(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/046252 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075293

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 24 日(24.09.2014)

(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 2013-198851 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013) JP
特願 2014-083660 2014 年 4 月 15 日(15.04.2014) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 堀木 麻由美(HORIKI Mayumi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 伊藤 和志(ITO Kazushi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 早川 明伸(HAYAKAWA Akinobu); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 小原 峻士(OHARA Shunji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

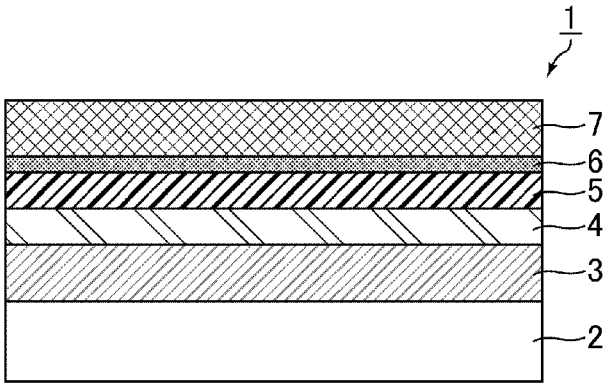
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: THIN FILM SOLAR CELL, SEMICONDUCTOR THIN FILM AND COATING LIQUID FOR FORMING SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称 : 薄膜太陽電池、半導体薄膜、及び、半導体形成用塗布液

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention provides a thin film solar cell capable of having high photoelectric conversion efficiency. The purpose of the present invention is to provide: a semiconductor thin film which is used for the thin film solar cell; and a coating liquid for forming a semiconductor, which is able to easily form the thin film solar cell with a large area and is also able to improve the production stability of the thin film solar cell. The present invention is a thin film solar cell having a photoelectric conversion layer, wherein the photoelectric conversion layer has a site that contains a sulfide and/or a selenide of a group 15 element of the periodic table and a compound containing one or more elements selected from the group consisting of rare earth elements, titanium and zinc.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/046252 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を提供する。また、該薄膜太陽電池に用いられる半導体薄膜、及び、該薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成でき、製造安定性を向上させることができる半導体形成用塗布液を提供することを目的とする。 本発明は、光電変換層を有する薄膜太陽電池であって、前記光電変換層は、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する部位を有する薄膜太陽電池である。

明　細　書

発明の名称 ：

薄膜太陽電池、半導体薄膜、及び、半導体形成用塗布液

技術分野

[0001] 本発明は、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池に関する。また、本発明は、該薄膜太陽電池に用いられる半導体薄膜、及び、該薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成でき、製造安定性を向上させることができる半導体形成用塗布液に関する。

背景技術

[0002] 従来から、半導体からなる薄膜を複数種積層し、この積層体の両側に電極を設けた光電変換素子が開発されている。また、このような積層体の代わりに、複数種の半導体を複合化した複合膜を用いることも検討されている。このような光電変換素子では、各半導体がＰ型半導体又はＮ型半導体として働き、光励起によりＰ型半導体又はＮ型半導体で光キャリア（電子－ホール対）が生成し、電子がＮ型半導体を、ホールがＰ型半導体を移動することで、電界が生じる。

[0003] 光電変換素子に用いられる半導体として、硫化アンチモン（Sb_2S_3）、硫化ビスマス（Bi_2S_3）、セレン化アンチモン等の硫化物又はセレン化物半導体が注目されている。硫化アンチモン、硫化ビスマス、セレン化アンチモン等の硫化物又はセレン化物半導体は、そのバンドギャップが１．０～２．５ｅＶであり、可視光領域において高い光吸収特性を示すため、光電変換材料として有望視されている。また、硫化アンチモン、硫化ビスマス、セレン化アンチモン等の硫化物又はセレン化物半導体は、可視光応答型光触媒材料としても期待されており、その赤外領域での高い透過性から、赤外線センサーとしても精力的に検討されており、更に、光照射によりその導電率が変化するため、光導電材料としても注目されている。

[0004] しかしながら、硫化物又はセレン化物半導体を用いて製造された薄膜太陽電

池は、例えばシリコン太陽電池、有機薄膜太陽電池等の他の光電変換素子と比べて光電変換効率が低いという問題点があった。

また硫化物又はセレン化物半導体からなる薄膜は、従来、真空蒸着法、スパッタ法、気相反応法（ＣＶＤ）、電気化学沈積法等の方法により形成されてきたが（例えば、非特許文献１及び２）、真空蒸着法やスパッタ法等の方法は、装置が高価でコスト面で不利であるだけでなく、大面積の成膜が困難であるという問題点があった。また、電気化学沈積法は、真空設備を必要せず、常温で成膜できるが、導電性の基板にしか成膜できないという問題点があった。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｍａｔｔｈｉｅｕ　Ｙ．Ｖｅｒｓａｖｅｌ　ａｎｄ　Ｊｏｅｌ　Ａ．Ｈａｂｅｒ，Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ，５１５（１８），７１７１－７１７６（２００７）

非特許文献2：Ｎ．Ｓ．Ｙｅｓｕｇａｄｅ，ｅｔ　ａｌ．，Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ，２６３（２），１４５－１４９（１９９５）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を提供することを目的とする。また、本発明は、該薄膜太陽電池に用いられる半導体薄膜、及び、該薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成でき、製造安定性を向上させることができる半導体形成用塗布液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] 本発明は、光電変換層を有する薄膜太陽電池であって、前記光電変換層は、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する部位を有する薄膜太陽電池である。

以下、本発明を詳述する。

[0008] 本発明者は、薄膜太陽電池において、光電変換層を、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する部位を有するものとすることにより、光電変換効率を向上できることを見出した。

また、本発明者は、このような薄膜太陽電池を製造する際に、周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する半導体形成用塗布液を用いることにより、印刷法を採用でき、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成できることを見出した。更に、本発明者は、周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物とが錯体を形成していることで薄膜太陽電池の製造安定性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明の薄膜太陽電池は、光電変換層を有する薄膜太陽電池である。

上記光電変換層は、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する部位（本明細書中、硫化物及び／又はセレン化物半導体部位ともいう）を有する。

[0010] 上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位は、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物を含有する。上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物は耐久性が高いことから、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物が含まれることにより、本発明の薄膜太陽電池は、耐久性に優れたものとなる。

上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物は特に限定されず、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよく、周期表１５族元素の２種以上の元素を同一の分子に含有する複合硫化物又はセレン化物であってもよい。なかでも、硫化アンチモン、硫化ビスマス、セレン化アンチモンが

好ましく、硫化アンチモン、セレン化アンチモンがより好ましい。

[0011] 硫化アンチモン又はセレン化アンチモンは、後述する有機半導体及び／又は無機半導体とのエネルギー準位の相性がよく、かつ、従来の酸化亜鉛、酸化チタン等より可視光に対する吸収が大きい。このため、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に硫化アンチモン又はセレン化アンチモンが含まれることにより、薄膜太陽電池の電荷分離効率が極めて高くなり、光電変換効率が高くなる。

更に、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に硫化アンチモン又はセレン化アンチモンが含まれることにより、他の周期表１５族元素の硫化物又はセレン化物が含まれる場合よりも、薄膜太陽電池の製造安定性（光電変換効率の再現性）が高くなる。この理由ははっきりとは判っていないが、アンチモン金属が硫化アンチモン又はセレン化アンチモン中に析出しにくいためと推測される。一方、周期表１５族元素のなかでも、例えばビスマスは結晶構造が不安定であり、ビスマス金属が硫化ビスマス中に析出しやすく、薄膜太陽電池の製造安定性（光電変換効率の再現性）が低下しやすいと推測される。

なお、製造安定性（光電変換効率の再現性）とは、同一の方法で薄膜太陽電池を複数個作製したときの各薄膜太陽電池間での光電変換効率の再現性を意味する。

[0012] 上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位は、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物（本明細書中、希土類元素等を含む化合物ともいう）を含有する。上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に、上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物に加えて、上記希土類元素等を含む化合物が含まれることにより、本発明の薄膜太陽電池は、高い光電変換効率を発揮できるものとなる。また、上記希土類元素等を含む化合物を配合することにより、希土類元素等を含む化合物を配合しない場合に比べて、後述する半導体形成用塗布液の経時変化を抑えることができ、塗布液の保存安定性が向上するという効果も得られる。

[0013] 上記希土類元素には、イットリウム（Ｙ）、スカンジウム（Ｓｃ）、及び、一般にランタノイドと呼ばれる元素が含まれる。

上記希土類元素として、具体的には例えば、イットリウム（Ｙ）、スカンジウム（Ｓｃ）に加えて、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、ネオジム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、ルテチウム（Ｌｕ）等のランタノイドが挙げられる。これらの希土類元素は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。なかでも、アンチモン（Ｓｂ）と同じく３価が安定で放射性同位元素でないことから、イットリウム（Ｙ）、スカンジウム（Ｓｃ）、ランタン（Ｌａ）、ネオジム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、ルテチウム（Ｌｕ）が好ましい。

[0014] 上記希土類元素等を含む化合物は、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含んでいれば特に限定されず、チタンを含む化合物（例えば、チタンイソプロポキシド等のチタンアルコキシド）又は亜鉛を含む化合物（例えば、塩化亜鉛）であってもよいが、希土類元素を含む化合物（例えば、希土類元素の塩化物又は硝酸塩）が好ましい。上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に上記希土類元素を含む化合物が含まれることにより、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の界面抵抗が低下する。なかでも、希土類元素と亜鉛とを含む化合物がより好ましく、ランタンと亜鉛とを含む化合物、ルテチウムと亜鉛とを含む化合物が特に好ましい。

[0015] 上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位における上記希土類元素等を含む化合物の含有量は、上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、上記希土類元素等を含む化合物との合計を１００モル％としたとき、好ましい下限が１モル％、好ましい上限が５０モル％である。上記含有量が１

モル％以上であれば、上記希土類元素等を添加する効果が充分に得られ、光電変換効率が高くなる。上記含有量が５０モル％以下であれば、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の結晶構造が保たれ、光電変換効率が高くなる。上記含有量のより好ましい下限は２モル％であり、より好ましい上限は３５モル％である。

なお、硫化物及び／又はセレン化物半導体部位における希土類元素等を含む化合物の含有量は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析装置（ＳＨＩＭＡＺＤＵ社製、ＩＣＰＳ－７５００）等により測定することができる。

[0016] 上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位は、結晶性半導体であることが好ましい。上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位が結晶性半導体であることにより、電子の移動度が高くなり、光電変換効率が向上する。

なお、結晶性半導体とは、Ｘ線回折測定等で測定し、散乱ピークが検出できる半導体を意味する。

[0017] また、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の結晶性の指標として、結晶化度を用いることもできる。上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の結晶化度は、好ましい下限が３０％である。上記結晶化度が３０％以上であれば、電子の移動度が高くなり、光電変換効率が向上する。上記結晶化度のより好ましい下限は５０％、更に好ましい下限は７０％である。

なお、結晶化度は、Ｘ線回折測定等により検出された結晶質由来の散乱ピークと、非晶質部由来のハローとをフィッティングにより分離し、それぞれの強度積分を求めて、全体のうちの結晶質部分の比を算出することにより求めることができる。

[0018] 上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の硫化物及び／又はセレン化物の結晶化度を高める方法として、例えば、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に対して、焼成、レーザー又はフラッシュランプ等の強度の強い光の照射、エキシマ光照射、プラズマ照射等を行う方法が挙げられる。なかでも、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の酸化を低減できることから、強度の強い光の照射、プラズマ照射等を行う方法が好ましい。

[0019] 上記光電変換層は、更に、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に隣接する、有機半導体及び／又は無機半導体を含有する部位を有することが好ましい。なかでも、薄膜太陽電池の製造安定性、耐衝撃性、フレキシビリティ等が優れたものとなることから、有機半導体を含有する部位（本明細書中、有機半導体部位ともいう）を有することが好ましい。

上記有機半導体は特に限定されず、例えば、ポリ（３－アルキルチオフェン）等のチオフェン骨格を有する化合物等が挙げられる。また、例えば、ポリパラフェニレンビニレン骨格、ポリビニルカルバゾール骨格、ポリアニリン骨格、ポリアセチレン骨格等を有する導電性高分子等も挙げられる。更に、例えば、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格、ペンタセン骨格、ベンゾポルフィリン骨格等のポルフィリン骨格等を有する化合物も挙げられる。なかでも、比較的耐久性が高いことから、チオフェン骨格、フタロシアニン骨格、ナフタロシアニン骨格、ベンゾポルフィリン骨格を有する化合物が好ましい。

[0020] 上記有機半導体は、長波長領域の光を吸収できることから、ドナー－アクセプター型であることも好ましい。なかでも、チオフェン骨格を有するドナー－アクセプター型の化合物がより好ましく、チオフェン骨格を有するドナー－アクセプター型の化合物のなかでも、光吸収波長の観点から、チオフェン－ジケトピロロピロール重合体が特に好ましい。

[0021] 上記光電変換層が上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記有機半導体部位とを有する場合には、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位が主にＮ型半導体として、上記有機半導体部位が主にＰ型半導体として働くと推測され、光励起によりＰ型半導体又はＮ型半導体で光キャリア（電子－ホール対）が生成し、電子がＮ型半導体を、ホールがＰ型半導体を移動することで、電界が生じる。ただし、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位は、部分的にはＰ型半導体として働いていてもよいし、上記有機半導体部位は、部分的にはＮ型半導体として働いていてもよい。

また、上記光電変換層が上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記

有機半導体部位とを有する場合、上記光電変換層は、薄膜状の上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と薄膜状の上記有機半導体部位とを積層した積層体であってもよいし、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記有機半導体部位とを複合化した複合膜であってもよい。上記有機半導体部位の電荷分離効率を向上させることができる点では複合膜が好ましく、製法が簡便である点では積層体が好ましい。

[0022] 上記無機半導体は特に限定されず、例えば、酸化モリブデン、硫化モリブデン、硫化スズ、酸化ニッケル、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、銅－インジウム－セレン化合物（ＣｕＩｎＳｅ$_2$）、銅－インジウム硫化物（ＣｕＩｎＳ$_2$）、銅－亜鉛－スズ硫化物（Ｃｕ$_2$ＺｎＳｎＳ$_4$）等が挙げられる。なかでも、より安定性が高いことから、酸化モリブデン、硫化モリブデン、硫化スズが好ましい。

[0023] 上記無機半導体は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、上述したような主成分となる無機半導体に加えて他の元素を含有していてもよい。上記他の元素は特に限定されないが、銅、亜鉛、銀、インジウム、カドミウム、アンチモン、ビスマス、ガリウム等が挙げられる。これらの他の元素は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。なかでも、電荷の移動度が高くなることから、銅、インジウム、ガリウム、亜鉛が好ましい。

[0024] 上記光電変換層は、表面のＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に準拠して測定された算術平均粗さＲａが５ｎｍ以上であることが好ましい。上記光電変換層の算術平均粗さＲａが５ｎｍ以上の粗面であることにより、得られる薄膜太陽電池の光電変換効率がより向上する。

従来の真空蒸着法やスパッタ法等では、このような粗面の光電変換層を形成することは困難であったが、本発明においては、周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する半導体形成用塗布液を用い、印刷法により光電変換層を形成することにより、算術平均粗さＲａが５ｎｍ以上の光電変換層を容易に形成することが

できる。

上記光電変換層の算術平均粗さＲａの上限は特に限定されないが、ホール輸送の効率の観点から１μｍ以下であることが好ましい。

なお、本明細書において光電変換層の表面は、光電変換層とホール輸送層の界面にあたる部分、光電変換層と電子輸送層の界面にあたる部分のいずれをも意味する。

[0025] 本発明の薄膜太陽電池は、一対の電極間に上述したような光電変換層が形成されていることが好ましい。

上記電極の材料は特に限定されず、従来公知の材料を用いることができるが、陽極材料として、例えば、金等の金属、ＣｕＩ、ＩＴＯ（インジウムスズ酸化物）、SnO_2、ＡＺＯ、ＩＺＯ、ＧＺＯ等の導電性透明材料、導電性透明ポリマー等が挙げられる。また、陰極材料として、例えば、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、マグネシウム－銀混合物、マグネシウム－インジウム混合物、アルミニウム－リチウム合金、Ａｌ／Al_2O_3混合物、Ａｌ／ＬｉＦ混合物、ＦＴＯ（フッ素ドープスズ酸化物）等が挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0026] 本発明の薄膜太陽電池は、更に、基板、ホール輸送層、電子輸送層等を有していてもよい。上記基板は特に限定されず、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等の透明ガラス基板、セラミック基板、透明プラスチック基板等が挙げられる。

[0027] 上記ホール輸送層の材料は特に限定されず、例えば、Ｐ型導電性高分子、Ｐ型低分子有機半導体、Ｐ型金属酸化物、Ｐ型金属硫化物、界面活性剤等が挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレンジオキシチオフェンのポリスチレンスルホン酸付加物、カルボキシル基含有ポリチオフェン、フタロシアニン、ポルフィリン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化スズ、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化銅、硫化スズ等、フルオロ基含有ホスホン酸、カルボニル基含有ホスホン酸

等が挙げられる。

[0028] 上記電子輸送層の材料は特に限定されず、例えば、Ｎ型導電性高分子、Ｎ型低分子有機半導体、Ｎ型金属酸化物、Ｎ型金属硫化物、ハロゲン化アルカリ金属、アルカリ金属、界面活性剤等が挙げられ、具体的には例えば、シアノ基含有ポリフェニレンビニレン、ホウ素含有ポリマー、バソキュプロイン、バソフェナントレン、ヒドロキシキノリナトアルミニウム、オキサジアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、ナフタレンテトラカルボン酸化合物、ペリレン誘導体、ホスフィンオキサイド化合物、ホスフィンスルフィド化合物、フルオロ基含有フタロシアニン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ガリウム、硫化スズ、硫化インジウム、硫化亜鉛等が挙げられる。

[0029] 特に、本発明の薄膜太陽電池は、一対の電極間に、薄膜状の上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と薄膜状の上記有機半導体部位とを積層した積層体である光電変換層を有し、一方の電極と上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位との間に更に電子輸送層を有することが好ましい。更に、他方の電極と上記有機半導体部位との間に更にホール輸送層を有することがより好ましい。

薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と薄膜状の有機半導体部位とを積層した積層体である光電変換層を有する本発明の薄膜太陽電池の一例を、図１に模式的に示す。図１に示す薄膜太陽電池１においては、基板２、電極（陽極）３、薄膜状の有機半導体部位４、薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位５、電子輸送層６、透明電極（陰極）７がこの順で積層されている。

[0030] 上記薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の厚みは、好ましい下限が５ｎｍ、好ましい上限が５０００ｎｍである。上記厚みが５ｎｍ以上であれば、充分に光を吸収することができるようになり、光電変換効率が高くなる。上記厚みが５０００ｎｍ以下であれば、電荷分離できない領域が発生することを抑制できるため、光電変換効率の向上につながる。上記厚みのよ

り好ましい下限は１０ｎｍ、より好ましい上限は１０００ｎｍであり、更に好ましい下限は２０ｎｍ、更に好ましい上限は５００ｎｍである。

[0031] 上記薄膜状の有機半導体部位の厚みは、好ましい下限が５ｎｍ、好ましい上限が５０００ｎｍである。上記厚みが５ｎｍ以上であれば、充分に光を吸収することができるようになり、光電変換効率が高くなる。上記厚みが５０００ｎｍ以下であれば、電荷分離できない領域が発生することを抑制できるため、光電変換効率の向上につながる。上記厚みのより好ましい下限は１０ｎｍ、より好ましい上限は２０００ｎｍであり、更に好ましい下限は２０ｎｍ、更に好ましい上限は１０００ｎｍである。

[0032] また、本発明の薄膜太陽電池は、一対の電極間に、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記有機半導体部位とを複合化した複合膜である光電変換層を有し、一方の電極と光電変換層との間に更に電子輸送層を有することが好ましい。更に、他方の電極と光電変換層との間に更にホール輸送層を有することが好ましい。

硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と有機半導体部位とを複合化した複合膜である光電変換層を有する本発明の薄膜太陽電池の一例を、図２に模式的に示す。図２に示す薄膜太陽電池８においては、基板９、電極（陽極）１０、ホール輸送層１１、有機半導体部位１２と硫化物及び／又はセレン化物半導体部位１３との複合膜１４、電子輸送層１５、透明電極（陰極）１６がこの順で積層されている。

[0033] 上記複合膜の厚みの好ましい下限は３０ｎｍ、好ましい上限は３０００ｎｍである。上記厚みが３０ｎｍ以上であれば、充分に光を吸収することができるようになり、光電変換効率が高くなる。上記厚みが３０００ｎｍ以下であれば、電荷が電極に到達しやすくなるため、光電変換効率が高くなる。上記厚みのより好ましい下限は４０ｎｍ、より好ましい上限は２０００ｎｍであり、更に好ましい下限は５０ｎｍ、更に好ましい上限は１０００ｎｍである。

[0034] また、上記複合膜においては、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位

と上記有機半導体部位との比率が非常に重要である。上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記有機半導体部位との比率は、１：９～９：１（体積比）であることが好ましい。上記比率が上記範囲内であれば、ホール又は電子が電極まで到達しやすくなり、そのため光電変換効率の向上につながる。上記比率は、２：８～８：２（体積比）であることがより好ましい。

[0035] 上記ホール輸送層の厚みは、好ましい下限は１ｎｍ、好ましい上限は２０００ｎｍである。上記厚みが１ｎｍ以上であれば、充分に電子をブロックできるようになる。上記厚みが２０００ｎｍ以下であれば、ホール輸送の際の抵抗になり難く、光電変換効率が高くなる。上記厚みのより好ましい下限は３ｎｍ、より好ましい上限は１０００ｎｍであり、更に好ましい下限は５ｎｍ、更に好ましい上限は５００ｎｍである。

[0036] 上記電子輸送層の厚みは、好ましい下限が１ｎｍ、好ましい上限が２０００ｎｍである。上記厚みが１ｎｍ以上であれば、充分にホールをブロックできるようになる。上記厚みが２０００ｎｍ以下であれば、電子輸送の際の抵抗になり難く、光電変換効率が高くなる。上記電子輸送層の厚みのより好ましい下限は３ｎｍ、より好ましい上限は１０００ｎｍであり、更に好ましい下限は５ｎｍ、更に好ましい上限は５００ｎｍである。

[0037] 本発明の薄膜太陽電池を製造する方法は特に限定されず、例えば、基板上に電極（陽極）を形成した後、この電極（陽極）の上に光電変換層を形成し、更に、この光電変換層の上に電極（陰極）を形成する方法が挙げられる。また、基板上に電極（陰極）を形成した後、光電変換層、電極（陽極）をこの順で形成してもよい。

[0038] 上記光電変換層を形成する方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタ法、気相反応法（ＣＶＤ）、電気化学沈積法等であってもよいが、周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素等を含む化合物とを含有する半導体形成用塗布液を用いた印刷法が好ましい。真空蒸着法、スパッタ法、気相反応法（ＣＶＤ）、電気化学沈積法等ではドーパント（即ち、希土類元素等を含む化合物）の含有量及び分布

の制御が難しいのに対し、印刷法で上記光電変換層を作製することによりドーパントの含有量及び分布を制御しやすくなるため、光電変換効率が高くなる。

また、印刷法で上記光電変換層を作製することにより、得られる光電変換層の表面の算術平均粗さＲａを５ｎｍ以上とすることができる。

更に、従来の真空蒸着法等により光電変換層を形成したときには、製造工程で光電変換層の膜厚が厚くなった場合に光電変換効率が低下してしまうという、膜厚依存性の問題があった。印刷法で光電変換層を作製することにより、得られる光電変換層の膜厚依存性を小さくすることができる。即ち、印刷法を採用することにより、たとえ製造過程で光電変換層の膜厚が厚くなったとしても、得られる薄膜太陽電池の光電変換効率の低下を抑制することができる。これは、印刷法によれば表面の算術平均粗さＲａを５ｎｍ以上とすることができることにより、光電変換層の膜厚が厚くなった場合にでも、光電変換層と電子輸送層の界面と光電変換層とホール輸送層の界面との距離が長くなりにくくなることから、膜厚に対する性能の安定性が向上するためではないかと考えられる。

[0039] 上記印刷法により光電変換層を形成する方法は、より具体的には、例えば、上記光電変換層が薄膜状の上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と薄膜状の上記有機半導体部位とを積層した積層体である場合には、上記半導体形成用塗布液を用いてスピンコート法等の印刷法により薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位を成膜し、この薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の上にスピンコート法等の印刷法により薄膜状の有機半導体部位を成膜することが好ましい。また、逆に薄膜状の有機半導体部位の上に薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位を成膜してもよい。

また、例えば、上記光電変換層が上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と上記有機半導体部位とを複合化した複合膜である場合には、上記半導体形成用塗布液と有機半導体とを混合した混合液を用いてスピンコート法等の印刷法により複合膜を成膜することが好ましい。

[0040] 周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素等を含む化合物とを含有する半導体形成用塗布液もまた、本発明の１つである。

本発明の半導体形成用塗布液を用いることにより、上述したような本発明の薄膜太陽電池の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位を形成することができる。本発明の半導体形成用塗布液を用いることにより、印刷法を採用でき、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成することができる。また、本発明の半導体形成用塗布液は、上記希土類元素等を含む化合物を含有することにより、経時変化が小さく、高い保存安定性を発揮することができる。

上記印刷法として、例えば、スピンコート法、ロールｔｏロール法等が挙げられる。

[0041] 本発明の半導体形成用塗布液は、周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素等を含む化合物とを含有する。

上記周期表１５族元素を含む化合物と、上記硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物とは、形成される硫化物及び／又はセレン化物半導体部位において、上述したような周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物を形成するものである。上記周期表１５族元素を含む化合物として、周期表１５族の金属元素を含む金属含有化合物が好ましく、例えば、周期表１５族の金属元素の金属塩、有機金属化合物等が挙げられる。

[0042] 上記周期表１５族の金属元素の金属塩として、例えば、周期表１５族の金属元素の塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物、過酸化物等が挙げられる。また、上記周期表１５族の金属元素の金属塩には、その水和物も含まれる。

上記周期表１５族の金属元素の有機金属化合物として、例えば、周期表１５族の金属元素のカルボン酸、ジカルボン酸、オリゴカルボン酸、ポリカルボン酸の塩化合物が挙げられ、より具体的には、周期表１５族の金属元素の酢

酸、ギ酸、プロピオン酸、オクチル酸、ステアリン酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸等の塩化合物等が挙げられる。

[0043] 上記周期表１５族元素を含む化合物として、具体的には例えば、塩化アンチモン、酢酸アンチモン、臭化アンチモン、フッ化アンチモン、オキシ酸化アンチモン、トリエトキシアンチモン、トリプロポキシアンチモン、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、硝酸水酸化ビスマス、トリス（２－メトキシフェニル）ビスマス、炭酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマス、リン酸ビスマス、臭化ビスマス、トリエトキシビスマス、トリイソプロポキシアンチモン、ヨウ化砒素、トリエトキシ砒素等が挙げられる。これらの周期表１５族元素を含む化合物は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0044] 本発明の半導体形成用塗布液における上記周期表１５族元素を含む化合物の含有量は、好ましい下限が０．５重量％、好ましい上限が７０重量％である。上記含有量が０．５重量％以上であれば、良質な硫化物及び／又はセレン化物半導体部位を容易に形成することができる。上記含有量が７０重量％以下であれば、安定な半導体形成用塗布液を容易に得ることができる。

[0045] 上記硫黄含有化合物として、例えば、チオ尿素、チオ尿素の誘導体、チオアセトアミド、チオアセトアミドの誘導体、ジチオカルバミン酸塩、キサントゲン酸塩、ジチオリン酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩等が挙げられる。

[0046] 上記チオ尿素の誘導体として、例えば、１－アセチル－２－チオ尿素、エチレンチオ尿素、１，３－ジエチル－２－チオ尿素、１，３－ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、Ｎ－メチルチオ尿素、１－フェニル－２－チオ尿素等が挙げられる。上記ジチオカルバミン酸塩として、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム等が挙げられる。上記キサントゲン酸塩として、例えば、エチルキサントゲン酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム等が挙げられる。上記チオ硫酸塩として、例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、

チオ硫酸アンモニウム等が挙げられる。上記チオシアン酸塩として、例えば、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム等が挙げられる。これらの硫黄含有化合物は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0047] 上記セレン含有化合物として、例えば、セレン化水素、塩化セレン、臭化セレン、ヨウ化セレン、セレノフェノール、セレノウレア、亜セレン酸、セレノアセトアミド等が挙げられる。これらのセレン含有化合物は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0048] 本発明の半導体形成用塗布液における上記硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物の含有量は、上記周期表１５族元素を含む化合物のモル数に対して、１～３０倍が好ましく、２～２０倍がより好ましい。上記含有量が１倍以上であれば、量論比の硫化物及び／又はセレン化物半導体が得られやすくなる。上記含有量が３０倍以下であれば、半導体形成用塗布液の安定性がより向上する。

[0049] 上記周期表１５族元素を含む化合物と、上記硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物とは、錯体を形成していることが好ましく、該錯体は、上記周期表１５族元素と、上記硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物との間に形成されることがより好ましい。上記硫黄含有化合物中の硫黄元素及び上記セレン含有化合物中のセレン元素は、化学結合に関与していない孤立電子対を有するため、上記周期表１５族元素の空の電子軌道（ｄ軌道又はｆ軌道）との間に配位結合を形成しやすい。

このような錯体が形成されることで、半導体形成用塗布液の安定性が向上し、その結果、均一な良質の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位が形成されるため製造安定性が向上する。更に、硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の電気的な特性及び半導体特性も向上するため性能も向上する。

なお、周期表１５族元素と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物との間に形成された錯体は、赤外吸収スペクトルにて、周期表１５族元素－硫黄間の結合に由来する吸収ピーク又は周期表１５族元素－セレン間の結合に

由来する吸収ピークを測定することで確認することができる。また、溶液の色の変化で確認することもできる。

[0050] 上記周期表１５族元素と、上記硫黄含有化合物との間に形成された錯体として、例えば、ビスマス－チオ尿素錯体、ビスマス－チオ硫酸錯体、ビスマス－チオシアン酸錯体、アンチモン－チオ尿素錯体、アンチモン－チオ硫酸錯体、アンチモン－チオシアン酸錯体、アンチモン－ジチオカルバミン酸錯体、アンチモン－キサントゲン酸錯体等が挙げられる。

上記周期表１５族元素と、上記セレン含有化合物との間に形成された錯体として、例えば、アンチモン－セレノ尿素錯体、アンチモン－セレノアセトアミド錯体、アンチモン－ジメチルセレノ尿素錯体等が挙げられる。

[0051] 上記希土類元素等を含む化合物は、上述したような本発明の薄膜太陽電池の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に含まれるものと同じである。

本発明の半導体形成用塗布液における上記希土類元素等を含む化合物の含有量は特に限定されないが、上記周期表１５族元素と上記希土類元素等とのモル比（周期表１５族元素：希土類元素等）が１０：０．１～１０：５が好ましい。上記希土類元素等のモル比が０．１以上であれば、上記希土類元素等を添加する効果が充分に得られ、半導体形成用塗布液を用いて形成された薄膜太陽電池の光電変換効率が高くなる。上記希土類元素等のモル比が５以下であれば、上記硫化物及び／又はセレン化物半導体部位の結晶構造が保たれ、光電変換効率が高くなる。上記周期表１５族元素と上記希土類元素等とのモル比（周期表１５族元素：希土類元素等）は１０：０．２～１０：３．５がより好ましい。

[0052] 本発明の半導体形成用塗布液は、更に、有機溶媒を含有することが好ましい。

上記有機溶媒を適宜選択することで、上述したような錯体を形成させやすくすることができる。上記有機溶媒は特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、ｎ－プロパノ

ール、クロロホルム、クロロベンゼン、ピリジン、トルエン等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。なかでも、メタノール、エタノール、アセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドが好ましく、電気的な特性及び半導体特性のより優れた硫化物及び／又はセレン化物半導体部位が形成されることから、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドがより好ましい。

[0053] また、本発明の半導体形成用塗布液は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、水等の非有機溶媒成分を更に含有してもよい。

[0054] 周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素等を含む化合物とを含有する半導体薄膜もまた、本発明の１つである。

上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、上記希土類元素等を含む化合物とは、上述したような本発明の薄膜太陽電池の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位に含まれるものと同じである。上記周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物に加えて、上記希土類元素等を含む化合物が含まれることにより、本発明の半導体薄膜は、薄膜太陽電池の光電変換材料として有用なものとなる。更に、本発明の半導体薄膜は、光触媒材料、光導電材料等としても有用である。

発明の効果

[0055] 本発明によれば、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を提供することができる。また、本発明によれば、該薄膜太陽電池に用いられる半導体薄膜、及び、該薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成でき、製造安定性を向上させることができる半導体形成用塗布液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0056] [図1]薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と薄膜状の有機半導体部位とを積層した積層体である光電変換層を有する本発明の薄膜太陽電池の一例を、模式的に示す断面図である。

[図2]硫化物及び／又はセレン化物半導体部位と有機半導体部位とを複合化した複合膜である光電変換層を有する本発明の薄膜太陽電池の一例を、模式的

に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0057] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0058] （実施例１）

（半導体形成用塗布液の作製）

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１００重量部に、塩化アンチモン（ＩＩＩ）２０重量部を添加した後、攪拌することによって溶解した。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１００重量部に、チオ尿素（ＣＳ（NH_2）$_2$）２０重量部を添加した後、攪拌することによって溶解した。塩化アンチモンのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液５０重量部に、チオ尿素のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶液４０重量部を攪拌しながら徐々に添加した。その際、溶液は混合前の無色透明から黄色透明に変わった。また、溶液について赤外吸収スペクトルを測定し、錯体の形成を確認した。添加終了後に更に３０分間攪拌することによって、塩化アンチモンとチオ尿素とを含有するストック溶液を作製した。

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１００重量部に、硝酸イットリウムｎ水和物Ｙ（NO_3）$_3$ｎH_2Oを２０重量部添加した後、攪拌することによって溶解した。添加終了後に更に３０分間攪拌することによって、硝酸イットリウムを含有するストック溶液を作製した。

塩化アンチモンとチオ尿素とを含有するストック溶液９５重量部に対し、硝酸イットリウムを含有するストック溶液５重量部を添加した後、攪拌することによって溶解し、半導体形成用塗布液を作製した。得られた半導体形成用塗布液において、アンチモン：硫黄：イットリウムのモル比は１０：２４：０．５であった。

[0059] （多孔質電子輸送層を用いた薄膜太陽電池の作製）

ＦＴＯガラス基板上に、ヒドロキシカルボン酸チタン化合物水溶液を、回転数３０００ｒｐｍの条件でスピンコート法により塗布した。塗布後、大気中

５５０℃で１０分間焼成した。得られた膜上にTiO_2ナノ粒子（粒径：３０ｎｍ）を含むペーストを塗布した後、大気中５５０℃で１０分間焼成し、多孔質電子輸送層を形成した。

得られた多孔質電子輸送層上に半導体形成用塗布液を、回転数１５００ｒｐｍの条件でスピンコート法により塗布した。塗布後、サンプルを真空炉に入れ、真空に引きながら２６０℃で１０分間焼成することによって硫化物半導体薄膜（薄膜状の硫化物半導体部位）を得た（厚みが１２０ｎｍ、バンドギャップが１．７ｅＶ）。真空炉から取出した硫化物半導体薄膜は黒色であった。なお、硫化物半導体薄膜の厚みは、膜厚計（ＫＬＡ－ＴＥＮＣＯＲ、Ｐ－１６＋）を用いて平均膜厚として測定し、硫化物半導体薄膜のバンドギャップは、分光光度計（日立ハイテック社製、Ｕ－４１００）を用いて測定した吸収スペクトルから見積もった。得られた硫化物半導体薄膜についてＩＣＰ発光分光分析装置（ＳＨＩＭＡＺＤＵ社製、ＩＣＰＳ－７５００）により測定したところ、硫化アンチモン、硝酸イットリウムの含有量は、これらの合計を１００モル％としたとき、それぞれ９２モル％、８モル％であった。

[0060] 得られた硫化物半導体薄膜の上に、有機半導体薄膜（薄膜状の有機半導体部位）としてポリ（３－ヘキシルチオフェン）（Ｐ３ＨＴ）をスピンコート法により１００ｎｍの厚みに成膜した。その後、有機半導体薄膜の上にホール輸送層としてポリエチレンジオキサイドチオフェン：ポリスチレンスルフォネート（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）をスピンコート法により１００ｎｍの厚みに成膜した。次いで、ホール輸送層の上に厚み８０ｎｍの金電極を真空蒸着法により成膜することによって薄膜太陽電池を作製した。

[0061] （実施例２～２７、比較例１～１５）

周期表１５族元素を含む化合物、硫黄含有化合物又はセレン含有化合物、希土類元素等を含む化合物（又はその他の化合物）を表１及び表２に示す化合物及び含有量に変更した以外は、実施例１と同様の方法で半導体形成用塗布液及び薄膜太陽電池を作製した。

[0062] （実施例２８、２９）

ＦＴＯガラス基板上に、ヒドロキシカルボン酸チタン化合物水溶液を、回転数１５００ｒｐｍの条件でスピンコート法により塗布した。塗布後、大気中５５０℃で１０分間焼成し、算術平均粗さＲａが約１ｎｍである平坦電子輸送層を形成した。

得られた平坦電子輸送層上に半導体形成用塗布液を塗布して硫化物半導体薄膜を形成した以外は、実施例８、１５と同様の方法で薄膜太陽電池を作製した。

[0063] （実施例３０、３１）

（薄膜太陽電池の作製）

半導体形成用塗布液を用いる代わりに以下に示す化学析出法を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で薄膜太陽電池を作製した。

［化学析出法］

１Ｍの$Na_2S_2O_3$水溶液２５ｍＬ（溶液温度５～１０℃）にイオン交換水（水温度５～１０℃）７２．５ｍＬを加え、更に、１Ｍの$SbCl_3$アセトン溶液２．５ｍＬを加えた。得られた溶液を１分間攪拌した後、ブロッキング層を形成した多孔質酸化チタン膜を溶液に浸漬し、冷蔵庫（温度５～１０℃）で３時間成膜した。得られたサンプルを溶液から取り出した後、イオン交換水で余分なものを洗い流し、サンプルを真空炉に入れ、真空に引きながら２６０℃で１０分間焼成することによって硫化物半導体薄膜（薄膜状の硫化物半導体部位）を得た。

次いで、実施例３０では、１Ｍの$SbCl_3$アセトン溶液２．５ｍＬの代わりに０．０５Ｍの塩化チタンアセトン溶液２．５ｍＬを用い、硫化物半導体薄膜が形成されたサンプルを浸漬した以外は上記と同様の方法で、チタンを４モル％で添加した。実施例３１では、１Ｍの$SbCl_3$アセトン溶液２．５ｍＬの代わりに０．０５Ｍの塩化亜鉛アセトン溶液２．５ｍＬを用い、硫化物半導体薄膜が形成されたサンプルを浸漬した以外は上記と同様の方法で、亜鉛を４モル％で添加した。

[0064] （実施例３２、３３）

ＦＴＯガラス基板上に、ヒドロキシカルボン酸チタン化合物水溶液を、回転数１５００ｒｐｍの条件でスピンコート法により塗布した。塗布後、大気中５５０℃で１０分間焼成し、平坦電子輸送層を形成した。

得られた平坦電子輸送層を用いた以外は、実施例３０、３１と同様の方法で薄膜太陽電池を作製した。

[0065] （実施例３４）

ＦＴＯガラス基板上に、ヒドロキシカルボン酸チタン化合物水溶液を、回転数１５００ｒｐｍの条件でスピンコート法により塗布した。塗布後、大気中５５０℃で１０分間焼成し、平坦電子輸送層を形成した。

得られた平坦電子輸送層上に、共蒸着法によって硫化アンチモンと亜鉛を共蒸着させて半導体薄膜を形成したこと以外は、実施例１と同様の方法で薄膜太陽電池を作製した。

[0066] ＜評価＞

実施例及び比較例で得られた薄膜太陽電池について、以下の評価を行った。また、実施例及び比較例において調製した半導体形成用塗布液について、以下の評価を行った。

結果を表１及び表２に示した。

[0067] （１）半導体薄膜の表面粗さ

ＢＲＵＫＥＲ社製、ＤＩＭＥＮＳＩＯＮ　ＩＣＯＮ　ＡＦＭを用いて得られた硫化物半導体薄膜の表面形状を測定し、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に準じた方法により表面の算術平均粗さＲａを算出した。硫化物半導体薄膜の表面粗さを以下の基準により評価した。

×：表面の算術平均粗さＲａが０ｎｍ以上、５ｎｍ未満

△：表面の算術平均粗さＲａが５ｎｍ以上、１０ｎｍ未満

○：表面の算術平均粗さＲａが１０ｎｍ以上、２０ｎｍ未満

◎：表面の算術平均粗さＲａが２０ｎｍ以上

[0068] （２）薄膜太陽電池の相対変換効率の評価

実施例及び比較例で得られた薄膜太陽電池の電極間に、電源（ＫＥＩＴＨＬ

ＥＹ社製、２３６モデル）を接続し、強度１００ｍＷ／ｃｍ^{2}のソーラーシミュレーション（山下電装社製）を用いて薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。

比較例１で得られた薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として実施例１～２６、２８～３４、比較例２～１４で得られた薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化し（硫化アンチモン薄膜の場合）、比較例１５で得られた薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として実施例２７で得られた薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化した（セレン化アンチモン薄膜の場合）。

[0069] （３）薄膜太陽電池の製造安定性の評価

実施例及び比較例における薄膜太陽電池の作製方法と同じ方法で、評価用セルをそれぞれ４個ずつ作製した。４個の評価用セルの相対光電変換効率を上記（２）と同様にしてそれぞれ測定し、製造安定性を以下の基準により評価した。

△：相対光電変換効率の最大値と最小値との差が、最大値の２０％より大きかった

○：相対光電変換効率の最大値と最小値との差が、最大値の２０％以下であった

[0070] （４）薄膜太陽電池の変換効率の膜厚依存性の評価

平坦電子輸送層を用いた実施例２８、２９、３２、３３、３４について、同様の方法により硫化物半導体薄膜の厚みが１２０ｎｍと１５０ｎｍになるよう評価用セルを作製した。評価用セルの太陽電池の相対変換効率を上記（２）と同様にして求めた。厚み１２０ｎｍの変換効率を１．０として厚み１５０ｎｍの変換効率を規格化し、以下の基準により膜厚依存性を評価した。

◎：規格値が０．８を超えていた

○：規格値が０．５を超え、０．８以下であった

△：規格値が０．５以下であった

[0071] （５）半導体形成用塗布液の保存安定性の評価

調製直後の半導体形成用塗布液を用い、比較例１と同様の方法により作製し

た薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として、大気中、２５℃で１日間保管した後の半導体形成用塗布液を用い、比較例１と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化した値をＥ１とした。一方、調製直後の半導体形成用塗布液を用い、実施例１～２６、２８～２９と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として、大気中、２５℃で１日間保管した後の半導体形成用塗布液を用い、実施例１～２６、２８～２９と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化した値をＥ３とした。

調製直後の半導体形成用塗布液を用い、比較例１５と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として、大気中、２５℃で１日間保管した後の半導体形成用塗布液を用い、比較例１５と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化した値をＥ２とした。一方、調製直後の半導体形成用塗布液を用い、実施例２７と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を１．０として、大気中、２５℃で１日間保管した後の半導体形成用塗布液を用い、実施例２７と同様の方法により作製した薄膜太陽電池の光電変換効率を規格化した値をＥ４とした。

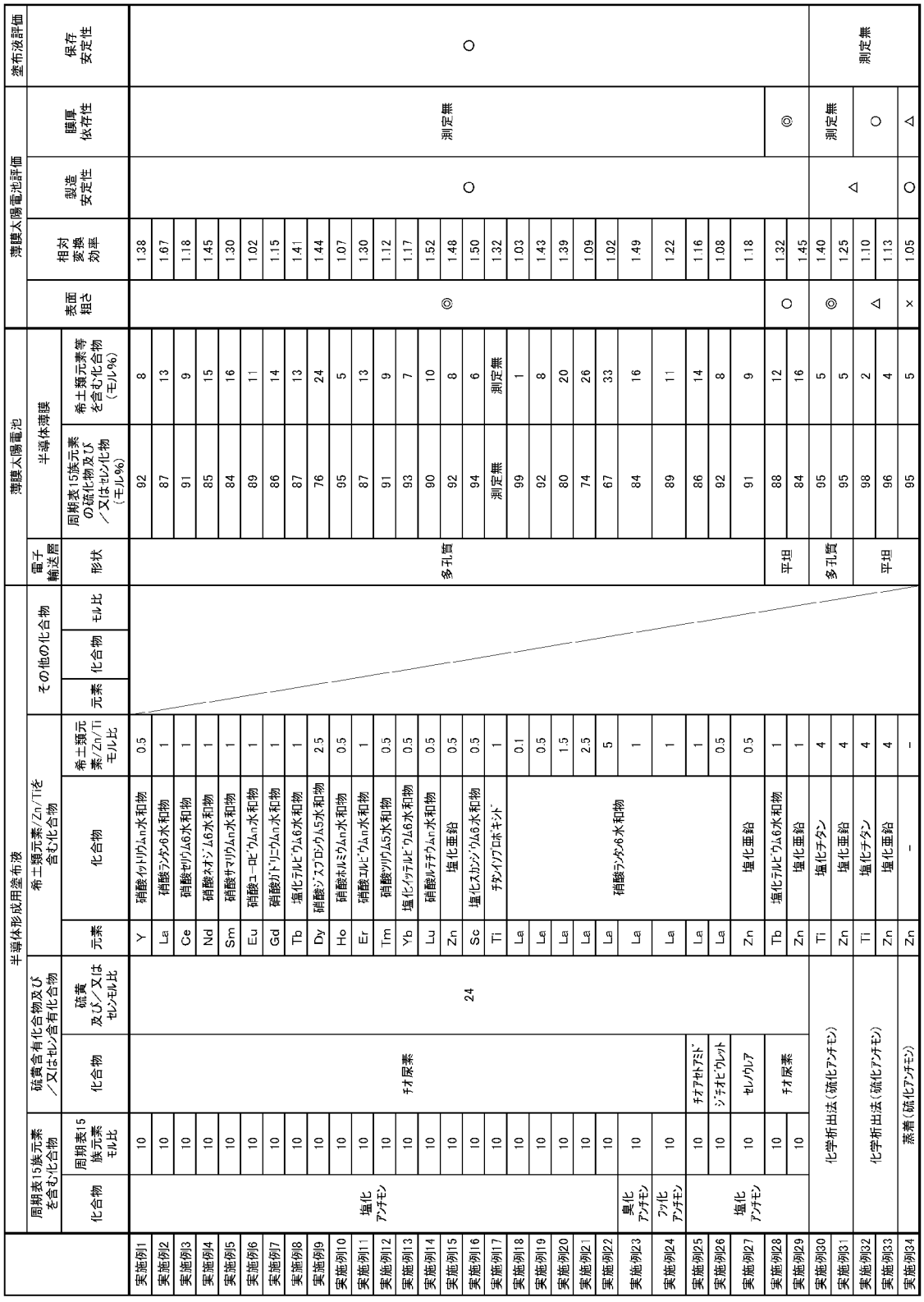
なお、光電変換効率は、薄膜太陽電池の電極間に電源（ＫＥＩＴＨＬＥＹ社製、２３６モデル）を接続し、強度１００ｍＷ／ｃｍ^{2}のソーラーシミュレーション（山下電装社製）を用いて測定した。

得られた各値を用い、下記の基準で保存安定性を評価した。

○：Ｅ３／Ｅ１が１．０１より大きい、又はＥ４／Ｅ２が１．０１より大きい

[0072]

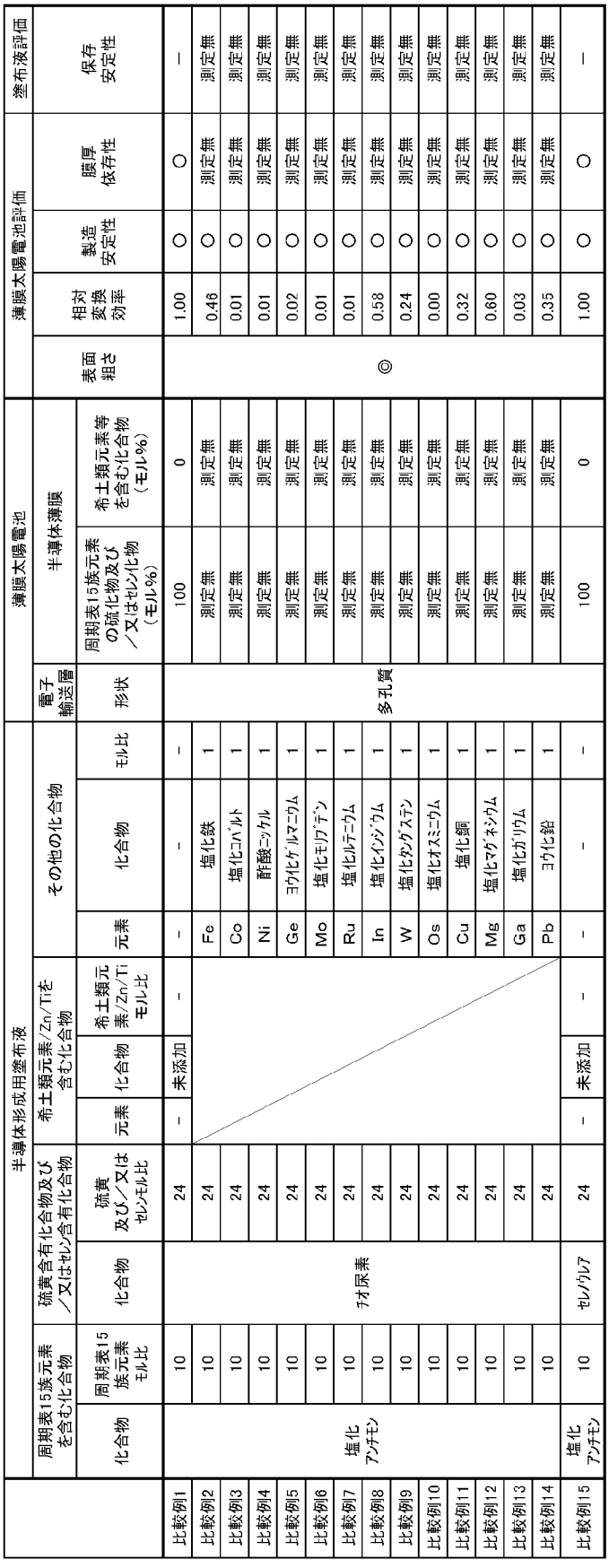
[表1]



	半導体形成用塗布液										薄膜太陽電池		薄膜太陽電池評価			塗布液評価
	周期表15族元素を含む化合物		硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物		希土類元素／Zn／Tiを含む化合物			その他の化合物			電子輸送層	半導体薄膜	素面粗さ	相対変換効率	製造安定性	膜厚依存性	保存安定性
	化合物	周期表15族元素モル比	化合物	硫黄及び／又はセレンモル比	元素	化合物	希土類元素／Zn／Tiモル比	元素	化合物	モル比	形状	周期表15族元素の硫化物及び／又はセレン化物（モル%）	希土類元素等を含む化合物（モル%）					
実施例1	塩化アンチモン	10	チオ尿素	24	Y	硝酸イットリウム六水和物	0.5				多孔質	92	8	◎	1.38	○	測定無	○
実施例2		10			La	硝酸ランタン六水和物	1					87	13		1.67			
実施例3		10			Ce	硝酸セリウム六水和物	1					91	9		1.18			
実施例4		10			Nd	硝酸ネオジム六水和物	1					85	15		1.45			
実施例5		10			Sm	硝酸サマリウム六水和物	1					84	16		1.30			
実施例6		10			Eu	硝酸ユーロピウム六水和物	1					89	11		1.02			
実施例7		10			Gd	硝酸ガドリニウム六水和物	1					86	14		1.15			
実施例8		10			Tb	塩化テルビウム六水和物	1					87	13		1.41			
実施例9		10			Dy	硝酸ジスプロシウム五水和物	2.5					76	24		1.44			
実施例10		10			Ho	硝酸ホルミウム六水和物	0.5					95	5		1.07			
実施例11		10			Er	硝酸エルビウム六水和物	1					87	13		1.30			
実施例12		10			Tm	硝酸ツリウム五水和物	0.5					91	9		1.12			
実施例13		10			Yb	塩化イッテルビウム六水和物	0.5					93	7		1.17			
実施例14		10			Lu	硝酸ルテチウム六水和物	0.5					90	10		1.52			
実施例15		10			Zn	塩化亜鉛	0.5					92	8		1.48			
実施例16		10			Sc	塩化スカンジウム六水和物	0.5					94	6		1.50			
実施例17		10			Ti	チタンイソプロポキシド	1					測定無	測定無		1.32			
実施例18		10			La	硝酸ランタン六水和物	0.1					99	1		1.03			
実施例19		10			La		0.5					92	8		1.43			
実施例20		10			La		1.5					80	20		1.39			
実施例21		10			La		2.5					74	26		1.09			
実施例22		10			La		5					67	33		1.02			
実施例23	臭化アンチモン	10			La		1					84	16		1.49			
実施例24	ヨウ化アンチモン	10			La		1					89	11		1.22			
実施例25	塩化アンチモン	10	チオアセトアミド		La		1					86	14		1.16			
実施例26		10	ジエチオビウレット		La		0.5					92	8		1.08			
実施例27		10	セレノ尿素		Zn	塩化亜鉛	0.5					91	9		1.18			
実施例28		10	チオ尿素		Tb	塩化テルビウム六水和物	1				平坦	88	12	○	1.32	◎		
実施例29		10			Zn	塩化亜鉛	1					84	16		1.45			
実施例30	化学析出法（硫化アンチモン）				Ti	塩化チタン	4				多孔質	95	5	◎	1.40	△	測定無	測定無
実施例31					Zn	塩化亜鉛	4					95	5		1.25			
実施例32	化学析出法（硫化アンチモン）				Ti	塩化チタン	4				平坦	98	2	△	1.10	○	○	測定無
実施例33					Zn	塩化亜鉛	4					96	4		1.13			
実施例34	蒸着（硫化アンチモン）				Zn	–	–					95	5	×	1.05	○	△	

[0073]

[表2]



	半導体形成用塗布液										薄膜太陽電池			薄膜太陽電池評価			塗布液評価
	周期表15族元素を含む化合物		硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物		希土類元素／Zn／Tiを含む化合物			その他の化合物			電子輸送層	半導体薄膜		表面粗さ	相対変換効率	製造安定性	膜厚依存性	保存安定性
	化合物	周期表15族元素モル比	化合物	硫黄及び／又はセレンモル比	元素	化合物	希土類元素／Zn／Tiモル比	元素	化合物	モル比	形状	周期表15族元素の硫化物及び／又はセレン化物（モル%）	希土類元素等を含む化合物（モル%）					
比較例1	塩化アンチモン	10	チオ尿素	24	－	未添加	－	－	－	－	多孔質	100	0	◎	1.00	○	○	－
比較例2		10		24				Fe	塩化鉄	1		測定無	測定無		0.46	○	測定無	測定無
比較例3		10		24				Co	塩化ｺﾊﾞﾙﾄ	1		測定無	測定無		0.01	○	測定無	測定無
比較例4		10		24				Ni	酢酸ﾆｯｹﾙ	1		測定無	測定無		0.01	○	測定無	測定無
比較例5		10		24				Ge	ﾖｳ化ｹﾙﾏﾆｳﾑ	1		測定無	測定無		0.02	○	測定無	測定無
比較例6		10		24				Mo	塩化ﾓﾘﾌﾞﾃﾝ	1		測定無	測定無		0.01	○	測定無	測定無
比較例7		10		24				Ru	塩化ﾙﾃﾆｳﾑ	1		測定無	測定無		0.01	○	測定無	測定無
比較例8		10		24				In	塩化ｲﾝｼﾞｳﾑ	1		測定無	測定無		0.58	○	測定無	測定無
比較例9		10		24				W	塩化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ	1		測定無	測定無		0.24	○	測定無	測定無
比較例10		10		24				Os	塩化ｵｽﾐｳﾑ	1		測定無	測定無		0.00	○	測定無	測定無
比較例11		10		24				Cu	塩化銅	1		測定無	測定無		0.32	○	測定無	測定無
比較例12		10		24				Mg	塩化ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	1		測定無	測定無		0.60	○	測定無	測定無
比較例13		10		24				Ga	塩化ｶﾞﾘｳﾑ	1		測定無	測定無		0.03	○	測定無	測定無
比較例14		10		24				Pb	ﾖｳ化鉛	1		測定無	測定無		0.35	○	測定無	測定無
比較例15	塩化アンチモン	10	セレノウレア	24	－	未添加	－	－	－	－		100	0		1.00	○	○	－

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、高い光電変換効率を発揮できる薄膜太陽電池を提供することができる。また、本発明によれば、該薄膜太陽電池に用いられる半導体薄膜、及び、該薄膜太陽電池を大面積で簡易に形成でき、製造安定性を向上させることができる半導体形成用塗布液を提供することができる。

符号の説明

[0075] １　薄膜太陽電池

２　基板

３　電極（陽極）

４　薄膜状の有機半導体部位

５　薄膜状の硫化物及び／又はセレン化物半導体部位

６　電子輸送層

７　透明電極（陰極）

８　薄膜太陽電池

９　基板

１０　電極（陽極）

１１　ホール輸送層

１２　有機半導体部位

１３　硫化物及び／又はセレン化物半導体部位

１４　複合膜

１５　電子輸送層

１６　透明電極（陰極）

請求の範囲

[請求項1] 光電変換層を有する薄膜太陽電池であって、
前記光電変換層は、周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有する部位を有する
ことを特徴とする薄膜太陽電池。

[請求項2] 光電変換層は、更に、有機半導体を含有する部位を有することを特徴とする請求項１記載の薄膜太陽電池。

[請求項3] 光電変換層は、表面のＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に準拠して測定された算術平均粗さＲａが５ｎｍ以上であることを特徴とする請求項１又は２記載の薄膜太陽電池。

[請求項4] 一対の電極間に光電変換層が形成されていることを特徴とする請求項１、２又は３記載の薄膜太陽電池。

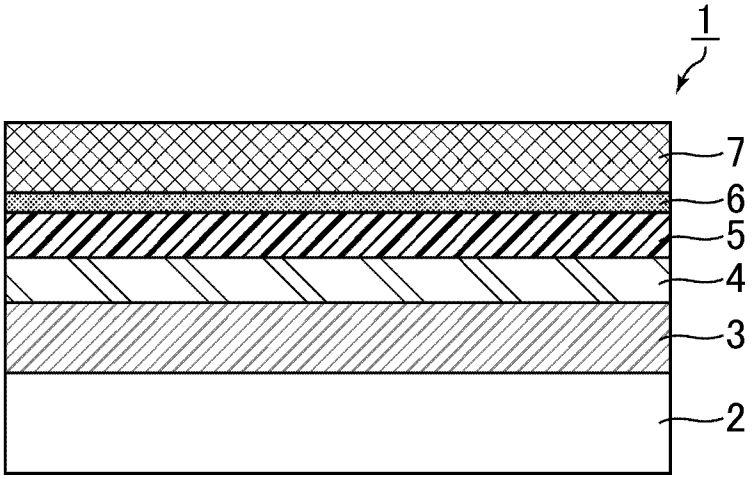
[請求項5] 周期表１５族元素の硫化物及び／又はセレン化物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有することを特徴とする半導体薄膜。

[請求項6] 周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物と、希土類元素、チタン及び亜鉛からなる群から選択される１種以上の元素を含む化合物とを含有することを特徴とする半導体形成用塗布液。

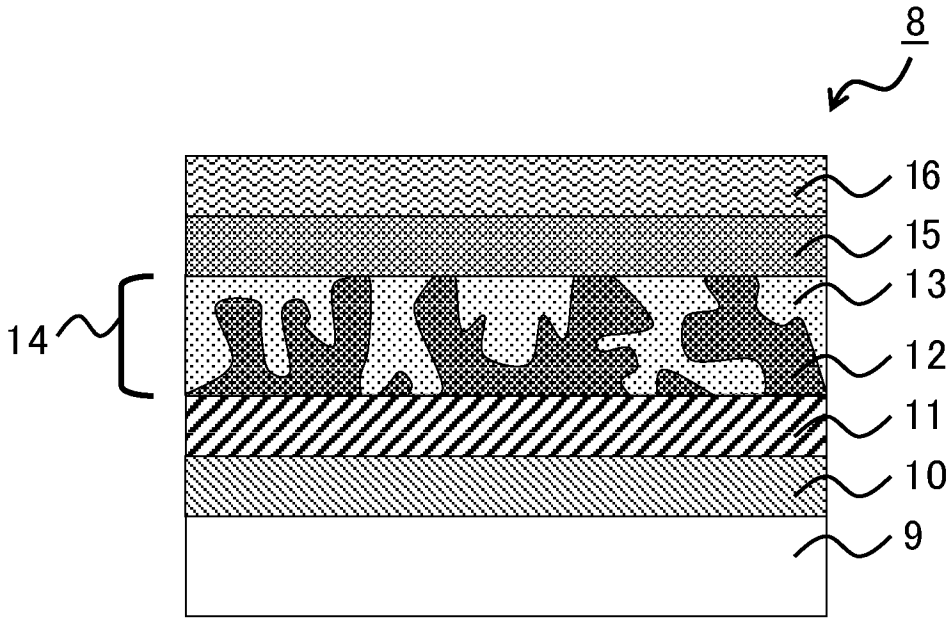
[請求項7] 周期表１５族元素を含む化合物と、硫黄含有化合物及び／又はセレン含有化合物とが、錯体を形成していることを特徴とする請求項６記載の半導体形成用塗布液。

[請求項8] 更に、有機溶媒を含有することを特徴とする請求項６又は７記載の半導体形成用塗布液。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/44(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)
H01L51/42-51/48, 31/02-31/078, 31/18-31/20

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-199228 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claim 1; paragraphs [0032] to [0036], [0047], [0063] to [0064] (Family: none)	1-8
A	JP 2013-526003 A (Korea Research Institute of Chemical Technology), 20 June 2013 (20.06.2013), paragraphs [0029] to [0082], [0122] to [0134]; fig. 1 to 3 & US 2012/0312375 A1 & EP 2538452 A2 & WO 2011/102673 A2 & KR 10-2011-0095214 A & CN 102884648 A	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 October, 2014 (27.10.14)	11 November, 2014 (11.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/118795 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraphs [0011] to [0015] & JP 5238898 B & TW 201338231 A	1-8
P,A	WO 2013/168567 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraphs [0008] to [0020] & TW 201350496 A	6-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７５２９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/44(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.　H01L51/42-51/48, 31/02-31/078, 31/18-31/20

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

JSTPlus(JDreamⅢ), JST7580(JDreamⅢ)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-199228 A (大阪瓦斯株式会社) 2012.10.18, 【請求項1】, 段落【0032】-【0036】, 【0047】, 【0063】-【0064】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-526003 A (コリア　リサーチ　インスティチュート　オブ　ケミカル　テクノロジー) 2013.06.20, 段落【0029】-【0082】, 【0122】-【0134】, 第1-3図 & US 2012/0312375 A1 & EP 2538452 A2 & WO 2011/102673 A2 & KR 10-2011-0095214 A & CN 102884648 A	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．１０．２０１４	１１．１１．２０１４

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）　２Ｋ　３９１４
山本　元彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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	WO 2013/118795 A1 (積水化学工業株式会社) 2013.08.15, 段落［0011］－［0015］ & JP 5238898 B & TW 201338231 A	1-8
P, A	WO 2013/168567 A1 (積水化学工業株式会社) 2013.11.14, 段落［0008］－［0020］ & TW 201350496 A	6-8