

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

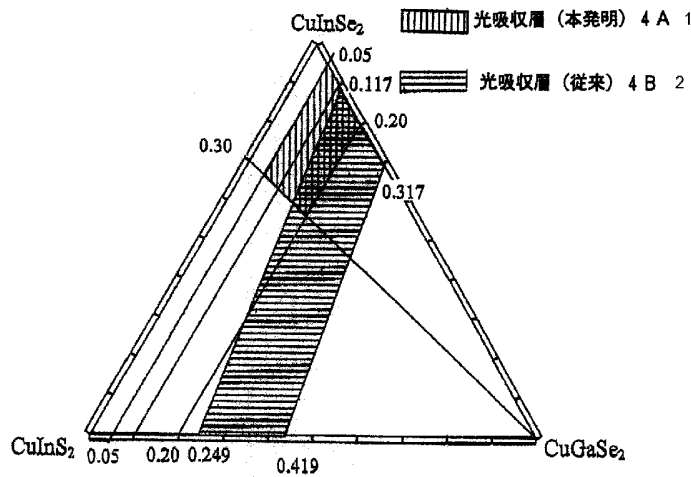
(10) 国際公開番号
WO 2006/016577 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/032 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014570
- (22) 国際出願日: 2005年8月9日 (09.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-232238 2004年8月9日 (09.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和シェル石油株式会社 (SHOWA SHELL SEKIYU K.K.)
[JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗谷川 悟
- (54) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 12階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: CIS TYPE COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM SOLAR CELL AND METHOD FOR PREPARING LIGHT-ABSORBING LAYER OF SAID SOLAR CELL

(54) 発明の名称: CIS系化合物半導体薄膜太陽電池及び該太陽電池の光吸収層の製造方法



1... LIGHT ABSORBING LAYER (PRESENT INVENTION) 4A
2... LIGHT ABSORBING LAYER (CONVENTIONAL) 4B

(57) Abstract: A light absorbing layer of a CIS type compound semiconductor thin film solar cell which is of a compound comprising $Cu_x(In_{1-y}Ga_y)(Se_{1-z}S_z)_2$ and has a chalcopyrite type structure, wherein, with respect to the composition ratio, $0.86 \leq x \leq 0.98$, $0.05 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.3$ are satisfied, and $x = \alpha T + \beta$ and $\alpha = 0.015y - 0.00025$, $\beta = -7.9y + 1.105$ wherein $T (^{\circ}C)$ represents the firing temperature, and a tolerance on x is ± 0.02 ; a method for preparing the above light absorbing layer which comprises forming a film at a low temperature (approximately $500 \leq T \leq 550$) by the use of the selenidation method. A soda-lime glass having a low melting point can be used as a substrate. The above light absorbing layer can be formed at a lower temperature and thus allows the improvement of conversion efficiency and productivity, and also allows the expansion of the selection range for the material of a substrate.

(57) 要約: 低温製膜で変換効率及び生産性を向上し、基板材料の選択範囲を拡大する。 CIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層及びその製造方法に関し、 $Cu_x(In_{1-y}Ga_y)(Se_{1-z}S_z)_2$

[続葉有]



WO 2006/016577 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

からなる化合物でカルコパイライト型の構造で、組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ で、且つ、 $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但しT (°C) は焼成温度、xの許容範囲は ± 0.02 である。セレン化法により、低温 ($500 \leq T \leq 550$) で製膜する。基板は低融点のソーダライムガラスを使用。

明 細 書

CIS系化合物半導体薄膜太陽電池及び該太陽電池の光吸収層の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、CIS系化合物半導体薄膜太陽電池及び該太陽電池の光吸収層の製造方法に関する。

背景技術

[0002] CIS系化合物半導体薄膜太陽電池1の基本構造は、図4に示すように、(青板)ガラス基板2の上に金属裏面電極3、光吸収層4、界面層(バッファ層)5、窓層6及び上部電極7が順次積層された積層構造からなり、その光吸収層は、p形のCu-III-VI₂族カルコパイライト半導体、例えば、2セレン化銅インジウム(CIS)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS) 又はCIGSSを表面層とする薄膜層を有するCIGS等のCIS系化合物半導体薄膜から構成されている。

[0003] CIS系化合物半導体薄膜太陽電池においては、変換効率向上のため、その光吸収層の組成成分であるGa、Sの含有量を多くする傾向があり(例えば、特許文献1、2及び3参照。)、そして、前記特許文献1に記載の前記CIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法においては、多元蒸着法によりGa含有量を0.117以上0.434以下(III族元素中のGa組成)の領域にすることにより、高い変換効率を得ることが開示されている。しかし、前記多元蒸着法によって、Ga組成比 y ($y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$)が大きい化合物半導体薄膜を形成しようとする場合、工業技術としては、(1)Gaの使用量が多くなり高コストとなる。(2)多元蒸着での大面積での均一性が確保し難く、製膜設備が複雑で、且つ高価となる。(3)高温での製膜必要となり、基板材質に制限要素が多くなる。という大きな問題点がある。また、工業的に、大面積で均一にCIS系化合物半導体薄膜を形成するのに優れた適性を有するセレン化法においては、構成元素の熱拡散を元にしてしているため、(4)Gaの拡散速度が他の元素より大幅に遅いため、高温で且つ長時間のプロセス時間を必要とする等の問題があつ

た。

[0004] また、CIS系化合物半導体薄膜太陽電池においては、変換効率向上のため、その光吸収層の組成成分であるCu、InをInに対するCuの組成比を低くした組成物もあるが、(例えば、特許文献4、5、6及び7参照。)、前記特許文献4、5及び7に記載の前記CIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層又はその製造方法は、その光吸収層の組成成分にGaを含むものではなく、更に、特許文献4に記載のものは、セレン源として蒸着した固体層セレンを用いている点で、本発明のセレン源としてガスを用いるものとは相違する。特許文献6及び7に記載のものは、同時蒸着法によりCIS膜を製膜するものであり、本発明のような、Cu-Ga合金層及びIn層からなる所定組成比の積層プリカーサー膜をスパッタリングにより作製し、これをセレン及び/又はイオウ含有ガスからなる雰囲気中で所定の低温で熱処理するものとは相違する。特許文献5に記載のものは、その光吸収層として、CIGS及びCIGSSについての記載があるが、本発明のようなGa組成比 y ($y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$) が小さいものではない。

[0005] 特許文献1:特許第3244408号(特開平9-82992号公報)

特許文献2:特許第3249408号(特開平10-135495号公報)

特許文献3:特許第3249407号(特開平10-135498号公報)

特許文献4:特開平4-127483号公報

特許文献5:特開平9-506475号公報

特許文献6:特開平4-369871号公報

特許文献7:特開平8-111425号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は前記問題点を解消するためになされたもので、CIS系化合物半導体薄膜を作製する際に、(1)安価に、(2)均一大面積に、(3)幅広い基板材料の選択肢を前提として、(4)高い生産性を維持しつつ、プロセスを行い、且つ高い変換効率を持つCIS系化合物半導体薄膜太陽電池を製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] (1)本発明は、基板上に、金属裏面電極、光吸収層、界面層(バッファー層)、窓

層及び上部電極が順次積層された積層構造のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池(の光吸収層)であって、前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ であることを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池である。

[0008] (2)本発明は、前記(1)に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池であって、前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ で、且つ、 $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し $T(^{\circ}\text{C})$ は焼成温度、 x の許容範囲は ± 0.02 であることを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池である。

[0009] (3)本発明は、前記基板がソーダ石灰ガラスであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池である。

[0010] (4)本発明は、基板上に、金属裏面電極、光吸収層、界面層(バッファ層)、窓層及び上部電極が順次積層された積層構造のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法であって、前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ であり、セレン化法により、低温により前記光吸収層を製膜することを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法である。

[0011] (5)本発明は、前記(4)に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法であって、 Cu_x 、 In_{1-y} 、 Ga_y の構成元素からなる光吸収層の前駆体(プリカーサー)の組成比が $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し $T(^{\circ}\text{C})$ は焼成温度、 x の許容範囲は ± 0.02 であることを特徴とする前記(4)に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法である。

[0012] (6)本発明は、前記光吸収層の焼成温度 $T(^{\circ}\text{C})$ が略 $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ (好ましくは、 $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 530^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $505^{\circ}\text{C} \leq T \leq 515^{\circ}\text{C}$)の範囲であることを特徴とする前記(4)又は(5)に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収

層の製膜方法である。

発明の効果

- [0013] 本発明は、CIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層のGa組成比 y ($y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$)が小さい領域においても、高変換効率を得ると共に、低温セレン化法により製膜することにより、生産性を向上し、製造エネルギーコストを低減すると共に、基板材料の選択の範囲を拡大することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明の実施の形態について、説明する。

先ず、CIS系化合物半導体薄膜太陽電池1の基本構造は、図4に示すように、基板2の上に金属裏面電極3、光吸収層4、界面層(バッファ層)5、窓層6及び上部電極7が順次積層された積層構造である。金属裏面電極3は前記ガラス基板2上に作製される $1 \sim 2 \mu$ の厚さのMo又はTi等の高耐蝕性で高融点の金属である。光吸収層4はp形の導電性を有する厚さ $1 \sim 3 \mu$ のCIS系化合物半導体薄膜、即ち、Cu-III-VI族カルコパイライト(型)半導体、例えば、2セレン化銅インジウム(CIS)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS)又はCIGSSを表面層とする薄膜層を有するCIGS等からなる。界面層(バッファ層)5は透明で且つ高抵抗で、水酸化物を含んでも良いII-VI族化合物半導体薄膜で形成される。窓層6はn形の導電性を有する禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する厚さ $0.5 \sim 3 \mu$ の酸化亜鉛からなる金属酸化物半導体透明導電膜薄膜である。前記光吸収層4と窓層6とにより、太陽電池の光起電力効果を発生するためのp-n接合を形成するが、光吸収層(p形)4の表面部分は、Cu、Se等の含有率が高く半金属の性質を有する低抵抗部分が形成されるため、光吸収層4と窓層6との間で完全に絶縁されたp-n接合を形成することができない。前記光吸収層(p形)4の表面部分の低抵抗部分を被覆するために、光吸収層(p形)4の上に透明で且つ高抵抗の界面層(バッファ層)5を形成する。また、太陽光が光吸収層4に到達し易くするために、光吸収層4の上に形成される界面層(バッファ層)5、窓層6及び上部電極7を透明な材料とする。

- [0015] 本発明は、前記CIS系化合物半導体薄膜太陽電池及び該太陽電池の光吸収層

の製造方法に関するものである。従来、CIS系化合物半導体薄膜太陽電池においては、前記のように、変換効率向上のため、その光吸収層の組成成分であるGa、Sの含有量を多くする傾向があったが、本発明においては、Ga組成比 y ($y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$) を小さくしてもその変換効率が、Ga組成比 y が大きいものと比べて遜色ないことである。また、多元蒸着法とは異なる構成元素の熱拡散を元にしたセレン化法による光吸収層の製膜方法により低温で製膜することにより、均質且つ良質の化合物半導体薄膜を得ると共に、生産性を向上し、製造エネルギーコストを低減すると共に、基板材料の選択の範囲を拡大することができる。

[0016] 本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池1、特に、その光吸収層4は、 $\text{Cu}_x (\text{In}_{1-y} \text{Ga}_y) (\text{Se}_{1-z} \text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ で、且つ、 $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し T (°C)は焼成温度、 x の許容範囲は ± 0.02 である。

[0017] 図1は、本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4A (Cuを1、即ち、 $x=1$ とした場合)と従来(特許文献1)のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4Bとの組成範囲の比較図であり、図1に示すように、光吸収層4Aの組成範囲と光吸収層4Bの組成範囲との間には、一部重複領域が存在するように見えるが、前記のように、Cuを1、即ち、 $x=1$ にせずに、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)とするものであり、これは、Ga組成比 y ($y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$) の変化により、III族(例えば、Ga+In)に対するCuの組成比 x (以下、Cu組成比 x という。) を変えることを特徴としている。その結果、光吸収層4Aの組成範囲と光吸収層4Bの組成範囲との間に重複領域は存在しない。

[0018] 図2は、本発明のGa組成比 y が小さい(y が13%、但し、 $y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$) CIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Aを用いた太陽電池1AとGa組成比 y が大きい(y が30%)のCIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Cを用いた太陽電池1Cとの電圧電流特性の比較図であり、電圧電流特性及び変換効率において、両者の間に差は認められないことが判明した。

なお、Ga組成比 y が13%の場合には、 $\text{S} / (\text{S} + \text{Se})$ は20%であるため、前記従来

(特許文献1)のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4Bとの組成範囲と重複することはない。

[0019] そして、Ga組成比 y が大きい(y が30%)のCIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Cを用いた太陽電池1Cの場合には、530°C以上の焼成温度が必要であるが、前記Ga組成比 y が小さい(y が13%)のCIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Aを用いた太陽電池1Aの場合、基板焼成温度は520°C以下の低温焼成であるため、熱歪点が510°C~520°C程度で建築用等に利用される低価格のソーダライムガラスを使用することができる。前記CIS系化合物半導体薄膜の焼成温度 T (°C)は $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ が可能範囲であり、好ましくは、 $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 530^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $505^{\circ}\text{C} \leq T \leq 515^{\circ}\text{C}$ である。なお、前記焼成温度 T (°C)は、基板温度の推定値であり、炉体温度-30°Cを用いている。

[0020] 前記のように本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4Aにおいては、低温焼成(520°C以下)によるセレン化法では、Ga拡散が完全ではないため、Ga組成比 y と焼成温度に応じてCu組成比 x の最適値が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)の範囲で変化する。

[0021] 図3はCu/(Ga+In)組成比 x と変換効率(%)の関係を表す実験データを示したものであり、(a)はGa組成比 y が25%の光吸収層からなる太陽電池の場合、(b)はGa組成比 y が15%の光吸収層からなる太陽電池の場合、である。

図3(a)に示すように、Ga組成比 y が25%で焼成温度520°Cの光吸収層からなる太陽電池1Eでは、焼成温度が520°Cと高温であるためGaが十分に拡散しCu/(Ga+In)組成比が0.96近辺で変換効率が最適値となる。これに対して、Ga組成比 y が25%で焼成温度500°Cの光吸収層からなる太陽電池1Fでは、Cu/(Ga+In)組成比が0.88近辺で変換効率が最適値となる。

図3(b)に示すように、Ga組成比 y が15%の光吸収層からなる太陽電池1G及び1Hの場合は、拡散させるべきGaの総量が減少するため、低温での焼成(500~520°C)を行っても最適なCu/(Ga+In)組成比はGa組成比 y が25%の場合と比較して高く保たれる。

以上の実験結果により、低温での焼成を行った場合でも、Ga組成比 y 、焼成温度 T

(°C)に応じたCu/(Ga+In)組成比で、且つ、Ga組成比yを低め(15%程度)に保ってCIS系化合物半導体薄膜太陽電池を作製すれば、Ga組成比yの大きい組成物を、低温焼成により作製した場合より高い変換効率が得られることが判明した。なお、前記焼成温度T(°C)は、基板温度の推定値であり、炉体温度-30°Cを用いている。

[0022] GaとCuとの比率のみに注目した関係式は、概ね、以下のとおりとなる。

$x = \alpha T + \beta$ (但し、xはCu組成比、yはGa/(In+Ga)で、且つ、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し、T(°C)は焼成温度、 $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ である。)、xの許容範囲は ± 0.02 である。

[0023] 本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層は、図3に示すように、Ga組成比yが小さい領域においても、高変換効率を得ると共に、前記その製膜においても、低温セレン化法を採用することにより、生産性を向上し、製造エネルギーコストを低減すると共に、基板材料の選択の範囲を拡大することができる。

[0024] 本発明の前記CIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製造方法の詳細について、説明する。

基板上に、金属裏面電極を形成した後、前記特許文献2又は3に示すような低温焼成によるセレン化法により、前記Cu、In、Ga、Se、Sからなる光吸収層を製膜する。

例えば、Cu-Ga合金層及びIn層からなる光吸収層の前駆体(プリカーサー膜)を下記組成比でスパッタリングにより作製し、これをセレン及び/又はイオウ含有ガスからなる雰囲気中で前記のような低温で熱処理することにより、前記組成の光吸収層を製膜する。なお、前記光吸収層の前駆体(プリカーサー膜)は、 $\text{Cu}_x\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y$ の構成元素からなり、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ (好ましい範囲は、 $0.90 \leq x \leq 0.96$)、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、($0 \leq z \leq 0.3$)で、且つ、 $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但しT(°C)は焼成温度、xの許容範囲は ± 0.02 である。

本出願は、2004年8月9日出願の日本特許出願(特願2004-232238)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4A(x=1の場合)の

組成と従来(特許文献1)のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層4Bの組成範囲の比較図である。

[図2]本発明のGa組成比 y が小さい(y が13%)の光吸収層4AからなるCIS系化合物半導体薄膜太陽電池1AとGa組成比 y が大きい(y が30%)の光吸収層4CからなるCIS系化合物半導体薄膜太陽電池1Cと太陽電池特性の比較図である。

[図3](a) Ga組成比 y が25%で焼成温度520°Cの光吸収層からなる太陽電池1EとGa組成比 y が25%で焼成温度500°Cの光吸収層からなる太陽電池1Fに関する、Cu/(Ga+In)組成比と変換効率の関係を示す実験データを示した図である。(b) Ga組成比 y が15%で焼成温度520°Cの光吸収層からなる太陽電池1GとGa組成比 y が15%で焼成温度500°Cの光吸収層からなる太陽電池1Hに関する、Cu/(Ga+In)組成比と変換効率の関係を示す実験データを示した図である。

[図4]本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の基本構成図である。

符号の説明

- [0026]
- 1 CIS系化合物半導体薄膜太陽電池
 - 1A 本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池
 - 1A 本発明のGa組成比 y が小さい(y が13%)CIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Aを用いた太陽電池
 - 1B 従来 of CIS系化合物半導体薄膜太陽電池
 - 1C Ga組成比 y が大きい(y が30%)CIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層4Cを用いた太陽電池
 - 1E Ga組成比 y が25%で焼成温度520°Cの光吸収層からなる太陽電池
 - 1F Ga組成比 y が25%で焼成温度500°Cの光吸収層からなる太陽電池
 - 1G Ga組成比 y が15%で焼成温度520°Cの光吸収層からなる太陽電池
 - 1H Ga組成比 y が15%で焼成温度500°Cの光吸収層からなる太陽電池
 - 2 基板
 - 3 金属裏面電極
 - 4 光吸収層
 - 4A 本発明のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層($x=1$ の場合)

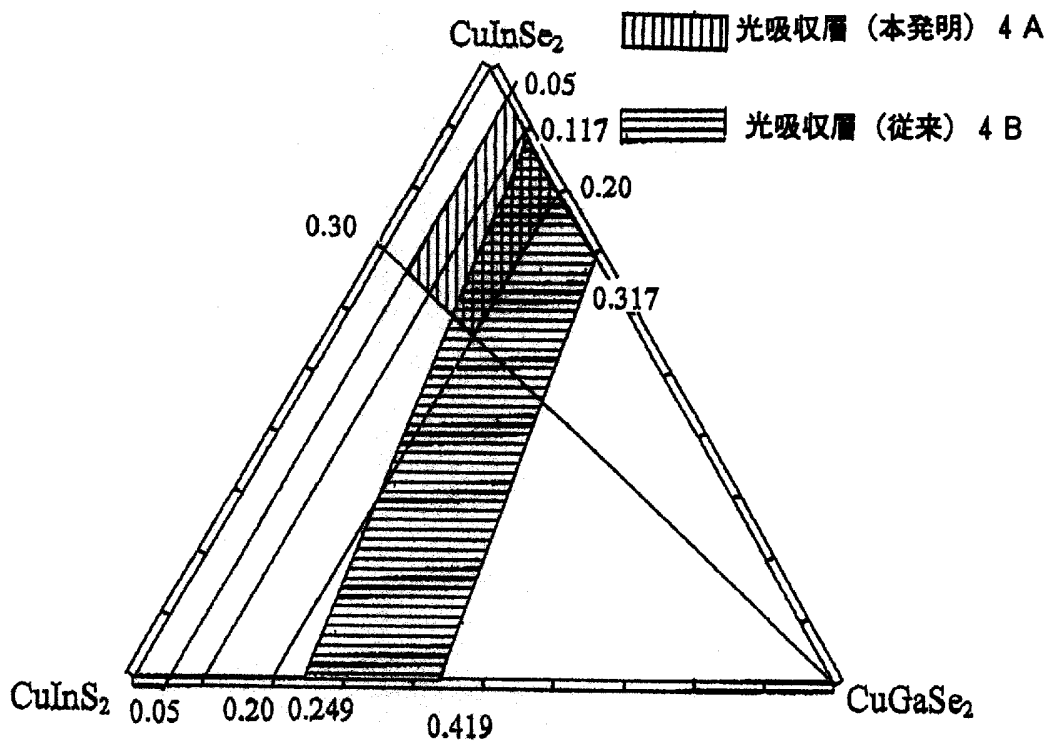
- 4A 本発明のGa組成比 y が小さい(y が13%) CIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層
- 4B 従来(引用文献1)のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層
- 4C Ga組成比 y が大きい(y が30%) CIS系化合物半導体薄膜からなる光吸収層
- 5 界面層(バッファー層)
- 6 窓層
- 7 上部電極

請求の範囲

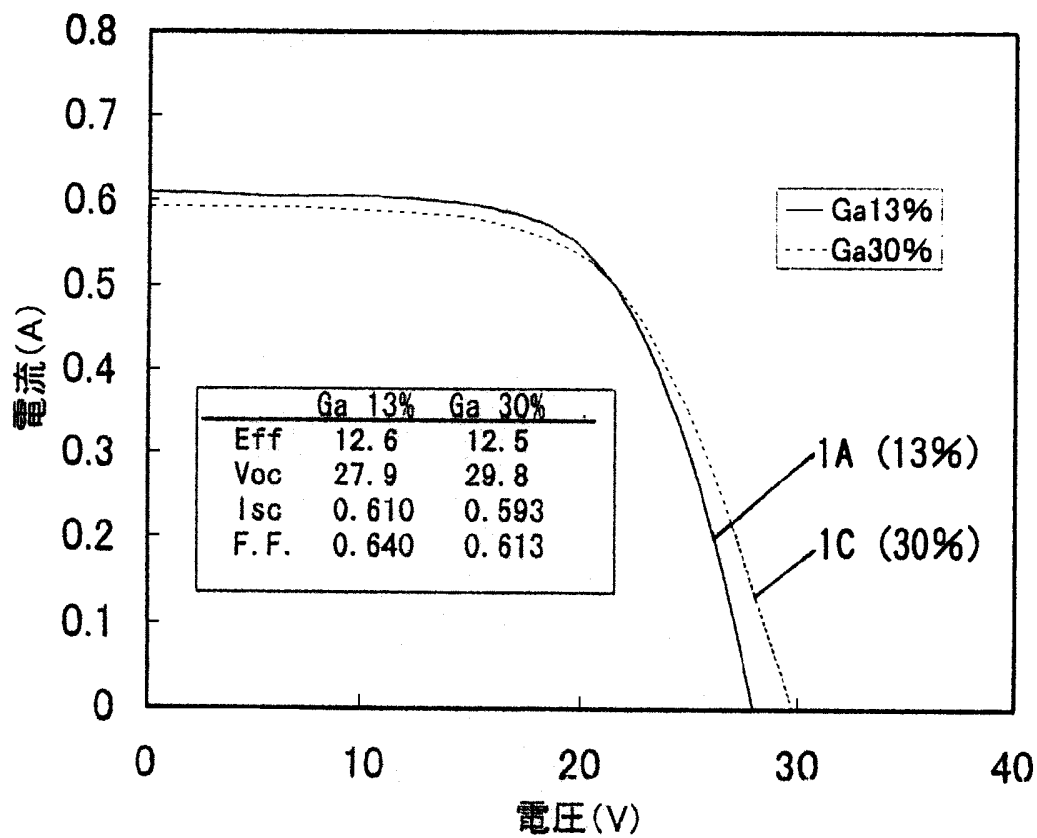
- [1] 基板上に、金属裏面電極、光吸収層、界面層(バッファ層)、窓層及び上部電極が順次積層された積層構造のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池であって、
前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ であることを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池。
- [2] 前記請求項1に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池であって、前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ で、且つ、 $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し $T(^{\circ}\text{C})$ は焼成温度、 x の許容範囲は ± 0.02 であることを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池。
- [3] 前記基板がソーダライムガラスであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池。
- [4] 基板上に、金属裏面電極、光吸収層、界面層(バッファ層)、窓層及び上部電極が順次積層された積層構造のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法であって、
前記光吸収層は、 $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ からなる化合物でカルコパイライト型の構造を有し、且つ、その組成比が、 $0.86 \leq x \leq 0.98$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ であり、セレン化法により、低温により前記光吸収層を製膜することを特徴とするCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法。
- [5] 前記請求項4に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法であって、 Cu_x 、 In_{1-y} 、 Ga_y の構成元素からなる光吸収層の前駆体(プリカーサー)の組成比が $x = \alpha T + \beta$ で、 $\alpha = 0.015y - 0.00025$ 、 $\beta = -7.9y + 1.105$ 、但し $T(^{\circ}\text{C})$ は焼成温度、 x の許容範囲は ± 0.02 であることを特徴とする請求項4に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層の製膜方法。
- [6] 前記光吸収層の焼成温度 $T(^{\circ}\text{C})$ が略 $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のCIS系化合物半導体薄膜太陽電池の光吸収層

の製膜方法。

[図1]

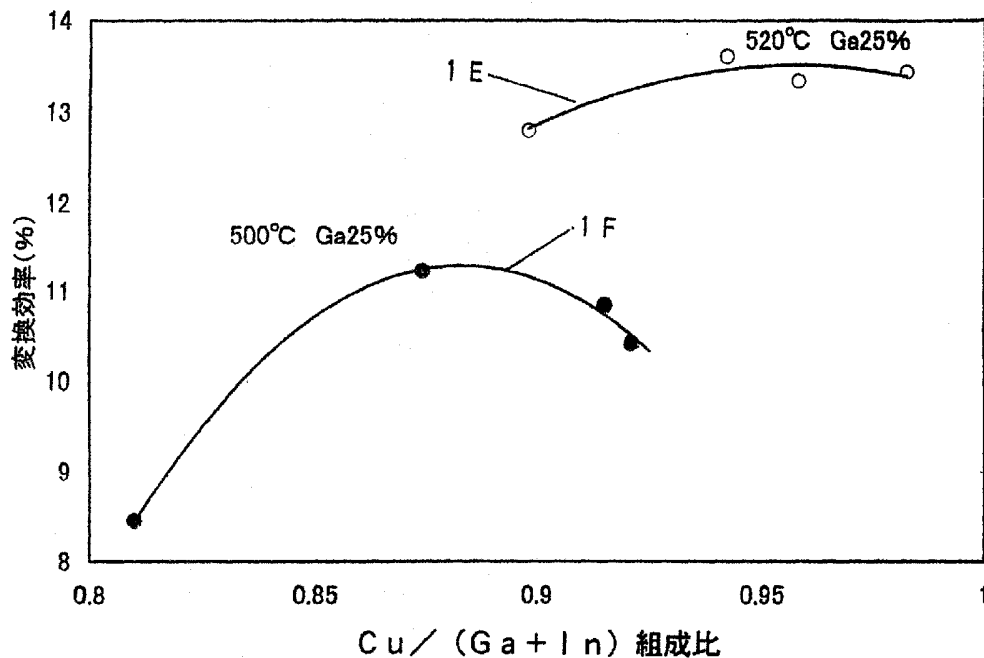


[図2]



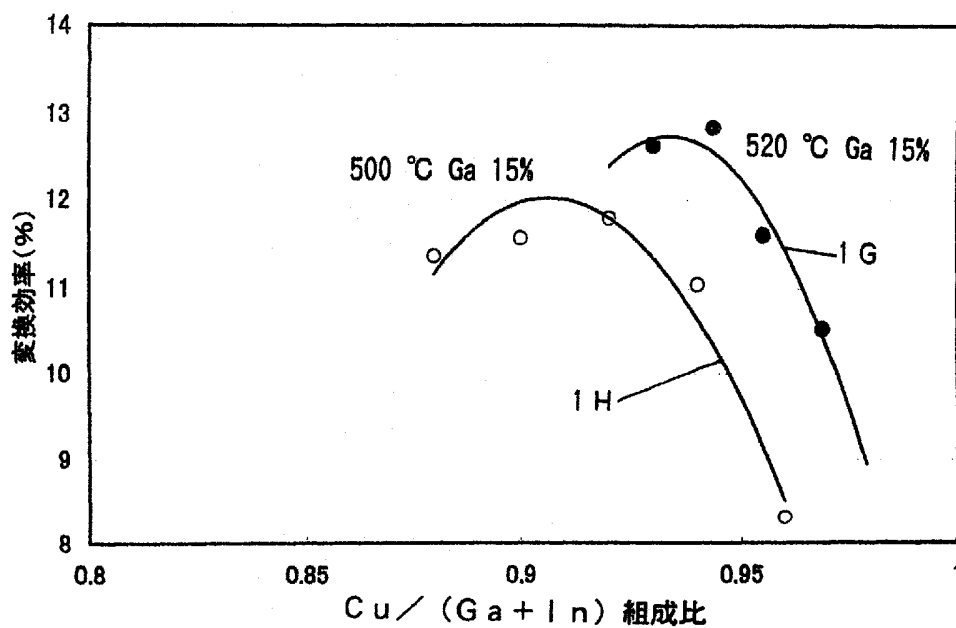
[図3]

(a)



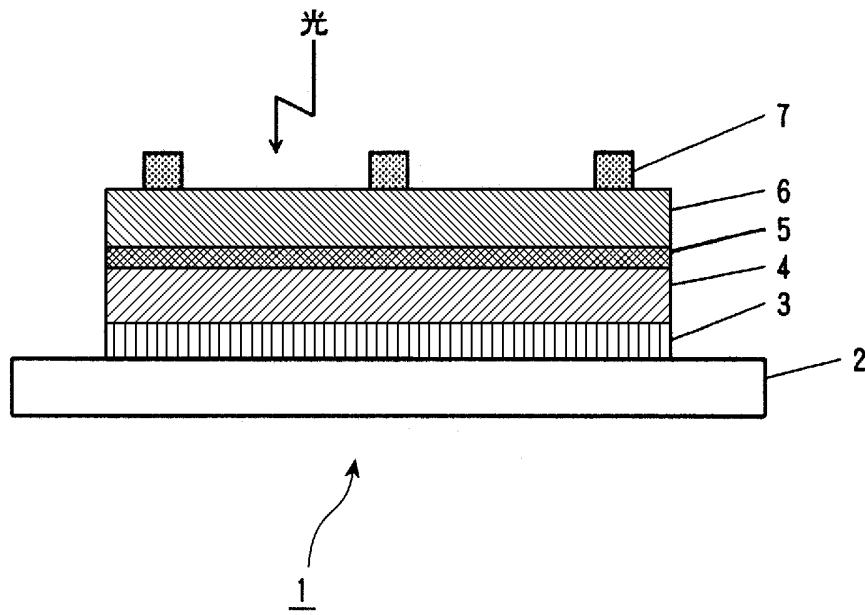
Ga組成比25%時のCu/(Ga+In)組成比と変換効率との関係

(b)



Ga組成比15%時のCu/(Ga+In)組成比と変換効率との関係

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L31/032 (2006.01)														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED														
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L31 (2006.01)														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2005</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2005</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2005</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 11-284209 A (Yazaki Corp.), 15 October, 1999 (15.10.99), (Family: none)	1-6												
X	JP 11-298016 A (Yazaki Corp.), 29 October, 1999 (29.10.99), (Family: none)	1-6												
X	US 5985691 A (Basol), 16 November, 1999 (16.11.99), & EP 881695 A & CN 1213186 A	1-6												
X	T.Negami et al., "Production technology for CIGS thin film solar cells", Thin Solid Films, Vol.403 to 404(2002), pages 197 to 203	1-6												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 31 October, 2005 (31.10.05)	Date of mailing of the international search report 15 November, 2005 (15.11.05)													
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer													
Facsimile No.	Telephone No.													

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ H01L31/032 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ H01L31 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-284209 A (矢崎総業株式会社) 1999. 10. 15 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 11-298016 A (矢崎総業株式会社) 1999. 10. 29 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 31. 10. 2005

国際調査報告の発送日
 15. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 濱田 聖司
 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5985691 A (Basol) 1999. 11. 16 & EP 881695 A & CN 1213186 A	1-6
X	T.Negami et al., "Production technology for CIGS thin film solar cells", Thin Solid Films, vol.403-404 (2002), pp.197-203	1-6
Y	JP 2003-273135 A (松下電器産業株式会社) 2003. 09. 26 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 9-82992 A (松下電器産業株式会社) 1997. 03. 28 & EP 763859 A & US 5858121 A & DE 69622109 T	1-6