

(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/114879 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/368 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052877
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 8 日(08.02.2012)
- (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 2011-039924 2011 年 2 月 25 日(25.02.2011) JP
特願 2011-162962 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) 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 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 牛尾 紳之介(USHIO, Shinnosuke) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6 6-6 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 1 1 6 6-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 菊池 通真(KIKUCHI, Michimasa) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6

6-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 浅尾 英章(ASAO, Hideaki) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6 6-6 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 1 1 6 6-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 大川 佳英(OKAWA, Yoshihide) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6 6-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP).

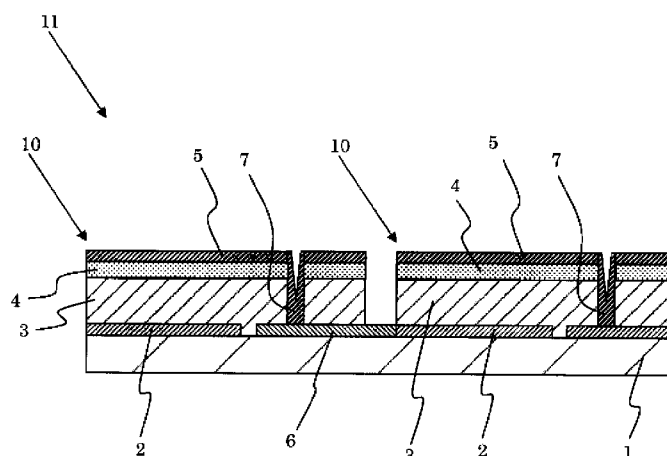
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR LAYER AND METHOD FOR PRODUCING PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体層の製造方法および光電変換装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a semiconductor layer and a photoelectric conversion device having a high photoelectric conversion efficiency, by preferably controlling a metal element content in a film composed by a raw material of a I-III-VI group compound. This semiconductor layer production method is provided with: a step for forming a film containing a single source complex which contains an I-B group element, a gallium element, and a chalcogen element-containing organic compound; a step for heating the film in an atmosphere containing water and thermally decomposing an organic component in the film to form a thermal decomposition film; and a step for heating the thermal decomposition film to produce a semiconductor layer containing an I-III-VI group compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/114879 A1



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、I－III－VI族化合物の原料から成る皮膜中の金属元素の含有量を良好に制御することにより、光電変換効率の高い半導体層および光電変換装置を提供することを目的とする。本発明の半導体層の製造方法は、I－B族元素、ガリウム元素およびカルコゲン元素含有有機化合物を含む単一源錯体を含有する皮膜を形成する工程と、皮膜を、水を含む雰囲気中で加熱して、皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を形成する工程と、熱分解皮膜を加熱してI－III－VI族化合物を含む半導体層を作製する工程とを具備する。

明 細 書

発明の名称：半導体層の製造方法および光電変換装置の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含む半導体層の製造方法およびそれを用いた光電変換装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽光発電等に使用される光電変換装置として、C I SやC I G S等のカルコパイライト系のⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物によって光吸収層が形成されたものがある。このような光電変換装置は、例えば特開2000-299486号公報（以下、特許文献1という）に記載されている。

[0003] このようなⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含む光電変換装置は、複数の光電変換セルが平面的に並設された構成を有する。各光電変換セルは、ガラス等の基板の上に、金属電極等の下部電極と、光吸収層やバッファ層等からなる光電変換層と、透明電極や金属電極等の上部電極とが、この順に積層されて構成される。また、複数の光電変換セルは、隣り合う一方の光電変換セルの上部電極と他方の光電変換セルの下部電極とが接続導体によって電氣的に接続されることで、電氣的に直列に接続されている。

[0004] このようなⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含む光吸収層は、下部電極上にⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物の原料を含む皮膜が形成され、この皮膜が熱処理されることによって形成される。

[0005] このようなⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物の原料としては、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を構成する元素の塩や錯体等が用いられる。例えば米国特許第6992202号明細書（以下、特許文献2という）には、1つの有機化合物内にCuと、Seと、InもしくはGaとを存在させた単一源前駆体（Single Source Precursor）がⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体の原料として用いられることが記載されている。

発明の概要

[0006] 上記Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物の原料を含む皮膜は、熱処理により有機成分が熱分解され、その後、原料元素同士が反応してⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物の多結晶体（半導体層）となる。しかしながら、上記皮膜にGaが錯体として含まれていると、熱処理の際、Ga元素が何らかの状態で皮膜から放出されることにより、消失しやすい傾向がある。そのため、大きな面積の半導体層が形成される場合、組成ばらつきが生じ、半導体層の光電変換効率が十分に高くなりにくい。

[0007] そこで本発明は、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物の原料から成る皮膜中の金属元素の含有量を良好に制御することにより、光電変換効率の高い半導体層および光電変換装置を提供することを目的とする。

[0008] 本発明の一実施形態に係る半導体層の製造方法は、以下の工程を具備する。工程の1つは、Ⅰ－B族元素、ガリウム元素およびカルコゲン元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する工程である。他の工程は、皮膜を水を含む雰囲気で加熱して、皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、熱分解皮膜を加熱してⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含む半導体層を作製する工程である。

[0009] 本発明の他の一実施形態に係る半導体層の製造方法は、以下の工程を具備する。工程の1つは、Ⅰ－B族元素およびガリウム元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する工程である。他の工程は、皮膜を水を含む雰囲気で加熱して、皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、熱分解皮膜をカルコゲン元素を含む雰囲気で加熱して、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含む半導体層を作製する工程である。

[0010] 本発明の他の一実施形態に係る半導体層の製造方法は、以下の工程を具備する。工程の1つは、Ⅰ－B族元素、ガリウム元素およびカルコゲン元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する工程である。他の工程は、原料溶液を用いて第1の皮膜を作製する工程

である。さらに他の工程は、第1の皮膜を水を第1の濃度で含む雰囲気で加熱して、第1の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第1の熱分解皮膜の上に原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第2の皮膜を水を第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気で加熱して、第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜を加熱してI-III-VI族化合物を含む半導体層を作製する工程である。

[0011] 本発明の他の一実施形態に係る半導体層の製造方法は、以下の工程を具備する。工程の1つは、I-B族元素およびガリウム元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する工程である。他の工程は、原料溶液を用いて第1の皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第1の皮膜を水を第1の濃度で含む雰囲気で加熱して、第1の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第1の熱分解皮膜の上に原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第2の皮膜を水を第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気で加熱して、第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する工程である。さらに他の工程は、第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜をカルコゲン元素を含む雰囲気で加熱して、I-III-VI族化合物を含む半導体層を作製する工程である。

[0012] 本発明の一実施形態に係る光電変換装置の製造方法は、以下の工程を具備する。工程の1つは、上記のいずれかに記載の半導体層の製造方法によって第1の半導体層を作製する工程である。他の工程は、第1の半導体層に電氣的に接続されるように、第1の半導体層とは異なる導電型の第2の半導体層を作製する工程である。

[0013] 本発明の上記実施形態によれば、光電変換効率の高い半導体層および光電変換装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態にかかる半導体層の製造方法および本発明の一実施形態にかかる光電変換装置の製造方法を用いて作製した光電変換装置の実施の形態の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態にかかる半導体層の製造方法および本発明の一実施形態にかかる光電変換装置の製造方法を用いて作製した光電変換装置の実施の形態の他の例を示す断面図である

[図3]図2の光電変換装置の斜視図である。

[図4]条件を変えて作製した半導体層のGa残存率を示すグラフである。

[図5]条件を変えて作製した光電変換装置の光電変換効率を示すグラフである。

[図6]条件を変えて作製した半導体層のGa残存率を示すグラフである。

[図7]条件を変えて作製した光電変換装置の光電変換効率を示すグラフである。

[図8]条件を変えて作製した半導体層のGa含有率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の一実施形態にかかる半導体層の製造方法および本発明の一実施形態にかかる光電変換装置の製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

[0016] <(1)光電変換装置の構成>

図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換装置の製造方法を用いて作製した光電変換装置を示す断面図である。光電変換装置11は、基板1と、第1の電極層2と、I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3と、第2の半導体層4と、第2の電極層5とを含んでいる。

[0017] 第1の半導体層3と第2の半導体層4は導電型が異なっており、第1の半導体層3と第2の半導体層4とで、光照射によって生じた正負のキャリアの電荷分離を良好に行なうことができる。例えば、第1の半導体層3がp型であれば、第2の半導体層4はn型である。あるいは、第2の半導体層4が、

バッファ層と第1の半導体層3とは異なる導電型の半導体層とを含む複数層であってもよい。本実施形態では、第1の半導体層3が一方導電型の光吸収層であり、第2の半導体層4がバッファ層と他方導電型半導体層とを兼ねている例を示している。

[0018] また、本実施形態における光電変換装置11は、第2の電極層5側から光が入射されるものを示しているが、これに限定されず、基板1側から光が入射されるものであってもよい。

[0019] 図1において、光電変換装置11は複数個の光電変換セル10が並べられて形成されている。光電変換セル10は、第1の半導体層3の基板1側に第1の電極層2と離間して設けられた第3の電極層6を具備している。そして、第1の半導体層3に設けられた接続導体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。図1においては、この第3の電極層6は、隣接する光電変換セル10の第1の電極層2が延伸されたものである。この構成により、隣接する光電変換セル10同士が直列接続されている。また、一つの光電変換セル10内において、接続導体7は第1の半導体層3および第2の半導体層4を貫通するように設けられており、第1の電極層2と第2の電極層5とで挟まれた第1の半導体層3と第2の半導体層4とで光電変換が行なわれる。

[0020] 基板1は、第1の半導体層3および第2の半導体層4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。

[0021] 第1の電極層2および第3の電極層6は、Mo、Al、TiおよびAu等から選ばれる導電体が用いられ、基板1上にスパッタリング法および蒸着法等から選ばれる方法で形成される。

[0022] 第1の半導体層3は、I-III-VI族化合物を主に含んだ半導体層である。I-III-VI族化合物とは、I-B族元素（11族元素ともいう）とIII-B族元素（13族元素ともいう）とVI-B族元素（16族元素ともいう）との化合物であり、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と

呼ばれる（C I S系化合物ともいう）。I-III-VI族化合物としては、例えば、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （C I G Sともいう）、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ （C I G S Sともいう）、および CuInSe_2 （C I Sともいう）等が挙げられる。なお、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ とは、CuとInとGaとSeとから主に構成された化合物をいう。また、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ とは、CuとInとGaとSeとSとを主成分として含む化合物をいう。

[0023] 第2の半導体層4は、上記第1の半導体層3上に形成されている。本実施形態では、第1の半導体層3が一方導電型の光吸収層であり、第2の半導体層4がバッファ層と他方導電型半導体層とを兼ねている例を示している。リーク電流の低減という観点からは、第2の半導体層4は抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であってもよい。第2の半導体層4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。第2の半導体層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、 $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ とは、InとOHとSとを主成分として含む化合物をいう。 $(\text{Zn}, \text{In})(\text{Se}, \text{OH})$ は、ZnとInとSeとOHとを主成分として含む化合物をいう。 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ は、ZnとMgとOとを主成分として含む化合物をいう。第2の半導体層4は、第1の半導体層3の吸収効率を高めるため、第1の半導体層3が吸収する光の波長領域に対して高い光透過性を有するものであってもよい。

[0024] また、第2の半導体層4は、その厚みが $10 \sim 200\ \text{nm}$ である。第2の半導体層4上に第2の電極層5がスパッタリング等で製膜される際のダメージが抑制される観点から言えば、第2の半導体層4の厚みは $100 \sim 200\ \text{nm}$ とされ得る。

[0025] 第2の電極層5は、ITO、ZnO等の $0.05 \sim 3\ \mu\text{m}$ の厚みを有する透明導電膜である。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、第2の半導

体層 4 よりも抵抗率の低い層であり、第 1 の半導体層 3 で生じた電荷を取り出すためのものである。電荷を良好に取り出すという観点からは、第 2 の電極層 5 の抵抗率が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満でシート抵抗が $50 \Omega/\square$ 以下であってもよい。

[0026] 第 2 の電極層 5 としては、第 1 の半導体層 3 の吸収効率を高めるため、第 1 の半導体層 3 の吸収光に対して高い光透過性を有するものが用いられてもよい。光透過性を高めると同時に光反射ロス低減効果および光散乱効果を高め、さらに光電変換によって生じた電流を良好に伝送するという観点から、第 2 の電極層 5 は $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さであってもよい。また、第 2 の電極層 5 と第 2 の半導体層 4 との界面での光反射ロスを低減する観点からは、第 2 の電極層 5 と第 2 の半導体層 4 との屈折率は略等しくてもよい。

[0027] 接続導体 7 は、第 2 の電極層 5 と第 3 の電極層 6 とを電氣的に接続する導電体である。図 1 において、接続導体 7 は第 2 の電極層 5 が形成される際に、第 2 の電極層 5 と同じ工程で、第 2 の電極層 5 と一体化して形成されている例が示されているが、これに限定されない。例えば、導電性ペーストが充填されて形成されていてもよい。

[0028] <(2) 第 1 の半導体層の製造方法>

I-III-VI 族化合物を含む第 1 の半導体層 3 は、以下のようにして作製され得る。まず、I-B 族元素、ガリウム元素 (Ga) およびカルコゲン元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する。次に、この皮膜を、水を含む雰囲気中で加熱して、皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する。次に、この熱分解皮膜を加熱して、I-III-VI 族化合物を含む第 1 の半導体層 3 を作製する。なお、カルコゲン元素とは、VI-B 族元素のうちの S、Se、Te をいう。

[0029] このように水を含む雰囲気下で皮膜が熱分解されることにより、皮膜中の金属元素の消失を良好に低減できる。この理由はよくわからないが、従来、金属元素、特にガリウム元素が何らかの原因で消失する傾向にあったのが、熱分解時の雰囲気中に水が含まれることで抑制され得ることがわかった。皮

膜が熱分解される際、皮膜中の金属元素が何らかの金属錯体となって気化して皮膜外へ出て行く傾向にあるのが、本発明のように熱分解時の雰囲気中に水が含まれることによって抑制されるのかもしれない。あるいは、ガリウムは他のI-B族金属やIII-B族金属に比べ融点が非常に低く、熱分解で液状のガリウムが生成することによって気化し易くなる傾向にあるのが、熱分解時の雰囲気中の水で酸化物等が形成されることによって気化が抑制されるのかもしれない。

[0030] このような第1の半導体層3の製造方法の具体例として、以下に示す第1～第3の方法が挙げられる。

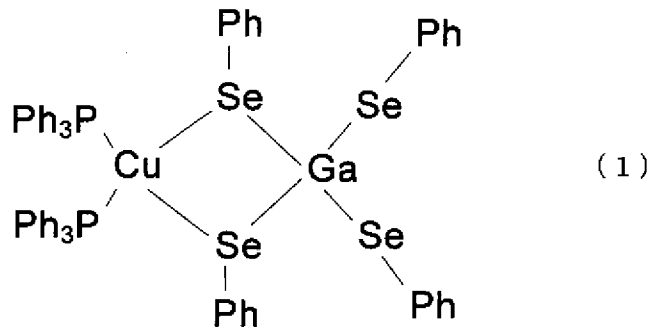
[0031] <(2-1)第1の方法>

第1の方法では、まず、I-B族元素とGa元素とカルコゲン元素含有有機化合物とを含む単一源錯体が溶媒に溶解された原料溶液（第1の方法における原料溶液を第1の原料溶液ともいう）が用意される。なお、単一源錯体とは、I-III-VI族化合物を構成する元素である、I-B族元素、III-B族元素およびVI-B族元素をすべて含んでいる錯体化合物のことである。そして、これらの元素の化学反応でI-III-VI族化合物を形成し得る前駆体として機能する。よって、単一源錯体を単一源前駆体ということもある。

[0032] また、カルコゲン元素含有有機化合物とは、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、スルホン酸アミド、セレノール、セレニド、ジセレニド、セレノキシド、セレノン、テルロール、テルリド、ジテルリド等がある。特に、配位力が高く金属元素と安定な錯体を形成しやすいという観点からは、チオール、スルフィド、ジスルフィド、セレノール、セレニド、ジセレニド、テルロール、テルリド、ジテルリドが用いられてもよい。I-B族元素としてCuが用いられ、カルコゲン元素含有有機化合物としてフェニルセレノールが用いられた場合の、Gaを含む単一源錯体の構造の一例として、一般式(1)が挙げられる。この単一源錯体は特許文献

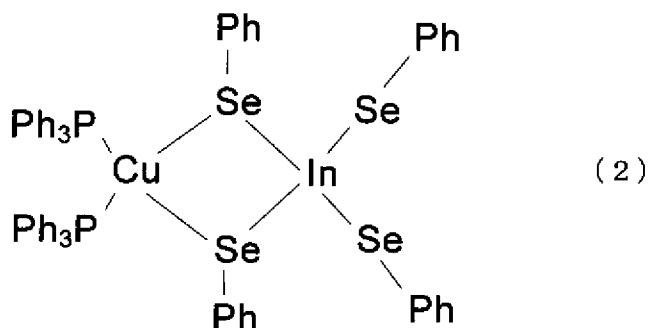
2に示されるような方法を用いて作製可能である。なお、一般式(1)中のPhはフェニル基を示す。第1の原料溶液に含まれる溶媒としては、単一源錯体を溶解できるものであればよく、例えば、ピリジンやアニリン等の極性溶媒が用いられる。

[0033] [化1]



[0034] また、上記第1の原料溶液にInが含まれていてもよい。この場合、I-II族化合物のIII-B族元素としてInとGaとが含まれることとなり、太陽光に対する吸収率が高まる。第1の原料溶液に含まれるInは、例えばInを含む第2の単一源錯体であってもよい。このような第2の単一源錯体の構造の一例としては、一般式(2)が挙げられる。

[0035] [化2]



[0036] 次に、上記第1の原料溶液が、例えば、スピンコータ、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によって第1の電極層2上に膜状に被着され、乾燥されることにより、皮膜が作製される。そして、この皮膜が水(水蒸気)を含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された熱分解皮膜が形成される。なお、この熱分解時の雰囲気

気ガスとしては、窒素およびアルゴン等から選ばれる不活性ガスと水との混合ガス、水素等の還元性ガスと水との混合ガス、あるいは、不活性ガスと還元性ガスと水との混合ガスが用いられ、加熱温度は、50～350℃が採用される。上記水を含む雰囲気における水の濃度は、例えば、雰囲気全体の圧力に対する水の分圧の比率として10～1000 ppmvとすることができる。特に50～150 ppmvであれば、皮膜にクラックや剥離が生じ難くなり、その結果、第1の半導体層3がより良好に結晶化し、光電変換装置11の光電変換効率がさらに向上する。

[0037] 次に、上記熱分解皮膜が、さらに400～600℃で加熱されることにより、I-III-VI族化合物の多結晶体が形成され、第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、不活性ガス、還元性ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる。この雰囲気ガスには、カルコゲン元素が、例えば、Se蒸気、S蒸気、H₂SeまたはH₂Sとして混合されてもよい。これにより、カルコゲン化反応がより良好に行なわれる。

[0038] <(2-2)第2の方法>

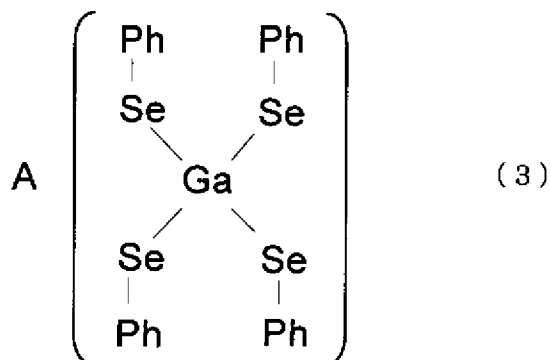
I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3を作製するための第2の方法について説明する。

[0039] 第2の方法では、まず、Ga元素にカルコゲン元素含有有機化合物が配位したガリウム錯体（以下、Ga元素にカルコゲン元素含有有機化合物が配位したガリウム錯体を第1のガリウム錯体という）と、I-B元素とが溶媒に溶解された原料溶液（第2の方法における原料溶液を第2の原料溶液ともいう）が用意される。

[0040] 第1のガリウム錯体は、カルコゲン元素含有有機化合物がGaに配位した錯体であり、例えば、一般式（3）のような、Gaとフェニルセレノールとの錯体が挙げられる。なお、一般式（3）において、Aはアンモニウムイオン等の任意の陽イオンである。

[0041]

[化3]



[0042] また、Ⅰ－B族元素は、種々の化合物の状態第2の原料溶液に含まれ得る。Ga元素との反応性を高めるという観点から、Ⅰ－B族元素は、Ⅰ－B族元素にカルコゲン元素含有有機化合物が配位したⅠ族錯体の状態で第2の原料溶液に含まれていてもよい。Ⅰ族錯体の具体例としては、Ⅰ－B族元素（例えばCu）とフェニルセレノールとの錯体がある。

[0043] このようなⅠ族錯体およびガリウム錯体は、例えば、Ⅰ－B族元素の地金またはガリウムの地金がカルコゲン元素含有有機化合物を含む溶媒中に溶解されることにより作製される。つまり、Ⅰ－B族元素の地金やGaの地金は、カルコゲン元素含有有機化合物と反応してⅠ族錯体やGa錯体と成ることによって溶媒中に溶解する。

[0044] カルコゲン元素含有有機化合物の配位力を高め、Ⅰ族錯体またはガリウム錯体を良好に作製するという観点では、上記カルコゲン元素含有有機化合物を含む溶媒中にはルイス塩基性有機化合物が含まれていてもよい。ルイス塩基性有機化合物とは、ルイス塩基となり得る官能基を有する有機化合物のことである。ルイス塩基となり得る官能基としては、例えば、非共有電子対を有するⅤ－B族元素（15族元素とも言う）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等が挙げられる。ルイス塩基性有機化合物の具体例としては、ピリジン、アニリン等である。

[0045] また、上記第2の原料溶液にInが含まれていてもよい。この場合、Ⅰ－IⅡ－Ⅵ族化合物のⅢ－B族元素としてInとGaとが含まれることとなり、

太陽光に対する吸収率が高まる。第2の原料溶液に含まれるInは、例えば、カルコゲン元素含有有機化合物がInに配位した錯体が挙げられる。

[0046] 次に、上記第2の原料溶液が第1の電極層2上に膜状に被着され、乾燥されることにより、皮膜が作製される。そして、この皮膜が水を含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された熱分解皮膜が形成される。なお、この熱分解時の条件（例えば、雰囲気ガスの種類、水の濃度および加熱温度等）としては、上記第1の方法と同様の条件が採用され得る。この第2の方法においても第1の方法と同様、ガリウム元素の減少が低減され得る。

[0047] 次に、上記熱分解皮膜が、さらに400～600℃で加熱されることにより、I-III-VI族化合物の多結晶体が形成され、第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、不活性ガス、還元性ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる。この雰囲気ガスには、カルコゲン元素が、例えば、Se蒸気、S蒸気、H₂SeまたはH₂Sとして混合されてもよい。これにより、カルコゲン化反応がより良好に行なわれる。

[0048] <(2-3)第3の方法>

I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3を作製するための第3の方法について説明する。

[0049] 第3の方法では、まず、Ga元素に有機配位子が配位したガリウム錯体（以下、Ga元素に有機配位子が配位したガリウム錯体を第2のガリウム錯体という）と、I-B元素と、カルコゲン元素とが溶媒に溶解された原料溶液（第3の方法における原料溶液を第3の原料溶液ともいう）が用意される。

[0050] 第2のガリウム錯体に用いられる有機配位子としては、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等を有する有機化合物が挙げられる。このような有機配位子はチオールやセレノール等のカルコゲン元素含有有機化合物であってもよい。第3の原料溶液に含まれるGaとしては、例えば、モノエタノールアミンがGaに配位した錯体が挙げられる。

[0051] また、Ⅰ－Ⅲ族元素は、種々の化合物の状態第3の原料溶液に含まれ得る。例えば、Ⅰ－Ⅲ族元素に有機配位子が配位した錯体や、Ⅰ－Ⅲ族元素にカルコゲン元素含有有機化合物が配位した錯体等がある。また、Ⅳ－Ⅲ族元素は種々の化合物の状態第3の原料溶液に含まれ得る。例えば、カルコゲン元素含有有機化合物や、金属カルコゲナイド等がある。

[0052] また、上記第3の原料溶液にⅠnが含まれていてもよい。この場合、Ⅰ－ⅣⅡ－ⅣⅢ族化合物のⅣⅢ－Ⅲ族元素としてⅠnとGaとが含まれることとなり、太陽光に対する吸収率が高まる。第3の原料溶液に含まれるⅠnは、例えば、有機配位子がⅠnに配位した錯体や、カルコゲン元素含有有機化合物がⅠnに配位した錯体等が挙げられる。

[0053] 次に、上記第3の原料溶液が第1の電極層2上に膜状に被着され、乾燥されることにより、皮膜が作製される。そして、この皮膜が水を含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された熱分解皮膜が形成される。なお、この熱分解時の条件（例えば、雰囲気ガスの種類、水の濃度および加熱温度等）としては、上記第1の方法と同様の条件が採用され得る。この第3の方法においても、第1の方法と同様、ガリウム元素の減少が低減され得る。

[0054] 次に、上記熱分解皮膜が、さらに400～600℃で加熱されることにより、Ⅰ－ⅣⅢ－ⅣⅣ族化合物の多結晶体が形成され、第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、不活性ガス、還元性ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる。この雰囲気ガスには、カルコゲン元素が、例えば、Se蒸気、S蒸気、H₂SeまたはH₂Sとして混合されてもよい。これにより、カルコゲン化反応がより良好に行なわれる。

[0055] <(3)第1の半導体層の製造方法の変形例1>

上記第1～第3の方法では、原料溶液を塗布して形成された皮膜中にカルコゲン元素が含まれており、この皮膜中のカルコゲン元素がⅠ－ⅣⅢ－ⅣⅣ族化合物の原料となり得る。このような構成とは異なり、皮膜中にカルコゲン元

素が含まれていない構成であっても、第1の半導体層3を作製可能である。

以下に皮膜中にカルコゲン元素が含まれていない場合の例としての、第1の半導体層3の製造方法の変形例について説明する。

[0056] まず、I-B族元素およびガリウム元素を含み、少なくともガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する。次に、この皮膜を、水を含む雰囲気で加熱して、皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する。次に、この熱分解皮膜を、カルコゲン元素を含む雰囲気で加熱して、I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3を作製する。

[0057] このような第1の半導体層3の製造方法の具体例として、以下に示す第4の方法が挙げられる。

[0058] <(3-4)第4の方法>

第4の方法では、上記第3の方法で示した第3の原料溶液において、カルコゲン元素が含まれていないものが用いられる（第4の方法における原料溶液を第4の原料溶液ともいう）。この第4の原料溶液を用いて、第3の方法と同様にして熱分解皮膜が形成される。この第4の方法においても第1の方法と同様、ガリウム元素の減少が低減され得る。

[0059] 次に、上記熱分解皮膜が、カルコゲン元素を含む雰囲気中で、400～600℃で加熱されることにより、I-III-VI族化合物の多結晶体が形成され、第1の半導体層3となる。この雰囲気ガスとしては、Se蒸気、S蒸気等のカルコゲン蒸気ガスや、H₂Se、H₂S等のカルコゲン化水素ガス等が用いられる。この雰囲気ガスには、不活性ガスや還元性ガスが混合されてもよい。

[0060] <(4)第1の半導体層の製造方法の変形例2>

I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3は、以下のようにして作製されてもよい。以下の方法では、第1の半導体層3におけるガリウム元素の組成比を、厚み方向に容易に変化させることが可能となる。

[0061] まず、I-B族元素、ガリウム元素およびGa元素を含み、少なくともGa元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する。次に、この原料溶

液を用いて第1の皮膜を作製する。次に、この第1の皮膜を水を第1の濃度で含む雰囲気中で加熱して、第1の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する。次に、この第1の熱分解皮膜の上に原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する。次に、この第2の皮膜を水を第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気中で加熱して、第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する。次に、第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜を加熱してI-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3を作製する。

[0062] このような第1の半導体層3の製造方法の具体例として、以下に示す第5～第7の方法が挙げられる。

[0063] <(4-1)第5の方法>

第5の方法では、まず、第1の方法と同様にして、第1の原料溶液が用いられ第1の電極層2上に第1の皮膜が作製される。そして、この第1の皮膜が、第1の方法と同様にして、水を第1の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された第1の熱分解皮膜が形成される。

[0064] 次に、この第1の熱分解皮膜上に、さらに上記第1の原料溶液が用いられ、上記第1の皮膜と同様の方法で第2の皮膜が作製される。そして、この第2の皮膜が、水を上記第1の濃度よりも低い第2の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、第2の皮膜が作製される。なお、第2の濃度は0 ppm vの場合、つまり水が含まれていない場合も含んでいる。

[0065] これにより、生成する第2の熱分解皮膜中のGaの含有率が第1の熱分解皮膜よりも低くなる。つまり、有機成分の熱分解時の雰囲気中の水の濃度がある一定の範囲であれば、熱分解時の雰囲気中の水の濃度によって、皮膜中のGaが皮膜外へ放出される量に変化する（水の濃度がある一定の範囲であれば、水の濃度が高いほどGaの放出量は抑制される傾向がある）。よって、熱分解時の雰囲気中の水の濃度を制御しながら、複数の熱分解皮膜の積層体を形成することによって、Gaの濃度が厚み方向に変化した熱分解皮膜が

形成され得る。

[0066] そして、上記第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜の積層体が、さらに400～600℃で加熱されることにより、第1の電極層2側ほどGa濃度の高い第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、第1の方法の場合と同様の雰囲気ガスが用いられる。以上のように形成された第1の半導体層3は、コンダクションバンドが厚み方向に変化したものとなるため、光照射によって生じた正負のキャリアが、より良好に電荷分離する。よって、第1の半導体層3の光電変換効率が高まる。

[0067] このようなGa濃度が厚み方向に異なる第1の半導体層3は、Ga濃度の異なる原料溶液を用いてGa濃度の異なる皮膜を順に形成することによっても作製され得るが、このような方法では、複数の原料溶液の調整が必要となり、工程が複雑となる。これに対し、上記第5の方法によれば、同じ第1の原料溶液によって形成された皮膜であっても、熱分解時の雰囲気中の水の濃度の制御だけで、熱分解皮膜のGa濃度が容易に制御され得る。よって、Ga濃度が厚み方向に異なる第1の半導体層3の製造工程が簡略化される。

[0068] なお、上記第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度がより低くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度がさらに減少した第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜等がさらに形成されてもよい。あるいは、第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度が第2の熱分解皮膜の形成時よりも高くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度が第2の熱分解皮膜よりも高い第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜がさらに形成されてもよい。

[0069] <(4-2)第6の方法>

第6の方法では、まず、第2の方法と同様にして、第2の原料溶液が用いられて第1の電極層2上に第1の皮膜が作製される。そして、この第1の皮膜が、第2の方法と同様にして、水を第1の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された第1の熱分解皮膜が形成

される。

[0070] 次に、この第1の熱分解皮膜上に、さらに上記第2の原料溶液が用いられて、上記第1の皮膜と同様の方法で第2の皮膜が作製される。そして、この第2の皮膜が、水を上記第1の濃度よりも低い第2の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、第2の皮膜が作製される。

[0071] これにより、生成する第2の皮膜中のGaの含有率を第1の皮膜よりも低減することが可能となる。つまり、第6の方法においても、第5の方法と同様に、有機成分の熱分解時の雰囲気中の水の濃度が高いほど、皮膜中のGaが皮膜外へ放出されるのが抑制される。よって、熱分解時の雰囲気中の水の濃度を制御しながら、複数の熱分解皮膜の積層体を形成することによって、Gaの濃度が厚み方向に変化した熱分解皮膜が形成され得る。

[0072] そして、上記第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜の積層体が、さらに400～600℃で加熱されることにより、第1の電極層2側ほどGa濃度の高い第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、第2の方法の場合と同様の雰囲気ガスが用いられる。以上のように形成された第1の半導体層3は、コンダクションバンドが厚み方向に変化したものとなるため、光照射によって生じた正負のキャリアが、より良好に電荷分離する。よって、第1の半導体層3の光電変換効率が高まる。

[0073] このように第6の方法によれば、同じ第2の原料溶液によって形成された皮膜であっても、熱分解時の雰囲気中の水の濃度の制御だけで、熱分解皮膜のGa濃度が容易に制御され得る。よって、Ga濃度が厚み方向に異なる第1の半導体層3の製造工程が簡略化される。

[0074] なお、上記第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度がより低くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度がさらに減少した第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜等がさらに形成されてもよい。あるいは、第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度が第2の熱分解皮膜の形成時よりも高くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、G

a濃度が第2の熱分解皮膜よりも高い第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜がさらに形成されてもよい。

[0075] <(4-3)第7の方法>

第7の方法では、まず、第3の方法と同様にして、第3の原料溶液が用いられて第1の電極層2上に第1の皮膜が作製される。そして、この第1の皮膜が、第3の方法と同様にして、水を第1の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された第1の熱分解皮膜が形成される。

[0076] 次に、この第1の熱分解皮膜上に、さらに上記第3の原料溶液が用いられて、上記第1の皮膜と同様の方法で第2の皮膜が作製される。そして、この第2の皮膜が、水を上記第1の濃度よりも低い第2の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、第2の皮膜が作製される。

[0077] これにより、生成する第2の皮膜中のGaの含有率を第1の皮膜よりも低減することが可能となる。つまり、第7の方法においても、第5の方法と同様に、有機成分の熱分解時の雰囲気中の水の濃度が高いほど、皮膜中のGaが皮膜外へ放出されるのが抑制される。よって、熱分解時の雰囲気中の水の濃度を制御しながら、複数の熱分解皮膜の積層体を形成することによって、Gaの濃度が厚み方向に変化した熱分解皮膜が形成され得る。

[0078] そして、上記第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜の積層体が、さらに400～600℃で加熱されることにより、第1の電極層2側ほどGa濃度の高い第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、第3の方法の場合と同様の雰囲気ガスが用いられる。以上のように形成された第1の半導体層3は、コンダクションバンドが厚み方向に変化したものとなるため、光照射によって生じた正負のキャリアが、より良好に電荷分離する。よって、第1の半導体層3の光電変換効率が高まる。

[0079] このように第7の方法によれば、同じ第3の原料溶液によって形成された皮膜であっても、熱分解時の雰囲気中の水の濃度の制御だけで、熱分解皮膜

のGa濃度が容易に制御され得る。よって、Ga濃度が厚み方向に異なる第1の半導体層3の製造工程が簡略化される。

[0080] なお、上記第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度がより低くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度がさらに減少した第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜等がさらに形成されてもよい。あるいは、第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度が第2の熱分解皮膜の形成時よりも高くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度が第2の熱分解皮膜よりも高い第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜がさらに形成されてもよい。

[0081] <(5)第1の半導体層の製造方法の変形例3>

上記第5～第7の方法では、原料溶液を塗布して形成された皮膜中にカルコゲン元素が含まれており、この皮膜中のカルコゲン元素がI-III-VI族化合物の原料となり得る。このような構成とは異なり、皮膜中にカルコゲン元素が含まれていない構成であっても、厚み方向にGa濃度が変化した第1の半導体層3を容易に作製可能である。以下に皮膜中にカルコゲン元素が含まれていない場合の例としての、第1の半導体層3の製造方法の変形例について説明する。

[0082] まず、I-B族元素およびGa元素を含み、少なくともGa元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する。次に、この原料溶液を用いて第1の皮膜を作製する。次に、この第1の皮膜を、水を第1の濃度で含む雰囲気中で加熱して、第1の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する。次に、この第1の熱分解皮膜の上に原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する。次に、この第2の皮膜を、水を第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気中で加熱して、第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する。次に、第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜をカルコゲン元素を含む雰囲気中で加熱して、I-III-VI族化合物を含む第1の半導体層3を作製する。

[0083] このような第1の半導体層3の製造方法の具体例として、以下に示す第8

の方法が挙げられる。

[0084] <(5-4)第8の方法>

第8の方法では、まず、第4の方法と同様にして、第4の原料溶液が用いられて第1の電極層2上に第1の皮膜が作製される。そして、この第1の皮膜が、第4の方法と同様にして、水を第1の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、皮膜中の有機成分が熱分解された第1の熱分解皮膜が形成される。

[0085] 次に、この第1の熱分解皮膜上に、さらに上記第4の原料溶液が用いられて、上記第1の皮膜と同様の方法で第2の皮膜が作製される。そして、この第2の皮膜が、水を上記第1の濃度よりも低い第2の濃度で含む雰囲気下で加熱されることによって、第2の皮膜が作製される。

[0086] これにより、生成する第2の皮膜中のGaの含有率を第1の皮膜よりも低減することが可能となる。つまり、第8の方法においても、第5の方法と同様に、有機成分の熱分解時の雰囲気中の水の濃度が高いほど、皮膜中のGaが皮膜外へ放出されるのが抑制される。よって、熱分解時の雰囲気中の水の濃度を制御しながら、複数の熱分解皮膜の積層体を形成することによって、Gaの濃度が厚み方向に変化した熱分解皮膜が形成され得る。

[0087] そして、上記第1の熱分解皮膜および第2の熱分解皮膜の積層体が、カルコゲン元素を含む雰囲気中で、400～600℃で加熱されることにより、第1の電極層2側ほどGa濃度の高い第1の半導体層3となる。この第1の半導体層3を形成するための加熱時の雰囲気ガスとしては、第4の方法の場合と同様のカルコゲン元素を含む雰囲気ガスが用いられる。以上のように形成された第1の半導体層3は、コンダクションバンドが厚み方向に変化したものとなるため、光照射によって生じた正負のキャリアが、より良好に電荷分離する。よって、第1の半導体層3の光電変換効率が高まる。

[0088] このように第8の方法によれば、同じ第4の原料溶液によって形成された皮膜であっても、熱分解時の雰囲気中の水の濃度の制御だけで、熱分解皮膜のGa濃度が容易に制御され得る。よって、Ga濃度が厚み方向に異なる第

1の半導体層3の製造工程が簡略化される。

[0089] なお、上記第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度がより低くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度がさらに減少した第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜等がさらに形成されてもよい。あるいは、第2の熱分解皮膜上に、雰囲気中の水の濃度が第2の熱分解皮膜の形成時よりも高くなるような条件で熱分解皮膜の形成工程が繰り返されて、Ga濃度が第2の熱分解皮膜よりも高い第3の熱分解皮膜、第4の熱分解皮膜がさらに形成されてもよい。

[0090] <(6)光電変換装置の変形例>

次に、本発明の一実施形態に係る光電変換装置の製造方法を用いて作製した光電変換装置の変形例を図2、図3を参照しながら説明する。図2は光電変換装置21の断面図であり、図3は光電変換装置21の斜視図である。図2、図3は、第2の電極層5上に集電電極8が形成されている点で、図1の光電変換装置11と異なっている。図2、図3において、図1と同じ構成のものには、同じ符号が付されている。図2、図3に示すように、光電変換装置21は、図1と同様、互いに接続された複数の光電変換セル20を具備している。集電電極8は、第2の電極層5の電気抵抗を小さくするためのものである。第2の電極層5上に集電電極8が設けられることにより、第2の電極層5の厚さを薄くして光透過性を高めるとともに第1の半導体層3で発生した電流が効率よく取り出される。その結果、光電変換装置21の発電効率が高められる。

[0091] 集電電極8は、例えば、図3に示すように、光電変換セル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、第1の半導体層3の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、接続導体7を介して隣接する光電変換セル20に良好に伝達される。その結果、光電変換装置20の発電効率が高められる。

[0092] 集電電極8の幅は、第1の半導体層3への光を遮るのを低減するとともに良好な導電性を有するという観点からは、50～400 μ mとされ得る。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よい。

[0093] 集電電極 8 は、例えば、A g 等の金属粉を樹脂バインダー等に分散させた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によって形成される。

実施例 1

[0094] 本発明の実施形態にかかる半導体層の製造方法および光電変換装置の製造方法について、以下のようにして評価した。本実施例においては半導体層に含まれる I-III-VI 族化合物として C I G S を用いた。

[0095] まず、2 種類の原料溶液（第 1 の原料溶液および第 2 の原料溶液）を調整した。これらの調整方法を以下に示す。

[0096] <第 1 の原料溶液の調整>

[a1] 10 ミリモル (mmol) の $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4 \cdot \text{PF}_6$ と、20 mmol の $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ とを、100 ml のアセトニトリルに溶解した後、室温 (25℃) における 5 時間の攪拌によって第 1 錯体溶液を調製した。

[0097] [a2] 40 mmol のナトリウムメトキシド (NaOCH_3) と、カルコゲン元素含有有機化合物である 40 mmol の HSeC_6H_5 とを、300 ml のメタノールに溶解し、さらに、6 mmol の InCl_3 と 4 mmol の GaCl_3 とを溶解した後、室温における 5 時間の攪拌によって第 2 錯体溶液を調製した。

[0098] [a3] 工程 [a1] で調製された第 1 錯体溶液に対して、工程 [a2] で調製された第 2 錯体溶液を 1 分間に 10 ml の速度で滴下したところ、白い析出物（沈殿物）が生じた。上記滴下処理の終了後、室温における 1 時間の攪拌と、遠心分離機による沈殿物の抽出とを、順次に行なった。この沈殿物の抽出時には、遠心分離機によって一旦取り出された沈殿物を 500 ml のメタノールに分散させた後に遠心分離機で沈殿物を再度取り出す工程を 2 回繰り返し、最後にこの沈殿物を室温で乾燥することで、一般式 (1) および一般式 (2) に示すような単一源前駆体の混合体を含む沈殿物が得られた。この単一源前駆体の混合体では、1 つの錯体分子に、Cu と Ga と Se とが含ま

れるか、またはCuとInとSeとが含まれる。

[0099] この単一源前駆体の混合体を含む沈殿物中に含まれるCu、In、Gaの各含有量は、蛍光X線分析(XRF)を用いた分析によって測定した。

[0100] [a4] 工程[a3]で得られた単一源前駆体を含む沈殿物に、有機溶媒であるピリジンを添加することで、単一源前駆体の濃度が45質量%である第1の原料溶液を調製した。

[0101] <第2の原料溶液の調整>

[b1] 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(HSeC_6H_5)を、ルイス塩基性有機溶剤であるアニリンに対して、100mol%の濃度となるように溶解して混合溶媒を調製した。

[0102] [b2] 次に、地金のCu、地金のIn、および地金のGaを、上記混合溶媒に直接溶解することで、第2の原料溶液を調製した(各金属元素はフェニルセレノールと錯体を形成することによって混合溶媒中に溶解すると考えられる)。この第2の原料溶液では、Cuの濃度を2.3質量%、Inの濃度を3.2質量%、Gaの濃度を1.3質量%とした。

[0103] <第1の半導体層の作製>

次に、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が成膜されたものを複数枚用意した。そして、窒素ガスの雰囲気下において第1の電極層2の上に上記第1および第2の原料溶液をそれぞれブレード法によって塗布し、皮膜を形成した。

[0104] 次に、この皮膜を、図4～図7のグラフの横軸に示されるような種々の濃度の水を有する窒素ガスの雰囲気下において、300℃で10分間加熱することによって、有機成分を熱分解により除去した。なお、図4～図7のグラフの横軸に示される水の濃度とは、熱分解雰囲気全体の圧力に対する水の分圧の比率を意味している。水の濃度が0ppmvの場合は、比較例である。

[0105] さらに、この有機成分が除去された皮膜を、水素ガスの雰囲気下において、550℃で1時間加熱することにより、主にCIGSから成る第1の半導体層3を形成した。これらの第1の半導体層3に対して、蛍光X線分析(X

R F) を用いた分析によって第 1 の半導体層 3 中に含まれる Cu、In、Ga の含有量を測定した。

[0106] そして、第 1 の原料溶液における Cu に対する Ga のモル比 Ga/Cu を基準の 100% とし、これに対して第 1 の原料溶液で作製された第 1 の半導体層 3 における Ga/Cu がどのくらいであるかを求め、これを Ga の残存率とした。つまり、Ga の残存率が 100% であれば、Ga の消失がないことを意味する。Ga の残存率が 100% よりも小さければ、Ga が消失していることを意味し、残存率が小さいほど Ga の消失量は多いことになる。

[0107] 同様に、第 2 の原料溶液における Cu に対する Ga のモル比 Ga/Cu を基準の 100% とし、これに対して第 2 の原料溶液で作製された第 1 の半導体層 3 における Ga/Cu がどのくらいであるかを求め、これを Ga の残存率とした。

[0108] 図 4 のグラフは、第 1 および第 2 の原料溶液を用いて作製された第 1 の半導体層 3 の Ga の残存率を示している。また、図 6 のグラフは、第 1 の原料溶液を用いて作製された第 1 の半導体層 3 の Ga の残存率を示しており、図 4 のグラフよりもデータ数を増やしたものである。第 1 および第 2 の原料溶液のいずれを用いた場合においても、皮膜から有機成分を除去するための熱分解雰囲気中に水が含まれる場合の方が、高い Ga 残存率を示すことが分かった。

[0109] <光電変換装置の作製>

次に、上述のように作製された各第 1 の半導体層 3 の上に、それぞれ、第 2 の半導体層 4 と第 2 の電極層 5 とを順に形成して光電変換装置を作製した。

[0110] 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 から成る第 1 の半導体層 3 が形成された基板 1 を浸漬することで、第 1 の半導体層 3 の上に厚さが 50 nm の CdS を含む第 2 の半導体層 4 を形成した。さらに、この第 2 の半導体層 4 の上に、スパッタリング法によって Al がドーピングされた酸化亜鉛を含む透明の導電膜を形成した

。

[0111] <光電変換装置における光電変換効率の測定>

作製された光電変換装置の光電変換効率を、定常光ソーラーシミュレーターを用いて測定した。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 100 mW/cm^2 であり且つエアマス (AM) が1.5である条件下で光電変換効率を測定した。なお、光電変換効率は、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を、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して、100を乗じることで導出した。

[0112] 図5のグラフは、図4の各半導体層を用いて作製された光電変換装置の光電変換効率を示している。また、図7のグラフは、第1の原料溶液を用いて作製された第1の半導体層3を具備する光電変換装置の光電変換効率を示しており、図5のグラフよりもデータ数を増やしたものである。図4、図6で示されたGa残存率に応じて光電変換効率も高くなっていることが分かる。つまり、水を含む雰囲気中で熱分解が行なわれることにより、光電変換効率が高められることが分かった。特に、熱分解雰囲気の水濃度が $50\sim150\text{ ppmv}$ では、第1の半導体層3に生じたクラックや剥離の程度が少なくなっており、その結果、より光電変換効率が高くなっている。

実施例 2

[0113] 本発明の他の実施形態にかかる光電変換装置の製造方法について、以下のようにして評価した。本実施例においても、実施例1で用いた2種類の原料溶液（第1の原料溶液および第2の原料溶液）を用いた。

[0114] <第1の半導体層の作製>

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が成膜されたものを用意した。そして、窒素ガスの雰囲気下において第1の電極層2の上に上記第1の原料溶液をブレード法によって塗布し、第1の皮膜を形成した。

。

[0115] そして、この第1の皮膜を 100 ppmv の水を有する窒素ガスの雰囲気

下において、300℃で10分間加熱することによって、有機成分を熱分解により除去し、第1の熱分解皮膜を形成した。

[0116] 次に、この第1の皮膜上に上記第1の原料溶液をブレード法によって塗布し、第2の皮膜を形成した。

[0117] そして、この第2の皮膜を50ppmvの水を有する窒素ガスの雰囲気下において300℃で10分間加熱することによって有機成分を除去し、第2の熱分解皮膜を形成した。

[0118] さらに、この第2の皮膜上に上記第1の原料溶液をブレード法によって塗布し、第3の皮膜を形成した。

[0119] そして、この第3の皮膜を100ppmvの水を有する窒素ガスの雰囲気下において300℃で10分間加熱することによって有機成分を除去し、第3の熱分解皮膜を形成した。

[0120] 次に、この第1～第3の熱分解皮膜の積層体を、水素ガスの雰囲気下において、550℃で1時間加熱することにより、主にCIGSから成る実施例1としての第1の半導体層3（厚みは2μm）を形成した。

[0121] また、上記第1の半導体層3の作製工程において第1の原料溶液に代わりに第2の原料溶液が用いられた場合の第1の半導体層3（厚みは2μm）も形成した。

[0122] <光電変換装置の作製>

次に、上述のように作製された各第1の半導体層3の上に、それぞれ、第2の半導体層4と第2の電極層5とを順に形成して光電変換装置11を作製した。第2の半導体層4および第2の電極層5は、実施例1と同様にして作製した。

[0123] これらの各光電変換装置における第1の半導体層3に対して、X線光電子分光法（XPS）を用いた分析によって第1の半導体層3中に含まれるGaの含有率を測定した。なお、第1の半導体層3のGaの含有率の測定は、第1の電極層2から第1の半導体層3の厚みの1/4の位置（第1の電極層2から0.5μmの位置）における第1地点、第1の電極層2から第1の半導

体層 3 の厚みの $1/2$ の位置（第 1 の電極層 2 から $1\ \mu\text{m}$ の位置）における第 2 地点、および第 1 の電極層 2 から第 1 の半導体層 3 の厚みの $3/4$ の位置（第 1 の電極層 2 から $1.5\ \mu\text{m}$ の位置）における第 3 地点において行なった。Ga の含有率は、各測定地点における Cu のモル数に対する Ga のモル数の比（Ga / Cu）で表された。

[0124] 図 8 のグラフは、第 1 および第 2 の原料溶液を用いて作製された各第 1 の半導体層 3 の Ga 含有率を示している。第 1 および第 2 の原料溶液のいずれを用いた場合においても、第 1 の半導体層 3 は、第 1 の電極層 2 側で Ga 含有率が高く、厚みの中央部で Ga 含有率が低く、第 2 の半導体層 4 側で Ga 含有率が高い濃度勾配を有していることが分かった。これにより、第 1 の半導体層 3 のコンダクションバンドは、第 1 の電極層 2 側および第 2 の半導体層 4 側で変化した、いわゆるダブルグレーデッド構造になっている。

[0125] これらの各光電変換装置の光電変換効率を、実施例 1 と同様に測定した。その結果、第 1 および第 2 の原料溶液を用いて作製された、上記 Ga の濃度勾配を有する第 1 の半導体層 3 を備えた光電変換装置は、いずれも 14.5 % と高い変換効率を有することが分かった。

[0126] 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。

符号の説明

- [0127] 1 : 基板
2 : 第 1 の電極層
3 : 第 1 の半導体層（I－III－VI 族化合物を含む半導体層）
4 : 第 2 の半導体層
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 : 光電変換セル

1 1、2 1 : 光電変換装置

請求の範囲

- [請求項1] I－B族元素、ガリウム元素およびカルコゲン元素を含み、少なくとも前記ガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する工程と、
該皮膜を水を含む雰囲気で加熱して、前記皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する工程と、
該熱分解皮膜を加熱してI－III－VI族化合物を含む半導体層を作製する工程と
を具備する半導体層の製造方法。
- [請求項2] 前記皮膜に、前記I－B族元素、前記ガリウム元素および前記カルコゲン元素を単一源錯体の状態で含ませる、請求項1に記載の半導体層の製造方法。
- [請求項3] 前記皮膜に、前記I－B族元素、前記ガリウム元素および前記カルコゲン元素を、I－B族元素とカルコゲン元素とを含むI族錯体の状態およびガリウム元素とカルコゲン元素とを含むガリウム錯体の状態で含ませる、請求項1に記載の半導体層の製造方法。
- [請求項4] I－B族元素およびガリウム元素を含み、少なくとも前記ガリウム元素が有機錯体の状態で存在する皮膜を作製する工程と、
該皮膜を水を含む雰囲気で加熱して、前記皮膜中の有機成分を熱分解することによって熱分解皮膜を作製する工程と、
該熱分解皮膜をカルコゲン元素を含む雰囲気で加熱して、I－III－VI族化合物を含む半導体層を作製する工程と
を具備する半導体層の製造方法。
- [請求項5] I－B族元素、ガリウム元素およびカルコゲン元素を含み、少なくとも前記ガリウム元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する工程と、
該原料溶液を用いて第1の皮膜を作製する工程と、
該第1の皮膜を水を第1の濃度で含む雰囲気で加熱して、前記第1の

皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する工程と、

該第1の熱分解皮膜の上に前記原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する工程と、

該第2の皮膜を水を前記第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気中で加熱して、前記第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する工程と、

前記第1の熱分解皮膜および前記第2の熱分解皮膜を加熱してI－II I－VI族化合物を含む半導体層を作製する工程と

を具備する半導体層の製造方法。

[請求項6] 前記原料溶液に、前記I－B族元素、前記ガリウム元素および前記カルコゲン元素を単一源錯体の状態で含ませる、請求項5に記載の半導体層の製造方法。

[請求項7] 前記原料溶液に、前記I－B族元素、前記ガリウム元素および前記カルコゲン元素を、I－B族元素とカルコゲン元素とを含むI族錯体の状態およびガリウム元素とカルコゲン元素とを含むガリウム錯体の状態で含ませる、請求項5に記載の半導体層の製造方法。

[請求項8] I－B族元素およびガリウム元素を含み、少なくとも前記ガリウム元素が有機錯体の状態で存在する原料溶液を作製する工程と、
該原料溶液を用いて第1の皮膜を作製する工程と、
該第1の皮膜を水を第1の濃度で含む雰囲気中で加熱して、前記第1の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第1の熱分解皮膜を作製する工程と、
該第1の熱分解皮膜の上に前記原料溶液を用いて第2の皮膜を作製する工程と、
該第2の皮膜を水を前記第1の濃度と異なる第2の濃度で含む雰囲気中で加熱して、前記第2の皮膜中の有機成分を熱分解することによって第2の熱分解皮膜を作製する工程と、

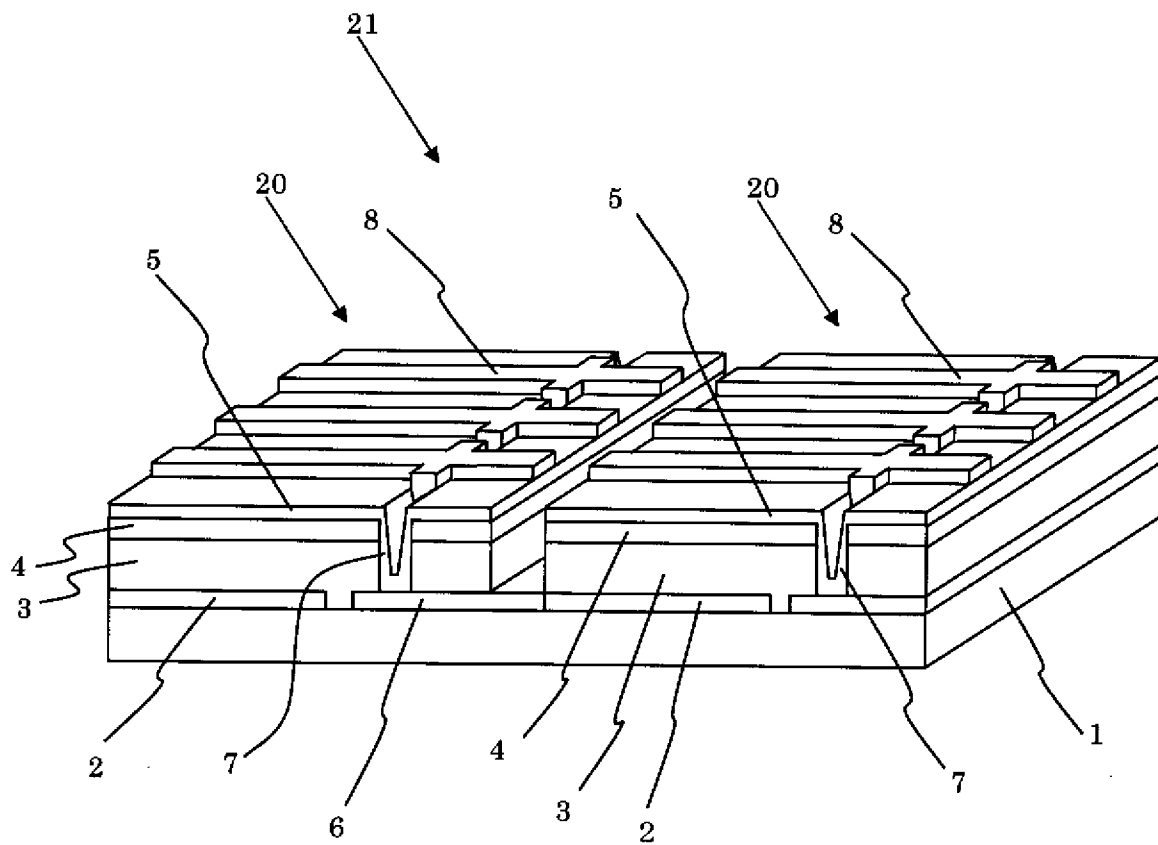
前記第 1 の熱分解皮膜および前記第 2 の熱分解皮膜をカルコゲン元素を含む雰囲気で加熱して、I – III – VI 族化合物を含む半導体層を作製する工程と

を具備する半導体層の製造方法。

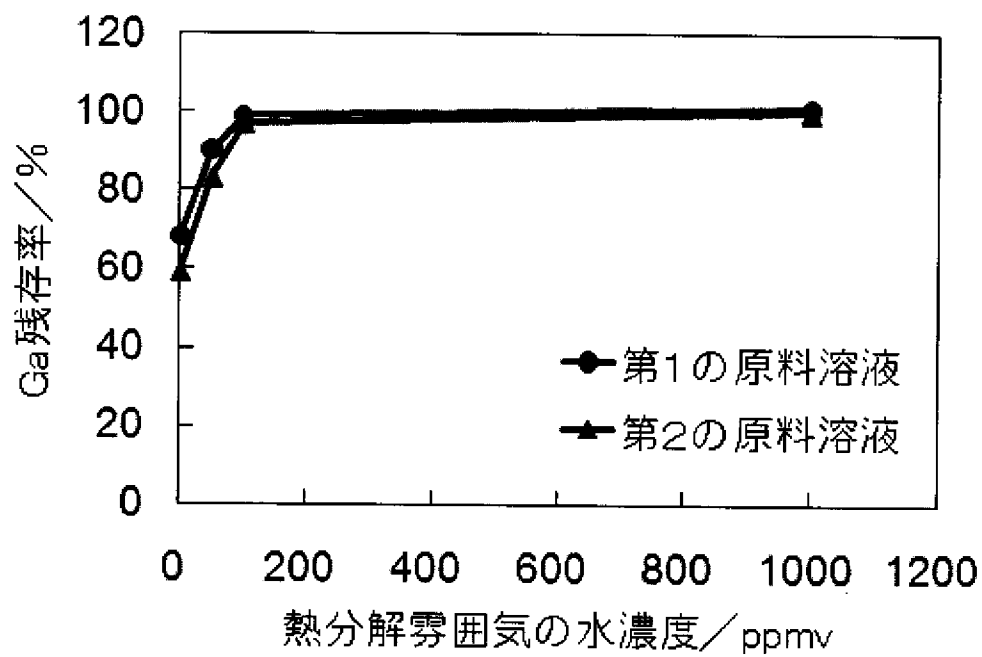
[請求項9] 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の半導体層の製造方法によって第 1 の半導体層を作製する工程と、
該第 1 の半導体層に電氣的に接続されるように、該第 1 の半導体層とは異なる導電型の第 2 の半導体層を作製する工程と
を具備する光電変換装置の製造方法。

This diagram shows a cross-sectional view of a semiconductor device. It features a substrate (1) with a thin layer (2) on top. Two identical structures are formed on the substrate, separated by a gap. Each structure consists of a base layer (3), a middle layer (4), and a top layer (5). A vertical feature (6) is located within each structure, extending through the middle layer (4) and the top layer (5). The top layer (5) has a hatched pattern, the middle layer (4) has a dotted pattern, and the base layer (3) has a diagonal line pattern. The vertical feature (6) has a cross-hatched pattern. Labels 1 through 8 identify the various components and layers.

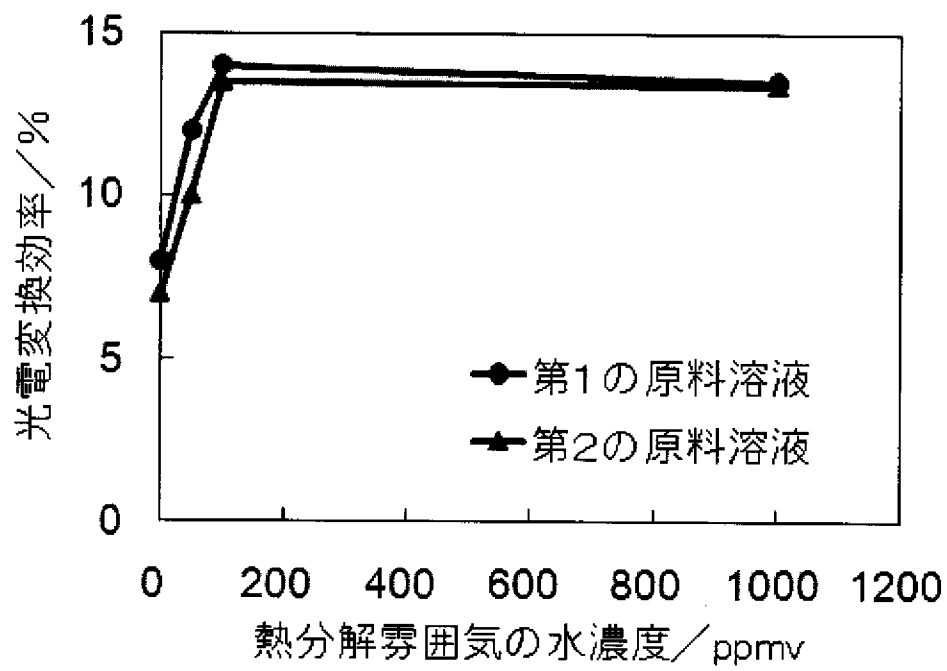
[図3]



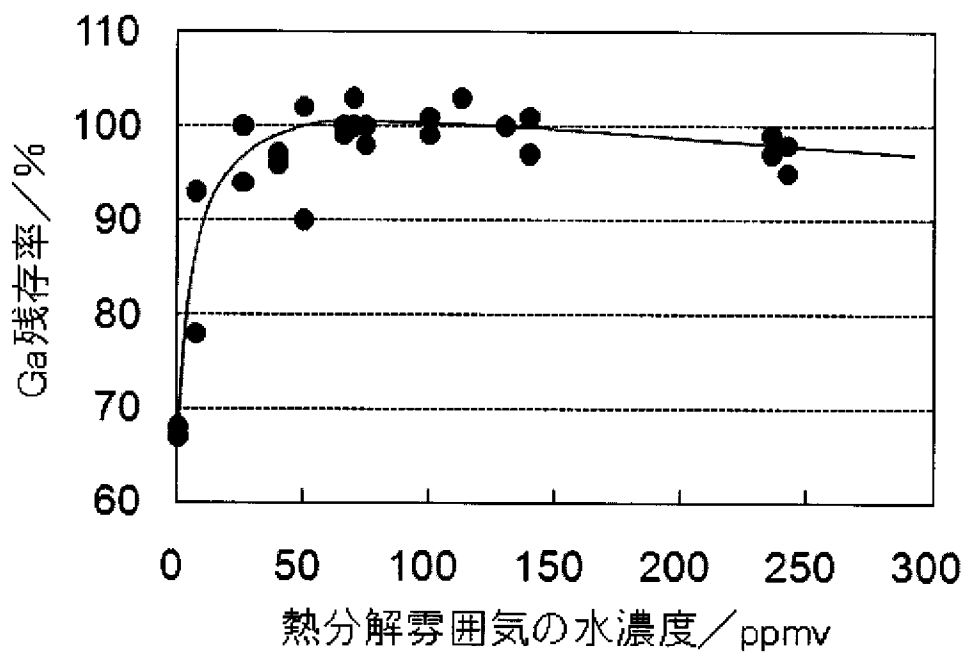
[図4]



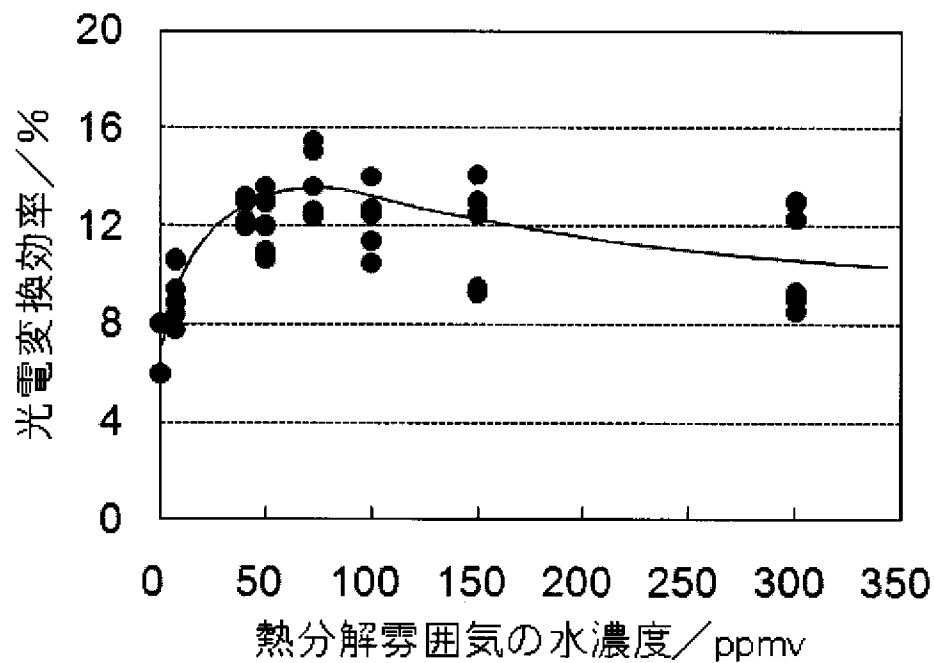
[図5]



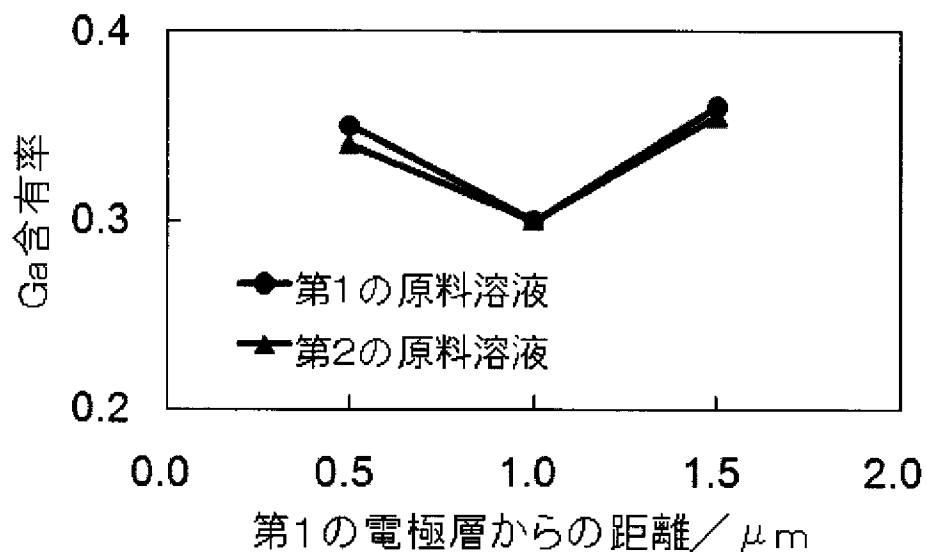
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/368(2006.01) i, 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)

H01L21/368, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y A	JP 2008-507835 A (Solaronix S.A.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0010] to [0015] & US 2008/0044570 A1 & EP 1784871 A & WO 2005/106967 A1 & CH 697007 A & KR 10-2007-0015604 A & CN 101040390 A & AU 2005239161 A	1-4, 9 5-8
Y A	JP 2010-129641 A (Kyocera Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0025] to [0041] (Family: none)	1-4, 9 5-8
Y A	WO 2011/013657 A1 (Kyocera Corp.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraphs [0017] to [0041] (Family: none)	1-4, 9 5-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2012 (22.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

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（I P C））
Int.Cl. H01L21/368 (2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. H01L21/368, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y A	JP 2008-507835 A（ソラロニックス エス. エー.）2008.03.13, 【O O 1 0】 - 【O O 1 5】 & US 2008/0044570 A1 & EP 1784871 A & WO 2005/106967 A1 & CH 697007 A & KR 10-2007-0015604 A & CN 101040390 A & AU 2005239161 A	1-4, 9 5-8
Y A	JP 2010-129641 A（京セラ株式会社）2010.06.10, 【O O 2 5】 - 【O O 4 1】（ファミリーなし）	1-4, 9 5-8

☒ 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

2 2 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

越本 秀幸

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

4 0 3 6

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 請求項の番号
Y A	WO 2011/013657 A1 (京セラ株式会社) 2011.02.03, [0017] – [0041] (ファミリーなし)	1-4, 9 5-8