

(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
2012年12月13日(13.12.2012)



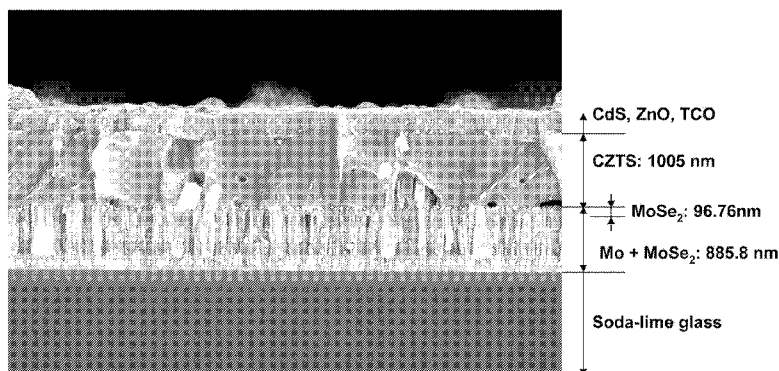
(10) 国際公開番号
WO 2012/169617 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064799
 - (22) 国際出願日: 2012年6月8日(08.06.2012)
 - (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:
13/157,885 2011年6月10日(10.06.2011) US
13/157,922 2011年6月10日(10.06.2011) US
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中
丸子150番地 Kanagawa (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桑原 大
(KUWAHARA Masaru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県
川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業
株式会社内 Kanagawa (JP). 三隅 浩一(MISUMI
Koichi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区
中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 宮本 英典(MIYAMOTO Hidenori)
[JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子
150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa
(JP).
 - (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
Tokyo (JP).
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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, KM, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HYDRAZINE-COORDINATED Cu CHALCOGENIDE COMPLEX AND METHOD FOR PRODUCING SAME, APPLICATION LIQUID FOR FORMING LIGHT-ABSORBING LAYER, AND METHOD FOR PRODUCING APPLICATION LIQUID FOR FORMING LIGHT-ABSORBING LAYER

(54) 発明の名称: ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体およびその製造方法、光吸収層形成用塗布液、ならびに光吸収層形成用塗布液の製造方法

【図6】



(57) Abstract: This hydrazine-coordinated Cu chalcogenide complex is obtained by reacting Cu or Cu₂Se with a chalcogen in dimethyl sulfoxide, which does not contain an amine-based solvent, in the presence of hydrazine, and then adding a poor solvent to the solution thereby obtained, or concentrating and filtering the solution thereby obtained.

(57) 要約: CuまたはCu₂Seとカルコゲンとを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシド中で反応させ、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過することで得られるヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体。



WO 2012/169617 A1

明 細 書

発明の名称：

ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体およびその製造方法、光吸収層形成用塗布液、ならびに光吸収層形成用塗布液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体およびその製造方法、光吸収層形成用塗布液、ならびに光吸収層形成用塗布液の製造方法に関する。

本願は、2011年6月10日に米国に出願された、米国特許出願第13/157,885号および米国特許出願第13/157,922号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、環境への配慮から太陽電池への関心が高まっており、中でも光電変換効率が高い薄膜太陽電池であるカルコパイライト系太陽電池やカルコパイライト系太陽電池に使用されるインジウムなどのレアメタルを他の元素に置き換えたCZTS型太陽電池には特に注目が集まっており、現在、研究開発が活発に行われている。

[0003] カルコパイライト系太陽電池は、カルコパイライト系（黄銅鉱系）材料からなる光吸収層を、基板上に成膜して形成される太陽電池である。カルコパイライト系材料の代表的な元素は、銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、セレン（Se）及び硫黄（S）などであり、光吸収層の代表的なものとして、 $Cu(In, Ga)Se_2$ や $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ などがあり、それぞれCIGS、CIGSSなどと略称されている。また、最近ではレアメタルであるインジウムを置き換えた、例えば銅（Cu）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、セレン（Se）及び硫黄（S）からなるCZTS系太陽電池が検討されており、光吸収層の代表的なものとして、 $Cu_2ZnSnSe_4$ 、 Cu_2ZnSnS_4 、 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ などがある。

[0004] 図1は、カルコパイライト系太陽電池またはCZTS系太陽電池の一例を

示す断面模式図である。

図1に示すように、カルコパイライト系太陽電池またはCZTS系太陽電池は、基板2上に第1の電極3、CIGSまたはCZTS層（光吸収層）4、バッファ層5、 $i-ZnO$ 層6及び第2の電極7が、この順序で積層されて概略構成されている。なお、バッファ層としては、例えばCdS層や、ZnS層や、InS層等が知られている。

[0005] 第1の電極3と第2の電極7には、それぞれ端子が接合されており、端子には、配線が接続されている。このようなカルコパイライト系またはCZTS系太陽電池1は、矢印Aの向きに入射された光が、CIGSまたはCZTS層4で吸収されることにより、起電力が生じ、矢印Bの向きに電流が流れる。

なお、第2の電極7の表面は、例えば MgF_2 層からなる反射防止膜層8によって覆われることで保護されている。

[0006] CIGSまたはCZTS層4を成膜する方法としては、スパッタ法や塗布法などの方法が知られている。もっとも、スパッタ法を用いた場合は、装置のスケールアップにつながることから、歩留まりが悪いので、比較的安価に製造することが可能な塗布法の適用が鋭意研究されている。

[0007] 塗布法は、一般に、CIGS層の場合にはCu, In, Ga, Se, 及びSなどの元素を特定の溶媒に溶解させて塗布液を調製し、この塗布液をスピンコーティング法やデッピング法などを用いて基板上に塗布し、焼成してCIGS層を形成する。

そして、塗布液を調製する方法としては、溶剤としてヒドラジンをを用いる方法と、ヒドラジンをを用いない代わりに、溶解促進剤としてアミン類を添加する方法とが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第7094651号明細書

特許文献2：国際公開第2008/057119号

特許文献3：国際公開第2008/063190号

特許文献4：米国特許第7517718号明細書

特許文献5：米国特許第7341917号明細書

特許文献6：米国特許第7618841号明細書

特許文献7：米国特許出願公開第2009/0145482号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、塗布液を調製する方法として、塗布溶剤にヒドラジンを用いる方法を採用した場合は、ヒドラジンの有する化学特性（爆発性）の問題から、プロセスの安全性に問題があることが従来から指摘されていた。
- [0010] また、塗布溶剤にヒドラジンを用いると、塗布液を調製後、2週間程度経過することにより、セレン化銅（ Cu_2Se ）が析出してしまうため、塗布液の保存期間が短いという問題があった。
- [0011] このような背景の下、プロセスの安全性が確保され、かつ保存安定性の長い塗布溶液が要望されていたが、有効適切なものは提供されてこなかったのが実情である。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。
- すなわち、本発明の第一の態様は、 Cu または Cu_2Se とカルコゲンとを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシド中で反応させ、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過することで得られることを特徴とする本発明のヒドラジン配位 Cu カルコゲニド錯体である。
- [0013] また、本発明の第二の態様は、 Cu または Cu_2Se とカルコゲンとを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシドに溶解させる工程と、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過する工程とを含むことを特徴とするヒドラジン配位 Cu カルコゲニド錯体の製造方法である。

[0014] また、本発明の第三の態様は、カルコパイライト系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる塗布液であって、前記第一の態様のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体とを、ジメチルスルホキシドに溶解させてなることを特徴とする。

[0015] また、本発明の第四の態様は、カルコパイライト系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる塗布液の製造方法であって、第一の態様のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体とを、ジメチルスルホキシドに溶解させることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明では、カルコパイライト系またはCZTS系太陽電池向け光吸収層形成に使用できるヒドラジン配位Cu錯体およびそのDMSO溶液を調製した。そのため、カルコパイライト系またはCZTS系太陽電池の光吸収層形成のための塗布の際、危険なヒドラジンを使用しなくて済むことから、光吸収層の形成プロセスの安全性を確保することができる。

また、本発明では、Cu、In、及びGa元素をヒドラジンではなく、ジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させているので、塗布の際、危険なヒドラジンを使用しなくて済むことから、光吸収層の形成プロセスの安全性を確保することができる。また、本発明の光吸収層形成用塗布液は、Cu₂Seが析出することがなくなり、塗布液の保存安定性が良好である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、カルコパイライト系またはCZTS系太陽電池の一例を示す断面模式図である。

[図2]本願実施例1で調製したヒドラジン配位Cu-Se錯体の熱重量分析測定の結果である。

[図3]本願実施例1で調製したヒドラジン配位Cu-Se錯体の熱重量分析より得られた残渣のX線回折分析測定の結果である。

[図4]本願実施例1における成膜後のX線回折測定の結果である。

[図5]本願実施例2における成膜後のX線回折測定の結果である。

[図6]本願実施例2において成膜したCZTS層の電子顕微鏡(SEM)による断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] [ヒドラジン配位Cu錯体]

以下、本発明のヒドラジン配位Cu錯体について説明する。

本発明のヒドラジン配位Cu錯体は、CuまたはCu₂Seとカルコゲンを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシド中で反応させ、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過することで得られる。

[0019] 具体的には、例えば、金属Cuとカルコゲンを、ヒドラジンの存在下DMF中で反応させ、室温で、3～7日程度攪拌する。その後、得られた溶液について、窒素流通下でヒドラジンを除去し、ろ過する。そして、ろ液に貧溶媒を加えて、再結晶させることで、黒色のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体を得ることができる。

[0020] また、本発明のヒドラジン配位Cu錯体は、金属Cuと2～4当量のSeとDMSO中にて金属Cuに対し2当量のヒドラジン存在下、室温で3日～1週間攪拌した後、減圧条件下にて残留ヒドラジンを除去し、さらに濃縮を行い、その後に得た濃縮液をろ過することでもヒドラジン配位Cu-Se錯体/DMSO溶液として調製することができる。

[0021] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、Cuとしては、金属Cuだけでなく、例えばセレン化銅(Cu₂Se)を用いても構わない。貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、イソプロパノール(IPA)を用いることがより好ましい。

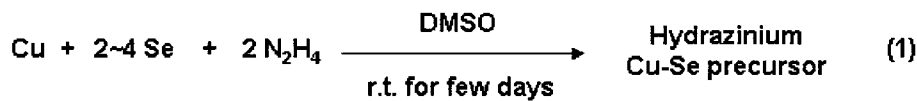
[0022] また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン一水和物または水を含有させたヒドラジン(以下、「含水ヒドラジン」という)を用いる方が好ましい。無水ヒドラジンは、セレンと激しく反応するが

、ヒドラジン-水和物または含水ヒドラジンは、セレンと緩やかに反応するので、合成上の取扱が容易となる。含水ヒドラジンにおける水の含有量は63質量%以上であることが望ましい。

[0023] Cuとカルコゲンの量は、1molのCuに対して、カルコゲンを2~4mol程度用いるのが好ましい。また、これらに対して、ヒドラジンが2mol程度添加されたDMSOを用いて、溶解させるのが好ましい。

以上のようなヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式(1)の通りとなる。

[0024] [化1]



[0025] 以上のように本発明のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、DMSO溶液に溶解させた後に、再結晶させることで得ている。得られたヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、DMSO溶液に非常によく溶解する。

本発明のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、塗布溶剤としてヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性(爆発性)が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上した。

加えて、本発明のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、アミン類を溶解促進剤として用いていないので、従来と比較してPV特性が向上した。

以上の理由より、本発明のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、CIGS層形成用塗布液またはCZTS層形成用塗布液のCu成分として極めて有用である。

[0026] [光吸収層形成用塗布液(CIGS層形成用塗布液)]

[第1の実施形態]

以下、本発明の光吸収層形成用塗布液について説明する。

本発明の光吸収層形成用塗布液(以下、「CIGS層形成用塗布液」という。)は、前記第一の態様のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体

とを、ジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させることで得られる。

なお、この光吸収層形成用塗布液には、アミン系溶媒が含有していないことが好ましい。

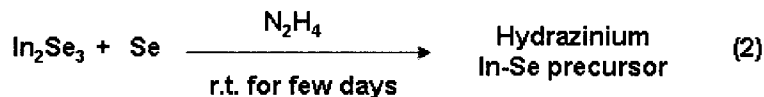
[0027] 次に、ヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体について説明する。本実施形態で用いる In カルコゲニド錯体は、DMSO に溶解するように生成する必要がある。ヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体を生成する場合は、例えばセレン化 In (In_2Se_3) とカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物（第 1 の粗生成物）を得た後に、粗生成物を DMSO にて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えて、再沈殿させることにより得ることができる。

[0028] 具体的には、セレン化 In とカルコゲンをヒドラジンに添加し、室温で 3 ～ 7 日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。そして、得られた粗生成物を DMSO にて抽出する。

[0029] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば $0.2 \mu m$ PTFE フィルタでろ過し、その後、濃縮する。そして、濃縮液に貧溶媒を加えて再沈殿させ、上澄み液を除去し、沈殿物を IPA などで洗浄して、乾燥することで濃赤色のヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体を得ることができる。

以上のようなヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式 (2) の通りとなる。

[0030] [化2]



[0031] カルコゲンとしては、Se や S を用いることができ、Se を用いるのが好ましい。また、In としては、セレン化 In だけでなく、例えば金属 In を用いても構わない。貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、IPA を用いることがより好ましい。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン-水和物を用いる方が好ましい。セ

レン化In (In_2Se_3) とカルコゲンの量の比は、1 mol のセレン化In に対して、1 mol 以上のカルコゲンを用いることが好ましい。

[0032] 以上のように、本実施形態のヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体は、DMSO 溶液によって抽出した後に、再沈殿させることで得ている。この結果、得られたヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体は、DMSO 溶液への可溶性が向上する。

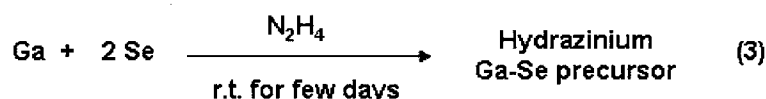
[0033] 次に、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体について説明する。本実施形態で用いるヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体は、DMSO に溶解するように生成する必要がある。ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体を生成する場合は、例えば金属Ga とカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物（第2の粗生成物）を得た後に、粗生成物をDMSO にて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えて、再沈殿させることにより得ることができる。

[0034] 具体的には、金属Ga とカルコゲンをヒドラジンに添加し、室温で7日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。そして、得られた粗生成物をDMSO にて抽出する。

[0035] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば0.2 μm PTFE フィルタでろ過し、その後、濃縮する。そして、濃縮液に貧溶媒を加えて再沈殿させ、上澄み液を除去し、沈殿物をIPAなどで洗浄して、乾燥することで濃褐色のヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体を得ることができる。

以上のようなヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式(3)の通りとなる。

[0036] [化3]



[0037] カルコゲンとしては、Se やSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、IPAを用いることがより好ましい。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジン

であっても構わないが、ヒドラジン-水和物または含水ヒドラジンを用いる方が好ましい。Gaとカルコゲンの量の比は、1 molのGaに対して、2 mol以上のカルコゲンを用いることが好ましい。

[0038] 以上のように、本実施形態のヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体は、DMSO溶液によって抽出した後に、再沈殿させることで得ている。この結果、得られたヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体は、DMSO溶液への可溶性が向上する。

[0039] 次に、CIGS層形成用塗布液の製造方法について説明する。

まず、前記第一の態様のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、室温にて一晩程度攪拌することで、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（溶液（I））を得る。

[0040] また、上述したヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、80～120℃程度の温度で1時間程度攪拌することで、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（溶液（II））を得る。

[0041] また、上述したヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、80～120℃程度の温度で1時間程度攪拌することで、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（溶液（III））を得る。

[0042] そして、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液を混合する。

以上のようにして、本実施形態の光吸収層形成用塗布液を製造することができる。

[0043] 本実施形態のCIGS層形成用塗布液は、溶媒としてDMSOを用いている。これにより、従来と比較して、保存安定性が良好となった。

具体的に述べると、従来のようにヒドラジンを用いた場合には、 Cu_2Se が析出するという不都合があった。これは、例えばヒドラジンを溶媒として用い、 Cu_2S とSで調製した溶液（I）と、 In_2Se_3 、GaおよびSeで調製した溶液（II）を混ぜ合わせると、溶液（I）の Cu_2S と溶液（II

) のS eが反応することに起因しており、およそ2週間程度でC u₂S eの析出が見られていた。

これに対し、本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、1ヶ月が経過しても、経時的劣化がなく、保存安定性が良好である。

[0044] また、塗布液自体にはヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性（爆発性）が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上した。

[0045] また、本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、アミン類を溶解促進剤として用いていない。これにより、従来と比較してP V (Photovoltaic) 特性が向上した。

すなわち、溶解促進剤としてアミン類を用いた場合、成膜後のデバイス中にアミン類が残存した結果、P V特性が劣化することになるが、本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、溶解促進剤としてアミン類を用いていないので、P V特性が劣化することがなくなった。

[0046] また、本実施形態の光吸収層形成用塗布液には、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、混和性のある添加剤、例えば粘度を調整するための有機溶剤、膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、安定剤等を適宜、添加含有させることができる。

[0047] [第2の実施形態]

次に、本実施態様の第2の実施形態であるC I G S層形成用塗布液について説明する。

本実施形態では、第1の実施形態で説明したヒドラジン配位C uカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位I nカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位G aカルコゲニド錯体とともに、ヒドラジン配位S bカルコゲニド錯体も用いて光吸収層形成用塗布液を調製する。

[0048] ヒドラジン配位S bカルコゲニド錯体を生成する場合は、セレン化S b (S b₂S e₃) とカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物（第3の粗生成物）を得た後に、粗生成物をD M S Oにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒

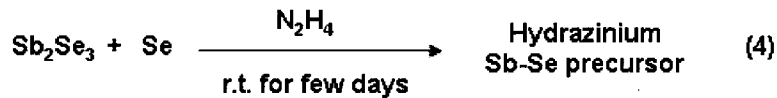
を加えて、再結晶させて得る。

[0049] 具体的には、セレン化Sbとカルコゲンをヒドラジンに添加し、室温で3～7日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。そして、得られた粗生成物をDMSOにて抽出する。

[0050] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば0.2 μm PTFEフィルタでろ過し、ろ過液に貧溶媒を加えて再沈殿させて、黒色のヒドラジン配位Sbカルコゲニド錯体を得ることができる。

以上のようなヒドラジン配位Sbカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式(4)の通りとなる。

[0051] [化4]



[0052] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、IPAを用いることがより好ましい。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンや含水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン-水和物を用いる方が好ましい。セレン化Sb (Sb₂Se₃)とカルコゲンの量の比は、1 molのセレン化Sbに対して、2 mol以上のカルコゲンを用いることが好ましい。

なお、本実施形態では、セレン化Sbを用いて説明したが、セレン化Sbの代わりに、単体のアンチモンを用いてもよく、その場合には、アンチモン(Sb)とカルコゲンの量の比は、1 molのアンチモンに対して、4 mol以上のカルコゲンを用いることが好ましい。

[0053] 次に、本実施形態のCIGS層形成用塗布液の製造方法について説明する。

まず、第1の実施形態で説明したヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、室温にて一晩程度攪拌することで、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（溶液（I'））を得る。

[0054] また、第1の実施形態で説明したヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、80～120℃程度の温度で1時間程度攪拌することで、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体とヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（溶液（II'））を得る。

[0055] また、上述したヒドラジン配位Sbカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、室温で一晩攪拌することで、ヒドラジン配位Sbカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液を得る。

[0056] また、Na₂Seに2当量のSeを加え、DMSO中にて室温で3～7日程度攪拌することで、均一な溶液を得る。

なお、本実施形態でNaを用いる理由は、光吸収層の膜質（グレインサイズや結晶品質）の向上のためであり、このNa溶液を用いなくても構わない。

[0057] そして、上記した4つの溶液を混合する。すなわち、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体とヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Sbカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、Na溶液を混合する。

以上のようにして、本実施形態の光吸収層形成用塗布液を製造することができる。

[0058] 本実施形態の光吸収層形成用塗布液も、第1の実施形態と同様に、経時的劣化がなく、保存安定性が良好である。

また、塗布液自体にはヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性（爆発性）が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上した。

加えて、本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、アミン類を溶解促進剤として用いていないので、従来と比較してPV特性が向上した。

[0059] [C Z T S層形成用塗布液]

上述したように、本発明の第一の態様のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、C Z T S層形成用塗布液のCu成分としても極めて有用である。

以下、本実施態様のC Z T S層形成用塗布液について説明する。

本実施形態のC Z T S系太陽電池の光吸収層の形成に用いられるC Z T S層形成用塗布液は、(A)ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体成分と、(B)ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体成分と、(C)ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体成分とを、ジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させることで得られる。

なお、この光吸収層形成用塗布液には、アミン系溶媒が含有していないことが好ましい。

[0060] ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体成分(A)としては、前記の方法により得られる本発明のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体を用いることができる。

[0061] 次に、ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体成分(B)について説明する。本実施形態で用いるヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体成分(B)は、DMSOに溶解するように生成する必要がある。ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体を生成する場合は、例えば金属Snとカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物を得た後に、粗生成物をDMSOにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えて、再沈殿させることにより得ることができる。

[0062] 具体的には、金属Snとカルコゲンをヒドラジンに添加し、室温で1日～3日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。そして、得られた粗生成物をDMSOにて抽出する。

[0063] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば0.2 μm PTFEフィルタでろ過し、その後、濃縮する。そして、濃縮液に貧溶媒を加えて再沈殿させ、上澄み液を除去し、沈殿物をIPAなどで洗浄して、乾燥することで黄褐

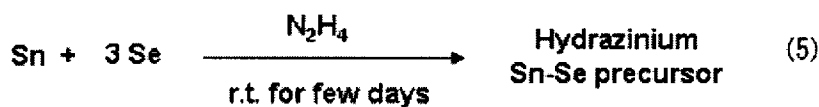
色のヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体を得ることができる。

[0064] また、ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体成分(B)は、以下の方法により調製することもできる。金属Snを3当量のSeをヒドラジン中(5 ml)、室温で1日~3日間攪拌した後、IPAを加え攪拌すると黄色生成物が沈殿するため上澄み液を除去し、IPAにて沈殿物を洗浄、乾燥することで、粗生成物を得ることができる。

次いで、粗生成物からDMSOにて生成物を抽出(80°C, 1hr)、濃縮し、その後に得た濃縮液をろ過することでもヒドラジン配位Sn-Se錯体/DMSO溶液を調製することができる。

[0065] 以上のようなヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式(5)の通りとなる。

[0066] [化5]



[0067] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、Snとしては、金属Snだけでなく、例えばセレン化Sn(SnSe, SnSe₂)を用いても構わない。また、貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、IPAを用いることがより好ましい。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン-水和物または含水ヒドラジンを用いる方が好ましい。Snとカルコゲンの量の比は、1molのSnに対して、カルコゲンを3mol程度用いるのが好ましい。

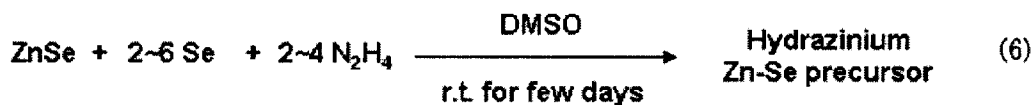
[0068] 次に、ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体について説明する。本実施形態で用いるZnカルコゲニド錯体は、DMSOに溶解するように生成する必要がある。ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体を生成する場合は、例えばZnまたはZnSeとカルコゲンを、ヒドラジンの存在下混合して粗生成物を得た後に、該粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出することにより得ることができる。

[0069] 具体的には、セレン化ZnとカルコゲンをDMSO中にてヒドラジンを添加し、室温で3～7日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物（反応中間液）を得る。そして、得られた粗生成物をDMSOにて抽出する。

[0070] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば0.2 μm PTFEフィルタでろ過し、その後、濃縮する。その後に得た濃縮液をろ過することで、ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体を得ることができる。

以上のようなヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式(6)の通りとなる。

[0071] [化6]



[0072] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、Znとしては、セレン化Znだけでなく、例えば金属Znを用いても構わない。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン一水和物または含水ヒドラジンを用いる方が好ましい。また、反応溶剤として、DMSOの代わりにヒドラジンを用いることもできる。セレン化Zn (ZnSe) とカルコゲンの量の比は、1 molのセレン化Znに対して、カルコゲンを好ましくは2 mol以上、より好ましくは3～4 mol程度用いる。

[0073] [CZTS層形成用塗布液の製造方法]

次に、光吸収層形成用塗布液の製造方法について説明する。

まず、上述したヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、室温にて一晩程度攪拌することで、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（第1溶液）を得る。

[0074] また、上述したヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体に、DMSOを加え

、80～120℃程度の温度で1時間程度攪拌することで、ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（第2溶液）を得る。

[0075] また、上述したヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体に、DMSOを加え、80～120℃程度の温度で1時間程度攪拌することで、ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液（第3溶液）を得る。

[0076] そして、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液と、ヒドラジン配位Znカルコゲニド錯体が溶解したDMSO溶液を混合する。

以上のようにして、本実施形態の光吸収層形成用塗布液を製造することができる。

[0077] 本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、溶媒としてDMSOを用いており、塗布液自体にはヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性（爆発性）が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上した。

[0078] また、ヒドラジン配位金属カルコゲニド錯体が溶剤中に均一に溶解しているため、その保存安定性が向上し、塗布装置の選択自由度が向上した。

[0079] また、本実施形態の光吸収層形成用塗布液は、アミン類を溶解促進剤として用いていない。溶解促進剤としてアミン類を用いた場合、成膜後のデバイス中にアミン類が残存した結果、PV特性が劣化することになる。

[0080] また、本実施形態の光吸収層形成用塗布液には、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、混和性のある添加剤、例えば粘度を調整するための有機溶剤、膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、安定剤等を適宜、添加含有させることができる。

[0081] 次に、本実施形態のカルコパイライト系またはCZTS系太陽電池の製造方法について説明する。

本実施形態のカルコパイライト系またはCZTS系太陽電池の製造方法は、基板上に第1の電極を形成する工程と、第1の電極上に光吸収層を形成する工程と、光吸収層上にバッファ層を形成する工程と、バッファ層上に第2

の電極を形成する工程と、から概略構成されている。

[0082] このうち、第1の電極上に光吸収層を形成する工程以外は、従来から知られている適宜の方法を用いて形成すればよい。例えば、基板上に第1の電極を形成する際は、窒素をスパッタガスとして、スパッタ法によって例えばMo層を成膜すればよい。また、バッファ層は、例えばCdS層として形成すればよく、例えば、ケミカルバスデポジション法を用いて成膜すればよい。また、第2の電極を形成する際は、適宜の材料を用いて透明電極として成膜すればよい。

[0083] 光吸収層を形成する際には、まず、第1の電極（基体）上に、上述した光吸収層形成用塗布液を塗布する。塗布の方法としてはスピコート法、ディップコート法、ドクターブレード（アプリケーション）法、カーテン／スリットキャスト法、印刷法、スプレー法等を用いることができる。

塗布条件は、所望の膜厚、材料の濃度などに応じて適宜設定すればよい。

[0084] 例えば、スピコーティング法を用いる場合には、基体をスピコーターにセットし、塗布液を塗布する。この際の塗布条件は、形成しようとする膜厚に応じて適宜設定すればよく、例えば回転速度は、300～3000rpmで、10～60秒間維持することにより形成することができる。

また、ディップ法を用いる場合には、塗布液が入った容器中に、基体を浸漬させることにより行うことができ、浸漬回数は1回でもよいし、複数回行ってよい。

なお、基体上に光吸収層形成用塗布液を塗布した後に、真空乾燥を行っても構わない。

[0085] 次に、基体上に塗布液を塗布した後は、基体を焼成して光吸収層を形成する。

焼成条件は、所望の膜厚、材料の種類などに応じて適宜設定することができる。例えば、ホットプレート上でソフトベーク（前焼成）を行った後に、オーブン中で焼成（アニーリング）を行う2段階工程とすることができる。

[0086] この場合、例えば、ホットプレート上に、基体を配置して保持した後、ホ

ットプレートの温度を100～400℃として1～30分間ソフトベークを行い、オーブンの内部を300～600℃に上昇させて1～180分間保持することでアニーリングを行う。

これにより、光吸収層が硬化される。

[0087] なお、上記焼成の各温度は、一条件を示したものであり、これに限られるものではない。例えば、ホットプレートの温度は段階的に上げてよいし、これらの加熱工程はグローブボックス中の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0088] その後、光吸収層の膜厚を測定し、所望の厚さよりも薄い場合には、再度基体上に光吸収層形成用塗布液を塗布し、焼成する。これらの工程を繰り返すことで、所望の厚さの光吸収層を得ることができる。

[0089] 以上のようにして、本実施形態のカルコパイライト系またはCZTS系太陽電池を製造することができる。そして、本実施形態の製造方法によって製造されたカルコパイライト系またはCZTS系太陽電池は、光吸収層形成用塗布液にヒドラジンが含まれていないので、プロセスの安全性が向上する。また、光吸収層形成用塗布液の保存安定性が長くなったので、製造プロセスへの制約が少なくなった。

[0090] 以上、本発明を実施形態に基づき説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

例えば、上記実施形態では、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、Cuとカルコゲンを、ヒドラジンが添加されたDMSOに溶解させ、得られた溶液に貧溶媒を加えることで再結晶させて得ているが、これに限定されず、どのようなヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体でも構わない。また、最終的には、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体が溶解されたDMSOを準備すれば足りるので、例えばCuとカルコゲンをヒドラジンが添加されたDMSOに溶解させ、その後残留ヒドラジンを除去して得た溶液を、そのまま利用しても構わない。

もっとも、上記実施形態のように、再結晶させて得たヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体は、DMSOへの溶解性が非常によいので、この錯体を用いることで、従来よりも精度のよい光吸収層形成用塗布液を調製することができる。

実施例

[0091] 以下、本発明の実施例について説明を行うが、本発明は、本実施例に制限を受けるものではない。

(実施例1)

実施例1では、以下の通りに、CZTS層形成用塗布液を調製した。

[0092] 金属Cu (383.0mg, 6.03mmol) を2~4当量のSe (4当量: 1903.2mg, 24.10mmol) とDMSO中 (10ml) にて金属Cuに対し2当量のヒドラジン (378 μ l, 12.05mmol) 存在下、室温で3日~1週間攪拌した後、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、0.2 μ m PTFEフィルタにてろ過した。

ろ過液にIPA (合計20ml) を徐々に加え再結晶させることで黒色のヒドラジン配位Cu-Se錯体 (2424mg) を得た。

[0093] 得られたヒドラジン配位Cu-Se錯体について、TGA 2950 (TA Instruments社製) を用いて、昇温速度2 $^{\circ}$ C/分にて熱重量分析 (TGA) を行った。結果を図2に示す。

図2に示されるように、第一段階目の重量減少では、錯体中に含まれるヒドラジン配位子が熱分解脱離および分解し、第二段階目ではセレン配位子が熱分解により脱離し、最終的な残渣としてCu_{2-x}Seが得られることが確認された。

[0094] また、TGAで残渣として得られたCu_{2-x}Seについて、X線回折分析を行った。結果を図3に示す。

PDF (Powder diffraction file) データベースと比較した結果、TGAの熱分解残渣物はCu_{2-x}Seであることが確認された。

- [0095] また、金属Sn (356 mg, 3.00 mmol) を3当量のSe (711 mg, 9.00 mmol) をヒドラジン中 (5 ml)、室温で1日~3日間攪拌した後、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、粗生成物を得た。DMSOにて生成物を抽出 (80°C, 1 hr) し、抽出液を0.2 µm PTFEフィルタでろ過し、その後、IPAを加え攪拌すると濃赤色生成物が沈殿するため上澄み液を除去し、IPAにて沈殿物を洗浄、乾燥することで、黄褐色のヒドラジン配位Sn-Se錯体 (1016 mg) を得た。
- [0096] セレン化亜鉛 (ZnSe, 460 mg, 4.02 mmol) と2~6当量のSe (5当量: 1588 mg, 20.11 mmol) とDMSO中 (8 ml) にてZnSeに対し2~4当量のヒドラジン (3当量: 12.07 mmol) 存在下、室温で3日~1週間攪拌した後、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、反応中間液を得る。これを室温~加温条件においてDMSOにて抽出 (加温時: 80°C, 1 hr) し、抽出液を0.2 µm PTFEフィルタでろ過し減圧条件下にて濃縮を行い、その後に得た濃縮液をろ過することでヒドラジン配位Zn前駆体溶液を調製した。
- [0097] その後、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位Sn-Se錯体と、ヒドラジン配位Zn-Se錯体をそれぞれDMSOに溶解させて、ヒドラジン配位Cu-Se錯体/DMSO溶液 (濃度: Cu₂Se換算78.4 mg/ml) (以下「溶液A」と称する)、ヒドラジン配位Sn-Se錯体/DMSO溶液 (濃度: SnSe₂換算178.2 mg/ml) (以下、「溶液B」と称する) およびヒドラジン配位Zn-Se錯体/DMSO溶液 (濃度: ZnSe換算12.4 mg/ml) (以下、「溶液C」と称する) を調製した。
- 次いで、溶液A (1.904 ml)、溶液B (1.255 ml) および溶液C (14.400 ml) を混合し、CZTS/DMSO前駆体溶液を調製した。
- [0098] そして、塗布液の塗布方法としては、ディップ法を採用し、焼成条件は、ホットプレートにて300°Cで1分間ソフトベークした後に、ホットプレー

トに蓋をして540℃で10分間アニーリングを行った。

[0099] 図4に成膜後のXRD (X線回折測定)の結果を示す。

2θ=約27°, 45° および53~54° にそれぞれ、CZTSの(112)面、(220)/(204)面、(312)/(116)面に相当する強いピークが確認された。これらはスパッタ法(R. A. Wibow o et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 1908-1913 (2007))や同時蒸着法(G. S. Babu et al, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 205305 (2008)およびG. S. Babu et al, Semiconductor Science and Technology, 23, 085023 (2008))などの真空法にて報告されているXRD測定結果と良い一致を示すことから、CZTS膜の生成を確認した。

[0100] (実施例2)

実施例1と同様の方法で、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位Sn-Se錯体と、ヒドラジン配位Zn-Se錯体を得た。その後、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位Sn-Se錯体と、ヒドラジン配位Zn-Se錯体をそれぞれDMSOに溶解させて、ヒドラジン配位Cu-Se錯体/DMSO溶液(濃度:Cu₂Se換算76.3mg/ml)(以下「溶液D」と称する)、ヒドラジン配位Sn-Se錯体/DMSO溶液(濃度:SnSe₂換算98.4mg/ml)(以下「溶液E」と称する)およびヒドラジン配位Zn-Se錯体/DMSO溶液(濃度:ZnSe換算15.9mg/ml)(以下「溶液F」と称する)を調製した。

[0101] 次いで、溶液D(4.412ml)、溶液E(5.00ml)および溶液F(14.084ml)を混合し、CZTS/DMSO前駆体溶液(a)を得た(300℃/1min+500℃/5minにて焼成した後に残留する固形分量6.95mg/ml)。

得られたCZTS/DMSO前駆体溶液(a) 15 mlを分取し、蒸留にて溶媒を留去してCZTS固形混合物を得た。これにDMSO 5 mlを添加し、濃縮CZTS/DMSO溶液を得た(300°C/1min+500°C/5minにて焼成した後に残留する固形分量100.40 mg/ml)。

[0102] そして、塗布液の塗布方法としては、スピコーティング法を採用し、焼成条件は、ホットプレートにて375°Cで1分間ソフトベークした後に、ホットプレートに蓋をして540°Cで10分間アニーリングを行った。

[0103] 図5に成膜後のXRD(X線回折測定)の結果を示す。

実施例1と同様、 $2\theta =$ 約 27° 、 45° および $53\sim 54^\circ$ にそれぞれ、CZTSの(112)面、(220)/(204)面、(312)/(116)面に相当する強いピークが確認される。これらはスパッタ法(R. A. Wibowo et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 1908-1913 (2007))や同時蒸着法(G. S. Babu et al, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 205305 (2008)およびG. S. Babu et al, Semiconductor Science and Technology, 23, 085023 (2008))などの真空法にて報告されているXRD測定結果と良い一致を示すことから、CZTS膜の生成を確認した。

[0104] また、上記CZTS膜を成膜後、CdS層をCBD法(Chemical Bath Deposition)にて成膜したのち、その上層にスパッタ法にてZnOおよび透明電極層(ITO)を成膜した。得られた膜の電子顕微鏡(SEM)による断面図を図6に示す。

[0105] (実施例3)

[金属カルコゲン錯体の調製]

金属Cu(383.0 mg, 6.03 mmol)と、4当量のSe(1903.2 mg, 24.10 mmol)を、金属Cuに対して2当量の無水

ヒドラジン (378 μ l, 12.05 mmol) が添加された DMSO 中 (10 ml) で、3日攪拌して溶解させ、その後、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、0.2 μ m PTFE フィルタにてろ過した。そして、ろ過液に IPA (合計 20 ml) を徐々に加え再結晶させることで黒色のヒドラジン配位 Cu-Se 錯体 (2424 mg) を得た。

[0106] また、セレン化 In (964.9 mg, 2.07 mmol) と、1当量の Se (1645.2 mg, 2.07 mmol) を、無水ヒドラジン (5 ml) に添加して、室温で3日攪拌した後に、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。その後に、粗生成物を DMSO にて抽出し、抽出液を 0.2 μ m PTFE フィルタにてろ過し、濃縮した。そして、濃縮液に IPA を加え、攪拌すると濃赤色生成物が沈殿するため、上澄み液を除去し、IPA にて沈殿物を洗浄、乾燥することで濃赤色のヒドラジン配位 In-Se 錯体 (838.2 mg) を得た。

[0107] また、金属 Ga (418.3 mg, 6.00 mmol) と、2当量の Se (947.5 mg, 12.00 mmol) を、無水ヒドラジン (5 ml) に添加して、室温で1週間攪拌した後に、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。その後に、粗生成物を DMSO にて抽出し、抽出液を 0.2 μ m PTFE フィルタにてろ過し、濃縮した。そして、濃縮液に IPA (20 ml) を加え、攪拌すると褐色生成物が沈殿するため、上澄み液を除去し、IPA にて沈殿物を洗浄、乾燥することで濃褐色のヒドラジン配位 Ga-Se 錯体 (428.7 mg) を得た。

[0108] また、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3 ; 1208.3 mg, 2.51 mmol) を2当量の Se (397.3 mg, 5.03 mmol) とヒドラジン中 (5 ml)、室温で3日~1週間攪拌した後、窒素流通下で残留ヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。DMSO にて生成物を抽出 (DMSO 5 ml \times 2) し、抽出液を 0.2 μ m PTFE フィルタでろ過し、ろ過液に IPA (合計 10 ml) を徐々に加え再結晶させることで黒色のヒドラジン配位 Sb-Se 錯体 (90 mg) を得た。

[0109] [C I G S 塗布液の調製]

前述の方法にて調製・単離したヒドラジン配位Cu-Se錯体(170.9 mg)にDMSO(2.6 ml)を加え、室温にて一晩攪拌し、ヒドラジン配位Cu-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下「溶液G」と称する)。

[0110] また、前述の方法にて調製・単離したヒドラジン配位In-Se錯体(178.5 mg)にDMSO(2.3 ml)を加え、80~120℃にて1時間攪拌し、ヒドラジン配位In-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下「溶液H」と称する)。

[0111] また、前述の方法にて調製・単離したヒドラジン配位Ga-Se錯体(98.9 mg)にDMSO(1.5 ml)を加え、80~120℃にて1時間攪拌し、ヒドラジン配位Ga-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下、「溶液I」と称する)。

[0112] 次いで、前記溶液G(2.61 ml)、前記溶液H(1.98 ml)および前記溶液I(0.77 ml)を混合し、C I G S / D M S O 前駆体溶液を得た。

[0113] (実施例4)

[C I G S 塗布液の調製]

実施例3の[金属カルコゲン錯体の調製]にて調製・単離したヒドラジン配位Cu-Se錯体(2167 mg)にDMSO(12.6 ml)を加え、室温にて一晩攪拌し、ヒドラジン配位Cu-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下「溶液J」と称する)。

[0114] また、実施例3の[金属カルコゲン錯体の調製]にて調製・単離したヒドラジン配位In-Se錯体(2376 mg)およびヒドラジン配位Ga-Se錯体(629 mg)にDMSO(11.23 ml)を加え、80~120℃にて1時間攪拌し、ヒドラジン配位In-Se錯体+ヒドラジンGa-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下「溶液K」と称する)。

[0115] また、実施例3の[金属カルコゲン錯体の調製]にて調製・単離したヒド

ラジン配位Sb-Se錯体(11mg)にDMSO(1.5ml)を加え、室温にて一晩攪拌し、ヒドラジン配位Sb-Se錯体/DMSO溶液を得た(以下、「溶液L」と称する)。

[0116] また、 Na_2Se (255.4mg, 2.04mmol)に2当量のSe(322.8mg, 4.09mmol)を加え、DMSO中(10ml)にて室温で3日~1週間攪拌した後、均一な黒色溶液を得た(以下「溶液Mと称する」)。

[0117] 次いで、前記溶液J(12.120ml)、前記溶液K(11.230ml)、前記溶液L(2.711ml)および前記溶液M(0.014ml)を混合し、CIGS/DMSO前駆体溶液を得た。

[0118] [太陽電池の製造]

(実施例5)

実施例3の[金属カルコゲン錯体の調製]にて調製・単離したヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位In-Se錯体と、ヒドラジン配位Ga-Se錯体をDMSOに溶解させて、光吸収層形成用塗布液を調製した。

この塗布液は、0.3mol/lのCIGS/DMSO溶液となるようにし、混合モル比が、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.92$ 、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})=0.72$ 、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.28$ となるように調製した。

また、Sbの添加量は、 $\text{Sb}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})\times 100=0.1$ モル%となるようにし、Na添加量は、 $\text{Na}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})\times 100=0.05$ モル%となるようにした。

[0119] そして、塗布液の塗布方法としては、スピコーティング法を採用し、焼成条件は、300℃で5分間ソフトベークした後、540℃で5分間アニーリングを行った。

また、基板から順に、基板、Mo層、CIGS層(光吸収層)、CdS層、i-ZnO層、ITO層、Al層、Ni層、MgF₂層となるように太陽電池を製造した。

このようにして製造した太陽電池のデバイス評価の結果を表1に示す。

[0120] (実施例6)

実施例6では、実施例3の[金属カルコゲン錯体の調製]において、ヒドラジン配位Cu-Se錯体とヒドラジン配位Ga-Se錯体の調製で無水ヒドラジンの代わりにヒドラジン-水和物を用いた以外は、実施例5と同様に光吸収層形成用塗布液を調製した。

そして、塗布液の塗布方法としては、スピコーティング法を採用し、焼成条件は、300℃で5分間ソフトベークした後に、600℃で5分間アニーリングを行った。

また、基板から順に、基板、Mo層、CIGS層(光吸収層)、CdS層、i-ZnO層、ITO層、Al-Ni層となるように太陽電池を製造した。

このようにして製造した太陽電池のデバイス評価の結果を表1に示す。

[0121] (比較例1)

比較例1では、再沈殿や再結晶をすることなく、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位In-Se錯体と、ヒドラジン配位Ga-Se錯体を粗生成物として得た後に、これらをモノエタノールアミンが加えられたDMSO溶液に溶解させて、光吸収層形成用塗布液を調製した。

[0122] この塗布液は、0.1mol/lのCIGS-DMSO/モノエタノールアミン溶液(3:1)となるようにし、混合モル比が、 $Cu / (In + Ga) = 0.92$ 、 $In / (In + Ga) = 0.72$ 、 $Ga / (In + Ga) = 0.28$ となるように調製する。

[0123] 塗布液の塗布方法としては、スピコーティング法を採用し、焼成条件は、170℃で5分間ソフトベークした後に、更に190℃で5分間ソフトベークした後に、490℃で30分間アニーリングを行った。

また、基板から順に、基板、Mo層、CIGS層(光吸収層)、CdS層、i-ZnO層、ITO層、Al-Ni層、MgF₂層となるように太陽電池を製造した。

このようにして製造した太陽電池のデバイス評価の結果を表1に示す。

[0124] (比較例2)

比較例2では、再沈殿や再結晶をすることなく、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン配位In-Se錯体と、ヒドラジン配位Ga-Se錯体を粗生成物として得た後に、これらをDMOS溶液に加えた。しかし、ヒドラジン配位In-Se錯体と、ヒドラジン配位Ga-Se錯体は、十分にはDMOS溶液に溶解しないため、化合物が析出した結果、光吸収層形成用塗布液を調製することができなかった。

[0125] [表1]

評価条件	変換効率 (%)	FF(%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
実施例5	6.03	56.5	417	25	7.7	502
実施例6	6.76	58.4	490	23.8	9.6	432
比較例1	0.21	36.7	0.193	3.022	67.4	305.3

[0126] なお、表1において、FFは、曲線因子のことを指しており、太陽電池の最大出力を（開放電圧×短絡電流）で割った値を示している。Vocは、開放電圧のことを指しており、光照射時において端子を開放させたときに得られる電圧で、太陽電池の最大電圧を示している。Jscは、短絡電流のことを指しており、光照射時において端子を短絡させたときに得られる電流で、太陽電池の最大電流を示している。また、Rsは、直列抵抗を、Rshは、並列抵抗を指している。

[0127] 実施例5および6では、太陽電池特性を確認しており、本発明のヒドラジン配位Cu錯体がCIGS型太陽電池の光吸収層作成の前駆体として使用できることを確認した。

また、比較例1ではアミン類を添加することにより、太陽電池効率が下がることを示唆しており、アミン類は添加されていないことが望ましいことを確認した。

[0128] (実施例7)

実施例1と同様の方法で、ヒドラジン配位Cu-Se錯体と、ヒドラジン

配位 Sn-S e 錯体と、ヒドラジン配位 Zn-S e 錯体を得た。その後、ヒドラジン配位 Cu-S e 錯体と、ヒドラジン配位 Sn-S e 錯体と、ヒドラジン配位 Zn-S e 錯体を DMSO に溶解させて、光吸収層形成用塗布液を調製した。

この塗布液は、混合モル比が、 $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.81$ 、 $\text{Zn} / \text{Sn} = 1.22$ となるように調製した。

[0129] そして、塗布液の塗布方法としては、スピコーティング法を採用し、焼成条件は、 325°C で1分間ソフトベークした後に、 450°C で10分間アニーリングを行った。

また、基板から順に、基板、 Mo 層、 CZTS 層（光吸収層）、 CdS 層、 ZnO 層、 ITO 層、 Ni-Al 層、 MgF_2 となるように太陽電池を製造した。

このようにして製造した太陽電池のデバイス評価の結果を表2に示す。

[0130] [表2]

評価条件	変換効率 (%)	FF(%)	Voc (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
実施例7	2.30	44.0	258.0	20.3	9.5	110.5

[0131] 実施例7では、太陽電池特性を確認しており、本発明のヒドラジン配位 Cu 錯体が CIGS 型太陽電池の光吸収層作成の前駆体として使用できることを確認した。

符号の説明

- [0132]
- 1 太陽電池
 - 2 基板
 - 3 第1の電極
 - 4 CIGS 層（光吸収層）
 - 5 バッファ層
 - 6 $i\text{-ZnO}$ 層
 - 7 第2の電極

請求の範囲

- [請求項1] CuまたはCu₂Seとカルコゲンとを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシド中で反応させ、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過することで得られるヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体。
- [請求項2] 前記貧溶媒が、アルコール系溶媒である請求項1に記載のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体。
- [請求項3] 前記カルコゲンが、硫黄またはセレンである請求項1または2に記載のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体。
- [請求項4] CuまたはCu₂Seとカルコゲンとを、ヒドラジン存在下、アミン系溶媒を含有せずジメチルスルホキシドに溶解させる工程と、得られた溶液に貧溶媒を加えるもしくは濃縮およびろ過する工程を含むヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体の製造方法。
- [請求項5] 前記貧溶媒が、アルコール系溶媒である請求項4に記載のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体の製造方法。
- [請求項6] 前記カルコゲンが、硫黄またはセレンである請求項4または5に記載のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体の製造方法。
- [請求項7] カルコパイライト系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる塗布液であって、
請求項1～3のいずれか一項に記載のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体とを、ジメチルスルホキシドに溶解させてなることを特徴とする光吸収層形成用塗布液。
- [請求項8] 前記光吸収層形成用塗布液が、アミン系溶媒を含有しない請求項7に記載の光吸収層形成用塗布液。
- [請求項9] 前記ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体が、InまたはIn₂Se₃とカルコゲンとを、ヒドラジンに添加して第1の粗生成物を得た後に、該第1の粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出し、得られ

た溶液に貧溶媒を加えることで得られたものである請求項 7 または 8 に記載の光吸収層形成用塗布液。

[請求項10] 前記ヒドラジン配位 Ga カルコゲニド錯体が、Ga とカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物を得た後に、該粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えることで得られたものである請求項 7 ～ 9 のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液。

[請求項11] 前記貧溶媒が、アルコール系溶媒である請求項 7 ～ 10 のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液。

[請求項12] 前記カルコゲンが、硫黄またはセレンである請求項 7 ～ 11 のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液。

[請求項13] カルコパイライト系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる塗布液の製造方法であって、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のヒドラジン配位 Cu カルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体と、ヒドラジン配位 Ga カルコゲニド錯体とを、ジメチルスルホキシドに溶解させることを特徴とする光吸収層形成用塗布液の製造方法。

[請求項14] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のヒドラジン配位 Cu カルコゲニド錯体が溶解されたジメチルスルホキシドからなる第 1 溶液を準備する工程と、

ヒドラジン配位 In カルコゲニド錯体をジメチルスルホキシドに溶解させて第 2 溶液を調製する工程と、

ヒドラジン配位 Ga カルコゲニド錯体をジメチルスルホキシドに溶解させて第 3 溶液を調製する工程と、

前記第 1 溶液と、前記第 2 溶液と、前記第 3 溶液と、を混合する工程と、を有する請求項 13 に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

[請求項15] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のヒドラジン配位 Cu カルコゲ

ニド錯体が溶解されたジメチルスルホキシドからなる溶液（I'）を準備する工程と、

ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体とヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体と、をジメチルスルホキシドに溶解させて溶液（II'）を調製する工程と、

前記溶液（I'）と前記溶液（II'）と、を混合する工程と、を有する請求項13に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

[請求項16]

InまたはIn₂Se₃とカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物を得た後に、該粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えることで、前記ヒドラジン配位Inカルコゲニド錯体を得る請求項13～15のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

[請求項17]

Gaとカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物を得た後に、該粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えることで、前記ヒドラジン配位Gaカルコゲニド錯体を得る請求項13～16のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

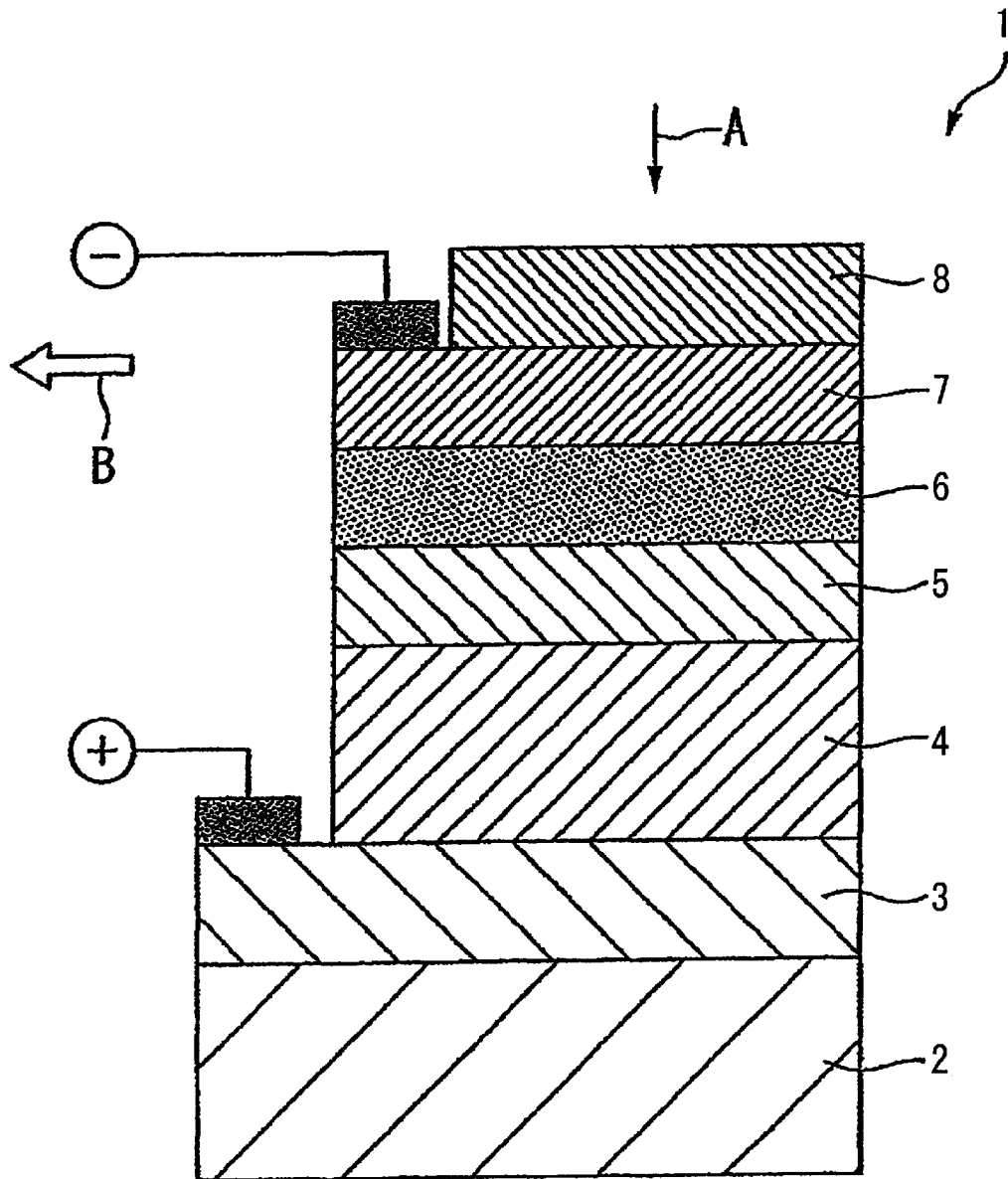
[請求項18]

前記貧溶媒が、アルコール系溶媒である請求項13～17のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

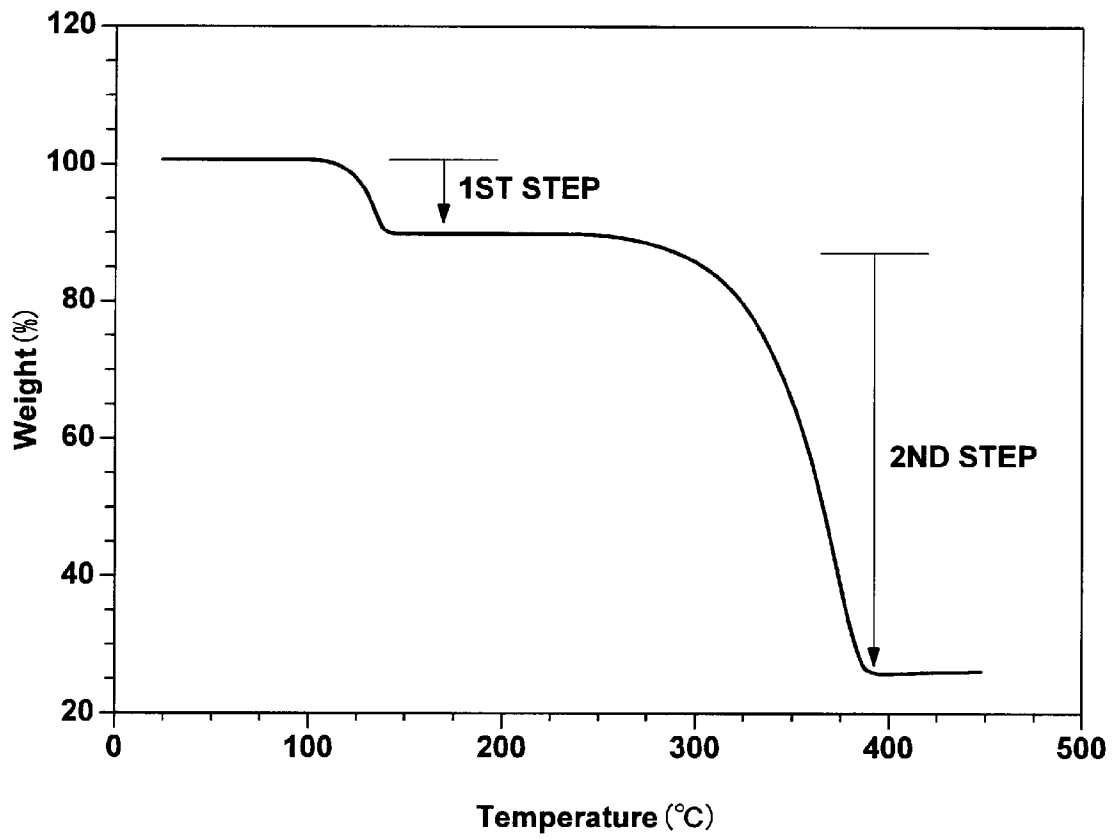
[請求項19]

前記カルコゲンが、硫黄またはセレンである請求項16～18のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

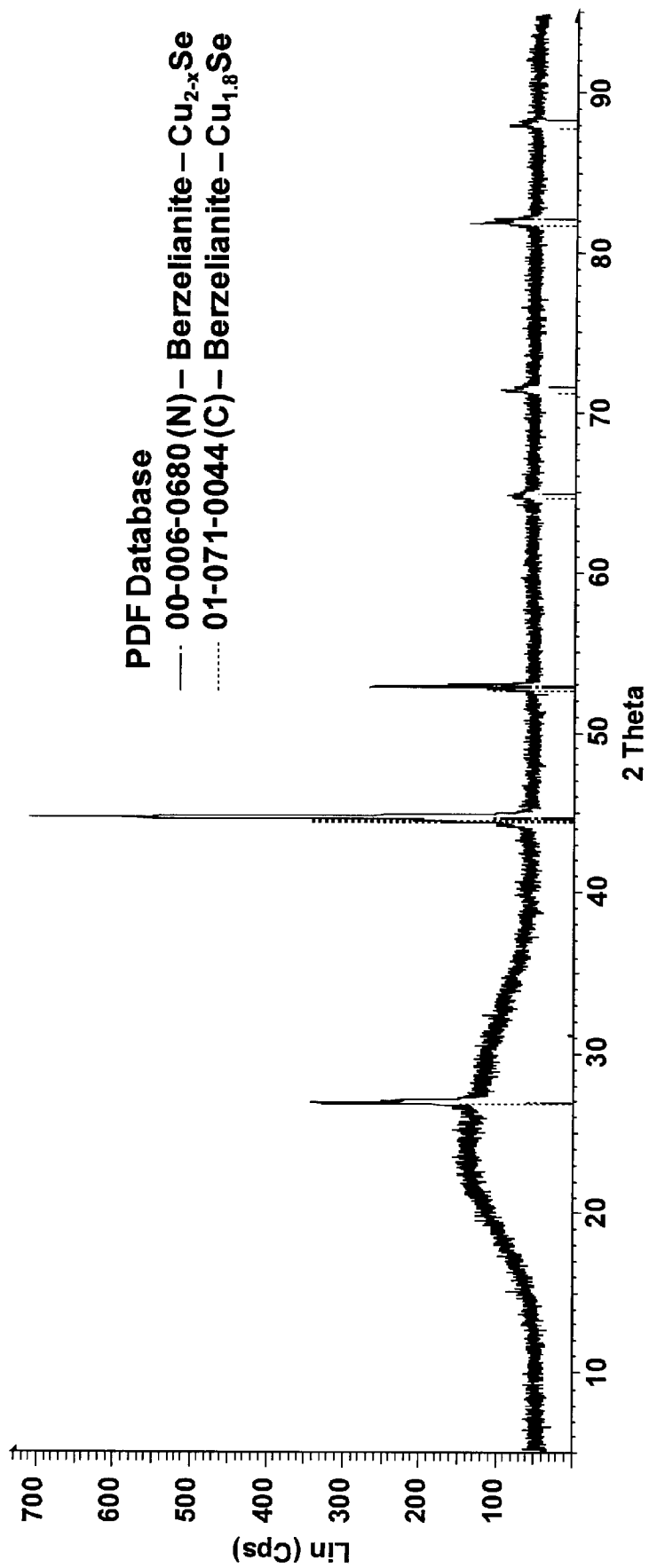
[図1]



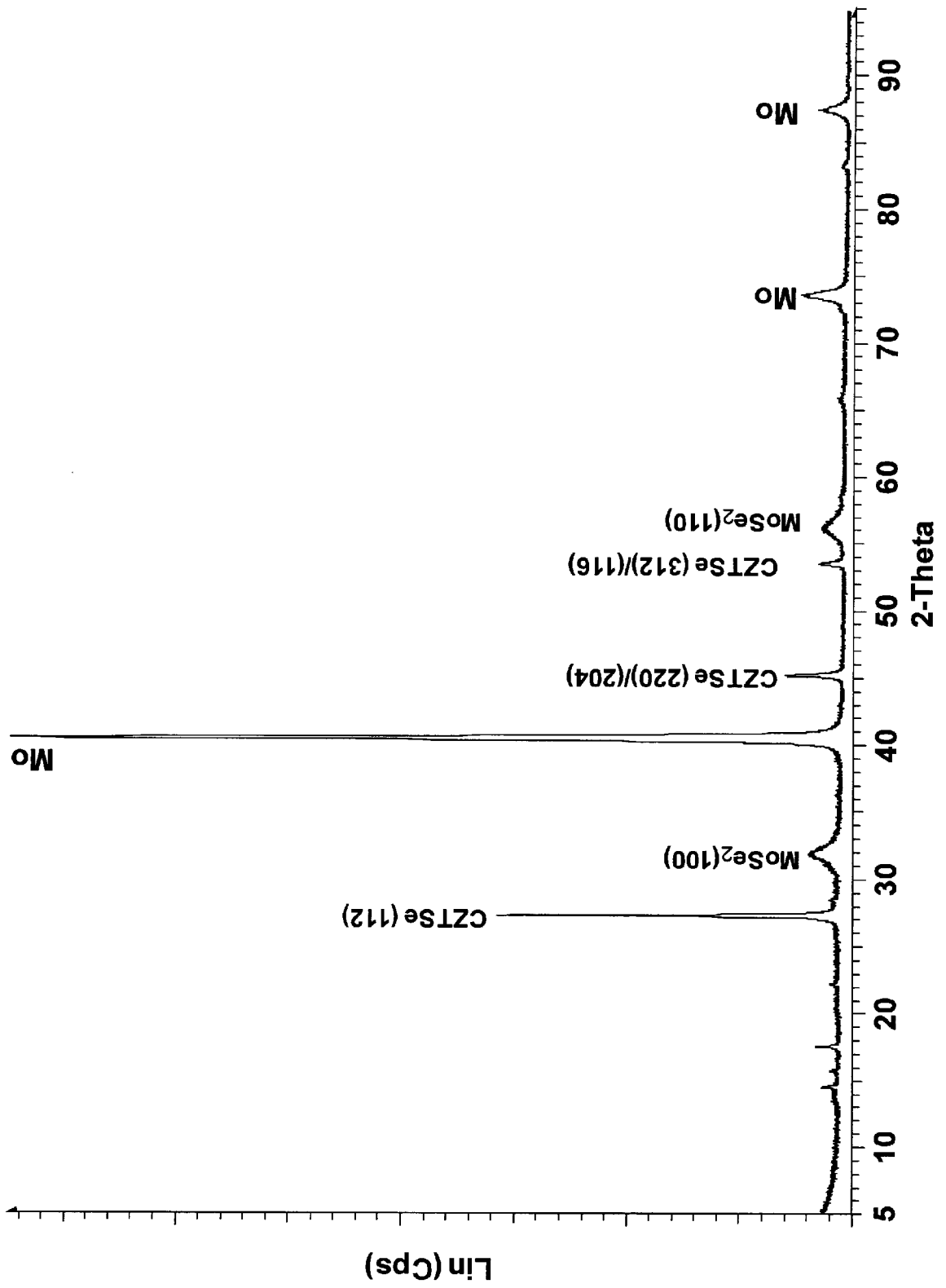
[圖2]



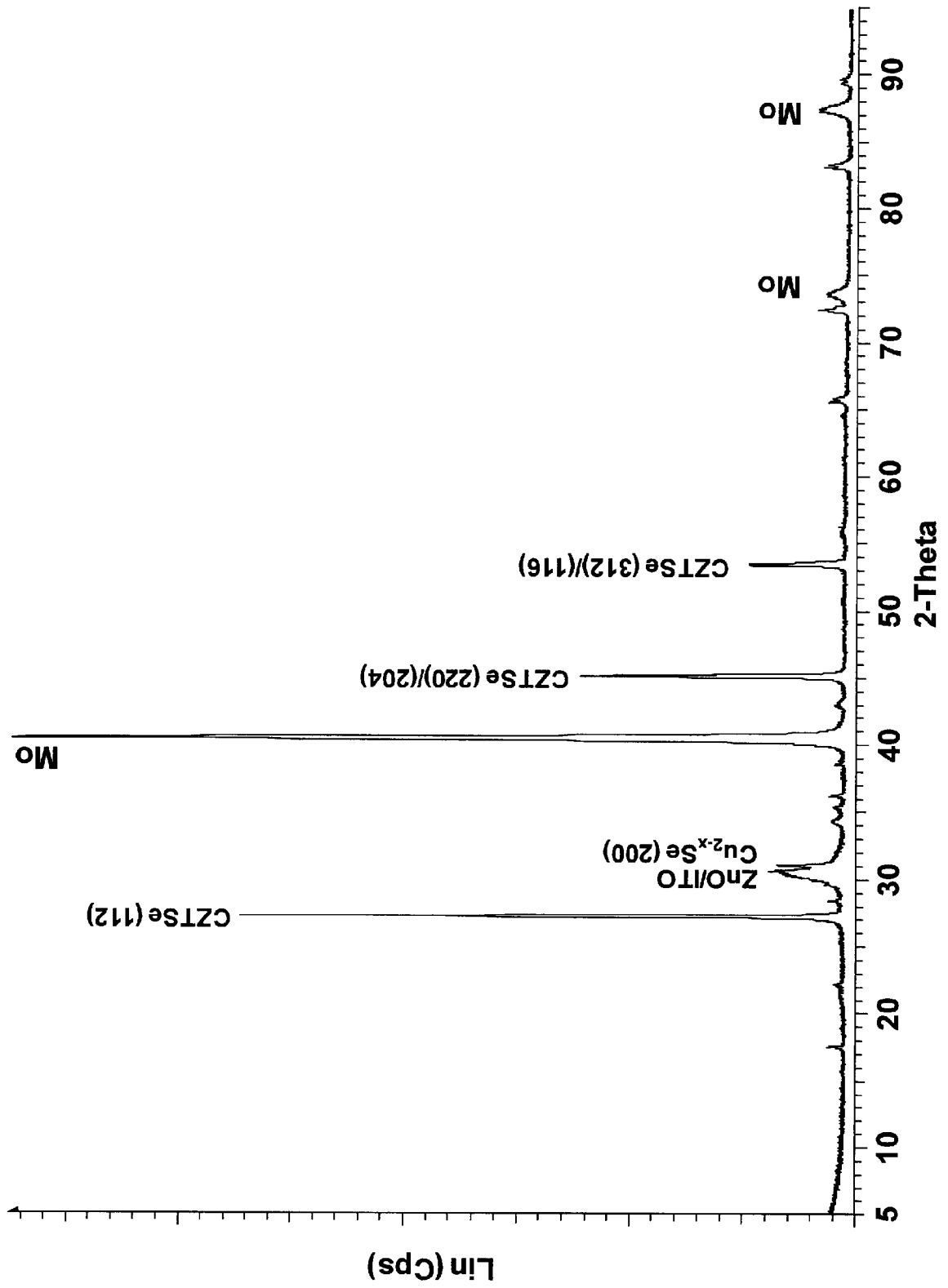
[圖3]



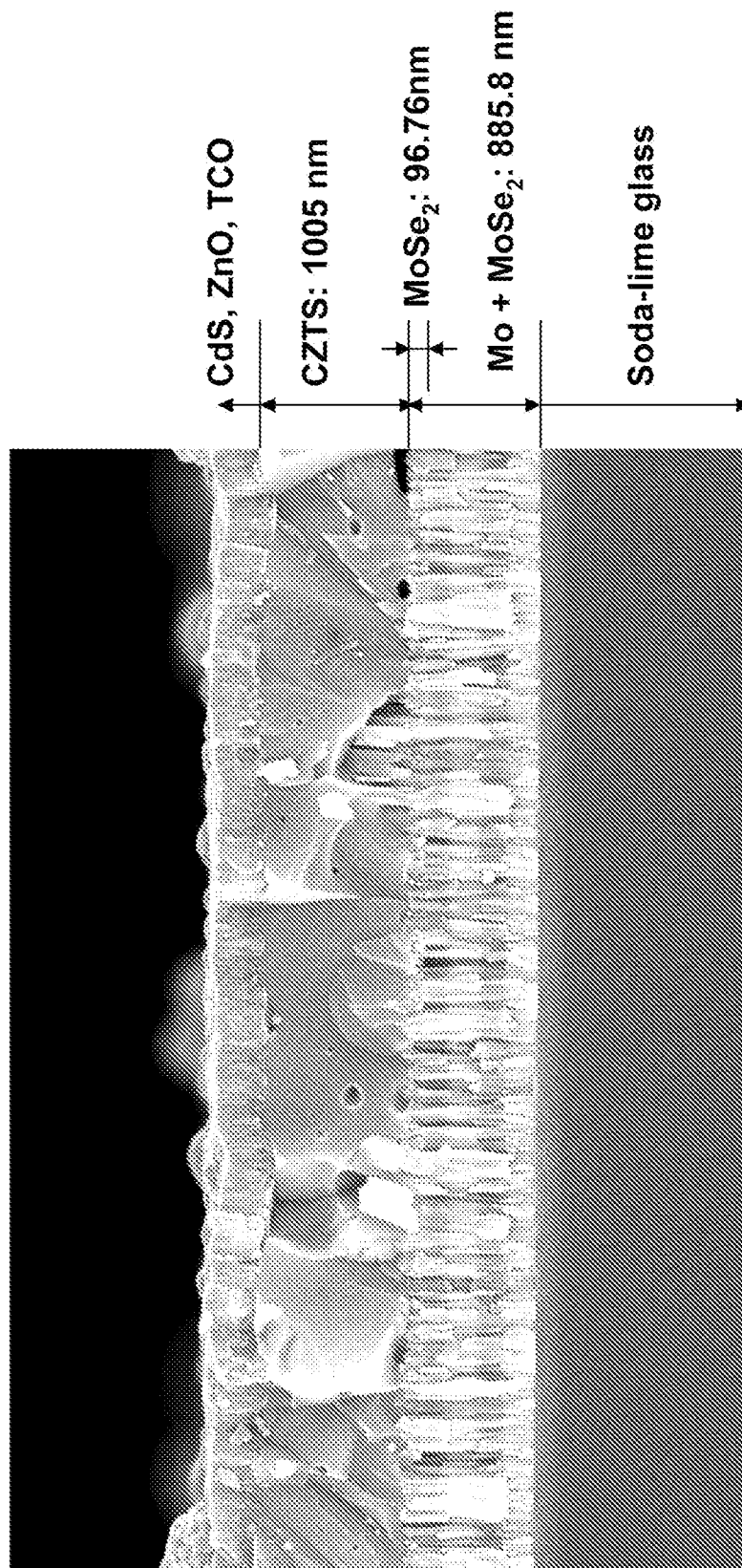
[圖4]



[図5]



[圖6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

H01L31/04-31/078, H01L21/208, H01L21/368

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 6379585 B1 (Aron Vecht, David Williams), 30 April 2002 (30.04.2002), entire text; all drawings & GB 9711799 A & EP 1003690 A1 & WO 1998/055395 A1	1-6 7-19
X A	JP 2010-530624 A (International Business Machines Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), entire text; all drawings & US 2008/0314738 A1 & EP 2176896 A1 & WO 2008/155251 A1 & KR 10-2009-0119837 A & CN 101681993 A	1-3 4-19

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
27 June, 2012 (27.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-91228 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 06 May 2011 (06.05.2011), entire text; all drawings (Family: none)	7-19 1-6
A	JP 2005-51224 A (International Business Machines Corp.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text; all drawings & US 2005/0009229 A1 & KR 10-2005-0007120 A & CN 1595677 A & TWB 00I297905	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 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 (IPC)) Int.Cl. H01L31/04 - 31/078, H01L21/208, H01L21/368										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	US 6379585 B1 (Aron Vecht, David Williams) 2002.04.30, 全文、全図	1-6								
Y	& GB 9711799 A & EP 1003690 A1 & WO 1998/055395 A1	7-19								
X	JP 2010-530624 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・ コーポレーション)	1-3								
A	2010.09.09, 全文、全図 & US 2008/0314738 A1 & EP 2176896 A1 & WO 2008/155251 A1 & KR 10-2009-0119837 A & CN 101681993 A	4-19								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.06.2012	国際調査報告の発送日 10.07.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 佐藤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4753								

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 2011-91228 A (富士フィルム株式会社) 2011.05.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	7-19
A		1-6
A	JP 2005-51224 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・ コーポレーション) 2005.02.24, 全文、全図 & US 2005/0009229 A1 & KR 10-2005-0007120 A & CN 1595677 A & TWB 00I297905	1-19