

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-159730

(P2011-159730A)

(43) 公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 31/04 (2006.01)</b>	H O 1 L 31/04 H	5 F 0 5 1
	H O 1 L 31/04 M	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2010-19049 (P2010-19049)  
 (22) 出願日 平成22年1月29日 (2010.1.29)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 安居院 綾子  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 河野 哲夫  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 5F051 AA10 CB27 FA02 FA06 FA17  
 GA03 JA03

最終頁に続く

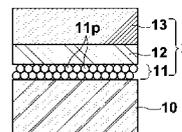
(54) 【発明の名称】 導電性酸化亜鉛積層膜及びこれを備えた光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】非導電性の下地を良好に被覆し、且つ、電析法の下地層として好適な導電性酸化亜鉛薄膜を提供する。

【解決手段】導電性酸化亜鉛積層膜1は、少なくとも表面が非導電性である基板10上に成膜されてなり、その表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子11pを含む導電性酸化亜鉛微粒子層11と、導電性酸化亜鉛微粒子層11上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層12とを備えている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも表面が非導電性である基板上に成膜されてなり、  
前記表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも 1 種の複数の微粒子を含む導電性酸化亜鉛微粒子層と、  
該導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層とを備えたことを特徴とする導電性酸化亜鉛積層膜。

## 【請求項 2】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の前記複数の微粒子の平均粒子径が、1 ~ 50 nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

10

## 【請求項 3】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の前記複数の微粒子が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛、アルミニウムドーパ酸化亜鉛、及びガリウムドーパ酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の導電性酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

## 【請求項 4】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された前記導電性酸化亜鉛薄膜層が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

## 【請求項 5】

前記導電性酸化亜鉛薄膜層からなる第 1 の導電性酸化亜鉛薄膜層上に、電解析出法により形成された第 2 の導電性酸化亜鉛薄膜層を備えたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

20

## 【請求項 6】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の平均層厚  $d_1$  (nm) と、前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された前記導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚  $d_2$  (nm) と、前記第 2 の導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚  $d_3$  (nm) とが、下記式 (1) 及び (2) を満足することを特徴とする請求項 5 に記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

$$100 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 2000 \quad \dots (1)$$

$$d_1 \leq d_2 \leq d_3 \quad \dots (2)$$

30

## 【請求項 7】

シート抵抗値が  $4.0 \times 10^{10} \Omega / \square$  以下であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

## 【請求項 8】

前記第 2 の導電性酸化亜鉛薄膜層が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の導電性酸化亜鉛積層膜。

## 【請求項 9】

基板上に、下部電極と、光電変換半導体層と、バッファ層と、透光性導電層が順次積層された光電変換素子において、

前記透光性導電層が、

前記バッファ層上に成膜されてなり、

該バッファ層又は該バッファ層上に形成された非導電性の薄膜層の表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも 1 種の複数の微粒子を含む導電性酸化亜鉛微粒子層と、

該導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層とを備えたものであることを特徴とする光電変換素子。

40

## 【請求項 10】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の前記複数の微粒子の平均粒子径が、1 ~ 50 nmであることを特徴とする請求項 9 に記載の光電変換素子。

## 【請求項 11】

50

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の前記複数の微粒子が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛、アルミニウムドーパ酸化亜鉛、及びガリウムドーパ酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の導電性酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項9又は10に記載の光電変換素子。

【請求項12】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された前記導電性酸化亜鉛薄膜層が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項13】

前記導電性酸化亜鉛薄膜層からなる第1の導電性酸化亜鉛薄膜層上に、電解析出法により形成された第2の導電性酸化亜鉛薄膜層を備えたことを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の光電変換素子。

10

【請求項14】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の平均層厚  $d_1$  (nm) と、前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された前記導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚  $d_2$  (nm) と、前記第2の導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚  $d_3$  (nm) とが、下記式(1)及び(2)を満足することを特徴とする請求項13に記載の光電変換素子。

$$100 \leq d_1 + d_2 + d_3 \leq 2000 \quad \dots (1)$$

$$d_1 \leq d_2 \leq d_3 \quad \dots (2)$$

【請求項15】

前記透光性導電層のシート抵抗値が  $4.0 \times 10^{-10}$  /Ω以下であることを特徴とする請求項13又は14に記載の光電変換素子。

20

【請求項16】

前記第2の導電性酸化亜鉛薄膜層が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項17】

前記バッファ層が、Cd, Zn, Sn, Inからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属硫化物を含むことを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項18】

前記光電変換半導体層の主成分が、少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体であることを特徴とする請求項9～17のいずれかに記載の光電変換素子。

30

【請求項19】

前記光電変換半導体層の主成分が、  
Cu及びAgからなる群より選択された少なくとも1種のIb族元素と、  
Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種のIIb族元素と、  
S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種のVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることを特徴とする請求項9～18のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項20】

前記基板が、  
Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側に  $Al_2O_3$  を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、

Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側に  $Al_2O_3$  を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、

及び、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側に  $Al_2O_3$  を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板からなる群より選ばれた陽極酸化基板であることを特徴とする請求項9～19のいずれかに記載の光電変換素子。

40

50

## 【請求項 21】

請求項 9 ~ 20 のいずれかに記載の光電変換素子を備えたことを特徴とする太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、透明電極層として好適な導電性酸化亜鉛積層膜及びこれを用いた光電変換素子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

光電変換層とこれに導通する電極とを備えた光電変換素子が、太陽電池等の用途に使用されている。従来、太陽電池においては、バルクの単結晶 Si 又は多結晶 Si、あるいは薄膜のアモルファス Si を用いた Si 系太陽電池が主流であったが、Si に依存しない化合物半導体系太陽電池の研究開発がなされている。化合物半導体系太陽電池としては、GaAs 系等のバルク系と、Ib 族元素と IIIb 族元素と VIb 族元素とからなる CIS あるいは CIGS 系等の薄膜系とが知られている。CI(G)S は、一般式  $Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$  (式中、 $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 1$ ) で表される化合物半導体であり、 $x = 0$  のときが CIS 系、 $x > 0$  のときが CIGS 系である。本明細書では、CIS と CIGS とを合わせて「CI(G)S」と表記してある箇所がある。

10

## 【0003】

CI(G)S 系等の薄膜系光電変換素子においては一般に、光電変換層の光吸収面側には、バッファ層を介して透光性導電層(透明電極)が形成されている。

20

## 【0004】

透光性導電層としては、酸化亜鉛に亜鉛よりもイオン価数の高いドーパント元素を添加した導電性酸化亜鉛膜が、現在普及しているITO(酸化インジウム錫)に比して安価であり、資源的にも豊富な材料として注目されている。

## 【0005】

導電性酸化亜鉛膜の成膜方法としては、低コスト且つ大面積に製造が可能な液相法が好ましい。液相法としては、化学浴析出法(Chemical Bath Deposition 法: CBD 法)や電解析出法(電析法)等が挙げられるが、高濃度のドーパント元素を導入することができることから、導電性酸化亜鉛膜の成膜方法としては電析法が好ましい。しかしながら、電析法は、下地層を電極として機能させる必要があるため、下地層が非導電性である場合は、あらかじめ他の成膜方法により初期層を成膜した後に適用する必要がある。

30

## 【0006】

スパッタ成膜により導電性酸化亜鉛層の初期層を形成した後に、電析法により導電性酸化亜鉛膜を成膜する方法が開示されている(特許文献1, 特許文献2)。しかしながら、初期層形成においても、低コスト且つ大面積な製造が可能な液相法を用いることが好ましいため、スパッタ法等の真空成膜プロセスを用いることは好ましくない。

## 【0007】

上記した CBD 法は、非導電性下地上に酸化亜鉛膜を形成することができる方法であるため、電析法の初期層の形成法として好適である。しかしながら、酸化亜鉛はウルツ鉱型結晶であるため、CBD 法において、特定の結晶面を成長抑制させるための形態制御剤(有機分子等)などを特別に用いない場合には、結晶の c 軸方向の成長速度が速いことが多く、ロッド状に結晶成長しやすく、大きなロッド状の結晶が析出して膜とならなかつたり、なったとしても多数の微細なロッド状の結晶が立ち並んだ隙間のある膜構造となり、良好に下地を被覆することが難しい。

40

## 【0008】

結晶成長を制御して、良好に下地を被覆する酸化亜鉛膜を形成する方法として、下地上に多数の金属微粒子を付与した後に CBD 法により酸化亜鉛膜を形成する方法が提案されている。特許文献3には、下地に対して Ag イオンを含有する活性化剤で触媒化処理した

50

後、酸化亜鉛析出溶液を用いて酸化亜鉛膜を形成する方法が開示されている。例えば、特許文献1の段落0026には、下地に対してAgイオンを含有する活性化剤で触媒化処理した後、無電解法で酸化亜鉛を析出させ、さらに、このZnO析出物を陰極とし、亜鉛板を陽極として、酸化亜鉛析出溶液中で通電化処理を行い、ZnOを成長させる方法が記載されている。また同様の手法について、非特許文献1及び非特許文献2にも記載がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-20884号公報

【特許文献2】特許第3445293号公報

【特許文献3】特許第4081625号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】片山順一，「ソフト溶液プロセスで作製したZnOおよびCu<sub>2</sub>O半導体薄膜のオプトエレクトロニクスへの応用」，立命館大学博士論文（2004）。

【非特許文献2】H. Ishizaki, M. Izaki and T. Ito, Journal of The Electrochemical Society, 148, C540-C543 (2001).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1や非特許文献1，非特許文献2の方法により、最終的に電析法まで実施して成膜された導電性酸化亜鉛膜の比抵抗値は $7.8 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 程度、シート抵抗値に換算すると200 / 程度と高抵抗であり、電極層として十分な抵抗値が得られていない（抵抗値は非特許文献1より引用。）。更に、透光性導電層の下地層として金属層を用いることは、バンドギャップに影響を及ぼすため素子特性低下の要因となる可能性がある。

【0012】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、非導電性の下地上に金属層を導入することなく液相法により成膜され、且つ、非導電性の下地を良好に被覆した、電析法の初期層として好適な導電性酸化亜鉛薄膜を提供することを目的とするものである。

【0013】

本発明はまた、上記で導電性酸化亜鉛薄膜を用いて得られた低抵抗な導電性酸化亜鉛薄膜を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の導電性酸化亜鉛積層膜は、少なくとも表面が非導電性である基板上に成膜されてなり、前記表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子を含む導電性酸化亜鉛微粒子層と、該導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層とを備えたことを特徴とするものである。

【0015】

ここで、「導電性酸化亜鉛」とは、酸化亜鉛の中にホウ素やガリウム、アルミニウム等のドーパントを導入し、キャリア電子を増加させる処理を施した酸化亜鉛を意味する。

【0016】

また、ここで「少なくとも表面が非導電性である」とは、表面のシート抵抗値が $1 \times 10^{12} /$ 以上であることの意である。「少なくとも表面が非導電性である基板」とは、少なくとも表面が非導電性である、基板又は基板上に一種又は複数種の薄膜が積層された積層体を意味する。なお、後記する光電変換素子の構成要素にも「基板」が含まれるが、この「基板」は一般的な「基板」の意であり、光電変換素子において、基板上にバッファ層まで積層された積層体、あるいはその積層体の上にドーパントを含まない高抵抗窓層まで積層された積層体が、ここでいう「少なくとも表面が非導電性である基板」となる。

10

20

30

40

50

## 【0017】

また、本明細書において、「主成分」とは、含量80質量%以上の成分と定義する。

## 【0018】

ここで「微粒子」とは、平均粒子径が100nm以下である粒子を意味する。本発明の前記微粒子の平均粒子径は、1~50nmであることが好ましい。

## 【0019】

本明細書において「平均粒子径」はTEM像から求めるものとする。詳細には、十分に分散させた微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察し、撮影した微粒子画像ファイル情報に対して、(株)マウンテック社製の画像解析式粒度分布測定ソフトウェア「Mac-View」Ver.3を用いて1粒子ごとに測定を実施し、ランダムに選択した50個の微粒子について集計することで、平均粒子径を求めるものとする。粒子が非球状の場合は球相当の平均粒子径を意味するものとする。

10

## 【0020】

本発明の導電性酸化亜鉛積層膜において、前記導電性酸化亜鉛薄膜層からなる第1の導電性酸化亜鉛薄膜層上に、電解析出法により形成された第2の導電性酸化亜鉛薄膜層を備えたものであることが好ましい。

## 【0021】

また、前記複数の微粒子が、ホウ素ドーパ酸化亜鉛、アルミニウムドーパ酸化亜鉛、及びガリウムドーパ酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の導電性酸化亜鉛を主成分とするものであることが好ましい。

20

## 【0022】

また、前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層、及び/又は、前記第2の導電性酸化亜鉛薄膜層は、ホウ素ドーパ酸化亜鉛を主成分とするものであることが好ましい。

## 【0023】

前記導電性酸化亜鉛微粒子層の平均層厚 $d_1$ (nm)と、前記導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された前記導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚 $d_2$ (nm)と、前記第2の導電性酸化亜鉛薄膜層の平均層厚 $d_3$ (nm)とが、下記式(1)及び(2)を満足することが好ましい。

## 【0024】

$$100 < d_1 + d_2 + d_3 < 2000 \quad \dots (1)$$

$$d_1 < d_2 < d_3 \quad \dots (2)$$

30

本発明の導電性酸化亜鉛積層膜は、シート抵抗値を $4.0 \times 10^{10} / \Omega$ 以下の低抵抗にすることができる。

## 【0025】

本発明の光電変換素子は、基板上に、下部電極と、光電変換半導体層と、バッファ層と、透光性導電層が順次積層された光電変換素子において、

前記透光性導電層が、前記バッファ層上に成膜されてなり、

該バッファ層又は該バッファ層上に形成された非導電性の薄膜層の表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子を含む導電性酸化亜鉛微粒子層と、

40

該導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層とを備えたものであることを特徴とするものである。すなわち、本発明の光電変換素子において、前記透光性導電層は、上記本発明の導電性酸化亜鉛積層膜である。

## 【0026】

本明細書において、「透光性」とは、太陽光の透過率が70%以上であることを意味する。

## 【0027】

本発明の光電変換素子において、前記バッファ層は、Cd, Zn, Sn, Inからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属硫化物を含むことが好ましい。

50

## 【0028】

また、本発明の光電変換素子としては、前記光電変換半導体層の主成分が、少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体である場合に好適に適用することができる。カルコパイライト構造の化合物半導体としては、Cu及びAgからなる群より選択された少なくとも1種のIb族元素と、Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種のIIIb族元素と、S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種のVIb族元素とからなる化合物半導体が挙げられる。

## 【0029】

また、本発明の光電変換素子において、前記基板は、Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、

及び、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板からなる群より選ばれた陽極酸化基板を好ましく用いることができる。

## 【発明の効果】

## 【0030】

本発明の導電性酸化亜鉛積層膜は、少なくとも表面が非導電性である基板上に成膜されてなり、導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子を含む導電性酸化亜鉛微粒子層と、この微粒子層を下地として形成された導電性酸化亜鉛薄膜層を備えた構成としている。かかる構成の導電性酸化亜鉛薄膜は、表面が非導電性である基板上に、金属層を導入することなく液相法により成膜することができ、且つ、下地を良好に被覆したものとなる。従って、本発明によれば、最上面に絶縁膜などの非導電性の層を備えた積層体等の表面が非導電性である基板上にも、電析法により、透光性導電層（透明電極）として好適な低抵抗な導電性酸化亜鉛薄膜層を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0031】

【図1】本発明に係る一実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の構成を示す概略断面図

【図2】本発明に係る一実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法を示す概略断面図

【図3】本発明に係る一実施形態の光電変換素子の構成を示す概略断面図

【図4】本発明に係る一実施形態の光電変換素子の製造方法を示す概略断面図

【図5】陽極酸化基板の構成を示す概略断面図

【図6】陽極酸化基板の製造方法を示す斜視図

## 【発明を実施するための形態】

## 【0032】

## 「導電性酸化亜鉛積層膜」

図面を参照して本発明に係る一実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜について説明する。図1は本実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の構成を示す概略断面図、図2(a)~(d)は、図1の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法の一例を示す概略断面図である。視認しやすくするため、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

## 【0033】

本実施形態では、導電性酸化亜鉛を主成分とする各層を積層して製造することから、導電性酸化亜鉛薄膜を「積層膜」としている。本発明において、積層されている各層は全て導電性酸化亜鉛を主成分とするものであり、各層はその下地層を結晶成長の起点として成膜されるため、その層境界は認識できない場合もある。本発明では、各層の境界の有無に関わらず、製造する膜を「積層膜」と記すが、その主成分及び膜厚を考慮すると一つの薄膜としてみなすことができる。

## 【0034】

図示されるように、導電性酸化亜鉛積層膜1は、少なくとも表面が非導電性である基板

10上に成膜されてなり、その表面に形成された導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子11pを含む導電性酸化亜鉛微粒子層11と、導電性酸化亜鉛微粒子層11上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層12とを備えている。

【0035】

導電性酸化亜鉛積層膜1は、図2(a)~(d)に示されるように、少なくとも表面が非導電性である基板10を用意し(図2(a))、その表面に、複数の導電性酸化亜鉛微粒子11pを含む下地層11を塗布法により形成し(図2(b))、下地層11上に、導電性酸化亜鉛薄膜層12を化学浴析出法(CBD法)により形成する(図2(c))ことができる。

【0036】

「背景技術」の項において既に述べたように、下地が非導電性である場合は、下地上に直接CBD法により酸化亜鉛層を成膜しようとしても、結晶成長を良好に制御できず、大きな結晶が析出して、下地を良好に被覆する膜とすることが難しい。

【0037】

「CBD法」とは、一般式  $[M(L)_i]^{m+} M^{n+} + iL$  (式中、M:金属元素、L:配位子、m, n, i:正数を各々示す。)で表されるような平衡によって過飽和条件となる濃度とpHを有する金属イオン溶液を反応液として用い、金属イオンMの錯体を形成させることで、安定した環境で適度な速度で基板上に結晶を析出させる方法である。基板上にCBD法により複数の微粒子を析出する方法としては、例えばPhysical Chemistry Chemical Physics, 9, 2181-2196 (2007). 等に記載の方法が挙げられる。

【0038】

基板上に直接CBD法でZnOを形成すると、核発生の密度が十分でなく下地を良好に被覆する膜が形成できないことがある。これは初期に発生する核の数が少ないという現象に起因する。つまり、初期核の状態がその後成長する酸化亜鉛薄膜の組織に極めて大きな影響を及ぼすと考えられている。従って、その下地表面における初期核又は初期核形成の触媒となりうる物質の有無及びその面内密度が重要となる

特許文献3の方法では、導電性の優れた金属微粒子層を、触媒化処理により非導電性基板上に形成した後に導電性酸化亜鉛薄膜を成膜している。しかしながら、触媒化処理では、金属微粒子層中に金属微粒子を密に配置することが難しく、CBD法による成膜における結晶成長の起点を十分に得ることが難しいと本発明者は推察している。

【0039】

上記したように、本実施形態では、CBD法による導電性酸化亜鉛薄膜層の成膜に先立ち、導電性酸化亜鉛を主成分とする微粒子(以下、導電性酸化亜鉛微粒子とする。)を含む下地層を塗布法により形成する。必ずしも明らかではないが、後記実施例で示されるように、本実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法により、金属酸化物層の結晶成長を良好に制御することができ、下地をほぼ隙間なく被覆する導電性酸化亜鉛薄膜層を形成することができることから、この下地層の導電性酸化亜鉛微粒子は、結晶成長の起点となる初期核、あるいは結晶成長の触媒として機能しており、また、下地層中の微粒子の密度も、良好な導電性酸化亜鉛薄膜層を形成するに十分な密度であると考えられる。

【0040】

また、この微粒子層は、反応液中の自発的な核生成の促進等の機能を有する場合もあると本発明者は考えている。

【0041】

更に、光電変換素子の透光性導電層として適用する場合には、バッファ層、窓層とのバンドギャップの関係から、下地層には、できるだけバンドギャップに影響を与えない材料を用いることが好ましい。光電変換素子の構成膜等の用途の場合、透光性導電層のバンドギャップ値 < 下地層のバンドギャップ値 > 窓層のバンドギャップ値 > バッファ層のバンドギャップ値とする必要があり、透光性導電層のバンドギャップ値と下地層のバンドギャップ値との差は0~0.15eV程度であることが好ましい。従って、透光性導電層と同じ金属酸化物により構成された微粒子により構成される塗布膜を下地層としている本発明で

10

20

30

40

50

は、バンドギャップの差を上記範囲内とすることができるので好ましい。

【0042】

更に、塗布法による成膜は大がかりな成膜装置等を必要とせず、プロセスも容易であり、コスト面でも優れている。

【0043】

以下に、本実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法について詳細に説明する。

【0044】

本実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法において、まず、少なくとも表面が非導電性である基板10を用意する(図2(a))。基板10としては、少なくとも表面が非導電性であれば特に制限されない。図2(a)に示されるように、基板自体が非導電性であるガラス基板や樹脂基板等を用いてもよいし、基板上に様々な導電性を有する複数の層が成膜された積層体を基板として用いてもよい。

10

【0045】

次に、図2(b)に示されるように、基板10上に、導電性酸化亜鉛を主成分とする複数の微粒子11pが含まれた下地層11を塗布法により成膜する。

【0046】

塗布法に用いる塗布液としては、微粒子11pが分散媒中にできるだけ密に分散されて含まれるものが好ましい。分散媒は特に制限されず、水、各種アルコール、メトキシプロピルアセテート、及びトルエン等の溶媒が挙げられる。分散媒は、基板表面との親和性等を考慮して選択することができるので、非導電性を有する種々の表面に対応することができる。例えば、薄膜太陽電池の窓層( $i\text{-ZnO}$ )やバッファ層( $\text{Zn(S, O, OH)}$ )等が表面に形成されたものの上にも、それぞれの表面との親和性を考慮した分散媒を用いることにより、容易に形成することができる。

20

【0047】

特に制約のない場合には、溶媒としては環境負荷が大きいことから水やアルコールが好ましい。

【0048】

塗布液中の微粒子濃度(固形分濃度)は特に制限されず、1~50質量%が好ましい。

導電性酸化亜鉛微粒子11pとしては、導電性酸化亜鉛を主成分とする微粒子であれば特に制限されないが、ホウ素ドーパド酸化亜鉛、アルミニウムドーパド酸化亜鉛、及びガリウムドーパド酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の導電性酸化亜鉛を主成分とするものであることが好ましい。

30

【0049】

導電性酸化亜鉛微粒子の形状は特に制限されず、例えば、ロッド状、平板状、及び球状等が挙げられる。後工程のCBD法において、導電性酸化亜鉛薄膜の結晶成長が基板全体で均一に進むことから、下地層中の複数の微粒子の形状及び大きさはばらつきが小さい方が好ましい。

複数の導電性酸化亜鉛微粒子11pの平均粒子径は特に制限されず、用途等に応じて決まる積層膜の全体厚みを超えないサイズであればよい。下地層11をなす導電性酸化亜鉛微粒子11pの平均粒子径は、結晶成長の核あるいは触媒等としての機能を十分に発現するサイズ以上でなるべく小さいことが好ましい。後工程のCBD法による結晶成長を良好に制御できることから、複数の導電性酸化亜鉛微粒子11pの平均粒子径は、2~50nmであることが好ましい。複数の微粒子の平均粒子径はより好ましくは2~40nmである。

40

【0050】

基板10上に付与する複数の導電性酸化亜鉛微粒子11pの密度は特に制限されないが、既に述べたように、下地層11中の微粒子の密度は、高い方が好ましい。下地層11中の導電性酸化亜鉛微粒子11pの密度が小さすぎると、結晶成長の核及び/又は触媒等としての機能が十分に発現しない恐れがある。後記実施例に示すように、基板10全体を覆

50

うように複数の導電性酸化亜鉛微粒子 11p を付与することが好ましい。

【0051】

後記実施例においても記載されているが、塗布液としては、既に市販されているハクスイテック社製導電性酸化亜鉛 P a z e t G K - 40 分散液（ガリウムドープ酸化亜鉛，分散媒 I P A（2 - プロパノール），平均粒子径 20 ~ 40 nm）等を直接、又は希釈して使用することができる。

【0052】

塗布液の付与方法は特に制限されず、基板 10 を微粒子分散液中に浸漬する浸漬法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、及びスピコーティング法等が挙げられる。

基板 10 上に微粒子分散液を付与した後、溶媒を除去する工程を経て、下地層を形成することができる。この際、必要に応じて加熱処理を実施することができる。

【0053】

基板 10 上に、微粒子分散液を加熱処理して得られた乾燥状態の複数の導電性酸化亜鉛微粒子 11p を直接塗布して、下地層 11 を形成することもできる。

【0054】

下地層 11 の膜厚は特に制限されず、後工程の CBD 法により導電性酸化亜鉛薄膜層 12 の結晶成長を良好に制御できることから、2 nm ~ 1 μm であることが好ましい。基板 10 全体に均一に反応が進むことから、下地層 11 の膜厚は面内ばらつきが小さい方が好ましい。

【0055】

次に、図 2（c）に示されるように、下地層 11 上に CBD 法により導電性酸化亜鉛薄膜層 12 を成膜する。

CBD 法により形成される導電性酸化亜鉛薄膜層 12 としては特に制限されないが、ホウ素ドープ酸化亜鉛を主成分とするものであることが好ましい。

【0056】

CBD 法において用いる反応液は、亜鉛イオンと、硝酸イオンと、1 種又は 2 種以上のアミン系ボラン化合物（還元剤）を含むことが好ましい。アミン系ボラン化合物としては、ジメチルアミンボラン、及びトリメチルアミンボラン等が挙げられ、中でも、ジメチルアミンボランを含むことがより好ましい。反応液としては例えば、硝酸亜鉛とジメチルアミンボランとを含む液が挙げられる。

【0057】

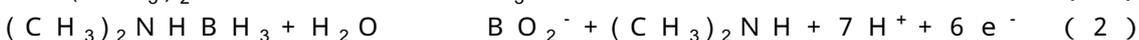
亜鉛イオンと硝酸イオンとジメチルアミンボラン等のアミン系ボラン化合物を含む反応液を用いる場合の反応条件は特に制限されないが、上記亜鉛イオンと還元剤から生成される錯体とが共存する反応過程を含むことが好ましい。

【0058】

反応温度は 40 ~ 95 °C が好ましく、50 ~ 85 °C が特に好ましい。反応時間は反応温度にもよるが、5 分 ~ 72 時間が好ましく、15 分 ~ 24 時間がより好ましい。pH 条件は下地層 11 の少なくとも一部が反応液により溶解せずに残存する条件であればよい。亜鉛イオンと硝酸イオンとジメチルアミンボラン等のアミン系ボラン化合物を用いる場合、反応開始から反応終了までの pH を 3.0 ~ 8.0 の範囲内として ZnO 等の金属酸化物層を形成することができる。

【0059】

硝酸亜鉛とジメチルアミンボランとを用いた反応液における主な反応経路は以下のように考えられている。



10

20

30

40

50

## 【0060】

上記反応では、ZnOの溶解度が低いpH条件で反応を実施することが好ましい。pHと反応液中に存在する各種Zn含有イオンの種類とその溶解度との関係は、Journal of Materials Chemistry, 12, 3773-3778 (2002). のFig. 7等に記載されている。上記反応では、pH3.0~8.0の範囲内におけるZnOの溶解度が小さく、反応が良好に進行する。換言すれば、上記反応では、強酸あるいは強アルカリ条件ではない穏やかなpH条件で良好に反応が進むため、基板等への影響が少なく、好ましい。

## 【0061】

亜鉛イオンと硝酸イオンとジメチルアミンボラン等のアミン系ボラン化合物を含む反応液には、必須成分以外の任意の成分を含むことができる。かかる系の反応液は、水系でよく、反応温度も高温を必要とせず、穏やかなpH条件でよいので、環境負荷が小さく、好ましい。

10

## 【0062】

以上のようにして、複数の導電性酸化亜鉛微粒子11pを含む下地層11を形成し、下地層11上にCBD法により導電性酸化亜鉛薄膜層12を形成することにより、下地層11がほぼ隙間なく導電性酸化亜鉛薄膜層12により被覆された導電性酸化亜鉛積層膜1を形成することができる(後記実施例を参照)。

## 【0063】

後記実施例において示されるように、導電性酸化亜鉛積層膜1は、下地層を良好に被覆したシート抵抗値が $4.0 \times 10^{10}$  / 以下の低抵抗なものとなる。

20

## 【0064】

上記したように、下地層11と、導電性酸化亜鉛薄膜層12との積層体である導電性酸化亜鉛積層膜1は、電析法(電析法)により導電性酸化亜鉛薄膜層13を成膜する初期層として好適な膜となる。CBD法は、無電解法であることから、それにより成膜可能な導電性酸化亜鉛薄膜の導電性には限度がある。従って、光電変換素子の透光性導電層等に利用可能な高い導電性を有する、すなわち、低抵抗な導電性酸化亜鉛薄膜を得るためには、導電性酸化亜鉛積層膜1を下地(初期層)として、電析法により更に低抵抗な導電性酸化亜鉛薄膜層13を成膜することが好ましい(図2(d))。

## 【0065】

透光性導電層として利用する場合、導電性酸化亜鉛膜の透明性は、表面や内部のポアや内在する欠陥の量に大きく影響されることが知られている。既に述べたように、導電性酸化亜鉛積層膜1の表面には、下地層11はほとんど露出されずに良好に被覆されている。従って、導電性酸化亜鉛積層膜1を下地(初期層)として電析法により成膜することにより、低抵抗、且つ、抵抗値の面内均一性が良好であり、光電変換素子の透光性導電層として好適な導電性酸化亜鉛積層膜2を形成することができる。

30

## 【0066】

導電性酸化亜鉛薄膜層13としては、低抵抗な導電性酸化亜鉛を主成分とするものが好ましい。かかる低抵抗な導電性酸化亜鉛としては、導電性酸化亜鉛薄膜層12と同様、ホウ素ドープ酸化亜鉛が好ましい。

## 【0067】

導電性酸化亜鉛薄膜層13の成膜において、電析法の反応液は、上記CBD法で用いた反応液と同様の反応液を好ましく用いることができる。

40

## 【0068】

電析法の好ましい構成としては、後記実施例2に示されるように、CBD法により導電性酸化亜鉛薄膜層が形成された基板を作用極とし、対極として亜鉛板、参照電極として銀/塩化銀電極を用い、参照電極を飽和KCl溶液中に浸漬させ、塩橋にて反応液につないで通電化処理を行う方法等が挙げられる。通電化処理後、基板を取り出して、これを室温乾燥させることにより、第2の導電性酸化亜鉛薄膜層13を形成することができる。

## 【0069】

反応温度は25~95 が好ましく、40 ~ 90 がさらに好ましい。反応温度が9

50

5 を超えると水を溶媒とする場合、溶媒が蒸発してしまうため好ましくない。逆に反応温度が25 未満となると反応速度が遅くなったりする場合がある。反応時間は反応温度にもよるが、1~60分が好ましく、1~30分がより好ましい。電析においては、1 cm<sup>2</sup>あたり0.5~5クーロンの通電化処理を行うことが好ましい。

【0070】

「背景技術」の項において述べたように、電析法により形成された導電性酸化亜鉛薄膜は、ドーパントの高濃度ドーブが可能となることから、導電性酸化亜鉛微粒子層11の平均層厚をd1 (nm)とし、導電性酸化亜鉛微粒子層上に形成された導電性酸化亜鉛薄膜層12の平均層厚をd2 (nm)とし、第2の導電性酸化亜鉛薄膜層13の平均層厚をd3 (nm)とした場合、下記式(1)及び(2)を満足する構成とすることにより、低抵抗であり、後記する光電変換素子の透光性導電層として好適な、導電性酸化亜鉛積層膜2とすることができる。

10

【0071】

$$100 \leq d1 + d2 + d3 \leq 2000 \quad \dots (1)$$

$$d1 \leq d2 \leq d3 \quad \dots (2)$$

後記実施例表1において示されるように、導電性酸化亜鉛積層膜2としては、良好な透光性を有し、シート抵抗値100 Ω/□の低抵抗化なものが得られている。

【0072】

以上述べたように、導電性酸化亜鉛積層膜1は、少なくとも表面が非導電性である基板10上に成膜されてなり、導電性酸化亜鉛を主成分とする少なくとも1種の複数の微粒子11pを含む導電性酸化亜鉛微粒子層11と、この微粒子層11を下地として形成された導電性酸化亜鉛薄膜層12を備えた構成としている。かかる構成の導電性酸化亜鉛薄膜(積層膜)2は、表面が非導電性である基板上に、金属層を導入することなく液相法により成膜することができ、且つ、下地を良好に被覆したものとなる。従って、本発明によれば、最上面に絶縁膜などの非導電性の層を備えた積層体等の表面が非導電性である基板上にも、電析法により、透光性導電層(透明電極)として好適な低抵抗な導電性酸化亜鉛薄膜(積層膜)2を形成することができる。

20

【0073】

「光電変換素子」

図面を参照して、本発明に係る一実施形態の光電変換素子について説明する。図3は、本実施形態の光電変換素子(太陽電池)の構成を示す概略断面図、図4(a)~(e)は、図3の光電変換素子の製造方法を示す概略断面図である。視認しやすくするため、各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

30

【0074】

光電変換素子(太陽電池)3は、図3に示されるように、基板110上に、下部電極120と光吸収により正孔・電子対を発生する光変換半導体層130と、バッファ層140と、保護層(窓層)150上に、上記実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜1又は2からなる透光性導電層と、上部電極20との積層構造を有している。

【0075】

図3において、上記実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜1の、少なくとも表面が非導電性である基板10が、基板110上に、下部電極120と、光吸収により正孔・電子対を発生する光電変換半導体層130と、バッファ層140と、保護層(窓層)150とが積層された積層体基板10である。以下に積層体基板110の構成について説明する。

40

【0076】

(基板)

積層体基板10において、基板110としては特に制限されず、ガラス基板、表面に絶縁膜が成膜されたステンレス等の金属基板、Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化

50

基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、及びポリイミド等の樹脂基板等が挙げられる。

【0077】

連続工程による生産が可能であることから、表面に絶縁膜が成膜された金属基板、陽極酸化基板、及び樹脂基板等の可撓性基板が好ましい。

【0078】

熱膨張係数、耐熱性、及び基板の絶縁性を考慮すれば、Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複 10  
合された複合基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、及びFeを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側に $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板からなる群より選ばれた陽極酸化基板が特に好ましい。

【0079】

図5は、陽極酸化基板110の構成を示す概略断面図である。

陽極酸化基板110はAlを主成分とするAl基材101の少なくとも一方の面側を陽極酸化して得られた基板である。基板110は、図5の左図に示すように、Al基材101の両面側に陽極酸化膜102が形成されたものでもよいし、図5の右図に示すように、 20  
Al基材101の片面側に陽極酸化膜102が形成されたものでもよい。陽極酸化膜102は $Al_2O_3$ を主成分とする膜である。

【0080】

デバイスの製造過程において、Alと $Al_2O_3$ との熱膨張係数差に起因した基板の反り、及びこれによる膜剥がれ等を抑制するには、図5の左図に示すようにAl基材101の両面側に陽極酸化膜102が形成されたものが好ましい。

【0081】

陽極酸化は、必要に応じて洗浄処理・研磨平滑化処理等が施されたAl基材101を陽極とし陰極と共に電解質に浸漬させ、陽極陰極間に電圧を印加することで実施できる。陰極としてはカーボンやアルミニウム等が使用される。電解質としては制限されず、硫酸、 30  
リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、及びアミドスルホン酸等の酸を、1種又は2種以上含む酸性電解液が好ましく用いられる。

【0082】

陽極酸化条件は使用する電解質の種類にもより特に制限されない。条件としては例えば、電解質濃度1~80質量%、液温5~70、電流密度0.005~0.60A/cm<sup>2</sup>、電圧1~200V、電解時間3~500分の範囲にあれば適当である。

【0083】

電解質としては、硫酸、リン酸、シュウ酸、若しくはこれらの混合液が好ましい。かかる電解質を用いる場合、電解質濃度4~30質量%、液温10~30、電流密度0.05~0.30A/cm<sup>2</sup>、及び電圧30~150Vが好ましい。 40

【0084】

図5に示すように、Alを主成分とするAl基材101を陽極酸化すると、表面101sから該面に対して略垂直方向に酸化反応が進行し、 $Al_2O_3$ を主成分とする陽極酸化膜102が生成される。陽極酸化により生成される陽極酸化膜102は、多数の平面視略正六角形状の微細柱状体102aが隙間なく配列した構造を有するものとなる。各微細柱状体102aの略中心部には、表面101sから深さ方向に略ストレートに延びる微細孔102bが開孔され、各微細柱状体102aの底面は丸みを帯びた形状となる。通常、微細柱状体102aの底部には微細孔102bのないバリア層が形成される。陽極酸化条件を工夫すれば、微細孔102bのない陽極酸化膜102を形成することもできる。

【0085】

10

20

30

40

50

Al 基材 101 及び陽極酸化膜 102 の厚みは特に制限されない。基板 110 の機械的強度及び薄型軽量化等を考慮すれば、陽極酸化前の Al 基材 101 の厚みは例えば 0.05 ~ 0.6 mm が好ましく、0.1 ~ 0.3 mm がより好ましい。基板の絶縁性、機械的強度、及び薄型軽量化を考慮すれば、陽極酸化膜 102 の厚みは例えば 0.1 ~ 100 μm が好ましい。

【0086】

(下部電極)

下部電極(裏面電極)120の主成分としては特に制限されず、Mo, Cr, W, 及びこれらの組み合わせが好ましく、Moが特に好ましい。下部電極(裏面電極)120の膜厚は制限されず、200 ~ 1000 nm 程度が好ましい。

10

【0087】

(光電変換層)

光電変換層130の主成分としては特に制限されず、高光電変換効率を得られることから、少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体である場合に好適に適用することができる。カルコパイライト構造の化合物半導体としては、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることがより好ましい。

【0088】

光電変換層130の主成分としては、

Cu及びAgからなる群より選択された少なくとも1種のIb族元素と、

Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種のIIIb族元素と、

S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種のVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることが好ましい。

20

【0089】

上記化合物半導体としては、

$CuAlS_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuInS_2$ ,

$CuAlSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,

$AgAlS_2$ ,  $AgGaS_2$ ,  $AgInS_2$ ,

$AgAlSe_2$ ,  $AgGaSe_2$ ,  $AgInSe_2$ ,

$AgAlTe_2$ ,  $AgGaTe_2$ ,  $AgInTe_2$ ,

$Cu(In, Al)Se_2$ ,  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ ,

$Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$  (式中、 $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 1$ ) (CI(G)S),

$Ag(In, Ga)Se_2$ , 及び  $Ag(In, Ga)(S, Se)_2$  等が挙げられる。

30

【0090】

光電変換層130の膜厚は特に制限されず、1.0 ~ 3.0 μm が好ましく、1.5 ~ 2.0 μm が特に好ましい。

【0091】

(バッファ層、窓層)

バッファ層140は、(1)光生成キャリアの再結合の防止、(2)バンド不連続の整合、(3)格子整合、及び(4)光電変換層の表面凹凸のカバレッジ等を目的として、設けられる層である。

バッファ層140としては特に制限されないが、Cd, Zn, Sn, Inからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属硫化物を含むことが好ましい。)かかるバッファ層140はCBD法により形成することが好ましい。

40

【0092】

バッファ層140の膜厚は特に制限されず、10 nm ~ 2 μm が好ましく、15 ~ 200 nm がより好ましい。

【0093】

窓層(保護層)150は、光を取り込む中間層である。窓層150としては、光を取り込む透光性を有していれば特に制限されないが、その組成としてはバンドギャップを考慮

50

すれば、 $i\text{-ZnO}$ 等が好ましい。窓層150の膜厚は特に制限されず、 $10\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 200\text{nm}$ がより好ましい。窓層150は必須ではなく、窓層150のない光電変換素子もある。

積層体基板10は上記のように構成されている。

#### 【0094】

透光性導電層(透明電極)2は、光を取り込むと共に、下部電極120と対になって、光電変換層130で生成された電流が流れる電極として機能する層である。

#### 【0095】

本実施形態において、透光性導電層2が、上記実施形態の導電性酸化亜鉛積層膜である(図4(b)~図4(d))。透光性導電層2としては、導電性酸化亜鉛微粒子層11と、導電性酸化亜鉛薄膜層12と、導電性酸化亜鉛薄膜層13とからなる積層膜2が低抵抗であり好適であるが、導電性酸化亜鉛微粒子層11と、導電性酸化亜鉛薄膜層12とからなる積層膜1としてもよい。

10

#### 【0096】

既に述べたように、上記本発明の導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法は、穏やかなpH条件で反応を行うことができるので、基板等にダメージを与える恐れがない。本実施形態で用いている陽極酸化基板110は、耐酸性及び耐アルカリ性が高くないが、上記本発明導電性酸化亜鉛積層膜の製造方法では穏やかなpH条件で反応を行うことができるので、かかる基板を用いる場合も基板にダメージを与える恐れがなく、高品質な光電変換素子を提供することができる。従って、本発明によれば、環境負荷が小さく、積層体基板10へのダメージが少なく、透光性に優れ、導電性にすぐれた透明電極2を形成することができる。

20

#### 【0097】

最後に図4(e)に示されるように、上部電極(グリッド電極)20をパターン形成する。上部電極20の主成分としては特に制限されず、Al等が挙げられる。上部電極20膜厚は特に制限されず、 $0.1 \sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0098】

本実施形態の光電変換素子3は、以上のようにして製造することができる。

光電変換素子3は、太陽電池等に好ましく使用することができる。光電変換素子3に対して必要に応じて、カバーガラス、保護フィルム等を取り付けて、太陽電池とすることができる。

30

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、適宜設計変更可能である。

#### 【実施例】

#### 【0099】

本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

#### 【0100】

<基板>

基板として、下記の基板1を用意した。

基板1：ガラス基板「松浪硝子工業株式会社製、マイクロスライドガラス 白フチ磨 No.2 S1112」。

40

#### 【0101】

<導電性酸化亜鉛微粒子の分散液A>

ハクスイテック社製導電性酸化亜鉛Pazet GK-40分散液(ガリウムドープ酸化亜鉛,分散媒IPA(2-プロパノール),平均粒子径 $20 \sim 40\text{nm}$ ,固形分20質量%)を用意した。

#### 【0102】

<酸化亜鉛微粒子の分散液B>

ノンドープZnO微粒子の分散液Bとして、ピクケミー社製酸化亜鉛分散液(商品名「NANOBYK-3840」、分散媒：水)を用意した。用いた分散液の特性は以下の

50

通りである。

ロッド状微粒子であり、球相当の平均粒子径 = 40 nm、固形分 22 質量%。

【0103】

< 金属微粒子を付与する前処理 >

1 g/L の  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と 1 mL/L の 37%  $\text{HCl}$  を混合した溶液に基板を浸漬した後、0.1 g/L の  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と 0.1 mol/L の 37%  $\text{HCl}$  を混合した溶液に浸漬処理し、乾燥させた。

【0104】

< 反応液 X (硝酸亜鉛 - ジメチルアミンボラン (DMAB) >

CBD法において用いる反応液 X として、0.20 M の  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液と 0.10 M の DMAB 水溶液とを同体積で混合し、15 分以上攪拌を行って反応液 X を調製した (pH は 5.5 程度)。

10

【0105】

< 反応液 Y (硝酸亜鉛 - ジメチルアミンボラン (DMAB) >

電析法において用いる反応液 Y として、0.10 M の  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液と 0.10 M の DMAB 水溶液とを同体積で混合し、15 分以上攪拌を行って反応液 Y を調製した (pH は 5.8 程度)。

【0106】

(実施例 1)

基板 1 上に上記導電性酸化亜鉛微粒子の分散液 A をスピンコート法 (回転数: 1000 rpm、回転時間: 30 秒) により塗布し、その後室温乾燥して、導電性酸化亜鉛微粒子層を形成した。

20

次に、上記導電性酸化亜鉛微粒子層上に、CBD法により  $\text{ZnO}$  層を成長させた。具体的には、85 に調温した反応液 X 50 mL 中に導電性酸化亜鉛微粒子層を形成した基板を 24 時間浸漬させた後、基板を取り出して、これを室温乾燥させて、導電性酸化亜鉛薄膜層を形成した。反応液 X の反応開始前の pH は 5.43、反応終了後の pH は 6.26 であった。

【0107】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして基板 1 上に導電性酸化亜鉛薄膜層を CBD法に形成した後、更に反応液 Y を用いて電析法により第 2 の導電性酸化亜鉛薄膜層を形成した。電析法において、CBD法により導電性酸化亜鉛薄膜層が形成された基板を作用極とし、対極として亜鉛板、参照電極として銀 / 塩化銀電極を用いた。

30

【0108】

参照電極を飽和  $\text{KCl}$  溶液中に浸漬させ、塩橋にて 60 に調温した反応液 Y につなぎ、30 分間、 $1 \text{ cm}^2$  あたり 4 クーロンの通電化処理を行った。その後、基板を取り出して、これを室温乾燥させて、第 2 の導電性酸化亜鉛薄膜層を形成した。

【0109】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして導電性亜鉛薄膜層を形成した。この際、分散液 A は 10 倍に希釈し、実施例 1 と同様の条件でスピンコート法により塗布した。

40

【0110】

(比較例 1)

CBD法による導電性酸化亜鉛薄膜の形成を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして導電性亜鉛薄膜層を形成した。

【0111】

(比較例 2)

分散液 A のかわりに、分散液 B を用いた以外は実施例 1 と同様にして導電性酸化亜鉛薄膜層を形成した。その結果、シート抵抗を測定できる導電性亜鉛薄膜層を形成することはできたが、下地層を一様に被覆する層にはならなかった。

50

## 【 0 1 1 2 】

( 比較例 3 )

基板 1 上に、前処理により金属微粒子を付与した。次に上記金属微粒子上に C B D 法により導電性酸化亜鉛薄膜層を形成した。C B D 法の条件は実施例 1 と同様にした。

## 【 0 1 1 3 】

各例における主な製造条件とシート抵抗値の測定結果を表 1 に示す。シート抵抗値の評価は、三菱化学社製、高抵抗率計ハイレスタ - I P ( M C P - H T 2 6 0 ) もしくは低抵抗率計ロレスタ - G P ( M C P - T 6 1 0 ) を使用して測定した。

表 1 に示されるように、本発明の有効性が確認された。

## 【 0 1 1 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第 1 層	ZnO:Ga 微粒子	ZnO:Ga 微粒子	ZnO:Ga 微粒子	ZnO:Ga 微粒子	ノンドープ ZnO 微粒子	金属微粒子
下地層の層厚 (nm)	120	120	80	120	190	20
1 次粒子径の平均値 (nm)	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	1~5
CBD法により形成された 導電性酸化亜鉛薄膜の種類	ZnO:B	ZnO:B	ZnO:B	-	ZnO:B	ZnO:B
CBD法により形成された 導電性酸化亜鉛薄膜の膜厚 (nm)	480	480	200	-	130	190
電解析出法により形成された 導電性酸化亜鉛薄膜の種類	-	ZnO:B	-	-	-	-
電解析出法により形成された 導電性酸化亜鉛薄膜の膜厚	-	1000	-	-	-	-
積層膜の膜厚 (nm)	600	1600	280	120	320	210
シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$5.6 \times 10^7$	$1.0 \times 10^2$	$9.0 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{11}$	$3.4 \times 10^{11}$	$7.8 \times 10^{10}$

【 0 1 1 5 】

本発明の積層膜及びその製造方法は、太陽電池、及び赤外センサ等に使用される光電変換素子等の用途に好ましく適用できる。

【 符号の説明 】

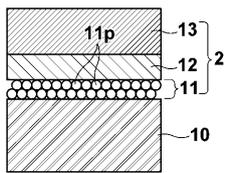
【 0 1 1 6 】

- 1, 2 導電性酸化亜鉛積層膜（透光性導電層）（透明電極）
- 3 光電変換素子（太陽電池）
- 10 少なくとも表面が非導電性を有する基板
- 11 下地層（導電性酸化亜鉛微粒子層）
- 11p 導電性酸化亜鉛微粒子
- 12 （C B D法により形成された）導電性酸化亜鉛薄膜層（第1の導電性酸化亜鉛薄膜層）
- 13 第2の導電性酸化亜鉛薄膜層
- 101 A1機材
- 102 陽極酸化膜
- 110 基板
- 120 下部電極（裏面電極）
- 130 光電変換半導体層
- 140 バッファ層
- 150 窓層（保護層）

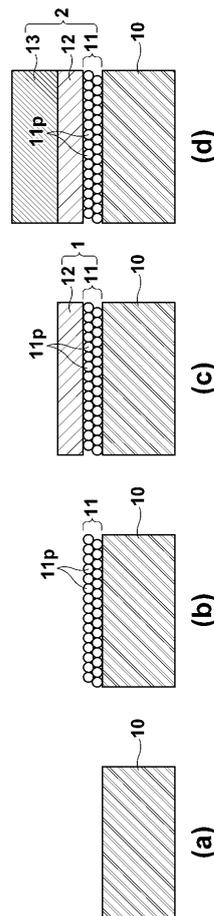
10

20

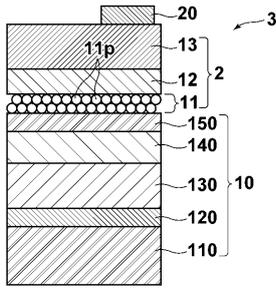
【 図 1 】



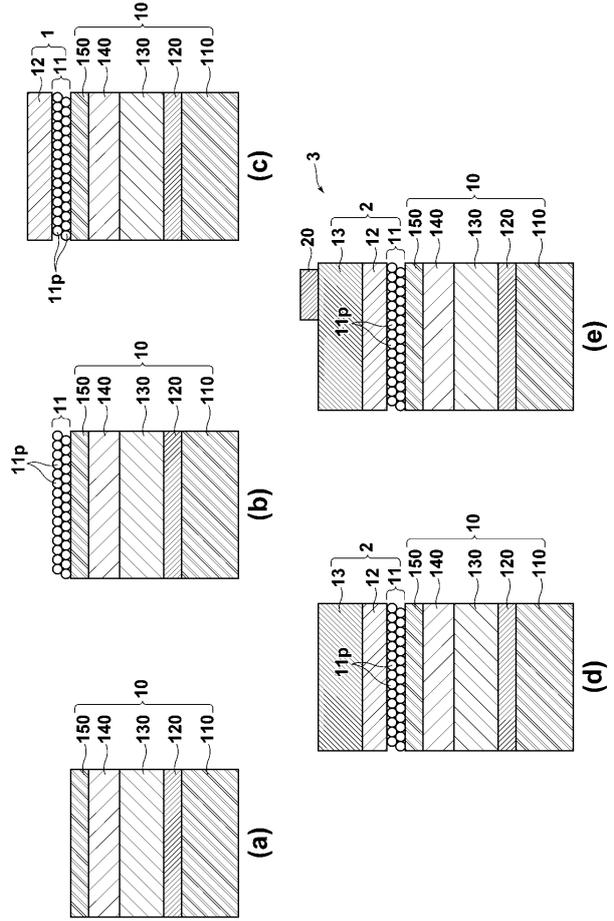
【 図 2 】



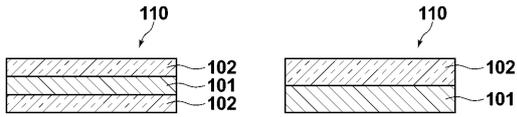
【 図 3 】



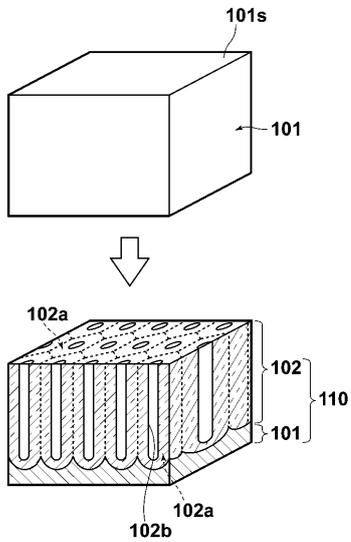
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F151 AA10 CB27 FA02 FA06 FA17 GA03 JA03