

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6497755号
(P6497755)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019.3.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 A
HO 1 L 29/26 (2006.01)	HO 1 L 29/26 Z N M
HO 1 L 31/072 (2012.01)	HO 1 L 31/06 4 0 0
HO 1 L 31/06 (2012.01)	HO 1 L 31/06

請求項の数 7 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-100066 (P2017-100066)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成29年5月19日 (2017.5.19)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-540371 (P2015-540371) の分割		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
原出願日	平成26年9月17日 (2014.9.17)	(73) 特許権者	504157024
(65) 公開番号	特開2017-191942 (P2017-191942A)		国立大学法人東北大学
(43) 公開日	平成29年10月19日 (2017.10.19)		宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
審査請求日	平成29年6月16日 (2017.6.16)	(74) 代理人	100066980
(31) 優先権主張番号	特願2013-209183 (P2013-209183)		弁理士 森 哲也
(32) 優先日	平成25年10月4日 (2013.10.4)	(74) 代理人	100103850
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 田中 秀▲てつ▼
(31) 優先権主張番号	特願2014-9304 (P2014-9304)	(72) 発明者	湯本 徹
(32) 優先日	平成26年1月22日 (2014.1.22)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粒子と、比誘電率が5以上150以下のシアノ基含有有機化合物と、を混合状態で含む半導体層を少なくとも1層有し、

前記無機粒子は金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、

前記半導体層中の前記無機粒子の含有量が10質量%以上、90質量%以下であり、

前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーブした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーブの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子である半導体素子。

【請求項2】

前記シアノ基含有有機化合物は有機半導体化合物以外のシアノ基含有有機化合物である請求項1に記載の半導体素子。

【請求項3】

トランジスタ又は薄膜トランジスタである請求項1または2に記載の半導体素子。

【請求項4】

無機粒子と、比誘電率が5以上のシアノ基含有有機化合物と、1種以上の分散剤と、を

混合状態で含む塗布液であり、且つ、

前記無機粒子が金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、

前記塗布液中の前記無機粒子の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、

前記塗布液中の前記シアノ基含有有機化合物の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、

前記塗布液中の前記分散剤の含有量が0.2質量%以上、99.8質量%以下であり、

前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーピングした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーピングの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子である塗布液を用意し、

用意した前記塗布液を半導体層又は、電極を有する基板に塗布する工程と、

塗布した前記塗布液を乾燥させて該塗布液から前記分散剤の少なくとも一部を除去する工程と、を含む請求項1~3のいずれか一項に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項5】

前記シアノ基含有有機化合物は有機半導体化合物以外のシアノ基含有有機化合物である請求項4に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項6】

無機粒子と、比誘電率が5以上のシアノ基含有有機化合物と、1種以上の分散剤と、を混合状態で含む塗布液であり、且つ、

前記無機粒子が金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、

前記塗布液中の前記無機粒子の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、

前記塗布液中の前記シアノ基含有有機化合物の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、

前記塗布液中の前記分散剤の含有量が0.2質量%以上、99.8質量%以下であり、

前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーピングした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーピングの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子である半導体素子製造用塗布液。

【請求項7】

前記シアノ基含有有機化合物は有機半導体化合物以外のシアノ基含有有機化合物である請求項6に記載の半導体素子製造用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)素子などの薄型軽量表示素子の開発に伴い、半導体素子としてキャリアの移動度(以下、移動度と記載する)の高い材料の開発が求められている。現在移動度の高い金属酸化物であるインジウム・ガリウム・亜鉛酸化物といった金属酸化物が開発されている(特許文献1)。

また、現在の半導体素子はシリコンが中心であり、プロセスは高価な真空装置と高温ブ

10

20

30

40

50

ロセスを必要とする。また、現在の半導体素子は、その製造にフォトリソグラフィを用いており、複数の工程を経る必要があるため、製造コストが高いという問題がある。そこで、移動度の高い無機半導体粒子からなる層を形成する方法として、塗布法のような非真空系のプロセスの検討も盛んに行われている。さらに汎用樹脂基板が使用できるプロセス温度を目指して、プロセスの低温化の検討も盛んである。

【0003】

また、太陽電池の分野では、シリコン基板上に金属酸化物からなる層を備えるヘテロ接合太陽電池が既存の技術として知られている。太陽電池の製造方法として、プラズマCVD法、スパッタ法、スパッタリング法等の真空系のプロセスが用いられている。例えば、特許文献2には、インジウムを含む金属酸化物の膜をスパッタリング法を用いて形成し、この膜を半導体層として備える太陽電池が開示されている。これに対し、非真空系のプロセスの検討も盛んに行われている。非真空系プロセスである塗布法によって、シリコン基板上に金属酸化物粒子からなる層を形成する方法は、作業性に優れていることやコストダウンが容易なことから、活発な開発が行われている。

10

また、太陽電池分野においても汎用樹脂基板が使用できるプロセス温度を目指して、プロセスの低温化の検討も盛んである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2005/088726号

20

【特許文献2】特開2011-86770号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

無機半導体の場合、薄膜の成膜温度として約300度以上の高温を必要とする。このため、無機半導体の成膜にはガラス基板やシリコン結晶ウエハを基板として用いなければならない。耐衝撃性及びフレキシブル性が望まれる樹脂基板などへの応用は極めて困難である。また、特許文献2に示すような太陽電池では、真空プロセスであるスパッタリング法を用いている点が高コストとなり課題である。一方で、塗布法のような非真空系プロセスは、比較的 low コストな方法ではあるものの、太陽電池に適用した場合は光電変換効率が未だ十分ではないのが現状である。

30

そこで、本発明は、非真空系プロセスで製造可能であり、より高い移動度を発現することができる半導体素子及びその製造方法を提供することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

本発明の一態様に係る半導体素子は、無機粒子と、比誘電率が5以上150以下の有機化合物と、を含む半導体層を少なくとも1層有し、前記無機粒子は金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、前記半導体層中の前記無機粒子の含有量が10質量%以上、90質量%以下であり、前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドープした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドープした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドープの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaCuOS$ 、 $LaCuOSe$ 、 $CuInO_2$ 、 $ZnRh_2O_4$ 、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7)、 Ga_2O_3 、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子であり、前記有機化合物は、フッ素系樹脂及びシアノ基含有有機化合物の中から選択される一以上の有機化合物であることを特徴とする。

40

【0007】

本発明の一態様に係る半導体素子の製造方法は、無機粒子と、比誘電率が5以上の有機

50

化合物と、1種以上の分散剤とを含む塗布液であり、且つ、前記無機粒子が金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、前記塗布液中の前記無機粒子の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、前記塗布液中の前記有機化合物の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、前記塗布液中の前記分散剤の含有量が0.2質量%以上、99.8質量%以下であり、前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーブした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーブの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaCuOS$ 、 $LaCuOSe$ 、 $CuInO_2$ 、 $ZnRh_2O_4$ 、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7)、 Ga_2O_3 、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子であり、前記有機化合物は、フッ素系樹脂及びシアノ基含有有機化合物の中から選択される一以上の有機化合物である塗布液を用意し、用意した前記塗布液を半導体層又は、電極を有する基板に塗布する工程と、塗布した前記塗布液を乾燥させて該塗布液から前記分散剤の少なくとも一部を除去する工程と、を含むことを特徴とする。

10

【0008】

本発明の一態様に係る半導体素子製造用塗布液は、無機粒子と、比誘電率が5以上の有機化合物と、1種以上の分散剤とを含む塗布液であり、且つ、前記無機粒子が金属酸化物粒子又はシリコン粒子であり、前記塗布液中の前記無機粒子の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、前記塗布液中の前記有機化合物の含有量が0.1質量%以上、49.9質量%以下であり、前記塗布液中の前記分散剤の含有量が0.2質量%以上、99.8質量%以下であり、前記金属酸化物粒子は、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーブした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーブの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaCuOS$ 、 $LaCuOSe$ 、 $CuInO_2$ 、 $ZnRh_2O_4$ 、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7)、 Ga_2O_3 、の中から選択される一以上の金属酸化物粒子であり、前記有機化合物は、フッ素系樹脂及びシアノ基含有有機化合物の中から選択される一以上の有機化合物であることを特徴とする。

20

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、非真空系プロセスで製造可能であり、より高い移動度を発現することができる半導体素子及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層を模式的に示す図である。

【図2】金属酸化物粒子のみから構成される半導体層を模式的に示す図である。

【図3】第1実施形態に係る太陽電池100の構成例を模式的に示す断面図である。

40

【図4】第1実施形態に係る太陽電池200の構成例を模式的に示す断面図である。

【図5】比較例に係る太陽電池300の構成例を模式的に示す断面図である。

【図6】第2実施形態に係る半導体素子400の構成例を模式的に示す断面図である。

【図7】実施例における太陽電池評価用試料の具体的な準備方法を示す図である。

【図8】TOF装置の概略図である。

【図9】実施例における分光感度の測定結果を示す図である。

【図10】実施例2における太陽電池の発電の評価の結果と写真図である。

【図11】実施例における短絡電流密度の経時変化の測定結果を示す図である。

【図12】実施例における誘電体の比誘電率と太陽電池の開放電圧との関係をプロットした図である。

50

【図13】実施例21の酸化チタン含有層の断面を示すSEM写真の図である。

【図14】実施例31と比較例7の各素子について、交流インピーダンス測定の結果を示す図である。

【図15】実施例34の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図16】実施例35の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図17】実施例36の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図18】実施例37の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図19】実施例38の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図20】実施例39の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

【図21】比較例8の素子を用いて走行時間(T_r)を測定した図である。

10

【図22】実施例40における太陽電池の発電の評価の結果を示す図である。

【図23】酸化チタンの周辺に比誘電率1の誘電体がある場合の状態密度をシミュレーションした結果を示す図である。

【図24】酸化チタンの周辺に比誘電率25.6の誘電体がある場合の状態密度をシミュレーションした結果を示す図である。

【図25】HOMO-LUMOのエネルギー準位の誘電率依存性を示した図である。

【図26】サンプル1、2のESR測定結果を示す図である。

【図27】サンプル3、4のESR測定結果を示す図である。

【図28】電流-電圧特性の測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

以下、本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

<第1実施形態>

本発明の第1実施形態に係る太陽電池は、少なくとも第一の半導体層及び第二の半導体層を有する。第一の半導体層は、平均粒子径が1nm以上、500nm以下(以下、1~500nm)の金属酸化物粒子と、比誘電率が2以上の化合物とを含む層である。

まず、金属酸化物粒子、比誘電率が2以上の化合物、半導体層、接合界面層について、その材料や物性についてそれぞれ説明する。次に、太陽電池の構造について、説明する。

【0012】

[金属酸化物粒子]

30

金属酸化物粒子に用いられる酸化物としては、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銀、酸化チタン(ルチル、アナターゼ)、アルミニウムをドープした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドープした酸化亜鉛(GZO)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドープの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、酸化ニッケル、CuAlO₂、CuGaO₂、SrCu₂O₂、LaCuOS、LaCuOSe、CuInO₂、ZnRh₂O₄、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃等の金属酸化物が挙げられる。酸化物は透明性、キャリアの移動度、低コストの観点から、酸化チタン(ルチル、アナターゼ)又は酸化亜鉛、アルミニウムをドープした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドープした酸化亜鉛(GZO)であることが好ましい。金属酸化物粒子に用いられるこれらの酸化物は、二種以上を併用してもよい。

40

【0013】

酸化チタン粒子としては、例えば、二酸化チタン、一酸化チタン、三酸化二チタン等からなる粒子のうちの、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、この中でも、酸化チタン粒子としては、主として二酸化チタンで構成されるものが好ましい。二酸化チタンは、光に対する感受性が高く、より容易かつ確実に電子が励起される。このため、酸化チタン粒子として、主として二酸化チタン粒子を用いた酸化チタン層は、より確実に電子を発生することができる(以下、「酸化チタン」とは二酸化チタンを示す。)

【0014】

50

使用できる酸化チタン粒子の種類としては、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及びTTO-W-5(以上、いずれも石原産業社製)；P25、PF2、P90、T805及びNKT90(以上、いずれも日本アエロジル社製)；並びにJR-301、JR-403、JR-405、JR-600A、JR-605、JR-600E、JR-603、JR-701、JRNC、JR-800、JR-805、JR-806、JR、JA-1、JA-3、JA-C、MT-01、MT-10EX、MT-05、MT-100TV、MT-100Z、MT-150A、MT-150EX、MT-150W、MT-100AQ、MT-100WP、MT-100SA、MT-100HD、MT-500B、MT-500SA、MT-600B、MT-700B、MTY-02、MTY-110M3S、MT-500SAS、MTY-700BS、MT-300HD、MT-500HD、MT-600SA、MT-700HD、JMT-150IB、JMT-150AO、JMT-150FI、JMT-150ANO、AMT-100、AMT-400、AMT-600、TITANIX JA-1、TKP-101、TKP-102、TKS-201、TKS-202、TKS-203、TKD-701、TKD-702、TKD-801、TKD-802、TKC-303、TKC-304、TKC-305及びJR-1000(以上、いずれもテイカ社製)などが挙げられる。

【0015】

酸化チタン粒子の代表的な製法としては、塩素法と硫酸法とがある。塩素法は原料(イルメナイト鉱石)をコークス・塩素と反応させ、一度ガス状の四塩化チタンにする。ガス状の四塩化チタンを冷却して液状にした後、高温で酸素と反応させ、塩素ガスを分離することによって酸化チタン粒子を得る。一方、硫酸法は原料(イルメナイト鉱石)を濃硫酸に溶解させ、不純物である鉄分を硫酸鉄($FeSO_4$)として分離し、一度オキシ硫酸チタン($TiOSO_4$)にする。これを加水分解するとオキシ水酸化チタン($TiO(OH)_2$)となり沈殿する。この沈殿物を洗浄・乾燥し、焼成することによって酸化チタン粒子を得る。

酸化チタンの結晶型は、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型がある。酸化チタンの結晶型はアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型により、格子定数、強度及び面指数が異なるため、X線回折測定により同定することができる。

【0016】

本発明の第1実施形態及び後述の第2実施形態の酸化チタン粒子は、アナターゼ型が好適であり、アナターゼ型酸化チタン粒子を含むことが好ましい。

酸化チタンは、結晶型の異なるものを2種類以上混合しても良く、光導電性を発現する観点からアナターゼ型酸化チタン粒子が30質量%以上含まれることが好ましく、60質量%以上含まれることがより好ましく、80質量%以上含まれることがさらに好ましく、90質量%以上含まれることが極めて好ましく、100質量%含まれることが最も好ましい。

【0017】

酸化チタン粒子のX線回折スペクトルにおいて、主要ピークの半値幅は酸化チタンの結晶性を表す尺度である。酸化チタン粒子のX線回折測定を行った場合、アナターゼ型酸化チタン粒子が用いられていれば回折角 $2\theta = 24 \sim 26^\circ$ にアナターゼの主要ピークである(101)面の回折ピークがあらわれる。また、ルチル型酸化チタン粒子が用いられていれば回折角 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ にルチルの主要ピークである(110)面の回折ピークがあらわれる。主要ピークから半値幅を測定できる。酸化チタンの結晶性を示すX線回折から得られる半値幅は、酸化チタン粒子内のキャリア輸送の観点から 5.0° 以下が好ましく、 3.0° 以下がより好ましく、 2.0° 以下がさらに好ましい。また酸化チタン粒子の結晶性が高すぎることで成膜性が悪くなるため、当該半値幅は 0.2° 以上が好ましく、 0.3° 以上がより好ましく、 0.4° 以上がさらに好ましい。

10

【0018】

使用できる酸化亜鉛粒子の種類としては、FZO-50(石原産業株式会社製)、MZ-300、MZY-303S、MZ-306X、MZ-500、MZY-505S、MZY-510M3S、MZ-506X、MZ-510HPSX(以上、テイカ社製)、酸化亜鉛分散液(製品番号:721077、721093、721107、721085、633844、以上アルドリッチ社製)などが挙げられる。

また、金属酸化物をスパッタ法などで作製したものを、粉砕して使用しても良い。粉砕する方法としては、乾式粉砕でも湿式粉砕でもよく、双方の方法を用いてもよい。乾式粉砕には、ハンマークラッシャ等が利用できる。湿式粉砕には、ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等が利用できる。湿式粉砕時の溶媒としては、後述のシリコン粒子の製造方法と同様に下記が挙げられる。

20

【0019】

金属酸化物粒子の製造方法としては、特に限定はなく、例えばゾルゲル法等によって製造できる。

金属酸化物粒子の表面を有機官能基で修飾しても良い。表面を有機官能基で修飾することで、有機溶媒への分散性が向上し、均一な膜が作製できる。有機官能基の修飾方法として例えばシアノエチル化などがあげられる。

金属酸化物粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡、もしくは、走査型電子顕微鏡を用いて測定される。

30

【0020】

金属酸化物粒子の平均粒子径は1nm以上、500nm以下である。金属酸化物粒子の平均粒子径としては、粒子間の接触抵抗の低減と拡散長の観点から、3nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。また、同様の観点から、同平均粒子径は、100nm以下が好ましく、80nm以下がより好ましく、50nm以下がさらに好ましい。

本発明の第1実施形態及び後述の第2実施形態で用いる金属酸化物粒子は、粒子径分布の相対標準偏差が0.1nm以上5.0nm以下であることが好ましい。なお、低抵抗化の観点から、この相対標準偏差は3.0nm以下がより好ましく、2.0nm以下が更に好ましい。

40

【0021】

[比誘電率が2以上の化合物]

比誘電率とは、測定周波数を1kHz、測定温度を23とし、インピーダンス法で測定した値をいう。比誘電率の好ましい範囲としては、太陽電池の光電変換効率向上や、半導体素子のキャリア移動度向上の観点から2以上であり、3以上が好ましく、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、15以上がさらに好ましい。また、比誘電率は、同様の観点から5000以下が好ましく、1500以下がより好ましく、200以下が好ましく、100以下がさらに好ましい。

なお、光電変換効率 は下記式[1]、式[2]より求めることができる。

$$= (\text{太陽電池の出力}) / 100 \times 100 \dots [1]$$

$$\text{太陽電池の出力} = \text{短絡電流密度} \times \text{開放電圧} \times FF = V_{\text{max}} \cdot I_{\text{max}} \dots [2]$$

50

(I m a x とは、太陽電池の出力が最大となるときの電流である。 V m a x とは、太陽電池の出力が最大となるときの電圧である。)

【 0 0 2 2 】

比誘電率が 2 以上の化合物は、有機化合物と無機化合物とに大別される。

有機化合物としては、一般的な樹脂として、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、アセチルセルロース、アニリン樹脂、ABS樹脂、エポナイト、塩化ビニル樹脂、アクリルニトリル樹脂、アニリンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキル樹脂、ウレタン、AS樹脂、エポキシ樹脂、ビニルブチラール樹脂、シリコン樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレンブタジエンゴム、シリコンゴム、酢酸セルロース、スチレン樹脂、デキストリン、ナイロン、軟質ビニルブチラール樹脂、フッ素系樹脂、フルラル樹脂、ポリアミド、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアセタール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリサルファイドポリマー、ポリエチレン等が挙げられる。また、アセトン、メチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルアルコール、アニリン、イソブチルメチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、クレゾールグリコール、ジアレルフタレート、デキストリン、ピラノール、フェノール、ペークライトワニス、ホルマリン、チオグリセロール、クロロピレン、コハク酸、コハク酸ニトリル、ニトロセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、プルラン、グルシドールプルラン、ポリビニルアルコール、シュクロース、ソルビトール、シアノ基含有有機化合物等が挙げられる。

10

20

【 0 0 2 3 】

なお、シアノ基含有有機化合物とは、シアノ基が 1 つ以上含まれる化合物のことである。シアノ基含有有機化合物は、より好ましくはシアノエチル基含有有機化合物である。シアノ基含有有機化合物の具体例としては、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルサッカロース(シアノエチルスクロース)、シアノエチルセルロース、シアノエチルヒドロキシエチルセルロース、シアノエチルデンプン、シアノエチルヒドロキシプロピルデンプン、シアノエチルグリシドールプルラン、シアノエチルソルビトール等が挙げられる。

なお、フッ素系樹脂の具体例として、 $C_2F_4 - nH_n$ (n は 0 から 3) を骨格とするポリマーで、具体的にはポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。またこれらを共重合させてもよく、前記フッ素系樹脂を基本とし、別な樹脂と共重合させても良い。また、前記化学式の水素の一部を塩素に置換しても良い。たとえばポリクロロトリフルオロエチレンなどが挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

さらにフッ素系樹脂の具体例として、フッ素系イオン交換樹脂が挙げられる。具体的には、一般式 $CF_2 = CF - O (CF_2 CFX)_n O - (CF_2)_m - W$ で表わされるフッ化ビニル化合物と、一般式 $CF_2 = CFZ$ で表わされるフッ化オレフィンとの、少なくとも 2 元共重合体からなるものが挙げられる。ここで X は F 又は炭素数 1 から 3 のパーフルオロアルキル基、n は 0 から 3 の整数、m は 1 から 5 の整数、Z は H、Cl、F 又は炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基である。また、W は $COOH$ 、 SO_3H 、 SO_2F 、 SO_2Cl 、 SO_2Br 、 COF 、 $COCl$ 、 $COBr$ 、 CO_2CH_3 、 $CO_2C_2H_5$ で表される基のいずれかである。

40

【 0 0 2 5 】

特に有機化合物の場合、極性の高い原子又は官能基を含む有機化合物が誘電率が大きく好ましい。極性の指標となる双極子モーメントは結合モーメントの和で推測できる。比誘電率が 2 以上の有機化合物としては、結合モーメントが $1.4D$ ($D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$) 以上の置換基を有している化合物が好ましい。結合モーメントが $1.4D$ 以上である置換基としては、OH、CF、CCl、C=O、N=O、CN等がある。これらの置換基を有する比誘電率が 2 以上の有機化合物としては、フッ素系樹脂、グリセリン、チオグリセロール、シアノ基含有有機化合物等が挙げられる。

50

【0026】

無機化合物としては、ケイ酸カルシウム、ガラス、酸化アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、セレン、チタン酸バリウム、ビスマスシリケート、ニオブ酸鉛、二酸化チタン、尿素、ベークライト、パイレックス（登録商標）、ワセリン、雲母、塩化銅、酸化銅、硫酸銅、酸化鉄、塩素酸カリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化銀、臭化カリウム、フッ化リチウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、硫化亜鉛、NaI、NaF、NaClO₃、NaSO₄等が挙げられる。

無機化合物としては、上記のほかに、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウムストロンチウム等の複合酸化物、又は、これらの複合酸化物を主成分とし、さらにBaサイトにマグネシウムを、Tiサイトにスズ及び/又はジルコニウムを置換したペロブスカイト型複合酸化物等も使用できる。さらにペロブスカイト型複合酸化物に、微量添加物を1種又は2種以上加えたものも使用できる。

10

【0027】

微量添加物としては、タンゲステン、タンタル、ニオブ、鉄、銅、マグネシウム、ビスマス、イットリウム、モリブデン、バナジウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、マンガン、ニッケル、亜鉛、カルシウム、ストロンチウム、ケイ素、錫、セレン、ネオジウム、エルベニウム、ツリウム、ホフニウム、プラセオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、リチウム、スカンジウム、バリウム、ランタン、アクチニウム、セリウム、ルテニウム、オスmium、コバルト、パラジウム、銀、カドニウム、ホウ素、ガリウム、ゲルマニウム、リン、ヒ素、アンチモン、フッ素、テルル、ルテチウム、イッテルビウム等が挙げられる。

20

微量添加物としては、上記のほかに、イミダゾリウム、ピリジウム、ピロロリジニウム、ホスホニウム、アンモニウム、スルフォニウム等をカチオンとするイオン性液体等がある。

【0028】

なお、比誘電率が2以上の化合物は、半導体層に光を吸収させる観点から、ある程度透明であることが好ましい。比誘電率が2以上の化合物から構成される膜の透過率は、550nmの波長の光に対して35%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。透過率は分光光度計で測定することができる。透過率の上限は特に限定されないが、100%以下である。透過率は、分光光度計を用いて測定することができる。測定基材は石英ガラスや樹脂基板を用いることができる。

30

なお、比誘電率が2以上の化合物は、膜の柔軟性、成膜性を付与する観点から有機化合物が好ましい。さらに、半導体粒子の表面を覆うことで酸素を遮断させられる点からも有機化合物が好ましい。

また、製造方法を簡略化するため、比誘電率が2以上の化合物は1種類が良い。

【0029】

〔半導体層〕

第1実施形態の半導体層は、無機半導体の層、又は有機半導体の層などの半導体からなる半導体層や、金属酸化物粒子と比誘電率が2以上の化合物とから構成される半導体層のことをいう。

40

(1) 半導体からなる半導体層

半導体からなる半導体層は、無機半導体の層と有機半導体の層に大別される。

無機半導体の層としては、具体的には、シリコンインゴットをスライスカットすることで得られるシリコンウエハ、そのシリコンウエハを研磨して得られるシリコンウエハ、基板の上に蒸着法、CVD法、スパッタ法等の真空装置を用いて無機半導体材料から形成された無機半導体の層、又は塗布法を用いて無機半導体材料から形成された無機半導体の層などが挙げられる。このような無機半導体層の層厚は、光電変換特性の観点から0.1μm以上が好ましく、1μm以上がより好ましい。また、同様の観点から、同層厚は、1000μm以下が好ましく、700μm以下がより好ましい。半導体層の層厚は断面SEMや

50

断面TEM観察で測定される。

【0030】

有機半導体の層としては、塗布法もしくは蒸着法等を用いて有機半導体材料から形成された有機半導体の層などをいう。このような有機半導体層の層厚は、光電変換特性の観点から $0.01\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、同様の観点から、同層厚は、 $2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。半導体層の層厚は断面SEMや断面TEM観察で測定される。

第1実施形態の半導体層は、p型半導体層及びn型半導体層に大別される。ここで、p型とは半導体中における電荷の移動の担い手が正孔の場合である。n型とは、半導体中における電荷の移動の担い手が電子の場合である。これら正孔及び電子をまとめてキャリアという。

10

【0031】

具体的には、p型半導体層は、例えば、単結晶又は多結晶のシリコンウエハ、アモルファスシリコン膜、CIS系、CIGS系、CZTS系等の化合物半導体層、酸化銅(I)、酸化ニッケル、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、 LaCuOS 、 LaCuOSe 、 CuInO_2 、 ZnRh_2O_4 等の金属酸化物層、シリコン粒子からなる層、酸化銅(I)、酸化銀、一酸化スズ、酸化ニッケル、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、 LaCuOS 、 LaCuOSe 、 CuInO_2 、 ZnRh_2O_4 等の金属酸化物粒子からなる層、CIS系、CIGS系、CZTS系等の化合物半導体粒子からなる層、p型有機半導体からなる層が挙げられる。

20

【0032】

本発明のシリコンを含む層は、単結晶シリコンウエハ、多結晶シリコンウエハ、アモルファスシリコン、シリコン粒子を含有する層、等のことである。

p型シリコンウエハの場合、例えば、ホウ素、ガリウム等を添加物としてドーブしたシリコンウエハが使用される。n型シリコンウエハの場合、リン、窒素、砒素等を添加物としてドーブしたシリコンウエハが使用される。シリコンウエハに含まれるこれらの添加物濃度は、 $1 \times 10^{12}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $1 \times 10^{13}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ 以上がより好ましい。また、同添加物濃度は、 $1 \times 10^{21}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{20}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましい。

シリコンウエハの抵抗率は、半導体中における電荷の移動及び空乏層の広がり観点から、 $0.0001\ \text{cm}$ 以上が好ましく、 $0.001\ \text{cm}$ 以上がより好ましい。また、同抵抗率は、 $1000\ \text{cm}$ 以下が好ましく、 $100\ \text{cm}$ 以下がより好ましい。

30

【0033】

次に、アモルファスシリコンについて説明する。アモルファスシリコンは、グロー放電法、反応性スパッタ法、化学的蒸着法(CVD法)等で作製することができる。グロー放電法とは、グロー放電で発生するプラズマ中で SiH_4 を分解する方法である。反応性スパッタ法とは、低圧のアルゴンガス中に置かれた電極間に電力を加えて放電を起こし、片方の電極上に結晶シリコン基板(ターゲット)をおいてスパッタを行い、反対側の電極側に置かれた基板の上に成膜させる方法である。化学蒸着法とは、 $400 \sim 700$ で SiH_4 を熱分解し、続いて水素プラズマ処理を行うことでアモルファスシリコンを作製する方法である。

40

p型のアモルファスシリコンの場合、ホウ素、ガリウム等を添加剤としてドーブしたアモルファスシリコンが使用される。n型のアモルファスシリコンの場合、リン、窒素、砒素等を添加剤としてドーブしたアモルファスシリコンが使用される。アモルファスシリコンの場合、それぞれのドーパントを水素ガスに希釈して導入することで、導電型を制御できる。

【0034】

次に、シリコン粒子を含有する層について説明する。シリコン粒子を含有する層は、シリコン粒子を単独で含む層、もしくはシリコン粒子と、溶媒、バインダー成分、シリコン粒子以外の半導体成分等のその他化合物とを含む層である。なお、シリコン粒子を含有す

50

る層に含まれるシリコン粒子の含有量は、10質量%～100質量%であることが好ましい。同含有量が少なくとも30質量%以上であることにより、半導体層としての機能を十分に発現しやすくなる。

【0035】

前記溶媒としては、水、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、2-メチルヘキサン、デカリン、テトラリン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、グリセリンアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、キシレン、トルエン、フェノール、アニリン、ジフェニルエーテルなどの芳香族類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、乳酸ブチル、N-メチルピロリドン等が挙げられる。またこれらを混合して用いることも可能である。

10

【0036】

また、前記バインダー成分とは、一般汎用性樹脂や、界面活性剤が挙げられる。一般汎用性樹脂は、具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン樹脂(ABS樹脂)、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、環状ポリオレフィン、ポリサルホンが挙げられる。

20

【0037】

界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。具体的には、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸ナトリウム、モノアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、モノアルキルリン酸塩が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルメチルアンモニウム塩、が挙げられる。両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタインが挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ソルピタンエステル、アルキルポリグリコシド、脂肪酸時エタノールアミド、アルキルモノグリセリルエーテルが挙げられる。

30

【0038】

なお、シリコン粒子の製造方法としては、特に限定はなく、例えば、パルス圧力付加オリフィス噴射法を利用した高結晶性半導体マイクロ粒子製造装置を用いた方法、多結晶又は単結晶のシリコンインゴット若しくはウエハを粉砕する方法等によって製造できる。また、ウエハ作製時の切屑なども、シリコン粒子として使用できる。インゴット又はウエハを粉砕する方法としては、乾式粉砕でも湿式粉砕でもよく、双方の方法を用いてもよい。乾式粉砕には、ハンマークラッシャ等が利用できる。湿式粉砕には、ボールミル、遊星ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等が利用できる。湿式粉砕時の溶媒としては、下記が挙げられる。

40

【0039】

具体的には、溶媒としては、水、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、2-メチルヘキサン、デカリン、テトラリン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール

50

モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、グリセリンアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、キシレン、トルエン、フェノール、アニリン、ジフェニルエーテルなどの芳香族類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、乳酸ブチル、N-メチルピロリドン等が挙げられる。またこれらを混合して用いることも可能である。前記した溶媒の他に、界面活性剤等を添加しても良い。

10

【0040】

p型シリコン粒子としては、例えば、ホウ素、ガリウム等を添加物としてドーブしたシリコン粒子が使用される。n型シリコン粒子としては、リン、窒素、砒素等を添加物としてドーブしたシリコン粒子が使用される。シリコン粒子に含まれるこれらの添加物濃度は、 $1 \times 10^{12} \text{ atom/cm}^3$ 以上が好ましく、 $1 \times 10^{13} \text{ atom/cm}^3$ 以上がより好ましい。また、同添加物濃度は、 $1 \times 10^{21} \text{ atom/cm}^3$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3$ 以下がより好ましい。

シリコン粒子の抵抗率は、半導体中における電荷の移動及び空乏層の広がり観点から、 0.0001 cm 以上が好ましく、 0.001 cm 以上がより好ましい。また、同抵抗率は、 1000 cm 以下が好ましく、 100 cm 以下がより好ましい。

20

シリコン粒子の平均粒子径は、粒子間の接触抵抗の低減の観点から、 $400 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $70 \mu\text{m}$ 以下が極めて好ましい。また、粒子と電極との接触抵抗の低減及び拡散長の観点から、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

【0041】

第1実施形態及び後述の第2実施形態において、シリコン粒子等の粒子の平均粒子径は、マイクロスコープを使った画像処理方法により測定される。

なお、シリコン粒子から膜状の半導体層を形成する方法としては、蒸着法やスパッタ法、CVD法などの真空系を用いた方法や、スクリーン印刷やグラビア印刷、凸版印刷などの印刷法、ブレードコート、スピンコート法などの湿式の塗布法といった非真空系の方法などが挙げられる。また、シリコン粒子を含有する層として、シリコン粒子を含む複数種類の無機半導体粒子からなる層を採用することもできる。これら複数種類の無機半導体粒子から膜状の半導体層を形成する方法としては、例えば、複数の材料を共蒸着させ、電極付きの基板に堆積する方法、複数の材料を含む一つの塗工液を準備し、その塗工液を用いて種々の印刷法で半導体層を作製する方法などが挙げられる。

30

【0042】

p型半導体層が化合物半導体の場合、化合物半導体に用いられる化合物としては、シリコンゲルマニウム化合物、CIS系化合物、CIGS系化合物、CZTS系化合物、CGS系化合物、CdTe化合物、InP化合物、GaAs化合物、GaSb化合物、GaP化合物、InSb化合物、InAs化合物、ZnTe化合物、ZnSe化合物、FeS化合物、CuS化合物、硫化スズ、硫化アンチモン等が挙げられる。CIS系化合物とは、Cu、In及びS、又はCu、In、S及びSe又は、Cu、In、Seからなる化合物のことであり、両化合物が併用される態様も含まれる。CIGS系化合物とは、Cu、In、Ga及びS、又はCu、In、Ga、S及びSe、又はCu、In、Ga、Seからなる化合物のことであり、両化合物が併用される態様も含まれる。CZTS系化合物とはCu、Zn、Sn及びS、又はCu、Zn、Sn、S及びSe、又はCu、Zn、Sn、Seからなる化合物のことであり、両化合物が併用される態様も含まれる。CGS系化合物とは、Cu、Ga及びS、又はCu、Ga、S及びSeからなる化合物のことであり、

40

50

両化合物が併用される態様も含まれる。なお、化合物半導体粒子に用いられるこれらの化合物は、二種以上を併用してもよい。

【0043】

p型有機半導体としては、ペンタセン、6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン等のペンタセン誘導体、テトラセン、2-ヘキシルテトラセン等のテトラセン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、1,3,5-トリス(3-メチルジフェニルアミノ)ベンゼン(m-MTDA)等の芳香族アミン系材料が挙げられる。また、その他にも、p型有機半導体としては、銅フタロシアニン(CuPc)、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)等のフタロシアニン系錯体、ポリフィリン系化合物、ペリレン系誘導体、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、酸化グラフェン等が挙げられる。さらに、p型有機半導体としては、チオフェンの誘導体、ポリフェニレンビニレン(PPV)の誘導体等が挙げられる。チオフェンの誘導体として、具体的には、P3HT(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))、P3OT(Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl))、P3DDT(Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl))、さらにPEDOT系の高分子が挙げられる。PEDOT系高分子のドーパントは特に限定しないが、例えばPSS(Poly(styrenesulfonate))やPVS(ポリビニルスルホン酸)、ドデシルベンゼンスルホン酸又はその塩、が挙げられる。それらは、PEDOT:PSSやPEDOT:PVSとして使用される。PEDOT:PSSの商品としてclevio(ヘレウス社製)が挙げられる。

10

20

【0044】

また、前記p型半導体を2種類以上混合しても良い。p型半導体層として、キャリア移動とコストの観点から単結晶又は多結晶のシリコンウエハが好ましい。また、透明太陽電池の作製の観点からp型の金属酸化物が好ましい。p型とn型とを透明の金属酸化物とすることで、可視光の透過率が高い太陽電池(即ち、透明太陽電池)が作製でき、窓ガラスなどへ利用できる。

30

n型半導体層は、例えば、単結晶又は多結晶のシリコンウエハ、アモルファスシリコン膜、酸化亜鉛、酸化チタン(ルチル、アナターゼ)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーブした酸化亜鉛(GZO)酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーブの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、CuInO₂、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃等の金属酸化物からなる層、シリコン粒子からなる層、酸化亜鉛、酸化チタン(ルチル、アナターゼ)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、ガリウムをドーブした酸化亜鉛(GZO)酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、フッ素ドーブの酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物、CuInO₂、12CaO・7Al₂O₃(C12A7)、Ga₂O₃等の金属酸化物粒子からなる層、n型有機半導体からなる層が挙げられる。

40

【0045】

n型有機半導体としては、フッ素化アセン系化合物、フラーレン、60PCBM([6,6]-PhenylC₆₁butyric acid methyl ester)、70PCBM([6,6]-PhenylC₇₁butyric acid methyl ester)等のフラーレン系化合物、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体等が挙げられる。n型半導体層として、キャリア移動とコストの観点から単結晶又は多結晶のシリコンウエハや金属酸化物、金属酸化物粒子からなる層が好ましい。第1実

50

施形態に係る太陽電池は、シリコンからなる層、又は金属酸化物からなる層を有することが好ましい。シリコンがn型半導体の場合、例えば、リン、窒素、砒素などを添加物としてドーブしたシリコンが使用される。

【0046】

第1実施形態に係る太陽電池においては、シリコンからなる層の裏面側つまり、電極側にシリコン酸化膜を作製することで開放電圧が向上する。発電効率の観点から、シリコン酸化膜の厚みは1nm以上が好ましく、2nm以上がより好ましい。また、電流の取出しの観点から15nm未満がよく、10nm以下がより好ましい。なお、シリコン酸化膜は、シリコンからなる層の電極側表面の全面を覆う形であってもよく、島状に覆う形であってもよい。シリコン酸化膜の作製方法としては、シリコン基板を酸化性の液体に浸漬させて酸化処理することにより、基板の表面に極薄の酸化膜を形成する方法が挙げられる。

10

【0047】

前記酸化性の液体としては硝酸、過酸化水素水、塩酸、オゾン溶解水、過塩素酸、アンモニア及び過酸化水素水の混合液、塩酸及び過酸化水素水の混合液、硫酸及び過酸化水素水の混合液から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、酸化膜の形成方法においては、酸化性の液体による処理後に不活性ガス中で熱処理することが好ましい。加熱温度としては300以上が好ましく、500以上がより好ましい。

【0048】

シリコン酸化膜の厚みを測定する方法として、断面TEM解析が挙げられる。

20

ヘテロ接合の場合は、シリコンからなる層の光が入る側の表面、つまりもう一方の半導体層と接する面が、光の反射率を低減するため、アルカリや酸などの液体を用いて表面がエッチングされていてもよい。これにより、シリコンからなる層の表面にピラミッド構造を形成することができる。エッチングに用いられる液体としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化セシウム水溶液、水酸化カリウムと2プロパノールなどのアルコールとの混合液、水酸化ナトリウムと2プロパノールなどのアルコールとの混合液、水酸化セシウムと2プロパノールなどのアルコールとの混合液、硝酸とフッ酸の混合液、フッ化アンモニウム水溶液、フッ化アンモニウム水溶液とフッ酸との混合液、テトラメチルアンモニウム水溶液、SUN-Xシリーズ（和光純薬工業（株）社製）などが挙げられる。

30

【0049】

(2) 金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層

次に、「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」について説明する。

図1に示すように、この半導体層は、金属酸化物粒子51及び比誘電率が2以上の化合物52のみから構成される層である。又は、この半導体層は、金属酸化物粒子51及び比誘電率が2以上の化合物52とその他の成分（図示せず）とから構成される層である。その他の成分としては、例えば、溶媒、バインダー成分、又は無機成分等の何れか一つ以上が挙げられる。

金属酸化物粒子としては前述したp型金属酸化物粒子、又はn型金属酸化物粒子が挙げられる。また、この半導体層の中には、p型の金属酸化物粒子が単独に含まれる構成、n型の金属酸化物粒子が単独に含まれる構成、又は、p型及びn型の金属酸化物粒子の両方が含まれる構成が挙げられる。

40

【0050】

金属酸化物粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合することで、粒子を使用する上での課題を解決できる。その課題とは、粒子の表面に存在する欠陥がトラップ準位となり、粒子の半導体としての特性が劣化するというものである。例えば図2に示すように、金属酸化物粒子56単独で半導体層を構成すると、金属酸化物粒子56の表面に存在する欠陥がトラップ準位となり、キャリア（例えば、電子(e)）がトラップされる。なお、高温焼結により、その課題の一部は解決できるが、高温焼結によって粒子特有の物性（即ち、

50

量子サイズ効果、大きな表面積)の発現が困難になる点や、高温プロセスのためコスト高になってしまう。また、低温プロセスで作製した粒子からなる膜は粒子間の接触が不均一であり、焼結されていないので、キャリアの移動が遅くなる。よって、低温プロセスで、かつ粒子表面の欠陥制御、伝導パスの制御、電子状態等を制御する技術が必要となっている。

【0051】

本発明者は、その課題を解決するため、無機粒子(金属酸化物粒子及びシリコン粒子のうちの少なくとも一方)と比誘電率が2以上の化合物とを混合することを見出した。

すなわち、無機粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合することで、無機粒子表面の欠陥量を低減させることができ、その結果欠陥準位によるキャリア移動の障害やキャリアの再結合を防止できる。よって、無機粒子単独で半導体層を構成する場合と比べて、半導体層の電気抵抗を低減することができ、又はキャリアの密度や移動度を向上させることができる。半導体層におけるキャリアの移動度向上は、トランジスタ素子にとって有利である。また、半導体層の抵抗が低減することで、太陽電池の曲線因子が向上し光電変換効率が高くなる。さらにキャリアの再結合を防止することで太陽電池の開放電圧が向上する。

【0052】

また、無機粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合することで、キャリアの伝導パスが増加する効果がある。無機粒子だけで半導体層を形成すると、無機粒子同士が繋がっていない箇所が多数発生する。比誘電率が2以上の化合物を混合することで、疑似的に無機粒子間のコンタクトが増える。また、実際に無機粒子同士が密接につながっていても、比誘電率が2以上の化合物が数nmの間隔で半導体層中に入ることにより、キャリアが半導体層内を通りぬけることが可能になると推測される。よって、半導体層内に流れるキャリア量が増え、さらにキャリアが半導体層内を流れる時間も短くなる。

また、無機粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合することで、周辺酸素(即ち、粒子界面の空壁に存在する空気)を遮断することができる。その結果、酸素で失活するキャリアを減らすことができるため、キャリア密度の向上や移動度の向上に寄与する。

【0053】

また、無機粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合することで、半導体の電子状態を制御できる可能性がある。特に、無機粒子の誘電率と、無機粒子周辺にある比誘電率が2以上の化合物の誘電率とが近い値となる場合において、又は、無機粒子の誘電率よりも、無機粒子周辺にある比誘電率が2以上の化合物の誘電率の方が高くなる場合において、伝導準位の電子密度を上げることで、キャリアの移動に良い影響を及ぼす。その効果がより顕著となるのは、無機粒子の誘電率と無機粒子周辺にある比誘電率が2以上の化合物の誘電率とが同じ値となるときである。

【0054】

図2に示したように、陽極層と陰極層との間の半導体層が無機粒子(例えば、金属酸化物粒子56)のみで構成され、比誘電率が2以上の化合物を含まない場合でも、電子は矢印で示すように陰極層側から陽極層側に向けて流れるが、電子の道(伝導パス)は少なく、さらにキャリアトラップや再結合が生じやすい。また、陽極層と陰極層との間を無機粒子のみで充填した場合でも、膨大な表面積を有する無機粒子表面の欠陥により、キャリアトラップや、再結合等が生じやすい。

【0055】

これに対し、本発明では、図1に示したように、無機粒子(例えば、金属酸化物粒子51)と比誘電率が2以上の化合物(すなわち、誘電体)とを混合して、半導体層として、無機粒子と誘電体とのコンポジット膜を形成する。このコンポジット膜では、電子の伝導パスが多く、さらに欠陥が低減されることでキャリアトラップや再結合が抑制される。また、このコンポジット膜では半導体粒子の酸素を遮断できる。その結果、電子の流れる量が増え、電子の移動速度も速くなる。

なお、比誘電率が2以上の化合物が、酸化チタン粒子(金属酸化物粒子の一例)表面の電子状態を制御することは、後述の実験結果(図9、図11参照)からも確認された。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

上記の「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」中の金属酸化物粒子の含有量は、この半導体層を太陽電池に用いたときの光電変換特性の観点から10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、35質量%がより好ましく、40質量%がより好ましい。また、同様の観点から、同含有量は99.5質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましく、90質量%以下がさらに好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下が極めて好ましい。

【 0 0 5 7 】

前記半導体層中の比誘電率が2以上の化合物の含有量は、光電変換特性の観点から0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、20質量%以上が極めて好ましく、さらに30質量%以上が好ましく、40質量%以上が極めて好ましい。また、同様の観点から、同含有量は90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましく、65質量%以下がさらに好ましく、60質量%以下が最も好ましい。また、同半導体層の層厚は、光電変換特性の観点から0.1 μ m以上が好ましく、0.2 μ m以上が好ましく、0.5 μ m以上がより好ましい。また、同様の観点から、同層厚は、1000 μ m以下が好ましく、500 μ m以下がより好ましい。半導体層中の比誘電率が2以上の化合物は、金属酸化物粒子のバインダーとして機能する観点から有機化合物であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

金属酸化物の密度によって、「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」中に混合する比誘電率2以上の化合物の質量%が変化する。よって、膜中の比誘電率が2以上の化合物の体積%も重要である。膜のフレキシブル性や誘電体の効果を発現するために、膜中の比誘電率2以上の化合物の含有量は10体積%以上が好ましく、20体積%以上がさらに好ましい。また、同様の観点から、同化合物の含有量は90体積%以下が好ましく、80体積%以下が極めて好ましい。また、膜中の金属酸化物粒子の含有量は10体積%以上が好ましく、20体積%以上がさらに好ましい。また、同様の観点から、金属酸化物粒子の含有量は90体積%以下が好ましく、80体積%以下が極めて好ましい。

上記の「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」において、比誘電率が2以上の化合物と金属酸化物粒子は均一に分布していることが好ましい。均一にすることで、電気特性の異方性がなくなり、太陽電池の安定性が高まる。即ち、半導体層は、均一分散膜であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明における均一分散膜について具体的に説明する。均一分散膜とは、膜中の無機粒子と、比誘電率が2以上の化合物とが均一に分散している膜のことである。均一分散膜では、無機粒子と比誘電率が2以上の化合物との割合が、膜の膜厚方向における下半分と上半分とではほぼ同一であり、下半分の無機粒子の比率(%)と上半分の無機粒子の比率(%)との差、つまり上半分の無機粒子の比率 - 下半分の無機粒子の比率 = 10以下であることが好ましい。膜厚方向の均一さは断面を切断し、走査型電子顕微鏡のコントラスト差で測定することができる。

【 0 0 6 0 】

半導体層に含まれる金属酸化物粒子の平均粒子径は1nm以上、500nm以下である。金属酸化物粒子の平均粒子径としては、粒子間の接触抵抗の低減と拡散長の観点から、3nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。また、同様の観点から、同平均粒子径は、100nm以下が好ましく、80nm以下がより好ましく、50nm以下がさらに好ましい。また、この金属酸化物粒子は、粒子径分布の相対標準偏差が0.1nm以上5.0nm以下であることが好ましい。なお、低抵抗化の観点から、この相対標準偏差は3.0nm以下がより好ましく、2.0nm以下が更に好ましい。

【 0 0 6 1 】

上記の「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」は、

10

20

30

40

50

例えば、下記の方法によって得られる。すなわち、金属酸化物粒子と比誘電率が2以上の化合物とを混合し、半導体層形成用の塗布液を得る工程と、該塗布液を電極が形成された基板に塗布し塗布膜を得る工程（又は、半導体層の上に半導体層形成用の塗布液を塗布し塗布膜を得る工程）とを含む、半導体層の製造方法が例として挙げられる。

また、上記の半導体層形成用の塗布液は、1種以上の分散剤を含んでいてもよい。この分散剤は、塗布液の粘度の制御や、比誘電率2以上の化合物を溶解又は分散するための液体（即ち、溶媒又は分散媒）である。半導体形成用の塗布液が分散剤を含む場合は、塗布膜を得る工程の後で、塗布膜を乾燥させて、この塗布膜から分散剤の少なくとも一部を除去する工程、をさらに含むことが好ましい。この塗布膜を乾燥する温度の範囲は20 以上500 以下である。

10

【0062】

また、この塗布膜を乾燥する温度の範囲は、20 以上400 以下が好ましく、20 以上300 以下がさらに好ましく、20 以上200 以下がさらに好ましく、20 以上150 以下が最も好ましい。半導体形成用の塗布液に比誘電率が2以上の化合物を混合することで、金属酸化物層を形成する際に今まで必要であった高温焼成が不要となり、半導体層を低温プロセスで作製することができる。高温焼成が不要となる理由は、比誘電率2以上の化合物がキャリアトラップなどを抑制するためである。

ここで、下記の通り、分散剤は、比誘電率が2以上の化合物とは異なるものである。

【0063】

分散剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；セロソルブ、メチルセロソルブ（2メトキシエタノール）、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、テトラリン等の炭化水素類；水などが挙げられる。

20

【0064】

半導体層形成用の塗布液に含まれる分散剤の含有量としては、粘度の制御や比誘電率2以上の化合物を溶解又は分散性を調整して、塗布液を扱い易くする観点から、0.2質量%以上が好ましく、5質量%以上が好ましい。また、99.8質量%以下が好ましく、98.5質量%以下であることが好ましい。

30

半導体層形成用の塗布液に含まれる比誘電率が2以上の化合物の含有量としては、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%がさらに好ましい。また、49.9質量%以下が好ましく、40質量%以下が好ましい。

半導体層形成用の塗布液に含まれる金属酸化物粒子の含有量としては、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%がさらに好ましい。また、49.9質量%以下が好ましく、40質量%以下が好ましい。

比誘電率が2以上の化合物が液体である場合は、それ自身が分散剤としても機能する。この場合、さらに分散剤を加えなくても、粘度を調整することが可能である。

40

【0065】

なお、「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」は、半導体層に光を吸収させる観点から、ある程度透明であることが好ましい。また、この半導体層の透過率は、550nmの波長の光に対して35%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。透過率は分光光度計で測定することができる。透過率の上限は特に限定されないが、100%以下である。透過率は、分光光度計を用いて測定することができる。測定基材は石英ガラスや樹脂基板を用いることができる。

比誘電率が2以上の化合物自身が、可視光に吸収がない材料であることが好ましい。具体的には、実際に太陽電池として使用する厚みにおいて、550nmの光の波長に対して

50

、光の透過率が30%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましい。

また、上記の「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」は、塗布法のほかに、非真空系の方法である、スクリーン印刷やグラビア印刷、凸版印刷などの印刷法で行ってもよい。

【0066】

[接合界面層]

二つの半導体層の間に比誘電率が2以上の化合物からなる接合界面層を設けることで、発電効率により優れる太陽電池を簡便に作製できる。特に、シリコンからなる層と、「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」との接合界面に、比誘電率が2以上の化合物からなる接合界面層を設けることが好ましい。

10

【0067】

比誘電率2以上の化合物としては前述したものが挙げられる。さらに接合界面層は有機化合物からなることが柔軟性、成膜性等の観点から好ましい。前記有機化合物は、置換基として、OH、CF、CCl、C=O、N=O、CN等を有することが好ましい。具体的な前記有機化合物は、フッ素系樹脂、グリセリン、チオグリセロール、シアノ基含有有機化合物であることが好ましい。シアノ基含有有機化合物とは、シアノ基が1つ以上含まれる化合物のことである。シアノ基含有有機化合物は、より好ましくはシアノエチル基含有有機化合物である。シアノ基含有有機化合物の具体例としては、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルサッカロース(シアノエチルスクロース)、シアノエチルセルロース、シアノエチルヒドロキシエチルセルロース、シアノエチルデンブレン、シアノエチルヒドロキシプロピルデンブレン、シアノエチルグリシドールプルラン、シアノエチルソルビトール等が挙げられる。

20

【0068】

なおフッ素系樹脂の具体例として、 $C_2F_4-nH_n$ (nは0から3)を骨格とするポリマーで、具体的にはポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。またこれらを共重合させてもよく、前記フッ素系樹脂を基本とし、別な樹脂と共重合させても良い。また、前記化学式の水素の一部を塩素に置換しても良い。たとえばポリクロロトリフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0069】

接合界面層の比誘電率の好ましい範囲としては、光電変換効率の観点から2以上であり、5以上が好ましく、10以上がより好ましい。また、前記比誘電率は、同様の観点から5000以下が好ましく、1500以下がより好ましく、200以下がさらに好ましい。

30

接合界面層における比誘電率が2以上の化合物の含有量は、光電変換効率の観点から、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が極めて好ましい。一方、同含有量の上限は、太陽電池特性を向上させるという観点から、100質量%、すなわち接合界面層が比誘電率が2以上の化合物から構成される層であることが好ましい。前記接合界面層は太陽電池の性能の観点から、空気を含まず充填されていることが好ましい。前記接合界面層は、特性を損なわない範囲で、バインダー成分として一般汎用性樹脂、さらに界面活性剤、分散剤等を含んでも構わない。

40

【0070】

分散剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン(デカリン)、テトラリン等の炭化水素類；水などが挙げられる。

【0071】

50

接合界面層を形成するための塗布液に含まれる分散剤の含有量としては、粘度を調整して塗布液を扱い易くする観点から、1質量%以上が好ましく、また、98.5質量%以下であることが好ましい。

接合界面層を形成するための塗布液の分散安定性の向上の目的で加えられる界面活性剤の添加量は、分散安定性の観点から0.0001質量%以上が好ましく、また、10質量%以下が好ましい。

界面活性剤としては、特に限定はなく、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤等を使用することができる。

【0072】

前述の界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシノニルフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコールエーテル硫酸塩、スルホン酸基又は硫酸エステル基と重合性の不飽和二重結合とを分子中に有するいわゆる反応性界面活性剤等の、アニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、これら「ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル又はポリオキシエチレン脂肪酸エステル」の分子中に重合性の不飽和二重結合を有する反応性ノニオン性界面活性剤等の、ノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；(変性)ポリビニルアルコール；直鎖アルキルチオール類；などが挙げられる。

【0073】

接合界面層は、p型半導体層とn型半導体層との接合界面の全面(即ち、接合界面の全域)に導入されなくても構わない。発電効率の観点から、接合界面層は接合界面の全面の30%以上を被覆していることが好ましく、50%以上を被覆していることがより好ましく、100%被覆していることがさらに好ましい。また、接合界面層が島状に点在しているても良い。

なお、接合界面層の平均厚みは、発電効率とキャリアの移動の観点から、1nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上がさらに好ましく、50nm以上が極めて好ましい。また、同様の観点から、同厚みは、500 μ m以下が好ましく、100 μ m以下がより好ましく、50 μ m以下がさらに好ましく、10 μ m以下が極めて好ましく、5 μ m以下が最も好ましい。本接合界面層はトンネリングによる電流が流れにくい30nm以上の厚みでも高い光電変換特性を有することが特徴である。接合界面層の層厚は、*vertsca n2.0*(株式会社菱化システム製)や断面TEM観察により測定される。

【0074】

なお、接合界面層は、半導体層に光を吸収させる観点から、ある程度透明であることが好ましい。接合界面層の透過率は、550nmの波長の光に対して35%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。透過率は分光光度計で測定することができる。透過率の上限は特に限定されないが、100%以下である。透過率は、分光光度計を用いて測定することができる。測定基材は石英ガラスや樹脂基板を用いることができる。

【0075】

接合界面層の抵抗率は高い方が好ましい。これにより、リーク電流の防止に寄与することができる。なお、このような観点から、接合界面層の抵抗率は、10cm以上が好ましく、100cm以上がより好ましく、1000cm以上がさらに好ましく、10000cm以上が極めて好ましく、1000000cm以上が最も好まし

10

20

30

40

50

い。抵抗率の上限は特に限定されないが、 1×10^{-9} cm以下であることが好ましい。

【0076】

第1実施形態及び後述の第2実施形態における抵抗率は、電気の通し易さの尺度であり、単位体積当たりの抵抗率のことである。この値は物質固有の値であり、物質の断面積Wに一定電流Iを流し、距離Lだけ離れた電極間の電位差Vを測ることにより求められる。すなわち、下記式[3]から求められる。

$$\text{抵抗率} = (V / I) \times (W / L) \dots [3]$$

接合界面層は、低コスト化が可能なことから印刷法を用いて作製することが効果的である。この際、接合界面層が形成される基板には、柔軟性を有するフレキシブル性電極基板を用いることが好ましい。これにより、接合界面層を備えた電極基板をロール状に巻き取ることができるため、製造スピードを向上することができる。

【0077】

[太陽電池]

第1実施形態に係る太陽電池は、少なくとも第一の半導体層と、第二の半導体層と、電極と、基板と、を備え、光によって発電するものである。太陽電池を構成する半導体はp-p接合型及びn-n接合型であっても良いが、好ましくはp-n接合型である。

第一の半導体層は、上記の「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」である。この半導体層に含まれる金属酸化物粒子は、その種類に前述したものが挙げられるが、透明性及びキャリア移動度の観点から酸化チタン又は酸化亜鉛であることが好ましい。また、比誘電率が2以上の化合物は、柔軟性の観点から有機化合物であることが好ましい。特にキャリア移動の観点から、第一の半導体層は、単一の金属酸化物粒子と比誘電率2以上の化合物のみから構成される層であることが好ましい。

【0078】

第二の半導体層は、第一の半導体層に使用していない材料であることが好ましく、第一の半導体層とは違う金属酸化物粒子と比誘電率が2以上の化合物とから構成される半導体層であっても良い。第一の半導体層と第二の半導体層とで互いに異なる金属酸化物を用いることで、光電変換効率が高く、かつ可視光において透明な太陽電池が作製できる。本発明の第二の半導体層は、キャリアの移動、光吸収能力の観点から、半導体からなる半導体層が好ましく、シリコンからなる層であることがより好ましい。シリコンからなる層は前述した単結晶シリコンウエハ、多結晶シリコンウエハ、アモルファスシリコン、シリコン粒子からなる層であることが好ましい。

太陽電池はフレキシブルな方が好ましい。フレキシブルにすることで、製造時にロールツールが可能となり、製造コスト低減に寄与できるとともに、曲げて使える用途へ展開可能となる。フレキシブル太陽電池とは水平の台の上で30度以上曲げることができる素子をいう。

【0079】

次に、太陽電池の具体例を示す。

(1) 第1の例

図3は、第1実施形態に係る太陽電池100の構成例を模式的に示す断面図である。

図3に示すように、この太陽電池100は、基板110と、基板110上に形成された陽極層120と、陽極層120上に形成された第二の半導体層130と、第二の半導体層130上に形成された第一の半導体層140と、第一の半導体層140上に形成された陰極層150と、を備える。第一の半導体層140は、上述した「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」である。また、第二の半導体層130は、上述した「半導体からなる半導体層」である。

【0080】

図3に示す太陽電池100がp-p接合型の場合、第一の半導体層140と第二の半導体層は130はともにp型半導体層であり、第二の半導体層130は第一の半導体層140よりもp型の濃度が高い。また、太陽電池100がn-n接合型の場合、第一の半導体

層 140 と第二の半導体層 130 はともに n 型半導体層であり、第一の半導体層 140 は第二の半導体層 130 よりも n 型の濃度が高い。さらに、太陽電池 100 が p - n 接合型の場合、第一の半導体層 140 は n 型半導体層であり、第二の半導体層 130 は p 型半導体層である。

【0081】

なお、この太陽電池 100 では、第一の半導体層 140 と第二の半導体層 130 とが逆に配置されても構わない。即ち、陽極層 120 上に第一の半導体層 140 が形成され、第一の半導体層 140 上に第二の半導体層 130 が形成されていてもよい。その場合は、p - p 接合型では第一の半導体層 140 は第二の半導体層 130 よりも p 型の濃度が高くなり、n - n 接合型では第二の半導体層 130 は第一の半導体層 140 よりも n 型の濃度が高くなり、p - n 接合型では第一の半導体層 140 が p 型半導体層で第二の半導体層 130 が n 型半導体層となる。

10

【0082】

また、この太陽電池 100 では、各層をさらに細分化し複数層を設けることも可能である。例えば、第一の半導体層 140 と陰極層 150 との間に電子取り出し層（図示せず）を設けることもできる。また、第二の半導体層 130 と陽極層 120 との間にホール取出し層（図示せず）を設けることもできる。また、第二の半導体層 130 と第一の半導体層 140 との間に、光吸収層（図示せず）を設けることもできる。また、第二の半導体層 130 と第一の半導体層 140 は互いに混ざったバルクヘテロ構造となってもよい。陽極層 120 又は陰極層 150 のどちらか一方が透明であることが好ましい。また、基板 110 は陽極層 120 側ではなく陰極層 150 側にあってもよく、あるいは、陽極層 120 側及び陰極層 150 側の両方にあってもよい。

20

【0083】

(2) 第2の例

図4は、本発明の第1実施形態に係る太陽電池200の構成例を模式的に示す断面図である。

図4に示す太陽電池200は、基板210と、基板210上に形成された陽極層220と、陽極層220上に形成された第二の半導体層230と、第二の半導体層230上に形成された接合界面層260と、接合界面層260上に形成された第一の半導体層240と、第一の半導体層240上に形成された陰極層250と、を備える。接合界面層260は、比誘電率が2以上の化合物を含む。また、第一の半導体層240は、上述した「金属酸化物粒子及び比誘電率が2以上の化合物から構成される半導体層」である。第二の半導体層230は、上述した「半導体からなる半導体層」である。

30

【0084】

図4に示す太陽電池200が p - p 接合型の場合、第一の半導体層 240 と第二の半導体層は 230 はともに p 型半導体層であり、第二の半導体層 230 は第一の半導体層 240 よりも p 型の濃度が高い。また、太陽電池 200 が n - n 接合型の場合、第一の半導体層 240 と第二の半導体層 230 はともに n 型半導体層であり、第一の半導体層 240 は第二の半導体層 230 よりも n 型の濃度が高い。さらに、太陽電池 200 が p - n 接合型の場合、第一の半導体層 240 は n 型半導体層であり、第二の半導体層 230 は p 型半導体層である。

40

【0085】

なお、この太陽電池 200 でも、第一の半導体層 240 と第二の半導体層 230 とが逆に配置されても構わない。即ち、陽極層 220 上に第一の半導体層 240 が形成され、第一の半導体層 240 上に接合界面層 260 が形成され、接合界面層 260 上に第二の半導体層 230 が形成されていてもよい。その場合は、p - p 接合型では第一の半導体層 240 は第二の半導体層 230 よりも p 型の濃度が高くなり、n - n 接合型では第二の半導体層 230 は第一の半導体層 240 よりも n 型の濃度が高くなり、p - n 接合型では第一の半導体層 240 が p 型半導体層で第二の半導体層 230 が n 型半導体層となる。

また、この太陽電池 200 では、各層をさらに細分化し複数層を設けることも可能であ

50

る。例えば、第一の半導体層 240 と陰極層 250 との間に電子取り出し層（図示せず）を設けることもできる。第二の半導体層 230 と陽極層 220 との間にホール取出し層（図示せず）を設けることもできる。また、基板 210 は陽極層 220 側ではなく陰極層 250 側にあってもよく、あるいは、陽極層 220 側と陰極層 250 側の両方にあってもよい。陽極層 220 又は陰極層 250 のどちらか一方が透明であることが好ましい。

【0086】

(3) タンデム構造

また図示しないが、第 1 実施形態に係る太陽電池は、上記の図 3、図 4 に示した構造を 2 つ以上直列に積み上げたタンデム構造であってもよい。

例えば、図 3 に示した陽極層 120 と、陽極層 120 上に形成された第二の半導体層 130 と、第二の半導体層 130 上に形成された第一の半導体層 140 と、第一の半導体層 140 上に形成された陰極層 150 とを第 1 の単位セルとする。また、図 4 に示した陽極層 220 と、陽極層 220 上に形成された第二の半導体層 230 と、第二の半導体層 230 上に形成された接合界面層 260 と、接合界面層 260 上に形成された第一の半導体層 240 と、第一の半導体層 240 上に形成された陰極層 250 とを第 2 の単位セルとする。

第 1 実施形態に係る太陽電池は、第 1 の単位セルを 2 つ以上直列に積み上げた構造でもよく、第 2 の単位セルを 2 つ以上直列に積み上げた構造でもよい。あるいは、第 1 の単位セルと、第 2 の単位セルとをそれぞれ 1 つ以上、直列に積み上げた構造でもよい。

【0087】

(4) 各部の材質、物性等

基板 110、210 としては、ガラス基板、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PP（ポリプロピレン）、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、シクロオレフィンポリマー、アクリル樹脂、フッ素系樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等のプラスチック基板、アルミニウム基板、ステンレス（SUS）基板、粘土からなる基板、紙基板などの通常用いられるあらゆる基板が使用できる。

【0088】

陰極層 150、250 としては、アルミニウム、SUS、金、銀、インジウムとガリウムの合金、ITO（酸化インジウムスズ）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、IZO（インジウム亜鉛酸化物）、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛等の通常使用される金属又は金属酸化物が使用できる。また、導電性高分子、グラフェン等も使用できる。

陽極層 120、220 としては、アルミニウム、SUS、金、銀、インジウムとガリウムの合金、ITO（酸化インジウムスズ）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、IZO（インジウム亜鉛酸化物）、酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛等の通常使用される金属又は金属酸化物が使用できる。また、導電性高分子、グラフェン等も使用できる。

【0089】

基板 110、210 として ITO 付き PET フィルムを用いる場合、光電変換効率をより向上させる観点から、シート抵抗が $0.1 \sim 100 \ \Omega/\square$ であることが好ましく、 $1 \sim 50 \ \Omega/\square$ であることがより好ましい。

なお、基板 110、210、陰極層 150、250 及び陽極層 120、220 の各厚さは特に制限されないが、それぞれ $0.1 \text{ mm} \sim 100 \ \mu\text{m}$ 、 $0.01 \ \mu\text{m} \sim 1000 \ \mu\text{m}$ 及び $0.01 \ \mu\text{m} \sim 1000 \ \mu\text{m}$ 程度とすることができる。

【0090】

(5) 比較例

図 5 は、比較例に係る太陽電池 300 を模式的に示す断面図である。図 5 に示す太陽電池 300 は、一般的な pn 接合の太陽電池である。基板 310 の上に、陽極層 320、p 型半導体層 330、n 型半導体層 340、及び陰極層 350 を備える。p 型半導体層 330 及び n 型半導体層 340 のいずれも、「金属酸化物粒子及び比誘電率が 2 以上の化合物から構成される半導体層」ではない。この点で、太陽電池 300 は、太陽電池 100、2

10

20

30

40

50

00とは異なる。

【0091】

[第1実施形態の効果]

本発明の第1実施形態は、以下の効果(1)~(5)を奏する。

(1)太陽電池を構成する第一の半導体層は、平均粒子径が1nm以上、500nm以下の金属酸化物粒子と、比誘電率が2以上の化合物とを含む。これにより、第一の半導体層を金属酸化物粒子単独で構成する場合と比べて、金属酸化物粒子表面の欠陥準位や粒子間のエアギャップによるキャリア移動の障害、及び、キャリアの再結合を防止できる。その結果、第一の半導体層の電気抵抗を低減することができ、太陽電池の曲線因子が向上し光電変換効率を高めることができる。さらにキャリアの再結合を防止することで太陽電池の開放電圧を向上させることができる。

10

【0092】

(2)また、金属酸化物粒子に比誘電率が2以上の化合物を混合することで、キャリアの伝導パスが増加する効果がある。これにより、第一の半導体層内に流れるキャリア量が増え、さらにキャリアが第一の半導体層内を流れる時間も短くなる。

(3)また、金属酸化物粒子に比誘電率が2以上の化合物を混合することで、周辺酸素を遮断することができる。これにより、酸素で失活するキャリアを減らすことができるため、第一の半導体層内でのキャリア密度の向上や移動度の向上に寄与する。

(4)また、第一の半導体層及び第二の半導体層は、真空系プロセス等を必要とせず、低コストかつ低温プロセスでの製造が可能であり、塗布法又は印刷法のように非真空系プロセスで形成することができる。これにより、非真空系プロセスで製造可能であり、より優れた光電変換効率を発現することができる太陽電池及びその製造方法を提供することができる。

20

【0093】

(5)また、第二の半導体層が無機粒子(金属酸化物粒子及びシリコン粒子の少なくとも一方)を含む場合、第二の半導体層は比誘電率が2以上の化合物をさらに含むことが好ましく、この化合物は比誘電率が3以上150以下の有機化合物であることがさらに好ましい。また、第二の半導体層が無機粒子のほかに上記の化合物を含む場合、第二の半導体層中の無機粒子の含有量は10質量%以上、90質量%以下であることが好ましい。第二の半導体層が無機粒子と比誘電率が2以上の化合物とを含むことにより、第二の半導体層を無機粒子単独で構成する場合と比べて、第二の半導体層における無機粒子表面でのキャリアトラップ・再結合の抑制効果を得ることができ、第二の半導体層の移動度も向上するので、太陽電池の性能向上に寄与することができる。

30

【0094】

<第2実施形態>

次に、半導体素子について説明する。

本発明の第2実施形態に係る半導体素子は、無機粒子と、比誘電率が3以上150以下の化合物(以下、有機化合物)と、を含む半導体層を少なくとも1層有する。無機粒子は金属酸化物粒子又はシリコン粒子である。また、半導体層中の無機粒子の含有量が10質量%以上、90質量%以下であり、半導体層のキャリア移動度が $0.0001\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。

40

【0095】

[半導体素子]

第2実施形態に係る半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、薄膜トランジスタ、メモリ、フォトダイオード、発光ダイオード、発光トランジスタ、センサ等が挙げられる。トランジスタ及び薄膜トランジスタは、アクティブマトリックス駆動方式ディスプレイ、液晶ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機発光ディスプレイ、電子ペーパー等の種々の表示装置に利用可能である。

トランジスタ及び薄膜トランジスタは、これらの表示装置において表示画素のスイッチ

50

ング用トランジスタ、信号ドライバー回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等に利用される。

【0096】

表示装置のスイッチング用トランジスタは、表示装置の各画素に配置され、各画素の表示をスイッチングする。このようなアクティブ駆動素子は、対向する導電性基板のパターニングが不要なため、回路構成によっては、画素をスイッチングするトランジスタを持たないパッシブ駆動素子と比べて画素配線を簡略化できる。通常は、1画素当たり1個から数個のスイッチング用トランジスタが配置される。このような表示装置は、基板面に二次元的に形成したデータラインとゲートラインとを交差した構造を有し、データラインやゲートラインがトランジスタのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極にそれぞれ接合されている。なお、データラインとゲートラインとを分割することや、電流供給ライン、信号ラインを追加することも可能である。

10

【0097】

また、表示装置の画素に、画素配線、トランジスタに加えてキャパシタを併設して、信号を記録する機能を付与することもできる。さらに、表示装置が形成された基板に、データライン及びゲートラインのドライバ、画素信号のメモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ等を搭載することもできる。

半導体素子が薄膜トランジスタである場合には、その素子構造としては、例えば、基板/ゲート電極/絶縁体層(誘電体層)/ソース電極・ドレイン電極/半導体層という構造(ボトムコンタクト構造)、基板/半導体層/ソース電極・ドレイン電極/絶縁体層(誘電体層)/ゲート電極という構造(トップゲート構造)、基板/ゲート電極/絶縁体層(誘電体層)/半導体層/ソース電極・ドレイン電極という構造(トップコンタクト構造)等が挙げられる。このとき、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極は、それぞれ複数設けてもよい。また、複数の半導体層を同一平面内に設けてもよいし、積層して設けてもよい。

20

【0098】

この薄膜トランジスタの半導体層に、「無機粒子及び有機化合物から構成される半導体層」が使用される。すなわち、半導体素子の半導体層は、金属酸化物粒子及び有機化合物のみから構成される層、又は、金属酸化物粒子及び有機化合物とその他の成分とから構成される層である。その他の成分としては、例えば、溶媒、バインダー成分、又は無機成分等の何れか一つ以上が挙げられる。使用可能な無機粒子(金属酸化物粒子、シリコン粒子)と有機化合物は、第1実施形態で例示したとおりである。また、この半導体層の移動度は、 $0.0001 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であり、 $0.001 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上が好ましく、 $0.01 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上がさらに好ましい。これにより、画像を表示する表示装置に、半導体素子を好適に利用することができる。

30

【0099】

また、半導体素子がトランジスタである場合には、その構成として、MOS(メタル-酸化物(絶縁体層)-半導体)型トランジスタ及び、バイポーラ型トランジスタのいずれも採用可能である。バイポーラ型トランジスタの素子構造としては、例えば、n型半導体層/p型半導体層/n型半導体層という構造や、p型半導体層/n型半導体層/p型半導体層という構造があげられ、各半導体層に電極が接続されている。そして、p型半導体層やn型半導体層の少なくとも一つに、上記の「無機粒子及び有機化合物から構成される半導体層」が使用される。

40

また、半導体素子がダイオードである場合には、その素子構造としては、例えば、電極/n型半導体層/p型半導体層/電極という構造があげられる。そして、p型半導体層やn型半導体層の少なくとも一つに、上記の「無機粒子及び有機化合物から構成される半導体層」が使用される。

【0100】

無機粒子及び有機化合物から構成される半導体層と電極との接合面の少なくとも一部は、ショットキー接合及び/又はトンネル接合とすることができる。このような接合構造の

50

例としては、例えば、電極/ショットキー接合(トンネル接合)/半導体層/電極という構造、電極/半導体層/トンネル接合/半導体層/電極という構造、電極/ショットキー接合(トンネル接合)/半導体層/トンネル接合/半導体層/電極という構造等があげられる。

【0101】

本発明の金属酸化物粒子又はシリコン粒子及び有機化合物から構成される半導体に、ショットキー接合及び/又はトンネル接合を適用するだけでダイオードを形成することができる。このような接合構造を有する半導体素子は、単純な構成でダイオードやトランジスタを形成することができるので好ましい。さらに、このような接合構造を有する半導体素子を複数接合して、インバータ、オスシレータ、メモリ、センサ等の半導体素子を形成す

10

ることもできる。また、これらのショットキー接合、トンネル接合は、ダイオード特性の調整やトンネル接合素子に利用できるばかりではない。ショットキー接合部、トンネル接合部に磁性材料、光応答性材料を用いれば、より高機能な半導体素子を製造することができる。

【0102】

次に、半導体素子の具体例を示す。

図6は、第2実施形態に係る半導体素子400の構成例を模式的に示す断面図である。図6に示すように、この半導体素子400は、ボトムコンタクト構造の薄膜トランジスタであり、基板410と、基板410上に形成されたゲート電極420と、基板410上に形成されてゲート電極420を覆う絶縁層430と、ソース電極440と、ドレイン電極450と、半導体層460とを有する。ソース電極440は基板410上に形成されており、絶縁層430を介してゲート電極420の一方の端部上を覆っている。また、ドレイン電極450は基板410上に形成されており、絶縁層430を介してゲート電極420の他方の端部上を覆っている。半導体層460は絶縁層430を介してゲート電極420上に形成されており、ソース電極440とゲート電極420との間(すなわち、ギャップ)を埋め込んでいる。

20

【0103】

基板410の材料としては、ガラス又は樹脂が挙げられる。また、ゲート電極420、ソース電極440、ドレイン電極450の各材料としては、金属、導電性セラミック材料、炭素、導電性有機材料等が挙げられる。ゲート電極420、ソース電極440、ドレイン電極450の各材料は、金属酸化物やシリコンと良好な接合や密着性を得る観点から、より好ましくは金、銀、アルミニウム、銅、酸化インジウムスズ(ITO)、又はインジウム-ガリウム合金が良い。

30

【0104】

[半導体素子の製造方法]

半導体素子の製造方法としては、例えば、基板上に予めパターン形成された電極、半導体、絶縁体層の各所定領域上に、半導体層形成用の塗布液を所定のパターンで塗布して半導体薄膜を形成する方法が挙げられる。また、半導体素子の他の製造方法として、基板上に半導体薄膜を形成、その後、この半導体薄膜のパターニング、電極形成、絶縁体層の形成を行う方法が挙げられる。このときの半導体薄膜のパターニング方法としては、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、スプレー法等の方法を用いてパターンを形成する方法が採用可能である。

40

本発明の半導体素子は、ガラス、樹脂等の基板に半導体薄膜を形成することにより製造することができる。しかも、半導体薄膜は溶液の印刷、塗布等の簡便な方法で成膜することができる。このため、大面積の基板上に多数の半導体素子を一度に、容易に形成することができる。よって、半導体素子や、この半導体素子を用いた装置(前述の表示装置、演算素子、記憶素子等)を安価に製造することができる。また、半導体薄膜を用いて半導体素子を製造することは、半導体素子を用いた装置の薄型化、軽量化にも有効である。

【0105】

[電子機器]

50

また、本発明の半導体素子は、ICカード、スマートカード、及び電子タグ等の電子機器における演算素子、記憶素子としても利用することができる。その場合、これらが接触型であっても非接触型であっても、問題なく適用可能である。

これらICカード、スマートカード、及び電子タグは、メモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ、キャパシタ等で構成されており、さらにアンテナ、バッテリーを備えていてもよい。

さらに、本発明の半導体素子はセンサとして利用することができ、ガスセンサ、バイオセンサ、血液センサ、免疫センサ、人工網膜、味覚センサ等、種々のセンサに応用することができる。

【0106】

10

[第2実施形態の効果]

本発明の第2実施形態によれば、移動度が高く、空气中で安定な半導体素子を提供することができる。また、半導体素子の半導体層は真空系プロセス等を必要とせず、低コストかつ低温プロセスでの製造が可能であり、塗布法又は印刷法のように非真空系プロセスで形成することができる。このように、本発明の第2実施形態によれば、非真空系プロセスで製造可能であり、より高い移動度を発現することができる半導体素子を提供することができる。

また、この半導体層を乾燥する温度の範囲は、20 以上400 以下が好ましく、20 以上300 以下がさらに好ましく、20 以上200 以下がさらに好ましく、20 以上150 以下が最も好ましい。半導体層形成用の塗布液に比誘電率が2以上の化合物を混合することで、半導体層を形成する際に今まで必要であった高温焼成が不要となり、半導体層を低温プロセスで作製することができる。高温焼成が不要となる理由は、比誘電率2以上の化合物がキャリアトラップなどを抑制するためである。

20

【0107】

ここで、下記の通り、分散剤は、比誘電率が2以上の化合物とは異なるものである。

分散剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；セロソルブ、メチルセロソルブ（2メトキシエタノール）、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、テトラリン等の炭化水素類；水などが挙げられる。

30

【0108】

半導体層形成用の塗布液に含まれる分散剤の含有量としては、粘度の制御や比誘電率2以上の化合物を溶解又は分散性を調整して、塗布液を扱い易くする観点から、0.2質量%以上が好ましく、5質量%以上が好ましい。また、同含有量は99.8質量%以下が好ましく、98.5質量%以下であることがさらに好ましい。

半導体層形成用の塗布液に含まれる比誘電率が2以上の化合物の含有量としては、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%がさらに好ましい。また、同含有量は49.9質量%以下が好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

40

半導体層形成用の塗布液に含まれる金属酸化物粒子の含有量としては、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%がさらに好ましい。また、同含有量は49.9質量%以下が好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

【実施例】

【0109】

以下、具体的な実施例により、本発明をより詳細に説明する。

<評価方法>

以下、特に断りのない場合は、25、湿度45%の条件で評価を行った。

(1) 平均粒子径

50

平均粒子径は、粒子径が1 μm以上の場合は、卓上走査顕微鏡Carry Scope JCM5100（JEOL社製）を用いて測定した。合計10点の粒子径を測定し、その平均値を、平均粒子径とした。

【0110】

また、粒子径が1 μm未満の場合は、透過型電子顕微鏡（TEM）HF-2000（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。具体的な測定方法として、酸化チタン分散液TKS201（アナターゼタイプ、テイカ社製、固形分33質量%）を例にとり、説明する。まず、酸化チタン分散液を2000倍まで希釈し、この希薄分散液を超音波分散させ、メッシュに浸み込ませたものを凍結乾燥させ、TEM測定用試料とした。この酸化チタンのTEM測定用試料をTEMで570000倍まで拡大し、観察した。得られた粒子画像のPixel数を算出し、そのPixel数から以下の式[4]、式[5]により各粒子を真円に換算した直径を算出した。

$$\text{真円換算半径} = (\text{Pixel数} / \quad)^2 \dots [4]$$

$$\text{真円換算直径} = \text{真円換算半径} \times 0.22 \times 2 \dots [5]$$

上記の方法で合計100点（現状の点数）の粒子の真円換算直径を測定し、その平均値を、平均粒子径とした。

【0111】

(2) X線半値幅

X線回折による半値幅は、CuK α 線をX線源とするX線回折装置（XRD）RINT-2500（株式会社リガク社製）を用いて測定した。測定用の酸化チタン粒子は、石英基板に素子作製時と同じ条件で基板に塗工し作製した。半値幅は、酸化チタン粒子をX線回折測定することにより得られ、結晶型がアナターゼ型の場合は、アナターゼ型である酸化チタン粒子の（101）面のピーク（すなわち、 $2\theta = 24 \sim 26^\circ$ （ 25° 付近）に現れるピーク）から測定した。また、結晶型がルチル型の場合は、ルチル型である酸化チタン粒子の（110）面のピーク（すなわち、 $2\theta = 26 \sim 28^\circ$ （ 27° 付近）に現れるピーク）から半値幅を測定した。実施例で使用した酸化チタン粒子の半値幅は、アナターゼ型の場合、AMT400は 0.48° 、AMT600は 0.29° 、TKS201は 1.04° 、P90は 0.60° であり、ルチル型の場合、MT150Aは 0.50° であった。

【0112】

(3) I-V特性（太陽電池特性）の評価

コンピューター（ADCMT社製I-V測定システム）で制御した直流電圧・電流源（6241A、ADCMT社製）、並びに簡易型ソーラーシミュレーター（Abet Technologies, Inc社製）を用いて光起電力特性の測定をし、I-V特性の評価を行った。光量（AM1.5G、 100 mW/cm^2 ）の検定には、BS-500Si系フォトダイオード検出器（結晶Si太陽電池用、分光計器（株）社製、二次基準太陽電池）を用いた。

【0113】

測定は、太陽電池を固定した状態で行った。測定試料の具体的な準備方法を、図7を用いて説明する。まず、絶縁処理材をコートした金属製治具5の上に太陽電池4を置く。その上に、厚さ2mmのシリコンゴムシート3、厚さ3mmの石英板2、絶縁処理材をコートした金属製治具1（中心に光10を透過させるための光透過孔が設けられている）の順で重ね、金属製治具1、5の互いに対向する4隅同士をネジ9で固定した。

太陽電池のI-V特性の評価は、太陽電池に対し1sunの光量があたるように調整し測定した。シリコン結晶ウエハ側にはインジウム及びガリウム合金ペーストを用いて、導電テープ又は銅テープとシリコン結晶ウエハを接合させた。また、酸化チタン粒子からなる層側にはITO電極及び銀ペーストを用いて、導電テープと酸化チタン粒子からなる層を接合させた。I-V測定時の端子は導電テープからとった。

【0114】

本評価では、I-V特性並びに I_{max} 及び V_{max} を求めた。なお、 I_{max} とは、

10

20

30

40

50

太陽電池の出力が最大となるときの電流であり、 V_{max} とは、太陽電池の出力が最大となるときの電圧である。

そして、 $I - V$ 特性のグラフから短絡電流密度、開放電圧、曲線因子 (FF) 及び光電変換効率を算出した。なお、短絡電流密度 (I_{sc}) は電圧が0の時の電流密度であり、開放電圧 (V_{oc}) は電流が0の時の電圧である。

【0115】

FF は下記式 [6] より求めることができる。

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

光電変換効率は下記式 [7] より求めることができる。

$$= (\text{太陽電池の出力}) / 100 \times 100 \dots [7]$$

太陽電池の出力は下記式 [8] より求めることができる。

$$\text{太陽電池の出力} = \text{短絡電流密度} \times \text{開放電圧} \times FF = V_{max} \cdot I_{max} \dots [8]$$

【0116】

(4) 比誘電率

比誘電率は、測定周波数を1kHz、測定温度を23とし、インピーダンス法で測定した値をいう。具体的には、LCRメーター (Agilent製4284AのPRECISION LCRメーター) を用いて、下記式 [9] より求めた。

$$\text{サンプルの誘電率} = (\text{電極間距離} \times \text{静電容量}) / (\text{電極の面積} \times \text{真空の誘電率}) \dots [9]$$

(ただし、真空の誘電率は 8.854×10^{-12} (F/m) である。)

【0117】

サンプルが液体の場合、誘電率は、液体測定用の治具 (Agilent製16452A LIQUID TEST FIXTURE) を用いて、液体に電極を挿入し測定する。

サンプルが固体の場合、誘電率は、膜測定用の治具 (Agilent製16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE) を用いて、電極板上に膜を作製し、片方の電極で挟んで測定する。

【0118】

(5) 層厚

半導体層と接合界面層の層厚は、vertscan 2.0 (株式会社菱化システム製) で測定した。測定用の半導体層又は接合界面層は、素子作製時と同じ条件で基板に塗工し作製した。これらの層について任意に5か所の層厚を測定し、その平均を計算し、平均層厚とした。

太陽電池を作製後の半導体層及び接合界面層の層厚は、断面TEM観察又は断面SEM観察で測定した。測定は、集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 法により、太陽電池の断面を切断した後に行った。断面SEM観察方法は以下(10)に記載した。

【0119】

FIB法では、30~40kVで加速したGaイオンを0.01~0.1 μ mに集束し、太陽電池断面をスキャンさせながらスパッタリングした。前記スパッタリング最表面の保護膜としてはカーボン膜又はタングステン膜を蒸着した。また、断面TEM観察は2か所行い、1か所につき等間隔で5点層厚を測定した。合計10点の層厚の平均値を計算し、平均層厚とした。前記断面TEM観察により得られた平均層厚は、上記の層厚測定の結果とほぼ同等の値になることを確認した。

【0120】

(6) 分光感度測定

分光感度測定は、分光器によって光源から波長毎に取り出した光を太陽電池に照射し、太陽電池からの出力を計測するものである。入射光強度と出力電流によって、外部量子効率が算出される。光源にはキセノンランプ光源 (キセノンランプ: 浜松ホトニクス社製L2274、ランプハウス: 浜松ホトニクス社製E7536、電源: 浜松ホトニクス社製C4263) を用い、分光器にはORIEL社製GRATING MONOCHROMAT

10

20

30

40

50

OR MODEL 77250を用いた。分光器駆動源としては、シグマ光機社製のSHOT-204-MS、SGSP-60YAWを用い、制御PCとして富士通社製のFMV-C8240を使い制御した。電流はADVANTEST社製デジタル・エレクトロメーターTR8652を用いて測定した。なお、この評価は、後述する実施例5についてのみ行った。

【0121】

(7) シリコン酸化膜の膜厚測定方法

分析はシリコンを集束イオンビーム加工(FIB加工)により薄片化し、断面構造を透過電子顕微鏡(TEM)を用いて直接観察する。今回用いた顕微鏡はFEI社製のTI TAN80 300である。

10

(8) 簡易太陽電池評価(短絡電流密度、開放電圧測定)

キセノン光源ランプとしてXEF152S(株式会社ケンコー・トキナー社製)に石英ライトガイドを取り付けたものを疑似太陽光の光源として用いた。また、直流電圧電源装置として6241A(ADCMT社製)で電圧と電流を計測しパソコン上(ADCMT社製I-V測定システム)で表示させた。

本装置により、短絡電流の経時変化の測定、誘電率ごとの開放電圧の測定、透明太陽電池の発電のデータ、フレキシブル太陽電池の発電データを取得した。

測定は、太陽電池を固定した状態で行った。測定試料の具体的な準備方法を、図7を用いて説明する。まず、絶縁処理材をコートした金属製治具5の上に太陽電池4を置く。その上に、厚さ2mmのシリコンゴムシート3、厚さ3mmの石英板2、絶縁処理材をコートした金属製治具1(中心に光10を透過させるための光透過孔が設けられている)の順で重ね、金属製治具1、5の互いに対向する4隅同士をネジ9で固定した。

20

【0122】

(9) 移動度

移動度はTOF(Time of flight)測定により求めた。

図8にTOF装置の概略図を示す。TOF装置はYAGレーザー(355nm、パルス幅4~6ns、HOYA-Continuum社製型式Minilite I)で光を照射し、励起された電子が流れる時間を測定する装置である。移動度は次の式[10]で求められる。

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

30

走行時間: T_r 、電極間距離(膜厚): L 、薄膜に与えた電界: V/L (印加電圧/膜厚)、移動度(単位電界、1秒あたりの電荷の移動速度): μ で表される。

【0123】

より具体的に説明する。図8で示したように測定セルと負荷抵抗 R_L を直流電源11に対して直列に接続した。次に、測定セルにパルスレーザー光を照射し、キャリア移動に伴う過渡電流が負荷抵抗 R_L を流れることによる電圧の時間変化をデジタルオシロスコープ(Tektronix社製、型式TDS3032)12で記録した。

デジタルオシロスコープ12のデータをパーソナルコンピュータ(PC)に取り込み、過渡電流と時間とのlog-logプロットから走行時間 T_r を求めた。キャリア移動度が高い場合は、数百nsから数 μ sの時間域の過渡電流変化が観測された。このとき負荷抵抗 R_L を大きく設定しすぎると、CR時定数に影響されて過渡電流信号に歪みが生じる可能性がある。そこでキャリア移動度が高い場合は負荷抵抗 R_L を51として測定を行った。このときデジタルオシロスコープ12上の信号レベルが弱い場合は、負荷抵抗 R_L からの信号を電圧増幅器13で増幅することによって測定を行った。

40

【0124】

キャリアの移動度が低い場合には、数百msから数秒の時間域の過渡電流変化が観測された。広い帯域でキャリア移動が起こるために、キャリアの移動度が高い場合に比べて過渡電流信号のレベルが非常に小さいものとなる(光励起で生成した電荷量を一定と考えた場合、単位時間に流れる電荷量が電流であるので、何桁も小さな信号レベルになってしまう)。このような場合には、過渡電流信号に歪みが生じないことを確認しながら負荷抵抗

50

R_L を徐々に大きくし、ノイズの影響により走行時間 T_r の解析が困難とならないような条件を設定して測定を行った。

測定は、素子を固定した状態で行った。測定試料の具体的な準備方法を、図7を用いて説明する。まず、絶縁処理材をコートした金属製治具5の上に太陽電池4の代わりに半導体素子を置く。その上に、厚さ2mmのシリコンゴムシート3、厚さ3mmの石英板2、絶縁処理材をコートした金属製治具1(中心に光10を透過させるための光透過孔が設けられている)の順で重ね、金属製治具1、5の互いに対向する4隅同士をネジ9で固定した。

【0125】

(10) 断面SEM(走査型電子顕微鏡)画像

試料を適切なサイズに切り出し、試料台に積載後、冷却BIB(Broad Ion Beam)加工により観察断面を作製した。これに導電処理として、 OsO_4 を1nm程度コーティングして検鏡用試料とした。BIB加工はE-3500(日立ハイテクノロジーズ)を用いて、加速電圧4kVで実施した。また、SEM観察はS-4800(日立ハイテクノロジーズ株式会社)を用い加速電圧1.0kVで実施した。

(11) 交流インピーダンス測定

LCRメーター6510P(WayneKerr社製)と、東陽テクニカ社製の計測・制御ソフトウェアを用いてインピーダンス測定を行った。測定周波数は20~1MHzで行った。

【0126】

[実施例1]

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)1.0gに、シアノエチルサッカロース(比誘電率:25)溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.05gを添加し、攪拌し混合溶液Aを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(アルドリッチ社製、シート抵抗60 Ω /sq)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Aを用いてスピンコート法(2000rpm、30秒)により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層(酸化チタン含有層)を作製した。その後、酸化チタン含有層を120 $^{\circ}C$ で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは1 μm であった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は、 $(1.0 \times 0.33) / (1.0 \times 0.33 + 1.05 \times 0.2) \times 100 = 61$ 質量%である。

【0127】

また、厚みが500 μm 、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをメタノールで5分間超音波洗浄した。洗浄後に乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μm 厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側(即ち、ITO面の反対側の面)に、2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

【0128】

[実施例2]

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)1.0gに、シアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.05gを添加し、攪拌し混合溶液Aを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(アルドリッチ社製、シート抵抗60 Ω /sq)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Aを用いてスピンコート法(2000rpm、30秒)により、酸化チタン含有層を作製した。その後、酸化チタン含有層を120 $^{\circ}C$ で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは1 μm

10

20

30

40

50

mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は61質量%である。

さらにその酸化チタン含有層の上に、シアノエチルサッカロースを2-メトキシエタノールで希釈してシアノエチルサッカロースの含有量を1質量%に調整した液を用いてスピコート法(2000rpm、30秒)で製膜し、これを120で1分間乾燥した。乾燥した後のシアノエチルサッカロースの層の厚みは20nmであった。

【0129】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをメタノールで5分間超音波洗浄した。洗浄後に乾燥させたシリコン結晶ウエハと、シアノエチルサッカロースをコートした酸化チタン含有層とを貼り合わせた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけシアノエチルサッカロースの層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に、2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

この実施例2では、シリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層との間に、接合界面層としてシアノエチルサッカロースの層が存在する。

【0130】

[実施例3]

平均粒子径14nmの酸化チタン粒子(アナターゼタイプ、日本エアロジル社製、VPTiO₂P90)と塩酸とを含む水分散液(固形分33質量%)1.0gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.05gを添加し、攪拌し混合溶液Bを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(アルドリッチ社製、シート抵抗60 Ω /sq)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Bを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により、酸化チタン含有層を作製した。その後、酸化チタン含有層を120で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは1.1 μ mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は61質量%である。

【0131】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをメタノールで5分間超音波洗浄した。洗浄後に乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼り合わせた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に、2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

【0132】

[実施例4]

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)1.0gに、シアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Cを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω /sq、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Cを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により、酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは0.7 μ mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0133】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。シリコン結晶ウエハを洗浄後乾燥させた。乾燥後すぐに、このシリコン結晶ウエハとITO付きPETフィ

10

20

30

40

50

フィルムとを、酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4 mm の穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0134】**[実施例5]**

平均粒子径15 nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0 gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58 gを添加し、攪拌し混合溶液Dを作製した。その混合溶液Dを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Dを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.7 μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

10

【0135】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω/□、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有層側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4 mm の穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

20

【0136】**[実施例6]**

平均粒子径30 nmの酸化チタン粒子(AMT600、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0 gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58 gを添加し、攪拌し混合溶液Eを作製した。その混合溶液Eを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Eを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.8 μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

30

【0137】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω/□、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有層側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4 mm の穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

40

【0138】**[実施例7]**

平均粒子径15 nmの酸化チタン粒子(MT150A、ルチルタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0 gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形

50

分20質量%に調整) 1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Fを作製した。その混合溶液Fを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Fを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.7 μ mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0139】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω /sq、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有層側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に3mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0140】

[実施例8]

平均粒子径15nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分6.59質量%に調整)1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Gを作製した。その混合溶液Gを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Gを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.5 μ mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は76質量%である。

【0141】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω /sq、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有薄膜側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有薄膜とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0142】

[実施例9]

平均粒子径15nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Hを作製した。その混合溶液Hを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω /sq、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Hを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により、酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.8 μ mであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0143】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5

10

20

30

40

50

分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後乾燥させ、乾燥後すぐに、このシリコン結晶ウエハとITO付きPETフィルムとを、酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハが接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0144】

[実施例10]:シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

平均粒子径15nmの酸化チタン粒子(MT150A、ルチルタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gにグリセリン(比誘電率:48)溶液(2メトキシエタノール溶媒でグリセリンの含有割合を20質量%に調整)1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Iを作製した。その混合溶液Iを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500μm、抵抗率が3cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Iを用いてスピコート法(2000rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.7μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0145】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30Ω/□、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有層側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に3mmの穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0146】

[実施例11]:シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

比誘電率2以上の化合物をシアノエチルサッカロースからシアノエチルポリビニルアルコール(比誘電率:15)に変更した以外は、実施例6と同様に太陽電池4を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.9μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

[実施例12]:シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

比誘電率2以上の化合物をシアノエチルサッカロースからグリセリン(比誘電率:15)に変更した以外は、実施例6と同様に太陽電池4を作製した。ただしグリセリンは液体のため、グリセリン溶液は2メトキシエタノール溶媒でグリセリンの含有割合を20質量%に調整し使用した。酸化チタン含有層の厚みは1.6μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0147】

[実施例13]:シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

比誘電率2以上の化合物をシアノエチルサッカロースからチオグリセロール(比誘電率:132)に変更した外は、実施例6と同様に太陽電池4を作製した。ただしグリセリンは液体のため、グリセリン溶液は2メトキシエタノール溶媒でグリセリンの含有割合を20質量%に調整し使用した。酸化チタン含有層の厚みは1.5μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0148】

[実施例14]

シアノエチル化酸化チタンを合成した。以下に合成方法について詳細に説明する。

四つ口フラスコにアセトニトリル250g、酸化チタン(AMT600、テイカ社製)

10

20

30

40

50

25 g 加え室温で攪拌した。その後、この四つ口フラスコに40質量%水酸化カリウム水溶液1.3 gを投入する。この四つ口フラスコの内温を50 に制御し、18時間攪拌する。この四つ口フラスコ内の分散液を放冷し、ろ過を行い、ろ物をアセトン、クロロホルム、ヘプタンで洗浄する。洗浄後のろ物に減圧乾燥を行い、シアノエチル化酸化チタンを得た。このシアノエチル化酸化チタンについて、TgDTA測定の結果、酸化チタンのみに対し、6質量%の有機物が結合されたことがわかった。

【0149】

前記シアノエチル化酸化チタン粒子を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0 gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58 gを添加し、攪拌し混合溶液Yを作製した。その混合溶液Yを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Yを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.2 μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は51質量%である。

【0150】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 / 、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有層側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4 mm の穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0151】

【実施例15】:シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

平均粒子径15 nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0 gにシアノエチルサッカロース溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)3.16 gを添加し、攪拌し混合溶液Zを作製した。その混合溶液Zを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液Zを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.3 μmであった。酸化チタン含有層中における酸化チタンの質量%は34質量%である。

【0152】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 / 、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、この洗浄後のITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを、酸化チタン含有薄膜側にITO面が接するように貼り合せた。貼り合わせ時に4 mm の穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有薄膜とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0153】

【実施例16】:シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

ITO付きPETフィルム(アルドリッチ社製、シート抵抗60 /)のITO面側に、平均粒子径6 nmの酸化チタン粒子(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)を含む塗膜をスピコート法にて作製した。スピコート後、この

10

20

30

40

50

塗膜を120、10分間乾燥した。さらにその酸化チタン粒子からなる層の上に、シアノエチルサッカロースを2-メトキシエタノールで希釈し、18質量%に調整した液をスピコートで塗工し、これを80で30秒間乾燥した。

【0154】

一方、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハに対し、後述のフッ酸処理を行った。シリコン結晶ウエハと、シアノエチルサッカロースと酸化チタン粒子からなる層とをコートしたITO付きPETフィルムを貼りあわせて、積層体を作製した。この積層体を用いて太陽電池を作製した。太陽電池を作製後の酸化チタン粒子からなる層の厚みは1200nm、シアノエチルサッカロースからなる層の厚みは150nm、シリコン層の厚みは500 μ mであった。

10

貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ接合界面層とシリコン結晶ウエハが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

「フッ酸処理」：前記p型シリコン結晶ウエハをアセトン洗浄してウエハ表面の汚れを除いた後、5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。その後、メタノールで洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを室温、真空下で1時間乾燥した。

【0155】

[実施例17]：シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

平均粒子径14nmの酸化チタン粒子(アナターゼタイプ、日本アエロジル社製、VP TiO₂ P90、固形分20質量%)に変更したこと以外は、実施例1と同様に太陽電池を作製した。太陽電池を作製後の酸化チタン粒子からなる層の厚みは900nm、シアノエチルサッカロースからなる層の厚みは150nm、シリコン層の厚みは500 μ mであった。

20

【0156】

[実施例18]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

ITO付きPETフィルム(アルドリッチ社製、シート抵抗60 Ω /sq)、に平均粒子径6nmの酸化チタン粒子分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)を用いて、スピコート法により塗膜を作製した。スピコート後、この塗膜を120、10分間乾燥した。さらにその酸化チタン粒子からなる層の上に、シアノエチルサッカロースを2-メトキシエタノールで希釈してシアノエチルサッカロース(比誘電率25)の含有量を18質量%に調整した液をスピコート法(回転数は2500rpm)で塗工し、これを120で1分間乾燥した。

30

一方、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハに対し、後述の硝酸処理を行った。さらにpn接合面となる面に対してのみ後述のフッ酸処理を行った。シリコン結晶ウエハのフッ酸処理をした面とシアノエチルサッカロースの層とを貼りあわせて、太陽電池を作製した。

【0157】

太陽電池を図7に示すような治具を用いて固定した。シリコン結晶ウエハの電極と対向する面側のシリコン酸化膜の厚みは2.9nmであった。また、酸化チタン層の厚みは1500nm、シアノエチルサッカロース層の厚みは150nmであった。

40

貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ接合界面層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

「硝酸処理」：シリコン結晶ウエハをアセトン洗浄して、ウエハ表面の汚れを除いた後、5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。その後、113の熱濃硝酸に10分間浸漬した。その後超純水で洗浄した。

「フッ酸処理」：シリコン結晶ウエハの片側に保護膜を貼り、5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。その後、メタノールで洗浄した。

50

【0158】

[実施例19]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）0.25gを添加し、攪拌し混合溶液Jを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Jを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化チタン含有層）を作製した。その後、酸化チタン含有層を120
10
で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.8μmであった。

【0159】

また、厚みが500μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mm の穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。
20

【0160】

[実施例20]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）0.53gを添加し、攪拌し混合溶液Kを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Kを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化チタン含有層）を作製した。その後、酸化チタン含有層を120
30
で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.8μmであった。

【0161】

また、厚みが500μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mm の穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。
40

【0162】

[実施例21]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Lを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Lを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化チタン含有層）を作製した。その後、酸化チタン含有層を120
50

で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.7 μmであった。

【0163】

また、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4 mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

10

【0164】

[実施例22]:シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6 nmの酸化チタン粒子を含む水分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)1.0 gに、シアノエチルサッカロース(比誘電率:25)溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)1.58 gを添加し、攪拌し混合溶液Mを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(ジオマテック社製、シート抵抗30 /)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Mを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層(酸化チタン含有層)を作製した。その後、酸化チタン含有層を120

20

で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.7 μmであった。

【0165】

また、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4 mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

30

【0166】

[実施例23]:シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6 nmの酸化チタン粒子を含む水分散液(アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%)1.0 gに、シアノエチルサッカロース(比誘電率:25)溶液(2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整)2.02 gを添加し、攪拌し混合溶液Nを作製した。一方、ITO付きPETフィルム(ジオマテック社製、シート抵抗30 /)をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Nを用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層(酸化チタン含有層)を作製した。その後、酸化チタン含有層を120

40

で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.6 μmであった。

【0167】

また、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4 mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

50

【0168】

[実施例24]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）3.16gを添加し、攪拌し混合溶液Oを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Oを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化チタン含有層）を作製した。その後、酸化チタン含有層を120 で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.6μmであった。

10

【0169】

また、厚みが500μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mm の穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

20

【0170】

[実施例25]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径100nm以下の酸化亜鉛粒子を含む水分散液（アルドリッチ社製、製品番号：721077、固形分50質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分40質量%に調整）0.27gを添加し、攪拌し混合溶液Pを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Pを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化亜鉛粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化亜鉛含有層）を作製した。その後、酸化亜鉛含有層を120 で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化亜鉛含有層の厚みは0.5μmであった。

30

【0171】

また、厚みが500μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化亜鉛含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mm の穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化亜鉛含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

40

【0172】

[実施例26]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径100nm以下の酸化亜鉛粒子を含む水分散液（アルドリッチ社製、製品番号：721077、固形分50質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分40質量%に調整）0.82gを添加し、攪拌し混合溶液Qを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Qを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により、酸化亜鉛粒子及びシアノエチルサッカロースか

50

ら構成される層（酸化亜鉛含有層）を作製した。その後、酸化亜鉛含有層を120で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化亜鉛含有層の厚みは0.4 μ mであった。

【0173】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化亜鉛含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化亜鉛含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

10

【0174】

[実施例27]：シリコン結晶ウエハを用いた太陽電池の作製

平均粒子径100nm以下の酸化亜鉛粒子を含む水分散液（アルドリッチ社製、製品番号：721077、固形分50質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分40質量%に調整）1.37gを添加し、攪拌し混合溶液Rを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 Ω /sq）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Rを用いてスピンコート法（2000rpm、30秒）により、酸化亜鉛粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化亜鉛含有層）を作製した。その後、酸化亜鉛含有層を120で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化亜鉛含有層の厚みは0.4 μ mであった。

20

【0175】

また、厚みが500 μ m、抵抗率が3 Ω cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化亜鉛含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μ m厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化亜鉛含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池4を作製した。

30

【0176】

[実施例28]：酸化ニッケルを用いた透明太陽電池の作製

平均粒子径6nmの酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS201、固形分33質量%）1.0gに、シアノエチルサッカロース（比誘電率：25）溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Sを作製した。一方、ITO付きPETフィルム（ジオマテック社製、シート抵抗30 Ω /sq）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。

次に、このITO付きPETフィルムのITO面側に、混合溶液Sを用いてスピンコート法（2000rpm、30秒）により、酸化チタン粒子及びシアノエチルサッカロースから構成される層（酸化チタン含有層）を作製した。その後、酸化チタン含有層を120で10分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン含有層の厚みは0.7 μ mであった。

40

【0177】

一方、ITO付きPETフィルム（ジオマテック社製、シート抵抗30 Ω /sq）のITO面側に、スパッタ法（RFマグネトロンスパッタ、成膜温度は加熱なし、成膜圧力は5mmTorr）で酸化ニッケルを100nm成膜した。そして、酸化チタン含有層を作製したITO付きPETフィルムと、酸化ニッケルを成膜したITO付きPETフィルムとを、酸化ニッケルと酸化チタン含有層とが接するように貼り合せた。貼り合せた後、両サイドをカプトンテープで固定した。電極はITOに直接ワニ口クリップで挟み、酸化ニッケルと酸化チタン含有層からなる太陽電池の簡易太陽電池評価を行った。

【0178】

50

[実施例 29]

平均粒子径 15 nm の酸化チタン粒子 (AMT 400、アナターゼタイプ、テイカ社製) を 2-メトキシエタノールに分散させ、固形分が 4.6 質量% の分散液を作製した。その酸化チタン分散液 1.0 g に P V D F 溶液 (NMP 溶媒で固形分 4 質量% に調整) 1.58 g を添加し、攪拌し混合溶液 T を作製した。その混合溶液 T を 1 日放置した後、スピコート直前に 10 秒間攪拌した。一方、厚みが 500 μ m、抵抗率が 3 Ω cm の p 型シリコン結晶ウエハをアセトンで 5 分間洗浄し、さらに 20% フッ化アンモニウム溶液に 20 分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に、混合溶液 T を用いてスピコート法 (2000 rpm、30 秒) により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは 0.2 μ m であった。

10

【 0179 】

次に、ITO 付き PET フィルム (シート抵抗 30 Ω /sq、ジオマテック社製) をメタノールで洗浄後、酸化チタン含有層側に ITO 面が接するように、ITO 付き PET フィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に 4 mm の穴をあけた 9 μ m 厚のポリエステルフィルム (寺岡製作所社製) を挟み、穴をあけた部分だけ ITO と酸化チタン含有層とが接するようにした。さらに ITO 付き PET フィルムの PET 面側に 2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池 4 を作製した。

【 0180 】

[実施例 30]

平均粒子径 15 nm の酸化チタン粒子 (AMT 400、アナターゼタイプ、テイカ社製) を 2-メトキシエタノールに分散させ、固形分が 3.3 質量% の分散液を作製した。その酸化チタン分散液 1.0 g にシアノエチルポリビニルアルコール溶液 (2-メトキシエタノール溶媒で固形分 2.0 質量% に調整) 1.58 g を添加し、攪拌し混合溶液 U を作製した。その混合溶液 U を 1 日放置した後、スピコート直前に 10 秒間攪拌した。一方、厚みが 500 μ m、抵抗率が 3 Ω cm の p 型シリコン結晶ウエハをアセトンで 5 分間洗浄し、さらに 20% フッ化アンモニウム溶液に 20 分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に混合溶液 U を用いてスピコート法 (2000 rpm、30 秒) により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは 1.5 μ m であった。

20

30

【 0181 】

次に、ITO 付き PET フィルム (シート抵抗 30 Ω /sq、ジオマテック社製) をメタノールで洗浄後、酸化チタン含有層側に ITO 面が接するように ITO 付き PET フィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に 4 mm の穴をあけた 9 μ m 厚のポリエステルフィルム (寺岡製作所社製) を挟み、穴をあけた部分だけ ITO と酸化チタン含有層とが接するようにした。さらに ITO 付き PET フィルムの PET 面側に 2 mm の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池 4 を作製した。

【 0182 】

[実施例 31]

平均粒子径 15 nm の酸化チタン粒子 (AMT 400、アナターゼタイプ、テイカ社製) を 2-メトキシエタノールに分散させ、固形分が 3.3 質量% の分散液を作製した。その酸化チタン分散液 1.0 g にシアノエチルサッカロース溶液 (2-メトキシエタノール溶媒で固形分 2.0 質量% に調整) 1.58 g を添加し、攪拌し混合溶液 V を作製した。その混合溶液 V を 1 日放置した後、スピコート直前に 10 秒間攪拌した。一方、厚みが 500 μ m、抵抗率が 3 Ω cm の p 型シリコン結晶ウエハをアセトンで 5 分間洗浄し、さらに 20% フッ化アンモニウム溶液に 20 分間浸漬し超純水で洗浄した。

40

洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に混合溶液 V を用いてスピコート法 (2000 rpm、30 秒) により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは 1.6 μ m であった。

50

【 0 1 8 3 】

次に、ITO付きPETフィルム（シート抵抗30 / 、ジオマテック社製）をメタノールで洗浄後、酸化チタン含有層側にITO面が接するようにITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【 0 1 8 4 】

[実施例 3 2]

平均粒子径15nmの酸化チタン粒子（AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製）を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gにグリセリン溶液（2メトキシエタノール溶媒でグリセリン含有量で20質量%に調整）1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Wを作製した。その混合溶液Wを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500μm、抵抗率が3cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に混合溶液Wを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.5μmであった。

【 0 1 8 5 】

次に、ITO付きPETフィルム（シート抵抗30 / 、ジオマテック社製）をメタノールで洗浄後、酸化チタン含有層側にITO面が接するようにITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【 0 1 8 6 】

[実施例 3 3]

平均粒子径15nmの酸化チタン粒子（AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製）を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gにチオグリセロール溶液（2メトキシエタノール溶媒でチオグリセロール含有量で20質量%に調整）1.58gを添加し、攪拌し混合溶液Xを作製した。その混合溶液Xを1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500μm、抵抗率が3cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に混合溶液Xを用いてスピコート法（2000rpm、30秒）により酸化チタン含有層を作製した。酸化チタン含有層の厚みは1.5μmであった。

【 0 1 8 7 】

次に、ITO付きPETフィルム（シート抵抗30 / 、ジオマテック社製）をメタノールで洗浄後、酸化チタン含有層側にITO面が接するようにITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【 0 1 8 8 】

[比較例 1]

ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）のITO面上

10

20

30

40

50

に、平均粒子径14 nmの酸化チタン粒子（アナターゼタイプ、日本エアロジル社製、V P T i O ₂ P 9 0）と塩酸とを含む水分散液を用いて、酸化チタン粒子を含む塗膜をスピコート法にて作製した。スピコート後、この塗膜を120、10分間乾燥した。乾燥後の酸化チタン粒子から構成される層の厚みは1.1 μmであった。

さらにその酸化チタン粒子から構成される層の上に、シアノエチルサッカロースを2-メトキシエタノールで希釈してシアノエチルサッカロースの含有量を0.1質量%に調整した液を用いてスピコート法で製膜し、これを120で1分間乾燥した。シアノエチルサッカロースの層の厚みは20 nmであった。

【0189】

一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをメタノールで洗淨した。洗淨後乾燥させたシリコン結晶ウエハと、シアノエチルサッカロースをコートした酸化チタン粒子から構成される層とを貼りあわせて、太陽電池を作製した。貼り合わせ時に4 mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0190】

[比較例2]

ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）のITO面上に、平均粒子径14 nmの酸化チタン粒子（アナターゼタイプ、日本エアロジル社製、V P T i O ₂ P 9 0）と塩酸を含む水分散液を用いて、酸化チタン粒子を含む塗膜をスピコート法にて作製した。なお、スピコート後、この塗膜を120、10分間乾燥した。乾燥後の酸化チタン粒子から構成される層の厚みは1.1 μmであった。

【0191】

一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 cmのp型シリコン結晶ウエハをメタノールで洗淨した。洗淨後乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化チタン粒子から構成される層とを貼りあわせて、太陽電池を作製した。貼り合わせ時に4 mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2 mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

【0192】

[比較例3]：シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

厚みが500 μm、抵抗率が3 cmの前記フッ酸処理を施したp型シリコン結晶ウエハにシアノエチルサッカロースをアセトンで希釈し、2質量%に調整した液をスピコートで塗工し、これを80で30秒間乾燥した。さらにそのシアノエチルサッカロース層の上に、酸化チタンをスパッタ成膜（基板温度100）により作製した。スパッタ成膜した酸化チタン層の上にITOをスパッタ製膜（基板温度100）することで積層体を作製した。この積層体を用いて太陽電池を作製した。太陽電池を作製後の酸化チタン層の厚みは200 nm、シアノエチルサッカロースからなる層の厚みは20 nm、シリコン層の厚みは500 μmであった。

【0193】

[比較例4]：シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗60 / ）のITO面上に、平均粒子径6 nmの酸化チタン粒子分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS 201、固形分33質量%）を用いて、スピコート法により塗膜を作製した。スピコート後、この塗膜を120、10分間乾燥した。さらにその酸化チタン粒子からなる層の上に、シアノエチルサッカロースを2-メトキシエタノールで希釈してシアノエチルサッカロースの含有量を1.8質量%に調整した液をスピコート法（回転数2500 rpm）で塗工し、これを120で1分間乾燥した。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 4 】

そして、厚みが $500\ \mu\text{m}$ 、抵抗率が $3\ \text{c m}$ の p 型シリコン結晶ウエハとシアノエチルサッカロースの層とを貼りあわせて、太陽電池を作製した。太陽電池を図 7 に示すような治具を用いて固定した。シリコン結晶ウエハの電極と対向する面側のシリコン酸化膜の厚みは $0.8\ \text{nm}$ であった。また、酸化チタン層の厚みは $1500\ \text{nm}$ 、シアノエチルサッカロース層の厚みは $150\ \text{nm}$ であった。

貼り合わせ時に $4\ \text{mm}$ の穴をあけた $9\ \mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらに I T O 付き P E T フィルムの P E T 面側に $2\ \text{mm}$ の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池 4 を作製した。

10

【 0 1 9 5 】

[比較例 5] : シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

I T O 付き P E T フィルム（ジオマテック社製、シート抵抗 $30\ \Omega$ ）をメタノールで洗浄後、UV オゾン処理を 10 分間実施した。次に、この I T O 付き P E T フィルムの I T O 面側に、平均粒子径 $6\ \text{nm}$ の酸化チタン粒子を含む水分散液（アナターゼタイプ、テイカ社製、TKS 201、固形分 33 質量%）を用いてスピコート法（ $2000\ \text{rpm}$ 、30 秒）により、酸化チタン粒子から構成される層を作製した。その後、この作製した層を 120°C で 10 分間乾燥した。乾燥した後の酸化チタン層の厚みは $0.9\ \mu\text{m}$ であった。

【 0 1 9 6 】

また、厚みが $500\ \mu\text{m}$ 、抵抗率が $3\ \text{c m}$ の p 型シリコン結晶ウエハをアセトンで 5 分間洗浄し、さらに 5% フッ酸溶液に 5 分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後、このシリコン結晶ウエハを真空デシケータ中で保管した。真空デシケータから取り出したシリコン結晶ウエハと酸化チタン含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に $4\ \text{mm}$ の穴をあけた $9\ \mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化チタン含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらに I T O 付き P E T フィルムの P E T 面側に $2\ \text{mm}$ の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池 4 を作製した。

20

【 0 1 9 7 】

[比較例 6] : シリコン結晶ウエハを用いたヘテロ接合太陽電池の作製

I T O 付き P E T フィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗 $60\ \Omega$ ）をメタノールで洗浄後、UV オゾン処理を 10 分間実施した。次に、この I T O 付き P E T フィルムの I T O 面側に、平均粒子径 $100\ \text{nm}$ 以下の酸化亜鉛粒子を含む水分散液（アルドリッチ社製、製品番号：721077、固形分 50 質量%）を用いてスピコート法（ $2000\ \text{rpm}$ 、30 秒）により、酸化亜鉛粒子から構成される層を作製した。その後、この作製した層を 120°C で 10 分間乾燥した。乾燥した後の酸化亜鉛層の厚みは $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

30

【 0 1 9 8 】

また、厚みが $500\ \mu\text{m}$ 、抵抗率が $3\ \text{c m}$ の p 型シリコン結晶ウエハをアセトンで 5 分間洗浄し、さらに 20% フッ化アンモニウム溶液に 20 分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後乾燥させたシリコン結晶ウエハと酸化亜鉛含有層とを貼りあわせた。貼り合わせ時に $4\ \text{mm}$ の穴をあけた $9\ \mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム（寺岡製作所社製）を挟み、穴をあけた部分だけ酸化亜鉛含有層とシリコン結晶ウエハとが接するようにした。さらに I T O 付き P E T フィルムの P E T 面側に $2\ \text{mm}$ の穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより、太陽電池 4 を作製した。

40

【 0 1 9 9 】

[比較例 7]

平均粒子径 $15\ \text{nm}$ の酸化チタン粒子（AMT 400、アナターゼタイプ、テイカ社製）を 2-メトキシエタノールに分散させ、固形分が 33 質量% の酸化チタン分散液を作製した。その酸化チタン分散液を 1 日放置した後、スピコート直前に 10 秒間攪拌した。一

50

方、厚みが500 μm、抵抗率が3 Ω/cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに20%フッ化アンモニウム溶液に20分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に酸化チタン分散液を用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン層を作製した。酸化チタン層の厚みは1.5 μmであった。

【0200】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗30 Ω/□、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、酸化チタン層側にITO面が接するようにITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

10

【0201】

[比較例8] 平均粒子径15 nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の酸化チタン分散液を作製した。その酸化チタン分散液を1日放置した後、スピコート直前に10秒間攪拌した。一方、厚みが500 μm、抵抗率が3 Ω/cmのp型シリコン結晶ウエハをアセトンで5分間洗浄し、さらに5%フッ酸溶液に5分間浸漬し超純水で洗浄した。洗浄後すぐに、このシリコン結晶ウエハの表面に酸化チタン分散液を用いてスピコート法(2000 rpm、30秒)により酸化チタン層を作製した。酸化チタン層の厚みは1.5 μmであった。

20

【0202】

次に、ITO付きPETフィルム(シート抵抗60 Ω/□、ジオマテック社製)をメタノールで洗浄後、酸化チタン層側にITO面が接するようにITO付きPETフィルムとシリコン結晶ウエハとを貼り合せた。貼り合わせ時に4mmの穴をあけた9 μm厚のポリエステルフィルム(寺岡製作所社製)を挟み、穴をあけた部分だけITOと酸化チタン含有層とが接するようにした。さらにITO付きPETフィルムのPET面側に2mmの穴をあけたアルミ蒸着フィルムを貼ることで、マスクとした。これにより太陽電池4を作製した。

30

【0203】

<太陽電池特性評価>

実施例1~15及び、比較例1、2、5、8の評価結果を表1に示す。この評価結果からもわかるように、比誘電率が2以上の化合物と金属酸化物粒子との混合層を用いることで、太陽電池の電池特性(性能)が大幅に向上することが確認された。

【0204】

【表 1】

	接合界面層	n型半導体層					ITO付きPETフィルムシート抵抗(Ω/\square)	直前のふっ酸、またはフッ化アンモニウム洗浄	太陽電池特性			
		比誘電率が以上の化合物	酸化チタン粒子径(nm)	結晶型	層厚(μm)	酸化チタン含有層中に占める酸化チタンの質量%			酸化チタン含有層の塗布基板	短絡電流密度(mA/cm^2)	開放電圧(V)	FF
実施例1	—	有	6	アナターゼ	1	61	ITO	無	34.2	0.46	0.19	2.9
実施例2	有	有	6	アナターゼ	1	61	ITO	無	34.3	0.44	0.18	2.8
実施例3	—	有	14	アナターゼ	1.1	61	ITO	無	33.1	0.40	0.22	2.9
実施例4	—	有	6	アナターゼ	0.7	51	ITO	有	36.0	0.56	0.50	10.1
実施例5	—	有	15	アナターゼ	1.7	51	シリコン	有	35.7	0.55	0.67	13.0
実施例6	—	有	30	アナターゼ	1.8	51	シリコン	有	30.7	0.51	0.67	10.4
実施例7	—	有	15	ルチル	1.7	51	シリコン	有	36.0	0.53	0.64	11.5
実施例8	—	有	15	アナターゼ	1.5	76	シリコン	有	26.5	0.50	0.61	8.0
実施例9	—	有	15	アナターゼ	1.8	51	ITO	有	29.5	0.57	0.70	11.6
実施例10	—	有	15	ルチル	1.7	51	シリコン	有	30.5	0.51	0.66	10.3
実施例11	—	有	30	アナターゼ	1.9	51	シリコン	有	31.7	0.55	0.36	6.2
実施例12	—	有	30	アナターゼ	1.6	51	シリコン	有	30.5	0.50	0.52	8.0
実施例13	—	有	30	アナターゼ	1.5	51	シリコン	有	31.4	0.44	0.54	7.4
実施例14	—	有	30	アナターゼ	1.2	51	シリコン	有	35.6	0.49	0.64	11.2
実施例15	—	有	15	アナターゼ	1.3	34	シリコン	有	34.7	0.53	0.57	10.3
比較例1	有	—	14	アナターゼ	1.1	100	ITO	無	18.7	0.39	0.23	1.7
比較例2	—	—	14	アナターゼ	1.1	100	ITO	無	19.5	0.30	0.21	1.2
比較例5	—	—	6	アナターゼ	0.9	100	ITO	有	12.3	0.39	0.20	0.9
比較例8	—	—	15	アナターゼ	1.5	100	シリコン	有	3.6	0.32	0.33	0.3

10

20

30

40

【0205】

また、分光感度の測定結果を図9に示す。図9の横軸は太陽電池に入射する入射光の波長を示し、図9の縦軸は量子効率(Q.E.)を示す。

50

図9において、実施例5で作成した太陽電池を評価したものが、2) p-Si/TiO₂ + 誘電体である。また、比較のため、混合溶液Dを下記混合溶液AAとしたこと以外は実施例5と同様にして作製した太陽電池を評価したものが、1) p-Si/TiO₂である。

【0206】

図9に示すように、2) p-Si/TiO₂ + 誘電体では1100nmまでの光に対し発電しているのに対し、1) p-Si/TiO₂では紫外光でのみ発電し可視光の領域では発電していない。酸化チタンは、紫外線が照射されると光導電性が発現してキャリアを運ぶが、紫外線が照射されないとキャリアを運ばない。そのため、1) p-Si/TiO₂では、可視光領域で光電変換した電流を取り出すことができない。一方、2) p-Si/TiO₂ + 誘電体では、紫外線が照射されない領域でも酸化チタンがキャリアを運ぶことがわかる。この結果から、比誘電率が2以上の誘電体が酸化チタン粒子表面の電子状態を制御し、可視光領域においても良好な感度を発現することが確認された。

混合溶液AA：平均粒子径15nmの酸化チタン粒子(AMT400、アナターゼタイプ、テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、固形分が33質量%の分散液を作製した。その酸化チタン分散液1.0gに2メトキシエタノール溶媒1.58gを添加し、攪拌し混合溶液AAを作製した。

【0207】

次に、実施例16、17と比較例3の各太陽電池の評価結果を表2に示す。これら各太陽電池のセル構造は、図4に示した構造と概ね同じである。各太陽電池のI-V特性は、各太陽電池に対し1sunの光量があたるように調整し測定した。また、実施例16、17、比較例3ともにシリコン結晶ウエハ側にはインジウム及びガリウム合金ペーストを用いて、導電テープとシリコン結晶ウエハとを接合させた。また、酸化チタン粒子からなる層(酸化チタン層)側にはITO電極及び銀ペーストを用いて、導電テープと酸化チタン粒子からなる層(酸化チタン層)とを接合させた。I-V測定時の端子は導電テープからとった。

【0208】

10

20

【表 2】

酸化チタンの種類	結晶型	一次粒子径	酸化チタンの X線半値幅	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	FF	変換効率 (%)
実施例16	anatase	6	1.04°	35	0.46	0.31	5
実施例17	anatase	14	0.6°	26	0.41	0.21	2.2
比較例3	—	—	—	1	0.18	0.19	0.04

【0209】

表2に示すように、酸化チタン粒子の結晶性が本発明にて規定する範囲である系（即ち、アナターゼ、ルチル）は、短絡電流密度が向上し、光電変換効率が高くなることが分かった。

次に、実施例18と比較例4の各太陽電池の評価結果を表3に示す。これら各太陽電池のI-V特性の評価は、各太陽電池に対し1sunの光量があたるように調整し測定した。また、実施例18、比較例4ともにシリコン結晶ウエハ側にはウエハの端面にインジウムとガリウム合金ペーストを少量つけて、導電テープとシリコン結晶ウエハとを接合させた。導電テープはエッジ側にとりつけた。また、酸化チタン粒子からなる層側にはITO

10

20

30

40

50

電極に導電テープを貼り、銀ペーストを用いて、ITO電極と導電テープとを接合させた。I-V測定時の端子は導電テープからとった。

【0210】

【表3】

	シリコン酸化膜の厚み (nm)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	FF	光電変換効率 (%)
実施例18	2.9	32.8	0.54	0.33	5.8
比較例4	0.8	30.9	0.5	0.29	4.5

10

【0211】

表3に示すように、シリコンからなる層と電極との間に厚み1nm以上のシリコン酸化膜がある場合において、短絡電流密度、開放電圧、FFが向上し、光電変換効率が高くなることがわかった。

次に、実施例19~24、比較例5の各太陽電池の評価結果を表4に示す。これらは同一の条件下で素子作製、評価を行った。各太陽電池のI-V特性の評価は、各太陽電池に対し1sunの光量があたるように調整し測定した。また、実施例19~24、比較例5ともにシリコン結晶ウエハ側にはウエハの端面にインジウムとガリウム合金ペーストを少量つけて、導電テープとシリコン結晶ウエハとを接合させた。導電テープはエッジ側にとりつけた。また、酸化チタン粒子からなる層側にはITO電極に導電テープを貼り、銀ペーストを用いて、ITO電極と導電テープとを接合させた。I-V測定時の端子は導電テープからとった。

20

【0212】

【表 4】

	n型半導体層					ITO付きPETフィルム シート抵抗(Ω/□)	太陽電池特性			
	比誘電率が2以上の化合物	酸化チタン 粒子径 (nm)	結晶型	層厚 (μm)	酸化チタン含有層中における有機化合物(誘電体)の質量%		短絡電流密度 mA/cm ²	開放電圧 V	FF	変換効率 %
実施例19	有	6	アナターゼ	0.8	13	60	0.51	0.29	3.6	
実施例20	有	6	アナターゼ	0.8	24	60	0.53	0.34	3.9	
実施例21	有	6	アナターゼ	0.7	49	60	0.58	0.34	6.0	
実施例22	有	6	アナターゼ	0.7	49	30	0.53	0.47	8.3	
実施例23	有	6	アナターゼ	0.6	55	30	0.58	0.43	8.5	
実施例24	有	6	アナターゼ	0.6	66	60	0.52	0.39	6.4	
比較例5	—	6	アナターゼ	0.9	—	60	0.39	0.20	0.9	

10

20

30

40

【0213】

混合する比誘電率が2以上の化合物が多い方が太陽電池特性が良好であることがわかった。特に比誘電率が2以上の有機化合物が10質量%以上から70質量%以下で良好とな

50

ることがわかった。

次に、実施例 25 ~ 27、比較例 6 の各太陽電池の評価結果を表 5 に示す。これらは同一の条件下で素子作製、評価を行った。各太陽電池の I - V 特性の評価は、各太陽電池に対し 1 sun の光量があたるように調整し測定した。また、実施例 25 ~ 27、比較例 6 とともに、シリコン結晶ウエハ側にはウエハの端面にインジウムとガリウム合金ペーストとを少量つけて、導電テープとシリコン結晶ウエハとを接合させた。導電テープはエッジ側にとりつけた。また、酸化チタン粒子からなる層側には ITO 電極に導電テープを貼り、銀ペーストを用いて、ITO 電極と導電テープとを接合させた。I - V 測定時の端子は導電テープからとった。本結果から半導体として酸化亜鉛を用いた場合でもコンポジットとして性能が向上することが確認された。よって、本技術は特定の酸化物に限らず、汎用性のある技術であることがわかる。酸化亜鉛系においても比誘電率が 2 以上の有機化合物が 10 質量%以上から 60 質量%以下で、太陽電池特性が良好となることがわかった。

【 0 2 1 4 】

【表 5】

	n型半導体層				ITO付きPETフィルム シート抵抗(Ω/\square)	太陽電池特性			
	比誘電率が2以上の 化合物	酸化亜鉛粒 子径 (nm)	層厚 (μm)	酸化亜鉛含有層 中における有機化 合物(誘電体)の		短絡電流密度 mA/cm^2	開放電圧 V	FF	変換効率 %
実施例25	有	100以下	0.5	17.8	60	28.6	0.40	0.39	4.5
実施例26	有	100以下	0.4	39.6	60	28.9	0.48	0.59	8.1
実施例27	有	100以下	0.4	52.3	60	35.3	0.51	0.42	7.5
比較例6	—	100以下	0.5	0	60	17.8	0.25	0.24	1.0

10

20

30

40

< 簡易太陽電池評価（透明太陽電池） >

上述した評価系（即ち、貼り合せた太陽電池を、上述した簡易太陽電池評価装置）を用いて実施例 28 の透明太陽電池が電池として駆動することを確認した。

図 10（a）及び（b）は、実施例 28 で作成した太陽電池の発電の評価結果と、この太陽電池が透明太陽電池であることを示す写真図である。図 10 の横軸は疑似太陽光の照射時間を、縦軸は太陽電池から出力された電流値を示し、一定時間毎に光照射の ON と OFF を繰り返した結果である。

図 10（a）に示すように、実施例 28 の太陽電池は、透明にもかかわらず発電していることがわかる。また、図 10（b）に示す写真図は、実施例 28 の太陽電池を実際に撮影したものであり、太陽電池の下に置いた紙に書いてある文字が、太陽電池を通して明確に視認できる（すなわち、透明である）ことがわかる。また、本太陽電池はフィルムで作製されており、フレキシブル太陽電池となる。例えば、35°の角度に 5 回曲げても発電することを確認した。

【0216】

< 簡易太陽電池評価（短絡電流密度の経時変化） >

短絡電流密度の経時変化の測定結果を図 11 に示す。図 11 の横軸は疑似太陽光の照射を開始してからの経過時間を示し、縦軸は短絡電流密度を示す。図 11 において、実施例 5 で作成した太陽電池を評価したものが、2) シアノエチルサッカロースである。また、比誘電率 2 以上の化合物としてチオグリセロールを使用し、それ以外は実施例 5 と同様の方法で作成した太陽電池を評価したものが、3) チオグリセロールである。また、比較のため、酸化チタンのみを 2 メトキシエタノールに分散させ、33 質量%の分散液をシリコン結晶ウエハに塗布した以外は実施例 5 と同様の方法で作成した太陽電池を評価したものが、1) 誘電体なしである。

【0217】

1) 誘電体なしでは、光照射を開始した直後は短絡電流密度が増加するものの、その後は時間が経過するにつれて短絡電流密度が減少していき、最終的には 0 に近くなることが確認された。これに対し、2) シアノエチルサッカロースと、3) チオグリセロールでは、光照射を開始した直後を除いて、短絡電流密度の減少は確認されなかった。この現象はシアノエチルサッカロースをグリセリンに変えても確認された。このことは酸化チタンのみの場合は欠陥や周辺酸素の影響でキャリアが失活するのに対し、比誘電率が 2 以上の誘電体を用いるとそれらを抑制していると推測される。この結果から、実施例 5 のように誘電体を導入した系（シアノエチルサッカロース、チオグリセロール）では、短絡電流密度の経時変化がほとんどなく、より安定な太陽電池を作製することができる、ということが確認された。

【0218】

< 簡易太陽電池評価（短絡電流密度と開放電圧） >

実施例 29 ~ 33 と比較例 7 の短絡電流密度と開放電圧の値を表 6 に示す。

【0219】

【表 6】

	誘電体	比誘電率	短絡電流密度 mA/cm ²	電圧 V
実施例29	PVDF	8	33	0.44
実施例30	シアノエチルポリビニルアルコール	15	30	0.49
実施例31	シアノエチルサッカロース	25	36	0.52
実施例32	グリセリン	48	34	0.5
実施例33	チオグリセロール	132	35	0.45
比較例7	なし(空気)	1	0.2	0.34

【0220】

また、図12は、表6に示す誘電体の比誘電率と太陽電池の開放電圧との関係をプロットした図である。図12の横軸は比誘電率を示し、縦軸は開放電圧を示す。図12に示すように、比誘電率が3以上、200以下のときに開放電圧が高くなっていることがわかる。さらに比誘電率が10以上50以下のときに開放電圧で最大となっている。開放電圧はキャリアの再結合に起因した値のため、比誘電率が3～200のときに再結合抑制効果を期待することができる。

【0221】

<移動度測定>

[実施例34]

まず酸化チタンAMT400(テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、33質量%の酸化チタン分散液を調整した。次にスクロースを2メトキシエタノールと混合し、20質量%の溶液を作製した。酸化チタン分散液1gに対し、前記溶液を2.01g加え、10分間攪拌した。攪拌後1日静置し、塗布液を得た。

ITO付きガラス基板(10 /)をアセトンで洗浄した後、UVオゾン処理を行った。このITO付きガラス基板の両側を、カプトンテープ(50μm厚)2層を張り付けガードとした。前記塗布液をITO付きガラス基板のITO面側に滴下し、ガラス棒でガードに沿ってのばして製膜した後、室温で溶媒を乾燥させた。その後、ホットプレート120で2分乾燥し、半導体層を有するITO基板を得た。

【0222】

次にブロッキング層の作製について説明する。酢酸セルロース(アルドリッチ社製38.8質量%アセチル含有、平均Mn=30000)50mgを計量し、これに2メトキシエタノールを加えて1gとして5質量%の溶液を調整した。前記溶液を用いて、ITO付きPET基板(アルドリッチ社製60 / 品)のITO面側にスピコート法(2000rpm、30秒)によって製膜を行った。スピコート後、このITO付きPET基板をホットプレートに載せて、80で20秒間の乾燥を行った。酢酸セルロースの膜厚は232nmであった。

半導体層を有するITO基板と、ブロッキング層を有するITO基板とを貼り合せ、アルミニウムの板で固定して素子を得た。

【0223】

[実施例35～37]

スクロースに代えて、表7に記載の有機化合物を用いた以外は実施例30と同様の方法で素子を得た。

[実施例38]

まず酸化チタンAMT400(テイカ社製)を2メトキシエタノールに分散させ、33質量%の酸化チタン分散液を調整した。次にグリセリンを2メトキシエタノールと混合し、20質量%の溶液を作製した。酸化チタン分散液1gに対し、前記溶液を1.601g加え、10分間攪拌した。攪拌後1日静置し、塗布液を得た。

ITO付きガラス基板(10 /)をアセトンで洗浄した後、UVオゾン処理を行った。このITO付きガラス基板の両側を、カプトンテープ(50μm厚)2層で貼り付けガードとした。前記塗布液をITO付きガラス基板のITO面側に滴下し、ガラス棒でガードに沿ってのばして製膜した後、室温で溶媒を乾燥させた。その後、ITO付きガラス基板をホットプレートに載せて、120で2分乾燥し、半導体層を有するITO基板を得た。

【0224】

次にブロッキング層の作製について説明する。ポリスチレン(ACROS ORGANIC社製)30mgを計量し、これにトルエンを加えて1gとし、3質量%溶液を調整した。前記溶液を用いて、ITO付きPET基板(アルドリッチ社製60 / 品)のITO面側にスピコート法(2000rpm、30秒)によって製膜を行った。スピコート後、このITO付きPET基板をホットプレートに載せて、80で20秒間の乾燥

10

20

30

40

50

を行った。ポリスチレンの膜厚は217nmであった。

半導体層を有するITO基板と、ブロッキング層を有するITO基板とを貼り合せ、アルミニウムの板で固定して素子を得た。

【0225】

[実施例39]

グリセリンに代えて、チオグリセロールを用いた以外は実施例38と同様の方法で素子を得た。

[比較例9]

塗布液が酸化チタン分散液のみで構成された以外は実施例34と同様の方法で素子を得た。ブロッキング層は酢酸セルロースを用いた。

【0226】

<移動度の評価>

実施例34~39、比較例9の各素子を用いて、実施例34~39に対応した走行時間(Tr)を測定した図を図15~図20に、比較例9に対応したTrを測定した図を図21に示す。図15~21の各図において、横軸は経過時間(Time、単位は秒(s))の対数をとって表示したもの、縦軸は光電流(Photocurrent、単位はミリアンペア(mA))の対数をとって表示したものである。これらのTrから移動度の評価を行った。その結果を表7に示す。表7からわかるように、本発明者は、酸化チタン分散液に有機化合物を混合することで移動度が上がることを見出した。本結果から比誘電率が3以上、200以下の有機化合物を混合することで移動度が向上することがわかる。さらに比誘電率が10以上、50以下のときに移動度がもっとも高いという結果を得た。本結果から、本発明は半導体素子においても有効であり、トランジスタ素子などに好適である。また、太陽電池においても直列抵抗の減少などに関与するため有効である。

【0227】

10

20

【表 7】

	酸化チタン分散液 (3:3質量%)	有機化合物(20質量%)			ブロッキング層	酸化チタン/誘電体コンポジット膜 膜厚(μm)	移動度 (cm ² /Vs)
		サンプル名	量(g)	比誘電率			
実施例34	1g	スクロース	2.01	3	酢酸セルロース	24.8	5.2E-06
実施例35	1g	シアノエチルポリビニルアルコール	1.396	15	酢酸セルロース	19.1	8.4E-04
実施例36	1g	シアノエチルプルラン	1.599	19	酢酸セルロース	52.9	4.5E-03
実施例37	1g	シアノエチルサッカロース	1.561	25	酢酸セルロース	44.4	1.7E-02
実施例38	1g	グリセリン	1.601	48	ポリスチレン	44.5	2.0E-05
実施例39	1g	チオグリセロール	1.58	132	ポリスチレン	21.4	3.1E-07
比較例9	1g	—			酢酸セルロース	10.6(酸化チタンのみ)	6.2E-08

10

20

30

40

【0228】

[実施例40] フレキシブル太陽電池

p型シリコンウエハ(3 cm)を乳鉢の中でエタノール溶媒中で粉碎する。これによ

50

り得た液を攪拌し、初期に沈降する大きい粒子を除きながら、その液を目開き $37\ \mu\text{m}$ のナイロンメッシュでろ過し、 $37\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下のシリコン粒子（ろ物）を得る。このシリコン粒子に対し、3倍量のグリセリン/エタノール溶液（グリセリンが20質量%）を加え、5分間攪拌し塗布液を得た。SU5箔上に前記塗布液を滴下し、ガラス棒を用いて塗り広げた。その後、この塗り広げた塗布液を 150°C 、3分間加熱し、エタノールを除去した。次にシアノエチルポリビニルアルコール20質量%（2メトキシエタノール）をシリコン粒子とグリセリンからなる膜の上にコートし、 150°C 、1分間加熱し、2メトキシエタノールを除去した。この2メトキシエタノールを除去した後の膜のトータル膜厚は $500\ \mu\text{m}$ であった。

【0229】

次に、酸化チタン分散液（テイカ社製、TKS201、33質量%）1gにシアノエチルサッカロース溶液（2メトキシエタノール溶媒で固形分20質量%に調整）を1.58g加え、攪拌し塗布液BBを作製した。ITO付きPETフィルム（アルドリッチ社製、シート抵抗 $60\ \Omega/\square$ ）をメタノールで洗浄後、UVオゾン処理を10分間実施した。次に、このUVオゾン処理を実施したPETフィルムのITO面側に、塗布液BBを用いてスピンコート法（ $2000\ \text{rpm}$ 、30秒）により、酸化チタン粒子と誘電体からなる層を作製した。その後、このPETフィルムを 120°C で10分間アニールし、作製した層から2メトキシエタノールと水を除去した。

【0230】

次に、シリコン粒子側の誘電体面と酸化チタンと誘電体のコンポジット膜が対向するようにPETフィルムを貼り合わせた。貼り合わせたものをカプトンテープで固定した。この素子を 35° の角度で曲げる試験を5回繰り返し、簡易太陽電池評価にて、光照射有無での電流値変化を測定した。光照射エリアは $1.2\ \text{cm}^2$ で測定した。その測定結果を図22に示す。図22の横軸は疑似太陽光の照射時間を、縦軸は太陽電池から出力された電流値を示し、一定時間毎に光照射のONとOFFを繰り返した結果である。図22から、曲げ試験を行っても発電していることがわかる。

【0231】

<SEM画像>

実施例21の酸化チタン含有層の断面SEM写真を図13に示す。図13(b)は図13(a)の一部を拡大した写真である。図13(a)及び(b)に示すように、酸化チタン含有層では、誘電体と酸化チタン粒子とがきれいに（即ち、ほぼ均一に）分散していることが確認された。

<交流インピーダンス測定>

実施例31の素子と比較例7の素子を図7の治具で挟んだ状態で、1Vの電圧で光照射（ $1\ \text{SUN}$ ）を行いながら交流インピーダンス測定を行った、 Cole-Cole プロットを図14に示す。図14(b)は図14(a)の一部（Aの部分）を拡大した図である。図14(a)及び(b)において、横軸は実数のインピーダンス（ Z' ）を示し、縦軸は虚数のインピーダンス（ Z'' ）を示す。図14に示す結果から、実施例31の素子（ TiO_2 コンポジット）の抵抗が 8.9×10^2 であるのに対し、比較例7の素子（ TiO_2 ）は 8.2×10^4 であった。誘電体とのコンポジット層を導入することで、酸化チタン層に比べ抵抗が下がることがわかった。

【0232】

<シミュレーション>

半導体に酸化チタンを用い、その周辺に誘電体の誘電率を変化させた時の電子状態をシミュレーションを用いて解析した。解析方法はクラスターモデルを用い、Gaussian 09を使って、種々の誘電率を有する溶媒存在下で分子軌道計算を行った。酸化チタンのクラスターモデルの作製においては、アナターゼ結晶のCIF（Crystallographic Interchange File）形式のデータを使用し、アナターゼの単位格子をa軸方向に3単位、b軸方向に3単位、c軸方向に1単位の大きさのクラスターモデルを計算に使用した。種々の誘電率を有する溶媒存在下での電子状態の検討を

10

20

30

40

50

、種々の溶媒を指定したPCM（分極連続体モデル：polarizable continuum models）によって、RHF/3-21G法を用いたシングルポイントエネルギー計算によって行った。それらの計算結果に対して、Mulliken密度解析による状態密度（Density of states, DOS）スペクトルの計算を行った。

【0233】

その結果を図23、図24に示す。図23（a）は酸化チタンの周辺に比誘電率1の誘電体がある場合の状態密度を示すグラフであり、横軸はエネルギー（eV）を示し、縦軸は状態密度（DOS）を示す。図23（b）は比誘電率1の環境下の酸化チタンの結晶におけるHOMOの状態を示し、図23（c）は比誘電率1の環境下の酸化チタンの結晶におけるLUMOの状態を示す。また、図24（a）は酸化チタンの周辺に比誘電率が25.6の誘電体がある場合の状態密度を示すグラフであり、横軸はエネルギー（eV）を示し、縦軸は状態密度を示す。図24（b）は比誘電率25.6の環境下の酸化チタンの結晶におけるHOMOの状態を示し、図24（c）は比誘電率25.6の環境下の酸化チタンの結晶におけるLUMOの状態を示す。

10

【0234】

また、図25は、誘電率ごとのHOMO-LUMOのエネルギー準位を示したグラフである。図25の横軸は比誘電率を示し、縦軸はエネルギー準位を示す。図23（a）ではLUMOのエネルギー準位が離散的になっているのに対し、図24（a）ではLUMOのエネルギー準位が集中している。このことは、誘電体の比誘電率が25.6の方が電子が移動し易い、ということを示す。また、図25から比誘電率が20～30の時にバンドギャップが広がっており、より酸化チタンに近いエネルギー準位を示し、安定化していることがわかる。

20

【0235】

<ESR測定>

E-500（Burker社製）を用いてESR測定を行った。測定温度はシリコン系では108K、酸化チタン系では100Kで行った。

シリコン系サンプルについて説明する。シリコン粒子はp型シリコンウエハ（3cm）を乳鉢の中でエタノール溶媒中で粉砕する。これにより得られた液を攪拌し、初期に沈降する大きい粒子を除きながら、その液を目開き37μmのナイロンメッシュでろ過し、37μm以上150μm以下のシリコン粒子（ろ物）を得る。このシリコン粒子を150で2分加熱し、エタノールを除去した。これをサンプル1とする。次に前記シリコン粒子をグリセリン/エタノール混合液（重量比1/4）に混合する。次に、このシリコン粒子を混合した液を150で2分乾燥させ、エタノールを揮発させ、シリコンとグリセリン（誘電体）の混合体を作製する。これをサンプル2とする。サンプル1とサンプル2のESRの結果を図26に示す。図26の横軸は電磁波の強度（G）を示し、縦軸は信号強度を示す。

30

【0236】

図26の測定結果について、測定したサンプル量で換算し、シリコンのラジカル量を図26のピークの2重積分から算出した。この計算の結果、サンプル1のラジカル量を1とした場合、サンプル2のラジカル量は0.86となり、誘電体を混合することで欠陥量が低減することが確認できた。

40

酸化チタン系サンプルについて説明する。酸化チタン（AMT400、テイカ社製）を2メトキシエタノールに分散させ、石英基板にキャスト法で成膜した。これをサンプル3とする。次にシアノエチルサッカロース（誘電体）を2メトキシエタノールに溶かし、20質量%の溶液を作製し、酸化チタンの2メトキシエタノールと混合した（シアノエチルサッカロースと酸化チタンの割合が重量比で49:51で混合）。この混合液を石英基板にキャスト法で成膜した。これをサンプル4とする。サンプル3とサンプル4のESRの結果を図27に示す。図27の横軸は電磁波の強度（G）を示し、縦軸は信号強度を示す。

50

【 0 2 3 7 】

図 2 7 の測定結果について、測定したサンプル量で換算し、チタンと酸素のラジカル量を、図 2 7 のピークの 2 重積分から算出した。この計算の結果、サンプル 3 のラジカル量を 1 とした場合、サンプル 4 のラジカル量は、 Ti^{3+} が 0.35、酸素が 0.34 となり、誘電体を混合することで欠陥量が 3 割程度まで低減することが確認できた。本結果から、本技術は半導体粒子の欠陥低減技術として、半導体素子に有効であることがわかる。欠陥低減はトランジスタや太陽電池素子、ダイオード素子などすべてに共通する技術課題であり、それを低減できる技術であることが証明された。

【 0 2 3 8 】

< 暗下での電流 - 電圧特性 >

簡易太陽電池評価装置を用いて、光照射前の電流電圧特性を評価した。測定結果を図 2 8 に示す。図 2 8 (a) は、1) シリコン / 酸化チタンからなる素子の測定結果である。図 2 (b) は、2) シリコン / 酸化チタン + 誘電体 (実施例 6) の測定結果である。1) の素子は実施例 6 の混合溶液 E を酸化チタン分散液 (A M T 6 0 0 、 テイカ社製) に替えた以外は同じ方法で作製した。

それらの太陽電池をはじめ (A) 光照射無しで電流 電圧特性を測定し、次に、(B) 光照射下で電流 電圧特性を測定し、その後、(C) 光照射無しで電流 電圧特性を測定した。その結果、1) の素子では (A) と (C) では電流が流れず、(B) のみ電流が流れるのに対し、2) の素子は (A) では電流が流れないが、(C) では電流が流れるようになった。即ち、1) の素子では (B) のみ電流が流れ、2) の素子では (B) と (C) で電流が流れた。これは誘電体とコンポジットにすることで、一度光を照射すると、酸化チタン層の導電性が発現することを示唆する結果である。

【 0 2 3 9 】

< F T I R (フーリエ変換赤外分光光度計) の評価 >

F T / I R - 4 2 0 0 (日本分光株式会社製) を用いて、酸化チタンとシアノエチルサッカロースのコンポジット膜を測定し、有機物 (シアノエチルサッカロース) の分解がないかを評価した。膜の作製方法は実施例 5 と同様に作製した。測定は疑似太陽光を照射する前と 3 0 分照射後、9 0 分照射後の 3 点を測定した。その結果、I R 上では 3 0 分、9 0 分の光照射により、有機物由来のピークに変化が見られなかった。よって、光によって有機物が分解していないことが確認された。

< その他 >

本発明は、以上に記載した第 1、第 2 実施形態や、実施例 1 ~ 4 0 に限定されるものではない。当業者の知識に基づいて第 1、第 2 実施形態や実施例 1 ~ 4 0 に設計の変更等を加えてもよく、また、第 1、第 2 実施形態や実施例 1 ~ 4 0 を任意に組み合わせてもよく、そのような変更等を加えた態様も本発明の範囲に含まれる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 4 0 】

本発明により、例えば印刷法で作製できる低コストな半導体素子を提供し、かつ移動度が向上する素子を提供することができる。

【 符号の説明 】

【 0 2 4 1 】

- 5 金属製治具
- 2 石英板
- 3 シリコンゴムシート
- 9 ネジ
- 4、1 0 0、2 0 0、3 0 0 太陽電池
- 1 1 直流電源
- 1 2 デジタルオシロスコープ
- 1 3 電圧増幅器
- 5 1、5 6 金属酸化物粒子

10

20

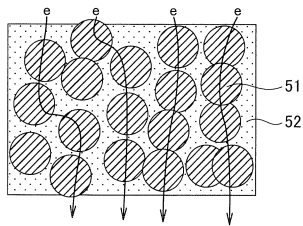
30

40

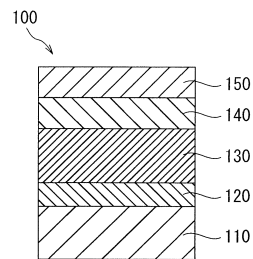
50

- 5 2 比誘電率が2以上の化合物(誘電体)
- 1 1 0、2 1 0、3 1 0 基板
- 1 2 0、2 2 0、3 2 0 陽極層
- 1 3 0、2 3 0 第二の半導体層
- 1 4 0、2 4 0 第一の半導体層
- 1 5 0、2 5 0、3 5 0 陰極層
- 2 6 0 接合界面層
- 3 3 0 p型半導体層
- 3 4 0 n型半導体層
- 4 0 0 半導体素子
- 4 1 0 基板
- 4 2 0 ゲート電極
- 4 3 0 絶縁層
- 4 4 0 ソース電極
- 4 5 0 ドレイン電極
- 4 6 0 半導体層

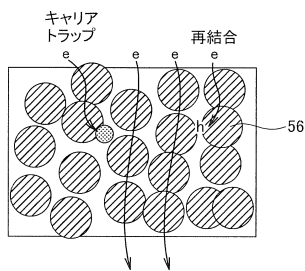
【図1】



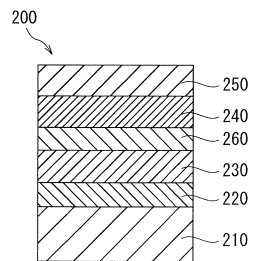
【図3】



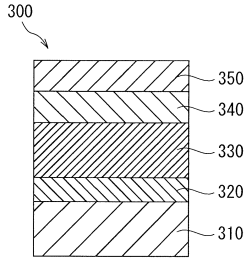
【図2】



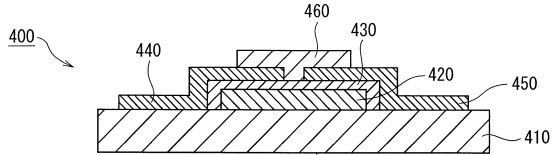
【図4】



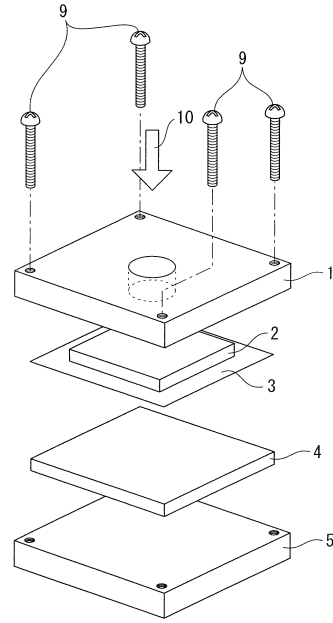
【図5】



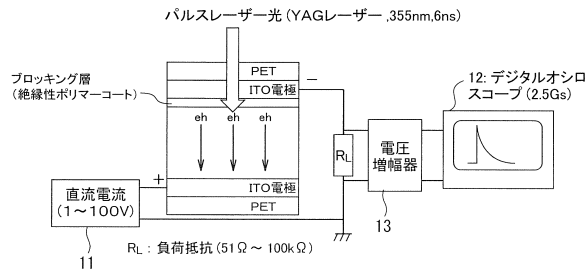
【図6】



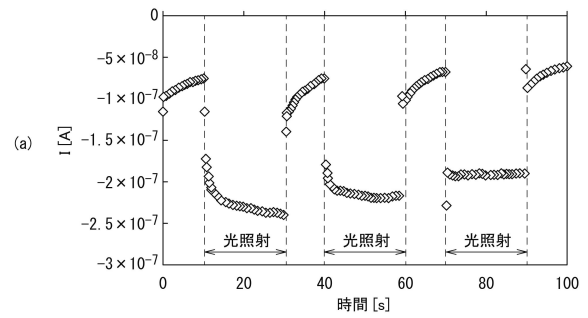
【図7】



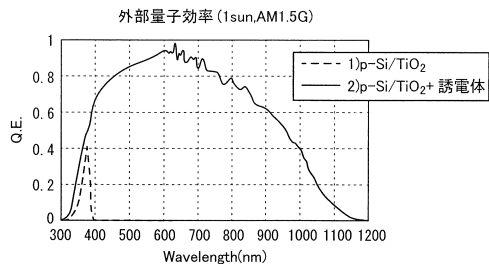
【図8】



【図10】



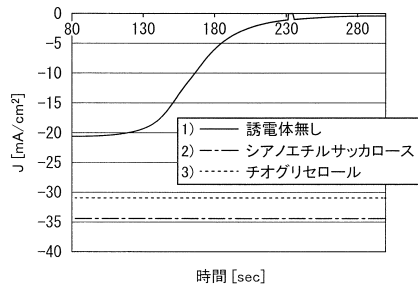
【図9】



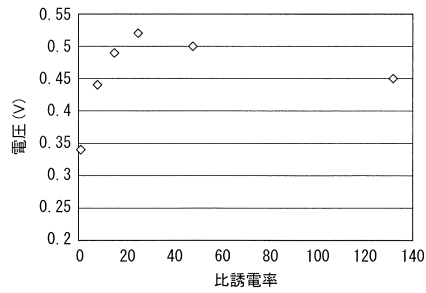
(b)



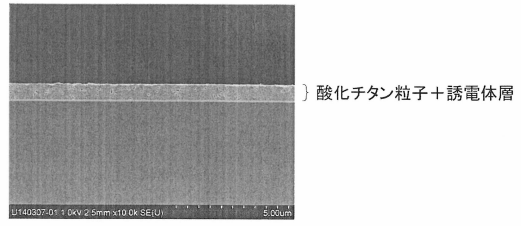
【図 1 1】



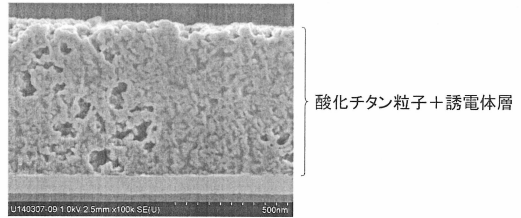
【図 1 2】



【図 1 3】

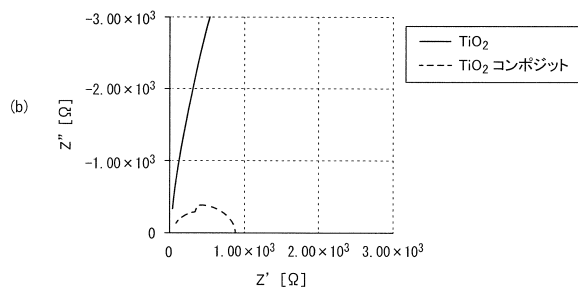
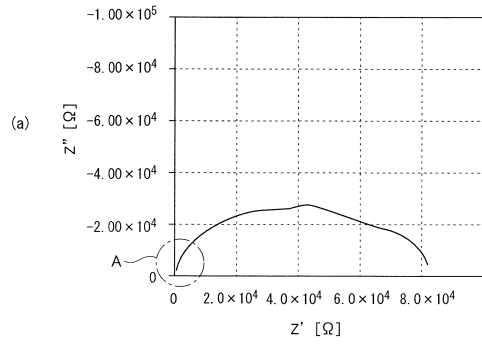


(a)



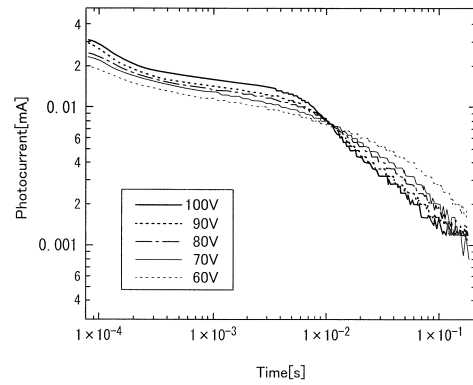
(b)

【図 1 4】

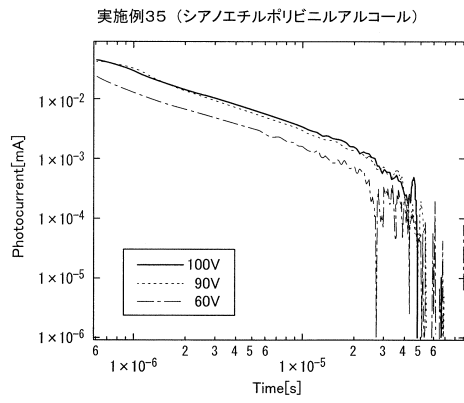


【図 1 5】

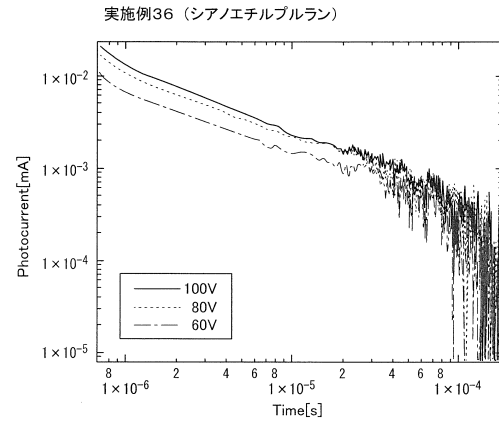
実施例34 (スクロース)



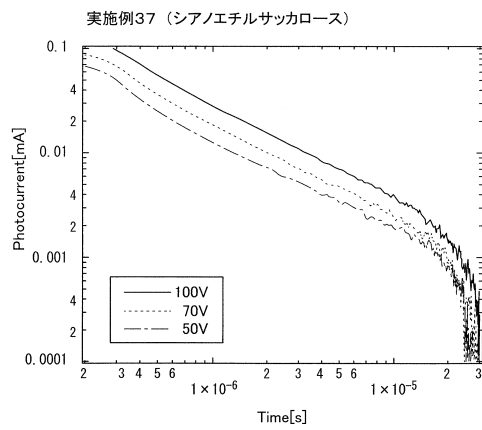
【図16】



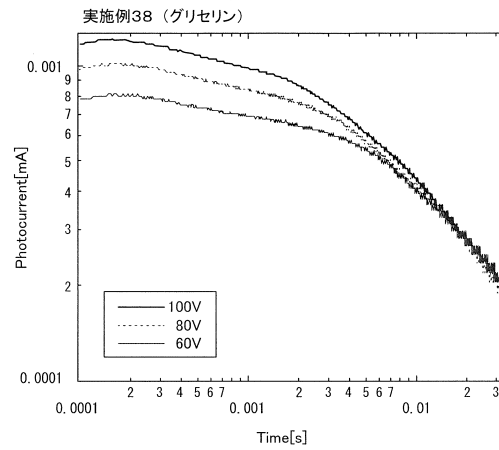
【図17】



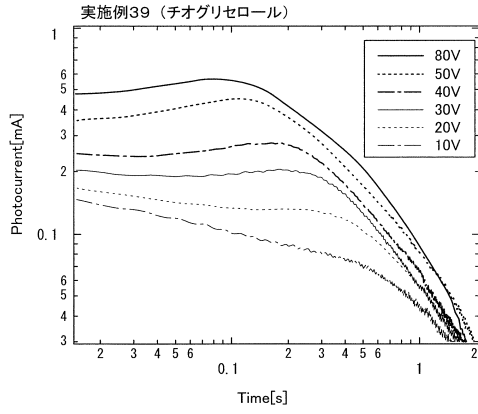
【図18】



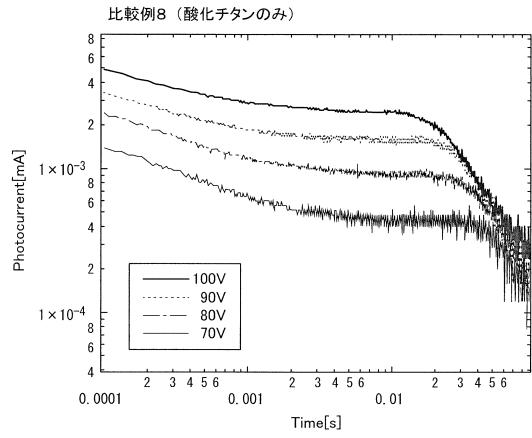
【図19】



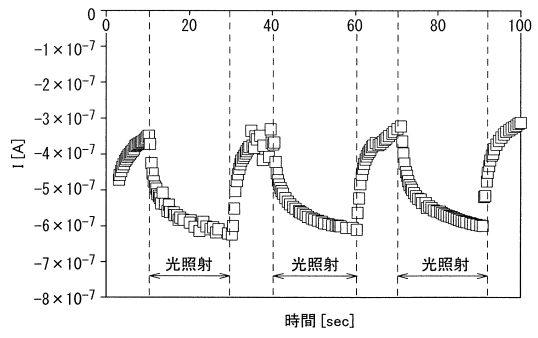
【図20】



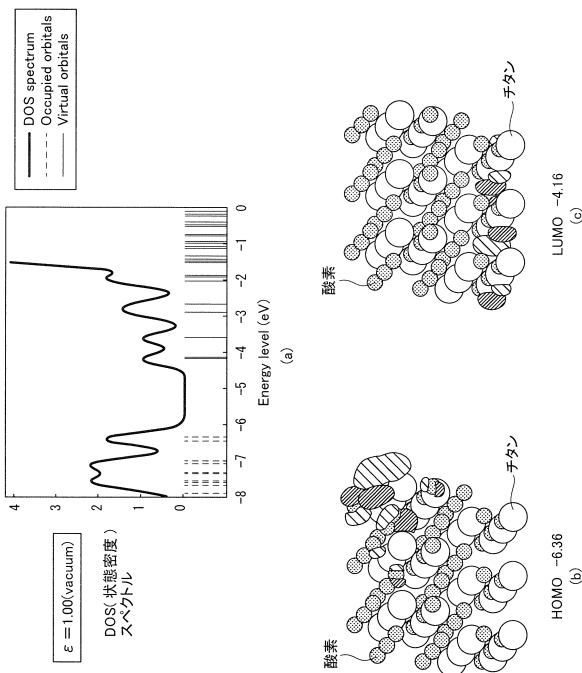
【図21】



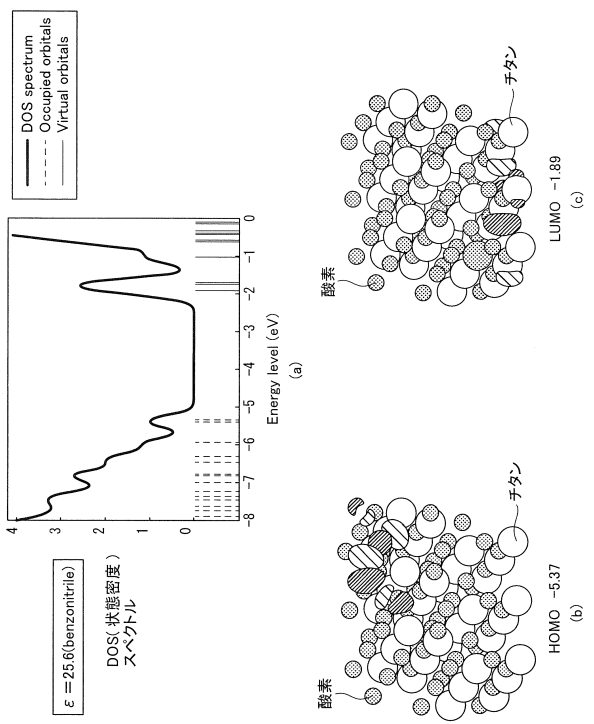
【図22】



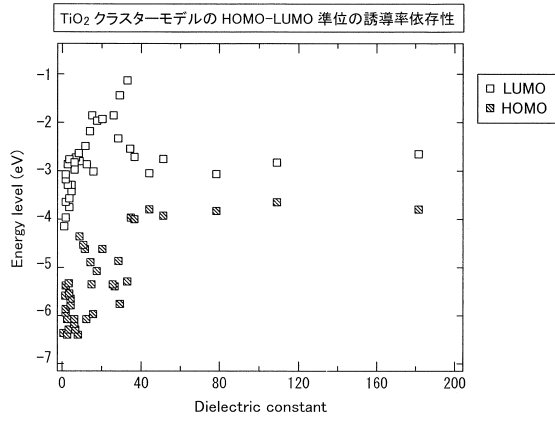
【図23】



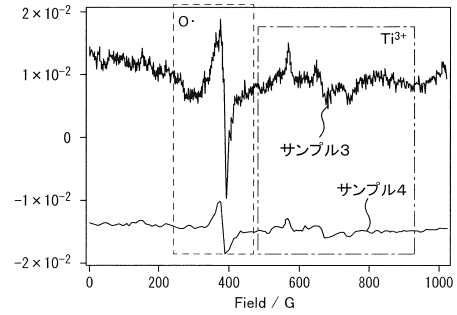
【図24】



【図 25】

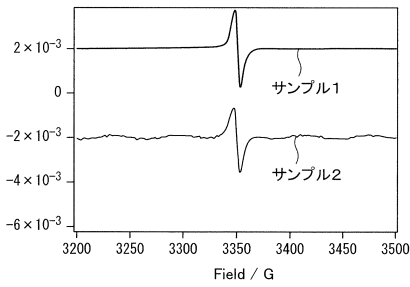


【図 27】



	TiO ₂	TiO ₂ +誘電体
Ti ³⁺ /a.u.	1	0.35
O·/a.u.	1	0.34

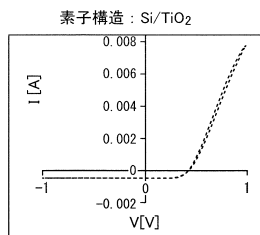
【図 26】



	Si	Si+誘電体
Si欠陥量	1	0.86

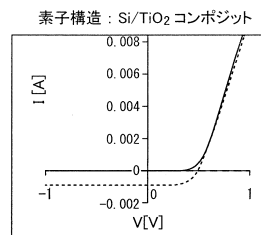
【図 28】

--- (A)Dark で I-V 測定
 (B)Photo で I-V 測定
 ——— (C)Dark で I-V 測定



1) シリコン / 酸化チタン

(a)



2) シリコン / 酸化チタン + 誘電体

(b)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			
H 0 1 L 51/44	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 1 2 B	
H 0 1 L 21/368	(2006.01)	H 0 1 L	21/368	Z	

- (31)優先権主張番号 特願2014-9314(P2014-9314)
 (32)優先日 平成26年1月22日(2014.1.22)
 (33)優先権主張国 日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2014-118563(P2014-118563)
 (32)優先日 平成26年6月9日(2014.6.9)
 (33)優先権主張国 日本国(JP)

- (72)発明者 平野 稔幸
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内社内
 (72)発明者 澤村 享広
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内社内
 (72)発明者 渡辺 明
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 棚田 一也

- (56)参考文献 特開2007-103828(JP,A)
 特開2007-214542(JP,A)
 特開2004-103518(JP,A)
 再公表特許第2010/098463(JP,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
 H 0 1 L 2 1 / 3 6 8
 H 0 1 L 2 9 / 2 6
 H 0 1 L 3 1 / 0 6
 H 0 1 L 3 1 / 0 7 2
 H 0 1 L 5 1 / 4 4