

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年4月7日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040272 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066201
- (22) 国際出願日: 2010年9月17日(17.09.2010)
- (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 2009-224268 2009年9月29日(29.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA Corporation) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鎌田 塁 (KAMADA Rui) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町1166-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 中澤 秀司 (NAKAZAWA Shuji) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町1166-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 堀内 伸起 (HORUCHI

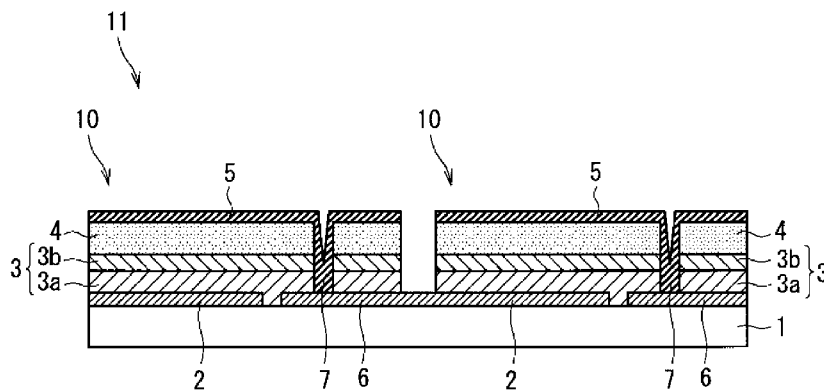
- Nobuyuki) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町1166-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 久保 新太郎 (KUBO Shintaro) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町1166-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 宮道 祐介 (MIYAMICHI Yusuke) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町1166-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 吉竹 英俊, 外 (YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10階 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion device having high adhesion between a light-absorbing layer and an electrode layer provided therein and high photoelectric conversion efficiency. The photoelectric conversion device comprises a first layer and a second layer arranged on the first layer. In the photoelectric conversion device, the first layer comprises an electrode layer, and the second layer comprises a light-absorbing layer comprising a Groups I-III-VI compound semiconductor, wherein the light-absorbing layer comprises a first region and a second region arranged farther apart from the first layer than the first region and the crystal grains in the second region have a larger average particle diameter than that of the crystal grains in the first region.

(57) 要約: 光吸収層と電極層との密着性が高く且つ光電変換効率が低い光電変換装置を提供することを図る。この目的を達成するために、光電変換装置は、第1層と、該第1層の上に設けられている第2層とを備えている。そして、該光電変換装置では、第1層は、電極層を含み、第2層は、I-III-VI族化合物半導体を有する光吸収層を含み、該光吸収層は、第1の領域と、第1の領域よりも第1層から離隔している第2の領域とを含み、第1の領域における結晶粒の平均粒径よりも、第2の領域における結晶粒の平均粒径の方が大きい。



WO 2011/040272 A1



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、I-III-VI族化合物半導体を具備する光電変換装置に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽電池として、I-III-VI族化合物半導体から成る光吸収層を具備した光電変換装置を用いたものがある。I-III-VI族化合物半導体は、CIGS等といったカルコパイライト系の化合物半導体である。この光電変換装置では、例えば、ソーダライムガラスから成る基板の上に、例えば、Moから成る第1の電極層としての裏面電極が形成され、この第1の電極層の上にI-III-VI族化合物半導体から成る光吸収層が形成されている。更に、その光吸収層の上には、ZnS、CdS等から成るバッファ層と、ZnO等から成る透明の第2の電極層とがこの順に積層されている。

[0003] このような光電変換装置における光電変換効率を高めるためには、光吸収層を構成する半導体の結晶粒のサイズを大きくすることが重要である。ところで、光吸収層の製造方法としては、光吸収層の形成に用いられる複数の元素がそれぞれ異なる層として形成された前駆体（積層前駆体とも言う）が焼成されることにより、結晶粒の大きな光吸収層が形成される技術が開示されている（特許文献1）。また、III族元素とVI族元素とを含む第1の薄膜が形成された後、銅とVI族元素とが第1の薄膜上に供給されて光吸収層が形成される技術が開示されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-135495号公報

特許文献2：特開2000-156517号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、光吸収層における結晶粒のサイズが大きい場合、光吸収層の電極層に対する密着性が低下し、電極層からの光吸収層の剥離が生じ易い。
- [0006] そこで、光吸収層と電極層との密着性が高く且つ光電変換効率が高い光電変換装置が望まれている。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の一実施形態に係る光電変換装置は、第1層と、該第1層の上に設けられている第2層とを備えている。そして、該光電変換装置では、前記第1層は、電極層を含み、前記第2層は、I-III-VI族化合物半導体を有する光吸収層を含み、前記光吸収層は、第1の領域と、該第1の領域よりも前記第1層から離隔している第2の領域とを含んでいる。更に、該光電変換装置では、前記第1の領域における結晶粒の平均粒径よりも、前記第2の領域における結晶粒の平均粒径の方が大きい。

発明の効果

- [0008] 上述の光電変換装置によれば、光吸収層と電極層との密着性が高く且つ光電変換効率が高い光電変換装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1] 図1は、第1実施形態に係る光電変換モジュールを例示する断面図である。
- [図2] 図2は、第2実施形態に係る光電変換モジュールを例示する断面図である。
- [図3] 図3は、図2で示される光電変換モジュールの斜視図である。
- [図4] 図4は、比較例1における光吸収層の剥離状態を例示する図である。
- [図5] 図5は、実施例に係る光吸収層の結晶粒を例示する図である。
- [図6] 図6は、実施例に係る光吸収層の空隙の状況を例示する図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態に係る光電変換装置について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0011] <(1)第1実施形態に係る光電変換装置>

<(1-1)光電変換装置の構成>

図1は、第1実施形態に係る光電変換モジュール11の断面を模式的に示す図である。光電変換モジュール11は、複数の光電変換装置10を備えており、該複数の光電変換装置10は、平面的に並べられるとともに電氣的に直列に接続されている。図1で示されるように、光電変換装置10は、基板1と、第1の電極層2と、光吸収層3と、バッファ層4と、第2の電極層5と、第3の電極層6と、接続導体7とを含む。具体的には、基板1の上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられ、第1および第3の電極層2, 6の上に半導体層としての光吸収層3が設けられ、光吸収層3の上にバッファ層4が設けられ、更にバッファ層4の上に第2の電極層5が設けられている。

[0012] 第1の電極層2と第3の電極層6とは、光吸収層3と基板1との間に平面状に配置されており、相互に離間している。接続導体7は、光吸収層3とバッファ層4とを分断するように設けられており、第2の電極層5と第3の電極層6とを電氣的に接続している。第3の電極層6は、隣接する光電変換装置10の第1の電極層2と一体的に構成され、該第1の電極層2から延伸された部分である。この構成により、隣接する光電変換装置10同士が電氣的に直列に接続されている。なお、光電変換装置10では、第1の電極層2と第2の電極層5とで挟まれた光吸収層3とバッファ層4とで光電変換が行なわれる。

[0013] 基板1は、複数の光電変換装置10を支持するためのものである。基板1に用いられる材料としては、例えば、ガラス、セラミックス、樹脂、および金属等が挙げられる。第1の電極層2および第3の電極層6に用いられる材料としては、モリブデン、アルミニウム、チタン、または金等の導電体が挙げられる。そして、第1の電極層2および第3の電極層6は、基板1上にス

パッタリング法または蒸着法等で形成される。

[0014] 光吸収層 3 は、I-III-VI 族化合物半導体を含んでおり、第 1 の電極層 2 側に位置する第 1 の領域 3 a と、該第 1 の領域 3 a よりも第 1 の電極層 2 から離隔し且つ第 1 の電極層 2 とは反対側に位置する第 2 の領域 3 b とを備えている。そして、第 1 の領域 3 a における結晶粒の平均粒径よりも、第 2 の領域 3 b における結晶粒の平均粒径の方が大きい。なお、ここでは、第 1 の領域 3 a は、光吸収層 3 の厚み方向の中央から第 1 の電極層 2 に至るまでの部分となっており、第 2 の領域 3 b は、光吸収層 3 の厚み方向の中央からバッファ層 4 に至るまでの部分となっている。

[0015] このような構成により、第 1 の領域 3 a では比較的小さな粒径の結晶粒が多く存在することとなり、これらの個々の結晶粒が第 1 および第 3 の電極層 2, 6 と良好に密着し得る。このため、光吸収層 3 の全体における第 1 および第 3 の電極層 2, 6 に対する密着力が向上する。その結果、熱膨張や外力等によって光吸収層 3 と第 1 および第 3 の電極層 2, 6 との間に応力が生じたとしても、第 1 および第 3 の電極層 2, 6 からの光吸収層 3 の剥離が生じ難くなる。また、第 2 の領域 3 b では、結晶粒の粒径が比較的大きく、結晶性が高いため、光電変換装置 10 における光電変換効率が向上する。

[0016] また、I-III-VI 族化合物半導体は、I-B 族元素（11 族元素とも言う）と III-B 族元素（13 族元素とも言う）と VI-B 族元素（16 族元素とも言う）との化合物を含む半導体であり、カルコパイライト構造を有し、カルコパイライト系化合物半導体と呼ばれる（CIS 系化合物半導体とも言う）。I-III-VI 族化合物半導体としては、例えば、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （CIGS とも言う）、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ （CIGSS とも言う）、および CuInS_2 （CIS とも言う）が挙げられる。なお、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ は、Cu と In と Ga と Se とから主に構成されている化合物である。また、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ は、Cu と In と Ga と Se と S とから主に構成されている化合物である。

[0017] 光吸収層 3 において、第 1 の領域 3 a における結晶粒の平均粒径よりも、

第2の領域3 bにおける結晶粒の平均粒径の方が大きくなっている。このような光吸収層3は、異なる平均粒径を有している2つの光吸収層が積層されたものに限らない。すなわち、光吸収層3において、バッファ層4側の第2の領域3 bにおける結晶粒の平均粒径が、第1の電極層2側の第1の領域3 aにおける結晶粒の平均粒径よりも大きくなっていけば良い。よって、3層以上の異なる平均粒径を有している光吸収層が、段階的に平均粒径が変化するように積層されていても良く、1層の光吸収層内で結晶粒の平均粒径が漸次変化するものであっても良い。このように光吸収層3において第1の電極層2側からバッファ層4側にかけて粒径が徐々にあるいは段階的に大きくなる傾向を示す場合、光吸収層3内において応力の集中が生じ難くなる。なお、光吸収層3において第1の電極層2側からバッファ層4側にかけて粒径が徐々にあるいは段階的に大きくなる傾向を示すというのは、第1の電極層2側からバッファ層4側へ向かう方向における粒径の変化が、多少の増減を有していてもよいが、平均として増加する傾向があればよい。

[0018] 光吸収層3は、光電変換装置10における光電変換効率が高められる観点から、1. $5\mu\text{m}$ 以上で且つ2. $0\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。また、光吸収層3の第1の領域3 aにおける結晶粒の平均粒径を、第2の領域3 bにおける結晶粒の平均粒径の0.05倍以上で且つ0.5倍以下とすることができる。これにより、光吸収層3と第1および第3の電極層2, 6との密着力が高められるとともに光電変換装置10における光電変換効率が高められる。また、第1の領域3 aにおける結晶粒の平均粒径を、 $0.1\mu\text{m}$ 以上で且つ $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることができ、第2の領域3 bにおける結晶粒の平均粒径を、 $1\mu\text{m}$ 以上で且つ $2\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0019] また、第1の領域3 aのうちの第1の電極層2との界面から $0.2\mu\text{m}$ までの範囲（以下、第1の電極層側近傍領域と言う）における結晶粒の平均粒径が、第2の領域3 bのうちのバッファ層4との界面から $0.5\mu\text{m}$ までの範囲（以下、バッファ層側近傍領域と言う）における結晶粒の平均粒径よりも小さくてもよい。この場合、第1の電極層側近傍領域における結晶粒の平

均粒径を、バッファ層側近傍領域における結晶粒の平均粒径の0.05倍以上で且つ0.3倍以下とすることができる。このように、光吸収層3において、特に第1および第3の電極層2, 6と接する部分における結晶粒の粒径と、バッファ層4と接する部分における結晶粒の粒径とを異ならせることにより、光吸収層3と第1および第3の電極層2, 6との密着力と、光電変換装置10における光電変換効率とがともに高められる。

[0020] バッファ層4は、光吸収層3とヘテロ接合を形成している。光吸収層3とバッファ層4とを、相互に異なる導電性を有している半導体層とすることができ、例えば、光吸収層3がp型半導体である場合、バッファ層4はn型半導体であってもよい。リーク電流が低減される観点から、バッファ層4は、抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の層であってもよい。バッファ層4に用いられる材料としては、CdS、ZnS、ZnO、 In_2Se_3 、 $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ 、 $(\text{Zn}, \text{In})(\text{Se}, \text{OH})$ 、および $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ 等が挙げられる。そして、バッファ層4は、例えば、ケミカルバスデポジション(CBD)法等で形成される。なお、 $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ は、InとOHとSとから主に構成されている化合物である。 $(\text{Zn}, \text{In})(\text{Se}, \text{OH})$ は、ZnとInとSeとOHとから主に構成されている化合物である。 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ は、ZnとMgとOとから主に構成されている化合物である。光吸収層3における光の吸収効率が高められる観点から、バッファ層4は、光吸収層3が吸収する光の波長領域に対して光透過性を有していてもよい。

[0021] また、バッファ層4は、10nm以上で且つ200nm以下の厚さを有し、100nm以上の厚さを有していてもよい。これにより、高温および高湿といった条件下においても光電変換装置10における光電変換効率の低下が効果的に低減される。

[0022] 第2の電極層5は、主にITO、ZnO等の材料によって構成されている透明導電膜であり、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上で且つ $3.0\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有している。第2の電極層5は、スパッタリング法、蒸着法、または化学的気相成長(CVD)法等で形成される。第2の電極層5は、バッファ層4よりも電

氣的な抵抗率が低い層であり、光吸収層 3 で生じた電荷を取り出すためのものである。電荷が良好に取り出される観点から、第 2 の電極層 5 は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の抵抗率と $50 \Omega / \square$ 以下のシート抵抗とを有していてもよい。

[0023] 第 2 の電極層 5 は、光吸収層 3 における光の吸収効率が高められる観点から、光吸収層 3 において吸収される光の波長領域に対して光透過性を有するものであってもよい。光透過性が高められると同時に光反射におけるロスの低減効果および光散乱効果が高められ、且つ光電変換によって生じた電流が良好に伝送される観点から、第 2 の電極層 5 は $0.05 \mu\text{m}$ 以上で且つ $0.5 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有していてもよい。また、第 2 の電極層 5 とバッファ層 4 との界面における光反射のロスが低減される観点から、第 2 の電極層 5 とバッファ層 4 とが等しい屈折率を有していてもよい。

[0024] 光電変換装置 10 においては、バッファ層 4 と第 2 の電極層 5 とを合わせた部分、すなわち、光吸収層 3 と集電電極 8 とで挟まれる部分は、III-VI 族化合物を主成分として含んでいてもよい。なお、III-VI 族化合物が主成分として含まれることは、バッファ層 4 と第 2 の電極層 5 とを合わせた部分を構成する化合物のうち、III-VI 族化合物（複数種の III-VI 族化合物がある場合、その合計）が 50 モル%以上、さらには 80 モル%以上であることを示す。更に光電変換装置 10 の耐湿性が向上する観点から、バッファ層 4 と第 2 の電極層 5 とを合わせた部分を構成している金属元素を占める Zn 元素が 50 atomic% 以下、より好ましくは 20 atomic% 以下であってもよい。

[0025] 以上の構成をそれぞれ有している複数の光電変換装置 10 が並べられて相互に電氣的に接続されることで、光電変換モジュール 11 が構成される。ここでは、隣接する光電変換装置 10 同士が容易に電氣的に直列に接続されるために、図 1 に示されるように、光電変換装置 10 は、光吸収層 3 と基板 1 との間に、第 1 の電極層 2 と該第 1 の電極層 2 から離間して設けられた第 3 の電極層 6 とを具備している。そして、光吸収層 3 とバッファ層 4 とを分断する接続導体 7 によって、第 2 の電極層 5 と第 3 の電極層 6 とが電氣的に接続されている。

[0026] 接続導体7は、主に導電性を有する材料によって構成され、第2の電極層5を形成する工程にて形成されても良い。すなわち、接続導体7は、第2の電極層5と一体化して形成されてもよい。これにより、第2の電極層5と接続導体7とが形成される工程が簡略化されるとともに接続導体7と第2の電極層5との電氣的な接続の信頼性が高められる。

[0027] このような構成により、隣接する各光電変換装置10の光吸収層3でそれぞれ光電変換が良好に行われるとともに、接続導体7による複数の光電変換装置10の電氣的な直列接続によって電流が取り出される。

[0028] <(1-2)光吸収層の作製方法と詳細な構成>

光吸収層3は、例えば、次のA1工程とA2工程とがこの順番で行われる作製方法（製法Aと言う）によって作製される。まず、A1工程においては、基板1の一主面上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられた後に、蒸着等により、Cu等のI-B族元素と、InおよびGa等のIII-B族元素と、SeおよびS等のVI-B族元素とが供給され、光吸収層3の第1の領域3aが形成される。A1工程で第1の領域3aが形成される際の基板1の温度は、例えば300°C以上で且つ500°C以下とされる。次のA2工程においては、第1の領域3aの上面に、ランプまたはレーザーによって光が照射されることで第1の領域3aが加熱されながら、I-B族元素、III-B族元素、およびVI-B族元素が供給されることによって、第2の領域3bが形成される。A2工程で第2の領域3bが形成される際の基板1の温度は、A1工程における基板1の温度よりも高く、例えば500°C以上で且つ600°C以下とされる。このような製法により、段階的に結晶粒の平均粒径が異なる光吸収層3が形成される。

[0029] また、光吸収層3は、次の作製方法（製法Bと言う）によっても作製可能である。製法Bでは、まず、基板1の一主面上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられた後に、蒸着等により、I-B族元素と、III-B族元素と、VI-B族元素とが供給される。この時、生成中の光吸収層（光吸収層の中間体とも言う）の表面に、ランプまたはレーザーによって光が照射されることで

光吸収層の中間体が加熱され、温度が上昇させられつつ上記原料が供給されることで光吸収層3が形成される。この工程で光吸収層3が形成される際の基板1の温度は、例えば300℃以上で且つ500℃以下とされる。このような製法により、一方主面から他方主面にかけて徐々に結晶粒の平均粒径が異なる光吸収層3が形成される。

[0030] また、光吸収層3は、次のC1工程とC2工程とC3工程とがこの順番で行われる作製方法（製法Cと言う）によっても作製可能である。まず、C1工程においては、基板1の一主面上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられた後に、スパッタリング法等により、I-B族元素とIII-B族元素とが供給されて前駆体が形成される。次のC2工程においては、VI-B族元素を含む雰囲気にて上記前駆体が加熱されることにより、光吸収層3の第1の領域3aが形成される。C2工程において第1の領域3aが形成される際の基板1の温度は、例えば300℃以上で且つ500℃以下とされる。次のC3工程においては、第1の領域3aの上面に、ランプまたはレーザーによって光が照射されることで第1の領域3aが加熱されながら、スパッタリング法等により、I-B族元素とIII-B族元素とVI-B族元素とが供給されて第2の領域3bが形成される。C3工程において第2の領域3bが形成される際ににおける基板1の温度は、例えば500℃以上で且つ600℃以下とされる。このような製法により、段階的に結晶粒の平均粒径が異なる光吸収層3が形成される。

[0031] なお、上記C2工程においては、前駆体の表面にSeが蒸着した後に、窒素およびアルゴン等の不活性雰囲気中で前駆体が加熱されることによっても第1の領域3aが形成される。

[0032] また、光吸収層3は、下記のD1工程とD2工程とD3工程とD4工程とD5工程とがこの順番で行われる作製方法（製法Dと言う）によっても作製可能である。まず、D1工程においては、基板1の一主面上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられた後に、原料としてのI-B族元素とIII-B族元素とVI-B族元素とを含む溶液（原料溶液とも言う）が塗布されることによ

り第1前駆体が形成される。次のD2工程においては、上記第1前駆体が仮焼（加熱処理）されることにより仮焼第1前駆体が形成される。D2工程において仮焼第1前駆体が形成される際の基板1の温度は200℃以上で且つ300℃以下とされる。次のD3工程においては、VI-B族元素を含む雰囲気中、または窒素およびアルゴン等の不活性雰囲気中で上記仮焼第1前駆体が加熱されることにより光吸収層3の第1の領域3aが形成される。D3工程において第1の領域3aが形成される際の基板1の温度は300℃以上で且つ500℃以下とされる。次のD4工程においては、第1の領域3a上にI-B族元素とIII-B族元素とVI-B族元素とを含む原料溶液が塗布されることにより第2前駆体が形成される。次のD5工程においては、VI-B族元素を含む雰囲気中、または窒素およびアルゴン等の不活性雰囲気中で上記第2前駆体が加熱されることにより第2の領域3bが形成される。D5工程において第2の領域3bが形成される際の基板1の温度は300℃以上で且つ600℃以下とされる。このような製法により、段階的に結晶粒の平均粒径が異なる光吸収層3が形成される。

[0033] なお、製法A、製法B、製法C、および製法Dの何れの製法においても、比較的低温において第1の領域3aが形成され、それよりも高い温度において第2の領域3bが形成される。このため、一旦、第1の領域3aが比較的低温に維持されることで、第1の領域3aにおける結晶粒の成長がある程度安定化される。その結果、その後に比較的高温で熱処理されても、第1の領域3aにおける結晶粒が大幅に成長することを低減できる。

[0034] ここでは、光吸収層3の製造工程が容易化される観点から、上記製法Dのように、I-B族元素とIII-B族元素とVI-B族元素とを含む原料溶液が塗布されることにより前駆体が形成される工程を含む製法を採用してもよい。

[0035] このような塗布に用いる原料溶液としては、例えば、I-B族元素に属する金属元素（I-B族金属と言う）と、III-B族元素に属する金属元素（III-B族金属と言う）と、カルコゲン元素含有有機化合物と、ルイス塩基性有機溶剤とを含んだものを用いてもよい。具体的には、例えば、カルコゲン元素含

有有機化合物とルイス塩基性有機溶剤とを含む溶媒（混合溶媒Sともいう）に、I-B族金属とIII-B族金属とを良好に溶解させて、I-B族金属とIII-B族金属との合計の濃度が6wt%以上の原料溶液が作製される。ここでは、混合溶媒Sが用いられることで、カルコゲン元素含有有機化合物およびルイス塩基性有機溶剤の何れか一方のみでI-B族金属とIII-B族金属とを溶解させて原料溶液が作製される場合よりも、非常に高濃度の原料溶液が得られる。よって、この原料溶液が用いられて被膜状の前駆体が形成されることで、一度の塗布でも比較的厚い良好な前駆体が得られる。その結果、所望の厚さを有する光吸収層3が容易且つ良好に作製可能となる。

[0036] カルコゲン元素含有有機化合物は、カルコゲン元素を含む有機化合物である。カルコゲン元素は、VI-B族元素のうちの硫黄、セレン、テルルのことである。

[0037] カルコゲン元素がSである場合、カルコゲン元素含有有機化合物としては、例えば、チオール、スルフィド、ジスルフィド、チオフェン、スルホキシド、スルホン、チオケトン、スルホン酸、スルホン酸エステル、およびスルホン酸アミド等が挙げられる。金属との錯体が形成されて金属溶液が良好に作製される観点から、カルコゲン元素含有有機化合物は、チオール、スルフィド、ジスルフィド等であってもよい。特に塗布性が高められるという観点から、カルコゲン元素含有有機化合物としては、フェニル基を有するものを採用することができる。このようなフェニル基を有するものとしては、例えば、チオフェノール、ジフェニルスルフィド等、およびこれらの誘導体が挙げられる。

[0038] カルコゲン元素がSeである場合、カルコゲン元素含有有機化合物としては、例えば、セレノール、セレニド、ジセレニド、セレノキシド、およびセレノン等が挙げられる。金属との錯体が形成されて金属溶液が良好に作製される観点から、カルコゲン元素含有有機化合物としては、セレール、セレニド、ジセレニド等が採用されてもよい。特に塗布性が高められる観点から、フェニル基を有しているものが採用されることが好ましい。このようなフェ

ニル基を有するものとしては、例えば、フェニルセノール、フェニルセレナイド、ジフェニルジセレナイド等、およびこれらの誘導体が挙げられる。

[0039] カルコゲン元素がTeである場合、カルコゲン元素含有有機化合物としては、例えば、テルロール、テルリド、およびジテルリド等が挙げられる。

[0040] ルイス塩基性有機溶剤は、非共有電子対を有する官能基を具備する有機化合物である。このような官能基としては、非共有電子対を有するV-B族元素（15族元素ともいう）を具備した官能基および非共有電子対を有するVI-B族元素を具備した官能基のうちの少なくとも一方を用いることができる。ルイス塩基性有機溶剤としては、ピリジン、アニリン、トリフェニルフォスフィン等、およびこれらの誘導体が挙げられる。特に塗布性が高められる観点から、沸点が100°C以上であってもよい。

[0041] 混合溶媒Sとしては、取り扱い性の観点から、室温で液状となるものを用いることができる。混合溶媒Sでは、カルコゲン元素含有有機化合物の重量は、ルイス塩基性有機溶剤の重量の0.1倍以上で且つ10倍以下であってもよい。これにより、I-B族金属とカルコゲン元素含有有機化合物との化学結合と、III-B族金属とカルコゲン元素含有有機化合物との化学結合と、およびカルコゲン元素含有有機化合物とルイス塩基性有機溶剤との化学結合とが良好に形成され、I-B族金属とIII-B族金属との合計の濃度が高い原料溶液が得られる。

[0042] 混合溶媒SにI-B族金属とIII-B族金属とを溶解させて原料溶液が作製される方法としては、混合溶媒SにI-B族金属とIII-B族金属とを直接溶解させる方法等が挙げられる。なお、I-B族金属およびIII-B族金属のうちの少なくとも一方が、金属塩であっても良い。光吸収層3にI-III-VI族化合物半導体の成分以外の不純物が混入することが低減される観点から、I-B族金属とIII-B族金属とを混合溶媒Sに直接溶解させてもよい。なお、I-B族金属とIII-B族金属とを混合溶媒Sに直接溶解させることは、単体金属の地金または合金の地金を直接、混合溶媒Sに混入し、溶解させることである。これにより、単体金属の地金または合金の地金を、一旦、他の化合物（例えば塩

化物等の金属塩)に変化させた後に溶媒に溶解させる工程を省くことができる。その結果、原料溶液を作製する工程が簡略化されるとともに、光吸収層3に、必須の構成元素以外の元素が混入することが低減され、光吸収層3の純度が高められる。

[0043] I-B族金属は、CuおよびAg等である。原料溶液に含まれるI-B族金属は、1種の金属元素であっても、2種以上の金属元素であっても良い。原料溶液に2種以上のI-B族金属が含まれる場合、混合溶媒SにI-B族金属を溶解させて原料溶液を作製する方法として、2種以上のI-B族金属を含む混合物を混合溶媒Sに一度に溶解させる方法が採用されても良い。あるいは、各I-B族金属をそれぞれ混合溶媒Sに溶解させた後に、これらを混合する方法が採用されても良い。

[0044] III-B族金属は、GaおよびIn等である。原料溶液に含まれるIII-B族金属は、1種の金属元素であっても、2種以上の金属元素であっても良い。原料溶液に2種以上のIII-B族金属が含まれる場合、混合溶媒SにIII-B族金属を溶解させて原料溶液を作製する方法として、2種以上のIII-B族金属を含む混合物を混合溶媒Sに一度に溶解させる方法が採用されても良い。あるいは、各III-B族金属をそれぞれ混合溶媒Sに溶解させた後に、これらを混合する方法が採用されても良い。

[0045] ところで、上記の原料溶液を用いて光吸収層3を形成する方法としては、以下のような方法がある。例えば、基板1の一主面上に、第1および第3の電極層2, 6が設けられた後に、上記原料溶液が塗布されて被膜状の前駆体が形成される。そして、この前駆体に熱処理が施されて、I-B族金属とIII-B族金属とカルコゲン元素含有有機化合物のカルコゲン元素とが反応してI-B族金属とIII-B族金属とカルコゲン元素との化合物から成る半導体層(例えばCIGS等)が形成される。

[0046] なお、カルコゲン元素含有有機化合物は、ルイス塩基性有機溶剤と混合されて混合溶媒Sを構成する。この混合溶媒Sの一成分としてI-B族金属およびIII-B族金属を溶解する機能と、熱処理によってI-B族金属およびIII-B

族金属と反応して化合物半導体を構成する機能とを有する。このカルコゲン元素含有有機化合物に含まれるカルコゲン元素は、熱処理の際、気化等によって減少することもある。あるいは、I-III-VI族化合物半導体の所望の組成比を得るためにカルコゲン元素が多く供給されることもある。そのような減少するカルコゲン元素を補うため、あるいは、所望の組成比を得る目的でカルコゲン元素を補うための方法としては、原料溶液にカルコゲン元素を別途溶解させておく方法、あるいは、熱処理の際に、硫化水素、セレン化水素、またはS e 蒸気等の気体によって、カルコゲン元素を供給する方法等が挙げられる。

[0047] 原料溶液は、スピコータ、スクリーン印刷、ディッピング、スプレー、またはダイコータ等の方法によって塗布された後に、乾燥されて被膜状の前駆体となる。乾燥は、還元雰囲気下で行うことができる。乾燥時の温度は、例えば、50°C以上で且つ300°C以下とされる。そして、上記前駆体に熱処理が施されて、1.0 μm以上で且つ2.5 μm以下の厚みを有する光吸収層3が作製される。

[0048] また、光吸収層3において、第2の領域3bにおける空隙の比率（空隙率とも言う）よりも、第1の領域3aにおける空隙率の方が大きいてもよい。これにより、光吸収層3と第1の電極層2との接続部分に応力が生じたとしても第1の領域3aにおける空隙によって応力が吸収される。そのため、光吸収層3と第1の電極層2との接続における信頼性が高められる。なお、第2の領域3bにおける空隙率よりも、第1の領域3aにおける空隙率の方が大きい場合には、第2の領域3bに空隙がなく、第1の領域3aに空隙がある場合も含まれる。第1の領域3aにおける空隙率は10%以上で且つ80%以下であってもよく、第2の領域3bにおける空隙率は、第1の領域3aにおける空隙率の50%以下、さらには25%以下であってもよい。これにより、光吸収層3と第1の電極層2との接続における信頼性が高められるとともに光電変換装置10における光電変換効率が高められる。

[0049] なお、第1の領域3aおよび第2の領域3bの空隙率は、例えば、第1の

電極層 2 に垂直な断面における空隙部分の面積比率で求められる。具体的には、第 1 の領域 3 a の断面がとらえられた画像のうちの空隙部分が黒塗りされた後に 2 値化処理がなされ、画像処理によって第 1 の領域 3 a の空隙率が求められる。第 2 の領域 3 b の空隙率も同様な方法で求められる。

[0050] また、光吸収層 3 については、光吸収層 3 を構成する化合物半導体が、 $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ を含んでも良い。このとき、第 2 の領域 3 b におけるインジウム (In) の物質質量とガリウム (Ga) の物質質量との総和に対する In の物質質量の比率、すなわち第 2 の領域 3 b における $In / (In + Ga)$ で示される物質質量の比 (モル比とも言う) よりも、第 1 の領域 3 a における $In / (In + Ga)$ で示されるモル比の方が小さくても良い。このような構成により、光吸収層 3 のバンドギャップに勾配が生じて電荷の移動が良好となり、更に光電変換装置 10 における光電変換効率が高められる。

[0051] この場合、光吸収層 3 では、応力が有効に緩和されて応力の集中が低減される観点から、第 1 の電極層 2 側からバッファ層 4 側にかけて $In / (In + Ga)$ で示されるモル比が徐々にあるいは段階的に大きくなっていてもよい。

[0052] 上記のような光吸収層 3 における $In / (In + Ga)$ で示されるモル比の変化を実現するための方法としては、例えば、次の方法 1 ~ 5 等が挙げられる。方法 1 は、Cu、In、Ga、および Se の含有比率が異なる原料溶液の塗布および乾燥によって組成が相互に異なる複数層から成る前駆体層が形成され、その後の加熱処理によって光吸収層 3 が形成される方法である。方法 2 は、Cu、In、および Ga の含有比率が異なる原料溶液の塗布および乾燥によって組成が相互に異なる複数層から成る前駆体層が形成され、その後に Se 蒸気を含有する雰囲気下における加熱処理によって光吸収層 3 が形成される方法である。方法 3 は、スパッタリング等によって Cu、In、および Ga の含有比率を厚さ方向に徐々に異ならせた前駆体層が形成され、その後に Se 蒸気を含有する雰囲気下における加熱処理によって光吸収層 3

が形成される方法である。方法4は、蒸着法等によって組成を変化させながら直接CIGSを堆積させて光吸収層3が形成される方法である。方法5は、Cu、In、Ga、およびSeの含有比率が厚さ方向に略均一である前駆体が形成され、その前駆体におけるSeの含有率がCIGSの化学量論組成の比率に満たない場合に、還元雰囲気下等における加熱処理によって光吸収層3が形成される方法である。なお、光吸収層3における $In / (In + Ga)$ で示されるモル比の変化は、例えば、走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope; STEM)におけるエネルギー分散X線分光法(energy dispersive X-ray spectrometry; EDX)、すなわちSTEM-EDXを用いた分析によって計測可能である。

[0053] また、光吸収層3については、光吸収層3を構成する化合物半導体が、 $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ を含んでもよい。このとき、第2の領域3bにおけるセレン(Se)の物質質量と硫黄(S)の物質質量との総和に対するSの物質質量の比率、すなわち第2の領域3bにおける $S / (Se + S)$ で示される物質質量の比(モル比とも言う)よりも、第1の領域3aにおける $S / (Se + S)$ で示されるモル比の方が小さくてもよい。このような構成により、バッファ層4との界面付近における光吸収層3のバンドギャップが大きくなり、光電変換装置10において大きな電圧が取り出される。

[0054] この場合、光吸収層3では、応力が有効に緩和されて応力の集中が低減される観点から、第1の電極層2側からバッファ層4側にかけて $S / (Se + S)$ で示されるモル比が徐々にあるいは段階的に大きくなっていてもよい。

[0055] 上記のような光吸収層3における $S / (Se + S)$ で示されるモル比の変化を実現するための方法としては、例えば、次の方法i~iii等が挙げられる。方法iは、Cu、In、Ga、Se、およびSの含有比率が異なる原料溶液の塗布および乾燥によって組成が相互に異なる複数層から成る前駆体層が形成され、その後の加熱処理によって光吸収層3が形成される方法である。方法iiは、蒸着法等によって組成を変化させながら直接CIGSを堆積させて光吸収層3が形成される方法である。方法iiiは、Cu、In、およびGa

の含有比率が略一定の原料溶液の塗布および乾燥によって厚さ方向における組成が略均一である前駆体層が形成され、その後、 S_e 蒸気を含有する雰囲気下における加熱処理と、 S 蒸気を含有する雰囲気下における加熱処理とが順に行われて光吸収層3が形成される方法である。なお、方法iiiでは、 S 蒸気を含有する雰囲気下における加熱処理時に、 S_e が S に置換され、その結果、光吸収層3の上面近傍における S の含有量が増加する。なお、光吸収層3における $S / (S_e + S)$ で示されるモル比の変化は、例えば、STEM-EDSを用いた分析によって計測可能である。

[0056] <(2)第2実施形態に係る光電変換装置>

次に、第2実施形態に係る光電変換モジュール21について、図2および図3を参照しながら説明する。図2は、第2実施形態に係る光電変換装置20の断面図であり、図3は、光電変換装置20の斜視図である。図2および図3で示されるように、第2実施形態に係る光電変換モジュール21の光電変換装置20は、第2の電極層5の上に集電電極8が形成されている点で、第1実施形態に係る光電変換装置10（図1）と異なっている。図2および図3では、図1と同じ構成のものには、同じ符号が付されている。第1実施形態に係る光電変換装置10と同様に、光電変換モジュール21は、電氣的に接続された複数の光電変換装置20を含む。集電電極8は、主に導電性に優れた材料によって構成され、第2の電極層5の電気抵抗を低減可能とするためのものである。光透過性が高められるという観点から、第2の電極層5の厚さを薄くすることができる。このとき、第2の電極層5上に集電電極8が設けられていれば、光透過性を高めつつ、光吸収層3で発生した電流が効率良く取り出される。その結果、光電変換装置20の発電効率が高められる。

[0057] 集電電極8は、例えば、図3で示されるように、光電変換装置20の一端から接続導体7にかけて線状に形成されている。これにより、光吸収層3における光電変換によって生じた電荷が第2の電極層5を介して集電電極8に集電され、この電荷が接続導体7を介して隣接する光電変換装置20に良好

に伝達される。このため、集電電極 8 が設けられていることにより、第 2 の電極層 5 が薄くなっても光吸収層 3 において発生した電流が効率良く取り出される。その結果、発電効率が高められる。

[0058] 集電電極 8 は、光吸収層 3 への光が遮られることが低減され且つ良好な導電性が実現される観点から、 $50\ \mu\text{m}$ 以上で且つ $400\ \mu\text{m}$ 以下の幅を有してもよい。また、集電電極 8 は、枝分かれした複数の分岐部を有していても良い。

[0059] 集電電極 8 は、例えば、銀等の金属粉が樹脂バインダー等に分散している金属ペーストがパターン状に印刷され、これが硬化されることで形成される。

[0060] <(3)具体例>

<(3-1)CIGSの原料溶液の調製方法>

先ず、カルコゲン元素含有有機化合物であるフェニルセレノールが、ルイス塩基性有機溶剤であるアニリンに対して、 $100\text{mol}\%$ の濃度となるように溶解されて、混合溶媒 S が調製された。次に、地金の Cu、地金の In、地金の Ga、および地金の Se が、混合溶媒 S に直接溶解されることで原料溶液が調製された。この原料溶液では、Cu の濃度が $2.3\text{wt}\%$ 、In の濃度が $3.2\text{wt}\%$ 、Ga の濃度が $1.3\text{wt}\%$ 、Se の濃度が $7.2\text{wt}\%$ とされた。

[0061] <(3-2)実施例における半導体層の形成方法>

先ず、ガラスを含む基板 1 の表面に、Mo 等を含む第 1 の電極層 2 が成膜されたものが用意された。次に、窒素ガスの雰囲気下において第 1 の電極層 2 の上に原料溶液がブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第 1 の領域 3 a の前駆体としての皮膜が形成された。この皮膜は窒素ガスの雰囲気下において 300°C で 1 時間保持された後に 560°C で 1 時間保持されることで、第 1 の領域 3 a が形成された。その次に、更に窒素ガスの雰囲気下において原料溶液が第 1 の領域 3 a 上にブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第 1 の領域 3 a 上に第 2 の領域 3 b の前駆体としての皮膜が

形成された。この皮膜が窒素ガスの雰囲気下において560℃で1時間保持されることで、第2の領域3bが形成された。これにより、主にCIGSから成る半導体層としての光吸収層3が形成された。なお、ここでは、光吸収層3の厚さのうちの略半分が第1の領域3aとされ、残りの略半分が第2の領域3bとされた。

[0062] <(3-3)比較例1における半導体層の形成方法>

先ず、ガラスを含む基板1の表面に、Mo等を含む第1の電極層2が成膜されたものが用意された。次に、窒素ガスの雰囲気下において第1の電極層2の上に原料溶液がブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第1の領域3aの前駆体としての皮膜が形成された。この皮膜は窒素ガスの雰囲気下において560℃で1時間保持されることで、第1の領域が形成された。その次に、窒素ガスの雰囲気下において第1の領域の上に原料溶液がブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第1の領域の上に第2の領域の前駆体としての皮膜が形成された。この皮膜が窒素ガスの雰囲気下において560℃で1時間保持されることで、第2の領域が形成された。これにより、主にCIGSから成る半導体層としての光吸収層が形成された。なお、ここでも、光吸収層の厚さのうちの略半分が第1の領域とされ、残りの略半分が第2の領域とされた。

[0063] <(3-4)比較例2における半導体層の形成方法>

先ず、ガラスを含む基板1の表面に、Mo等を含む第1の電極層2が成膜されたものが用意された。次に、窒素ガスの雰囲気下において第1の電極層2の上に原料溶液がブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第1の領域の前駆体としての皮膜が形成された。この皮膜は窒素ガスの雰囲気下において300℃で1時間保持された後に560℃で1時間保持されることで、第1の領域が形成された。その次に、窒素ガスの雰囲気下において第1の領域の上に原料溶液がブレード法によって塗布されて乾燥されることで、第1の領域の上に第2の領域の前駆体としての皮膜が形成された。この皮膜が窒素ガスの雰囲気下において300℃で1時間保持された後に560℃で

1時間保持されることで、第2の領域が形成された。これにより、主にCIGSから成る半導体層としての光吸収層が形成された。なお、ここでも、光吸収層の厚さのうちの略半分が第1の領域とされ、残りの略半分が第2の領域とされた。

[0064] <(3-5)実施例および比較例1, 2としての光電変換装置の作製方法>

上述したように形成された実施例および比較例1, 2における光吸収層の上に、それぞれ、バッファ層4と第2の電極層5とが順に形成されて、実施例および比較例1, 2としての光電変換装置がそれぞれ作製された。

[0065] 具体的には、アンモニア水に酢酸カドミウムおよびチオ尿素が溶解された溶液に、主にCIGSから成る光吸収層までが形成された基板1が浸漬されることで、光吸収層の上に厚さが50nmのCdSを含むバッファ層4が形成された。更に、このバッファ層4の上に、スパッタリング法によってAlがドーパされた酸化亜鉛から成る透明の導電膜が形成された。

[0066] <(3-6)第1の電極層と光吸収層との密着性>

実施例および比較例1, 2としての光電変換装置が対象とされて、第1の電極層2と光吸収層との密着性の評価が、金属顕微鏡による観察によって行われた。この金属顕微鏡による観察は、第1の電極層2の上に光吸収層が作製された後であって、バッファ層4が形成される前に行われた。具体的には、Mo等を含む第1の電極層2から光吸収層が剥離して部分的に脱落した部分(剥離部とも言う)では第1の電極層2が露出するため、光吸収層の上面側からの金属顕微鏡による観察において光の反射によって剥離部が白く輝いて見えることが利用された。

[0067] この金属顕微鏡による観察の結果、比較例1については、剥離部が、1cm²当たり1個以上観察された。図4は、比較例1における第1の電極層2からの光吸収層の剥離状態を例示する図である。図4で示されるように、多数の剥離部23が観察された。これに対して、実施例および比較例2については、剥離部が観察されず、第1の電極層2と光吸収層との密着性が優れている。

ることが分かった。

[0068] <(3-7)光吸収層における結晶粒の粒径>

実施例および比較例 1, 2 としての光電変換装置が対象とされて、光吸収層における第 1 の領域と第 2 の領域とについて結晶粒の平均粒径が測定された。この結晶粒の平均粒径の測定は、第 1 の領域と第 2 の領域との断面について、それぞれ偏りのない任意の 10 箇所について走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) による撮影で画像 (断面画像とも言う) が得られ、次の工程 (a1) ~ (a6) がこの順番で行われることで実行された。(a1) 断面画像に透明フィルムが重ねられた上から結晶粒界がペンでなぞられた。このとき、断面画像の隅の近傍に表示されている所定距離 (例えば、 $1 \mu\text{m}$) を示した直線 (スケールバーとも言う) もペンでなぞられた。(a2) ペンで結晶粒界およびスケールバーが書き込まれた透明フィルムがスキャナで読み込まれて画像データが得られた。(a3) 所定の画像処理ソフトが用いられて工程 (a2) で得られた画像データから結晶粒の面積が算出された。(a4) 一枚の断面画像でとらえられた複数の結晶粒の粒径の平均値が算出された。(a5) 10 枚の断面画像でとらえられた複数の結晶粒の粒径の平均値が算出された。

[0069] このような測定の結果、実施例の光吸収層 3 では、第 1 の領域 3 a における平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ であり、第 2 の領域 3 b における平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ であった。図 5 は、実施例に係る光吸収層 3 の断面を対象とした SEM の撮影によって得られた断面画像を例示する図である。図 5 では、図 1 と同じ構成のものには、同じ符号が付されている。一方、比較例 1 の光吸収層では、第 1 の領域 3 a における平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ であり、第 2 の領域 3 b における平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ であった。また、比較例 2 の光吸収層では、第 1 の領域 3 a における平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ であり、第 2 の領域 3 b における平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ であった。

[0070] なお、図 6 は、実施例に係る光吸収層 3 の断面を対象とした金属顕微鏡の撮影によって得られた画像を例示する図である。図 6 では、図 1 と同じ構成のものには、同じ符号が付されており、実施例の光吸収層 3 における空隙の

状況がとらえられている。図6で示されるように、実施例の光吸収層3では、第2の領域3bにおける空隙率よりも、第1の領域3aにおける空隙率の方が大きいことが確認された。図6に示す画像について画像処理ソフトを用いて空隙率を算出すると、第1の領域3aの空隙率は24%であり、第2の領域3bの空隙率は6%であった。

[0071] <(3-8)光電変換装置における変換効率>

実施例および比較例1, 2としての光電変換装置が対象とされて、定常光ソーラーシミュレーターが用いられて変換効率が測定された。ここでは、光電変換装置の受光面に対する光の照射強度が100mW/cm²であり且つエアマス(AM)が1.5である条件下で変換効率が測定された。なお、変換効率は、光電変換装置において太陽光のエネルギーが電気エネルギーに変換される割合を示し、ここでは、光電変換装置から出力される電気エネルギーの値が、光電変換装置に入射される太陽光のエネルギーの値で除されて、100が乗じられることで導出された。

[0072] この変換効率の測定の結果、比較例1における変換効率が4%であり、比較例2における変換効率が4%であった。これに対して、実施例における変換効率が12%であり、優れた値であった。

[0073] <(3-9)具体例のまとめ>

実施例としての光電変換装置のように、第1の領域3aにおける平均粒径が、第2の領域3bにおける平均粒径よりも小さければ、第1の電極層2から光吸収層3が剥離し難く、良好な変換効率を得られた。すなわち、光吸収層3と第1の電極層2との密着性が高く且つ光電変換効率が高い光電変換装置10, 20が実現されることが分かった。

[0074] <(4)その他>

なお、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更が施されることは何等差し支えない。

[0075] 例えば、上記第1および第2実施形態では、第1および第3の電極層2, 6と、光吸収層3と、バッファ層4と、第2の電極層5とが、この順に積層

されたが、これに限られない。例えば、バッファ層4が設けられない構成も実現可能である。但し、高い光電変換効率が確保される観点から、バッファ層4が設けられてもよい。また、例えば、第1および第3の電極層2, 6と光吸収層3との間に、他の層が介在していても良い。この他の層としては、第1および第3の電極層2, 6が主にMoを含む場合には、Moのセレン化物 (MoSe_2 等) が挙げられる。更に、例えば、光吸収層3が主にCIGSからなる場合には、光吸収層3とバッファ層4との間に、CIGSとは組成が異なるGIGSSを含む層が介在していても良い。したがって、光電変換装置は、少なくとも、第1の電極層2を含む第1層と、該第1層の上に設けられ且つ光吸収層3を含む第2層と備えていれば良い。また、光電変換効率が確保される観点から、第2層の上にバッファ層4を含む第3層が設けられてもよい。

符号の説明

- [0076]
- 1 基板
 - 2 第1の電極層
 - 3 光吸収層
 - 3 a 第1の領域
 - 3 b 第2の領域
 - 4 バッファ層
 - 5 第2の電極層
 - 6 第3の電極層
 - 7 接続導体
 - 8 集電電極
 - 10, 20 光電変換装置
 - 11, 21 光電変換モジュール

請求の範囲

- [請求項1] 第1層と、該第1層の上に設けられている第2層とを備え、
前記第1層は、電極層を含み、
前記第2層は、I-III-VI族化合物半導体を有する光吸収層を含み、
、
前記光吸収層は、第1の領域と、該第1の領域よりも前記第1層から離隔している第2の領域とを含み、
前記第1の領域における結晶粒の平均粒径よりも、前記第2の領域における結晶粒の平均粒径の方が大きいことを特徴とする光電変換装置。
- [請求項2] 前記第2層の上に、前記光吸収層とは異なる導電性を有する半導体層を含む第3層が設けられている請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記光吸収層において、前記第1層から離隔するにつれて前記平均粒径が徐々にまたは段階的に大きくなる傾向を示していることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記第2の領域における空隙率よりも、前記第1の領域における空隙率の方が大きいことを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記I-III-VI族化合物半導体のIII-B族元素がインジウムとガリウムとを含んでおり、
前記第1の領域におけるインジウムとガリウムの物質量の合計量に占めるインジウムの物質量の割合が、前記第2の領域におけるインジウムとガリウムの物質量の合計量に占めるインジウムの物質量の割合よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項6] 前記光吸収層において、インジウムとガリウムの物質量の合計量に占めるインジウムの物質量の割合が、前記第1層から離隔するにつれて、徐々にまたは段階的に大きくなる傾向を示していることを特徴とする請求項5に記載の光電変換装置。
- [請求項7] 前記I-III-VI族化合物半導体のVI-B族元素がセレンと硫黄とを含

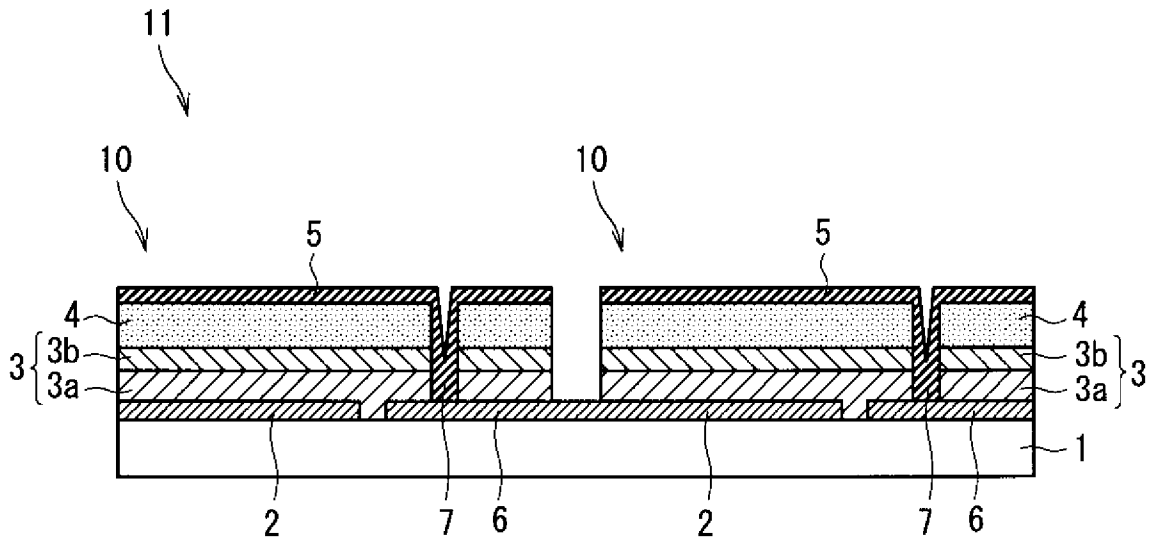
み、

前記第 1 の領域におけるセレンと硫黄の物質量の合計量に占める硫黄の物質量の割合が、前記第 2 の領域におけるセレンと硫黄の物質量の合計量に占める硫黄の物質量の割合よりも小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換装置。

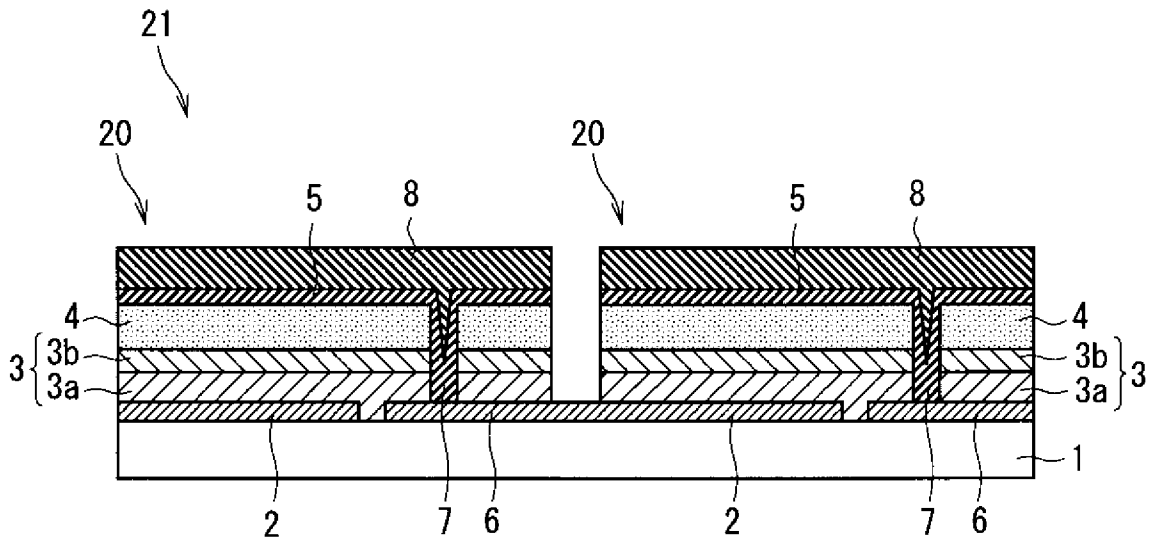
[請求項 8]

前記光吸収層において、セレンと硫黄の物質量の合計量に占める硫黄の物質量の割合が、前記第 1 層から離隔するにつれて、徐々にまたは段階的に大きくなる傾向を示していることを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換装置。

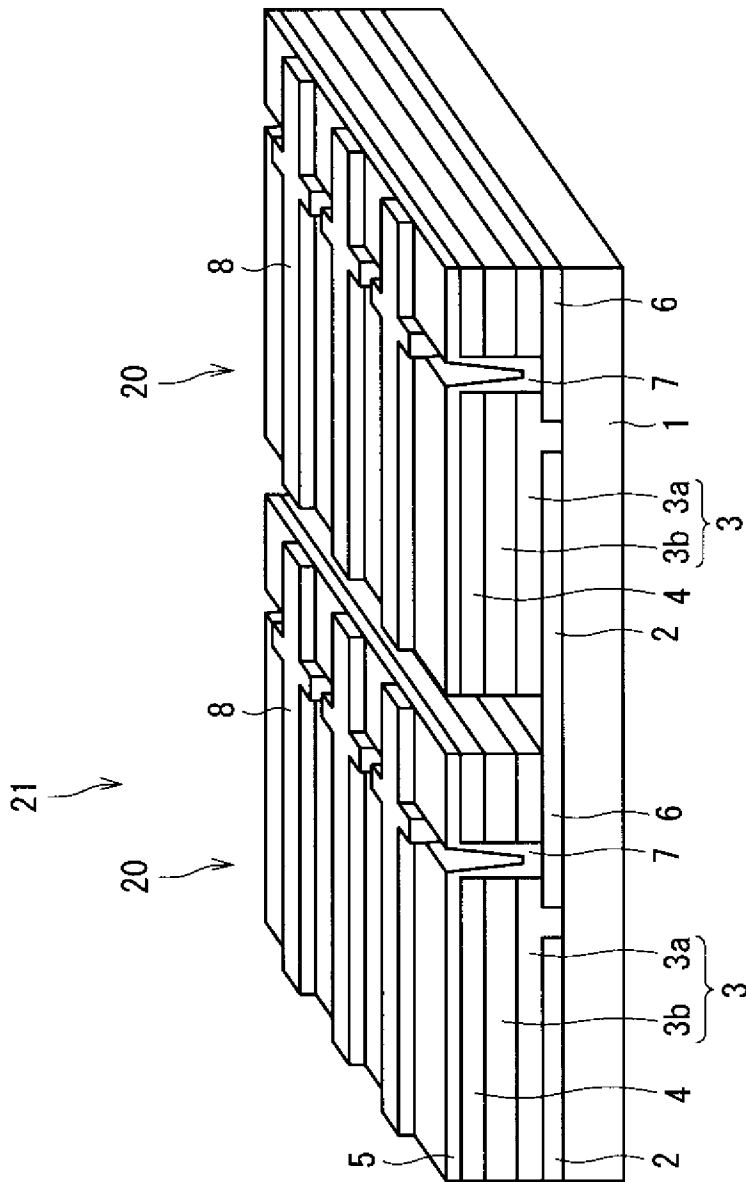
[図1]



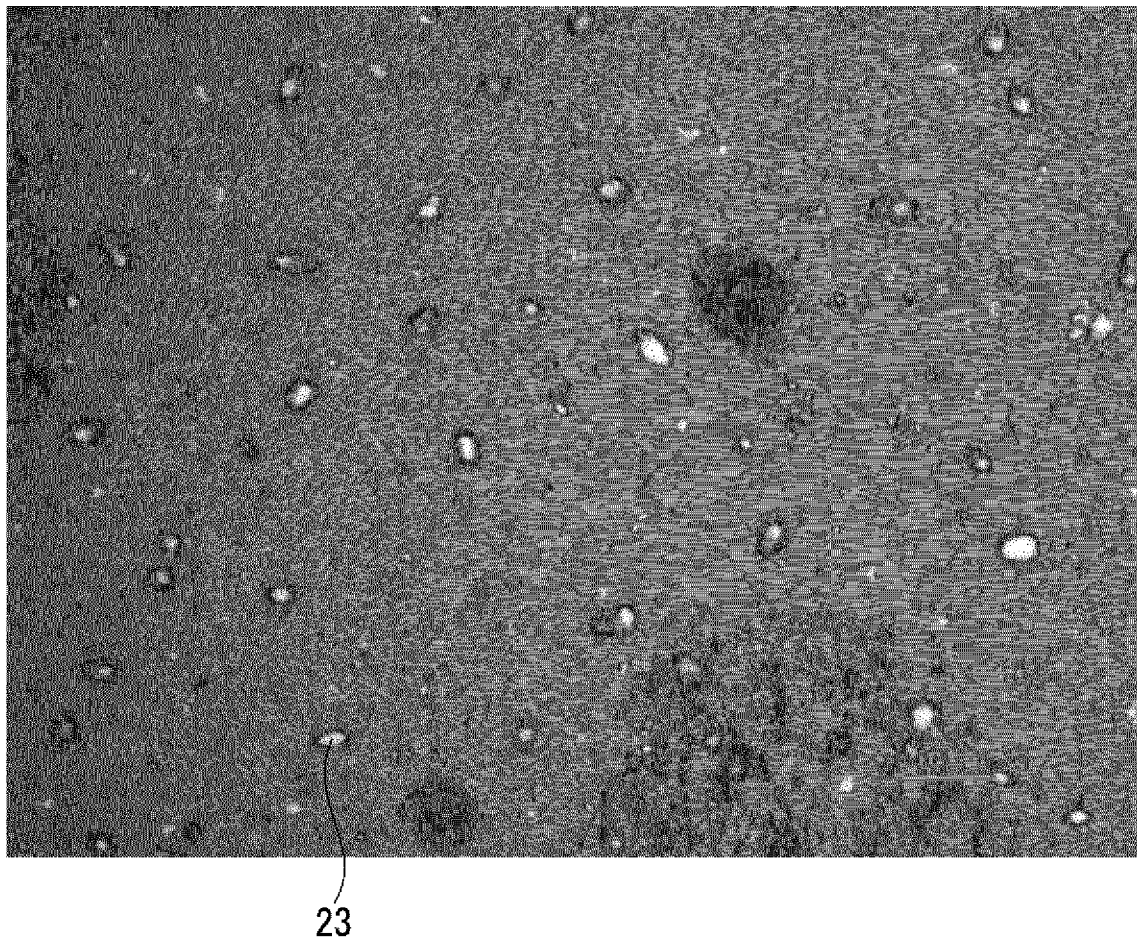
[図2]



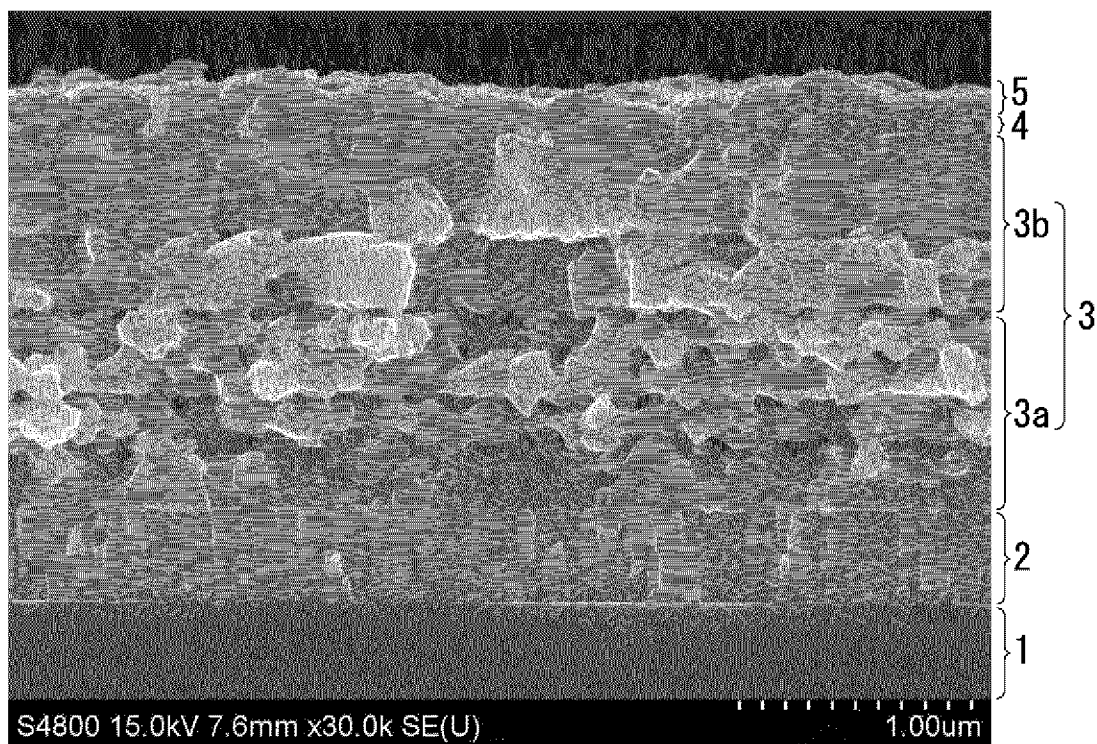
[図3]



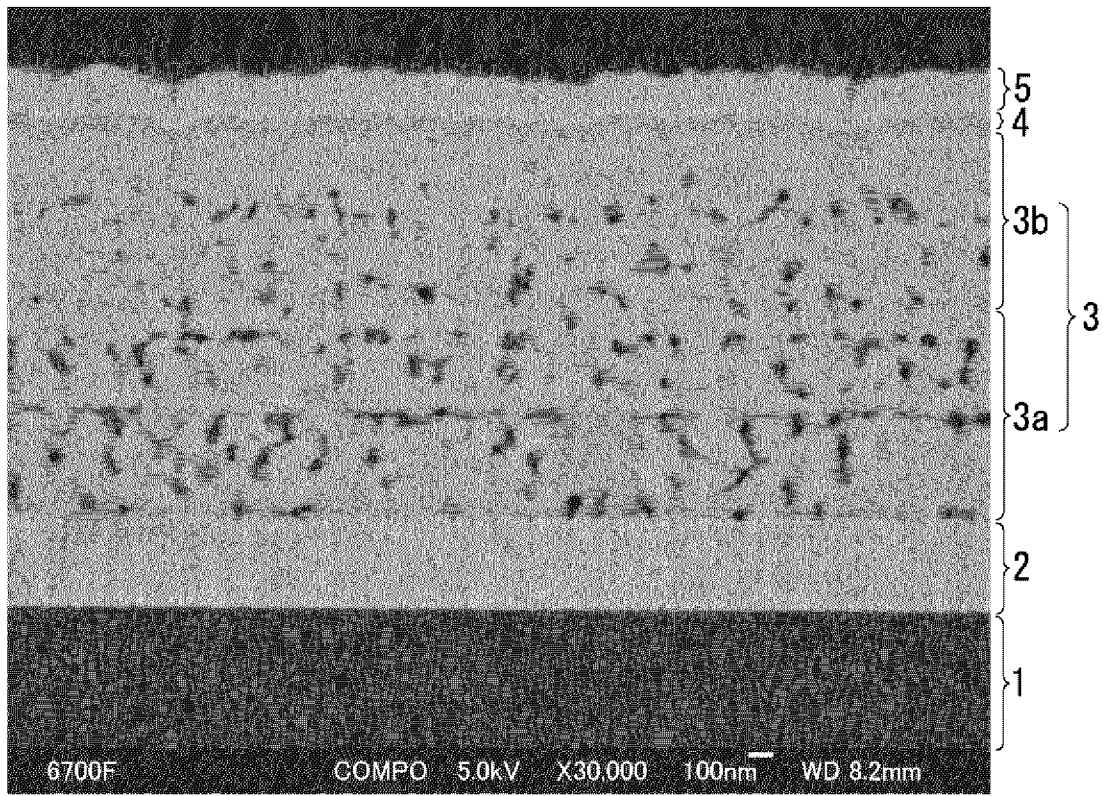
[图4]



[图5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L31/04 (2006.01) i		
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) H01L31/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
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.
A	JP 2001-274176 A (Central Glass Co., Ltd.), 05 October 2001 (05.10.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2008-243983 A (Tokio NAKATA), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2009-105130 A (Canon Inc.), 14 May 2009 (14.05.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 December, 2010 (14.12.10)		Date of mailing of the international search report 21 December, 2010 (21.12.10)
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. H01L31/04(2006.01)i		
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. H01L31/04		
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 請求項の番号
A	JP 2001-274176 A (セントラル硝子株式会社) 2001.10.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-243983 A (中田 時夫) 2008.10.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-105130 A (キヤノン株式会社) 2009.05.14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 14.12.2010	国際調査報告の発送日 21.12.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 瀬川 勝久 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 9120