



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106887335 B

(45)授权公告日 2019.03.26

(21)申请号 201710137086.6

(22)申请日 2014.09.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106887335 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(30)优先权数据
2013-209183 2013.10.04 JP
2014-009304 2014.01.22 JP
2014-009314 2014.01.22 JP
2014-118563 2014.06.09 JP

(62)分案原申请数据
201480051204.6 2014.09.17

(73)专利权人 旭化成株式会社
地址 日本东京都
专利权人 国立大学法人东北大学

(72)发明人 汤本彻 平野稔幸 泽村享广
渡边明

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 李洋

(51)Int.Cl.
H01G 9/20(2006.01)

(56)对比文件
WO 2013138635 A1,2013.09.19,
CN 102742070 A,2012.10.17,
JP 4776182 B2,2011.09.21,
JP 2012216832 A,2012.11.08,

审查员 牟育慧

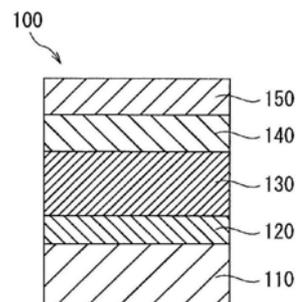
权利要求书2页 说明书51页 附图15页

(54)发明名称

太阳能电池及其制造方法、半导体元件及其制造方法

(57)摘要

本发明提供太阳能电池及其制造方法、半导体元件及其制造方法,其能够利用非真空体系工艺进行制造、能够表现出更优异的光电转换效率。一种太阳能电池,其至少具有第一半导体层(140)和第二半导体层(130),第一半导体层(140)是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物的层。例如,第一半导体层(140)中的化合物是相对介电常数为2以上1000以下的有机化合物,第一半导体层(140)中的有机化合物的含量为10质量%以上90质量%以下。



1. 一种太阳能电池,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,

所述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为5以上的有机化合物的层,

所述金属氧化物颗粒为选自氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铁、氧化锌、氧化银、氧化钛、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟镓锌氧化物、氧化镍、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃中的一种以上的金属氧化物颗粒,

所述有机化合物为选自含氰乙基的有机化合物中的一种以上的有机化合物。

2. 一种太阳能电池,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,

所述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为5以上1000以下的有机化合物的层,

所述金属氧化物颗粒为选自氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铁、氧化锌、氧化银、氧化钛、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟镓锌氧化物、氧化镍、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃中的一种以上的金属氧化物颗粒,

所述有机化合物为选自含氰乙基的有机化合物中的一种以上的有机化合物,

所述第一半导体层中的所述有机化合物的含量为10质量%以上90质量%以下。

3. 一种太阳能电池,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,

所述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为10以上200以下的有机化合物的层,

所述金属氧化物颗粒为选自氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铁、氧化锌、氧化银、氧化钛、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟镓锌氧化物、氧化镍、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃中的一种以上的金属氧化物颗粒,

所述有机化合物为选自含氰乙基的有机化合物中的一种以上的有机化合物,

所述第一半导体层中的所述有机化合物的含量为20质量%以上70质量%以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述金属氧化物的粒径为1nm以上100nm以下。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述第二半导体层是包含硅的层。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述金属氧化物颗粒为氧化钛颗粒或氧化锌颗粒。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其进一步具有结合界面层,该结合界面层位于所述第一半导体层与所述第二半导体层之间,包含相对介电常数为5以上的化合物。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述金属氧化物颗粒为氧化钛颗粒,在该氧化钛颗粒的X射线衍射谱图中,由所述氧化钛颗粒为锐钛矿型的情况下衍射角 2θ 为 24° 以上 26° 以下时出现的衍射峰、所述氧化钛颗粒为金红石型的情况下衍射角 2θ 为 26° 以上 28° 以下时出现的衍射峰得到的半峰宽为 0.2° 以上 5.0° 以下。

9. 如权利要求8所述的太阳能电池,其中,所述氧化钛颗粒为锐钛矿型。

10. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述第二半导体层在与所述第一半导体层对置的面的相反面侧具有厚度为1nm以上的硅氧化膜。

11. 一种太阳能电池,其具备:

包含锐钛矿型或金红石型的氧化钛颗粒的第一半导体层;

包含硅的第二半导体层;和

位于所述第一半导体层与所述第二半导体层之间的结合界面层,

所述结合界面层是包含相对介电常数为5以上的选自含氰乙基的有机化合物中的一种以上的有机化合物的层,

在针对所述第一半导体层的X射线衍射谱图中,由所述氧化钛颗粒为锐钛矿型的情况下衍射角 2θ 为 24° 以上 26° 以下时出现的衍射峰、所述氧化钛颗粒为金红石型的情况下衍射角 2θ 为 26° 以上 28° 以下时出现的衍射峰得到的半峰宽为 0.2° 以上 5.0° 以下。

12. 如权利要求11所述的太阳能电池,其中,所述第一半导体层对于波长550nm的光的透射率为50%以上且小于100%。

13. 如权利要求11或12所述的太阳能电池,其中,所述第二半导体层在与所述第一半导体层对置的面的相反面侧具有厚度为1nm以上的硅氧化膜。

太阳能电池及其制造方法、半导体元件及其制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是PCT/JP2014/004787,国际申请日是2014年9月17日,中国国家申请号为201480051204.6,进入中国的日期为2016年3月17日,发明名称为“太阳能电池及其制造方法、半导体元件及其制造方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及太阳能电池及其制造方法、半导体元件及其制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,伴随着有机电致发光(有机EL)元件等薄型轻量显示元件的开发,作为半导体元件,要求开发出载流子的迁移率(下文中记为迁移率)高的材料。目前,正在开发迁移率高的金属氧化物、即铟·镓·锌氧化物等金属氧化物(专利文献1)。

[0004] 另外,目前的半导体元件以硅为中心,工艺需要昂贵的真空装置和高温工艺。并且,目前的半导体元件在其制造中使用了照相平版印刷术,需要经过多个工序,因而存在制造成本高的问题。因此,作为形成由迁移率高的无机半导体颗粒构成的层的方法,也在积极进行涂布法这样的非真空体系工艺的研究。进而,以通用树脂基板可以使用的工艺温度为目标,还在积极地研究工艺的低温化。

[0005] 另外,在太阳能电池领域中,作为现有技术已知一种在硅基板上具备由金属氧化物构成的层的异质结太阳能电池。作为太阳能电池的制造方法,正在使用等离子体CVD法、溅射法、喷溅法等真空体系的工艺。例如,在专利文献2中公开了一种太阳能电池,其利用喷溅法形成包含铟的金属氧化物的膜,并具有该膜作为半导体层。与此相对,非真空体系的工艺的研究也在积极地进行。关于通过作为非真空体系工艺的涂布法在硅基板上形成由金属氧化物颗粒构成的层的方法,由于作业性优异及容易降低成本,因而正在进行积极的开发。

[0006] 另外,在太阳能电池领域中也以通用树脂基板可以使用的工艺温度为目标,也在积极地研究工艺的低温化。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2005/088726号

[0010] 专利文献2:日本特开2011-86770号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 在无机半导体的情况下,作为薄膜的成膜温度,需要约300度以上的高温。因此,在无机半导体的成膜中,必须使用玻璃基板或硅晶片作为基板,极其难以应用于要求耐冲击性和柔性的树脂基板等中。另外,在专利文献2所示的太阳能电池中,由于使用了作为真空工艺的喷溅法,因而成本高,这成为问题。另一方面,涂布法之类的非真空体系工艺虽然是成本比较低的方法,但在适用于太阳能电池的情况下,目前光电转换效率尚不充分。

[0013] 因此,本发明的目的之一在于提供一种能够利用非真空体系工艺进行制造、能够表现出更优异的光电转换效率的太阳能电池及其制造方法。另外,本发明的目的之一在于提供一种能够利用非真空体系工艺进行制造、能够表现出更高的迁移率的半导体元件及其制造方法。

[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 本发明人为了解决上述课题进行了反复深入的研究,结果完成了本发明。

[0016] 本发明的一个方式的太阳能电池的特征在于,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,上述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物的层。

[0017] 另外,本发明的另一方式的太阳能电池的特征在于,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,上述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上1000以下的有机化合物的层,上述第一半导体层中的上述有机化合物的含量为10质量%以上90质量%以下。

[0018] 另外,本发明的另一方式的太阳能电池的特征在于,其至少具有第一半导体层和第二半导体层,上述第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为10以上200以下的有机化合物的层,上述第一半导体层中的上述有机化合物的含量为20质量%以上70质量%以下。

[0019] 另外,本发明的另一方式的太阳能电池的特征在于,其具备:包含锐钛矿型或金红石型的氧化钛颗粒的第一半导体层;包含硅的第二半导体层;和位于上述第一半导体层与上述第二半导体层之间的结合界面层,上述结合界面层是包含相对介电常数为2以上的化合物的层,由上述氧化钛颗粒为锐钛矿型的情况下衍射角 2θ 为 24° 以上 26° 以下时出现的衍射峰、上述氧化钛颗粒为金红石型的情况下衍射角 2θ 为 26° 以上 28° 以下时出现的衍射峰得到的半峰宽为 0.2° 以上 5.0° 以下。

[0020] 本发明的一个方式的半导体元件的特征在于,其具有至少1层半导体层,该半导体层包含无机颗粒和相对介电常数为3以上150以下的有机化合物,上述无机颗粒为金属氧化物颗粒或硅颗粒,上述半导体层中的上述无机颗粒的含量为10质量%以上90质量%以下,上述半导体层的载流子迁移率为 $0.0001\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。

[0021] 本发明的一个方式的太阳能电池的制造方法的特征在于,该制造方法包括下述工序:准备涂布液,将所准备的上述涂布液涂布至半导体层或具有电极的基板上的工序;和使所涂布的上述涂布液干燥,从该涂布液中除去下述分散剂中的至少一部分的工序,使上述涂布液干燥的温度为 20°C 以上 150°C 以下,上述涂布液是包含无机颗粒、相对介电常数为2以上的化合物、和1种以上的分散剂的涂布液,并且,上述无机颗粒为金属氧化物颗粒或硅颗粒,上述涂布液中的上述无机颗粒的含量为0.1质量%以上49.9质量%以下,上述涂布液中的上述相对介电常数为2以上的化合物的含量为0.1质量%以上49.9质量%以下,上述涂布液中的上述分散剂的含量为0.2质量%以上99.8质量%以下。

[0022] 本发明的一个方式的半导体元件的制造方法的特征在于,该制造方法包括下述工序:准备涂布液,将所准备的上述涂布液涂布至半导体层或具有电极的基板上的工序;和使所涂布的上述涂布液干燥,从该涂布液中除去下述分散剂中的至少一部分的工序,使上述涂布液干燥的温度为 20°C 以上 150°C 以下,上述涂布液是包含无机颗粒、相对介电常数为2

以上的化合物、和1种以上的分散剂的涂布液,并且,上述无机颗粒为金属氧化物颗粒或硅颗粒,上述涂布液中的上述无机颗粒的含量为0.1质量%以上49.9质量%以下,上述涂布液中的上述相对介电常数为2以上的化合物的含量为0.1质量%以上49.9质量%以下,上述涂布液中的上述分散剂的含量为0.2质量%以上99.8质量%以下。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,可以提供一种能够利用非真空体系工艺进行制造、能够表现出更优异的光电转换效率的太阳能电池及其制造方法。

[0025] 另外,根据本发明,可以提供一种能够利用非真空体系工艺进行制造、能够表现出更高的迁移率的半导体元件及其制造方法。

附图说明

[0026] 图1是示意性地示出由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层的图。

[0027] 图2是示意性地示出仅由金属氧化物颗粒构成的半导体层的图。

[0028] 图3是示意性地示出第1实施方式的太阳能电池100的构成例的截面图。

[0029] 图4是示意性地示出第1实施方式的太阳能电池200的构成例的截面图。

[0030] 图5是示意性地示出比较例的太阳能电池300的构成例的截面图。

[0031] 图6是示意性地示出第2实施方式的半导体元件400的构成例的截面图。

[0032] 图7是示出实施例中的太阳能电池评价用试样的具体准备方法的图。

[0033] 图8是TOF装置的示意图。

[0034] 图9是示出实施例中的分光灵敏度的测定结果的图。

[0035] 图10是实施例28中的太阳能电池的发电的评价结果和照片图。

[0036] 图11是示出实施例中的短路电流密度的经时变化的测定结果的图。

[0037] 图12是对实施例中的电介质的介电常数与太阳能电池的开路电压的关系进行作图的图。

[0038] 图13是示出实施例21的含氧化钛层的截面的SEM照片的图。

[0039] 图14是对实施例31和比较例7的各元件示出交流阻抗测定的结果的图。

[0040] 图15是使用实施例34的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0041] 图16是使用实施例35的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0042] 图17是使用实施例36的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0043] 图18是使用实施例37的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0044] 图19是使用实施例38的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0045] 图20是使用实施例39的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0046] 图21是使用比较例8的元件测定运转时间(T_r)的图。

[0047] 图22是示出实施例40中的太阳能电池的发电的评价结果的图。

[0048] 图23是示出对氧化钛的周边具有相对介电常数为1的电介质时的状态密度进行模拟的结果的图。

[0049] 图24是示出对氧化钛的周边具有相对介电常数为25.6的电介质时的状态密度进行模拟的结果的图。

- [0050] 图25是示出HOMO-LUMO的能级的相对介电常数依赖性的图。
- [0051] 图26是示出样品1、2的ESR测定结果的图。
- [0052] 图27是示出样品3、4的ESR测定结果的图。
- [0053] 图28是示出电流-电压特性的测定结果的图。

具体实施方式

[0054] 下面,详细说明本发明的优选实施方式。

[0055] <第1实施方式>

[0056] 本发明的第1实施方式的太阳能电池至少具有第一半导体层和第二半导体层。第一半导体层是包含平均粒径为1nm以上500nm以下(下文中记为1nm~500nm)的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物的层。

[0057] 首先,针对金属氧化物颗粒、相对介电常数为2以上的化合物、半导体层、结合界面层,对其材料和物性分别进行说明。接着,对太阳能电池的结构进行说明。

[0058] [金属氧化物颗粒]

[0059] 作为金属氧化物颗粒中使用的氧化物,可以举出氧化铜(I)、氧化铜(II)、氧化铁、氧化锌、氧化银、氧化钛(金红石、锐钛矿)、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟·镓·锌氧化物、氧化镍、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuO₂S、LaCuO₂Se、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃等金属氧化物。从透明性、载流子的迁移率、低成本的方面出发,氧化物优选为氧化钛(金红石、锐钛矿)或氧化锌、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)。用于金属氧化物颗粒的这些氧化物可以合用两种以上。

[0060] 作为氧化钛颗粒,例如可以使用由二氧化钛、一氧化钛、三氧化二钛等组成的颗粒中的1种或组合使用2种以上。另外,其中,作为氧化钛颗粒,优选主要由二氧化钛构成。二氧化钛对于光的敏感性高,可更容易且确实地激发电子。因此,作为氧化钛颗粒,主要使用了二氧化钛颗粒的氧化钛层能够更确实地产生电子(下文中,“氧化钛”表示二氧化钛)。

[0061] 作为可以使用的氧化钛颗粒的种类,可以举出ST-01、ST-21、ST-31、ST-41、ST-30L、STS-01、STS-02、STS-21、STS-100、ST-K211、ST-K101、ST-K102a、ST-K102b、ST-K300、ST-K211、ST-K102、PT-301、PT-401M、PT-401L、CR-EL、PT-501R、PT501A、MC-50、MC-90、MC-150、FTL-100、FTL-110、FTL-200、FTL-300、R-820、R-830、R-930、R-980、CR-Super70、CR-80、CR-90、CR-90-2、CR-93、CR-95、CR-97、UT771、R-630、CR-50、CR-50-2、CR-57、CR-953、R-630、CR-58、R-780、CR-58-2、R-780-2、PF-736、CR-63、PF-742、CR-60-2、R-550、PF-690、PF-691、PF-737、PF-711、R-680、PF-739、PC-3、W-10、A-220、TTO-51(A)、TTO-51(C)、TTO-55(A)、TTO-55(B)、TTO-55(C)、TTO-55(D)、TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-S-3、TTO-S-4、MPT-136、TTO-V-3、TTO-V-4、TTO-F-2、TTO-F-6和TTO-W-5(以上均为石原产业社制造);P25、PF2、P90、T805和NKT90(以上均为NIPPON AEROSIL社制造);以及JR-301、JR-403、JR-405、JR-600A、JR-605、JR-600E、JR-603、JR-701、JRNC、JR-800、JR-805、JR-806、JR、JA-1、JA-3、JA-C、MT-01、MT-10EX、MT-05、MT-100TV、MT-100Z、MT-150A、MT-150EX、MT-150W、MT-100AQ、MT-100WP、MT-100SA、MT-100HD、MT-500B、MT-500SA、MT-600B、MT-700B、MTY-02、MTY-110M3S、MT-500SAS、MTY-700BS、MT-300HD、MT-500HD、MT-600SA、MT-700HD、JMT-150IB、JMT-150AO、JMT-150FI、

JMT-150ANO、AMT-100、AMT-400、AMT-600、TITANIX JA-1、TKP-101、TKP-102、TKS-201、TKS-202、TKS-203、TKD-701、TKD-702、TKD-801、TKD-802、TKC-303、TKC-304、TKC-305和JR-1000(以上均为TAYCA社制造)等。

[0062] 作为氧化钛颗粒的代表性制法,包括氯法和硫酸法。关于氯法,使原料(钛铁矿矿石)与焦炭·氯反应,暂时形成气态的四氯化钛。将气态的四氯化钛冷却制成液态后,在高温下与氧反应,分离氯气而得到氧化钛颗粒。另一方面,关于硫酸法,将原料(钛铁矿矿石)溶解于浓硫酸中,将作为杂质的铁成分以硫酸铁(FeSO_4)的形式分离,暂时形成硫酸氧钛(TiOSO_4)。将其水解,则形成氢氧化氧钛($\text{TiO}(\text{OH})_2$)而沉淀。对该沉淀物进行清洗·干燥,并进行烧制,由此得到氧化钛颗粒。

[0063] 氧化钛的晶形包括锐钛矿型、金红石型、板钛矿型。对于氧化钛的晶形,根据锐钛矿型、金红石型、板钛矿型不同,晶格常数、强度和晶面指数不同,因此可以通过X射线衍射测定进行鉴定。

[0064] 本发明的第1实施方式 and 后述的第2实施方式的氧化钛颗粒优选为锐钛矿型,优选包含锐钛矿型氧化钛颗粒。

[0065] 对于氧化钛,可以将两种以上晶形不同的氧化钛进行混合,从表现出光导电性的方面考虑,优选包含30质量%以上的锐钛矿型氧化钛颗粒,更优选包含60质量%以上,进一步优选包含80质量%以上,极优选包含90质量%以上,最优选包含100质量%。

[0066] 在氧化钛颗粒的X射线衍射光谱中,主要峰的半峰宽是表示氧化钛的结晶性的基准。在进行氧化钛颗粒的X射线衍射测定时,若使用锐钛矿型氧化钛颗粒,则在衍射角 $2\theta = 24 \sim 26^\circ$ 出现作为锐钛矿的主要峰的(101)面的衍射峰。另外,若使用金红石型氧化钛颗粒,则在衍射角 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ 出现作为金红石的主要峰的(110)面的衍射峰。可以由主要峰测定半峰宽。从氧化钛颗粒内的载流子传输的方面出发,由表示氧化钛的结晶性的X射线衍射得到的半峰宽优选为 5.0° 以下、更优选为 3.0° 以下、进一步优选为 2.0° 以下。另外,由于氧化钛颗粒的结晶性过高时成膜性变差,所以该半峰宽优选为 0.2° 以上、更优选为 0.3° 以上、进一步优选为 0.4° 以上。

[0067] 作为可以使用的氧化锌颗粒的种类,可以举出FZO-50(石原产业株式会社制造)、MZ-300、MZY-303S、MZ-306X、MZ-500、MZY-505S、MZY-510M3S、MZ-506X、MZ-510HPSX(以上为TAYCA社制造)、氧化锌分散液(产品号:721077、721093、721107、721085、633844、以上为Aldrich社制造)等。

[0068] 另外,可以利用溅射法等制作金属氧化物,将所得到的物质粉碎后使用。作为粉碎的方法,可以为干式粉碎也可以为湿式粉碎,也可以使用这两种方法。干式粉碎中可以利用锤式破碎机等。湿式粉碎中可以利用球磨机、行星球磨机、珠磨机、均化器等。作为湿式粉碎时的溶剂,与后述的硅颗粒的制造方法同样地可以举出下述溶剂。

[0069] 作为金属氧化物颗粒的制造方法,没有特别限定,例如可以利用溶胶凝胶法等进行制造。

[0070] 可以用有机官能团对金属氧化物颗粒的表面进行修饰。通过用有机官能团对表面进行修饰,在有机溶剂中的分散性提高,可以制作均匀的膜。作为有机官能团的修饰方法,例如可以举出氰乙基化等。

[0071] 金属氧化物颗粒的平均粒径可使用透射型电子显微镜、或者扫描型电子显微镜进

行测定。

[0072] 金属氧化物颗粒的平均粒径为1nm以上500nm以下。从颗粒间的接触电阻的降低和扩散长度的方面出发,作为金属氧化物颗粒的平均粒径,优选为3nm以上、更优选为5nm以上。另外,从同样的方面出发,该平均粒径优选为100nm以下、更优选为80nm以下、进一步优选为50nm以下。

[0073] 对于本发明的第1实施方式 and 后述的第2实施方式中使用的金属氧化物颗粒,粒径分布的相对标准偏差 σ 优选为0.1nm以上5.0nm以下。需要说明的是,从低电阻化的方面出发,该相对标准偏差 σ 更优选为3.0nm以下、进一步优选为2.0nm以下。

[0074] [相对介电常数为2以上的化合物]

[0075] 相对介电常数是指使测定频率为1kHz、测定温度为23℃并利用阻抗法所测定的值。作为相对介电常数的优选范围,从提高太阳能电池的光电转换效率、提高半导体元件的载流子迁移率的方面出发为2以上、优选为3以上、优选为5以上、更优选为10以上、进一步优选为15以上。另外,从同样的方面出发,相对介电常数优选为5000以下、更优选为1500以下、优选为200以下、进一步优选为100以下。

[0076] 需要说明的是,光电转换效率 η 可以通过下述式[1]、式[2]而求出。

[0077] $\eta = (\text{太阳能电池的输出功率}) / 100 \times 100 \cdots [1]$

[0078] 太阳能电池的输出功率 = 短路电流密度 \times 开路电压 \times FF = $V_{\max} \cdot I_{\max} \cdots [2]$

[0079] (I_{\max} 是指太阳能电池的输出功率达到最大时的电流。 V_{\max} 是指太阳能电池的输出功率达到最大时的电压。)

[0080] 相对介电常数为2以上的化合物可大致分为有机化合物和无机化合物。

[0081] 作为有机化合物,一般性的树脂可以举出聚偏二氯乙烯、丙烯酸类树脂、乙酰纤维素、苯胺树脂、ABS树脂、硬橡胶、氯乙烯树脂、丙烯腈树脂、苯胺甲醛树脂、氨基烷基树脂、氨基甲酸酯、AS树脂、环氧树脂、乙烯基丁缩醛树脂、硅树脂、乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、硅橡胶、乙酸纤维素、苯乙烯树脂、糊精、尼龙、软质乙烯基丁缩醛树脂、氟树脂、糠醛树脂、聚酰胺、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、酚醛树脂、呋喃树脂、聚缩醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、多硫化物聚合物、聚乙烯等。另外,可以举出丙酮、甲醇、异丁醇、乙醇、苯胺、异丁基甲基酮、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、甲酚二醇、邻苯二甲酸二烯丙酯、糊精、派兰诺油、苯酚、电木漆、甲醛、硫代甘油、氯苎、琥珀酸、丁二腈、硝酸纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉、羟丙基淀粉、支链淀粉、缩水甘油支链淀粉、聚乙烯醇、蔗糖、山梨糖醇、含氰基的有机化合物等。

[0082] 需要说明的是,含氰基的有机化合物是指包含1个以上氰基的化合物。含氰基的有机化合物更优选为含氰乙基的有机化合物。作为含氰基的有机化合物的具体例,可以举出氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、氰乙基纤维素、氰乙基羟乙基纤维素、氰乙基淀粉、氰乙基羟丙基淀粉、氰乙基缩水甘油支链淀粉、氰乙基山梨糖醇等。

[0083] 需要说明的是,作为氟系树脂的具体例,可以举出以 $C_2F_{4-n}H_n$ (n 为0~3)为骨架的聚合物,具体地说,可以举出聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等。并且,可以使它们共聚,也可以将上述氟系树脂作为基本并与其它树脂共聚。另外,可以将上述化学式的一部分氢置换为氯。例如可以举出聚三氟氯乙烯等。

硅晶片进行研磨而得到的硅晶片、在基板上利用蒸镀法、CVD法、溅射法等真空装置由无机半导体材料形成的无机半导体的层、或者利用涂布法由无机半导体材料形成的无机半导体的层等。从光电转换特性的方面出发,这种无机半导体层的层厚优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上。另外,从同样的方面出发,该层厚优选为 $1000\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $700\mu\text{m}$ 以下。半导体层的层厚可以通过截面SEM或截面TEM观察进行测定。

[0098] 作为有机半导体的层,是指利用涂布法或蒸镀法等由有机半导体材料形成的有机半导体的层等。从光电转换特性的方面出发,这种有机半导体层的层厚优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。另外,从同样的方面出发,该层厚优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、更优 $1\mu\text{m}$ 以下选。半导体层的层厚可以通过截面SEM或截面TEM观察进行测定。

[0099] 第1实施方式的半导体层大致分为p型半导体层和n型半导体层。此处,p型是指半导体中的电荷迁移的搬运体为空穴的情况。n型是指半导体中的电荷迁移的搬运体为电子的情况。将这些空穴和电子一并称为载流子。

[0100] 具体地说,p型半导体层例如可以举出单晶或多晶的硅晶片、非晶硅膜、CIS系、CIGS系、CZTS系等化合物半导体层、氧化铜(I)、氧化镍、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、 LaCuOS 、 LaCuOSe 、 CuInO_2 、 ZnRh_2O_4 等金属氧化物层、由硅颗粒构成的层、由氧化铜(I)、氧化银、一氧化锡、氧化镍、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、 LaCuOS 、 LaCuOSe 、 CuInO_2 、 ZnRh_2O_4 等金属氧化物颗粒构成的层、由CIS系、CIGS系、CZTS系等化合物半导体颗粒构成的层、由p型有机半导体构成的层。

[0101] 本发明的包含硅的层是指单晶硅晶片、多晶硅晶片、含有非晶硅、硅颗粒的层等。

[0102] 在p型硅晶片的情况下,例如使用作为添加物掺杂了硼、镓等的硅晶片。在n型硅晶片的情况下,使用作为添加物掺杂了磷、氮、砷等的硅晶片。硅晶片中包含的这些添加物浓度优选为 $1 \times 10^{12} \text{atom/cm}^3$ 以上、更优选为 $1 \times 10^{13} \text{atom/cm}^3$ 以上。另外,该添加物浓度优选为 $1 \times 10^{21} \text{atom/cm}^3$ 以下、更优选为 $1 \times 10^{20} \text{atom/cm}^3$ 以下。

[0103] 从半导体中的电荷的迁移和耗尽层的扩展的方面出发,硅晶片的电阻率优选为 $0.0001 \Omega \text{cm}$ 以上、更优选为 $0.001 \Omega \text{cm}$ 以上。另外,该电阻率优选为 $1000 \Omega \text{cm}$ 以下、更优选为 $100 \Omega \text{cm}$ 以下。

[0104] 接着,对非晶硅进行说明。非晶硅可以利用辉光放电法、反应性溅射法、化学蒸镀法(CVD法)等进行制作。辉光放电法是指在辉光放电所产生的等离子体中将 SiH_4 分解的方法。反应性溅射法是指下述方法:在放置于低压氩气中的电极间施加电而引起放电,在一个电极上在晶体硅基板(靶材)进行溅射,在放置于相反侧的电极侧的基板上成膜。化学蒸镀法是指下述方法:在 $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 对 SiH_4 进行热分解,接着进行氢等离子体处理,由此制作非晶硅。

[0105] 在p型的非晶硅的情况下,使用作为添加剂掺杂了硼、镓等的非晶硅。在n型的非晶硅的情况下,使用作为添加剂掺杂了磷、氮、砷等的非晶硅。在非晶硅的情况下,将各掺杂剂在氢气中稀释而导入,从而可以控制导电类型。

[0106] 接着,对含有硅颗粒的层进行说明。含有硅颗粒的层是指单独包含硅颗粒的层、或者包含硅颗粒与溶剂、粘结剂成分、硅颗粒以外的半导体成分等其它化合物的层。需要说明的是,含有硅颗粒的层中包含的硅颗粒的含量优选为10质量%~100质量%。通过使该含量至少为30质量%以上,容易充分表现出作为半导体层的功能。

[0107] 作为上述溶剂,可以举出水、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、2-甲基己烷、十氢化萘、四氢化萘、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、叔丁醇、乙二醇、二乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、乙二醇单2-乙基己基醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、甘油丙酮、甲基乙基酮等酮类、苯、二甲苯、甲苯、苯酚、苯胺、二苯基醚等芳香族类、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈、甲基乙酸酯、四氢呋喃、乳酸丁酯、N-甲基吡咯烷酮等。并且也可以将它们混合使用。

[0108] 另外,上述粘结剂成分可以举出一般通用性树脂、表面活性剂。一般通用性树脂具体可以举出环氧树脂、丙烯酸类树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS树脂)、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯、环状聚烯烃、聚砷。

[0109] 表面活性剂可以举出阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂、非离子型表面活性剂。具体地说,作为阴离子型表面活性剂,可以举出脂肪酸钠、单烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、单烷基磷酸盐。作为阳离子型表面活性剂,可以举出烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基苄基甲基铵盐。作为两性表面活性剂,可以举出烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱。作为非离子型表面活性剂,可以举出聚氧乙烷烷基醚、脂肪酸山梨聚糖酯、烷基聚苷、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基单甘油基醚。

[0110] 需要说明的是,作为硅颗粒的制造方法,没有特别限定,例如可以通过使用了利用脉冲微孔喷射法(パルス压力付加オリフィス喷射法)的高结晶性半导体微粒制造装置的方法、将多晶或单晶的硅锭或晶片粉碎的方法等进行制造。另外,晶片制作时的切屑等也可以作为硅颗粒使用。作为将晶锭或晶片粉碎的方法,可以为干式粉碎,也可以为湿式粉碎,还可以使用两者的方法。干式粉碎中可以利用锤式破碎机等。湿式粉碎中可以利用球磨机、行星球磨机、珠磨机、均化器等。作为湿式粉碎时的溶剂,可以举出下述溶剂。

[0111] 具体地说,作为溶剂,可以举出水、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、2-甲基己烷、十氢化萘、四氢化萘、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、叔丁醇、乙二醇、二乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、乙二醇单2-乙基己基醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、甘油丙酮、甲基乙基酮等酮类、苯、二甲苯、甲苯、苯酚、苯胺、二苯基醚等芳香族类、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈、甲基乙酸酯、四氢呋喃、乳酸丁酯、N-甲基吡咯烷酮等。并且也可以将它们混合使用。除了上述溶剂以外,还可以添加表面活性剂等。

[0112] 作为p型硅颗粒,例如使用作为添加物掺杂了硼、镓等的硅颗粒。作为n型硅颗粒,使用作为添加物掺杂了磷、氮、砷等的硅颗粒。硅颗粒中包含的这些添加物的浓度优选为 $1 \times 10^{12} \text{atom/cm}^3$ 以上、更优选为 $1 \times 10^{13} \text{atom/cm}^3$ 以上。另外,该添加物浓度优选为 $1 \times 10^{21} \text{atom/cm}^3$ 以下、更优选为 $1 \times 10^{20} \text{atom/cm}^3$ 以下。

[0113] 从半导体中的电荷的迁移和耗尽层的扩展的方面出发,硅颗粒的电阻率优选为 $0.0001 \Omega \text{cm}$ 以上、更优选为 $0.001 \Omega \text{cm}$ 以上。另外,该电阻率优选为 $1000 \Omega \text{cm}$ 以下、更优选为 $100 \Omega \text{cm}$ 以下。

[0114] 从降低颗粒间的接触电阻的方面出发,硅颗粒的平均粒径优选为 $400 \mu\text{m}$ 以下、更优

选为200 μm 以下、进一步优选为100 μm 以下、极其优选为70 μm 以下。另外,从颗粒与电极的接触电阻的降低和扩散长度的方面出发,优选为0.001 μm 以上、更优选为0.01 μm 以上、进一步优选为1 μm 以上。

[0115] 在第1实施方式 and 后述的第2实施方式中,硅颗粒等颗粒的平均粒径可通过使用了显微镜的图像处理方法进行测定。

[0116] 需要说明的是,作为由硅颗粒形成膜状的半导体层的方法,可以举出蒸镀法、溅射法、CVD法等使用了真空体系的方法;丝网印刷、凹版印刷、凸版印刷等印刷法、刮板涂布、旋涂法等湿式涂布法之类的非真空体系的方法等。另外,作为含有硅颗粒的层,也可以采用由包含硅颗粒的复数种无机半导体颗粒构成的层。作为由这些复数种无机半导体颗粒形成膜状的半导体层的方法,例如可以举出下述方法:使复数个材料共蒸镀,并堆积在带电极的基板上的方法;准备包含复数种材料的一种涂布液,利用该涂布液通过各种印刷法制作半导体层的方法;等等。

[0117] 在p型半导体层为化合物半导体的情况下,作为化合物半导体中使用的化合物,可以举出硅锗化合物、CIS系化合物、CIGS系化合物、CZTS系化合物、CGS系化合物、CdTe化合物、InP化合物、GaAs化合物、GaSb化合物、GaP化合物、InSb化合物、InAs化合物、ZnTe化合物、ZnSe化合物、FeS化合物、CuS化合物、硫化锡、硫化锑等。CIS系化合物是指由Cu、In和S;或Cu、In、S和Se;或Cu、In、Se构成的化合物,还包括合用两化合物的方式。CIGS系化合物是指由Cu、In、Ga和S;或Cu、In、Ga、S和Se;或Cu、In、Ga、Se构成的化合物,还包括合用两化合物的方式。CZTS系化合物是指由Cu、Zn、Sn和S;或Cu、Zn、Sn、S和Se;或Cu、Zn、Sn、Se构成的化合物,还包括合用两化合物的方式。CGS系化合物是指由Cu、Ga和S;或Cu、Ga、S和Se构成的化合物,还包括合用两化合物的方式。需要说明的是,化合物半导体颗粒中使用的这些化合物可以合用两种以上。

[0118] 作为p型有机半导体,可以举出并五苯、6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔基)并五苯等并五苯衍生物;并四苯、2-己基并四苯等并四苯衍生物; N,N' -二苯基- N,N' -双(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPD)、 N,N' -二苯基- N,N' -双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)、1,3,5-三(3-甲基二苯基氨基)苯(m-MTDATA)等芳香族胺系材料。另外,除此以外,作为p型有机半导体,可以举出酞菁铜(CuPc)、酞菁锌(ZnPc)等酞菁系络合物、卟啉系化合物、二萘嵌苯系衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、吡唑啉衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、均二苯代乙烯衍生物、聚芳基链烷烃衍生物、氧化石墨烯等。此外,作为p型有机半导体,可以举出噻吩的衍生物、聚亚苯基亚乙烯基(PPV)的衍生物等。作为噻吩的衍生物,具体来说,可以举出P3HT(聚(3-己基噻吩-2,5-二基))、P3OT(聚(3-辛基噻吩-2,5-二基))、P3DDT(聚(3-十二烷基噻吩-2,5-二基))、以及PEDOT系的高分子。对PEDOT系高分子的掺杂剂没有特别限定,例如可以举出PSS(聚(苯乙烯磺酸盐))或PVS(聚乙烯基磺酸)、十二烷基苯磺酸或其盐。它们可以作为PEDOT:PSS、PEDOT:PVS使用。作为PEDOT:PSS的商品,可以举出clevios(Heraeus社制造)。

[0119] 另外,可以将两种以上的上述p型半导体进行混合。作为p型半导体层,从载流子迁移和成本的方面出发,优选单晶或多晶的硅晶片。另外,从制作透明太阳能电池的方面出发,优选p型的金属氧化物。通过将p型和n型制成透明的金属氧化物,能够制作可见光透射率高的太阳能电池(即透明太阳能电池),可以用于窗玻璃等中。

[0120] 关于n型半导体层,例如可以举出单晶或多晶的硅晶片、非晶硅膜、由氧化锌、氧化钛(金红石、锐钛矿)、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟·镓·锌氧化物、 CuInO_2 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)、 Ga_2O_3 等金属氧化物构成的层、由硅颗粒构成的层、由氧化锌、氧化钛(金红石、锐钛矿)、掺杂铝的氧化锌(AZO)、掺杂镓的氧化锌(GZO)、氧化铟锡(ITO)、氧化锡、掺杂氟的氧化锡(FTO)、氧化铟、铟·镓·锌氧化物、 CuInO_2 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)、 Ga_2O_3 等金属氧化物颗粒构成的层、由n型有机半导体构成的层。

[0121] 作为n型有机半导体,可以举出氟化并苯系化合物、富勒烯、60PCBM([6,6]-苯基C61丁酸甲酯)、70PCBM([6,6]-苯基C71丁酸甲酯)等富勒烯系化合物、萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、芘衍生物、二萘嵌苯衍生物、二萘嵌苯四羧酸二酰亚胺衍生物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物等。作为n型半导体层,从载流子迁移和成本的方面出发,优选单晶或多晶的硅晶片、或由金属氧化物、金属氧化物颗粒构成的层。第1实施方式的太阳能电池优选具有由硅构成的层、或者由金属氧化物构成的层。硅为n型半导体的情况下,例如使用作为添加物掺杂了磷、氮、砷等的硅。

[0122] 在第1实施方式的太阳能电池中,在由硅构成的层的背面侧、即电极侧制作硅氧化膜,从而使开路电压升高。从发电效率的方面出发,硅氧化膜的厚度优选为1nm以上、更优选为2nm以上。另外,从电流取出的方面出发,优选小于15nm、更优选为10nm以下。需要说明的是,硅氧化膜可以为全面覆盖由硅构成的层的整个电极侧表面的形式,也可以为以岛状覆盖的形式。作为硅氧化膜的制作方法,可以举出下述方法:将硅基板浸渍到氧化性的液体中进行氧化处理,由此在基板的表面形成极薄的氧化膜。

[0123] 作为上述氧化性的液体,优选为选自硝酸、双氧水、盐酸、臭氧溶解水、高氯酸、氨和双氧水的混合液、盐酸和双氧水的混合液、硫酸和双氧水的混合液中的至少一种。

[0124] 另外,在氧化膜的形成方法中,优选在利用氧化性的液体进行处理后,在惰性气体中进行热处理。作为加热温度,优选为300℃以上、更优选为500℃以上。

[0125] 作为测定硅氧化膜的厚度的方法,可以举出截面TEM解析。

[0126] 在异质结的情况下,由硅构成的层的入光侧的表面、即与另一个半导体层接触的面会降低光的反射率,因此,可以使用碱或酸等液体对表面进行蚀刻。由此,能够在由硅构成的层的表面形成金字塔结构。作为蚀刻中所用的液体,可以举出氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化铯水溶液、氢氧化钾与2-丙醇等醇的混合液、氢氧化钠与2-丙醇等醇的混合液、氢氧化铯与2-丙醇等醇的混合液、硝酸与氢氟酸的混合液、氟化铵水溶液、氟化铵水溶液与氢氟酸的混合液、四甲基铵水溶液、SUN-X系列(和光纯药工业(株)社制造)等。

[0127] (2)由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层

[0128] 接着,对“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”进行说明。

[0129] 如图1所示,该半导体层是仅由金属氧化物颗粒51和相对介电常数为2以上的化合物52构成的层。或者,该半导体层是由金属氧化物颗粒51和相对介电常数为2以上的化合物52与其它成分(未图示)构成的层。作为其它成分,例如可以举出溶剂、粘结剂成分、或者无机成分等中的任意一种以上。

[0130] 作为金属氧化物颗粒,可以举出上述的p型金属氧化物颗粒、或者n型金属氧化物

颗粒。另外,可以举出在该半导体层中单独包含p型的金属氧化物颗粒的构成、单独包含n型的金属氧化物颗粒的构成、或者包含p型和n型的金属氧化物颗粒两者的构成。

[0131] 通过混合金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物,可以解决使用颗粒方面的课题。该课题是指,存在于颗粒表面的缺陷成为陷阱能级,颗粒的作为半导体的特性发生劣化。例如如图2所示,若金属氧化物颗粒56单独构成半导体层,则存在于金属氧化物颗粒56的表面的缺陷成为陷阱能级,载流子(例如电子(e))被捕获。需要说明的是,虽然通过高温烧结可解决一部分该课题,但是由于高温烧结会使颗粒特有的物性(即,量子尺寸效应、大表面积)的表现变得困难、以及高温工艺的原因,成本会升高。另外,由利用低温工艺制作的颗粒构成的膜中,颗粒间的接触不均匀,未被烧结,因而载流子的迁移变慢。由此需要下述技术:在低温工艺条件下对颗粒表面的缺陷进行控制、对传导路径进行控制、对电子状态等进行控制。

[0132] 本发明人为了解决该课题,发现了将无机颗粒(金属氧化物颗粒和硅颗粒中的至少一种)和相对介电常数为2以上的化合物进行混合。

[0133] 即,通过将无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物进行混合,可以降低无机颗粒表面的缺陷量,其结果,可以防止缺陷能级对载流子迁移所造成的阻碍及载流子的再结合。由此,与由无机颗粒单独构成半导体层的情况相比,可以降低半导体层的电阻,或者可以提高载流子的密度或迁移率。半导体层中的载流子的迁移率提高对晶体管元件来说是有利的。另外,通过半导体层的电阻降低,太阳能电池的填充因子提高,光电转换效率提高。进而,通过防止载流子的再结合,太阳能电池的开路电压提高。

[0134] 另外,通过将无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物进行混合,具有载流子的传导路径增加的效果。若仅用无机颗粒形成半导体层,则会产生许多无机颗粒彼此未连接的部分。通过混合相对介电常数为2以上的化合物,无机颗粒间的接触疑似增加。另外,据推测,即便实际上无机颗粒彼此未紧密地连接,由于相对介电常数为2以上的化合物以几nm的间隔进入半导体层中,载流子也可以穿过半导体层内。由此,在半导体层内流动的载流子量增加,进而载流子在半导体层内流动的时间也缩短。

[0135] 另外,通过将无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物进行混合,可以屏蔽周围的氧(即,存在于颗粒界面的中空壁的空气)。其结果,能够减小因氧而失活的载流子,所以有助于载流子密度的提高及迁移率的提高。

[0136] 另外,通过将无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物进行混合,有可能能够控制半导体的电子状态。特别是,在无机颗粒的介电常数与位于无机颗粒周边的相对介电常数为2以上的化合物的介电常数为接近的值的的情况下,或者位于无机颗粒周边的相对介电常数为2以上的化合物的介电常数高于无机颗粒的介电常数的情况下,通过提高传导能级的电子密度,会对载流子的迁移带来好的影响。当无机颗粒的介电常数与位于无机颗粒周边的相对介电常数为2以上的化合物的介电常数为相同值时,该效果变得更显著。

[0137] 如图2所示,即便在阳极层与阴极层之间的半导体层仅由无机颗粒(例如,金属氧化物颗粒56)构成而不包含相对介电常数为2以上的化合物的情况下,电子也会如箭头所示从阴极层侧向阳极层侧流动,但电子的通道(传导路径)少,进而容易产生载流子陷阱或再结合。另外,即便在仅用无机颗粒填充阳极层与阴极层之间的情况下,由于具有庞大表面积的无机颗粒表面的缺陷,也容易产生载流子陷阱、或再结合等。

[0138] 与此相对,本发明中,如图1所示,将无机颗粒(例如,金属氧化物颗粒51)和相对介电常数为2以上的化合物(即,电介质)混合,作为半导体层形成无机颗粒与电介质的复合膜。该复合膜中,电子的传导路径多,进而降低了缺陷,由此可抑制载流子陷阱或再结合。另外,该复合膜中可以屏蔽半导体颗粒的氧。其结果,电子流动的量增加,电子的迁移速度也变快。

[0139] 需要说明的是,通过后述的实验结果(参见图9、图11)也确认到了相对介电常数为2以上的化合物对氧化钛颗粒(金属氧化物颗粒的一例)表面的电子状态进行控制。

[0140] 关于上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”中的金属氧化物颗粒的含量,从将该半导体层用于太阳能电池时的光电转换特性的方面出发,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、更优选为35质量%以上、更优选为40质量%以上。另外,从同样的方面出发,该含量优选为99.5质量%以下、更优选为99质量%以下、进一步优选为90质量%以下、进一步优选为80质量%以下、极其优选为70质量%以下。

[0141] 从光电转换特性的方面出发,上述半导体层中的相对介电常数为2以上的化合物的含量优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为10质量%以上、极其优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、极其优选为40质量%以上。另外,从同样的方面出发,该含量优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下、进一步优选为65质量%以下、最优选为60质量%以下。另外,从光电转换特性的方面出发,该半导体层的层厚优选为0.1 μm 以上、优选为0.2 μm 以上、更优选为0.5 μm 以上。另外,从同样的方面出发,该层厚优选为1000 μm 以下、更优选为500 μm 以下。从作为金属氧化物颗粒的粘结剂发挥作用的方面考虑,半导体层中的相对介电常数为2以上的化合物优选为有机化合物。

[0142] 根据金属氧化物的密度的不同,“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”中所混合的相对介电常数为2以上的化合物的质量%会发生变化。由此,膜中的相对介电常数为2以上的化合物的体积%也很重要。为了表现出膜的柔性和电介质的效果,膜中的相对介电常数为2以上的化合物的含量优选为10体积%以上、更优选为20体积%以上。另外,从同样的方面出发,该化合物的含量优选为90体积%以下、极其优选为80体积%以下。另外,膜中的金属氧化物颗粒的含量优选为10体积%以上、更优选为20体积%以上。另外,从同样的方面出发,金属氧化物颗粒的含量优选为90体积%以下、极其优选为80体积%以下。

[0143] 在上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”中,相对介电常数为2以上的化合物和金属氧化物颗粒优选均匀地分布。通过使其均匀,电学特性的各向异性消失,太阳能电池的稳定性提高。即,半导体层优选为均匀分散膜。

[0144] 对本发明中的均匀分散膜进行具体说明。均匀分散膜是指膜中的无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物均匀分散的膜。在均匀分散膜中,无机颗粒与相对介电常数为2以上的化合物的比例在膜的膜厚方向的下半部分和上半部分大致相同,下半部分的无机颗粒的比例(%)与上半部分的无机颗粒的比例(%)之差、即上半部分的无机颗粒的比例一下半部分的无机颗粒的比例优选为10以下。关于膜厚方向的均匀性,可以切断截面,利用扫描型电子显微镜的对比度差进行测定。

[0145] 半导体层中包含的金属氧化物颗粒的平均粒径为1nm以上500nm以下。作为金属氧化物颗粒的平均粒径,从颗粒间的接触电阻的降低和扩散长度的方面出发,优选为3nm以上、更优选为5nm以上。另外,从同样的方面出发,该平均粒径优选为100nm以下、更优选为80nm以下、进一步优选为50nm以下。另外,该金属氧化物颗粒的粒径分布的相对标准偏差 σ 优选为0.1nm以上5.0nm以下。需要说明的是,从低电阻化的方面出发,该相对标准偏差 σ 更优选为3.0nm以下、进一步优选为2.0nm以下。

[0146] 上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”例如是通过下述方法得到的。即,作为示例可以举出包括下述工序的半导体层的制造方法:将金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物进行混合,得到半导体层形成用的涂布液的工序;和将该涂布液涂布至形成有电极的基板上而得到涂布膜的工序(或者,在半导体层上涂布半导体层形成用的涂布液而得到涂布膜的工序)。

[0147] 另外,上述的半导体层形成用的涂布液可以包含1种以上的分散剂。该分散剂是用于涂布液粘度的控制、及溶解或分散相对介电常数为2以上的化合物的液体(即,溶剂或分散介质)。半导体形成用的涂布液包含分散剂的情况下,在得到涂布膜的工序后,优选进一步包括下述工序:使涂布膜干燥,从该涂布膜中除去分散剂的至少一部分。干燥该涂布膜的温度的范围为20℃以上500℃以下。

[0148] 另外,干燥该涂布膜的温度的范围优选为20℃以上400℃以下、进一步优选为20℃以上300℃以下、进一步优选为20℃以上200℃以下、最优选为20℃以上150℃以下。通过在半导体形成用的涂布液中混合相对介电常数为2以上的化合物,不需要迄今为止在形成金属氧化物层时所必需的高温烧制,能够利用低温工艺制作半导体层。不需要高温烧制的理由是因为相对介电常数为2以上的化合物可抑制载流子陷阱等。

[0149] 此处,如下所述,分散剂与相对介电常数为2以上的化合物是不同的。

[0150] 作为分散剂的例子,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;溶纤剂、甲基溶纤剂(2-甲氧基乙醇)、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二氧六环、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、十氢化萘(十氢萘)、四氢化萘等烃类;水等。

[0151] 作为半导体层形成用的涂布液中包含的分散剂的含量,从粘度的控制、及对相对介电常数为2以上的化合物的溶解性或分散性进行调整、使涂布液易于处理的方面考虑,优选为0.2质量%以上、优选为5质量%以上。另外,优选为99.8质量%以下、优选为98.5质量%以下。

[0152] 作为半导体层形成用的涂布液中包含的相对介电常数为2以上的化合物的含量,优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上。另外,优选为49.9质量%以下、优选为40质量%以下。

[0153] 半导体层形成用的涂布液中所包含的金属氧化物颗粒的含量优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上。另外,优选为49.9质量%以下、优选为40质量%以下。

[0154] 相对介电常数为2以上的化合物为液体的情况下,其自身也作为分散剂发挥作用。这种情况下,即便不进一步加入分散剂,也能够调整粘度。

[0155] 需要说明的是,对于“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的

半导体层”来说,从使半导体层吸收光的方面考虑,优选在某种程度上是透明的。另外,相对于550nm的波长的光,该半导体层的透射率优选为35%以上、更优选为50%以上、进一步优选为70%以上。透射率可以利用分光光度计进行测定。对透射率的上限没有特别限定,但为100%以下。透射率可以利用分光光度计进行测定。测定基材可以使用石英玻璃或树脂基板。

[0156] 相对介电常数为2以上的化合物自身优选为对可见光没有吸收的材料。具体地说,在实际作为太阳能电池使用的厚度条件下,对于550nm的光的波长,光的透射率优选为30%以上、更优选为50%以上。

[0157] 另外,对于上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”来说,除了涂布法以外,还可以利用作为非真空体系方法的丝网印刷、凹版印刷、凸版印刷等印刷法来进行。

[0158] [结合界面层]

[0159] 通过在两个半导体层之间设置含有相对介电常数为2以上的化合物的结合界面层,可以简便地制作发电效率更优异的太阳能电池。特别是,优选在由硅构成的层与“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”的结合界面设置含有相对介电常数为2以上的化合物的结合界面层。

[0160] 作为相对介电常数为2以上的化合物,可以举出上述物质。此外,从柔软性、成膜性等方面出发,结合界面层优选含有有机化合物。上述有机化合物优选具有OH、CF、CCl、C=O、N=O、CN等作为取代基。具体的上述有机化合物优选为氟系树脂、甘油、硫代甘油、含氰基的有机化合物。含氰基的有机化合物是指含有1个以上氰基的化合物。含氰基的有机化合物更优选为含氰乙基的有机化合物。作为含氰基的有机化合物的具体例,可以举出氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、氰乙基纤维素、氰乙基羟乙基纤维素、氰乙基淀粉、氰乙基羟丙基淀粉、氰乙基缩水甘油支链淀粉、氰乙基山梨糖醇等。

[0161] 需要说明的是,作为氟系树脂的具体例,可以举出以 $C_2F_{4-n}H_n$ (n为0~3)为骨架的聚合物,具体地说,可以举出聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等。并且,可以使它们共聚,也可以将上述氟系树脂作为基本并与其它树脂共聚。另外,可以将上述化学式的一部分氢置换为氯。例如可以举出聚三氟氯乙烯等。

[0162] 作为结合界面层的相对介电常数的优选范围,从光电转换效率的方面出发,为2以上、优选为5以上、更优选为10以上。另外,从同样的方面出发,上述相对介电常数优选为5000以下、更优选为1500以下、进一步优选为200以下。

[0163] 从光电转换效率的方面出发,结合界面层中的相对介电常数为2以上的化合物的含量优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、极其优选为95质量%以上。另一方面,从提高太阳能电池特性的方面考虑,该含量的上限为100质量%,即结合界面层优选为由相对介电常数为2以上的化合物构成的层。从太阳能电池的性能的方面出发,上述结合界面层优选不含空气而进行填充。上述结合界面层可以在不损害特性的范围内包含作为粘结剂成分的一般通用性树脂、以及表面活性剂、分散剂等。

[0164] 作为分散剂的例子,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二氧六环、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;苯、甲苯、二

甲苯、三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、十氢化萘(十氢萘)、四氢化萘等烃类；水等。

[0165] 作为用于形成结合界面层的涂布液中包含的分散剂的含量,从调整粘度而使涂布液易于处理的方面考虑,优选为1质量%以上,并且优选为98.5质量%以下。

[0166] 从分散稳定性的方面出发,出于提高用于形成结合界面层的涂布液的分散稳定性的目的而加入的表面活性剂的添加量优选为0.0001质量%以上,并且优选为10质量%以下。

[0167] 作为表面活性剂,没有特别限定,例如可以使用阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂、高分子表面活性剂等。

[0168] 作为上述表面活性剂,例如可以举出:月桂基硫酸钠等脂肪酸盐、高级醇硫酸酯盐、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯多环苯基醚硫酸盐、聚氧壬基苯基醚磺酸盐、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚硫酸盐、分子中具有磺酸基或硫酸酯基与聚合性的不饱和双键的所谓反应性表面活性剂等阴离子型表面活性剂;聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、在这些“聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、山梨聚糖脂肪酸酯或聚氧乙烯脂肪酸酯”的分子中具有聚合性的不饱和双键的反应性非离子型表面活性剂等非离子型表面活性剂;烷基胺盐、季铵盐等阳离子型表面活性剂;(改性)聚乙烯醇;直链烷基硫醇类;等等。

[0169] 结合界面层也可以不在p型半导体层与n型半导体层的整个结合界面(即,结合界面的全部区域)导入。从发电效率的方面出发,结合界面层优选被覆全部结合界面的30%以上、更优选被覆50%以上、进一步优选被覆100%。另外,结合界面层也可以以岛状散布。

[0170] 需要说明的是,从发电效率和载流子迁移的方面出发,结合界面层的平均厚度优选为1nm以上、更优选为20nm以上、进一步优选为30nm以上、极其优选为50nm以上。另外,从同样的方面出发,该厚度优选为500 μm 以下、更优选为100 μm 以下、进一步优选为50 μm 以下、极其优选为10 μm 以下、最优为5 μm 以下。本结合界面层的特征在于,即使在隧道效应引起的电流难以流动的30nm以上的厚度的情况下,也具有高光电转换特性。结合界面层的层厚通过vertscaan2.0(Ryoka Systems Inc.制造)或截面TEM观察进行测定。

[0171] 需要说明的是,从使半导体层吸收光的方面考虑,结合界面层优选在某种程度上是透明的。对于550nm的波长的光,结合界面层的透射率优选为35%以上、更优选为50%以上、进一步优选为70%以上。透射率可以利用分光光度计进行测定。对透射率的上限没有特别限定,但为100%以下。透射率可以利用分光光度计进行测定。测定基材可以使用石英玻璃或树脂基板。

[0172] 结合界面层的电阻率优选较高。推测由此能够有助于防止泄漏电流。需要说明的是,从这种方面考虑,结合界面层的电阻率优选为10 Ωcm 以上、更优选为100 Ωcm 以上、进一步优选为1000 Ωcm 以上、极其优选为10000 Ωcm 以上、最优为1000000 Ωcm 以上。对电阻率的上限没有特别限定,优选为 $1 \times 10^{19}\Omega\text{cm}$ 以下。

[0173] 第1实施方式和后述的第2实施方式中的电阻率是电的流通容易性的尺度,是单位体积的电阻率。该值为物质固有的值,通过使恒定电流I流至物质的截面积W并测定间隔距离L的电极间的电位差V而求出。即,由下述式[3]求出。

[0174] 电阻率 = $(V/I) \times (W/L) \dots [3]$

[0175] 由于结合界面层可实现低成本化,因而利用印刷法进行制作是有效的。此时,对于形成有结合界面层的基板,优选使用具有柔软性的柔性电极基板。由此,能够将具备结合界面层的电极基板缠绕成卷状,能够可以提高制造速度。

[0176] [太阳能电池]

[0177] 第1实施方式的太阳能电池至少具备第一半导体层、第二半导体层、电极、和基板,利用光进行发电。构成太阳能电池的半导体可以为p-p结型和n-n结型,优选为p-n结型。

[0178] 第一半导体层是上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”。该半导体层中包含的金属氧化物颗粒的种类可以举出上述种类,从透明性和载流子迁移率的方面出发,优选为氧化钛或氧化锌。另外,从柔软性的方面出发,相对介电常数为2以上的化合物优选为有机化合物。特别是,从载流子迁移的方面出发,第一半导体层优选为仅由单一的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的层。

[0179] 第二半导体层优选为在第一半导体层中未使用的材料,也可以为由与第一半导体层不同的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层。通过在第一半导体层和第二半导体层使用相互不同的金属氧化物,可以制作光电转换效率高、且对可见光透明的太阳能电池。从载流子的迁移、光吸收能力的方面出发,本发明的第二半导体层优选为含有半导体的半导体层,更优选为由硅构成的层。由硅构成的层优选为上述的单晶硅晶片、多晶硅晶片、由非晶硅、硅颗粒构成的层。

[0180] 太阳能电池优选为柔性。通过为柔性,在制造时能够进行卷对卷(roll-to-roll),可以有助于制造成本的降低,同时能够在可弯曲使用的用途中开展。柔性太阳能电池是指能够在水平台上弯曲30度以上的元件。

[0181] 接着,示出太阳能电池的具体例。

[0182] (1) 第1例

[0183] 图3是示意性地示出第1实施方式的太阳能电池100的构成例的截面图。

[0184] 如图3所示,该太阳能电池100具备基板110、形成于基板110上的阳极层120、形成于阳极层120上的第二半导体层130、形成于第二半导体层130上的第一半导体层140、和形成于第一半导体层140上的阴极层150。第一半导体层140是上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”。另外,第二半导体层130是上述的“含有半导体的半导体层”。

[0185] 图3所示的太阳能电池100为p-p结型的情况下,第一半导体层140和第二半导体层130均为p型半导体层,与第一半导体层140相比,第二半导体层130的p型的浓度高。另外,太阳能电池100为n-n结型的情况下,第一半导体层140和第二半导体层130均为n型半导体层,与第二半导体层130相比,第一半导体层140的n型的浓度高。此外,太阳能电池100为p-n结型的情况下,第一半导体层140为n型半导体层,第二半导体层130为p型半导体层。

[0186] 需要说明的是,该太阳能电池100中,第一半导体层140和第二半导体层130可以相反地进行配置。即,可以在阳极层120上形成第一半导体层140,在第一半导体层140上形成第二半导体层130。该情况下,在p-p结型的情况下,第一半导体层140与第二半导体层130相比p型的浓度升高;在n-n结型的情况下,第二半导体层130与第一半导体层140相比n型的浓度升高;在p-n结型的情况下,第一半导体层140为p型半导体层、第二半导体层130为n型半

导体层。

[0187] 另外,该太阳能电池100中,还可以将各层进一步细分而设置成两个以上的层。例如,也可以在第一半导体层140与阴极层150之间设置电子取出层(未图示)。另外,也可以在第二半导体层130与阳极层120之间设置空穴取出层(未图示)。另外,也可以在第二半导体层130与第一半导体层140之间设置光吸收层(未图示)。另外,第二半导体层130和第一半导体层140可以形成相互混杂的本体异质结构。优选阳极层120或阴极层150的任一者为透明。另外,基板110可以不位于阳极层120侧而位于阴极层150侧,或者可以位于阳极层120侧和阴极层150侧这两侧。

[0188] (2) 第2例

[0189] 图4是示意性地示出本发明的第1实施方式的太阳能电池200的构成例的截面图。

[0190] 图4所示的太阳能电池200具备基板210、形成于基板210上的阳极层220、形成于阳极层220上的第二半导体层230、形成于第二半导体层230上的结合界面层260、形成于结合界面层260上的第一半导体层240、和形成于第一半导体层240上的阴极层250。结合界面层260包含相对介电常数为2以上的化合物。另外,第一半导体层240是上述的“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”。第二半导体层230是上述的“含有半导体的半导体层”。

[0191] 图4所示的太阳能电池200为p-p结型的情况下,第一半导体层240和第二半导体层230均为p型半导体层,第二半导体层230与第一半导体层240相比p型的浓度更高。另外,太阳能电池200为n-n结型的情况下,第一半导体层240和第二半导体层230均为n型半导体层,第一半导体层240与第二半导体层230相比n型的浓度更高。此外,太阳能电池200为p-n结型的情况下,第一半导体层240为n型半导体层,第二半导体层230为p型半导体层。

[0192] 需要说明的是,该太阳能电池200中,第一半导体层240和第二半导体层230可以相反地进行配置。即,可以在阳极层220上形成第一半导体层240,在第一半导体层240上形成结合界面层260,在结合界面层260上形成第二半导体层230。该情况下,在p-p结型的情况下,第一半导体层240与第二半导体层230相比p型的浓度升高;在n-n结型的情况下,第二半导体层230与第一半导体层240相比n型的浓度升高;在p-n结型的情况下,第一半导体层240为p型半导体层、第二半导体层230为n型半导体层。

[0193] 另外,该太阳能电池100中,还可以将各层进一步细分而设置成两个以上的层。例如,也可以在第一半导体层240与阴极层250之间设置电子取出层(未图示)。另外,也可以在第二半导体层230与阳极层220之间设置空穴取出层(未图示)。另外,基板210可以不位于阳极层220侧而位于阴极层250侧,或者位于阳极层220侧和阴极层250侧这两侧。阳极层220或阴极层250中的任一者优选为透明。

[0194] (3) 串联结构

[0195] 另外,虽未图示,但第1实施方式的太阳能电池可以是将2个以上的上述图3、图4所示的结构串联堆积而成的串联结构。

[0196] 例如,将图3所示的阳极层120、形成于阳极层120上的第二半导体层130、形成于第二半导体层130上的第一半导体层140、和形成于第一半导体层140上的阴极层150作为第1单位单元。另外,将图4所示的阳极层220、形成于阳极层220上的第二半导体层230、形成于第二半导体层230上的结合界面层260、形成于结合界面层260上的第一半导体层240、和形

成于第一半导体层240上的阴极层250作为第2单位单元。

[0197] 第1实施方式的太阳能电池可以为将2个以上的第1单位单元串联堆积而成的结构,也可以为将2个以上的第2单位单元串联堆积而成的结构。或者,还可以为将分别1个以上的第1单位单元、第2单位单元串联堆积而成的结构。

[0198] (4) 各部的材质、物性等

[0199] 作为基板110、210,可以使用玻璃基板、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PC(聚碳酸酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PP(聚丙烯)、聚醚砜、聚酰亚胺、环烯烃聚合物、丙烯酸类树脂、氟系树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂等塑料基板、铝基板、不锈钢(SUS)基板、由粘土构成的基板、纸基板等通常使用的所有基板。

[0200] 作为阴极层150、250,可以使用铝、SUS、金、银、铟与镓的合金、ITO(氧化铟锡)、FTO(氟掺杂氧化锡)、IZO(铟锌氧化物)、氧化锌、铝掺杂氧化锌等通常使用的金属或金属氧化物。另外,也可以使用导电性高分子、石墨烯等。

[0201] 作为阳极层120、220,可以使用铝、SUS、金、银、铟与镓的合金、ITO(氧化铟锡)、FTO(氟掺杂氧化锡)、IZO(铟锌氧化物)、氧化锌、铝掺杂氧化锌等通常使用的金属或金属氧化物。另外,也可以使用导电性高分子、石墨烯等。

[0202] 作为基板110、210,在使用带ITO的PET膜的情况下,从进一步提高光电转换效率的方面考虑,表面电阻优选为 $0.1 \sim 100 \Omega / \square$ 、更优选为 $1 \sim 50 \Omega / \square$ 。

[0203] 需要说明的是,对基板110、210、阴极层150、250和阳极层120、220的各厚度没有特别限制,分别可以为 $0.1 \text{mm} \sim 100 \text{mm}$ 、 $0.01 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 和 $0.01 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 左右。

[0204] (5) 比较例

[0205] 图5是示意性地示出比较例的太阳能电池300的截面图。图5所示的太阳能电池300是通常的pn结的太阳能电池。在基板310上具备阳极层320、p型半导体层330、n型半导体层340以及阴极层350。p型半导体层330和n型半导体层340均不是“由金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物构成的半导体层”。从这点出发,太阳能电池300与太阳能电池100、200是不同的。

[0206] [第1实施方式的效果]

[0207] 本发明的第1实施方式可起到以下的效果(1)~(5)。

[0208] (1) 构成太阳能电池的第一半导体层包含平均粒径为1nm以上500nm以下的金属氧化物颗粒和相对介电常数为2以上的化合物。由此,与由金属氧化物颗粒单独构成第一半导体层的情况相比,可以防止金属氧化物颗粒表面的缺陷能级或颗粒间的空隙对载流子迁移造成的阻碍、以及防止载流子的再结合。其结果,能够降低第一半导体层的电阻,能够提高太阳能电池的填充因子,提高光电转换效率。此外,通过防止载流子的再结合,能够提高太阳能电池的开路电压。

[0209] (2) 另外,通过在金属氧化物颗粒中混合相对介电常数为2以上的化合物,具有载流子的传导路径增加的效果。由此,在第一半导体层内流动的载流子量增加,进而载流子在第一半导体层内流动的时间也缩短。

[0210] (3) 另外,通过在金属氧化物颗粒中混合相对介电常数为2以上的化合物,可以屏蔽周围的氧。由此,能够减小因氧而失活的载流子,所以有助于第一半导体层内的载流子密度的提高及迁移率的提高。

[0211] (4) 另外,第一半导体层和第二半导体层不需要真空体系工艺等,能够以低成本且低温工艺进行制造,可以如涂布法或印刷法那样利用非真空体系工艺形成。由此,能够利用非真空体系工艺进行制造,可以提供能够表现出更优异的光电转换效率的太阳能电池及其制造方法。

[0212] (5) 另外,第二半导体层包含无机颗粒(金属氧化物颗粒和硅颗粒中的至少一种)的情况下,第二半导体层优选进一步包含相对介电常数为2以上的化合物,该化合物更优选为相对介电常数为3以上150以下的有机化合物。另外,第二半导体层除了无机颗粒外还包含上述化合物的情况下,第二半导体层中的无机颗粒的含量优选为10质量%以上90质量%以下。通过使第二半导体层包含无机颗粒和相对介电常数为2以上的化合物,与用无机颗粒单独构成第二半导体层的情况相比,可以得到第二半导体层中的无机颗粒表面的载流子陷阱·再结合的抑制效果,第二半导体层的迁移率也提高,因而可以有助于太阳能电池的性能提高。

[0213] <第2实施方式>

[0214] 接着,对半导体元件进行说明。

[0215] 本发明的第2实施方式的半导体元件具有至少1层的半导体层,该半导体层包含无机颗粒和相对介电常数为3以上150以下的化合物(下文中称为有机化合物)。无机颗粒为金属氧化物颗粒或硅颗粒。另外,半导体层中的无机颗粒的含量为10质量%以上90质量%以下,半导体层的载流子迁移率为 $0.0001\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。

[0216] [半导体元件]

[0217] 作为第2实施方式的半导体元件,可以举出二极管、晶体管、薄膜晶体管、存储器、光电二极管、发光二极管、发光晶体管、传感器等。晶体管和薄膜晶体管能够用于有源矩阵驱动方式显示屏、液晶显示屏、分散型液晶显示屏、电泳型显示屏、颗粒旋转型显示元件、电致变色显示屏、有机发光显示屏、电子纸等各种显示装置中。

[0218] 晶体管和薄膜晶体管在这些显示装置中用于显示像素的开关用晶体管、信号驱动器电路元件、存储器电路元件、信号处理电路元件等。

[0219] 显示装置的开关用晶体管配置于显示装置的各像素,对各像素的显示进行开关。这种主动驱动元件不需要对置的导电性基板的图案化,因而,通过电路构成,与不具有开关像素的晶体管的被动驱动元件相比,能够使像素配线简化。通常,每1像素配置1个~几个开关用晶体管。这样的显示装置具有在基板面二维地形成的数据线和栅极线交叉而成的结构,数据线、栅极线分别与晶体管的栅极、源极、漏极接合。需要说明的是,也可以将数据线和栅极线分割、或追加电流供给线、信号线。

[0220] 另外,对于显示装置的像素,除了像素配线、晶体管外还可以同时设置电容器,赋予记录信号的功能。此外,在形成有显示装置的基板上也可以搭载数据线和栅极线的驱动器、像素信号的存储器、脉冲发生器、信号分配器、控制器等。

[0221] 半导体元件为薄膜晶体管的情况下,作为其元件结构,例如可以举出基板/栅极/绝缘体层(电介质层)/源极·漏极/半导体层的结构(底部接触结构)、基板/半导体层/源极·漏极/绝缘体层(电介质层)/栅极的结构(顶部栅极结构)、基板/栅极/绝缘体层(电介质层)/半导体层/源极·漏极的结构(顶部接触结构)等。此时,源极、漏极、栅极分别可以设置两个以上。并且,两个以上的半导体层可以设置于同一平面内,也可以层积设置。

[0222] 该薄膜晶体管的半导体层使用“由无机颗粒和有机化合物构成的半导体层”。即，半导体元件的半导体层是仅由金属氧化物颗粒和有机化合物构成的层、或者由金属氧化物颗粒和有机化合物与其它成分构成的层。作为其它成分，例如可以举出溶剂、粘结剂成分、或者无机成分等中任意一种以上。可使用的无机颗粒（金属氧化物颗粒、硅颗粒）和有机化合物与在第1实施方式中所例示的相同。另外，该半导体层的迁移率为 $0.0001\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上、优选为 $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上、进一步优选为 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。由此，可以将半导体元件适当地用于显示图像的显示装置中。

[0223] 另外，半导体元件为晶体管的情况下，作为其构成，可以采用MOS（金属-氧化物（绝缘体层）-半导体）型晶体管和双极型晶体管中的任一种。作为双极型晶体管的元件结构，例如可以举出n型半导体层/p型半导体层/n型半导体层的结构、p型半导体层/n型半导体层/p型半导体层的结构，在各半导体层连接有电极。并且，p型半导体层或n型半导体层中的至少一者使用上述的“由无机颗粒和有机化合物构成的半导体层”。

[0224] 另外，半导体元件为二极管的情况下，作为其元件结构，例如可以举出电极/n型半导体层/p型半导体层/电极的结构。并且，p型半导体层或n型半导体层中的至少一者使用上述的“由无机颗粒和有机化合物构成的半导体层”。

[0225] 由无机颗粒和有机化合物构成的半导体层与电极的结合面的至少一部分可以为肖特基结和/或隧道结。作为这种结合结构的例子，例如可以举出电极/肖特基结（隧道结）/半导体层/电极的结构、电极/半导体层/隧道结/半导体层/电极的结构、电极/肖特基结（隧道结）/半导体层/隧道结/半导体层/电极的结构等。

[0226] 仅将肖特基结和/或隧道结应用于本发明的由金属氧化物颗粒或硅颗粒和有机化合物构成的半导体，即可形成二极管。具有这种结合结构的半导体元件能够以单纯的构成形成二极管或晶体管，因而是优选的。此外，也可以将具有这种结合结构的复数个半导体元件结合，形成逆变器、振荡器、存储器、传感器等半导体元件。

[0227] 另外，这些肖特基结、隧道结不仅仅可以用于二极管特性的调整或隧道结元件中。若在肖特基结部、隧道结部使用磁性材料、光敏性材料，则可以制造功能更高的半导体元件。

[0228] 接着，示出半导体元件的具体例。

[0229] 图6是示意性地示出第2实施方式的半导体元件400的构成例的截面图。如图6所示，该半导体元件400是底部接触结构的薄膜晶体管，具有基板410、形成于基板410上的栅极420、形成于基板410上而覆盖栅极420的绝缘层430、源极440、漏极450、和半导体层460。源极440形成于基板410上，隔着绝缘层430覆盖在栅极420的一个端部上。另外，漏极450形成于基板410上，隔着绝缘层430覆盖在栅极420的另一个端部上。半导体层460隔着绝缘层430形成于栅极420上，将源极440与栅极420之间（即间隙）填埋。

[0230] 作为基板410的材料，可以举出玻璃或树脂。另外，作为栅极420、源极440、漏极450的各材料，可以举出金属、导电性陶瓷材料、碳、导电性有机材料等。从与金属氧化物或硅获得良好的结合或密合性的方面考虑，栅极420、源极440、漏极450的各材料更优选为金、银、铝、铜、氧化铟锡（ITO）、或者铟-镓合金。

[0231] [半导体元件的制造方法]

[0232] 作为半导体元件的制造方法，例如可以举出下述方法：在基板上预先形成有图案

的电极、半导体、绝缘体层的各规定区域上,以规定的图案涂布半导体层形成用的涂布液,形成半导体薄膜。另外,作为半导体元件的其它制造方法,可以举出下述方法:在基板上形成半导体薄膜,之后进行该半导体薄膜的图案化、电极形成、绝缘体层的形成。作为此时的半导体薄膜的图案化方法,例如可以采用利用丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、喷墨印刷、喷雾法等方法形成图案的方法。

[0233] 本发明的半导体元件可以通过在玻璃、树脂等基板上形成半导体薄膜来制造。而且,半导体薄膜可以利用溶液的印刷、涂布等简便的方法来成膜。因此,可以在大面积的基板上一次性容易地形成大量的半导体元件。由此,能够以低成本制造半导体元件、及使用该半导体元件的装置(上述的显示装置、运算元件、存储元件等)。另外,使用半导体薄膜制造半导体元件对于使用半导体元件的装置的薄型化、轻量化也有效。

[0234] [电子设备]

[0235] 另外,本发明的半导体元件也可以用作IC卡、智能卡以及电子标签等电子设备中的运算元件、存储元件。该情况下,它们无论是接触型还是非接触型,均可毫无问题地应用。

[0236] 这些IC卡、智能卡以及电子标签由存储器、脉冲发生器、信号分配器、控制器、电容器等构成,进而具备天线、电池。

[0237] 此外,本发明的半导体元件可以用作传感器,可以应用于气体传感器、生物传感器、血液传感器、免疫传感器、人工视网膜、味觉传感器等各种传感器中。

[0238] [第2实施方式的效果]

[0239] 根据本发明的第2实施方式,能够提供一种迁移率高、在空气中稳定的半导体元件。另外,半导体元件的半导体层不需要真空体系工艺等,能够以低成本且低温工艺进行制造,能够如涂布法或印刷法这样利用非真空体系工艺形成。这样,根据本发明的第2实施方式,可以提供一种能够利用非真空体系工艺制造、能够表现出更高的迁移率的半导体元件。

[0240] 另外,干燥该半导体层的温度的范围优选为20℃以上400℃以下、进一步优选为20℃以上300℃以下、进一步优选为20℃以上200℃以下、最优选为20℃以上150℃以下。通过在半导体形成用的涂布液中混合相对介电常数为2以上的化合物,不需要迄今为止在形成半导体层时所必需的高温烧制,能够利用低温工艺制作半导体层。不需要高温烧制的理由是因为相对介电常数为2以上的化合物可抑制载流子陷阱等。

[0241] 此处,如下所述,分散剂与相对介电常数为2以上的化合物是不同的。

[0242] 作为分散剂的例子,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;溶纤剂、甲基溶纤剂(2-甲氧基乙醇)、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二氧六环、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、十氢化萘(十氢萘)、四氢化萘等烃类;水等。

[0243] 作为半导体层形成用的涂布液中包含的分散剂的含量,从粘度的控制、及对相对介电常数为2以上的化合物的溶解性或分散性进行调整、使涂布液易于处理的方面考虑,优选为0.2质量%以上、优选为5质量%以上。另外,该含量优选为99.8质量%以下、优选为98.5质量%以下。

[0244] 作为半导体层形成用的涂布液中包含的相对介电常数为2以上的化合物的含量,优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上。另外,该含量优选为49.9质量%以

下、进一步优选为40质量%以下。

[0245] 作为半导体层形成用的涂布液中包含的金属氧化物颗粒的含量,优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.5质量%。另外,该含量优选为49.9质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0246] 实施例

[0247] 下面,通过具体的实施例来更详细地说明本发明。

[0248] <评价方法>

[0249] 以下,只要不特别声明,则在25℃、湿度45%的条件下进行评价。

[0250] (1) 平均粒径

[0251] 关于平均粒径,在粒径为1 μm 以上的情况下,使用台式扫描显微镜CarryScopeJCM5100 (JEOL社制造)进行测定。测定合计10点的粒径,将其平均值作为平均粒径。

[0252] 另外,在粒径小于1 μm 的情况下,使用透射型电子显微镜 (TEM) HF-2000 (株式会社Hitachi High-Technologies社制造)进行测定。作为具体的测定方法,以氧化钛分散液TKS201 (锐钛矿型、TAYCA社制造、固体成分33质量%)为例进行说明。首先,将氧化钛分散液稀释至2000倍,对该稀分散液进行超声波分散,对浸渍到网孔中的物质进行冷冻干燥,作为TEM测定用试样。将该氧化钛的TEM测定用试样用TEM放大至570000倍,进行观察。计算出所得到的颗粒图像的像素数,根据以下的式[4]、式[5],由该像素数计算出将各颗粒换算成正圆的直径。

[0253] 正圆换算半径 = (像素数/ π)²... [4]

[0254] 正圆换算直径 = 正圆换算半径 \times 0.22 \times 2... [5]

[0255] 利用上述方法测定合计100点 (现状的点数) 颗粒的正圆换算直径,将其平均值作为平均粒径。

[0256] (2) X射线半峰宽

[0257] 基于X射线衍射的半峰宽使用将CuK α 射线作为X射线源的X射线衍射装置 (XRD) RINT-2500 (株式会社Rigaku社制造) 来进行测定。关于测定用的氧化钛颗粒,在石英基板上在与元件制作时相同的条件下涂布至基板上,从而进行制作。半峰宽通过对氧化钛颗粒进行X射线衍射测定而得到,在晶形为锐钛矿型的情况下,由作为锐钛矿型的氧化钛颗粒的(101)面的峰 (即,在 $2\theta = 24 \sim 26^\circ$ (25° 附近) 出现的峰) 进行测定。另外,在晶形为金红石型的情况下,由作为金红石型的氧化钛颗粒的(110)面的峰 (即,在 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ (27° 附近) 出现的峰) 测定半峰宽。关于实施例中使用的氧化钛颗粒的半峰宽,在锐钛矿型的情况下,AMT400为 0.48° ,AMT600为 0.29° ,TKS201为 1.04° ,P90为 0.60° ,在金红石型的情况下,MT150A为 0.50° 。

[0258] (3) I-V特性 (太阳能电池特性) 的评价

[0259] 使用通过计算机 (ADCMT社制造I-V测定系统) 控制的直流电压·电流源 (6241A、ADCMT社制造)、以及简易型太阳模拟器 (Abet Technologies, Inc社制造) 测定光电势特性,并进行了I-V特性的评价。在光量 (AM1.5G、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) 的检验中使用了BS-500Si系光电二极管检测器 (晶体Si太阳能电池用、分光计器 (株) 社制造、二次基准太阳能电池)。

[0260] 在固定了太阳能电池的状态下进行测定。使用图7对测定试样的具体准备方法进

行说明。首先,将太阳能电池4放置于包覆有绝缘处理材料的金属制夹具5上。在其上依次层叠厚度2mm的硅酮橡胶片3、厚度3mm的石英板2、包覆有绝缘处理材料的金属制夹具1(中心设有为了使光10透过的光透过孔),金属制夹具1、5的相互对置的四角彼此用螺钉9进行了固定。

[0261] 太阳能电池的I-V特性的评价中,按照以光量1sun对太阳能电池进行照射的方式进行调整并测定。在硅晶片侧使用铟和镓合金糊料,将导电胶带或铜带与硅晶片接合。另外,在由氧化钛颗粒构成的层侧使用ITO电极和银糊料,将导电胶带与由氧化钛颗粒构成的层接合。从导电胶带取下I-V测定时的端子。

[0262] 本评价中,求出I-V特性以及 I_{max} 和 V_{max} 。需要说明的是, I_{max} 是指太阳能电池的输出功率达到最大时的电流, V_{max} 是指太阳能电池的输出功率达到最大时的电压。

[0263] 并且,由I-V特性的曲线图计算出短路电流密度、开路电压、填充因子(FF)和光电转换效率。需要说明的是,短路电流密度(I_{sc})是电压为0时的电流密度,开路电压(V_{oc})是电流为0时的电压。

[0264] FF可以由下述式[6]求出。

[0265] $FF = (V_{max} \cdot I_{max}) / (V_{oc} \cdot I_{sc}) \cdots [6]$

[0266] 光电转换效率 η 可以由下述式[7]求出。

[0267] $\eta = (\text{太阳能电池的输出功率}) / 100 \times 100 \cdots [7]$

[0268] 太阳能电池的输出功率可以由下述式[8]求出。

[0269] 太阳能电池的输出功率=短路电流密度×开路电压×FF= $V_{max} \cdot I_{max} \cdots [8]$

[0270] (4) 相对介电常数

[0271] 相对介电常数是指使测定频率为1kHz、测定温度为23℃并利用阻抗法所测定的值。具体地说,使用LCR测量仪(Agilent制4284A的PRECISIONLCR测量仪),根据下述式[9]求出。

[0272] 样品的介电常数=(电极间距离×静电电容)/(电极的面积×真空的介电常数) $\cdots [9]$

[0273] (其中,真空的介电常数为 8.854×10^{-12} (F/m))。

[0274] 在样品为液体的情况下,介电常数如下测定:使用液体测定用的夹具(Agilent制造16452ALIQUID TEST FIXTURE),将电极插入液体中进行测定。

[0275] 在样品为固体的情况下,介电常数如下测定:使用膜测定用的夹具(Agilent制造16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE),在电极板上制作膜,用一个电极夹住,进行测定。

[0276] (5) 层厚

[0277] 半导体层与结合界面层的层厚利用vertscaan2.0(Ryoka Systems Inc.制造)进行测定。关于测定用的半导体层或结合界面层,在与元件制作时同样的条件下涂布至基板上,由此制作。对于这些层,任意测定5处的层厚,计算其平均值,作为平均层厚。

[0278] 关于制作太阳能电池后的半导体层和结合界面层的层厚,通过截面TEM观察或截面SEM观察进行了测定。测定中,利用聚焦离子束(FIB:Focused Ion Beam)法,将太阳能电池的截面切断后进行测定。截面SEM观察方法记载于下述(10)中。

[0279] FIB法中,将以30kV~40kV加速的Ga离子聚焦为 $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$,一边扫描太阳能电池截面一边进行喷溅。作为上述喷溅最外表面的保护膜,蒸镀了碳膜或钨膜。另外,截面

TEM观察进行2处,每1处以等间隔测定了5点层厚。计算合计10点层厚的平均值,作为平均层厚。确认到,由上述截面TEM观察得到的平均层厚与上述层厚测定的结果为大致同等的值。

[0280] (6) 分光灵敏度测定

[0281] 关于分光灵敏度测定,将利用分光器由光源按波长所取出的光照射至太阳能电池,计测由太阳能电池的输出功率。根据入射光强度和输出电流计算出外部量子效率。光源使用氙灯光源(氙灯:Hamamatsu Photonics社制造L2274、灯罩:Hamamatsu Photonics社制造E7536、电源:Hamamatsu Photonics社制造C4263),分光器使用ORIEL社制造GRATING MONOCHROMATOR MODEL77250。作为分光器驱动源,使用SIGMA KOKI社制造的SHOT-204-MS、SGSP-60YAW,作为控制PC,使用富士通社制造的FMV-C8240进行控制。电流使用ADVANTEST社制造的数字静电计TR8652进行测定。需要说明的是,该评价仅对后述实施例5进行。

[0282] (7) 硅氧化膜的膜厚测定方法

[0283] 分析中,通过聚焦离子束加工(FIB加工)将硅薄片化,使用透射电子显微镜(TEM)对截面结构进行直接观察。本次使用的显微镜为FEI社制造的TITAN80-300。

[0284] (8) 简易太阳能电池评价(短路电流密度、开路电压测定)

[0285] 作为氙光源灯,在XEF152S(KenkoTokina Corporation制造)上安装石英光波导,将其用作模拟太阳光的光源。另外,作为直流电压电源装置,利用6241A(ADCMT社制造)计测电压和电流,使其显示于个人电脑上(ADCMT社制造I-V测定系统)。

[0286] 通过本装置进行短路电流的经时变化的测定、各介电常数下的开路电压的测定,取得了透明太阳能电池的发电数据、柔性太阳能电池的发电数据。

[0287] 在固定了太阳能电池的状态下进行测定。利用图7对测定试样的具体准备方法进行说明。首先,将太阳能电池4放置于包覆有绝缘处理材料的金属制夹具5上。在其上依次层叠厚度为2mm的硅酮橡胶片3、厚度为3mm的石英板2、包覆有绝缘处理材料的金属制夹具1(中心设有为了使光10透过的光透过孔),金属制夹具1、5的相互对置的四角彼此用螺钉9进行了固定。

[0288] (9) 迁移率

[0289] 迁移率通过TOF(Time of flight,飞行时间)测定求出。

[0290] 图8中示出TOF装置的示意图。TOF装置是用YAG激光器(355nm、脉冲宽度4~6ns、HOYA-Continuum社制造型号Minilite I)照射光,并测定所激发的电子流动的时间的装置。迁移率通过下述式[10]求出。

$$[0291] \quad \mu = L^2 / V \cdot Tr \text{ (cm}^2/\text{Vs)} \cdots [10]$$

[0292] 运转时间:以Tr表示、电极间距离(膜厚):以L表示、对薄膜施加的电场:以V/L(施加电压/膜厚)表示、迁移率(单位电场、每1秒的电荷的迁移速度):以 μ 表示。

[0293] 更具体地进行说明。如图8所示,将测定单元和负荷电阻 R_L 与直流电源11串联连接。接着,对测定单元照射脉冲激光,利用数字示波器(Tektronix社制造、型号TDS3032)12记录了与载流子迁移相伴的瞬态电流流过负荷电阻 R_L 所导致的电压的时间变化。

[0294] 将数字示波器12的数据导入个人计算机(PC)中,由瞬态电流与时间的log-log图求出运转时间Tr。在载流子迁移率高的情况下,观测到几百ns至几 μ s的时间区域的瞬态电流变化。此时若将负荷电阻 R_L 设定得过大,则有可能被CR时间常数影响而使瞬态电流信号产生变形。因此,在载流子迁移率高的情况下,将负荷电阻 R_L 设为51 Ω 进行测定。此时数字

示波器12上的信号水平弱的情况下,利用电压放大器13将来自负荷电阻 R_L 的信号放大,从而进行测定。

[0295] 载流子的迁移率低的情况下,观测到几百ms至几秒的时间区域的瞬态电流变化。由于在宽频带产生载流子迁移,因而与载流子的迁移率高的情况相比,瞬态电流信号的水平变得非常小(认为光激发所产生的电荷量恒定的情况下,单位时间流动的电荷量为电流,因而为小几位数的信号水平)。在这种情况下,确认瞬态电流信号未产生变形,同时慢慢地增大负荷电阻 R_L ,设定运转时间 T_r 的解析不会因噪音的影响而变得困难的条件下,由此进行了测定。

[0296] 测定在固定了元件的状态下进行。利用图7对测定试样的具体准备方法进行说明。首先,代替太阳能电池4而将半导体元件放置于包覆有绝缘处理材料的金属制夹具5上。在其上依次层积厚度为2mm的硅酮橡胶片3、厚度为3mm的石英板2、包覆有绝缘处理材料的金属制夹具1(中心设有为了使光10透过的光透过孔),金属制夹具1、5的相互对置的四角彼此用螺钉9进行了固定。

[0297] (10) 截面SEM(扫描型电子显微镜)图像

[0298] 将试样切割成适当的尺寸,装载于试样台上后,通过冷却BIB(Broad Ion Beam,宽离子束)加工制作出观察截面。对其进行导电处理,涂布1nm左右的 OsO_4 ,作为显微镜检查用试样。BIB加工使用E-3500(Hitachi High-Technologies)以加速电压4kV来实施。另外,SEM观察使用S-4800(Hitachi High-Technologies株式会社)以加速电压1.0kV来实施。

[0299] (11) 交流阻抗测定

[0300] 利用LCR测量仪6510P(Wayne Kerr社制造)和TOYO Corporation制造的计测·控制软件进行了阻抗测定。以测定频率20~1MHz进行。

[0301] [实施例1]

[0302] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.05g,进行搅拌而制作出混合溶液A。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0303] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液A通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在120°C干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为 $(1.0 \times 0.33) / (1.0 \times 0.33 + 1.05 \times 0.2) \times 100 = 61\ \text{质量}\%$ 。

[0304] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用甲醇超声波清洗5分钟。使清洗后干燥的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有 $4\ \text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧(即,ITO面的相反侧的面)粘贴开有 $2\ \text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0305] [实施例2]

[0306] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.05g,进行搅拌而制作出混合溶液A。另一方面,将带ITO的PET膜

(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0307] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液A通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了含氧化钛层。之后,将含氧化钛层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为61质量%。

[0308] 进而,在该含氧化钛层上,通过旋涂法(2000rpm、30秒)将用2-甲氧基乙醇稀释氰乙基蔗糖而将氰乙基蔗糖的含量调整为1质量%的溶液制膜,将其在 120°C 干燥1分钟。干燥后的氰乙基蔗糖的层的厚度为20nm。

[0309] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用甲醇超声波清洗5分钟。使清洗后干燥的硅晶片与包覆有氰乙基蔗糖的含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使氰乙基蔗糖的层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0310] 该实施例2中,在硅晶片与含氧化钛层之间存在作为结合界面层的氰乙基蔗糖的层。

[0311] [实施例3]

[0312] 在包含平均粒径为14nm的氧化钛颗粒(锐钛矿型、日本AEROSIL社制造、VPTiO₂P90)和盐酸的水分散液(固体成分33质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.05g,进行搅拌而制作出混合溶液B。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0313] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液B通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了含氧化钛层。之后,将含氧化钛层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为 $1.1\ \mu\text{m}$ 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为61质量%。

[0314] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用甲醇超声波清洗5分钟。使清洗后干燥的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0315] [实施例4]

[0316] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液C。另一方面,将带ITO的PET膜(表面电阻 $30\ \Omega/\square$ 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0317] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液C通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为 $0.7\ \mu\text{m}$ 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0318] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。将硅晶片清洗后使其干燥。干燥后立即将该硅晶片和带ITO的PET膜贴合,使含氧化钛层与硅晶片接触。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的

厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0319] [实施例5]

[0320] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液D。将该混合溶液D放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即利用混合溶液D通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.7 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0321] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛层侧。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0322] [实施例6]

[0323] 使平均粒径为30nm的氧化钛颗粒(AMT600、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液E。将该混合溶液E放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即利用混合溶液E通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.8 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0324] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛层侧。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0325] [实施例7]

[0326] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(MT150A、金红石型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液F。将该混合溶液F放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即利用混合溶液F通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.7 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0327] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该

清洗后的带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛层侧。贴合时夹入开有3mmφ的孔的厚9μm的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mmφ的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0328] [实施例8]

[0329] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为6.59质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液G。将该混合溶液G放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500μm、电阻率为3Ω cm的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即利用混合溶液G通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.5μm。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为76质量%。

[0330] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30Ω/□、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛的薄膜侧。贴合时夹入开有4mmφ的孔的厚9μm的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛的薄膜接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mmφ的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0331] [实施例9]

[0332] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液H。将该混合溶液H放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将带ITO的PET膜(表面电阻30Ω/□、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0333] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液H通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.8μm。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0334] 另外,将厚度为500μm、电阻率为3Ω cm的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后使其干燥,干燥后立即将该硅晶片与带ITO的PET膜贴合,使含氧化钛层与硅晶片接触。贴合时夹入开有4mmφ的孔的厚9μm的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mmφ的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0335] [实施例10]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0336] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(MT150A、金红石型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加甘油(相对介电常数:48)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将甘油的含有比例调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液I。将该混合溶液I放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500μm、电阻率为3Ω cm的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍

5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即利用混合溶液I通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.7 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0337] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有3mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0338] [实施例11]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0339] 将相对介电常数为2以上的化合物由氰乙基蔗糖变更为氰乙基聚乙烯醇(相对介电常数:15),除此以外与实施例6同样地制作出太阳能电池4。含氧化钛层的厚度为1.9 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0340] [实施例12]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0341] 将相对介电常数为2以上的化合物由氰乙基蔗糖变更为甘油(相对介电常数:15),除此以外与实施例6同样地制作出太阳能电池4。但是,由于甘油为液体,因而对于甘油溶液,用2-甲氧基乙醇溶剂将甘油的含有比例调整为20质量%后使用。含氧化钛层的厚度为1.6 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0342] [实施例13]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0343] 将相对介电常数为2以上的化合物由氰乙基蔗糖变更为硫代甘油(相对介电常数:132),除此以外与实施例6同样地制作出太阳能电池4。但是,由于甘油为液体,因而对于甘油溶液,用2-甲氧基乙醇溶剂将甘油的含有比例调整为20质量%后使用。含氧化钛层的厚度为1.5 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0344] [实施例14]

[0345] 合成氰乙基化氧化钛。下面,对合成方法进行详细说明。

[0346] 向四口烧瓶中加入乙腈250g、氧化钛(AMT600、TAYCA社制造)25g,在室温进行搅拌。之后,向该四口烧瓶中投入40质量%氢氧化钾水溶液1.3g。将该四口烧瓶的内温控制为50 $^{\circ}\text{C}$,搅拌18小时。将该四口烧瓶内的分散液自然冷却,进行过滤,将过滤物用丙酮、氯仿、庚烷进行清洗。对清洗后的过滤物进行减压干燥,得到氰乙基化氧化钛。对于该氰乙基化氧化钛进行TgDTA测定,结果可知,仅相对于氧化钛,结合了6质量%的有机物。

[0347] 使上述氰乙基化氧化钛颗粒分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液Y。将该混合溶液Y放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 Ωcm 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即利用混合溶液Y通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.2 μm 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为51质量%。

[0348] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛层侧。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,

在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0349] [实施例15]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0350] 使平均粒径为 15nm 的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液 1.0g 中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%) 3.16g ,进行搅拌而制作出混合溶液Z。将该混合溶液Z放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为 $500\mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即使用混合溶液Z通过旋涂法(2000rpm 、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为 $1.3\mu\text{m}$ 。含氧化钛层中的氧化钛的质量%为34质量%。

[0351] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻 $30\ \Omega/\square$ 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将该清洗后的带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面接触含氧化钛的薄膜侧。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛的薄膜接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0352] [实施例16]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0353] 在带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)的ITO面侧,通过旋涂法制作了包含平均粒径为 6nm 的氧化钛颗粒(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)的涂膜。旋涂后将该涂膜在 120°C 干燥10分钟。进而,在由该氧化钛颗粒构成的层上,通过旋涂涂布将氰乙基蔗糖用2-甲氧基乙醇稀释而调整为18质量%的液体,使其在 80°C 干燥30秒。

[0354] 另一方面,对于厚度为 $500\mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片进行了后述的氢氟酸处理。使硅晶片与包覆有由氰乙基蔗糖和氧化钛颗粒构成的层的带ITO的PET膜贴合,制作出层积体。使用该层积体制作出太阳能电池。制作太阳能电池后的由氧化钛颗粒构成的层的厚度为 1200nm ,由氰乙基蔗糖构成的层的厚度为 150nm ,硅层的厚度为 $500\mu\text{m}$ 。

[0355] 贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使结合界面层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0356] “氢氟酸处理”:对上述p型硅晶片进行丙酮清洗而除去晶片表面的污垢,之后在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。之后用甲醇进行清洗。清洗后,将该硅晶片在室温、真空下干燥1小时。

[0357] [实施例17]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0358] 变更成平均粒径为 14nm 的氧化钛颗粒(锐钛矿型、NIPPON AEROSIL社制造、VPTi02P90、固体成分20质量%),除此以外与实施例1同样地制作出太阳能电池。制作太阳能电池后的由氧化钛颗粒构成的层的厚度为 900nm ,由氰乙基蔗糖构成的层的厚度为 150nm ,硅层的厚度为 $500\mu\text{m}$ 。

[0359] [实施例18]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0360] 对于带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$),使用平均粒径为 6nm 的氧化钛颗粒分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%),通过旋涂法制作出

涂膜。旋涂后将该涂膜在120℃干燥10分钟。进而，在由该氧化钛颗粒构成的层上，通过旋涂法（转速为2500rpm）涂布将氰乙基蔗糖用2-甲氧基乙醇稀释而将氰乙基蔗糖（相对介电常数25）的含量调整为18质量%的液体，将其在120℃干燥1分钟。

[0361] 另一方面，对于厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片进行了后述的硝酸处理。进而，仅对成为pn结合面的面进行后述的氢氟酸处理。将硅晶片的进行了氢氟酸处理的面与氰乙基蔗糖的层贴合，制作出太阳能电池。

[0362] 使用图7所示的夹具固定太阳能电池。硅晶片的与电极对置的面侧的氧化硅膜的厚度为2.9nm。另外，氧化钛层的厚度为1500nm，氰乙基蔗糖层的厚度为150nm。

[0363] 贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜（寺冈制作所社制造），仅仅在开有孔的部分使结合界面层与硅晶片接触。进而，在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜，从而制成掩模。由此，制作出太阳能电池4。

[0364] “硝酸处理”：对硅晶片进行丙酮清洗而除去晶片表面的污垢，之后在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟，用超纯水进行清洗。之后，在113℃的热浓硝酸中浸渍10分钟。之后用超纯水进行清洗。

[0365] “氢氟酸处理”：在硅晶片的单侧粘贴保护膜，在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟，用超纯水进行清洗。之后用甲醇进行清洗。

[0366] [实施例19]：使用硅晶片制作太阳能电池

[0367] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液（锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%）1.0g中添加氰乙基蔗糖（相对介电常数：25）溶液（用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%）0.25g，进行搅拌而制作出混合溶液J。另一方面，将带ITO的PET膜（Aldrich社制造、表面电阻60 Ω/\square ）用甲醇清洗后，实施10分钟UV臭氧处理。

[0368] 接着，在该带ITO的PET膜的ITO面侧，使用混合溶液J通过旋涂法（2000rpm、30秒）制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层（含氧化钛层）。之后，将含氧化钛层在120℃干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为0.8 μm 。

[0369] 另外，将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟，进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟，用超纯水进行清洗。清洗后，在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜（寺冈制作所社制造），仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而，在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜，从而制成掩模。由此，制作出太阳能电池4。

[0370] [实施例20]：使用硅晶片制作太阳能电池

[0371] 在包含平均粒径为6m的氧化钛颗粒的水分散液（锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%）1.0g中添加氰乙基蔗糖（相对介电常数：25）溶液（用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%）0.53g，进行搅拌而制作出混合溶液K。另一方面，将带ITO的PET膜（Aldrich社制造、表面电阻60 Ω/\square ）用甲醇清洗后，实施10分钟UV臭氧处理。

[0372] 接着，在该带ITO的PET膜的ITO面侧，使用混合溶液K通过旋涂法（2000rpm、30秒）制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层（含氧化钛层）。之后，将含氧化钛层在120℃干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为0.8 μm 。

[0373] 另外,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0374] [实施例21]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0375] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%) 1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%) 1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液L。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60 Ω/\square)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0376] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液L通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为0.7 μm 。

[0377] 另外,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0378] [实施例22]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0379] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%) 1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%) 1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液M。另一方面,将带ITO的PET膜(GEOMATEC社制造、表面电阻30 Ω/\square)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0380] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液M通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为0.7 μm 。

[0381] 另外,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0382] [实施例23]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0383] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%) 1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基

乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%) 2.02g,进行搅拌而制作出混合溶液N。另一方面,将带ITO的PET膜(GEOMATEC社制造、表面电阻 $30\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0384] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液N通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为 $0.6\ \mu\text{m}$ 。

[0385] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0386] [实施例24]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0387] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%) 1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%) 3.16g,进行搅拌而制作出混合溶液O。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0388] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液O通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为 $0.6\ \mu\text{m}$ 。

[0389] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0390] [实施例25]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0391] 在包含平均粒径为100nm以下的氧化锌颗粒的水分散液(Aldrich社制造、产品号:721077、固体成分50质量%) 1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为40质量%) 0.27g,进行搅拌而制作出混合溶液P。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0392] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液P通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化锌颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化锌层)。之后,将含氧化锌层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的含氧化锌层的厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

[0393] 另外,将厚度为 $500\ \mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。将清洗后干燥的硅晶片与含氧化锌层贴合。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\ \mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化锌层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸

镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0394] [实施例26]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0395] 在包含平均粒径为100nm以下的氧化锌颗粒的水分散液(Aldrich社制造、产品号:721077、固体成分50质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为40质量%)0.82g,进行搅拌而制作出混合溶液Q。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60 Ω /□)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0396] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液Q通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化锌颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化锌层)。之后,将含氧化锌层在120℃干燥10分钟。干燥后的含氧化锌层的厚度为0.4 μ m。

[0397] 另外,将厚度为500 μ m、电阻率为3 Ω cm的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。将清洗后干燥的硅晶片与含氧化锌层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μ m的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化锌层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0398] [实施例27]:使用硅晶片制作太阳能电池

[0399] 在包含平均粒径为100nm以下的氧化锌颗粒的水分散液(Aldrich社制造、产品号:721077、固体成分50质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为40质量%)1.37g,进行搅拌而制作出混合溶液R。另一方面,将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60 Ω /□)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0400] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液R通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化锌颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化锌层)。之后,将含氧化锌层在120℃干燥10分钟。干燥后的含氧化锌层的厚度为0.4 μ m。

[0401] 另外,将厚度为500 μ m、电阻率为3 Ω cm的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。将清洗后干燥的硅晶片与含氧化锌层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μ m的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化锌层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0402] [实施例28]:使用氧化镍制作透明太阳能电池

[0403] 在包含平均粒径为6nm的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)1.0g中添加氰乙基蔗糖(相对介电常数:25)溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液S。另一方面,将带ITO的PET膜(GEOMATEC社制造、表面电阻30 Ω /□)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。

[0404] 接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用混合溶液S通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和氰乙基蔗糖构成的层(含氧化钛层)。之后,将含氧化钛层在120℃干燥10分钟。干燥后的含氧化钛层的厚度为0.7 μ m。

[0405] 另一方面,在带ITO的PET膜(GEOMATEC社制造、表面电阻30 Ω /□)的ITO面侧,利用溅射法(RF磁控溅射、成膜温度为无加热、成膜压力为5mmTorr)将氧化镍成膜为100nm。并且,使制作了含氧化钛层的带ITO的PET膜与成膜有氧化镍的带ITO的PET膜贴合,使氧化镍

与含氧化钛层接触。贴合后,将两侧用聚酰亚胺(KAPTON)胶带固定。将电极直接用鳄鱼夹夹在ITO上,对由氧化镍和含氧化钛层构成的太阳能电池进行了简易太阳能电池评价。

[0406] [实施例29]

[0407] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为4.6质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加PVDF溶液(用NMP溶剂将固体成分调整为4质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液T。将该混合溶液T放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即使用混合溶液T通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为0.2 μm 。

[0408] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0409] [实施例30]

[0410] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基聚乙烯醇溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液U。将该混合溶液U放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即使用混合溶液U通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.5 μm 。

[0411] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0412] [实施例31]

[0413] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液V。将该混合溶液V放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。

[0414] 清洗后立即使用混合溶液V通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.6 μm 。

[0415] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚

9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0416] [实施例32]

[0417] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加甘油溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将甘油含量调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液W。将该混合溶液W放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即使用混合溶液W通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.5 μm 。

[0418] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0419] [实施例33]

[0420] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加硫代甘油溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将硫代甘油含量调整为20质量%)1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液X。将该混合溶液X放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后立即使用混合溶液X通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作了含氧化钛层。含氧化钛层的厚度为1.5 μm 。

[0421] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与含氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0422] [比较例1]

[0423] 在带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60 Ω/\square)的ITO面上,使用包含平均粒径为14nm的氧化钛颗粒(锐钛矿型、日本AEROSIL社制造、VP TiO₂P90)和盐酸的水分散液,通过旋涂法制作了包含氧化钛颗粒的涂膜。旋涂后将该涂膜在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥10分钟。干燥后的由氧化钛颗粒构成的层的厚度为1.1 μm 。

[0424] 进而,在由该氧化钛颗粒构成的层上,通过旋涂法将用2-甲氧基乙醇稀释氰乙基蔗糖而将氰乙基蔗糖的含量调整为0.1质量%的液体成膜,将其在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1分钟。氰乙基蔗糖的层的厚度为20nm。

[0425] 另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用甲醇进行清洗。将清洗

后干燥的硅晶片与由包覆有氰乙基蔗糖的氧化钛颗粒构成的层贴合,制作出太阳能电池。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0426] [比较例2]

[0427] 在带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)的ITO面上,使用包含平均粒径为 14nm 的氧化钛颗粒(锐钛矿型、日本AEROSIL社制造、VP TiO₂P90)和盐酸的水分散液,通过旋涂法制作了包含氧化钛颗粒的涂膜。需要说明的是,旋涂后将该涂膜在 120°C 干燥10分钟。干燥后的由氧化钛颗粒构成的层的厚度为 $1.1\mu\text{m}$ 。

[0428] 另一方面,将厚度为 $500\mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片用甲醇进行清洗。将清洗后干燥的硅晶片与由氧化钛颗粒构成的层贴合,制作出太阳能电池。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0429] [比较例3]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0430] 在厚度为 $500\mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的实施了上述氢氟酸处理的p型硅晶片上,通过旋涂涂布用丙酮稀释氰乙基蔗糖而调整为2质量%的液体,将其在 80°C 干燥30秒。进而,在该氰乙基蔗糖层上通过溅射成膜(基板温度 100°C)制作了氧化钛。在溅射成膜的氧化钛层上将ITO溅射制膜(基板温度 100°C),由此制作了层积体。使用该层积体制作出太阳能电池。制作太阳能电池后的氧化钛层的厚度为 200nm ,由氰乙基蔗糖构成的层的厚度为 20nm ,硅层的厚度为 $500\mu\text{m}$ 。

[0431] [比较例4]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0432] 在带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻 $60\ \Omega/\square$)的ITO面上,使用平均粒径为 6nm 的氧化钛颗粒分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%),通过旋涂法制作了涂膜。旋涂后将该涂膜在 120°C 干燥10分钟。进而,在由该氧化钛颗粒构成的层上,通过旋涂法(转速 2500rpm)涂布用2-甲氧基乙醇稀释氰乙基蔗糖而将氰乙基蔗糖的含量调整为18质量%的液体,将其在 120°C 干燥1分钟。

[0433] 并且,使厚度为 $500\mu\text{m}$ 、电阻率为 $3\ \Omega\ \text{cm}$ 的p型硅晶片与氰乙基蔗糖的层贴合,制作出太阳能电池。使用图7所示的夹具固定太阳能电池。硅晶片的与电极对置的面侧的硅氧化膜的厚度为 0.8nm 。另外,氧化钛层的厚度为 1500nm ,氰乙基蔗糖层的厚度为 150nm 。

[0434] 贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0435] [比较例5]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0436] 将带ITO的PET膜(GEOMATEC社制造、表面电阻 $30\ \Omega/\square$)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用包含平均粒径为 6nm 的氧化钛颗粒的水分散液(锐钛矿型、TAYCA社制造、TKS201、固体成分33质量%)通过旋涂法(2000rpm 、30秒)制作了由氧化钛颗粒构成的层。之后,将该制作的层在 120°C 干燥10分钟。干燥后的氧化

钛层的厚度为0.9 μm 。

[0437] 另外,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,在真空干燥器中保存该硅晶片。将从真空干燥器中取出的硅晶片与含氧化钛层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化钛层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0438] [比较例6]:使用硅晶片制作异质结太阳能电池

[0439] 将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60 Ω/\square)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。接着,在该带ITO的PET膜的ITO面侧,使用包含平均粒径为100nm以下的氧化锌颗粒的水分散液(Aldrich社制造、产品号:721077、固体成分50质量%)通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化锌颗粒构成的层。之后,将该制作的层在120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥10分钟。干燥后的氧化锌层的厚度为0.5 μm 。

[0440] 另外,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。将清洗后干燥的硅晶片与含氧化锌层贴合。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使含氧化锌层与硅晶片接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0441] [比较例7]

[0442] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的氧化钛分散液。将该氧化钛分散液放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在20%氟化铵溶液中浸渍20分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即使用氧化钛分散液通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作出氧化钛层。氧化钛层的厚度为1.5 μm 。

[0443] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻30 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有4mm ϕ 的孔的厚9 μm 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有2mm ϕ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0444] [比较例8]

[0445] 使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的氧化钛分散液。将该氧化钛分散液放置1天后,在即将旋涂前搅拌10秒。另一方面,将厚度为500 μm 、电阻率为3 $\Omega\text{ cm}$ 的p型硅晶片用丙酮清洗5分钟,进而在5%氢氟酸溶液中浸渍5分钟,用超纯水进行清洗。清洗后,立即使用氧化钛分散液通过旋涂法(2000rpm、30秒)在该硅晶片的表面制作出氧化钛层。氧化钛层的厚度为1.5 μm 。

[0446] 接着,将带ITO的PET膜(表面电阻60 Ω/\square 、GEOMATEC社制造)用甲醇清洗后,将带

ITO的PET膜与硅晶片贴合,使ITO面与氧化钛层侧接触。贴合时夹入开有 $4\text{mm}\phi$ 的孔的厚 $9\mu\text{m}$ 的聚酯膜(寺冈制作所社制造),仅仅在开有孔的部分使ITO与含氧化钛层接触。进而,在带ITO的PET膜的PET面侧粘贴开有 $2\text{mm}\phi$ 的孔的铝蒸镀膜,从而制成掩模。由此,制作出太阳能电池4。

[0447] <太阳能电池特性评价>

[0448] 将实施例1~15和比较例1、2、5、8的评价结果示于表1。由该评价结果可知,通过使用相对介电常数为2以上的化合物与金属氧化物颗粒的混合层,确认到太阳能电池的电池特性(性能)大幅提高。

[0449]

[表 1]

	结合界面层	n型半导体层						带ITO的PET膜之前的氢氟酸或氟化铵清洗	太阳能电池特性				
		相对介电常数为2以上的化合物	氧化钛粒径 (nm)	晶形	层厚 (μm)	含氧化钛层中的氧化钛的质量%	含氧化钛层的涂布基板		表面电阻(Ω/□)	短路电流密度 mA/cm ²	开路电压 V	FF	转换效率 %
实施例1	-	有	6	锐钛矿	1	61	ITO	无	60	34.2	0.46	0.19	2.9
实施例2	有	有	6	锐钛矿	1	61	ITO	无	60	34.3	0.44	0.18	2.8
实施例3	-	有	14	锐钛矿	1.1	61	ITO	无	60	33.1	0.40	0.22	2.9
实施例4	-	有	6	锐钛矿	0.7	51	ITO	有	30	36.0	0.56	0.50	10.1
实施例5	-	有	15	锐钛矿	1.7	51	硅	有	30	35.7	0.55	0.67	13.0
实施例6	-	有	30	锐钛矿	1.8	51	硅	有	30	30.7	0.51	0.67	10.4
实施例7	-	有	15	金红石	1.7	51	硅	有	30	36.0	0.53	0.64	11.5
实施例8	-	有	15	锐钛矿	1.5	76	硅	有	30	26.5	0.50	0.61	8.0
实施例9	-	有	15	锐钛矿	1.8	51	ITO	有	30	29.5	0.57	0.70	11.6
实施例10	-	有	15	金红石	1.7	51	硅	有	30	30.5	0.51	0.66	10.3
实施例11	-	有	30	锐钛矿	1.9	51	硅	有	30	31.7	0.55	0.36	6.2
实施例12	-	有	30	锐钛矿	1.6	51	硅	有	30	30.5	0.50	0.52	8.0
实施例13	-	有	30	锐钛矿	1.5	51	硅	有	30	31.4	0.44	0.54	7.4
实施例14	-	有	30	锐钛矿	1.2	51	硅	有	30	35.6	0.49	0.64	11.2
实施例15	-	有	15	锐钛矿	1.3	34	硅	有	30	34.7	0.53	0.57	10.3
比较例1	有	-	14	锐钛矿	1.1	100	ITO	无	60	18.7	0.39	0.23	1.7
比较例2	-	-	14	锐钛矿	1.1	100	ITO	无	60	19.5	0.30	0.21	1.2
比较例5	-	-	6	锐钛矿	0.9	100	ITO	有	60	12.3	0.39	0.20	0.9
比较例8	-	-	15	锐钛矿	1.5	100	硅	有	60	3.6	0.32	0.33	0.3

[0450] 另外,将分光灵敏度的测定结果示于图9。图9的横轴表示入射至太阳能电池的入射光的波长,图9的纵轴表示量子效率(Q.E.)。

[0451] 在图9中,对实施例5中制作的太阳能电池进行了评价的情况为2) p-Si/TiO₂+电介质。另外,为了进行比较,使混合溶液D为下述混合溶液AA,除此以外与实施例5同样地进行制作,对所制作的太阳能电池进行了评价的情况为1) p-Si/TiO₂。

[0452] 如图9所示,在2) p-Si/TiO₂+电介质的情况下,对于1100nm以下的光发电;与此相

对,在1) p-Si/TiO₂的情况下,仅对紫外光发电,在可见光的区域不发电。对于氧化钛,在照射紫外线时表现出光导电性,而运送载流子;但不照射紫外线时,则不运送载流子。因此,在1) p-Si/TiO₂的情况下,在可见光区域无法将光电转换的电流取出。另一方面,在2) p-Si/TiO₂+电介质的情况下,即使在未照射紫外线的区域,氧化钛也运送载流子。由该结果可以确认:相对介电常数为2以上的电介质控制氧化钛颗粒表面的电子状态,即使在可见光区域也可表现出良好的灵敏度。

[0453] 混合溶液AA:使平均粒径为15nm的氧化钛颗粒(AMT400、锐钛矿型、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制作出固体成分为33质量%的分散液。在该氧化钛分散液1.0g中添加2-甲氧基乙醇溶剂1.58g,进行搅拌而制作出混合溶液AA。

[0454] 接着,将实施例16、17和比较例3的各太阳能电池的评价结果示于表2。这些各太阳能电池的单元结构与图4所示的结构大致相同。关于各太阳能电池的I-V特性,按照以光量1sun对各太阳能电池进行照射的方式进行调整并测定。另外,实施例16、17、比较例3均是在硅晶片侧使用铟和镓合金糊料,使导电胶带和硅晶片接合。另外,在由氧化钛颗粒构成的层(氧化钛层)侧使用ITO电极和银糊料,使导电胶带与由氧化钛颗粒构成的层(氧化钛层)接合。从导电胶带取下I-V测定时的端子。

[0455] [表2]

氧化钛的种类	晶形	一次粒径	氧化钛的X射线半峰宽	短路电流密度(mA/cm ²)	开路电压(V)	FF	转换效率(%)
[0456] 实施例16	锐钛矿	6	1.04°	35	0.46	0.31	5
实施例17	锐钛矿	14	0.6°	26	0.41	0.21	2.2
比较例3	-	-	-	1	0.18	0.19	0.04

[0457] 如表2所示,可知:氧化钛颗粒的结晶性在本发明所规定的范围内的体系(即,锐钛矿、金红石)的短路电流密度提高,光电转换效率提高。

[0458] 接着,将实施例18和比较例4的各太阳能电池的评价结果示于表3。这些各太阳能电池的I-V特性的评价中,按照以光量1sun对各太阳能电池进行照射的方式进行调整并测定。另外,实施例18、比较例4中,均在硅晶片侧在晶片的端面涂布少量的铟和镓合金糊料,使导电胶带和硅晶片接合。导电胶带安装到边缘侧。另外,在由氧化钛颗粒构成的层侧在ITO电极上粘贴导电胶带,使用银糊料使ITO电极与导电胶带接合。从导电胶带取下I-V测定时的端子。

[0459] [表3]

	硅氧化膜的厚度(nm)	短路电流密度(mA/cm ²)	开路电压(V)	FF	光电转换效率(%)
[0460] 实施例18	2.9	32.8	0.54	0.33	5.8
比较例4	0.8	30.9	0.5	0.29	4.5

[0461] 如表3所示,可知:在由硅构成的层与电极之间存在厚度为1nm以上的硅氧化膜的情况下,短路电流密度、开路电压、FF提高,光电转换效率提高。

[0462] 接着,将实施例19~24、比较例5的各太阳能电池的评价结果示于表4。它们在同一条件下进行了元件制作、评价。各太阳能电池的I-V特性的评价中,按照以光量1sun对各太

太阳能电池进行照射的方式进行调整并测定。另外,实施例19~24、比较例5中,均在硅晶片侧在晶片的端面涂布少量的铟和镓合金糊料,使导电胶带和硅晶片接合。导电胶带安装到边缘侧。另外,在由氧化钛颗粒构成的层侧在ITO电极上粘贴导电胶带,使用银糊料使ITO电极与导电胶带接合。从导电胶带取下I-V测定时的端子。

[0463]

[表 4]

	n型半导体层					带ITO的PET膜 表面电阻(Ω/\square)	太阳能电池特性			
	相对介电常数为 2以上的化合物	氧化钛 粒径(nm)	晶形	层厚 (μm)	含氧化钛层中的有机 化合物(电介质)的质量%		短路电流密度 mA/cm^2	开路电压 V	FF	转换效率 %
实施例19	有	6	锐钛矿 [*]	0.8	13	60	24.7	0.51	0.29	3.6
实施例20	有	6	锐钛矿 [*]	0.8	24	60	21.7	0.53	0.34	3.9
实施例21	有	6	锐钛矿 [*]	0.7	49	60	30.0	0.58	0.34	6.0
实施例22	有	6	锐钛矿 [*]	0.7	49	30	33.1	0.53	0.47	8.3
实施例23	有	6	锐钛矿 [*]	0.6	55	30	34.5	0.58	0.43	8.5
实施例24	有	6	锐钛矿 [*]	0.6	66	60	31.3	0.52	0.39	6.4
比较例5	—	6	锐钛矿 [*]	0.9	—	60	12.3	0.39	0.20	0.9

[0464] 可知:所混合的相对介电常数为2以上的化合物多时,太阳能电池特性良好。特别是,可知相对介电常数为2以上的有机化合物为10质量%以上至70质量%以下时良好。

[0465] 接着,将实施例25~27、比较例6的各太阳能电池的评价结果示于表5。它们在同一条件下进行了元件制作、评价。各太阳能电池的I-V特性的评价中,按照以光量1sun对各太

太阳能电池进行照射的方式进行调整并测定。另外,实施例25~27、比较例6中,均在硅晶片侧在晶片的端面涂布少量的铟和镓合金糊料,使导电胶带和硅晶片接合。导电胶带安装到边缘侧。另外,在由氧化钛颗粒构成的层侧在ITO电极上粘贴导电胶带,使用银糊料使ITO电极与导电胶带接合。从导电胶带取下I-V测定时的端子。由本结果可以确认:即使在使用氧化锌作为半导体的情况下,作为复合物的性能也提高。由此可知,本技术不限于特定的氧化物,是具有通用性的技术。可知:即便是氧化锌体系,相对介电常数为2以上的有机化合物为10质量%以上至60质量%以下时,太阳能电池特性良好。

[0466]

[表 5]

	n型半导体层				带 ITO 的 PET 膜 表面电阻(Ω/\square)	太阳能电池特性			
	相对介电常数为2以上的化合物	氧化锌粒径(nm)	层厚(μm)	含氧化锌层中的有机化合物(电介质的质量%)		短路电流密度 mA/cm^2	开路电压 V	FF	转换效率 %
实施例25	有	100以下	0.5	17.8	60	28.6	0.40	0.39	4.5
实施例26	有	100以下	0.4	39.6	60	28.9	0.48	0.59	8.1
实施例27	有	100以下	0.4	52.3	60	35.3	0.51	0.42	7.5
比较例6	—	100以下	0.5	0	60	17.8	0.25	0.24	1.0

[0467] <简易太阳能电池评价(透明太阳能电池)>

[0468] 使用上述评价体系(即,将贴合的太阳能电池用于上述的简易太阳能电池评价装置),确认到实施例28的透明太阳能电池能作为电池而驱动。

[0469] 图10的(a)和(b)是实施例28中制成的太阳能电池的发电的评价结果、和示出该太

太阳能电池为透明太阳能电池的照片图。图10的横轴表示模拟太阳光的照射时间,纵轴表示由太阳能电池输出的电流值,是每隔一定时间重复光照射的开(ON)和关(OFF)的结果。

[0470] 如图10的(a)所示,可知:实施例28的太阳能电池虽然透明,但可发电。另外,图10的(b)所示的照片图是实际地拍摄了实施例28的太阳能电池而得到的,可知透过太阳能电池能够明确地看到放在太阳能电池下的纸上所写的文字(即,透明)。另外,本太阳能电池是由膜制作的,成为柔性太阳能电池。例如,确认到即使以35°的角度弯曲5次,也可发电。

[0471] <简易太阳能电池评价(短路电流密度的经时变化)>

[0472] 将短路电流密度的经时变化的测定结果示于图11。图11的横轴表示开始模拟太阳光的照射后的经过时间,纵轴表示短路电流密度。在图11中,对实施例5中制作的太阳能电池进行评价的是2) 氰乙基蔗糖。另外,使用硫代甘油作为相对介电常数为2以上的化合物,除此以外利用与实施例5相同的方法制作太阳能电池,对该太阳能电池进行评价的是3) 硫代甘油。另外,为了进行比较,仅将氧化钛分散于2-甲氧基乙醇中,将33质量%的分散液涂布至硅晶片上,除此以外利用与实施例5相同的方法制作太阳能电池,对该太阳能电池进行评价的是1) 无电介质。

[0473] 在1) 无电介质的情况下,确认到:虽然刚开始光照射后短路电流密度增加,但之后随着时间经过,短路电流密度减少,最终接近0。与此相对,在2) 氰乙基蔗糖和3) 硫代甘油的情况下,除了刚开始光照射后以外,未确认到短路电流密度的减少。即使将氰乙基蔗糖变化为甘油,也确认到该现象。推测这是因为,仅在氧化钛的情况下,载流子会因缺陷或周围的氧的影响而失活,与此相对,若使用相对介电常数为2以上的电介质,则可以抑制这些影响。由该结果确认到:如实施例5这样导入了电介质的体系(氰乙基蔗糖、硫代甘油)中,短路电流密度基本上没有经时变化,可以制作更稳定的太阳能电池。

[0474] <简易太阳能电池评价(短路电流密度和开路电压)>

[0475] 将实施例29~33和比较例7的短路电流密度和开路电压的值示于表6。

[0476] [表6]

	电介质	相对介电常数	短路电流密度 mA/cm ²	电压 V
实施例29	PVDF	8	33	0.44
[0477] 实施例30	氰乙基聚乙烯醇	15	30	0.49
实施例31	氰乙基蔗糖	25	36	0.52
实施例32	甘油	48	34	0.5
实施例33	硫代甘油	132	35	0.45
比较例7	无(空气)	1	0.2	0.34

[0478] 另外,图12是对表6所示的电介质的相对介电常数与太阳能电池的开路电压的关系进行作图的图。图12的横轴表示相对介电常数,纵轴表示开路电压。如图12所示,可知:相对介电常数为3以上200以下时,开路电压升高。此外,相对介电常数为10以上50以下时,开路电压达到最大。开路电压是起因于载流子的再结合的值,在相对介电常数为3~200时可以期待再结合抑制效果。

[0479] <迁移率测定>

[0480] [实施例34]

[0481] 首先,使氧化钛AMT400(TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制备出33质量%的

氧化钛分散液。接着,将蔗糖与2-甲氧基乙醇混合,制作出20质量%的溶液。相对于氧化钛分散液1g加入上述溶液2.01g,搅拌10分钟。搅拌后静置1天,得到涂布液。

[0482] 将带ITO的玻璃基板(10 Ω/□)用丙酮清洗后,进行UV臭氧处理。对该带ITO的玻璃基板的两侧粘贴2层KAPTON胶带(厚50μm),作为护边。将上述涂布液滴加至带ITO的玻璃基板的ITO面侧,用玻璃棒沿着护边展开而制膜,之后在室温下使溶剂干燥。之后,以加热板在120℃干燥2分钟,得到具有半导体层的ITO基板。

[0483] 接着,对阻挡层的制作进行说明。计量50mg乙酸钠(Aldrich社制造含有38.8质量%乙酰基、平均Mn=30000),向其中加入2-甲氧基乙醇使其为1g,制备出5质量%的溶液。使用上述溶液,在带ITO的PET基板(Aldrich社制造60 Ω/□品)的ITO面侧通过旋涂法(2000rpm、30秒)进行了制膜。旋涂后,将该带ITO的PET基板放置于加热板,在80℃进行20秒的干燥。乙酸钠的膜厚为232nm。

[0484] 将具有半导体层的ITO基板与具有阻挡层的ITO基板贴合,用铝板固定,得到元件。

[0485] [实施例35~37]

[0486] 代替蔗糖而使用表7中记载的有机化合物,除此以外利用与实施例30相同的方法得到元件。

[0487] [实施例38]

[0488] 首先,使氧化钛AMT400(TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,制备出33质量%的氧化钛分散液。接着,将甘油与2-甲氧基乙醇混合,制作出20质量%的溶液。相对于氧化钛分散液1g加入上述溶液1.601g,搅拌10分钟。搅拌后静置1天,得到涂布液。

[0489] 将带ITO的玻璃基板(10 Ω/□)用丙酮清洗后,进行UV臭氧处理。对该带ITO的玻璃基板的两侧粘贴2层KAPTON胶带(厚50μm),作为护边。将上述涂布液滴加至带ITO的玻璃基板的ITO面侧,用玻璃棒沿着护边展开而制膜,之后在室温下使溶剂干燥。之后,将带ITO的玻璃基板放置于加热板,在120℃干燥2分钟,得到具有半导体层的ITO基板。

[0490] 接着,对阻挡层的制作进行说明。计量30mg聚苯乙烯(ACROS ORGANIC社制造),向其中加入甲苯使其为1g,制备出3质量%溶液。使用上述溶液,在带ITO的PET基板(Aldrich社制造60 Ω/□品)的ITO面侧通过旋涂法(2000rpm、30秒)进行了制膜。旋涂后,将该带ITO的PET基板放置于加热板,在80℃进行20秒的干燥。聚苯乙烯的膜厚为217nm。

[0491] 将具有半导体层的ITO基板与具有阻挡层的ITO基板贴合,用铝板固定,得到元件。

[0492] [实施例39]

[0493] 代替甘油而使用硫代甘油,除此以外利用与实施例38相同的方法得到元件。

[0494] [比较例9]

[0495] 涂布液仅由氧化钛分散液构成,除此以外利用与实施例34相同的方法得到元件。阻挡层使用了乙酸钠。

[0496] <迁移率的评价>

[0497] 使用实施例34~39、比较例9的各元件测定与实施例34~39对应的运转时间(Tr),测定的图示于图15~图20,测定与比较例9对应的Tr,测定的图示于图21。在图15~21的各图中,横轴以经过时间(时间、单位为秒(s))的对数表示,纵轴以光电流(光电流、单位为毫安(mA))的对数表示。由这些Tr进行迁移率的评价。将其结果示于表7。由表7可知,本发明人发现,通过在氧化钛分散液中混合有机化合物会使迁移率提高。由本结果可知,通过混合相

对介电常数为3以上200以下的有机化合物会使迁移率提高。进而得到在相对介电常数为10以上50以下时迁移率最高的结果。根据本结果,本发明在半导体元件中也有效,适合于晶体管元件等。另外,在太阳能电池中还与串联电阻的减少等有关,因而是有效的。

[0498]

[表 7]

	氧化钛分散液 (33质量%)	有机化合物(20质量%)		阻挡层	氧化钛/电介质复合物膜 膜厚(μm)	迁移率 (cm^2/Vs)
		样品名	量(g)			
实施例34	1g	蔗糖	2.01	3	24.8	5.2E-06
实施例35	1g	氰乙基聚乙烯醇	1.396	15	19.1	8.4E-04
实施例36	1g	氰乙基支链淀粉	1.599	19	52.9	4.5E-03
实施例37	1g	氰乙基蔗糖	1.561	25	44.4	1.7E-02
实施例38	1g	甘油	1.601	48	44.5	2.0E-05
实施例39	1g	硫代甘油	1.58	132	21.4	3.1E-07
比较例9	1g	-			10.6(仅氧化钛)	6.2E-08

[0499] [实施例40]柔性太阳能电池

[0500] 将p型硅晶片(3 Ω cm)在研钵中于乙醇溶剂中粉碎。搅拌由此得到的液体,一边除去初期沉降的大颗粒,一边用网孔为37 μm 的尼龙网过滤该液体,得到37 μm 以上150 μm 以下的硅颗粒(过滤物)。相对于该硅颗粒加入3倍量的甘油/乙醇溶液(甘油为20质量%),搅拌5分钟而得到涂布液。在SUS箔上滴加上述涂布液,使用玻璃棒涂布展开。之后,将该涂布展开的

涂布液在150℃加热3分钟,将乙醇除去。接着,将氰乙基聚乙烯醇20质量%(2-甲氧基乙醇)涂布至由硅颗粒和甘油构成的膜上,在150℃加热1分钟,将2-甲氧基乙醇除去。除去该2-甲氧基乙醇后的膜的总膜厚为500μm。

[0501] 接着,在氧化钛分散液(TAYCA社制造、TKS201、33质量%)1g中加入氰乙基蔗糖溶液(用2-甲氧基乙醇溶剂将固体成分调整为20质量%)1.58g,搅拌而制作出涂布液BB。将带ITO的PET膜(Aldrich社制造、表面电阻60Ω/□)用甲醇清洗后,实施10分钟UV臭氧处理。接着,在实施了该UV臭氧处理的PET膜的ITO面侧,使用涂布液BB通过旋涂法(2000rpm、30秒)制作了由氧化钛颗粒和电介质构成的层。之后,将该PET膜在120℃退火10分钟,从所制作的层中除去2-甲氧基乙醇和水。

[0502] 接着,按照硅颗粒侧的电介质面与氧化钛和电介质的复合膜对置的方式贴合了PET膜。用KAPTON胶带对贴合后的物质进行固定。重复5次以35度的角度弯曲该元件的试验,利用简易太阳能电池评价对有无光照射时的电流值变化进行了测定。光照射区域以1.2cm²进行测定。将其测定结果示于图22。图22的横轴表示模拟太阳光的照射时间,纵轴表示由太阳能电池输出的电流值,是每隔一定时间重复光照射的开(ON)和关(OFF)的结果。由图22可知,即使进行了弯曲试验也能发电。

[0503] <SEM图像>

[0504] 将实施例21的含氧化钛层的截面SEM照片示于图13。图13的(b)是对图13的(a)的一部分进行放大的照片。如图13的(a)和(b)所示,确认到:在含氧化钛层中,电介质和氧化钛颗粒整齐地(即,大致均匀地)分散。

[0505] <交流阻抗测定>

[0506] 用图9的夹具夹住实施例31的元件和比较例7的元件,在该状态下以1V的电压进行光照射(1SUN),同时进行交流阻抗测定,将所得到的科尔-科尔图示于图14。图14的(b)是对图14的(a)的一部分(A的部分)进行放大的图。在图14的(a)和(b)中,横轴表示实数的阻抗(Z'),纵轴表示虚数的阻抗(Z'')。由图14所示的结果可知,实施例31的元件(TiO₂复合物)的电阻为 $8.9 \times 10^2 \Omega$,与此相对,比较例7的元件(TiO₂)为 $8.2 \times 10^4 \Omega$ 。通过导入与电介质的复合物层,与氧化钛层相比电阻降低。

[0507] <模拟>

[0508] 在半导体中使用氧化钛,在其周边使用模拟对变化电介质的介电常数时的电子状态进行解析。解析方法如下:利用簇模型,使用Gaussian09,在具有各种介电常数的溶剂存在下进行了分子轨道计算。在氧化钛的簇模型的制作中,使用锐钛矿晶体的CIF(Crystallographic Interchange FILE,晶体交换文件)形式的文件,对于锐钛矿的晶胞,将a轴方向3晶胞、b轴方向3晶胞、c轴方向1晶胞的大小的簇模型用于计算。对于具有各种介电常数的溶剂存在下的电子状态的研究,利用指定了各种溶剂的PCM(极化连续模型:polarizable continuum models),通过使用RHF/3-21G法的单点能计算来进行。对于这些计算结果,利用Mulliken密度解析进行了状态密度(Density of states,DOS)谱图的计算。

[0509] 将其结果示于图23、图24。图23的(a)是示出在氧化钛的周边存在相对介电常数为1的电介质时的状态密度的曲线图,横轴表示能量(eV),纵轴表示状态密度(DOS)。图23的(b)示出相对介电常数为1的环境下的氧化钛的晶体中的HOMO的状态,图23的(c)示出相对介电常数为1的环境下的氧化钛的晶体中的LUMO的状态。另外,图24的(a)是示出在氧化钛

的周边存在相对介电常数为25.6的电介质时的状态密度的曲线图,横轴表示能量(eV),纵轴表示状态密度。图24的(b)示出相对介电常数为25.6的环境下的氧化钛的晶体中的HOMO的状态,图24的(c)示出相对介电常数为25.6的环境下的氧化钛的晶体中的LUMO的状态。

[0510] 另外,图25是示出各介电常数的HOMO-LUMO的能级的曲线图。图25的横轴表示相对介电常数,纵轴表示能级。在图23的(a)中LUMO的能级离散,与此相对,在图24的(a)中LUMO的能级集中。这意味着,电介质的相对介电常数为25.6时,电子易于迁移。另外,由图25可知,相对介电常数为20~30时带隙变宽,显示出更接近氧化钛的能级,处于稳定化。

[0511] <ESR测定>

[0512] 使用E-500 (Buruker社制造)进行了ESR测定。关于测定温度,在硅系时以108K进行,在氧化钛系时以100K进行。

[0513] 对硅系样品进行说明。对于硅颗粒来说,将p型硅晶片(3Ω cm)在研钵中于乙醇溶剂中粉碎。搅拌由此得到的液体,一边除去初期沉降的大颗粒,一边用网孔为37μm的尼龙网过滤该液体,得到37μm以上150μm以下的硅颗粒(过滤物)。将该硅颗粒在150℃加热2分钟,将乙醇除去。将其作为样品1。接着将上述硅颗粒混合至甘油/乙醇混合液(重量比1/4)中。接着,将混合了该硅颗粒的液体在150℃干燥2分钟,使乙醇挥发,制作出硅与甘油(电介质)的混合体。将其作为样品2。将样品1和样品2的ESR的结果示于图26。图26的横轴表示电磁波的强度(G),纵轴表示信号强度。

[0514] 关于图26的测定结果,用所测定的样品量进行换算,由图26的峰的二重积分计算出硅的自由基量。由该计算结果可以确认:在将样品1的自由基量设为1的情况下,样品2的自由基量为0.86,通过混合电介质,缺陷量降低。

[0515] 对氧化钛系样品进行说明。使氧化钛(AMT400、TAYCA社制造)分散于2-甲氧基乙醇中,利用浇铸法在石英基板上成膜。将其作为样品3。接着,将氰乙基蔗糖(电介质)溶解于2-甲氧基乙醇中,制作20质量%的溶液,与氧化钛的2-甲氧基乙醇进行了混合(按照氰乙基蔗糖与氧化钛的比例以重量比计为49:51进行混合)。利用浇铸法在石英基板上将该混合液成膜。将其作为样品4。将样品3和样品4的ESR的结果示于图27。图27的横轴表示电磁波的强度(G),纵轴表示信号强度。

[0516] 关于图27的测定结果,用所测定的样品量进行换算,由图27的峰的二重积分计算出钛和氧的自由基量。由该计算结果可以确认:在将样品3的自由基量设为1的情况下,样品4的自由基量是Ti³⁺为0.35、氧为0.34,通过混合电介质,缺陷量降低至3成左右。由本结果可知,本技术作为半导体颗粒的缺陷降低技术对半导体元件是有效的。缺陷降低是晶体管、太阳能电池元件、二极管元件等所有共通的技术课题,证明了本技术为能够降低该缺陷的技术。

[0517] <暗处的电流-电压特性>

[0518] 使用简易太阳能电池评价装置,对光照射前的电流电压特性进行了评价。将测定结果示于图28。在图28的(a)中,1)是由硅/氧化钛构成的元件的测定结果。在图28的(b)中,2)是硅/氧化钛+电介质(实施例6)的测定结果。1)的元件如下制作:将实施例6的混合溶液E替换为氧化钛分散液(AMT600、TAYCA社制造),除此以外利用相同的方法进行制作。

[0519] 以这些太阳能电池为代表,(A)在无光照射条件下测定电流-电压特性,接着,(B)在光照射下测定电流-电压特性,之后,(C)在无光照射条件下测定电流-电压特性。其结果,

1) 的元件在 (A) 和 (C) 的情况下电流不流动, 仅在 (B) 的情况下电流流动; 与此相对, 2) 的元件在 (A) 的情况下电流不流动, 但在 (C) 的情况下电流流动。即, 1) 的元件仅在 (B) 的情况下电流流动, 2) 的元件在 (B) 和 (C) 的情况下电流流动。该结果暗示, 通过与电介质形成复合物, 一旦照射光, 则氧化钛层的导电性就会得以表现。

[0520] <FTIR (傅里叶变换红外分光光度计) 的评价>

[0521] 利用 FT/IR-4200 (日本分光株式会社制造) 测定氧化钛与氰乙基蔗糖的复合膜, 评价了是否存在有机物 (氰乙基蔗糖) 的分解。关于膜的制作方法, 与实施例 5 同样地进行制作。关于测定, 在照射模拟太阳光前和照射 30 分钟后、照射 90 分钟后这 3 点进行测定。其结果, 在 IR 上, 通过 30 分钟、90 分钟的光照射, 来自有机物的峰未发现变化。由此可以确认, 有机物未因光而发生分解。

[0522] <其它>

[0523] 本发明不限于以上记载的第 1、第 2 实施方式及实施例 1~40。可以基于本领域技术人员知识对第 1、第 2 实施方式及实施例 1~40 进行设计的变更等, 另外, 也可以将第 1、第 2 实施方式及实施例 1~40 任意地组合, 进行了这种变更等的方式也包括在本发明的范围中。

[0524] 工业实用性

[0525] 根据本发明, 可以提供一种例如能够利用印刷法进行制作的低成本的半导体元件, 并且可以提供迁移率提高的元件。另外, 通过具备适合用于太阳能电池的半导体层, 可以提供发电效率优异的太阳能电池。此外, 根据本发明, 可以提供一种发电效率优异且低成本的太阳能电池。

[0526] 符号的说明

[0527] 5 金属制夹具

[0528] 2 石英板

[0529] 3 硅酮橡胶片

[0530] 9 螺钉

[0531] 4、100、200、300 太阳能电池

[0532] 11 直流电源

[0533] 12 数字示波器

[0534] 13 电压增幅器

[0535] 51、56 金属氧化物颗粒

[0536] 52 相对介电常数为 2 以上的化合物 (电介质)

[0537] 110、210、310 基板

[0538] 120、220、320 阳极层

[0539] 130、230 第二半导体层

[0540] 140、240 第一半导体层

[0541] 150、250、350 阴极层

[0542] 260 结合界面层

[0543] 330 p 型半导体层

[0544] 340 n 型半导体层

- [0545] 400 半导体元件
- [0546] 410 基板
- [0547] 420 栅极
- [0548] 430 绝缘层
- [0549] 440 源极
- [0550] 450 漏极
- [0551] 460 半导体层

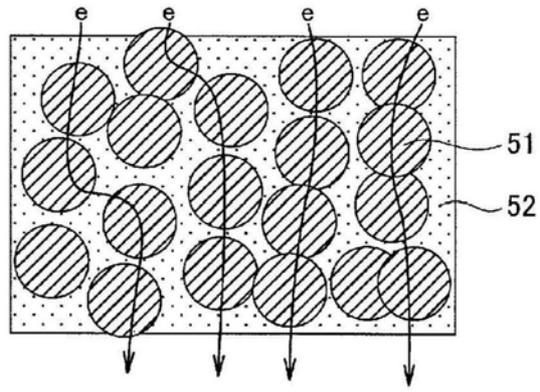


图1

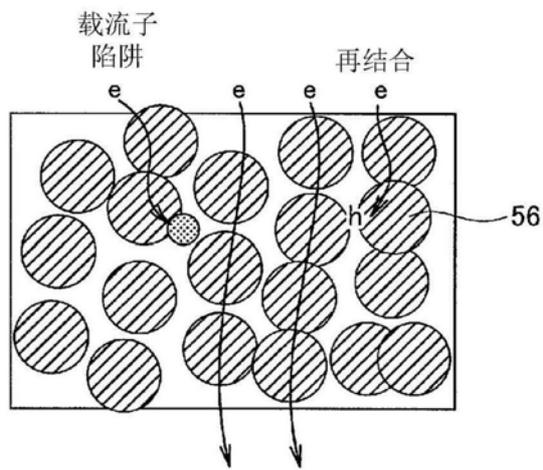


图2

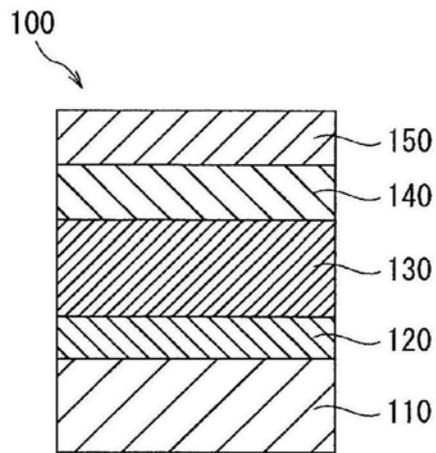


图3

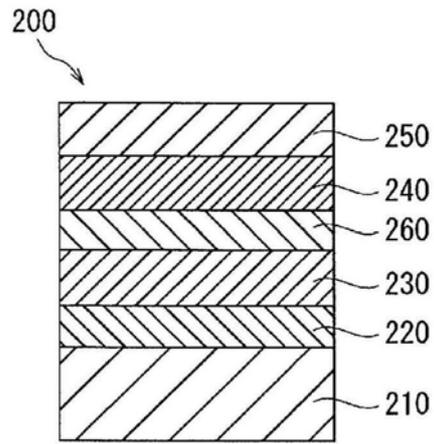


图4

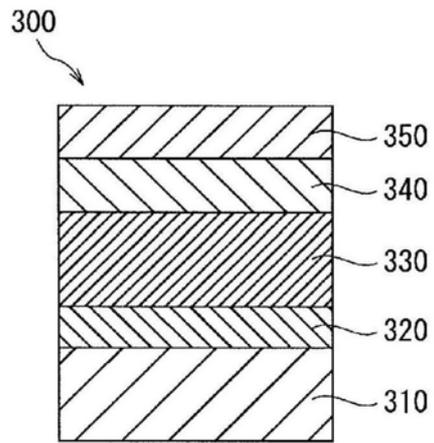


图5

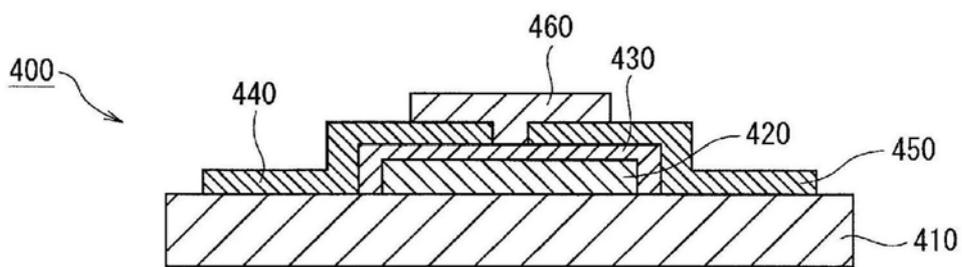


图6

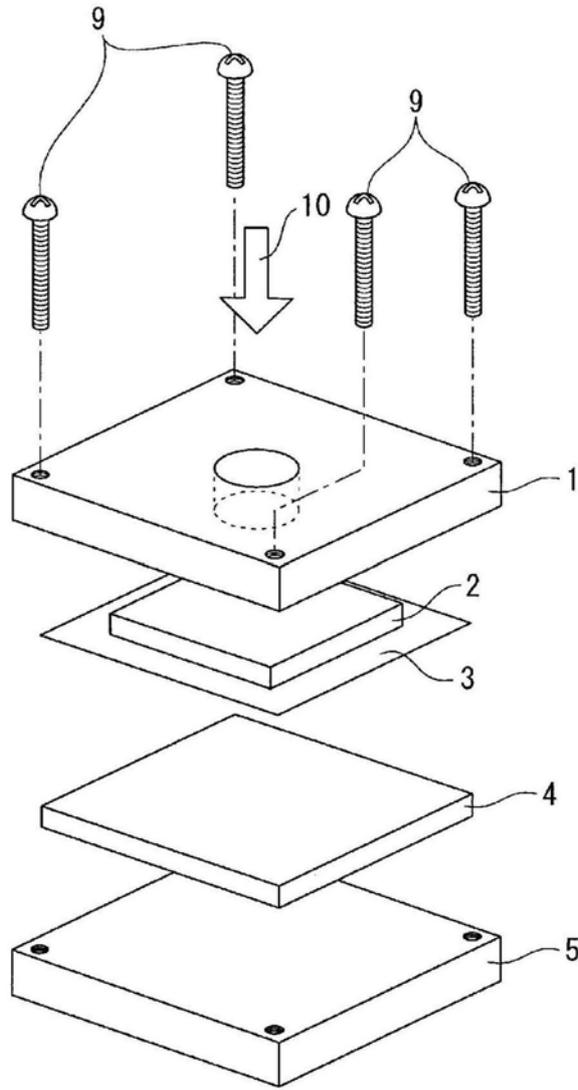


图7

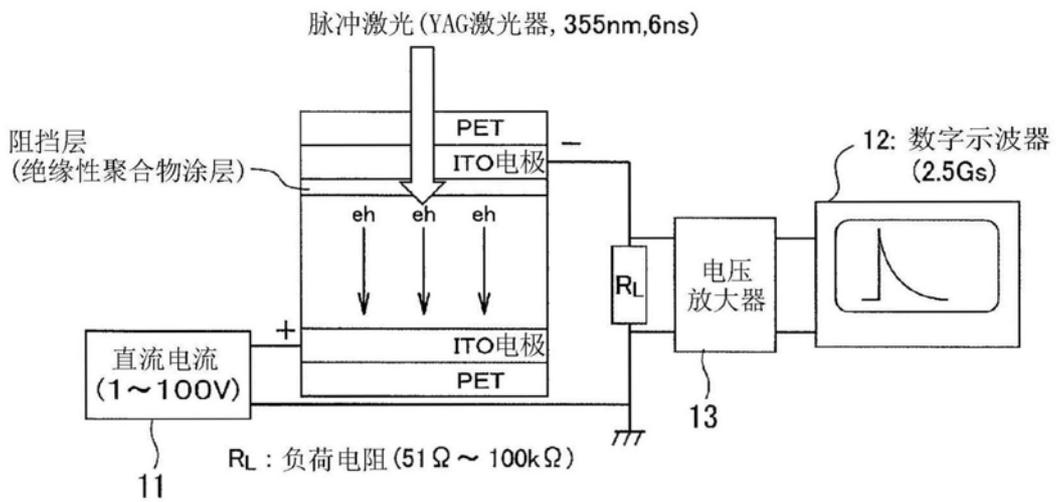


图8

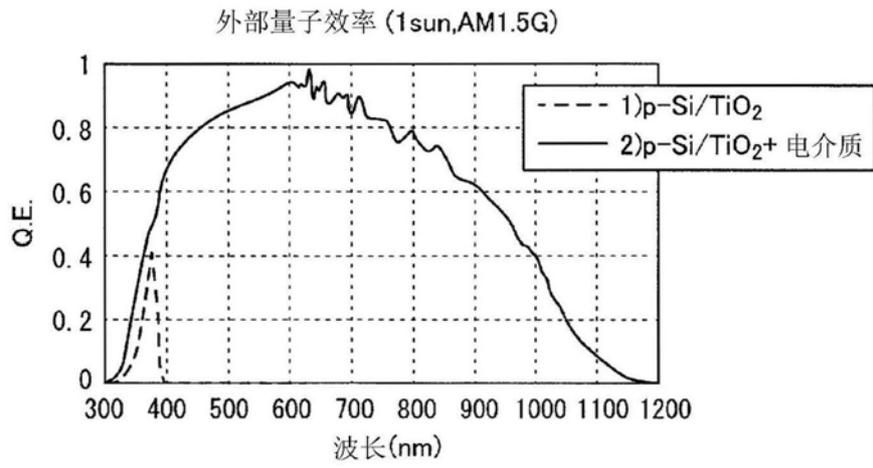
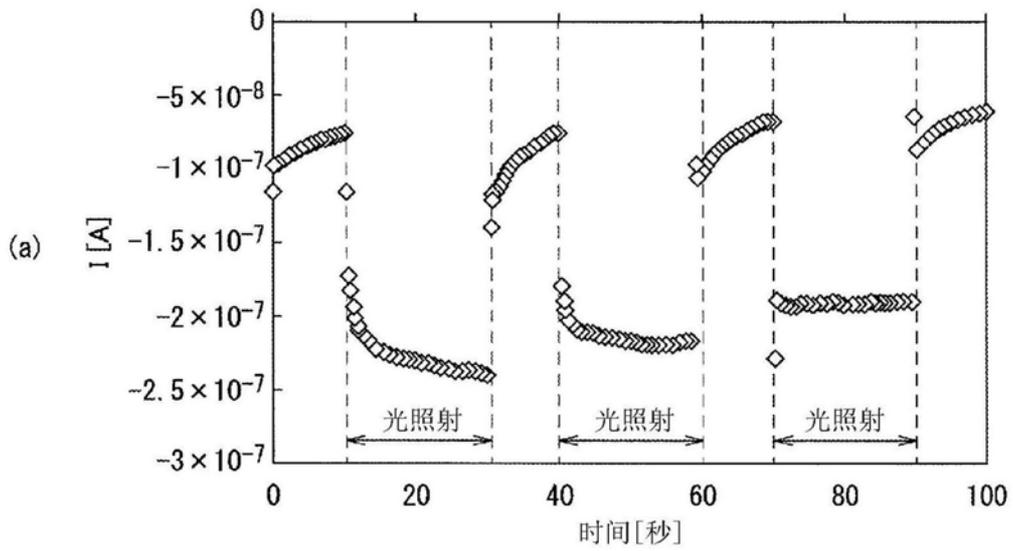


图9



(b)



图10

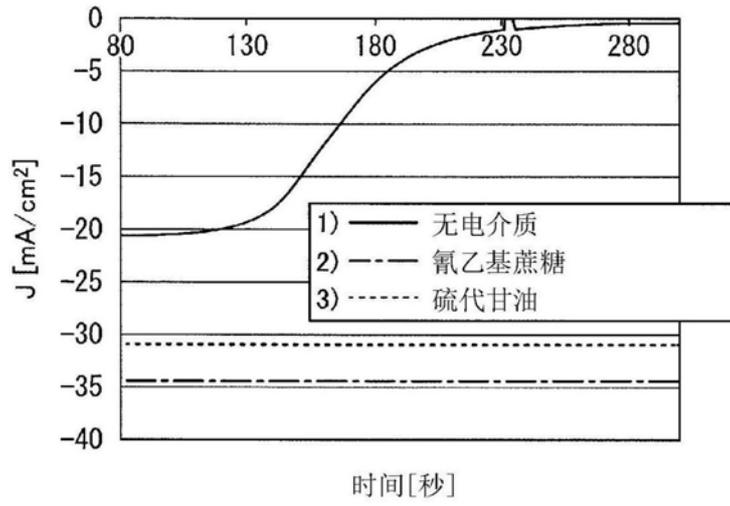


图11

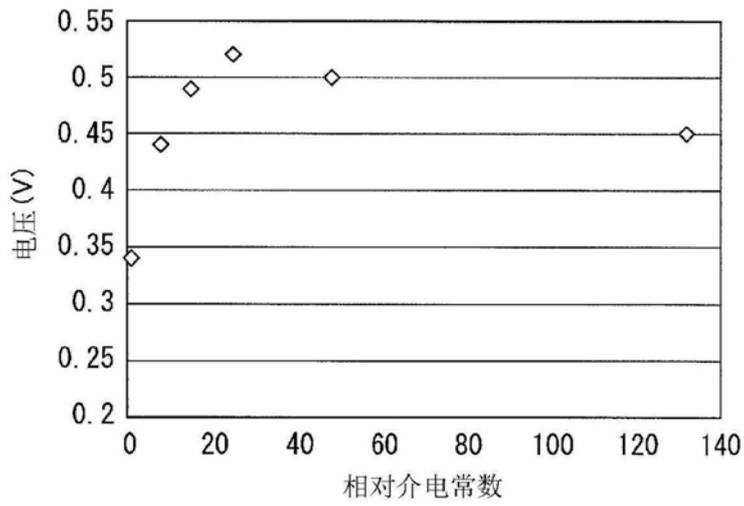
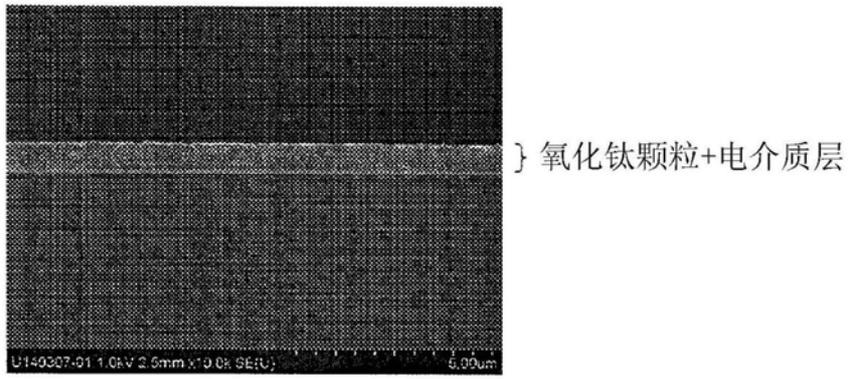
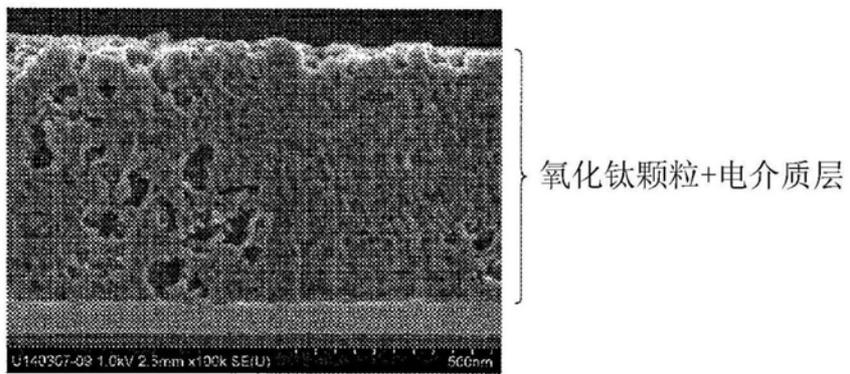


图12



(a)



(b)

图13

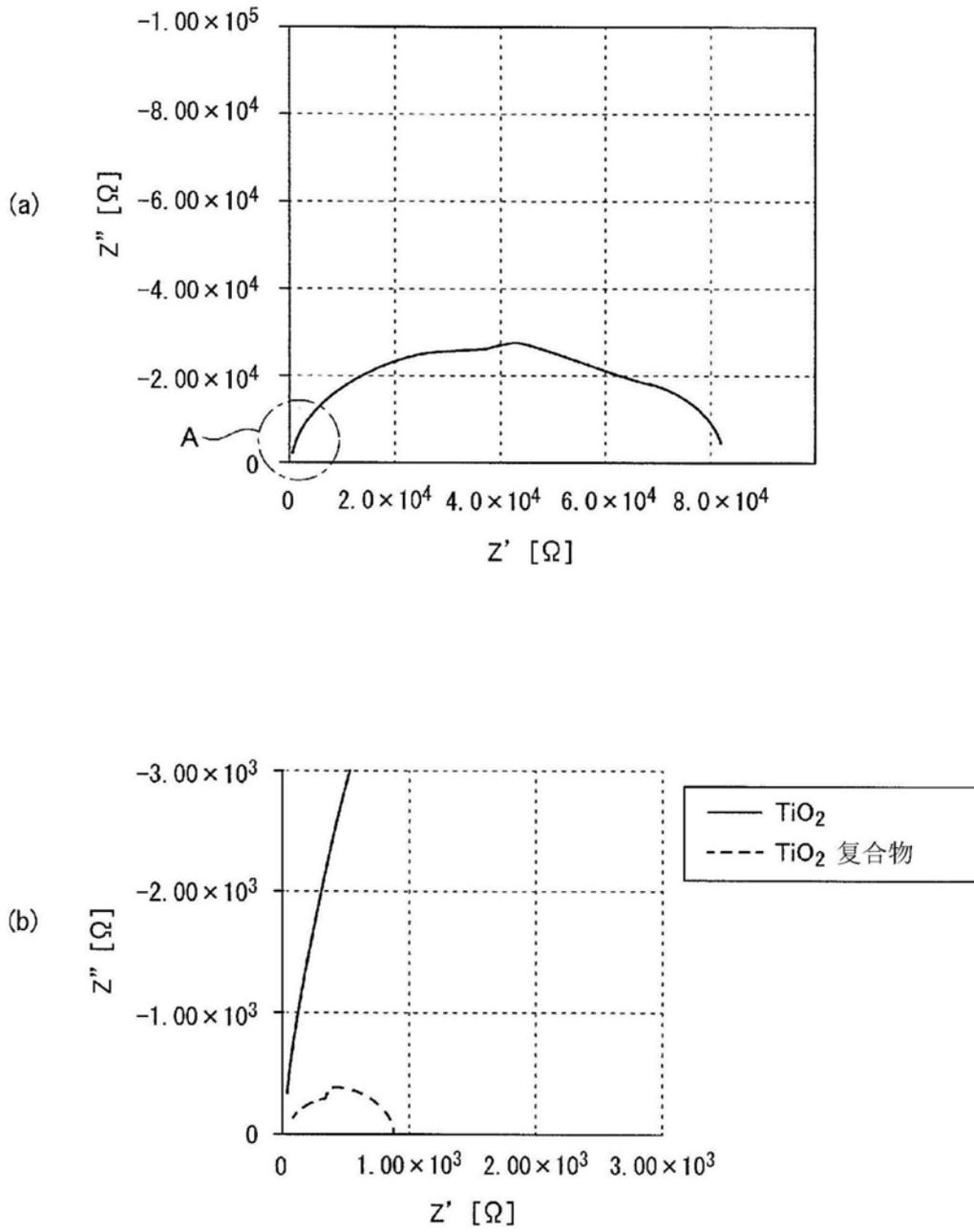


图14

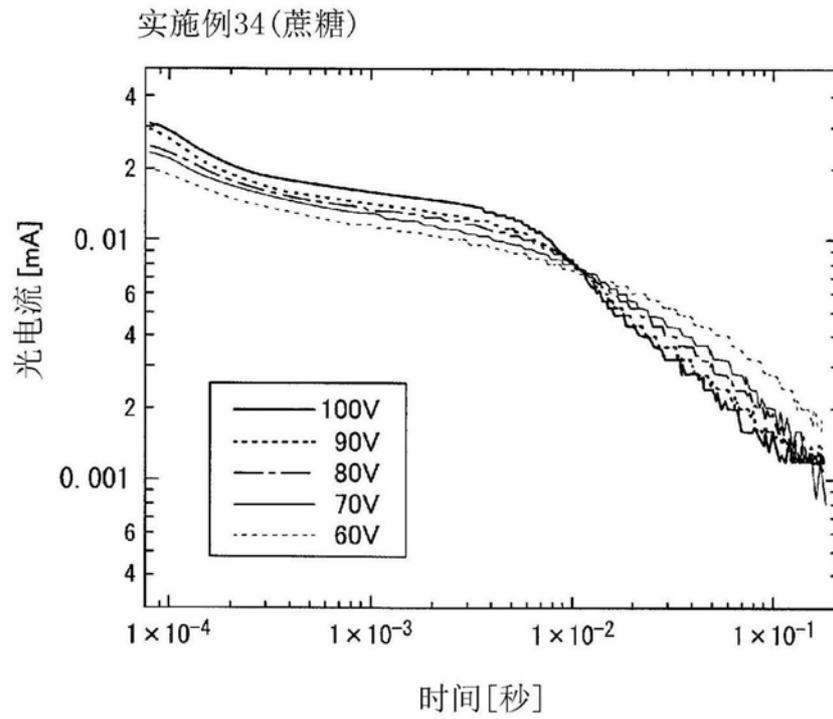


图15

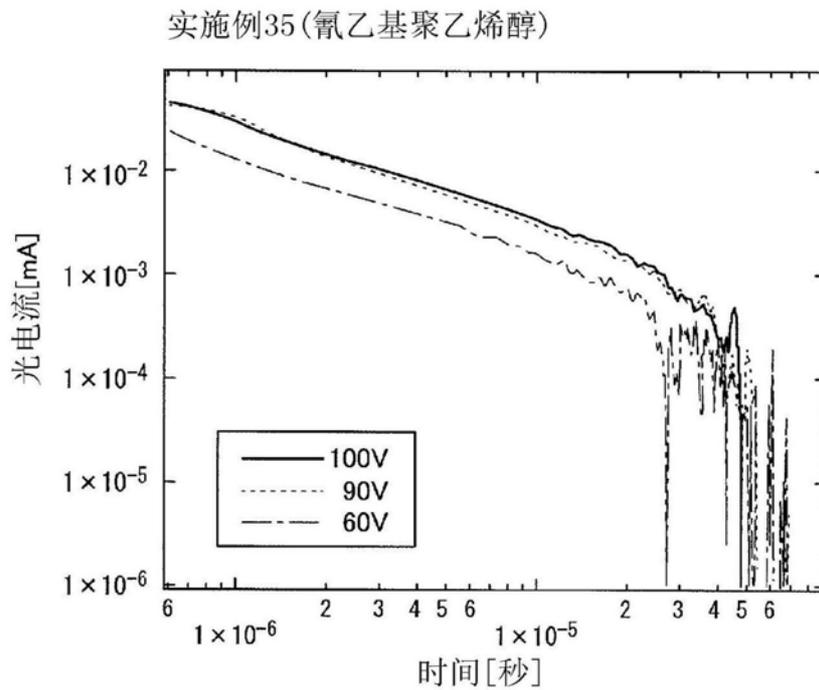


图16

实施例36(氰乙基支链淀粉)

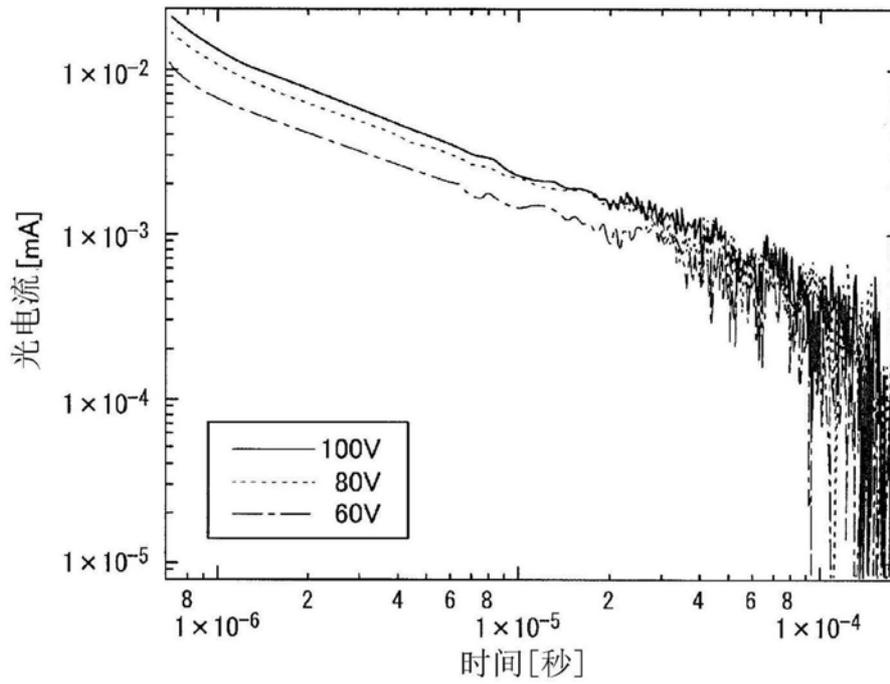


图17

实施例37(氰乙基蔗糖)

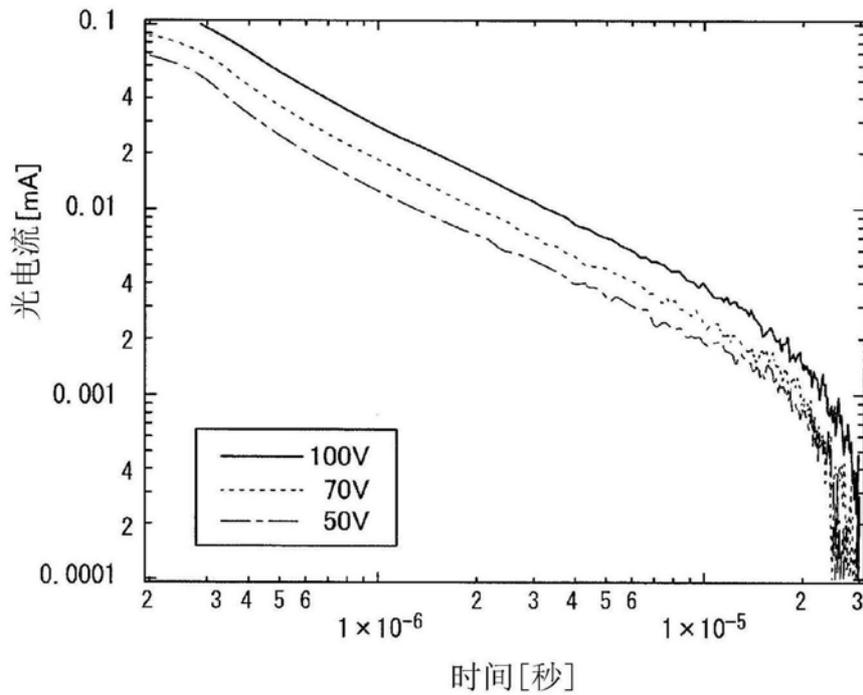


图18

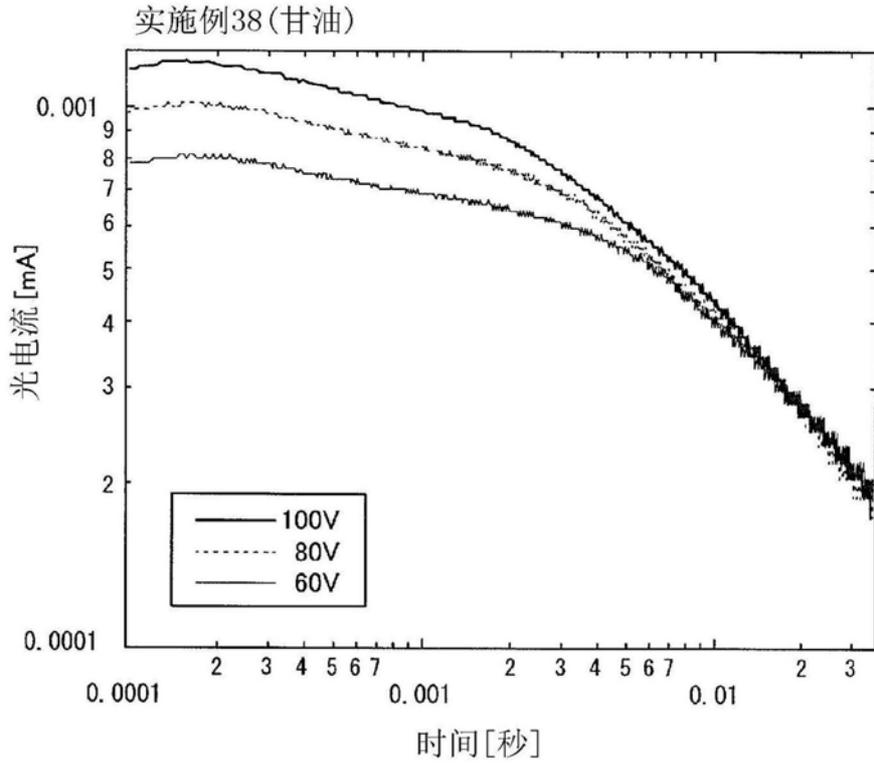


图19

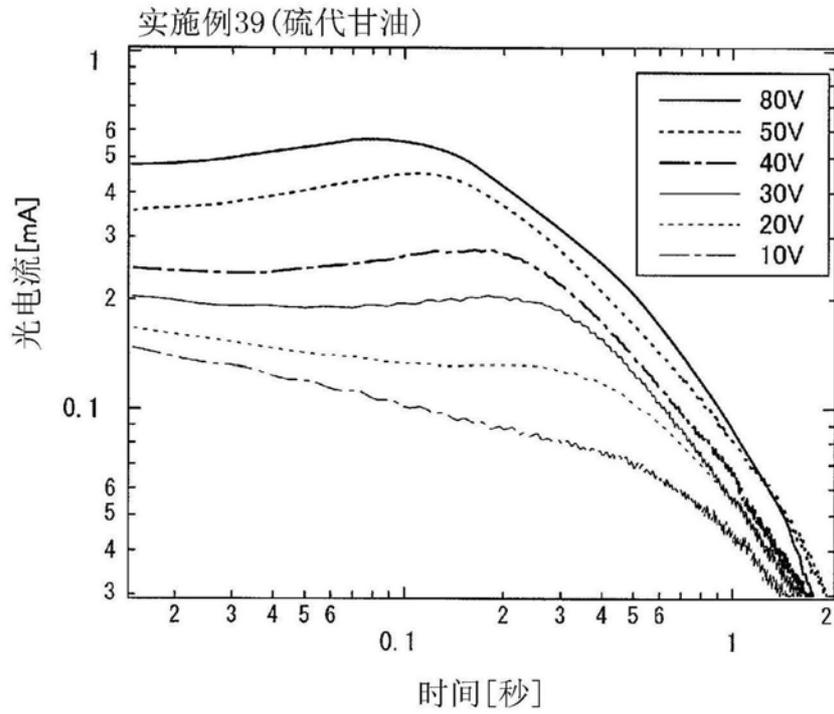


图20

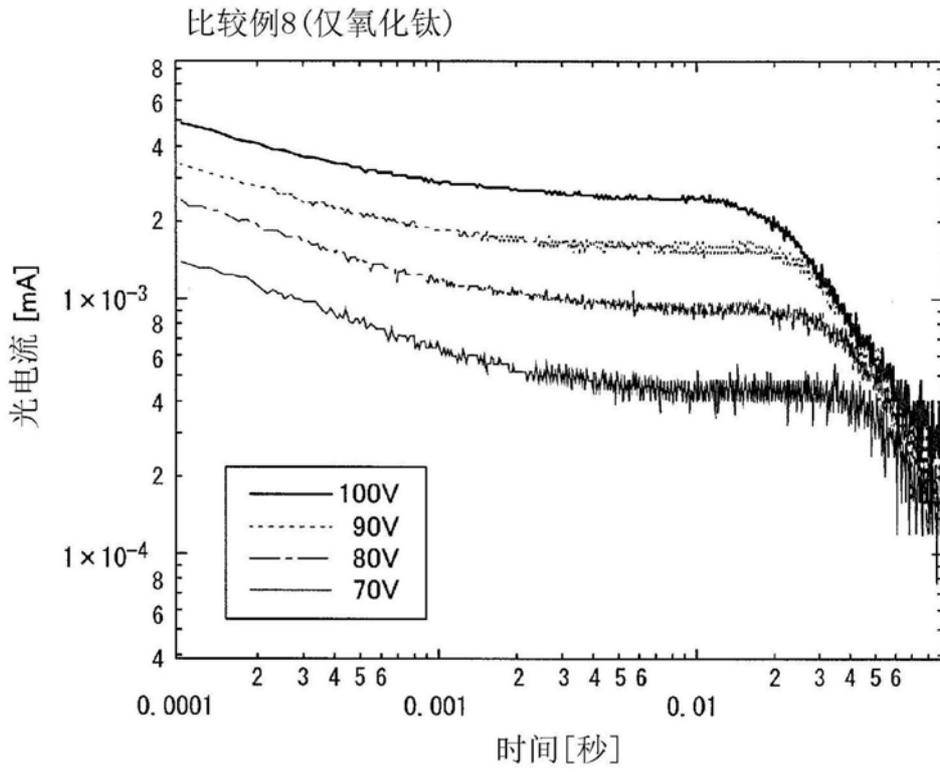


图21

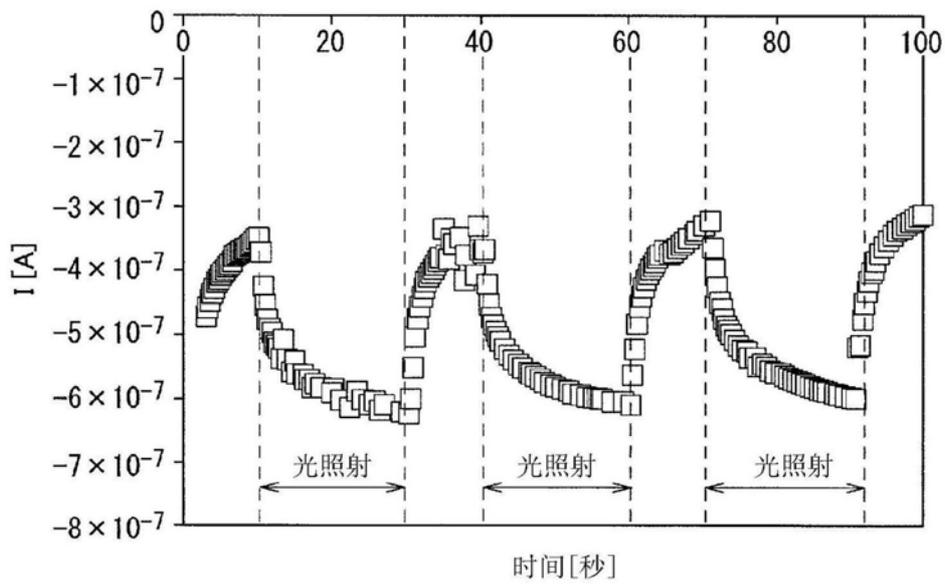


图22

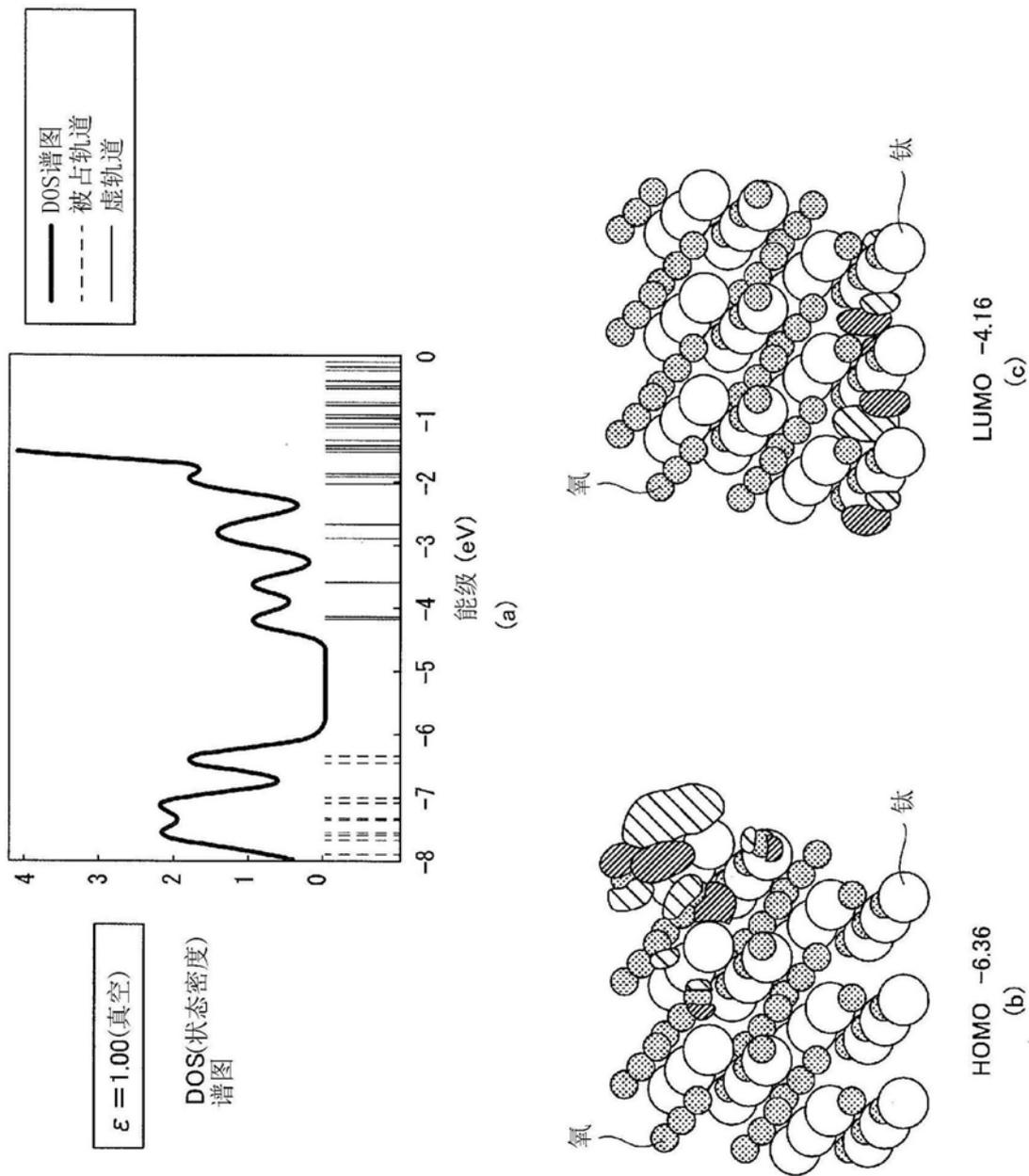


图23

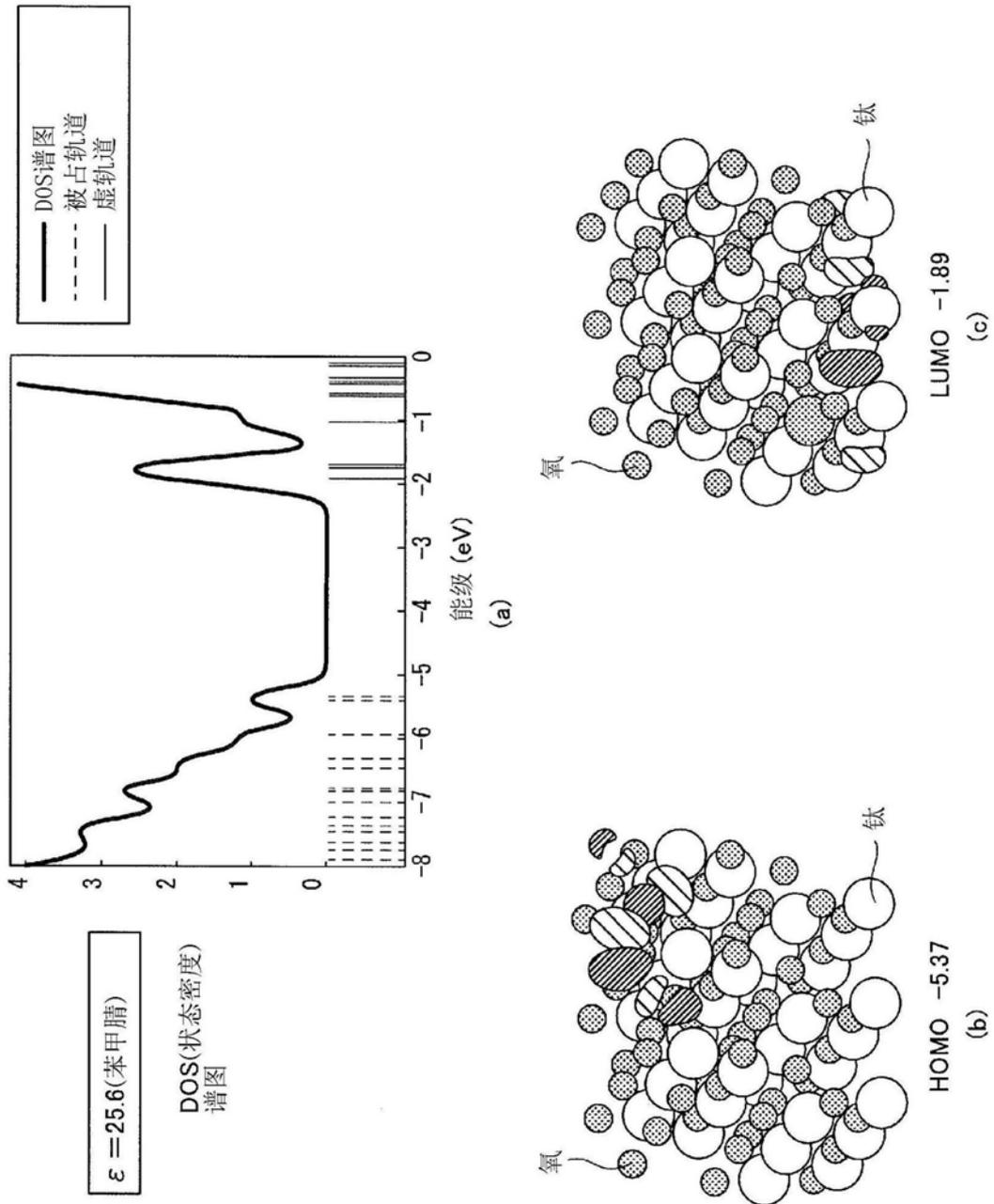


图24

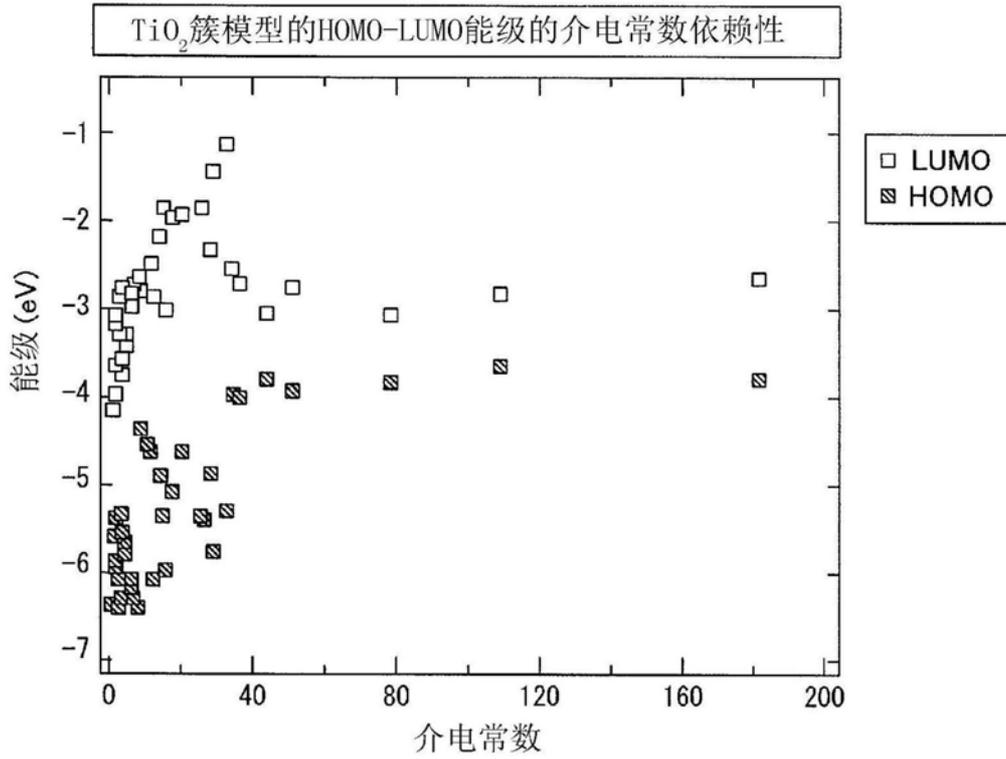
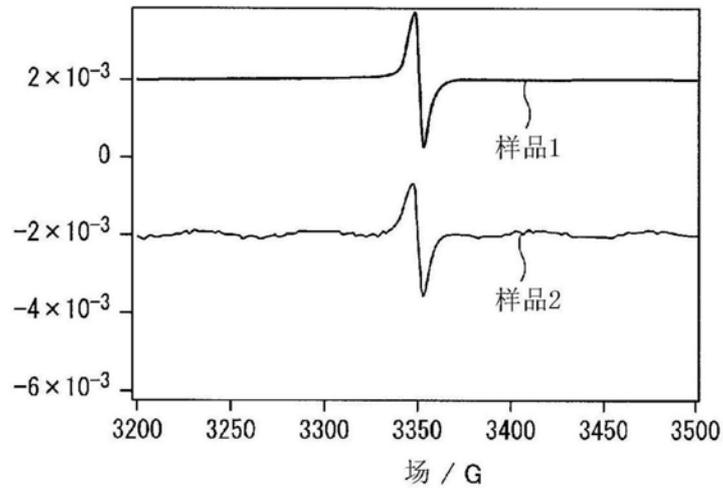
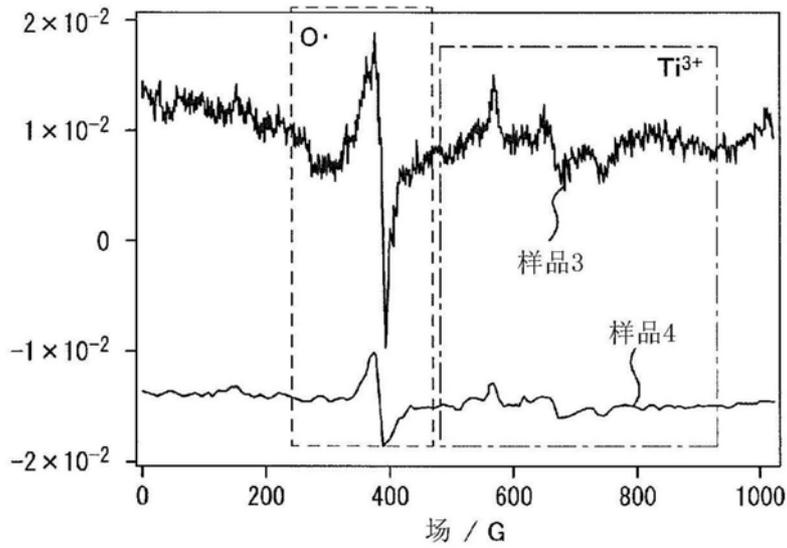


图25



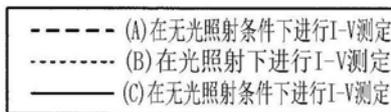
	Si	Si+电介质
Si缺陷量	1	0.86

图26

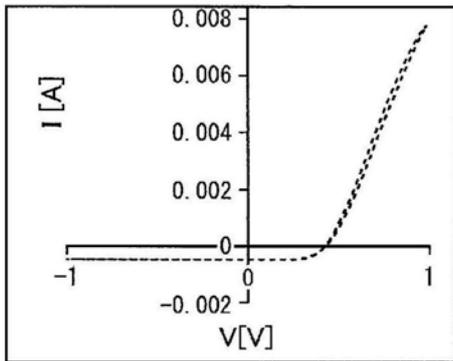


	TiO ₂	TiO ₂ + 电介质
Ti ³⁺ /任意单位	1	0.35
O·/任意单位	1	0.34

图27



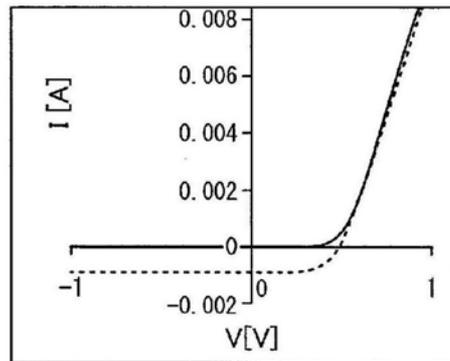
元件结构：Si/TiO₂



1) 硅/氧化钛

(a)

元件结构：Si/TiO₂ 复合物



2) 硅/氧化钛+电介质

(b)

图28