

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月23日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/014115 A1

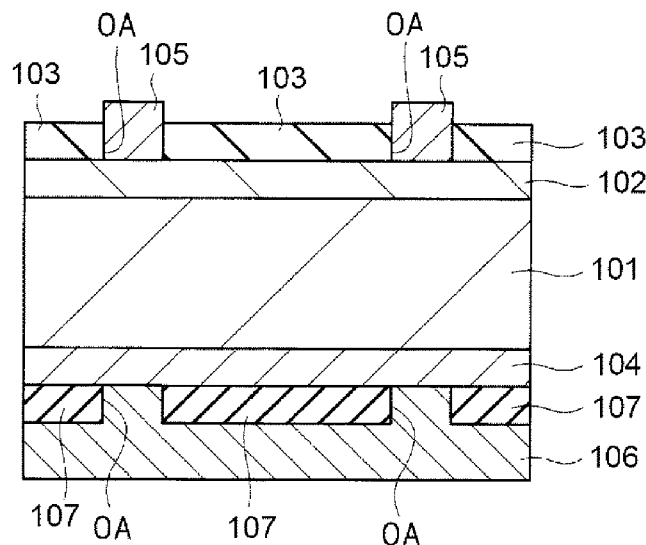
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069705
- (22) 国際出願日: 2013年7月19日(19.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-160336 2012年7月19日(19.07.2012) JP
特願 2012-218389 2012年9月28日(28.09.2012) JP
特願 2013-011934 2013年1月25日(25.01.2013) JP
特願 2013-040153 2013年2月28日(28.02.2013) JP
特願 2013-103573 2013年5月15日(15.05.2013) 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); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 吉田 誠人(YOSHIDA, Masato); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 野尻 剛(NOJIRI, Takeshi); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日

立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 倉田 靖(KURATA, Yasushi); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 田中 徹(TANAKA, Tooru); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 織田 明博(ORITA, Akihiro); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 足立 修一郎(ADACHI, Shuichiro); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 服部 孝司(HATTORI, Takashi); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 松村 三江子(MATSUMURA, Mieko); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 渡邊 敬司(WATANABE, Keiji); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 森下 真年(MORISHITA, Masatoshi); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 濱村 浩孝(HAMAMURA, Hirotaka); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR SUBSTRATE WITH PASSIVATION LAYER AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法



(57) Abstract: There is provided a method for manufacturing a semiconductor substrate with a passivation layer, the method including: a step for forming a composition layer by applying, to a semiconductor substrate, a passivation-layer-forming composition containing a compound expressed by general formula (I): $M(OR^1)_m$ (where M includes at least one metallic element selected from the group consisting of Nb, Ta, V, Y and Hf; each R^1 individually represents a C_{1-8} alkyl group or a C_{6-14} aryl group; and m represents an integer of 1 to 5); and a step for heat-treating the composition layer at 300 to 1000°C to form a passivation layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/014115 A1



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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

半導体基板上に、下記一般式 (I) で表される化合物を含む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 300℃～1000℃で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。 $M(OR^1)_m(I)$
[式中、Mは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種の金属元素を含み、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、mは1～5の整数を表す。]

明 細 書

発明の名称 : パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、パッシベーション層付半導体基板及びその製造方法に関する。

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、受光面側にテクスチャ構造を形成した 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一様に 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、受光面である表面のみならず、側面及び裏面にも n 型拡散層が形成される。そのため、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う。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、裏面の全体にアルミニウム粉末、ガラスフリット、分散媒及び有機バインダ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）してアルミニウム電極を形成することで、n 型拡散層を p+ 型拡散層にし、更に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。そのためシート抵抗を下げるために、通常裏面全面に形成したアルミニウム電極は熱処理後において $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ ほどの厚さ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では熱膨張率が大きく異なることから、熱処理及び冷却の過程で、シリコン基板中に大きな内部応力を発生させ、結晶粒界のダメージ、結晶の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付与量を減らし、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

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、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 (例えば、特許第3107287号公報参照)。

このような受光面とは反対側 (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半導体基板パッシベーション層 (以下、単に「パッシベーション層」ともいう) として、SiO₂層等が提案されている (例えば、特開2004-6565号公報参照)。SiO₂層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の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酸化アルミニウム (Al₂O₃) 等が提案されている (例えば、特許第4767110号公報参照)。

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、Journal of Applied Physics, 104 (2008), 113703参照)。また、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、ゾルゲル法による手法が提案されている (例えば、Thin Solid Films, 517 (2009), 6327-6330又

はChinese Physics Letters, 26 (2009), 088102-1~088102-4参照)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

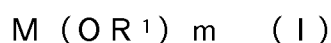
[0007] Journal of Applied Physics, 104 (2008), 113703に記載の手法は、蒸着などの複雑な製造工程を含むため、生産性を向上させることが困難な場合がある。またThin Solid Films, 517 (2009), 6327-6330及びChinese Physics Letters, 26 (2009), 088102-1~088102-4に記載の手法に用いるパッシベーション層形成用組成物では、経時的にゲル化等の不具合が発生してしまい保存安定性が充分とはいえない。更に、アルミニウム以外の金属元素を含む酸化物を用いて優れたパッシベーション効果を有するパッシベーション層を形成することについての検討は、これまで充分になされていない。

[0008] 本発明は、以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、パッシベーション効果に優れるパッシベーション層を有する半導体基板、及びその簡便な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

[0009] 本発明は、以下の<1>~<5>に関する。

<1>半導体基板上に、下記一般式(1)で表される化合物を含む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300℃~1000℃で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。

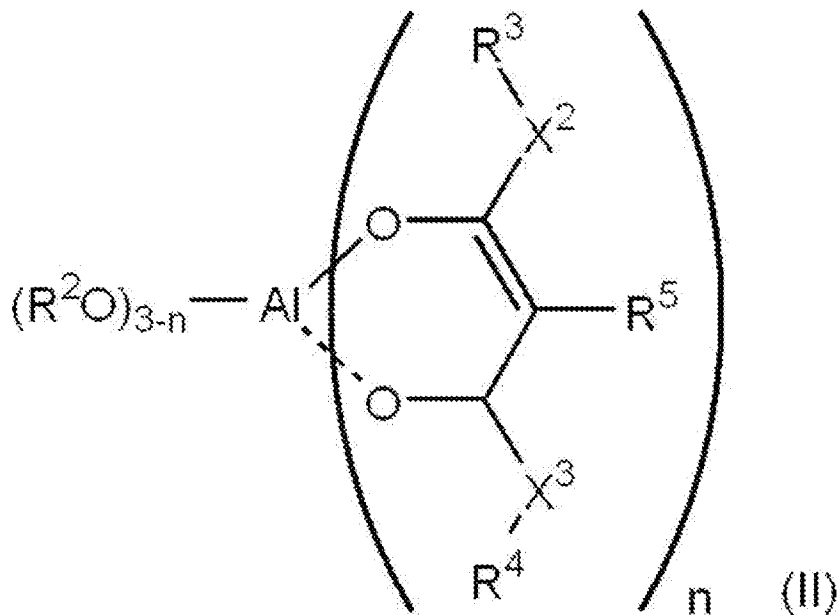


式中、MはNb、Ta、V、Y及びHfからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含み、R¹はそれぞれ独立して炭素数1~8のアルキル基又は炭素数6~14のアリール基を表し、mは1~5の整数を表す。

[0010] <2>前記パッシベーション層形成用組成物が、さらに下記一般式(11

)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付半導体基板の製造方法。

[0011] [化1]



[0012] 式中、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基を表す。 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^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。

[0013] ＜3＞前記パッシベーション層形成用組成物が、前記一般式（I）においてMがNbであるニオブ化合物を含む、＜1＞又は＜2＞に記載のパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

[0014] ＜4＞前記熱処理の温度が600℃～800℃である、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載のパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

[0015] ＜5＞＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の製造方法によって得られるパッシベーション層付半導体基板。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、パッシベーション効果に優れるパッシベーション層を有する半導体基板、及びその簡便な製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]両面電極型の太陽電池素子の構造を示した断面図である。

[図2]参考実施形態にかかる太陽電池素子の第1構成例を示す断面図である。

[図3]参考実施形態にかかる太陽電池素子の第2構成例を示す断面図である。

[図4]参考実施形態にかかる太陽電池素子の第3構成例を示す断面図である。

[図5]参考実施形態にかかる太陽電池素子の第4構成例を示す断面図である。

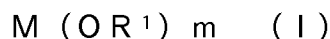
[図6]参考実施形態にかかる太陽電池素子の別の構成例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 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所期の作用が達成されれば、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。さらに本明細書において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。

[0019] <パッシベーション層付半導体基板の製造方法>

本発明のパッシベーション層付半導体基板の製造方法は、半導体基板上に、下記一般式(1)で表される化合物を含む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300℃～1000℃で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。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。



式中、Mは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種の金属元素を含み、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、mは1～5の整数を表す。

[0020] 上記製造方法によれば、優れたパッシベーション効果を有するパッシベ-

ション層を半導体基板上に形成することができる。その理由は、以下のように推測される。すなわち、一般式（１）で表される化合物（以下、特定の有機金属化合物ともいう）を熱処理により変換して得られる金属酸化物は固定電荷を有する化合物である。半導体基板表面に固定電荷を有する化合物が存在することにより、バンドベンディングが生じてキャリアの再結合が抑制されると考えられる。さらに、前記金属酸化物が特定の結晶構造を持たないアモルファス状となるような条件で熱処理することで、アモルファス状の金属酸化物から構成されるパッシベーション層を形成することができる。パッシベーション層を構成する金属酸化物が十分にアモルファス状であると、半導体基板パッシベーション層により効果的に固定電荷を持たせることができ、より優れたパッシベーション効果を得ることができると考えられる。

[0021] 前記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 型不純物をドーブしたものが挙げられる。中でもシリコン基板が好ましい。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。

[0022] 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 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。

[0023] 前記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、半導体基板上に前記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傾向にある。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することができる。処理時間は10秒～10分間であることが好ましく、30秒～5分間であることがさらに好ましい。

[0024] 半導体基板上に、前記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、半導体基板上に前記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、印刷法、スピン法、刷毛塗り、スプレー法、ドクターブレード法、ロールコーター法、インクジェッ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の観点から、印刷法、インクジェット法等が好ましい。

[0025] 前記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層厚が、後述する所望の層厚となるように適宜調整することができる。

[0026] 前記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。前記熱処理において、組成物層に含まれる特定の有機金属化合物が金属酸化物（ M_xO_y ）に変換される。

[0027] 本発明のパッシベーション層付半導体基板の製造方法において、前記熱処理の温度は300℃～1000℃の範囲内であれば特に制限されない。熱処理の温度が300℃～1000℃の範囲内であることで、特定の結晶構造を持たないアモルファス状の M_xO_y 層を形成することができる。熱処理の温度が300℃未満であると有機金属化合物が十分に金属酸化物へと変換されない傾向にあり、1000℃よりも高いと過度に結晶化が進行する傾向にある。

。

[0028] 半導体基板パッシベーション層がアモルファス状の M_xO_y 層で構成されることで、半導体基板パッシベーション層により効果的に固定電荷を持たせることができ、より優れたパッシベーション効果を得ることができる。有機金属化合物の金属酸化物への変換をより充分にする観点からは、熱処理の温度は450℃以上であることが好ましく、600℃以上であることが好ましい。過度の結晶化をより抑制する観点からは、熱処理の温度は900℃以下であることが好ましく、800℃以下であることが好ましい。

熱処理の温度は、例えば600℃～1000℃の範囲内とすることができ、600℃～800℃の範囲内であることが好ましい。又は、熱処理の温度は例えば300℃～900℃の範囲内とすることができ、450℃～800℃の範囲内とすることが好ましい。

[0029] 過度の結晶化をより抑制する観点からは、熱処理の時間は10時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、3時間未満であることが更に好ましい。

熱処理の時間は、例えば、10時間以内とすることができ、5時間以内であることが好ましい。

[0030] 本明細書において熱処理の時間は、半導体基板の温度が熱処理の温度範囲内にある時間の長さを意味する。熱処理の方法は特に制限されず、一般的な方法を用いることができる。例えば、焼成炉を用いて大気組成雰囲気下で行うことができる。

[0031] 前記パッシベーション層付半導体基板の製造方法によって製造されるパッシベーション層の層厚は特に制限されず、目的に応じて適宜選択できる。例えば、5nm～50μmであることが好ましく、10nm～30μmであることが好ましく、15nm～20μmであることがさらに好ましい。

前記パッシベーション層の層厚は、触針式段差・表面形状測定装置（例えば、Ambios社）を用いて常法により測定される。

[0032] 前記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得られた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の前に、前記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傾向にある。

[0033] 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必要なに応じて含まれる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。

[0034] 特定の有機金属化合物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所望の形状の組成物層を形成し、これを300℃～1000℃で焼成処理することで、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所望の形状に形成することができる。本発明の方法は蒸着装置等を必要としないため、簡便で生産性が高い。さらに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できる。また、前記パッシベーション層形成用組成物は特定の有機金属化合物を含むことで、ゲル化等の不具合の発生が抑制されて経時的な保存安定性に優れる。

[0035] 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、半導体基板パッシベーション層を付与した半導体基板内の少数キャリアの実効ライフタイムの測定を、ライフタイム測定装置（Sinton Instruments 社、WCT-120）等を用いて、室温（25℃）で擬定常状態光伝導度法により測定することで評価することができる。

[0036] 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 が大きくなる結果、実効ライフタイム τ が大きくなる。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 が大きくなっ

て実効ライフタイム τ が大きくなる。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／半導体基板の界面特性、及び、ダングリングボンドなどの半導体基板の内部特性を評価することができる。

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

[0037] 実効ライフタイムが長いことは、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。

[0038] (一般式(1)で表される化合物)

前記パッシベーション層形成用組成物は、一般式(1)で表される化合物(特定の有機金属化合物)の少なくとも1種を含む。前記特定の有機金属化合物は、金属アルコキシドと呼ばれる化合物である。また、前記特定の有機金属化合物は熱処理により金属酸化物(M_xO_y)となる。

[0039] パッシベーション層形成用組成物が特定の有機金属化合物を含有することで、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できる理由について、発明者らは以下のように考えている。特定の有機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焼成処理することにより形成される酸化物は、300℃～1000℃で熱処理されるとアモルファス状態になりやすい傾向にある。金属酸化物がアモルファス状態であると、金属原子の欠陥等が生じて半導体基板との界面付近に大きな固定電荷を持つことができると考えられる。この大きな固定電荷が基板の界面近辺で電界を発生す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るため、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と考えられる。

[0040] なお、金属酸化物がもつ固定電荷は、CV法(Capacitance Voltage Measurement)で評価することが可能である。ただし、本発明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の表面準位密度は、ALDやCVD法で形成される金属酸化物層の場合と比べ、大きな値となる場合がある。しかし本発明のパッシベシ

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、電界効果が大きく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。

[0041] 一般式(1)において、Mは、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種の金属元素を含む。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保存安定性、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Nb、Ta及びYからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むことが好ましい。また、パッシベーション層の固定電荷密度を負にする観点からは、MはNb、Ta、V及びHfからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むことが好ましく、Nb、Ta、VO及びHfからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0042] 一般式(1)において、R¹はそれぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。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、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、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。R¹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。R¹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、アルキル基の置換基としては、ハロゲン元素、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、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、スルホン基、ニトロ基等が挙げられる。

中でもR¹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。

[0043] 一般式 (I) において、 m は 1 ～ 5 の整数を表す。安定性の観点から、 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。

[0044] 一般式 (I) で表される特定の有機金属化合物としては、 M が、Nb、Ta 及び Y からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を含み、 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い。

[0045] 特定の有機金属化合物の状態は、固体であっても液体であってもよい。パッシベーション層形成用組成物の保存安定性、及び後述する一般式 (II) 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、特定の有機金属化合物は液体であることが好ましい。

[0046] 特定の有機金属化合物としては、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、バナジウムメトキシドオキシド、バナジウムエトキシドオキシド、バナジウムイソプロポキシドオキシド、バナジウム n - プロポキシドオキシド、バナジウム n - ブトキシドオキシド、バナジウム t - ブトキシドオキシド、バナジウムイソブトキシドオキシド、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、ハフニウムイソブトキシド等を挙げることができ、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。負の固定電荷密度を得る観点からは、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、バナジウムエトキシドオキシド、バナジウム n -プロポキシドオキシド、バナジウム n -ブトキシドオキシド、ハフニウムエトキシド、ハフニウム n -プロポキシド及びハフニウム n -ブトキシドが好ましい。

[0047] 特定の有機金属化合物は、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、株式会社高純度化学研究所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を挙げることができる。

[0048] 特定の有機金属化合物の調製には、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。

[0049] 特定の有機金属化合物は、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もよい。特定の有機金属酸化物と、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、特定の有機金属化合物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、キレート構造を形成する。このとき必要に応じて、溶媒が存在してもよく、また加熱処理や触媒の添加を行ってもよい。アルコキシド構造の少なくとも一部がキレート構造に置換されることで、特定の有機金属化合物の加水分解、重合反応等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。

[0050] 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 β -ジケトン化合物、 β -ケトエステル化合物、マロン酸ジエステル等が挙げられ、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。

[0051] β -ジケトン化合物として具体的には、アセチルアセトン、3-メチルー2,4-ペンタンジオン、2,3-ペンタンジオン、3-エチルー2,4-ペンタンジオン、3-ブチルー2,4-ペンタンジオン、2,2,6,6-テトラメチルー3,5-ヘプタンジオン、2,6-ジメチルー3,5-ヘプタンジオン、6-メチルー2,4-ヘプタンジオン等を挙げることができる。

[0052] β -ケトエステル化合物として具体的には、アセト酢酸メチル、アセト酢

酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸 *t*-ブチル、アセト酢酸ペンチル、アセト酢酸イソペンチル、アセト酢酸ヘキシル、アセト酢酸 *n*-オクチル、アセト酢酸ヘプチル、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、ヘキシ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を挙げることができる。

[0053] マロン酸ジエステルとして具体的には、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジブチル、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、イソプロピルマロン酸ジエチル、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を挙げることができる。

[0054] 特定の有機金属化合物がキレート構造を有する場合、キレート構造の数は1～5であれば特に制限されない。中でも、溶解度の観点から、キレート構造の数は1であることが好ましい。キレート構造の数は、例えば特定の有機金属化合物と、金属元素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。また市販の金属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。

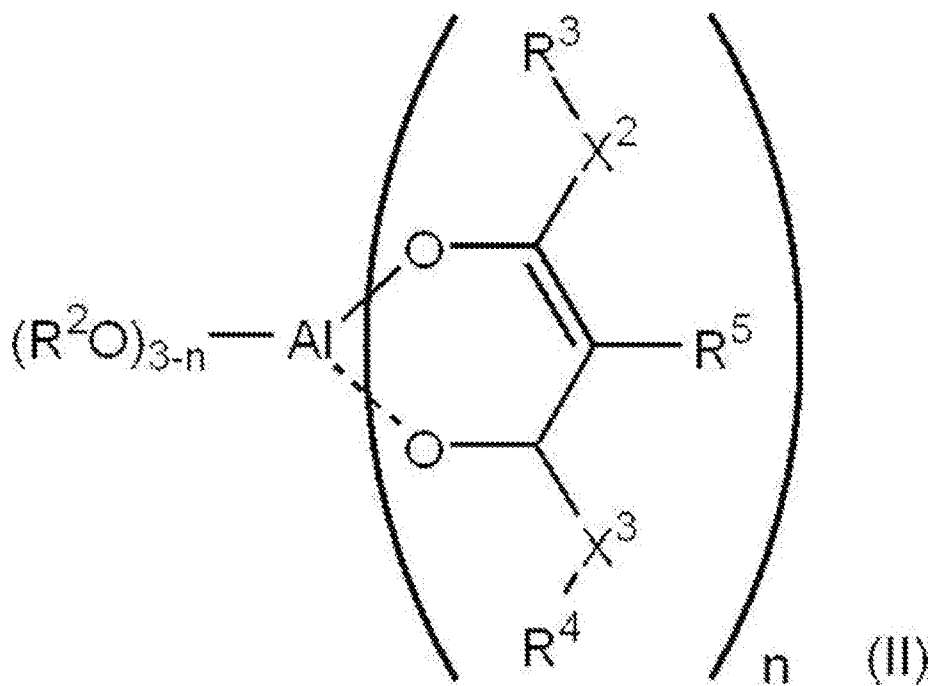
[0055] 特定の有機金属化合物におけるキレート構造の存在は、通常用いられる分析方法で確認することができる。例えば、赤外分光スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、融点等を用いて確認することができる。

[0056] 前記パッシベーション層形成用組成物に含まれる特定の有機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。例えば、保存安定性及びパッシベーション効果の観点から、特定の有機金属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。

[0057] (一般式(ⅠⅠ)で表される化合物)

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

[0058] [化2]



[0059] 式中、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基を表す。 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^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。

[0060] 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。

[0061] 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 Gakujitsu Ronbunshi, vol. 97, pp. 369-399 (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、固定電荷を持つ特定の有機金属化合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。

[0062] 特定の有機金属化合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の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、特定の有機金属化合物と有機アルミニウム化合物とが混合された状態で熱処理（焼成）されることで、特定の有機金属化合物中の金属 (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、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。

[0063] 一般式 (I I) において、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1～8 のアルキル基を表し、炭素数 1～4 のアルキル基であることが好ましい。 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、プロピル基、イソプロピル

基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-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。

[0064] 一般式(11)において、 n は0～3の整数を表わす。 n は保存安定性の観点から、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(11)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炭素数1～8のアルキル基を表す。 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。 R^3 、 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基であり、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましい。 R^3 、 R^4 及び R^5 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、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-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。

[0065] 中でも保存安定性とパッシベーション効果の観点から、一般式(11)における 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。また一般式(11)における 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。

[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。

[0067] 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0であり、 R^2 がそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基である化合物、並びに n が1～3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。

[0068] より好ましくは、有機アルミニウム化合物は、 n が0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る化合物、並びに n が1～3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からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0069] 一般式(11)において n が0である有機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。

[0070] 一般式(11)において n が1～3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(エチルアセトアセタト)アルミニウム等を挙げることができる。

[0071] 一般式(11)において n が1～3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、AL

CH-75、ALCH-TR、ALCH-TR-20等を挙げることができる。

[0072] 一般式(11)においてnが1～3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、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。

[0073] 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、また、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、重合反応等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。

[0074] 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上述した β -ジケトン化合物、 β -ケトエステル化合物、マロン酸ジエステル等が挙げられ、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。

[0075] 前記有機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、例えば前記アルミニウムトリアルコキシドと、上述の2つのカルボニル基を有する特定構造の化合物等のアルミニウムとキレートを形成しう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。

[0076] 前記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。

[0077] 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。

[0078] 前記パッシベーション層形成用組成物が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。例えば、保存安定性とパッシベーション効果の観点から、有機アルミニウム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。

[0079] 前記パッシベーション層形成用組成物が有機アルミニウム化合物を含む場合、特定の有機金属化合物と有機アルミニウム化合物（以下、「有機金属化合物」とも総称する）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%以上80質量%以下であることが好ましく、1質量%以上75質量%以下であることがより好ましく、2質量%以上70質量%以下であることが更に好ましく、3質量%以上70質量%以下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。

[0080] （樹脂）

前記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種をさらに含んでいてもよい。樹脂を含むことで、前記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、所望の形状で選択的に形成することができる。

[0081] 前記樹脂の種類は特に制限されない。中でも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。前記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、シロキサン樹脂及びこれらの共重合体などを挙げることができる。これらの樹脂は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0082] これらの樹脂のなかでも、保存安定性と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、保存安定性とパターン形成性の観点から、100～10,000,000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。検量線は、標準ポリスチレンの5サンプルセット（PSt Quick MP-H、PSt Quick B〔東ソー（株）製、商品名〕）を用いて3次式で近似する。GPCの測定条件を以下に示す。

[0083] 装置：（ポンプ：L-2130型〔株式会社日立ハイテクノロジーズ〕）

（検出器：L-2490型RI〔株式会社日立ハイテクノロジーズ〕）

（カラムオープン：L-2350〔株式会社日立ハイテクノロジーズ〕

）

カラム：Gel pack GL-R440 + Gel pack GL-R450 + Gel pack GL-R400M（計3本）（日立化成株式会社、商品名）

カラムサイズ：10.7mm（内径）×300mm

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：10mg／2mL

注入量：200μL

流量：2.05mL／分

測定温度：25℃

[0084] 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中に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、前記含有率は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％であることがより好ましく、0.5質量％～15質量％であることがさらに好ましい。

[0085] 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有機金属化合物と前記樹脂の含有比率（質量比）

は、必要に応じて適宜選択することができる。中でも、パターン形成性と保存安定性の観点から、有機金属化合物に対する樹脂の含有比率（樹脂／有機金属化合物）は、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。

[0086] （液状媒体）

前記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。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。中でも前記有機金属化合物、及び必要に応じて用いられる樹脂を溶解して均一な溶液を得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。

[0087] 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 n-プロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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ー n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジー n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルー 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ー n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジー n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルー 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ー n - ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジー n - ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルー n - ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジー 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ー n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、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ー n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジー n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジー n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルー 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ー n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジー n - ブチルエーテル、トリ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ジー 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ー 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*－プロピルピロリジノン、*N*－ブチルピロリジノン、*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、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン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、イソボルニ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；水などが挙げられる。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。

[0088] 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い。

[0089] 上記の液状媒体の中でも高粘度かつ低沸点のものを使用すると、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する際に組成物層の形状を十分に維持できること、その後の熱処理工程で揮発するため

残留溶媒による影響が生じないこと等の利点がある。高粘度低沸点溶媒の具体例としては、イソボルニルシクロヘキサノールを挙げることができる。

[0090] 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。

[0091] (その他の成分)

本発明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てその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、可塑剤、分散剤、界面活性剤、チキソ剤、無機フィラー、他の金属アルコキシド化合物等を挙げることができる。パッシベーション層をパターン状に形成する場合は、チキソ剤及び無機フィラーから選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。チキソ剤及び無機フィラーから選択される少なくとも1種を含むことで、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。

[0092] 前記パッシベーション層形成用組成物は、保存安定性の観点から、酸性化合物及び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。

[0093] 前記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。

[0094] 前記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、 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることができる。中でもパターン形成性の観点から、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。なお、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。

[0095] また前記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ない。中でも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 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 $1.05 \sim 100$ 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、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。

[0096] 前記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、有機金属化合物と必要に応じて含まれる樹脂、液状媒体等とを、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。また樹脂を溶媒に溶解して溶液を得た後、前記溶液と有機金属化合物とを混合することで製造してもよい。

さらに前記有機金属化合物は、有機金属化合物に含まれる金属のアルコキシドと、前記金属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、必要に応じて溶媒を用いてもよく、加熱処理を行ってもよい。このようにして調製した有機金属化合物と、樹脂又は樹脂を含む溶液とを混合してパッシベーション層形成用組成物を製造してもよい。

なお、前記パッシベーション層形成用組成物中に含まれる各成分の含有量は示熱-熱重量同時測定（ 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。

[0097] <パッシベーション層付半導体基板>

本発明のパッシベーション層付半導体基板は、半導体基板上に、一般式（１）で表される特定の有機金属化合物を含む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 $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で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によって得られるパッシベーション層付半導体基板である。

すなわち、本発明のパッシベーション層付半導体基板は、半導体基板と、前記半導体基板上の全面又は一部に一般式（１）で表される特定の有機金属化合物を含むパッシベーション層形成用組成物を付与して形成した組成物層を $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得た熱処理物層（焼成物層）であるパッシベーション層と、を有する。前記パッシベーション層中の特定の有機金属化合物に由来する金属酸化物（ M_xO_y ）は、充分にアモルファス状となっている。従って、本発明のパッシベーション層付半導体基板は優れたパッシベーション効果を示す。

[0098] 前記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。

[0099] <太陽電池素子>

本発明の太陽電池素子は、 p 型層及び n 型層が pn 接合されてなる半導体基板と、前記半導体基板上の全面又は一部に特定の有機金属化合物を含むパッシベーション層形成用組成物を付与して形成した組成物層を $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得たパッシベーション層と、前記半導体基板の前記 p 型層及び n 型層の少なくとも一方の上に配置された電極とを有する。前記太陽電池素子は、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。

前記太陽電池素子は、特定の有機金属化合物に由来する金属酸化物（ M_xO_y ）が充分にアモルファス状となっているパッシベーション層を有する。従って、本発明の太陽電池素子は優れた変換効率を示す。

[0100] 前記半導体基板は特に制限されず、例えば本発明のパッシベーション層付

半導体基板の製造方法で説明した半導体基板を使用することができる。前記パッシベーション層が設けられる半導体基板の面は、変換効率の観点から太陽電池素子におけるp型層が存在する面であることが好ましい。前記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 nm～50 μmであることが好ましく、10 nm～30 μmであることがより好ましく、15 nm～20 μmであることが更に好ましい。前記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 mm～156 mmの略正方形であることが好ましい。

[0101] <太陽電池素子の製造方法>

本発明の太陽電池素子の製造方法は、p型層及びn型層がpn接合される半導体基板の全面又は一部に、前記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300℃～1000℃で熱処理（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、電極を形成する工程と、を有する。前記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。

[0102] <太陽電池>

本発明の太陽電池は、前記太陽電池素子の少なくとも1つを含み、太陽電池素子の出力取り出し電極上に配線材料が配置されて構成される。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

[0103] 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。

[0104] <実施例 1>

(パッシベーション層形成用組成物の調製)

ニオブエトキシド（北興化学工業株式会社製）を 1.00 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（川研ファインケミカル株式会社製）を 1.00 g、イソプロパノール（和光純薬工業株式会社製）を 18.02 g 混合し、パッシベーション層形成用組成物 1 を調製した。ニオブエトキシド、（エチルアセトアセタト）アルミニウムイソプロポキシド、及びイソプロパノールの含有率はそれぞれ 5.0%、5.0% 及び 90.0% であった。

[0105] (パッシベーション層の形成)

半導体基板として、表面がミラー形状の単結晶型 p 型シリコン基板（SUMCO 製、50 mm 角、厚さ：770 μ m）を用いた。上記で得られた半導体基板パッシベーション層形成用組成物 1 をシリコン基板の片面の全体に、スピコート法により付与して組成物層を形成した。その後、組成物層が形成されたシリコン基板を 150℃で 5 分間乾燥処理した。次いで 700℃で 10 分間熱処理し、室温で放冷してパッシベーション層を有する評価用基板を作製した。

[0106] (実効ライフタイムの測定)

上記で得られた評価用基板の実効ライフタイム (μ s) を、ライフタイム測定装置（Sinton Instruments 社製、WCT-120）を用いて、室温（25℃）で擬定常状態光伝導度法により測定した。得られた評価用基板の実効ライフタイムは、1765 μ s であった。

[0107] <実施例 2>

熱処理の温度を 600℃とした以外は実施例 1 と同様にして評価用基板を作製し、実施例 1 と同様にして実効ライフタイムを測定した。実効ライフタイムは、573 μ s であった。

[0108] <実施例 3>

熱処理の温度を 800℃として以外は実施例 1 と同様にして評価用基板を

作製し、実施例 1 と同様にして実効ライフタイムを測定した。実効ライフタイムは、 $713\ \mu\text{s}$ であった。

[0109] <比較例 1>

シリコン基板上にパッシベーション層を形成しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして評価用基板を作製し、実効ライフタイムを測定した。実効ライフタイムは、 $20\ \mu\text{s}$ であった。

[0110] <比較例 2>

熱処理の温度を 200°C とした以外は実施例 1 と同様にして評価用基板を作製し、実施例 1 と同様にして実効ライフタイムを測定した。実効ライフタイムは、 $22\ \mu\text{s}$ であった。

[0111] [表1]

	パッシベーション層の有無	熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)	実効ライフタイム(μs)
実施例1	有	700	1765
実施例2	有	600	573
実施例3	有	800	713
比較例1	無	700	20
比較例2	有	200	22

[0112] 以上から、特定の有機金属化合物を含むパッシベーション層形成用組成物を 300°C ~ 1000°C で熱処理して形成されるパッシベーション層を有する評価用基板は実効ライフタイムが長く、優れたパッシベーション効果を示すことがわかる。これは、パッシベーション層に含まれる金属酸化物が十分にアモルファス状となっているためと考えられる。また本発明の製造方法によれば、簡便な工程で所望の形状にパッシベーション層を形成できる。

[0113] <参考実施形態 1>

以下は、参考実施形態 1 に係るパッシベーション膜、塗布型材料、太陽電池素子及びパッシベーション膜付シリコン基板である。

[0114] <1> 酸化アルミニウムと酸化ニオブとを含み、シリコン基板を有する太陽電池素子に用いられるパッシベーション膜。

- [0115] <2> 前記酸化ニオブと前記酸化アルミニウムの質量比（酸化ニオブ／酸化アルミニウム）が30／70～90／10である<1>に記載のパッシベーション膜。
- [0116] <3> 前記酸化ニオブ及び前記酸化アルミニウムの総含有率が90質量%以上である<1>又は<2>に記載のパッシベーション膜。
- [0117] <4> 更に有機成分を含む<1>～<3>のいずれか1項に記載のパッシベーション膜。
- [0118] <5> 酸化アルミニウム前駆体及び酸化ニオブ前駆体を含む塗布型材料の熱処理物である<1>～<4>のいずれか1項に記載のパッシベーション膜。
- [0119] <6> 酸化アルミニウム前駆体及び酸化ニオブ前駆体を含み、シリコン基板を有する太陽電池素子のパッシベーション膜の形成に用いられる塗布型材料。
- [0120] <7> 単結晶シリコン又は多結晶シリコンからなり、受光面及び前記受光面とは反対側の裏面を有するp型のシリコン基板と、
前記シリコン基板の受光面側に形成されたn型の不純物拡散層と、
前記シリコン基板の受光面側の前記n型の不純物拡散層の表面に形成された第1電極と、
前記シリコン基板の裏面側の表面に形成され、複数の開口部を有する酸化アルミニウムと酸化ニオブを含むパッシベーション膜と、
前記複数の開口部を通して、前記シリコン基板の裏面側の表面と電気的な接続を形成している第2電極と、
を備える太陽電池素子。
- [0121] <8> 単結晶シリコン又は多結晶シリコンからなり、受光面及び前記受光面とは反対側の裏面を有するp型のシリコン基板と、
前記シリコン基板の受光面側に形成されたn型の不純物拡散層と、
前記シリコン基板の受光面側の前記n型の不純物拡散層の表面に形成された第1電極と、

前記シリコン基板の裏面側の一部又は全部に形成され、前記シリコン基板より高濃度に不純物が添加された p 型の不純物拡散層と、

前記シリコン基板の裏面側の表面に形成され、複数の開口部を有する酸化アルミニウムと酸化ニオブを含むパッシベーション膜と、

前記複数の開口部を通して、前記シリコン基板の裏面側の前記 p 型の不純物拡散層の表面と電気的な接続を形成している第 2 電極と、

を備える太陽電池素子。

[0122] < 9 > 単結晶シリコン又は多結晶シリコンからなり、受光面及び前記受光面とは反対側の裏面を有する n 型のシリコン基板と、

前記シリコン基板の受光面側に形成された p 型の不純物拡散層と、

前記シリコン基板の裏面側に形成された第 2 電極と、

前記シリコン基板の受光面側の表面に形成され、複数の開口部を有する酸化アルミニウムと酸化ニオブを含むパッシベーション膜と、

前記シリコン基板の受光面側の前記 p 型の不純物拡散層の表面に形成され、前記複数の開口部を通して前記シリコン基板の受光面側の表面と電気的な接続を形成している第 1 電極と、

を備える太陽電池素子。

[0123] < 1 0 > パッシベーション膜における酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比（酸化ニオブ／酸化アルミニウム）が 3 0 / 7 0 ~ 9 0 / 1 0 である < 7 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の太陽電池素子。

[0124] < 1 1 > 前記パッシベーション膜における前記酸化ニオブ及び前記酸化アルミニウムの総含有率が 9 0 質量%以上である < 7 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載の太陽電池素子。

[0125] < 1 2 > シリコン基板と、

前記シリコン基板上の全面又は一部に設けられる < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載のパッシベーション膜と、

を有するパッシベーション膜付シリコン基板。

[0126] 上記の参考実施形態によれば、シリコン基板のキャリアライフタイムを長

くし且つ負の固定電荷を有するパッシベーション膜を低コストで実現することができる。また、そのパッシベーション膜の形成を実現するための塗布型材料を提供することができる。また、そのパッシベーション膜を用いた効率の高い太陽電池素子を低コストで実現することができる。また、キャリアライフタイムを長くし且つ負の固定電荷を有するパッシベーション膜付シリコン基板を低コストで実現することができる。

[0127] 本実施の形態のパッシベーション膜は、シリコン太陽電池素子に用いられるパッシベーション膜であり、酸化アルミニウムと酸化ニオブとを含むようにしたものである。

[0128] また、本実施の形態では、パッシベーション膜の組成を変えることにより、その膜が持つ固定電荷量を制御することができる。

[0129] また、酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比が30/70～80/20であることが、負の固定電荷を安定化できるという観点からより好ましい。また、酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比が35/65～70/30であることが、負の固定電荷を更に安定化することができるという観点から更に好ましい。また、酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比が50/50～90/10であることが、キャリアライフタイムの向上と負の固定電荷を両立できるという観点から好ましい。

[0130] パッシベーション膜中の酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比は、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）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）によって測定することができる。具体的な測定条件は次の通りである。パッシベーション膜を酸又はアルカリ水溶液に溶解し、この溶液を霧状にしてArプラズマに導入し、励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して波長及び強度を測定し、得られた波長から元素の定性を行い、得られた強度から定量を行う。

[0131] パッシベーション膜中の酸化ニオブ及び酸化アルミニウムの総含有率が、80質量%以上であることが好ましく、良好な特性を維持できる観点から9

0質量%以上であることがより好ましい。パッシベーション膜中の酸化ニオブ及び酸化アルミニウムの成分が多くなると、負の固定電荷の効果が大きくなる。

[0132] パッシベーション膜中の酸化ニオブ及び酸化アルミニウムの総含有率は、熱重量分析、蛍光X線分析、ICP-MS及びX線吸収分光法を組み合わせることによって測定することができる。具体的な測定条件は次の通りである。熱重量分析によって無機成分の割合を算出し、蛍光X線やICP-MS分析によってニオブ及びアルミニウムの割合を算出し、酸化物の割合はX線吸収分光法で調べることができる。

[0133] また、パッシベーション膜中には、膜質の向上や弾性率の調整の観点から、酸化ニオブ及び酸化アルミニウム以外の成分が有機成分として含まれていてもよい。パッシベーション膜中の有機成分の存在は、元素分析及び膜のFT-IRの測定から確認することができる。

[0134] パッシベーション膜中の有機成分の含有率は、パッシベーション膜中、10質量%未満であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが特に好ましい。

[0135] パッシベーション膜は、酸化アルミニウム前駆体及び酸化ニオブ前駆体を含む塗布型材料の熱処理物として得てもよい。塗布型材料の詳細を次に説明する。

[0136] 本実施の形態の塗布型材料は、酸化アルミニウム前駆体及び酸化ニオブ前駆体を含み、シリコン基板を有する太陽電池素子用のパッシベーション膜の形成に用いられる。

[0137] 酸化アルミニウム前駆体は、酸化アルミニウムを生成するものであれば、特に限定されることなく用いることができる。酸化アルミニウム前駆体としては、酸化アルミニウムをシリコン基板上に均一に分散させる点、及び化学的に安定な点から、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い。有機系の酸化アルミニウム前駆体の例として、アルミニウムトリイソプロポキシド（構造式： $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、（株）高純度化学研究所

S Y M - A L O 4 等を挙げることができる。

[0138] 酸化ニオブ前駆体は、酸化ニオブを生成するものであれば、特に限定されることなく用いることができる。酸化ニオブ前駆体としては、酸化ニオブをシリコン基板上に均一に分散させる点、及び化学的に安定な観点から有機系の酸化ニオブ前駆体を用いることが好ましい。有機系の酸化ニオブ前駆体の例として、ニオブ(V)エトキシド(構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.21)、(株)高純度化学研究所Nb-O5等を挙げることができる。

[0139] 有機系の酸化ニオブ前駆体及び有機系の酸化アルミニウム前駆体を含む塗布型材料を塗布法又は印刷法を用いて成膜し、その後の熱処理(焼成)により有機成分を除去することにより、パッシベーション膜を得ることができる。したがって、結果として、有機成分を含むパッシベーション膜であってもよい。

[0140] <太陽電池素子の構造説明>

本実施の形態の太陽電池素子の構造について図2～図5を参照しながら説明する。図2～図5は、本実施の形態の裏面にパッシベーション膜を用いた太陽電池素子の第1～第4構成例を示す断面図である。

[0141] 本実施の形態で用いるシリコン基板(結晶シリコン基板、半導体基板)101としては、単結晶シリコン、又は、多結晶シリコンのどちらを用いてもよい。また、シリコン基板101としては、導電型がp型の結晶シリコン、又は、導電型がn型の結晶シリコンのどちらを用いてもよい。本実施の形態の効果をより発揮する観点からは、導電型がp型の結晶シリコンがより適している。

[0142] 以下の図2～図5においては、シリコン基板101として、p型単結晶シリコンを用いた例について説明する。尚、当該シリコン基板101に用いる単結晶シリコン又は多結晶シリコンは、任意のものでよいが、抵抗率が $0.5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 10\ \Omega \cdot \text{cm}$ である単結晶シリコン又は多結晶シリコンが好ましい。

[0143] 図2（第1構成例）に示すように、p型のシリコン基板101の受光面側（図中上側、第1面）に、リン等のV族の元素をドーピングしたn型の拡散層102が形成される。そして、シリコン基板101と拡散層102との間でpn接合が形成される。拡散層102の表面には、窒化ケイ素（SiN）膜等の受光面反射防止膜103、及び銀（Ag）等を用いた第1電極105（受光面側の電極、第1面電極、上面電極、受光面電極）が形成される。受光面反射防止膜103は、受光面パッシベーション膜としての機能を兼ね備えてもよい。SiN膜を用いることで、受光面反射防止膜と受光面パッシベーション膜の機能を両方兼ね備えることができる。

[0144] 尚、本実施の形態の太陽電池素子は、受光面反射防止膜103を有していても有していなくてもよい。また、太陽電池素子の受光面には、表面での反射率を低減するため、凹凸構造（テクスチャー構造）が形成されることが好ましいが、本実施の形態の太陽電池素子は、テクスチャー構造を有していても有していなくてもよい。

[0145] 一方、シリコン基板101の裏面側（図中下側、第2面、裏面）には、アルミニウム、ボロン等のIII族の元素をドーピングした層であるBSF（Back Surface Field）層104が形成される。ただし、本実施の形態の太陽電池素子は、BSF層104を有していても有していなくてもよい。

[0146] このシリコン基板101の裏面側には、BSF層104（BSF層104が無い場合はシリコン基板101の裏面側の表面）とコンタクト（電氣的接続）をとるために、アルミニウム等で構成される第2電極106（裏面側の電極、第2面電極、裏面電極）が形成されている。

[0147] 更に、図2（第1構成例）においては、BSF層104（BSF層104が無い場合はシリコン基板101の裏面側の表面）と第2電極106とが電氣的に接続されているコンタクト領域（開口部OA）を除いた部分に、酸化アルミニウム及び酸化ニオブを含むパッシベーション膜（パッシベーション層）107が形成されている。本実施の形態のパッシベーション膜107は

、負の固定電荷を有することが可能である。この固定電荷により、光によりシリコン基板 101 内で発生したキャリアのうち少数キャリアである電子を表面側へ跳ね返す。このため、短絡電流が増加し、光電変換効率が向上することが期待される。

[0148] 次いで、図 3 に示す第 2 構成例について説明する。図 2（第 1 構成例）においては、第 2 電極 106 は、コンタクト領域（開口部 OA）とパッシベーション膜 107 上の全面に形成されているが、図 3（第 2 構成例）においては、コンタクト領域（開口部 OA）のみに第 2 電極 106 が形成されている。コンタクト領域（開口部 OA）とパッシベーション膜 107 上の一部のみに第 2 電極 106 が形成される構成としてもよい。図 3 に示す構成の太陽電池素子であっても図 2（第 1 構成例）と同様の効果を得ることができる。

[0149] 次いで、図 4 に示す第 3 構成例について説明する。図 4 に示す第 3 構成例においては、BSF 層 104 が、第 2 電極 106 とのコンタクト領域（開口部 OA 部）を含む裏面側の一部のみに形成され、図 2（第 1 構成例）のように、裏面側の全面に形成されていない。このような構成の太陽電池素子（図 4）であっても、図 2（第 1 構成例）と同様の効果を得ることができる。また、図 4 の第 3 構成例の太陽電池素子によれば、BSF 層 104、つまり、アルミニウム、ボロン等の III 族の元素をドーピングすることでシリコン基板 101 よりも不純物が高い濃度でドーピングされた領域が少ないため、図 2（第 1 構成例）より高い光電変換効率を得ることが可能である。

[0150] 次いで、図 5 に示す第 4 構成例について説明する。図 4（第 3 構成例）においては、第 2 電極 106 は、コンタクト領域（開口部 OA）とパッシベーション膜 107 上の全面に形成されているが、図 5（第 4 構成例）においては、コンタクト領域（開口部 OA）のみに第 2 電極 106 が形成されている。コンタクト領域（開口部 OA）とパッシベーション膜 107 上の一部のみに第 2 電極 106 が形成される構成としてもよい。図 5 に示す構成の太陽電池素子であっても図 4（第 3 構成例）と同様の効果を得ることができる。

[0151] また、第 2 電極 106 を印刷法で付与し、高温で焼成することにより裏面

側の全面に形成した場合は、降温過程で上に凸の反りが発生しやすい。このような反りは、太陽電池素子の破損を引き起こす場合があり、歩留りが低下する恐れがある。また、シリコン基板の薄膜化が進む際には反りの問題が大きくなる。この反りの原因は、シリコン基板よりも金属（例えばアルミニウム）よりなる第2電極106の熱膨張係数が大きく、その分、降温過程での収縮が大きいため、応力が発生することにある。

[0152] 以上のことから、図3（第2構成例）及び図5（第4構成例）のように第2電極106を裏面側の全面に形成しない方が、電極構造が上下で対称になり易く、熱膨張係数の差による応力が発生しにくいため好ましい。ただし、その場合は、別途反射層を設けることが好ましい。

[0153] <太陽電池素子の製法説明>

次に、上記構成をもつ本実施の形態の太陽電池素子（図2～図5）の製造方法の一例について説明する。ただし、本実施の形態は、以下に述べる方法で作製した太陽電池素子に限るものではない。

[0154] まず、図2等に示すシリコン基板101の表面にテクスチャー構造を形成する。テクスチャー構造の形成は、シリコン基板101の両面に形成しても、片面（受光面側）のみに形成してもよい。テクスチャー構造を形成するため、まず、シリコン基板101を加熱した水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの溶液に浸して、シリコン基板101のダメージ層を除去する。その後、水酸化カリウム及びイソプロピルアルコールを主成分とする溶液に浸すことで、シリコン基板101の両面又は片面（受光面側）にテクスチャー構造を形成する。尚、上述したとおり、本実施の形態の太陽電池素子は、テクスチャー構造を有していても有していなくてもよい。本工程は省略してもよい。

[0155] 続いて、シリコン基板101を塩酸、フッ酸等の溶液で洗浄した後、シリコン基板101にオキシ塩化リン（ POCl_3 ）等の熱拡散により、拡散層102としてリン拡散層（ n^+ 層）を形成する。リン拡散層は、例えば、リンを含んだ塗布型のドーピング材の溶液をシリコン基板101に付与し、熱処理

をすることによって形成できる。熱処理後、表面に形成されたリンガラスの層をフッ酸等の酸で除去することで、拡散層 102 としてリン拡散層 (n+層) が形成される。リン拡散層を形成する方法は特に制限されない。リン拡散層は、シリコン基板 101 の表面からの深さが $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲、シート抵抗が $40\ \Omega/\square \sim 100\ \Omega/\square$ (ohm/square) の範囲となるように形成することが好ましい。

[0156] その後、シリコン基板 101 の裏面側にボロン、アルミニウム等を含んだ塗布型のドーピング材の溶液を付与し、熱処理を行うことで、裏面側の B S F 層 104 を形成する。付与には、スクリーン印刷、インクジェット、ディスペンス、スピコート等の方法を用いることができる。熱処理後、裏面に形成されたボロンガラス、アルミニウム等の層をフッ酸、塩酸等によって除去することで B S F 層 104 が形成される。B S F 層 104 を形成する方法は特に制限されない。好ましくは、B S F 層 104 は、ボロン、アルミニウム等の濃度の範囲が $10^{18}\ \text{cm}^{-3} \sim 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ となるように形成されることが好ましく、ドット状又はライン状に B S F 層 104 を形成することが好ましい。尚、本実施の形態の太陽電池素子は、B S F 層 104 を有していても有していなくてもよい。本工程は省略してもよい。

[0157] また、受光面の拡散層 102、及び裏面の B S F 層 104 とともに塗布型のドーピング材の溶液を用いて形成する場合は、上記のドーピング材の溶液をそれぞれシリコン基板 101 の両面に付与して、拡散層 102 としてのリン拡散層 (n+層) と B S F 層 104 の形成を一括して行い、その後、表面に形成したリンガラス、ボロンガラス等を一括して除去してもよい。

[0158] その後、拡散層 102 の上に、受光面反射防止膜 103 である窒化ケイ素膜を形成する。受光面反射防止膜 103 を形成する方法は特に制限されない。受光面反射防止膜 103 は、厚さが $50 \sim 100\ \text{nm}$ の範囲、屈折率が $1.9 \sim 2.2$ の範囲となるように形成することが好ましい。受光面反射防止膜 103 は、窒化ケイ素膜に限られず、酸化ケイ素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜等であってもよい。窒化ケイ素膜等の表面反射防止膜 103 は

、プラズマCVD、熱CVD等の方法で作製でき、350℃～500℃の温度範囲で形成可能なプラズマCVDで作製することが好ましい。

[0159] 次に、シリコン基板101の裏面側にパッシベーション膜107を形成する。パッシベーション膜107は、酸化アルミニウムと酸化ニオブを含み、例えば、熱処理（焼成）により酸化アルミニウムが得られる有機金属分解塗布型材料に代表される酸化アルミニウム前駆体と、熱処理（焼成）により酸化ニオブが得られる市販の有機金属分解塗布型材料に代表される酸化ニオブ前駆体とを含む材料（パッシベーション材料）を付与し、熱処理（焼成）することにより形成される。

[0160] パッシベーション膜107の形成は、例えば、以下のように行うことができる。上記の塗布型材料を、濃度0.049質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μ m厚で8インチ（20.32cm）のp型のシリコン基板（8 Ω cm～12 Ω cm）の片面に回転塗布し、ホットプレート上において120℃、3分間のプリベークを行う。その後、窒素雰囲気下で、650℃、1時間の熱処理を行う。この場合、酸化アルミニウム及び酸化ニオブを含むパッシベーション膜が得られる。上記のような方法で形成されるパッシベーション膜107のエリプソメーターにより測定される膜厚は、通常は数十nm程度である。

[0161] 上記の塗布型材料は、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェットによる印刷、ディスペンサーによる印刷等の方法により、コンタクト領域（開口部OA）を含んだ所定のパターンに付与される。尚、上記の塗布型材料は、付与後、80℃～180℃の範囲でプリベークして溶媒を蒸発させた後、窒素雰囲気下又は空気中において、600℃～1000℃で、30分～3時間程度の熱処理（アニール）を施し、パッシベーション膜107（酸化物の膜）とすることが好ましい。

[0162] 更に、開口部（コンタクト用の孔）OAは、BSF層104上に、ドット状又はライン状に形成することが好ましい。

[0163] 上記の太陽電池素子に用いるパッシベーション膜107としては、酸化ニ

オブと酸化アルミニウムの質量比（酸化ニオブ／酸化アルミニウム）が30／70～90／10であることが好ましく、30／70～80／20であることがより好ましく、35／65～70／30であることが更に好ましい。これにより、負の固定電荷を安定化させることができる。また、酸化ニオブと酸化アルミニウムの質量比が50／50～90／10であることが、キャリアライフタイムの向上と負の固定電荷を両立できるという観点から好ましい。

[0164] 更にパッシベーション膜107において、酸化ニオブ及び酸化アルミニウムの総含有率が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い。

[0165] 次に、受光面側の電極である第1電極105を形成する。第1電極105は、受光面反射防止膜103上に銀（Ag）を主成分とするペーストをスクリーン印刷により形成し、熱処理（ファイアスルー）を行うことで形成される。第1電極105の形状は、任意の形状でよく、例えば、フィンガー電極とバスバー電極とからなる周知の形状でよい。

[0166] そして、裏面側の電極である第2電極106を形成する。第2電極106は、アルミニウムを主成分とするペーストをスクリーン印刷又はディスペンサーを用いて付与し、それを熱処理することによって形成できる。また、第2電極106の形状は、BSF層104の形状と同じ形状、裏面側の全面を覆う形状、櫛形状、格子状等であることが好ましい。尚、受光面側の電極である第1電極105と第2電極106とを形成するためのペーストの印刷をそれぞれ先に行って、その後、熱処理（ファイアスルー）することにより第1電極105と第2電極106とを一括して形成してもよい。

[0167] また第2電極106の形成にアルミニウム（Al）を主成分とするペーストを用いることにより、アルミニウムがドーパントとして拡散して、自己整合で第2電極106とシリコン基板101との接触部にBSF層104が形成される。尚、先に述べたように、シリコン基板101の裏面側にボロン、アルミニウム等を含んだ塗布型のドーピング材の溶液を付与し、それを熱処

理することで別途BSF層104を形成してもよい。

[0168] 尚、上記においては、シリコン基板101にp型のシリコンを用いた構造例及び製法例を示したが、シリコン基板101としてn型のシリコン基板も用いることができる。この場合は、拡散層102は、ボロン等のIII族の元素をドーピングした層で形成され、BSF層104は、リン等のV族の元素をドーピングして形成される。ただし、この場合は、負の固定電荷により界面に形成された反転層と裏面側の金属が接触した部分を通じて漏れ電流が流れ、変換効率が上がりにくい場合がある点に留意すべきである。

[0169] またn型のシリコン基板を用いる場合には、酸化ニオブ及び酸化アルミニウムを含むパッシベーション膜107を図6に示すように受光面側に用いることができる。図6は、本実施の形態の受光面パッシベーション膜を用いた太陽電池素子の構成例を示す断面図である。

[0170] この場合、受光面側の拡散層102は、ボロンをドーピングしてp型となっており、生成したキャリアのうち正孔を受光面側に、電子を裏面側に集める。このために、負の固定電荷をもったパッシベーション膜107が受光面側にあることが好ましい。

[0171] 酸化ニオブ及び酸化アルミニウムを含むパッシベーション膜の上には、更にCVD等によりSiN等で構成される反射防止膜を形成してもよい。

[0172] 以下、本実施の形態の参考実施例及び参考比較例を参照しながら詳細に説明する。

[0173] [参考実施例1-1]

熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属分解塗布型材料〔株式会社高純度化学研究所SYM-AL04、濃度2.3質量％〕を3.0gと、熱処理（焼成）により酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が得られる市販の有機金属分解塗布型材料〔株式会社高純度化学研究所Nb-O5、濃度5質量％〕を3.0gとを混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（a-1）を調製した。

[0174] パッシベーション材料（a-1）を、濃度0.049質量％のフッ酸で自

然酸化膜をあらかじめ除去した $725\text{ }\mu\text{m}$ 厚で 8 インチの p 型のシリコン基板 ($8\text{ }\Omega\text{cm}\sim 12\text{ }\Omega\text{cm}$) の片面に回転塗布し、ホットプレート上において 120°C 、3 分間のプリベークを行った。その後、窒素雰囲気下で、 650°C 、1 時間の熱処理（焼成）を行い、酸化アルミニウム及び酸化ニオブを含むパッシベーション膜 [酸化ニオブ／酸化アルミニウム = $68/32$ （質量比）] を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ 43 nm であった。パッシベーション膜の FT-IR を測定したところ、 1200 cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0175] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径 1 mm のアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V 特性) を市販のプロバー及び LCR メーター (HP 社、4275 A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の -0.81 V から、 $+0.32\text{ V}$ にシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料 (a-1) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-7.4 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0176] 上記と同様に、パッシベーション材料 (a-1) を 8 インチの p 型のシリコン基板の両面に付与し、プリベークして、窒素雰囲気下で、 650°C 、1 時間の熱処理（焼成）を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 (株式会社コベルコ科研、RTA-540) により行った。その結果、キャリアライフタイムは $530\text{ }\mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ 8 インチの p 型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100\text{ }\mu\text{s}$ であった。

[0177] 以上のことから、パッシベーション材料 (a-1) を熱処理（焼成）して得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、

負の固定電荷を示すことがわかった。

[0178] [参考実施例 1-2]

参考実施例 1-1 と同様に、熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属分解塗布型材料〔株式会社高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度 2.3 質量％〕と、熱処理（焼成）により酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が得られる市販の有機金属分解塗布型材料〔株式会社高純度化学研究所、Nb-O5、濃度 5 質量％〕とを、比率を変えて混合して、表 2 に示すパッシベーション材料（a-2）～（a-7）を調製した。

[0179] 参考実施例 1-1 と同様に、パッシベーション材料（a-2）～（a-7）のそれぞれを p 型のシリコン基板の片面に付与し、熱処理（焼成）してパッシベーション膜を作製した。得られたパッシベーション膜の静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0180] 更に、参考実施例 1-1 と同様に、パッシベーション材料を p 型のシリコン基板の両面に付与し、熱処理（焼成）して得たサンプルを用いて、キャリアライフタイムを測定した。得られた結果を表 2 にまとめた。

[0181] 熱処理（焼成）後の酸化ニオブ／酸化アルミニウムの比率（質量比）により、異なる結果ではあるが、パッシベーション材料（a-2）～（a-7）については、熱処理（焼成）後にキャリアライフタイムもある程度の値を示していることから、パッシベーション膜として機能することが示唆された。パッシベーション材料（a-2）～（a-7）から得られるパッシベーション膜は、いずれも安定的に負の固定電荷を示し、p 型のシリコン基板のパッシベーションとしても好適に用いることができることが分かった。

[0182] [表 2]

材料	熱処理後の酸化ニオブ ／酸化アルミニウム (質量比)	熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
a-2	30/70	35	-1.1×10^{10}	610
a-3	40/60	42	-2.1×10^{10}	540
a-4	50/50	41	-7.1×10^{10}	530
a-5	60/40	42	-4.1×10^{11}	400
a-6	80/20	53	-8.3×10^{11}	280
a-7	90/10	55	-9.5×10^{11}	100

[0183] [参考実施例 1-3]

市販のニオブ(V)エトキシド(構造式: $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量: 318.21)を3.18g(0.010mol)と、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド(構造式: $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、分子量: 204.25)を1.02g(0.005mol)とをシクロヘキサン80gに溶解して、濃度5質量%のパッシベーション材料(c-1)を調製した。

[0184] パッシベーション材料(c-1)を、濃度0.049質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μm 厚で8インチのp型のシリコン基板(8 Ωcm ~12 Ωcm)の片面に回転塗布し、ホットプレート上において120℃、3分間のプリベークをした。その後、窒素雰囲気下で、600℃、1時間の熱処理(焼成)を行い、酸化アルミニウム及び酸化ニオブを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ50nmであった。元素分析の結果、Nb/Al/C=81/14/5(質量%)であることがわかった。パッシベーション膜のFT-IRを測定したところ、1200 cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0185] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径1mmのアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS(Metal-Insulator-Semiconductor; 金属-絶縁体-半導体)構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性(C-V特性)を市販のプロバー及びLCRメーター(HP社、4275A)により測定した。その結果、フラットバンド電圧(V_{fb})が理想値の-0.81Vから、+4.7Vにシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料(c-1)から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度(N_f)が $-3.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0186] 上記と同様に、パッシベーション材料(c-1)を8インチのp型のシリコン基板の両面に付与し、プリベークして、窒素雰囲気下で、600℃、1時間の熱処理(焼成)を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で

覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置（株式会社コベルコ科研、RTA-540）により行った。その結果、キャリアライフタイムは $330\mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100\mu\text{s}$ であった。

[0187] 以上のことから、パッシベーション材料（c-1）を熱処理（焼成）して得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0188] [参考実施例1-4]

市販のニオブ（V）エトキシド（構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.21）を2.35g（0.0075mol）と、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド（構造式： $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、分子量：204.25）を1.02g（0.005mol）と、ノボラック樹脂10gとを、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート10gとシクロヘキサン10gに溶解して、パッシベーション材料（c-2）を調製した。

[0189] パッシベーション材料（c-2）を、濃度0.049質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した $725\mu\text{m}$ 厚で8インチのp型のシリコン基板（ $8\Omega\text{cm}\sim 12\Omega\text{cm}$ ）の片面に回転塗布し、ホットプレート上において 120°C 、3分間のプリベークをした。その後、窒素雰囲気下で、 600°C 、1時間の熱処理（焼成）を行い、酸化アルミニウム及び酸化ニオブを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ 14nm であった。元素分析の結果、 $\text{Nb}/\text{Al}/\text{C}=75/17/8$ （質量%）であることがわかった。パッシベーション膜のFT-IRを測定したところ、 1200cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0190] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径1mmのアルミ電極を複数個蒸着して形成し、MIS（Metal-Insul

ator-Semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 ($C-V$ 特性) を市販のプロバー及びLCRメーター (HP社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の $-0.81V$ から、 $+0.10V$ にシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料 (c-2) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-0.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0191] 上記と同様に、パッシベーション材料 (c-2) を8インチのp型のシリコン基板の両面に付与し、プリベークして、窒素雰囲気下で、 600°C 、1時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 (株式会社コベルコ科研コ、RTA-540) により行った。その結果、キャリアライフタイムは $200 \mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100 \mu\text{s}$ であった。

[0192] 以上のことから、パッシベーション材料 (c-2) から得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0193] [参考実施例1-5及び参考比較例1-1]

参考実施例1-1と同様に、熱処理 (焼成) により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる市販の有機金属分解塗布型材料 [株式会社高純度化学研究所SYM-AL04、濃度2.3質量%] と、熱処理 (焼成) により酸化ニオブ (Nb_2O_5) が得られる市販の有機金属分解塗布型材料 [株式会社高純度化学研究所Nb-O5、濃度5質量%] とを、比率を変えて混合して、表3に示すパッシベーション材料 (b-1) ~ (b-7) を調製した。

[0194] 参考実施例1-1と同様に、パッシベーション材料 (b-1) ~ (b-7) のそれぞれをp型のシリコン基板の片面に付与し、熱処理 (焼成) して、

パッシベーション膜を作製し、それを用いて、静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0195] 更に、参考実施例 1-1 と同様に、パッシベーション材料（塗布型材料）を p 型のシリコン基板の両面に付与し、硬化させたサンプルを用いて、キャリアライフタイムを測定した。得られた結果を表 3 にまとめた。

[0196] [表3]

材料	硬化後の酸化ニオブ／ 酸化アルミニウム (質量比)	熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
b-1	10/90	35	2.3×10^{11}	600
b-2	20/80	36	2.2×10^{11}	540
b-3	10/90	40	1.1×10^{10}	480
b-4	10/90	42	-1.2×10^{10}	520
b-5	20/80	45	-1.0×10^{10}	440
b-6	20/80	38	1.3×10^{10}	470
b-7	0/100	34	2.2×10^{11}	600

[0197] パッシベーション材料（b-1）～（b-6）から得られるパッシベーション膜は、キャリアライフタイムがいずれも大きくパッシベーションとしての機能があることがわかった。また、酸化ニオブ／酸化アルミニウムが 10/90 及び 20/80 の場合には、固定電荷密度の値にばらつきが大きく、負の固定電荷密度を安定的に得ることができなかったが、酸化アルミニウムと酸化ニオブを用いることで負の固定電荷密度を実現できることが確認できた。酸化ニオブ／酸化アルミニウムが 10/90 及び 20/80 のパッシベーション材料を用いて CV 法により測定した際には、場合によって正の固定電荷を示すパッシベーション膜となるため、負の固定電荷を安定的に示すまでには至っていないことが分かる。なお、正に固定電荷を示すパッシベーション膜は、n 型のシリコン基板のパッシベーションとして使用可能である。一方、酸化アルミニウムが 100 質量%となるパッシベーション材料（b-7）では、負の固定電荷密度を得ることができなかった。

[0198] [参考比較例 1-2]

パッシベーション材料（d-1）として、熱処理（焼成）により酸化チタ

ン (TiO_2) が得られる市販の有機金属分解塗布型材料 [株式会社高純度化学研究所 Ti-O3-P 、濃度 3 質量%]、パッシベーション材料 (d-2) として、熱処理 (焼成) によりチタン酸バリウム (BaTiO_3) が得られる市販の有機金属分解塗布型材料 [株式会社高純度化学研究所 BT-O6 、濃度 6 質量%]、パッシベーション材料 (d-3) として、熱処理 (焼成) により酸化ハフニウム (HfO_2) が得られる市販の有機金属分解塗布型材料 [株式会社高純度化学研究所 Hf-O5 、濃度 5 質量%] を準備した。

[0199] 参考実施例 1-1 と同様に、パッシベーション材料 (d-1) ~ (d-3) のそれぞれを p 型のシリコン基板の片面に付与し、その後、熱処理 (焼成) して、パッシベーション膜を作製し、それを用いて、静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0200] 更に、参考実施例 1-1 と同様に、パッシベーション材料を p 型のシリコン基板の両面に付与し、熱処理 (焼成) により得たサンプルを用いて、キャリアライフタイムを測定した。得られた結果を表 4 にまとめた。

[0201] [表4]

材料	金属酸化物	熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
d-1	TiO_2	53	5.0×10^9	4
d-2	BaTiO_3	51	4.2×10^9	5
d-3	HfO_2	60	-4.0×10^9	54

[0202] パッシベーション材料 (d-1) ~ (d-3) から得られるパッシベーション膜は、キャリアライフタイムがいずれも小さくパッシベーションとしての機能が不十分であることがわかった。また、正の固定電荷を示した。パッシベーション材料 (d-3) から得られるパッシベーション膜は、負の固定電荷ではあるが、その値が小さかった。またキャリアライフタイムも比較的小さくパッシベーションとして機能が不十分であることがわかった。

[0203] [参考実施例 1-6]

シリコン基板 101 として、ボロンをドーパントした単結晶シリコン基板

を用いて、図4に示す構造の太陽電池素子を作製した。シリコン基板101の表面をテクスチャー処理した後、塗布型のリン拡散材を受光面側に付与し、熱処理により拡散層102（リン拡散層）を形成した。その後、塗布型のリン拡散材を希フッ酸で除去した。

[0204] 次に、受光面側に、受光面反射防止膜103として、プラズマCVDで作製したSiN膜を形成した。その後、参考実施例1-1で調製したパッシベーション材料(a-1)をインクジェット法により、シリコン基板101の裏面側に、コンタクト領域（開口部OA）を除いた領域に付与した。その後、熱処理を行って、開口部OAを有するパッシベーション膜107を形成した。

また、パッシベーション膜107として、参考実施例1-3で調製したパッシベーション材料(c-1)を用いたサンプルも別途作製した。

[0205] 次に、シリコン基板101の受光面側に形成された受光面反射防止膜103（SiN膜）の上に、銀を主成分とするペーストを所定のフィンガー電極及びバスバー電極の形状でスクリーン印刷した。裏面側においては、アルミニウムを主成分とするペーストを全面にスクリーン印刷した。その後、850℃で熱処理（ファイアスルー）を行って、電極（第1電極105及び第2電極106）を形成し、且つ裏面の開口部OAの部分にアルミニウムを拡散させて、BSF層104を形成して、図4に示す構造の太陽電池素子を形成した。

[0206] 尚、ここでは、受光面の銀電極に関しては、SiN膜に穴あけをしないファイアスルー工程を記載したが、SiN膜に初めに開口部OAをエッチング等により形成し、その後に銀電極を形成することもできる。

[0207] 比較のために、上記作製工程のうち、パッシベーション膜107の形成を行わず、裏面側の全面にアルミニウムペーストを印刷し、BSF層104と対応するp⁺層114及び第2電極と対応する電極116を全面に形成して、図1に示す構造の太陽電池素子を形成した。これらの太陽電池素子について、特性評価（短絡電流、開放電圧、曲線因子及び変換効率）を行った。特性

評価は、J I S - C - 8 9 1 3 (2 0 0 5 年度) 及び J I S - C - 8 9 1 4 (2 0 0 5 年度) に準拠して測定した。その結果を表 5 に示す。

[0208] 表 5 より、酸化ニオブ及び酸化アルミニウム層を含むパッシベーション膜 1 0 7 を有する太陽電池素子は、パッシベーション膜 1 0 7 を有しない太陽電池素子と比較すると、短絡電流及び開放電圧が共に増加しており、変換効率(光電変換効率)が最大で 1 % 向上することが判明した。

[0209] [表 5]

表面パッシベーション膜	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
a-1	33.5	0.635	0.804	17.0
c-1	33.4	0.625	0.803	16.7
無	32.8	0.61	0.80	16.0

[0210] <参考実施形態 2>

以下は、参考実施形態 2 に係るパッシベーション膜、塗布型材料、太陽電池素子及びパッシベーション膜付シリコン基板である。

[0211] <1>酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム族元素の酸化物と、を含み、シリコン基板を有する太陽電池素子に用いられるパッシベーション膜。

[0212] <2>前記バナジウム族元素の酸化物と前記酸化アルミニウムの質量比(バナジウム族元素の酸化物/酸化アルミニウム)が 30/70~90/10 である<1>に記載のパッシベーション膜。

[0213] <3>前記バナジウム族元素の酸化物及び前記酸化アルミニウムの総含有率が 90%以上である<1>又は<2>に記載のパッシベーション膜。

[0214] <4>前記バナジウム族元素の酸化物として、酸化バナジウム、酸化ニオブ及び酸化タンタルよりなる群から選択される 2 種又は 3 種のバナジウム族元素の酸化物を含む<1>~<3>のいずれか 1 項に記載のパッシベーション膜。

[0215] <5>酸化アルミニウムの前駆体と、酸化バナジウムの前駆体及び酸化タ

ンタルの前駆体からなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム族元素の酸化物の前駆体と、を含む塗布型材料の熱処理物である<1>~<4>のいずれか 1 項に記載のパッシベーション膜。

[0216] <6>酸化アルミニウムの前駆体と、酸化バナジウムの前駆体及び酸化タンタルの前駆体からなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム族元素の酸化物の前駆体と、を含み、シリコン基板を有する太陽電池素子のパッシベーション膜の形成に用いられる塗布型材料。

[0217] <7> p 型のシリコン基板と、

前記シリコン基板の受光面側である第 1 面側に形成された n 型の不純物拡散層と、

前記不純物拡散層上に形成された第 1 電極と、

前記シリコン基板の受光面側とは逆の第 2 面側に形成され、開口部を有するパッシベーション膜と、

前記シリコン基板の第 2 面側に形成され、前記シリコン基板の第 2 面側と前記パッシベーション膜の開口部を通して電氣的に接続されている第 2 電極と、を備え、

前記パッシベーション膜は、酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも 1 種のバナジウム族元素の酸化物と、を含む太陽電池素子。

[0218] <8>前記シリコン基板の第 2 面側の一部又は全部に形成され、前記シリコン基板より高濃度に不純物が添加された p 型の不純物拡散層を有し、

前記第 2 電極は、前記 p 型の不純物拡散層と前記パッシベーション膜の開口部を通して電氣的に接続されている、<7>に記載の太陽電池素子。

[0219] <9> n 型のシリコン基板と、

前記シリコン基板の受光面側である第 1 面側に形成された p 型の不純物拡散層と、

前記不純物拡散層上に形成された第 1 電極と、

前記シリコン基板の受光面側とは逆の第 2 面側に形成され、開口部を有す

るパッシベーション膜と、

前記シリコン基板の第2面側に形成され、前記シリコン基板の第2面側と前記パッシベーション膜の開口部を通して電氣的に接続されている第2電極と、を備え、

前記パッシベーション膜は、酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム族元素の酸化物と、を含む太陽電池素子。

[0220] <10>前記シリコン基板の第2面側の一部又は全部に形成され、前記シリコン基板より高濃度に不純物が添加されたn型の不純物拡散層を有し、

前記第2電極は、前記n型の不純物拡散層と前記パッシベーション膜の開口部を通して電氣的に接続されている、<9>に記載の太陽電池素子。

[0221] <11>前記パッシベーション膜の前記バナジウム族元素の酸化物と前記酸化アルミニウムの質量比が30/70~90/10である、<7>~<10>のいずれか1項に記載の太陽電池素子。

[0222] <12>前記パッシベーション膜の前記バナジウム族元素の酸化物及び前記酸化アルミニウムの総含有率が90%以上である、<7>~<11>のいずれか1項に記載の太陽電池素子。

[0223] <13>前記バナジウム族元素の酸化物として、酸化バナジウム、酸化ニオブ、及び酸化タンタルよりなる群から選択される2種又は3種のバナジウム族元素の酸化物を含む、<7>~<12>のいずれか1項に記載の太陽電池素子。

[0224] <14>シリコン基板と、

前記シリコン基板上の全面又は一部に設けられる<1>~<5>のいずれか1項に記載の太陽電池素子用パッシベーション膜と、

を有するパッシベーション膜付シリコン基板。

[0225] 上記の参考実施形態によれば、シリコン基板のキャリアライフタイムを長くし且つ負の固定電荷を有するパッシベーション膜を低コストで実現することができる。また、そのパッシベーション膜の形成を実現するための塗布型

材料を提供することができる。また、そのパッシベーション膜を用いた低コストで効率の高い太陽電池素子を実現することができる。また、シリコン基板のキャリアライフタイムを長くし且つ負の固定電荷を有するパッシベーション膜付シリコン基板を低コストで実現することができる。

[0226] 本実施の形態のパッシベーション膜は、シリコン太陽電池素子に用いられるパッシベーション膜であり、酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム族元素の酸化物と、を含むようにしたものである。

[0227] また、本実施の形態では、パッシベーション膜の組成を変えることにより、パッシベーション膜が有する固定電荷の量を制御することができる。ここで、バナジウム族元素とは、周期律表の第5族元素であり、バナジウム、ニオブ及びタンタルから選ばれる元素である。

[0228] また、バナジウム族元素の酸化物と酸化アルミニウムの質量比が35/65～90/10であることが、負の固定電荷を安定化できるという観点からより好ましく、50/50～90/10であることが更に好ましい。

[0229] パッシベーション膜中のバナジウム族元素の酸化物と酸化アルミニウムの質量比は、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）及び高周波誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）によって測定することができる。具体的な測定条件は、例えばICP-MSの場合は次の通りである。パッシベーション膜を酸又はアルカリ水溶液に溶解し、この溶液を霧状にしてArプラズマに導入し、励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して波長及び強度を測定し、得られた波長から元素の定性を行い、得られた強度から定量を行う。

[0230] パッシベーション膜中のバナジウム族元素の酸化物及び酸化アルミニウムの総含有率は80質量%以上であることが好ましく、良好な特性を維持できる観点から90質量%以上であることがより好ましい。パッシベーション膜中のバナジウム族元素の酸化物及び酸化アルミニウム以外の成分が多くなると、負の固定電荷の効果が大きくなる。

- [0231] また、パッシベーション膜中には、膜質の向上及び弾性率の調整の観点から、バナジウム族元素の酸化物及び酸化アルミニウム以外の成分が有機成分として含まれていてもよい。パッシベーション膜中の有機成分の存在は、元素分析及び膜のFTIRの測定から確認することができる。
- [0232] 前記バナジウム族元素の酸化物としては、より大きい負の固定電荷を得る観点からは、酸化バナジウム (V_2O_5) を選択することが好ましい。
- [0233] 前記パッシベーション膜は、バナジウム族元素の酸化物として、酸化バナジウム、酸化ニオブ及び酸化タンタルからなる群より選択される2種又は3種のバナジウム族元素の酸化物を含んでもよい。
- [0234] 前記パッシベーション膜は、塗布型材料を熱処理することにより得られることが好ましく、塗布型材料を塗布法や印刷法を用いて成膜し、その後に熱処理により有機成分を除去することにより得られることがより好ましい。すなわち、パッシベーション膜は、酸化アルミニウム前駆体及びバナジウム族元素の酸化物の前駆体を含む塗布型材料の熱処理物として得てもよい。塗布型材料の詳細を後述する。
- [0235] 本実施の形態の塗布型材料は、シリコン基板を有する太陽電池素子用のパッシベーション膜に用いる塗布型材料であって、酸化アルミニウムの前駆体と、酸化バナジウムの前駆体及び酸化タンタルの前駆体からなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム族元素の酸化物の前駆体と、を含む。塗布型材料が含有するバナジウム族元素の酸化物の前駆体としては、塗布材料より形成されるパッシベーション膜の負の固定電荷の観点からは、酸化バナジウム (V_2O_5) の前駆体を選択することが好ましい。塗布型材料は、バナジウム族元素の酸化物の前駆体として、酸化バナジウムの前駆体、酸化ニオブの前駆体及び酸化タンタルの前駆体からなる群より選択される2種又は3種のバナジウム族元素の酸化物の前駆体を含んでもよい。
- [0236] 酸化アルミニウム前駆体は、酸化アルミニウムを生成するものであれば、特に限定されることなく用いることができる。酸化アルミニウム前駆体としては、酸化アルミニウムをシリコン基板上に均一に分散させる点、及び化学

的に安定な観点から、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い。有機系の酸化アルミニウム前駆体の例として、アルミニウムトリイソプロポキシド（構造式： $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ）、（株）高純度化学研究所、SYM-ALO4を挙げることができる。

[0237] バナジウム族元素の酸化物の前駆体は、バナジウム族元素の酸化物を生成するものであれば、特に限定されることなく用いることができる。バナジウム族元素の酸化物の前駆体としては、酸化アルミニウムをシリコン基板上に均一に分散させる点、及び化学的に安定な観点から有機系のバナジウム族元素の酸化物の前駆体を用いることが好ましい。

[0238] 有機系の酸化バナジウムの前駆体の例としては、バナジウム（V）オキシトリエトキシド（構造式： $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、分子量：202.13）、（株）高純度化学研究所、V-O2を挙げることができる。有機系の酸化タantalの前駆体の例としては、タンタル（V）メトキシド（構造式： $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、分子量：336.12）、（株）高純度化学研究所、Ta-10-Pを挙げることができる。有機系の酸化ニオブ前駆体の例としては、ニオブ（V）エトキシド（構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、分子量：318.21）、（株）高純度化学研究所、Nb-O5を挙げることができる。

[0239] 有機系のバナジウム族元素の酸化物の前駆体及び有機系の酸化アルミニウム前駆体を含む塗布型材料を塗布法又は印刷法を用いて成膜し、その後の熱処理により有機成分を除去することにより、パッシベーション膜を得ることができる。したがって、結果として、有機成分を含むパッシベーション膜であってもよい。パッシベーション膜中の有機成分の含有率は、10質量%未満であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが特に好ましい。

[0240] 本実施の形態の太陽電池素子（光電変換装置）は、シリコン基板の光電変換界面の近傍に上記実施の形態で説明したパッシベーション膜（絶縁膜、保護絶縁膜）、すなわち、酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム族元素の酸化物

とを含む膜を有するものである。酸化アルミニウムと、酸化バナジウム及び酸化タンタルからなる群より選択される少なくとも1種のバナジウム族元素の酸化物とを含むことにより、シリコン基板のキャリアライフタイムを長くし且つ負の固定電荷を有することができ、太陽電池素子の特性（光電変換効率）を向上させることができる。

[0241] 本実施の形態に係る太陽電池素子の構造説明及び製法説明は、参考実施形態1に係る太陽電池素子の構造説明及び製法説明を参照することができる。

[0242] 以下、本実施の形態の参考実施例及び参考比較例を参照しながら詳細に説明する。

[0243] <バナジウム族元素の酸化物として酸化バナジウムを使用した場合>

[参考実施例2-1]

熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度2.3質量％〕を3.0gと、熱処理（焼成）により酸化バナジウム（ V_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、V-02、濃度2質量％〕を6.0gとを混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（a2-1）を調製した。

[0244] パッシベーション材料（a2-1）を、濃度0.49質量％のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μ m厚で8インチのp型のシリコン基板（8 $\Omega \cdot cm \sim 12 \Omega \cdot cm$ ）の片面に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120 $^{\circ}C$ 、3分間のプリベークを行った。その後、窒素雰囲気下で、700 $^{\circ}C$ 、30分の熱処理（焼成）を行い、酸化アルミニウム及び酸化バナジウムを含むパッシベーション膜〔酸化バナジウム／酸化アルミニウム＝63／37（質量％）〕を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ51nmであった。パッシベーション膜のFT-IRを測定したところ、1200 cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0245] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径1m

mのアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor ; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V特性) を市販のプロバー及びLCRメーター (HP社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の -0.81 V から、 $+0.02\text{ V}$ にシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料 (a2-1) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-5.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0246] 上記と同様に、パッシベーション材料 (a2-1) を8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、 650°C 、1時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 ((株)コベルコ科研、RTA-540) により測定した。その結果、キャリアライフタイムは $400\text{ }\mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100\text{ }\mu\text{s}$ であった。また、サンプルの作製から14日後に、再度キャリアライフタイムを測定したところ、キャリアライフタイムは $380\text{ }\mu\text{s}$ であった。これにより、キャリアライフタイムの低下 ($400\text{ }\mu\text{s}$ から $380\text{ }\mu\text{s}$) は -10% 以内となり、キャリアライフタイムの低下が小さいことがわかった。

[0247] 以上のことから、パッシベーション材料 (a2-1) を熱処理 (焼成) して得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0248] [参考実施例2-2]

参考実施例2-1と同様に、熱処理 (焼成) により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料 [(株)高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度2.3質量%] と、熱処理により酸化バナジウム (V_2O_5) が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料 [(株)高純度化学

研究所、V-O₂、濃度2質量%]とを、比率を変えて混合して、表6に示すパッシベーション材料(a2-2)～(a2-7)を調製した。

[0249] 参考実施例2-1と同様に、パッシベーション材料(a2-2)～(a2-7)のそれぞれをp型のシリコン基板の片面に塗布し、熱処理(焼成)してパッシベーション膜を作製した。得られたパッシベーション膜の静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0250] 更に、参考実施例2-1と同様に、パッシベーション材料をp型のシリコン基板の両面に塗布し、熱処理(焼成)して得たサンプルを用いて、キャリアライフタイムを測定した。

[0251] 得られた結果を表6にまとめた。またサンプルの作製から14日後に、再度キャリアライフタイムを測定したところ、キャリアライフタイムの低下は、表6に示すパッシベーション材料(a2-2)～(a2-7)を用いたパッシベーション膜のいずれも-10%以内であり、キャリアライフタイムの低下が小さいことがわかった。

[0252] 熱処理(焼成)後の酸化バナジウム/酸化アルミニウムの比率(質量比)により、異なる結果ではあるが、パッシベーション材料(a2-2)～(a2-7)については、熱処理(焼成)後にいずれも負の固定電荷を示し、キャリアライフタイムもある程度の値を示していることから、パッシベーション膜として機能することが示唆された。パッシベーション材料(a2-2)～(a2-7)から得られるパッシベーション膜は、いずれも安定的に負の固定電荷を示し、p型のシリコン基板のパッシベーションとしても好適に用いることができることが分かった。

[0253] [表6]

	熱処理後の酸化バナジウム /酸化アルミニウム (質量比)	熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
a2-2	30/70	71	-1.0×10^{10}	600
a2-3	40/60	69	-1.7×10^{10}	540
a2-4	50/50	73	-6.3×10^{10}	530
a2-5	60/40	77	-4.9×10^{11}	420
a2-6	80/20	75	-7.2×10^{11}	220
a2-7	90/10	75	-8.3×10^{11}	130

[0254] [参考実施例 2-3]

熱処理（焼成）により酸化バナジウム (V_2O_5) が得られる化合物として、市販のバナジウム (V) オキシトリエトキシド（構造式： $VO(OC_2H_5)_3$ 、分子量：202.13）を 1.02 g (0.010 mol) と、熱処理（焼成）により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる化合物として、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド（構造式： $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ 、分子量：204.25）を 2.04 g (0.010 mol) とをシクロヘキサン 60 g に溶解して、濃度 5 質量%のパッシベーション材料 (b2-1) を調製した。

[0255] パッシベーション材料 (b2-1) を、濃度 0.49 質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した $725\ \mu\text{m}$ 厚で 8 インチの p 型のシリコン基板 ($8\ \Omega\cdot\text{cm}\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$) の片面に回転塗布し、ホットプレート上において 120°C 、3 分間のプリベークを行った。その後、窒素雰囲気下で、 650°C 、1 時間の熱処理（焼成）を行い、酸化アルミニウム及び酸化バナジウムを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ、 $60\ \text{nm}$ であった。元素分析の結果、 $V/Al/C=64/33/3$ (質量%) であることがわかった。パッシベーション膜の FT-IR を測定したところ、 $1200\ \text{cm}^{-1}$ 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0256] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径 1 mm のアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V 特性) を市販のプロバー及び LCR メーター (HP 社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の $-0.81\ \text{V}$ から、 $+0.10\ \text{V}$ にシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料 (b2-1) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-6.2\times 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$

m^{-2} で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0257] 上記と同様に、パッシベーション材料（b 2 - 1）を8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、600℃、1時間の熱処理（焼成）を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置（（株）コベルコ科研、RTA-540）により行った。その結果、キャリアライフタイムは400 μs であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、1100 μs であった。

[0258] 以上のことから、パッシベーション材料（b 2 - 1）を熱処理（焼成）して得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0259] [参考実施例2-4]

市販のバナジウム（V）オキシトリエトキシド（構造式： $VO(OC_2H_5)_3$ 、分子量：202.13）を1.52 g（0.0075 mol）と、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド（構造式： $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ 、分子量：204.25）を1.02 g（0.005 mol）と、ノボラック樹脂10 gとを、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート10 gとシクロヘキサン10 gに溶解して、パッシベーション材料（b 2 - 2）を調製した。

[0260] パッシベーション材料（b 2 - 2）を、濃度0.49質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μm 厚で8インチのp型のシリコン基板（ $8 \Omega \cdot cm \sim 12 \Omega \cdot cm$ ）の片面に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃、3分間のプリベークを行った。その後、窒素雰囲気下で、650℃、1時間の加熱を行い、酸化アルミニウム及び酸化バナジウムを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ、22 nmであった。元素分析の結果、V/Al/C=71/22/7（

質量%)であることがわかった。パッシベーション膜のFT-IRを測定したところ、 1200 cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0261] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径1 mmのアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V特性) を市販のプロバー及びLCRメーター (HP社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の-0.81 Vから、+0.03 Vにシフトしたことが判明した。このシフト量からパッシベーション材料 (b2-2) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-2.0 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0262] 上記と同様に、パッシベーション材料 (b2-2) を8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、600℃、1時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 ((株)コベルコ科研、RTA-540) により行った。その結果、キャリアライフタイムは170 μs であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、1100 μs であった。

[0263] 以上のことから、パッシベーション材料 (b2-2) が硬化したパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0264] <バナジウム族元素の酸化物として酸化タンタルを使用した場合>

[参考実施例2-5]

熱処理 (焼成) により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料 [(株)高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度

2. 3質量%]と、熱処理により酸化タンタル (Ta_2O_5) が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料 [(株) 高純度化学研究所、Ta-10-P、濃度10質量%]とを比率を変えて混合して、表7に示すパッシベーション材料 (c2-1) ~ (c2-6) を調製した。

[0265] パッシベーション材料 (c2-1) ~ (c2-6) のそれぞれを濃度0.49質量%のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μm 厚で8インチのp型のシリコン基板 ($8\Omega \cdot cm \sim 12\Omega \cdot cm$) の片面に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃、3分間のプリベークを行った。その後、窒素雰囲気下で、700℃、30分の熱処理 (焼成) を行い、酸化アルミニウム及び酸化タンタルを含むパッシベーション膜を得た。このパッシベーション膜を用いて、静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0266] 次に、パッシベーション材料 (c2-1) ~ (c2-6) のそれぞれを8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、650℃、1時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 ((株) コベルコ科研、RTA-540) により行った。

[0267] 得られた結果を表7にまとめた。またサンプルの作製から14日後に、再度キャリアライフタイムを測定したところ、キャリアライフタイムの低下は、表7に示すパッシベーション材料 (c2-1) ~ (c2-6) を用いたパッシベーション膜のいずれも-10%以内であり、キャリアライフタイムの低下が小さいことがわかった。

[0268] 熱処理 (焼成) 後の酸化タンタル/酸化アルミニウムの比率 (質量比) により、異なる結果ではあるが、パッシベーション材料 (c2-1) ~ (c2-6) については、熱処理 (焼成) 後にいずれも負の固定電荷を示し、キャリアライフタイムもある程度の値を示していることから、パッシベーション膜として機能することが示唆された。

[0269] [表7]

	熱処理後の酸化タンタル／酸化アルミニウム (質量比)	熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
c 2-1	30/70	44	-1.1×10^{10}	710
c 2-2	40/60	48	-1.3×10^{10}	580
c 2-3	50/50	43	-3.2×10^{10}	600
c 2-4	60/40	51	-5.8×10^{10}	520
c 2-5	80/20	52	-5.5×10^{10}	300
c 2-6	90/10	52	-7.3×10^{10}	150

[0270] [参考実施例 2-6]

熱処理（焼成）により酸化タンタル (Ta_2O_5) が得られる化合物として、市販のタンタル (V) メトキシド (構造式: $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、分子量: 336.12) を 1.18 g (0.0025 mol) と、熱処理（焼成）により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる化合物として、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド (構造式: $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、分子量: 204.25) を 2.04 g (0.010 mol) とをシクロヘキサン 60 g に溶解して、濃度 5 質量% のパッシベーション材料 (d 2-1) を調製した。

[0271] パッシベーション材料 (d 2-1) を、濃度 0.49 質量% のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した $725 \mu\text{m}$ 厚で 8 インチの p 型のシリコン基板 ($8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 12 \Omega \cdot \text{cm}$) の片面に回転塗布し、ホットプレート上に置いて 120°C 、3 分間のプリベークをした。その後、窒素雰囲気下で、 700°C 、1 時間の加熱を行い、酸化アルミニウム及び酸化タンタルを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ、 40 nm であった。元素分析の結果、 $\text{Ta}/\text{Al}/\text{C} = 75/22/3$ (wt%) であることがわかった。パッシベーション膜の FT-IR を測定したところ、 1200 cm^{-1} 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0272] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径 1 m

mのアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V特性) を市販のプロバー及びLCRメーター (HP社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の -0.81 V から、 -0.30 V にシフトしたことが判明した。このシフト量から、パッシベーション材料 (d2-1) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-6.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0273] 上記と同様に、パッシベーション材料 (d2-1) を8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、 600°C 、1時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 ((株)コベルコ科研、RTA-540) により行った。その結果、キャリアライフタイムは $610 \mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ8インチのp型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッシベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100 \mu\text{s}$ であった。

[0274] 以上のことから、パッシベーション材料 (d2-1) を熱処理して得られるパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0275] [参考実施例2-7]

熱処理 (焼成) により酸化タンタル (Ta_2O_5) が得られる化合物として、市販のタンタル (V) メトキシド (構造式: $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、分子量: 336.12) 1.18 g (0.005 mol) と、熱処理 (焼成) により酸化アルミニウム (Al_2O_3) が得られる化合物として、市販のアルミニウムトリイソプロポキシド (構造式: $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、分子量: 204.25) を 1.02 g (0.005 mol) と、ノボラック樹脂 10 g とを、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート 10 g とシクロ

ヘキサン 10 g の混合物に溶解して、パッシベーション材料 (d 2-2) を調製した。

[0276] パッシベーション材料 (d 2-2) を、濃度 0.49 質量% のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した $725\ \mu\text{m}$ 厚で 8 インチの p 型のシリコン基板 ($8\ \Omega\cdot\text{cm}\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$) の片面に回転塗布し、ホットプレート上において 120°C 、3 分間のプリベークをした。その後、窒素雰囲気下で、 650°C 、1 時間の加熱を行い、酸化アルミニウム及び酸化タンタルを含むパッシベーション膜を得た。エリプソメーターにより膜厚を測定したところ、 $18\ \text{nm}$ であった。元素分析の結果、 $\text{Ta}/\text{Al}/\text{C}=72/20/8$ (wt%) であることがわかった。パッシベーション膜の FT-IR を測定したところ、 $1200\ \text{cm}^{-1}$ 付近に、ごくわずかのアルキル基に起因するピークが見られた。

[0277] 次に、上記のパッシベーション膜上に、メタルマスクを介して、直径 1 mm のアルミ電極を複数個蒸着により形成し、MIS (metal-insulator-semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造のキャパシタを作製した。このキャパシタの静電容量の電圧依存性 (C-V 特性) を市販のプロバー及び LCR メーター (HP 社、4275A) により測定した。その結果、フラットバンド電圧 (V_{fb}) が理想値の $-0.81\ \text{V}$ から、 $-0.43\ \text{V}$ にシフトしたことが判明した。このシフト量から、パッシベーション材料 (d-2) から得たパッシベーション膜は、固定電荷密度 (N_f) が $-5.5\times 10^{10}\ \text{cm}^{-2}$ で負の固定電荷を示すことがわかった。

[0278] 上記と同様に、パッシベーション材料 (d 2-2) を 8 インチの p 型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、 600°C 、1 時間の熱処理 (焼成) を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置 ((株)コベルコ科研、RTA-540) により行った。その結果、キャリアライフタイムは $250\ \mu\text{s}$ であった。比較のために、同じ 8 インチの p 型のシリコン基板をヨウ素パッシベーション法によりパッ

シベーションして測定したところ、キャリアライフタイムは、 $1100\mu\text{s}$ であった。

[0279] 以上のことから、パッシベーション材料（d 2-2）を熱処理（焼成）して得たパッシベーション膜は、ある程度のパッシベーション性能を示し、負の固定電荷を示すことがわかった。

[0280] <2種以上のバナジウム族元素の酸化物を使用した場合>

[参考実施例2-8]

熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度2.3質量％〕、熱処理（焼成）により酸化バナジウム（ V_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、V-O2、濃度2質量％〕、及び熱処理（焼成）により酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、Ta-10-P、濃度10質量％〕を混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（e 2-1）を調製した（表8参照）。

[0281] 熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所SYM-AL04、濃度2.3質量％〕、熱処理（焼成）により酸化バナジウム（ V_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所V-O2、濃度2質量％〕、及び熱処理（焼成）により酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、Nb-O5、濃度5質量％〕を混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（e 2-2）を調製した（表8参照）。

[0282] 熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所SYM-AL04、濃度2.3質量％〕、熱処理（焼成）により酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所Ta-10-P、濃度10質量％〕、及び熱処理（焼成）により酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が得

られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所 Nb-O5、濃度5質量％〕を混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（e2-3）を調製した（表8参照）。

[0283] 熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所 SYM-AL04、濃度2.3質量％〕、熱処理（焼成）により酸化バナジウム（ V_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所 V-O2、濃度2質量％〕、熱処理（焼成）により酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所 Ta-10-P、濃度10質量％〕、及び熱処理（焼成）により酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所 Nb-O5、濃度5質量％〕を混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（e2-4）を調製した（表8参照）。

[0284] パッシベーション材料（e2-1）～（e2-4）のそれぞれを、参考実施例2-1と同様に、濃度0.49質量％のフッ酸で自然酸化膜をあらかじめ除去した725 μ m厚で8インチのp型のシリコン基板（ $8\Omega\cdot cm\sim 12\Omega\cdot cm$ ）の片面に回転塗布し、ホットプレート上に置いて120℃、3分間のプリベークをした。その後、窒素雰囲気下で、650℃、1時間の熱処理（焼成）を行い、酸化アルミニウムと2種以上のバナジウム族元素の酸化物を含むパッシベーション膜を得た。

[0285] 上記で得られたパッシベーション膜を用いて、静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0286] 次いで、パッシベーション材料（e2-1）～（e2-4）のそれぞれを8インチのp型のシリコン基板の両面に塗布し、プリベークして、窒素雰囲気下で、650℃、1時間の熱処理（焼成）を行い、シリコン基板の両面がパッシベーション膜で覆われたサンプルを作製した。このサンプルのキャリアライフタイムをライフタイム測定装置（（株）コベルコ科研、RTA-540）により行った。

[0287] 得られた結果を表8にまとめた。

[0288] 熱処理（焼成）後の2種以上のバナジウム族元素の酸化物と酸化アルミニウムの比率（質量比）により、異なる結果ではあるが、パッシベーション材料（e 2-1）～（e 2-4）を用いたパッシベーション膜については、熱処理（焼成）後にいずれも負の固定電荷を示し、キャリアライフタイムもある程度の値を示していることから、パッシベーション膜として機能することが示唆された。

[0289] [表8]

	熱処理後の金属酸化物の質量比				熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
	Al_2O_3	V_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5			
e 2-1	30	40	30	0	55	-3.1×10^{11}	480
e 2-2	30	35	0	35	50	-8.2×10^{11}	440
e 2-3	30	0	30	40	41	-4.3×10^{11}	510
e 2-4	30	20	20	20	45	-6.5×10^{11}	450

[0290] [参考実施例2-9]

参考実施例2-1と同様に、熱処理（焼成）により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、SYM-AL04、濃度2.3質量％〕と、熱処理（焼成）により酸化バナジウム（ V_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、V-02、濃度2質量％〕、又は熱処理（焼成）により酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）が得られる市販の有機金属薄膜塗布型材料〔（株）高純度化学研究所、Ta-10-P、濃度10質量％〕を混合して、塗布型材料であるパッシベーション材料（f 2-1）～（f 2-8）を調製した（表9参照）。

[0291] また、酸化アルミニウムを単独で用いたパッシベーション材料（f 2-9）を調製した（表9参照）。

[0292] 参考実施例2-1と同様に、パッシベーション材料（f 2-1）～（f 2-9）のそれぞれをp型のシリコン基板の片面に塗布し、その後、熱処理（

焼成)を行って、パッシベーション膜を作製し、それを用いて、静電容量の電圧依存性を測定し、そこから固定電荷密度を算出した。

[0293] 更に、参考実施例 2-1 と同様に、パッシベーション材料 (f 2-1) ~ (f 2-9) のそれぞれを p 型のシリコン基板の両面に塗布し、熱処理 (焼成) して得られたサンプルを用いて、キャリアライフタイムを測定した。得られた結果を表 9 にまとめた。

[0294] 表 9 に示すように、パッシベーション材料中の酸化アルミニウム/酸化バナジウム又は酸化タンタルが 90/10 及び 80/20 の場合には、固定電荷密度の値にばらつきが大きく、負の固定電荷密度を安定的に得ることができなかったが、酸化アルミニウムと酸化ニオブを用いることで負の固定電荷密度を実現できることが確認できた。酸化アルミニウム/酸化バナジウム又は酸化タンタルが 90/10 及び 80/20 のパッシベーション材料を用いて C V 法により測定した際には、場合によって正の固定電荷を示すパッシベーション膜となるため、負の固定電荷を安定的に示すまでには至っていないことが判る。なお、正の固定電荷を示すパッシベーション膜は、n 型のシリコン基板のパッシベーション膜として使用可能である。一方、酸化アルミニウムが 100 質量%となるパッシベーション材料 (f 2-9) では、負の固定電荷密度を得ることができなかった。

[0295] [表 9]

	熱処理後の金属酸化物の質量比			熱処理後膜厚 (nm)	固定電荷密度 (cm^{-2})	キャリアライフ タイム (μs)
	Al_2O_3	V_2O_5	Ta_2O_5			
f 2-1	90	10	0	55	2.1×10^{11}	600
f 2-2	80	20	0	50	1.9×10^{11}	590
f 2-3	90	0	10	41	2.3×10^{11}	610
f 2-4	80	0	20	45	2.1×10^{11}	570
f 2-5	90	10	0	48	-7.8×10^9	580
f 2-6	80	20	0	52	-8.3×10^9	480
f 2-7	90	0	10	46	-1.3×10^{10}	560
f 2-8	80	0	20	56	-9.6×10^9	490
f 2-9	100	0	0	34	2.2×10^{11}	600

[0296] [参考実施例 2-10]

シリコン基板 101 として、ボロンをドーパントとした単結晶シリコン基板を用いて、図 4 に示す構造の太陽電池素子を作製した。シリコン基板 101 の表面をテクスチャー処理した後、塗布型のリン拡散材を受光面側のみに塗布し、熱処理により拡散層 102（リン拡散層）を形成した。その後、塗布型のリン拡散材を希フッ酸で除去した。

[0297] 次に、受光面側に、受光面反射防止膜 103 として、プラズマ CVD で SiN 膜を形成した。その後、参考実施例 2-1 で調製したパッシベーション材料（a2-1）を、インクジェット法により、シリコン基板 101 の裏面側に、コンタクト領域（開口部 OA）を除いた領域に塗布した。その後、熱処理を行って、開口部 OA を有するパッシベーション膜 107 を形成した。また、パッシベーション膜 107 として、参考実施例 2-5 で調製したパッシベーション材料（c2-1）を用いたサンプルも別途作製した。

[0298] 次に、シリコン基板 101 の受光面側に形成された受光面反射防止膜 103（SiN 膜）の上に、銀を主成分とするペーストを所定のフィンガー電極及びバスバー電極の形状でスクリーン印刷した。裏面側においては、アルミニウムを主成分とするペーストを全面にスクリーン印刷した。その後、850℃で熱処理（ファイアスルー）を行って、電極（第 1 電極 105 及び第 2 電極 106）を形成し、且つ裏面の開口部 OA の部分にアルミニウムを拡散させて、BSF 層 104 を形成して、図 4 に示す構造の太陽電池素子を形成した。

[0299] 尚、ここでは、受光面の銀電極の形成に関しては、SiN 膜に穴あけをしないファイアスルー工程を記載したが、SiN 膜に初めに開口部 OA をエッチング等により形成し、その後に銀電極を形成することもできる。

[0300] 比較のために、上記作製工程のうち、パッシベーション膜 107 の形成を行わず、裏面側の全面にアルミニウムペーストを印刷し、BSF 層 104 と対応する p⁺層 114 及び第 2 電極と対応する電極 116 を全面に形成して、図 1 の構造の太陽電池素子を形成した。これらの太陽電池素子について、特性評価（短絡電流、開放電圧、曲線因子及び変換効率）を行った。特性評価

は、J I S - C - 8 9 1 3 (2 0 0 5 年 度) 及 び J I S - C - 8 9 1 4 (2 0 0 5 年 度) に 準 拠 し て 測 定 し た 。 そ の 結 果 を 表 1 0 に 示 す。

[0301] 表 1 0 よ り、パッシベーション膜 1 0 7 を 有 す る 太 陽 電 池 素 子 は、パッシベーション膜 1 0 7 を 有 し な い 太 陽 電 子 素 子 と 比 較 す る と、短絡電流及 び 開 放 電 圧 が 共 に 増 加 し て お り、変換効率 (光 電 変 換 効 率) が 最 大 で 0 . 6 % 向 上 す る こ と が 判 明 し た。

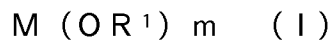
[0302] [表10]

パッシベーション膜	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
a 2 - 1	3 3 . 3	0 . 6 2 3	0 . 7 9 8	1 6 . 6
c 2 - 1	3 3 . 2	0 . 6 2 0	0 . 7 9 9	1 6 . 4
なし	3 2 . 8	0 . 6 1 0	0 . 8 0 0	1 6 . 0

[0303] 日 本 国 特 許 出 願 第 2 0 1 2 - 1 6 0 3 3 6 号、第 2 0 1 2 - 2 1 8 3 8 9 号、第 2 0 1 3 - 0 1 1 9 3 4 号、第 2 0 1 3 - 0 4 0 1 5 3 号 及 び 第 2 0 1 3 - 1 0 3 5 7 3 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、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

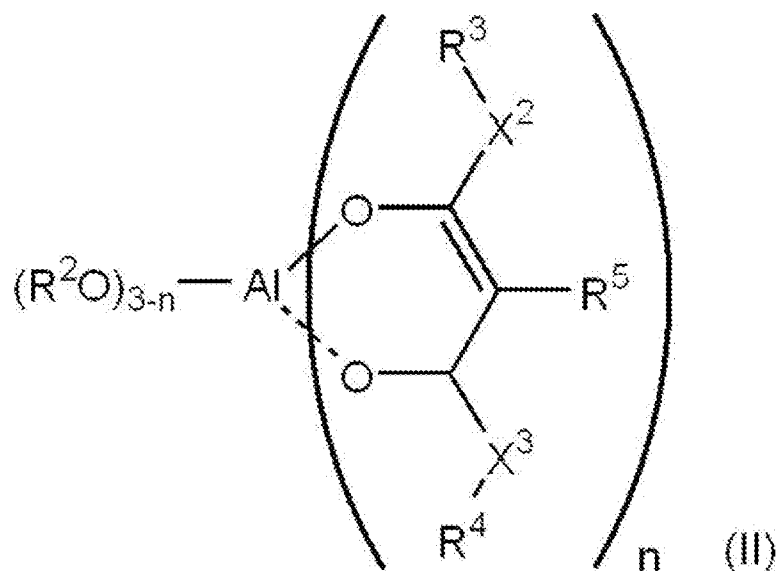
[請求項1] 半導体基板上に、下記一般式（I）で表される化合物を含むパッシベーション層形成用組成物を付与して組成物層を形成する工程と、前記組成物層を300℃～1000℃で熱処理してパッシベーション層を形成する工程と、を有するパッシベーション層付半導体基板の製造方法。



[式中、Mは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種の金属元素を含み、R¹はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、mは1～5の整数を表す。]

[請求項2] 前記パッシベーション層形成用組成物が、さらに下記一般式（II）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付半導体基板の製造方法。

[化1]



[式中、R²はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基を表す。
nは0～3の整数を表す。X²及びX³はそれぞれ独立して酸素原子

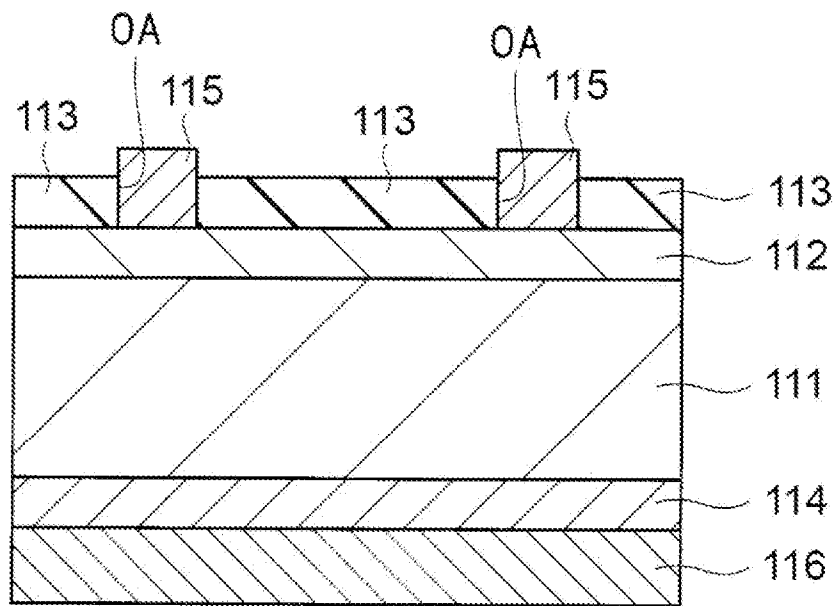
又はメチレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。]

[請求項3] 前記パッシベーション層形成用組成物が、前記一般式(1)においてMがNbであるニオブ化合物を含む、請求項1又は請求項2に記載のパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

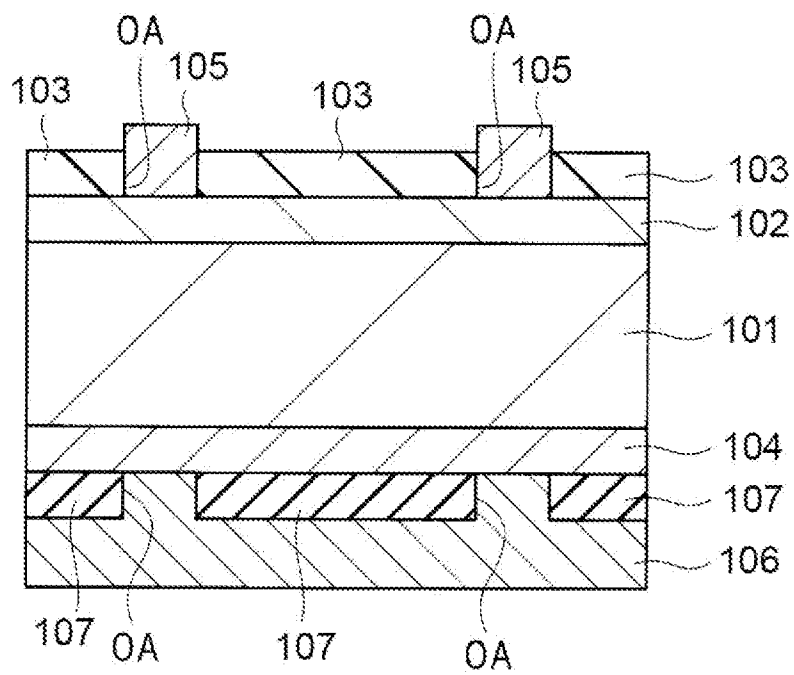
[請求項4] 前記熱処理の温度が600℃～800℃である、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のパッシベーション層付半導体基板の製造方法。

[請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の製造方法によって得られるパッシベーション層付半導体基板。

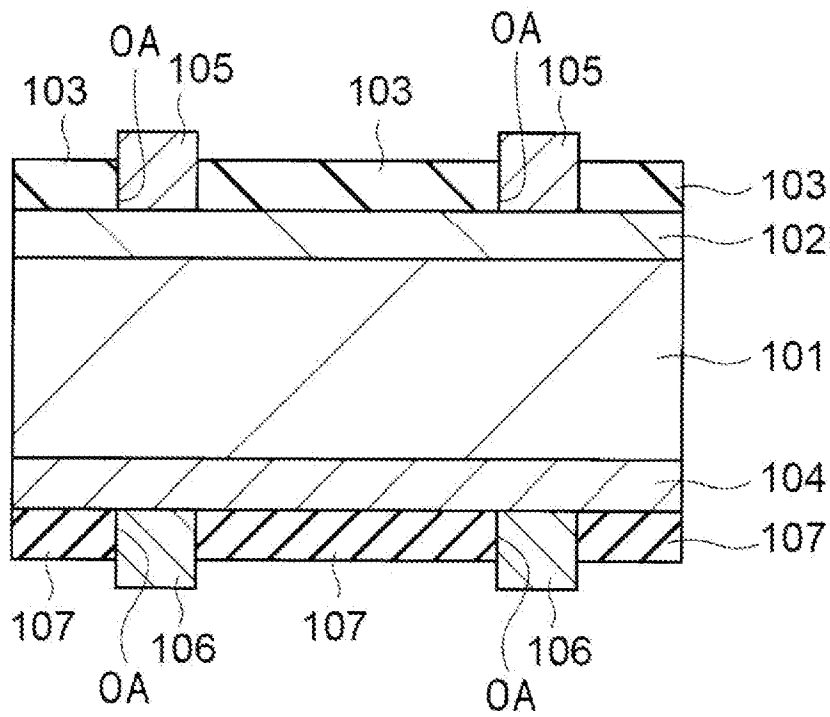
[図1]



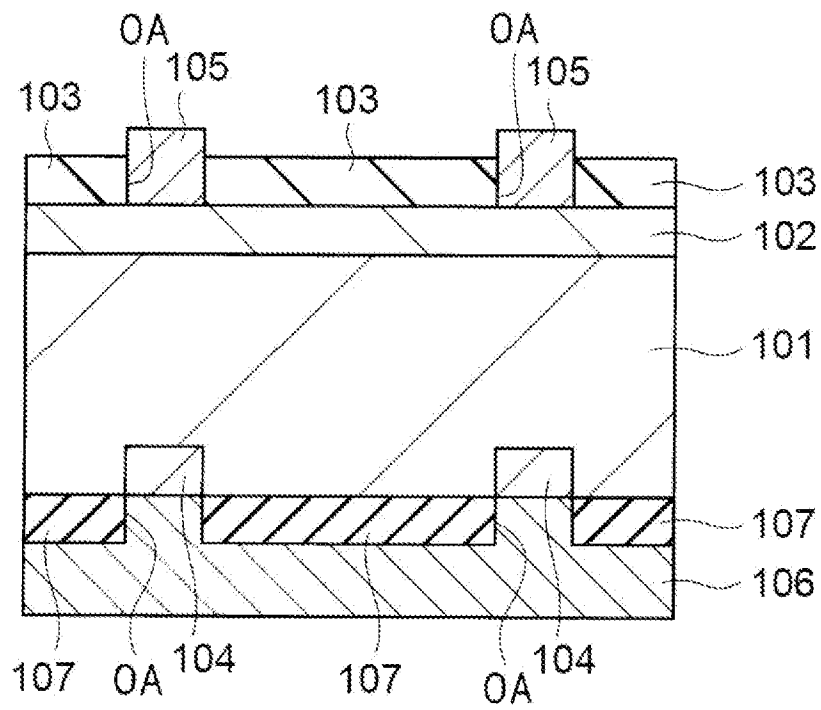
[図2]



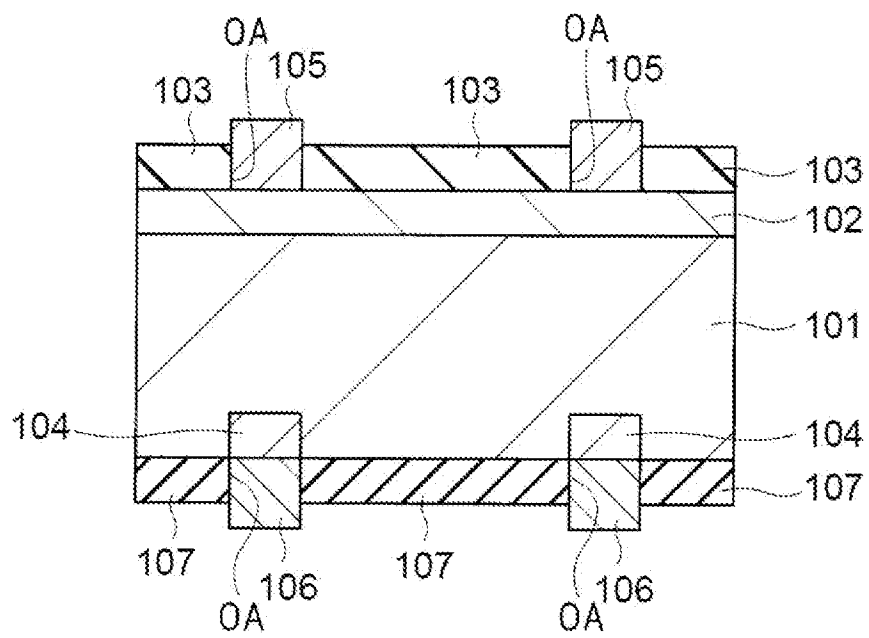
[図3]



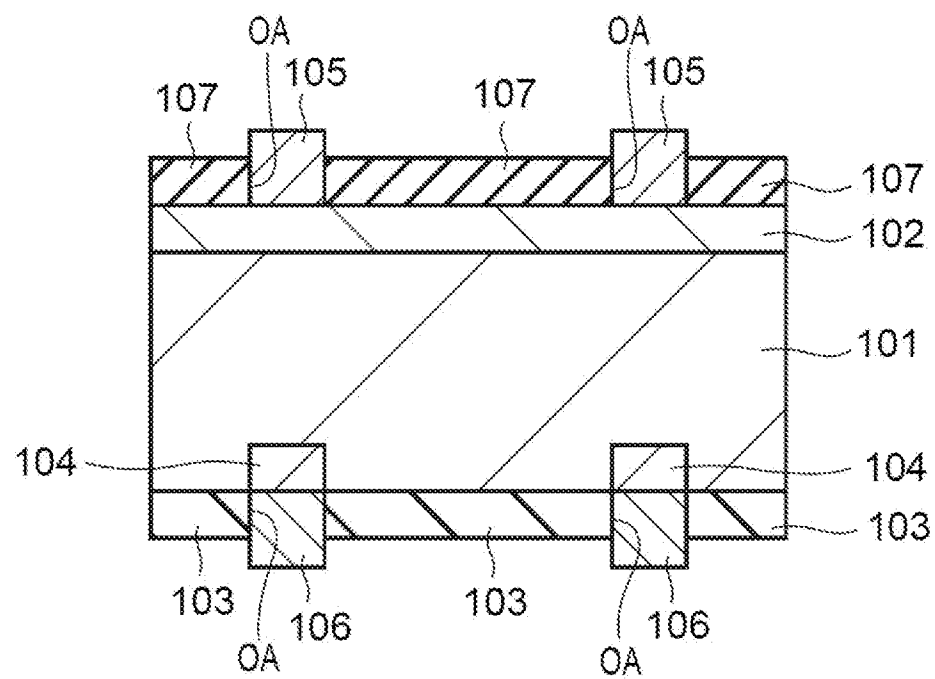
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L31/04(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)

H01L21/316, C09K3/00, H01L21/312, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/111311 A2 (SBA MATERIALS INC.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0022] to [0068] & JP 2012-521947 A & US 2010/0311564 A1 & AU 2010230026 A & CN 102362315 A & KR 10-2012-0004419 A	1-5
Y	JP 2011-501442 A (Ferro Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0017] to [0037]; fig. 1 to 2 & WO 2009/052227 A1 & US 2012/0006393 A1 & KR 10-2010-0069687 A & CN 101828265 A	1-5

☒ 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
07 October, 2013 (07.10.13)

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

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-216845 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0051] to [0064], [0094] & WO 2011/078398 A1 & US 2012/0248451 A1 & KR 10-2012-0085923 A & CN 102782858 A	2

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, C09K3/00(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L31/04(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. H01L21/316, C09K3/00, H01L21/312, H01L31/04			
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	
Y	WO 2010/111311 A2 (SBA MATERIALS INC.) 2010.09.30, 段落 [0022]-[0068] & JP 2012-521947 A & US 2010/0311564 A1 & AU 2010230026 A & CN 102362315 A & KR 10-2012-0004419 A	1-5	
Y	JP 2011-501442 A (フエロ コーポレーション) 2011.01.06, 段落 【0017】 - 【0037】, 図 1-2 & WO 2009/052227 A1 & US 2012/0006393 A1 & KR 10-2010-0069687 A & CN 101828265 A	1-5	
☒ 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 07. 10. 2013		国際調査報告の発送日 22. 10. 2013	
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） 山本 雄一 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 3 1 2 3

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
Y	JP 2011-216845 A (株式会社リコー) 2011.10.27, 段落【0051】 - 【0064】 , 【0094】 & WO 2011/078398 A1 & US 2012/0248451 A1 & KR 10-2012-0085923 A & CN 102782858 A	2