

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003141 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086248

(22) 国際出願日: 2016年12月6日(06.12.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-128084 2016年6月28日(28.06.2016) 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: 清水 麻理(SHIMIZU, Mari); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立

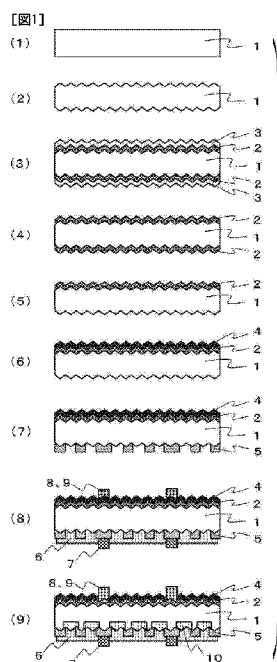
化成株式会社内 Tokyo (JP). 野尻 剛(NOJIRI, Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中 直敬(TANAKA, Naotaka); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 濱田 光祥(HAMADA, Mitsuyoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森下 真年(MORISHITA, Masatoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 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). 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).

(54) Title: PASSIVATION LAYER FORMING COMPOSITION, SEMICONDUCTOR SUBSTRATE HAVING PASSIVATION LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE HAVING 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、パッシベーション層付半導体基板の製造方法、太陽電池素子、太陽電池素子の製造方法、及び太陽電池

(57) Abstract: This passivation layer forming composition contains an aluminum oxide precursor and a silicon compound.

(57) 要約: パッシベーション層形成用組成物は、酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物とを含む。





(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 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, DJ, 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,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

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、パッシベーション層付半導体基板の製造方法、太陽電池素子、太陽電池素子の製造方法、及び太陽電池

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、パッシベーション層付半導体基板の製造方法、太陽電池素子、太陽電池素子の製造方法、及び太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 従来のシリコン太陽電池素子の製造工程の一例について説明する。

光閉じ込め効果を促して高効率化を図るよう、まず、テクスチャー構造を形成したp型シリコン基板を準備し、続いてオキシ塩化リン（ POCl_3 ）、窒素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型シリコン基板の表面に一様にn型拡散層を形成する。

[0003] 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型シリコン基板の受光面のみならず、側面及び裏面にもn型拡散層が形成される。そのため、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、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、裏面の全体又は一部に、アルミニウム粉末、バインダー等を含むアルミニウムペーストを付与し、これを熱処理（焼成）することで、アルミニウム電極を形成し、且つn型拡散層をp⁺型拡散層に変換することでオーミックコンタクトを得ている。

[0004] 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。そこで、アルミニウム電極のシート抵抗を下げるため、通常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。さらに、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、シリコン基板上にアルミニウム電極を形成するための熱処理（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する。この大きな内部応力は、結晶粒界のダメージ、結晶欠陥の増長及び反りの原因となる。

[0005] この問題を解決するために、アルミニウムペーストの付与量を減らし、アルミニウム電極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付与量を減らすと、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）を達成できず、太陽電池の特性が低下するという問題が生じる場合がある。

[0006] 上記に関連して、シリコン基板の受光面とは反対の面（以下、「裏面」ともいう）の一部に、アルミニウムペーストを付与して部分的に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（例えば、特許文献1参照）。

裏面にポイントコンタクト構造を有する太陽電池の場合、アルミニウム電極を形成していないシリコン基板の裏面表面において、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、SiO₂膜等を設けることが提案されている（例えば、特許文献2参照）。このようなSiO₂膜を設けることによるパッシベーション効果は、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作用により奏される。

[0007] 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させる電界によって、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、負の固定電荷をもつ材料として酸化アルミニウム（Al₂O₃）膜等が提案されている（例えば、特許文献3参照）。このようなパッシベーション層は、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（例えば、非特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3 1 0 7 2 8 7 号公報

特許文献2：特開2 0 0 4 － 6 5 6 5 号公報

特許文献3：特許第4 7 6 7 1 1 0 号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Journal of Applied Physics, 104(2008), 113703-1～113703-7

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、非特許文献 1 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。

[0011] そこで、本発明者等は、半導体基板上に酸化アルミニウム層を形成する簡便な手法として、酸化アルミニウム前駆体を含むパッシベーション層形成用組成物を検討している。パッシベーション層形成用組成物を用いる方法では、印刷等の簡便な方法で半導体基板にパッシベーション層を形成することが可能である。

しかし、パッシベーション層形成用組成物を用いると、形成されたパッシベーション層中にボイドが発生したり、不均質なパッシベーション層が形成されたりする場合があります。半導体基板のライフタイムが低下することがある。特に、パッシベーション層上に窒化ケイ素膜を形成した半導体基板でライフタイムが低下することが明らかとなっている。

[0012] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、緻密性に優れ、十分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、本発明は、十分なパッシベーション効果を有するパッシベーション

層付半導体基板、太陽電池素子及び太陽電池を提供することを課題とする。
さらに、本発明は、十分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簡便な方法で形成可能なパッシベーション層付半導体基板の製造方法、及び太陽電池素子の製造方法を提供することを課題とする。

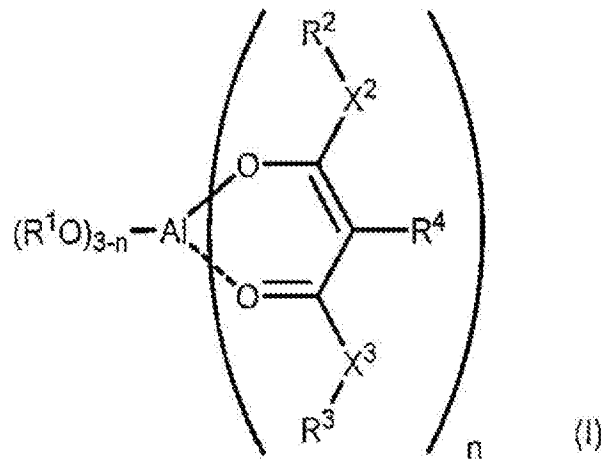
課題を解決するための手段

[0013] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

[0014] < 1 > 酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物とを含むパッシベーション層形成用組成物。

[0015] < 2 > 前記酸化アルミニウム前駆体が、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物を含む< 1 >に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0016] [化1]



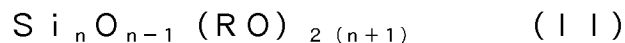
[0017] 一般式（Ⅰ）中、 R^1 はそれぞれ独立してアルキル基を表す。 n は0～3の整数を表す。 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。

[0018] < 3 > 前記ケイ素化合物の含有率が、パッシベーション層形成用組成物中、0.01質量%～35質量%である< 1 >又は< 2 >に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[0019] < 4 > ケイ素原子の含有率が、パッシベーション層形成用組成物中、0.001質量%～15質量%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。

[0020] <5> 前記ケイ素化合物が、シリケート化合物、シリコンアルコキシド及びシリコンオイルからなる群より選択される少なくとも1種を含む<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。

[0021] <6> 前記ケイ素化合物がシリケート化合物を含み、前記シリケート化合物が下記一般式(11)で表される化合物を含む<1>～<5>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。



[0022] 一般式(11)中、Rは炭素数1～8のアルキル基を表す。nは1～10の整数を表す。

[0023] <7> 前記ケイ素化合物がシリコンアルコキシドを含み、前記シリコンアルコキシドがシランカップリング剤を含む<1>～<6>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。

[0024] <8> 樹脂をさらに含有する<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。

[0025] <9> 液状媒体をさらに含有する<1>～<8>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。

[0026] <10> 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>～<9>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。

[0027] <11> 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>～<9>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。

[0028] <12> 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＞～＜9＞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。

[0029] ＜13＞ p型層及びn型層が接合されてなる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＞～＜9＞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型層及び前記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。

[0030] ＜14＞ 半導体基板、熱処理物層、及び電極を有する＜12＞に記載の太陽電池素子と、

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

[0031] 本発明によれば、緻密性に優れ、十分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、本発明は、十分なパッシベーション効果を有する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を提供することができる。さらに、本発明は、十分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簡便な方法で形成可能なパッシベーション層付半導体基板の製造方法、及び太陽電池素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]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]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]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]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]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示す概略平面図である。

[図6]裏面におけるパッシベーション層の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]図5のA部を拡大した概略平面図である。

[図10]図5のB部を拡大した概略平面図である。

[図11]太陽電池素子の裏面の一例を示す概略平面図である。

[図12]太陽電池の構造の一例を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明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。

[0034] 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。また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲

で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率又は含有量は、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の含有率又は含有量を意味する。

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。また、本明細書において「層」を「膜」と称することがある。

[0035] <パッシベーション層形成用組成物>

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物とを含む。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さらに含んでいてもよい。

[0036] 酸化アルミニウム前駆体とケイ素化合物とを含む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て組成物層を形成し、これを熱処理（焼成）することで、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。これは、蒸着装置等を必要としない簡便な方法である。そして、マスク処理等の煩雑な工程を要することなく、所望の形状にパッシベーション層を形成することができる。そのため、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は、生産性に優れる。

[0037] また、パッシベーション層形成用組成物は、ケイ素化合物を含有するため、表面張力が制御され、塗膜である組成物層の厚みムラが抑えられ、形成されるパッシベーション層の厚みのバラつきが抑えられる。そして、表面張力が制御されることから、パッシベーション層形成用組成物の熱処理物層（焼成物層）中でのボイドの発生が抑えられ、パッシベーション層の緻密性が向上し、均質なパッシベーション層が形成されることから、十分なパッシベ-

ション効果が得られる。

本明細書において、パッシベーション層の緻密性は、透過型電子顕微鏡を用いて、観察画像のコントラストからムラ及びボイドの発生の有無を目視により確認することで評価することができる。

[0038] さらに、パッシベーション層中にケイ素原子が存在することで、パッシベーション効果の低減が抑えられる。その理由は明らかではないが、以下のよう考えることができる。

[0039] パッシベーション層形成用組成物を熱処理（焼成）すると、酸化アルミニウム前駆体から Al_2O_3 が生成する。この際、複数の起点から Al_2O_3 が生成し始めて、しだいに大きくなって相を形成し、そして隣り合う相どうしでは、互いの結晶度、生成方向等が相違するため、界面が生じる。このため、界面は、 Al_2O_3 相と Al_2O_3 相の間でも生じ、例えば、 Al のほかに Nb を含む場合には、 Nb_2O_5 相と AlNbO_4 相との間で生じることが考えられる。なお、パッシベーション層中の相は、透過型電子顕微鏡の画像から観察できる場合がある。

[0040] このように、パッシベーション層形成用組成物を熱処理（焼成）して得たパッシベーション層には複数の相が存在し、相と相との界面が存在している場合がある。この界面では、外部に存在するパッシベーション効果を阻害する物質（水素原子等）の物質の進入速度が、相内よりも速いことが想定される。この現象は、物質の拡散速度が、移動媒体中の緻密性に依存するため生じる。相の内部はその物質で満たされていることから外部からの水素原子等の進入速度が遅い。一方、相の界面では、材質の変化に伴って原子サイズでの空隙、欠陥等が存在することから、水素原子等が進入しやすいといえる。そのため、外部に存在する水素原子等は界面を伝って基板まで達して拡散され、結果、パッシベーション効果が低減することが考えられる。

[0041] ここで、パッシベーション層形成用組成物にケイ素化合物を含有させると、熱処理（焼成）した際に、ケイ素原子が界面に移動しそこに偏在すると推察される。これは、ケイ素原子の原子半径が、熱処理（焼成）で相内を移動

しやすい大きさであること、また、界面に存在するのに適した大きさであること、によるものと考えられる。界面に存在するケイ素原子は、界面の空隙、欠陥等を埋めると考えられ、外部からの水素原子等の進入速度を低下させ、結果、十分なパッシベーション効果が得られると推察される。

[0042] 一般に、パッシベーション層上に窒化ケイ素膜を形成した場合、熱処理（焼成）によって窒化ケイ素膜に含まれる水素原子がパッシベーション層中に侵入しやすくなり、十分なパッシベーション効果が得られにくい。これは、進入した水素原子によって、電荷が消失したり、界面準位が増加したりするためであると推測される。

しかし、パッシベーション層上に窒化ケイ素膜を形成した場合であっても、パッシベーション層形成用組成物にケイ素化合物を含有させると、上記効果により、十分なパッシベーション効果が得られる。

[0043] 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、 $WT-2000PVN$ （日本セミラボ株式会社）等の装置を用いて、反射マイクロ波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。

[0044] 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。

[0045] $1/\tau = 1/\tau_b + 1/\tau_s$ 。（A）

[0046] なお、実効ライフタイムがより長いことは、少数キャリアの再結合速度がより遅いことを示す。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、発電性能が向上する傾向にある。

[0047] (酸化アルミニウム前駆体)

パッシベーション層形成用組成物は、酸化アルミニウム前駆体を含有する。アルミニウム化合物は、熱処理（焼成）によって、酸化アルミニウムを生成するものであれば特に制限されない。酸化アルミニウム前駆体は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0048] 酸化アルミニウム前駆体は、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く、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い。この4配位酸化アルミニウム層に起因して、大きな負の固定電荷を半導体基板との界面近辺に有することができると考えられる。これにより、半導体基板との界面近辺で電界が発生し、少数キャリアの濃度を低下させることができる。結果として、半導体基板との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得られると考えられる。

[0049] ここで、4配位酸化アルミニウムの有無は、半導体基板の断面を走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Scanning Transmission electron Microscope) で観察し、電子エネルギー損失分光法 (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) により結合様式を分析することによって確認することができる。4配位酸化アルミニウムは、二酸化ケイ素 (SiO_2) の中心がケイ素からアルミニウムに同形置換した構造と考えられ、ゼオライト及び粘土のように二酸化ケイ素と酸化アルミニウムの界面で負の電荷源として形成されることが知られている。

[0050] なお、形成された酸化アルミニウムの状態は、X線回折スペクトル (XRD, X-ray diffraction) を測定することにより確認できる。例えば、XRDが特定の反射パターンを示さないことでアモルファス構造であることが確認できる。

また、酸化アルミニウムが有する負の固定電荷は、CV法 (Capacitance Voltage measurement) で評価することが可能である。

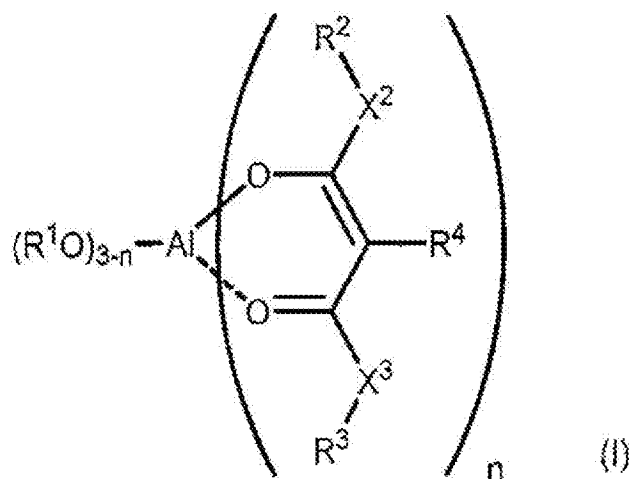
[0051] なお、本実施形態のパッシベーション層形成用組成物から形成されたパッ

シベーション層は、C V法から得られるその表面準位密度が、A L D法又はC V D法で形成される酸化アルミニウム層に比べて、大きな値となる場合がある。しかし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は、電界効果が大きいため、少数キャリアの濃度が低下して表面ライフタイム τ_s が大きくなる。そのため、表面準位密度は相対的に問題にはならない。

[0052] 酸化アルミニウム前駆体は、液状であっても固体であってもよい。パッシベーション効果と保存安定性の観点から、常温（例えば、25℃）での安定性、及び液状媒体を用いる場合には、液状媒体への溶解性又は分散性が良好な酸化アルミニウム前駆体を用いることが望ましい。このような酸化アルミニウム前駆体を用いることで、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傾向にある。

[0053] 酸化アルミニウム前駆体としては、有機系の酸化アルミニウム前駆体を用いることが好ましく、例えば、下記一般式（I）で表される化合物（以下、「特定アルミニウム化合物」ともいう）が挙げられる。パッシベーション層形成用組成物は、特定アルミニウム化合物の加水分解物を含んでいてもよい。

[0054] [化2]



[0055] 一般式（I）中、R¹はそれぞれ独立してアルキル基を表す。nは0～3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^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。ここで $R^1 \sim R^4$ 、 X^2 及び X^3 のいずれかが複数存在する場合、複数存在する同一の記号で表される基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0056] 一般式(1)において、 R^1 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^1 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^1 で表されるアルキル基は、置換基を有していても、無置換であってもよく、無置換であることが好ましい。アルキル基の置換基としては、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。なお、 R^1 で表されるアルキル基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれないものとする。

[0057] R^1 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。

[0058] R^1 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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基等を挙げることができる。

[0059] 一般式(1)において、*n*は0～3の整数を表す。ゲル化等の不具合の発生を抑制し、経時的な保存安定性を確保する観点からは、*n*は1～3の整数であることが好ましく、1又は3であることがより好ましく、溶解度の観点からは、1であることがさらに好ましい。

[0060] 一般式(1)において、 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。

[0061] 一般式(1)における R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子又は

アルキル基を表し、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 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 のアルキル基であることがより好ましい。R²、R³及びR⁴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。R²、R³及びR⁴で表されるアルキル基は、置換基を有していても、無置換であってもよく、無置換であることが好ましい。アルキル基の置換基としては、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。なお、R²、R³及びR⁴で表されるアルキル基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれないものとする。

[0062] 保存安定性とパッシベーション効果の観点から、一般式 (1) における R² 及び R³ 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。

また一般式 (1) における R⁴ は、保存安定性と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。

[0063] 一般式 (1) における R²、R³ 及び R⁴ 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、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基等を挙げることができる。

[0064] 特定アルミニウム化合物は、保存安定性及びパッシベーション効果の観点から、一般式 (1) における n が 0 であって、R¹ がそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である化合物、並びに、一般式 (1) における n が 1 ～ 3 の整数であって、R¹ がそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であって、X² 及び X³ の少なくとも一方が酸素原子であって、R² 及び R³ がそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であって、R⁴ 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い。

より好ましくは、特定アルミニウム化合物は、一般式(1)における n が0であって、 R^1 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る化合物、並びに、一般式(1)における n が1～3の整数であって、 R^1 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って、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方が酸素原子であって、酸素原子に結合する R^2 又は R^3 が炭素数1～4のアルキル基であって、 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^2 又は R^3 が水素原子であって、 R^4 が水素原子である化合物からなる群より選択される少なくとも1種の場合であることが好ましい。

[0065] キレート化による保存安定性の観点からは、特定アルミニウム化合物は、一般式(1)における n が1～3であって、 R^4 がそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である化合物であることが好ましい。

[0066] 一般式(1)において、 n が0である特定アルミニウム化合物(アルミニウムトリアルコキシド)として具体的には、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリsec-ブトキシアルミニウム、モノsec-ブトキシジイソプロポキシアルミニウム、トリtert-ブトキシアルミニウム、トリn-ブトキシアルミニウム等を挙げることができる。

[0067] 一般式(1)において、 n が1～3の整数である特定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、アルミニウムメチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)等を挙げることができる。

[0068] 一般式(1)において、 n が1～3の整数である特定アルミニウム化合物は、調製したものでも、市販品でもよい。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

ー 75、ALCH-TR、ALCH-TR-20、アルミキレートM、アルミキレートD、及びアルミキレートA (W) を挙げることができる。

[0069] 一般式 (I) において、 n が 1 ~ 3 の整数である特定アルミニウム化合物は、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ことで調製することができる。

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、特定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。また、後述するケイ素化合物と反応性が近いものほど、緻密なパッシベーション層を形成しやすい傾向にある。

[0070] 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択される少なくとも1種であることが好ましい。2つのカルボニル基を有する特定構造の化合物として、例えば、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、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸イソブチル、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、アセト酢酸イソペンチル、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-オキソ吉草酸エチル、4-メチル-3-オキソ吉草酸エチル、2-エチルアセト酢酸エチル、4-メチル-3-オキソ吉草酸メチル、3-オキソヘキサン酸エチル、3-オキソ吉草酸エチル、3-オキソ吉草酸メチル、3-オキソヘキサン酸メチル、3-オキソヘプタン酸エチル、3-オキソヘプタン酸メチル、4, 4-ジメチル-3-オキソ吉草酸メチル等の 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、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ*n*-ブチル、マロン酸ジ*t*-ブチル、マロン酸ジ*n*-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、イソ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、イソ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] 特定アルミニウム化合物がアルミニウムキレート構造を有する場合、アルミニウムキレート構造の数は1～3であれば特に制限されない。中でも、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。アルミニウムキレート構造の数は、例えば、アルミニウムトリアルコキシドと、アルミニウムとキレートを形成し得る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] 特定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及びアルコキシド構造の存在は、通常用いられる分析方法で確認することができる。具体的には、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。

[0073] 一般式(1)で表される特定アルミニウム化合物は、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、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択される少なくとも1種を含むことが好ましく、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含むことがより好ましい。

[0074] 酸化アルミニウム前駆体が特定アルミニウム化合物を含む場合、酸化アルミニウム前駆体中の特定アルミニウム化合物の含有率は、例えば、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0075] パッシベーション層形成用組成物に含まれる酸化アルミニウム前駆体の含有量は、必要に応じて適宜選択することができる。例えば、保存安定性とパッシベーション効果の観点から、酸化アルミニウム前駆体の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、0.1質量%~60質量%であることが好ましく、0.5質量%~55質量%であることがより好ましく、1質量%~50質量%であることがさらに好ましく、1質量%~45質量%であることが特に好ましい。

[0076] (ケイ素化合物)

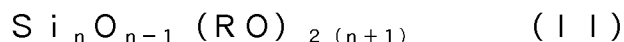
パッシベーション層形成用組成物は、ケイ素化合物を含む。ケイ素化合物は、パッシベーション層形成用組成物中の特定アルミニウム化合物（さらには、必要に応じて含有してもよい樹脂、液状媒体等）との物理的若しくは化学的な相互作用又は化学結合により、パッシベーション層形成用組成物の表面張力を制御することができる。これにより、組成物層の厚みムラが抑えられ、形成されるパッシベーション層の厚みのバラつきが抑えられる。また、パッシベーション層形成用組成物の熱処理物層（焼成物層）中のボイドの発生が抑えられ、パッシベーション層の緻密性が向上し、均質なパッシベーション層が形成されることから、十分なパッシベーション効果が得られる。

[0077] ケイ素化合物は、分子内にケイ素原子が含まれていれば特に限定されない。ケイ素化合物としては、パッシベーション層形成用組成物の調製の容易性の観点から、ケイ素原子に酸素原子が結合する化合物であることが好ましい。

。ケイ素原子に酸素原子が結合する化合物は、有機化合物及び無機化合物からなる群より選択される少なくとも1種と複合体を形成していてもよい。

ケイ素化合物として、具体的には、シリコンアルコキシド、シリケート化合物、シロキサン結合を有する化合物である、シリコンオイル、シロキサン樹脂等を挙げることができ、中でも、シリコンアルコキシド、シリケート化合物及びシリコンオイルが好ましい。シリコンオイルは、シロキサン結合を有する化合物と他の化合物との共重合体であってもよい。シリコンアルコキシド及びシリケート化合物は、オリゴマーであってもよい。

[0078] シリケート化合物のオリゴマーとしては、下記一般式(11)で表される化合物が挙げられる。



[0079] 一般式(11)中、Rは炭素数1～8のアルキル基を表す。nは1～10の整数を表す。シリケート化合物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、n-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、n-ペンチルシリケート、及びアセチルシリケートが挙げられる。

[0080] また、シリケート化合物の市販品としては、扶桑化学社株式会社、多摩化学工業株式会社、コルコート株式会社等から市販されているものが挙げられる。

メチルシリケート及びそのオリゴマーの具体例としては、扶桑化学工業株式会社又はコルコート株式会社のメチルシリケート51、コルコート株式会社製のメチルシリケート53A等が挙げられる。エチルシリケート及びそのオリゴマーの具体例としては、多摩化学工業株式会社又はコルコート株式会社のエチルシリケート40、多摩化学工業株式会社のエチルシリケート45、コルコート株式会社のエチルシリケート28、エチルシリケート48等が挙げられる。その他のシリケート及びそのオリゴマーの具体例としては、コルコート株式会社のN-プロピルシリケート、N-ブチルシリケート等が挙げられる。

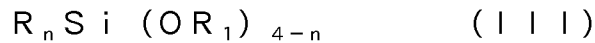
[0081] 熱処理物層（焼成物層）中のボイドの発生を抑え、パッシベーション層の緻密性を向上させる観点からは、ケイ素化合物は、一般式（ⅠⅠ）で表される化合物を含むことが好ましい。一般式（ⅠⅠ）で表される化合物は、シリコンアルコキシドに比べて、熱処理（焼成）における酸化アルミニウム前駆体との反応が緩やかであり、特定の温度状態まで反応が抑えられることが考えられる。これにより、反応が均一的に起こり、熱処理物層（焼成物層）中のボイドの発生が抑えられて、パッシベーション層の緻密性が向上するものと推察される。

[0082] パッシベーション層形成用組成物の表面張力を低下させ、印刷性を向上させる観点からは、シリケート化合物としては、エチルシリケート化合物及びエチルシリケートのオリゴマーが好ましい。

[0083] シリケート化合物が有する複数のRO基は、それぞれ同一であっても異なってもよい。RO基は、メトキシ基及びエトキシ基の両方を含むことが好ましい。シリケート化合物がメトキシ基及びエトキシ基の両方を有する場合、メトキシ基の当量数とエトキシ基の当量数の比（メトキシ基／エトキシ基）は、例えば、30／70～70／30であることが好ましく、40／60～60／40であることがより好ましく、45／55～55／45であることがさらに好ましく、メトキシ基の当量数とエトキシ基の当量数は、等量に近いことが特に好ましい。メトキシ基とエトキシ基とを約等量で有するシリケート化合物としては、例えば、コルコート株式会社のEMS-485が挙げられる。

[0084] シリケート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、シリケート化合物は、必要に応じて、水、触媒、液状媒体等と併用してもよい。

[0085] シリコンアルコキシドは、ケイ素原子とケイ素原子に結合しているアルコキシ基とを有していれば、特に限定されない。シリコンアルコキシドの具体例としては、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物を挙げることができる。



- [0086] 一般式 (I I I) 中、R は、アルキル基又はアリール基を示し、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、R₁ は、炭素数 1～6 の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換された炭素数 1～6 の炭化水素基を示す。n は 1～3 を表し、1 又は 2 が好ましい。
- [0087] 一般式 (I I I) における R で表されるアルキル基は、炭素数が 1～6 であることが好ましく、1～4 であることがより好ましく、1～3 であることがさらに好ましい。一般式 (I I I) における R で表されるアリール基は、炭素数が 6～14 であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。
- [0088] 一般式 (I I I) において、R で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、(メタ) アクリロキシ基、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アミノ基等が挙げられる。アミノ基は更に置換基を有していてもよく、置換基を有するアミノ基としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノ基、N-フェニル-3-アミノ基等が挙げられる。
- [0089] 一般式 (I I I) における R₁ で表される炭素数 1～6 の飽和又は不飽和の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、シクロヘキシル等が挙げられる。
- [0090] また、一般式 (I I I) における R₁ で表される、炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換された炭素数 1～6 の炭化水素基としては、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、プロポキシプロピル等が挙げられる。
- [0091] 印刷性及びパッシベーション層の緻密性の向上の観点からは、シリコンアルコキシドは、シランカップリング剤を含むことが好ましい。シランカップリング剤は、一分子中に、ケイ素原子と、アルコキシ基と、アルコキシ基以外の有機官能基とを有する化合物であれば、特に制限されない。シランカップリング剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。シ

リコンアルコキシドとしては、例えば、シランカップリング剤を含む以下の
(a) ~ (g) の化合物が挙げられる。

[0092] (a) 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシ基を有するシリコンアルコキシド

(b) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基又はグリシドキシ基を有するシリコンアルコキシド

(c) N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基を有するシリコンアルコキシド

(d) 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するシリコンアルコキシド

(e) メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン等のアルキル基を有するシリコンアルコキシド

(f) フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のフェニル基を有するシリコンアルコキシド

(g) トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のトリフルオロアルキル基を有するシリコンアルコキシド

[0093] シリコンアルコキシドは、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、エポキシ

基、アルキル基、又はトリフルオロアルキル基を有するシリコンアルコキシドを含むことが好ましい。

また、シリコンアルコキシドは、必要に応じて、水、触媒、液状媒体等と併用してもよい。

[0094] シリコンオイルは特に限定されない。シリコンオイルとして具体的には、ジメチルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル、カルナバ変性シリコンオイル、アミド変性シリコンオイル、ラジカル反応性基含有シリコンオイル、末端反応性シリコンオイル、イオン性基含有シリコンオイル等が挙げられる。

[0095] ケイ素化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、0.01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%以上であることがさらに好ましい。ケイ素化合物の含有率が0.01質量%以上であると、パッシベーション層形成組成物の表面張力を低下させ、塗布性及び印刷性が向上する傾向にある。

[0096] また、ケイ素化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、35質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましく、塗布性の観点からは、8質量%以下であることが極めて好ましい。ケイ素化合物の含有率が35質量%以下であると、パッシベーション効果がより十分に得られる傾向にある。

[0097] パッシベーション層形成用組成物中のケイ素原子の含有率は、0.001質量%～15質量%であることが好ましく、0.01質量%～10質量%で

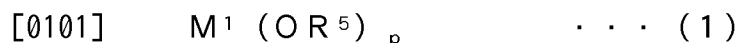
あることがより好ましく、0.05質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

[0098] (その他の金属化合物)

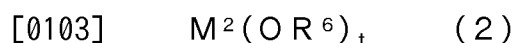
パッシベーション層形成用組成物は、アルミニウム以外の金属元素を含むその他の金属化合物をさらに含有してもよい。金属化合物としては、具体的には、アルミニウム以外の金属元素を含む金属アルコキシド、キレート錯体等の金属錯体、有機金属化合物などが挙げられる。その他の金属化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0099] パッシベーション膜形成用組成物がその他金属化合物を含有することで、より大きな負の固定電荷を発現するようになり、さらにパッシベーション効果を向上させることができる傾向にある。また、その他の金属化合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）すると、アルミニウムとその他の金属とにより、屈折率の大きな複合酸化物を生成することが可能な場合がある。屈折率の大きな複合酸化物を含有するパッシベーション層は、半導体基板との界面で太陽光が屈折し、太陽光が裏面側に抜けるのを抑えて太陽電池セルに再入射するため、発電性能が向上する傾向がある。

[0100] その他の金属化合物は、酸化アルミニウム前駆体及びケイ素化合物との反応性の観点から、金属アルコキシドを含むことが好ましい。金属アルコキシドは、金属の原子とアルコールとが反応して得られた化合物であれば特に制限されない。金属アルコキシドの具体例としては、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）及び下記一般式(2)で表される化合物（以下、「式(2)化合物」ともいう）を挙げることができる。



[0102] 一般式(1)中、 M^1 は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。 R^5 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。 p は M^1 の価数を表す。



- [0104] 一般式(2)中、 M^2 は1～7の価数を有する金属元素(但し、Al、Nb、Ta、VO、Y、及びHfを除く)を表す。 R^6 は炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換された炭素数1～6の炭化水素基を表す。 t は M^2 の価数を表す。
- [0105] 一般式(1)において、 M^1 は、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^1 としては、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パッシベーション効果の観点からNbであることがより好ましい。
- [0106] 上記一般式(1)において、 R^5 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、又はアシル基を表し、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～14のアリール基又は炭素数1～10のアシル基であることが好ましく、炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがさらに好ましい。 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。
- [0107] R^5 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無置換であってもよく、無置換であることが好ましい。アルキル基の置換基としては、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。アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、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。
- [0108] R^5 で表されるアシル基は、カルボニル基部分と、アルキル基部分、アリール基部分又はカルボニル基部分の炭素原子に直接結合する水素原子と、を含む。 R^5 で表されるアシル基におけるアルキル基部分は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。 R^5 で表されるアシル基におけるアルキル基部分及びアリール基部分は、置換基を有していても、無置換であってもよく、無置換で

あることが好ましい。R⁵で表されるアシル基におけるアルキル基部分の置換基としては、フェニル基、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、R⁵で表されるアシル基におけるアリール基部分の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、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。

なお、R⁵で表されるアルキル基及びアリール基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれないものとする。

[0109] R⁵で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、及び3-エチルヘキシル基が挙げられる。

R⁵で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

R⁵で表されるアシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、2-エチルヘキサノイル基等を挙げることができる。

[0110] 中でも、パッシベーション効果の観点から、R⁵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、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。

[0111] 上記一般式(1)において、*p*はM¹の価数を表す。M¹がNbである場合には*p*は5であることが好ましく、M¹がTaである場合には*p*は5であることが好ましく、M¹がVOである場合には*p*は3であることが好ましく、M¹がYである場合には*p*は3であることが好ましく、M¹がHfである場合には*p*は4であることが好ましい。

[0112] 式(1)化合物の中でも、M¹が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、R⁵が炭素数1～4の無置換のアルキル基である化合物が好ましく、M¹がNbであり、R⁵が炭素数1～4の無置換のアルキル基である化合物がより好ましい。

[0113] R⁵がアルキル基である式(1)化合物としては、例えば、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブイソプロポキシド、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、ニオブイソブトキシド、タンタルメトキシド、タンタルエトキシド、タンタルイソプロポキシド、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、タンタルイソブトキシド、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウムイソプロポキシド、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、イットリウムイソブトキシド、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、バナジウムオキシイソプロポキシド、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、バナジウムオキシイソブトキシド、ハフニウムメトキシド、ハフニウムエトキシド、ハフニウムイソプロポキシド、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、及びハフニウムイソブトキシドが挙げられ、中でも、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、イットリウムイソプロポキシド、及びイットリウム*n*－ブトキシドが好ましい。

[0114] R^5 がアリール基である式(1)化合物としては、具体的には、ニオブフェノキシド、タンタルフェノキシド、イットリウムフェノキシド、ハフニウムフェノキシド等を挙げることができる。

[0115] R^5 がアシル基である式(1)化合物は、ギ酸ニオブ、酢酸ニオブ、2－エチルヘキサン酸ニオブ、酢酸タンタル、2－エチルヘキサン酸タンタル、ギ酸イットリウム、酢酸イットリウム、2－エチルヘキサン酸イットリウム、ギ酸ハフニウム、酢酸ハフニウム、2－エチルヘキサン酸ハフニウム等を挙げることができる。

[0116] 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 *t*-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) トリエトキシドオキシド、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 *t*-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 *t*-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が挙げられる。

[0117] 式 (1) 化合物の調製には、特定の金属 (M^1) 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、さら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) 等の既知の製法を用いることができる。

[0118] 式 (1) 化合物の一部は、特定アルミニウム化合物と同様に、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。

[0119] 式 (1) 化合物におけるアルコキシド構造の存在は、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。

[0120] 式(1)化合物は、常温(25℃)で固体であっても液体であってもよく、特に制限されない。パッシベーション層形成用組成物の保存安定性、及び特定アルミニウム化合物等の他の成分との混合性の観点から、式(1)化合物は、常温(25℃)で液体であることが好ましい。

[0121] 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。保存安定性及びパッシベーション効果の観点から、式(1)化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、0.1質量%～60質量%であることが好ましく、0.5質量%～50質量%であることがより好ましく、1質量%～40質量%であることがさらに好ましく、1質量%～30質量%であることが特に好ましい。

[0122] 一般式(2)において、 M^2 は1～7の価数を有する金属元素(但し、Al、Nb、Ta、VO、Y、及びHfを除く)を表す。具体的に、 M^2 としては、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ti、B、Zr、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素が挙げられる。このうち、太陽電池素子を構成した場合の発電効率の観点から、 M^2 は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ti、B、Zr、Mo、Co、Zn、Pb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素であることが好ましく、Ti、Zr及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素であることがより好ましい。

[0123] 一般式(2)において、 R^6 は炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換された炭素数1～6の炭化水素基を表す。 t は M^2 の価数を表す。

[0124] 上記一般式(2)において R^6 で表される基としては、一般式(111)において R_1 で表される基と同様の基が挙げられる。

[0125] パッシベーション層形成用組成物がその他の金属化合物を含有する場合、

その他の金属化合物の含有率は、必要に応じて適宜選択することができる。保存安定性及びパッシベーション効果の観点から、その他の金属化合物の合計の含有率は、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、0.1質量%～60質量%であることが好ましく、0.1質量%～50質量%であることがより好ましく、0.5質量%～50質量%であることがさらに好ましく、0.5質量%～30質量%であることが特に好ましく、1質量%～20質量%であることが極めて好ましい。

[0126] (樹脂)

パッシベーション層形成用組成物は、樹脂をさらに含有してもよい。パッシベーション層形成用組成物が樹脂を含有することで、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所望の形状で所望の位置に選択的に形成することができる。

[0127] 樹脂の種類は特に制限されない。樹脂は、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ものが好ましい。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이드、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種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本明細書において「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

[0128] 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。樹脂の重量平均分子量は、保存安定性とパターン形成性の観点から、例えば、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。なお、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。

[0129] 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に対して、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%であることがさらに好ましく、0.5質量%～15質量%であることが特に好ましい。

[0130] 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における酸化アルミニウム前駆体と樹脂の含有比率は、必要に応じて適宜選択することができる。パターン形成性と保存安定性の観点からは、酸化アルミニウム前駆体に対する樹脂の含有比率（樹脂／酸化アル

ミニウム前駆体)は、例えば、0.001~1000であることが好ましく、0.01~100であることがより好ましく、0.1~1であることがさらに好ましい。

[0131] なお、後述のように、パッシベーション層形成用組成物が水を含有する場合、チキソ性が向上することから、樹脂を含有させなくてもよい。そこで、パッシベーション層形成用組成物が水を含有する場合の、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%以下であることが好ましく、0.2質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、実質的に樹脂を含有しないことが特に好ましい。

[0132] (高沸点材料)

パッシベーション層形成用組成物は、樹脂と共に又は樹脂に代わる材料として、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、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で形状が維持できるよう、高沸点材料は、粘度が高いことが好ましい。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。

[0133] イソボルニルシクロヘキサノールは、例えば、「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℃~318℃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、半導体基板上に付与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。

[0134] 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に対して、例えば、0.5質量%~95質量%であることが好ましく、1質量%~90質量%

であることがより好ましく、2質量%～80質量%であることがさらに好ましく、5質量%～80質量%であることが特に好ましい。

[0135] (液状媒体)

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）をさらに含有してもよい。本明細書において、液状媒体とは、室温（25℃）において液体の状態の媒体をいい、但し、水を除く。

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、付与性がより向上し、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傾向にある。

液状媒体としては特に制限されず、適宜選択することができる。液状媒体は、酸化アルミニウム前駆体及びケイ素化合物（さらには、必要に応じて含有してもよい式（1）化合物、式（2）化合物及び樹脂）を溶解して均一な溶液となり得る液状媒体を含むことが好ましく、有機溶剤の少なくとも1種を含むことがより好ましい。

なお、特定アルミニウム化合物には、そのままの状態では加水分解、重合反応等の反応を容易に起こして固化しやすいものがある。しかし、溶媒中に存在させることによって反応が抑制され、特定アルミニウム化合物を液状媒体中に存在させない場合に比べて、保存安定性が向上する傾向がある。

[0136] 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、メチルイソプロピルケトン、メチルー n -ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、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、ジイソブチルケトン、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、ジイソプロピルエーテル、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

ー 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- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラ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

コールメチルー *n*-ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルー *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、酢酸イソプロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、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、酢酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、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、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペ

ンタノール、イソペンタノール、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、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；クレゾール等のフェノール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル溶剤；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種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0137] 半導体基板への付与性及びパターン形成性の観点から、液状媒体は、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択される少なくとも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択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0138] 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、パッシベーション層形成用組成物の付与性とパターン形成性の観点からは、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、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。

[0139] (水)

パッシベーション層形成用組成物は、水を含有してもよい。例えば、酸化アルミニウム前駆体、ケイ素化合物、並びに、必要に応じて含有される式(1)化合物、及び式(2)化合物の少なくとも1つがアルコキシ化合物(アシルオキシ化合物を含む)の場合、パッシベーション層形成用組成物に水を添加することで加水分解が進行して加水分解物が形成される。加水分解物は、酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物と、必要に応じて含有される式(1)化合物と、式(2)化合物との反応物を含んでいてもよい。

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の高せん断速度時と低せん断速度時の粘度比、すなわちチキソ比が向上し、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。

[0140] チキソ性が向上した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して形成される組成物層は、形状安定性がより向上し、パッシベーション層を所望の形状で所望の位置に選択的に形成することができるようになる。そのため、水を含む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。

[0141] 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によって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に影響をおよぼす場合がある。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ことがある。残存したチキソ剤がパッシベーション層の特性に影響をおよぼす場合がある。

[0142] 一方、水を含むパッシベーション層形成用組成物においては、水がアルコキシ化合物に作用することで、水又はアルコキシ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。

[0143] 以上のように、パッシベーション層形成用組成物が水を含むことで、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。また、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。

[0144] 水の状態は、固体であっても液体であってもよい。アルコキシ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。

[0145] 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、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、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、0.01質量%以上であることが好ましく、0.03質量%以上であることがより好ましく、0.05質量%以上であることがさらに好ましく、0.1質量%以上であることが特に好ましい。

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、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、例えば、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましく、50質量%以下であることが特に好ましい。

[0146] パッシベーション層形成用組成物中でアルコキシ化合物に作用した水の量は、アルコキシ化合物から遊離したアルコール又はカルボン酸の量から算出できる。アルコキシ化合物に水が作用する際、アルコキシ化合物からアルコール又はカルボン酸が遊離する。この遊離したアルコール又はカルボン酸の量は水が作用したアルコキシ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又はカルボン酸の量を測定することで、アルコキシ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又はカルボン酸の量の測定は、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。

[0147] 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又はカルボン酸の含有率は、例えば、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%であることがさらに好ましい。

[0148] 以上から、パッシベーション層形成用組成物は、酸化アルミニウム前駆体の少なくとも1種の加水分解物を含んでいてもよく、ケイ素化合物の少なくとも1種の加水分解物を含んでいてもよく、必要に応じて、式（1）化合物の少なくとも1種の加水分解物を含んでいてもよく、式（2）化合物の少なくとも1種の加水分解物を含んでいてもよい。

なお、酸化アルミニウム前駆体の加水分解物には、酸化アルミニウム前駆体の加水分解物の脱水縮合物が含まれていてもよく、ケイ素化合物の加水分解物には、ケイ素化合物の加水分解物の脱水縮合物が含まれていてもよく、式（１）化合物の加水分解物には、式（１）化合物の加水分解物の脱水縮合物が含まれていてもよく、式（２）化合物の加水分解物には、式（２）化合物の加水分解物の脱水縮合物が含まれていてもよい。

[0149] 水を含むパッシベーション層形成用組成物において、酸化アルミニウム前駆体の含有率は、パッシベーション層形成用組成物中における酸化アルミニウム前駆体及び酸化アルミニウム前駆体の加水分解物の合計の含有率である。さらに、水を含むパッシベーション層形成用組成物において、ケイ素化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物中におけるケイ素化合物及びケイ素化合物の加水分解物の合計の含有率である。さらに、水を含むパッシベーション層形成用組成物において、式（１）化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物中における式（１）化合物及び式（１）化合物の加水分解物の合計の含有率である。さらに、水を含むパッシベーション層形成用組成物において、式（２）化合物の含有率は、パッシベーション層形成用組成物中における式（２）化合物及び式（２）化合物の加水分解物の合計の含有率である。

[0150] （酸性化合物及び塩基性化合物）

パッシベーション層形成用組成物は、酸性化合物及び塩基性化合物の少なくとも一方をさらに含有してもよい。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は、酸性化合物又は塩基性化合物の含有率は、例えば、パッシベーション層形成用組成物の総質量に対して、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。

[0151] (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、上述の成分に加え、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さらに含んでもよい。

その他の成分としては、例えば、有機フィラー、無機フィラー、有機酸塩等のチキソ性付与剤、濡れ性向上剤、レベリング剤、界面活性剤、可塑剤、充填剤、消泡剤、安定剤、酸化防止剤、及び香料が挙げられる。

パッシベーション層形成用組成物がその他の成分を含有する場合、その他の成分の含有量は特に制限されず、例えば、パッシベーション層形成用組成物の総量100質量部に対して、各成分をそれぞれ0.01質量部～20質量部程度の量で使用してもよい。その他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0152] (物性値)

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 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることができ、パターン形成性の観点から、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることが好ましい。

なお、本明細書において、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。

[0153] パッシベーション層形成用組成物のせん断粘度は特に制限されず、チキソ性を有していることが好ましい。パターン形成性の観点からは、せん断速度 1.0 s^{-1} におけるせん断粘度 η_1 を、せん断速度 10 s^{-1} におけるせん断粘度 η_2 で除して算出されるチキソ比 (η_1/η_2) が、例えば、 $1.05 \sim 100$ 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。

なお、本明細書において、せん断粘度は、コーンプレート（直径50mm

、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。

[0154] 一方、パッシベーション層形成用組成物が樹脂の代わりに高沸点材料を含む場合、パターン形成性の観点から、せん断速度 1.0 s^{-1} におけるせん断粘度 η_1 を、せん断速度 1000 s^{-1} におけるせん断粘度 η_3 で除して算出されるチキソ比(η_1/η_3)が、例えば、 $1.05\sim 100$ 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。

[0155] (パッシベーション層形成用組成物の製造方法)

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、酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物と、必要に応じて含有される樹脂、液状媒体、水等とを、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。樹脂と液状媒体とを含有するパッシベーション層形成用組成物を調製する場合には、樹脂を液状媒体に溶解又は分散させた後、これと酸化アルミニウム前駆体及びケイ素化合物を混合することで、パッシベーション層形成用組成物を製造してもよい。

[0156] 酸化アルミニウム前駆体として、特定アルミニウム化合物を用いる場合、アルミニウムアルコキシドと、アルミニウムとキレートを形成可能な化合物とを混合して調製してもよい。その際、適宜液状媒体を用いても、加熱処理を行ってもよい。

[0157] 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、示差熱-熱重量同時測定装置(TG/DTA)等の熱分析、核磁気共鳴(NMR)、赤外分光法(IR)等のスペクトル分析、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、ゲル浸透クロマトグラフィー(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。

[0158] <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。パッシベーション層付半導体基板は、必要に応じてその他の構成要素をさらに有していてもよい。

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。

[0159] 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。半導体基板としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の基板に 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。半導体基板は、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。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。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。

[0160] 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 μm ~ 1000 μm とすることができ、75 μm ~ 750 μm であることが好ましい。

[0161] 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、パッシベーション層の平均厚みは、200 nm 以下であることが好ましく、5 nm ~ 200 nm であることがより好ましく、10 nm ~ 190 nm であることがさらに好ましく、15 nm ~ 180 nm であることが特に好ましい。

なお、形成されたパッシベーション層の平均厚みは、自動エリプソメータ（例えば、ファイブラボ社、MARY-102）を用いて常法により、9 点の厚みを測定し、その算術平均値として算出される。

[0162] パッシベーション層中のケイ素元素の含有率は、0.01 atm% 以上であることが好ましく、0.05 atm% 以上であることがより好ましく、0.1 atm% 以上であることがさらに好ましく、0.2 atm% 以上である

ことが特に好ましい。

パッシベーション層におけるケイ素元素の含有率は、例えば、0.01質量%～40質量%であることが好ましく、0.1質量%～35質量%であることがより好ましく、0.5質量%～30質量%であることがさらに好ましい。

[0163] パッシベーション層中のケイ素元素の含有率は、エネルギー分散型X線分光法（EDX）、二次イオン質量分析法（SIMS）、X線光電子分光法（XPS）、又は高周波誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）により測定することができる。

[0164] 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発電性能に優れた太陽電池素子を得ることができる。パッシベーション層付半導体基板を太陽電池素子に適用する場合、パッシベーション層は太陽電池素子の受光面側に設けられることが好ましい。

[0165] ＜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さらに含んでもよい。

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、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。

[0166] 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、前述のパッシベーション層付半導体基板で説明したものをを用いることができる。

[0167] パッシベーション層付半導体基板の製造方法は、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さらに有することが好ましい。すなわち、半導体基板上に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、半導体基板の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。

[0168] 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、アンモニア水と過酸化水素水と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、例えば、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。

[0169] 半導体基板上に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は特に制限はなく、公知の塗布方法等を用いてもよい。具体的には、浸漬法、印刷法、スピコート法、ディスペンサー法、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、インクジェット法等を挙げることができる。パターン形成性の観点から、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェット法などが好ましく、スクリーン印刷法がより好ましい。

[0170] パッシベーション層形成用組成物の半導体基板への付与量は、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、前述の所望の厚みとなるように適宜調整することができる。

[0171] 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、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酸化アルミニウム前駆体をその熱処理物（焼成物）である酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）に変換可能であれば特に制限されない。中でも、特定の結晶構造を持たないアモルファス状の Al_2O_3 層を形成可能な熱処理（焼成）条件であることが好ましい。パッシベーション層がアモルファス状の Al_2O_3 層で構成されることで、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-

ション効果が得られる傾向にある。具体的には、熱処理（焼成）温度は、400℃～900℃であることが好ましく、450℃～800℃であることがより好ましい。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、30秒～10時間であることが好ましく、1分～5時間であることがより好ましい。

[0172] 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半導体基板に付与して組成物層を形成した後、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、組成物層を乾燥処理する工程をさら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、より厚みの揃ったパッシベーション層が形成される傾向にある。

[0173] 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ことがある液状媒体及び水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℃～600℃で5秒間～60分間の加熱処理であることが好ましく、40℃～450℃で30秒間～40分間の加熱処理であることがより好ましい。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。

[0174] パッシベーション層形成用組成物が樹脂を含む場合、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て組成物層を形成した後、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、組成物層を脱脂処理する工程をさら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。

[0175] 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、30℃～600℃で5秒間～60分間の加熱処理であることが好ましく、40℃～450℃で30秒間～40分間の熱処理であることがより好ましい。また、脱脂処理は、酸素存在下で行うことが好ましく、大気中に行なうことがより好ましい。

[0176] <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。太陽電池素子は、必要に応じてその他の構成要素をさら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、発電性能に優れる。

[0177] 太陽電池素子で用いる半導体基板の詳細は、既述のパッシベーション層付半導体基板の場合と同様であり、好ましい態様も同様である。太陽電池素子におけるパッシベーション層の厚みは、特に制限されず、既述のパッシベーション層付半導体基板の場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

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125mm～156mmの正方形であることが好ましい。

[0178] <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。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さらに有していてもよい。

本実施形態のパッシベーション層形成用組成物を用いることで、発電性能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、生産性が向上する。

[0179] 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）することで電極を作製することができる。

[0180] 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。発電性能の観点から、半導体基板の面は、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。

[0181] 次に図面を参照しながら本実施形態の太陽電池素子の製造方法について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、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じて同じ符号を付し、重複する説明は省略する場合がある。

[0182] 図1は、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。

[0183] 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。

[0184] その後、図1（2）に示すように、p型半導体基板1の表面にアルカリエッチング等を施し、表面に凹凸（テクスチャー構造ともいう）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。なお、アルカリエッチングには、NaOHとIPA（イソ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。

[0185] 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み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。

[0186] 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、 $800^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ で数十分間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(おもて面)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。

[0187] 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。さらに裏面については、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。

[0188] そして、図1(6)に示すように、受光面の n^+ 型拡散層2上に、プラズマCVD(PECVD)法等によって、窒化ケイ素等の反射防止膜4を厚み 90nm 前後で設ける。

[0189] また、裏面については、 $NaOH$ 等のアルカリ水溶液を用いて裏面の凸凹を平坦化してもよい。

[0190] 次いで、図1(7)に示すように、裏面の一部にパッシベーション層形成用組成物をスクリーン印刷法等にて付与した後、乾燥後に $300^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ で熱処理(焼成)を行い、パッシベーション層5を形成する。

[0191] 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に示されるように、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、ドット状の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、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 $5\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ で L_b が $10\ \mu\text{m} \sim 3\ \text{mm}$ であることが好ましく、 L_a が $10\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \text{mm}$ で L_b が $20\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \text{mm}$ であることがより好ましく、 L_a が $20\ \mu\text{m} \sim 1.3\ \text{mm}$ で L_b が $30\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ であることがさらに好ましい。

[0192] 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、少数キャリアの再結合が効果的に抑制され、太陽電池素子の発電性能が向上する。

[0193] また、裏面におけるパッシベーション層の形成パターンの別の一例を概略平面図として示す。図9は、図5のA部を拡大した概略平面図である。図10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9及び図10に示すように、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、ライン状にp型半導体基板1が露出したパターンで形成される。このライン状開口部のパターンは、ライン幅 (L_c) 及びライン間隔 (L_d) で規定され、規則正しく配列していることが好ましい。ライン幅 (L_c) 及びライン間隔 (L_d) 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、例えば、 L_c が $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ で L_d が $500\ \mu\text{m} \sim 5000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 L_c が $10\ \mu\text{m} \sim 2000\ \mu\text{m}$ で L_d が $600\ \mu\text{m} \sim 3000\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 L_c が $30\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ で L_d が $700\ \mu\text{m} \sim 1500\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0194] 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、このライン状開口部のパターンは、ライン幅 (L_c) 及びライン間隔 (L_d) が、より規則正しく配列する。このことから、少数キャリアの再結合

が効果的に抑制され、太陽電池素子の発電効率が向上する。

[0195] ここで、上記ではパッシベーション層を形成したい部位（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付与し、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、全面にパッシベーション層形成用組成物を付与し、熱処理（焼成）した後に、レーザー、フォトリソグラフィ等により、開口部のパッシベーション層を選択的に除去し、開口部を形成することもできる。また、開口部のようにパッシベーション層形成用組成物を付与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付与することもできる。

[0196] 次に、図1（8）に示すように、受光面に、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付与する。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本以上とすることもできる。

[0197] 一方、図1（8）に示すように、裏面には、ガラス粒子を含むアルミニウム電極ペースト及び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付与する。図11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部材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。

[0198] 受光面及び裏面にそれぞれ電極ペーストを付与した後は、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。

[0199] 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、ドット状又はライン状のパッシベーション層 5 が形成されなかった部分から、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 p 型半導体基板 1 中に拡散することで、 p^+ 型拡散層 10 が形成される。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。

[0200] 図 2 は、太陽電池素子の製造方法の他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、さら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。

[0201] 図 3 は、太陽電池素子の製造方法の他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。この方法では、 p 型半導体基板 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。

[0202] 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付与した後、乾燥後に $300^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で熱処理(焼成)を行い、パッシベーション層 5 を形成する。

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他の一例を概

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、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開口部が配列されている。

[0203] その後、図3(26)に示すように、裏面においてドット状又はライン状の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、 $1000^{\circ}C$ 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、 p 型半導体基板1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。

[0204] 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、アルミニウムペーストを裏面全面又は開口部に付与し、これを $450^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ で熱処理(焼成)し、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。

[0205] 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。

[0206] その後、図3(28)に示すように、受光面には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付与し、裏面にはガラス粒子を含む銀電極ペーストをスクリーン印刷法等にて付与する。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11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。

[0207] 受光面及び裏面にそれぞれ電極ペーストを付与した後は、乾燥後に大気中 $450^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 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と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。

[0208] なお、図1～3では、裏面にパッシベーション層5を形成した後に、裏面集電用アルミニウム電極6又は11を形成する方法を示したが、裏面集電用アルミニウム電極6又は11の形成後にパッシベーション層5を形成してもよい。

[0209] また、図1～3では、裏面にパッシベーション層5を形成する方法を示したが、 p 型半導体基板1の裏面に加えて、側面にもパッシベーション層形成用組成物を付与し、これを熱処理（焼成）することで、 p 型半導体基板1の側面（エッジ）にもパッシベーション層5をさらに形成してもよい（図示せず）。これにより、発電効率により優れる太陽電池素子を製造することができる。

さらにまた、裏面にパッシベーション層5を形成せず、側面のみ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、乾燥してパッシベーション層5を形成してもよい。本実施形態のパッシベーション層形成用組成物は、側面のような結晶欠陥が多い場所に使用すると、その効果が特に大きい。

[0210] 図1～3では、半導体基板として p 型半導体基板1を用いた例を示したが、 n 型半導体基板を用いた場合も、上記に準じて発電性能に優れる太陽電池素子を製造することができる。

[0211] <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。

太陽電池は必要に応じて、配線材料を介して複数の太陽電池素子が連結さ

れていてもよく、また、封止材で封止されて構成されていてもよい。

配線材料及び封止材としては特に制限されず、当業界で通常用いられているものから適宜選択することができる。太陽電池の大きさに制限はなく、 $0.5\text{ m}^2 \sim 3\text{ m}^2$ であることが好ましい。

[0212] 図12に、太陽電池の構造の一例を示す。図12に示す太陽電池では、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、及びバックシート15をこの順に重ね合わせる。これを真空ラミネータ（例えば、LM-50×50、株式会社エヌピーシー）を用いて、配線部材13の一部が露出するようにして真空ラミネートし、太陽電池を作製する。

[0213] 2016年6月28日に出願された日本国特許出願2016-128084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。

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。

実施例

[0214] 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。なお、特に断りのない限り、「%」は質量基準である。

[0215] <実施例1>

（パッシベーション層形成用組成物の調製）

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（川研ファインケミカル株式会社製、以下、ALCHと略記する）を12.0g、エチルシリケート及びそのオリゴマー（多摩化学工業株式会社、シリケート40）を5.0g、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、以下、テルソルブと略記する）を58.0g、テルピネオール（日本テルペン化学株式会社、ターピネオールLW）を22.5g、純水を2.5g混合し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。

[0216] (塗布性の評価)

上記で得られたパッシベーション層形成用組成物 1 を、シリコン基板（表面がミラー形状の単結晶 p 型シリコン基板、株式会社 SUMCO 製、50 mm 角、厚さ：725 μm ）上に、スクリーン印刷法を用いて全面に塗布して、組成物層を形成した。シリコン基板の印刷は、10 枚連続して行った。

[0217] 塗布性は、印刷ムラの有無を目視で確認し、印刷ムラが確認されなかったシリコン基板の枚数で評価した。塗布性の評価基準は、以下の通りである。評価が A 及び B であれば、塗布性が良好と判断した。なお、印刷ムラは、スクリーン版がシリコン基板から離れる際に、部分的に版離れが悪いことに起因し、組成物層の厚みにバラつきが生じている状態を指す。

[0218] A：10 枚中 9 枚以上

B：8 枚以下かつ 6 枚以上

C：5 枚以下

[0219] (実効ライフタイムの測定)

塗布性の評価と同様の方法で、シリコン基板にパッシベーション層形成用組成物 1 を付与した。そして、180℃で2分間乾燥処理し、次いで800℃で10分間焼成処理した後、室温（25℃）で放冷して評価用基板を作製した。

[0220] 上記で得られた評価用基板の実効ライフタイム（ μs ）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電導減衰法により測定した。得られた評価用基板のパッシベーション層形成用組成物 1 を付与した領域の実効ライフタイムは、280 μs であった。

実効ライフタイムの評価基準は、以下の通りである。評価が A 及び B であれば、実効ライフタイムが良好と判断した。

[0221] A：200 μs 以上

B：200 μs 未満かつ 100 μs 以上

C：100 μs 未満

[0222] (パッシベーション層の緻密性の評価)

上記で得られた評価用基板をイオンミリングで断面加工し、透過型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ、H-9000NAR）で観察した。観察画像を目視により、コントラストの有無を確認した。緻密性の評価基準は、以下の通りである。評価がA及びBであれば、緻密性が良好と判断した。

[0223] A：ムラ及びボイドがない

B：ムラ及びボイドの割合が面積基準で30%未満

C：ムラ及びボイドの割合が面積基準で30%以上

[0224] <実施例2>

ALCHを12.0g、エチルシリケート及びそのオリゴマー（多摩化学工業株式会社、シリケート40）を0.5g、エチルセルロース（ダウケミカル社、STD200）を6.0g、テルピネオールを81.5g混合し、5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物2を調製した。

パッシベーション層形成用組成物2を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0225] <実施例3>

ALCHを12.0g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社、KBM-5103）を5.0g、テルソルブを58.0g、テルピネオールを22.5g、純水を2.5g混合して5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物3を調製した。

パッシベーション層形成用組成物3を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0226] <実施例4>

ALCHを12.0g、エチルシリケート及びそのオリゴマー（多摩化学工業株式会社、シリケート40）を10.0g、テルソルブを58.0g、

テルピネオールを17.5g、純水を2.5g混合して5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物4を調製した。

パッシベーション層形成用組成物4を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0227] <実施例5>

ALCHを12.0g、エチルシリケート及びそのオリゴマー（多摩化学工業株式会社、シリケート40）を20.0g、テルソルブを55.0g、テルピネオールを10.5g、純水を2.5g混合して5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物5を調製した。

パッシベーション層形成用組成物5を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0228] <実施例6>

ALCHを12.0g、エチルシリケート及びそのオリゴマー（多摩化学工業株式会社、シリケート40）を30.0g、テルソルブを50.0g、テルピネオールを5.5g、純水を2.5g混合して5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物6を調製した。

パッシベーション層形成用組成物6を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0229] <比較例1>

ALCHを12.0g、テルソルブを60.0g、テルピネオールを25.5g、純水を2.5g混合して5分間混練し、パッシベーション層形成用組成物7を調製した。

パッシベーション層形成用組成物7を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてシリコン基板上にパッシベーション層を形成し、同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0230] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
特定アルミニウム 化合物	ALOR(g)	12	12	12	12	12	12	12
ケイ素化合物	エチルシリケート及びそ のオリゴマー(g)	5	0.5	0	10	20	30	0
	シリコンアルコキシド(g)	0	0	5	0	0	0	0
樹脂	エチルセルローズ(g)	0	5	0	0	0	0	0
高沸点材料	テルソルブ(g)	50	0	50	50	50	50	60
溶剤	テルピネオール(g)	22.5	81.5	22.5	17.5	10.5	5.5	25.5
	純水(g)	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
塗布性		A	A	A	B	B	B	B
ライフタイム		A	A	A	A	A	A	C
緻密性		A	A	A	A	A	A	B

[0231] 以上から、実施例1～6のパッシベーション層形成用組成物を用いることで、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できることが分かる。また、実施例1～3のパッシベーション層形成用組成物は、塗布性に優れることが分かる。さらに、実施例1～6のパッシベーション層形成用組成物を用いて形成されたパッシベーション層は、ボイドの発生が抑えられ、緻密性に優れていることが分かる。さらに、実施例1～6のパッシベーション層形成用組成物を用いる方法は、簡便な手法で所望の形状のパッシベーション層が形成できることが分かる。

符号の説明

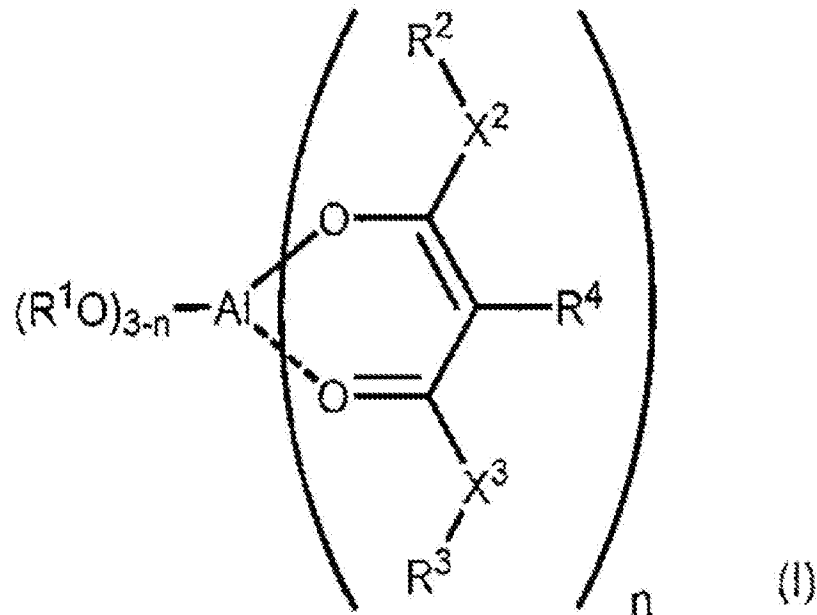
[0232] 1：p型半導体基板、2：n⁺型拡散層、3：PSG（リンシリケートガラス）層、4：反射防止膜、5：パッシベーション層、6：アルミニウム電極ペースト、又はこれを熱処理（焼成）した裏面集電用アルミニウム電極、7：裏面出力取出し電極ペースト、又はこれを熱処理（焼成）した裏面出力取出し電極、8：受光面集電用電極ペースト、又はこれを熱処理（焼成）した受光面集電用電極、9：受光面出力取出し電極ペースト、又はこれを熱処理（焼成）した受光面出力取出し電極、10：p⁺型拡散層、11：裏面集電用アルミニウム電極、12：太陽電池素子、13：配線部材、14：封止材、15：バックシート、16：ガラス板

請求の範囲

[請求項1] 酸化アルミニウム前駆体と、ケイ素化合物とを含むパッシベーション層形成用組成物。

[請求項2] 前記酸化アルミニウム前駆体が、下記一般式（I）で表される化合物を含む請求項1に記載のパッシベーション層形成用組成物。

[化1]



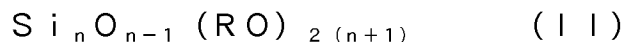
〔一般式（I）中、 R^1 はそれぞれ独立してアルキル基を表す。 n は0～3の整数を表す。 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立して酸素原子又はメチレン基を表す。 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表す。〕

[請求項3] 前記ケイ素化合物の含有率が、パッシベーション層形成用組成物中、0.01質量％～35質量％である請求項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。

[請求項4] ケイ素原子の含有率が、パッシベーション層形成用組成物中、0.001質量％～15質量％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] 前記ケイ素化合物が、シリケート化合物、シリコンアルコキシド及びシリコンオイルからなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項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] 前記ケイ素化合物がシリケート化合物を含み、前記シリケート化合物が下記一般式(11)で表される化合物を含む請求項1～請求項5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。



[一般式(11)中、Rは炭素数1～8のアルキル基を表す。nは1～10の整数を表す。]

[請求項7] 前記ケイ素化合物がシリコンアルコキシドを含み、前記シリコンアルコキシドがシランカップリング剤を含む請求項1～請求項6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] 樹脂をさらに含有する請求項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。

[請求項9] 液状媒体をさらに含有する請求項1～請求項8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10] 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9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11] 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9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12] 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9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13] p型層及びn型層が接合されてなる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9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型層及び前記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、

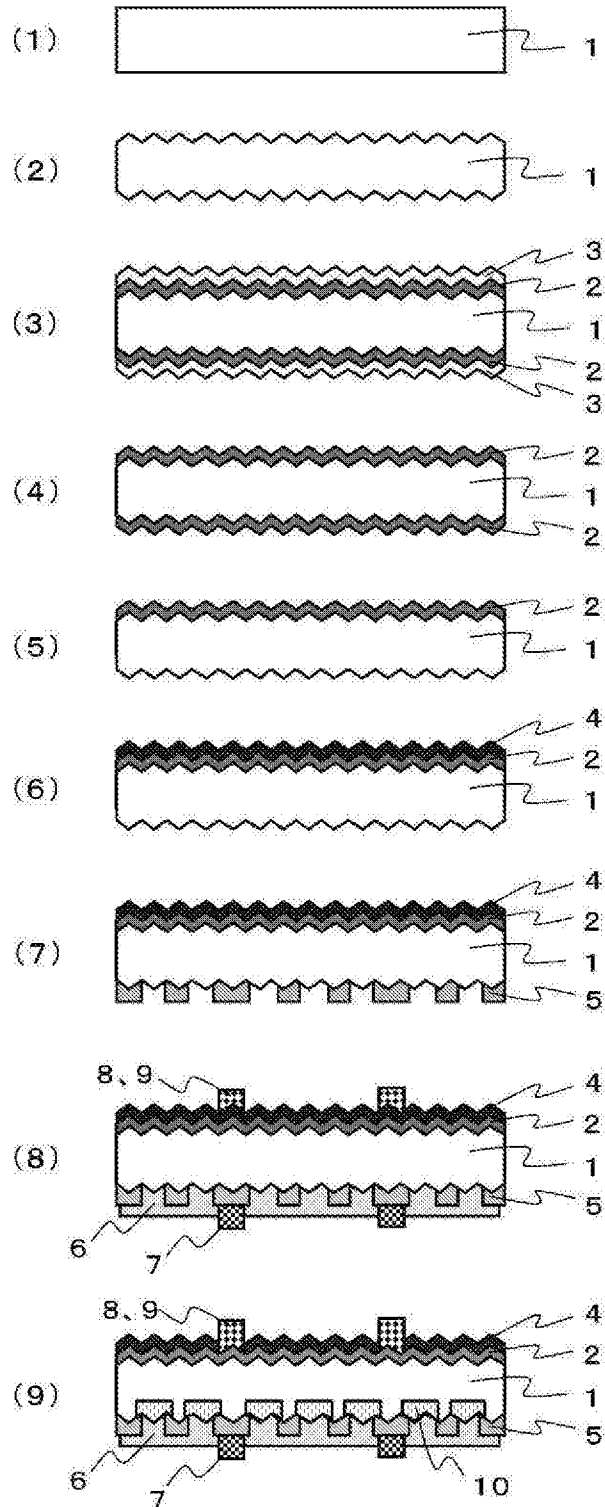
を有する太陽電池素子の製造方法。

[請求項14] 半導体基板、熱処理物層、及び電極を有する請求項12に記載の太陽電池素子と、

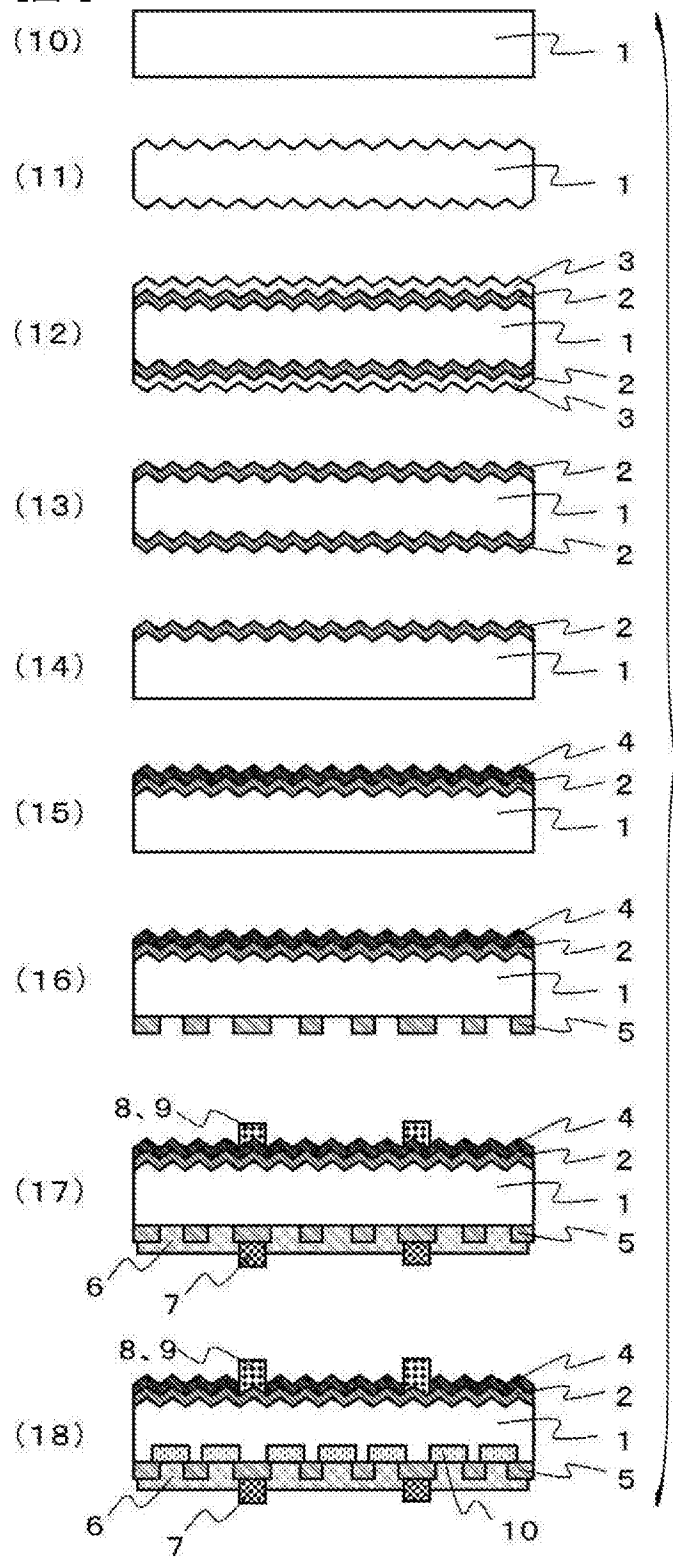
前記電極上に配置される配線材料と、

を有する太陽電池。

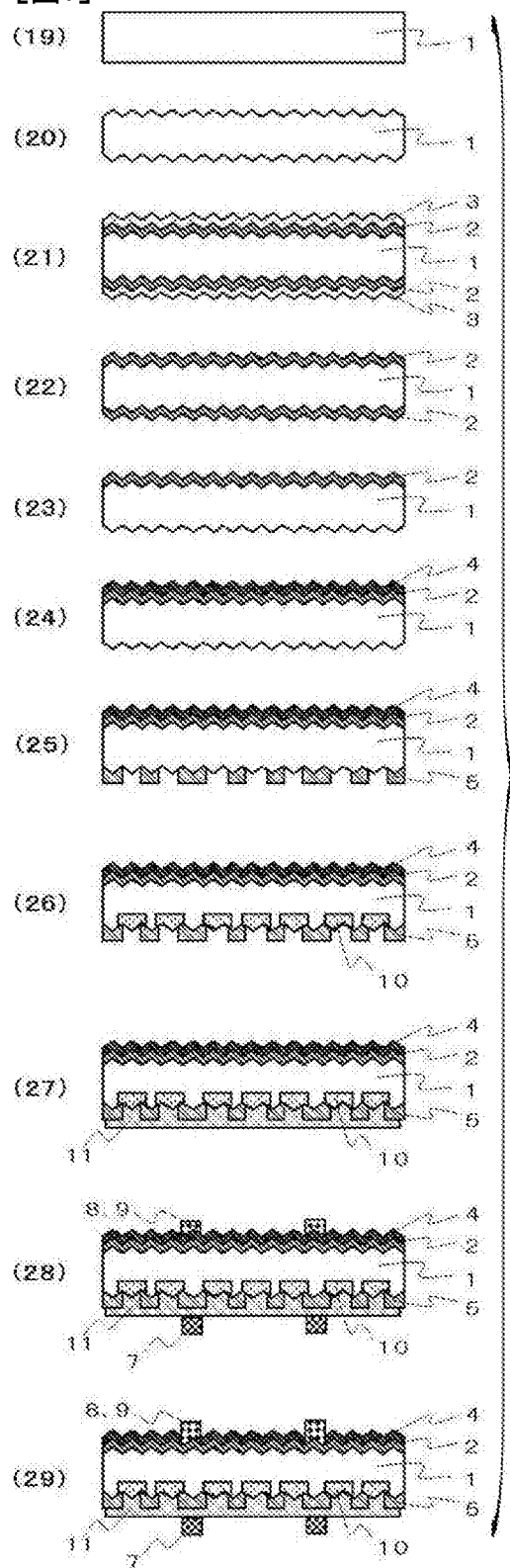
[図1]



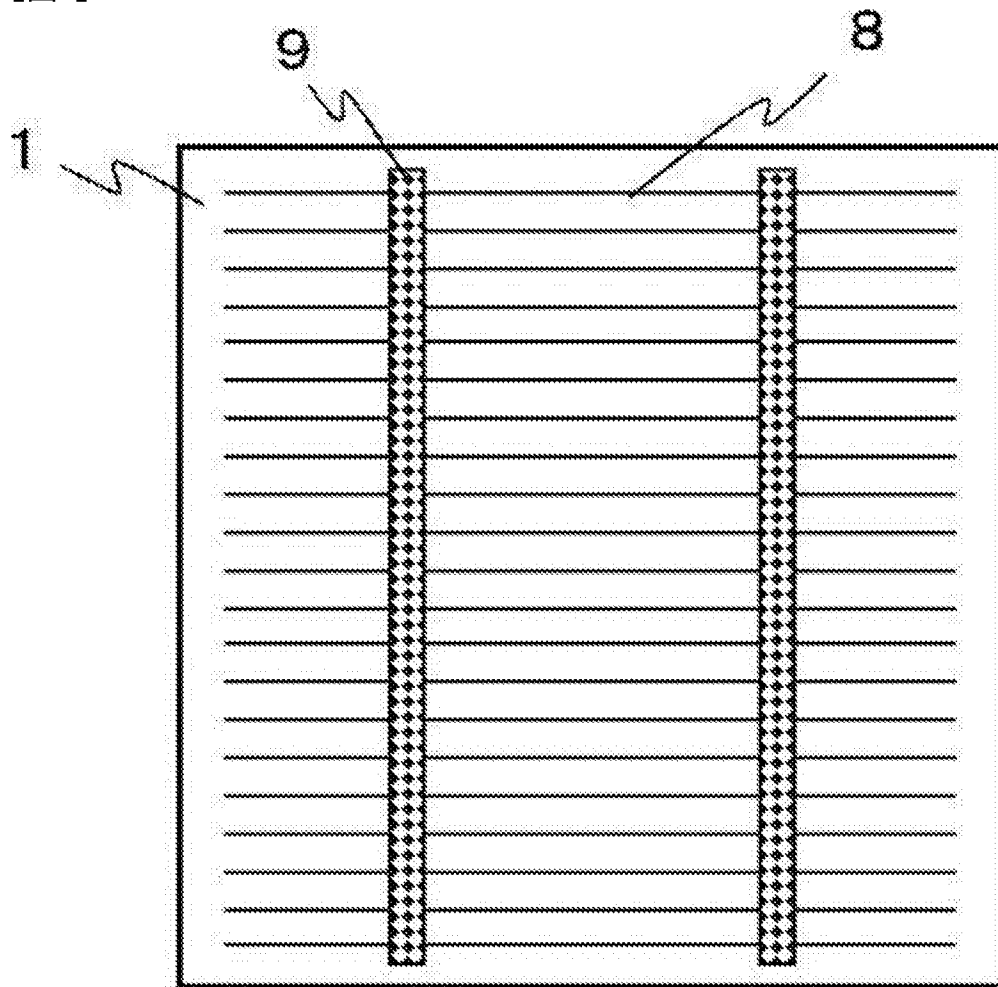
[図2]



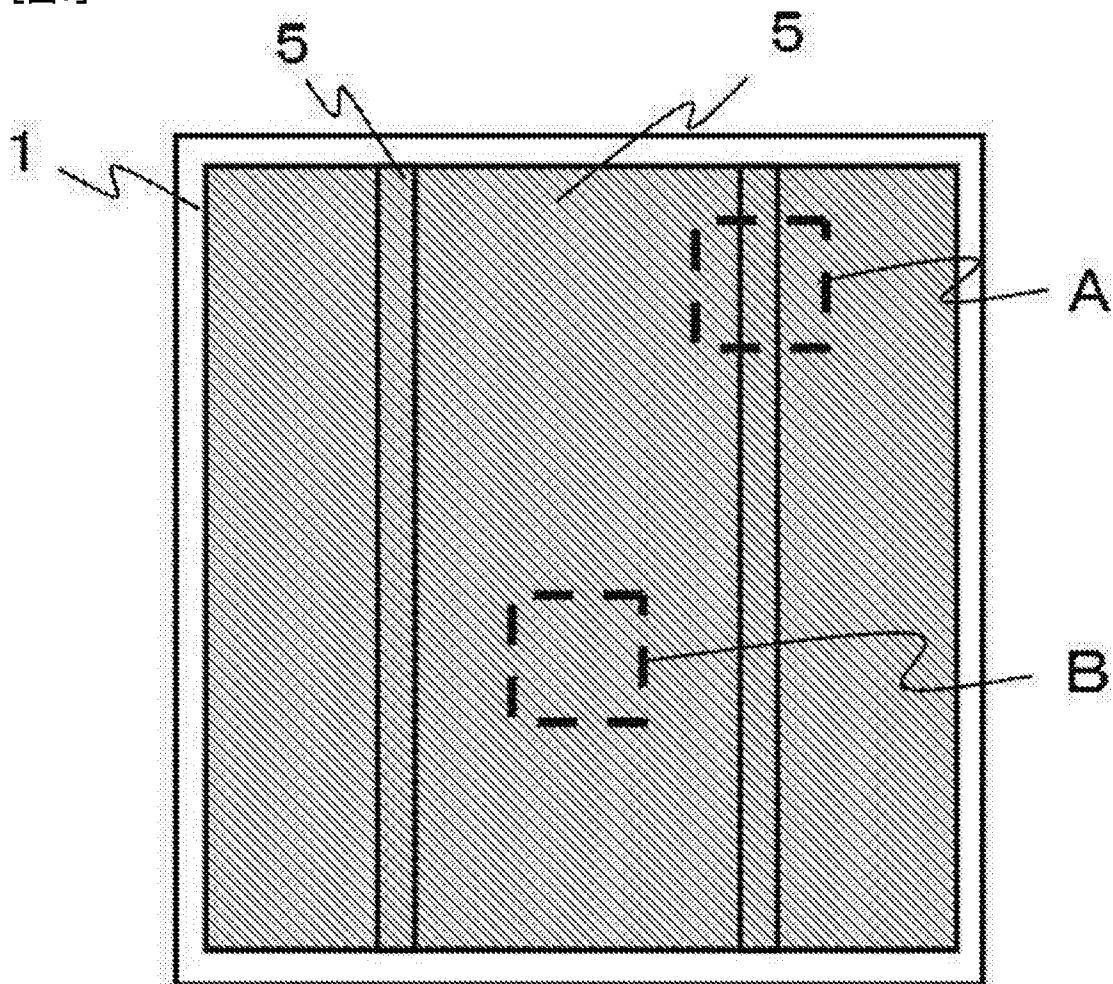
[図3]



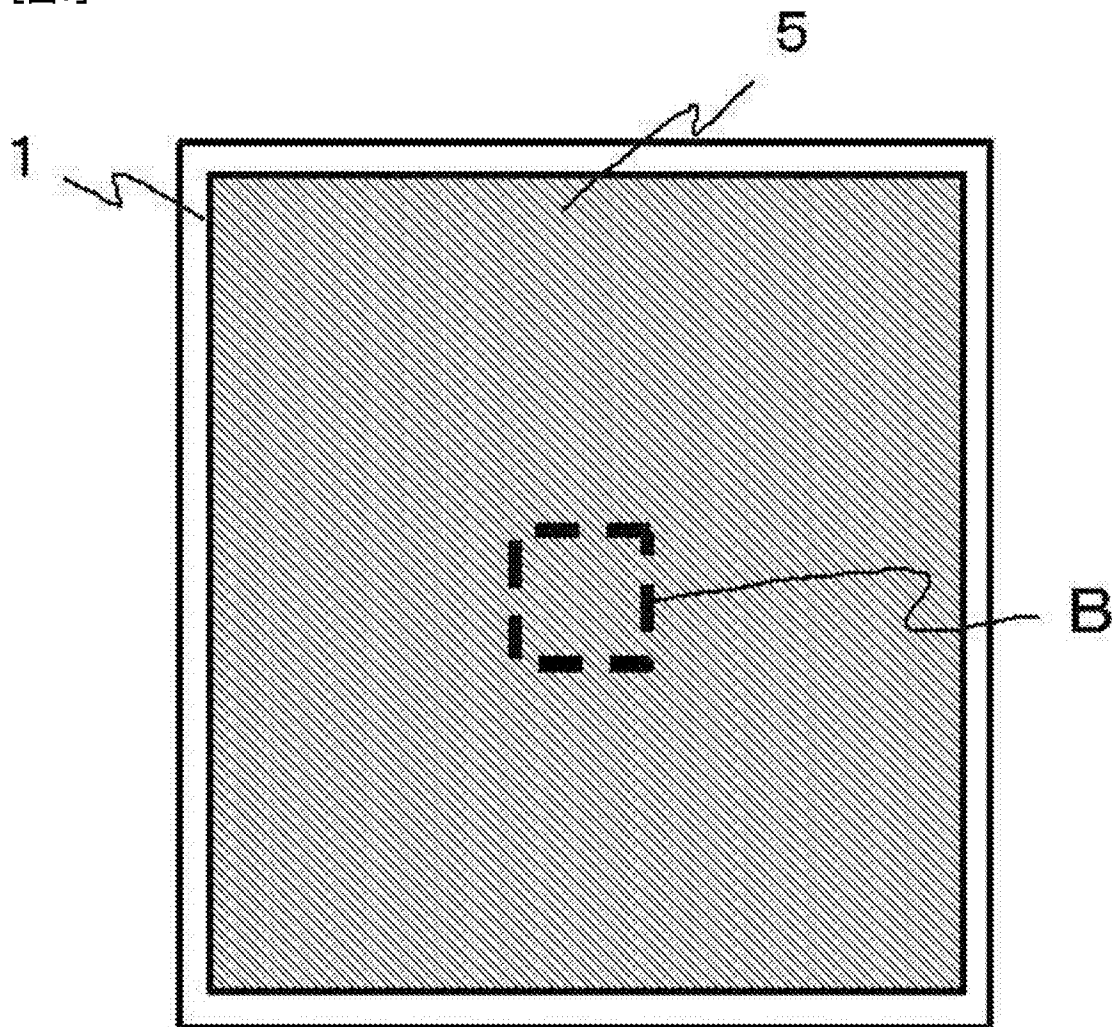
[図4]



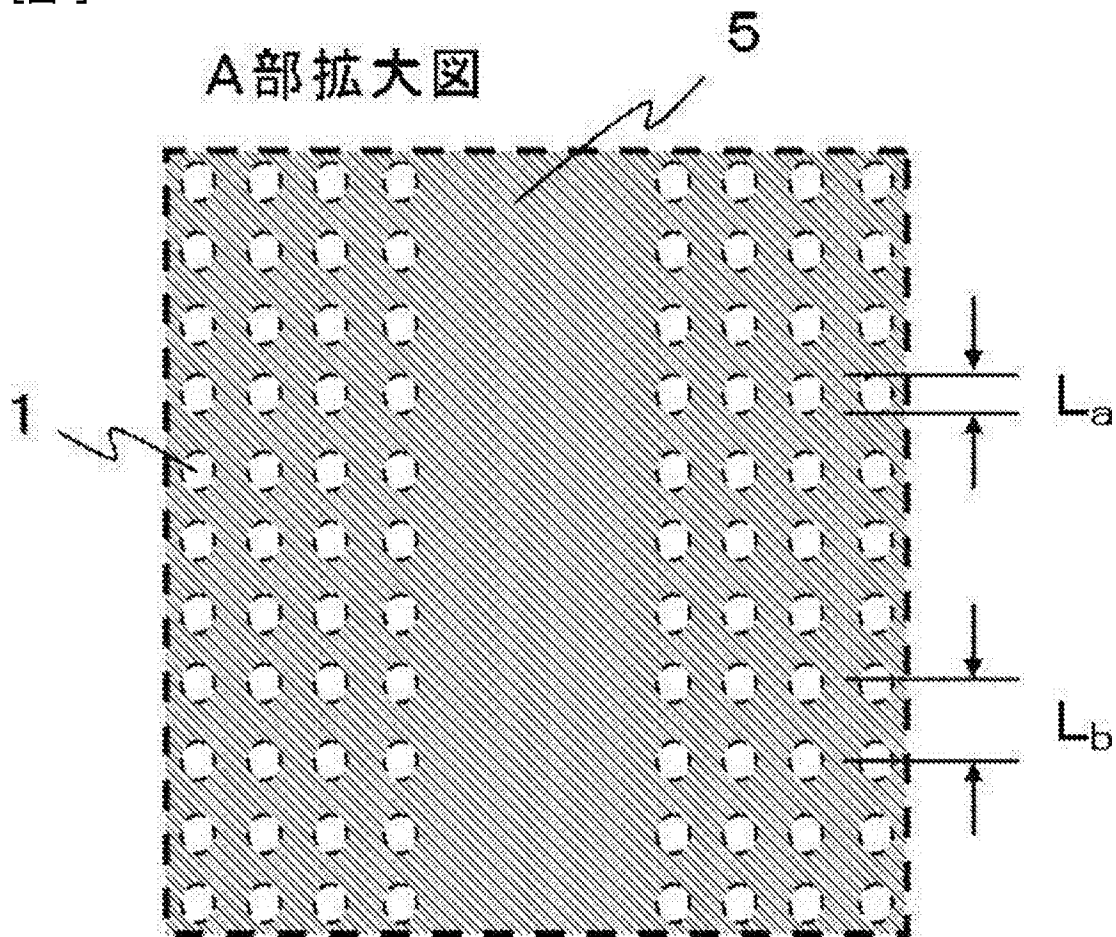
[図5]



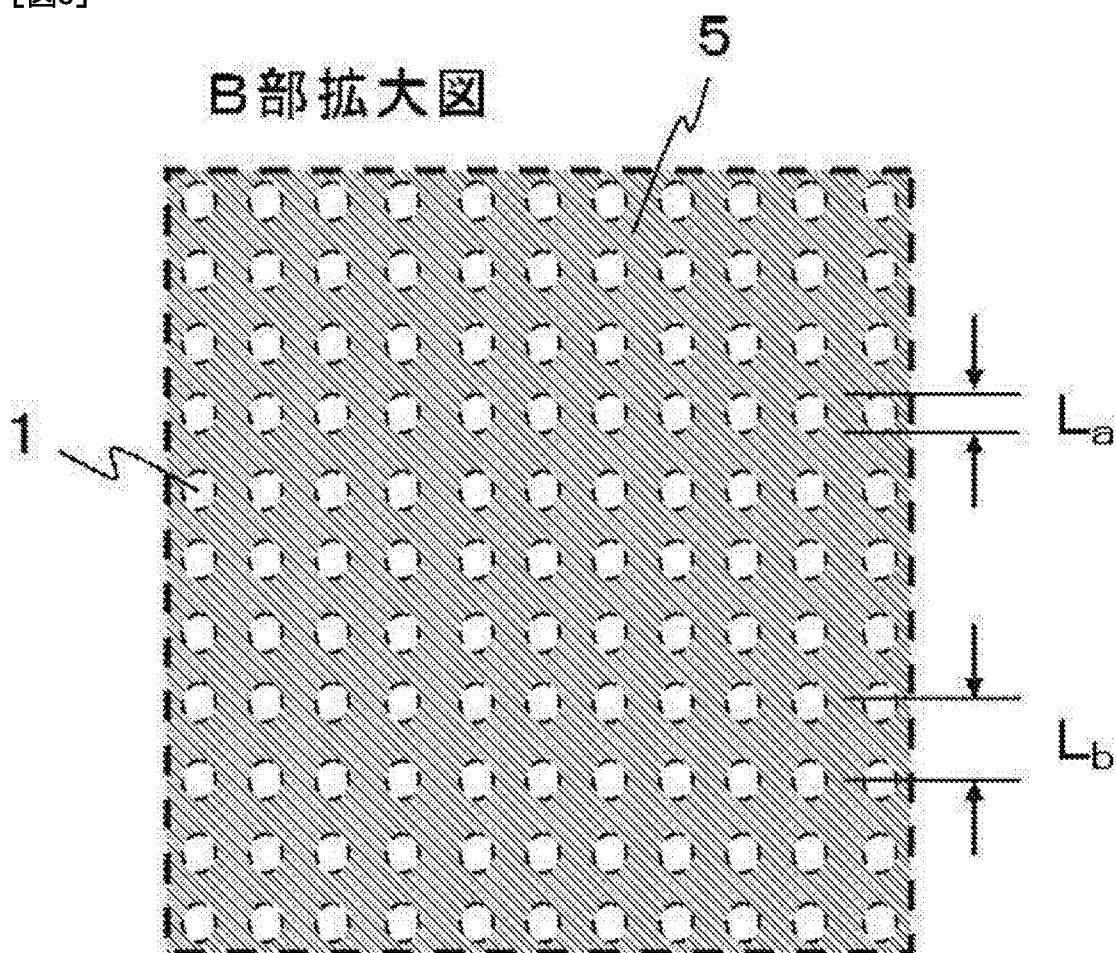
[図6]



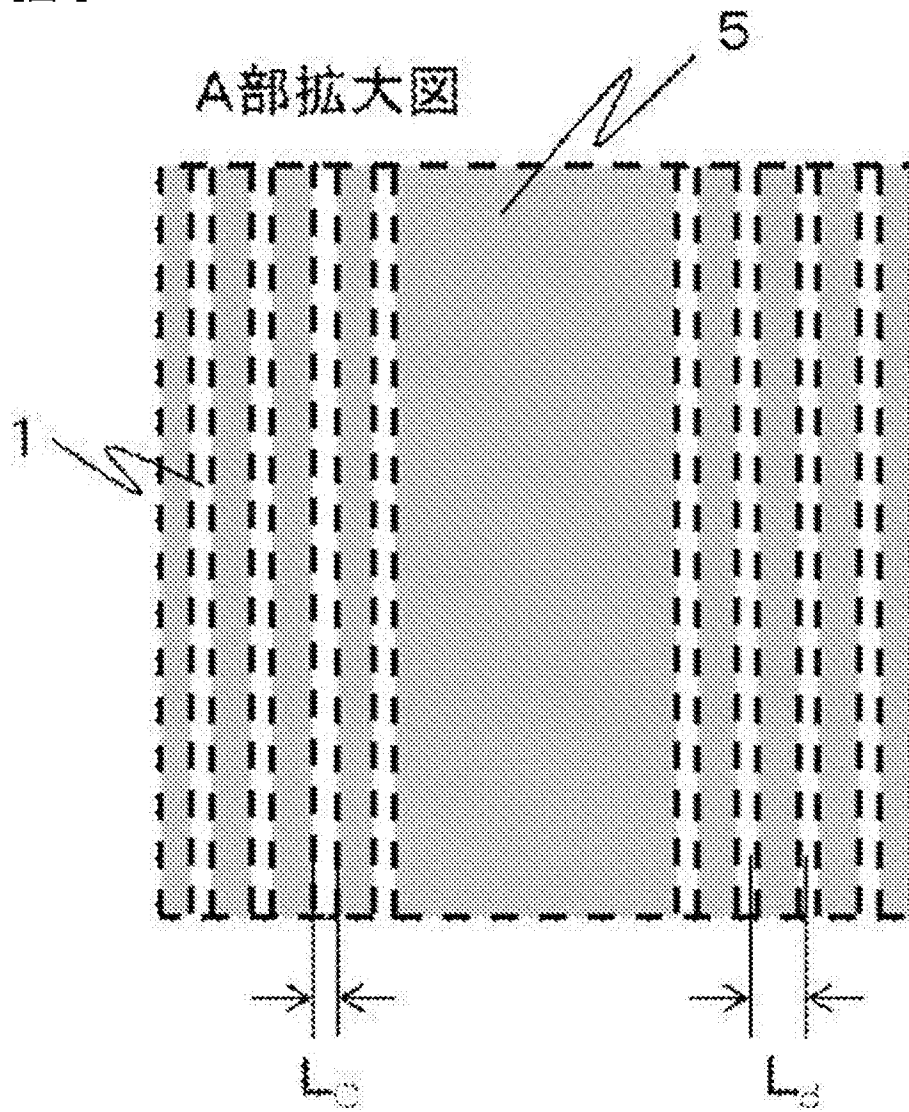
[図7]



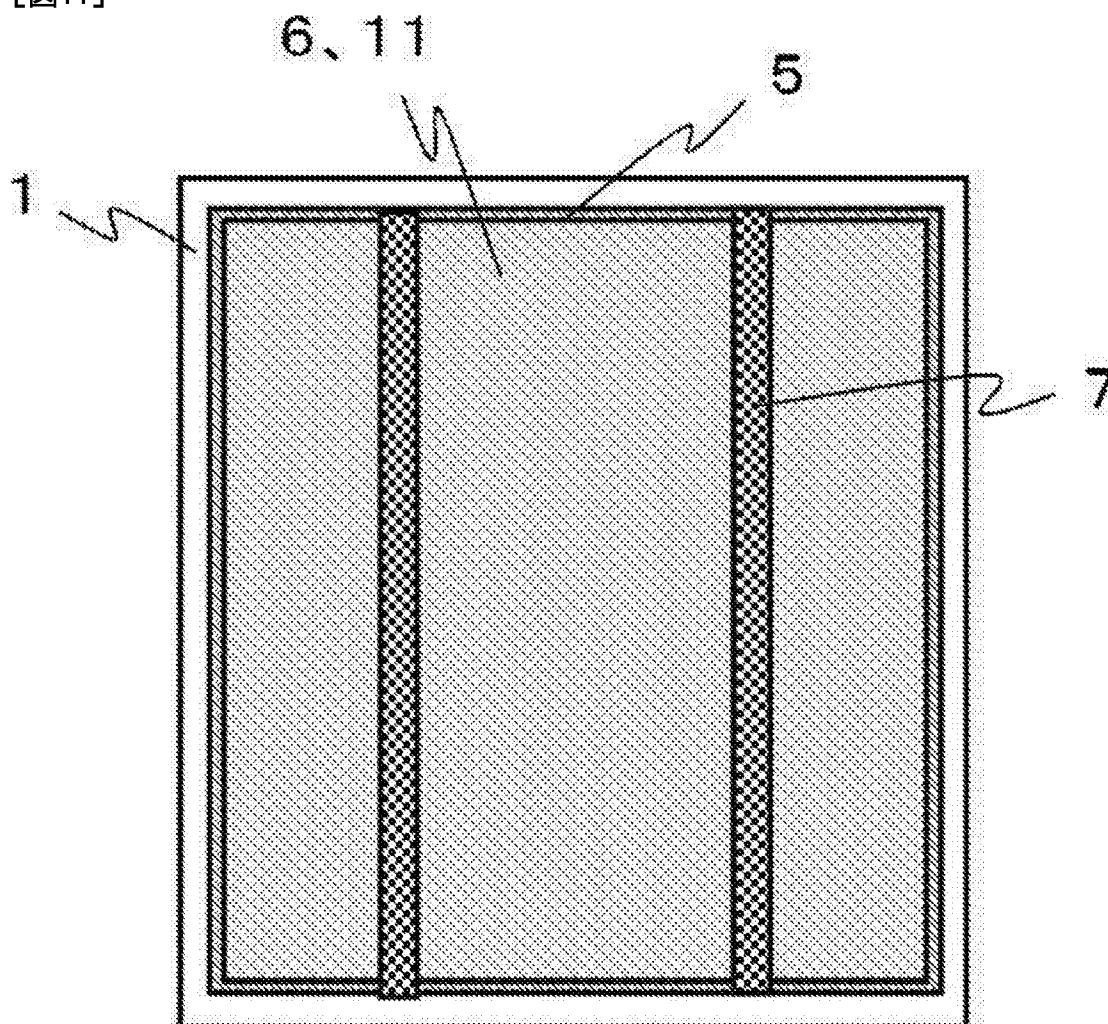
[図8]



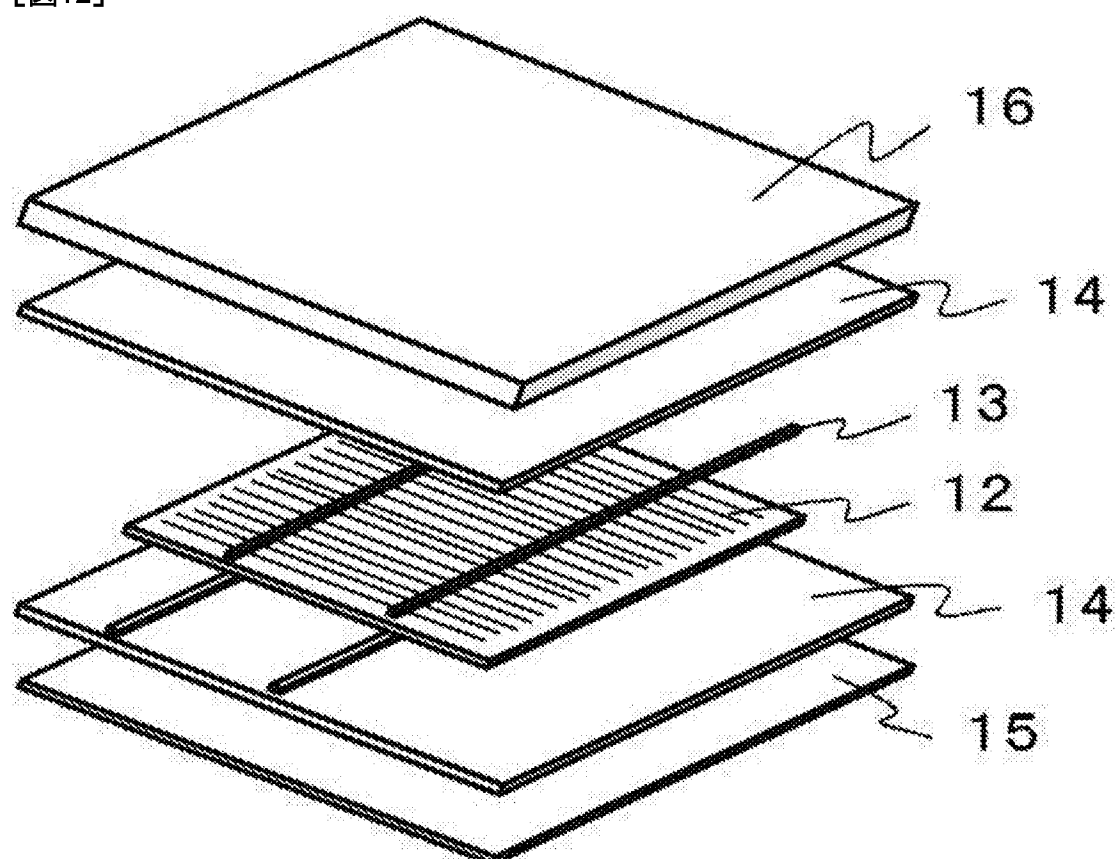
[図9]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, H01L31/0216(2014.01)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)

H01L21/316, H01L31/0216

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2014-72437 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 April 2014 (21.04.2014), paragraphs [0012], [0079] to [0089], [0091], [0103], [0113] to [0156] (Family: none)	1-14
X A	JP 2014-72447 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 April 2014 (21.04.2014), paragraphs [0011], [0058], [0063], [0072] to [0117], [0119] (Family: none)	1-4, 8-14 5-7
X A	JP 2015-144243 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), paragraphs [0007], [0012], [0018], [0033], [0047], [0048], [0051], [0053] (Family: none)	1-7, 9 8, 10-14

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February 2017 (15.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-219372 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), & WO 2013/105601 A1 & TW 201335070 A & CN 104067395 A	1-14
A	SONG, Donghoon, et al., Densely Packed Siloxane Barrier for Blocking Electron Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells, Applied Materials & Interfaces, 2014.07.10, Vol.6, p.12422-12428	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, H01L31/0216(2014.01)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. H01L21/316, H01L31/0216

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2014-72437 A (日立化成株式会社) 2014.04.21, 段落 [0012]、 [0079] ~ [0089]、[0091]、[0103]、[0113] ~ [0156] (ファミリーなし)	1-14
X A	JP 2014-72447 A (日立化成株式会社) 2014.04.21, 段落 [0011]、 [0058]、[0063]、[0072] ~ [0117]、[0119] (ファミリーなし)	1-4, 8-14 5-7

☒ 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

15.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

正山 旭

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

50

8395

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2015-144243 A (東京応化工業株式会社) 2015.08.06, 段落 [0007]、[0012]、[0018]、[0033]、[0047]、[0048]、[0051]、[0053] (ファミリーなし)	1-7, 9 8, 10-14
A	JP 2013-219372 A (日立化成株式会社) 2013.10.24, & WO 2013/105601 A1 & TW 201335070 A & CN 104067395 A	1-14
A	SONG, Donghoon, et al., Densely Packed Siloxane Barrier for Blocking Electron Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells, Applied Materials & Interfaces, 2014.07.10, Vol.6, p.12422-12428	1-14