

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/017644 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070360
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013)
- (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:
61/675,976 2012 年 7 月 26 日(26.07.2012) US
61/675,997 2012 年 7 月 26 日(26.07.2012) US
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 大橋 卓矢(OHASHI Takuya); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 仲村 亮正(NAKAMURA Akimasa); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 桑原 大(KUWAHARA Masaru); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山之内 篤史(YAMANOUCHI Atsushi); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATING LIQUID FOR FORMING LIGHT ABSORPTION LAYER

(54) 発明の名称: 光吸収層形成用塗布液の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a coating liquid for forming a light absorption layer, said coating liquid being used for the purpose of forming a light absorption layer for solar cells. This method for producing a coating liquid for forming a light absorption layer comprises a step wherein a homogeneous solution is obtained by mixing Zn and/or a Zn compound with at least one chalcogen element-containing organic compound that is selected from the group consisting of mercapto group-containing organic compounds, sulfides, polysulfides, thiocarbonyl group-containing organic compounds, sulfur-containing heterocyclic compounds, hydroseleno group-containing organic compounds, selenides, polyselenides, selenocarbonyl group-containing organic compounds and selenium-containing heterocyclic compounds.

(57) 要約: 太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法であって、Zn 及び／又は Zn 化合物と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレン基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレノカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のカルコゲン元素含有有機化合物とを混合して均一系溶液を得る混合工程を含む。



WO 2014/017644 A1

明 細 書

発明の名称：光吸収層形成用塗布液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法に関する。

本願は、2012年7月26日に米国に出願された、米国仮出願第61／675976号及び61／675997号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

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

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

[0004] 図1は、カルコパイライト系太陽電池又はCZTS系太陽電池の一例を示す断面模式図である。

図1に示すように、カルコパイライト系太陽電池又はCZTS系太陽電池

は、基板 2 上に第 1 の電極 3、C I G S 又は C Z T S 層（光吸収層）4、バッファ層 5、 $i-ZnO$ 層 6 及び第 2 の電極 7 が、この順序で積層されて概略構成されている。なお、バッファ層としては、例えば C d S 層や、Z n S 層や、I n S 層等が知られている。

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

なお、第 2 の電極 7 の表面は、例えば M g F₂ 層からなる反射防止膜層 8 によって覆われることで保護されている。

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

[0007] 塗布法は、一般に、C I G S 層の場合には C u、I n、G a、S e、及び S 等の元素を特定の溶媒に溶解させて塗布液を調製し、この塗布液をスピニング法やデッピング法等を用いて基板上に塗布し、焼成して C I G S 層を形成する。そして、塗布液を調製する方法としては、溶剤としてヒドラジンを用いる方法と、ヒドラジンを用いない代わりに、溶解促進剤としてアミン類を添加する方法とが知られている（特許文献 1 及び 2 参照）。また、C Z T S 層の場合には、C u、Z n、S n、S e、及び S 等の元素を特定の溶媒に溶解させて塗布液を調製し、この塗布液をスピニング法やデッピング法等を用いて基板上に塗布し、焼成して C Z T S 層を形成する。（特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：米国特許第 7 0 9 4 6 5 1 号明細書

特許文献 2：米国特許第 7 5 1 7 7 1 8 号明細書

特許文献3：米国公開公報 2011-0094557号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、塗布液を調製する方法として、塗布溶剤にヒドラジンを用いる方法を採用した場合は、ヒドラジンの有する化学特性（爆発性）の問題から、プロセスの安全性に問題があることが従来から指摘されていた。

[0010] また、亜鉛カルコゲン化合物（zinc chalcogenide）、例えばZnSe等がヒドラジンに対する溶解性が低く、高濃度で均一な亜鉛錯体溶液を調整することが困難であった。

また、塗布溶剤にヒドラジンを用いると、塗布液を調製後、2週間程度経過することにより、セレン化銅（Cu₂Se）が析出してしまうため、塗布液の保存期間が短いという問題があった。

[0011] このような背景の下、プロセスの安全性が確保され、かつ保存安定性の良好な塗布溶液が要望されていたが、有効適切なものは提供されてこなかったのが実情である。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法（以下、「第一の製造方法」という場合がある。）であって、ZnおよびZn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレン基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレノカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルコゲン元素含有有機化合物とを混合して均一系溶液（homogeneous solution）を得る混合工程を含むことを特徴とする。

[0013] 本発明の第二の態様は、前記第一の態様に係る光吸収層形成用塗布液の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いて形成した太陽電池用光

吸収層である。

[0014] 本発明の第三の態様は、前記第二の態様に係る太陽電池用光吸収層を備えた太陽電池である。

[0015] 本発明の第四の態様は、太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法（以下、「第二の製造方法」という場合がある。）であって、CuおよびCu化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、ZnおよびZn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、SnおよびSn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレン基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレノカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合して均一系溶液を得る混合工程を含む。

[0016] 本発明の第五の態様は、前記第四の態様に係る光吸収層形成用塗布液の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いて形成した太陽電池用光吸収層である。

[0017] 本発明の第六の態様は、前記第五の態様に係る太陽電池用光吸収層を備えた太陽電池である。

発明の効果

[0018] 本発明の第一の製造方法では、Zn及び／又はZn化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物とを混合することにより光吸収層形成用塗布液を生成している。また、本発明の第二の製造方法では、金属及び／又は金属化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合することにより光吸収層形成用塗布液を生成している。従って、本発明では、塗布の際、危険なヒドラジンを使用しなくて済むことから、光吸収層の形成プロセスの安全性を確保することができる。また、本発明の光吸収層形成用塗布液は、カルコゲン元素配位金属錯体が溶剤中に均一に溶解しているため、その保存安定性が向上し、塗布装置の選択自由度が向上した。更に、本発明の製造

方法によれば、光吸収層形成用塗布液を高収率で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]カルコパイライト系又はC Z T S系太陽電池の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] [第一の製造方法]

以下、本発明の第一の製造方法について説明する。

本発明の第一の製造方法は、Z n 及びZ n 化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「Z n 及び／又はZ n 化合物」という。）と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレン基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレンカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルコゲン元素含有有機化合物とを混合して均一系溶液を得る混合工程を含む。

[0021] Z n 及び／又はZ n 化合物としては、例えばZ n 元素、Z n O、水酸化亜鉛等から選択される少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、Z n 元素及びZ n Oが好ましく、反応時間の観点から、Z n Oが特に好ましい。

Z n 及び／又はZ n 化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] メルカプト基含有有機化合物としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、t e r t -ブチルメルカプタン等が挙げられる。

[0023] スルフィドとしては、例えばジブチルスルフィド、ビス（2-ヒドロキシエチル）ジサルファイド、ジチオジグリコール酸、2，2-ジチオプロピオン酸等が挙げられる。

[0024] ポリスルフィドとしては、例えばジヘプチルジスルフィド、ビス（2-ヒドロキシエチル）ジサルファイド、ジチオジグリコール酸、2，2-ジチオ

プロピオン酸等が挙げられる。

[0025] チオカルボニル基含有有機化合物としては、チオ尿素、チオアセトアミド、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム、テトラメチルチウラムモノスルフィド、グアニルチオ尿素等が挙げられる。

[0026] 硫黄含有複素環式化合物としては、チオフエン、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3-チアジアゾール、ビスムチオール等が挙げられる。

[0027] ヒドロセレノ基含有有機化合物としては、ベンゼンセレノール等が挙げられる。

[0028] セレニドとしては、フェニルセレニド等が挙げられる。

[0029] ポリセレニドとしては、ジフェニルジセレニド等が挙げられる。

[0030] セレノカルボニル基含有有機化合物としては、セレノウレア、1, 1-ジメチル-2-セレノウレア等が挙げられる。

[0031] セレン含有複素環式化合物としては、セレノフェン等が挙げられる。

[0032] 本発明において、カルコゲン元素含有有機化合物としては、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫黄含有有機化合物が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、tert-ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

[0033] 本発明において、カルコゲン元素含有有機化合物は水溶性であることが好ましい。水溶性のカルコゲン元素含有有機化合物を用いることにより、Zn及び／又はZn化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを混合する際に溶媒として水を用いることが出来るので、プロセスの安全性がより高まる。

水溶性のカルコゲン元素含有有機化合物としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオ尿素、チオアセトアミド等が挙げられる。これらの中でも、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールが特に好ましい。

[0034] 本発明において、カルコゲン元素含有有機化合物は、室温（23℃）の水100gに対して1g以上溶解する化合物であることが好ましく、5g以上溶解する化合物であることがより好ましく、10g以上溶解する化合物であることが特に好ましい。

23℃の水100gに対して1g以上溶解するカルコゲン元素含有有機化合物としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオ尿素、チオアセトアミド等が挙げられる。中でも、メルカプトエタノール及びチオグリセロールが特に好ましい。

[0035] 本発明において、カルコゲン元素含有有機化合物は、少なくとも1つのヒドロキシ基を有するカルコゲン元素含有有機化合物であることが好ましい。

少なくとも1つのヒドロキシ基を有するカルコゲン元素含有有機化合物としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸等が挙げられる。これらの中でも、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸及びチオリンゴ酸が好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールが特に好ましい。

[0036] 本発明において、カルコゲン元素含有有機化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、使用するZ_n及び／又はZ

n 化合物の種類によって適宜選択することができる。例えば、Z n 及び／又は Z n 化合物 1 モルに対し 1 ～ 10 モルが好ましく、2.5 ～ 5 モルが好ましい。特に、Z n 及び／又は Z n 化合物として Z n 元素を用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Z n 1 モルに対し、2.5 ～ 5 モルが好ましく、2.5 モル～ 3 モルがより好ましい。また、例えば、Z n 及び／又は Z n 化合物として Z n O を用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、1.5 ～ 5 モルが好ましく、1.5 ～ 2 モルがより好ましい。また、例えば、Z n 及び／又は Z n 化合物として水酸化亜鉛を用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、1.5 ～ 5 モルが好ましく、1.5 ～ 2 モルがより好ましい。

[0037] Z n 及び／又は Z n 化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Z n 及び／又は Z n 化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Z n 及び／又は Z n 化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド (DMSO)、N-メチルピロリドン (NMP)、N-メチルホルムアミド (NMF)、ジメチルホルムアミド (DMF) 等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール (MDG) 等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、非プロトン性極性溶媒及び／又は水が好ましく、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせがより好ましい。

溶媒の量は、混合した際に Z n 前駆体中の Z n 濃度が 0.1 mol/L ～ 2.0 mol/L になる量が好ましく、0.5 ～ 1.5 mol/L がより好ましく、0.8 ～ 1.2 mol/L が特に好ましい。

[0038] 本発明の第一の製造方法においては、Z n 及び／又は Z n 化合物ならびに

カルコゲン元素含有有機化合物に加えて、塩基性物質を混合することが好ましい。塩基性物質を混合することにより、反応が促進され、高濃度のZnが均一に溶解したZn前駆体を得ることができる。

塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、若しくはアミンまたはそれらの塩が好ましい。前記アミンとしては、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

[0039] 脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン；エチレンジアミン等のジアミン；ジエチレントリラミン等のトリラミン；トリエチレントトラミン等のテトラミン等が挙げられる。

[0040] 環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環

化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの（脂肪族単環式アミン）であっても多環式のもの（脂肪族多環式アミン）であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

[0041] その他の脂肪族アミンとしては、トリス（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス{2-（2-メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（2-メトキシエトキシメトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-エトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-エトキシプロポキシ）エチル}アミン、トリス[2- {2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられる。

[0042] 芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

[0043] これらの中でも、塩基性物質としては、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレンテトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

塩基性物質としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

塩基性物質の量は、Zn及び／又はZn化合物1モルに対し、Zn1モル

に対し、1モル～10モルが好ましく、1～5モルが特に好ましい。Zn及び／又はZn化合物としてZn元素を用いる場合、塩基性物質の量は1モル～10モルが好ましく、1～5モルが特に好ましい。また、Zn及び／又はZn化合物としてZnOを用いる場合、塩基性物質の量は1モル～10モルが好ましく、2～5モルが特に好ましい。また、Zn及び／又はZn化合物として水酸化亜鉛を用いる場合、塩基性物質の量は1モル～10モルが好ましく、2～5モルが特に好ましい。

[0044] 本発明のZn前駆体の製造方法において、反応温度は使用するZn及び／又はZn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、溶媒等の種類によっても異なるが、安全性やZn錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0045] また、本発明のZn前駆体の製造方法において、反応時間は使用するZn及び／又はZn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常5分～1週間が好ましく、5分～5日がより好ましく、5分～2日が更に好ましい。

[0046] 本発明の第一の製造方法の混合工程において、更にCuおよびCu化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、SnおよびSn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを混合することが好ましい。

[0047] Cu及び／又はCu化合物としては、例えばCu元素、Cu(OH)₂、Cu₂S、CuO、Cu₂O等が挙げられる。これらの中でも、コスト面（原材料、製造コスト）及び反応時間の観点から、Cu₂S、CuO、Cu₂Oが好ましく、CuO、Cu₂Oが特に好ましい。

Cu及び／又はCu化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] Sn及び／又はSn化合物としては、例えばSn元素、SnS、SnO等が挙げられる。これらの中でも、Sn元素及びSnSが好ましく、Sn元素が特に好ましい。

S_n 及び／又は S_n 化合物としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 第一の製造方法において、Cu 及び／又は Cu 化合物と、Zn 及び／又は Zn 化合物と、S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu 及び／又は Cu 化合物として Cu 前駆体と、Zn 及び／又は Zn 化合物として Zn 前駆体と、S_n 及び／又は S_n 化合物として S_n 前駆体とをそれぞれ調製し、得られた Cu 前駆体と、S_n 前駆体と、Zn 前駆体と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合する方法（以下、「調製方法（I）」という。）や、Cu 及び／又は Cu 化合物と、Zn 及び／又は Zn 化合物と、S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、その他所望の成分の各原料を一括に混合する方法（以下、「調製方法（II）」という。）等が挙げられる。

[0050] <調製方法（I）>

（Cu 前駆体）

Cu 前駆体は、例えば Cu 及び／又は Cu 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合することにより得られる。

Cu 及び／又は Cu 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物ならびに塩基性物質としては、第一の製造方法の説明において例示した前記 Cu 及び／又は Cu 化合物、前記カルコゲン元素含有有機化合物ならびに前記塩基性物質を用いることができる。

[0051] カルコゲン元素含有有機化合物の量は、使用する Cu 及び／又は Cu 化合物の種類によって適宜選択することができる。例えば、Cu 及び／又は Cu 化合物 1 モルに対し、1～10 モルが好ましく、2～5 モルが好ましい。特に Cu 及び／又は Cu 化合物として CuO を用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Cu 1 モルに対し、2.5～5 モルが好ましく、2.5～3 モルがより好ましい。また、Cu 及び／又は Cu 化合物として Cu₂S を用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Cu 1 モルに対し、

3. 5～5モルが好ましく、3. 5～4モルがより好ましい。また、Cu及び／又はCu化合物としてCuOを用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Cu 1モルに対し、2. 5～5モルが好ましく、2. 5～3モルがより好ましい。

また、塩基性物質の量は、Cu 1モルに対し、1～10モルが好ましい。

Cu及び／又はCu化合物として、Cu₂Sを用いる場合、Cu 1モルに対して塩基性物質の量は5～10モルが好ましく、5～7モルが特に好ましい。Cu及び／又はCu化合物としてCuOを用いる場合、Cu 1モルに対して塩基性物質1～10モルが好ましく、2～5が特に好ましい。

[0052] Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン（NMP）、N-メチルホルムアミド（NMF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール（MDG）等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、混合した際にCu濃度が0. 1mol/L～2. 0mol/Lになる量が好ましく、0. 5～1. 5mol/Lがより好ましく、0. 8～1. 2mol/Lが特に好ましい。

[0053] Cu前駆体の調製における反応温度は、使用するCu及び／又はCu化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類によっても

異なるが、安全性やCu錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0054] また、Cu前駆体の調製における反応時間は、使用するCu及び／又はCu化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常10分～1週間が好ましく、30分～2日がより好ましく、1時間～1日が更に好ましい。

[0055] (Zn前駆体)

Zn前駆体は、例えばZn及び／又はZn化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物とを混合することにより得られる。

Zn及び／又はZn化合物ならびにカルコゲン元素含有有機化合物としては、第一の製造方法の説明において例示した前記Zn及び／又はZn化合物ならびに前記カルコゲン元素含有有機化合物を用いることができる。

Zn及び／又はZn化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Zn及び／又はZn化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Zn及び／又はZn化合物とカルコゲン元素含有有機化合物とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン（NMP）、N-メチルホルムアミド（NMF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール（MDG）等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、混合した際にZn前駆体中のZn濃度が0.1mol/L～2.0mol/Lになる量が好ましく、0.5～1.5mol/Lがより好

ましく、 $0.8 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

[0056] Zn 前駆体の調製においては、 Zn 及び／又は Zn 化合物ならびにカルコゲン元素含有有機化合物に加えて、塩基性物質を混合することが好ましい。塩基性物質を混合することにより、反応が促進され、高濃度の Zn が溶解した Zn 前駆体を得ることができる。

塩基性物質としては、第一の製造方法の説明において例示した前記塩基性物質を用いることができる。

塩基性物質の量は、 Zn 及び／又は Zn 化合物 1 モルに対し、 Zn 1 モルに対し、1 モル～10 モルが好ましく、1～5 モルが特に好ましい。 Zn 及び／又は Zn 化合物として Zn 元素を用いる場合、塩基性物質の量は 1 モル～10 モルが好ましく、1～5 モルが特に好ましい。また、 Zn 及び／又は Zn 化合物として ZnO を用いる場合、塩基性物質の量は 1 モル～10 モルが好ましく、2～5 モルが特に好ましい。また、 Zn 及び／又は Zn 化合物として水酸化亜鉛を用いる場合、塩基性物質の量は 1 モル～10 モルが好ましく、2～5 モルが特に好ましい。

[0057] Zn 前駆体の調製において、反応温度は使用する Zn 及び／又は Zn 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、溶媒等の種類によっても異なるが、安全性や Zn 錯体の安定性の観点から、通常室温 (23°C) ～ 200°C が好ましく、室温 (23°C) ～ 130°C がより好ましく、室温 (23°C) ～ 80°C が更に好ましい。

[0058] また、 Zn 前駆体の調製において、反応時間は使用する Zn 及び／又は Zn 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常 5 分～1 週間が好ましく、5 分～5 日がより好ましく、5 分～2 日が更に好ましい。

[0059] (Sn 前駆体)

Sn 前駆体は、例えば Sn 及び／又は Sn 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合することにより得られる。

Sn 及び／又は Sn 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物ならびに塩基

性物質としては、第一の製造方法の説明において例示した前記 S_n 及び／又は S_n 化合物、前記カルコゲン元素含有有機化合物ならびに前記塩基性物質を用いることができる。

S_n 及び／又は S_n 化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] カルコゲン元素含有有機化合物の量は、使用する S_n 及び／又は S_n 化合物の種類によって適宜選択することができる。例えば、 S_n 及び／又は S_n 化合物 1 モルに対し、1～5 モルが好ましい。特に S_n 及び／又は S_n 化合物として S_n 元素を用いる場合、 S_n 1 モルに対し、1.5～5 モルが好ましく、1.5～2 モルがより好ましい。

また、塩基性物質の量は、 S_n 1 モルに対し、1～5 モルが好ましく、1～2 がより好ましい。

また、硫黄の量は、 S_n 1 モルに対し、1～5 モルが好ましい。

[0061] S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合する方法は特に限定されない。例えば、 S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、 S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン (NMP)、 N -メチルホルムアミド (NMF)、ジメチルホルムアミド (DMF) 等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール (MDG) 等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、混合した際に S_n 濃度が $0.1 \text{ mol/L} \sim 2.0 \text{ mol/L}$

Lになる量が好ましく、0.5～1.5 mol/Lがより好ましく、0.8～1.2 mol/Lが特に好ましい。

[0062] Sn前駆体の調製における反応温度は、使用するSn及び／又はSn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類によっても異なるが、安全性やCu錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0063] また、Sn前駆体の調製における反応時間は、使用するSn及び／又はSn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常10分～1週間が好ましく、30分～5日がより好ましく、1時間～3日が更に好ましい。

[0064] 上記のように得られたCu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Cu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン（NMP）、N-メチルホルムアミド（NMF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール（MDG）等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、Cu、Zn、Sn各金属の合計量または、400℃以上で加熱した際に残る固形分濃度が3%以上になる量が好ましく、5%以上がより好ましく、10%以上が特に好ましい。

[0065] <調製方法（11）>

調製方法（11）におけるCu及び／又はCu化合物、Zn及び／又はZ

n 化合物、S n 及び／又はS n 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物ならびに塩基性物質としては、それぞれ第一の製造方法の説明において例示した前記Cu 及び／又はCu 化合物、前記S n 及び／又はS n 化合物、前記Z n 及び／又はZ n 化合物、前記カルコゲン元素含有有機化合物ならびに前記塩基性物質と同様のものが挙げられる。

Cu 及び／又はCu 化合物としては、Cu₂S、CuO、Cu₂Oが好ましい。Cu 及び／又はCu 化合物としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

Z n 及び／又はZ n 化合物としては、Z n 元素及びZ nOが好ましい。Z n 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

S n 及び／又はS n 化合物としては、S n 元素が好ましい。S n 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

Cu 成分と、Z n 成分と、S n 成分との組み合わせとしては特に限定されないが、Cu₂Sと、Z n 元素と、S n 元素との組み合わせ、CuOと、Z n 元素と、S n 元素との組み合わせ、Cu₂Sと、Z nOと、S n 元素との組み合わせ、及びCuOと、Z nOと、S n 元素との組み合わせが特に好ましい。

[0066] カルコゲン元素含有有機化合物としては、カルコゲン元素を含有する有機化合物であれば特に限定されず、本発明のZ n 前駆体の製造方法におけるカルコゲン元素含有有機化合物として例示したものを用いることができる。中でも、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1 種が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1 種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、tert-ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムが

らなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

[0067] 塩基性物質としては特に限定されず、本発明のZn前駆体の製造方法における塩基性物質として例示したものをを用いることができる。中でも、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレントトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

[0068] 各原料の量は、各原料の種類によって適宜調整することができる。例えば、各金属のモル比で、 $Cu / (Zn + Sn) = 0.5 \sim 1.0$ 、 $Zn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ 、 $Sn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ の範囲となるように調製することが好ましい。

カルコゲン元素含有有機化合物の量は、金属に対して2～50当量が好ましく、好ましくは2～25当量がより好ましい。

塩基性物質の量は、各原料の種類によって適宜調整することができるが、Cu、Zn、Sn各金属の合計量1モルに対し、5～500モルであることが好ましく、5～300モルであることがさらに好ましく、5～20モルであることが最も好ましい。

[0069] 調製方法(11)において、各原料を混合する方法は特に限定されないが、例えば各原料を溶媒に添加した後に攪拌する方法や、各原料を混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン(NMP)、N-メチルホルムアミド(NMF)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール(MDG)等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシド

と水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、使用する各原料の種類によって異なるが、混合した際にZn前駆体中のZn濃度が $0.1\text{ mol/L} \sim 2.0\text{ mol/L}$ になる量が好ましく、 $0.5 \sim 1.5\text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.2\text{ mol/L}$ が特に好ましい。

[0070] 調製方法(11)における反応温度は、使用する各原料の種類によって異なるが、安全性やZn錯体の安定性の観点から、通常室温(23°C) $\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、室温(23°C) $\sim 130^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、室温(23°C) $\sim 80^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

[0071] 調製方法(11)における反応時間は、使用する各原料の種類、攪拌時間によって異なるが、通常10分 $\sim$ 1週間が好ましく、30分 $\sim$ 3日がより好ましく、1時間 $\sim$ 3日が更に好ましい。

[0072] 本発明の第一の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、塗布溶剤としてヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性(爆発性)が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上する。

また、本発明の第一の製造方法によれば、Znの溶解性が高いので、Zn前駆体を高収率で得ることができる。

また、本発明の第一の製造方法によれば、金属塩ではなく、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物等からZn前駆体を調製できるので、CZTS層を製膜する際に妨害成分になる可能性のある塩素イオン、硫酸イオンなどの金属塩中のアニオン成分が塗布液中に残存することがない。そのため、本発明の第一の製造方法により得られたZn前駆体は、特にCZTS層形成用塗布液のZn成分として極めて有用である。

[0073] [CZTS層形成用塗布液]

以下、本発明の第一製造方法により得られたZn前駆体を用いたCZTS層形成用塗布液の一例について説明する。

CZTS系太陽電池の光吸収層の形成に用いられるCZTS層形成用塗布

液は、Cu成分と、Sn成分と、Zn成分とを混合することにより得られる。

Cu成分と、Zn成分と、Sn成分とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu成分としてCu前駆体と、Zn成分として本発明の製造方法により得られるZn前駆体と、Sn成分としてSn前駆体とをそれぞれ調製し、得られたCu前駆体と、Sn前駆体と、Zn前駆体とを混合する方法（以下、「第一の調製方法」という。）や、Cu成分、Sn成分、Zn成分、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、その他所望の成分の各原料を一括に混合する方法（以下、「第二の調製方法」という。）等が挙げられる。

[0074] <第一の調製方法>

（Cu前駆体）

本発明において、Cu前駆体の調製方法は特に限定されないが、例えば以下のCu前駆体調製方法（1）又はCu前駆体調製方法（2）により調製することができる。

[0075] （Cu前駆体調製方法（1））

Cu前駆体調製方法（1）では、金属Cuとカルコゲンをヒドラジンが添加されたジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させ、得られた溶液に貧溶媒を加えて、再結晶させることにより、Cu前駆体としてヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体成分得られる。

[0076] 具体的には、金属Cuとカルコゲンを、ヒドラジンの存在下ジメチルスルホキシド中で反応させ、室温で、3～7日程度攪拌する。その後、得られた溶液について、窒素流通下でヒドラジンを除去し、ろ過する。そして、ろ液に貧溶媒を加えて、再結晶させることで、黒色のヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体を得ることができる。

[0077] また、ヒドラジン配位Cuカルコゲニド錯体成分は、金属Cuとカルコゲンをヒドラジン存在下、ジメチルスルホキシド中で反応させ、濃縮およびろ過することでも得られる。

具体的には、金属Cuと2～4当量のSeとジメチルスルホキシド中にて金属Cuに対し2当量のヒドラジン存在下、室温で3日～1週間攪拌した後、減圧条件下にて残留ヒドラジンを除去し、さらに濃縮を行い、その後に得た濃縮液をろ過することでもヒドラジン配位Cu-Se錯体／ジメチルスルホキシド溶液を調製することができる。

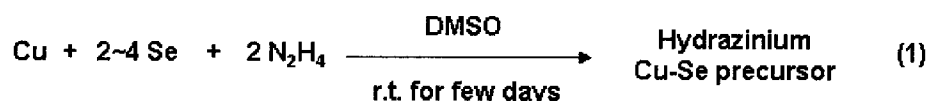
[0078] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、Cuとしては、金属Cuだけでなく、例えばセレン化銅(Cu₂Se)を用いても構わない。貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、イソプロパノール(IPA)を用いることがより好ましい。

[0079] また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジーン水和物または水を含有させたヒドラジン（以下、「含水ヒドラジン」という。）を用いる方が好ましい。無水ヒドラジンは、セレンと激しく反応するが、ヒドラジーン水和物または含水ヒドラジンは、セレンと緩やかに反応するので、合成上の取扱いが容易となる。含水ヒドラジンにおける水の含有量は63質量%以上であることが望ましい。

[0080] Cuとカルコゲンの量は、1molのCuに対して、カルコゲンを2～4mol程度用いるのが好ましい。また、これらに対して、ヒドラジンが2mol程度添加されたジメチルスルホキシドを用いて、溶解させるのが好ましい。

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

[0081] [化1]



[0082] (Cu前駆体調製方法(2))

Cu前駆体調製方法(2)では、例えばCu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合することによりCu前

駆体を得ることができる。

Cu及び／又はCu化合物としては、例えばCu元素、Cu(OH)₂、Cu₂S、CuO、Cu₂O等が挙げられる。これらの中でも、コスト面（原材料、製造コスト）及び反応時間の観点から、Cu₂S、CuO、Cu₂Oが好ましく、CuO、Cu₂Oが特に好ましい。

Cu及び／又はCu化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] カルコゲン元素含有有機化合物としては、カルコゲン元素を含有する有機化合物であれば特に限定されず、本発明の第一の製造方法におけるカルコゲン元素含有有機化合物として例示したものを用いることができる。中でも、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、tert-ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

カルコゲン元素含有有機化合物としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] 塩基性物質としては特に限定されず、本発明の第一の製造方法における塩基性物質として例示したものを用いることができる。中でも、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレントトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

塩基性物質としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0085] カルコゲン元素含有有機化合物の量は、使用するCu及び／又はCu化合物の種類によって適宜選択することができる。例えば、Cu及び／又はCu化合物1モルに対し、1～10モルが好ましく、2～5モルが好ましい。特にCu及び／又はCu化合物としてCuOを用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Cu1モルに対し、2.5～5モルが好ましく、2.5～3モルがより好ましい。また、Cu及び／又はCu化合物としてCu₂Sを用いる場合、カルコゲン元素含有有機化合物の量は、Cu1モルに対し、3.5～5モルが好ましく、3.5～4モルがより好ましい。

また、塩基性物質の量は、Cu1モルに対し、1～10モルが好ましい。

Cu及び／又はCu化合物として、Cu₂Sを用いる場合、Cu1モルに対して塩基性物質の量は5～10モルが好ましく、5～7モルが特に好ましい。Cu及び／又はCu化合物としてCuOを用いる場合、Cu1モルに対して塩基性物質1～10モルが好ましく、2～5が特に好ましい。

[0086] Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Cu及び／又はCu化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン(NMP)、N-メチルホルムアミド(NMF)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール(MDG)等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、混合した際にCu濃度が0.1 mol/L～2.0 mol/Lになる量が好ましく、0.5～1.5 mol/Lがより好ましく、0.8～1.2 mol/Lが特に好ましい。

[0087] Cu前駆体の調製における反応温度は、使用するCu及び／又はCu化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類によっても異なるが、安全性やCu錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0088] また、Cu前駆体の調製における反応時間は、使用するCu及び／又はCu化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常10分～1週間が好ましく、30分～2日がより好ましく、1時間～1日が更に好ましい。

[0089] (Zn前駆体)

Zn前駆体は、上記の本発明の第一の製造方法により得られる。

[0090] (Sn前駆体)

本発明において、Sn前駆体の調製方法は特に限定されないが、例えば以下のSn前駆体調製方法（1）又はSn前駆体調製方法（2）により調製することができる。

[0091] (Sn前駆体調製方法（1）)

[0092] Sn前駆体調製方法（1）では、例えば金属Snとカルコゲンを、ヒドラジンに添加して粗生成物を得た後に、粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出し、得られた溶液に貧溶媒を加えて、再沈殿させることにより、Sn前駆体としてヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体を得ることができる。

[0093] 具体的には、金属Snとカルコゲンをヒドラジンに添加し、室温で1日～3日程度攪拌する。その後、得られた溶液を窒素流通下でヒドラジンを除去し、粗生成物を得る。そして、得られた粗生成物をジメチルスルホキシドにて抽出する。

[0094] 次に、粗生成物を抽出した抽出液を、例えば0.2 μm PTFEフィルタ

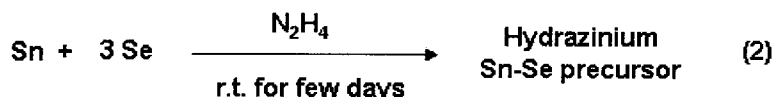
でろ過し、その後、濃縮する。そして、濃縮液に貧溶媒を加えて再沈殿させ、上澄み液を除去し、沈殿物をIPAなどで洗浄して、乾燥することで黄褐色のヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体を得ることができる。

[0095] また、ヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体は、以下の方法により調製することもできる。金属Snを3当量のSeをヒドラジン中（5 ml）、室温で1日～3日間攪拌した後、IPAを加え攪拌すると黄色生成物が沈殿するため上澄み液を除去し、IPAにて沈殿物を洗浄、乾燥することで、粗生成物を得ることができる。

次いで、粗生成物からジメチルスルホキシドにて生成物を抽出（80°C，1 hr）、濃縮し、その後に得た濃縮液をろ過することでもヒドラジン配位Sn-Se錯体／ジメチルスルホキシド溶液を調整することができる。

[0096] 以上のようなヒドラジン配位Snカルコゲニド錯体の生成を化学式に示すと、下記式（2）の通りとなる。

[0097] [化2]



[0098] カルコゲンとしては、SeやSを用いることができ、Seを用いるのが好ましい。また、Snとしては、金属Snだけでなく、例えばセレン化Sn（SnSe，SnSe₂）を用いても構わない。また、貧溶媒としては、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、IPAを用いることがより好ましい。また、ヒドラジンは、無水ヒドラジンであっても構わないが、ヒドラジン－水和物または含水ヒドラジンを用いる方が好ましい。Snとカルコゲンの量の比は、1 molのSnに対して、カルコゲンを3 mol程度用いるのが好ましい。

[0099] （Sn前駆体調製方法（2））

Sn前駆体調製方法（2）では、例えばSn及び／又はSn化合物と、カ

ルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合することにより S_n 前駆体を得ることができる。

S_n 及び／又は S_n 化合物としては、例えば S_n 元素、 $S_n S$ 、 $S_n O$ 等が挙げられる。これらの中でも、 S_n 元素及び $S_n S$ が好ましく、 S_n 元素が特に好ましい。

S_n 及び／又は S_n 化合物としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0100] カルコゲン元素含有有機化合物としては、カルコゲン元素を含有する有機化合物であれば特に限定されず、本発明の第一の製造方法におけるカルコゲン元素含有有機化合物として例示したものを用いることができる。中でも、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、tert-ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が特に好ましい。

カルコゲン元素含有有機化合物としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0101] 塩基性物質としては特に限定されず、本発明の第一の製造方法における塩基性物質として例示したものを用いることができる。中でも、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレントトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

塩基性物質としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0102] カルコゲン元素含有有機化合物の量は、使用する S_n 及び／又は S_n 化合物の種類によって適宜選択することができる。例えば、 S_n 及び／又は S_n 化合物 1 モルに対し、1～5 モルが好ましい。特に S_n 及び／又は S_n 化合物として S_n 元素を用いる場合、 S_n 1 モルに対し、1.5～5 モルが好ましく、1.5～2 モルがより好ましい。

また、塩基性物質の量は、 S_n 1 モルに対し、1～5 モルが好ましく、1～2 がより好ましい。

また、硫黄の量は、 S_n 1 モルに対し、1～5 モルが好ましい。

[0103] S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合する方法は特に限定されない。例えば、 S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、 S_n 及び／又は S_n 化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、塩基性物質と、硫黄とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン (NMP)、 N -メチルホルムアミド (NMF)、ジメチルホルムアミド (DMF) 等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール (MDG) 等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、混合した際に S_n 濃度が $0.1 \text{ mol/L} \sim 2.0 \text{ mol/L}$ になる量が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

[0104] S_n 前駆体の調製における反応温度は、使用する S_n 及び／又は S_n 化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類によっても

異なるが、安全性やCu錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0105] また、Sn前駆体の調製における反応時間は、使用するSn及び／又はSn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、溶媒等の種類、攪拌時間によっても異なるが、通常10分～1週間が好ましく、30分～5日がより好ましく、1時間～3日が更に好ましい。

[0106] 上記のように得られたCu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを混合する方法は特に限定されない。例えば、Cu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを溶媒に添加した後に攪拌する方法や、Cu前駆体と、Zn前駆体と、Sn前駆体とを混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン（NMP）、N-メチルホルムアミド（NMF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール（MDG）等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、Cu、Zn、Sn各金属の合計量または、400℃以上で加熱した際に残る固形分濃度が3%以上になる量が好ましく、5%以上がより好ましく、10%以上が特に好ましい。

[0107] <第二の調整方法>

第二の調整方法におけるCu成分、Sn成分、カルコゲン元素含有有機化合物及び塩基性物質としては、それぞれ前記第一の調整方法の説明において例示したCu及び／又はCu化合物、Sn及び／又はSn化合物、カルコゲン元素含有有機化合物及び塩基性物質と同様のものが挙げられる。また、Zn成分としては、本発明のZn前駆体の製造方法の説明において例示したZ

n 及び／＼Z n 化合物と同様のものが挙げられる。

C u 成分としては、C u₂S、C u O、C u₂O が好ましい。C u 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

Z n 成分としては、Z n 元素及びZ n O が好ましい。Z n 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

S n 成分としては、S n 元素が好ましい。S n 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

C u 成分と、Z n 成分と、S n 成分との組み合わせとしては特に限定されないが、C u₂S と、Z n 元素と、S n 元素との組み合わせ、C u O と、Z n 元素と、S n 元素との組み合わせ、C u₂S と、Z n O と、S n 元素との組み合わせ、及びC u O と、Z n O と、S n 元素との組み合わせが特に好ましい。

[0108] カルコゲン元素含有有機化合物としては、カルコゲン元素を含有する有機化合物であれば特に限定されず、本発明の第一の製造方法におけるカルコゲン元素含有有機化合物として例示したものを用いることができる。中でも、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1 種が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1 種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、t e r t -ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1 種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも1 種が特に好ましい。

[0109] 塩基性物質としては特に限定されず、本発明のZ n 前駆体の製造方法における塩基性物質として例示したものを用いることができる。中でも、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エ

チレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレンテトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

- [0110] 各原料の量は、各原料の種類によって適宜調整することができる。例えば、各金属のモル比で、 $Cu / (Zn + Sn) = 0.5 \sim 1.0$ 、 $Zn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ 、 $Sn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ の範囲となるように調製することが好ましい。

カルコゲン元素含有有機化合物の量は、金属に対して2～50当量が好ましく、好ましくは2～25当量がより好ましい。

塩基性物質の量は、各原料の種類によって適宜調整することができるが、Cu、Zn、Sn各金属の合計量1モルに対し、5～500モルであることが好ましく、5～300モルであることがさらに好ましく、5～20モルであることが最も好ましい。

- [0111] 第二の調整方法において、各原料を混合する方法は特に限定されないが、例えば各原料を溶媒に添加した後に攪拌する方法や、各原料を混合した後に溶媒を添加する方法等が挙げられる。

前記溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン(NMP)、N-メチルホルムアミド(NMF)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の非プロトン性の極性溶剤；水；エタノール、メチルジグリコール(MDG)等の水溶性の高いアルコールまたはグリコールエーテル等が挙げられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ジメチルスルホキシド、水、又はジメチルスルホキシドと水との組み合わせが好ましい。

溶媒の量は、使用する各原料の種類によって異なるが、混合した際にZn前駆体中のZn濃度が $0.1 \text{ mol/L} \sim 2.0 \text{ mol/L}$ になる量が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

- [0112] 第二の調整方法における反応温度は、使用する各原料の種類によって異な

るが、安全性やZn錯体の安定性の観点から、通常室温（23℃）～200℃が好ましく、室温（23℃）～130℃がより好ましく、室温（23℃）～80℃が更に好ましい。

[0113] 第二の調整方法における反応時間は、使用する各原料の種類、攪拌時間によって異なるが、通常10分～1週間が好ましく、30分～3日がより好ましく、1時間～3日が更に好ましい。

[0114] 第一の調製方法又は第二の調製方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、直接光吸収層形成に用いることができるが、減圧蒸留により濃縮して濃縮液とすることが好ましい。光吸収層形成用塗布液を濃縮することにより、塩基性物質、溶媒、水、未反応カルコゲン元素含有有機化合物等を除去することができる。

更に、上記濃縮液を溶媒に溶解して希釈することにより、均一な光吸収層形成用塗布液を得ることができる。前記溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド等があげられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも水及びジメチルスルホキシドが好ましい。

[0115] また、本発明の第一の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、Naを添加することも好ましい。Naを添加することにより、光吸収層の結晶成長を促進することができる。

Naの添加量は、CZTSの金属モル量に対して0.1～5atm%が好ましく、0.3～2atm%が更に好ましい。

[0116] [第二の製造方法]

本発明の第二の製造方法は、太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法であって、金属および金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合して均一系溶液を得る混合工程を含む。

[0117] 金属及び／又は金属化合物としては、半導体に用いられるものであれば特に限定されない。

前記金属としては、例えば第 8 ～ 10 族金属、第 11 族金属、第 12 族金属、第 13 族金属および第 14 族金属からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

前記金属化合物としては、例えば第 8 ～ 10 族金属化合物、第 11 族金属化合物、第 12 族金属化合物、第 13 族金属化合物、および第 14 族金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

[0118] 前記第 8 ～ 10 族金属としては、例えば Fe 元素、Co 元素、Ni 元素が挙げられる。

前記第 11 族金属としては、例えば、Cu 元素、および Ag 元素等が挙げられる。これらの中でも、Cu 元素が特に好ましい。

[0119] 前記第 12 族金属としては、例えば、Zn 元素、および Cd 元素等が挙げられる。これらの中でも、Zn 元素が特に好ましい。

[0120] 前記第 13 族金属としては、例えば、Al 元素、Ga 元素、および In 元素等が挙げられる。これらの中でも、Ga 元素および In 元素が特に好ましい。

[0121] 前記第 14 族金属としては、例えば、Si 元素、Ge 元素、および Sn 元素等が挙げられる。これらの中でも、Ge 元素および Sn 元素が特に好ましい。

[0122] 前記第 8 ～ 10 族金属化合物としては、例えば酸化鉄 (II)、酸化鉄 (III)、酸化コバルト、酸化ニッケル、硫化鉄 (II)、硫化鉄 (III) 等が挙げられる。

[0123] 前記第 11 族金属化合物としては、例えば、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 Cu_2S 、 CuO 、 Cu_2O 、酸化銀、硫化銀等が挙げられる。

[0124] 前記第 12 族金属化合物としては、例えば、 ZnO 、水酸化亜鉛等が挙げられる。

[0125] 前記第 13 族金属化合物としては、例えば、酸化インジウム、硫化インジウム、酸化ガリウム等が挙げられる。

[0126] 前記第 14 族金属化合物としては、例えば、 SnS 、 SnO 、酸化ゲルマ

ニウム等が挙げられる。

[0127] 第二の製造方法において、金属及び／又は金属化合物としては、第 11～14 族の金属または金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、第 11～13 族の金属または金属化合物、第 11～12 族の金属または金属化合物の組み合わせが好ましい。

[0128] 第二の製造方法において、カルコゲン元素含有有機化合物及び塩基性物質としては、第一の製造方法の説明において例示したカルコゲン元素含有有機化合物及び塩基性物質と同様のものが挙げられる。

中でも、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、メルカプト基含有有機化合物及びチオカルボニル基含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール、チオグリセロール、チオ乳酸、チオリンゴ酸、tert-ブチルメルカプタン及びジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が更に好ましく、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトエトキシエタノール及びチオグリセロールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が特に好ましい。

また、塩基性物質としては、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリラミン、トリエチレンテトラミンが好ましく、アンモニアが特に好ましい。

[0129] 第二の製造方法において、金属及び／又は金属化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合する方法は特に限定されない。例えば、金属及び／又は金属化合物の前駆体を調製し、得られた金属前駆体と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合する方法（以下、「調製方法（I'）」という。）や、金属及び／又は金属化合物と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質と、その他所望の成分の各原料を一括に混合する方法（以下、「調製方法（II'）」という

。)等が挙げられる。

[0130] <調製方法 (I') >

(金属前駆体)

金属前駆体の調製方法は特に限定されず、使用する金属の種類によって適宜選択することができる。例えば、C Z T S系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液を調製する場合は、第一の製造方法における「調製方法 (I)」と同様の方法により各金属前駆体を調製することができる。

[0131] 前記金属前駆体と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合する方法は特に限定されない。例えば、前記金属前駆体と、カルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合して攪拌する方法や、一部の原料を先に混合して攪拌した後に、残りの原料を添加する方法等が挙げられる。

[0132] 調製方法 (I') における各原料の量は、使用する金属及び／又は金属化合物、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質の種類によって適宜選択することができる。

例えば、C Z T S系太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液を調製する場合は、以下の量の範囲とすることができる。

例えば、各金属のモル比で、 $Cu / (Zn + Sn) = 0.5 \sim 1.0$ 、 $Zn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ 、 $Sn / (Zn + Sn) = 0.4 \sim 0.6$ の範囲となるように調製することが好ましい。

カルコゲン元素含有有機化合物の量は、金属に対して2～50当量が好ましく、好ましくは2～25当量がより好ましい。

水の量は、使用する各原料の種類によって異なるが、混合した際に金属成分の濃度が $0.1 \text{ mol/L} \sim 2.0 \text{ mol/L}$ になる量が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.8 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

塩基性物質の量は、Cu、Zn、Sn各金属の合計量1モルに対し、5～

500モルであることが好ましく、5～300モルであることがさらに好ましく、5～20モルであることが最も好ましい。

また、反応温度、反応時間は、前記調製方法（I）の場合と同様である。

[0133] <調製方法（I I'）>

調製方法（I I'）における各原料の量、反応時間、反応温度は、調製方法（I'）の場合と同様である。

[0134] 第二の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、塗布溶剤としてヒドラジンが含まれていないので、光吸収層を形成する際に、ヒドラジンの化学特性（爆発性）が問題とならなくなり、製造プロセスの安全性が向上する。

[0135] 第二の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、直接光吸収層形成に用いることができるが、減圧蒸留により濃縮して濃縮液とすることが好ましい。光吸収層形成用塗布液を濃縮することにより、塩基性物質、溶媒、水、未反応カルコゲン元素含有有機化合物等を除去することができる。

更に、上記濃縮液を溶媒に溶解して希釈することにより、均一な光吸収層形成用塗布液を得ることができる。前記溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド等があげられる。溶媒としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも水及びジメチルスルホキシドが好ましい。

[0136] また、本発明の第二の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液は、Naを添加することも好ましい。Naを添加することにより、光吸収層の結晶成長を促進することができる。

Naの添加量は、CZTSの金属モル量に対して0.1～5atm%が好ましく、0.3～2atm%が更に好ましい。

[0137] [太陽電池]

本発明の太陽電池は、前記第一の製造方法又は前記第二の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いて形成した太陽電池用光吸収層を備える。

本発明の太陽電池の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

以下、第一の製造方法又は第二の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いた太陽電池の製造方法の一例について説明する。

本実施形態の太陽電池の製造方法は、基板上に第1の電極を形成する工程と、第1の電極上に光吸収層を形成する工程と、光吸収層上にバッファ層を形成する工程と、バッファ層上に第2の電極を形成する工程と、から概略構成されている。

[0138] このうち、第1の電極上に光吸収層を形成する工程以外は、従来から知られている適宜の方法を用いて形成すればよい。例えば、基板上に第1の電極を形成する際は、窒素をスパッタガスとして、スパッタ法によって例えばMo層を成膜すればよい。また、バッファ層は、例えばCdS層として形成すればよく、例えば、ケミカルバスデポジション法を用いて成膜すればよい。また、第2の電極を形成する際は、適宜の材料を用いて透明電極として成膜すればよい。

[0139] 光吸収層を形成する際には、まず、第1の電極（基体）上に、上述した光吸収層形成用塗布液を塗布する。塗布の方法としてはスピンコート法、ディップコート法、ドクターブレード（アプリケーション）法、カーテン／スリットキャスト法、印刷法、スプレー法等を用いることができる。

塗布条件は、所望の膜厚、材料の濃度などに応じて適宜設定すればよい。

[0140] 例えば、スピンコーティング法を用いる場合には、基体をスピンコーターにセットし、塗布液を塗布する。この際の塗布条件は、形成しようとする膜厚に応じて適宜設定すればよく、例えば回転速度は、300～3000rpmで、10～60秒間維持することにより形成することができる。

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

なお、基体上に光吸収層形成用塗布液を塗布した後に、真空乾燥を行って

も構わない。

[0141] 次に、基体上に塗布液を塗布した後は、基体を焼成して光吸収層を形成する。

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

[0142] この場合、例えば、ホットプレート上に、基体を配置して保持した後、ホットプレートの温度を１００～５００℃として１～３０分間ソフトベークを行い、オーブンの内部を３００～７００℃に上昇させて１～１８０分間保持することでアニーリングを行う。

これにより、光吸収層が硬化される。

[0143] なお、上記焼成の各温度は、一条件を示したものであり、これに限られるものではない。例えば、ホットプレートの温度は段階的に上げてよいし、これらの加熱工程はグローブボックス中の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0144] その後、光吸収層の膜厚を測定し、所望の厚さよりも薄い場合には、再度基体上に光吸収層形成用塗布液を塗布し、焼成する。これらの工程を繰り返すことで、所望の厚さの光吸収層を得ることができる。

[0145] 以上のようにして、本実施形態の太陽電池を製造することができる。そして、本実施形態の製造方法によって製造された太陽電池は、光吸収層形成用塗布液にヒドラジンが含まれていないので、プロセスの安全性が向上する。

[0146] 以上、本発明を実施形態に基づき説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

上記実施形態では、本発明の製造方法により得られたＺｎ前駆体を用いたＣＺＴＳ層形成用塗布液の調製方法として、第一の調製方法及び第二の調製方法について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、一部の金属成分については金属前駆体を調製しておき、調製した金属錯

体と、他の金属成分と、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、その他所望の成分とを混合することもできる。また、例えば第二の調製方法において、一部の原料を先に混合した後に、残りの原料を添加することもできる。

[0147] また、上記実施形態では、本発明の製造方法により得られたZn前駆体を用いたCZTS層形成用塗布液について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の製造方法により得られたZn前駆体は、他の金属成分との組み合わせを用いた光吸収層形成用塗布液にも適用することができる。

[0148] また、上記実施形態では、光吸収層形成用塗布液の調製方法として、調製方法(Ⅰ)、調製方法(ⅠⅠ)、調製方法(Ⅰ′)及び調製方法(ⅠⅠ′)について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、一部の金属成分については金属前駆体を調製しておき、調製した金属錯体と、他の金属成分と、カルコゲン元素含有有機化合物、塩基性物質、その他所望の成分とを混合することもできる。また、例えば調製方法(ⅠⅠ)において、一部の原料を先に混合した後に、残りの原料を添加することもできる。

また、上記実施形態では、任意成分として、カルコゲン元素含有有機化合物以外のカルコゲン、例えば硫黄、硫酸ナトリウム、酸化硫黄、セレン酸、セレン、酸化セレン、テルル、酸化テルル等を添加することも可能である。

実施例

[0149] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0150] <Zn前駆体の調製>

(実施例1～7)

酸化亜鉛ZnO 5mmolに表1に示す各カルコゲン元素含有有機化合物をそれぞれ25mmol添加し、更にアンモニア28%水溶液をNH₃換算で200mmol添加し、室温(23℃)で30分攪拌した。得られた溶液の状態を表1に示す。

[0151] (比較例 1)

酸化亜鉛 ZnO 5 mmol にアンモニア 28% 水溶液を NH_3 換算で 200 mmol 添加し、室温 (23℃) で 3 日間攪拌した。得られた溶液の状態を表 1 に示す。

[0152] [表 1]

	原料			溶液の状態
	Zn 及び / 又は Zn 化合物	カルコゲン元素含有有機化合物	塩基性物質	
実施例 1	ZnO [5mmol]	1-メルカプトエタノール [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 2	ZnO [5mmol]	1-メルカプトプロパノール [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 3	ZnO [5mmol]	1-チオグリセロール [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 4	ZnO [5mmol]	2, 3-ジメルカプト-1- プロパノール [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 5	ZnO [5mmol]	1-メルカプトエトキシエタ ノール [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 6	ZnO [5mmol]	1-メルカプト酢酸 [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
実施例 7	ZnO [5mmol]	1-メルカプトプロピオン酸 [25mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	無色透明溶液
比較例 1	ZnO [5mmol]	なし [0mmol]	NH_3 水溶液 [200mmol (NH_3 換算)]	白色沈殿

[0153] 表 1 の結果から、原料としてカルコゲン元素含有有機化合物を用いた実施例 1 ~ 7 では、無色透明の溶液が得られ、 ZnO が溶解した均一溶液が生成したことが確認された。

一方、原料としてカルコゲン元素含有有機化合物を用いなかった比較例 1 では、溶液を 3 日間攪拌したにもかかわらず、得られた溶液に白色沈殿が観察され、 ZnO が溶解した均一溶液が生成していないことが確認された。

[0154] (実施例 8)

純亜鉛 Zn 5 mmol に 1-メルカプトエタノール 25 mmol 添加し、更に H_2O を Zn 濃度 0.6 mol/L になるように添加し、室温で 1 日攪拌した。得られた溶液の状態を表 2 に示す。

[0155] (実施例 9)

純亜鉛 Zn 5 mmol に 1-メルカプトエタノール 25 mmol 添加し、更にジメチルスルホキシド (DMSO) を Zn 濃度 0.6 mol/L になるように添加し、室温で 1 日攪拌した。得られた溶液の状態を表 2 に示す。

[0156] (実施例 10)

酸化亜鉛 ZnO 5 mmol に 1-メルカプトエタノール 25 mmol 添加し、更に H_2O を Zn 濃度 0.6 mol/L になるように添加し、室温で 1 日攪拌した。得られた溶液の状態を表 2 に示す。

[0157] (実施例 11)

酸化亜鉛 ZnO 5 mmol に 1-メルカプトエタノール 25 mmol 添加し、更にジメチルスルホキシド (DMSO) を Zn 濃度 0.6 mol/L になるように添加し、室温で 1 日攪拌した。得られた溶液の状態を表 2 に示す。

[0158] (比較例 2)

$ZnSe$ 30 mmol に Se 90 mmol、ヒドラジン 120 mmol を添加し、更にジメチルスルホキシド (DMSO) を Zn 濃度 0.4 mol/L になるように添加し、室温で 2 週間攪拌した。攪拌した溶液の上澄み部分を採取し、ICP-OES で Zn 濃度を測定したところ、0.03 mol/L であった。得られた溶液の状態を表 2 に示す。

[0159]

[表2]

	原料			溶液の状態
	Zn及び／又はZn化合物	カルコゲン元素含有有機化合物	塩基性物質	
実施例8	Zn [5mmol]	1-メルカプトエタノール [25mmol]	H ₂ O	無色透明溶液
実施例9	Zn [5mmol]	1-メルカプトエタノール [25mmol]	DMSO	無色透明溶液
実施例10	ZnO [5mmol]	1-メルカプトエタノール [25mmol]	H ₂ O	無色透明溶液
実施例11	ZnO [5mmol]	1-メルカプトエタノール [25mmol]	DMSO	無色透明溶液
比較例2	ZnSe [30mmol]	(Se[90mmol]+ヒドラジン [120mmol])	DMSO	ZnSe沈殿

[0160] 表2の結果から、原料としてカルコゲン元素含有有機化合物を用いた実施例8～11では、無色透明の溶液が得られ、Zn又はZnOが溶解した均一溶液が生成したことが確認された。

一方、カルコゲン元素含有有機化合物の代わりにSe及びヒドラジンを用いた比較例2では、溶液を2週間攪拌したにもかかわらず、得られた溶液にZnSeの沈殿が観察され、均一溶液が生成していないことが確認された。

[0161] <CZTS系太陽電池の製造>

(実施例12)

・チオール配位Zn前駆体の調整

金属亜鉛 Zn 10mmol に1-チオグリセロール30mmol, H₂O 300mmolを添加し、更にジメチルスルホキシドをZn濃度0.4mol/Lになるように添加し、室温で1日攪拌し、Zn前駆体中間液Aを作成した。

次に上記Zn前駆体中間液Aに約10倍体積量のイソプロピルアルコール(IPA)を添加し白色沈殿物を生成し、白色沈殿物以外の上澄み液を取り除き、その後、白色沈殿をIPAを用いて洗浄し、更に、白色沈殿物に残存する少量のIPAを真空乾燥にて除去した。

次に真空乾燥を行った白色沈殿物にジメチルスルホキシドをZn濃度0.8mol/Lになるように再溶解させ、0.45 μm PTFEフィルタにてろ過を行い、Zn前駆体を作成した。

[0162] ・ヒドラジン配位Cu前駆体溶液の調整

金属銅Cu 6.03 mmolにSe 24.10 mmol、ヒドラジン 12.05 mmolを添加し、更にジメチルスルホキシドをCu濃度 1.0 mol/Lになるように添加し、室温で3日間攪拌した後、減圧条件下にて残留ヒドラジンを除去し、さらに濃縮を行い、その後に得た濃縮液を0.45 μm PTFEフィルタにてろ過を行い、ヒドラジン配位Cu前駆体を作成した。

[0163] ・ヒドラジン配位Sn前駆体溶液の調整

純Sn 3.00 mmolにSe 9.00 mmolとヒドラジン 5 mlを添加し、室温で3日間攪拌した後IPAを加え攪拌すると黄色生成物が沈殿するため、上澄み液を除去し、IPAにて沈殿物を洗浄、乾燥することで、粗生成物を得た。

また、粗生成物からジメチルスルホキシドにて生成物を抽出（80℃，1 hr）、濃縮し、その後に得た濃縮液を0.45 μm PTFEフィルタでろ過し、ヒドラジン配位Sn前駆体を作成した。

[0164] ・Na添加剤溶液の調整

セレノジナトリウム（Na₂Se； 255.4 mg， 2.04 mmol）に2当量のSe（322.8 mg， 4.09 mmol）を加え、ジメチルスルホキシド中（10 ml）にて室温で3日～1週間攪拌した後、均一な黒色溶液を得た。

[0165] ・CZTS溶液の調整

ICP-OESにて各金属濃度を確認した、上記チオール配位Zn前駆、ヒドラジン配位Cu前駆体、ヒドラジン配位Sn前駆体溶液を任意の割合で混合した。

更に、混合溶液中の金属濃度に対し、Na成分として0.5 at.%となるよう上記のNa添加剤溶液を加え、CZTS溶液を得た。

[0166] ・CZTS デバイス評価

ドクターブレード法により、上記CZTS溶液をMo蒸着したガラス基板

上に塗布し、真空ポンプにて塗布基板中の余分な有機溶剤を除去した後に、基板焼成装置（東京応化工業（株）製）にて400℃で4分間ソフトベークを行い、少量の硫黄存在下で630℃で10分間アニーリングを行った。

得られたケステライト膜に、化学浴析出法（Chemical Bath Deposition）にて膜厚60nmのCdSバッファ層、スパッタリングにて膜厚100nmのZnO絶縁層及び膜厚130nmのITO層（インジウムドープ酸化スズ）、並びに電子ビーム蒸着にてNi/AIメタルコンタクトグリッドをそれぞれ成膜することにより、面積が約0.45平方センチメートル（cm²）のCZTS太陽電池を製造した。

ソーラーシミュレーターにて変換効率を測定したところ、6.71%の変換効率を得た。

[0167] <CZTS溶液の調整>

（実施例13）

Cu₂S 1.273g（16mmol）、Zn 0.712g（10.9mmol）、Sn 1.051g（8.9mmol）、S 0.852g（26.6mmol）、アンモニア28%水溶液 79.798g（NH₃換算で1312mmol）、メルカプトエタノール30.73g（393.3mmol）を混合し、室温で3日間攪拌した。

次に、上記溶液を0.45μm PTFEフィルタでろ過し、80℃のオイルバスで減圧蒸留を行い、濃縮処理を行った。

上記濃縮処理にてNH₃、H₂Oを除去し、更に未反応のメルカプトエタノールを除去し、重量変化から金属元素に対して4.5当量のメルカプトエタノール残量になった時点で減圧蒸留を終了した。

濃縮液中のCu₂S、Zn、Sn、Sの合計含有量を固形分とし、固形分濃度10wt%となるように、濃縮液をH₂Oに溶解させてCZTS溶液Aを作成した。

次にCZTS溶液AにNa₂Sを合計金属モル量に対して1.0mol%添加し、室温で1時間攪拌後、0.45μm PTFEフィルタでろ過し、C

Z T S 溶液 A' を作成した。

[0168] (実施例 1 4)

濃縮液を H_2O の代わりにジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させる以外は、実施例 1 3 と同様の方法により C Z T S 溶液 B を作成した。

次に C Z T S 溶液 B に Na_2S を合計金属モル量に対して 1.0 mol % 添加し、室温で 1 時間攪拌後、 $0.45 \mu m$ PTFE フィルタでろ過し、C Z T S 溶液 B' を作成した。

[0169] <C Z T S 溶液塗布試験>

実施例 1 3 及び 1 4 で得られた C Z T S 溶液 A'、B' をそれぞれドクターブレード法により、上記 C Z T S 溶液を Mo 蒸着したガラス基板上に塗布し、セラミックホットプレートにて $420^\circ C$ で 2 分間のソフトベークを行い、さらに少量のセレン存在下で、 $550^\circ C$ で 15 分間アニーリングを行った。

上記で作成した C Z T S 基板を SEM で観察したところ、C Z T S のグレイン成長が確認された。

[0170] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

請求の範囲

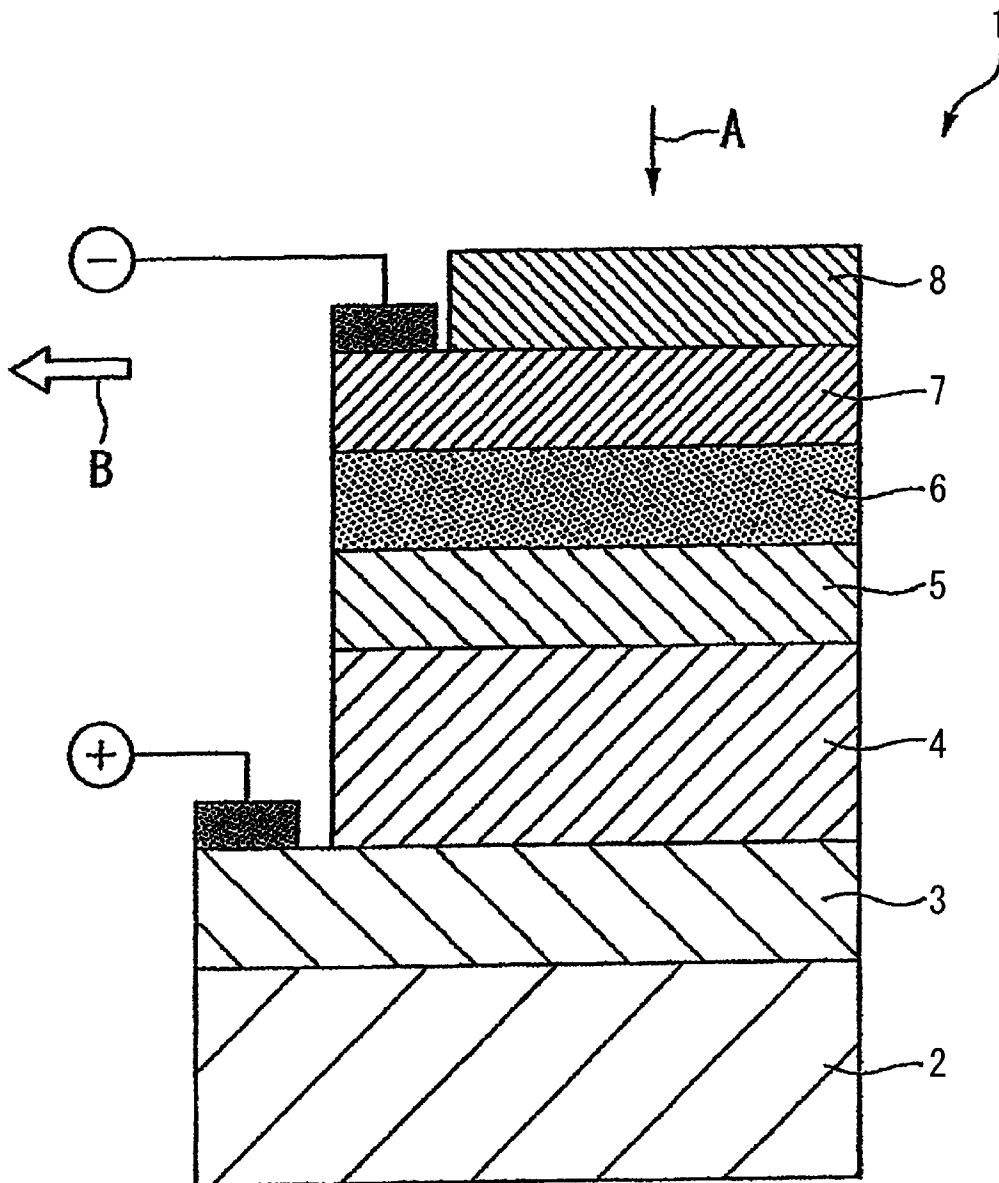
- [請求項1] 太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法であって、
- ZnおよびZn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレン基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレンカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルコゲン元素含有有機化合物とを混合して均一系溶液を得る混合工程
- を含む光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項2] 前記混合工程において、更に塩基性物質を混合することを含む請求項1に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項3] 前記混合工程において、更にCuおよびCu化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、SnおよびSn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを混合することを含む請求項2に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項4] 前記ZnおよびZn化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が、Zn元素、ZnO、水酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項5] 前記カルコゲン元素含有有機化合物がメルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫黄含有有機化合物である請求項1～4のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項6] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が水溶性である請求項1～5のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。

- [請求項7] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が、23℃の水100gに対して1g以上溶解する化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項8] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が少なくとも1つのヒドロキシ基を有する請求項1～7のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項9] 前記混合工程において、溶媒として非プロトン性極性溶媒を混合することを含む請求項1～8のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項10] 前記非プロトン性極性溶媒がジメチルスルホキシドである請求項9に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項11] 前記混合工程において、溶媒として水を混合することを含む請求項1～10のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項12] 前記塩基性物質がアンモニアである請求項2～11のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いて形成した太陽電池用光吸収層。
- [請求項14] 請求項13に記載の太陽電池用光吸収層を備えた太陽電池。
- [請求項15] 太陽電池の光吸収層の形成に用いられる光吸収層形成用塗布液の製造方法であって、
金属および金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、メルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物、硫黄含有複素環式化合物、ヒドロセレノ基含有有機化合物、セレニド、ポリセレニド、セレノカルボニル基含有有機化合物及びセレン含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカルコゲン元素含有有機化合物と、水と、塩基性物質とを混合して均一系溶液を得る混合工程

を含む光吸収層形成用塗布液の製造方法。

- [請求項16] 前記カルコゲン元素含有有機化合物がメルカプト基含有有機化合物、スルフィド、ポリスルフィド、チオカルボニル基含有有機化合物及び硫黄含有複素環式化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の硫黄含有有機化合物である請求項１５に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項17] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が水溶性である請求項１５または１６に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項18] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が、２３℃の水１００ｇに対して１ｇ以上溶解する化合物である請求項１５～１７のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項19] 前記カルコゲン元素含有有機化合物が少なくとも１つのヒドロキシ基を有する請求項１５～１８のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項20] 前記金属が第１１族金属、第１２族金属、第１３族金属及び第１４族金属からなる群より選ばれる少なくとも１種であり、前記金属化合物が第１１族金属化合物、第１２族金属化合物、第１３族金属化合物及び第１４族金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１５～１９のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法。
- [請求項21] 請求項１５～２０のいずれか一項に記載の光吸収層形成用塗布液の製造方法により得られた光吸収層形成用塗布液を用いて形成した太陽電池用光吸収層。
- [請求項22] 請求項２１に記載の太陽電池用光吸収層を備えた太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/135665 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text & JP 2012-527523 A & JP 2012-527401 A & JP 2012-527402 A & US 2012/0061628 A1 & US 2012/0055554 A1 & US 2012/0060928 A1 & EP 2432841 A & EP 2432840 A & EP 2432842 A & WO 2010/135665 A1 & WO 2010/135622 A1 & WO 2010/135667 A1 & CN 102439097 A & TW 20110724	1-8, 13-22 9-12
Y	JP 2011-233700 A (Kyocera Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), paragraphs [0065], [0069] (Family: none)	9-12

☐ 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
30 September, 2013 (30.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/135665 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.11.25, 全文	1-8, 13-22
Y	& JP 2012-527523 A & JP 2012-527401 A & JP 2012-527402 A & US 2012/0061628 A1 & US 2012/0055554 A1 & US 2012/0060928 A1 & EP 2432841 A & EP 2432840 A & EP 2432842 A & WO 2010/135665 A1 & WO 2010/135622 A1 & WO 2010/135667 A1 & CN 102439097 A & TW 20110724	9-12

☒ 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

3 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小濱 健太

2 K

4 0 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-233700 A (京セラ株式会社) 2011. 11. 17, 【0065】、【0069】 (ファミリーなし)	9-12