

(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 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/105229 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000601
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)
- (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:
特願 2011-020483 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). 国立大学法人 宮崎大学 (UNIVERSITY OF MIYAZAKI) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地 Miyazaki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 工藤 秀利 (KUDO, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 中野 貴理博 (NAKANO, Kirihito) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐々木 繁 (SASAKI, Shigeru) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 3 号株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 鶴田 仁志 (TSURUTA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 吉野 賢二 (YOSHINO, Kenji) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地国立大学法人宮崎大学内 Miyazaki (JP).
- (74) 代理人: 家入 健 (IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 10 階響国際特許事務所 Kanagawa (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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: HUMIDITY AND HEAT RESISTANT FILM, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, DEVICE AND SOLAR BATTERY

(54) 発明の名称: 耐湿熱膜とその製造方法、デバイス、及び太陽電池

(57) Abstract: Provided is a humidity and heat resistant film comprising a translucent conducting film containing ZnO and in which the loss of conductance in high temperature and high humidity environments is controlled. This humidity and heat resistant film has a humidity and heat resistance of Ra/Rb 0.9 to 5.0, Ra/Rb being the ratio of the sheet resistance value after 1000 hours in an environment of 85°C with a relative humidity of 85% (Ra) and the sheet resistance value immediately prior to exposure to such environment (Rb), and the film is a translucent conductive film containing indium doped zinc oxide with an indium doping level of 1.5mol % or greater in relation to the zinc oxide.

(57) 要約: ZnOを含む透光性導電膜からなり、高温高湿環境下における伝導性の低下が抑制された耐湿熱膜を提供する。本発明の耐湿熱膜は、85°C相対湿度85%の環境下において1000時間経過した後のシート抵抗値Raと、前記環境下に曝す直前のシート抵抗値Rbとの比であるRa/Rbが0.9～5.0である耐湿熱性を有し、酸化亜鉛に対してインジウムが1.5mol%以上ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含む透光性導電膜である。



WO 2012/105229 A1

明 細 書

発明の名称：耐湿熱膜とその製造方法、デバイス、及び太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、耐湿熱性を有する透光性導電膜である耐湿熱膜とその製造方法、この耐湿熱膜からなる透光性電極層を備えた光電変換素子等のデバイス、及び光電変換素子を用いた太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] カルコパイライト系化合物半導体は、一般式 LMX_2 （ L は少なくとも1種のⅠB族元素、 M は少なくとも1種のⅢB族、 X は少なくとも1種のⅥB族を各々示す。）で表わされる化合物である。

L はCu, Ag, 及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種である。 M はAl, Ga, 及びInからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。 X はS, Se, 及びTeからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。

[0003] 上記カルコパイライト系化合物半導体の中でも、 $CuInSe_2$ （CIS）及び $Cu(In, Ga)Se_2$ （CIGS）等は直接遷移型の吸収係数を示すため、薄膜で高光電変換効率が得られることが期待され、太陽電池の光吸収層材料として研究されている。本明細書では、「CIS及びCIGS」を合わせてCI(G)S系と称す。

CI(G)S系等のカルコパイライト系化合物半導体は、従来のシリコンを用いた太陽電池と比較して、軽量化ができること、材料コストを抑えることができるため低コストで製造できること、フレキシブル基板を使用できること等の利点を有する（非特許文献1等）。

[0004] カルコパイライト系化合物半導体を光吸収層とする光電変換素子は、基板上に裏面電極層と光吸収層とバッファ層と透光性高抵抗層と低抵抗の透光性電極層とが順次積層された構造を基本構造としている。

低抵抗の透光性電極層の材料としては、光の透過率が高く、抵抗が低いも

のが用いられる。その好適な材料としては、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウムを好ましくは55～75mol%含むインジウム亜鉛酸化物（IZO）、及び酸化亜鉛ZnO等が挙げられる。これらには、各種金属がドーピングされてもよい。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：化合物薄膜太陽電池の最新技術（シーエムシー出版、2007年、和田隆博）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 通常、太陽電池では、光電変換素子の水分による劣化を防止するために、実質的に水分を透過しないフロントガラスを設けて素子内部を保護している。しかしながら、このフロントガラスは、太陽電池において最も高コストな部材である。また、フロントガラスによって太陽電池全体の軽量化も難しい。

- [0007] 上記の透光性電極層の材料の中で、比較的安価なZnOは耐湿熱性が低く、高温高湿環境下において伝導性が低下することが知られている。そのため、透光性電極層としてZnO膜を用いる場合には、フロントガラス等の水分バリア構造が必須である。

ITO及びIZOは耐湿熱性が高く、高温高湿環境下においても性能を維持できる。しかしながら、ITO及びIZOは高価なインジウム量が多く、高コストである。

- [0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ZnOを含む透光性導電膜からなり、高温高湿環境下における伝導性の低下が抑制された耐湿熱膜とその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、上記耐湿熱膜を透光性電極層として用いることにより、透光性電極層の外部環境側に水分バリア構造を必須としない、低コストな光電

変換素子等のデバイスを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の耐湿熱膜は、

85℃相対湿度85%の環境下において1000時間経過した後のシート抵抗値 R_a と、前記環境下に曝す直前のシート抵抗値 R_b との比である R_a/R_b が0.9～5.0である耐湿熱性を有し、

酸化亜鉛に対してインジウムが1.5mol%以上ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含む透光性導電膜である。

[0010] ここで、「ドーパ」とは、ドーパントであるインジウムをZnOの結晶型が変わらない範囲で添加することを示す。例えば、インジウム亜鉛酸化物（IZO）は、インジウム元素と亜鉛元素と酸素元素を含んでいるが、インジウムがドーパのレベルを超えて含まれたIZOとして化合物をなし、ZnOの結晶型を示さないで、インジウムドーパ酸化亜鉛ではない。

[0011] 本発明の耐湿熱膜において、前記 R_a/R_b が0.9～1.1である耐熱性を有し、酸化亜鉛に対するインジウムが2.0mol%以上ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含むことが好ましい。

[0012] 本発明の耐湿熱膜の製造方法は、

上記の本発明の耐湿熱膜の製造方法であって、

基材上に、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及び／又はインジウム化合物とを含む前駆体組成物を成膜して前駆体膜を形成する工程（A）と、

前記前駆体膜を加熱してインジウムドーパ酸化亜鉛を生成する工程（B）とを有するものである。

[0013] 本発明のデバイスは、上記の本発明の耐湿熱膜からなる透光性電極層を備えたものである。

本発明のデバイスは、半導体光吸収層を備えた光電変換素子等に適用できる。光電変換素子は太陽電池等に利用できる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ZnOを含む透光性導電膜からなり、高温高湿環境下における伝導性の低下が抑制された耐湿熱膜とその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、上記耐湿熱膜を透光性電極層として用いることにより、透光性電極層の外部環境側に水分バリア構造を必須としない、低コストな光電変換素子等のデバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係る一実施形態の光電変換素子の模式断面図である。

[図2]実施例1の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 「耐湿熱膜」

本発明者は、ZnO膜にInを1.5mol%以上ドーピングすることにより、ZnOの耐湿熱性が向上して、高温高湿環境下において伝導性が低下することが抑制されることを見出して、本発明を完成した（後記[実施例]の項を参照）。

具体的には、ZnO膜にInを1.5mol%以上ドーピングすることにより、85℃相対湿度85%の環境下において1000時間経過した後のシート抵抗値 R_a と、前記環境下に曝す直前のシート抵抗値 R_b との比である R_a/R_b が0.9～5.0である耐湿熱性が得られることを見出した。本発明者は、特に、ZnO膜にInを2.0mol%以上ドーピングした場合、 R_a/R_b が0.9～1.1である耐湿熱性が得られることを見出した。

[0017] 本発明の耐湿熱膜は、

85℃相対湿度85%の環境下において1000時間経過した後のシート抵抗値 R_a と、前記環境下に曝す直前のシート抵抗値 R_b との比である R_a/R_b が0.9～5.0である耐湿熱性を有し、

酸化亜鉛に対してインジウムが1.5mol%以上ドーピングされたインジウムドーピング酸化亜鉛を含む透光性導電膜である。

[0018] ZnOに対するInドーピング量の上限は特に制限されず、[実施例]では少な

くとも1.5～5.0mol%の範囲内で良好な耐湿熱性が得られることを確認している。

ZnOに対するInドーパ量が多くなり過ぎるとコスト増となるため、ZnOに対するInドーパ量の上限は5.0mol%が好ましく、2.5mol%がより好ましい。

一方、ZnOに対するInドーパ量が少なくなり過ぎると耐湿熱性が不充分となる恐れがあり、ZnOに対するInドーパ量の下限は1.5mol%であり、1.7mol%が好ましく、2.0mol%がより好ましい。

[0019] したがって、本発明の耐湿熱膜は、酸化亜鉛に対してインジウムが1.5～5.0mol%ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含むことが好ましく、酸化亜鉛に対してインジウムが2.0～5.0mol%ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含むことが特に好ましい。

[0020] 本発明の耐湿熱膜は、光電変換素子の透光性電極層等として利用できる。

本発明の耐湿熱膜において、酸化亜鉛にはインジウム以外の他の金属元素がドーパされてもよい。

光電変換素子の透光性電極層用であれば、酸化亜鉛のドーパ元素としては、ガリウム、アルミニウム、ホウ素、ケイ素、スズ、インジウム、ゲルマニウム、アンチモン、イリジウム、レニウム、セリウム、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、及びランタノイド等が挙げられる。酸化亜鉛にはこれらの少なくとも1種以上を例えば0.05～15mol%ドーパすることができる。

[0021] 本発明の耐湿熱膜はインジウムドーパ酸化亜鉛を必須成分とし、さらに、インジウム錫酸化物（ITO）、あるいはインジウムを好ましくは55～75mol%含むインジウム亜鉛酸化物（IZO）等の他の透光性導電材料を含むことができる。

ただし、ITO及びIZOは高価なインジウム量が多く、高コストである。したがって、ZnO量の含量が多い程、低コストになり、好ましい。

本発明の耐湿熱膜は、インジウムドーパ酸化亜鉛を50質量%以上含有す

ることが特に好ましい。

[0022] 本発明の耐湿熱膜の製造方法は、制限されない。

本発明の耐湿熱膜の製造方法としては例えば、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、分子線エピタキシー法、イオン化蒸着法、レーザーアブレーション法、アークプラズマ蒸着法、熱CVD法、プラズマCVD法、MOCVD法、スプレー熱分解法、ゾルゲル法、無電解めっき法、電解めっき法、塗布焼成法、エアロゾルデポジション法、及び微粒子塗布法等が適用できる。

[0023] 本発明の耐湿熱膜は例えば、

基材上に、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及び／又はインジウム化合物とを含む前駆体組成物を成膜して前駆体膜を形成する工程（A）と、

前記前駆体膜を加熱してインジウムドーパ酸化亜鉛を生成する工程（B）とを有する製造方法により製造することができる。

[0024] 前駆体膜の成膜方法は特に制限されず、塗布、及びスプレー噴霧等が挙げられる。

本発明者は、後記実施例において、スプレー熱分解法によって耐湿熱膜を製造している。この場合、工程（A）は、基材上に、前駆体組成物をキャリアガスと共にスプレー噴霧して、前駆体膜を成膜する工程である。

[0025] 前駆体組成物は、最終的にインジウムドーパ酸化亜鉛が生成される組成であればよい。

[0026] 前駆体組成物は、溶媒を含むことが好ましい。溶媒としては特に制限されず、有機溶媒、水等の無機溶媒、あるいは有機／無機混合溶媒を使用することができる。

環境への影響、コスト、インジウムドーパ酸化亜鉛の生成に必要な錯体形成に好適な溶液環境、及び溶解度等を考慮すれば、前駆体組成物は、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及び／又はインジウム化合物とを含む水溶液であることが好ましい。

[0027] インジウムドーパ酸化亜鉛の生成に必要な錯体形成とそれに好適な pH 領域を考慮すれば、前駆体組成物は 5.0 ~ 50.0 vol % の酢酸を含むことが好ましい。

[0028] 例えば、前駆体組成物は、酢酸亜鉛と、酢酸インジウム及び／又はインジウムのアセチルアセトネート塩とを含むことができる。

[0029] 酸化亜鉛にインジウム以外の金属をドーパする場合、前駆体組成物にドーパ元素及び／又はその化合物を添加する。

本発明の耐湿熱膜が ITO 及び／又は IZO 等の他の透光性導電材料を含む場合には、前駆体組成物はこれらの金属化合物そのものあるいはこれらの前駆体を含むようにする。

[0030] 前駆体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、pH 調整剤、あるいは分散剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0031] 前駆体膜を加熱してインジウムドーパ酸化亜鉛を生成する工程 (B) の加熱温度は特に制限されず、耐湿熱膜がインジウムドーパ酸化亜鉛を主成分とする場合、255 ~ 600℃ が好ましく、300 ~ 500℃ がより好ましい。

[0032] 本発明によれば、ZnO を含む透光性導電膜からなり、高温高湿環境下における伝導性の低下が抑制された耐湿熱膜とその製造方法を提供することができる。

[0033] 「デバイス」

上記の本発明の耐湿熱膜は、各種デバイスの透光性電極層として利用できる。

本発明のデバイスは、上記の本発明の耐湿熱膜からなる透光性電極層を備えたものである。

上記の本発明の耐湿熱膜は耐湿熱性が良好であるので、本発明のデバイスは、透光性電極層の外部環境側に、水分を実質的に透過しない水分バリア層及び水分バリア部材等の水分バリア構造を必須としない。

本明細書において、「水分を実質的に透過しない」とは、水蒸気透過度が

$10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることにより定義されるものとする。

例えば、本発明のデバイスは、透光性電極層の外部環境側に、高価で重いフロントガラスを必須としない。

本発明のデバイスは例えば、デバイスの保護材として、従来用いられているフロントガラスの代わりに、安価な樹脂フィルムを使用することができる。

本発明のデバイスは、比較的安価な ZnO を用いた透光性電極層を備え、水分バリア層及び高価なフロントガラス等の水分バリア部材を必須としないので、低コスト化を図ることができる。

[0034] 上記の本発明のデバイスは、半導体光吸収層を備えた光電変換素子等に適用できる。

半導体光吸収層は光電変換可能な半導体からなる層である。

半導体光吸収層の組成は制限されず、薄膜で高効率期待されることから、カルコパイライト型化合物半導体、ケステライト型化合物半導体、スタナイト型化合物半導体、及び I-III-VI 族半導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の半導体を含むことが好ましい。

[0035] 「光電変換素子」

図面を参照して、本発明に係る一実施形態の光電変換素子について説明する。図 1 は断面図であり、視認しやすくするため、各層の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

本実施形態では、半導体光吸収層がカルコパイライト型化合物半導体からなる（半導体光吸収層は不可避不純物を含んでいてもよい。）光電変換素子を例として説明する。

[0036] 本実施形態の光電変換素子 10 は、基板 11 上に、裏面電極層 12、半導体光吸収層（p 型半導体層）13、バッファ層（n 型半導体層）14、透光性高抵抗層 15、透光性電極層 16 とが順次積層されたものである。透光性高抵抗層 15 は必要に応じて設けられる層であり、必須なものではない。

光電変換素子 10 においては必要に応じて、裏面電極層 12 及び透光性電

極層 16 上に取出し電極 17、18 を設けられる。

光電変換素子 10 では、p 型半導体と n 型半導体との界面に光が照射されたときに電子及びホールが生成することで、光から電気への変換が起きる。

[0037] 基板 11 の種類は限定されるものではなくガラス基板が一般的に使用される。また、光電変換素子 10 にフレキシブル性を付与することを目的として、PET（ポリエチレンテレフタレート）やポリイミド等の樹脂フィルム、アルミやステンレス等の金属箔等のフレキシブル基板を用いてもよい。アルミやステンレス等の金属箔を用いる場合には、基板表面に絶縁膜が必要である。

CI（G）S 系等では、光吸収層の成膜時に基板側から Na 等のアルカリ金属及び／又は Mg 等のアルカリ土類金属が供給されると、膜の結晶性が良くなり、光電変換効率が向上することが知られている。青板ガラス等の Na を含む基板を使用したり、Na を含まない上述の基板と光吸収層 13 との間にハロゲン化ナトリウム等のアルカリ（土類）金属供給層を公知の方法で形成してもよい。

[0038] 裏面電極層 12 には、光吸収層 13 とオーミック接触が取れるものであれば公知の材料を適用することができる。そのような材料として、金、モリブデン、ニッケル、チタン、タンタル、及びこれらの組合わせ等が挙げられ、その中でも安価で入手容易などの理由からモリブデン等が好ましく適用される。また、裏面電極層 12 の成膜方法としては公知の方法が適用でき、スパッタ法、加熱蒸着法、電解メッキ法、及び無電解メッキ法等が適用できる。

[0039] 本実施形態において、半導体光吸収層 13 は、下記一般式（i）で表わされる少なくとも 1 種のカルコパイライト系化合物半導体からなる p 型の化合物半導体膜である。

LMX_2 （ここで、L は少なくとも 1 種の I B 族元素、M は少なくとも 1 種の I I I B 族、X は少なくとも 1 種の V I B 族を各々示す。）・・・（i）

L としては、Cu，Ag，及び Au が挙げられる。M としては Al，Ga，及び In 等が挙げられる。X としては、O，S，Se，及び Te が挙げら

れる。

[0040] 高い光電変換効率を得られることから、半導体光吸収層 13 は、下記一般式 (i i) で表わされる少なくとも 1 種の化合物半導体からなることが好ましく、下記一般式 (i i i) で表わされる少なくとも 1 種の化合物半導体からなることがより好ましい。

(L 1) (M 1) (X 1)₂ (ここで、L 1 は Cu, Ag, 及び Au からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の I B 族元素、M 1 は Al, Ga, 及び In からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の III B 族、X 1 は S, Se, 及び Te からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の V I B 族を各々示す。) . . . (i i) 、

(L 2) (M 2) (X 2)₂ (ここで、L 2 は Cu を含む少なくとも 1 種の I B 族元素、M 2 は Ga 及び / 又は In を含む少なくとも 1 種の III B 族、X 2 は Se を含む少なくとも 1 種の V I B 族を各々示す。) . . . (i i i)

[0041] 式 (i i i) で表わされる化合物半導体としては、CuInSe₂ (C I S)、及び Cu(In, Ga)Se₂ (C I G S) 等が挙げられる。これら C I (G) S 系はバンドギャップが整合しており、かつ光吸収係数が高く、薄膜で高光電変換効率を得ることができる。

[0042] 光吸収層 13 の膜厚は厚い方が光吸収を増加できるためキャリアを多く発生することができ、好ましい。一方で、p 型半導体層は抵抗成分としても働くため、発生キャリアの効率的な取出しという観点からは膜厚が薄い方が好ましい。両者を加味すると、光吸収層 13 の膜厚は 0.5 ~ 10 μm であることが好ましく、1 ~ 5 μm であることがより好ましく、1.5 ~ 3 μm であることがさらに好ましい。

[0043] 光吸収層 13 上に形成されるバッファ層 14 は、n 型半導体層である。

バッファ層 14 の材料としては、II-VI 族化合物及び / 又は III-VI 族化合物等が主に適用される。例えば、Cd(S, O)、Zn(S, O)、In(S, O)、及び InSe 等が公知の物質として適用される。また

、これらの化合物中は水酸化物等を微量含んでいてもよい。

バッファ層 14 は、化学浴析出法（CBD 法：Chemical Bath Deposition 法）、及びスパッタ法等で形成できる。例えば、CdS の場合、カドミウム塩（例えば、ヨウ化カドミウム）と硫黄含有化合物（例えば、チオ尿素）とを含む水溶液を硫黄が解離する pH に調整して、CdS が析出する温度で、光吸収層 13 が形成された基板 11 を浸漬することでバッファ層 14 を堆積することができる。

[0044] バッファ層 14 にピンホールのような孔が存在すると、それを介して電流がリークするため好ましくない。一方、バッファ層 14 の膜厚が厚いときには光の透過率が低下するためキャリアの発生数の低下を招き、また直列抵抗成分の増大に繋がることから発生したキャリアが伝送する際のロスの増加に繋がる。両者を加味すると、バッファ層 14 の膜厚は 1～300 nm であることが好ましく、より好ましくは 10～200 nm であり、さらに好ましくは 20～150 nm である。

[0045] 上記のバッファ層 14 中のピンホールを介したリーク電流を抑制するために、バッファ層 14 上に必要に応じて高抵抗膜 15 を導入することができる。高抵抗膜 15 の材料としては ZnO 等が挙げられる。ただし、高抵抗膜の膜厚が厚いときは直列抵抗成分の増大によるキャリア伝送の際のロスに繋がるため、その膜厚は 100 nm 以下であることが好ましい。

[0046] 透光性電極層 16 は、上記の本発明の耐湿熱膜からなる。

透光性電極層 16 の膜厚が厚いときには光の透過率が低下するためキャリアの発生数の低下を招くため好ましくない。一方、膜厚が薄いときには取出し電極 18 までの抵抗成分が大きくなるためキャリア伝送時のロスに繋がるため好ましくない。両者を加味すると、透光性電極層 16 の膜厚は 10～1000 nm であることが好ましく、より好ましくは 100～700 nm であり、さらに好ましくは 200～500 nm である。

[0047] 光電変換素子 10 内で生成したキャリアを外部回路に取り出す際の接触抵抗を低減させる目的で、裏面電極層 12 及び透光性電極層 16 上に取出し電

極 17, 18 を設置してもよい。取出し電極 17 / 18 は裏面電極層 12 / 透光性電極 16 とオーミック接合を取れる抵抗が低いものであれば制限はなく、例えば金、あるいはアルミニウム等をスパッタ法や蒸着法で堆積することで形成できる。

[0048] 本実施形態の光電変換素子 10 は必要に応じて、上記以外の任意の層を備えることができる。

[0049] 本実施形態の光電変換素子 10 は、上記の本発明の耐湿熱膜からなる透光性電極層 16 を備えたものであるので、水分バリア層及び高価なフロントガラス等の水分バリア部材を必須とせず、低コスト化を図ることができる。

光電変換素子 10 は、太陽電池等として利用することができる。

実施例

[0050] 以下、本発明に係る実施例について説明する。

(実施例 1)

酢酸亜鉛 15.4 g と酢酸インジウム X mg とを 20 vol % 酢酸水溶液 100 mL に溶解させて、酢酸インジウム量の異なる複数種類のスプレー液（前駆体組成物）を調製した。

酢酸インジウム量は以下の通りとした。

X mg = 0 mg、102 mg (0.5 mol %)、204 mg (1.0 mol %)、307 mg (1.5 mol %)、409 mg (2.0 mol %)、511 mg (2.5 mol %)、613 mg (3.0 mol %)、817 mg (4.0 mol %)、1022 mg (5.0 mol %)。

上記において、()内の濃度は、スプレー液中の Zn に対する In 量を示している。

本発明者は、Zn に対する In 量は、上記仕込み組成と最終的な膜組成でほぼ一致することを確認している。

[0051] ホットプレート上に縦 25 mm × 横 25 mm × 厚み 1 mm である硼珪酸ガラス基板を載置し、基板表面温度が 500 °C となるように保温した。この基板に対して、市販のスプレー装置を用い、基板の 30 cm 上方から上記のス

プレー液をスプレー噴霧して、成膜を実施した。この工程においては、スプレーと同時に加熱を行っているので、前駆体から目的物が生成され、水等の不要な溶媒は除去される。

スプレー噴霧のキャリアガスとして、窒素を用いた。スプレー液吐出流量は4 mL／分、キャリアガス（窒素）流量は10 L／分、スプレー時間は8分間とした。

[0052] 上記成膜後のガラス基板を自然冷却させた後、三菱化学社製「ロレスタEP」を用いて、膜のシート抵抗を測定した。

その後、上記基板を、エスペック社製「環境試験機SH-221」を用いて、85℃相対湿度85％環境下に保存した。85℃85％環境下に曝してから、膜のシート抵抗の変化を1000時間以上に渡って経時測定した。

高温高湿暴露前のシート抵抗 R_b 、1000時間経過後のシート抵抗 R_a [$\Omega/\square$]、及び R_a/R_b の測定結果を表1に示す。

また、亜鉛、及び亜鉛に対して2～5 mol％インジウムを含むスプレー液を用いた例について、シート抵抗の経時変化の測定結果を図2に示す。

図2及び表1の結果から、亜鉛、及び亜鉛に対して1.5～5.0 mol％、好ましくは2.0～5.0 mol％のインジウムを含むスプレー液を用いることにより、高温高湿度環境下でもシート抵抗の変化が小さい透光性導電膜が得られることが明らかとなった。

[0053]

[表1]

酢酸In量X [mg]	スプレー液中の Znに対するIn量 [mol%]	R _b [$\Omega/\square$] (高温高湿暴露前)	R _a [$\Omega/\square$] (高温高湿1000時間暴露後)	R _a /R _b
0	0	110.6	$\sim 10^5$	> 1000
102	0.5	43.3	5.0×10^4	> 1000
204	1.0	34.0	3770.0	111.0
307	1.5	34.5	123.0	3.6
409	2.0	26.9	28.3	1.05
511	2.5	27.7	28.7	1.04
613	3.0	23.7	24.2	1.02
817	4.0	31.7	32.8	1.03
1022	5.0	29.1	30.9	1.06

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の耐湿熱膜は、光電変換素子等のデバイスの透光性電極層として利用できる。

本発明の光電変換素子は、光と電気との変換効率が高く安価に製造できることから、太陽電池、光センサ、イメージセンサ、及びフォトダイオード等の光電変換素子として利用できる。

[0055] この出願は、２０１１年２月２日に出願された日本出願特願２０１１－０２０４８３号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0056] １０ 光電変換素子
１１ 基板
１２ 裏面電極層
１３ 光吸収層（化合物半導体膜）
１４ バッファ層
１５ 透光性高抵抗層
１６ 透光性電極層（耐湿熱膜）
１７、１８ 取出し電極

請求の範囲

- [請求項1] 85℃相対湿度85%の環境下において1000時間経過した後のシート抵抗値 R_a と、前記環境下に曝す直前のシート抵抗値 R_b との比である R_a/R_b が0.9～5.0である耐湿熱性を有し、
酸化亜鉛に対してインジウムが1.5mol%以上ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含む透光性導電膜である耐湿熱膜。
- [請求項2] 前記 R_a/R_b が0.9～1.1である耐湿熱性を有し、酸化亜鉛に対してインジウムが2.0mol%以上ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含む透光性導電膜である請求項1に記載の耐湿熱膜。
- [請求項3] 酸化亜鉛に対してインジウムが2.0～5.0mol%ドーパされたインジウムドーパ酸化亜鉛を含む請求項1又は2に記載の耐湿熱膜。
- [請求項4] 基材上に、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及び／又はインジウム化合物とを含む前駆体組成物を成膜して前駆体膜を形成する工程（A）と、
前記前駆体膜を加熱してインジウムドーパ酸化亜鉛を生成する工程（B）とを有する製造方法により製造されたものである請求項1～3のいずれかに記載の耐湿熱膜。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれかに記載の耐湿熱膜の製造方法であって、
基材上に、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及び／又はインジウム化合物とを含む前駆体組成物を成膜して前駆体膜を形成する工程（A）と、
前記前駆体膜を加熱してインジウムドーパ酸化亜鉛を生成する工程（B）とを有する耐湿熱膜の製造方法。
- [請求項6] 工程（A）は、前記基材上に、前記前駆体組成物をキャリアガスと共にスプレー噴霧して、前記前駆体膜を成膜する工程である請求項5に記載の耐湿熱膜の製造方法。
- [請求項7] 前記前駆体組成物が、亜鉛及び／又は亜鉛化合物と、インジウム及

び／又はインジウム化合物とを含む水溶液である請求項 5 又は 6 に記載の耐湿熱膜の製造方法。

[請求項 8] 前記前駆体組成物が 5.0 ～ 50.0 v o l % の酢酸を含む請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の耐湿熱膜の製造方法。

[請求項 9] 前記前駆体組成物が、酢酸亜鉛と、酢酸インジウム及び／又はインジウムのアセチルアセトネート塩とを含む請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の耐湿熱膜の製造方法。

[請求項 10] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の耐湿熱膜からなる透光性電極層を備えたデバイス。

[請求項 11] 前記透光性電極層の外部環境側に、水分を実質的に透過しない水分バリア層及び水分バリア部材を有さない請求項 10 に記載のデバイス。

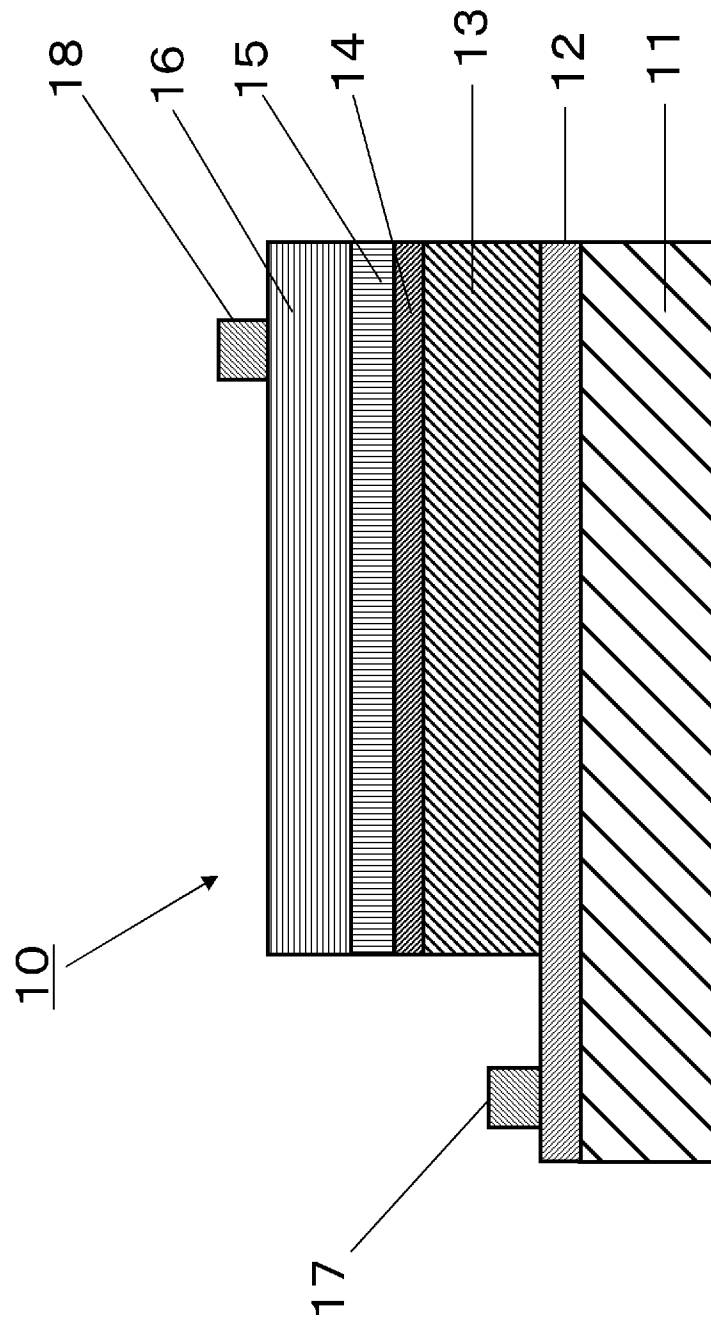
[請求項 12] 前記透光性電極層の外部環境側にフロントガラスを有さない請求項 10 又は 11 に記載のデバイス。

[請求項 13] 半導体光吸収層を備えた光電変換素子である請求項 10 ～ 12 のいずれかに記載のデバイス。

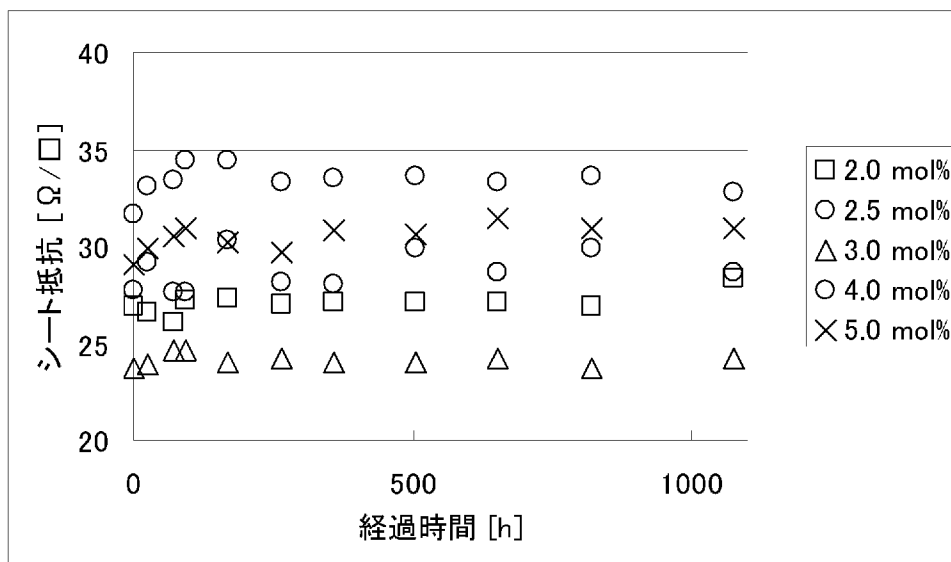
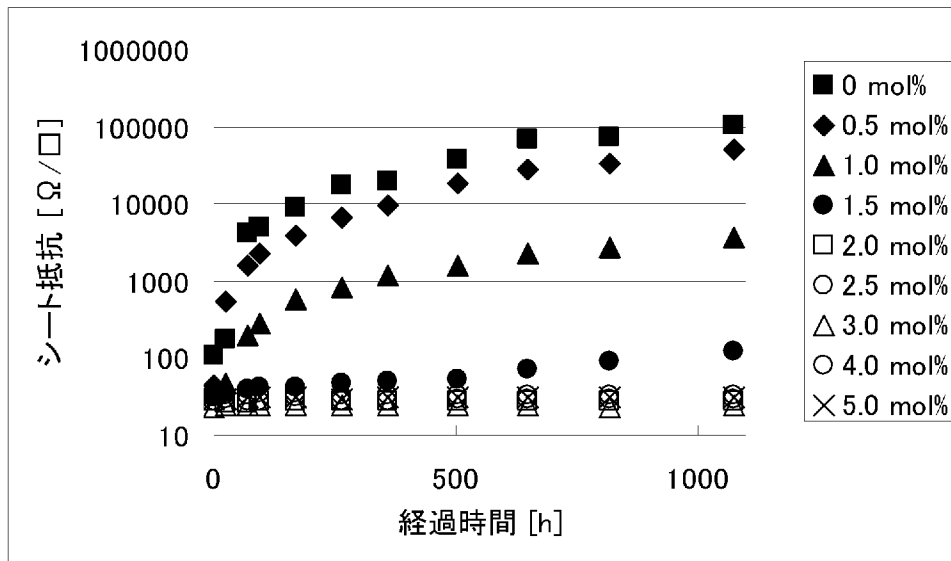
[請求項 14] 前記半導体光吸収層が、カルコパイライト型化合物半導体、ケステライト型化合物半導体、スタナイト型化合物半導体、及び I I - V I 族半導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の半導体を含む請求項 13 に記載のデバイス。

[請求項 15] 請求項 13 又は 14 のいずれかに記載のデバイスを備えた太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(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)

H01B5/14, 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	1996-2012
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.
A	JP 2009-301799 A (Sharp Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraphs [0045], [0055] (Family: none)	1-15
A	JP 2010-182604 A (Kaneka Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0001], [0011] (Family: none)	1-15
A	JP 2010-251307 A (Kaneka Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claim 1; paragraph [0046] (Family: none)	1-15

☒ 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
09 April, 2012 (09.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000601

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-67657 A (International Business Machines Corp.), 03 March 2000 (03.03.2000), claims 1, 2 & US 2001/0008710 A1 & KR 10-2000-0016930 A	1-15
A	JP 2008-13653 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraph [0077] (Family: none)	1-15
P,X	JP 2011-35396 A (Samsung Corning Precision Materials Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0016] to [0019], [0028], [0034], [0041], [0042]; fig. 5 & US 2011/0023959 A1 & EP 2284903 A1 & KR 10-2011-0011909 A & CN 102013442 A	1-4,10-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B5/14(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. H01B5/14, 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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2009-301799 A（シャープ株式会社）2009.12.24, 【0045】、【0055】（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-182604 A（株式会社カネカ）2010.08.19, 【0001】、【0011】（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-251307 A（株式会社カネカ）2010.11.04, 【請求項1】、【0046】（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
A	JP 2000-67657 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) 2000.03.03, 【請求項 1】, 【請求項 2】, & US 2001/0008710 A1 & KR 10-2000-0016930 A	1-15
A	JP 2008-13653 A (日本写真印刷株式会社) 2008.01.24, 【0077】 (ファミリーなし)	1-15
P, X	JP 2011-35396 A (サムスンコーニング精密素材株式会社) 2011.02.17, 【0016】 - 【0019】, 【0028】, 【0034】, 【0041】, 【0042】, 【図 5】 & US 2011/0023959 A1 & EP 2284903 A1 & KR 10-2011-0011909 A & CN 102013442 A	1-4, 10-15