



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0048137  
(43) 공개일자 2016년05월03일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01G 9/20 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)<br/>H01L 31/0392 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01G 9/2045 (2013.01)<br/>H01G 9/2031 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7007750</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년09월17일<br/>심사청구일자 2016년03월24일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년03월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/004787</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/049841<br/>국제공개일자 2015년04월09일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2013-209183 2013년10월04일 일본(JP)<br/>(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>아사히 가세이 가부시키키가이샤<br/>일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1초메 105번치<br/>도호쿠 다이카쿠<br/>일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2초메<br/>1반 1고</p> <p>(72) 발명자<br/>유모토 도루<br/>일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초<br/>1-105<br/>히라노 도시유키<br/>일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초<br/>1-105<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 김태홍</p> |
|--|---|

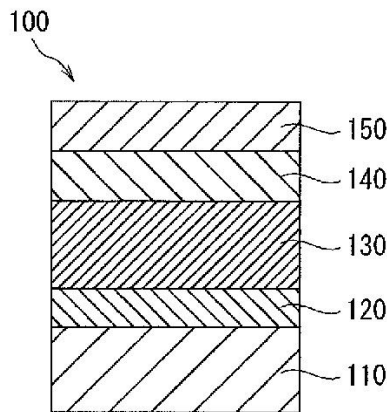
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 태양 전지 및 그 제조 방법, 반도체 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 비진공계 프로세스로 제조할 수 있으며, 보다 우수한 광전 변환 효율을 발현할 수 있는 태양 전지 및 그 제조 방법, 반도체 소자 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 태양 전지는 적어도 제1 반도체층(140) 및 제2 반도체층(130)을 가지고, 제1 반도체층(140)이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층인 태양 전지이다. 예컨대, 제1 반도체층(140) 중의 화합물은, 비유전률이 2 이상 1000 이하인 유기 화합물이고, 제1 반도체층(140) 중의 유기 화합물의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*H01L 31/02167* (2013.01)

*H01L 31/0392* (2013.01)

*Y02E 10/50* (2013.01)

*Y02E 10/542* (2013.01)

(72) 발명자

**사와무라 다카히로**

일본 101-8101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105

**와타나베 아키라**

일본 980-8577 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히  
라 2-1-1 도호쿠 다이가쿠 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2014-009304 2014년01월22일 일본(JP)

JP-P-2014-009314 2014년01월22일 일본(JP)

JP-P-2014-118563 2014년06월09일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고,

상기 제1 반도체층이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층인 태양 전지.

#### 청구항 2

적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고,

상기 제1 반도체층이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상 1000 이하인 유기 화합물을 포함하는 층이고,

상기 제1 반도체층 중의 상기 유기 화합물의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하인 태양 전지.

#### 청구항 3

적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고,

상기 제1 반도체층이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 10 이상 200 이하인 유기 화합물을 포함하는 층이고,

상기 제1 반도체층 중의 상기 유기 화합물의 함유량이 20 질량% 이상 70 질량% 이하인 태양 전지.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물의 입자경이 1 nm 이상 100 nm 이하인 태양 전지.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 반도체층이 실리콘을 포함하는 층인 태양 전지.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물 입자가 산화티탄 입자 또는 산화아연 입자인 태양 전지.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반도체층과 상기 제2 반도체층 사이에 위치하고, 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 접합 계면층을 추가로 갖는 태양 전지.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물 입자가 산화티탄 입자이고, 이 산화티탄 입자의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서, 상기 산화티탄 입자가 아나타아제형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $24^\circ$  이상  $26^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크, 상기 산화티탄 입자가 루틸형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $26^\circ$  이상  $28^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크로부터 얻어지는 반치폭이  $0.2^\circ$  이상  $5.0^\circ$  이하인 태양 전지.

#### 청구항 9

아나타아제형 또는 루틸형의 산화티탄 입자를 포함하는 제1 반도체층과,

실리콘을 포함하는 제2 반도체층과,

상기 제1 반도체층과 상기 제2 반도체층 사이에 위치하는 접합 계면층

을 구비하고,

상기 접합 계면층이, 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층이고,

상기 제1 반도체층에 대한 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 상기 산화티탄 입자가 아나타아제형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $24^\circ$  이상  $26^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크, 상기 산화티탄 입자가 루틸형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $26^\circ$  이상  $28^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크로부터 얻어지는 반치폭이  $0.2^\circ$  이상  $5.0^\circ$  이하인 태양 전지.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 산화티탄 입자가 아나타아제형인 태양 전지.

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 제1 반도체층의, 파장 550 nm의 광에 대한 투과율이 50% 이상 100% 미만인 태양 전지.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 반도체층은, 상기 제1 반도체층과 대향하는 면과는 반대의 면 측에, 두께가 1 nm 이상인 실리콘 산화막을 구비한 태양 전지.

#### 청구항 13

무기 입자와, 비유전률이 3 이상 150 이하인 유기 화합물을 포함하는 반도체층을 적어도 1층 가지고,

상기 무기 입자는 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고,

상기 반도체층 중의 상기 무기 입자의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하이고,

상기 반도체층의 캐리어 이동도가  $0.0001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상인 반도체 소자.

#### 청구항 14

무기 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물과, 1종 이상의 분산제를 포함하는 도포액이고, 또한

상기 무기 입자가 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고,

상기 도포액 중의 상기 무기 입자의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고,

상기 도포액 중의 상기 화합물의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고,

상기 도포액 중의 상기 분산제의 함유량이 0.2 질량% 이상 99.8 질량% 이하인 도포액을 준비하고,

준비한 상기 도포액을 반도체층 또는 전극을 갖는 기판에 도포하는 공정과,

도포한 상기 도포액을 건조시켜 그 도포액으로부터 상기 분산제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하고,

상기 도포액을 건조시키는 온도가  $20^\circ\text{C}$  이상  $150^\circ\text{C}$  이하인 태양 전지의 제조 방법.

#### 청구항 15

무기 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물과, 1종 이상의 분산제를 포함하는 도포액이고, 또한

상기 무기 입자가 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고,

상기 도포액 중의 상기 무기 입자의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고,

상기 도포액 중의 상기 화합물의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고,

상기 도포액 중의 상기 분산제의 함유량이 0.2 질량% 이상 99.8 질량% 이하인 도포액을 준비하고,

준비한 상기 도포액을 반도체층 또는 전극을 갖는 기판에 도포하는 공정과,

도포한 상기 도포액을 건조시켜 그 도포액으로부터 상기 분산제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하고,

상기 도포액을 건조시키는 온도가  $20^\circ\text{C}$  이상  $150^\circ\text{C}$  이하인 반도체 소자의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 태양 전지 및 그 제조 방법, 반도체 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 유기 일렉트로루미네센스(유기 EL) 소자 등의 박형 경량 표시 소자의 개발에 따라, 반도체 소자로서 캐리어의 이동도(이하, 이동도라고 기재한다)가 높은 재료의 개발이 요구되고 있다. 현재 이동도가 높은 금속 산화물인 인듐·갈륨·아연 산화물로 언급된 금속 산화물이 개발되고 있다(특허문헌 1).

[0003] 또한, 현재의 반도체 소자는 실리콘이 중심이고, 프로세스는 고가의 진공 장치와 고온 프로세스를 필요로 한다. 또한, 현재의 반도체 소자는, 그 제조에 포토리소그래피를 이용하고 있어, 복수의 공정을 경유할 필요가 있기 때문에, 제조 비용이 높다고 하는 문제가 있다. 그래서, 이동도가 높은 무기 반도체 입자로 이루어지는 층을 형성하는 방법으로서, 도포법과 같은 비진공계의 프로세스의 검토도 활발히 이루어지고 있다. 또한 범용 수지 기판을 사용할 수 있는 프로세스 온도를 목표로 하여, 프로세스의 저온화의 검토도 활발하다.

[0004] 또한, 태양 전지 분야에서는, 실리콘 기판 상에 금속 산화물로 이루어지는 층을 구비하는 헤테로 접합 태양 전지가 기존의 기술로서 알려져 있다. 태양 전지의 제조 방법으로서, 플라즈마 CVD법, 스퍼터법, 스퍼터링법 등의 진공계의 프로세스가 이용되고 있다. 예컨대, 특허문헌 2에는, 인듐을 포함하는 금속 산화물의 막을 스퍼터링법을 이용하여 형성하고, 이 막을 반도체층으로서 구비하는 태양 전지가 개시되어 있다. 이에 대하여, 비진공계의 프로세스의 검토도 활발히 이루어지고 있다. 비진공계 프로세스인 도포법에 의해서 실리콘 기판 상에 금속 산화물 입자로 이루어지는 층을 형성하는 방법은, 작업성이 우수하다는 점이나 비용 절감이 용이하다는 점 때문에 활발한 개발이 이루어지고 있다.

[0005] 또한, 태양 전지 분야에서도 범용 수지 기판을 사용할 수 있는 프로세스 온도를 목표로 하여, 프로세스의 저온화의 검토도 활발하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 국제공개 제2005/088726호  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허공개 2011-86770호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 무기 반도체의 경우, 박막의 성막 온도로서 약 300도 이상의 고온을 필요로 한다. 이 때문에, 무기 반도체의 성막에는 유리 기판이나 실리콘 결정 웨이퍼를 기판으로서 이용하지 않으면 안 되어, 내충격성 및 플렉시블성이 요구되는 수지 기판 등에 응용하기는 매우 곤란하다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 것과 같은 태양 전지에서는, 진공 프로세스인 스퍼터링법을 이용하고 있다는 점이 고비용으로 되어 과제이다. 한편, 도포법과 같은 비진공계 프로세스는 비교적 저비용의 방법이기도 하지만, 태양 전지에 적용한 경우는 광전 변환 효율이 아직 충분하지 않은 것이 현재 실정이다.

[0008] 그래서, 본 발명은, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있고, 보다 우수한 광전 변환 효율을 발현할 수 있는 태양 전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적의 하나로 한다. 또한 본 발명은, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있고, 보다 높은 이동도를 발현할 수 있는 반도체 소자 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적의 하나로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자들은, 상기한 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 본 발명의 일 양태에 따른 태양 전지는, 적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고, 상기 제1 반도체층이,

평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 양태에 따른 태양 전지는, 적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고, 상기 제1 반도체층이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상 1000 이하인 유기 화합물을 포함하는 층이고, 상기 제1 반도체층 중의 상기 유기 화합물의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 따른 태양 전지는, 적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 가지고, 상기 제1 반도체층이, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와, 비유전률이 10 이상 200 이하인 유기 화합물을 포함하는 층이고, 상기 제1 반도체층 중의 상기 유기 화합물의 함유량이 20 질량% 이상 70 질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 따른 태양 전지는, 아나타아제형 또는 루틸형의 산화티탄 입자를 포함하는 제1 반도체층과, 실리콘을 포함하는 제2 반도체층과, 상기 제1 반도체층과 상기 제2 반도체층 사이에 위치하는 접합 계면층을 구비하고, 상기 접합 계면층이, 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층이고, 상기 산화티탄 입자가 아나타아제형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $24^\circ$  이상  $26^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크, 상기 산화티탄 입자가 루틸형인 경우는 회절각( $2\theta$ )이  $26^\circ$  이상  $28^\circ$  이하에서 나타나는 회절 피크로부터 얻어지는 반치폭이  $0.2^\circ$  이상  $5.0^\circ$  이하인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 따른 반도체 소자는, 무기 입자와, 비유전률이 3 이상 150 이하인 유기 화합물을 포함하는 반도체층을 적어도 1층 가지고, 상기 무기 입자는 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고, 상기 반도체층 중의 상기 무기 입자의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하이고, 상기 반도체층의 캐리어 이동도가  $0.0001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따른 태양 전지의 제조 방법은, 무기 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물과, 1종 이상의 분산제를 포함하는 도포액이고, 또한 상기 무기 입자가 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고, 상기 도포액 중의 상기 무기 입자의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고, 상기 도포액 중의 상기 비유전률이 2 이상인 화합물의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고, 상기 도포액 중의 상기 분산제의 함유량이 0.2 질량% 이상 99.8 질량% 이하인 도포액을 준비하고, 준비한 상기 도포액을 반도체층 또는 전극을 갖는 기판에 도포하는 공정과, 도포한 상기 도포액을 건조시켜 그 도포액으로부터 상기 분산제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하고, 상기 도포액을 건조시키는 온도가  $20^\circ\text{C}$  이상  $150^\circ\text{C}$  이하인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른 반도체 소자의 제조 방법은, 무기 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물과, 1종 이상의 분산제를 포함하는 도포액이고, 또한 상기 무기 입자가 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이고, 상기 도포액 중의 상기 무기 입자의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고, 상기 도포액 중의 상기 비유전률이 2 이상인 화합물의 함유량이 0.1 질량% 이상 49.9 질량% 이하이고, 상기 도포액 중의 상기 분산제의 함유량이 0.2 질량% 이상 99.8 질량% 이하인 도포액을 준비하고, 준비한 상기 도포액을 반도체층 또는 전극을 갖는 기판에 도포하는 공정과, 도포한 상기 도포액을 건조시켜 그 도포액으로부터 상기 분산제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하고, 상기 도포액을 건조시키는 온도가  $20^\circ\text{C}$  이상  $150^\circ\text{C}$  이하인 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명에 따르면, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있으며, 보다 우수한 광전 변환 효율을 발현할 수 있는 태양 전지 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따르면, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있으며, 보다 높은 이동도를 발현할 수 있는 반도체 소자 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은 금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층을 모식적으로 도시하는 도면이다.

도 2는 금속 산화물 입자만으로 구성되는 반도체층을 모식적으로 도시하는 도면이다.

도 3은 제1 실시형태에 따른 태양 전지(100)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

- 도 4는 제1 실시형태에 따른 태양 전지(200)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 5는 비교예에 따른 태양 전지(300)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 6은 제2 실시형태에 따른 반도체 소자(400)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 7은 실시예에 있어서의 태양 전지 평가용 시료의 구체적인 준비 방법을 도시하는 도면이다.
- 도 8은 TOF 장치의 개략도이다.
- 도 9는 실시예에 있어서의 분광 감도의 측정 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 10은 실시예 28에 있어서의 태양 전지의 발전의 평가 결과와 사진 도면이다.
- 도 11은 실시예에 있어서의 단락 전류 밀도의 시간 경과에 따른 변화의 측정 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 12는 실시예에 있어서의 유전체의 비유전률과 태양 전지의 개방 전압과의 관계를 플롯한 도면이다.
- 도 13은 실시예 21의 산화티탄 함유층의 단면을 도시하는 SEM 사진 도면이다.
- 도 14는 실시예 31과 비교예 7의 각 소자에 관해서 교류 임피던스 측정 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 15는 실시예 34의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 16은 실시예 35의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 17은 실시예 36의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 18은 실시예 37의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 19는 실시예 38의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 20은 실시예 39의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 21은 비교예 8의 소자를 이용하여 주행 시간(Tr)을 측정한 도면이다.
- 도 22는 실시예 40에 있어서의 태양 전지의 발전의 평가 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 23은 산화티탄의 주변에 비유전률 1의 유전체가 있는 경우의 상태 밀도를 시뮬레이션한 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 24는 산화티탄의 주변에 비유전률 25.6의 유전체가 있는 경우의 상태 밀도를 시뮬레이션한 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 25는 HOMO-LUMO의 에너지 준위의 유전률 의존성을 도시한 도면이다.
- 도 26은 샘플 1, 2의 ESR 측정 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 27은 샘플 3, 4의 ESR 측정 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 28은 전류-전압 특성의 측정 결과를 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태를 상세히 설명한다.
- [0021] <제1 실시형태>
- [0022] 본 발명의 제1 실시형태에 따른 태양 전지는, 적어도 제1 반도체층 및 제2 반도체층을 갖는다. 제1 반도체층은, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하(이하, 1~500 nm)인 금속 산화물 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함하는 층이다.
- [0023] 우선, 금속 산화물 입자, 비유전률이 2 이상인 화합물, 반도체층, 접합 계면층에 대해서, 그 재료나 물성에 관해서 각각 설명한다. 이어서, 태양 전지의 구조에 관해서 설명한다.
- [0024] [금속 산화물 입자]
- [0025] 금속 산화물 입자에 이용되는 산화물로서는, 산화구리(I), 산화구리(II), 산화철, 산화아연, 산화은, 산화티탄

(루틸, 아나타아제), 알루미늄을 도핑한 산화아연(AZO), 갈륨을 도핑한 산화아연(GZO), 산화인듐주석(ITO), 산화주석, 불소 도핑의 산화주석(FTO), 산화인듐, 인듐·갈륨·아연 산화물, 산화니켈,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LaCuOS}$ ,  $\text{LaCuOSe}$ ,  $\text{CuInO}_2$ ,  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C12A7})$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  등의 금속 산화물을 들 수 있다. 산화물은 투명성, 캐리어의 이동도, 저비용의 관점에서, 산화티탄(루틸, 아나타아제) 또는 산화아연, 알루미늄을 도핑한 산화아연(AZO), 갈륨을 도핑한 산화아연(GZO)인 것이 바람직하다. 금속 산화물 입자에 이용되는 이들 산화물은 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0026] 산화티탄 입자로서는, 예컨대, 이산화티탄, 일산화티탄, 삼산화이티탄 등으로 이루어지는 입자 중, 1종 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다. 또한, 이 중에서도, 산화티탄 입자로서는, 주로 이산화티탄으로 구성되는 것이 바람직하다. 이산화티탄은, 광에 대한 감수성이 높고, 보다 용이하면서 또 확실하게 전자가 여기된다. 이 때문에, 산화티탄 입자로서 주로 이산화티탄 입자를 이용한 산화티탄층은, 보다 확실하게 전자를 발생할 수 있다(이하, 「산화티탄」이란 이산화티탄을 나타낸다.).

[0027] 사용할 수 있는 산화티탄 입자의 종류로서는, 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 및 TTO-W-5(이상, 모두 이시하라산교사 제조); P25, PF2, P90, T805 및 NKT90(이상, 모두 닛폰 에어로실사 제조); 그리고 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, TITANIXJA-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 및 JR-1000(이상, 모두 테이카사 제조) 등을 들 수 있다.

[0028] 산화티탄 입자의 대표적인 제법으로서는 염소법과 황산법이 있다. 염소법은 원료(일메나이트 광석)를 코크스·염소와 반응시켜, 한 번 가스상의 사염화티탄으로 한다. 가스상의 사염화티탄을 냉각하여 액상으로 한 후, 고온에서 산소와 반응시켜, 염소 가스를 분리함으로써 산화티탄 입자를 얻는다. 한편, 황산법은 원료(일메나이트 광석)를 농황산에 용해시켜, 불순물인 철분을 황산철( $\text{FeSO}_4$ )로서 분리하고, 한 번 옥시황산티탄( $\text{TiOSO}_4$ )으로 한다. 이것을 가수분해하면 옥시수산화티탄( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ )으로 되어 침전된다. 이 침전물을 세정·건조하고, 소성함으로써 산화티탄 입자를 얻는다.

[0029] 산화티탄의 결정형은, 아나타아제형, 루틸형, 브루카이트형이 있다. 산화티탄의 결정형은 아나타아제형, 루틸형, 브루카이트형에 따라서, 격자 정수, 강도 및 면 지수가 다르기 때문에, X선 회절 측정에 의해 동정할 수 있다.

[0030] 본 발명의 제1 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태의 산화티탄 입자는, 아나타아제형이 적합하며, 아나타아제형 산화티탄 입자를 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] 산화티탄은, 결정형이 다른 것을 2 종류 이상 혼합하여도 좋으며, 광도전성을 발현한다는 관점에서 아나타아제형 산화티탄 입자가 30 질량% 이상 포함되는 것이 바람직하고, 60 질량% 이상 포함되는 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상 포함되는 것이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상 포함되는 것이 매우 바람직하고, 100 질량% 포함되는 것이 가장 바람직하다.

[0032] 산화티탄 입자의 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 주요 피크의 반치폭은 산화티탄의 결정성을 나타내는 척도이다. 산화티탄 입자의 X선 회절 측정을 행한 경우, 아나타아제형 산화티탄 입자가 이용되고 있으면 회절각  $2\theta=24\sim 26^\circ$  에 아나타아제의 주요 피크인 (101)면의 회절 피크가 나타난다. 또한, 루틸형 산화티탄 입자가 이용되고 있으면 회절각  $2\theta=26\sim 28^\circ$  에 루틸의 주요 피크인 (110)면의 회절 피크가 나타난다. 주요 피크로부터 반치폭을 측정할 수 있다. 산화티탄의 결정성을 나타내는 X선 회절로부터 얻어지는 반치폭은, 산화티탄 입자 내의 캐리어 수송의 관점에서  $5.0^\circ$  이하가 바람직하고,  $3.0^\circ$  이하가 보다 바람직하고,  $2.0^\circ$  이하가 더욱 바람직하다. 또한 산화티탄 입자의 결정성이 너무 높으면 성막성이 나빠지기 때문에, 상기 반치폭은  $0.2^\circ$  이상이 바람직하고,



0.3° 이상이 보다 바람직하고, 0.4° 이상이 더욱 바람직하다.

- [0033] 사용할 수 있는 산화아연 입자의 종류로서는, FZO-50(이시하라산교가부시키가이샤 제조), MZ-300, MZY-303S, MZ-306X, MZ-500, MZY-505S, MZY-510M3S, MZ-506X, MZ-510HPSX(이상, 테이카사 제조), 산화아연 분산액(제품 번호: 721077, 721093, 721107, 721085, 633844, 이상 알드리치사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0034] 또한, 금속 산화물을 스퍼터법 등으로 제작한 것을 분쇄하여 사용하여도 좋다. 분쇄하는 방법으로서, 건식 분쇄라도 습식 분쇄라도 좋고, 양쪽 방법을 이용하여도 좋다. 건식 분쇄에는 해머 크러셔 등을 이용할 수 있다. 습식 분쇄에는 볼밀, 유성 볼밀, 비드밀, 호모게나이저 등을 이용할 수 있다. 습식 분쇄시의 용매로서는, 후술하는 실리콘 입자의 제조 방법과 마찬가지로 하기하는 것을 예로 들 수 있다.
- [0035] 금속 산화물 입자의 제조 방법으로서, 특별히 한정은 없고, 예컨대 졸겔법 등에 의해서 제조할 수 있다.
- [0036] 금속 산화물 입자의 표면을 유기 작용기로 수식하여도 좋다. 표면을 유기 작용기로 수식함으로써, 유기 용매에 의 분산성이 향상되어, 균일한 막을 제작할 수 있다. 유기 작용기의 수식 방법으로서 예컨대 시아노에틸화 등을 들 수 있다.
- [0037] 금속 산화물 입자의 평균 입자경은 투과형 전자현미경 혹은 주사형 전자현미경을 이용하여 측정된다.
- [0038] 금속 산화물 입자의 평균 입자경은 1 nm 이상 500 nm 이하이다. 금속 산화물 입자의 평균 입자경으로서, 입자 사이의 접촉 저항의 저감과 확산 길이의 관점에서, 3 nm 이상이 바람직하고, 5 nm 이상이 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 평균 입자경은, 100 nm 이하가 바람직하고, 80 nm 이하가 보다 바람직하고, 50 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 제1 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태에서 이용하는 금속 산화물 입자는, 입자경 분포의 상대 표준편차( $\sigma$ )가 0.1 nm 이상 5.0 nm 이하인 것이 바람직하다. 한편, 저저항화의 관점에서, 이 상대 표준편차( $\sigma$ )는 3.0 nm 이하가 보다 바람직하고, 2.0 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0040] [비유전률이 2 이상인 화합물]
- [0041] 비유전률이란, 측정 주파수를 1 kHz, 측정 온도를 23°C로 하여, 임피던스법으로 측정한 값을 말한다. 비유전률의 바람직한 범위로서는, 태양 전지의 광전 변환 효율 향상이나 반도체 소자의 캐리어 이동도 향상의 관점에서 2 이상이며, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 비유전률은, 동일 관점에서 5000 이하가 바람직하고, 1500 이하가 보다 바람직하고, 200 이하가 바람직하고, 100 이하가 더욱 바람직하다.
- [0042] 한편, 광전 변환 효율( $\eta$ )은 하기 식[1], 식[2]으로 구할 수 있다.
- [0043] 
$$\eta = (\text{태양 전지의 출력}) / 100 \times 100 \quad \dots [1]$$
- [0044] 태양 전지의 출력 = 단락 전류 밀도 × 개방 전압 × FF =  $V_{\text{max}} \cdot I_{\text{max}} \quad \dots [2]$
- [0045] 상기 식 중에서,  $I_{\text{max}}$ 란, 태양 전지의 출력이 최대가 될 때의 전류이다.  $V_{\text{max}}$ 란, 태양 전지의 출력이 최대가 될 때의 전압이다.
- [0046] 비유전률이 2 이상인 화합물은 유기 화합물과 무기 화합물로 크게 나뉜다.
- [0047] 유기 화합물로서는, 일반적인 수지로서, 폴리염화비닐리덴, 아크릴 수지, 아세틸셀룰로오스, 아닐린 수지, ABS 수지, 에보나이트, 염화비닐 수지, 아크릴니트릴 수지, 아닐린포름알데히드 수지, 아미노알킬 수지, 우레탄, AS 수지, 에폭시 수지, 비닐부티랄 수지, 실리콘 수지, 아세트산비닐 수지, 스티렌부타디엔 고무, 실리콘 고무, 아세트산셀룰로오스, 스티렌 수지, 텍스트린, 나일론, 연질 비닐부티랄 수지, 불소계 수지, 푸르푸랄 수지, 폴리아미드, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 페놀 수지, 푸란 수지, 폴리아세탈 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리설파이드 폴리머, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 또한, 아세톤, 메틸알코올, 이소부틸알코올, 에틸알코올, 아닐린, 이소부틸메틸케톤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 크레졸글리콜, 디알릴프탈레이트, 텍스트린, 피라놀, 페놀, 베이클라이트 바니시, 포르말린, 티오글리세롤, 클로로피렌, 호박산, 호박산니트릴, 니트로셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필 전분, 폴루란, 글루시돌폴루란, 폴리비닐알코올, 수크로오스, 소르비톨, 시아노기 함유 유기 화합물 등을 들 수 있다.
- [0048] 한편, 시아노기 함유 유기 화합물이란, 시아노기가 하나 이상 포함되는 화합물을 말한다. 시아노기 함유 유기

화합물은, 보다 바람직하게는 시아노에틸기 함유 유기 화합물이다. 시아노기 함유 유기 화합물의 구체예로서는, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸사카로오스(시아노에틸수크로오스), 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸히드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸 전분, 시아노에틸히드록시프로필 전분, 시아노에틸글리시돌폴루란, 시아노에틸소르비톨 등을 들 수 있다.

[0049] 한편, 불소계 수지의 구체예로서,  $C_2F_{4-n}H_n$  (n은 0 내지 3임)를 골격으로 하는 폴리머이며, 구체적으로는 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다. 또한 이들을 공중합시키더라도 좋으며, 상기 불소계 수지를 기본으로 하고서 다른 수지와 공중합시키더라도 좋다. 또한, 상기 화학식의 수소의 일부를 염소로 치환하여도 좋다. 예컨대 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0050] 또한 불소계 수지의 구체예로서, 불소계 이온 교환 수지를 들 수 있다. 구체적으로는, 일반식  $CF_2=CF-O(CF_2CFX)_nO-(CF_2)_m-W$ 로 표시되는 불화비닐 화합물과, 일반식  $CF_2=CFZ$ 로 표시되는 불화올레핀과의, 적어도 2원 공중합체로 이루어지는 것을 예로 들 수 있다. 여기서 X는 F 또는 탄소수 1 내지 3의 과플루오로알킬기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, Z는 H, Cl, F 또는 탄소수 1-3의 과플루오로알킬기이다. 또한, W는 COOH, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>F, SO<sub>2</sub>Cl, SO<sub>2</sub>Br, COF, COCl, COBr, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>로 표시되는 기 중 어느 것이다.

[0051] 특히 유기 화합물의 경우, 극성이 높은 원자 또는 작용기를 포함하는 유기 화합물이 유전률이 크고 바람직하다. 극성의 지표가 되는 쌍극자 모멘트는 결합 모멘트의 합으로 추측할 수 있다. 비유전률이 2 이상인 유기 화합물로서는, 결합 모멘트가 1.4 D(D=3.33564×10<sup>-30</sup> Cm) 이상인 치환기를 갖고 있는 화합물이 바람직하다. 결합 모멘트가 1.4 D 이상인 치환기로서는, OH, CF, CCl, C=O, N=O, CN 등이 있다. 이들 치환기를 갖는 비유전률이 2 이상인 유기 화합물로서는, 불소계 수지, 글리세린, 티오글리세롤, 시아노기 함유 유기 화합물 등을 들 수 있다.

[0052] 무기 화합물로서는, 규산칼슘, 유리, 산화알루미늄, 산화아연, 산화티탄, 셀레늄, 티탄산바륨, 비스무트실리케이트, 니오븀산납, 이산화티탄, 요소, 베이클라이트, 파일렉스(등록상표), 바셀린, 운모, 염화구리, 산화구리, 황산구리, 산화철, 염소산칼륨, 염화칼륨, 염화나트륨, 염화은, 브롬화칼륨, 불화리튬, 산화규소, 산화마그네슘, 불화칼슘, 황화아연, NaI, NaF, NaClO<sub>3</sub>, NaSO<sub>4</sub> 등을 들 수 있다.

[0053] 무기 화합물로서는, 상기한 것 외에, 티탄산지르콘산납, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산바륨스트론튬 등의 복합 산화물, 또는 이들 복합 산화물을 주성분으로 하고, 또한 Ba 사이트에 마그네슘을, Ti 사이트에 주석 및/또는 지르코늄을 치환한 페로브스카이트형 복합 산화물 등도 사용할 수 있다. 또한 페로브스카이트형 복합 산화물에, 미량 첨가물을 1종 또는 2종 이상 가한 것도 사용할 수 있다.

[0054] 미량 첨가물로서는, 텅스텐, 탄탈, 니오븀, 철, 구리, 마그네슘, 비스무트, 이트륨, 몰리브덴, 바나듐, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 망간, 니켈, 아연, 칼슘, 스트론튬, 규소, 주석, 셀레늄, 네오디뮴, 에르븀, 틀륨, 하프늄, 프라세오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로븀, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 리튬, 스칸듐, 바륨, 란탄, 악티늄, 세륨, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 팔라듐, 은, 카드뮴, 붕소, 갈륨, 게르마늄, 인, 비소, 안티몬, 불소, 텔루륨, 루테튬, 이테르븀 등을 들 수 있다.

[0055] 미량 첨가물로서는, 상기한 것 외에, 이미다졸륨, 피리듐, 피롤리디늄, 포스포늄, 암모늄, 술포늄 등을 양이온으로 하는 이온성 액체 등이 있다.

[0056] 한편, 비유전률이 2 이상인 화합물은, 반도체층에 광을 흡수시킨다는 관점에서, 어느 정도 투명한 것이 바람직하다. 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 막의 투과율은, 550 nm 파장의 광에 대하여 35% 이상인 것이 바람직하고, 50% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 투과율은 분광광도계로 측정할 수 있다. 투과율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100% 이하이다. 투과율은, 분광광도계를 이용하여 측정할 수 있다. 측정 기구는 석영 유리나 수지 기판을 이용할 수 있다.

[0057] 한편, 비유전률이 2 이상인 화합물은, 막의 유연성, 성막성을 부여한다는 관점에서 유기 화합물이 바람직하다. 또한, 반도체 입자의 표면을 피복함으로써 산소를 차단시킬 수 있다는 점에서도 유기 화합물이 바람직하다.

[0058] 또한, 제조 방법을 간략화하기 위해서, 비유전률이 2 이상인 화합물은 1 종류가 좋다.

[0059] [반도체층]

[0060] 제1 실시형태의 반도체층은, 무기 반도체의 층 또는 유기 반도체의 층 등의 반도체로 이루어지는 반도체층이나, 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층을 말한다.

- [0061] (1) 반도체로 이루어지는 반도체층
- [0062] 반도체로 이루어지는 반도체층은, 무기 반도체의 층과 유기 반도체의 층으로 크게 나뉜다.
- [0063] 무기 반도체의 층으로서, 구체적으로는, 실리콘 잉곳을 슬라이스 컷트함으로써 얻어지는 실리콘 웨이퍼, 그 실리콘 웨이퍼를 연마하여 얻어지는 실리콘 웨이퍼, 기판 위에 증착법, CVD법, 스퍼터법 등의 진공 장치를 이용하여 무기 반도체 재료로 형성된 무기 반도체의 층, 또는 도포법을 이용하여 무기 반도체 재료로 형성된 무기 반도체의 층 등을 들 수 있다. 이러한 무기 반도체층의 층 두께는, 광전 변환 특성의 관점에서 0.1  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 1  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 층의 두께는 1000  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 700  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다. 반도체층의 층 두께는 단면 SEM이나 단면 TEM 관찰로 측정된다.
- [0064] 유기 반도체의 층으로서, 도포법 혹은 증착법 등을 이용하여 유기 반도체 재료로 형성된 유기 반도체의 층 등을 말한다. 이러한 유기 반도체층의 층 두께는, 광전 변환 특성의 관점에서 0.01  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.05  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 층의 두께는, 2  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 1  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다. 반도체층의 층 두께는 단면 SEM이나 단면 TEM 관찰로 측정된다.
- [0065] 제1 실시형태의 반도체층은, p형 반도체층 및 n형 반도체층으로 크게 나뉜다. 여기서, p형이란 반도체 중에 있어서의 전하의 이동을 담당하는 쪽이 정공인 경우이다. n형이란, 반도체 중에 있어서의 전하의 이동을 담당하는 쪽이 전자인 경우이다. 이들 정공 및 전자를 통합하여 캐리어라고 한다.
- [0066] 구체적으로는, p형 반도체층은, 예컨대, 단결정 또는 다결정의 실리콘 웨이퍼, 무정형 실리콘막, CIS계, CIGS계, CZTS계 등의 화합물 반도체층, 산화구리(I), 산화니켈,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LaCuOS}$ ,  $\text{LaCuOSe}$ ,  $\text{CuInO}_2$ ,  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  등의 금속 산화물층, 실리콘 입자로 이루어지는 층, 산화구리(I), 산화은, 일산화주석, 산화니켈,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LaCuOS}$ ,  $\text{LaCuOSe}$ ,  $\text{CuInO}_2$ ,  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  등의 금속 산화물 입자로 이루어지는 층, CIS계, CIGS계, CZTS계 등의 화합물 반도체 입자로 이루어지는 층, p형 유기 반도체로 이루어지는 층을 들 수 있다.
- [0067] 본 발명의 실리콘을 포함하는 층은, 단결정 실리콘 웨이퍼, 다결정 실리콘 웨이퍼, 무정형 실리콘, 실리콘 입자를 함유하는 층 등을 말한다.
- [0068] p형 실리콘 웨이퍼의 경우, 예컨대, 붕소, 갈륨 등을 첨가물로서 도핑한 실리콘 웨이퍼가 사용된다. n형 실리콘 웨이퍼의 경우, 인, 질소, 비소 등을 첨가물로서 도핑한 실리콘 웨이퍼가 사용된다. 실리콘 웨이퍼에 포함되는 이들 첨가물의 농도는,  $1 \times 10^{12}$  atom/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고,  $1 \times 10^{13}$  atom/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 또, 동 첨가물 농도는,  $1 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고,  $1 \times 10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하다.
- [0069] 실리콘 웨이퍼의 저항율은, 반도체 중에 있어서의 전하의 이동 및 공핍층의 확대라는 관점에서, 0.0001  $\Omega\text{cm}$  이상이 바람직하고, 0.001  $\Omega\text{cm}$  이상이 보다 바람직하다. 또, 동 저항율은, 1000  $\Omega\text{cm}$  이하가 바람직하고, 100  $\Omega\text{cm}$  이하가 보다 바람직하다.
- [0070] 이어서, 무정형 실리콘에 관해서 설명한다. 무정형 실리콘은, 글로우 방전법, 반응성 스퍼터법, 화학적 증착법(CVD법) 등으로 제작할 수 있다. 글로우 방전법이란, 글로우 방전으로 발생하는 플라즈마 중에서  $\text{SiH}_4$ 를 분해하는 방법이다. 반응성 스퍼터법이란, 저압의 아르곤 가스 중에 놓인 전극 사이에 전력을 가하여 방전을 일으키고, 한쪽의 전극 상에 결정 실리콘 기판(타겟)을 두고서 스퍼터를 행하여, 반대쪽의 전극 측에 놓인 기판 상에 성장시키는 방법이다. 화학 증착법이란, 400 $^{\circ}\text{C}$ ~700 $^{\circ}\text{C}$ 에서  $\text{SiH}_4$ 를 열분해하고, 이어서 수소 플라즈마 처리를 행함으로써 무정형 실리콘을 제작하는 방법이다.
- [0071] p형의 무정형 실리콘의 경우, 붕소, 갈륨 등을 첨가제로서 도핑한 무정형 실리콘이 사용된다. n형의 무정형 실리콘의 경우, 인, 질소, 비소 등을 첨가제로서 도핑한 무정형 실리콘이 사용된다. 무정형 실리콘의 경우, 각각의 도펀트를 수소 가스에 희석하여 도입함으로써 도전형을 제어할 수 있다.
- [0072] 이어서, 실리콘 입자를 함유하는 층에 관해서 설명한다. 실리콘 입자를 함유하는 층은, 실리콘 입자를 단독으로 포함하는 층, 혹은 실리콘 입자와, 용매, 바인더 성분, 실리콘 입자 이외의 반도체 성분 등의 기타 화합물을 포함하는 층이다. 한편, 실리콘 입자를 함유하는 층에 포함되는 실리콘 입자의 함유량은, 10 질량%~100 질량%인 것이 바람직하다. 동 함유량이 적어도 30 질량% 이상임으로써, 반도체층으로서의 기능을 충분히 발현하기 쉽게 된다.

- [0073] 상기 용매로서는, 물, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 2-메틸헥산, 데칼린, 테트라린, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노2-에틸헥실에테르, 프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 글리세린아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 벤젠, 크실렌, 톨루엔, 페놀, 아닐린, 디페닐에테르 등의 방향족류, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 메틸아세테이트, 테트라히드로푸란, 젯산부틸, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한 이들을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0074] 또한, 상기 바인더 성분이란, 일반 범용성 수지나 계면활성제를 들 수 있다. 일반 범용성 수지는, 구체적으로는, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리아세트산비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지), 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 환상 폴리올레핀, 폴리술폰을 들 수 있다.
- [0075] 계면활성제는, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제를 들 수 있다. 구체적으로는, 음이온성 계면활성제로서는, 지방산나트륨, 모노알킬황산염, 알킬벤젠술포산염, 모노알킬인산염을 들 수 있다. 양이온성 계면활성제로서는, 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염을 들 수 있다. 양쪽성 계면활성제로서는, 알킬디메틸아민옥사이드, 알킬카르복시베타인을 들 수 있다. 비이온성 계면활성제로서는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 지방산소르비탄에스테르, 알킬폴리글리코사이드, 지방산디에탄올아미드, 알킬모노글리세릴에테르를 들 수 있다.
- [0076] 한편, 실리콘 입자의 제조 방법으로서, 특별히 한정은 없고, 예컨대, 펄스압력 부가 오리피스 분사법을 이용한 고결정성 반도체 마이크로 입자 제조 장치를 이용한 방법, 다결정 또는 단결정의 실리콘 잉곳 혹은 웨이퍼를 분쇄하는 방법 등에 의해서 제조할 수 있다. 또한, 웨이퍼 제작시의 절삭 부스러기 등도 실리콘 입자로서 사용할 수 있다. 잉곳 또는 웨이퍼를 분쇄하는 방법으로서, 건식 분쇄라도 습식 분쇄라도 좋으며, 양쪽 방법을 이용하여도 좋다. 건식 분쇄에는 해머 크러셔 등을 이용할 수 있다. 습식 분쇄에는 볼밀, 유성 볼밀, 비드밀, 호모게나이저 등을 이용할 수 있다. 습식 분쇄시의 용매로서는 하기하는 것을 들 수 있다.
- [0077] 구체적으로는, 용매로서는, 물, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 2-메틸헥산, 데칼린, 테트라린, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노2-에틸헥실에테르, 프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 글리세린아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 벤젠, 크실렌, 톨루엔, 페놀, 아닐린, 디페닐에테르 등의 방향족류, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 메틸아세테이트, 테트라히드로푸란, 젯산부틸, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한 이들을 혼합하여 이용할 수도 있다. 상기한 용매 외에, 계면활성제 등을 첨가하여도 좋다.
- [0078] p형 실리콘 입자로서는, 예컨대, 붕소, 갈륨 등을 첨가물로서 도핑한 실리콘 입자가 사용된다. n형 실리콘 입자로서는, 인, 질소, 비소 등을 첨가물로서 도핑한 실리콘 입자가 사용된다. 실리콘 입자에 포함되는 이들 첨가물의 농도는,  $1 \times 10^{12}$  atom/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고,  $1 \times 10^{13}$  atom/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하다. 또, 동 첨가물 농도는,  $1 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고,  $1 \times 10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하다.
- [0079] 실리콘 입자의 저항율은, 반도체 중에 있어서의 전하의 이동 및 공핍층의 확대라는 관점에서, 0.0001 Ωcm 이상이 바람직하고, 0.001 Ωcm 이상이 보다 바람직하다. 또, 동 저항율은, 1000 Ωcm 이하가 바람직하고, 100 Ωcm 이하가 보다 바람직하다.
- [0080] 실리콘 입자의 평균 입자경은, 입자 사이의 접촉 저항의 저감이라는 관점에서, 400 μm 이하가 바람직하고, 200 μm 이하가 보다 바람직하고, 100 μm 이하가 더욱 바람직하고, 70 μm 이하가 매우 바람직하다. 또, 입자와 전극과의 접촉 저항의 저감 및 확산 길이의 관점에서, 0.001 μm 이상이 바람직하고, 0.01 μm 이상이 보다 바람직하고, 1 μm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0081] 제1 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태에 있어서, 실리콘 입자 등의 입자의 평균 입자경은 마이크로스코프를

사용한 화상 처리 방법에 의해 측정된다.

- [0082] 한편, 실리콘 입자로 막 형상의 반도체층을 형성하는 방법으로서, 증착법이나 스퍼터법, CVD법 등의 진공계를 이용한 방법이나, 스크린 인쇄나 그라비아 인쇄, 철판 인쇄 등의 인쇄법, 블레이드 코트, 스핀 코트법 등의 습식의 도포법과 같은 비진공계의 방법 등을 들 수 있다. 또한, 실리콘 입자를 함유하는 층으로서, 실리콘 입자를 포함하는 복수 종류의 무기 반도체 입자로 이루어지는 층을 채용할 수도 있다. 이들 복수 종류의 무기 반도체 입자로 막 형상의 반도체층을 형성하는 방법으로서, 예컨대, 복수의 재료를 공증착시켜, 전극을 갖는 기판에 퇴적하는 방법, 복수의 재료를 포함하는 하나의 도공액을 준비하고, 그 도공액을 이용하여 다양한 인쇄법으로 반도체층을 제작하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0083] p형 반도체층이 화합물 반도체인 경우, 화합물 반도체에 이용되는 화합물로서는, 실리콘게르마늄 화합물, CIS계 화합물, CIGS계 화합물, CZTS계 화합물, CGS계 화합물, CdTe 화합물, InP 화합물, GaAs 화합물, GaSb 화합물, GaP 화합물, InSb 화합물, InAs 화합물, ZnTe 화합물, ZnSe 화합물, FeS 화합물, CuS 화합물, 황화주석, 황화안티몬 등을 들 수 있다. CIS계 화합물이란, Cu, In 및 S, 또는 Cu, In, S 및 Se, 또는 Cu, In, Se로 이루어지는 화합물을 말하며, 양 화합물이 병용되는 양태도 포함된다. CIGS계 화합물이란, Cu, In, Ga 및 S, 또는 Cu, In, Ga, S 및 Se, 또는 Cu, In, Ga, Se로 이루어지는 화합물을 말하며, 양 화합물이 병용되는 양태도 포함된다. CZTS계 화합물이란, Cu, Zn, Sn 및 S, 또는 Cu, Zn, Sn, S 및 Se, 또는 Cu, Zn, Sn, Se로 이루어지는 화합물을 말하며, 양 화합물이 병용되는 양태도 포함된다. CGS계 화합물이란, Cu, Ga 및 S, 또는 Cu, Ga, S 및 Se로 이루어지는 화합물을 말하며, 양 화합물이 병용되는 양태도 포함된다. 한편, 화합물 반도체 입자에 이용되는 이들 화합물은 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0084] p형 유기 반도체로서는, 펜타센, 6,13-비스(트리아소프로필실릴에틸)펜타센 등의 펜타센 유도체, 테트라센, 2-헥실테트라센 등의 테트라센 유도체, N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD), 1,3,5-트리스(3-메틸디페닐아미노)벤젠(m-MTDATA) 등의 방향족 아민계 재료를 들 수 있다. 또, 그 밖에도, p형 유기 반도체로서는, 구리프탈로시아닌(CuPc), 아연프탈로시아닌(ZnPc) 등의 프탈로시아닌계 착체, 포르피린계 화합물, 페릴렌계 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라졸린 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 스틸벤 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 산화그래핀 등을 들 수 있다. 또한, p형 유기 반도체로서는, 티오펜의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌(PPV)의 유도체 등을 들 수 있다. 티오펜의 유도체로서, 구체적으로는, P3HT(폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)), P3OT(폴리(3-옥틸티오펜-2,5-디일)), P3DDT(폴리(3-도데실티오펜-2,5-디일)), 또한 PEDOT계의 고분자를 들 수 있다. PEDOT계 고분자의 도펀트는 특별히 한정하지 않지만, 예컨대 PSS(폴리(스티렌설포네이트))나 PVS(폴리비닐술포산), 도데실벤젠술포산 또는 그 염을 들 수 있다. 이들은 PEDOT:PSS나 PEDOT:PVS로서 사용된다. PEDOT:PSS의 상품명으로는 clevios(헤레우스사 제조)를 들 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 p형 반도체를 2 종류 이상 혼합하여도 좋다. p형 반도체층으로서, 캐리어 이동과 비용의 관점에서 단결정 또는 다결정의 실리콘 웨이퍼가 바람직하다. 또한, 투명 태양 전지의 제작이라는 관점에서 p형의 금속 산화물이 바람직하다. p형과 n형을 투명의 금속 산화물로 함으로써, 가시광의 투과율이 높은 태양 전지(즉, 투명 태양 전지)를 제작할 수 있으며, 창유리 등에 이용할 수 있다.
- [0086] n형 반도체층은, 예컨대, 단결정 또는 다결정의 실리콘 웨이퍼, 무정형 실리콘막, 산화아연, 산화티탄(루틸, 아나타아제), 알루미늄을 도핑한 산화아연(AZO), 갈륨을 도핑한 산화아연(GZO), 산화인듐주석(ITO), 산화주석, 불소 도핑의 산화주석(FTO), 산화인듐, 인듐·갈륨·아연 산화물, CuInO<sub>2</sub>, 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C12A7), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 금속 산화물로 이루어지는 층, 실리콘 입자로 이루어지는 층, 산화아연, 산화티탄(루틸, 아나타아제), 알루미늄을 도핑한 산화아연(AZO), 갈륨을 도핑한 산화아연(GZO), 산화인듐주석(ITO), 산화주석, 불소 도핑의 산화주석(FTO), 산화인듐, 인듐·갈륨·아연 산화물, CuInO<sub>2</sub>, 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C12A7), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 금속 산화물 입자로 이루어지는 층, n형 유기 반도체로 이루어지는 층을 들 수 있다.
- [0087] n형 유기 반도체로서는, 불소화아센계 화합물, 풀러렌, 60PCBM([6,6]-페닐C<sub>61</sub>부티르산 메틸 에스테르), 70PCBM([6,6]-페닐C<sub>71</sub>부티르산 메틸 에스테르) 등의 풀러렌계 화합물, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 페릴렌테트라카르복실산디이미드 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. n형 반도체층으로서, 캐리어 이동과 비용의 관점에서 단결정 또는 다결정의 실리콘 웨이퍼나 금속 산화물, 금속 산화물 입자로 이루어지는 층이 바람직하다. 제1 실시형태에 따른 태양 전지는, 실리콘으로 이루어지는 층 또는 금속 산화물로 이루어지는 층을 갖는 것이

바람직하다. 실리콘이 n형 반도체인 경우, 예컨대, 인, 질소, 비소 등을 첨가물로서 도핑한 실리콘이 사용된다.

- [0088] 제1 실시형태에 따른 태양 전지에서는, 실리콘으로 이루어지는 층의 이면 측 즉, 전극 측에 실리콘 산화막을 제작함으로써 개방 전압이 향상된다. 발전 효율의 관점에서, 실리콘 산화막의 두께는 1 nm 이상이 바람직하고, 2 nm 이상이 보다 바람직하다. 또, 전류 추출의 관점에서 15 nm 미만이 좋고, 10 nm 이하가 보다 바람직하다. 한편, 실리콘 산화막은, 실리콘으로 이루어지는 층의 전극 측의 표면 전면을 피복하는 형태라도 좋고, 섬 형상으로 피복하는 형태라도 좋다. 실리콘 산화막의 제작 방법으로서, 실리콘 기판을 산화성의 액체에 침지시켜 산화 처리함으로써, 기판의 표면에 매우 얇은 산화막을 형성하는 방법을 들 수 있다.
- [0089] 상기 산화성의 액체로서는 질산, 과산화수소수, 염산, 오존 용해수, 과염소산, 암모니아와 과산화수소수의 혼합액, 염산과 과산화수소수의 혼합액, 황산과 과산화수소수의 혼합액에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 산화막의 형성 방법에서는, 산화성의 액체에 의한 처리 후에 불활성 가스 중에서 열처리하는 것이 바람직하다. 가열 온도로서는 300℃ 이상이 바람직하고, 500℃ 이상이 보다 바람직하다.
- [0091] 실리콘 산화막의 두께를 측정하는 방법으로서 단면 TEM 해석을 들 수 있다.
- [0092] 헤테로 접합의 경우는, 실리콘으로 이루어지는 층의 광이 들어가는 층의 표면, 즉 또 한쪽의 반도체층과 접하는 면이, 광의 반사율을 저감하기 위해서, 알칼리나 산 등의 액체를 이용하여 표면이 에칭되어 있어도 좋다. 이에 따라, 실리콘으로 이루어지는 층의 표면에 피라미드 구조를 형성할 수 있다. 에칭에 이용되는 액체로서는, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화세슘 수용액, 수산화칼륨과 2프로판올 등의 알코올과의 혼합액, 수산화나트륨과 2프로판올 등의 알코올과의 혼합액, 수산화세슘과 2프로판올 등의 알코올과의 혼합액, 질산과 불산의 혼합액, 불화암모늄 수용액, 불화암모늄 수용액과 불산과의 혼합액, 테트라메틸암모늄 수용액, SUN-X 실리콘(와코준야쿠고교(주)사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0093] (2) 금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층
- [0094] 이어서, 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」에 관해서 설명한다.
- [0095] 도 1에 도시하는 것과 같이, 이 반도체층은, 금속 산화물 입자(51) 및 비유전률이 2 이상인 화합물(52)만으로 구성되는 층이다. 또는, 이 반도체층은, 금속 산화물 입자(51) 및 비유전률이 2 이상인 화합물(52)과 그 밖의 성분(도시하지 않음)으로 구성되는 층이다. 그 밖의 성분으로서, 예컨대, 용매, 바인더 성분 또는 무기 성분 등의 어느 하나 이상을 들 수 있다.
- [0096] 금속 산화물 입자로서는 상술한 p형 금속 산화물 입자 또는 n형 금속 산화물 입자를 들 수 있다. 또한, 이 반도체층 중에는, p형의 금속 산화물 입자가 단독으로 포함되는 구성, n형의 금속 산화물 입자가 단독으로 포함되는 구성, 또는 p형 및 n형의 금속 산화물 입자 양쪽이 포함되는 구성을 들 수 있다.
- [0097] 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 입자를 사용하는 데에 있어서의 과제를 해결할 수 있다. 그 과제란, 입자의 표면에 존재하는 결함이 트랩 준위가 되어, 입자의 반도체로서의 특성이 열화된다고 하는 것이다. 예컨대 도 2에 도시하는 것과 같이, 금속 산화물 입자(56) 단독으로 반도체층을 구성하면, 금속 산화물 입자(56)의 표면에 존재하는 결함이 트랩 준위가 되어, 캐리어(예컨대, 전자(e))가 트랩된다. 한편, 고온 소결에 의해 그 과제의 일부는 해결할 수 있지만, 고온 소결에 의해서 입자 특유의 물성(즉, 양자 사이즈 효과, 큰 표면적)의 발현이 곤란하게 된다가, 고온 프로세스 때문에 비용이 높아져 버린다. 또한, 저온 프로세스로 제작한 입자로 이루어지는 막은 입자 사이의 접촉이 불균일하여, 소결되어 있지 않기 때문에, 캐리어의 이동이 늦어진다. 따라서, 저온 프로세스이면서 입자 표면의 결함 제어, 전도 패스의 제어, 전자 상태 등을 제어하는 기술이 필요하게 되었다.
- [0098] 본 발명자는, 그 과제를 해결하기 위해서, 무기 입자(금속 산화물 입자 및 실리콘 입자 중 적어도 한쪽)와 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합하는 것을 알아냈다.
- [0099] 즉, 무기 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 무기 입자 표면의 결함량을 저감시킬 수 있고, 그 결과 결함 준위에 의한 캐리어 이동의 저해나 캐리어의 재결합을 방지할 수 있다. 따라서, 무기 입자 단독으로 반도체층을 구성하는 경우와 비교하여, 반도체층의 전기 저항을 저감할 수 있고, 또는 캐리어의 밀도나 이동도를 향상시킬 수 있다. 반도체층에 있어서의 캐리어의 이동도 향상은 트랜지스터 소자에 있어서 유리하다. 또한, 반도체층의 저항이 저감함으로써, 태양 전지의 곡선 인자가 향상되어 광전 변환 효율이 높아진다. 또한 캐

리어의 재결합을 방지함으로써 태양 전지의 개방 전압이 향상된다.

- [0100] 또한, 무기 입자와 비유전율이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 캐리어의 전도 패스가 증가하는 효과가 있다. 무기 입자만으로 반도체층을 형성하면, 무기 입자끼리 이어져 있지 않은 부위가 다수 발생한다. 비유전율이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 의사적으로 무기 입자 사이의 컨택트가 증가한다. 또한, 실제로 무기 입자끼리 밀접하게 이어져 있지 않더라도, 비유전율이 2 이상인 화합물이 수 nm의 간격으로 반도체층 내에 들어감으로써, 캐리어가 반도체층 내부를 빠져나갈 수 있게 된다고 추측된다. 따라서, 반도체층 내부에 흐르는 캐리어량이 증가하고, 또한 캐리어가 반도체층 내부를 흐르는 시간도 줄어든다.
- [0101] 또한, 무기 입자와 비유전율이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 주변 산소(즉, 입자 계면의 공백에 존재하는 공기)를 차단할 수 있다. 그 결과, 산소로 실활되는 캐리어를 줄일 수 있기 때문에, 캐리어 밀도의 향상이나 이동도의 향상에 기여한다.
- [0102] 또한, 무기 입자와 비유전율이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 반도체의 전자 상태를 제어할 수 있을 가능성이 있다. 특히, 무기 입자의 유전율과, 무기 입자 주변에 있는 비유전율이 2 이상인 화합물의 유전율이 가까운 값으로 되는 경우에 있어서, 또는 무기 입자의 유전율보다도 무기 입자 주변에 있는 비유전율이 2 이상인 화합물의 유전율 쪽이 높아지는 경우에 있어서, 전도 준위의 전자 밀도를 올림으로써, 캐리어의 이동에 좋은 영향을 미치게 한다. 그 효과가 보다 현저하게 되는 것은, 무기 입자의 유전율과 무기 입자 주변에 있는 비유전율이 2 이상인 화합물의 유전율이 동일한 값으로 될 때이다.
- [0103] 도 2에 도시한 것과 같이, 양극층과 음극층 사이의 반도체층이 무기 입자(예컨대, 금속 산화물 입자(56))만으로 구성되고, 비유전율이 2 이상인 화합물을 포함하지 않는 경우라도, 전자는 화살표로 나타내는 것과 같이 음극층 측에서 양극층 측으로 향해서 흐르지만, 전자의 길(전도 패스)은 적고, 또한 캐리어 트랩이나 재결합이 생기기 쉽다. 또한, 양극층과 음극층 사이를 무기 입자만으로 충전한 경우라도, 방대한 표면적을 갖는 무기 입자 표면의 결함에 의해, 캐리어 트랩이나 재결합 등이 생기기 쉽다.
- [0104] 이에 대하여, 본 발명에서는, 도 1에 도시한 것과 같이, 무기 입자(예컨대, 금속 산화물 입자(51))와 비유전율이 2 이상인 화합물(즉, 유전체)을 혼합하여, 반도체층으로서, 무기 입자와 유전체와의 복합막을 형성한다. 이 복합막에서는, 전자의 전도 패스가 많고, 또한 결함이 저감됨으로써 캐리어 트랩이나 재결합이 억제된다. 또한, 이 복합막에서는 반도체 입자의 산소를 차단할 수 있다. 그 결과, 전자가 흐르는 양이 증가하고, 전자의 이동 속도도 빨라진다.
- [0105] 한편, 비유전율이 2 이상인 화합물이, 산화티탄 입자(금속 산화물 입자의 일례) 표면의 전자 상태를 제어하는 것은, 후술의 실험 결과(도 9, 도 11 참조)로부터도 확인되었다.
- [0106] 상기한 「금속 산화물 입자 및 비유전율이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」 중의 금속 산화물 입자의 함유량은, 이 반도체층을 태양 전지에 이용했을 때의 광전 변환 특성의 관점에서 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하고, 35 질량%가 보다 바람직하고, 40 질량%가 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 함유량은 99.5 질량% 이하가 바람직하고, 99 질량% 이하가 보다 바람직하고, 90 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 80 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 70 질량% 이하가 매우 바람직하다.
- [0107] 상기 반도체층 중의 비유전율이 2 이상인 화합물의 함유량은, 광전 변환 특성의 관점에서 0.5 질량% 이상이 바람직하고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 20 질량% 이상이 매우 바람직하며, 또한 30 질량% 이상이 바람직하고, 40 질량% 이상이 매우 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 함유량은 90 질량% 이하가 바람직하고, 80 질량% 이하가 보다 바람직하고, 70 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 65 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 60 질량% 이하가 가장 바람직하다. 또, 동 반도체층의 층 두께는, 광전 변환 특성의 관점에서 0.1  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.2  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.5  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 층의 두께는, 1000  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 500  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다. 반도체층 중의 비유전율이 2 이상인 화합물은, 금속 산화물 입자의 바인더로서 기능한다는 관점에서 유기 화합물인 것이 바람직하다.
- [0108] 금속 산화물의 밀도에 의해서, 「금속 산화물 입자 및 비유전율이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」 중에 혼합하는 비유전율 2 이상의 화합물의 질량%가 변화된다. 따라서, 막 중의 비유전율이 2 이상인 화합물의 체적%도 중요하다. 막의 플렉시블성이나 유전체의 효과를 발현하기 위해서, 막 중의 비유전율 2 이상의 화합물의 함유량은 10 체적% 이상이 바람직하고, 20 체적% 이상이 더욱 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 화합물의 함유량은 90 체적% 이하가 바람직하고, 80 체적% 이하가 매우 바람직하다. 또한, 막 중의 금속 산화물 입자의 함유량은 10 체적% 이상이 바람직하고, 20 체적% 이상이 더욱 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 금속 산화물 입자의

함유량은 90 체적% 이하가 바람직하고, 80 체적% 이하가 매우 바람직하다.

- [0109] 상기한 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」에 있어서, 비유전률이 2 이상인 화합물과 금속 산화물 입자는 균일하게 분포하고 있는 것이 바람직하다. 균일하게 함으로써, 전기 특성의 이방성이 없어져, 태양 전지의 안정성이 높아진다. 즉, 반도체층은 균일 분산막인 것이 바람직하다.
- [0110] 본 발명에 있어서의 균일 분산막에 관해서 구체적으로 설명한다. 균일 분산막이란, 막 중의 무기 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물이 균일하게 분산되어 있는 막을 말한다. 균일 분산막으로서는, 무기 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물의 비율이, 막의 막 두께 방향에 있어서의 하반부와 상반부에서 거의 동일이고, 하반부의 무기 입자의 비율(%)과 상반부의 무기 입자의 비율(%)의 차, 즉 상반부의 무기 입자의 비율-하반부의 무기 입자의 비율=10 이하인 것이 바람직하다. 막 두께 방향의 균일성은 단면을 절단하여, 주사형 전자현미경의 콘트라스트차로 측정할 수 있다.
- [0111] 반도체층에 포함되는 금속 산화물 입자의 평균 입자경은 1 nm 이상 500 nm 이하이다. 금속 산화물 입자의 평균 입자경으로서는, 입자 사이의 접촉 저항의 저감과 확산 길이의 관점에서, 3 nm 이상이 바람직하고, 5 nm 이상이 보다 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 평균 입자경은, 100 nm 이하가 바람직하고, 80 nm 이하가 보다 바람직하고, 50 nm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 이 금속 산화물 입자는, 입자경 분포의 상대 표준편차( $\sigma$ )가 0.1 nm 이상 5.0 nm 이하인 것이 바람직하다. 한편, 저저항화의 관점에서, 이 상대 표준편차( $\sigma$ )는 3.0 nm 이하가 보다 바람직하고, 2.0 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0112] 상기한 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」은 예컨대 하기의 방법에 의해서 얻어진다. 즉, 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합하여, 반도체층 형성용의 도포액을 얻는 공정과, 이 도포액을 전극이 형성된 기판에 도포하여 도포막을 얻는 공정(또는, 반도체층 위에 반도체층 형성용의 도포액을 도포하여 도포막을 얻는 공정)을 포함하는, 반도체층의 제조 방법을 예로서 들 수 있다.
- [0113] 또한, 상기한 반도체층 형성용의 도포액은 1종 이상의 분산제를 포함하고 있어도 좋다. 이 분산제는, 도포액의 점도 제어나 비유전률 2 이상의 화합물을 용해 또는 분산하기 위한 액체(즉, 용매 또는 분산매)이다. 반도체 형성용의 도포액이 분산제를 포함하는 경우는, 도포막을 얻는 공정 후에, 도포막을 건조시켜, 이 도포막으로부터 분산제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이 도포막을 건조하는 온도의 범위는 20℃ 이상 500℃ 이하이다.
- [0114] 또한, 이 도포막을 건조하는 온도의 범위는, 20℃ 이상 400℃ 이하가 바람직하고, 20℃ 이상 300℃ 이하가 보다 바람직하고, 20℃ 이상 200℃ 이하가 더욱 바람직하고, 20℃ 이상 150℃ 이하가 가장 바람직하다. 반도체 형성용의 도포액에 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 금속 산화물층을 형성할 때에 지금까지 필요한 고온 소성이 불필요하게 되어, 반도체층을 저온 프로세스로 제작할 수 있다. 고온 소성이 불필요하게 되는 이유는, 비유전률 2 이상의 화합물이 캐리어 트랩 등을 억제하기 때문이다.
- [0115] 여기서, 하기와 같이, 분산제는 비유전률이 2 이상인 화합물과는 다른 것이다.
- [0116] 분산제의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브(2메톡시에탄올), 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 데카히드로나프탈렌(데칼린), 테트라린 등의 탄화수소류; 물 등을 들 수 있다.
- [0117] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 분산제의 함유량으로서는, 점도의 제어나 비유전률 2 이상의 화합물을 용해 또는 분산성을 조정하여, 도포액을 취급하기 쉽게 한다는 관점에서, 0.2 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 바람직하다. 또, 99.8 질량% 이하가 바람직하고, 98.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0118] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 비유전률이 2 이상인 화합물의 함유량으로서는, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량%가 보다 바람직하다. 또한, 49.9 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 바람직하다.
- [0119] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 금속 산화물 입자의 함유량으로서는, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량%가 더욱 바람직하다. 또, 49.9 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 바람직하다.
- [0120] 비유전률이 2 이상인 화합물이 액체인 경우는, 그 자신이 분산제로서도 기능한다. 이 경우, 추가로 분산제를 가하지 않더라도 점도를 조정할 수 있다.



- [0121] 한편, 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」은, 반도체층에 광을 흡수시킨다는 관점에서, 어느 정도 투명한 것이 바람직하다. 또한, 이 반도체층의 투과율은, 550 nm 파장의 광에 대하여 35% 이상인 것이 바람직하고, 50% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 투과율은 분광광도계로 측정할 수 있다. 투과율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100% 이하이다. 투과율은 분광광도계를 이용하여 측정할 수 있다. 측정 기제는 석영 유리나 수지 기판을 이용할 수 있다.
- [0122] 비유전률이 2 이상인 화합물 자신이, 가시광에 흡수가 없는 재료인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 실제로 태양 전지로서 사용하는 두께에 있어서, 550 nm 광의 파장에 대하여, 광의 투과율이 30% 이상이 바람직하고, 50% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0123] 또한, 상기한 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」은, 도포법 이외에, 비진공계의 방법인, 스크린 인쇄나 그라비아 인쇄, 첩판 인쇄 등의 인쇄법으로 행하여도 좋다.
- [0124] [접합 계면층]
- [0125] 2개의 반도체층 사이에 비유전률이 2 이상인 화합물로 이루어지는 접합 계면층을 설치함으로써, 발전 효율이 보다 우수한 태양 전지를 간편히 제작할 수 있다. 특히, 실리콘으로 이루어지는 층과, 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」의 접합 계면에, 비유전률이 2 이상인 화합물로 이루어지는 접합 계면층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0126] 비유전률 2 이상의 화합물로서는 상술한 것을 들 수 있다. 또한 접합 계면층은 유기 화합물로 이루어지는 것이 유연성, 성막성 등의 관점에서 바람직하다. 상기 유기 화합물은, 치환기로서, OH, CF, CCl, C=O, N=O, CN 등을 갖는 것이 바람직하다. 구체적인 상기 유기 화합물은, 불소계 수지, 글리세린, 티오글리세롤, 시아노기 함유 유기 화합물인 것이 바람직하다. 시아노기 함유 유기 화합물이란, 시아노기가 하나 이상 포함되는 화합물을 말한다. 시아노기 함유 유기 화합물은, 보다 바람직하게는 시아노에틸기 함유 유기 화합물이다. 시아노기 함유 유기 화합물의 구체예로서는, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸사카로스(시아노에틸수크로오스), 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸히드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸 전분, 시아노에틸히드록시프로필 전분, 시아노에틸글리시딜폴루란, 시아노에틸소르비톨 등을 들 수 있다.
- [0127] 한편 불소계 수지의 구체예로서,  $C_2F_{4+n}H_n$ (n은 0 내지 3임)를 골격으로 하는 폴리머이며, 구체적으로는 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리텐, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다. 또한 이들을 공중합시키더라도 좋으며, 상기 불소계 수지를 기본으로 하고서 다른 수지와 공중합시키더라도 좋다. 또한, 상기 화학식의 수소의 일부를 염소로 치환하여도 좋다. 예컨대 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0128] 접합 계면층의 비유전률의 바람직한 범위로서는, 광전 변환 효율의 관점에서 2 이상이고, 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하다. 또한, 상기 비유전률은, 동일 관점에서 5000 이하가 바람직하고, 1500 이하가 보다 바람직하고, 200 이하가 더욱 바람직하다.
- [0129] 접합 계면층에 있어서의 비유전률이 2 이상인 화합물의 함유량은, 광전 변환 효율의 관점에서, 50 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상이 매우 바람직하다. 한편, 동 함유량의 상한은, 태양 전지 특성을 향상시킨다고 하는 관점에서, 100 질량%, 즉 접합 계면층이 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 층인 것이 바람직하다. 상기 접합 계면층은 태양 전지의 성능이라는 관점에서, 공기를 포함하지 않고 충전되어 있는 것이 바람직하다. 상기 접합 계면층은, 특성을 해치지 않는 범위에서, 바인더 성분으로서 일반 범용성 수지, 추가로 계면활성제, 분산제 등을 포함하여도 상관없다.
- [0130] 분산제의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 테카히드로나프탈렌(데칼린), 테트라린 등의 탄화수소류; 물 등을 들 수 있다.
- [0131] 접합 계면층을 형성하기 위한 도포액에 포함되는 분산제의 함유량으로서, 점도를 조정하여 도포액을 취급하기 쉽게 한다는 관점에서, 1 질량% 이상이 바람직하고, 또 98.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0132] 접합 계면층을 형성하기 위한 도포액의 분산 안정성의 향상을 목적으로 가해지는 계면활성제의 첨가량은, 분산 안정성의 관점에서 0.0001 질량% 이상이 바람직하고, 또 10 질량% 이하가 바람직하다.

- [0133] 계면활성제로서는, 특별히 한정은 없고, 예컨대 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 고분자 계면활성제 등을 사용할 수 있다.
- [0134] 상술한 계면활성제로서는, 예컨대, 라우릴황산나트륨 등의 지방산염, 고급 알코올황산에스테르염, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 알킬벤젠술포산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 폴리옥시에틸렌다환페닐에테르황산염, 폴리옥시노닐페닐에테르술포산염, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌글리콜에테르황산염, 술포산기 또는 황산에스테르기와 중합성의 불포화 이중 결합을 분자 중에 갖는 소위 반응성 계면활성제 등의 음이온성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머, 이들 「폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 소르비탄지방산에스테르 또는 폴리옥시에틸렌지방산에스테르」의 분자 중에 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 반응성 비이온성 계면활성제 등의 비이온성 계면활성제; 알킬아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; (변성) 폴리비닐알코올; 직쇄 알킬티올류; 등을 들 수 있다.
- [0135] 접합 계면층은, p형 반도체층과 n형 반도체층의 접합 계면의 전면(즉, 접합 계면의 전역)에 도입되지 않더라도 상관없다. 발전 효율의 관점에서, 접합 계면층은 접합 계면 전면의 30% 이상을 피복하고 있는 것이 바람직하고, 50% 이상을 피복하고 있는 것이 보다 바람직하고, 100% 피복하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 접합 계면층이 섬 형상으로 점재하고 있어도 좋다.
- [0136] 한편, 접합 계면층의 평균 두께는, 발전 효율과 캐리어의 이동의 관점에서, 1 nm 이상이 바람직하고, 20 nm 이상이 보다 바람직하고, 30 nm 이상이 더욱 바람직하고, 50 nm 이상이 매우 바람직하다. 또, 동일 관점에서, 동 두께는, 500 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하고, 50 μm 이하가 더욱 바람직하고, 10 μm 이하가 매우 바람직하고, 5 μm 이하가 가장 바람직하다. 본 접합 계면층은 터널링에 의한 전류가 흐르기 어려운 30 nm 이상의 두께라도 높은 광전 변환 특성을 갖는 것이 특징이다. 접합 계면층의 층 두께는, vertscan2.0(가부시키가이샤료카시스템 제조)나 단면 TEM 관찰에 의해 측정된다.
- [0137] 한편, 접합 계면층은, 반도체층에 광을 흡수시킨다는 관점에서, 어느 정도 투명한 것이 바람직하다. 접합 계면층의 투과율은, 550 nm 파장의 광에 대하여 35% 이상인 것이 바람직하고, 50% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 투과율은 분광광도계로 측정할 수 있다. 투과율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100% 이하이다. 투과율은 분광광도계를 이용하여 측정할 수 있다. 측정 기제는 석영 유리나 수지 기판을 이용할 수 있다.
- [0138] 접합 계면층의 저항율은 높은 쪽이 바람직하다. 이에 따라, 누설 전류의 방지에 기여할 수 있다고 추측된다. 한편, 이러한 관점에서, 접합 계면층의 저항율은, 10 Ωcm 이상이 바람직하고, 100 Ωcm 이상이 보다 바람직하고, 1000 Ωcm 이상이 더욱 바람직하고, 10000 Ωcm 이상이 매우 바람직하고, 1000000 Ωcm 이상이 가장 바람직하다. 저항율의 상한은 특별히 한정되지 않지만,  $1 \times 10^{19}$  Ωcm 이하인 것이 바람직하다.
- [0139] 제1 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태에 있어서의 저항율은, 전기의 통과 용이성의 척도이며, 단위 체적당 저항율을 말한다. 이 값은 물질 고유의 값이며, 물질의 단면적 W에 일정 전류 I를 흘려, 거리 L만큼 떨어진 전극 사이의 전위차 V를 측정함으로써 구해진다. 즉, 하기 식[3]으로 구한다.
- [0140] 
$$\text{저항율} = (V/I) \times (W/L) \dots [3]$$
- [0141] 접합 계면층은, 저비용화가 가능하므로 인쇄법을 이용하여 제작하는 것이 효과적이다. 이 때, 접합 계면층이 형성되는 기판에는, 유연성을 갖는 플렉시블성 전극 기판을 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 접합 계면층이 구비된 전극 기판을 롤 형상으로 권취할 수 있기 때문에, 제조 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0142] [태양 전지]
- [0143] 제1 실시형태에 따른 태양 전지는, 적어도 제1 반도체층과, 제2 반도체층과, 전극과, 기판을 구비하며, 광에 의해서 발전하는 것이다. 태양 전지를 구성하는 반도체는 p-p 접합형 및 n-n 접합형이라도 좋지만, 바람직하게는 p-n 접합형이다.
- [0144] 제1 반도체층은, 상기한 「금속 산화물 입자 및 비유전율이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」이다. 이 반도체층에 포함되는 금속 산화물 입자는, 그 종류에 상술한 것을 예로 들 수 있지만, 투명성 및 캐리어 이동도의 관점에서 산화티탄 또는 산화아연인 것이 바람직하다. 또한, 비유전율이 2 이상인 화합물은, 유연성의 관점에서 유기 화합물인 것이 바람직하다. 특히 캐리어 이동의 관점에서, 제1 반도체층은, 단일의 금속 산화물 입자와 비

유전률 2 이상의 화합물만으로 구성되는 층인 것이 바람직하다.

- [0145] 제2 반도체층은, 제1 반도체층에 사용하지 않는 재료인 것이 바람직하고, 제1 반도체층과는 다른 금속 산화물 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층이라도 좋다. 제1 반도체층과 제2 반도체층에서 상호 다른 금속 산화물을 이용함으로써, 광전 변환 효율이 높으면서 또한 가시광에 있어서 투명한 태양 전지를 제작할 수 있다. 본 발명의 제2 반도체층은, 캐리어의 이동, 광 흡수 능력의 관점에서, 반도체로 이루어지는 반도체층이 바람직하고, 실리콘으로 이루어지는 층인 것이 보다 바람직하다. 실리콘으로 이루어지는 층은 상술한 단결정 실리콘 웨이퍼, 다결정 실리콘 웨이퍼, 무정형 실리콘, 실리콘 입자로 이루어지는 층인 것이 바람직하다.
- [0146] 태양 전지는 플렉시블한 쪽이 바람직하다. 플렉시블하게 함으로써, 제조시에 물투투이 가능하게 되어, 제조 비용의 저감에 기여할 수 있음과 더불어, 구부러 쓸 수 있는 용도로 전개할 수 있게 된다. 플렉시블 태양 전지란 수평한 받침대 위에서 30도 이상 구부릴 수 있는 소자를 말한다.
- [0147] 이어서, 태양 전지의 구체예를 기재한다.
- [0148] (1) 제1의 예
- [0149] 도 3은 제1 실시형태에 따른 태양 전지(100)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- [0150] 도 3에 도시하는 것과 같이, 이 태양 전지(100)는, 기관(110)과, 기관(110) 상에 형성된 양극층(120)과, 양극층(120) 상에 형성된 제2 반도체층(130)과, 제2 반도체층(130) 상에 형성된 제1 반도체층(140)과, 제1 반도체층(140) 상에 형성된 음극층(150)을 구비한다. 제1 반도체층(140)은 상술한 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」이다. 또한, 제2 반도체층(130)은 상술한 「반도체로 이루어지는 반도체층」이다.
- [0151] 도 3에 도시하는 태양 전지(100)가 p-p 접합형인 경우, 제1 반도체층(140)과 제2 반도체층(130)은 함께 p형 반도체층이며, 제2 반도체층(130)은 제1 반도체층(140)보다도 p형의 농도가 높다. 또한, 태양 전지(100)가 n-n 접합형인 경우, 제1 반도체층(140)과 제2 반도체층(130)은 함께 n형 반도체층이며, 제1 반도체층(140)은 제2 반도체층(130)보다도 n형의 농도가 높다. 또한, 태양 전지(100)가 p-n 접합형인 경우, 제1 반도체층(140)은 n형 반도체층이며, 제2 반도체층(130)은 p형 반도체층이다.
- [0152] 한편, 이 태양 전지(100)에서는, 제1 반도체층(140)과 제2 반도체층(130)이 반대로 배치되어도 상관없다. 즉, 양극층(120) 상에 제1 반도체층(140)이 형성되고, 제1 반도체층(140) 상에 제2 반도체층(130)이 형성되어 있어도 좋다. 그 경우는, p-p 접합형에서는 제1 반도체층(140)은 제2 반도체층(130)보다도 p형의 농도가 높아지고, n-n 접합형에서는 제2 반도체층(130)은 제1 반도체층(140)보다도 n형의 농도가 높아지고, p-n 접합형에서는 제1 반도체층(140)이 p형 반도체층이고 제2 반도체층(130)이 n형 반도체층이 된다.
- [0153] 또한, 이 태양 전지(100)에서는, 각 층을 더욱 세분화하여 복수 층을 설치하는 것도 가능하다. 예컨대, 제1 반도체층(140)과 음극층(150) 사이에 전자 추출층(도시하지 않음)을 설치할 수도 있다. 또한, 제2 반도체층(130)과 양극층(120) 사이에 홀 추출층(도시하지 않음)을 설치할 수도 있다. 또한, 제2 반도체층(130)과 제1 반도체층(140) 사이에 광 흡수층(도시하지 않음)을 설치할 수도 있다. 또한, 제2 반도체층(130)과 제1 반도체층(140)은 서로 섞인 벌크 헤테로 구조로 되어도 좋다. 양극층(120) 또는 음극층(150)의 어느 한쪽이 투명한 것이 바람직하다. 또한, 기관(110)은 양극층(120) 측이 아니라 음극층(150) 측에 있어도 좋고, 혹은 양극층(120) 및 음극층(150) 양측에 있더라도 좋다.
- [0154] (2) 제2의 예
- [0155] 도 4는 본 발명의 제1 실시형태에 따른 태양 전지(200)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- [0156] 도 4에 도시하는 태양 전지(200)는, 기관(210)과, 기관(210) 상에 형성된 양극층(220)과, 양극층(220) 상에 형성된 제2 반도체층(230)과, 제2 반도체층(230) 상에 형성된 접합 계면층(260)과, 접합 계면층(260) 상에 형성된 제1 반도체층(240)과, 제1 반도체층(240) 상에 형성된 음극층(250)을 구비한다. 접합 계면층(260)은 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함한다. 또한, 제1 반도체층(240)은 상술한 「금속 산화물 입자 및 비유전률이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」이다. 제2 반도체층(230)은 상술한 「반도체로 이루어지는 반도체층」이다.
- [0157] 도 4에 도시하는 태양 전지(200)가 p-p 접합형인 경우, 제1 반도체층(240)과 제2 반도체층(230)은 함께 p형 반도체층이며, 제2 반도체층(230)은 제1 반도체층(240)보다도 p형의 농도가 높다. 또한, 태양 전지(200)가 n-n 접합형인 경우, 제1 반도체층(240)과 제2 반도체층(230)은 함께 n형 반도체층이며, 제1 반도체층(240)은 제2 반도체

체층(230)보다도 n형의 농도가 높다. 또한, 태양 전지(200)가 p-n 접합형인 경우, 제1 반도체층(240)은 n형 반도체층이며, 제2 반도체층(230)은 p형 반도체층이다.

[0158] 한편, 이 태양 전지(200)에서도, 제1 반도체층(240)과 제2 반도체층(230)이 반대로 배치되어도 상관없다. 즉, 양극층(220) 상에 제1 반도체층(240)이 형성되고, 제1 반도체층(240) 상에 접합 계면층(260)이 형성되고, 접합 계면층(260) 상에 제2 반도체층(230)이 형성되어 있어도 좋다. 그 경우는, p-p 접합형에서는 제1 반도체층(240)은 제2 반도체층(230)보다도 p형의 농도가 높아지고, n-n 접합형에서는 제2 반도체층(230)은 제1 반도체층(240)보다도 n형의 농도가 높아지고, p-n 접합형에서는 제1 반도체층(240)이 p형 반도체층이고 제2 반도체층(230)이 n형 반도체층이 된다.

[0159] 또한, 이 태양 전지(100)에서는, 각 층을 더욱 세분화하여 복수 층을 설치하는 것도 가능하다. 예컨대, 제1 반도체층(240)과 음극층(250) 사이에 전자 추출층(도시하지 않음)을 설치할 수도 있다. 제2 반도체층(230)과 양극층(220) 사이에 홀 추출층(도시하지 않음)을 설치할 수도 있다. 또한, 기관(210)은 양극층(220) 측이 아니라 음극층(250) 측에 있어도 좋으며, 혹은 양극층(220)과 음극층(250) 양측에 있어도 좋다. 양극층(220) 또는 음극층(250)의 어느 한쪽이 투명한 것이 바람직하다.

[0160] (3) 탠덤 구조

[0161] 또한 도시하지 않지만, 제1 실시형태에 따른 태양 전지는, 상기한 도 3, 도 4에 도시한 구조를 2개 이상 직렬로 쌓아 올린 탠덤 구조라도 좋다.

[0162] 예컨대, 도 3에 도시한 양극층(120)과, 양극층(120) 상에 형성된 제2 반도체층(130)과, 제2 반도체층(130) 상에 형성된 제1 반도체층(140)과, 제1 반도체층(140) 상에 형성된 음극층(150)을 제1의 단위 셀로 한다. 또한, 도 4에 도시한 양극층(220)과, 양극층(220) 상에 형성된 제2 반도체층(230)과, 제2 반도체층(230) 상에 형성된 접합 계면층(260)과, 접합 계면층(260) 상에 형성된 제1 반도체층(240)과, 제1 반도체층(240) 상에 형성된 음극층(250)을 제2의 단위 셀로 한다.

[0163] 제1 실시형태에 따른 태양 전지는, 제1의 단위 셀을 2개 이상 직렬로 쌓아 올린 구조라도 좋고, 제2의 단위 셀을 2개 이상 직렬로 쌓아 올린 구조라도 좋다. 혹은, 제1의 단위 셀과, 제2의 단위 셀을 각각 하나 이상 직렬로 쌓아 올린 구조라도 좋다.

[0164] (4) 각 부의 재질, 물성 등

[0165] 기관(110, 210)으로서, 유리 기관, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PC(폴리카보네이트), PEN(폴리에틸렌나프탈레이트), PP(폴리프로필렌), 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 시클로올레핀 폴리머, 아크릴 수지, 불소계 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지 등의 플라스틱 기관, 알루미늄 기관, 스테인리스(SUS) 기관, 점토로 이루어지는 기관, 종이 기관 등의 통상 이용되는 모든 기관을 사용할 수 있다.

[0166] 음극층(150, 250)으로서, 알루미늄, SUS, 금, 은, 인듐과 갈륨의 합금, ITO(산화인듐주석), FTO(불소 도핑 산화주석), IZO(인듐아연 산화물), 산화아연, 알루미늄 도핑 산화아연 등의 통상 사용되는 금속 또는 금속 산화물을 사용할 수 있다. 또한, 도전성 고분자, 그래핀 등도 사용할 수 있다.

[0167] 양극층(120, 220)으로서, 알루미늄, SUS, 금, 은, 인듐과 갈륨의 합금, ITO(산화인듐주석), FTO(불소 도핑 산화주석), IZO(인듐아연 산화물), 산화아연, 알루미늄 도핑 산화아연 등의 통상 사용되는 금속 또는 금속 산화물을 사용할 수 있다. 또한, 도전성 고분자, 그래핀 등도 사용할 수 있다.

[0168] 기관(110, 210)으로서 ITO를 갖춘 PET 필름을 이용하는 경우, 광전 변환 효율을 보다 향상시킨다는 관점에서, 시트 저항이 0.1~100 Ω/□인 것이 바람직하고, 1~50 Ω/□인 것이 보다 바람직하다.

[0169] 한편, 기관(110, 210), 음극층(150, 250) 및 양극층(120, 220)의 각 두께는 특별히 제한되지 않지만, 각각 0.1 mm~100 mm, 0.01 μm~1000 μm 및 0.01 μm~1000 μm 정도로 할 수 있다.

[0170] (5) 비교예

[0171] 도 5는 비교예에 따른 태양 전지(300)를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 5에 도시하는 태양 전지(300)는 일반적인 pn 접합의 태양 전지이다. 기관(310) 위에, 양극층(320), p형 반도체층(330), n형 반도체층(340) 및 음극층(350)을 갖춘다. p형 반도체층(330) 및 n형 반도체층(340) 모두 「금속 산화물 입자 및 비유전율이 2 이상인 화합물로 구성되는 반도체층」이 아니다. 이 점에서, 태양 전지(300)는 태양 전지(100, 200)와는 다르다.

- [0172] [제1 실시형태의 효과]
- [0173] 본 발명의 제1 실시형태는 이하의 효과 (1)~(5)를 발휘한다.
- [0174] (1) 태양 전지를 구성하는 제1 반도체층은, 평균 입자경이 1 nm 이상 500 nm 이하인 금속 산화물 입자와, 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함한다. 이에 따라, 제1 반도체층을 금속 산화물 입자 단독으로 구성하는 경우와 비교하여, 금속 산화물 입자 표면의 결함 준위나 입자 사이의 에어 갭에 의한 캐리어 이동의 저해 및 캐리어의 재결합을 방지할 수 있다. 그 결과, 제1 반도체층의 전기 저항을 저감할 수 있으며, 태양 전지의 곡선 인자가 향상되어 광전 변환 효율을 높일 수 있다. 또한 캐리어의 재결합을 방지함으로써 태양 전지의 개방 전압을 향상시킬 수 있다.
- [0175] (2) 또한, 금속 산화물 입자에 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 캐리어의 전도 패스가 증가하는 효과가 있다. 이에 따라, 제1 반도체층 내에 흐르는 캐리어량이 증가하고, 또한 캐리어가 제1 반도체층 내부를 흐르는 시간도 줄어든다.
- [0176] (3) 또한, 금속 산화물 입자에 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 주변 산소를 차단할 수 있다. 이에 따라, 산소로 실활되는 캐리어를 줄일 수 있기 때문에, 제1 반도체층 내에서의 캐리어 밀도의 향상이나 이동도의 향상에 기여한다.
- [0177] (4) 또한, 제1 반도체층 및 제2 반도체층은, 진공계 프로세스 등을 필요로 하지 않으며, 저비용이면서 저온 프로세스에서의 제조가 가능하고, 도포법 또는 인쇄법과 같이 비진공계 프로세스로 형성할 수 있다. 이에 따라, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있고, 보다 우수한 광전 변환 효율을 발휘할 수 있는 태양 전지 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0178] (5) 또한, 제2 반도체층이 무기 입자(금속 산화물 입자 및 실리콘 입자의 적어도 한쪽)를 포함하는 경우, 제2 반도체층은 비유전률이 2 이상인 화합물을 추가로 포함하는 것이 바람직하고, 이 화합물은 비유전률이 3 이상 150 이하인 유기 화합물인 것이 보다 바람직하다. 또한, 제2 반도체층이 무기 입자 이외에 상기한 화합물을 포함하는 경우, 제2 반도체층 중의 무기 입자의 함유량은 10 질량% 이상 90 질량% 이하인 것이 바람직하다. 제2 반도체층이 무기 입자와 비유전률이 2 이상인 화합물을 포함함으로써, 제2 반도체층을 무기 입자 단독으로 구성하는 경우와 비교하여, 제2 반도체층에 있어서의 무기 입자 표면에서의 캐리어 트랩·재결합의 억제 효과를 얻을 수 있고, 제2 반도체층의 이동도도 향상되기 때문에, 태양 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다.
- [0179] <제2 실시형태>
- [0180] 이어서, 반도체 소자에 관해서 설명한다.
- [0181] 본 발명의 제2 실시형태에 따른 반도체 소자는, 무기 입자와, 비유전률이 3 이상 150 이하인 화합물(이하, 유기 화합물)을 포함하는 반도체층을 적어도 1층 갖는다. 무기 입자는 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자이다. 또한, 반도체층 중의 무기 입자의 함유량이 10 질량% 이상 90 질량% 이하이고, 반도체층의 캐리어 이동도가 0.0001 cm<sup>2</sup>/Vs 이상이다.
- [0182] [반도체 소자]
- [0183] 제2 실시형태에 따른 반도체 소자로서는, 다이오드, 트랜지스터, 박막 트랜지스터, 메모리, 포토다이오드, 발광 다이오드, 발광 트랜지스터, 센서 등을 들 수 있다. 트랜지스터 및 박막 트랜지스터는, 액티브 매트릭스 구동 방식 디스플레이, 액정 디스플레이, 분산형 액정 디스플레이, 전기 영동형 디스플레이, 입자 회전형 표시 소자, 일렉트로크로믹 디스플레이, 유기 발광 디스플레이, 전자 페이퍼 등의 다양한 표시 장치에 이용할 수 있다.
- [0184] 트랜지스터 및 박막 트랜지스터는, 이들 표시 장치에 있어서 표시 화소의 스위칭용 트랜지스터, 신호 드라이버 회로 소자, 메모리 회로 소자, 신호 처리 회로 소자 등에 이용된다.
- [0185] 표시 장치의 스위칭용 트랜지스터는, 표시 장치의 각 화소에 배치되어, 각 화소의 표시를 스위칭한다. 이러한 액티브 구동 소자는, 대향하는 도전성 기관의 패터닝이 불필요하기 때문에, 회로 구성에 따라서는, 화소를 스위칭하는 트랜지스터를 갖지 않는 패시브 구동 소자와 비교하여 화소 배선을 간략화할 수 있다. 통상은, 1 화소당 1개부터 수개의 스위칭용 트랜지스터가 배치된다. 이러한 표시 장치는, 기관면에 이차원적으로 형성한 데이터 라인과 게이트 라인을 교차한 구조를 가지고, 데이터 라인이나 게이트 라인이 트랜지스터의 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극에 각각 접합되어 있다. 한편, 데이터 라인과 게이트 라인을 분할하는 것이나, 전류 공급 라인, 신호 라인을 추가하는 것도 가능하다.

- [0186] 또한, 표시 장치의 화소에, 화소 배선, 트랜지스터에 더하여 커패시터를 병설하여, 신호를 기록하는 기능을 부여할 수도 있다. 또한, 표시 장치가 형성된 기판에, 데이터 라인 및 게이트 라인의 드라이버, 화소 신호의 메모리, 펄스 제너레이터, 신호 분할기, 컨트롤러 등을 탑재할 수도 있다.
- [0187] 반도체 소자가 박막 트랜지스터인 경우에는, 그 소자 구조로서는, 예컨대, 기판/게이트 전극/절연체층(유전체층)/소스 전극·드레인 전극/반도체층이라는 구조(바텀 콘택트 구조), 기판/반도체층/소스 전극·드레인 전극/절연체층(유전체층)/게이트 전극이라는 구조(탑 게이트 구조), 기판/게이트 전극/절연체층(유전체층)/반도체층/소스 전극·드레인 전극이라는 구조(탑 콘택트 구조) 등을 들 수 있다. 이 때, 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극은 각각 복수 설치하여도 좋다. 또, 복수의 반도체층을 동일 평면 내에 설치하여도 좋고, 적층하여 설치하여도 좋다.
- [0188] 이 박막 트랜지스터의 반도체층에 「무기 입자 및 유기 화합물로 구성되는 반도체층」이 사용된다. 즉, 반도체 소자의 반도체층은, 금속 산화물 입자 및 유기 화합물만으로 구성되는 층, 또는 금속 산화물 입자 및 유기 화합물과 그 밖의 성분으로 구성되는 층이다. 그 밖의 성분으로서, 예컨대, 용매, 바인더 성분, 또는 무기 성분 등의 어느 하나 이상을 들 수 있다. 사용 가능한 무기 입자(금속 산화물 입자, 실리콘 입자)와 유기 화합물은 제1 실시형태에서 예시한 대로이다. 또한, 이 반도체층의 이동도는, 0.0001  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상이며, 0.001  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상이 바람직하고, 0.01  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상이 더욱 바람직하다. 이에 따라, 화상을 표시하는 표시 장치에 반도체 소자를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0189] 또한, 반도체 소자가 트랜지스터인 경우에는, 그 구성으로서, MOS(메탈-산화물(절연체층)-반도체)형 트랜지스터 및 바이폴라형 트랜지스터의 어느 것이나 채용할 수 있다. 바이폴라형 트랜지스터의 소자 구조로서는, 예컨대, n형 반도체층/p형 반도체층/n형 반도체층이라는 구조나, p형 반도체층/n형 반도체층/p형 반도체층이라는 구조를 들 수 있고, 각 반도체층에 전극이 접속되어 있다. 그리고, p형 반도체층이나 n형 반도체층의 적어도 하나에, 상기한 「무기 입자 및 유기 화합물로 구성되는 반도체층」이 사용된다.
- [0190] 또한, 반도체 소자가 다이오드인 경우에는, 그 소자 구조로서는, 예컨대, 전극/n형 반도체층/p형 반도체층/전극이라는 구조를 들 수 있다. 그리고, p형 반도체층이나 n형 반도체층의 적어도 하나에, 상기한 「무기 입자 및 유기 화합물로 구성되는 반도체층」이 사용된다.
- [0191] 무기 입자 및 유기 화합물로 구성되는 반도체층과 전극의 접합면의 적어도 일부는, 쇼트키 접합 및/또는 터널 접합으로 할 수 있다. 이러한 접합 구조의 예로서는, 예컨대, 전극/쇼트키 접합(터널 접합)/반도체층/전극이라는 구조, 전극/반도체층/터널 접합/반도체층/전극이라는 구조, 전극/쇼트키 접합(터널 접합)/반도체층/터널 접합/반도체층/전극이라는 구조 등을 들 수 있다.
- [0192] 본 발명의 금속 산화물 입자 또는 실리콘 입자 및 유기 화합물로 구성되는 반도체에, 쇼트키 접합 및/또는 터널 접합을 적용하는 것만으로 다이오드를 형성할 수 있다. 이러한 접합 구조를 갖는 반도체 소자는, 단순한 구성으로 다이오드나 트랜지스터를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 이러한 접합 구조를 갖는 반도체 소자를 복수 접합하여, 인버터, 오실레이터, 메모리, 센서 등의 반도체 소자를 형성할 수도 있다.
- [0193] 또한, 이들 쇼트키 접합, 터널 접합은, 다이오드 특성의 조정이나 터널 접합 소자에 이용할 수 있는 것만이 아니다. 쇼트키 접합부, 터널 접합부에 자성 재료, 광응답성 재료를 이용하면, 보다 고기능의 반도체 소자를 제조할 수 있다.
- [0194] 이어서, 반도체 소자의 구체예를 기재한다.
- [0195] 도 6은 제2 실시형태에 따른 반도체 소자(400)의 구성예를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 6에 도시하는 것과 같이, 이 반도체 소자(400)는, 바텀 콘택트 구조의 박막 트랜지스터이며, 기판(410)과, 기판(410) 상에 형성된 게이트 전극(420)과, 기판(410) 상에 형성되어 게이트 전극(420)을 피복한 절연층(430)과, 소스 전극(440)과, 드레인 전극(450)과, 반도체층(460)을 갖는다. 소스 전극(440)은 기판(410) 상에 형성되어 있고, 절연층(430)을 통해 게이트 전극(420)의 한쪽의 단부 위를 피복하고 있다. 또한, 드레인 전극(450)은 기판(410) 상에 형성되어 있고, 절연층(430)을 통해 게이트 전극(420)의 다른 쪽의 단부 위를 피복하고 있다. 반도체층(460)은 절연층(430)을 통해 게이트 전극(420) 상에 형성되어 있고, 소스 전극(440)과 게이트 전극(420) 사이(즉, 갭)를 매립하고 있다.
- [0196] 기판(410)의 재료로서는 유리 또는 수지를 들 수 있다. 또한, 게이트 전극(420), 소스 전극(440), 드레인 전극(450)의 각 재료로서는, 금속, 도전성 세라믹 재료, 탄소, 도전성 유기 재료 등을 들 수 있다. 게이트 전극

(420), 소스 전극(440), 드레인 전극(450)의 각 재료는, 금속 산화물이나 실리콘과 양호한 접합이나 밀착성을 얻는다는 관점에서, 보다 바람직하게는 금, 은, 알루미늄, 구리, 산화인듐주석(ITO) 또는 인듐-갈륨 합금이 좋다.

[0197] [반도체 소자의 제조 방법]

[0198] 반도체 소자의 제조 방법으로서, 예컨대, 기판 상에 미리 패턴 형성된 전극, 반도체, 절연체층의 각 소정 영역 상에, 반도체층 형성용의 도포액을 소정의 패턴으로 도포하여 반도체 박막을 형성하는 방법을 들 수 있다. 또한, 반도체 소자의 다른 제조 방법으로서, 기판 상에 반도체 박막을 형성하고, 그 후, 이 반도체 박막의 패턴닝, 전극 형성, 절연체층의 형성을 행하는 방법을 들 수 있다. 이 때의 반도체 박막의 패턴닝 방법으로서, 예컨대, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 잉크젯 인쇄, 스프레이법 등의 방법을 이용하여 패턴을 형성하는 방법을 채용할 수 있다.

[0199] 본 발명의 반도체 소자는, 유리, 수지 등의 기판에 반도체 박막을 형성함으로써 제조할 수 있다. 더구나, 반도체 박막은 용액의 인쇄, 도포 등의 간편한 방법으로 성막할 수 있다. 이 때문에, 대면적의 기판 상에 다수의 반도체 소자를 한 번에 용이하게 형성할 수 있다. 따라서, 반도체 소자나 이 반도체 소자를 이용한 장치(상술한 표시 장치, 연산 소자, 기억 소자 등)를 저렴하게 제조할 수 있다. 또한, 반도체 박막을 이용하여 반도체 소자를 제조하는 것은, 반도체 소자를 이용한 장치의 박형화, 경량화에도 유효하다.

[0200] [전자 기기]

[0201] 또한, 본 발명의 반도체 소자는, IC 카드, 스마트 카드 및 전자 태그 등의 전자 기기에 있어서의 연산 소자, 기억 소자로서도 이용할 수 있다. 그 경우, 이들이 접촉형이라도 비접촉형이라도 문제없이 적용할 수 있다.

[0202] 이들 IC 카드, 스마트 카드 및 전자 태그는, 메모리, 펄스 제너레이터, 신호 분할기, 컨트롤러, 커패시터 등으로 구성되어 있고, 추가로 안테나, 배터리를 구비하고 있어도 좋다.

[0203] 또한, 본 발명의 반도체 소자는 센서로서 이용할 수 있으며, 가스 센서, 바이오 센서, 혈액 센서, 면역 센서, 인공 망막, 미각 센서 등, 다양한 센서에 응용할 수 있다.

[0204] [제2 실시형태의 효과]

[0205] 본 발명의 제2 실시형태에 따르면, 이동도가 높고, 공기 중에서 안정적인 반도체 소자를 제공할 수 있다. 또한, 반도체 소자의 반도체층은 진공계 프로세스 등을 필요로 하지 않으며, 저비용이면서 저온 프로세스에서의 제조가 가능하고, 도포법 또는 인쇄법과 같이 비진공계 프로세스로 형성할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 제2 실시형태에 따르면, 비진공계 프로세스로 제조할 수 있고, 보다 높은 이동도를 발현할 수 있는 반도체 소자를 제공할 수 있다.

[0206] 또한, 이 반도체층을 건조하는 온도의 범위는, 20℃ 이상 400℃ 이하가 바람직하고, 20℃ 이상 300℃ 이하가 보다 바람직하고, 20℃ 이상 200℃ 이하가 더욱 바람직하고, 20℃ 이상 150℃ 이하가 가장 바람직하다. 반도체층 형성용의 도포액에 비유전률이 2 이상인 화합물을 혼합함으로써, 반도체층을 형성할 때에 지금까지 필요했던 고온 소성이 불필요하게 되어, 반도체층을 저온 프로세스로 제작할 수 있다. 고온 소성이 불필요하게 되는 이유는, 비유전률 2 이상의 화합물이 캐리어 트랩 등을 억제하기 때문이다.

[0207] 여기서, 하기하는 것과 같이, 분산제는 비유전률이 2 이상인 화합물과는 다른 것이다.

[0208] 분산제의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브(2메톡시에탄올), 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 시클로헥산, 데카히드로나프탈렌(데칼린), 테트라린 등의 탄화수소류; 물 등을 들 수 있다.

[0209] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 분산제의 함유량으로서, 점도의 제어나 비유전률 2 이상의 화합물을 용해 또는 분산성을 조정하여, 도포액을 취급하기 쉽게 한다는 관점에서, 0.2 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 바람직하다. 또, 동 함유량은 99.8 질량% 이하가 바람직하고, 98.5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0210] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 비유전률이 2 이상인 화합물의 함유량으로서, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량%가 더욱 바람직하다. 또, 동 함유량은 49.9 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

- [0211] 반도체층 형성용의 도포액에 포함되는 금속 산화물 입자의 함유량으로서는, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.5 질량%가 더욱 바람직하다. 또, 동 함유량은 49.9 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0212] **실시예**
- [0213] 이하, 구체적인 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0214] <평가 방법>
- [0215] 이하, 특별히 양해가 없는 경우는, 25℃, 습도 45%의 조건으로 평가를 했다.
- [0216] (1) 평균 입자경
- [0217] 평균 입자경은, 입자경이 1 μm 이상인 경우는, 탁상 주사현미경 CarryScope JCM5100(JEOL사 제조)를 이용하여 측정했다. 합계 10점의 입자경을 측정하여, 그 평균치를 평균 입자경으로 했다.
- [0218] 또한, 입자경이 1 μm 미만인 경우는, 투과형 전자현미경(TEM) HF-2000(가부시키가이샤히타치하이테크놀로지스사 제조)을 이용하여 측정했다. 구체적인 측정 방법으로서, 산화티탄 분산액 TKS201(아나타아제 타입, 테이카사 제조, 고형분 33 질량%)을 예로 들어 설명한다. 우선, 산화티탄 분산액을 2000배까지 희석하고, 이 희박 분산액을 초음파 분산시켜, 메쉬에 스며들게 한 것을 동결 건조시켜, TEM 측정용 시료로 했다. 이 산화티탄의 TEM 측정용 시료를 TEM으로 570000배까지 확대하여, 관찰했다. 얻어진 입자 화상의 Pixel수를 산출하여, 그 Pixel수로부터 이하의 식[4], 식[5]에 의해 각 입자를 진원(眞圓)으로 환산한 직경을 산출했다.
- [0219] 진원 환산 반경=(Pixel수/π)<sup>2</sup> … [4]
- [0220] 진원 환산 직경=진원 환산 반경×0.22×2 … [5]
- [0221] 상기한 방법으로 합계 100점(현재의 점수)의 입자의 진원 환산 직경을 측정하여, 그 평균치를 평균 입자경으로 했다.
- [0222] (2) X선 반치폭
- [0223] X선 회절에 의한 반치폭은, CuK α 선을 X선원으로 하는 X선 회절 장치(XRD) RINT-2500(가부시키가이샤리가크사 제조)을 이용하여 측정했다. 측정용의 산화티탄 입자는, 석영 기판에 소자 제작시와 동일한 조건으로 기판에 도공하여 제작했다. 반치폭은, 산화티탄 입자를 X선 회절 측정함으로써 얻어지고, 결정형이 아나타아제형인 경우는, 아나타아제형인 산화티탄 입자의 (101)면의 피크(즉, 2θ=24~26° (25° 부근)에 나타나는 피크)로부터 측정했다. 또한, 결정형이 루틸형인 경우는, 루틸형인 산화티탄 입자의 (110)면의 피크(즉, 2θ=26~28° (27° 부근)에 나타나는 피크)로부터 반치폭을 측정했다. 실시예에서 사용한 산화티탄 입자의 반치폭은, 아나타아제형인 경우, AMT400은 0.48°, AMT600은 0.29°, TKS201은 1.04°, P90은 0.60° 이고, 루틸형인 경우, MT150A는 0.50° 였다.
- [0224] (3) I-V 특성(태양 전지 특성)의 평가
- [0225] 컴퓨터(ADCMT사 제조 I-V 측정 시스템)로 제어한 직류 전압·전류원(6241A, ADCMT사 제조), 그리고 간이형 솔라 시뮬레이터(Abet Technologies, Inc사 제조)를 이용하여 광기전력 특성을 측정하여, I-V 특성을 평가했다. 광량(AM1.5 G, 100 mW/cm<sup>2</sup>)의 검정에는, BS-500Si계 포토다이오드 검출기(결정 Si 태양 전지용, 분코케이키(주)사 제조, 이차 기준 태양 전지)를 이용했다.
- [0226] 측정은 태양 전지를 고정된 상태에서 행했다. 측정 시료의 구체적인 준비 방법을 도 7을 이용하여 설명한다. 우선, 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(5) 위에 태양 전지(4)를 놓는다. 그 위에, 두께 2 mm의 실리콘 고무 시트(3), 두께 3 mm의 석영판(2), 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(1)(중심에 광(10)을 투과시키기 위한 광 투과 구멍이 형성되어 있다)의 순으로 겹쳐, 금속제 지그(1, 5)의 상호 대향하는 네 모퉁이끼리를 나사(9)로 고정했다.
- [0227] 태양 전지의 I-V 특성의 평가는, 태양 전지에 대하여 1 sun의 광량이 들도록 조정하여 측정했다. 실리콘 결정 웨이퍼 측에는 인듐 및 갈륨 합금 페이스트를 이용하여, 도전 테이프 또는 구리 테이프와 실리콘 결정 웨이퍼를 접합시켰다. 또한, 산화티탄 입자로 이루어지는 층 측에는 ITO 전극 및 은 페이스트를 이용하여, 도전 테이프와 산화티탄 입자로 이루어지는 층을 접합시켰다. I-V 측정시의 단자는 도전 테이프로부터 취했다.
- [0228] 본 평가에서는, I-V 특성, 그리고 I<sub>max</sub> 및 V<sub>max</sub>를 구했다. 한편, I<sub>max</sub>란, 태양 전지의 출력이 최대가 될 때의



전류이고,  $V_{max}$ 란, 태양 전지의 출력이 최대가 될 때의 전압이다.

[0229] 그리고, I-V 특성의 그래프로부터 단락 전류 밀도, 개방 전압, 곡선 인자(FF) 및 광전 변환 효율을 산출했다. 한편, 단락 전류 밀도( $I_{sc}$ )는 전압이 0일 때의 전류 밀도이고, 개방 전압( $V_{oc}$ )은 전류가 0일 때의 전압이다.

[0230] FF는 하기 식[6]으로 구할 수 있다.

[0231] 
$$FF = (V_{max} \cdot I_{max}) / (V_{oc} \cdot I_{sc}) \quad \dots [6]$$

[0232] 광전 변환 효율( $\eta$ )은 하기 식[7]으로 구할 수 있다.

[0233] 
$$\eta = (\text{태양 전지의 출력}) / 100 \times 100 \quad \dots [7]$$

[0234] 태양 전지의 출력은 하기 식[8]으로 구할 수 있다.

[0235] 태양 전지의 출력 = 단락 전류 밀도  $\times$  개방 전압  $\times$  FF =  $V_{max} \cdot I_{max} \quad \dots [8]$

[0236] (4) 비유전률

[0237] 비유전률은, 측정 주파수를 1 kHz, 측정 온도를 23°C로 하여, 임피던스법으로 측정한 값을 말한다. 구체적으로는, LCR 미터(Agilent 제조 4284A의 PRECISION LCR 미터)를 이용하여, 하기 식[9]으로 구했다.

[0238] 샘플의 유전률 = (전극 사이 거리  $\times$  정전 용량) / (전극의 면적  $\times$  진공의 유전률)  $\dots [9]$

[0239] (단, 진공의 유전률은  $8.854 \times 10^{-12}$  (F/m)이다.)

[0240] 샘플이 액체인 경우, 유전률은, 액체 측정용의 지그(Agilent 제조 16452A LIQUID TEST FIXTURE)를 이용하여, 액체에 전극을 삽입하여 측정한다.

[0241] 샘플이 고체인 경우, 유전률은, 막 측정용의 지그(Agilent 제조 16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE)를 이용하여, 전극판 상에 막을 제작하고, 한 쪽의 전극으로 사이에 끼워 측정한다.

[0242] (5) 층 두께

[0243] 반도체층과 접합 계면층의 층 두께는, vertscan2.0(가부시킴가이샤료카시스템 제조)로 측정했다. 측정용의 반도체층 또는 접합 계면층은, 소자 제작시와 동일한 조건으로 기판에 도공하여 제작했다. 이들 층에 관해서 임의로 5 곳의 층 두께를 측정하고, 그 평균을 계산하여, 평균 층 두께로 했다.

[0244] 태양 전지를 제작한 후의 반도체층 및 접합 계면층의 층 두께는, 단면 TEM 관찰 또는 단면 SEM 관찰로 측정했다. 측정은, 집속 이온빔(FIB: Focused Ion Beam)법에 의해, 태양 전지의 단면을 절단한 후에 행했다. 단면 SEM 관찰 방법은 이하(10)에 기재했다.

[0245] FIB법에서는, 30~40 kV로 가속한 Ga 이온을 0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 에 집속하고, 태양 전지 단면을 스캔하게 하면서 스퍼터링했다. 상기 스퍼터링 최표면의 보호막으로서는 카본막 또는 텅스텐막을 증착했다. 또한, 단면 TEM 관찰은 2 곳 행하고, 1 곳에 관해서 등간격으로 5점 층 두께를 측정했다. 합계 10점의 층 두께의 평균치를 계산하여, 평균 층 두께로 했다. 상기 단면 TEM 관찰에 의해 얻어진 평균 층 두께는, 상기한 층 두께 측정 결과와 거의 동등한 값이 되는 것을 확인했다.

[0246] (6) 분광 감도 측정

[0247] 분광 감도 측정은, 분광기에 의해서 광원으로부터 과장마다 추출한 광을 태양 전지에 조사하여, 태양 전지로부터의 출력을 계측하는 것이다. 입사광 강도와 출력 전류에 의해서 외부 양자 효율이 산출된다. 광원에는 크세논 램프 광원(크세논 램프: 하마마츠호토니크스사 제조 L2274, 램프 하우스: 하마마츠호토니크스사 제조 E7536, 전원: 하마마츠호토니크스사 제조 C4263)을 이용하고, 분광기에는 ORIEL사 제조 GRATING MONOCHROMATOR MODEL 77250을 이용했다. 분광기 구동원으로는, 시그마코키사 제조의 SHOT-204-MS, SGSP-60YAW를 이용하고, 제어 PC로서 후지쯔사 제조의 FMV-C8240을 사용하여 제어했다. 전류는 ADVANTEST사 제조 디지털·일렉트로미터 TR8652를 이용하여 측정했다. 한편, 이 평가는 후술하는 실시예 5에 관해서만 실시했다.

[0248] (7) 실리콘 산화막의 막 두께 측정 방법

[0249] 분석은 실리콘을 집속 이온빔 가공(FIB 가공)에 의해 박편화하고, 단면 구조를 투과 전자현미경(TEM)을 이용하여 직접 관찰한다. 이번에 이용한 현미경은 FEI사 제조의 TITAN80-300이다.

- [0250] (8) 간이 태양 전지 평가(단락 전류 밀도, 개방 전압 측정)
- [0251] 크세논 광원 램프로써 XEF152S(가부시키가이샤켄코·토키나사 제조)에 석영 라이트 가이드를 부착한 것을 유사 태양광의 광원으로서 이용했다. 또한, 직류 전압 전원 장치로서 6241A(ADCMT사 제조)로 전압과 전류를 계측하여 퍼스널 컴퓨터 상(ADCMT사 제조 I-V 측정 시스템)에서 표시하게 했다.
- [0252] 본 장치에 의해, 단락 전류의 시간 경과에 따른 변화의 측정, 유전률마다의 개방 전압의 측정, 투명 태양 전지의 발전 데이터, 플렉시블 태양 전지의 발전 데이터를 취득했다.
- [0253] 측정은 태양 전지를 고정된 상태에서 행했다. 측정 시료의 구체적인 준비 방법을 도 7을 이용하여 설명한다. 우선, 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(5) 위에 태양 전지(4)를 놓는다. 그 위에, 두께 2 mm의 실리콘 고무 시트(3), 두께 3 mm의 석영판(2), 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(1)(중심에 광(10)을 투과시키기 위한 광 투과 구멍이 형성되어 있다)의 순으로 겹쳐, 금속제 지그(1, 5)의 상호 대향하는 네 모퉁이끼리를 나사(9)로 고정했다.
- [0254] (9) 이동도
- [0255] 이동도는 TOF(Time of flight) 측정에 의해 구했다.
- [0256] 도 8에 TOF 장치의 개략도를 도시한다. TOF 장치는 YAG 레이저(355 nm, 펄스 폭 4~6 ns, HOYA-Continuum사 제조 형식 Minilite I)로 광을 조사하여, 여기된 전자가 흐르는 시간을 측정하는 장치이다. 이동도는 다음 식[10]으로 구한다.
- [0257] 
$$\mu = L^2 / V \cdot Tr (cm^2/Vs) \dots [10]$$
- [0258] 주행 시간: Tr, 전극간 거리(막 두께): L, 박막에 부여한 전계: V/L(인가 전압/막 두께), 이동도(단위 전계, 1 초당 전하의 이동 속도):  $\mu$ 로 나타낸다.
- [0259] 보다 구체적으로 설명한다. 도 8에서 도시한 것과 같이 측정 셀과 부하 저항  $R_L$ 을 직류 전원(11)에 대하여 직렬로 접속했다. 이어서, 측정 셀에 펄스 레이저광을 조사하여, 캐리어 이동에 따른 과도 전류가 부하 저항  $R_L$ 을 흐름에 의한 전압의 시간 변화를 디지털 오실로스코프(Tektronix사 제조, 형식 TDS3032)(12)로 기록했다.
- [0260] 디지털 오실로스코프(12)의 데이터를 퍼스널 컴퓨터(PC)에 취득하고, 과도 전류와 시간과의 log-log 플롯으로부터 주행 시간 Tr을 구했다. 캐리어 이동도가 높은 경우는, 수백 ns에서 수  $\mu$ s의 시간역의 과도 전류 변화가 관측되었다. 이 때 부하 저항  $R_L$ 을 지나치게 크게 설정하면, CR 시상수에 영향을 받아 과도 전류 신호에 왜곡이 생길 가능성이 있다. 그래서 캐리어 이동도가 높은 경우는 부하 저항  $R_L$ 을 51  $\Omega$ 로 하여 측정했다. 이 때 디지털 오실로스코프(12) 상의 신호 레벨이 약한 경우는, 부하 저항  $R_L$ 으로부터의 신호를 전압 증폭기(13)로 증폭함으로써 측정했다.
- [0261] 캐리어의 이동도가 낮은 경우에는, 수백 ms에서 수초의 시간역의 과도 전류 변화가 관측되었다. 넓은 대역에서 캐리어 이동이 일어나기 때문에, 캐리어의 이동도가 높은 경우에 비해서 과도 전류 신호의 레벨이 매우 작은 것으로 된다(광 여기로 생성된 전하량을 일정하다고 생각한 경우, 단위 시간에 흐르는 전하량이 전류이기 때문에, 몇 자릿수나 작은 신호 레벨로 되어 버린다). 이러한 경우에는, 과도 전류 신호에 왜곡이 생기지 않음을 확인하면서 부하 저항  $R_L$ 을 서서히 크게 하고, 노이즈의 영향에 의해 주행 시간 Tr의 해석이 곤란하게 되지 않는 조건을 설정하여 측정했다.
- [0262] 측정은 소자를 고정된 상태에서 행했다. 측정 시료의 구체적인 준비 방법을 도 7을 이용하여 설명한다. 우선, 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(5) 위에 태양 전지(4) 대신에 반도체 소자를 놓는다. 그 위에, 두께 2 mm의 실리콘 고무 시트(3), 두께 3 mm의 석영판(2), 절연 처리재를 코트한 금속제 지그(1)(중심에 광(10)을 투과시키기 위한 광 투과 구멍이 형성되어 있다)의 순으로 겹쳐, 금속제 지그(1, 5)의 상호 대향하는 네 모퉁이끼리를 나사(9)로 고정했다.
- [0263] (10) 단면 SEM(주사형 전자현미경)
- [0264] 화상 시료를 적절한 사이즈로 잘라내어, 시료대에 얹어 놓은 후, 냉각 BIB(Broad Ion Beam) 가공에 의해 관찰 단면을 제작했다. 이것에 도전 처리로서,  $OsO_4$ 를 1 nm 정도 코팅하여 검경용(檢鏡用) 시료로 했다. BIB 가공은

E-3500(히타치하이테크놀로지스)을 이용하여, 가속 전압 4 kV로 실시했다. 또한, SEM 관찰은 S-4800(히타치하이테크놀로지스가부시키가이샤)을 이용하여 가속 전압 1.0 kV로 실시했다.

- [0265] (11) 교류 임피던스 측정
- [0266] LCR 미터 6510P(Waynekerr사 제조)와, 도요테크니카사 제조의 계측·제어 소프트웨어를 이용하여 임피던스를 측정했다. 측정 주파수는 20~1 MHz에서 행했다.
- [0267] [실시에 1]
- [0268] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.05 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 A을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0269] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 A을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 1 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는  $(1.0 \times 0.33) / (1.0 \times 0.33 + 1.05 \times 0.2) \times 100 = 61$  질량%이다.
- [0270] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 메탄올로 5분간 초음파 세정했다. 세정 후에 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측(즉, ITO면의 반대쪽의 면)에, 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0271] [실시에 2]
- [0272] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.05 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 A을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0273] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 A을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 1 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 61 질량%이다.
- [0274] 또한 그 산화티탄 함유층 위에, 시아노에틸사카로오스를 2-메톡시에탄올로 희석하여 시아노에틸사카로오스의 함유량을 1 질량%로 조정한 액을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)으로 제작하고, 이것을 120℃에서 1분간 건조했다. 건조한 후의 시아노에틸사카로오스의 층의 두께는 20 nm였다.
- [0275] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 메탄올로 5분간 초음파 세정했다. 세정 후에 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와, 시아노에틸사카로오스를 코트한 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 시아노에틸사카로오스의 층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에, 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0276] 이 실시예 2에서는, 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층 사이에, 접합 계면층으로서 시아노에틸사카로오스의 층이 존재한다.
- [0277] [실시에 3]
- [0278] 평균 입자경 14 nm의 산화티탄 입자(아나타아제 타입, 닛폰 에어로실사 제조, VP TiO<sub>2</sub> P90)와 염산을 포함하는 수분산액(고형분 33 질량%) 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.05 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 B을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0279] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 B을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해

산화티탄 함유층을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 1.1 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 61 질량%이다.

[0280] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 메탄올로 5분간 초음파 세정했다. 세정 후에 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에, 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.

[0281] [실시에 4]

[0282] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 C을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.

[0283] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 C을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 0.7 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.

[0284] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 실리콘 결정 웨이퍼를 세정 후 건조시켰다. 건조 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼와 ITO를 갖춘 PET 필름을, 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0285] [실시에 5]

[0286] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 D을 제작했다. 그 혼합 용액 D을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 D을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.7 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.

[0287] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0288] [실시에 6]

[0289] 평균 입자경 30 nm의 산화티탄 입자(AMT600, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 E을 제작했다. 그 혼합 용액 E을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 E을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.8 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.

[0290] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 ITO

를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0291] [실시예 7]

[0292] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(MT150A, 루틸 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 F을 제작했다. 그 혼합 용액 F을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 F을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.7 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.

[0293] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 3 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0294] [실시예 8]

[0295] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 6.59 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 G을 제작했다. 그 혼합 용액 G을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 G을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.5 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 76 질량%이다.

[0296] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유 박막 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유 박막이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0297] [실시예 9]

[0298] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 H을 제작했다. 그 혼합 용액 H을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.

[0299] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 H을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.8 μm였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.

[0300] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 건조시키고, 건조 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼와 ITO를 갖춘 PET 필름을, 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을

뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

- [0301] [실시에 10]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작
- [0302] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(MT150A, 루틸 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 글리세린(비유전률: 48) 용액(2메톡시에탄올 용매로 글리세린의 함유 비율을 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 I을 제작했다. 그 혼합 용액 I을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 I을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.7  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.
- [0303] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 3 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 PET면 측에 2 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0304] [실시에 11]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0305] 비유전률 2 이상의 화합물을 시아노에틸사카로오스에서 시아노에틸폴리비닐알코올(비유전률: 15)로 변경한 것 이외에는, 실시에 6과 같은 식으로 태양 전지(4)를 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.9  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.
- [0306] [실시에 12]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0307] 비유전률 2 이상의 화합물을 시아노에틸사카로오스에서 글리세린(비유전률: 15)으로 변경한 것 이외에는, 실시에 6과 같은 식으로 태양 전지(4)를 제작했다. 단 글리세린은 액체이기 때문에, 글리세린 용액은 2메톡시에탄올 용매로 글리세린의 함유 비율을 20 질량%로 조정하여 사용했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.6  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.
- [0308] [실시에 13]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0309] 비유전률 2 이상의 화합물을 시아노에틸사카로오스에서 티오글리세롤(비유전률: 132)로 변경한 것 외에는, 실시에 6과 같은 식으로 태양 전지(4)를 제작했다. 단 글리세린은 액체이기 때문에, 글리세린 용액은 2메톡시에탄올 용매로 글리세린의 함유 비율을 20 질량%로 조정하여 사용했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.
- [0310] [실시에 14]
- [0311] 시아노에틸화산화티탄을 합성했다. 이하에 합성 방법에 관해서 상세히 설명한다.
- [0312] 4구 플라스크에 아세토니트릴 250 g, 산화티탄(AMT600, 테이카사 제조) 25 g 가하여 실온에서 교반했다. 그 후, 이 4구 플라스크에 40 질량% 수산화칼륨 수용액 1.3 g을 투입한다. 이 4구 플라스크의 내부 온도를 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 제어하여, 18시간 교반한다. 이 4구 플라스크 내의 분산액을 방냉하여, 여과하고, 여과물을 아세톤, 클로로포름, 헵탄으로 세정한다. 세정 후의 여과물에 감압 건조를 행하여, 시아노에틸화산화티탄을 얻었다. 이 시아노에틸화산화티탄에 관해서, TgDTA 측정한 결과, 산화티탄에만, 6 질량%의 유기물이 결합되었음을 알 수 있었다.
- [0313] 상기 시아노에틸화산화티탄 입자를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 Y을 제작했다. 그 혼합 용액 Y을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 Y을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.2  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 51 질량%이다.
- [0314] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mm $\phi$ 의 구멍

을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0315] [실시예 15]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0316] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 3.16 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 Z을 제작했다. 그 혼합 용액 Z을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 Z을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.3  $\mu\text{m}$ 였다. 산화티탄 함유층 중에 있어서의 산화티탄의 질량%는 34 질량%이다.

[0317] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 이 세정 후의 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를, 산화티탄 함유 박막 측에 ITO면이 접하도록 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유 박막이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0318] [실시예 16]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0319] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )의 ITO면 측에, 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%)를 포함하는 도포막을 스핀 코트법으로 제작했다. 스핀 코트 후, 이 도포막을 120 $^{\circ}\text{C}$ , 10분간 건조했다. 또한 그 산화티탄 입자로 이루어지는 층 위에, 시아노에틸사카로오스를 2-메톡시에탄올로 희석하여, 18 질량%로 조정된 액을 스핀 코트로 도공하고, 이것을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초간 건조했다.

[0320] 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼에 대하여, 후술하는 불산 처리를 실시했다. 실리콘 결정 웨이퍼와, 시아노에틸사카로오스와 산화티탄 입자로 이루어지는 층을 코트한 ITO를 갖춘 PET 필름을 접합하여, 적층체를 제작했다. 이 적층체를 이용하여 태양 전지를 제작했다. 태양 전지를 제작한 후의 산화티탄 입자로 이루어지는 층의 두께는 1200 nm, 시아노에틸사카로오스로 이루어지는 층의 두께는 150 nm, 실리콘층의 두께는 500  $\mu\text{m}$ 였다.

[0321] 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 접합 계면층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0322] 「불산 처리」: 상기 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤 세정하여 웨이퍼 표면의 오물을 제거한 후, 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 그 후, 메탄올로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 실온, 진공 하에서 1시간 건조했다.

[0323] [실시예 17]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0324] 평균 입자경 14 nm의 산화티탄 입자(아나타아제 타입, 닛폰 에어로실사 제조, VP TiO<sub>2</sub> P90, 고형분 20 질량%)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 태양 전지를 제작했다. 태양 전지를 제작한 후의 산화티탄 입자로 이루어지는 층의 두께는 900 nm, 시아노에틸사카로오스로 이루어지는 층의 두께는 150 nm, 실리콘층의 두께는 500  $\mu\text{m}$ 였다.

[0325] [실시예 18]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작

[0326] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )에 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자 분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%)을 이용하여, 스핀 코트법에 의해 도포막을 제작했다. 스핀 코트 후, 이 도포막을 120 $^{\circ}\text{C}$ , 10분간 건조했다. 또한 그 산화티탄 입자로 이루어지는 층 위에, 시아노에틸사카로오스를 2-메톡시에탄올로 희석하여 시아노에틸사카로오스(비유전률 25)의 함유량을 18 질량%로 조정된 액을 스핀 코트법(회전수는 2500 rpm)으로 도공하여, 이것을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 건조했다.

- [0327] 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼에 대하여, 후술하는 질산 처리를 실시했다. 또한 pn 접합면으로 되는 면에 대해서만 후술하는 불산 처리를 실시했다. 실리콘 결정 웨이퍼의 불산 처리를 실시한 면과 시아노에틸사카로오스의 층을 접합하여 태양 전지를 제작했다.
- [0328] 태양 전지를 도 7에 도시하는 것과 같은 지그를 이용하여 고정했다. 실리콘 결정 웨이퍼의 전극과 대향하는 면측의 실리콘 산화막의 두께는 2.9 nm였다. 또한, 산화티탄층의 두께는 1500 nm, 시아노에틸사카로오스층의 두께는 150 nm였다.
- [0329] 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 접합 계면층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0330] 「질산 처리」: 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤 세정하여, 웨이퍼 표면의 오물을 제거한 후, 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 그 후, 113°C의 뜨거운 농질산에 10분간 침지했다. 그 후 초순수로 세정했다.
- [0331] 「불산 처리」: 실리콘 결정 웨이퍼의 한쪽에 보호막을 붙이고, 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 그 후, 메탄올로 세정했다.
- [0332] [실시에 19]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0333] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전율: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 0.25 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 J을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0334] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 J을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120°C에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.8  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0335] 또한, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0336] [실시에 20]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0337] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전율: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 0.53 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 K을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0338] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 K을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120°C에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.8  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0339] 또한, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0340] [실시에 21]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0341] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전율: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 L을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항



60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.

- [0342] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 L을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.7 μm였다.
- [0343] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0344] [실시에 22]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0345] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 M을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(지오마테크사 제조, 시트 저항 30 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0346] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 M을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.7 μm였다.
- [0347] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0348] [실시에 23]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0349] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 2.02 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 N을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(지오마테크사 제조, 시트 저항 30 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0350] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 N을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.6 μm였다.
- [0351] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0352] [실시에 24]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0353] 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 3.16 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 O을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0354] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 O을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층

을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.6 μm였다.

- [0355] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0356] [실시에 25]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0357] 평균 입자경 100 nm 이하의 산화아연 입자를 포함하는 수분산액(알드리치사 제조, 제품 번호: 721077, 고형분 50 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 40 질량%로 조정) 0.27 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 P을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0358] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 P을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화아연 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화아연 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화아연 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화아연 함유층의 두께는 0.5 μm였다.
- [0359] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화아연 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화아연 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0360] [실시에 26]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0361] 평균 입자경 100 nm 이하의 산화아연 입자를 포함하는 수분산액(알드리치사 제조, 제품 번호: 721077, 고형분 50 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 40 질량%로 조정) 0.82 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 Q을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0362] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 Q을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화아연 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화아연 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화아연 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화아연 함유층의 두께는 0.4 μm였다.
- [0363] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화아연 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화아연 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.
- [0364] [실시에 27]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 태양 전지의 제작
- [0365] 평균 입자경 100 nm 이하의 산화아연 입자를 포함하는 수분산액(알드리치사 제조, 제품 번호: 721077, 고형분 50 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 40 질량%로 조정) 1.37 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 R을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.
- [0366] 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 R을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화아연 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화아연 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화아연 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화아연 함유층의 두께는 0.4 μm였다.
- [0367] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화아연 함유층

을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화아연 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.

[0368]

[실시예 28]: 산화니켈을 이용한 투명 태양 전지의 제작

[0369]

평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%) 1.0 g에, 시아노에틸사카로오스(비유전률: 25) 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 S을 제작했다. 한편, ITO를 갖춘 PET 필름(지오마테크사 제조, 시트 저항 30 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다.

[0370]

이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 혼합 용액 S을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자 및 시아노에틸사카로오스로 구성되는 층(산화티탄 함유층)을 제작했다. 그 후, 산화티탄 함유층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄 함유층의 두께는 0.7 μm였다.

[0371]

한편, ITO를 갖춘 PET 필름(지오마테크사 제조, 시트 저항 30 Ω/□)의 ITO면 측에, 스퍼터법(RF 마그네트론 스퍼터, 성막 온도는 가열 없음, 성막 압력은 5 mmTorr)으로 산화니켈을 100 nm 성막했다. 그리고, 산화티탄 함유층을 제작한 ITO를 갖춘 PET 필름과, 산화니켈을 성막한 ITO를 갖춘 PET 필름을, 산화니켈과 산화티탄 함유층이 접하도록 접합했다. 접합시킨 후, 양 사이드를 캡톤 테이프로 고정했다. 전극은 ITO에 직접 악어입 클립으로 사이에 끼워, 산화니켈과 산화티탄 함유층으로 이루어지는 태양 전지의 간이 태양 전지 평가를 했다.

[0372]

[실시예 29]

[0373]

평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 4.6 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 PVDF 용액(NMP 용매로 고형분 4 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 T을 제작했다. 그 혼합 용액 T을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에, 혼합 용액 T을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 0.2 μm였다.

[0374]

이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록, ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0375]

[실시예 30]

[0376]

평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸폴리비닐알코올 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 U을 제작했다. 그 혼합 용액 U을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 혼합 용액 U을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.5 μm였다.

[0377]

이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30 Ω/□, 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0378]

[실시예 31]

[0379]

평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올

용매로 고형분 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 V을 제작했다. 그 혼합 용액 V을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다.

[0380] 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 혼합 용액 V을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.6  $\mu\text{m}$ 였다.

[0381] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0382] [실시예 32]

[0383] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 글리세린 용액(2메톡시에탄올 용매로 글리세린 함유량으로 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 W을 제작했다. 그 혼합 용액 W을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 혼합 용액 W을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 였다.

[0384] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0385] [실시예 33]

[0386] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 티오글리세롤 용액(2메톡시에탄올 용매로 티오글리세롤 함유량으로 20 질량%로 조정) 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 X을 제작했다. 그 혼합 용액 X을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 혼합 용액 X을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄 함유층을 제작했다. 산화티탄 함유층의 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 였다.

[0387] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄 함유층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0388] [비교예 1]

[0389] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )의 ITO면 상에, 평균 입자경 14 nm의 산화티탄 입자(아나타아제 타입, 닛폰 에어로실사 제조, VP TiO<sub>2</sub> P90)와 염산을 포함하는 수분산액을 이용하여, 산화티탄 입자를 포함하는 도포막을 스핀 코트법으로 제작했다. 스핀 코트 후, 이 도포막을 120 $^{\circ}\text{C}$ , 10분간 건조했다. 건조 후의 산화티탄 입자로 구성되는 층의 두께는 1.1  $\mu\text{m}$ 였다.

[0390] 또한 그 산화티탄 입자로 구성되는 층 위에, 시아노에틸사카로오스를 2-메톡시에탄올로 희석하여 시아노에틸사카로오스의 함유량을 0.1 질량%로 조정된 액을 이용하여 스핀 코트법으로 제작하고, 이것을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 건조했다. 시아노에틸사카로오스의 층의 두께는 20 nm였다.

[0391] 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 메탄올로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리

콘 결정 웨이퍼와, 시아노에틸사카로오스를 코트한 산화티탄 입자로 구성되는 층을 접합하여, 태양 전지를 제작했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0392] [비교예 2]

[0393] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)의 ITO면 상에, 평균 입자경 14 nm의 산화티탄 입자(아나타아제 타입, 닛폰 에어로실사 제조, VP TiO<sub>2</sub> P90)와 염산을 포함하는 수분산액을 이용하여, 산화티탄 입자를 포함하는 도포막을 스핀 코트법으로 제작했다. 한편, 스핀 코트 후, 이 도포막을 120℃, 10분간 건조했다. 건조 후의 산화티탄 입자로 구성되는 층의 두께는 1.1 μm였다.

[0394] 한편, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 메탄올로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 입자로 구성되는 층을 접합하여, 태양 전지를 제작했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0395] [비교예 3]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0396] 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 상기 불산 처리를 실시한 p형 실리콘 결정 웨이퍼에 시아노에틸사카로오스를 아세톤으로 희석하여 2 질량%로 조정된 액을 스핀 코트로 도공하고, 이것을 80℃에서 30초간 건조했다. 또한 그 시아노에틸사카로오스층 위에, 산화티탄을 스퍼터 성막(기판 온도 100℃)에 의해 제작했다. 스퍼터 성막한 산화티탄층 위에 ITO를 스퍼터 제막(기판 온도 100℃)함으로써 적층체를 제작했다. 이 적층체를 이용하여 태양 전지를 제작했다. 태양 전지를 제작한 후의 산화티탄층의 두께는 200 nm, 시아노에틸사카로오스로 이루어지는 층의 두께는 20 nm, 실리콘층의 두께는 500 μm였다.

[0397] [비교예 4]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0398] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60 Ω/□)의 ITO면 상에, 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자 분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%)을 이용하여, 스핀 코트법에 의해 도포막을 제작했다. 스핀 코트 후, 이 도포막을 120℃, 10분간 건조했다. 또한 그 산화티탄 입자로 이루어지는 층 위에, 시아노에틸사카로오스를 2-메톡시에탄올로 희석하여 시아노에틸사카로오스의 함유량을 18 질량%로 조정된 액을 스핀 코트법(회전수 2500 rpm)으로 도공하고, 이것을 120℃에서 1분간 건조했다.

[0399] 그리고, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼와 시아노에틸사카로오스의 층을 접합하여, 태양 전지를 제작했다. 태양 전지를 도 7에 도시하는 것과 같은 지그를 이용하여 고정했다. 실리콘 결정 웨이퍼의 전극과 대향하는 면 측의 실리콘 산화막의 두께는 0.8 nm였다. 또한, 산화티탄층의 두께는 1500 nm, 시아노에틸사카로오스층의 두께는 150 nm였다.

[0400] 접합시에 4 mmφ의 구멍을 뚫은 9 μm 두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mmφ의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0401] [비교예 5]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0402] ITO를 갖춘 PET 필름(지오마테크사 제조, 시트 저항 30 Ω/□)을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다. 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 평균 입자경 6 nm의 산화티탄 입자를 포함하는 수분산액(아나타아제 타입, 테이카사 제조, TKS201, 고형분 33 질량%)을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자로 구성되는 층을 제작했다. 그 후, 이 제작한 층을 120℃에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화티탄층의 두께는 0.9 μm였다.

[0403] 또한, 두께가 500 μm, 저항율이 3 Ωcm인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후, 이 실리콘 결정 웨이퍼를 진공 데시케이터 속에 보관했다. 진공 데시케이터로부터 꺼낸 실리콘 결정 웨이퍼와 산화티탄 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mmφ의 구멍을

뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화티탄 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.

[0404] [비교예 6]: 실리콘 결정 웨이퍼를 이용한 헤테로 접합 태양 전지의 제작

[0405] ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다. 이어서, 이 ITO를 갖춘 PET 필름의 ITO면 측에, 평균 입자경 100 nm 이하의 산화아연 입자를 포함하는 수분산액(알드리치사 제조, 제품 번호: 721077, 고형분 50 질량%)을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화아연 입자로 구성되는 층을 제작했다. 그 후, 이 제작한 층을 120°C에서 10분간 건조했다. 건조한 후의 산화아연층의 두께는 0.5  $\mu\text{m}$ 였다.

[0406] 또한, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 건조시킨 실리콘 결정 웨이퍼와 산화아연 함유층을 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 산화아연 함유층과 실리콘 결정 웨이퍼가 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라, 태양 전지(4)를 제작했다.

[0407] [비교예 7]

[0408] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 산화티탄 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 20% 불화암모늄 용액에 20분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 산화티탄 분산액을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄층을 제작했다. 산화티탄층의 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 였다.

[0409] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 30  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0410] [비교예 8]

[0411] 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타아제 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 산화티탄 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액을 하루 방치한 후, 스핀 코트 직전에 10초간 교반했다. 한편, 두께가 500  $\mu\text{m}$ , 저항율이 3  $\Omega\text{cm}$ 인 p형 실리콘 결정 웨이퍼를 아세톤으로 5분간 세정하고, 추가로 5% 불산 용액에 5분간 침지하여 초순수로 세정했다. 세정 후 곧바로 이 실리콘 결정 웨이퍼의 표면에 산화티탄 분산액을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해 산화티탄층을 제작했다. 산화티탄층의 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 였다.

[0412] 이어서, ITO를 갖춘 PET 필름(시트 저항 60  $\Omega/\square$ , 지오마테크사 제조)을 메탄올로 세정한 후, 산화티탄층 측에 ITO면이 접하도록 ITO를 갖춘 PET 필름과 실리콘 결정 웨이퍼를 접합했다. 접합시에 4 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 9  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름(테라오카세이사쿠쇼사 제조)을 사이에 끼우고, 구멍을 뚫은 부분만 ITO와 산화티탄 함유층이 접하게 했다. 또한 ITO를 갖춘 PET 필름의 PET면 측에 2 mm  $\phi$ 의 구멍을 뚫은 알루미늄 증착 필름을 붙임으로써 마스크로 했다. 이에 따라 태양 전지(4)를 제작했다.

[0413] <태양 전지 특성 평가>

[0414] 실시예 1~15 및 비교예 1, 2, 5, 8의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 이 평가 결과로부터도 알 수 있는 것과 같이, 비유전율이 2 이상인 화합물과 금속 산화물 입자와의 혼합층을 이용함으로써, 태양 전지의 전지 특성(성능)이 대폭 향상되는 것이 확인되었다.

표 1

실시예	결합 계면층	비유전율이 2 이상인 유전체층의 두께 (nm)	산화티탄 입자 크기 (nm)	결정형	n형 반도체			ITO 구배된 p-n 접합 시트 저항 (Ω/□)	전질의 분산 또는 불균일도 측정	태양 전지 특성			
					층 두께 (μm)	산화티탄 함유율 (%)	산화티탄 함유율의 분포 기법			전류 밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	개방 전압 (V)	FF (%)	변환 효율 (%)
실시예1	-	-	-	아나타자이트	1	61	ITO	60	무	34.2	0.46	0.19	2.9
실시예2	유	유	6	아나타자이트	1	61	ITO	60	무	34.3	0.44	0.18	2.8
실시예3	유	유	14	아나타자이트	1.1	61	ITO	60	무	33.1	0.40	0.22	2.9
실시예4	유	유	6	아나타자이트	0.7	51	ITO	30	유	35.0	0.56	0.50	10.1
실시예5	유	유	15	아나타자이트	1.7	51	실리콘	30	유	35.7	0.55	0.87	13.0
실시예6	유	유	30	아나타자이트	1.6	51	실리콘	30	유	30.7	0.51	0.87	10.4
실시예7	유	유	15	루틸	1.7	51	실리콘	30	유	36.0	0.53	0.84	11.5
실시예8	유	유	15	아나타자이트	1.5	78	실리콘	30	유	26.5	0.50	0.61	8.0
실시예9	유	유	15	아나타자이트	1.8	51	ITO	30	유	29.5	0.57	0.70	11.8
실시예10	유	유	15	루틸	1.7	51	실리콘	30	유	30.5	0.51	0.66	10.3
실시예11	유	유	30	아나타자이트	1.9	51	실리콘	30	유	31.7	0.55	0.36	6.2
실시예12	유	유	30	아나타자이트	1.6	51	실리콘	30	유	30.5	0.50	0.52	8.0
실시예13	유	유	30	아나타자이트	1.5	51	실리콘	30	유	31.4	0.44	0.54	7.4
실시예14	유	유	30	아나타자이트	1.2	51	실리콘	30	유	35.6	0.49	0.64	11.2
실시예15	유	유	15	아나타자이트	1.3	34	실리콘	30	유	34.7	0.53	0.57	10.3
비교예1	-	-	14	아나타자이트	1.1	100	ITO	60	무	18.7	0.39	0.23	1.7
비교예2	-	-	14	아나타자이트	1.1	100	ITO	60	무	18.5	0.30	0.21	1.2
비교예3	-	-	6	아나타자이트	0.9	100	ITO	60	무	12.3	0.39	0.20	0.9
비교예4	-	-	15	아나타자이트	1.5	100	실리콘	60	유	3.6	0.32	0.39	0.3

[0415]

[0416]

또한, 분광 감도의 측정 결과를 도 9에 도시한다. 도 9의 횡축은 태양 전지에 입사하는 입사광의 파장을 나타내고, 도 9의 종축은 양자 효율(Q.E.)을 나타낸다.

[0417]

도 9에서, 실시예 5에서 작성한 태양 전지를 평가한 것이, 2) p-Si/TiO<sub>2</sub>+유전체이다. 또한, 비교를 위해, 혼합 용액 D을 하기 혼합 용액 AA로 한 것 이외에는 실시예 5와 같은 식으로 제작한 태양 전지를 평가한 것이, 1) p-Si/TiO<sub>2</sub>이다.

[0418]

도 9에 도시하는 것과 같이, 2) p-Si/TiO<sub>2</sub>+유전체에서는 1100 nm까지의 광에 대하여 발전하고 있는 데 대하여, 1) p-Si/TiO<sub>2</sub>에서는 자외광에서만 발전하고 가시광 영역에서는 발전하지 않았다. 산화티탄은, 자외선이 조사되면 광도전성이 발생하여 캐리어를 운반하지만, 자외선이 조사되지 않으면 캐리어를 운반하지 않는다. 그 때문에, 1) p-Si/TiO<sub>2</sub>에서는, 가시광 영역에서 광전 변환한 전류를 추출할 수 없다. 한편, 2) p-Si/TiO<sub>2</sub>+유전체에서는, 자외선이 조사되지 않는 영역에서도 산화티탄이 캐리어를 운반하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터, 비유전율이 2 이상인 유전체가 산화티탄 입자 표면의 전자 상태를 제어하여, 가시광 영역에서도 양호한 감도를 발전하는 것이 확인되었다.

[0419]

혼합 용액 AA: 평균 입자경 15 nm의 산화티탄 입자(AMT400, 아나타자이트 타입, 테이카사 제조)를 2메톡시에탄올에 분산시켜, 고형분이 33 질량%인 분산액을 제작했다. 그 산화티탄 분산액 1.0 g에 2메톡시에탄올 용매 1.58 g을 첨가하고, 교반하여 혼합 용액 AA를 제작했다.

[0420] 이어서, 실시예 16, 17과 비교예 3의 각 태양 전지의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 이들 각 태양 전지의 셀 구조는 도 4에 도시한 구조와 대략 동일하다. 각 태양 전지의 I-V 특성은, 각 태양 전지에 대하여 1 sun의 광량이 들도록 조정하여 측정했다. 또한, 실시예 16, 17, 비교예 3 모두 실리콘 결정 웨이퍼 측에는 인듐 및 갈륨 합금 페이스트를 이용하여, 도전 테이프와 실리콘 결정 웨이퍼를 접합시켰다. 또한, 산화티탄 입자로 이루어지는 층(산화티탄층) 측에는 ITO 전극 및 은 페이스트를 이용하여, 도전 테이프와 산화티탄 입자로 이루어지는 층(산화티탄층)을 접합시켰다. I-V 측정시의 단자는 도전 테이프로부터 취했다.

표 2

산화티탄의 종류	결정형	입자 입자경	산화티탄의 X선 입자경	단락 전류 밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	개방 전압 (V)	FF	변환 효율 (%)
실시예 16	아나타아제	6	1.04°	35	0.46	0.31	5
실시예 17	아나타아제	14	0.6°	26	0.41	0.21	2.2
비교예 3	-	-	-	1	0.18	0.19	0.04

[0421]

[0422] 표 2에 나타내는 것과 같이, 산화티탄 입자의 결정성이 본 발명에서 규정하는 범위인 계(즉, 아나타아제, 루틸)는, 단락 전류 밀도가 향상되고, 광전 변환 효율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0423] 이어서, 실시예 18과 비교예 4의 각 태양 전지의 평가 결과를 표 3에 나타낸다. 이들 각 태양 전지의 I-V 특성의 평가는, 각 태양 전지에 대하여 1 sun의 광량이 들도록 조정하여 측정했다. 또한, 실시예 18, 비교예 4 모두 실리콘 결정 웨이퍼 측에는 웨이퍼의 단부면에 인듐과 갈륨 합금 페이스트를 소량 붙여, 도전 테이프와 실리콘 결정 웨이퍼를 접합시켰다. 도전 테이프는 옻지 측에 부착했다. 또한, 산화티탄 입자로 이루어지는 층 측에는 ITO 전극에 도전 테이프를 붙이고, 은 페이스트를 이용하여, ITO 전극과 도전 테이프를 접합시켰다. I-V 측정시의 단자는 도전 테이프로부터 취했다.

표 3

	실리콘 산화막의 두께 (nm)	단락 전류 밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	개방 전압 (V)	FF	광전 변환 효율 (%)
실시예 18	2.9	32.8	0.54	0.33	5.8
비교예 4	0.8	30.9	0.5	0.29	4.5

[0424]

[0425] 표 3에 나타내는 것과 같이, 실리콘으로 이루어지는 층과 전극 사이에 두께 1 nm 이상의 실리콘 산화막이 있는



경우에 있어서, 단락 전류 밀도, 개방 전압, FF가 향상되고, 광전 변환 효율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0426]

이어서, 실시예 19~24, 비교예 5의 각 태양 전지의 평가 결과를 표 4에 나타낸다. 이들은 동일한 조건 하에서 소자를 제작, 평가했다. 각 태양 전지의 I-V 특성의 평가는, 각 태양 전지에 대하여 1 sun의 광량이 들도록 조정하여 측정했다. 또한, 실시예 19~24, 비교예 5 모두 실리콘 결정 웨이퍼 측에는 웨이퍼의 단부면에 인듐과 갈륨 합금 페이스트를 소량 붙여, 도전 테이프와 실리콘 결정 웨이퍼를 접합시켰다. 도전 테이프는 엣지 측에 부착했다. 또한, 산화티탄 입자로 이루어지는 층 측에는 ITO 전극에 도전 테이프를 붙이고, 은 페이스트를 이용하여, ITO 전극과 도전 테이프를 접합시켰다. I-V 측정시의 단자는 도전 테이프로부터 취했다.

표 4

비교예 5	n형 반도체					태양 전지 특성				
	비유전률이 2 이상인 화합물	산화탄소 함유 유기 화합물(유기체)의 질량%	결정형	총 두께 ( $\mu\text{m}$ )	산화탄소 함유 유기 화합물(유기체)의 질량%	ITO 구비된 PET 필름의 저항 ( $\Omega/\square$ )	단락 전류 밀도 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	개방 전압 (V)	FF	변환 효율 (%)
실시예 19	유	6	아몰타이제	0.8	13	60	24.7	0.51	0.29	3.6
실시예 20	유	6	아몰타이제	0.8	24	60	21.7	0.53	0.34	3.9
실시예 21	유	6	아몰타이제	0.7	49	60	30.0	0.58	0.34	6.0
실시예 22	유	6	아몰타이제	0.7	49	30	38.1	0.53	0.47	8.3
실시예 23	유	6	아몰타이제	0.6	55	30	34.5	0.59	0.49	8.5
실시예 24	유	6	아몰타이제	0.6	56	60	31.3	0.52	0.38	6.4
비교예 5	-	6	아몰타이제	0.9	-	60	12.3	0.39	0.20	0.9

[0427]

혼합하는 비유전률이 2 이상인 화합물이 많은 쪽이 태양 전지 특성이 양호하다는 것을 알 수 있었다. 특히 비유전률이 2 이상인 유기 화합물이 10 질량% 이상 내지 70 질량% 이하에서 양호하게 되는 것을 알 수 있었다.

[0428]

[0429]

이어서, 실시예 25~27, 비교예 6의 각 태양 전지의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 이들은 동일한 조건 하에서 소자를 제작, 평가했다. 각 태양 전지의 I-V 특성의 평가는, 각 태양 전지에 대하여 1 sun의 광량이 들도록 조정하여 측정했다. 또한, 실시예 25~27, 비교예 6 모두, 실리콘 결정 웨이퍼 측에는 웨이퍼의 단부면에 인듐과 갈륨 합금 페이스트를 소량 붙여, 도전 테이프와 실리콘 결정 웨이퍼를 접합시켰다. 도전 테이프는 엣지 측에 부착했다. 또한, 산화티탄 입자로 이루어지는 층 측에는 ITO 전극에 도전 테이프를 붙이고, 은 페이스트를 이용하여, ITO 전극과 도전 테이프를 접합시켰다. I-V 측정시의 단자는 도전 테이프로부터 취했다. 이 결과로부터 반도체로서 산화아연을 이용한 경우라도 복합체로서 성능이 향상되는 것이 확인되었다. 따라서, 본 기술은 특정 산화물에 한하지 않고, 범용성이 있는 기술이라는 것을 알 수 있다. 산화아연계에 있어서도 비유전률이 2 이상인 유기 화합물이 10 질량% 이상 내지 60 질량% 이하에서, 태양 전지 특성이 양호하게 되는 것을 알 수 있었다.

표 5

	n형 반도체				태양 전지 특성				
	비유전율이 2이상인 화합물	신화이온 입자경 (nm)	층 두께 (μm)	신화이온 결정층 중에서의 유기 화합물(유전체)의 질량%	ITO 구비된 P막 필름 시트 저항 (Ω/□)	단락 전류 밀도 mA/cm <sup>2</sup>	개방 전압 V	FF	변환 효율 %
실시예 25	유	100 이하	0.5	17.8	60	28.6	0.40	0.39	4.5
실시예 28	유	100 이하	0.4	39.6	60	28.9	0.48	0.39	8.1
실시예 27	유	100 이하	0.4	52.3	60	35.3	0.51	0.42	7.5
비교예 8	-	100 이하	0.5	0	60	17.8	0.25	0.24	1.0

[0430]

[0431] <간이 태양 전지 평가(투명 태양 전지)>

[0432] 상술한 평가계(즉, 접합시킨 태양 전지를, 상술한 간이 태양 전지 평가 장치)를 이용하여 실시예 28의 투명 태양 전지가 전지로서 구동하는 것을 확인했다.

[0433] 도 10의 (a) 및 (b)는 실시예 28에서 작성한 태양 전지의 발전의 평가 결과와, 이 태양 전지가 투명 태양 전지임을 나타내는 사진 도면이다. 도 10의 횡축은 유사 태양광의 조사 시간을, 종축은 태양 전지로부터 출력된 전류치를 나타내고, 일정 시간마다 광조사의 ON과 OFF를 반복한 결과이다.

[0434] 도 10(a)에 도시하는 것과 같이, 실시예 28의 태양 전지는, 투명함에도 불구하고 발전하고 있음을 알 수 있다. 또한, 도 10(b)에 도시하는 사진 도면은, 실시예 28의 태양 전지를 실제로 촬영한 것이며, 태양 전지 하에 놓인 종이에 쓰여 있는 문자를, 태양 전지를 통해서 명확하게 시인할 수 있음(즉, 투명함)을 알 수 있다. 또한, 본 태양 전지는 필름으로 제작되어 있으며, 플렉시블 태양 전지가 된다. 예컨대, 35°의 각도로 5회 구부리더라도 발전하는 것을 확인했다.

[0435] <간이 태양 전지 평가(단락 전류 밀도의 시간 경과에 따른 변화)>

[0436] 단락 전류 밀도의 시간 경과에 따른 변화의 측정 결과를 도 11에 도시한다. 도 11의 횡축은 유사 태양광의 조사를 시작하고 나서의 경과 시간을 나타내고, 종축은 단락 전류 밀도를 나타낸다. 도 11에서, 실시예 5에서 작성한 태양 전지를 평가한 것이, 2) 시아노에틸사카로오스이다. 또한, 비유전율 2 이상의 화합물로서 티오글리세롤을 사용하고, 그 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 작성한 태양 전지를 평가한 것이, 3) 티오글리세롤이다.

또한, 비교를 위해, 산화티탄만을 2메톡시에탄올에 분산시켜, 33 질량%의 분산액을 실리콘 결정 웨이퍼에 도포한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 작성한 태양 전지를 평가한 것이, 1) 유전체 없음이다.

[0437] 1) 유전체 없음에서는, 광조사를 시작한 직후는 단락 전류 밀도가 증가하지만, 그 후에는 시간이 경과함에 따라서 단락 전류 밀도가 감소해 나가, 최종적으로는 0에 가깝게 되는 것이 확인되었다. 이에 대하여, 2) 시아노에틸사카로오스와, 3) 티오글리세롤에서는, 광조사를 시작한 직후를 제외하고, 단락 전류 밀도의 감소는 확인되지 않았다. 이 현상은 시아노에틸사카로오스를 글리세롤로 바꾸더라도 확인되었다. 이것은 산화티탄만인 경우는 결합이나 주변 산소의 영향으로 캐리어가 실활되는 데 대하여, 비유전률이 2 이상인 유전체를 이용하면 이들을 억제하고 있다고 추측된다. 이 결과로부터, 실시예 5와 같이 유전체를 도입한 계(시아노에틸사카로오스, 티오글리세롤)에서는, 단락 전류 밀도의 시간 경과에 따른 변화가 거의 없고, 보다 안정적인 태양 전지를 제작할 수 있다는 것이 확인되었다.

[0438] <간이 태양 전지 평가(단락 전류 밀도와 개방 전압)>

[0439] 실시예 29~33과 비교예 7의 단락 전류 밀도와 개방 전압의 값을 표 6에 나타낸다.

표 6

	유전체	비유전률	단락 전류 밀도 mA/cm <sup>2</sup>	전압 V
실시예 29	PVDF	8	33	0.44
실시예 30	시아노에틸폴리비닐알코올	15	30	0.49
실시예 31	시아노에틸사카로오스	25	36	0.52
실시예 32	글리세린	48	34	0.5
실시예 33	티오글리세롤	132	35	0.45
비교예 7	없음(공기)	1	0.2	0.34

[0440]

[0441] 또한, 도 12는 표 6에 나타내는 유전체의 비유전률과 태양 전지의 개방 전압과의 관계를 플롯한 도면이다. 도 12의 횡축은 비유전률을 나타내고, 종축은 개방 전압을 나타낸다. 도 12에 도시하는 것과 같이, 비유전률이 3 이상 200 이하일 때에 개방 전압이 높아지고 있음을 알 수 있다. 또한 비유전률이 10 이상 50 이하일 때에 개방 전압에서 최대가 되고 있다. 개방 전압은 캐리어의 재결합에 기인한 값이기 때문에, 비유전률이 3~200일 때에 재결합 억제 효과를 기대할 수 있다.

[0442] <이동도 측정>

[0443] [실시예 34]

[0444] 우선 산화티탄 AMT400(테이카사 제조)을 2메톡시에탄올에 분산시켜, 33 질량%의 산화티탄 분산액을 조정했다. 이어서 수크로오스를 2메톡시에탄올과 혼합하여, 20 질량%의 용액을 제작했다. 산화티탄 분산액 1 g에 대하여, 상기 용액을 2.01 g 가하여, 10분간 교반했다. 교반 후 하루 정치하여, 도포액을 얻었다.

[0445] ITO를 갖춘 유리 기판(10 Ω/□)을 아세톤으로 세정한 후, UV 오존 처리를 실시했다. 이 ITO를 갖춘 유리 기판의 양측을, 캡톤 테이프(50 μm 두께) 2층을 붙여 가드로 했다. 상기 도포액을 ITO를 갖춘 유리 기판의 ITO면 측에 적하하고, 유리막대로 가드를 따라 넓혀 제막한 후, 실온에서 용매를 건조시켰다. 그 후, 핫플레이트 120℃에서 2분 건조하여, 반도체층을 갖는 ITO 기판을 얻었다.

[0446] 이어서 블로킹층의 제작에 관해서 설명한다. 아세트산셀룰로오스(알드리치사 제조 38.8 질량% 아세틸 함유, 평균 Mn=30000) 50 mg을 계량하고, 이것에 2메톡시에탄올을 가하여 1 g으로 하여 5 질량%의 용액을 조정했다. 상기 용액을 이용하여, ITO를 갖춘 PET 기판(알드리치사 제조 60 Ω/□인 것)의 ITO면 측에 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해서 제막했다. 스핀 코트 후, 이 ITO를 갖춘 PET 기판을 핫플레이트에 얹어, 80℃에서 20초간의 건조를 실시했다. 아세트산셀룰로오스의 막 두께는 232 nm였다.

[0447] 반도체층을 갖는 ITO 기판과, 블로킹층을 갖는 ITO 기판을 접합하고, 알루미늄판으로 고정하여 소자를 얻었다.

[0448] [실시예 35~37]

[0449] 수크로오스 대신에, 표 7에 기재한 유기 화합물을 이용한 것 이외에는 실시예 30과 같은 방법으로 소자를 얻었

다.

- [0450] [실시예 38]
- [0451] 우선 산화티탄 AMT400(테이카사 제조)을 2메톡시에탄올에 분산시켜, 33 질량%의 산화티탄 분산액을 조정했다. 이어서 글리세린을 2메톡시에탄올과 혼합하여, 20 질량%의 용액을 제작했다. 산화티탄 분산액 1 g에 대하여, 상기 용액을 1.601 g 가하여, 10분간 교반했다. 교반 후 하루 정치하여, 도포액을 얻었다.
- [0452] ITO를 갖춘 유리 기판(10 Ω/□)을 아세톤으로 세정한 후, UV 오존 처리를 실시했다. 이 ITO를 갖춘 유리 기판의 양측을, 캡톤 테이프(50 μm 두께) 2층으로 접착하여 가드로 했다. 상기 도포액을 ITO를 갖춘 유리 기판의 ITO면 측에 적하하여, 유리막대로 가드를 따라 넓혀 제막한 후, 실온에서 용매를 건조시켰다. 그 후, ITO를 갖춘 유리 기판을 핫플레이트에 얹어, 120℃에서 2분 건조하여, 반도체층을 갖는 ITO 기판을 얻었다.
- [0453] 이어서 블로킹층의 제작에 관해서 설명한다. 폴리스티렌(ACROS ORGANIC사 제조) 30 mg을 계량하고, 이것에 톨루엔을 가하여 1 g으로 하여, 3 질량% 용액을 조정했다. 상기 용액을 이용하여, ITO를 갖춘 PET 기판(알드리치사 제조 60 Ω/□인 것)의 ITO면 측에 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해서 제막했다. 스핀 코트 후, 이 ITO를 갖춘 PET 기판을 핫플레이트에 얹어, 80℃에서 20초간의 건조를 실시했다. 폴리스티렌의 막 두께는 217 nm였다.
- [0454] 반도체층을 갖는 ITO 기판과, 블로킹층을 갖는 ITO 기판을 접합하고, 알루미늄판으로 고정하여 소자를 얻었다.
- [0455] [실시예 39]
- [0456] 글리세린 대신에, 티오글리세롤을 이용한 것 이외에는 실시예 38과 같은 방법으로 소자를 얻었다.
- [0457] [비교예 9]
- [0458] 도포액이 산화티탄 분산액만으로 구성된 것 이외에는 실시예 34와 같은 방법으로 소자를 얻었다. 블로킹층은 아세트산셀룰로오스를 이용했다.
- [0459] <이동도의 평가>
- [0460] 실시예 34~39, 비교예 9의 각 소자를 이용하여, 실시예 34~39에 대응한 주행 시간(Tr)을 측정한 도면을 도 15~도 20에, 비교예 9에 대응한 Tr를 측정한 도면을 도 21에 도시한다. 도 15~21의 각 도면에 있어서, 횡축은 경과 시간(Time, 단위는 초(s))의 대수를 잡아 표시한 것, 종축은 광전류(Photocurrent, 단위는 밀리암페어(mA))의 대수를 잡아 표시한 것이다. 이들 Tr로부터 이동도를 평가했다. 그 결과를 표 7에 나타낸다. 표 7로부터 알 수 있는 것과 같이, 본 발명자는, 산화티탄 분산액에 유기 화합물을 혼합함으로써 이동도가 올라간다는 것을 알아냈다. 이 결과로부터 비유전률이 3 이상 200 이하인 유기 화합물을 혼합함으로써 이동도가 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 비유전률이 10 이상 50 이하일 때에 이동도가 가장 높다고 하는 결과를 얻었다. 이 결과로부터, 본 발명은 반도체 소자에 있어서도 유효하고, 트랜지스터 소자 등에 적합하다. 또한, 태양 전지에 있어서도 직렬 저항의 감소 등에 관여하기 때문에 유효하다.

표 7

실시예	산화티탄 분산액 (33질량%)	유기 화합물(20질량%)		비유전률	블록킹층	산화티탄/유전체 복합막 두께 ( $\mu\text{m}$ )	이동도 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
		성분명	양( $\mu\text{g}$ )				
실시예 34	1g	수크로오스	201	3	아세트산셀룰로오스	24.8	5.2E-06
실시예 35	1g	시아노에틸폴리비닐알콜	1,396	15	아세트산셀룰로오스	19.1	8.4E-04
실시예 36	1g	시아노에틸폴리우린	1,599	19	아세트산셀룰로오스	52.9	4.5E-03
실시예 37	1g	시아노에틸사카로오스	1,561	25	아세트산셀룰로오스	44.4	1.7E-02
실시예 38	1g	글리세린	1,601	48	폴리스티렌	44.5	2.0E-05
실시예 39	1g	티오클리세롤	1,58	122	폴리스티렌	21.4	3.1E-07
비교예 9	1g	-	-	-	아세트산셀룰로오스	106(산화티탄만)	6.2E-08

[0461]

[0462] [실시예 40] 플렉시블 태양 전지

[0463] p형 실리콘 웨이퍼(3  $\Omega\text{cm}$ )를 유발 내에서 에탄올 용매 중에 분쇄한다. 이에 따라 얻은 액을 교반하여, 초기에 침강하는 큰 입자를 제거하면서, 그 액을 개방도 37  $\mu\text{m}$ 의 나일론 메쉬로 여과하여, 37  $\mu\text{m}$  이상 150  $\mu\text{m}$  이하의 실리콘 입자(여과물)를 얻는다. 이 실리콘 입자에 대하여, 3배량의 글리세린/에탄올 용액(글리세린이 20 질량%)을 가하고, 5분간 교반하여 도포액을 얻었다. SUS박 상에 상기 도포액을 적하하고, 유리막대를 이용하여 펴 발랐다. 그 후, 이 펴 바른 도포액을 150 $^{\circ}\text{C}$ , 3분간 가열하여, 에탄올을 제거했다. 이어서 시아노에틸폴리비닐알코올 20 질량%(2메톡시에탄올)를 실리콘 입자와 글리세린으로 이루어지는 막 위에 코트하고, 150 $^{\circ}\text{C}$  1분간 가열하여, 2메톡시에탄올을 제거했다. 이 2메톡시에탄올을 제거한 후의 막의 총 두께는 500  $\mu\text{m}$ 였다.

[0464] 이어서, 산화티탄 분산액(테이카사 제조, TKS201, 33 질량%) 1 g에 시아노에틸사카로오스 용액(2메톡시에탄올 용매로 고형분 20 질량%로 조정)을 1.58 g 가하고, 교반하여 도포액 BB을 제작했다. ITO를 갖춘 PET 필름(알드리치사 제조, 시트 저항 60  $\Omega/\square$ )을 메탄올로 세정한 후, UV 오존 처리를 10분간 실시했다. 이어서, 이 UV 오존 처리를 실시한 PET 필름의 ITO면 측에, 도포액 BB을 이용하여 스핀 코트법(2000 rpm, 30초)에 의해, 산화티탄 입자와 유전체로 이루어지는 층을 제작했다. 그 후, 이 PET 필름을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 어닐링하고, 제작한 층으로부터 2메톡시에탄올과 물을 제거했다.

[0465] 이어서, 실리콘 입자 측의 유전체면과 산화티탄과 유전체의 복합막이 대향하도록 PET 필름을 접합시켰다. 접합시킨 것을 캡톤 테이프로 고정했다. 이 소자를 35도의 각도로 구부리는 시험을 5회 반복하여, 간이 태양 전지 평가에서, 광조사 유무에 따른 전류치 변화를 측정했다. 광조사 영역은 1.2 cm $\phi$ 으로 측정했다. 그 측정 결과를 도 22에 도시한다. 도 22의 횡축은 유사 태양광의 조사 시간을, 종축은 태양 전지로부터 출력된 전류치를 나타

내고, 일정 시간마다 광조사의 ON과 OFF를 반복한 결과이다. 도 22로부터, 구부리기 시험을 실시하더라도 발전하고 있음을 알 수 있다.

[0466] <SEM 화상>

[0467] 실시예 21의 산화티탄 함유층의 단면 SEM 사진을 도 13에 도시한다. 도 13(b)은 도 13(a)의 일부를 확대한 사진이다. 도 13의 (a) 및 (b)에 도시하는 것과 같이, 산화티탄 함유층에서는, 유전체와 산화티탄 입자가 깨끗하게(즉, 거의 균일하게) 분산되어 있음이 확인되었다.

[0468] <교류 임피던스 측정>

[0469] 실시예 31의 소자와 비교예 7의 소자를 도 9의 지그로 사이에 끼운 상태에서, 1 V의 전압으로 광조사(1 SUN)를 행하면서 교류 임피던스 측정을 행한, cole-cole 플롯을 도 14에 도시한다. 도 14(b)는 도 14(a)의 일부(A부분)를 확대한 도면이다. 도 14의 (a) 및 (b)에서, 횡축은 실수의 임피던스(Z')를 나타내고, 종축은 허수의 임피던스(Z'')를 나타낸다. 도 14에 도시하는 결과로부터, 실시예 31의 소자(TiO<sub>2</sub> 복합체)의 저항이 8.9×10<sup>2</sup> Ω인 데 대하여, 비교예 7의 소자(TiO<sub>2</sub>)는 8.2×10<sup>4</sup> Ω였다. 유전체와의 복합층을 도입함으로써, 산화티탄층에 비해서 저항이 내려가는 것을 알 수 있었다.

[0470] <시뮬레이션>

[0471] 반도체에 산화티탄을 이용하고, 그 주변에 유전체의 유전률을 변화시켰을 때의 전자 상태를 시뮬레이션을 이용하여 해석했다. 해석 방법은 클러스터 모델을 이용하고, Gaussian09를 사용하여, 다양한 유전률을 갖는 용매 존재 하에서 분자 궤도를 계산했다. 산화티탄의 클러스터 모델의 제작에 있어서는, 아나타아제 결정의 CIF(Crystallographic Interchange FILE) 형식의 데이터를 사용하고, 아나타아제의 단위 격자를 a축 방향으로 3 단위, b축 방향으로 3 단위, c축 방향으로 1 단위 크기의 클러스터 모델을 계산에 사용했다. 다양한 유전률을 갖는 용매 존재 하에서의 전자 상태를, 다양한 용매를 지정한 PCM(분극 연속체 모델: polarizable continuum models)에 의해서, RHF/3-21G법을 이용한 싱글 포인트 에너지 계산에 의해서 검토했다. 이들 계산 결과에 대하여, Mulliken 밀도 해석에 의한 상태 밀도(Density of states, DOS) 스펙트럼의 계산을 행했다.

[0472] 그 결과를 도 23, 도 24에 도시한다. 도 23(a)은 산화티탄의 주변에 비유전률 1의 유전체가 있는 경우의 상태 밀도를 도시하는 그래프이며, 횡축은 에너지(eV)를 나타내고, 종축은 상태 밀도(DOS)를 나타낸다. 도 23(b)은 비유전률 1의 환경 하의 산화티탄의 결정에 있어서의 HOMO의 상태를 도시하고, 도 23(c)은 비유전률 1의 환경 하의 산화티탄의 결정에 있어서의 LUMO의 상태를 도시한다. 또한, 도 24(a)는 산화티탄의 주변에 비유전률이 25.6인 유전체가 있는 경우의 상태 밀도를 도시하는 그래프이며, 횡축은 에너지(eV)를 나타내고, 종축은 상태 밀도를 나타낸다. 도 24(b)는 비유전률 25.6의 환경 하의 산화티탄 결정에 있어서의 HOMO의 상태를 도시하고, 도 24(c)는 비유전률 25.6의 환경 하의 산화티탄의 결정에 있어서의 LUMO의 상태를 도시한다.

[0473] 또한, 도 25는 유전률마다의 HOMO-LUMO의 에너지 준위를 도시한 그래프이다. 도 25의 횡축은 비유전률을 나타내고, 종축은 에너지 준위를 나타낸다. 도 23(a)에서는 LUMO의 에너지 준위가 이산적으로 되어 있는 데 대하여, 도 24(a)에서는 LUMO의 에너지 준위가 집중되어 있다. 이것은, 유전체의 비유전률이 25.6인 쪽이 전자가 이동하기 쉽다는 것을 의미한다. 또한, 도 25로부터 비유전률이 20~30일 때에 밴드갭이 넓어지고 있고, 보다 산화티탄에 가까운 에너지 준위를 보여, 안정화되고 있음을 알 수 있다.

[0474] <ESR 측정>

[0475] E-500(Buruker사 제조)을 이용하여 ESR 측정을 행했다. 측정 온도는 실리콘계에서는 108 K, 산화티탄계에서는 100 K로 했다.

[0476] 실리콘계 샘플에 관해서 설명한다. 실리콘 입자는 p형 실리콘 웨이퍼(3 Ωcm)를 유발 내에서 에탄올 용매 중에 분쇄한다. 이에 따라 얻어진 액을 교반하고, 초기에 침강하는 큰 입자를 제거하면서, 그 액을 개방도 37 μm의 나일론 메쉬로 여과하여, 37 μm 이상 150 μm 이하의 실리콘 입자(여과물)를 얻는다. 이 실리콘 입자를 150℃에서 2분 가열하여, 에탄올을 제거했다. 이것을 샘플 1로 한다. 이어서 상기 실리콘 입자를 글리세린/에탄올 혼합액(중량비 1/4)에 혼합한다. 이어서, 이 실리콘 입자를 혼합한 액을 150℃에서 2분 건조시켜, 에탄올을 휘발시킴으로써, 실리콘과 글리세린(유전체)의 혼합체를 제작한다. 이것을 샘플 2로 한다. 샘플 1과 샘플 2의 ESR의 결과를 도 26에 도시한다. 도 26의 횡축은 전자파의 강도(G)를 나타내고, 종축은 신호 강도를 나타낸다.

[0477] 도 26의 측정 결과에 관해서, 측정한 샘플량으로 환산하여, 실리콘의 라디칼량을 도 26의 피크의 이중 적분으로부터 산출했다. 이 계산 결과, 샘플 1의 라디칼량을 1로 한 경우, 샘플 2의 라디칼량은 0.86이 되어, 유전체를 혼합함으로써 결함량이 저감하는 것을 확인할 수 있었다.

[0478] 산화티탄계 샘플에 관해서 설명한다. 산화티탄(AMT400, 테이카사 제조)을 2메톡시에탄올에 분산시켜, 석영 기판에 캐스트법으로 성막했다. 이것을 샘플 3으로 한다. 이어서 시아노에틸사카로오스(유전체)를 2메톡시에탄올에 용해시켜, 20 질량%의 용액을 제작하고, 산화티탄의 2메톡시에탄올과 혼합했다(시아노에틸사카로오스와 산화티탄의 비율이 중량비로 49:51로 혼합). 이 혼합액을 석영 기판에 캐스트법으로 성막했다. 이것을 샘플 4로 한다. 샘플 3과 샘플 4의 ESR의 결과를 도 27에 도시한다. 도 27의 횡축은 전자파의 강도(G)를 나타내고, 종축은 신호 강도를 나타낸다.

[0479] 도 27의 측정 결과에 관해서, 측정한 샘플량으로 환산하여, 티탄과 산소의 라디칼량을, 도 27의 피크의 이중 적분으로부터 산출했다. 이 계산 결과, 샘플 3의 라디칼량을 1로 한 경우, 샘플 4의 라디칼량은,  $Ti^{3+}$ 이 0.35, 산소가 0.34가 되어, 유전체를 혼합함으로써 결함량이 3할 정도까지 저감하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터, 본 기술은 반도체 입자의 결함 저감 기술로서, 반도체 소자에 유효하다는 것을 알 수 있다. 결함 저감은 트랜지스터나 태양 전지 소자, 다이오드 소자 등 모두에게 공통되는 기술 과제이며, 그것을 저감할 수 있는 기술임이 증명되었다.

[0480] <어둠 하에서의 전류-전압 특성>

[0481] 간이 태양 전지 평가 장치를 이용하여, 광조사 전의 전류 전압 특성을 평가했다. 측정 결과를 도 28에 도시한다. 도 28(a)은, 1) 실리콘/산화티탄으로 이루어지는 소자의 측정 결과이다. 도 2(b)는, 2) 실리콘/산화티탄+유전체(실시에 6)의 측정 결과이다. 1)의 소자는 실시에 6의 혼합 용액 E를 산화티탄 분산액(AMT600, 테이카사 제조)으로 바꾼 것 이외에는 동일한 방법으로 제작했다.

[0482] 이들 태양 전지를 시작으로 (A) 광조사 부재 하에서 전류-전압 특성을 측정하고, 이어서 (B) 광조사 하에서 전류-전압 특성을 측정하고, 그 후, (C) 광조사 부재 하에서 전류-전압 특성을 측정했다. 그 결과, 1)의 소자에서는 (A)와 (C)에서는 전류가 흐르지 않고, (B)만 전류가 흐르는 데 대하여, 2)의 소자는 (A)에서는 전류가 흐르지 않지만, (C)에서는 전류가 흐르게 되었다. 즉, 1)의 소자에서는 (B)만 전류가 흐르고, 2)의 소자에서는 (B)와 (C)에서 전류가 흘렀다. 이것은 유전체와 복합체로 함으로써, 한 번 광을 조사하면, 산화티탄층의 도전성이 발현하는 것을 시사하는 결과이다.

[0483] <FTIR(푸리에 변환 적외분광광도계)의 평가>

[0484] FT/IR-4200(닛폰분코가부시키키가이샤 제조)을 이용하여, 산화티탄과 시아노에틸사카로오스의 복합막을 측정하여, 유기물(시아노에틸사카로오스)의 분해가 없는지를 평가했다. 막의 제작 방법은 실시에 5와 같은 식으로 제작했다. 측정은 유사 태양광을 조사하기 전과 30분 조사 후, 90분 조사 후의 3점을 측정했다. 그 결과, IR 상에서는 30분, 90분의 광조사에 의해, 유기물 유래의 피크에 변화가 보이지 않았다. 따라서, 광에 의해서 유기물이 분해되지 않았음이 확인되었다.

[0485] <기타>

[0486] 본 발명은, 이상에 기재한 제1, 제2 실시형태나 실시예 1~40에 한정되는 것이 아니다. 당업자의 지식에 기초하여 제1, 제2 실시형태나 실시예 1~40에 설계의 변경 등을 가하여도 좋고, 또한 제1, 제2 실시형태나 실시예 1~40을 임의로 조합하여도 좋으며, 그와 같은 변경 등을 가한 양태도 본 발명의 범위에 포함된다.

**산업상 이용가능성**

[0487] 본 발명에 의해, 예컨대 인쇄법으로 제작할 수 있는 저비용의 반도체 소자를 제공하면서, 또한 이동도가 향상되는 소자를 제공할 수 있다. 또한, 태양 전지에 적합하게 이용되는 반도체층을 구비함으로써 발전 효율이 우수한 태양 전지를 제공할 수 있다. 더욱이, 본 발명에 의해, 발전 효율이 우수하면서 또한 저비용인 태양 전지를 제공할 수 있다.

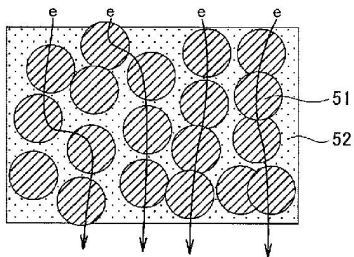
**부호의 설명**

[0488] 5: 금속제 지그

- 2: 석영판
- 3: 실리콘 고무 시트
- 9: 나사
- 4, 100, 200, 300: 태양 전지
- 11: 직류 전원
- 12: 디지털 오실로스코프
- 13: 전압 증폭기
- 51, 56: 금속 산화물 입자
- 52: 비유전률이 2 이상인 화합물(유전체)
- 110, 210, 310: 기판
- 120, 220, 320: 양극층
- 130, 230: 제2 반도체층
- 140, 240: 제1 반도체층
- 150, 250, 350: 음극층
- 260: 접합 계면층
- 330: p형 반도체층
- 340: n형 반도체층
- 400: 반도체 소자
- 410: 기판
- 420: 게이트 전극
- 430: 절연층
- 440: 소스 전극
- 450: 드레인 전극
- 460: 반도체층

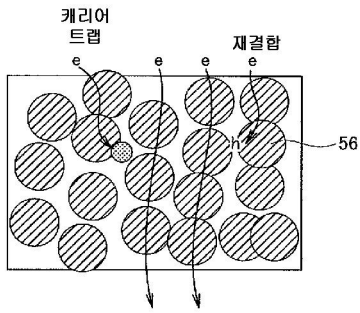
**도면**

**도면1**

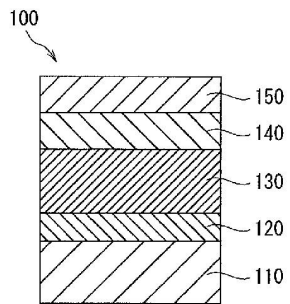




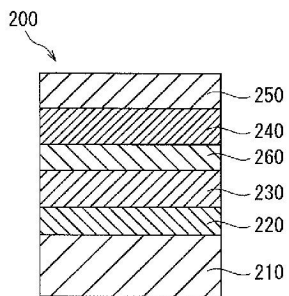
도면2



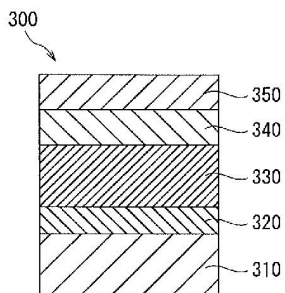
도면3



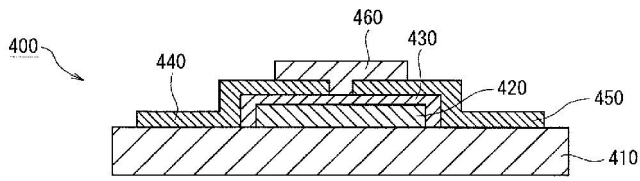
도면4



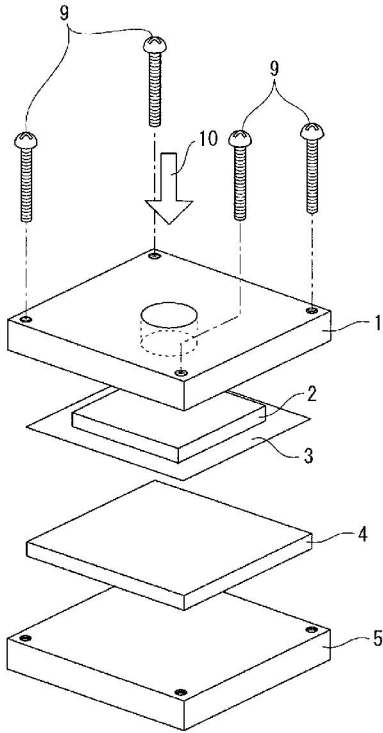
도면5



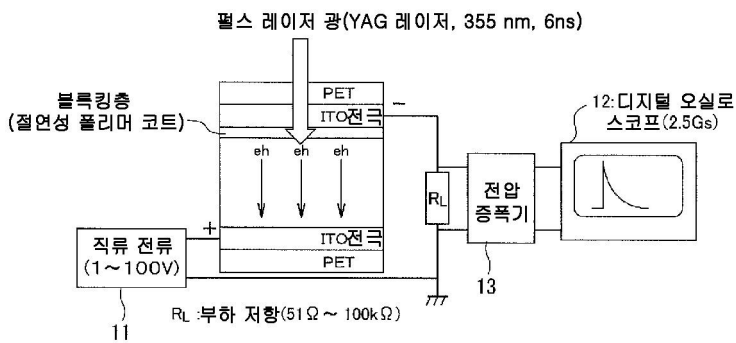
도면6



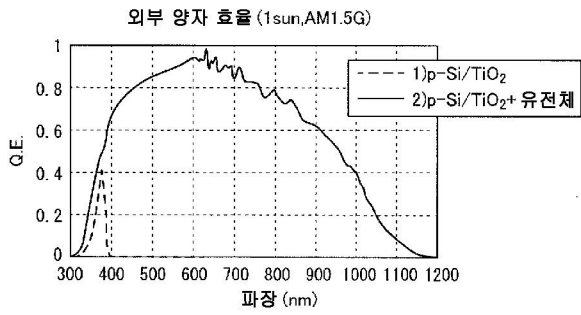
도면7



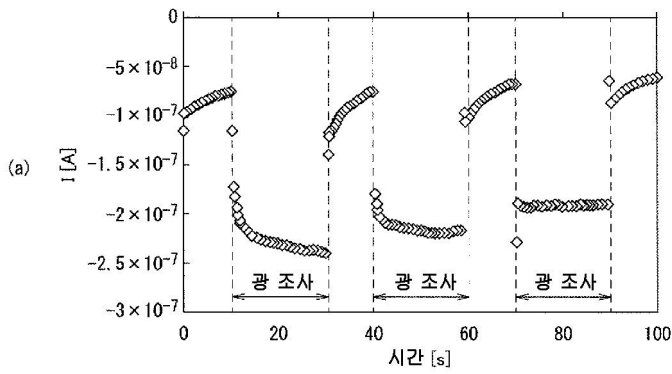
도면8



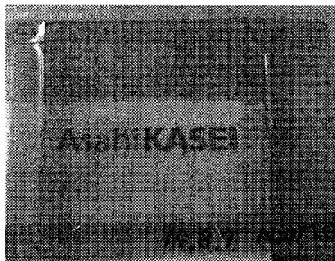
도면9



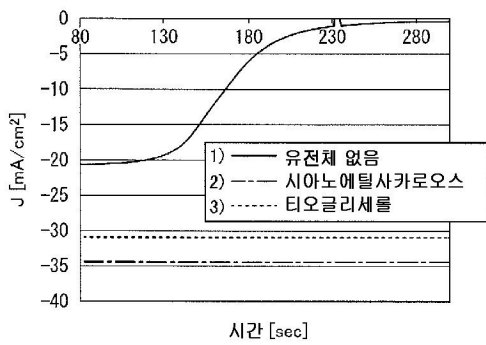
도면10



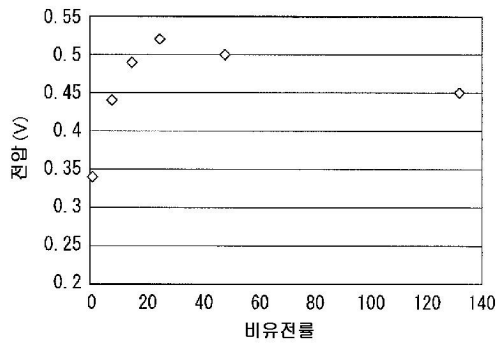
(b)



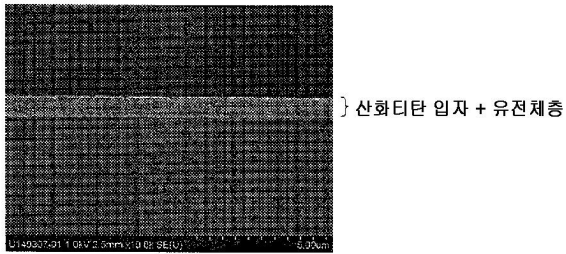
도면11



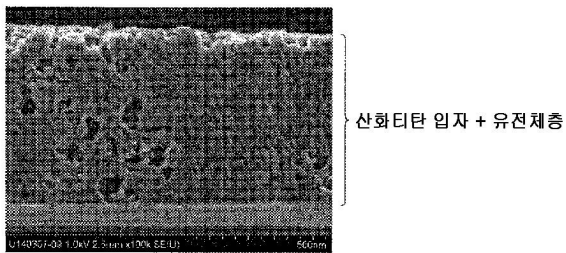
도면12



도면13

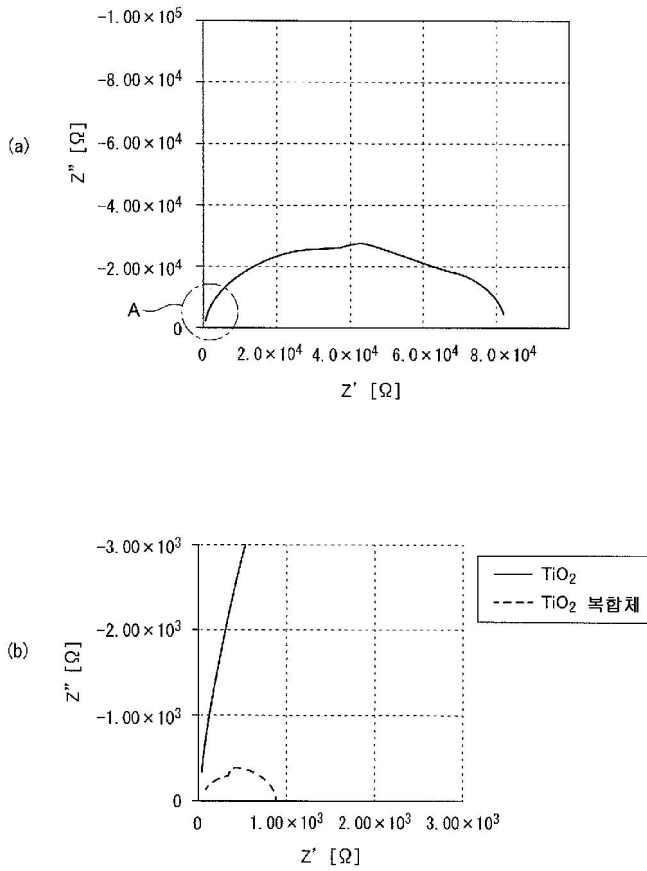


(a)

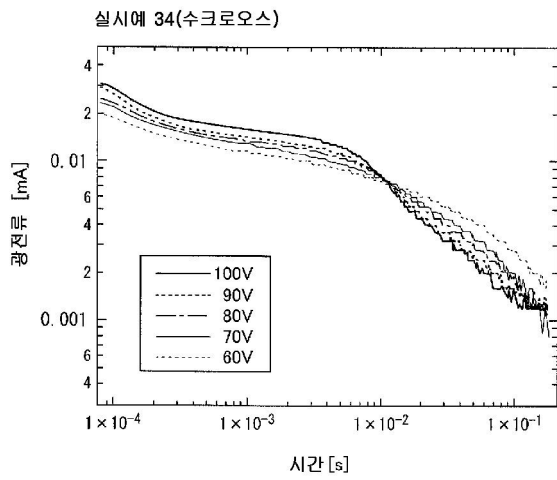


(b)

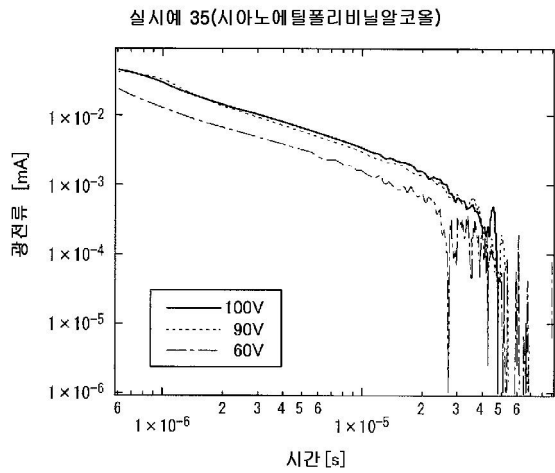
도면14



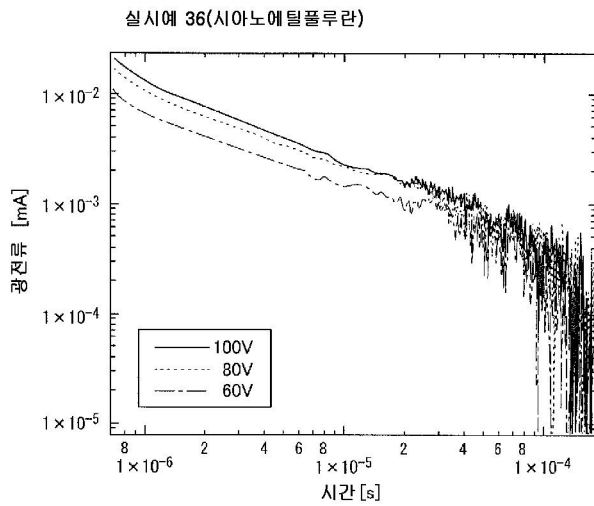
도면15



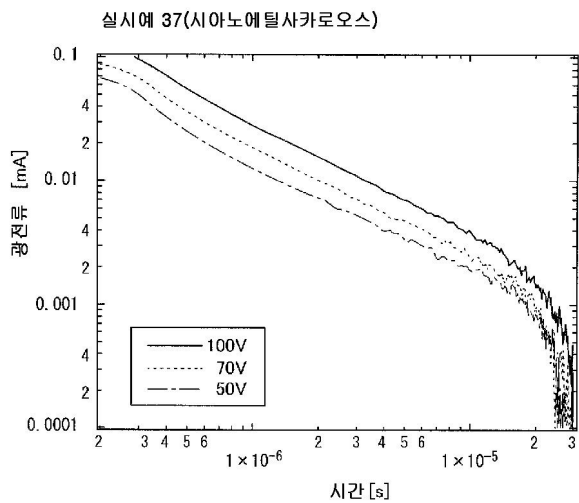
도면16



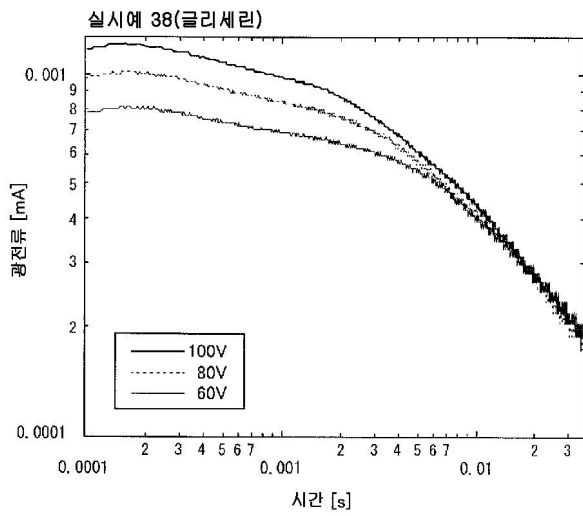
도면17



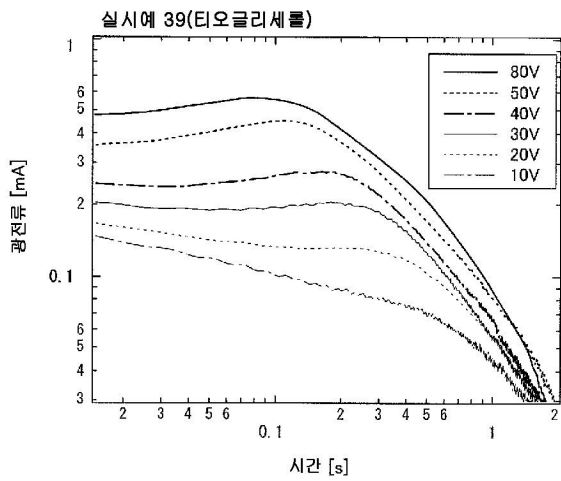
도면18



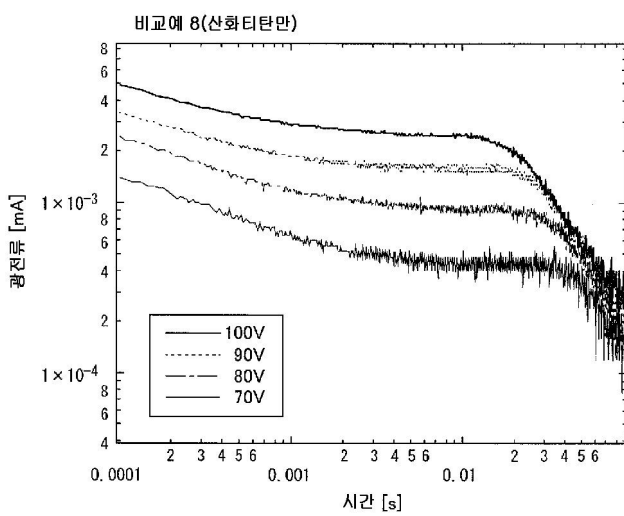
도면19



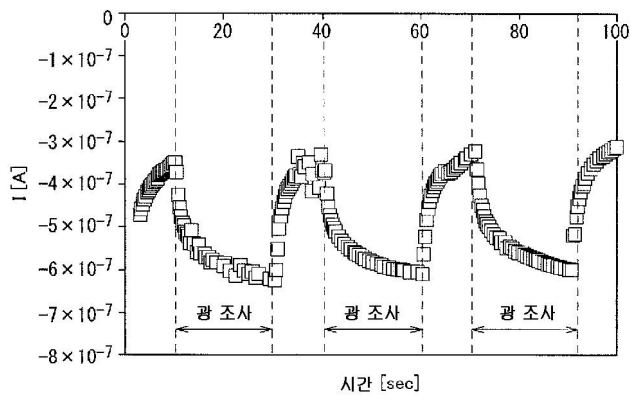
도면20



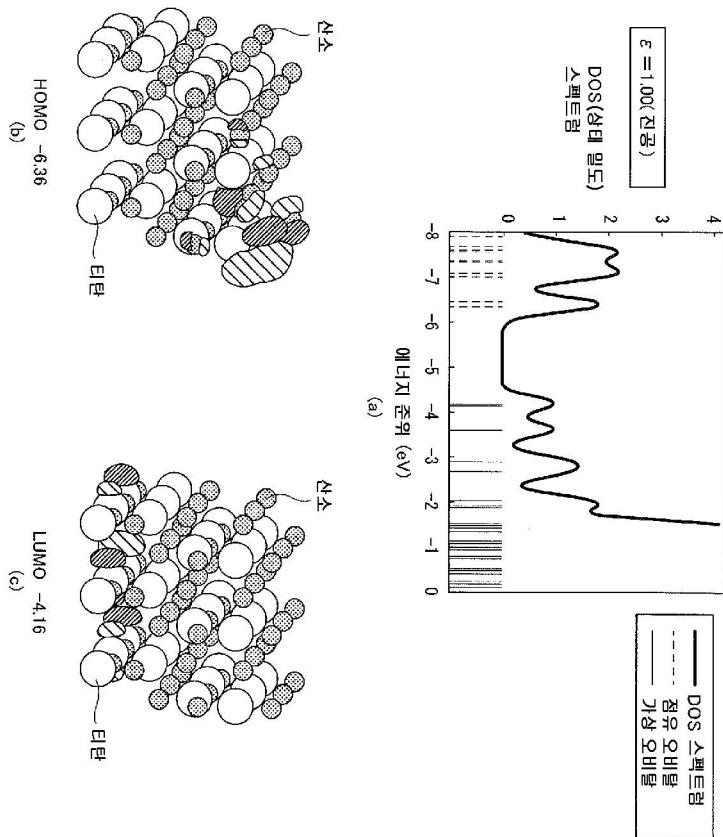
도면21



도면22

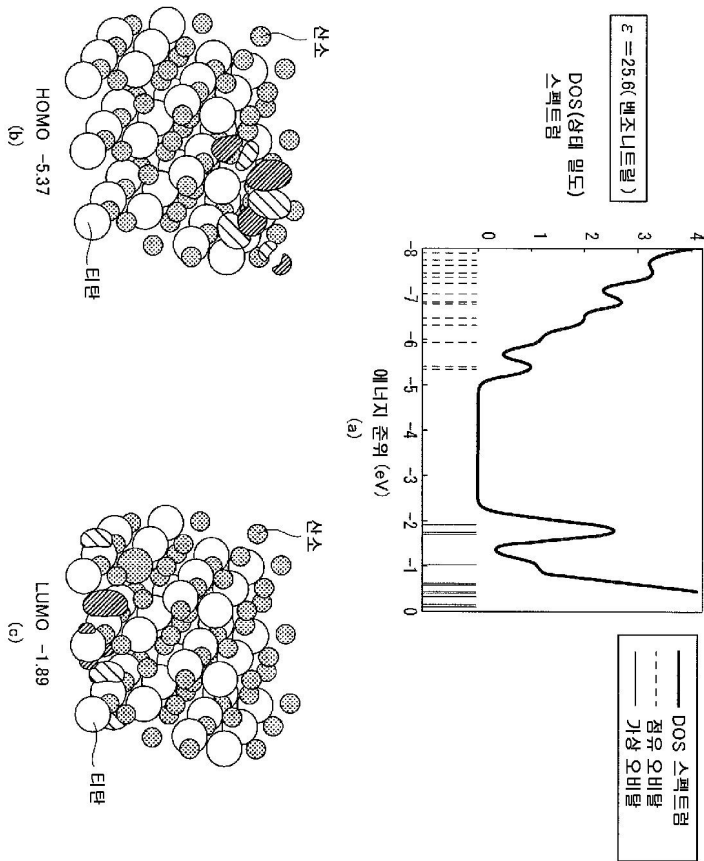


도면23

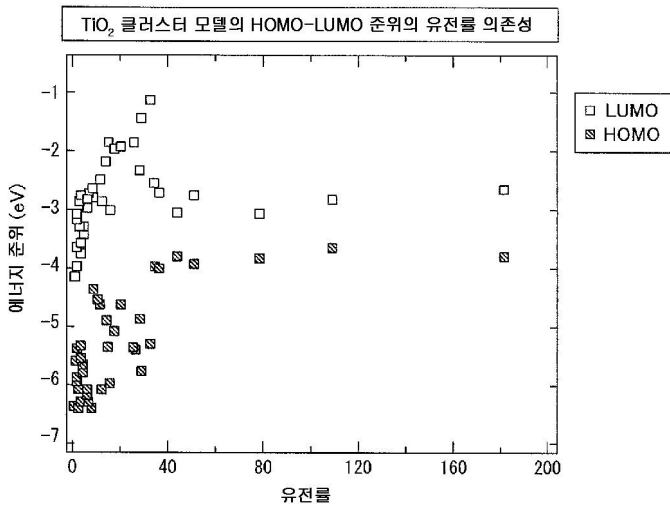




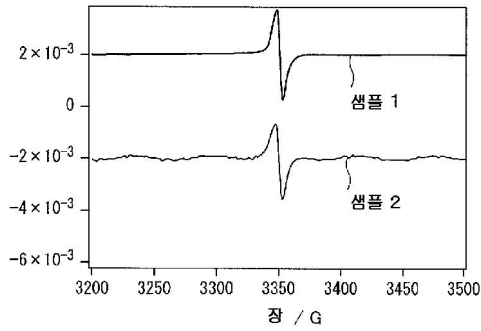
도면24



도면25

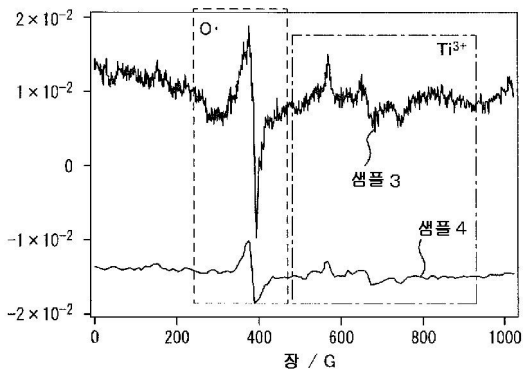


도면26



	Si	Si+ 유전체
Si 결함량	1	0.86

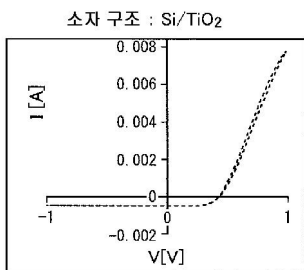
도면27



	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + 유전체
Ti <sup>3+</sup> /a.u.	1	0.35
O·/a.u.	1	0.34

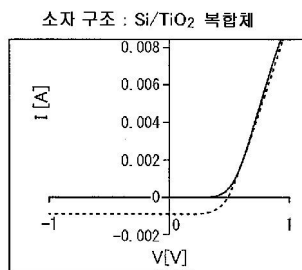
도면28

- - - (A) 다크에서의 I-V 측정  
 ····· (B) 포토에서의 I-V 측정  
 ——— (C) 다크에서의 I-V 측정



1) 실리콘/산화티탄

(a)



2) 실리콘/산화티탄 + 유전체

(b)