

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-124285

(P2012-124285A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 E	5 F 0 8 8
HO 1 L 31/0264 (2006.01)	HO 1 L 31/08 L	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-272950 (P2010-272950)	(71) 出願人	000003218
(22) 出願日	平成22年12月7日 (2010.12.7)		株式会社豊田自動織機
			愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
		(71) 出願人	000003609
			株式会社豊田中央研究所
			愛知県長久手市横道41番地の1
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100140578
			弁理士 沖田 英樹

最終頁に続く

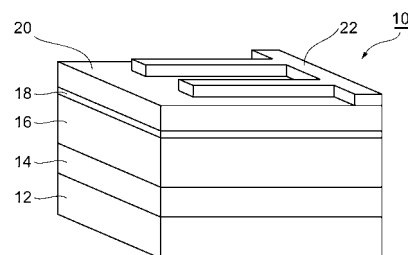
(54) 【発明の名称】 光電素子

(57) 【要約】

【課題】 C Z T S 等の硫化物系化合物半導体を含む光吸収層と、 C d S を含むバッファ層とを組み合わせた光電素子において、可視光領域の長波長側における量子効率の更なる向上を図ること。

【解決手段】 p 型半導体層である光吸収層 1 6 と、バッファ層 1 8 と、窓層 2 0 と、を備える光電素子 1 0。光吸収層 1 6 が、 C u、 Z n、 S n 及び S を含む硫化物系化合物半導体の膜であり、バッファ層 1 8 が、カドミウム塩、チオウレア基を有する化合物及びこれらが溶解している水を含み、チオウレア基のカドミウムに対するモル比が 5 ~ 4 0 であるアルカリ性の反応液を用いた C B D 法により形成された C d S 膜を有する。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

p型半導体層である光吸収層と、バッファ層と、窓層と、を備え、前記光吸収層、前記バッファ層及び前記窓層がこの順に設けられている光電素子において、

前記光吸収層が、Cu、Zn、Sn及びSを含む硫化物系化合物半導体の膜であり、

前記バッファ層が、カドミウム塩、チオウレア基を有する化合物及びこれらが溶解している水を含み、チオウレア基のカドミウムに対するモル比が5～40であるアルカリ性の反応液を用いたCBD法により形成されたCdS膜を有する、光電素子。

## 【請求項 2】

前記アルカリ性の反応液がアンモニアを更に含む、請求項 1 に記載の光電素子。

10

## 【請求項 3】

Cu、Zn、Sn及びSを含む硫化物系化合物半導体の膜である光吸収層上にバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層の前記光吸収層とは反対側に窓層を形成する工程と、  
を備え、

前記バッファ層を形成する工程が、カドミウム塩、チオウレア基を有する化合物及びこれらが溶解している水を含み、チオウレア基のカドミウムに対するモル比が5～40であるアルカリ性の反応液を用いたCBD法によりCdS膜を形成することを含む、  
光電素子の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光電素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光電素子は、光量子のエネルギーを何らかの物理現象を介して電気的信号に変換（光電変換）する。光電素子は、太陽電池、光導電セル、フォトダイオード及びフォトトランジスタ等に用いられる。

## 【0003】

太陽電池は、光電素子の一種であり、太陽光線の光エネルギーを電気エネルギーに効率よく変換することができる。一般的な太陽電池は、p型半導体層とn型半導体層とが接合された構造を有する。太陽電池に用いられるp型半導体としては、単結晶Si、多結晶Si、アモルファスSi、GaAs、InP、CdTe、CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>（CIGS）、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>（CZTS）等が知られている。これらの中でも、CIGS及びCZTSに代表されるカルコゲナイト系の化合物半導体は、光吸収係数が大きいいため、低コスト化に有利な薄膜化が可能である。特に、CIGSを用いた薄膜太陽電池は変換効率が高く、多結晶Siを超える変換効率も得られている。しかしながら、CIGSは、環境負荷の高い元素及び希少元素を含んでいるという問題がある。一方、CZTSは、太陽電池に適したバンドギャップエネルギー（1.4～1.5 eV）を有しながら、環境負荷の高い元素及び希少元素を含まず、材料資源が豊富で低コストで製造できることから、近年注目されている（例えば、特許文献1）。CZTS等の硫化物系化合物半導体を光吸収層に用いた光電素子において、CdS膜をバッファ層として設けることにより、ある程度高い発電効率を達成し得る。

30

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2009-26891号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0005】

しかしながら、CZTS等の硫化物系化合物半導体を含む光吸収層と、CdSを含むバッファ層とを組み合わせた光電素子は、可視光領域の長波長側における量子効率が高く、この点で更なる改善が望まれる。

## 【0006】

そこで、本発明は、CZTS等の硫化物系化合物半導体を含む光吸収層と、CdSを含むバッファ層とを組み合わせた光電素子において、可視光領域の長波長側における量子効率の更なる向上を図ることを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、p型半導体層である光吸収層と、バッファ層と、窓層と、を備え、光吸収層、バッファ層及び窓層がこの順に設けられている光電素子に関する。本発明に係る光電素子において、光吸収層は、Cu、Zn、Sn及びSを含む硫化物系化合物半導体の膜であり、バッファ層は、バッファ層が、カドミウム塩、チオウレア基を有する化合物及びこれらが溶解している水を含み、チオウレア基のカドミウムに対するモル比が5～40であるアルカリ性の反応液を用いたCBD法により形成されたCdS膜を有する。

## 【0008】

別の側面において、本発明は、Cu、Zn、Sn及びSを含む硫化物系化合物半導体の膜である光吸収層上にバッファ層を形成する工程と、バッファ層の光吸収層とは反対側に窓層を形成する工程と、を備える光電素子の製造方法に関する。本発明に係る製造方法において、バッファ層を形成する工程は、カドミウム塩、チオウレア基を有する化合物及びこれらが溶解している水を含み、チオウレア基のカドミウムに対するモル比が5～40であるアルカリ性の反応液を用いたCBD法によりCdS膜を形成することを含む。

## 【0009】

カドミウム塩とチオウレア基を有する化合物とを含む反応液を用いたCBD法によりCdS膜を形成する場合、カドミウムに対するチオウレア基のモル比を大きくするのが一般的である。本発明者らの鋭意検討の結果、CZTS等の硫化物系化合物半導体を含む光吸収層を備える光電素子において、CdSを含むバッファ層をCBD法により形成し、CBD法に用いる反応液におけるチオウレア基の比率を比較的小さいレベルに調整することにより、可視光領域における量子効率が向上することが明らかとなった。

## 【0010】

上記アルカリ性の反応液は、アンモニアを更に含むことが好ましい。反応液がアンモニアを含むと、反応液中に $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ 及び $Cd(OH)_2$ が含まれる状態となるため、Cdが均一に溶解しやすい。反応液にアンモニアが含まれない場合、反応液から $Cd(OH)_2$ が析出し易くなるため、Cdを均一に分散することが困難になる傾向がある。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、CZTS等の硫化物系化合物半導体を含む光吸収層と、CdSを含むバッファ層とを組み合わせた光電素子において、可視光領域の長波長側における量子効率の更なる向上を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】光電素子の一実施形態を示す斜視図である。

【図2】量子効率と波長との関係を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

## 【0014】

図1は、光電素子の一実施形態を示す斜視図である。図1に示す光電素子10は、基板12と、基板12上に設けられた下部電極14と、下部電極14上に設けられた光吸収層16と、光吸収層16上に設けられたバッファ層18と、バッファ層18上に設けられた窓層20と、窓層20上に設けられた上部電極22とを備える。光吸収層16、バッファ層18及び窓層20はこの順に積層されている。

#### 【0015】

基板12は、その上に形成される各部材を支持する。基板12は、導電体であってもよいし、絶縁体であってもよい。基板12は、好ましくは、石英ガラス、ノンアルカリガラス、及び低アルカリガラス(LAG)、並びに、金属、半導体、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、珪化物、炭素、又はこれらの組み合わせから選ばれる材料の板状体である。

10

#### 【0016】

下部電極14は、電気伝導度が高く、且つ、基板12との密着性が良好な材料によって形成される。下部電極14は、例えば、Mo、In-Sn-O、In-Zn-O、ZnO:B、SnO<sub>2</sub>:F、SnO<sub>2</sub>:Sb及びTiO<sub>2</sub>:Nbから選ばれる材料から形成される。「ZnO:B」の表記は、BによりドーパされたZnOを意味する。他も同様である。基板12としてガラス基板を用いる場合、密着性、電気伝導度、入射光の反射率、硫化のしにくさの観点から、Moが好ましい。

#### 【0017】

光吸収層16は、Cu、Zn、Sn及びSを含む硫化物系化合物半導体を含むp型半導体層である。硫化物系化合物半導体としてはCu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)が好ましい。CZTSは大きな光吸収係数を有することから、CZTSを用いると光吸収層16の厚さを極めて薄くすることができる。光吸収層16は、一般に薄膜であるが、粒子の凝集体であってもよい。光吸収層16の厚さは0.3µm~2µmが好ましい。

20

#### 【0018】

CZTSにおけるCuの比率は、化学量論組成よりも僅かに小さいことが、高い変換効率が得られることから好ましい。具体的には、Cu/(Zn+Sn)は、原子比で好ましくは0.69~0.99、より好ましくは0.8~0.9である。

#### 【0019】

バッファ層18は、実質的にCdSからなるCdS膜である。このCdS膜は、カドミウム塩(酢酸カドミウム等)と、チオウレア基を有する化合物と、アンモニアと、これらが溶解している水とを含むアルカリ性の反応液に光吸収層16を浸漬するCBD法により形成することができる。形成されたCdS膜は、加熱により乾燥されることが好ましい。

30

#### 【0020】

CdS膜を形成するためのCBD用の反応液において、カドミウムのチオウレア基に対するモル比は5~40である。可視光領域の量子効率向上の観点から、このモル比はより好ましくは30以下である。このモル比が低いと量子効率が向上する傾向にあるが、低すぎると成膜が困難になる可能性がある。したがって、このモル比は好ましくは10以上、より好ましくは20以上である。

#### 【0021】

CdS膜は、チオウレア基を有する化合物に由来すると考えられる、シアノ基を有する化合物を含むことがある。CdS膜におけるシアノ基の濃度は、CBD用の反応液におけるカドミウムのチオウレア基に対するモル比に依存して変化する可能性がある。

40

#### 【0022】

チオウレア基を有する化合物は、水溶性であることが好ましい。具体的には、チオウレア及び/又はチオアセトアミドが好ましい。

#### 【0023】

CdS膜の厚さは、好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上である。CdS膜の厚さをこれら数値範囲内に制御することにより、より高い発電効率が得られる。CdS膜の厚さは、成膜のための浸漬時間により調整することができる。例えば、溶液温度が80℃の場合には、好適な厚さのCdS膜を形成するための浸漬時間は、7~20分

50

程度である。

【0024】

窓層20は、主として、表面での再結合を防止するために設けられる光透過性の層である。窓層20は、低抵抗であり、可視から近赤外領域の光の大半を透過する。

【0025】

窓層20は、例えば、 $Zn_xMg_{1-x}O$  (ZMO) : Ga (xは0を超えて1未満の数値)、 $ZnO : B$ 、 $ZnO : Al$  (AZO)、 $In-Sn-O$ 、 $In-Zn-O$ 、 $SnO_2 : Sb$ 、 $TiO_2 : Nb$ 、及び $ZnO : Ga$  (GZO) から選ばれる半導体から構成される膜である。

【0026】

上部電極22は、窓層20で集めた電流を効率よく外部に取り出すために設けられる。なお、光電素子の形態によっては必ずしも上部電極22は必要とされない。上部電極22の材料としては、Al、Cu、Ag、及びAu等が挙げられ、Alが好ましい。上部電極22は、Al、Cu、Ag及びAuから選ばれる1種以上の金属を含む合金であってもよい。このような合金としては、具体的には、Al-Ti合金、Al-Mg合金、Al-Ni合金、Cu-Ti合金、Cu-Sn合金、Cu-Zn合金、Cu-Au合金、Ag-Ti合金、Ag-Sn合金、Ag-Zn合金、及びAg-Au合金等がある。

【0027】

本実施形態に係る光電素子は、例えば、基板上に、下部電極、光吸収層、バッファ層、窓層及び上部電極を順次形成する方法により製造することができる。それぞれの膜は、スパッタ法、真空蒸着法、PLD法等、薄膜の形成方法として通常採用されている方法により形成することができる。

【0028】

光吸収層16としてのCZTS膜は、スパッタ法、真空蒸着法、パルスレーザー堆積 (PLD) 法等を用いて、基板上にCu、Sn、及びZnSが所定の順序で積層された前駆体の膜を形成し、この前駆体を $H_2S$ 含有雰囲気下 (例えば、5~20体積%  $H_2S$  と  $N_2$  雰との混合ガス雰囲気下) で硫化させる方法により形成することができる。硫化時の温度は、500~600 程度である。前駆体を作製する際に、Cu、Sn、又はZnSの厚さを変化させることにより、組成の異なる種々のCZTS膜を形成させることができる。

【0029】

窓層20としてのZMO : Ga膜は、例えば、 $ZnO$ 、 $MgO$ 及び $Ga_2O_3$ を同時にターゲットとして用いたスパッタ法により形成することができる。

【0030】

スパッタ法、真空蒸着法、PLD法以外の各種薄膜の成膜方法としては、例えば、(1)有機金属等を溶解した溶液を基板12上にコーティングし、空気中で乾燥させることによって加水分解と縮重反応を起こさせて金属酸化物薄膜とし、金属酸化物薄膜を硫化水素雰囲気中で熱処理することによって光吸収層16を形成するゾル-ゲル+硫化法がある。

【0031】

本発明は以上説明した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。例えば、基板、下部電極、光吸収層、バッファ層、窓層、及び上部電極以外の付加的な層が各層の間に設けられていてもよい。付加的な層としては、例えば、接着層、光散乱層、及び反射防止層が設けられ得る。直列又は並列に接続された複数の光電素子を備える太陽電池モジュールを構成することもできる。

【実施例】

【0032】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】

1. 太陽電池の作製

10

20

30

40

50

以下の手順に従い、図1の光電素子10と同様の構成を有する光電素子を備える評価用の太陽電池を作製した。

#### 【0034】

(実施例)

(1) 低アルカリガラス(LAG)基板の上に、下部電極14としてのMo膜をスパッタ法によって形成した。

(2) Mo膜上に、CZTS前駆体膜をスパッタ法によって形成した。

(3) 大気圧、20体積%の $H_2S$ と $N_2$ との混合ガス雰囲気中、550~580、3時間の硫化処理により、上記前駆体膜からCZTS膜(光吸収層16)を形成させた。

(4) CZTS膜を、酢酸カドミウム(3.60ミリモル/L)、アンモニア(2.96モル/L)、及びチオウレア(0.10モル/L)を含む反応液(25においてpH12)に15分間浸漬させて、スターラーで攪拌しながら、光吸収層16上にバッファ層18としてのCdS膜を形成した。成膜に用いた反応液において、チオウレアのカドミウムに対するモル比は28である。反応液は、最初は無色透明であったが、徐々に黄色に変化した。形成されたCdS膜をエタノールで洗浄した後、200で10分の加熱により乾燥した。乾燥後のCdS膜の膜厚さは、80nmであった。

(5) バッファ層上に、ZnO:Al膜(窓層20)をスパッタ法により形成した。

(6) 窓層20上に、行列状に配列された12個の楕形電極(Al膜)をスパッタ法によって形成した。

(7) 1個の楕形電極を囲む4mm×5mmの升目の下部に位置する柱状の部分以外の部分の窓層20、バッファ層18及び光吸収層16を除去して、下部電極14を露出させた。下部電極14上に、楕形電極、窓層20、バッファ層18及び光吸収層16から構成される12個の柱状の積層体が4行×3列の行列状に配列された。

(8) 露出した下部電極14の端部の表面に、銀ペーストを塗布した。

#### 【0035】

(比較例)

CdS膜を形成するための反応液のチオウレアの濃度を0.30モル/Lとしたこと以外は実施例と同様の手順で太陽電池を作製した。成膜に用いた反応液において、チオウレアのカドミウムに対するモル比は83である。

#### 【0036】

2. 量子効率の評価

実施例及び比較例の太陽電池に関して、300~1000nmの波長域における量子効率を測定した。測定は、分光計器社製CEP-2000を用いて行った。図2は、量子効率と波長との関係を示すグラフである。図2に示されるように、CdS膜を形成するために用いた反応液におけるチオウレアのカドミウムに対するモル比が5~40の範囲内にある実施例の太陽電池は、同モル比が40を超える比較例の太陽電池よりも、可視光領域における量子効率が顕著に向上した。

#### 【0037】

3. 電圧-電流特性の評価(I-V測定)

エアマス(AM)1.5、1SUNの擬似太陽光を用い、各太陽電池のI-V測定を行った。測定結果から、短絡電流密度( $J_{sc}$ )、開放端電圧( $V_{oc}$ )、及び曲線因子(FF)を求め、更に発電効率( $\eta$ )を $\eta = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF / (\text{擬似太陽光単位面積当りのエネルギー})$ から算出した。表1に示されるように、実施例によれば、比較例よりも顕著に高い発電効率を得られた。

#### 【0038】

10

20

30

40

【表 1】

	チオウレア／カドミウム (モル比)	$\eta$ (%)
実施例	28	6.2
比較例	83	4.9

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明に係る光電素子は、太陽電池、光導電セル、フォトダイオード、フォトトランジスタ等に用いることができる。

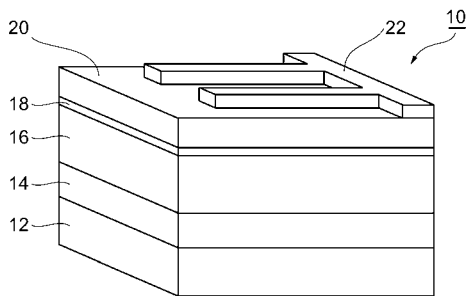
10

【符号の説明】

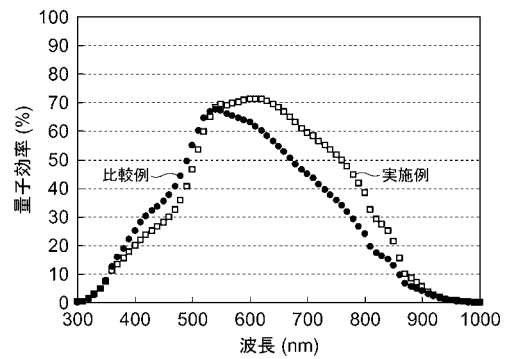
【0040】

10 ... 光電素子、12 ... 基板、14 ... 下部電極、16 ... 光吸収層、18 ... バッファ層、20 ... 窓層、22 ... 上部電極。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 牧 剛志  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 合田 信弘  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 柴田 顕次  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 江口 達哉  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 深野 達雄  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 田島 伸  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 忠義  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 鷲尾 司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- Fターム(参考) 5F088 AA01 AA07 AB09 LA03  
5F151 AA09 CB14 CB15 FA02 FA03 FA04 FA06 FA08 GA03