



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))

本発明は、生産効率を高めながら、高品質な金属酸化膜を得る金属酸化膜の成膜方法を得ることを目的とする。そして、本発明の成膜方法は以下の処理を実行する。溶液容器 (15) 内において、金属元素であるアルミニウムを含む原料溶液 (14) をミスト化させて原料溶液ミスト (M1) を得る。溶液容器 (15) とは独立した溶液容器 (25) 内において、酸化アルミニウム形成用の反応支援剤を含む反応支援溶液 (24) をミスト化させて支援剤ミスト (M2) を得る。そして、経路 (L1) 及び (L2) を介して反応容器 (11) 内に設けられたノズル (12) に原料溶液ミスト (M1) 及び支援剤ミスト (M2) を供給する。その後、ノズル (12) 内で原料溶液ミスト (M1) と支援剤ミスト (M2) とを混合して混合ミスト (M3) を得て、加熱状態にある P 型シリコン基板 (4) の裏面上に混合ミスト (M3) を供給する。

明 細 書

発明の名称： 金属酸化膜の成膜方法

技術分野

[0001] この発明は、ミスト法を用いて基板上に金属酸化膜を成膜する金属酸化膜の成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池、F P D (Flat Panel Display)、L E D (Light Emitting Diode) 等の発光デバイスやタッチパネルなどの分野では、基板上に金属酸化膜が形成される。従来、非真空成膜技術を用いて金属酸化膜を基板上に成膜する方法として、スプレー法、ゾルゲル法、ミストC V D (Chemical Vapor Deposition) 法等の大気開放溶液系の金属酸化膜の成膜方法がある。

[0003] これらの成膜方法は、目的とする金属酸化膜を成膜する時、その原料溶液は一種類である。原料溶液を予め調合することは可能であるが、金属酸化膜の成膜時には、調合した一種類の原料溶液を利用することになる。

[0004] このように、従来の非真空成膜技術を用いた金属酸化膜の成膜方法は、成膜時には、調合した一種類の原料溶液を利用するため、原料溶液によって金属酸化膜を成膜するために必要な反応エネルギーは一意に決定されている。

[0005] 原料溶液によって金属酸化膜を成膜する際の反応エネルギーを低下させて、金属酸化膜の成膜速度を促進させる方法として、従来、以下の２種類の方法があった。

[0006] まず、直接的に行う第１の方法として、予め原料溶液に反応支援剤を混合することにより上記反応エネルギーを低下させる方法が考えられる。第１の方法として例えば、特許文献１に開示された金属酸化膜の成膜方法がある。

[0007] 図７は特許文献１で開示された、第１の方法を用いた従来の成膜装置２００の概略構成を示す説明図である。

[0008] 同図に示すように、同一の溶液容器１５内の原料溶液１８（亜鉛を含む溶液）及び反応支援溶液２４（アンモニア液）が供給されており、ミスト化器

16により原料溶液18、反応支援溶液24の混合溶液34をミスト化して、ミスト化された混合溶液34である混合ミストM4を得ている。

[0009] そして、混合ミストM4は、経路L11を通して、反応容器11内のP型シリコン基板4の裏面（上面）に向けて供給され、P型シリコン基板4の裏面上に裏面パッシベーション膜5（酸化アルミニウム膜）が成膜される。

[0010] 特許文献1で開示された成膜方法では、ミスト法を用いた金属酸化膜（酸化亜鉛薄膜）の成膜に際し、原料溶液18と反応支援剤（アンモニア水）を含む反応支援溶液24とを同じ霧化器（溶液容器15、ミスト化器16）内で混合して混合ミストM4を得て、反応容器11内のP型シリコン基板4の裏面（一方主面）に向けて混合ミストM4を供給することにより、上記反応エネルギーの低下を図っている。

[0011] 一方、間接的に行う第2の方法として、反応支援ガスを上記反応容器に別途供給して、金属酸化膜の成膜時の雰囲気进行调整することにより、上記反応容器内においてミスト化された原料溶液によって金属酸化膜の成膜時における上記反応エネルギーの低下を図るとともに、金属酸化膜の高品質化を実現する方法である。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：国際公開第2011／151889号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、上述した第1の方法は、同じ霧化器内で混合して混合ミストを得ているため、原料溶液18と反応支援溶液24とは常に反応する環境下（霧化器内）に置かれていることになる。したがって、表面電極1と反応支援溶液24との反応時間が長期化するに伴い、混合ミストM4が所望の性質から劣化してしまう結果、膜質の良い金属酸化膜を成膜することができないという問題点があった。例えば、混合ミストM4の原料としての不安定化

や、混合ミストM4内に金属酸化膜の成膜に不必要な反応物の発生などが生じるため、金属酸化膜の高品質化や再現性のある安定した成膜の実現を困難にしてしまう。

[0014] また、第2の方法は、反応容器に供給する反応支援ガスは気体であるため、第1の方法に比べ、反応支援ガスによる反応促進の度合は弱く、反応速度の低下や膜内における不均一な分布による金属酸化膜の膜質低下などが生じる可能性が高いという問題点があった。

[0015] この発明は上記問題点を解決するためになされたもので、生産効率を高めながら、高品質な金属酸化膜を得る金属酸化膜の成膜方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] この発明における金属酸化膜の成膜方法は、(a) 第1の容器内において、金属元素を含む原料溶液をミスト化させて原料溶液ミストを得るステップと、(b) 前記第1の容器と独立した第2の容器内において、前記金属元素用の反応支援剤を含む反応支援溶液をミスト化させて支援剤ミストを得るステップと、(c) 互いに独立した第1及び第2の経路を介して得られる前記原料溶液ミスト及び前記支援剤ミストを反応容器内に供給しつつ、前記反応容器内に載置した基板を加熱して、前記基板の一方主面上に前記金属元素を含む金属酸化膜を成膜するステップとを備える。

発明の効果

[0017] この発明における金属酸化膜の成膜方法は、ステップ(c)の実行の際、反応容器内において、原料溶液ミストと支援剤ミストとを混合して混合ミストを得ることにより、金属元素を含む金属酸化膜の成膜速度を向上させて生産効率の向上を図ることができる。

[0018] 加えて、ステップ(a)及びステップ(b)の実行時において、互いに独立した第1及び第2の容器内に原料溶液ミスト及び支援剤ミストを個別に得ているため、原料溶液ミストと支援剤ミストとの反応は反応容器内ではじめて行われる。このため、ステップ(c)の実行前に原料溶液ミストと支援剤ミストと

が不必要に反応してしまう現象を確実に回避することにより、金属酸化膜の膜質向上を図ることができる。

[0019] この発明の目的、特徴、局面、及び利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]この発明の実施の形態1である裏面パッシベーション膜の成膜方法を実現するための成膜装置の概略構成を示す説明図である。

[図2]図1で示した成膜装置の反応容器及びその周辺を具体的に示す説明図である。

[図3]実施の形態1の裏面パッシベーション膜の成膜方法による効果を示すグラフである。

[図4]この発明の実施の形態2である裏面パッシベーション膜5の成膜方法を実現するための成膜装置の概略構成を示す説明図である。

[図5]図4で示した混合容器の構造の詳細を示す説明図である。

[図6]本実施の形態である裏面パッシベーション膜の製造方法を用いて製造される太陽電池構造を示す断面図である。

[図7]従来の成膜装置の概略構成を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0021] <前提技術（太陽電池構造）>

図6は、本実施の形態（実施の形態1，実施の形態2）である金属酸化膜の製造方法を用いて製造される太陽電池構造を示す断面図である。

[0022] 図6に示すように、P型の導電型を有するシリコン基板4（以下、「P型シリコン基板4」と称する）の表面（他方主面）上に、N型の導電型を有するシリコン層3（以下、「N型シリコン層3」と称する）が形成されている。なお、図6ではP型シリコン基板4の表面が上面、裏面が下面となる態様で示されている。

[0023] また、N型シリコン層3の表面には、透明性を有する表面パッシベーション膜2が形成されている。そして、表面パッシベーション膜2の一部を貫通

して、N型シリコン層3の表面上に表面電極1が選択的に形成されることにより、表面電極1はN型シリコン層3と電氣的に接続される。

[0024] さらに、P型シリコン基板4の裏面（一方主面）上には、裏面パッシベーション膜5（金属酸化膜）が形成されている。この裏面パッシベーション膜5として、酸化アルミニウム膜（ Al_2O_3 薄膜）あるいは、酸化アルミニウム膜とシリコン窒化膜との積層膜を採用している。そして、裏面パッシベーション膜5の一部を貫通してP型シリコン基板4の裏面上に直接形成されるとともに、裏面パッシベーション膜5の裏面上にかけて裏面電極6が形成される。したがって、裏面電極6はP型シリコン基板4と電氣的に接続される。

[0025] 図6に示す太陽電池構造において、表面パッシベーション膜2側から入射し、N型シリコン層3及びP型シリコン基板4間におけるPN接合部に到達した光によりキャリアが発生し、発電し、当該発電した電気が電極1，6から取り出される。

[0026] キャリアのライフタイムの低減を抑制するために、パッシベーション膜2，5が形成される。つまり、N型シリコン層3の表面あるいはP型シリコン基板4の裏面において欠陥（格子欠陥等）が多く発生しており、当該欠陥を介して光照射により発生した少数キャリアが再結合される。そこで、N型シリコン層3の表面上及びP型シリコン基板4の裏面上に表面パッシベーション膜2及び裏面パッシベーション膜5を形成することにより、キャリアの再結合を抑制し、結果としてキャリアのライフタイムを向上させることができる。

[0027] 本発明は、太陽電池の製造方法等で利用される、P型シリコン基板4（基板）の裏面（一方主面）上に形成される金属酸化膜である裏面パッシベーション膜5の生産効率向上及び膜質向上に関するものであり、以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

[0028] <実施の形態1>

図1は、この発明の実施の形態1である、裏面パッシベーション膜5（金

属酸化膜)の成膜方法を実現するための成膜装置の概略構成を示す説明図である。

[0029] 図1に示すように、本実施の形態の成膜方法で用いる成膜装置101は、反応容器11、反応容器11を加熱する加熱器13、原料溶液14を収容する溶液容器15、溶液容器15内の原料溶液14をミスト化するミスト化器16、反応支援剤を含む反応支援溶液24を収容する溶液容器25、及び溶液容器25内の反応支援溶液24をミスト化するミスト化器26から構成されている。なお、反応支援剤は、ミスト法を用いた裏面パッシベーション膜5(金属酸化膜)の成膜工程における反応促進を目的として用いられる。

[0030] このような構成において、ミスト化器16によりミスト化された原料溶液14である原料溶液ミストM1は経路L1(第1の経路)を介して、反応容器11に供給される。一方、ミスト化器26によりミスト化された反応支援溶液24である支援剤ミストM2は経路L1と独立して設けられた経路L2(第2の経路)を介して、反応容器11に供給される。

[0031] 経路L1及びL2を介して反応容器11内に供給される原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2は、反応容器11内で混合されて得られる混合ミストM3として反応容器11内のP型シリコン基板4の裏面上に噴霧されることにより、P型シリコン基板4の裏面上に酸化アルミニウム膜からなる裏面パッシベーション膜5を成膜することができる。この際、P型シリコン基板4は、裏面が上面、表面が下面となる態様で、反応容器11内の加熱器13上に載置される。

[0032] すなわち、加熱器13上にP型シリコン基板4が載置されている状態で、大気圧下の反応容器11内に、混合ミストM3(粒径の小さい液状の原料溶液14と反応支援溶液24との混合溶液)が供給され、所定の反応により、P型シリコン基板4の裏面上には裏面パッシベーション膜5が成膜される。

[0033] 加熱器13は、ヒータ等であり、当該加熱器13に載置されたP型シリコン基板4を加熱することができる。図示しない外部制御部により、成膜時には、酸化アルミニウム膜で構成される裏面パッシベーション膜5の成膜に必

要な温度に達するまで加熱器 13 は加熱される。

[0034] 溶液容器 15 内には、裏面パッシベーション膜 5 を成膜するための材料溶液となる原料溶液 14 が充填されている。この原料溶液 14 は、金属元素として、アルミニウム (Al) 元素が含まれている材料溶液である。

[0035] ミスト化器 16 として、例えば超音波霧化装置を採用できる。超音波霧化装置であるミスト化器 16 は、溶液容器 15 内の原料溶液 14 に対して超音波を印加することにより、溶液容器 15 内の原料溶液 14 をミスト化させる。ミスト化された原料溶液 14 である原料溶液ミスト M1 は、経路 L1 を通って、反応容器 11 内に向けて供給される。

[0036] 溶液容器 25 内には、アルミニウム元素用の反応支援溶液 24 が充填されている。この反応支援溶液 24 にはアンモニア液 (NH₃) により構成される。

[0037] ミスト化器 16 と同一機能を有するミスト化器 26 は、溶液容器 25 内の反応支援溶液 24 に対して超音波を印加することにより、溶液容器 25 の反応支援溶液 24 をミスト化させる。ミスト化された反応支援溶液 24 である支援剤ミスト M2 は、経路 L2 を通って、反応容器 11 内に向けて供給される。

[0038] 図 2 は実施の形態 1 における成膜装置 101 の反応容器 11 及びその周辺を具体的に示す説明図である。

[0039] 互いに異なる経路 L1 及び L2 を介して原料溶液ミスト M1 及び支援剤ミスト M2 が反応容器 11 内の (成膜) ノズル 12 に供給されると、ノズル 12 内にて原料溶液ミスト M1 と支援剤ミスト M2 とが混合され、ノズル 12 から P 型シリコン基板 4 の上面上に混合ミスト M3 が供給される。

[0040] その結果、加熱中である大気圧下の P 型シリコン基板 4 の裏面上において、混合ミスト M3 が反応し、P 型シリコン基板 4 の裏面上に裏面パッシベーション膜 5 が成膜される。さらに、ノズル 12 には経路 L9 からオゾンガス G9 が供給される。したがって、ノズル 12 から P 型シリコン基板 4 の裏面上に、混合ミスト M3 に加え、オゾンガス G9 が供給される。オゾンガス G

9は混合ミストM3の反応促進用に用いられる。すなわち、オゾンガスG9は従来の間接的な第2の方法用の反応促進ガスとして用いられる。

[0041] (製造方法)

次に、実施の形態1の裏面パッシベーション膜5（酸化アルミニウム膜）の成膜方法について説明する。

[0042] まず、構成材料を結晶シリコンとしたシリコン基板に対して所定の不純物を導入することにより、P型の導電型を有するP型シリコン基板4を作製する。そして、このP型シリコン基板4を、反応容器11内の加熱器13の上に載置する。このとき、P型シリコン基板4は、裏面が上面、表面が下面となる態様で加熱器13上に載置され、反応容器11内は大気圧に設定される。

[0043] そして、加熱器13により、加熱器13上に載置されているP型シリコン基板4は、酸化アルミニウム膜からなる裏面パッシベーション膜5の成膜温度に達するまで加熱され、成膜温度でP型シリコン基板4の温度は保持されている。

[0044] 一方、溶液容器15内において、ミスト化器16により、原料溶液14はミスト化されて原料溶液ミストM1が得られる。原料溶液ミストM1（粒径の小さい液状の原料溶液14）は、経路L1を通して、整流され、反応容器11内へ供給される。ここで、原料溶液14には、アルミニウムが金属源として含有されている。

[0045] 上述したように、溶液容器15（第1の容器）内において、金属元素であるアルミニウムを含む原料溶液14をミスト化させて原料溶液ミストM1を得ている。

[0046] 一方、溶液容器25内において、ミスト化器26により、反応支援溶液24をミスト化させて支援剤ミストM2が得られる。支援剤ミストM2（粒径の小さい液状の反応支援溶液24）は、経路L2を通して、整流され、反応容器11内へ供給される。ここで、反応支援溶液24としてアンモニア水が用いられる。

- [0047] このように、溶液容器 1 5 とは独立した溶液容器 2 5（第 2 の容器）内において、酸化アルミニウム形成用の反応支援剤を含む反応支援溶液 2 4 をミスト化させて支援剤ミスト M 2 を得ている。
- [0048] そして、経路 L 1 及び L 2（第 1 及び第 2 の経路）を介して反応容器 1 1 内に設けられたノズル 1 2 に原料溶液ミスト M 1 及び支援剤ミスト M 2 を供給する。その後、ノズル 1 2 内で原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とを混合して混合ミスト M 3 を得る。そして、加熱状態にある P 型シリコン基板 4 の裏面（一方主面）上に混合ミスト M 3 を供給する。さらに、ノズル 1 2 から P 型シリコン基板 4 の裏面上にオゾンガス G 9 も供給される。
- [0049] このように、大気圧下で、混合ミスト M 3 を加熱状態の P 型シリコン基板 4 の裏面に対して噴霧することにより、金属酸化膜である酸化アルミニウムからなる裏面パッシベーション膜 5 を P 型シリコン基板 4 の裏面上に成膜することができる。
- [0050] さらに、混合ミスト M 3 に含まれる支援剤ミスト M 2 によって、裏面パッシベーション膜 5 の成膜に要する反応エネルギーを低下させることにより、比較的低温下で裏面パッシベーション膜 5 を成膜することができる。加えて、オゾンガス G 9 も P 型シリコン基板 4 の裏面上に供給されるため、混合ミスト M 3 の材料化合物の分解・酸化を促進することができる。
- [0051] その後、裏面パッシベーション膜 5 が成膜された P 型シリコン基板 4 を用いて、図 6 に示した太陽電池構造を作製する。一般的には、裏面パッシベーション膜 5 は、表面パッシベーション膜 2 及び N 型シリコン層 3 形成後に行われ、その後、表面電極 1 及び裏面電極 6 が形成される。なお、表面パッシベーション膜 2 及び裏面パッシベーション膜 5 の成膜順序は逆にしても良い。
- [0052] 図 3 は実施の形態 1 の裏面パッシベーション膜 5 の成膜方法による効果を示すグラフである。同図において、実施の形態 1 の製造方法で成膜された裏面パッシベーション膜 5 と、図 7 で示した従来の第 1 の方法それぞれによって成膜された裏面パッシベーション膜 5 との絶縁破壊電界強度（MV/cm

)をそれぞれ示している。

[0053] 同図に示すように、実施の形態1の成膜方法で成膜された裏面パッシベーション膜5は、従来の成膜方法で成膜された裏面パッシベーション膜5に比べ、大幅に(5倍程度)絶縁破壊電界強度が向上していることがわかる。

[0054] 以上のように、実施の形態1の太陽電池の製造方法における裏面パッシベーション膜5(金属酸化膜)の成膜方法は、ミスト法(つまり、大気圧下において、混合ミストM3を噴霧する成膜方法)により、P型シリコン基板4の裏面上に裏面パッシベーション膜5を成膜している。

[0055] 上述したように、実施の形態1の裏面パッシベーション膜5の成膜方法は、反応容器11内において、原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とを混合して混合ミストM3が得られる環境を設けることにより、裏面パッシベーション膜5の成膜速度を向上させて生産効率の向上を図ることができる。

[0056] また、支援剤ミストM2が含まれる混合ミストM3によって裏面パッシベーション膜5の成膜のための反応エネルギーを低下させることができるため、原料溶液ミストM1のみで成膜する場合に比べ低温な状況下で裏面パッシベーション膜5を成膜することができる。

[0057] 加えて、成膜用のノズル12内で原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とを混合して、P型シリコン基板4の裏面上に混合ミストM3を確実に供給することができるため、裏面パッシベーション膜5の生産効率の向上を確実に図ることができる。

[0058] この際、互いに独立した溶液容器15及び溶液容器25内で原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2をそれぞれ個別に得ているため、原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2との反応は反応容器11内ではじめて行われる。したがって、溶液容器15内、溶液容器25内、あるいは経路L1及びL2を介した原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2の供給中に、裏面パッシベーション膜5の成膜を妨げるような原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2との反応物が発生することはない。

[0059] このため、反応容器11内で行う裏面パッシベーション膜5の成膜ステッ

プの実行前に原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とが不必要に反応してしまう現象を確実に回避することができるため、図3で示したように、裏面パッシベーション膜5の膜質向上を図ることができる。

[0060] また、混合ミストM3は、ガスに比べ1000倍の密度を有しているため、反応容器11内における雰囲気は、従来の第2の方法で用いたガス状の支援剤に比べ1000倍も高密度な雰囲気を実現できる。このため、従来の第2の方法に比べて高品質な裏面パッシベーション膜5を低温加熱状態でも作製することができる。

[0061] なお、実施の形態1では、図2で示したように、反応支援ガスであるオゾンガスG9を反応容器11内にさらに供給することにより、混合ミストM3の材料化合物の分解・酸化を促進することができる。この促進作用により、低温加熱状態であってもP型シリコン基板4の裏面上において、裏面パッシベーション膜5を成膜することができる。

[0062] 上述した金属酸化膜（裏面パッシベーション膜5）の膜質効果は、原料溶液14に含まれる金属元素がアルミニウムであり、酸化アルミニウムからなる裏面パッシベーション膜5を成膜する際に特に顕著となる。

[0063] さらに、酸化アルミニウムからなる裏面パッシベーション膜5を成膜する場合、反応支援溶液24として上述したアンモニア水、あるいはアンモニア水に代えて塩酸を含む溶液を用いることが望ましい。

[0064] <実施の形態1の課題>

上述した実施の形態1は、原料溶液14と反応支援溶液24とを別々の溶液容器15及び溶液容器25内でミスト化させ、発生したそれぞれの原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2を、反応容器11内に設けられたノズル12へ異なる経路L1及びL2を介して供給し、ノズル12内にて混合ミストM3を得た後に裏面パッシベーション膜5の成膜を行う方法である。

[0065] しかしながら、反応容器11内に設けられたノズル12内での原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2との混合では、原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とが効率良く混合されず、混合状態が不十分であり混合ミストM3

が所望の性質を有さない状態となる可能性がある。したがって、ノズル 12 内で得られた混合ミスト M3 によって裏面パッシベーション膜 5 の成膜が行われた場合、高品質な裏面パッシベーション膜 5 を確実に得ることができないという課題が残る。

[0066] 上記課題の解決を図ったのが以下で述べる実施の形態 2 による裏面パッシベーション膜 5 の成膜方法である。

[0067] <実施の形態 2>

図 4 は、この発明の実施の形態 2 である、裏面パッシベーション膜 5 の成膜方法を実現するための成膜装置の概略構成を示す説明図である。以下、図 1 及び図 2 で示した実施の形態 1 の成膜装置 101 と同様な構成の説明を適宜省略して、実施の形態 1 と異なる構成を中心に説明する。

[0068] 図 4 に示すように、本実施の形態の成膜方法で用いる成膜装置 102 は、経路 L1 及び L2 と反応容器 11 との間に混合容器 8 を設けたことを特徴としている。すなわち、混合容器 8 は 2 つの入力部 I1 及び I2 並びに 1 つの出力部 O3 を有し、入力部 I1 は経路 L1 に接続され、入力部 I2 は経路 L2 に接続され、出力部 O3 は経路 L3（第 3 の経路）に接続され、経路 L3 が反応容器 11 内のノズル 12 に接続される。

[0069] 図 4 で示す構成において、経路 L1 及び L2 を介して原料溶液ミスト M1 及び支援剤ミスト M2 は混合容器 8 に供給される。原料溶液ミスト M1 及び支援剤ミスト M2 とは、混合容器 8 内で混合され混合ミスト M3 として経路 L3 を介して反応容器 11 内のノズル 12 に供給され、ノズル 12 から P 型シリコン基板 4 の裏面上に混合ミスト M3 が供給される。

[0070] したがって、加熱器 13 上に P 型シリコン基板 4 が載置されている状態で、大気圧下の反応容器 11 内に、実施の形態 1 と同様、ノズル 12 から混合ミスト M3 が供給され、所定の反応により、P 型シリコン基板 4 の裏面上には裏面パッシベーション膜 5 が成膜される。

[0071] その結果、加熱中である大気圧下の P 型シリコン基板 4 の裏面上において、混合ミスト M3 が反応し、P 型シリコン基板 4 の裏面上に裏面パッシベ-

ション膜 5 が成膜される。

[0072] (製造方法)

次に、実施の形態 2 である、裏面パッシベーション膜 5 (酸化アルミニウム膜) の成膜方法について説明する。なお、実施の形態 1 と同じ内容については適宜説明を省略する。

[0073] まず、実施の形態 1 と同様、P 型シリコン基板 4 を、反応容器 11 内の加熱器 13 の上に載置する。

[0074] そして、加熱器 13 により、加熱器 13 上に載置されている P 型シリコン基板 4 は、酸化アルミニウム膜からなる裏面パッシベーション膜 5 の成膜温度に達するまで加熱され、成膜温度で P 型シリコン基板 4 の温度は保持されている。

[0075] 一方、実施の形態 1 と同様、溶液容器 15 (第 1 の容器) 内において、原料溶液 14 をミスト化 (霧化) させて原料溶液ミスト M1 を得るステップと、溶液容器 15 と独立した溶液容器 25 (第 2 の容器) 内において、反応支援溶液 24 をミスト化させて支援剤ミスト M2 を得るステップとを実行する。

[0076] そして、互いに独立した経路 L1 及び L2 を介して得られる原料溶液ミスト M1 及び支援剤ミスト M2 が混合容器 8 内へ供給される。その後、混合容器 8 内において、原料溶液ミスト M1 と支援剤ミスト M2 とを混合して混合ミスト M3 を得るステップを実行する。この混合ミスト M3 がミスト出力口 830 (混合ミスト出力口) 及び経路 L3 (第 3 の経路) を介して反応容器 11 内のノズル 12 に供給される。

[0077] そして、反応容器 11 内において、大気圧下において加熱状態にある P 型シリコン基板 4 の裏面にノズル 12 から混合ミスト M3 が供給される。加熱状態の P 型シリコン基板 4 の裏面に混合ミスト M3 が噴霧されると、P 型シリコン基板 4 の裏面上には、酸化アルミニウム膜からなる裏面パッシベーション膜 5 が成膜される。

[0078] このように、混合容器 8 内で得た混合ミスト M3 を反応容器 11 内のノズ

ル 1 2 を介して P 型シリコン基板 4 の裏面（一方主面）上に供給しつつ、P 型シリコン基板 4 を加熱することにより、P 型シリコン基板 4 の裏面上に裏面パッシベーション膜 5 を成膜する成膜ステップを実行している。

[0079] 上述したように、混合容器 8 内で得た混合した混合ミスト M 3 を、成膜ステップの実行時に、混合容器 8 と独立して設けられた反応容器 1 1 内に供給することにより、裏面パッシベーション膜 5 の成膜速度を向上させて生産効率の向上を図ることができる。

[0080] さらに、成膜ステップ前に行う混合ミスト M 3 の生成ステップの実行時に、混合容器 8 内において、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とを混合させた混合ミスト M 3 を得ることにより、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とが十分反応した状態の混合ミスト M 3 を安定して得ることができる。その結果、成膜ステップで成膜される裏面パッシベーション膜 5 の膜質向上を図ることができる。

[0081] 加えて、互いに独立した溶液容器 1 5 及び溶液容器 2 5 内にて原料溶液ミスト M 1 及び支援剤ミスト M 2 を得ており、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 との反応は混合容器 8 内ではじめて行われる。このため、図 7 で示した従来の成膜装置 2 0 0 のように、混合ミスト M 3 の生成ステップの実行前に原料溶液ミスト M 1 （原料溶液 1 8）と支援剤ミスト M 2 （反応支援溶液 2 4）とが不必要に反応してしまう現象を確実に回避することにより、裏面パッシベーション膜 5 の膜質を高品質に保つことができる。

[0082] なお、実施の形態 2 の成膜装置 1 0 2 においても、実施の形態 1 の成膜装置 1 0 1 と同様に、ノズル 1 2 にはオゾンガス G 9 が供給され、ノズル 1 2 から P 型シリコン基板 4 の裏面上に、混合ミスト M 3 に加え、オゾンガス G 9 が供給される構成を採用しても良い。

[0083] （混合容器 8 の構造）

図 5 は図 4 で示した混合容器 8 の構造の詳細を示す説明図であり、図 5 (a) が上面図であり、図 5 (b) が図 5 (a) の A - A 断面を示す断面図である。図 5 (a) , (b) それぞれに X Y Z 直交座標系を示している。

- [0084] 図5に示すように、混合容器8は容器本体80、ミスト供給部81及び82（第1及び第2のミスト供給部）、並びにミスト取り出し部83から構成される。
- [0085] 容器本体80は、内部に空間が形成される円筒形状を呈している。図5(a)における円状の破線部分、及び図5(b)における矩形の破線部分より内側の領域が容器本体80内に形成される空間となる。
- [0086] 一方、内部空洞の円筒形状のミスト取り出し部83は、容器本体80の上面に設けられた開口部を介して、容器本体80内に挿通されるように配設されている。ここで、上記開口部にミスト取り出し部83が挿通されている状態において、ミスト取り出し部83と容器本体80との間はシールされている。なお、ミスト取り出し部83内の空洞部分が内部経路R83となる。
- [0087] ミスト取り出し部83は、容器本体80の上面から挿通されており、上方（＋Z方向側）の上面開口部のミスト出力口830（図4の出力部03に相当）が容器本体80外に存在し、下方（－Z方向側）の下面開口部のミスト入力口831（混合ミスト入力口）が容器本体80の内部に存在し、容器本体80の底面から所定の高さの位置に配置されている。また、図5(a)に示すように、ミスト取り出し部83は平面視して容器本体80の中央部に設けられる。
- [0088] 上記構成のミスト取り出し部83は、ミスト入力口831より容器本体80内で得られた混合ミストM3を受け、内部経路R83を通過させてミスト出力口830（混合ミスト出力口）から混合ミストM3を取り出しており、ミスト取り出し部83のミスト出力口830から出力される混合ミストM3が経路L3を介して反応容器11内に供給される。
- [0089] そして、容器本体80の側面内周部（図5の破線で円状に示す部分）とミスト取り出し部83の側面外周部との間の空間によって、図5(a)に示すように、平面視して円周状に外周経路R80（混合経路）が設けられる。
- [0090] また、各々の内部に空洞を有するミスト供給部81及び82は容器本体80の側面内周部の接線方向に沿って原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM

2を供給するように、容器本体80の側面に設けられる。ミスト供給部81及び82における容器本体80の外部側の先端部分であるミスト入力口811及び821（図4の入力部11及び12に相当）に経路L1及びL2が接続される。

[0091] すなわち、図5(a)に示すように、平面視して容器本体80の上部（+Y方向）頂点付近にミスト供給部81をX方向に平行に設け、原料溶液ミストM1を-X方向（上記上部頂点付近の接線方向）に沿って供給している。同様に、平面視して容器本体80の下部（-Y方向）頂点付近にミスト供給部82をX方向に平行に設け、支援剤ミストM2を+X方向（上記下部頂点付近の接線方向）に沿って供給している。

[0092] ミスト供給部81及び82は容器本体80の側面において互いに同一の形成高さ（Z方向における高さ）に設けられ、ミスト入力口831はミスト供給部81及び82より低い形成高さに設けられる。

[0093] 混合容器8は図5で示す構造を呈することにより、実施の形態2による裏面パッシベーション膜5の成膜方法は以下の効果を発揮することができる。

[0094] 混合容器8内における混合ミストM3の生成ステップにおいて、原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とを外周経路R80内を流通させながら混合して混合ミストM3を得ることにより、実施の形態1のようにノズル12内で混合ミストM3を得る構成に比べ、確実に所望の性質を有する混合ミストM3を得ることができる。

[0095] 加えて、ミスト供給部81及び82（第1及び第2のミスト供給部）とミスト入力口831（混合ミスト入力口）との間に高低差を設けることにより、原料溶液ミストM1と支援剤ミストM2とを混合して混合ミストM3を得るために十分な経路長を有する外周経路R80を確保することができる。

[0096] すなわち、外周経路R80内において、ミスト供給部81及び82から原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2が下方のミスト入力口831に向かう過程で所望の性質を有する混合ミストM3を得るのに十分な反応時間が確保することができる。

[0097] なお、ミスト供給部 8 1 及び 8 2 は容器本体 8 0 の側面において互いに同一の形成高さにした方が望ましいが、ミスト供給部 8 1, 8 2 間の形成高さに違いがあっても、ミスト供給部 8 1, 8 2 のうち低い方のミスト供給部とミスト入力口 8 3 1 との間に十分な高低差（混合ミスト M 3 を得るのに十分な反応時間が確保することができる高低差）を確保することにより、同様な効果を達成することができる。

[0098] さらに、容器本体 8 0 の側面内周部とミスト取り出し部 8 3 の側面外周部との間の空間によって平面視して円周状に形成される外周経路 R 8 0 内において、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とを回転運動させながら攪拌することができる。すなわち、原料溶液ミスト M 1 及び支援剤ミスト M 2 をそれぞれ平面視して反時計回り回転させて攪拌させつつ下方のミスト入力口 8 3 1 に導くことができる。

[0099] その結果、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とを効率良く混合させた混合ミスト M 3 を外周経路 R 8 0 上で得ることができる。

[0100] なお、実施の形態 2 では、容器本体 8 0 の側面内周部及びミスト取り出し部 8 3 の側面外周部を共に円状にして、平面視して円周状に外周経路 R 8 0 を設けた構造を採用した。この構造に代えて、容器本体 8 0 の側面内周部及びミスト取り出し部 8 3 の側面外周部のを共に五角形以上の多角形状（望ましくは正多角形状）にして、平面視して多角形の外周状に外周経路を設けるようにしても良く、同様な効果を達成することができる。

[0101] さらに、容器本体 8 0 の側面内周部の接線方向に沿って原料溶液ミスト M 1 及び支援剤ミスト M 2 を供給するようミスト供給部 8 1 及び 8 2 を容器本体 8 0 の側面に設けている。このため、ミスト供給部 8 1 及び 8 2 から外周経路 R 8 0 内への供給当初から原料溶液ミスト M 1 及び支援剤ミスト M 2 を効率的に回転運動させることができるため、原料溶液ミスト M 1 と支援剤ミスト M 2 とをより効率良く混合させた混合ミスト M 3 を得ることができる。

[0102] <その他>

なお、上述した実施の形態では、基板の一方主面上に形成する金属酸化膜

の成膜方法として、太陽電池の製造方法におけるP型シリコン基板4の裏面上に裏面パッシベーション膜5を製造する例を示したが、上述した例に限定されないことは勿論である。例えば、P型シリコン基板4以外の基板としてガラス基板のような絶縁性基板を用いてもよく、パッシベーション膜以外の目的で金属酸化膜を形成してもよい。すなわち、本願発明は、ミスト法を用いて基板の一方主面上に金属酸化膜を成膜する金属酸化膜の成膜方法全般に適用可能であり、酸化アルミニウム膜等の金属酸化膜そのものの性能向上効果を奏している。

[0103] 上述した実施の形態では、原料溶液14の金属源としてアルミニウムを示したが、金属塩、金属錯体または金属アルコキシド化合物が溶解した材料溶液であれば良く、原料溶液14内に含まれる金属源は、成膜された金属酸化膜の用途に応じて任意に選択可能である。金属源としては、アルミニウム（Al）以外に、例えば、チタン（Ti）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）及びスズ（Sn）、またはこれらの内の少なくとも何れか1つを採用することができる。

[0104] ミスト供給部81及び82は原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2用に個別に設けたが、原料溶液ミストM1及び支援剤ミストM2を共通に受け、外周経路R80内に同一箇所から供給する態様の1つの共通ミスト供給部を、ミスト供給部81及び82に代えて設けても良い。

[0105] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。すなわち、本発明は、その発明の範囲内において、各実施の形態を自由に組み合わせたり、各実施の形態を適宜、変形、省略したりすることが可能である。

符号の説明

- [0106] 4 P型シリコン基板
5 裏面パッシベーション膜

8 混合容器

1 1 反応容器

1 2 ノズル

1 3 加熱器

1 4 原料溶液

1 5, 2 5 溶液容器

1 6, 2 6 ミスト化器

2 4 反応支援溶液

8 0 容器本体

8 1, 8 2 ミスト供給部

8 3 ミスト取り出し部

1 0 1, 1 0 2 成膜装置

L 1 ~ L 3 経路

R 8 0 外周経路

請求の範囲

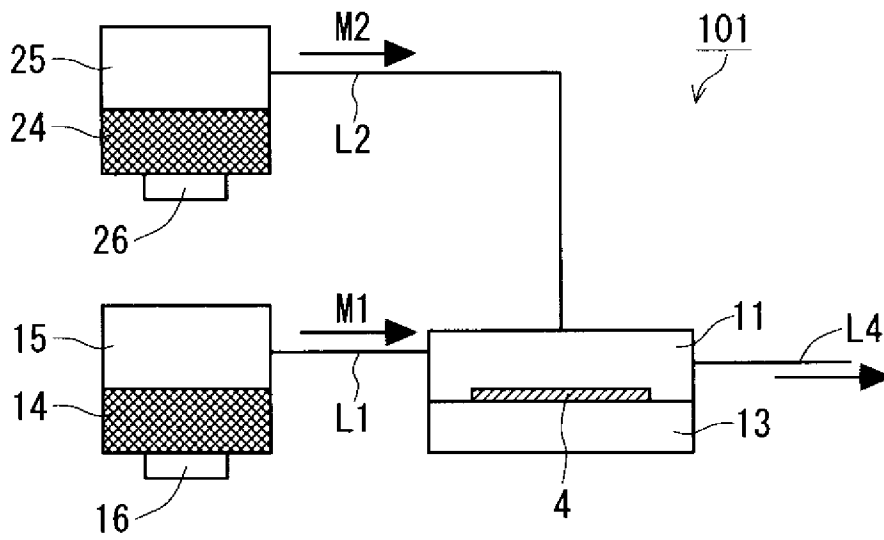
- [請求項1] (a) 第1の容器(15)内において、金属元素を含む原料溶液(14)をミスト化させて原料溶液ミスト(M1)を得るステップと、
- (b) 前記第1の容器と独立した第2の容器(25)内において、前記金属元素用の反応支援剤を含む反応支援溶液(24)をミスト化させて支援剤ミスト(M2)を得るステップと、
- (c) 互いに独立した第1及び第2の経路(L1, L2)を介して得られる前記原料溶液ミスト及び前記支援剤ミストを反応容器内に供給しつつ、前記反応容器(11)内に載置した基板(4)を加熱して、前記基板の一方主面上に前記金属元素を含む金属酸化膜を成膜するステップとを備える、
- 金属酸化膜の成膜方法。
- [請求項2] 請求項1記載の金属酸化膜の成膜方法であって、
- 前記反応容器は内部にノズルを有し、
- 前記ステップ(c)は、
- (c-1) 前記第1及び第2の経路を介して前記ノズルに前記原料溶液ミスト及び前記支援剤ミストを供給するステップと、
- (c-2) 前記ノズル内で前記原料溶液ミストと前記支援剤ミストとを混合して混合ミスト
- (M3)を得るステップと、
- (c-3) 前記基板の一方主面上に、前記混合ミストを供給するステップとを含む、
- 金属酸化膜の成膜方法。
- [請求項3] 請求項1または請求項2記載の金属酸化膜の成膜方法であって、
- 前記金属元素はアルミニウムである、
- 金属酸化膜の成膜方法。
- [請求項4] 請求項3記載の金属酸化膜の成膜方法であって、
- 前記反応支援溶液は、アンモニア及び塩酸のうち一方を含む溶液で

ある、

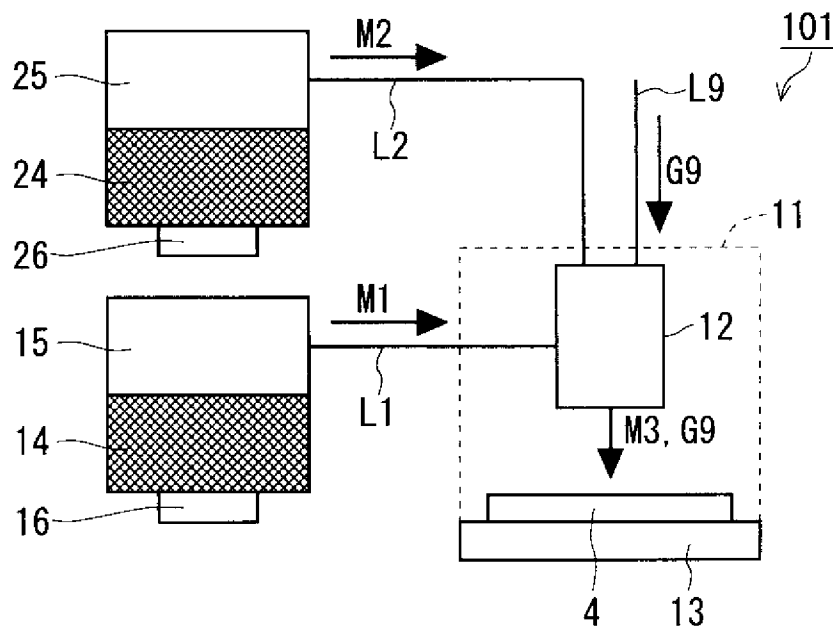
金属酸化膜の成膜方法。

[請求項5] 請求項 3 または請求項 4 記載の金属酸化膜の成膜方法であって、
前記金属酸化膜は、酸化アルミニウム膜である、
金属酸化膜の成膜方法。

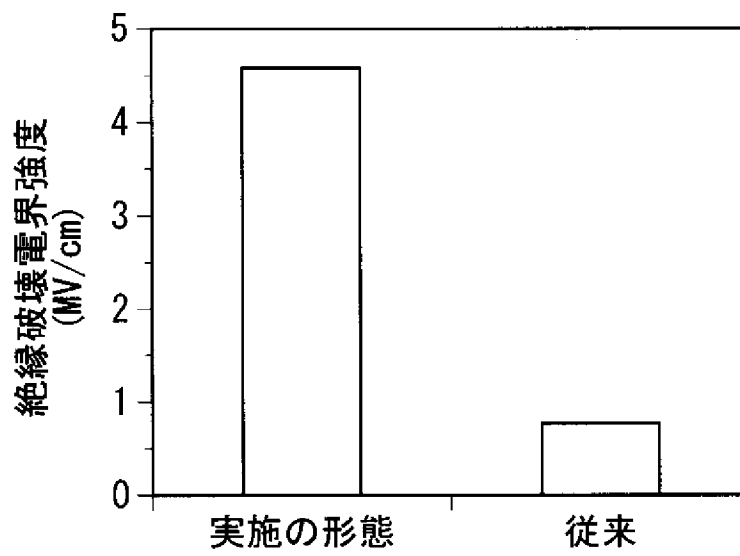
[図1]



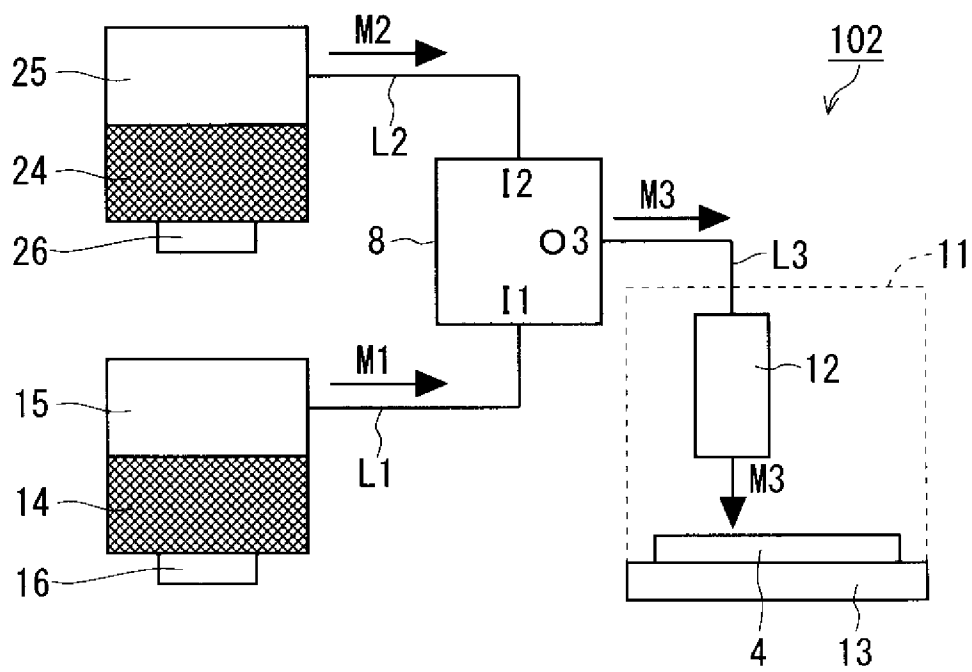
[図2]



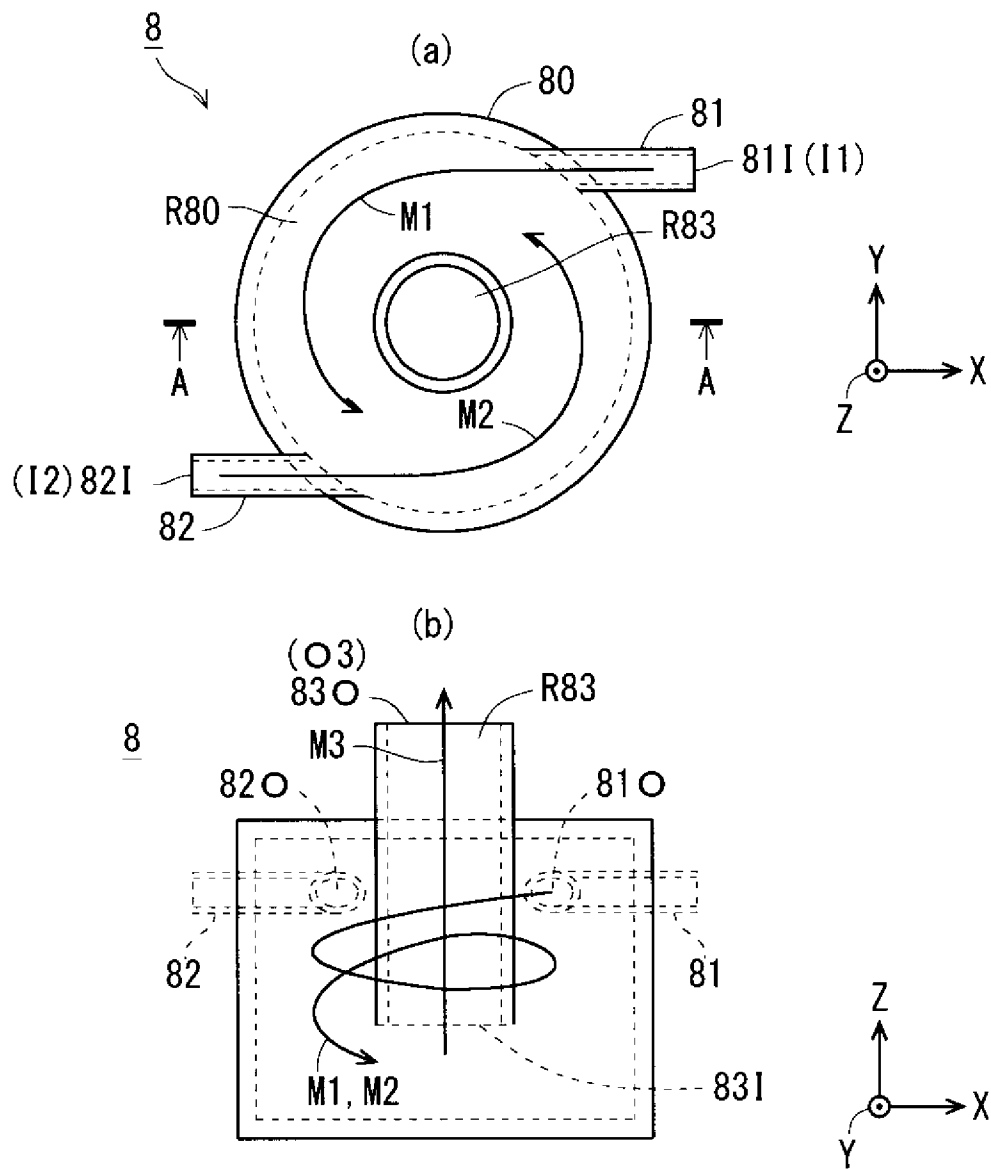
[図3]



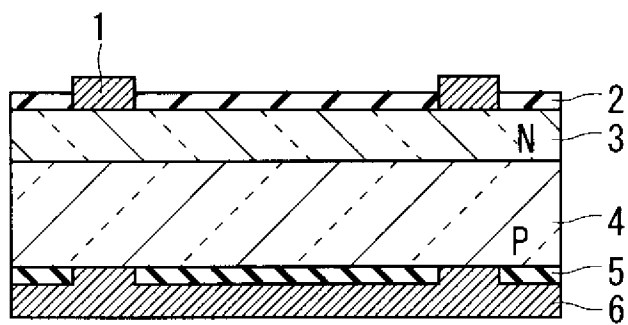
[図4]



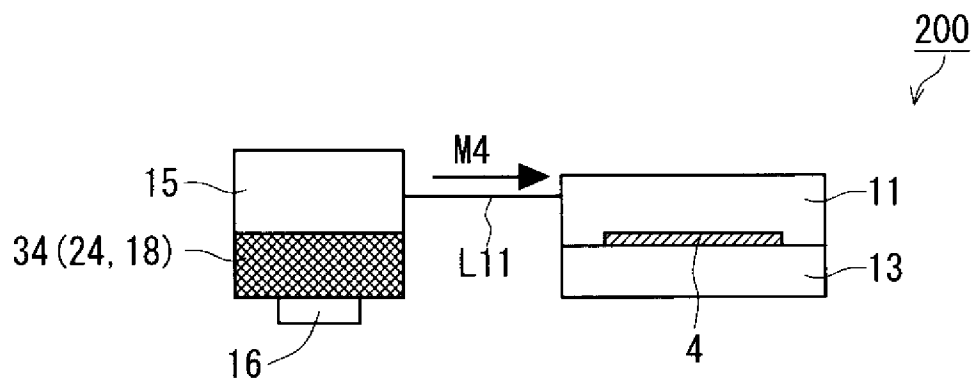
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/455(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/455, C23C16/40, C23C16/44, H01L21/31, H01L21/316

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Science Direct, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/151889 A1 (Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), claim 7; paragraphs [0011], [0023] to [0035], [0056] to [0061]; fig. 1 & JP 5614558 B2 & US 2013/0039843 A1 claim 7; paragraphs [0013], [0036] to [0048], [0069] to [0074]; fig. 1 & CN 102918178 A & KR 10-2013-0004358 A	1 2-5
X Y	JP 2008-78113 A (Fujikura Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims 1, 2; paragraphs [0020], [0026] to [0028], [0035] to [0037], [0041], [0043] to [0046]; fig. 1, 2 (Family: none)	1,2 2-5



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
16 July 2015 (16.07.15)

Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067535

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 2015-70248 A (FLOSFIA Inc.), 13 April 2015 (13.04.2015), claim 7 (Family: none)	3-5
Y	Toshiyuki Kawaharamura, Effect of O3 and Aqueous Ammonia on Crystallization of MgO Thin Film Grown by MistChemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 52, No.3R, 035501	3-5
Y	"Effects of source composition on electrical properties of ZnO transparent conductors by mist CVD method", The 70th Extended Abstracts; the Japan Society of Applied Physics, vol.1, 08 September 2009 (08.09.2009), page 493	3-5
Y	JP 2013-028480 A (Kochi University of Technology), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0025], [0026] (Family: none)	3-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C16/455(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C16/455, C23C16/40, C23C16/44, H01L21/31, H01L21/316			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） Science Direct、JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	WO 2011/151889 A1（東芝三菱電機産業システム株式会社） 2011.12.08, 請求項 7, 段落 0011, 0023-0035, 0056-0061, 図 1, & JP 5614558 B2 & US 2013/0039843 A1 (cl. 7, pars. [0013], [0036]-[0048], [0069-0074], fig. 1) & CN 102918178 A & KR 10-2013-0004358 A	1 2-5	
X Y	JP 2008-78113 A（株式会社フジクラ）2008.04.03, 請求項 1, 2, 段落 0020, 0026-0028, 0035-0037, 0041, 0043-0046, 図 1, 2, (ファミリーなし)	1, 2 2-5	
☒ 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		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 1 6 . 0 7 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 7 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 塩谷 領大 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 5 7 9 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-70248 A (株式会社 F L O S F I A) 2015.04.13, 請求項 7, (ファミリーなし)	3-5
Y	Toshiyuki Kawaharamura, Effect of O ₃ and Aqueous Ammonia on Crystallization of MgO Thin Film Grown by MistChemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 52, No. 3R, 035501	3-5
Y	超音波噴霧ミストCVD法によるZnO透明導電膜の成膜と添加物 の効果 Effects of source composition on electrical properties of ZnO transparent conductors by mist CVD method, 第70回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, Vol. 1, 2009.09.08, p. 493	3-5
Y	JP 2013-028480 A (公立大学法人高知工科大学) 2013.02.07, 段落 0025, 0026, (ファミリーなし)	3-5