

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 282897

(P 2 0 0 3 - 2 8 2 8 9 7 A)

(43)公開日 平成15年10月3日(2003.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
H01L 31/04

識別記号

F I
H01L 31/04

テ-マコード (参考)
E 5F051

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002 - 78051 (P 2002 - 78051)

(22)出願日 平成14年 3 月20日(2002.3.20)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 小林 光

京都府京都市東山区本町 9 丁目106番地

(72)発明者 秋本 克洋

茨城県つくば市吾妻 3 丁目19 - 1 - 1 - 40
4

(74)代理人 100085464

弁理士 野口 繁雄

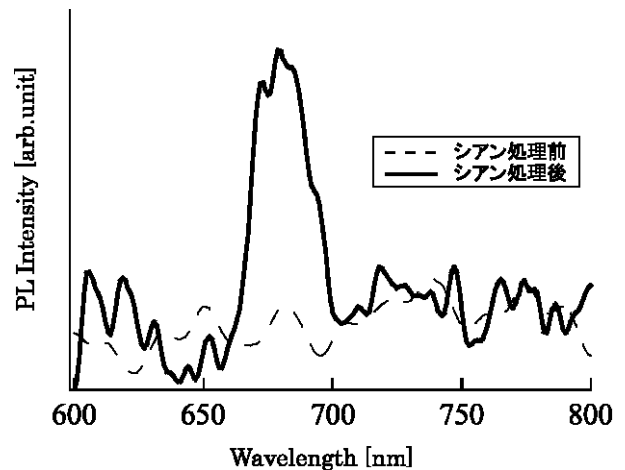
F タ-ム(参考) 5F051 AA07 CB15 CB30 DA05 FA02
GA02

(54)【発明の名称】 C u 2 O 薄膜及び太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡便な方法によって C u 2 O 薄膜の欠陥準位を低減する。

【解決手段】 洗浄したガラス基板上に反応性スパッタ法によって膜厚約 1 μ m の C u 2 O 薄膜を作製した。この C u 2 O 薄膜を形成した基板をクラウンエーテルシアン溶液に 2 分間浸漬して C u 2 O 薄膜にシアン処理を施した。その後、 C u 2 O 薄膜を形成した基板を室温でアセトン、エタノール、純水の順に洗浄を行った。このシアン処理を行った C u 2 O 薄膜とシアン処理を行わなかった C u 2 O 薄膜について、フォトルミネッセンスを測定すると、シアン処理後の C u 2 O 薄膜にはバンド端付近に発光が観測された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の上に Cu_2O 薄膜を成膜した後、前記基板をシアン化合物を含有する溶液に浸漬して Cu_2O 薄膜にシアン処理を施す工程を含むことを特徴とする Cu_2O 薄膜の製造方法。

【請求項 2】 前記 Cu_2O 薄膜は反応性スパッタ法により成膜する請求項 1 に記載の Cu_2O 薄膜の製造方法。

【請求項 3】 前記シアン化合物がシアン化カリウム又はシアン化ナトリウムである請求項 1 又は 2 に記載の Cu_2O 薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記シアン化合物を含有する溶液に、クラウンエーテルを含有する請求項 1, 2 又は 3 に記載の Cu_2O 薄膜の製造方法。

【請求項 5】 前記クラウンエーテルが、18 - クラウン - 6、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6、ジシクロヘキシル - 18 - クラウン - 6、15 - クラウン - 5、ジベンゾ - 15 - クラウン - 5、ジシクロヘキシル - 15 - クラウン - 5、アザ - 18 - クラウン - 6、アザ - 15 - クラウン - 5、[3, 2, 2] - クリプタンド及び [2, 2, 1] - クリプタンドから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 に記載の Cu_2O 薄膜の製造方法。

【請求項 6】 金属基板上に Cu_2O 薄膜を形成し、その上に透明電極膜を形成して Cu_2O ショットキー障壁太陽電池を製造する方法において、前記 Cu_2O 薄膜はシアン処理工程を含んで請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法により製造されるものであることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の半導体装置に利用することのできる Cu_2O (亜酸化銅) 薄膜と、それを用いた半導体装置の一例としての太陽電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Cu_2O 薄膜は p 型伝導性を示すバンドギャップ 2.0 eV の直接遷移型半導体であり、種々の用途が検討されている。その 1 つが金属層との界面に生じるショットキー障壁を利用したデバイスである。

【0003】そのようなデバイスとして、 Cu_2O ショットキー障壁太陽電池が提案され、短絡光電流密度 8.5 mA / cm²、エネルギー変換効率 1.8 % が得られたことが報告されている (L.C.Olsen et al, Solar Cells, 7 (1982-1983) 247-279)。そこでは、 Cu_2O 基板は高純度銅基板を酸素とアルゴンの混合ガス流中におき、1050 で酸化して多結晶 Cu_2O を成長させることにより得ている。その方法により作製された多結晶 Cu_2O は比抵抗が高いため、比抵抗を低下させるために多結晶 Cu_2O を成長させる酸素とアルゴンの混合ガス流中に塩素ガスを混入させることにより Cu_2O 中に

塩素を導入している。

【0004】本発明者らは、銅基板を酸化して多結晶 Cu_2O を成長させる上記の方法に替わって、簡便で再現性よく多結晶 Cu_2O 層を得る方法として、反応性スパッタ法により Cu_2O 薄膜を成膜する方法を検討してきた。この方法により成膜した多結晶 Cu_2O 層は比抵抗は比較的 low、比抵抗、キャリア濃度、光学的性質を容易にコントロールできる特徴がある。

【0005】太陽電池においてはエネルギー変換効率を高め、他のデバイスにおいてはそれぞれに求められる電気特性を向上させるためには、 Cu_2O 層に存在する欠陥準位を低減させることが必要である。

【0006】欠陥準位を低減させる方法として、半導体デバイスを製造する際に採られる一般的な方法は、欠陥準位の主な原因である半導体の未結合手 (ダングリングボンド) を水素で終端して電気的に不活性にすることである。その方法は、一般には半導体基板を水素雰囲気中で加熱することによって実現されている。

【0007】本発明者らは、反応性スパッタ法により成膜した Cu_2O 薄膜の欠陥準位を水素で終端することを目的として、成膜後の多結晶 Cu_2O 薄膜にプラズマ状水素処理を行うことによりキャリア密度が向上することを確認した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第 1 の目的は、プラズマ状水素処理に替わる簡便な方法によって Cu_2O 薄膜の欠陥準位を低減し、 Cu_2O 薄膜の電気的又は光学的特性を向上させることである。本発明の第 2 の目的は、そのようにして特性の向上した Cu_2O 薄膜を用いてエネルギー変換効率などの特性の向上した太陽電池を低コストに製造する方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】第 1 の目的を達成するために、本発明の Cu_2O 薄膜の製造方法では、基板上に Cu_2O 薄膜を成膜した後、その基板をシアン化合物を含有する溶液に浸漬して Cu_2O 薄膜にシアン処理を施す工程を含むことを特徴としている。

【0010】基板上に Cu_2O 薄膜を成膜する方法は、例えば反応性スパッタ法であるが、その方法に限定されるものではなく、欠陥準位をもって成膜される Cu_2O 薄膜であれば、いずれも本発明を適用することができる。

【0011】この方法によれば、 Cu_2O 薄膜の未結合手を、シアン化合物を構成するシアンイオン (CN^-) と結合させて終端し、 Cu_2O 薄膜の欠陥準位を低減することができる。また、シアンイオン - Cu 間の結合もシアンイオン - O 間の結合も強固であるため、後に熱処理などが実施される場合であっても、十分に欠陥準位が低減された Cu_2O 薄膜を得ることができる。

【0012】第 2 の目的を達成するために、本発明の太

陽電池製造方法では、金属基板上に Cu_2O 薄膜を形成し、その上に透明電極膜を形成して Cu_2O ショットキー障壁太陽電池を製造するが、その際 Cu_2O 薄膜の特性を向上させるために、 Cu_2O 薄膜に対して本発明によるシアン処理を施す工程を含むことを特徴としている。

【0013】そのシアン処理によって欠陥準位が低減され、得られる太陽電池の特性が向上する。そして、本発明のシアン処理は Cu_2O 薄膜を成膜した基板を溶液に浸漬するという簡便な方法であるため、低コストに実現することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】シアン化合物を含有する溶液にはクラウンエーテルを共存させることが好ましい。その場合、シアン化合物を構成するカチオンとクラウンエーテルとが溶液中で錯体を形成し、 Cu_2O 薄膜中にカチオンが残留することを抑制し、そのようなカチオンによる Cu_2O 薄膜の特性劣化を抑えることができる。

【0015】シアン化合物がシアン化カリウム又はシアン化ナトリウムであることが好ましい。また、クラウンエーテルが18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、15-クラウン-5、ジベンゾ-15-クラウン-5、ジシクロヘキシル-15-クラウン-5、アザ-18-クラウン-6、アザ-15-クラウン-5、[3, 2, 2]-クリプタンド及び[2, 2, 1]-クリプタンドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0016】クラウンエーテルは大環状ポリエーテルで、極性の空孔を有しており、空孔径に適合したイオン径を有するカチオンを空孔内に取り込んで、安定な錯体を形成する機能を有する。使用するシアン化合物を構成するカチオンとクラウンエーテルとの組合せは、錯体の生成定数が大きくなるように選択することが好ましい。例えば、18-クラウン-6は、内径0.27 nmの空孔を有しており、直径0.266 nmのカリウムイオンとの錯体の水溶液中での生成定数は、 $1.26 \cdot 10^6 [1/M]$ と大きい。従って、シアン化カリウムを使用する場合は、18-クラウン-6を選択することが好ましい。また、シアン化ナトリウムを使用する場合は、15-クラウン-5を選択することが好ましい。

【0017】浸漬溶液を構成する溶媒としては、水もしくはアルコールなどの極性溶媒、又は芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化炭化水素、エーテル、ニトリルもしくはアミドなどの非極性もしくは低極性溶媒を使用できる。特に、非極性又は低極性溶媒を使用することが好ましい。具体的には、キシレン、ベンゼン、トルエン、ヘキサシ、シクロヘキサシ、ペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ジエチルエーテル、ジオキサシ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘプタノール又はオクタノール

ルなどが好ましい。

【0018】浸漬溶液におけるシアン化合物の濃度は0.005 ~ 1 Mが好ましい。また、クラウンエーテルの濃度は0.005 ~ 2 Mが好ましい。浸漬溶液の温度、浸漬時間は特に限定しない。本発明のシアン処理は基本的には Cu_2O 薄膜を成膜した基板を溶液に浸漬するだけでよい。しかし、シアン処理速度を高めるために、溶液に対して Cu_2O 薄膜が正電位になるように電圧を印加してもよい。

【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に示す。

(実施例1) 洗浄したガラス基板上に反応性スパッタ法によって膜厚約1 μm の Cu_2O 薄膜を作製した。その成膜条件は次の通りである。

成膜中の圧力： $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

スパッタガス： $Ar : O_2 = 10 : 1 \sim 50 : 1$

基板温度： 400 ~ 500

高周波パワー： 60 W

成膜速度： 3 $\mu m / hr$

【0020】この Cu_2O 薄膜を形成した基板をクラウンエーテルシアン溶液に2分間浸漬して Cu_2O 薄膜にシアン処理を施した。そのクラウンエーテルシアン溶液は次のように調製した。

【0021】超純水にシアン化カリウム(KCN)を溶解させて1 Mのシアン化カリウム水溶液とする。一方、キシレンに18-クラウン-6($C_{12}H_{24}O_6$)を溶解させて2 Mの18-クラウン-6キシレン溶液とする。この2溶液を同量ずつ分液ポートに入れて混合した後、30分以上静置して水相とキシレン相とに分離させた。分離したキシレン相がクラウンエーテルシアン溶液である。このクラウンエーテルシアン溶液にはカリウムイオン(K^+)を捕捉した18-クラウン-6とフリーなシアンイオン(CN^-)が存在する。シアン処理の後、 Cu_2O 薄膜を形成した基板を室温でアセトン、エタノール、純水の順に洗浄を行った。

【0022】この Cu_2O 薄膜のシアン処理による効果を確認するために、シアン処理を行った Cu_2O 薄膜とシアン処理を行わなかった Cu_2O 薄膜について、光学的特性と電気的特性の測定を行った。

【0023】光学的特性としてフォトルミネッセンス(PL)を測定した結果を図1に示す。破線はシアン処理前の Cu_2O 薄膜のPLスペクトル、実線はシアン処理後の Cu_2O 薄膜のPLスペクトルである。シアン処理後の Cu_2O 薄膜にはバンド端付近に発光が観測される。これは終端化により非発光再結合が抑制されたためであると考えられる。シアン処理を行っていない Cu_2O 薄膜のPLスペクトルには、この特徴的な発光は観測されない。

【0024】電気的特性としてvan der Pauw法によるホ

ール測定を行った結果を図 2 に示す。(A) はキャリア密度 (ホール密度) (Carrier Concentration)、(B) は比抵抗 (Resistivity) である。いずれも横軸は窒素気流 (N₂ flow) 中での処理を表わしており、窒素濃度が高いほど導入されたドーパント密度が高いことを示している。キャリア密度はシアン処理により 1 0¹⁶ (/ c m³) 台から 1 0¹⁷ (/ c m³) 台へと増加し、比抵抗が低下している。また、ホール移動度が上昇した。いずれもシアン処理によって欠陥準位が低減したことを示している。

【 0 0 2 5 】 (実施例 2) 洗浄した銅基板上に実施例 1 に示した条件で反応性スパッタ法によって膜厚約 1 μ m の C u₂ O 薄膜を作製し、実施例 1 に示したのと同じ条件で C u₂ O 薄膜にシアン処理を施した。シアン処理の後、C u₂ O 薄膜を室温でアセトン、エタノール、純水

の順に洗浄を行った。

【 0 0 2 6 】 その C u₂ O 薄膜上に透明電極としてスパッタ法によって膜厚約 1 μ m の Z n O 薄膜を作製して C u₂ O ショットキー障壁太陽電池を形成した。その Z n O 薄膜の成膜条件は次の通りである。

- 成膜中の圧力： 1 × 1 0⁻³ ~ 5 × 1 0⁻³ Torr
- スパッタガス： A r
- 基板温度： 2 0 0
- 高周波パワー： 8 0 W
- 10 成膜速度： 2 μ m / h r

この太陽電池について、C u₂ O 薄膜にシアン処理を行った場合と行わなかった場合で電気的光学的特性を比較した結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

	シアン処理なし	シアン処理あり
短絡光電流密度 (J s c)	7. 9 m A / c m ²	8. 4 m A / c m ²
開放光起電力 (V o c)	0. 3 5 V	0. 3 8 V
エネルギー変換効率 (η)	1. 5 %	2. 1 %

C u₂ O ショットキー障壁太陽電池はシアン処理によって電気的光学的特性が向上することがわかる。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】本発明の C u₂ O 薄膜の製造方法では、基板上に C u₂ O 薄膜を成膜した後、その基板をシアン化合物を含有する溶液に浸漬して C u₂ O 薄膜にシアン処理を施すようにしたので、簡便な方法によって欠陥準位が低減された C u₂ O 薄膜を得ることができる。本発明の太陽電池製造方法では、本発明の方法により製造される C u₂ O 薄膜を使用するので、特性の向上した太陽

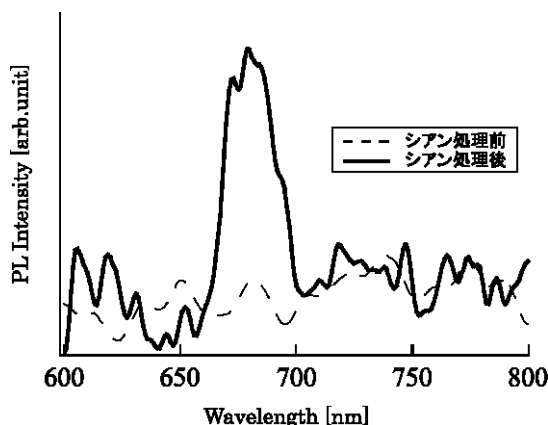
電池を低コストに実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】シアン処理を行った C u₂ O 薄膜とシアン処理を行わなかった C u₂ O 薄膜についてフォトルミネッセンスを測定した結果を示す図である。

【図 2】シアン処理を行った C u₂ O 薄膜とシアン処理を行わなかった C u₂ O 薄膜について電気的特性を測定した図であり、(A) はキャリア密度、(B) は比抵抗を表している。

【図 1】



【 図 2 】

