

まず、光閉じ込め効果を促して高効率化を図るよう、テクスチャー構造を形成したp型シリコン基板を準備する。続いてオキシ塩化リン（ POCl_3 ）、窒素及び酸素の混合ガス雰囲気において $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で数十分の処理を行ってp型シリコン基板に一樣にn型拡散層を形成する。この従来の方法では、混合ガスを用いてリンの拡散を行うため、p型シリコン基板の表面のみならず、側面及び裏面にもn型拡散層が形成される。そのため、p型シリコン基板の側面に形成されたn型拡散層を除去するためのサイドエッチングを行っている。また、p型シリコン基板の裏面に形成されたn型拡散層は p^+ 型拡散層へ変換する必要がある。このため、p型シリコン基板の裏面全体にアルミニウム粉末及びバインダを含むアルミニウムペーストを塗布し、これを熱処理（焼成）することで、n型拡散層を p^+ 型拡散層に変換し、且つアルミニウム電極を形成することでオーミックコンタクトを得ている。

[0003] しかしながら、アルミニウムペーストから形成されるアルミニウム電極は導電率が低い。シート抵抗を下げるために、通常、p型シリコン基板の裏面全体に形成したアルミニウム電極は熱処理（焼成）後において $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ほどの厚みを有していなければならない。更に、シリコンとアルミニウムとでは熱膨張率が大きく異なることから、アルミニウム電極が形成され

たシリコン基板において、熱処理（焼成）及び冷却の過程で、シリコン基板中に大きな内部応力が発生し、結晶粒界へのダメージ、結晶欠陥の増長及び反りの原因となる。

[0004] この問題を解決するために、アルミニウムペーストの塗布量を減らし、裏面電極層の厚さを薄くする方法がある。しかしながら、アルミニウムペーストの塗布量を減らすと、p型シリコン半導体基板の表面から内部に拡散するアルミニウムの量が不十分となる。その結果、所望のBSF（Back Surface Field）効果（p⁺型拡散層の存在により生成キャリアの収集効率が向上する効果）を達成することができないため、太陽電池の特性が低下するという問題が生じる。

[0005] 上記に関連して、特許第3107287号公報には、アルミニウムペーストをシリコン基板表面の一部に付与して部分的にp⁺型拡散層とアルミニウム電極とを形成するポイントコンタクトの手法が提案されている。

このような受光面とは反対の面（以下、「裏面」ともいう）にポイントコンタクト構造を有する太陽電池の場合、アルミニウム電極以外の部分の表面において、少数キャリアの再結合速度を抑制する必要がある。そのための裏面用のパッシベーション層として、特開2004-6565号公報には、SiO₂膜等が提案されている。このようなSiO₂膜を形成することによるパッシベーション効果としては、シリコン基板の裏面表層部におけるケイ素原子の未結合手を終端させ、再結合の原因となる表面準位密度を低減させる効果がある。

[0006] また、少数キャリアの再結合を抑制する別の方法として、パッシベーション層内の固定電荷が発生する電界によって、少数キャリア密度を低減する方法がある。このようなパッシベーション効果は一般に電界効果と呼ばれ、負の固定電荷を有する材料として、特許第4767110号公報には、酸化アルミニウム（Al₂O₃）膜等が提案されている。

このようなパッシベーション層は、Journal of Applied Physics, 104 (2008), 113703-1~113

703-7に記載のように、一般的にはALD (Atomic Layer Deposition) 法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の方法で形成される。また半導体基板上に酸化アルミニウム膜を形成する簡便な手法として、Thin Solid Films, 517 (2009), 6327-6330及びChinese Physics Letters, 26 (2009), 088102-1~088102-4には、ゾルゲル法による手法が提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

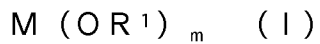
[0007] Journal of Applied Physics, 104 (2008), 113703-1~113703-7に記載の手法は、蒸着等の複雑な製造工程を含むため、生産性を向上させることが困難な場合がある。また、Thin Solid Films, 517 (2009), 6327-6330及びChinese Physics Letters, 26 (2009), 088102-1~088102-4に記載の手法に用いるパッシベーション層形成用組成物では、スピコート法を製造工程に含むため、短工程で目的のパターンに成膜を行うことが困難な場合がある。

[0008] 本発明の一実施形態は、以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、パターン形成性に優れ、パッシベーション効果に優れたパッシベーション層を簡便な手法で形成することが可能なパッシベーション層形成用組成物を提供することを課題とする。また、本発明の一実施形態は、パッシベーション層形成用組成物を用いて得られ、優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を備えるパッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、並びに優れた変換効率を有する太陽電池素子及びその製造方法並びに太陽電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

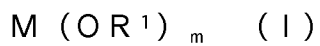
[0009] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式(Ⅰ)で表される化合物と、水と、を含むパッシベーション層形成用組成物。



[一般式(Ⅰ)中、MはAl、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種を表す。R¹はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。mは1～5の整数を表す。]

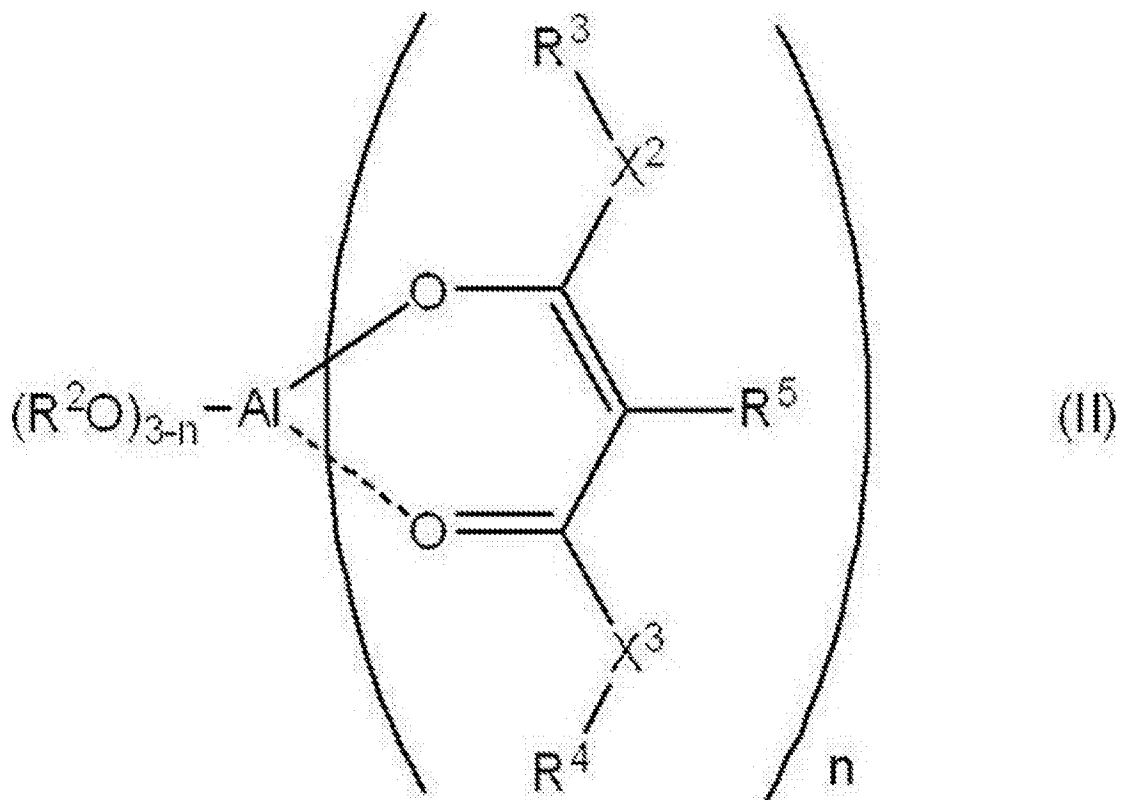
[0010] <2> 下記一般式(Ⅰ)で表される化合物の加水分解物を含むパッシベーション層形成用組成物。



[一般式(Ⅰ)中、MはAl、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種を表す。R¹はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。mは1～5の整数を表す。]

<3> さらに、下記一般式(Ⅱ)で表される化合物を含む、<1>又は<2>に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0011] [化1]



[0012] [一般式 (11) 中、 R^2 はそれぞれ独立してアルキル基を表す。 n は1～3の整数を表す。 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。]

[0013] <4> 前記一般式 (1) で表される化合物におけるMがNbである<1>～<3>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0014] <5> 150℃で3時間加熱させた場合の質量M1を加熱させていない場合の質量M2で除して算出される比 ($M1/M2$) が0.0001～0.7である<1>～<4>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0015] <6> 25℃における、せん断速度が 0.1 s^{-1} でのせん断粘度 η_1 をせん断速度が 10.0 s^{-1} でのせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) が、1.05～100である<1>～<4>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0016] <7> 150℃で3時間加熱させた場合の質量M1を加熱させていない場合の質量M2で除して算出される比 ($M1/M2$) が0.0001～0.7であり、

25℃における、せん断速度が 0.1 s^{-1} でのせん断粘度 η_1 をせん断速度が 10.0 s^{-1} でのせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) が、1.05～100である<1>～<4>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0017] <8> 半導体基板と、

前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、<1>～<7>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層と、
を有するパッシベーション層付半導体基板。

[0018] <9> 半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、<1>～<7>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物を付与して組

成物層を形成する工程と、

前記組成物層を熱処理してパッシベーション層を形成する工程と、
を有するパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

[0019] <10> p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板と、

前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、<1>～<7>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層と、

前記p型層及び前記n型層の少なくとも一方の層上に配置される電極と、
を有する太陽電池素子。

[0020] <11> p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、<1>～<7>のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、

前記組成物層を熱処理して、パッシベーション層を形成する工程と、

前記p型層及びn型層の少なくとも一方の層上に、電極を配置する工程と、
、

を有する太陽電池素子の製造方法。

[0021] <12> <10>に記載の太陽電池素子と、

前記太陽電池素子の前記電極上に配置される配線材料と、
を有する太陽電池。

発明の効果

[0022] 本発明の一実施形態によれば、パターン形成性に優れ、パッシベーション効果に優れたパッシベーション層を簡便な手法で形成することが可能なパッシベーション層形成用組成物を提供することができる。また本発明の一実施形態によれば、パッシベーション層形成用組成物を用いて得られ、優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を備えるパッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、並びに優れた変換効率を有する太陽電池

素子及びその製造方法並びに太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の他の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の他の一例を模式的に示す断面図である。

[図4]本実施形態の太陽電池素子の受光面の一例を示す概略平面図である。

[図5]本実施形態に係るパッシベーション層の裏面における形成パターンの一例を示す概略平面図である。

[図6]本実施形態に係るパッシベーション層の裏面における形成パターンの他の一例を示す概略平面図である。

[図7]図5のA部を拡大した概略平面図である。

[図8]図5のB部を拡大した概略平面図である。

[図9]本実施形態の太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図10]本実施形態の太陽電池の製造方法の一例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明のパッシベーション層形成用組成物、パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法、太陽電池素子及びその製造方法、並びに太陽電池を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。更に組

成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。また、本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

[0025] <パッシベーション層形成用組成物>

本実施形態の第1のパッシベーション層形成用組成物は、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「式(1)化合物」ともいう)と、水と、を含む。また、本実施形態の第2のパッシベーション層形成用組成物は、式(1)化合物の加水分解物を含む。本実施形態において、第1のパッシベーション層形成用組成物及び第2のパッシベーション層形成用組成物を合わせて、単にパッシベーション層形成用組成物と称することがある。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は必要に応じてその他の成分を更に含んでもよい。本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が上記成分を含むことで、パターン形成性に優れ、パッシベーション効果に優れたパッシベーション層を簡便な手法で形成することが可能である。

[0026] $M(OR^1)_m$ (1)

[0027] 一般式(1)中、MはAl、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種を表す。R¹はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。mは1～5の整数を表す。

[0028] 本発明者は、鋭意検討の結果、そのメカニズムは明確ではないものの、式(1)化合物に対して水を作用させることで組成物のチキソ性が向上することを見出した。

第1のパッシベーション層形成用組成物は、式(1)化合物と、水と、を含むものであり、式(1)化合物に対して水を作用させることで、パッシベーション層形成用組成物のチキソ比が向上する。一方、第2のパッシベーション層形成用組成物は、式(1)化合物の加水分解物を含むものであり、当該加水分解物は、式(1)化合物に対して水を作用させることで調製される

。第1のパッシベーション層形成用組成物と同様に、第2のパッシベーション層形成用組成物は、式(1)化合物に対して水を作用させていることから、パッシベーション層形成用組成物のチキソ比が向上する。その結果、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、パターン形成性に優れるものと推察される。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、式(1)化合物に対して水を作用させることでそのチキソ性が向上し、パッシベーション層形成用組成物が半導体基板上に付与されて形成される組成物層の形状安定性がより向上し、パッシベーション層を前記組成物層が形成された領域に、所望の形状で形成することができるようになる。そのため、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物においては、所望のチキソ性を発現させるために後述のチキソ剤及び樹脂の少なくとも一方（以下、チキソ剤及び樹脂の少なくとも一方をチキソ剤等と称することがある）が不要であるか、又はチキソ剤等を用いたとしても従来のパッシベーション層形成用組成物に比較してその添加量を低減することが可能となる。

有機物から構成されるチキソ剤等を含むパッシベーション層形成用組成物を用いてパッシベーション層を形成する場合、脱脂処理する工程を経ることで当該チキソ剤等が熱分解してパッシベーション層から飛散することになる。しかし、脱脂処理する工程を経てもチキソ剤等の熱分解物が不純物としてパッシベーション層に残存することがあり、残存したチキソ剤等の熱分解物がパッシベーション層の特性悪化を引き起こすことがある。一方、無機物から構成されるチキソ剤を含むパッシベーション層形成用組成物を用いてパッシベーション層を形成する場合、熱処理（焼成）工程を経ても当該チキソ剤が飛散せずパッシベーション層中に残存する。残存したチキソ剤がパッシベーション層の特性悪化を引き起こすことがある。

一方、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物においては、水が式(1)化合物に作用することで、水又は式(1)化合物の加水分解物がチキソ剤として振る舞う。水は、パッシベーション層形成用組成物を用いてパッ

シベーション層を形成する場合に実施される熱処理（焼成）工程等において従来のチキソ剤等よりもパッシベーション層から飛散しやすい。そのため、パッシベーション層中の残存物の存在によるパッシベーション層のパッシベーション効果の低下を引き起こしにくい。

[0029] 本明細書において、半導体基板のパッシベーション効果は、パッシベーション層が形成された半導体基板内の少数キャリアの実効ライフタイムを、日本セミラボ社製WT-2000PVN等の装置を用いて、反射マイクロ波光導電減衰法によって測定することで評価することができる。

[0030] ここで、実効ライフタイム τ は、半導体基板内部のバルクライフタイム τ_b と、半導体基板表面の表面ライフタイム τ_s とによって下記式（A）のように表される。半導体基板表面の表面準位密度が小さい場合には τ_s が長くなる結果、実効ライフタイム τ が長くなる。また、半導体基板内部のダングリングボンド等の欠陥が少なくなっても、バルクライフタイム τ_b が長くなって実効ライフタイム τ が長くなる。すなわち、実効ライフタイム τ の測定によってパッシベーション層と半導体基板との界面特性、及び、ダングリングボンド等の半導体基板の内部特性を評価することができる。

[0031]
$$1/\tau = 1/\tau_b + 1/\tau_s \quad (A)$$

[0032] 尚、実効ライフタイムが長いほど少数キャリアの再結合速度が遅いことを示す。また実効ライフタイムが長い半導体基板を用いて太陽電池素子を構成することで、変換効率が向上する。

[0033] （一般式（I）で表される化合物及びその加水分解物）

第1のパッシベーション層形成用組成物は、式（I）化合物の少なくとも1種を含む。また、第2のパッシベーション層形成用組成物は、式（I）化合物の少なくとも1種の加水分解物を含む。本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が式（I）化合物の少なくとも1種又はその加水分解物を含むことで、優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を形成することができる。この理由は以下のように考えることができる。

[0034] 式（I）化合物又はその加水分解物を含有するパッシベーション層形成用

組成物を熱処理（焼成）することにより形成される金属酸化物では、金属原子又は酸素原子の欠陥を有し、固定電荷を生じやすくなると考えられる。この固定電荷が半導体基板の界面付近で電荷を発生させることで少数キャリアの濃度を低下させることができ、結果的に界面でのキャリア再結合速度が抑制され、優れたパッシベーション効果が奏されることが考えられる。

[0035] ここで、半導体基板上で固定電荷を発生させるパッシベーション層の状態については、半導体基板の断面を走査型透過電子顕微鏡（STEM、Scanning Transmission Electron Microscope）による電子エネルギー損失分光法（EELS、Electron Energy Loss Spectroscopy）の分析で結合様式を調べることにより評価できる。また、X線回折スペクトル（XRD、X-ray diffraction）を測定することにより、パッシベーション層の界面付近の結晶相を確認することができる。更に、パッシベーション層がもつ固定電荷は、CV法（Capacitance Voltage measurement）で評価することが可能である。

[0036] 一般式（I）において、Mは、Al、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種であり、パッシベーション効果、パッシベーション層形成用組成物のパターン形成性、及びパッシベーション層形成用組成物を調製する際の作業性の観点から、MとしてはAl、Nb、Ta及びYからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、パッシベーション層形成用組成物のチキソ性の観点からNbであることがより好ましい。

[0037] 一般式（I）において、R¹はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。R¹で表されるアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

R¹で表されるアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-ブ

ロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基等を挙げることができる。

R^1 で表されるアリール基として具体的には、フェニル基を挙げることができる。

R^1 で表されるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよく、前記置換基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基等が挙げられる。

中でも R^1 は、水との反応性及びパッシベーション効果の観点から、炭素数1～8の無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の無置換のアルキル基であることがより好ましい。

[0038] 一般式(1)において、 m は1～5の整数を表す。ここで、水との反応性の観点から、 M がA1である場合には m が3であることが好ましく、 M がNbである場合には m が5であることが好ましく、 M がTaである場合には m が5であることが好ましく、 M がVOである場合には m が3であることが好ましく、 M がYである場合には m が3であることが好ましく、 M がHfである場合には m が4であることが好ましい。

[0039] 式(1)化合物としては、 M が、A1、Nb、Ta及びYからなる群より選択される少なくとも1種であり、 R^1 が炭素数1～4の無置換のアルキル基であり、 m が1～5の整数であることが好ましく、 M がNbであり、 R^1 が炭素数1～4の無置換のアルキル基であり、 m が5であることがより好ましい。

[0040] 式(1)化合物の状態は、25℃において固体であっても液体であってもよい。本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の保存安定性、水との混合性及び後述する一般式(11)で表わされる化合物を併用する場合における混合性の観点から、式(1)化合物は、25℃において液体であることが好ましい。

[0041] 式(1)化合物は、具体的には、アルミニウムメトキシド、アルミニウム

エトキシド、アルミニウム *i*-プロポキシド、アルミニウム *n*-プロポキシド、アルミニウム *n*-ブトキシド、アルミニウム *t*-ブトキシド、アルミニウム *i*-ブトキシド、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブ *i*-プロポキシド、ニオブ *n*-プロポキシド、ニオブ *n*-ブトキシド、ニオブ *t*-ブトキシド、ニオブ *i*-ブトキシド、タンタルメトキシド、タンタルエトキシド、タンタル *i*-プロポキシド、タンタル *n*-プロポキシド、タンタル *n*-ブトキシド、タンタル *t*-ブトキシド、タンタル *i*-ブトキシド、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウム *i*-プロポキシド、イットリウム *n*-プロポキシド、イットリウム *n*-ブトキシド、イットリウム *t*-ブトキシド、イットリウム *i*-ブトキシド、バナジウムオキシメトキシド、バナジウムオキシエトキシド、バナジウムオキシ *i*-プロポキシド、バナジウムオキシ *n*-プロポキシド、バナジウムオキシ *n*-ブトキシド、バナジウムオキシ *t*-ブトキシド、バナジウムオキシ *i*-ブトキシド、ハフニウムメトキシド、ハフニウムエトキシド、ハフニウム *i*-プロポキシド、ハフニウム *n*-プロポキシド、ハフニウム *n*-ブトキシド、ハフニウム *t*-ブトキシド、ハフニウム *i*-ブトキシド等を挙げることができ、中でもアルミニウムエトキシド、アルミニウム *i*-プロポキシド、アルミニウム *n*-ブトキシド、ニオブエトキシド、ニオブ *n*-プロポキシド、ニオブ *n*-ブトキシド、タンタルエトキシド、タンタル *n*-プロポキシド、タンタル *n*-ブトキシド、イットリウム *i*-プロポキシド、及びイットリウム *n*-ブトキシドが好ましい。

[0042] また式(1)化合物は、調製したものを用いても、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、高純度化学研究所株式会社のペンタメトキシニオブ、ペンタエトキシニオブ、ペンター *i*-プロポキシニオブ、ペンター *n*-プロポキシニオブ、ペンター *i*-ブトキシニオブ、ペンター *n*-ブトキシニオブ、ペンター *sec*-ブトキシニオブ、ペンタメトキシタンタル、ペンタエトキシタンタル、ペンター *i*-プロポキシタンタル、ペンター *n*-プロポキシタンタル、ペンター *i*-ブトキシタンタル、ペンター *n*-ブトキシタ

ンタル、ペンター *sec*-ブトキシタンタル、ペンター *tert*-ブトキシタンタル、バナジウム (V) トリメトキシドオキシド、バナジウム (V) トリエトキシオキシド、バナジウム (V) トリー *i*-プロポキシドオキシド、バナジウム (V) トリー *n*-プロポキシドオキシド、バナジウム (V) トリー *i*-ブトキシドオキシド、バナジウム (V) トリー *n*-ブトキシドオキシド、バナジウム (V) トリー *sec*-ブトキシドオキシド、バナジウム (V) トリー *tert*-ブトキシドオキシド、トリー *i*-プロポキシイットリウム、トリー *n*-ブトキシイットリウム、テトラメトキシハフニウム、テトラエトキシハフニウム、テトラ *i*-プロポキシハフニウム、テトラ *tert*-ブトキシハフニウム、北興化学工業株式会社のペンタエトキシニオブ、ペンタエトキシタンタル、ペンタブトキシタンタル、イットリウム-*n*-ブトキシド、ハフニウム-*tert*-ブトキシド、日亜化学工業株式会社のバナジウムオキシトリエトキシド、バナジウムオキシトリノルマルプロポキシド、バナジウムオキシトリノルマルブトキシド、バナジウムオキシトリイソブトキシド、バナジウムオキシトリセカンダリーブトキシド等を挙げることができる。

[0043] 式 (1) 化合物の調製には、特定の金属 (M) のハロゲン化物とアルコールとを不活性有機溶媒の存在下で反応させ、更にハロゲンを引き抜くためにアンモニア又はアミン類を添加する方法 (特開昭 63-227593 号公報及び特開平 3-291247 号公報) 等、既知の製法を用いることができる。

[0044] 式 (1) 化合物の一部は、後述する 2 つのカルボニル基を有する特定構造の化合物と混合することでキレート構造を形成した化合物として本実施形態のパッシベーション層形成用組成物に含まれていてもよい。

[0045] 一般式 (1) で表される化合物におけるキレート構造の存在は、通常用いられる分析方法で確認することができる。例えば、赤外分光スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、融点等を用いて確認することができる。

[0046] 第 1 のパッシベーション層形成用組成物に含まれる式 (1) 化合物の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。式 (1) 化合物の含有率は

、水との反応性及びパッシベーション効果の観点から、第1のパッシベーション層形成用組成物中に0.1質量%～80質量%とすることができ、0.5質量%～70質量%であることが好ましく、1質量%～60質量%であることがより好ましく、1質量%～50質量%であることが更に好ましい。

[0047] 第2のパッシベーション層形成用組成物に含まれる式(1)化合物の加水分解物の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。式(1)化合物の加水分解物の含有率は、パッシベーション効果の観点から、第2のパッシベーション層形成用組成物中に0.1質量%～80質量%とすることができ、0.5質量%～70質量%であることが好ましく、1質量%～60質量%であることがより好ましく、1質量%～50質量%であることが更に好ましい。

なお、本実施形態において式(1)化合物の加水分解物とは、式(1)化合物に水を添加することで得られる式(1)化合物の加水分解の分解産物であり、式(1)化合物の加水分解物中には、水と反応していない式(1)化合物が残存していてもよいし、式(1)化合物と反応していない水が残存していてもよい。

[0048] (水)

第1のパッシベーション層形成用組成物は、水を含む。第1のパッシベーション層形成用組成物が水を含むことで、優れたパターン形成性を有するパッシベーション層形成用組成物となる。この理由は以下のように考えることができる。

[0049] 水は第1のパッシベーション層形成用組成物中で式(1)化合物と少なくとも一部が反応する。水が式(1)化合物と反応することにより形成される金属化合物である式(1)化合物の加水分解物は、金属化合物同士でネットワークを形成すると考えられる。また、このネットワークはパッシベーション層形成用組成物が流動していると容易に崩れ、再び静止状態になると再形成されるものであると考えられる。このネットワークが、パッシベーション層形成用組成物が静止している際の粘度を上昇させ、流動している際には粘

度を低下させる。その結果、パッシベーション層形成用組成物が、パターン形成性に必要なチキソ性を発現するものと考えられる。

[0050] 優れたパターン形成性を有するパッシベーション層形成用組成物を用いることで、所望の形状のパッシベーション層を形成することができる。このことから、優れたパッシベーション層付半導体基板、太陽電池素子、及び太陽電池の製造が可能となる。

[0051] 水の状態は、固体であっても液体であってもよい。式(1)化合物との混合性の観点から、水は、液体であることが好ましい。

[0052] 第1のパッシベーション層形成用組成物に含まれる水の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。

水の含有率は、第1のパッシベーション層形成用組成物にチキソ性を付与する観点から、第1のパッシベーション層形成用組成物中に0.01質量%以上とすることができ、0.03質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましい。

また、水の含有率は、パターン形成性及びパッシベーション効果の観点から、第1のパッシベーション層形成用組成物中に0.01質量%～80質量%とすることができ、0.03質量%～70質量%であることが好ましく、0.05質量%～60質量%であることがより好ましく、0.1質量%～50質量%であることが更に好ましい。

[0053] また、第2のパッシベーション層形成用組成物は、水を含んでいてもよい。第2のパッシベーション層形成用組成物に含まれる水の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。

水の含有率は、第2のパッシベーション層形成用組成物にチキソ性を付与する観点から、第2のパッシベーション層形成用組成物中に0.01質量%以上とすることができ、0.03質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましい。

水の含有率は、パターン形成性及びパッシベーション効果の観点から、第2のパッシベーション層形成用組成物中に0.01質量%～80質量%とすることができ、0.03質量%～70質量%であることが好ましく、0.05質量%～60質量%であることがより好ましく、0.1質量%～50質量%であることが更に好ましい。

[0054] パッシベーション層形成用組成物中で式(1)化合物に作用した水の量は、式(1)化合物から遊離したアルコールの量から算出できる。式(1)化合物に水が作用する際、式(1)化合物からアルコール、すなわち R^1OH が遊離する。この遊離したアルコールの量は水が作用した式(1)化合物の官能基の数に比例する。よって、この遊離したアルコールの量を測定することで、式(1)化合物に作用した水の量が算出できる。遊離したアルコールの量の測定は、例えば、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)を用いて確認できる。

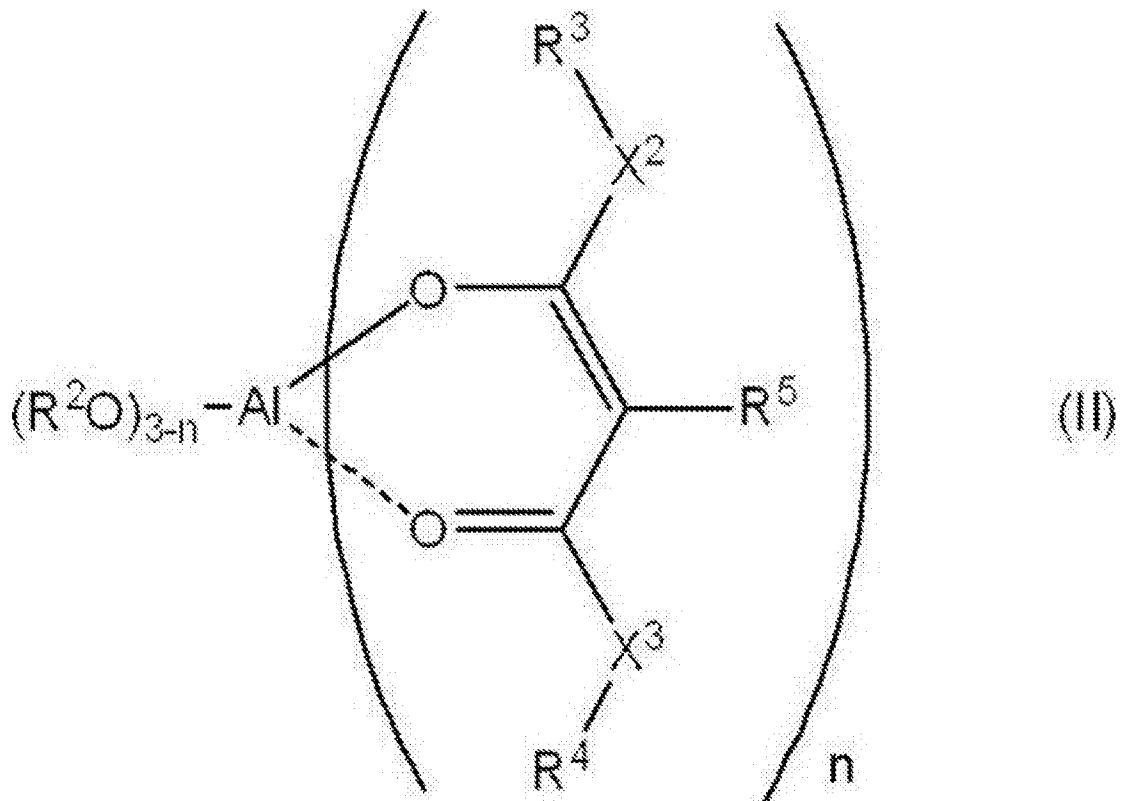
[0055] パッシベーション層形成用組成物に含まれるアルコール、すなわち遊離した R^1OH の含有率は、0.5質量%～70質量%が好ましく、1質量%～60質量%がより好ましく、1質量%～50質量%が更に好ましい。

[0056] (一般式(11)で表される化合物)

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、下記一般式(11)で表される化合物(以下、「有機アルミニウム化合物」という)の少なくとも1種を含有してもよい。

[0057]

[化2]



[0058] 一般式 (I I) 中、 R^2 はそれぞれ独立してアルキル基を表す。 n は 1 ～ 3 の整数を表す。 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。

[0059] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が上記有機アルミニウム化合物を含むことで、パッシベーション効果を更に向上させることができる。これは、以下のようにして考えることができる。

[0060] 前記有機アルミニウム化合物は、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等と呼ばれる化合物を包含し、アルミニウムアルコキシド構造に加えてアルミニウムキレート構造を有していることが好ましい。また、Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, vol. 97, pp369-399 (1989) にも記載されているように、前記有機アルミニウム化合物は熱処理（焼成）により酸化アルミニウム (Al_2O_3) となる。このとき、形成された酸化ア

ルミニウムはアモルファス状態となりやすいため、4配位酸化アルミニウム層が半導体基板との界面付近に形成されやすく、4配位酸化アルミニウムに起因する大きな負の固定電荷をもつことができると考えられる。このとき、固定電荷を持つ式(1)化合物又はその加水分解物由来の酸化物と複合化することで、結果として優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を形成することができるものと考えられる。

[0061] 上記に加え、本実施形態のように式(1)化合物又はその加水分解物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせることで、パッシベーション層内でそれぞれの効果により、パッシベーション効果がより高くなると考えられる。更に、式(1)化合物又はその加水分解物と有機アルミニウム化合物が混合された状態で熱処理(焼成)されることで、式(1)化合物に含まれる金属(M)とアルミニウム(Al)との複合金属アルコキシドとしての反応性、及び蒸気圧等の物理特性が改善され、熱処理物(焼成物)としてのパッシベーション層の緻密性が向上し、結果としてパッシベーション効果がより高くなると考えられる。

[0062] 一般式(11)において、 R^2 はそれぞれ独立してアルキル基を表し、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。 R^2 で表されるアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。 R^2 で表されるアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基等を挙げることができる。中でも R^2 で表されるアルキル基は、保存安定性とパッシベーション効果の観点から、炭素数1～8の無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の無置換のアルキル基であることがより好ましい。

[0063] 一般式(11)において、*n*は1～3の整数を表わす。*n*は保存安定性の観点から、1又は3であることが好ましく、溶解度の観点から1であることがより好ましい。

また X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。保存安定性の観点から、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方は酸素原子であることが好ましい。

一般式 (I I) における R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。 R^3 、 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基等を挙げることができる。

[0064] 中でも保存安定性とパッシベーション効果の観点から、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～4の無置換のアルキル基であることがより好ましい。

また R^5 は、保存安定性及びパッシベーション効果の観点から、水素原子又は炭素数1～8の無置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～4の無置換のアルキル基であることがより好ましい。

[0065] 有機アルミニウム化合物は、保存安定性の観点から、 n が1～3の整数であり、 R^5 がそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である化合物であることが好ましい。

[0066] 有機アルミニウム化合物は、保存安定性とパッシベーション効果の観点から、 n が1～3の整数であり、 R^2 がそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基であり、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方が酸素原子であり、 R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 R^5 が水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である化合物であることが好ましい。有機アルミニウム化合物は、 n が1～3の整数であり、 R^2 がそれぞれ独立して炭素数1～4の無置換のアルキル基であり、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方が

酸素原子であり、前記酸素原子に結合する R^3 又は R^4 が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 X^2 又は X^3 がメチレン基の場合、前記メチレン基に結合する R^3 又は R^4 が水素原子であり、 R^5 が水素原子である化合物であることがより好ましい。

[0067] また一般式 (I) で表され、 n が 1 ～ 3 の整数である有機アルミニウム化合物として具体的には、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等を挙げることができる。

[0068] また一般式 (I) で表され、 n が 1 ～ 3 の整数である有機アルミニウム化合物は、調製したものを用いても、市販品を用いてもよい。市販品としては例えば、川研ファインケミカル株式会社の商品名、ALCH、ALCH-50F、ALCH-75、ALCH-TR、ALCH-TR-20等を挙げることができる。

[0069] また一般式 (I) で表され、 n が 1 ～ 3 の整数である有機アルミニウム化合物は、前記アルミニウムトリアルコキシドと、後述の 2 つのカルボニル基を有する特定構造の化合物とを混合することで調製することができる。また市販されているアルミニウムキレート化合物を用いてもよい。

前記アルミニウムトリアルコキシドと、2 つのカルボニル基を有する特定構造の化合物とを混合すると、アルミニウムトリアルコキシドのアルコキシド基の少なくとも一部が特定構造の化合物と置換して、アルミニウムキレート構造を形成する。このとき必要に応じて、液状媒体が存在してもよく、加熱処理、触媒の添加等を行ってもよい。アルミニウムアルコキシド構造の少なくとも一部がアルミニウムキレート構造に置換されることで、有機アルミニウム化合物の加水分解及び重合反応に対する安定性が向上し、これを含むパッシベーション層形成用組成物の保存安定性がより向上する。

[0070] 前記 2 つのカルボニル基を有する特定構造の化合物としては、反応性と保存安定性の観点から、 β -ジケトン化合物、 β -ケトエステル化合物及びマロン酸ジエステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ま

しい。前記2つのカルボニル基を有する特定構造の化合物として具体的には、アセチルアセトン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、2,3-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、3-ブチル-2,4-ペンタンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン、6-メチル-2,4-ヘプタンジオン等の β -ジケトン化合物、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸i-プロピル、アセト酢酸i-ブチル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸n-ペンチル、アセト酢酸i-ペンチル、アセト酢酸n-ヘキシル、アセト酢酸n-オクチル、アセト酢酸n-ヘプチル、アセト酢酸3-ペンチル、2-アセチルヘプタン酸エチル、2-メチルアセト酢酸エチル、2-ブチルアセト酢酸エチル、ヘキシルアセト酢酸エチル、4,4-ジメチル-3-オキシ吉草酸エチル、4-メチル-3-オキシ吉草酸エチル、2-エチルアセト酢酸エチル、4-メチル-3-オキシ吉草酸メチル、3-オキシヘキサン酸エチル、3-オキシ吉草酸エチル、3-オキシ吉草酸メチル、3-オキシヘキサン酸メチル、3-オキシヘプタン酸エチル、3-オキシヘプタン酸メチル、4,4-ジメチル-3-オキシ吉草酸メチル等の β -ケトエステル化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジn-プロピル、マロン酸ジi-プロピル、マロン酸ジn-ブチル、マロン酸ジt-ブチル、マロン酸ジヘキシル、マロン酸t-ブチルエチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、i-プロピルマロン酸ジエチル、n-ブチルマロン酸ジエチル、sec-ブチルマロン酸ジエチル、i-ブチルマロン酸ジエチル、1-メチルブチルマロン酸ジエチル等のマロン酸ジエステルなどを挙げることができる。

[0071] アルミニウムキレート構造の数は、例えば前記アルミニウムトリアルコキシドと、2つのカルボニル基を有する特定構造の化合物とを混合する比率を適宜調整することで制御することができる。また市販のアルミニウムキレート化合物から所望の構造を有する化合物を適宜選択してもよい。

[0072] 有機アルミニウム化合物のうち、パッシベーション効果及び必要に応じて含有される溶剤との相溶性の観点から、具体的にはアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート及びトリイソプロポキシアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレートを用いることがより好ましい。

[0073] 有機アルミニウム化合物におけるアルミニウムキレート構造の存在は、通常用いられる分析方法で確認することができる。例えば、赤外分光スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、融点等を用いて確認することができる。

[0074] 有機アルミニウム化合物は、液状であっても固体であってもよく、特に制限はない。パッシベーション効果と保存安定性の観点から、常温（25℃）での安定性、及び溶解性又は分散性が良好な有機アルミニウム化合物を用いることで、形成されるパッシベーション層の均質性がより向上し、所望のパッシベーション効果を安定的に得ることができる。

[0075] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物において、有機アルミニウム化合物を含む場合、有機アルミニウム化合物の含有率は特に制限されない。中でも、式（1）化合物又はその加水分解物と有機アルミニウム化合物との総含有率を100質量%としたときの有機アルミニウム化合物の含有率が、0.5質量%～80質量%であることが好ましく、1質量%～75質量%であることがより好ましく、2質量%～70質量%であることが更に好ましく、3質量%～70質量%であることが特に好ましい。

有機アルミニウム化合物の含有率を0.5質量%以上とすることで、パッシベーション層形成用組成物の保存安定性が向上する傾向にある。また有機アルミニウム化合物を80質量%以下とすることで、パッシベーション効果が向上する傾向にある。

[0076] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物において、有機アルミニウム化合物を含む場合、パッシベーション層形成用組成物中の有機アルミニウム化合物の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。有機アルミニウム化合物の含有率は、保存安定性とパッシベーション効果の観点から、

パッシベーション層形成用組成物中に0.1質量%～60質量%とすることができ、0.5質量%～55質量%であることが好ましく、1質量%～50質量%であることがより好ましく、1質量%～45質量%であることが更に好ましい。

[0077] (液状媒体)

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は液状媒体（溶媒又は分散媒）を含んでいてもよい。パッシベーション層形成用組成物が液状媒体を含有することで、粘度の調整がより容易になり、付与性がより向上すると共により均一なパッシベーション層を形成することができる。前記液状媒体としては特に制限されず、必要に応じて適宜選択することができる。中でも式(1)化合物及び必要に応じて添加される有機アルミニウム化合物を溶解して均一な溶液を与えることができる液状媒体が好ましく、有機溶剤の少なくとも1種を含むことがより好ましい。液状媒体とは、室温（25℃）において液体の状態の媒体をいう。

[0078] 液状媒体として具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー*n*-プロピルケトン、メチルー*i*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、メチルー*i*-ブチルケトン、メチルー*n*-ペンチルケトン、メチルー*n*-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジ*n*-プロピルケトン、ジ*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のケトン溶剤、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルー*n*-プロピルエーテル、ジ*i*-プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールジ*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルー*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルー*n*-ブチルエー

テル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル-*n*-ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル等のエーテル溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル

、酢酸 *i*－ブチル、酢酸 *sec*－ブチル、酢酸 *n*－ペンチル、酢酸 *sec*－ペンチル、酢酸 3－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2－エチルブチル、酢酸 2－エチルヘキシル、酢酸 2－（2－ブトキシエトキシ）エチル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリエチレングリコール、酢酸 *i*－アミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*－ブチル、プロピオン酸 *i*－アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ－*n*－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*－ブチル、乳酸 *n*－アミル、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン等のエステル溶剤、アセトニトリル、*N*－メチルピロリジノン、*N*－エチルピロリジノン、*N*－*n*－プロピルピロリジノン、*N*－*n*－ブチルピロリジノン、*N*－*n*－ヘキシルピロリジノン、*N*－シクロヘキシルピロリジノン、*N*，*N*－ジメチルホルムアミド、*N*，*N*－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、オクタン、エチルベンゼン、2－エチルヘキサン酸等の疎水性有機溶剤、メタノール、エタノール、*n*－プロパノール、*i*－プロパノール、*n*－ブタノール、*i*－ブタノール、*sec*－ブタノール、*t*－ブタノール、*n*－ペンタノール、*i*－ペンタノール、2－メチルブタノール、*sec*－ペンタノール、*t*－ペンタノール、3－メトキシブタノール、*n*－ヘキサノール、2－メチルペンタノール、*sec*－ヘキサノール、2－エチルブタノール、*sec*－ヘプタノール、*n*－オ

クタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル溶剤、テルピネン、テルピネオール、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、ピネン、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン溶剤などが挙げられる。これらの液状媒体は1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0079] 中でも前記液状媒体は、半導体基板への付与性及びパターン形成性の観点から、テルペン溶剤、エステル溶剤及びアルコール溶剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、テルペン溶剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0080] パッシベーション層形成用組成物が液状媒体を含む場合、液状媒体の含有率は、付与性、パターン形成性及び保存安定性を考慮して決定される。例えば、液状媒体の含有率は、組成物の付与性とパターン形成性の観点から、パッシベーション層形成用組成物の総質量中に5質量%~98質量%であることが好ましく、10質量%~95質量%であることがより好ましい。

[0081] (樹脂)

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、樹脂の少なくとも1種を更に含有してもよい。樹脂を含むことで、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が半導体基板上に付与されて形成される組成物層の形状安定性がより向上し、パッシベーション層を前記組成物層が形成された領域に、所望の形状で形成することができる。

[0082] 樹脂の種類は特に制限されない。樹脂は、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を半導体基板上に付与する際に、良好なパターン形成ができる範囲に粘度調整が可能な樹脂であることが好ましい。樹脂として具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアミド、ポリビニルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリスルホン酸、ポリアクリルアミドアルキルスルホン酸、セルロース、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース等のセルロースエーテルなど）、ゼラチン、ゼラチン誘導体、澱粉、澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム誘導体、キサンタン、キサンタン誘導体、グアーガム、グアーガム誘導体、スクレログルカン、スクレログルカン誘導体、トラガカント、トラガカント誘導体、デキストリン、デキストリン誘導体、（メタ）アクリル酸樹脂、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（アルキル（メタ）アクリレート樹脂、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート樹脂等）、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、シロキサン樹脂、これらの共重合体などを挙げることができる。これら樹脂は、1種単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

なお、本実施形態において（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを表し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを表す。

[0083] これらの樹脂のなかでも、保存安定性及びパターン形成性の観点から、酸性及び塩基性の官能基を有さない中性樹脂を用いることが好ましく、含有量

が少量の場合においても容易に粘度及びチキソ性を調節できる観点から、セルロース誘導体を用いることがより好ましい。

またこれら樹脂の分子量は特に制限されず、パッシベーション層形成用組成物としての所望の粘度を鑑みて適宜調整することが好ましい。前記樹脂の重量平均分子量は、保存安定性及びパターン形成性の観点から、1,000～10,000,000であることが好ましく、1,000～5,000,000であることがより好ましい。尚、樹脂の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定される分子量分布から標準ポリスチレンの検量線を使用して換算して求められる。

[0084] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が樹脂を含有する場合、パッシベーション層形成用組成物中の樹脂の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。例えば、樹脂の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量中0.1質量%～50質量%であることが好ましい。パターン形成をより容易にするようなチキソ性を発現させる観点から、樹脂の含有率は0.2質量%～25質量%であることがより好ましく、0.5質量%～20質量%であることが更に好ましく、0.5質量%～15質量%であることが特に好ましい。

なお、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物はチキソ性に優れるため、樹脂によりチキソ性を発現させる必要性は高くない。そのため、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物に含まれる樹脂の含有率は、0.5質量%以下が好ましく、0.2質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、実質的に樹脂を含有しないことが特に好ましい。

[0085] （その他の成分）

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、上述した成分に加え、必要に応じて当該分野で通常用いられるその他の成分を更に含むことができる。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、酸性化合物又は塩基性化合物を含有してもよい。パッシベーション層形成用組成物が酸性化合物又

は塩基性化合物を含有する場合、保存安定性の観点から、酸性化合物又は塩基性化合物の含有率が、パッシベーション層形成用組成物中にそれぞれ 1 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以下であることがより好ましい。

酸性化合物としては、ブレンステッド酸及びルイス酸を挙げることができる。具体的には塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸等の有機酸などを挙げることができる。また塩基性化合物としては、ブレンステッド塩基及びルイス塩基を挙げることができる。具体的には、塩基性化合物としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等の無機塩基、トリアルキルアミン、ピリジン等の有機塩基などを挙げることができる。

[0086] また、その他の成分としては、例えば、可塑剤、分散剤、界面活性剤、チキソ剤、他の金属アルコキシド化合物及び高沸点材料を挙げることができる。中でも、チキソ剤から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。チキソ剤から選択される少なくとも 1 種を含むことで、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が半導体基板上に付与されて形成される組成物層の形状安定性がより向上し、パッシベーション層を前記組成物層が形成された領域に、所望の形状で形成することができる。

[0087] 前記チキソ剤としては、脂肪酸アミド、ポリアルキレングリコール化合物、有機フィラー、無機フィラー等が挙げられる。前記ポリアルキレングリコール化合物としては、下記一般式 (I I I) で表される化合物等が挙げられる。

[0088]
$$R^6 - (O - R^8)_n - O - R^7 \quad \cdots (I I I)$$

[0089] 一般式 (I I I) 中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示し、 R^8 はアルキレン基を示す。 n は 3 以上の任意の整数である。尚、複数存在する $(O - R^8)$ における R^8 は同一であっても異なってもよい。

[0090] 前記脂肪酸アミドとしては、例えば、下記一般式 (1)、(2)、(3) 及び (4) で表される化合物が挙げられる。

[0091] $R^9CONH_2 \cdots (1)$

$R^9CONH-R^{10}-NHCOR^9 \cdots (2)$

$R^9NHCO-R^{10}-CONHR^9 \cdots (3)$

$R^9CONH-R^{10}-N(R^{11})_2 \cdots (4)$

[0092] 一般式(1)、(2)、(3)及び(4)中、 R^9 及び R^{11} は各々独立に炭素数1～30のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^{10} は炭素数1～10のアルキレン基を示す。 R^9 及び R^{11} は同一であっても異なってもよい。

[0093] 前記有機フィラーとしては、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。

[0094] 前記無機フィラーとしては、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、ガラス等の粒子などが挙げられる。

[0095] 有機フィラー又は無機フィラーの体積平均粒子径は、 $0.01 \mu m \sim 50 \mu m$ であることが好ましい。

本実施形態において、フィラーの体積平均粒子径は、レーザー回折散乱法で測定することができる。

[0096] 他の金属アルコキシド化合物としては、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、シリコンアルコキシド等が挙げられる。

[0097] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物はチキソ性、形状安定性等を付与するためのチキソ剤等が不要であるか又はその使用量を低減することができるため、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、 $150^\circ C$ で3時間乾燥処理を実施した場合に、チキソ剤等を含む従来のパッシベーション層形成用組成物に比較して、加熱処理前の質量と比較した加熱処理後の質量の割合が低い。これは、 $150^\circ C$ で3時間の加熱処理により従来のチキソ剤等に比較して水はパッシベーション層形成用組成物から飛散しやすいためである。

具体的には、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、 $150^\circ C$ で3時間加熱させた場合の質量M1を加熱させていない場合の質量M2で除

して算出される比 ($M1/M2$) が $0.0001 \sim 0.7$ であり、当該固形分の範囲において 25°C における、せん断速度が 0.1 s^{-1} のせん断粘度 η_1 をせん断速度が 10.0 s^{-1} のせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) は、 $1.05 \sim 100$ であることが好ましく、 $1.1 \sim 50$ であることがより好ましい。尚、せん断粘度は、コーンプレート（直径 50 mm 、コーン角 1° ）を装着した回転式のせん断粘度計を用いて、温度 25°C で測定される。

本実施形態において、比 ($M1/M2$) は、 $0.0005 \sim 0.6$ が好ましく、 $0.001 \sim 0.5$ がより好ましい。

[0098] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、 25°C における、せん断速度が 0.1 s^{-1} のせん断粘度 η_1 をせん断速度が 10.0 s^{-1} のせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) は、 $1.05 \sim 100$ であることが好ましく、 $1.1 \sim 50$ であることがより好ましい。

また、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、 150°C で3時間加熱させた場合の質量 $M1$ を加熱させていない場合の質量 $M2$ で除して算出される比 ($M1/M2$) が $0.0001 \sim 0.7$ であることが好ましく、 $0.0005 \sim 0.6$ がより好ましく、 $0.001 \sim 0.5$ が更に好ましい。

[0099] （高沸点材料）

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物には、樹脂と共に又は樹脂に替わる材料として、高沸点材料を用いてもよい。高沸点材料は、加熱したときに容易に気化して脱脂処理する必要のない化合物であることが好ましい。また高沸点材料は特に、印刷塗布後に印刷形状が維持できる高粘度の高沸点材料であることが好ましい。これらを満たす材料として、例えばイソボルニルシクロヘキサノールが挙げられる。

[0100] イソボルニルシクロヘキサノールは、「テルソルブ MTPH」（日本テルペン化学株式会社、商品名）として商業的に入手可能である。イソボルニルシクロヘキサノールは沸点が $308^{\circ}\text{C} \sim 318^{\circ}\text{C}$ と高く、また組成物層か

ら除去する際には、樹脂のように熱処理（焼成）による脱脂処理を行うまでもなく、加熱により気化させることによって消失させることができる。このため、半導体基板上に塗布した後の乾燥工程で、パッシベーション層形成用組成物中に必要に応じて含まれる溶剤とイソボルニルシクロヘキサノールの大部分を取り除くことができる。

[0101] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物が高沸点材料を含有する場合、高沸点材料の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量中に3質量%～95質量%であることが好ましく、5質量%～90質量%であることがより好ましく、7質量%～80質量%であることが更に好ましい。

[0102] また、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、Al、Nb、Ta、V、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物（以下「特定酸化物」と称する）を含有してもよい。特定酸化物は、式（1）化合物を熱処理（焼成）して生成する酸化物であることから、特定酸化物を含有するパッシベーション層形成用組成物から形成されたパッシベーション層は、優れたパッシベーション効果が奏されることが期待される。

[0103] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の粘度は特に制限されず、半導体基板への付与方法等に応じて適宜選択することができる。例えば、パッシベーション層形成用組成物の粘度は $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 100000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ とすることができる。中でもパターン形成性の観点から、パッシベーション層形成用組成物の粘度は $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。尚、前記粘度は回転式せん断粘度計を用いて、 25°C 、せん断速度 1.0 s^{-1} で測定される。

[0104] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の製造方法には特に制限はない。例えば、式（1）化合物と、水と、必要に応じて含まれる有機アルミニウム化合物、液状媒体、樹脂等とを、通常用いられる混合方法で混合することで製造することができる。

尚、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物中に含まれる成分、及び各成分の含有量はTG/DTA等の熱分析、NMR、IR等のスペクトル

分析、HPLC、GPC等のクロマトグラフ分析などを用いて確認することができる。

[0105] <パッシベーション層付半導体基板>

本実施形態のパッシベーション層付半導体基板は、半導体基板と、前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層とを有する。本実施形態のパッシベーション層付半導体基板は、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層を有することで優れたパッシベーション効果を示す。

[0106] 半導体基板は特に制限されず、目的に応じて通常用いられるものから適宜選択することができる。前記半導体基板としては、シリコン、ゲルマニウム等にp型不純物又はn型不純物をドーピング（拡散）したものが挙げられる。中でもシリコン基板であることが好ましい。また半導体基板は、p型半導体基板であっても、n型半導体基板であってもよい。中でもパッシベーション効果の観点から、パッシベーション層が形成される面がp型層である半導体基板であることが好ましい。前記半導体基板上のp型層は、p型半導体基板に由来するp型層であっても、p型拡散層又はp⁺型拡散層として、n型半導体基板又はp型半導体基板上に形成されたものであってもよい。

[0107] また前記半導体基板の厚みは特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、半導体基板の厚みは50 μ m～1000 μ mとすることができ、75 μ m～750 μ mであることが好ましい。

[0108] 半導体基板上に形成されるパッシベーション層の厚みは特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、5nm～50 μ mであることが好ましく、10nm～30 μ mであることがより好ましく、15nm～20 μ mであることが更に好ましい。

尚、形成されたパッシベーション層の平均厚みは、干渉式膜厚計（例えば、フィルメトリクス社、F20膜厚測定システム）を用いて常法により、3点の厚みを測定し、その算術平均値として算出される。

[0109] 本実施形態のパッシベーション層付半導体基板は、太陽電池素子、発光ダイオード素子等に適用することができる。例えば、太陽電池素子に適用することで変換効率に優れた太陽電池素子を得ることができる。

[0110] <パッシベーション層付半導体基板の製造方法>

本実施形態のパッシベーション層付半導体基板の製造方法は、半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、前記組成物層を熱処理（焼成）してパッシベーション層を形成する工程とを有する。前記製造方法は必要に応じてその他の工程を更に含んでもよい。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を用いることで、パターン形成性に優れ、優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を簡便な方法で形成することができる。

[0111] 本実施形態のパッシベーション層付半導体基板の製造方法は、前記組成物層を形成する工程の前に、半導体基板上にアルカリ水溶液を付与する工程を更に有することが好ましい。すなわち、半導体基板上に本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与する前に、半導体基板の表面をアルカリ水溶液で洗浄することが好ましい。アルカリ水溶液で洗浄することで、半導体基板表面に存在する有機物、パーティクル等を除去することができ、パッシベーション効果がより向上する。アルカリ水溶液による洗浄の方法としては、一般的に知られているRCA洗浄等を用いた洗浄方法を例示することができる。例えばアンモニア水－過酸化水素水の混合溶液に半導体基板を浸し、60℃～80℃で処理することで、有機物及びパーティクルを除去して洗浄することができる。洗浄時間は、10秒～10分間であることが好ましく、30秒～5分間であることがより好ましい。

[0112] 半導体基板上に、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する方法には特に制限はない。例えば、公知の塗布方法等を用いて、半導体基板上に本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与する方法を挙げることができる。具体的には、浸漬法、スクリーン印刷

法、インクジェット法、ディスペンサー法、スピンコート法、刷毛塗り法、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコート法等を挙げることができる。これらの中でもパターン形成性及び生産性の観点から、スクリーン印刷法及びインクジェット法等が好ましい。

[0113] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の付与量は、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、形成されるパッシベーション層の厚みが、所望の厚みとなるように適宜調整することができる。

[0114] パッシベーション層形成用組成物によって形成された組成物層を熱処理（焼成）して、前記組成物層に由来する熱処理物層（焼成物層）を形成することで、半導体基板上にパッシベーション層を形成することができる。

組成物層の熱処理（焼成）条件は、組成物層に含まれる式（I）化合物及び必要に応じて含まれる有機アルミニウム化合物を、その熱処理物（焼成物）である金属酸化物又は複合酸化物に変換可能であれば特に制限されない。パッシベーション層に効果的に固定電荷を与え、より優れたパッシベーション効果を得るために、具体的には、熱処理（焼成）温度は300℃～900℃が好ましく、450℃～800℃がより好ましい。また熱処理（焼成）時間は熱処理（焼成）温度等に応じて適宜選択できる。例えば、0.1時間～10時間とすることができ、0.2時間～5時間であることが好ましい。

[0115] 本実施形態のパッシベーション層付半導体基板の製造方法は、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を半導体基板に付与した後、熱処理（焼成）によってパッシベーション層を形成する工程の前に、パッシベーション層形成用組成物からなる組成物層を乾燥処理する工程を更に有していてもよい。組成物層を乾燥処理する工程を有することで、より厚さの揃ったパッシベーション効果を有するパッシベーション層を形成することができる。

[0116] 組成物層を乾燥処理する工程は、パッシベーション層形成用組成物に含まれる水の少なくとも一部及びパッシベーション層形成用組成物に含まれていてもよい液状媒体の少なくとも一部を除去することができれば、特に制限されない。乾燥処理は例えば30℃～250℃で1分間～60分間の加熱処理

とすることができ、40℃～220℃で3分間～40分間の加熱処理であることが好ましい。また乾燥処理は、常圧下で行なっても減圧下で行なってもよい。

[0117] パッシベーション層形成用組成物が樹脂を含む場合、本実施形態のパッシベーション層付半導体基板の製造方法は、パッシベーション層形成用組成物を付与した後、熱処理（焼成）によってパッシベーション層を形成する工程の前に、パッシベーション層形成用組成物からなる組成物層を脱脂処理する工程を更に有していてもよい。組成物層を脱脂処理する工程を有することで、より均一なパッシベーション効果を有するパッシベーション層を形成することができる。

[0118] 組成物層を脱脂処理する工程は、パッシベーション層形成用組成物に含まれることがある樹脂の少なくとも一部を除去することができれば、特に制限されない。脱脂処理は例えば250℃～450℃で3分間～120分間の熱処理とすることができ、250℃～450℃で10分間～120分間の熱処理とすることが好ましく、300℃～400℃で3分間～60分間の熱処理であることも好ましい。また脱脂処理は、酸素存在下で行うことが好ましく、大気中で行なうことがより好ましい。

[0119] <太陽電池素子>

本実施形態の太陽電池素子は、p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板と、前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層と、前記p型層及び前記n型層の少なくとも一方の層上に配置される電極とを有する。本実施形態の太陽電池素子は、必要に応じてその他の構成要素を更に有していてもよい。

本実施形態の太陽電池素子は、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物から形成されたパッシベーション層を有することで、変換効率に優れる。

[0120] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与する半導体基板とし

ては特に制限されず、目的に応じて通常用いられるものから適宜選択することができる。前記半導体基板としては、本実施形態のパッシベーション層付半導体基板の項で説明したものを使用することができ、好適に使用できるものも同様である。本実施形態のパッシベーション層が設けられる半導体基板の面は、太陽電池素子における裏面であることが好ましい。

[0121] また前記半導体基板上に形成されたパッシベーション層の厚みは特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えばパッシベーション層の平均厚さは、 $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

本実施形態の太陽電池素子の形状及び大きさに制限はない。例えば、一辺が $125\text{ mm} \sim 156\text{ mm}$ の略正方形であることが好ましい。

[0122] <太陽電池素子の製造方法>

本実施形態の太陽電池素子の製造方法は、p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、前記組成物層を熱処理（焼成）して、パッシベーション層を形成する工程と、前記p型層及びn型層の少なくとも一方の層上に、電極を配置する工程と、を有する。本実施形態の太陽電池素子の製造方法は、必要に応じてその他の工程を更に有していてもよい。

[0123] 本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を用いることで、変換効率に優れる太陽電池素子を簡便な方法で製造することができる。

[0124] 半導体基板におけるp型層及びn型層の少なくとも一方の層上に電極を配置する方法としては、通常用いられる方法を採用することができる。例えば、半導体基板の所望の領域に、銀ペースト、アルミニウムペースト等の電極形成用ペーストを付与し、必要に応じて熱処理（焼成）することで電極を製造することができる。

[0125] 本実施形態のパッシベーション層が設けられる半導体基板の面は、p型層

であっても、 n 型層であってもよい。中でも変換効率の観点から p 型層であることが好ましい。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を用いてパッシベーション層を形成する方法の詳細は、既述のパッシベーション層付半導体基板の製造方法と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0126] 次に図面を参照しながら本実施形態について説明する。

なお、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。また、実質的に同一の機能を有する部材には全図面を通して同じ符号を付与し、重複する説明は省略する場合がある。

図1は、本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の一例を模式的に示す工程図を断面図として示したものである。但し、この工程図は、本発明をなんら制限するものではない。

[0127] 図1(1)では、 p 型半導体基板1をアルカリ水溶液で洗浄し、 p 型半導体基板1の表面の有機物、パーティクル等を除去する。これにより、パッシベーション効果がより向上する。アルカリ水溶液による洗浄方法としては、一般的に知られるRCA洗浄等を用いる方法が挙げられる。

[0128] その後、図1(2)に示すように、 p 型半導体基板1の表面を、アルカリエッチング等を施し、表面に凹凸（テクスチャともいう）を形成する。これにより、受光面側では太陽光の反射を抑制することができる。尚、アルカリエッチングには、 NaOH とIPA（ i -プロピルアルコール）とからなるエッチング溶液を使用することができる。

[0129] 次いで、図1(3)に示すように、 p 型半導体基板1の表面にリン等を熱的に拡散させることにより、 n^+ 型拡散層2がサブミクロンオーダーの厚さで形成されるとともに、 p 型バルク部分との境界に pn 接合部が形成される。

[0130] リンを拡散させるための手法としては、例えば、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）、窒素及び酸素の混合ガス雰囲気において、 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で数十分の処理を行う方法が挙げられる。この方法では、混合ガスを用いてリン

の拡散を行うため、図1（3）に示すように、受光面（表面）以外に、裏面及び側面（図示せず）にも n^+ 型拡散層2が形成される。また n^+ 型拡散層2の上には、PSG（リンシリケートガラス）層3が形成される。そこで、サイドエッチングを行い、側面のPSG層3及び n^+ 型拡散層2を除去する。

[0131] その後、図1（4）に示すように、受光面及び裏面のPSG層3をフッ酸等のエッチング溶液を用いて除去する。更に裏面については、図1（5）に示すように、別途エッチング処理を行い、裏面の n^+ 型拡散層2を除去する。

[0132] そして、図1（6）に示すように、受光面の n^+ 型拡散層2上に、PECVD（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）法等によって、窒化ケイ素等の反射防止膜4を厚さ90nm前後で設ける。

[0133] 次に、図1（7）に示すように、裏面の一部に本実施形態のパッシベーション層形成用組成物をスクリーン印刷等にて塗布した後、乾燥後に300℃～900℃の温度で熱処理（焼成）を行い、パッシベーション層5を形成する。

[0134] 図5に、裏面におけるパッシベーション層の形成パターンの一例を概略平面図として示す。図7は、図5のA部を拡大した概略平面図である。図8は、図5のB部を拡大した概略平面図である。図5に示すパッシベーション層の形成パターンの場合、図7及び図8からも分かるように、裏面のパッシベーション層5は後の工程で裏面出力取出し電極7が形成される部分を除き、ドット状にp型半導体基板1が露出したパターンで形成される。このドット状開口部のパターンは、ドット径（ L_a ）及びドット間隔（ L_b ）で規定され、規則正しく配列していることが好ましい。ドット径（ L_a ）及びドット間隔（ L_b ）は任意に設定できるが、パッシベーション効果及び少数キャリアの再結合を抑制する観点から、 L_a が5 μm ～2mmで L_b が10 μm ～3mmであることが好ましく、 L_a が10 μm ～1.5mmで L_b が20 μm ～2.5mmであることがより好ましく、 L_a が20 μm ～1.3mmで L_b が30 μm ～2mmであることが更に好ましい。

- [0135] パッシベーション層形成用組成物が優れたパターン形成性を有している場合、このドット状開口部のパターンは、ドット径 (L_a) 及びドット間隔 (L_b) が、より規則正しく配列する。このことから、少数キャリア再結合抑制により好ましいドット状開口部のパターンが形成でき、太陽電池素子の発電効率が向上する。
- [0136] ここで、上記ではパッシベーション層を形成したい部位（ドット状開口部以外の部分）にパッシベーション層形成用組成物を塗布し、熱処理（焼成）することで、所望の形状のパッシベーション層を形成している。これに対し、ドット状開口部を含む全面にパッシベーション層形成用組成物を塗布し、熱処理（焼成）後にレーザー、フォトリソグラフィ等により、ドット状開口部のパッシベーション層を選択的に除去することもできる。また、ドット状開口部のようにパッシベーション層形成用組成物を塗布したくない部分に予めマスク材によりマスクすることで、パッシベーション層形成用組成物を選択的に塗布することもできる。
- [0137] 次いで、図 1（8）に示すように、受光面に、受光面集電用電極 8 及び受光面出力取出し電極 9 を形成するガラス粒子を含む銀電極ペーストをスクリーン印刷等にて塗布する。図 4 は、太陽電池素子の受光面の一例を示す概略平面図である。図 4 に示すように、受光面電極は、受光面集電用電極 8 と受光面出力取出し電極 9 からなる。受光面積を確保するため、これら受光面電極の形成面積は少なく抑える必要がある。その他、受光面電極の抵抗率及び生産性の観点から、受光面集電用電極 8 の幅は $10\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$ で、受光面出力取出し電極 9 の幅は $100\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ であることが好ましい。また、図 4 では受光面出力取出し電極 9 を 2 本設けているが、少数キャリアの取出し効率（発電効率）の観点から、受光面出力取出し電極 9 の本数を 3 本又は 4 本とすることもできる。
- [0138] 一方、図 1（8）に示すように、裏面には、裏面集電用アルミニウム電極 6 を形成するガラス粉末を含むアルミニウム電極ペースト及び裏面出力取出し電極 7 を形成するガラス粒子を含む銀電極ペーストを、スクリーン印刷等

にて塗布する。図9は、太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。裏面出力取出し電極7の幅は特に制限されないが、後の太陽電池の製造工程での配線材料の接続性等の観点から、裏面出力取出し電極7の幅は、 $100\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ であることが好ましい。

[0139] 受光面及び裏面にそれぞれ電極ペーストを塗布した後は、乾燥後に大気中において $450^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で、受光面及び裏面ともに熱処理（焼成）して、受光面に受光面集電用電極8及び受光面出力取出し電極9を、裏面に裏面集電用アルミニウム電極6及び裏面出力取出し電極7を、それぞれ形成する。

[0140] 熱処理（焼成）後、図1（9）に示すように、受光面では、受光面電極を形成する銀電極ペーストに含まれるガラス粒子と、反射防止膜4とが反応（ファイアースルー）して、受光面電極（受光面集電用電極8、受光面出力取出し電極9）と n^{+} 型拡散層2とが電氣的に接続（オーミックコンタクト）される。一方、裏面では、ドット状に半導体基板1が露出した部分（パッシベーション層5が形成されなかった部分）では、熱処理（焼成）により、アルミニウム電極ペースト中のアルミニウムが半導体基板1中に拡散することで、 p^{+} 型拡散層10が形成される。本実施形態においては、パターン形成性に優れる本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を用いることで、パッシベーション効果に優れたパッシベーション層を簡便な手法で形成でき、発電性能に優れた太陽電池素子を製造することができる。

[0141] 図2は、本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の他の一例を示す工程図を断面図として示したものであり、裏面の n^{+} 型拡散層2がエッチング処理によって除去された後に、更に裏面が平坦化されること以外は、図1と同様にして太陽電池素子を製造することができる。平坦化する際は、硝酸、フッ酸及び酢酸の混合溶液又は水酸化カリウム溶液に、半導体基板の裏面を浸す等の手法を用いることができる。

[0142] 図3は、本実施形態に係るパッシベーション層を有する太陽電池素子の製造方法の他の一例を示す工程図を断面図として示したものである。この方法

では、半導体基板 1 にテクスチャ構造、 n^+ 型拡散層 2 及び反射防止膜 4 を形成する工程（図 3（19）～（24））までは、図 1 の方法と同様である。

- [0143] 反射防止膜 4 を形成した後、図 3（25）に示すように、パッシベーション層形成用組成物を塗布する。図 6 に、裏面におけるパッシベーション層の形成パターンの一例を概略平面図として示す。図 6 に示すパッシベーション層の形成パターンでは、裏面の全面に、ドット状開口部が配列し、後の工程で裏面出力取出し電極が形成される部分にもドット状開口部が配列されている。
- [0144] その後、図 3（26）に示すように、裏面においてドット状に半導体基板 1 が露出した部分（パッシベーション層 5 が形成されなかった部分）から、ホウ素又はアルミニウムを拡散させ、 p^+ 型拡散層 10 を形成する。 p^+ 型拡散層 10 を形成する際に、ホウ素を拡散させる場合は、三塩化ホウ素（ BCl_3 ）を含むガス中で、 1000°C 付近の温度で処理する方法を用いることができる。但し、オキシ塩化リンを用いる場合と同様にガス拡散の手法であることから、基板の受光面、裏面及び側面に p^+ 型拡散層 10 が形成されてしまうため、これを抑制するためにドット状開口部以外の部分をマスキング処理して、ホウ素が p 型半導体基板 1 の不要な部分に拡散するのを防止する等の措置が必要である。
- [0145] また、 p^+ 型拡散層 10 を形成する際にアルミニウムを拡散させる場合は、前記アルミニウムペーストをドット状開口部に塗布し、これを $450^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で熱処理（焼成）し、ドット状開口部からアルミニウムを拡散させて p^+ 型拡散層 10 を形成し、その後 p^+ 型拡散層 10 上のアルミニウムペーストからなる熱処理物層（焼成物層）を塩酸等によりエッチングする手法を用いることができる。
- [0146] 次いで、図 3（27）に示すように、裏面の全面にアルミニウムを物理的に蒸着することで、裏面集電用アルミニウム電極 11 を形成する。
- [0147] その後、図 3（28）に示すように、受光面には受光面集電用電極 8 及び

受光面出力取出し電極 9 を形成するガラス粒子を含む銀電極ペーストをスクリーン印刷等にて塗布し、裏面には裏面出力取出し電極 7 を形成するガラス粒子を含む銀電極ペーストをスクリーン印刷等にて塗布する。受光面の銀電極ペーストは図 4 に示す受光面電極の形状に合わせて、裏面の銀電極ペーストは図 9 に示す裏面電極の形状に合わせて、パターン状に付与する。

[0148] 受光面及び裏面にそれぞれ電極ペーストを塗布した後は、乾燥後に大気中 450℃～900℃程度の温度で、受光面及び裏面ともに熱処理（焼成）して、図 3（29）に示すように、受光面に受光面集電用電極 8 及び受光面出力取出し電極 9 を、裏面に裏面出力取出し電極 7 を、それぞれ形成する。このとき、受光面では受光面電極と n⁺型拡散層 2 が電氣的に接続され、裏面では、蒸着により形成された裏面集電用アルミニウム電極 11 と裏面出力取出し電極 7 とが電氣的に接続される。

[0149] <太陽電池>

本実施形態の太陽電池は、本実施形態の太陽電池素子の少なくとも 1 つを含み、前記太陽電池素子の電極上に配線材料が配置されて構成される。つまり、本実施形態の太陽電池は、前記太陽電池素子と、前記太陽電池素子の前記電極上に配置される配線材料と、を有する。

本実施形態の太陽電池は更に必要に応じて、配線材料を介して複数の太陽電池素子が連結され、更に封止材で封止されて構成される。前記配線材料及び封止材としては特に制限されず、当該技術分野で通常用いられているものから適宜選択することができる。

実施例

[0150] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」は質量基準である。

[0151] <実施例 1>

（パッシベーション層形成用組成物 1 の調製）

ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$

）₅、分子量：318.2）を6.074 g、テルピネオール（日本テルペン化学株式会社、TPOと略記することがある）を5.930 g、及びイソボルニルシクロヘキサノール（日本テルペン化学株式会社、テルソルブと略記することがある）を16.800 g混合して5分間混練した後、純水を1.412 g加えて更に5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物1を調製した。

[0152] （チキソ性の評価）

上記で調製したパッシベーション層形成用組成物1のせん断粘度を、回転式せん断粘度計（Anton Paar社、MCR301）に、コーンプレート（直径50 mm、コーン角1°）を装着し、温度25℃で、せん断速度0.1 s⁻¹及び10.0 s⁻¹の条件でそれぞれ測定した。

せん断速度が0.1 s⁻¹の条件でのせん断粘度（ η_1 ）は47400 Pa·s、せん断速度が10.0 s⁻¹の条件でのせん断粘度（ η_2 ）は4250 Pa·sとなった。せん断速度が0.1 s⁻¹と10.0 s⁻¹の場合でのチキソ比（ η_1/η_2 ）は11.2となった。

[0153] （パターン形成性の評価）

パッシベーション層形成用組成物のパターン形成性の評価を行う際は、半導体基板として、表面がミラー形状の単結晶p型シリコン基板（50 mm角、厚さ770 μm、以下、単にシリコン基板と呼ぶ）を使用した。

[0154] パターン形成性の評価では、調製したパッシベーション層形成用組成物1を、シリコン基板に、スクリーン印刷法を用いて、図8に示すパターンでドット状開口部以外の全面に印刷した。ここで、評価に用いたドット状開口部のパターンは、ドット径（ L_a ）が714 μmでドット間隔（ L_b ）が2.0 mm、ドット径（ L_a ）が535 μmでドット間隔（ L_b ）が1.5 mm、ドット径（ L_a ）が357 μmでドット間隔（ L_b ）が1.0 mm、ドット径（ L_a ）が178 μmでドット間隔（ L_b ）が0.5 mmの4種類用意した。

その後、パッシベーション層形成用組成物1を付与したシリコン基板を150℃で5分間加熱し、液状媒体を蒸散させることで乾燥処理した。次いで

、シリコン基板を700℃の温度で10分間熱処理（焼成）した後、室温（25℃）で放冷した。熱処理（焼成）は、拡散炉（ACCURON CQ-1200、株式会社日立国際電気）を用いて、大気中雰囲気下、最高温度700℃、保持時間10分間の条件で行った。

[0155] パターン形成性の評価では、熱処理（焼成）後の基板に形成されるパッシベーション層内のドット状開口部のドット径（ L_a ）を測定した、尚、ドット径（ L_a ）を10点測定し、その平均値を算出した。

ここで、印刷直後のドット径（ L_a ）に対し、熱処理（焼成）後のドット径（ L_a ）の変化率が15%未満のものをA、15%以上30%未満のものをB、30%以上のものをCとして評価した。評価がA又はBであれば、パッシベーション層形成用組成物のパターン形成性は良好である。

[0156] （実効ライフタイムの測定）

調製したパッシベーション層形成用組成物1を、シリコン基板に、スクリーン印刷法を用いて全面に印刷した。その後、パッシベーション層形成用組成物1を付与したシリコン基板を150℃で5分間加熱し、液状媒体を蒸散させることで乾燥処理した。その後、シリコン基板のもう一面にも印刷及び乾燥処理した。次いで、シリコン基板を700℃の温度で10分間熱処理（焼成）した後、室温（25℃）で放冷した。熱処理（焼成）は、拡散炉（ACCURON CQ-1200、株式会社日立国際電気）を用いて、大気雰囲気下、最高温度700℃、保持時間10分間の条件で行った。

[0157] 上記で得られた評価用基板の実効ライフタイムを、ライフタイム測定装置（日本セミラボ株式会社、WT-2000PVN）を用いて、室温（25℃）で反射マイクロ波光導電減衰法により測定した。得られた評価用基板において、パッシベーション層形成用組成物を付与した領域の実効ライフタイムは、325 μ sであった。

[0158] （太陽電池素子の作製）

まず、単結晶p型半導体基板（125mm角、厚さ200 μ m）を用意し、アルカリエッチングにより、受光面及び裏面にテクスチャー構造を形成し

た。次いでオキシ塩化リン（ POCl_3 ）、窒素及び酸素の混合ガス雰囲気において、 900°C の温度で20分間処理し、受光面、裏面及び側面に n^+ 型拡散層を形成した。その後、サイドエッチングを行い、側面のPSG層及び n^+ 型拡散層を除去し、そしてフッ酸を含むエッチング溶液を用いて受光面及び裏面のPSG層を除去した。更に裏面については別途エッチング処理を行い、裏面の n^+ 型拡散層を除去した。その後、受光面の n^+ 型拡散層上に窒化ケイ素からなる反射防止膜をPECVDにより約 90 nm の厚さで形成した。

[0159] 次いで、上記で調製したパッシベーション層形成用組成物1を、裏面に図5、図7及び図8のパターンで付与した後、 150°C の温度で5分間乾燥し、拡散炉（ACCURON CQ-1200、株式会社日立国際電気）を用いて、大気中雰囲気下、最高温度 700°C 、保持時間10分間の条件で熱処理（焼成）を行い、パッシベーション層1を形成した。尚、図5、図7及び図8では、裏面のパッシベーション層1は後の工程で裏面出力取出し電極が形成される部分を除き、ドット状に p 型半導体基板が露出したパターンで形成した。このドット状開口部のパターンは、パターン形成性の評価で用いたもののうち、最も小さかったものと同じ形状で、ドット径（ L_a ）は $178\text{ }\mu\text{m}$ 、ドット間隔（ L_b ）は 0.5 mm とした。

[0160] 次いで、受光面には市販の銀電極ペースト（PV-16A、デュポン株式会社）をスクリーン印刷法にて図4に示すパターンで印刷した。電極パターンは、 $120\text{ }\mu\text{m}$ 幅の受光面集電用電極と、 1.5 mm 幅の受光面出力取出し電極で構成され、熱処理（焼成）後の厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ となるように、印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度及び印圧）を適宜調整した。これを 150°C の温度で5分間加熱し、液状媒体を蒸散させることで乾燥処理を行った。

[0161] 一方、裏面には、市販のアルミニウム電極ペースト（PVG-AD-02、PVG Solutions株式会社）及び市販の銀電極ペースト（PV-505、デュポン株式会社）をスクリーン印刷法にて図9のパターンで印刷した。銀電極ペーストからなる裏面出力取出し電極のパターンは、123

mm×4mmで構成した。

[0162] 尚、熱処理（焼成）後の裏面出力取出し電極及び裏面集電用電極の厚さが20 μ mとなるように、銀電極ペースト及びアルミニウム電極ペーストの印刷条件（スクリーン版のメッシュ、印刷速度及び印圧）を適宜調整した。

各電極ペーストを印刷した後、150℃の温度で5分間加熱し、液状媒体を蒸散させることで乾燥処理を行った。

[0163] 続いて、トンネル炉（1列搬送W/Bトンネル炉、株式会社ノリタケカンパニーリミテド）を用いて大気中雰囲気下、最高温度800℃、保持時間10秒の条件で熱処理（焼成）を行って、所望の電極が形成された太陽電池素子1を作製した。

[0164] 上記で得られた太陽電池素子1の受光面出力取出し電極及び裏面出力取出し電極の上に、配線部材（太陽電池用はんだめっき平角線、製品名：SSA-TPS 0.2×1.5（20）、厚さ0.2mm×幅1.5mmの銅線にSn-Ag-Cu系鉛フリーはんだを片面あたり最大20 μ mの厚さでめっきした仕様、日立金属株式会社）を配置し、タブ線接続装置（NTS-150-M、Tabbing & Stringing Machine、株式会社エヌピーシー）を用い、最高温度250℃、保持時間10秒の条件ではんだを溶融させることで、上記配線部材と受光面出力取出し電極及び裏面出力取出し電極とを接続した。

[0165] （太陽電池の作製）

その後、ガラス板（白板強化ガラス3KWE33、旭硝子株式会社）、封止材（エチレンビニルアセテート；EVA）、バックシートを用いて、図10に示すように、ガラス板16／封止材14／配線材料13を接続した太陽電池素子12／封止材14／バックシート15の順で積層し、この積層体を真空ラミネータ（LM-50×50、株式会社エヌピーシー）を用いて、配線部材の一部が露出するように、140℃の温度で5分間真空ラミネートし、太陽電池1を作製した。

[0166] 作製した太陽電池の発電性能の評価は、擬似太陽光（WXS-155S-

10、株式会社ワコム電創）と、電圧－電流（I－V）評価測定器（I－V CURVE TRACER MP－180、英弘精機株式会社）の測定装置を組み合わせて行った。太陽電池としての発電性能を示す J_{sc} （短絡電流）、 V_{oc} （開放電圧）、 $F.F.$ （曲線因子）、 η （変換効率）は、それぞれJIS-C-8913（2005年度）及びJIS-C-8914（2005年度）に準拠して測定を行い得られたものである。得られた測定値を、後に示す参考例1で作製した太陽電池（太陽電池R1）の測定値を100.0とした相対値に換算した。

[0167] <実施例2>

実施例1において、パッシベーション層形成用組成物にアルミニウムエチルアセトアセテートジ－i－プロピレート（川研ファインケミカル株式会社、商品名：ALCH）を加えた。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $Nb(OC_2H_5)_5$ 、分子量：318.2）を2.997g、テルピネオールを5.910g、イソボルニルシクロヘキサノールを16.700g、アルミニウムエチルアセトアセテートジ－i－プロピレートを3.010g、純水を1.404gと変更したこと以外は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物2を調製した。

その後は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物2のチソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例1と同様にして、太陽電池素子2及び太陽電池2を作製し、発電性能を評価した。

[0168] <実施例3>

実施例1において、パッシベーション層形成用組成物にアルミニウムsec－ブトキシド（川研ファインケミカル株式会社、商品名：ASBD）を加えた。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $Nb(OC_2H_5)_5$ 、分子量：318.2）を3.181g、テルピネオールを6.004g、イソボルニルシクロヘキサノールを

16.822 g、アルミニウムsecブトキシドを3.214 g、純水を1.447 gと変更したこと以外は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物3を調製した。

その後は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物3のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例1と同様にして、太陽電池素子3及び太陽電池3を作製し、発電性能を評価した。

[0169] <実施例4>

実施例1において、配合量を変更した。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.2）を5.986 g、テルピネオールを5.889 g、イソボルニルシクロヘキサノールを16.638 g、純水を0.999 gと変更したこと以外は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物4を調製した。

その後は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物4のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例1と同様にして、太陽電池素子4及び太陽電池4を作製し、発電性能を評価した。

[0170] <実施例5>

実施例2において、配合量を変更した。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.2）を3.057 g、テルピネオールを6.272 g、イソボルニルシクロヘキサノールを17.740 g、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート（ジイソプロピレート）を3.121 g、純水を1.072 gと変更したこと以外は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物5を調製した。

その後は、実施例1と同様にして、パッシベーション層形成用組成物5のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行

った。更に実施例 1 と同様にして、太陽電池素子 5 及び太陽電池 5 を作製し、発電性能を評価した。

[0171] <実施例 6>

実施例 3 において、配合量を変更した。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.2）を 2.816 g、テルピネオールを 5.763 g、イソボルニルシクロヘキサノールを 16.239 g、アルミニウム sec-ブトキシドを 2.795 g、純水を 0.956 g と変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 6 を調製した。

その後は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 6 のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例 1 と同様にして、太陽電池素子 6 及び太陽電池 6 を作製し、発電性能を評価した。

[0172] <参考例 1>

実施例 2 におけるパッシベーション層形成用組成物の調製において、純水を用いなかった。具体的には、各成分の含有量を、ペンタエトキシニオブ（北興化学工業株式会社、構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.2）を 2.928 g、テルピネオールを 6.489 g、イソボルニルシクロヘキサノールを 17.535 g、アルミニウムエチルアセトアセテートジ-*i*-プロピレート 2.950 g と変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 R 1 を調製した。

その後は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 R 1 のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例 1 と同様にして、太陽電池素子 R 1 及び太陽電池 R 1 を作製し、発電性能を評価した。

[0173] <参考例 2>

実施例 2 におけるパッシベーション層形成用組成物の調製において、式（1）で表される化合物を用いなかった。具体的には、各成分の含有量を、テ

ルピネオールを 6.419 g、イソボルニルシクロヘキサノールを 17.217 g、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート 3.268 g、純水を 1.495 g と変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 R 2 を調製した。

その後は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 R 2 のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例 1 と同様にして、太陽電池素子 R 2 及び太陽電池 R 2 を作製し、発電性能を評価した。

[0174] <比較例 1>

実施例 1 におけるパッシベーション層形成用組成物の調製において、式 (1) で表される化合物を用いなかった。具体的には、各成分の含有量を、テルピネオールを 6.015 g、イソボルニルシクロヘキサノールを 16.815 g、純水を 1.423 g と変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 C 1 を調製した。

その後は、実施例 1 と同様にして、パッシベーション層形成用組成物 C 1 のチキソ性の評価、パターン形成性の評価、及び実効ライフタイムの評価を行った。更に実施例 1 と同様にして、太陽電池素子 C 1 及び太陽電池 C 1 を作製し、発電性能を評価した。

[0175] 各パッシベーション層形成用組成物の組成を表 1 に示す。

[0176]

[表1]

実施例	一般式(I)で表される化合物(1)			一般式(I)で表される化合物(2)			一般式(II)で表される化合物		溶媒(1)		溶媒(2)		純水	パッシベーション層形成用組成物
	金属種 M	種類	%	金属種 M	種類	%	種類	%	種類	%	種類	%	%	
実施例1	Nb	ペンタエトキシニオブ	20.1	-	-	-	-	-	TPO	19.6	テルソルブ	55.6	4.7	組成物1
実施例2	Nb	ペンタエトキシニオブ	10.0	-	-	-	ALCH	10.0	TPO	19.7	テルソルブ	55.6	4.7	組成物2
実施例3	Nb	ペンタエトキシニオブ	10.4	Al	ASBD	10.5	-	-	TPO	19.6	テルソルブ	54.9	4.7	組成物3
実施例4	Nb	ペンタエトキシニオブ	20.3	-	-	-	-	-	TPO	20.0	テルソルブ	56.4	3.4	組成物4
実施例5	Nb	ペンタエトキシニオブ	9.8	-	-	-	ALCH	10.0	TPO	20.1	テルソルブ	56.7	3.4	組成物5
実施例6	Nb	ペンタエトキシニオブ	9.9	Al	ASBD	9.8	-	-	TPO	20.2	テルソルブ	56.8	3.3	組成物6
参考例1	Nb	ペンタエトキシニオブ	9.8	-	-	-	ALCH	9.9	TPO	21.7	テルソルブ	58.6	-	組成物R1
参考例2	-	-	-	-	-	-	ALCH	11.5	TPO	22.6	テルソルブ	60.6	5.3	組成物R2
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	TPO	24.8	テルソルブ	69.3	5.9	組成物C1

[0177]

[表2]

実施例	パッシベーション層形成用組成物	パッシベーション層形成用組成物の性能			パターン形成性				実効 ライフ タイム [μ s]	太陽電池の性能			
		せん断 粘度 (0.1S^{-1}) [Pa $\cdot$ s]	せん断 粘度 (10.0s^{-1}) [Pa $\cdot$ s]	チキソ 比	714 μ m	535 μ m	357 μ m	178 μ m		Jsc (相対値)	Voc (相対値)	FF (相対値)	η (相対値)
実施例1	組成物1	47400	4250	11.2	A	A	A	A	325	105.7	100.9	105.8	112.8
実施例2	組成物2	36500	3860	9.5	A	A	A	A	1287	107.5	104.1	107.5	120.3
実施例3	組成物3	69700	8580	8.1	A	A	A	B	869	106.3	102.2	105.6	114.7
実施例4	組成物4	43400	4010	10.8	A	A	A	B	341	105.9	100.4	105.3	111.9
実施例5	組成物5	37400	4600	8.1	A	A	A	B	1353	106.8	103.9	106.0	117.6
実施例6	組成物6	65900	5730	11.5	A	A	A	A	844	108.1	102.2	106.9	118.2
参考例1	組成物R1	323	303	1.1	A	A	B	C	1108	100.0	100.0	100.0	100.0
参考例2	組成物R2	204	210	1.0	B	B	C	C	446	94.2	95.7	94.2	84.9
比較例1	組成物C1	13	12	1.1	C	C	C	C	14	80.6	88.3	85.0	60.5

[0178] 実施例1～6、参考例1～2、及び比較例1で実施したパッシベーション層形成用組成物のチキソ比、パターン形成性、実効ライフタイム、並びに太陽電池の発電性能の評価結果を表2に示す。

実施例1～6で作製したパッシベーション層形成用組成物は、チキソ比及

びパターン形成性が良好であることが分かった。

[0179] また、実施例 1 ～ 6 で評価した実効ライフタイムは比較例 1 で測定したものを大きく上回り、式 (1) 化合物に由来する優れたパッシベーション層が形成されていることが分かった。

[0180] 作製した太陽電池の発電性能は、パッシベーション層形成用組成物に式 (1) 化合物と、水とを含むものを用いた場合に、相対的に高くなる傾向があった。これは、上述した通り、パッシベーション層形成用組成物中に式 (1) 化合物と、水とを含むことで、パターン形成性が向上し、太陽電池作製時のパッシベーション層のパターンを規定するドット径 (L_d) の大きさが維持され、アルミニウム電極ペーストと半導体基板間の接触面積率が保たれたことによると考えられる。

[0181] 更に、作製した太陽電池の発電性能は、パッシベーション層形成用組成物に式 (1) 化合物と有機アルミニウム化合物の両方を含むものを用いた場合に、相対的に高くなる傾向があった。これについては、パッシベーション層形成用組成物中に式 (1) 化合物と有機アルミニウム化合物の両方を含むことで、熱処理（焼成）により式 (1) 化合物由来の金属とアルミニウムの複合酸化物が形成され、より緻密で大きな負の固定電荷を持つパッシベーション層が形成される等して、パッシベーション効果がより向上したものと考えられる。

[0182] また、実施例 3 及び実施例 6 の結果から、パッシベーション層形成用組成物中に式 (1) 化合物が 2 種含まれていた場合でも、パッシベーション効果は高く、太陽電池の発電性能向上に寄与することが分かった。

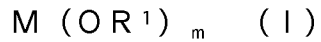
[0183] 参考例 1 及び 2 で作製した太陽電池の発電性能は、実施例 1 ～ 6 に比べ低いことが分かった。これについては、パッシベーション層形成用組成物 R 1 及び R 2 の粘度及びチキソ比が低く、太陽電池作製時のパッシベーション層のパターンを規定するドット径 (L_d) の大きさが維持されず、アルミニウム電極ペーストと半導体基板間の接触面積率が低下したためであると考えられる。

[0184] 比較例 1 で作製した太陽電池の発電性能は、参考例 1 及び 2 並びに実施例 1 ～ 6 に比べ低いことが分かった。これについては、パッシベーション層形成用組成物 C 1 には式 (1) 化合物が含まれておらず、これらを熱処理（焼成）して生成された膜からは、十分なパッシベーション効果が得られなかったと考えられる。

尚、2014 年 7 月 4 日に出願された日本国特許出願 2014-138951 号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

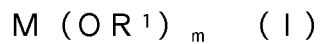
請求の範囲

【請求項1】 下記一般式（I）で表される化合物と、水と、を含むパッシベーション層形成用組成物。



〔一般式（I）中、MはAl、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種を表す。R¹はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。mは1～5の整数を表す。〕

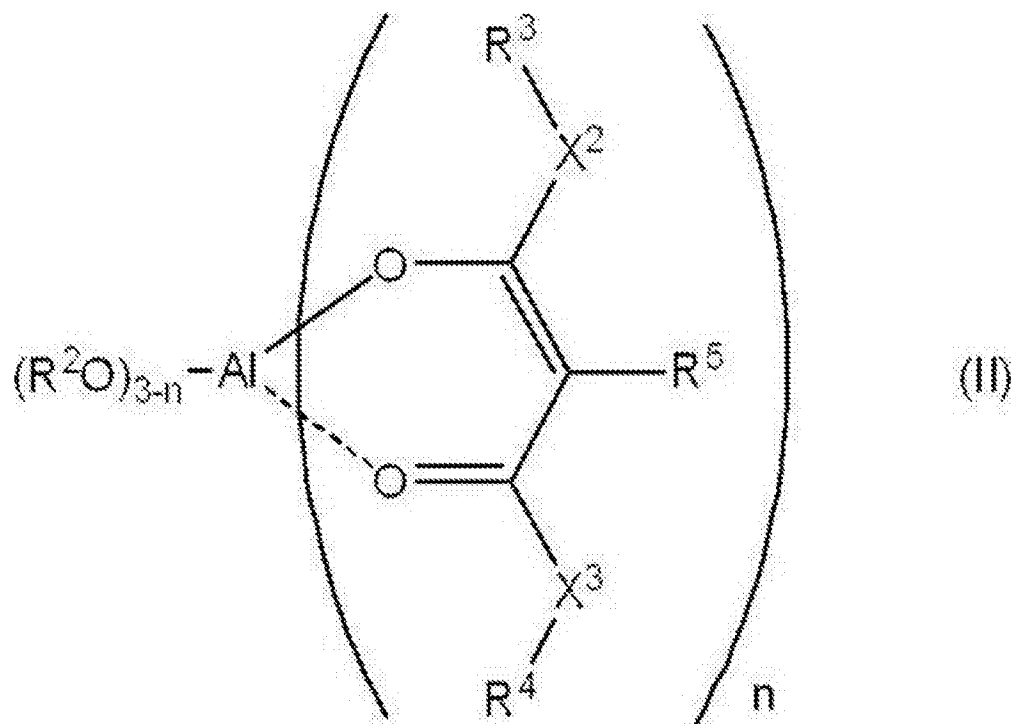
【請求項2】 下記一般式（I）で表される化合物の加水分解物を含むパッシベーション層形成用組成物。



〔一般式（I）中、MはAl、Nb、Ta、VO、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種を表す。R¹はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表す。mは1～5の整数を表す。〕

【請求項3】 さらに、下記一般式（II）で表される化合物を含む、請求項1又は請求項2に記載のパッシベーション層形成用組成物。

〔化1〕



[一般式 (11) 中、 R^2 はそれぞれ独立してアルキル基を表す。 n は1～3の整数を表す。 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。]

[請求項4] 前記一般式 (1) で表される化合物におけるMがNbである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[請求項5] 150℃で3時間加熱させた場合の質量M1を加熱させていない場合の質量M2で除して算出される比 ($M1/M2$) が、0.0001～0.7である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[請求項6] 25℃における、せん断速度が0.1 s⁻¹でのせん断粘度 η_1 をせん断速度が10.0 s⁻¹でのせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) が、1.05～100である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[請求項7] 150℃で3時間加熱させた場合の質量M1を加熱させていない場合の質量M2で除して算出される比 ($M1/M2$) が、0.0001～0.7であり、

25℃における、せん断速度が0.1 s⁻¹でのせん断粘度 η_1 をせん断速度が10.0 s⁻¹でのせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) が、1.05～100である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[請求項8] 半導体基板と、

前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層と、
を有するパッシベーション層付半導体基板。

[請求項9] 半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、

前記組成物層を熱処理してパッシベーション層を形成する工程と、
を有するパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

[請求項10] p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板と、

前記半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に設けられる、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物の熱処理物であるパッシベーション層と、

前記p型層及び前記n型層の少なくとも一方の層上に配置される電極と、

を有する太陽電池素子。

[請求項11] p型層及びn型層がpn接合されてなるpn接合部を有する半導体基板の少なくとも一方の面の少なくとも一部に、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、

前記組成物層を熱処理して、パッシベーション層を形成する工程と、

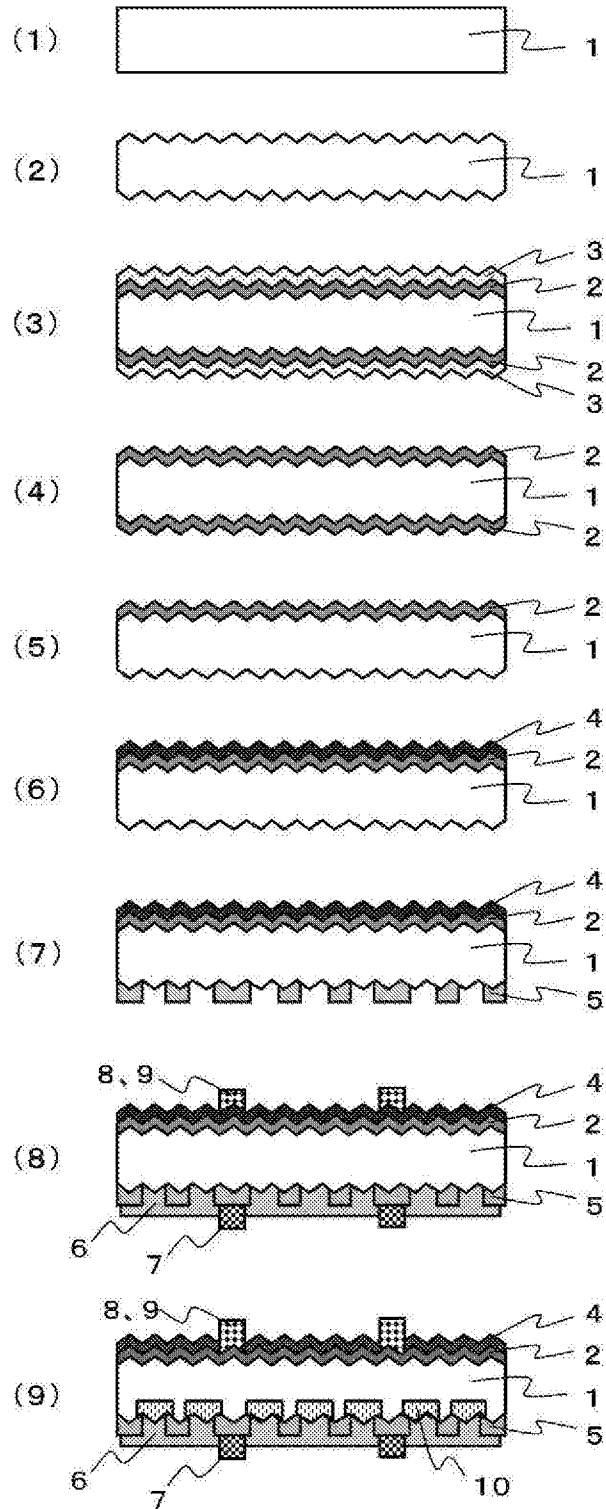
前記p型層及びn型層の少なくとも一方の層上に、電極を配置する工程と、

を有する太陽電池素子の製造方法。

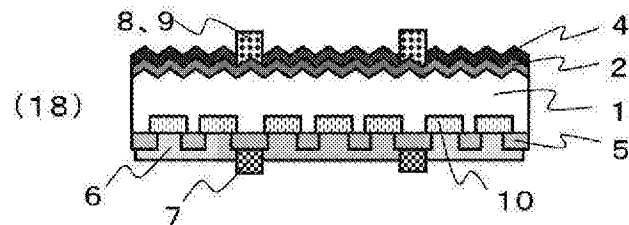
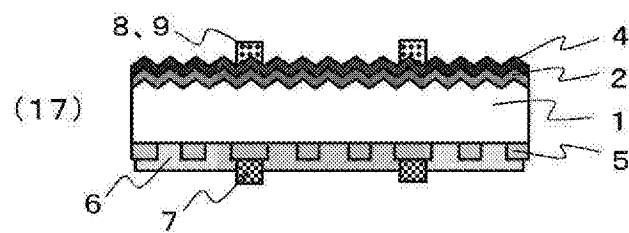
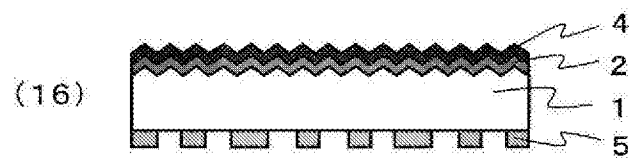
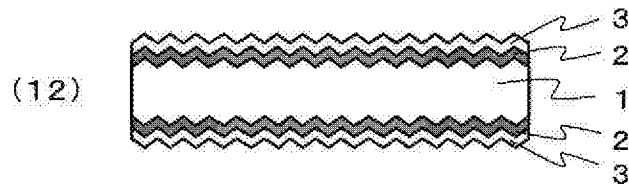
[請求項12] 請求項10に記載の太陽電池素子と、

前記太陽電池素子の前記電極上に配置される配線材料と、
を有する太陽電池。

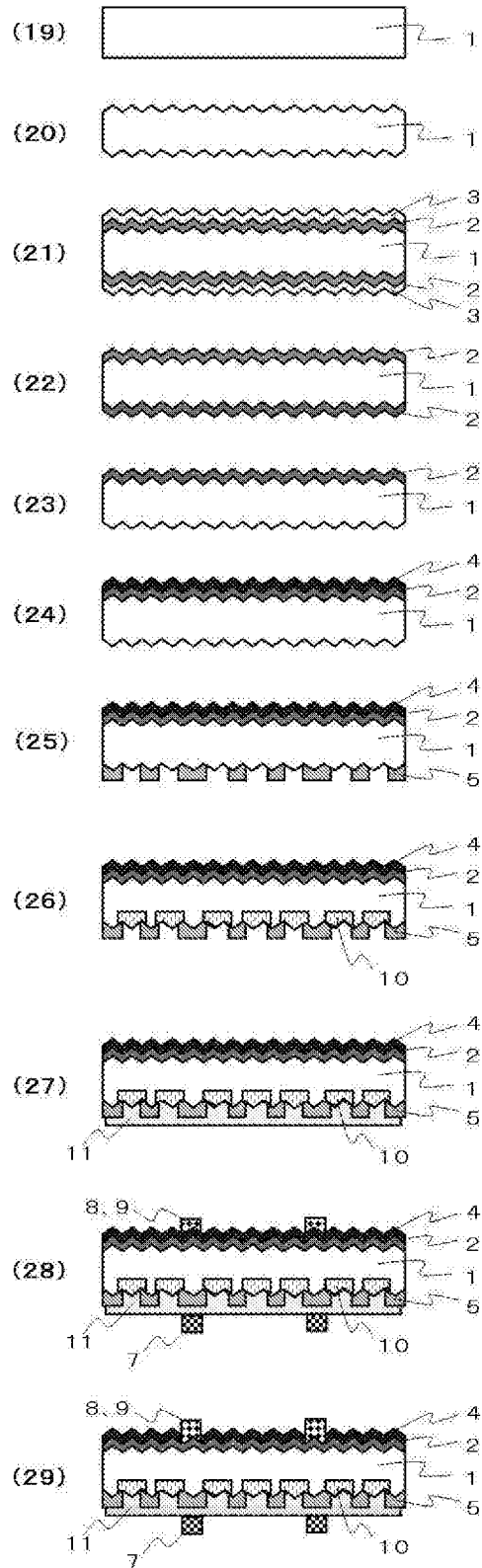
[図1]



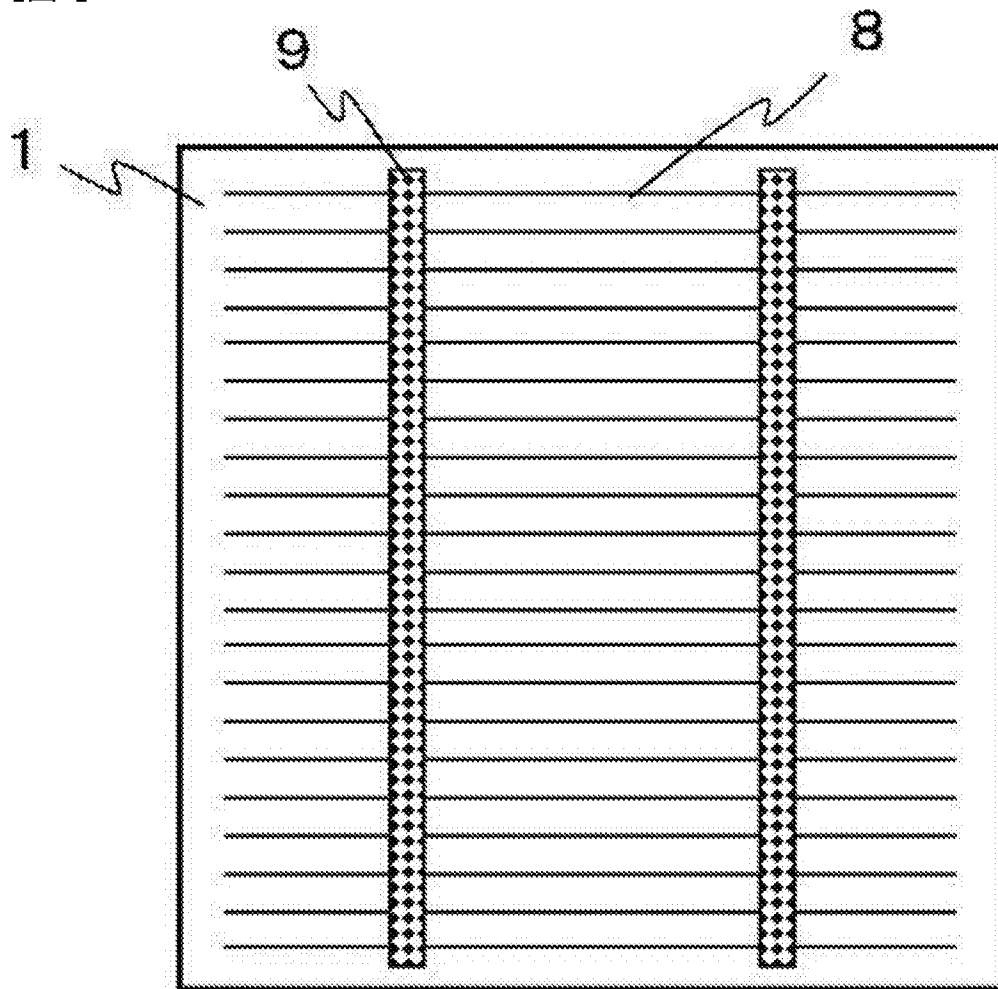
[図2]



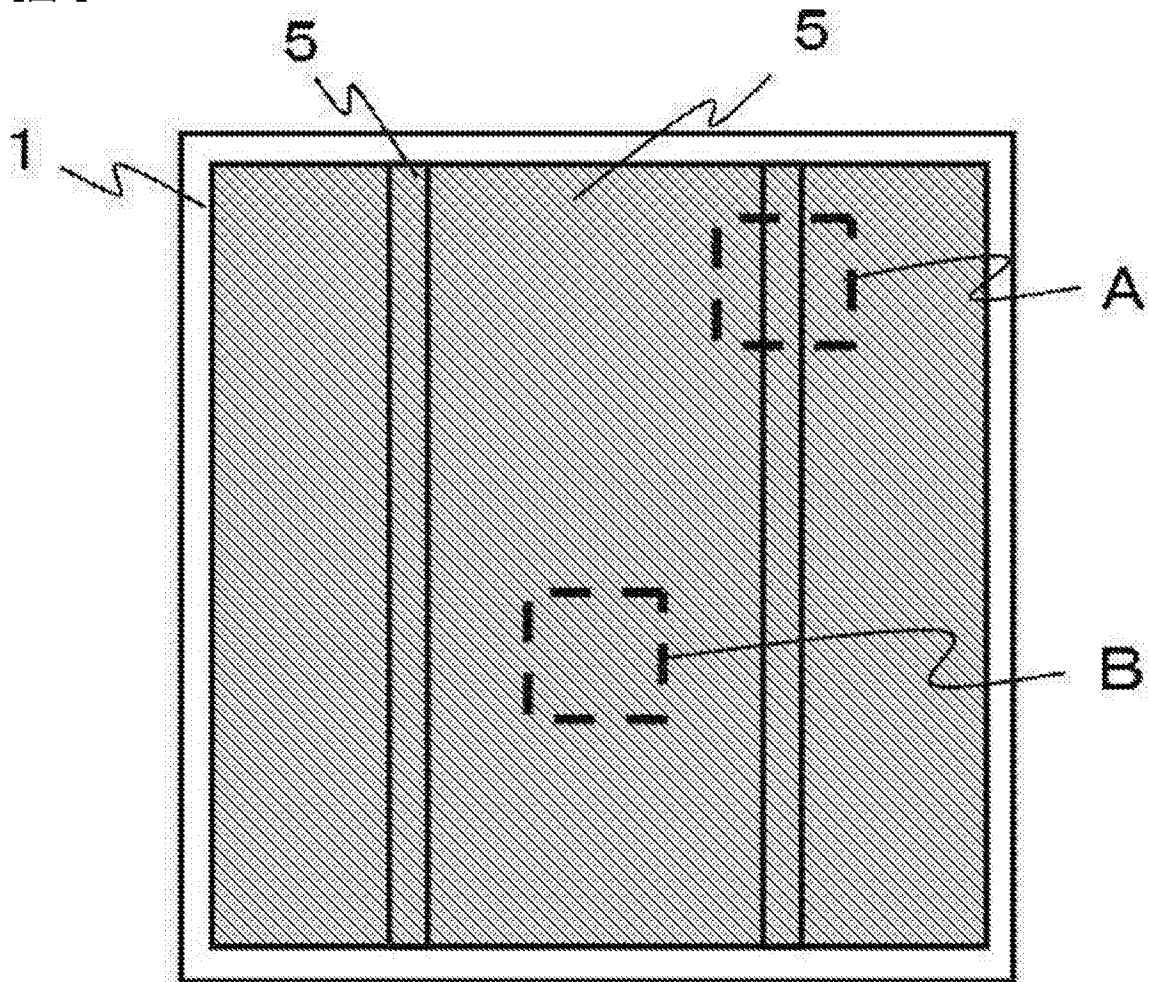
[図3]



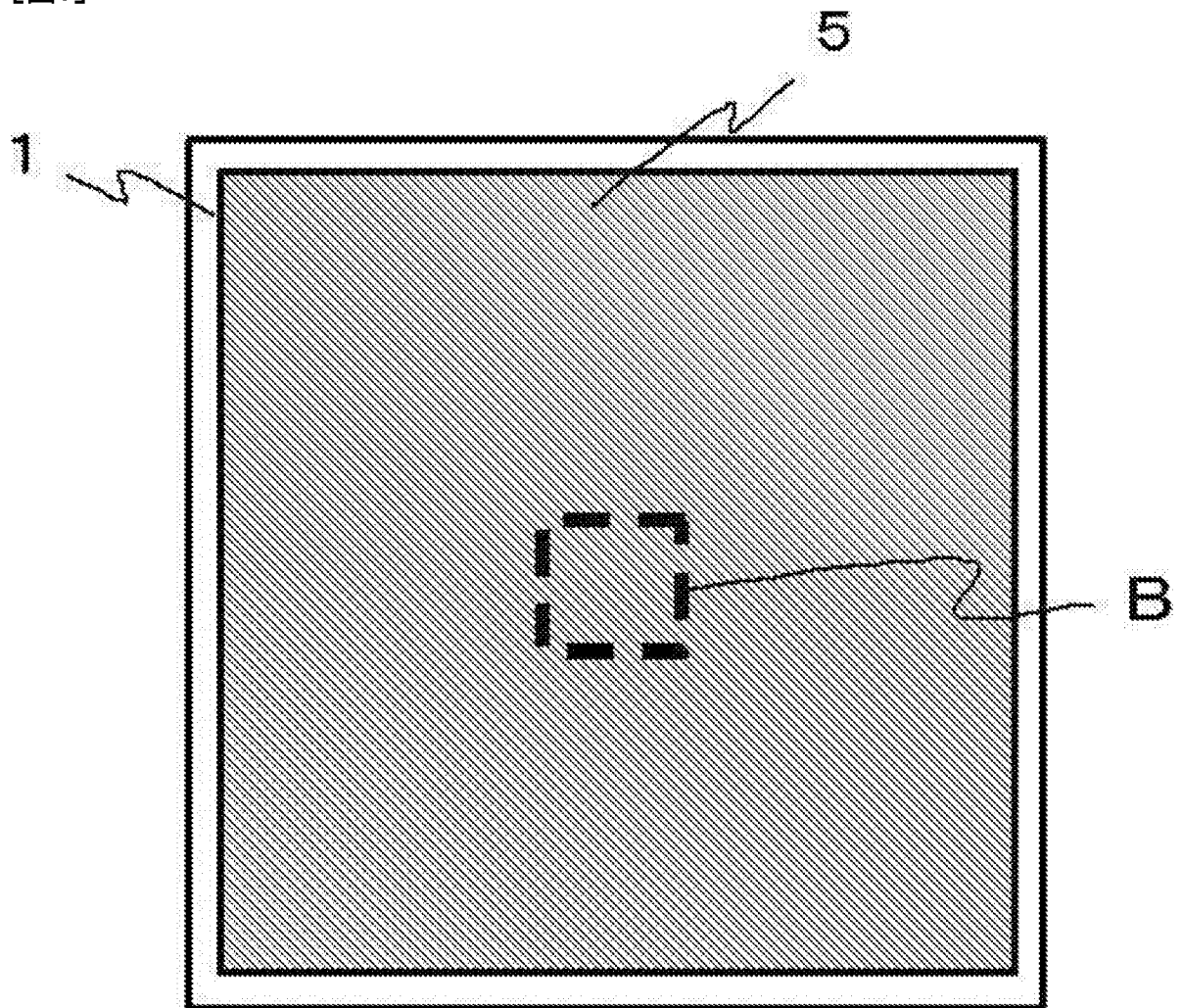
[図4]



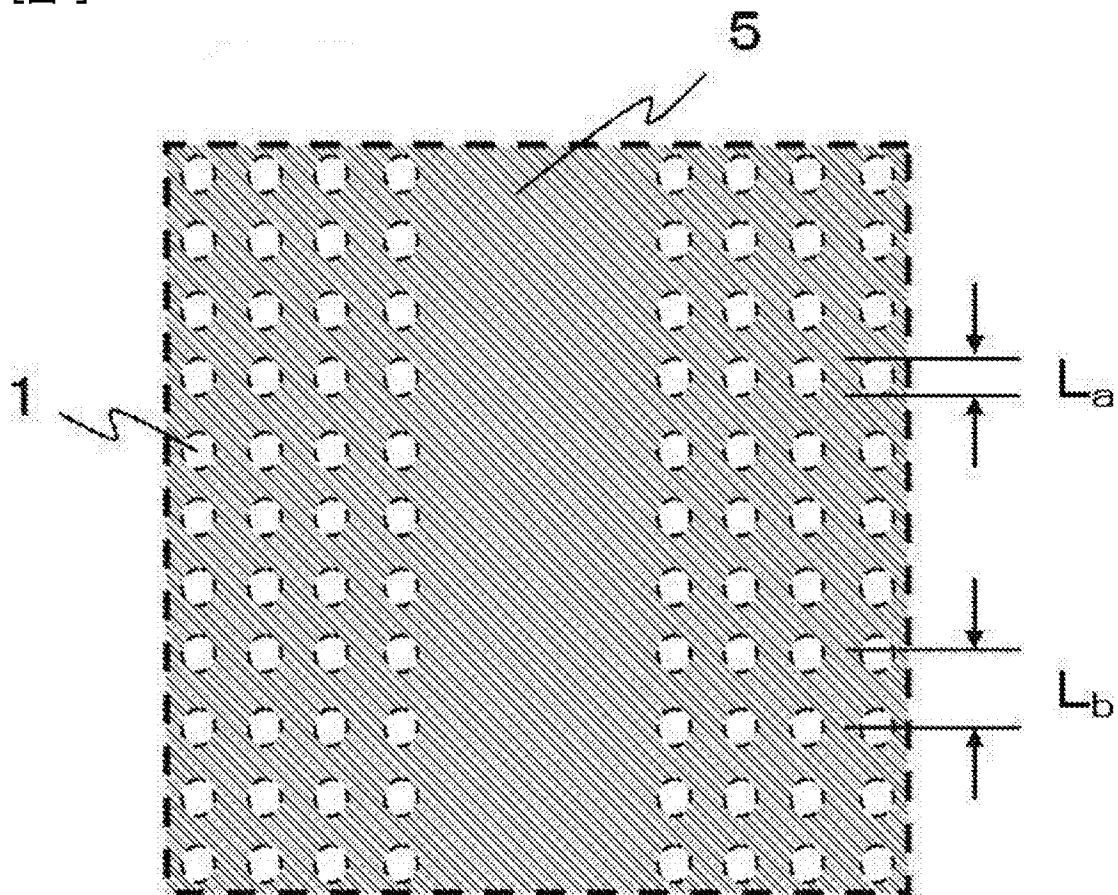
[図5]



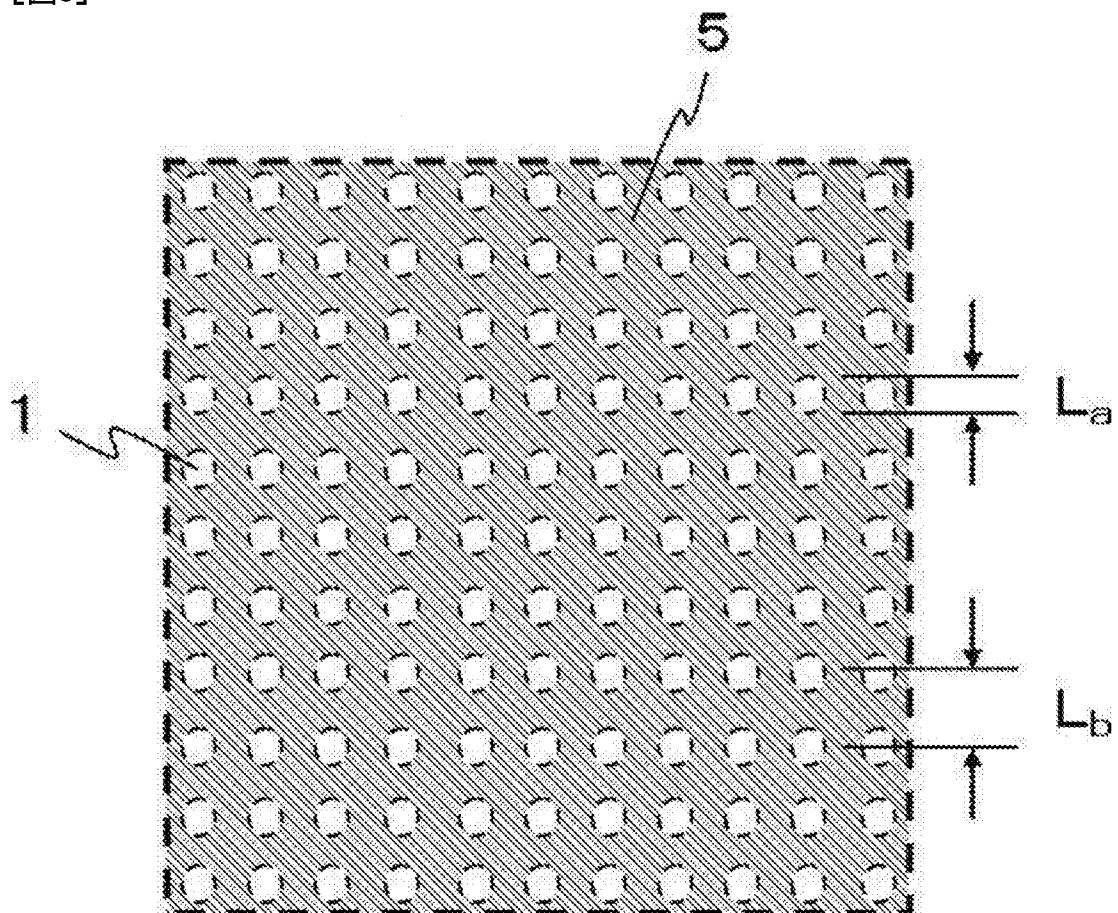
[図6]



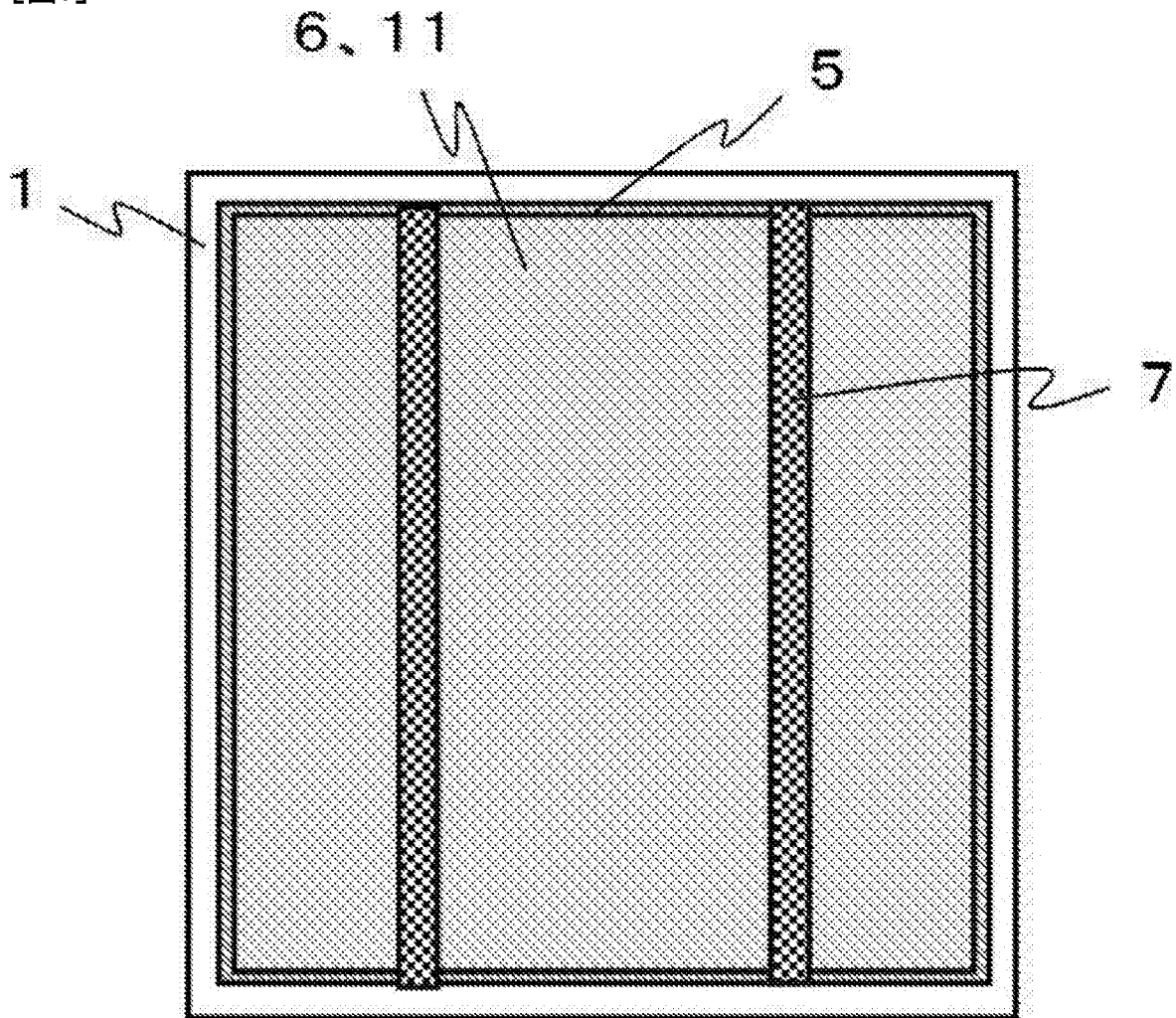
[図7]



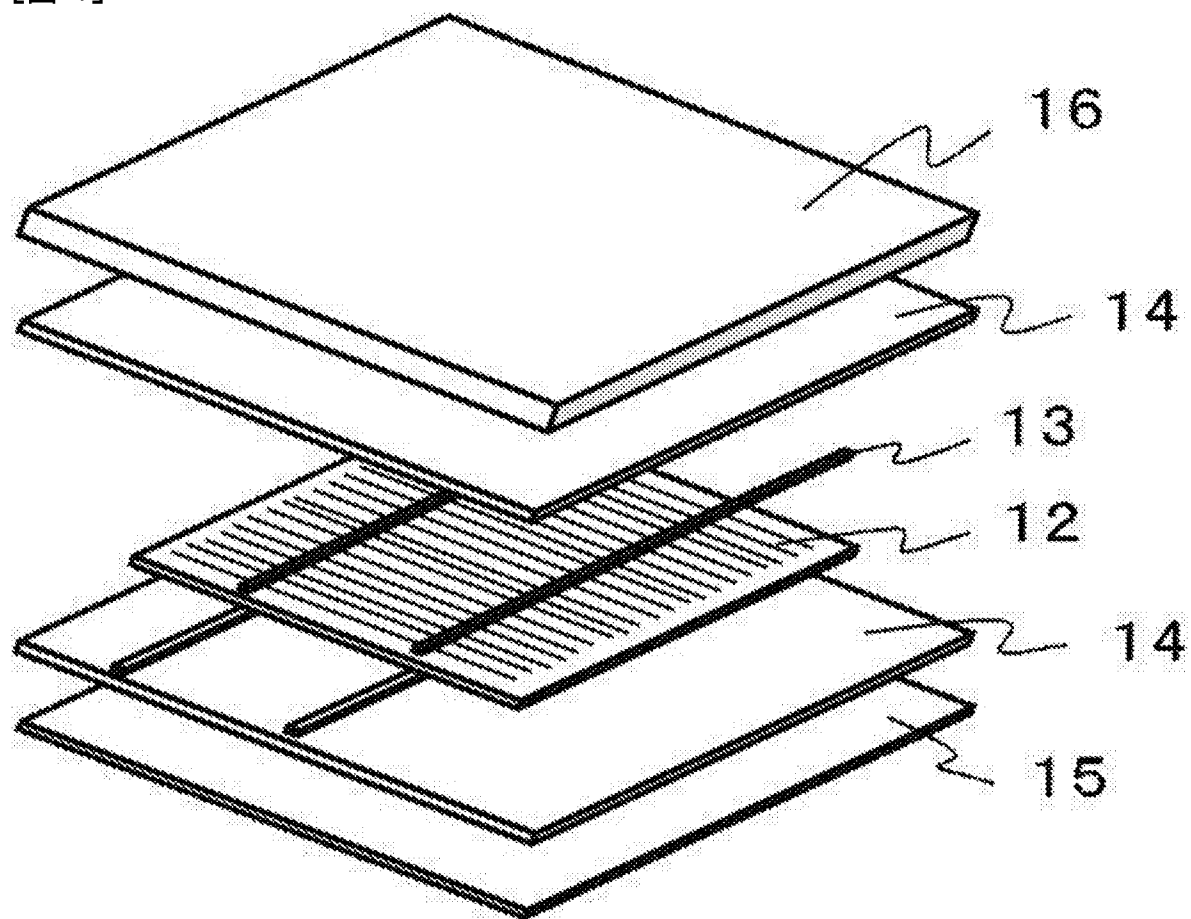
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0216(2014.01)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)

H01L31/00-31/20, H01L21/312-21/32

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2014/014115 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 January 2014 (23.01.2014), & TW 201410694 A & CN 104488070 A & KR 10-2015-0036364 A	1-12
X	WO 2014/014110 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 January 2014 (23.01.2014), & TW 201408675 A & CN 104471717 A & KR 10-2015-0036454 A & EP 2876670 A	1-12

☐ 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
04 August 2015 (04.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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（I P C））

Int.Cl. H01L31/0216(2014.01)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. H01L31/00-31/20, H01L21/312-21/32

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2014/014115 A1 (日立化成) 2014.01.23, & TW 201410694 A & CN 104488070 A & KR 10-2015-0036364 A	1-12
X	WO 2014/014110 A1 (日立化成) 2014.01.23, & TW 201408675 A & CN 104471717 A & KR 10-2015-0036454 A & EP 2876670 A	1-12

☐ 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 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

濱田 聖司

2 K

9 2 0 7

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