(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
2025年3月20日(20.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/057919 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/18 (2006.01) *H10K 30/50* (2023.01)
H01L 31/0749 (2012.01) *H10K 30/85* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/032300

(22) 国際出願日： 2024年9月10日(10.09.2024)

(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 2023-146957 2023年9月11日(11.09.2023) JP

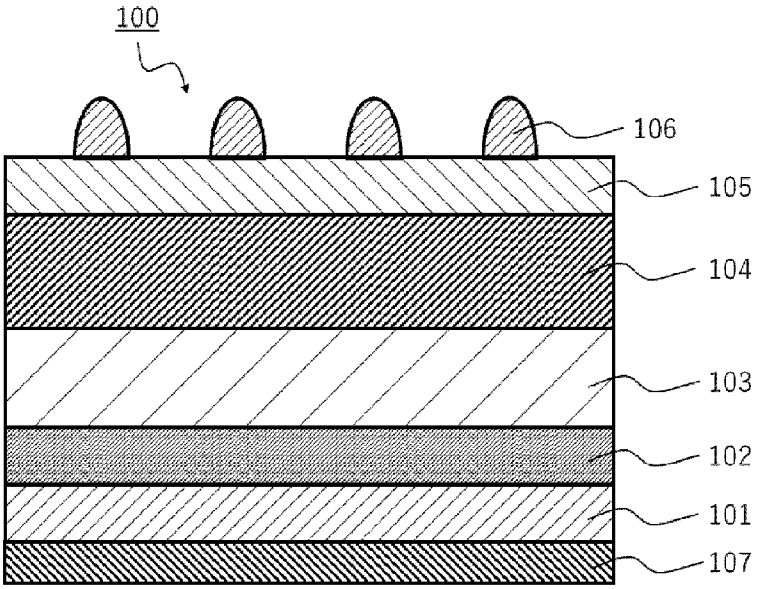
(71) 出願人:株式会社ＰＸＰ(**PXP CORPORATION**) [JP/JP]; 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本５丁目４番２１号 Kanagawa (JP). 株式会社ＳＯＬＡＢＬＥ(**SOLABLE INC.**) [JP/JP]; 〒1007014 東京都千代田区丸の内２－７－２ ＪＰタワー１４階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 杉本 広紀 (**SUGIMOTO, Hiroki**); 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本５丁目４番２１号 株式会社ＰＸＰ内 Kanagawa (JP). 深澤 一仁(**FUKASAWA, Kazuhito**); 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本５丁目４番２１号 株式会社ＰＸＰ内 Kanagawa (JP). 河原 麻世(**KAWAHARA, Mayo**); 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本５丁目４番２１号 株式会社ＰＸＰ内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人:稲葉 良幸, 外(**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称： 太陽電池の製造方法及び太陽電池



(57) **Abstract:** Provided are a method for manufacturing a solar cell (100) and a solar cell (100) that combine high performance with high productivity. The present disclosure relates to a method for manufacturing a solar cell (100), the method including a step for forming an electron transport layer (104) on a substrate including a light absorption layer (103) by depositing an n-type oxide semiconductor (104) by sputtering while supplying a gas containing an oxygen source and a hydrogen source.

(57) 要約：高性能と高生産性とを両立した太陽電池（１００）の製造方法及び太陽電池（１００）を提供する。本開示は、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体（１０４）を成膜することで、光吸収層（１０３）を含む基材上に電子輸送層（１０４）を形成する工程を含む、太陽電池（１００）の製造方法に関する。

WO 2025/057919 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 太陽電池の製造方法及び太陽電池

技術分野

[0001]　本発明は、太陽電池の製造方法及び太陽電池に関する。

背景技術

[0002]　太陽電池の１種に、カルコパイライト化合物、ケステライト化合物、又はペロブスカイト化合物等を用いる化合物系太陽電池が存在する。化合物系太陽電池は、ｐ型の光吸収層と電子輸送層としてのｎ型の異種材料とを積層する構造を有する。ｎ型層としては一般的に硫化カドミウムが用いられている。

[0003]　非特許文献１及び２において、電子輸送層として、硫化カドミウムに代えて、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、及び酸化チタン亜鉛のようなｎ型酸化物半導体を用いることが検討されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：E.B. Yousfi et al., Cadmium-free buffer layers deposited by atomic later epitaxy for copper indium diselenide solar cells, Thin Solid Films, 361-362, 183-186 (2000)

非特許文献2：Soumyadeep Sinha et al., A review on atomic layer deposited buffer layers for Cu(In,Ga)Se2(CIGS) thin film solar cells: Past, present, and future, Solar Energy, 209, 515-537 (2020)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　しかしながら、電子輸送層として硫化カドミウムに代えてｎ型酸化物半導体を用いると、硫化カドミウムを用いた太陽電池と比較して、抵抗が高くなる傾向にあり、性能が劣る傾向にある。また、電子輸送層としてｎ型酸化物

半導体を成膜する際、量産性の優れるスパッタリング法を用いると性能の向上が難しく、高性能の太陽電池を製造できる原子層積層法を用いると生産性の向上が難しい。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、高性能と高生産性とを両立した太陽電池の製造方法及び太陽電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一実施形態にかかる太陽電池の製造方法は、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する工程を含む。

[0008] 本発明者らは、スパッタリング法を用いてｎ型酸化物半導体を成膜した際に太陽電池の性能が低下する要因の１つとして、ｎ型酸化物半導体を成膜する対象基板の表面に成膜ダメージが生じることを見出した。本発明の一実施形態にかかる太陽電池の製造方法は、酸素源だけでなく、水素源を含むガスを供給しながらｎ型酸化物半導体を成膜することにより、スパッタリングにより基板に生じるダメージを軽減又は抑制できる。その結果、生産性高く、高性能の太陽電池を製造することができる。

[0009] 本発明の一実施形態にかかる太陽電池は、第１電極層と、光吸収層と、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層と、第２電極層と、をこの順に、少なくとも備える。

[0010] 太陽電池において、電子輸送層を水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体とすることにより、電子輸送層の下層に与える成膜ダメージを軽減又は抑制しながら、スパッタリングにより電子輸送層を形成することができる。その結果、かかる太陽電池は、高性能と高生産性とを両立することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高性能と高生産性とを両立した太陽電池の製造方法及び太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る太陽電池の概略断面図である。

[図2]本発明の別の一実施形態に係る太陽電池の概略断面図である。

[図3]ｎ型酸化物半導体の成膜工程における雰囲気条件と、スパッタリングによる成膜ダメージとの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれ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様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0014] ［太陽電池］

本実施形態に係る太陽電池は、第１電極層と、光吸収層と、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層と、第２電極層と、をこの順に、少なくとも備える。太陽電池は、これらの層以外の層を備えていてもよいし、これらの層を複数備えていてもよい。

[0015] 図１に、一実施形態に係る太陽電池の概略断面図を示す。図１に示す実施形態の太陽電池１００は、基板１０７と、基板１０７上に設けられた第１電極層１０１と、第１電極層１０１上に設けられた正孔輸送層１０２と、正孔輸送層１０２上に設けられた光吸収層１０３と、光吸収層１０３上に設けられた電子輸送層１０４と、電子輸送層１０４上に設けられた第２電極層１０５と、第２電極層１０５上に設けられたグリッド電極１０６とを備える。太陽電池１００は、典型的には、第２電極層１０５側からの光を受光して発電する。

[0016] 本実施形態の太陽電池１００は、電子輸送層１０４が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である。したがって、［太陽電池の製造方法］において詳述するとおり、光吸収層１０３上に電子輸送層１０４を成膜する際の光吸収層１０３上に生じる成膜ダメージを軽減又は抑制しながら、スパッタリ

ングにより電子輸送層１０４を形成することができると推察される。その結果、かかる太陽電池は、高性能と高生産性とを両立することができる。ただし、本発明は上記の推察により限定されない。

[0017] 基板１０７を除いた太陽電池１００の厚さは、特に限定されないが、例えば、１．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、１．１μｍ以上８．０μｍ以下であり、１．２μｍ以上６．０μｍ以下である。本実施形態の太陽電池１００は、各層を十分に薄く形成することで、薄膜太陽電池を構成し得る。

[0018] 以下、太陽電池１００に含まれ得る各構成について詳説する。

[0019] なお、本明細書において、各層、又は各層に含まれる半導体を、ある化合物の名称で表現した場合、純粋な該化合物そのものだけでなく、その化合物の特性を失わない範囲で、微量の元素等がドープされた該化合物も包含するものとする。

[0020] また、本実施形態において、太陽電池の各層における元素が、異なる酸化状態で存在し得るため、すべての酸化状態は、特に明確に記載されない限り、その元素の名称で呼ばれる。例えば、「水素元素」は、水素原子、水素イオン、水素化物イオン、化合物の状態の水素、及び単体の状態の水素を意味し得る。

[0021]（基板）

基板１０７としては、特に限定されないが、例えば、青板硝子、低アルカリガラス等のガラス基板、ステンレス板、アルミ箔等の金属基板、ポリイミド樹脂基板、エポキシ樹脂基板等の樹脂基板を用いることができる。基板１０７の厚さは、特に限定されないが、例えば、１０μｍ以上５００μｍ以下であり、２０μｍ以上２５０μｍ以下であり、３０μｍ以上１００μｍ以下である。基板１０７の厚さが上記範囲内であることにより、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0022]（第１電極層）

第１電極層１０１は、例えば、後述の光吸収層１０３で生じた正孔による電流を取り出すために設けられる。第１電極層１０１としては、導電性を有

するものであれば特に限定されないが、例えば、Ｍｏ、Ｃｒ、又はＴｉ等の金属を材料とする金属導電層；金属以外の導電性無機化合物を材料とする導電性無機化合物導電層；導電性有機化合物を材料とする導電性有機化合物導電層を用いることができる。第１電極層１０１の厚さは、特に限定されないが、例えば、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下、又は３００ｎｍ以上７００ｎｍ以下である。第１電極層１０１の厚さが上記範囲内であることにより、電流をロスなく十分に取り出しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0023]（正孔輸送層）

本実施形態の太陽電池１００は、正孔輸送層１０２を備えるが、省略してもよい。正孔輸送層１０２は、例えば、後述の光吸収層１０３で生じた正孔を光吸収層１０３から効率的に取り出し、後述の光吸収層１０３で正孔と同時に生じる電子と正孔とが再結合することを防ぐ機能を有する。正孔輸送層１０２は、ｐ型半導体であることが好ましい。ｐ型半導体に含まれる物質としては、特に限定されないが、例えば、ポリ（３，４－エチレン－ジオキシチオフェン）：ポリスチレンスルフォネート（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）、ポリ（３－ヘキシルチオフェン）（Ｐ３ＨＴ）、及びポリ（３－オクチルチオフェン）（Ｐ３ＯＴ）等のポリチオフェン誘導体；２，２’－７，７’－テトラキス－（Ｎ，Ｎ－ジ－ｐ－メトキシフェニルアミン）－９，９’－スピロビフルオレン（ｓｐｉｒｏ－ＭｅＯ－ＴＡＤ）等のフルオレン誘導体；ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体；トリフェニルアミン誘導体；ジフェニルアミン誘導体；ポリシラン誘導体；ポリアニリン誘導体等の有機化合物、並びに、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化ガリウム銅、酸化アルミニウム銅、セレン化モリブデン、及びセレン化硫化モリブデン等の無機化合物が挙げられる。正孔輸送層１０２におけるｐ型半導体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0024] 正孔輸送層１０２は、前述の有機化合物又は無機化合物から実質的になることが好ましく、前述の有機化合物又は無機化合物であることが好ましい。

また、正孔輸送層１０２における前述の有機化合物又は無機化合物の含有量は、正孔輸送層１０２の総量に対して、好ましくは、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下であり、９５質量％以上１００質量％以下であり、９９質量％以上１００質量％以下である。

[0025] 正孔輸送層１０２の厚さは、好ましくは、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、１５ｎｍ以上８０ｎｍ以下であり、２０ｎｍ以上６０ｎｍ以下である。正孔輸送層１０２の厚さが上記範囲内であることにより、後述の光吸収層１０３で生じた正孔を光吸収層１０３から効率的に取り出し、後述の光吸収層１０３で正孔と同時に生じる電子と正孔とが再結合することを防ぐ機能を有しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0026]（光吸収層）

光吸収層１０３は、例えば、近赤外光、可視光、紫外光等の光を吸収して電子と正孔とを生じる機能を有する。近赤外光、可視光、紫外光等の光としては、例えば、太陽光が挙げられる。光吸収層１０３は、好ましくは、ペロブスカイト化合物、カルコパイライト化合物又はケステライト化合物を含む。ペロブスカイト化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。カルコパイライト化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ケステライト化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0027] ペロブスカイト化合物としては、一般式AMX_3で表されるもの、及び一般式A_2MX_4で表されるものが挙げられる。ここで、Ｍは２価のカチオンを、Ａは１価のカチオンを、Ｘは１価のアニオンを指す。

[0028] １価のカチオンＡとしては、特に限定されず、例えば、周期表第１族元素のカチオン、及び有機カチオンが挙げられる。これらの中でも、セシウムイオン、ルビジウムイオン、置換基を有していてもよいアンモニウムイオン（アミジニウムイオンを含む）、置換基を有していてもよいホスホニウムイオン、又は置換基を有していてもよいアミジニウムイオンが好ましい。置換基を有していてもよいアンモニウムイオンの例としては、１級アンモニウムイ

オン、及び２級アンモニウムイオンが挙げられる。置換基を有していてもよいアンモニウムイオンの具体例としては、アルキルアンモニウムイオン、アリールアンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオン等が挙げられる。特に、立体障害を避けるために、モノアルキルアンモニウムイオンが好ましく、安定性向上の観点からは、１つ以上のフッ素原子により置換されたアルキルアンモニウムイオンを用いることが好ましい。また、カチオンＡとして２種類以上のカチオンの組み合わせを用いることもできる。１価のカチオンＡとしては、例えば、メチルアンモニウムイオン、モノフッ化メチルアンモニウムイオン、ジフッ化メチルアンモニウムイオン、トリフッ化メチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、イソプロピルアンモニウムイオン、ｎ－プロピルアンモニウムイオン、イソブチルアンモニウムイオン、ｎ－ブチルアンモニウムイオン、ｔ－ブチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、フェニルアンモニウムイオン、ベンジルアンモニウムイオン、フェネチルアンモニウムイオン、グアニジウムイオン、ホルムアミジニウムイオン、アセトアミジニウムイオン、及びイミダゾリウムイオン等が挙げられる。

[0029] ２価のカチオンＭとしては、特に限定されず、例えば、２価の金属カチオン、及び半金属カチオンが挙げられる。具体的な例としては周期表第１４族元素のカチオンが挙げられ、より具体的な例としては、鉛カチオン（Pb^{2+}）、スズカチオン（Sn^{2+}）、及びゲルマニウムカチオン（Ge^{2+}）が挙げられる。また、カチオンＭとして２種類以上のカチオンの組み合わせを用いることもできる。

[0030] １価のアニオンＸとしては、特に限定されず、例えば、ハロゲン化物イオン、酢酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ホウ酸イオン、アセチルアセトナートイオン、炭酸イオン、クエン酸イオン、硫黄イオン、テルルイオン、チオシアン酸イオン、チタン酸イオン、ジルコン酸イオン、２，４－ペンタンジオナトイオン、及びケイフッ素イオン等が挙げられる。Ｘは１種類のアニオンであってもよいし、２種類以上のアニオンの組み合わせであってもよ

い。Ｘとしては、ハロゲン化物イオン、又はハロゲン化物イオンとその他のアニオンとの組み合わせを用いることが好ましい。ハロゲン化物イオンＸの例としては、塩化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオン等が挙げられる。

[0031] ペロブスカイト化合物としては、有機－無機ペロブスカイト化合物が挙げられ、特にハライド系有機－無機ペロブスカイト化合物が挙げられる。ペロブスカイト化合物の具体例としては、$CH_3NH_3PbI_3$、$CH_3NH_3PbBr_3$、$CH_3NH_3PbCl_3$、$CH_3NH_3SnI_3$、$CH_3NH_3SnBr_3$、$CH_3NH_3SnCl_3$、$CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$、$CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Br_x$、$CH_3NH_3PbBr_{(3-x)}Cl_x$、$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yI_3$、$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yBr_3$、$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yCl_3$、$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yI_{(3-x)}Cl_x$、$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yI_{(3-x)}Br_x$、及び$CH_3NH_3Pb_{(1-y)}Sn_yBr_{(3-x)}Cl_x$、並びに、上記の化合物において$CH_3NH_3$の代わりに$CFH_2NH_3$、$CF_2HNH_3$、$CF_3NH_3$、又は$NH_2CH=NH_2$を用いたもの等が挙げられる。なお、上記式中、ｘは０以上３以下、ｙは０以上１以下の任意の値を示す。

[0032] カルコパイライト化合物としては、好ましくは、Ｉ－ＩＩＩ－VI_2族カルコパイライト化合物が挙げられる。Ｉ－ＩＩＩ－VI_2族カルコパイライト化合物としては、特に限定されないが、例えば、$CuAlS_2$、$CuAlSe_2$、$CuAlTe_2$、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuGaTe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$CuInTe_2$、$AgAlS_2$、$AgAlSe_2$、$AgAlTe_2$、$AgGaS_2$、$AgGaSe_2$、$AgGaTe_2$、$AgInS_2$、$AgInSe_2$、$AgInTe_2$、及びこれらの組み合わせが挙げられる。「これらの組み合わせ」とは、特に限定されないが、例えば、$CuGaS_2$及び$CuInSe_2$を組み合わせたときの$Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})_2$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）が挙げられる。これらのカルコパイライト化合物の中でも、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})_2$（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）が好ましく

、$Cu(In_xGa_{1-x})(Se_yS_{1-y})_2$（$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）がより好ましい。なお、本実施形態において、ＣＩＳ化合物というときは、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｅを含むカルコパイライト化合物であり、ＣＩＧＳ化合物というときは、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｅを含むカルコパイライト化合物であり、ＣＩＧＳＳ化合物というときは、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｓｅ、Ｓを含むカルコパイライト化合物である。

[0033] ケステライト化合物としては、好ましくは、$I_2-II-IV-VI_4$族ケステライト化合物が挙げられる。$I_2-II-IV-VI_4$族ケステライト化合物としては、特に限定されないが、例えば、Cu_2ZnSnS_4、$Cu_2ZnSnSe_4$、Cu_2ZnGeS_4、$Cu_2ZnGeSe_4$、Cu_2MnSnS_4、$Cu_2MnSnSe_4$、Cu_2MnGeS_4、$Cu_2MnGeSe_4$、Ag_2ZnSnS_4、$Ag_2ZnSnSe_4$、Ag_2ZnGeS_4、$Ag_2ZnGeSe_4$、Ag_2MnSnS_4、$Ag_2MnSnSe_4$、Ag_2MnGeS_4、$Ag_2MnGeSe_4$、及びこれらの組み合わせが挙げられる。「これらの組み合わせ」とは、特に限定されないが、例えば、Cu_2ZnSnS_4及び$Ag_2ZnSnSe_4$を組み合わせたときの$(Cu_xAg_{1-x})_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4$（$0 \leqq x \leqq 1$）が挙げられる。$Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$（$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）が挙げられる。これらのケステライト化合物の中でも、Cu_2ZnSnS_4、$Cu_2ZnSnSe_4$、Ag_2ZnSnS_4、$Ag_2ZnSnSe_4$、$(Cu_xAg_{1-x})_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4$（$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）が好ましく、$(Cu_xAg_{1-x})_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4$（$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）がより好ましい。なお、本実施形態において、ＣＺＴＳ化合物というときは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓを含むケステライト化合物であり、ＡＣＺＴＳ化合物というときは、Ａｇ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓを含むケステライト化合物であり、ＡＣＺＴＳＳ化合物というときは、Ａｇ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓ、Ｓｅを含むケステライト化合物である。

[0034] 光吸収層１０３におけるペロブスカイト化合物、カルコパイライト化合物、又はケステライト化合物の含有量は、光吸収層１０３が、可視光、紫外光

等の光を吸収して電子と正孔とを生じる機能を有すれば特に限定されない。より具体的には、特に限定されないが、光吸収層１０３の総質量に対して、５０質量％以上１００質量％以下であり、６０質量％以上１００質量％以下であり、７０質量％以上１００質量％以下であり、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下である。

[0035] 光吸収層１０３は、上記材料の他に、バインダー、界面活性剤等の添加剤を含んでもよい。上記添加剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、光吸収層１０３の総質量に対して、０．１～１０質量％である。光吸収層１０３は上記添加剤を含まなくてもよい。

[0036] 光吸収層１０３の厚さは、好ましくは、０．５μｍ以上１０．０μｍ以下であり、０．５μｍ以上７．５μｍ以下であり０．５μｍ以上５．０μｍ以下であり、０．５μｍ以上３．０μｍ以下である。光吸収層１０３の厚さが上記範囲内であることにより、可視光、紫外光等の光を吸収して電子と正孔とを生じる機能を有しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0037] 本実施形態の太陽電池１００は、光吸収層１０３を２層有していてもよい。この場合、１層目の光吸収層１０３が含む物質と、２層目の光吸収層１０３が含む物質とは異なってもよく、同一でもよいが、異なる場合が好ましい。太陽電池１００が光吸収層１０３を２層有することにより、光吸収層１０３が吸収できる光の波長領域を拡大できる傾向にあり、結果として、太陽電池の性能が向上する傾向にある。また、本実施形態の太陽電池１００は、光吸収層１０３を３層以上有していてもよい。

[0038]（電子輸送層）

電子輸送層１０４は、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体であり、光吸収層１０３で生じた電子を光吸収層１０３から効率的に取り出し、光吸収層１０３で電子と同時に生じる正孔と電子とが再結合することを防ぐ機能を有する。

[0039] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体のバンドギャップが、好ましくは

、３．３ｅＶ以上であり、３．４ｅＶ以上であり、３．５ｅＶ以上であり、３．６ｅＶ以上である。また、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体のバンドギャップは、特に限定されないが、例えば、３．３ｅＶ以上５．０ｅＶ以下であり、３．４ｅＶ以上４．５ｅＶ以下であり、３．５ｅＶ以上４．０ｅＶ以下である。バンドギャップが上記数値範囲内であることにより、電子輸送層１０４の透過性が向上するため、光吸収層１０３が吸収する光量が増大し、結果として、太陽電池の変換効率が向上する傾向にある。

[0040] バンドギャップの測定方法としては、公知の手法を用いることができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、分光透過率測定や分光量子効率測定等によって測定される。

[0041] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体のキャリア濃度が、好ましくは、１．０×10^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であり、５．０×10^{19}ｃｍ$^{-3}$以下であり、２．５×10^{19}ｃｍ$^{-3}$以下である。また、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体のキャリア濃度は、特に限定されないが、例えば、１．０×10^{16}ｃｍ$^{-3}$以上１．０×10^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であり、１．０×10^{17}ｃｍ$^{-3}$以上５．０×10^{19}ｃｍ$^{-3}$以下であり、１．０×10^{18}ｃｍ$^{-3}$以上２．５×10^{19}ｃｍ$^{-3}$以下である。キャリア濃度が上記数値範囲内であることにより、光吸収層１０３で生じた電子を光吸収層１０３から効率的に取り出せるため、光吸収層１０３で電子と同時に生じる正孔と電子とが再結合することを防ぐことが可能になり、結果として、太陽電池の変換効率が向上する傾向にある。

[0042] キャリア濃度の測定方法としては、公知の手法を用いることができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、ホール測定等によって測定される。

[0043] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体の屈折率は、特に限定されない。ｎ型酸化物半導体の屈折率は、例えば１．８以上であり、好ましくは、２．１以上である。また、屈折率は、特に限定されないが、例えば、１．８以上３．０以下であり、２．１以上２．８以下であり、２．１以上２．６以下である。電子輸送層１０４の屈折率は隣接する層との屈折率が大きくなりすぎ

ないように、適宜調整することが好ましい。

[0044] 屈折率の測定方法としては、公知の手法を用いることができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、分光透過率測定や分光エリプソメトリー測定等によって測定される。

[0045] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体の比抵抗率が、好ましくは、１．６×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上であり、１．８×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上であり、２．０×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上である。また、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体の比抵抗率は、特に限定されないが、例えば、１．６×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上１．０×１０^{2}Ωｃｍ以下であり、１．８×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上１０．０Ωｃｍ以下であり、２．０×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上１．０Ωｃｍ以下である。比抵抗率が上記数値範囲内であることにより、太陽電池の変換効率が向上する傾向にある。

[0046] 比抵抗率の測定方法としては、公知の手法を用いることができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、４探針法により測定される。

[0047] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体としては、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、キャリア濃度が１．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であるものが好ましい。さらに、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体としては、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、キャリア濃度が１．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であり、比抵抗率が１．６×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上であるものが好ましい。

[0048] バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、キャリア濃度が１．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下であり、比抵抗率が１．６×１０$^{-2}$Ωｃｍ以上である水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体におけるｎ型酸化物半導体に含まれる物質としては、好ましくは、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛（硫黄元素が添加された酸化亜鉛）、酸化マグネシウム亜鉛（マグネシウム元素が添加された酸化亜鉛）、酸化スズ亜鉛（スズ元素が添加された酸化亜鉛）、及び酸化チタン亜鉛（チタン元素が添加された酸化亜鉛）が挙げられる。この中でも、酸化チタン亜鉛（チタン元素が添加された酸化亜鉛）が好ましい。ｎ型酸化物半導体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよ

い。

[0049] 硫黄元素が添加された酸化亜鉛において、電子輸送層１０４による機能をより確実に発現させる観点から、好ましくは、酸素元素に対する硫黄元素のモル比が、０以上０．７以下であり、０．１以上０．４以下である。

[0050] マグネシウム元素が添加された酸化亜鉛において、電子輸送層１０４による機能をより確実に発現させる観点から、好ましくは、亜鉛元素に対するマグネシウム元素のモル比が、０以上０．４以下であり、０．１以上０．３以下である。

[0051] スズ元素が添加された酸化亜鉛において、電子輸送層１０４による機能をより確実に発現させる観点から、好ましくは、亜鉛元素に対するスズ元素のモル比が、０以上１．０以下であり、０．２以上０．４以下である。

[0052] チタン元素が添加された酸化亜鉛において、電子輸送層１０４による機能をより確実に発現させる観点から、好ましくは、亜鉛元素に対するチタン元素のモル比が、０以上０．３以下であり、０．０５以上０．２以下である。

[0053] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体において、電子輸送層１０４による機能をより確実に発現させる観点から、好ましくは、全ての金属元素に対する水素元素のモル比が、０．００１以上０．０３０以下であり、０．００５以上０．０２０以下であり、０．００７以上０．０１５以下であり、０．００９以上０．０１３以下である。

[0054] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層１０４は、後述する電子輸送層形成工程により形成された電子輸送層であってもよい。

[0055] ｎ型酸化物半導体である電子輸送層１０４は、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛から実質的になることが好ましく、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛であることが好ましい。また、ｎ型酸化物半導体である電子輸送層１０４における酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛の含有量は、電子輸送層１０

４の総量に対して、好ましくは、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下であり、９５質量％以上１００質量％以下であり、９９質量％以上１００質量％以下である。

[0056] 電子輸送層１０４の厚さは、好ましくは、５０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であり、５５ｎｍ以上１４０ｎｍ以下であり、６０ｎｍ以上１３５ｎｍ以下であり、６５ｎｍ以上１３０ｎｍ以下である。電子輸送層１０４の厚さが上記範囲内であることにより、光吸収層１０３で生じた電子を光吸収層１０３から効率的に取り出し、光吸収層１０３で電子と同時に生じる正孔と電子とが再結合することを防ぐ機能を有しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0057]（第２電極層）

第２電極層１０５は、例えば、光吸収層１０３で生じた電子による電流を取り出すために設けられる。太陽電池１００において、典型的には、第２電極層１０５を通過した光を光吸収層１０３が吸収するため、光吸収層１０３が吸収する光量を増大させるために、第２電極層１０５は透明電極層であることが好ましい。透明電極とは、高い電気伝導性と高い可視光透過性を兼ね備えた材料を用いた電極である。高い電気伝導性とは、特に限定されないが、例えば、比抵抗率が５．０×１０$^{-3}$Ωｃｍ以下であることを意味する。高い可視光透過性とは、特に限定されないが、例えば、４００～１３００ｎｍの波長領域での平均透過率が８０％以上であることを意味する。透明電極の材料としては、公知の材料を用いることができ、例えば、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、水素含有酸化インジウム（ＩＯＨ）、フッ素含有酸化スズ（ＦＴＯ）、ホウ素含有酸化亜鉛（ＺｎＯ：Ｂ）、アルミニウム含有酸化亜鉛（ＺｎＯ：Ａｌ）等が挙げられる。

[0058] 第２電極層１０５を透明電極とする場合の、上記材料の含有量は、第２電極層１０５が透明電極として機能すれば特に限定されない。より具体的には、特に限定されないが、上記材料の含有量は、第２電極層１０５の総質量に対して、５０質量％以上１００質量％以下であり、６０質量％以上１００質

量％以下であり、７０質量％以上１００質量％以下であり、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下であり、９５質量％以上１００質量％以下である。

[0059] 第２電極層１０５の厚さは、特に限定されないが、例えば、１００ｎｍ以上１５００ｎｍ以下であり、２００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である。第２電極層１０５の厚さが上記範囲内であることにより、電流をロスなく十分に取り出しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0060] （グリッド電極）

グリッド電極１０６は、例えば、第２電極層１０５から電気を取り出すために設けられるが、省略してもよい。グリッド電極１０６の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、Ｍｏ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、ＡｌまたはＴｉ等の金属；金属以外の導電性無機化合物；導電性有機化合物を用いることができる。

[0061] グリッド電極１０６における上記材料の含有量は、グリッド電極１０６が電極として機能すれば特に限定されない。より具体的には、特に限定されないが、上記材料の含有量は、グリッド電極１０６の総質量に対して、５０質量％以上１００質量％以下であり、６０質量％以上１００質量％以下であり、７０質量％以上１００質量％以下であり、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下である。

[0062] グリッド電極１０６の厚さは、特に限定されないが、例えば、５μｍ以上５０μｍ以下である。グリッド電極１０６の厚さが上記範囲内であることにより、電流をロスなく十分に取り出しつつ、太陽電池の軽量化やフレキシブル化が可能となる傾向にある。

[0063] ［変形例］

上記の図１に示す太陽電池１００は、本発明を説明するための例示であり、本発明をその実施形態のみに限定する趣旨ではなく、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、様々な変形が可能である。

[0064] 例えば、本実施形態の太陽電池１００は、正孔輸送層１０２と、正孔輸送層１０２の上に設けられた光吸収層１０３と、光吸収層１０３の上に設けられた電子輸送層１０４と、電子輸送層１０４の上に設けられた第２電極層１０５と、を１セットとして、第１電極層１０１の上に、上記セットを２セット積層してもよく、３セット以上積層してもよい。また、最上部の第２電極層１０５の上にグリッド電極１０６を有していてもよい。

[0065] 各層１０１～１０７のいずれかが複数存在する場合は、当該複数の層は互いに同じであってよく、異なっていてよい。例えば、光吸収層を複数備える場合、各光吸収層は、吸収スペクトルが異なる化合物を含んでいてよく、各光吸収層に接する電子輸送層及び正孔輸送層は、接している光吸収層の性質に応じて選択されてよい。

[0066] また、本実施形態の太陽電池１００は、必要に応じて各層の間、グリッド電極１０６の上、又は基板１０７の下に他の層を有していてもよい。例えば、正孔輸送層１０２が、それぞれ異なる材料を含む２以上の正孔輸送層を有していてもよく、グリッド電極１０６上に、外部からの汚染を防ぐための汚染防止層を有していてもよい。また、電子輸送層１０４が、それぞれ異なる材料を含む２以上の電子輸送層を有していてもよい。ただし、そのうちの少なくとも１つの層は、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である。

[0067] 図２に、電子輸送層を２層有する一実施形態に係る太陽電池の概略断面図を示す。図２に示す実施形態の太陽電池２００は、基板１０７と、基板１０７上に設けられた第１電極層１０１と、第１電極層１０１上に設けられた正孔輸送層１０２と、正孔輸送層１０２上に設けられた光吸収層１０３と、光吸収層１０３上に設けられた第１電子輸送層２０１と、第１電子輸送層２０１上に設けられた第２電子輸送層２０２と、第２電子輸送層２０２上に設けられた第２電極層１０５と、第２電極層１０５上に設けられたグリッド電極１０６とを備える。太陽電池２００は、典型的には、第２電極層１０５側からの光を受光して発電する。

[0068] 図２に示す太陽電池２００は、図１に示す太陽電池１００と比較して、電

子輸送層１０４に代えて第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２を備える点で異なる。その他の構成については、太陽電池１００と同様であってよい。

[0069]（電子輸送層）

太陽電池２００は、第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２を備える。第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２の少なくとも一方は、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である。第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２のいずれが、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体であってもよく、その両方が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体であってもよい。第１電子輸送層２０１又は第２電子輸送層２０２が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である場合、当該ｎ型酸化物半導体の例示及び好ましい態様は電子輸送層１０４と同様又は同じである。

[0070] 第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２のいずれかは、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体以外の電子輸送層であってよい。そのような電子輸送層としては、ｎ型半導体であることが好ましい。ｎ型半導体に含まれる物質としては、特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、酸化チタン亜鉛のような酸化物半導体；硫化カドミウム、酸化硫化インジウム、及び硫化インジウムのような硫化物半導体；並びに、ＰＥＩＥ（エトキシ化ポリエチレンイミン）、及びＰＥＩ（ポリエチレンイミン）のような有機化合物が挙げられ、中でも、硫化物半導体が好ましく、硫化カドミウム、及び硫化インジウムが好ましい。第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２におけるｎ型半導体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0071] 水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体以外の電子輸送層は、前述の酸化物半導体、硫化物半導体、又は有機化合物から実質的になることが好ましく、前述の酸化物半導体、硫化物半導体、又は有機化合物であることが好ましい。また、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体以外の電子輸送層におけ

る前述の酸化物半導体、硫化物半導体、又は有機化合物の含有量は、当該電子輸送層の総量に対して、好ましくは、８０質量％以上１００質量％以下であり、９０質量％以上１００質量％以下であり、９５質量％以上１００質量％以下であり、９９質量％以上１００質量％以下である。

[0072] ［太陽電池の製造方法］において詳述するとおり、電子輸送層として水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体を形成する場合、当該ｎ型酸化物半導体の下層に対する成膜ダメージを軽減又は抑制できると推察される。また、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体は、その上に別の層を形成する際に成膜ダメージが生じにくい。したがって、第１電子輸送層２０１を水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体とする場合、光吸収層１０３に対する成膜ダメージを軽減又は抑制することができ、さらに第１電子輸送層２０１は第２電子輸送層２０２を形成する際の成膜ダメージに耐性を有する。第２電子輸送層２０２を水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体とする場合、第１電子輸送層２０１に対する成膜ダメージを軽減又は抑制することができ、さらに第２電子輸送層２０２は第２電極層１０５を形成する際の成膜ダメージに耐性を有する。

[0073] 太陽電池２００は、一態様において、第１電子輸送層２０１が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である。この場合、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体は、光吸収層１０３上に設けられる。

[0074] 太陽電池２００は、一態様において、第２電子輸送層２０２が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である。この態様において、第１電子輸送層２０１が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体でない場合、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体とは異なる電子輸送層が、光吸収層１０３と水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である第２電子輸送層２０２との間に設けられる。

[0075] 第１電子輸送層２０１又は第２電子輸送層２０２が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である場合、その第１電子輸送層２０１又は第２電子輸送層２０２の厚さは、好ましくは、４０ｎｍ以上１４０ｎｍ以下であり、５

０ｎｍ以上１３０ｎｍ以下であり、５５ｎｍ以上１２０ｎｍ以下である。

[0076] 第１電子輸送層２０１又は第２電子輸送層２０２が、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体でない場合、その第１電子輸送層２０１又は第２電子輸送層２０２の厚さは、当該電子輸送層の機能や含まれる材料により調整すればよいが、例えば、１０ｎｍ以上６０ｎｍ以下であり、１５ｎｍ以上５０ｎｍ以下であり、２０ｎｍ以上４０ｎｍ以下である。

[0077] ［太陽電池の製造方法］

（電子輸送層形成工程）

本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する工程（以下、「電子輸送層形成工程」という。）を含む。

[0078] 本発明者らは、スパッタリング法を用いてｎ型酸化物半導体を成膜した際に太陽電池の性能が低下する要因の１つとして、スパッタリング法による成膜により、ｎ型酸化物半導体を成膜する対象基板に成膜ダメージが生じることを見出した。本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、酸素源だけでなく、水素源を含むガスを供給しながらｎ型酸化物半導体を成膜することにより、スパッタリングにより基板に生じる成膜ダメージを軽減又は抑制でき、その結果、生産性高く、高性能の太陽電池を製造することができる。本発明者らは、水素源を含むガスの供給による、成膜ダメージの軽減又は抑制の効果の要因の１つとして、スパッタリングの際に基板表面に生じる酸素の活性種を水素源が捕捉することを推定している。すなわち、酸化物半導体をスパッタリング法により成膜する際に、酸素源を含むガスが供給されるところ、本発明者らは、成膜ダメージの要因の１つが、当該酸素源から発生する活性種が酸化物半導体を形成しようとする基板の表面にダメージを与えることであるとの仮説を立てた。本発明者らは、鋭意検討の結果、当該活性種を捕捉しながら電子輸送層として適切なｎ型酸化物半導体を形成する方法として、水素源を含むガスを供給しながらｎ型酸化物半導体をスパッタリング法により

成膜することを見出した。なお、上記の予測及び仮説は本発明の説明のためにされるものであり、本発明を限定する趣旨ではない。

[0079] 本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、従来の太陽電池の製造方法と比較してさらに以下の利点を有し得る。上記のとおり、従来の方法でスパッタリング法により電子輸送層を形成すると、電子輸送層の下層に対して成膜ダメージを生じてしまうため、従来の太陽電池の製造方法は、電子輸送層を形成する際に、原子層積層法や化学溶液堆積法等の高コストの成膜法を用いる。これに対して、本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、電子輸送層を量産化に適したスパッタリング法により形成することができるため、生産性高く高性能の太陽電池を製造することができる。また、化学溶液堆積法等の成膜法はウェットプロセスである一方、太陽電池の製造方法のほとんどの工程はドライプロセスである。したがって、電子輸送層の成膜時にウェットプロセスを用いる方法と比較して、本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、電子輸送層もドライプロセスで形成することができるため、さらに製造にかかる時間を短縮することができる。なお、本明細書において、ウェットプロセスとは、溶液を用いた工程を意味する。また、ドライプロセスとは、溶液を用いない工程を意味する。

[0080] スパッタリングにより基板に生じる成膜ダメージは、実施例１に示すように開放電圧維持率を測定することで評価することができる。すなわち、成膜ダメージは、本実施形態に係る製造方法により製造した太陽電池と、化学溶液堆積法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池（対照例）とについて、標準試験条件下における開放電圧を測定し、対照例の太陽電池の開放電圧を基準として、本実施形態に係る製造方法により製造した太陽電池の開放電圧の値を算出することで評価することができる。太陽電池の標準試験条件は、分光スペクトルＡＭ１．５の光を放射照度１ｋＷ／ｍ^{2}で入射し太陽電池温度が２５℃である試験条件である。化学溶液堆積法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池（対照例）の電子輸送層は、比較対象の太陽電池の電子輸送層と同じ厚さを有する硫化カドミウムを含むｎ型酸化物半導体の層であってよい

。

[0081] 本実施形態に係る太陽電池の製造方法、及び電子輸送層形成工程において、開放電圧維持率が、好ましくは、６０％以上であり、７０％以上であり、７５％以上であり、８０％以上であり、８５％以上であり、９０％以上である。本実施形態に係る製造方法は、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながら、スパッタリング法により電子輸送層を形成するため、スパッタリング法を用いて電子輸送層を形成しているにもかかわらず、基材に与える成膜ダメージを軽減又は抑制できる。そのため、スパッタリング法に代えて化学溶液堆積法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池と比較しても、高いレベルの開放電圧を維持できると考えられる。

[0082] 開放電圧維持率の基準として、化学溶液堆積法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池に代えて、原子層積層法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池を用いてもよい。本実施形態に係る太陽電池の製造方法、及び電子輸送層形成工程において、原子層積層法を用いて電子輸送層を形成した太陽電池を基準とした、本実施形態に係る製造方法により製造した太陽電池の開放電圧の値は、好ましくは、６０％以上であり、７０％以上であり、７５％以上であり、８０％以上であり、８５％以上であり、９０％以上である。

[0083] 電子輸送層形成工程では、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する。より具体的には、光吸収層を含む基材を加熱し、かつ酸素源及び水素源を含むガスを供給しながら、適当なスパッタリングターゲットを用いて、基材上にｎ型酸化物半導体を成膜する。

[0084] ｎ型酸化物半導体を成膜する基材は、光吸収層を含む基材であればよいが、光吸収層、及び第１電極を含む基材が好ましく、光吸収層、正孔輸送層、及び第１電極がこの順に積層された積層構造を含む基材がより好ましく、光吸収層、正孔輸送層、第１電極、及び基板がこの順に積層された積層構造を含む基材がさらに好ましい。

[0085] 一実施形態において、基材は表面に光吸収層を有していてよく、この場合

ｎ型酸化物半導体は光吸収層上に成膜される。一実施形態において、基材は表面に電子輸送層を有していてよく、この場合ｎ型酸化物半導体は電子輸送層上に成膜される。基材は、例えば、光吸収層、正孔輸送層、第１電極、及び基板がこの順に積層された積層体、電子輸送層、光吸収層、正孔輸送層、第１電極、及び基板がこの順に積層された積層体、又はこれらの積層体において正孔輸送層を含まない積層体であってよい。基材としての積層体が電子輸送層を含む場合、かかる電子輸送層は、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層であってよく、その他の電子輸送層であってよい。具体的には、太陽電池２００における第１電子輸送層２０１であってよい。上記のような基材を用いることで、より簡便に太陽電池を製造することができる。

[0086] 基材が含み得る、電子輸送層、光吸収層、正孔輸送層、第１電極、及び基板は、それぞれ、第１電子輸送層２０１、光吸収層１０３、正孔輸送層１０２、第１電極層１０１、及び基板１０７と同じ又は同様であってよい。

[0087] 電子輸送層形成工程におけるスパッタリングターゲットは、成膜するｎ型酸化物半導体に含まれる元素を含んでいればよく、成膜するｎ型酸化物半導体に含まれる金属元素を含むことが好ましく、成膜するｎ型酸化物半導体に含まれる金属の酸化物を含むことが好ましい。例えば、酸化チタン亜鉛（チタン元素が添加された酸化亜鉛）は、酸化チタン及び酸化亜鉛の混合物をスパッタリングターゲットとすることで、成膜することができる。また、硫黄元素を含むｎ型酸化物半導体は、成膜するｎ型酸化物半導体に含まれる金属の硫化物を含むスパッタリングターゲットを用いることで成膜することができる。成膜するｎ型酸化物半導体における金属元素、並びに酸素元素及び硫黄元素を含むその他の元素の含有率は、スパッタリングターゲットに添加する元素を調整することで制御することができる。

[0088] 一実施形態において、スパッタリングターゲットは、酸化チタン及び酸化亜鉛の混合物である。これにより、酸化チタン亜鉛（チタン元素が添加された酸化亜鉛）を成膜できる。スパッタリングターゲットにおける酸化チタン

の含有量は、該混合物の総質量に対して、好ましくは、４．０質量％以上２０質量％以下であり、５．０質量％以上１９質量％以下であり、６．０質量％以上１８質量％以下である。また、その残部が酸化亜鉛の含有量であってよい。

[0089] 電子輸送層形成工程において供給するガスは、酸素源及び水素源を含む。該ガスは、不活性ガス、好ましくはアルゴンガスを主成分としてよい。酸素源としては、酸素元素を含むガスであれば特に限定されないが、例えば、H_2O蒸気、O_2ガス、及びO_3ガスが挙げられ、O_2ガスが好ましい。水素源としては、水素元素を含むガスであれば特に限定されないが、例えば、H_2O蒸気、及びH_2ガスが挙げられ、H_2ガスが好ましい。

[0090] 供給ガスにおける酸素源の濃度は、酸素分子換算で、好ましくは、０．１２体積％以上２．０体積％以下であり、０．４０体積％以上１．８体積％以下であり、０．７０体積％以上１．６体積％以下であり、０．８０体積％以上１．５体積％以下であり、０．９０体積％以上１．５体積％以下であり、１．０体積％以上１．５体積％以下である。酸素分子換算の酸素源の濃度は、具体的には以下のとおり計算する。酸素源がH_2O蒸気のとき、H_2O蒸気は酸素元素を１つ含むため、上記ガスにおけるH_2O蒸気の濃度が１．０体積％であるとき、酸素分子換算の酸素源の濃度は、１．０体積％の半分である０．５体積％となる。酸素源がO_2ガスのとき、O_2ガスは酸素元素を２つ含むため、上記ガスにおけるO_2ガスの濃度が１．０体積％であるとき、酸素分子換算の酸素源の濃度は、１．０体積％となる。

[0091] 供給ガス中に含まれる、酸素元素に対する水素元素のモル比（Ｈ／Ｏ）は、好ましくは、０．６０以上４．０以下であり、０．８０倍以上３．０倍以下であり、１．０倍以上２．５倍以下であり、１．２倍以上２．０倍以下であり、１．３倍以上１．８倍以下である。酸素元素に対する水素元素のモル比は、具体的には以下のとおり計算する。酸素源としてO_2ガス、水素源としてH_2O蒸気を用いた上記ガスであって、上記ガスにおける酸素源の濃度が０．８体積％、上記ガスにおける水素源の濃度が１．６体積％であるとき、水

素源であるH_2O蒸気は、１分子当たり水素元素２個及び酸素元素１個を有し、酸素源であるO_2ガスは、１分子当たり酸素元素２個を有する。したがって、酸素元素に対する水素元素のモル比は、（１．６×２）÷（１．６＋０．８×２）＝１．０倍と計算される。酸素源としてO_2ガス、水素源としてH_2ガスを用いる場合、O_2ガスとH_2ガスとの体積比がモル比に対応する。

[0092] 供給ガスの酸素源及び水素源は、以下の条件（１）又は（２）を満たすことが特に好ましい。

（１）酸素源の濃度が、酸素分子換算で、０．８０体積％以上１．６体積％以下であり、酸素源の濃度（酸素分子換算、体積％での値）をｙ、酸素元素に対する水素元素のモル比（Ｈ／Ｏ）をｘとしたとき、以下の式を満たす：

０．８５ｙ＋０．１≦ｘ≦３．０ｙ－０．９

（２）酸素源の濃度が、酸素分子換算で、０．１２体積％以上０．８０体積％未満であり、酸素源の濃度（酸素分子換算、体積％での値）をｙ、酸素元素に対する水素元素のモル比（Ｈ／Ｏ）をｘとしたとき、以下の式を満たす：

０．７８≦ｘ≦－２．２ｙ＋３．３

[0093] 供給ガスにおける不活性ガス（例えば、アルゴンガス）の濃度は、特に限定されないが、例えば、９０．０体積％以上９９．０％体積％以下であり、９１．０体積％以上９８．５％体積％以下であり、９２．０体積％以上９８．０％体積％以下であり、９３．０体積％以上９７．５％体積％以下であり、９４．０体積％以上９７．０％体積％以下である。酸素源及び水素源を除いた残部を不活性ガスとしてよい。

[0094] 電子輸送層形成工程において、光吸収層を含む基材を加熱しながら、スパッタリング処理をすることが好ましい。加熱温度（熱源温度）は、特に限定されないが、例えば８０℃以上２３０℃以下でよく、好ましくは、１００℃以上２００℃以下、１２０℃以上１８０℃以下である。なお、基板として金属基板を用いた場合は、基材の温度と加熱温度はほぼ同一になる。

[0095] スパッタリング法のその他の成膜条件は、成膜するｎ型酸化物半導体の種

類や、スパッタリングターゲットの種類により調整すればよい。例えば、印加電力：０．５～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてよい。また、スパッタリング中は雰囲気の温度は制御されなくてもよい。

[0096] 本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、光吸収層を含む基材を準備する工程と、これに続く上記の電子輸送層形成工程を含んでいてよい。本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、上記の電子輸送層形成工程に続いて、電子輸送層上に他の層を形成する工程を含んでいてよい。

[0097] 光吸収層を含む基材を準備する工程は、第１電極層を形成する工程、正孔輸送層を形成する工程、光吸収層を形成する工程、及び電子輸送層を形成する工程の少なくとも１つを含んでよい。電子輸送層上に他の層を形成する工程は、さらなる電子輸送層を形成する工程、第２電極層を形成する工程、及びグリッド電極を形成する工程の少なくとも１つを含んでよい。

[0098] 本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、少なくとも、第１電極層を形成する工程、光吸収層を形成する工程、上記の電子輸送層形成工程、及び第２電極層を形成する工程をこの順に含んでいてよい。

[0099] 以下、適宜、図１及び２を参照しながら、本実施形態に係る太陽電池の製造方法に含まれ得る各工程について詳説する。

[0100] （第１電極層形成工程）

第１電極層形成工程では、例えば、基板１０７上に第１電極層１０１を形成してもよい。第１電極層１０１を形成する手法としては、ドライプロセス及びウェットプロセスが挙げられるが、ドライプロセスが好ましい。ドライプロセスとしては、特に限定されないが、例えば、スパッタリング法により、金属導電層である第１電極層１０１を形成する手法が挙げられる。スパッタリング法の成膜条件としては、特に限定されないが、例えば、印加電力：１．０～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜雰囲気：アルゴン雰囲気、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてもよい。また、スパッタリング中は雰囲気の温度及び被スパッタ基板の温度は制御されなくてもよい。なお、被スパッタ基板とは、スパッタリングを行う際のステージ上の基板であって、スパッタリングター

ゲット由来の化合物がその上に積層する、基板のことである。第１電極層形成工程においては、例えば、基板１０７を被スパッタ基板としてもよい。

[0101]（正孔輸送層形成工程）

正孔輸送層形成工程では、例えば、第１電極層１０１上に正孔輸送層１０２を形成してもよい。正孔輸送層１０２を形成する手法としては、ドライプロセス及びウェットプロセスが挙げられるが、ドライプロセスが好ましい。ドライプロセスとしては、特に限定されないが、例えば、スパッタリング法により、有機化合物又は無機化合物を含むｐ型半導体である正孔輸送層１０２を形成する手法が挙げられる。スパッタリング法の成膜条件としては、特に限定されないが、例えば、印加電力：０．５～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜雰囲気：アルゴン雰囲気、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてもよい。また、スパッタリング中は雰囲気の温度及び被スパッタ基板の温度は制御されなくてもよい。また、光吸収層１０３を形成する際に、第１電極層１０１の元素と、光吸収層１０３に含まれる元素との化合物を形成し、第１電極層１０１と光吸収層１０３の間に、正孔輸送層１０２を形成する方法でもよい。

[0102]（光吸収層形成工程）

光吸収層形成工程では、例えば、正孔輸送層１０２上に光吸収層１０３を形成してもよい。正孔輸送層１０２を有しない場合は、第１電極層１０１上に光吸収層１０３を形成してもよい。光吸収層１０３を形成する手法としては、ドライプロセス及びウェットプロセスが挙げられるが、ドライプロセスが好ましい。ドライプロセスとしては、特に限定されないが、例えば、スパッタリング法により、ペロブスカイト化合物、カルコパイライト化合物又はケステライト化合物を含む光吸収層１０３を形成する手法が挙げられる。スパッタリング法の成膜条件としては、特に限定されないが、例えば、印加電力：０．５～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜雰囲気：アルゴン雰囲気、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてもよい。また、スパッタリング中は雰囲気の温度及び被スパッタ基板の温度は制御されなくてもよい。また、スパッタ後に、窒素またはセレン及び硫黄雰囲気中で、３５０℃以上６５０℃以下でアニール

してもよい。

[0103] 光吸収層１０３がアルカリ金属元素を含むとき、光吸収層形成工程は、アルカリ金属元素が添加されたスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により、ペロブスカイト化合物、カルコパイライト化合物又はケステライト化合物を含む光吸収層１０３を形成することが好ましい。また、基板１０７又は第１電極層１０１にアルカリ金属元素を添加しておき、光吸収層１０３形成時に、光吸収層１０３にアルカリ金属元素を熱拡散させる方法でもよい。

[0104] （追加の電子輸送層形成工程）

本実施形態に係る太陽電池の製造方法は、上記の電子輸送層形成工程に加えて、追加の電子輸送層形成工程を含んでいてよい。追加の電子輸送層形成工程を含む場合、図２に示すような、第１電子輸送層２０１及び第２電子輸送層２０２を含む太陽電池２００を形成することができる。追加の電子輸送層形成工程は、上記の電子輸送層形成工程と同様に、酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する工程であってもよいし、上記の電子輸送層形成工程とは異なる方法で電子輸送層を形成する工程であってもよい。

[0105] 追加の電子輸送層形成工程では、例えば、光吸収層１０３上に第１電子輸送層２０１を形成してもよく、上記の電子輸送層形成工程において形成された第１電子輸送層２０１上に第２電子輸送層２０２を形成してもよい。

[0106] 上記の電子輸送層形成工程とは異なる方法で電子輸送層を形成する工程としては、水素源を含まないガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜する工程、及びスパッタリング法以外の方法によりｎ型酸化物半導体を成膜する工程が挙げられる。

[0107] スパッタリング法の成膜条件としては、特に限定されないが、例えば、印加電力：０．５～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜雰囲気：酸素を含み得るアルゴン雰囲気、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてもよい。また、スパッタリング

中は雰囲気の温度は制御されなくてもよい。スパッタリング中において、被スパッタ基板を加熱することが好ましい。その他のスパッタリングの条件は、上記の電子輸送層形成工程を参照してよい。

[0108] スパッタリング法以外の方法によりｎ型酸化物半導体を成膜する工程としては、化学溶液堆積法及び原子層積層法が挙げられる。これらの方法は、従来公知である。

[0109]（第２電極層形成工程）

第２電極層形成工程では、例えば、電子輸送層１０４又は第２電子輸送層２０２上に第２電極層１０５を形成してもよい。第２電極層１０５を形成する手法としては、ドライプロセス及びウェットプロセスが挙げられるが、ドライプロセスが好ましい。ドライプロセスとしては、特に限定されないが、例えば、スパッタリング法により、透明電極層である第２電極層１０５を形成する手法が挙げられる。スパッタリング法の成膜条件としては、特に限定されないが、例えば、印加電力：０．５～３．０Ｗ／ｃｍ^2、成膜雰囲気：アルゴン雰囲気、成膜圧力：０．５～３．０Ｐａとしてもよい。また、スパッタリング中は雰囲気の温度及び被スパッタ基板の温度は制御されなくてもよい。

[0110]（グリッド電極形成工程）

グリッド電極形成工程では、例えば、第２電極層１０５上にグリッド電極１０６を形成してもよい。グリッド電極１０６を形成する手法としては、ドライプロセス及びウェットプロセスが挙げられる。具体的には、例えば、スパッタリング法や蒸着法、ペースト状の導電材料を第２電極層１０５上に印刷する手法、または導電性ワイヤーを圧着する方法が挙げられる。

[0111]［太陽電池の使用方法］

本実施形態の太陽電池は、従来の太陽電池と同様に、太陽電池の温度が４５～８５℃程度となる、通常の温度環境下で用いることができる。また、本実施形態の太陽電池は、従来の太陽電池とは異なり、太陽電池の温度が８５℃を超えるような、高温の温度環境下（例えば、宇宙、成層圏、砂漠、熱帯

、ビルの屋上、自動車のルーフ、飛行機の外壁上等）でも好適に用いることができる。

[0112] また、本実施形態の太陽電池は、街灯、センサー、デジタルサイネージ等に用いる独立電源デバイスとして用いることができる。また、本実施形態の太陽電池は、モバイルエネルギーデバイスとしても用いることができる。

[0113] ［付記］

本開示の実施形態は、以下の態様を含む。

［１］

酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する工程を含む、

太陽電池の製造方法。

［２］

前記製造される太陽電池の標準試験条件下における開放電圧が、前記電子輸送層を形成する工程に代えて化学溶液堆積法を用いてｎ型酸化物半導体である電子輸送層を形成した太陽電池と比較して、７０％以上、好ましくは８０％以上である、

［１］に記載の製造方法。

［３］

前記基材は、最表層に前記光吸収層、又は前記ｎ型酸化物半導体とは異なる材料からなる第２の電子輸送層を有する、

［１］又は［２］に記載の製造方法。

［４］

前記基材は、最表層に前記光吸収層を有し、

前記光吸収層が、カルコパイライト化合物、ケステライト化合物、又はペロブスカイト化合物を含む、

［１］～［３］のいずれか１つに記載の製造方法。

［５］

前記工程において供給される前記ガス中の酸素源の濃度が、酸素分子換算で、０．１２体積％以上２．０体積％以下、好ましくは０．８体積％以上１．６体積％以下である、

［１］～［４］のいずれか１つに記載の製造方法。

［６］

前記工程において供給される前記ガス中に含まれる、酸素元素に対する水素元素のモル比が０．６０倍以上４．０倍以下、好ましくは１．０倍以上２．０倍以下である、

［１］～［５］のいずれか１つに記載の製造方法。

［７］

前記ｎ型酸化物半導体は、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、かつ、キャリア濃度が１．０×10^{20}ｃｍ$^{-3}$以下の酸化物半導体である、

［１］～［６］のいずれか１つに記載の製造方法。

［８］

前記ｎ型酸化物半導体が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛である、

［７］に記載の製造方法。

［９］

前記ｎ型酸化物半導体が、酸化チタン亜鉛であり、

前記成膜は、４．０質量％以上２０質量％以下の酸化チタンを含む、酸化亜鉛と酸化チタンとの混合物をスパッタリングターゲットに用いて実施される、

［１］～［８］のいずれか１つに記載の製造方法。

［１０］

前記成膜は、前記基材を１００℃以上２００℃以下に加熱しながら実施される、

［９］に記載の製造方法。

［１１］

第１電極層と、

光吸収層と、

水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層と、

第２電極層と、をこの順に、少なくとも備える、

太陽電池。

［１２］

前記電子輸送層が、前記光吸収層上に設けられている、

［１１］に記載の太陽電池。

［１３］

前記光吸収層及び前記第２電極層の間に、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である前記電子輸送層とは異なる材料からなる第２の電子輸送層をさらに備える、

［１１］に記載の太陽電池。

［１４］

前記第２の電子輸送層が、前記光吸収層と水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である前記電子輸送層との間に設けられている、

［１３］に記載の太陽電池。

［１５］

前記光吸収層が、カルコパイライト化合物、ケステライト化合物、又はペロブスカイト化合物を含む、

［１１］～［１４］のいずれか１つに記載の太陽電池。

［１６］

前記ｎ型酸化物半導体は、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、かつ、キャリア濃度が１．０×10^{20}ｃｍ$^{-3}$以下の酸化物半導体である、

［１１］～［１５］のいずれか１つに記載の太陽電池。

［１７］

前記ｎ型酸化物半導体が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛である、

［１６］に記載の太陽電池。

実施例

[0114] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0115] ［実施例１］

（太陽電池の作製方法）

図１に示すような、電子輸送層が１層である太陽電池を作製した。基板１０７として、厚さ５０μｍのチタン箔を用いた。この基板１０７上に、スパッタリング法を用いて、金属モリブデンを含む第１電極層１０１を厚さ６００ｎｍで形成した。

[0116] 次に、第１電極層１０１上に、スパッタリング法を用いて、アルカリ金属元素であるナトリウム元素及びカリウム元素、並びにＣＩＧＳＳ化合物を含む光吸収層１０３を厚さ２μｍで形成した。また、光吸収層１０３を形成する際に、第１電極層１０１と光吸収層１０３の間に、セレン化モリブデンを含む正孔輸送層１０２を厚さ５０ｎｍで形成した。

[0117] 次に、光吸収層１０３上に、スパッタリング法を用いて、水素元素が添加され、チタン元素が添加された酸化亜鉛を含むｎ型酸化物半導体である電子輸送層１０４を厚さ１００ｎｍで形成した。スパッタリング法の条件は、以下のとおりとした。

スパッタリングターゲット：酸化亜鉛と酸化チタンの混合物（酸化チタンが１４質量％となるようにした。）

成膜雰囲気：アルゴン・水素ガス・酸素ガス雰囲気（供給した混合ガスにおける酸素ガスの体積濃度について、０．１２体積％～１．６体積％の複数の条件でスパッタリングを実施した。また、酸素ガスに対する水素ガスの体積比について、０．６７～４．０の複数の条件でスパッタリングを実施した。）

成膜時の被スパッタ基板の加熱温度：１６０℃

[0118] なお、供給した混合ガスにおける水素ガスの体積濃度が１．６体積％、酸

素ガスの体積濃度が１．２体積％である条件で成膜した電子輸送層１０４中の水素元素量を、ＲＢＳ／ＨＦＳ法により測定したところ、全ての金属元素に対する水素元素のモル比が０．０１１であった。

[0119] 次に、電子輸送層１０４上に、スパッタリング法を用いて、水素含有酸化インジウム（ＩＯＨ）を含む透明電極層である第２電極層１０５を厚さ３００ｎｍで形成した。

[0120]（成膜ダメージの推定）

まず、対照例の太陽電池を作製した。実施例１と同様にして、基板上に第１電極層、光吸収層まで形成した。その後、化学溶液堆積法を用いて硫化カドミウムを含むｎ型酸化物半導体である電子輸送層を厚さ１００ｎｍで、光吸収層上に形成した。その後、電子輸送層上に、第２電極層を形成した。第２電極層の形成方法は、実施例１と同様とした。

[0121] 化学溶液堆積法による、電子輸送層の形成は、以下のように行った。すなわち、硫酸カドミウム、チオ尿素、及びアンモニアを含む水溶液をビーカーに入れた後、この溶液中に光吸収層の表面を浸漬したうえで、水溶液を室温から徐々に温めながら、ｎ型酸化物半導体である電子輸送層を形成した。

[0122] 次に、対照例の太陽電池及び実施例１の各条件で作製した太陽電池の開放電圧（V_{oc}）を測定した。開放電圧はＩ－Ｖ曲線から求めることができる。具体的には、Ｉ－Ｖ曲線と、グラフ上のｘ軸（電圧軸）との交点がV_{oc}である。Ｉ－Ｖ曲線は、太陽電池の標準試験条件下（分光スペクトルＡＭ１．５の光を放射照度１ｋＷ／m^2で入射し太陽電池温度が２５℃である試験条件）で測定した。実施例１の各条件で作製した太陽電池の開放電圧を、対照例の太陽電池の開放電圧で割った値を開放電圧維持率として算出した。スパッタリング工程で供給した混合ガスにおける酸素ガスの体積濃度と、水素ガスに対する酸素ガスの体積比と、開放電圧維持率との関係を表１に示す。表１中、太字及び下線で強調した値が、実測値であり、その他の値は、少なくとも２つの隣接する値の平均値である。また、表１に基づいて線形補間により作成したグラフを図３に示す。以下の実施例２及び３では、水素ガスの体積濃

度が１．６体積%、酸素ガスの体積濃度が１．２体積%である条件（酸素ガスに対する水素ガスの体積比は、１．３）を採用した。

[0123] [表1]

開放電圧維持率		H_2/O_2比					
		0.67	1.1	1.3	1.5	2	4
O_2濃度(%)	1.60%	74%	72%	**69%**	82%	86%	85%
	1.50%	75%	76%	83%	**95%**	90%	84%
	1.40%	75%	**68%**	86%	**92%**	86%	79%
	1.20%	82%	83%	**99%**	**99%**	80%	71%
	0.80%	80%	85%	91%	84%	**61%**	63%
	0.60%	**76%**	80%	**83%**	79%	70%	65%
	0.40%	78%	81%	82%	80%	**80%**	60%
	0.12%	80%	81%	82%	83%	**86%**	**40%**

[0124] ［実施例２］

（太陽電池の作製方法）

実施例１の太陽電池の作製方法において、チタン元素が添加された酸化亜鉛を含むｎ型酸化物半導体である電子輸送層の厚さ、スパッタリングターゲットの酸化チタンの割合、成膜時の被スパッタ基板の加熱温度を変更することで、複数の太陽電池を作製した（各条件は以下の表２－３を参照。）。

[0125] （変換効率）

まず、対照例の太陽電池を作製した。対照例の太陽電池は、電子輸送層以外は、実施例１の太陽電池と同様に作製した。対照例の太陽電池において、電子輸送層として、光吸収層上に、化学溶液堆積法を用いて、硫化カドミウムを含むｎ型半導体を厚さ７０ｎｍで形成した。

[0126] 次に、実施例２の太陽電池、及び対照例の太陽電池について、変換効率を測定した。Ｉ－Ｖ曲線を、太陽電池の標準試験条件下（分光スペクトルＡＭ１．５の光を放射照度１ｋＷ／ｍ^{2}で入射し太陽電池温度が２５℃である試験条件）で測定した。各太陽電池の変換効率を以下の式により算出した。なお、変換効率は、Ｉ－Ｖ曲線における最適動作点での出力（最大出力：P_{max}）

を太陽電池が受ける光エネルギーＥで除した値である。

変換効率（％）＝P_{max}÷Ｅ×１００

[0127] 実施例２の各条件で作製した太陽電池の変換効率を、対照例の太陽電池の変換効率で割った値を変換効率比として算出した。チタン元素が添加された酸化亜鉛を含むｎ型酸化物半導体である電子輸送層の厚さ、スパッタリングターゲットの酸化チタンの割合、又は成膜時の被スパッタ基板の加熱温度と、変換効率比との関係を以下の表２－３に示す。なお、表中「－」は太陽電池の作製を行っていないことを示す。

[0128] [表2]

変換効率比(%) $ZnTiO_x$効率/CdS効率		電子輸送層$ZnTiO_x$ 膜厚(nm) ※TiO_2濃度 14 wt%	
		100	125
成膜温度(℃)	160	117%	116%
	195	110%	-

[0129] [表3]

変換効率比(%) $ZnTiO_x$効率/CdS効率		電子輸送層$ZnTiO_x$ 膜厚(nm) ※成膜温度160℃			
		70	90	100	120
TiO_2濃度(wt%)	10	-	100%	99%	95%
	14	94%	-	91%	-
	18	-	-	103%	-

[0130] ［実施例３］

（太陽電池の作製方法）

図２に示すような、電子輸送層が２層である太陽電池を作製した。電子輸送層を２層形成したこと以外は、実施例１と同様にして太陽電池を作製した。

[0131] 電子輸送層の形成は以下のようにした。まず、光吸収層１０３上に、硫化

インジウムを含むｎ型半導体、又は硫化カドミウムを含むｎ型半導体である第１電子輸送層２０１を厚さ３０ｎｍで形成した。硫化カドミウムを含むｎ型半導体は、化学溶液堆積法を用いて形成した。また、硫化インジウムを含むｎ型半導体は、スパッタリング法を用いて形成した。スパッタリング法の条件は、以下のとおりとした。

スパッタリングターゲット：硫化インジウム

成膜雰囲気：アルゴン雰囲気

成膜時の被スパッタ基板の加熱温度：２００℃

[0132] 次に、第１電子輸送層２０１上に、スパッタリング法を用いて、水素元素が添加され、チタン元素が添加された酸化亜鉛を含むｎ型酸化物半導体である第２電子輸送層２０２を形成した。ｎ型酸化物半導体（第２電子輸送層２０２）の厚さ、スパッタリングターゲットの酸化チタンの割合、及び／又は成膜時の被スパッタ基板の加熱温度を以下の表４－５の各値に変更したこと以外は、実施例１における電子輸送層と同様にして第２電子輸送層２０２を形成した。

[0133] 各条件で作製した太陽電池について、実施例２と同様にして、変換効率を測定した。また、同様に、硫化カドミウムを含むｎ型半導体である電子輸送層を備える対照例の太陽電池に対する変換効率比を算出した。結果を以下の表４－５に示す。なお、表中「－」は太陽電池の作製を行っていないことを示し、「ＲＴ」は室温であることを示す。

[0134] [表4]

変換効率比(%) $ZnTiO_x$効率/CdS効率		第二電子輸送層$ZnTiO_x$ 膜厚(nm) ※第一電子輸送層CdS 30nm	
		60	80
成膜温度(℃)	RT	87%	-
	120	96%	-
	160	101%	110%

[0135]

[表5]

変換効率(%)		第二電子輸送層$ZnTiO_x$ 膜厚(nm) ※第一電子輸送層In_2S_3 30nm		
		70	90	120
TiO_2濃度(wt%)	6	-	16.2%	16.9%
	10	15.5%	15.5%	-

符号の説明

[0136] １００，２００…太陽電池、１０１…第１電極層、１０２…正孔輸送層、１０３…光吸収層、１０４…電子輸送層、１０５…第２電極層、１０６…グリッド電極、１０７…基板、２０１…第１電子輸送層、２０２…第２電子輸送層。

請求の範囲

[請求項1] 酸素源及び水素源を含むガスを供給しながらスパッタリング法によりｎ型酸化物半導体を成膜することで、光吸収層を含む基材上に電子輸送層を形成する工程を含む、

太陽電池の製造方法。

[請求項2] 前記製造される太陽電池の標準試験条件下における開放電圧が、前記電子輸送層を形成する工程に代えて化学溶液堆積法を用いてｎ型酸化物半導体である電子輸送層を形成した太陽電池と比較して、７０％以上である、

請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記基材は、最表層に前記光吸収層、又は前記ｎ型酸化物半導体とは異なる材料からなる第２の電子輸送層を有する、

請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記基材は、最表層に前記光吸収層を有し、

前記光吸収層が、カルコパイライト化合物、ケステライト化合物、又はペロブスカイト化合物を含む、

請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記工程において供給される前記ガス中の酸素源の濃度が、酸素分子換算で、０．１２体積％以上２．０体積％以下である、

請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記工程において供給される前記ガス中に含まれる、酸素元素に対する水素元素のモル比が０．６０倍以上４．０倍以下である、

請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記ｎ型酸化物半導体は、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、かつ、キャリア濃度が１．０×10^{20}ｃm^{-3}以下の酸化物半導体である、

請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記ｎ型酸化物半導体が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化

硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛である、

請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記ｎ型酸化物半導体が、酸化チタン亜鉛であり、

前記成膜は、４．０質量％以上２０質量％以下の酸化チタンを含む、酸化亜鉛と酸化チタンとの混合物をスパッタリングターゲットに用いて実施される、

請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記成膜は、前記基材を１００℃以上２００℃以下に加熱しながら実施される、

請求項９に記載の製造方法。

[請求項11] 第１電極層と、

光吸収層と、

水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である電子輸送層と、

第２電極層と、をこの順に、少なくとも備える、

太陽電池。

[請求項12] 前記電子輸送層が、前記光吸収層上に設けられている、

請求項１１に記載の太陽電池。

[請求項13] 前記光吸収層及び前記第２電極層の間に、水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である前記電子輸送層とは異なる材料からなる第２の電子輸送層をさらに備える、

請求項１１又は１２に記載の太陽電池。

[請求項14] 前記第２の電子輸送層が、前記光吸収層と水素元素が添加されたｎ型酸化物半導体である前記電子輸送層との間に設けられている、

請求項１３に記載の太陽電池。

[請求項15] 前記光吸収層が、カルコパイライト化合物、ケステライト化合物、又はペロブスカイト化合物を含む、

請求項１１～１４のいずれか１項に記載の太陽電池。

[請求項16] 前記ｎ型酸化物半導体は、バンドギャップが３．３ｅＶ以上であり、かつ、キャリア濃度が１．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以下の酸化物半導体である、

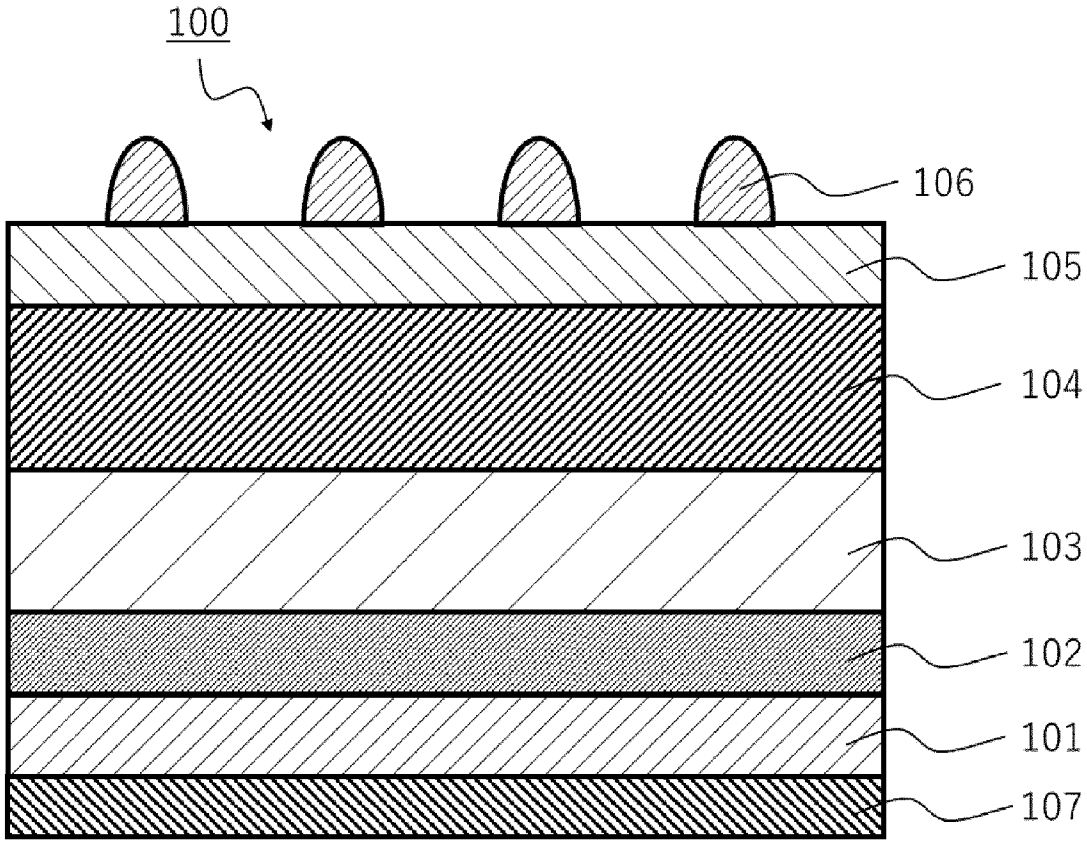
請求項１１～１５のいずれか１項に記載の太陽電池。

[請求項17] 前記ｎ型酸化物半導体が、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化硫化亜鉛、酸化マグネシウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、又は酸化チタン亜鉛である、

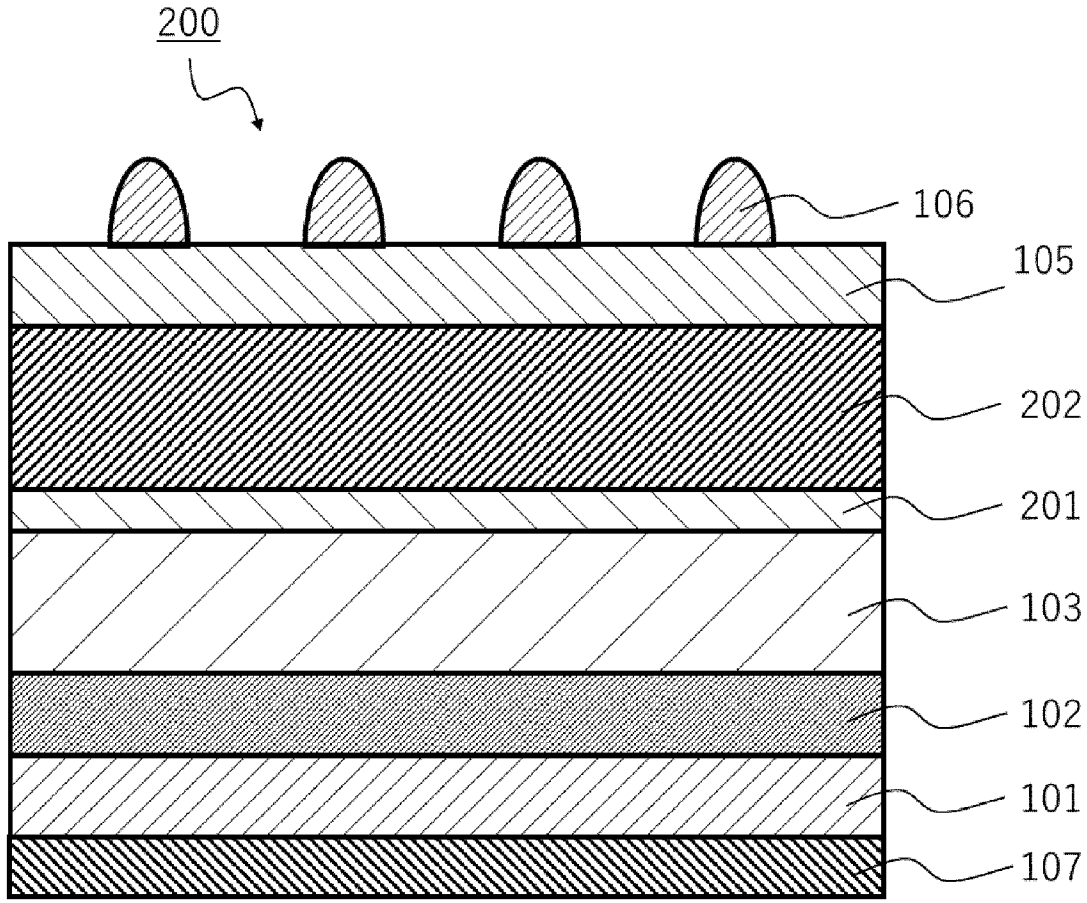
請求項１６に記載の太陽電池。

WO 2025/057919 PCT/JP2024/032300

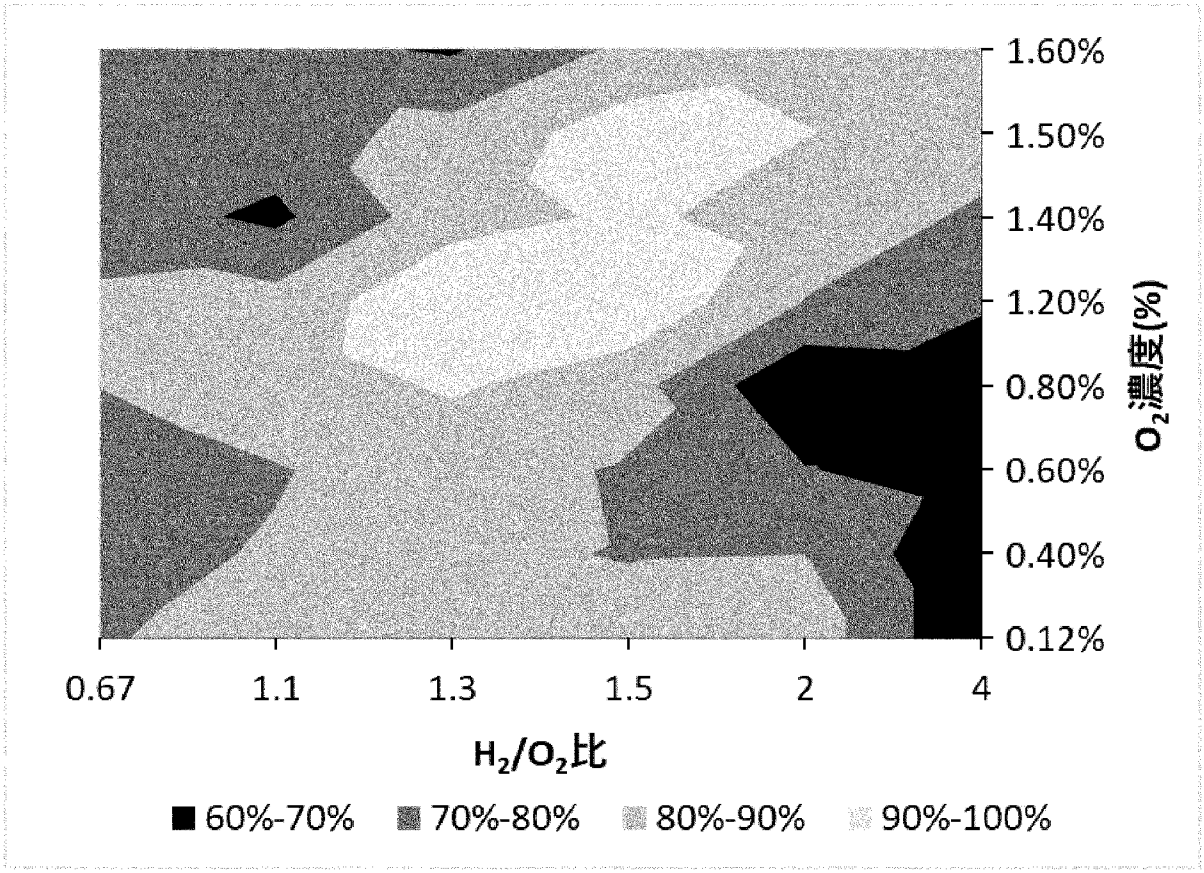
[図1]



[図2]



[図3]


1.60%
1.50%
1.40%
1.20%
0.80%
0.60%
0.40%
0.12%
O2濃度(%)
0.67
1.1
1.3
1.5
2
4
H2/O2比
60%-70%
70%-80%
80%-90%
90%-100%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/032300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/18(2006.01)i; ***H01L 31/0749***(2012.01)i; ***H10K 30/40***(2023.01)i; ***H10K 30/50***(2023.01)i; ***H10K 30/85***(2023.01)i
FI: H01L31/04 420; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/85; H01L31/06 460

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)

H01L31/18; H01L31/0749; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/85

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-229506 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 07 November 2013 (2013-11-07) claims 1-4, 6-7, paragraphs [0027]-[0032], [0062]-[0073], fig. 1	1, 4, 7, 11-12, 15-16
Y	JP 2015-18959 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 29 January 2015 (2015-01-29) paragraphs [0002]-[0044]	1-17
Y	JP 2021-057605 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) paragraphs [0453]-[0456]	7, 16
Y	WO 2021/181842 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) paragraphs [0021], [0046], [0054], [0064], [0070], [0091]-[0093], fig. 1-2	1-17
Y	JP 2017-119805 A (ORIENT CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 July 2017 (2017-07-06) paragraph [0102]	1-17

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
15 October 2024	**29 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/032300

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-126731 A (PANASONIC CORPORATION) 20 July 2017 (2017-07-20) paragraph [0029]	3, 13-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/032300

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-229506 A	07 November 2013	(Family: none)	
JP 2015-18959 A	29 January 2015	(Family: none)	
JP 2021-057605 A	08 April 2021	US 2017/0179294 A1 paragraphs [0494]-[0498]	
WO 2021/181842 A1	16 September 2021	US 2022/0416099 A1 paragraphs [0022], [0047], [0071], [0081], [0087], [0115]-[0117], fig. 1-2 CN 115152042 A	
JP 2017-119805 A	06 July 2017	(Family: none)	
JP 2017-126731 A	20 July 2017	US 2016/0359119 A1 paragraph [0034] CN 106252512 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/032300

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 31/18(2006.01)i; H01L 31/0749(2012.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/85(2023.01)i
FI: H01L31/04 420; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/85; H01L31/06 460

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））

H01L31/18; H01L31/0749; H10K30/40; H10K30/50; H10K30/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-229506 A (シャープ株式会社) 07.11.2013 (2013-11-07) 請求項1-4,6-7, 段落[0027]-[0032], [0062]-[0073], 図1	1,4,7,11-12,15-16
Y	JP 2015-18959 A (出光興産株式会社) 29.01.2015 (2015-01-29) 段落[0002]-[0044]	1-17
Y	JP 2021-057605 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 08.04.2021 (2021-04-08) 段落[0453]-[0456]	7,16
Y	WO 2021/181842 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 段落[0021], [0046], [0054], [0064], [0070], [0091]-[0093], 図1-2	1-17
Y	JP 2017-119805 A (オリエント化学工業株式会社) 06.07.2017 (2017-07-06) 段落[0102]	1-17
Y	JP 2017-126731 A (パナソニック株式会社) 20.07.2017 (2017-07-20) [0029]	3,13-14

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
15.10.2024	29.10.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
吉岡　一也 2K 4742

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/032300

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-229506 A	07.11.2013	（ファミリーなし）	
JP 2015-18959 A	29.01.2015	（ファミリーなし）	
JP 2021-057605 A	08.04.2021	US 2017/0179294 A1 段落[0494]-[0498]	
WO 2021/181842 A1	16.09.2021	US 2022/0416099 A1 段落[0022], [0047], [0071], [0081], [0087], [0115]-[0117], 図1-2 CN 115152042 A	
JP 2017-119805 A	06.07.2017	（ファミリーなし）	
JP 2017-126731 A	20.07.2017	US 2016/0359119 A1 段落[0034] CN 106252512 A	