

(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
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/087484 A1

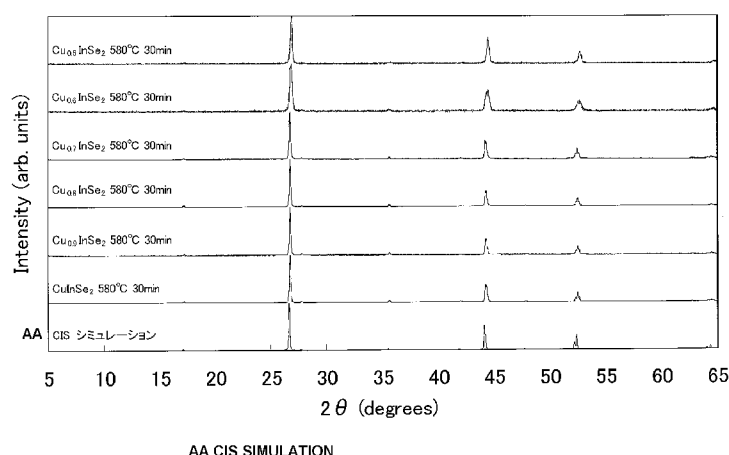
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/368 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051369
- (22) 国際出願日: 2010年2月2日(02.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-021139 2009年2月2日(02.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人龍谷大学 (RYUKOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6128577 京都府京都市伏見区深草塚本町6番地 Kyoto (JP). 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1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): 和田 隆博 (WADA Takahiro) [JP/JP]; 〒5202194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1番5号 学校法人龍谷大学内 Shiga (JP). 山田 明 (YAMADA Akira) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 辻丸 光一郎, 外 (TSUJIMARU Koichiro et al.); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク1号館301号室 Kyoto (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, 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.
- (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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM, SOLAR CELL, AND COATING AGENT FOR USE IN PRODUCTION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM

(54) 発明の名称: 化合物半導体薄膜の製造方法、太陽電池および化合物半導体薄膜製造用塗布剤

[図1]



(57) Abstract: Provided is a compound semiconductor thin film, such as a CIGS thin film, which has excellent conversion efficiency and can be used suitably in a solar cell, and which can be produced by non-vacuum processing conveniently and at low cost. Specifically disclosed is a process for producing a compound semiconductor thin film comprising a Group IIB element and a Group VIB element, which is characterized by comprising: a step of preparing a coating agent comprising compound particles each containing the Group IB element and the Group VIB element and compound particles each containing the Group IIIB element and the Group VIB element; a step of applying the coating agent to a substrate; and a heating step of sintering the compound particles contained in the coating agent applied on the substrate.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/087484 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

変換効率に優れた、太陽電池に好適に使用できるC I G S 薄膜等の化合物半導体薄膜を、非真空プロセスにより、容易に低コストで提供する。I B 族元素、III B 族元素およびV I B 族元素を含む化合物半導体薄膜の製造方法であって、I B 族元素およびV I B 族元素を含む化合物粒子と、III B 族元素およびV I B 族元素を含む化合物粒子とを含有する塗布剤を調製する工程と、前記塗布剤を基板に塗布する工程と、前記基板に塗布した塗布剤中の化合物粒子を焼結させる加熱工程とを含むことを特徴とする化合物半導体薄膜の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

化合物半導体薄膜の製造方法、太陽電池および化合物半導体薄膜製造用塗布剤

技術分野

[0001] 本発明は、化合物半導体薄膜の製造方法、太陽電池および化合物半導体薄膜製造用塗布剤に関する。

背景技術

[0002] $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （以下、CIGSともいう）は、太陽光の吸収に対して最適なバンドギャップと高い光吸収係数を持つため、高効率薄膜太陽電池の光吸収層として有望な半導体薄膜形成材料である。現在、日本および欧米でセレン化法や蒸着法を用いて、太陽電池に用いるCIGS膜の製造が行われている。セレン化法では、金属プレカーサをスパッタ法で形成し、その金属プレカーサを H_2Se ガスでセレン化する。蒸着法ではCIGS光吸収層を各構成元素から物理蒸着する。しかし、CIGS太陽電池のさらなる低コスト化のために、セレン化法や蒸着法とは異なり、真空を用いないCIGS薄膜の製造プロセスが望まれ、検討されている（例えば、特許文献1参照）。

非真空での製造プロセスとしては、酸化物粒子を含んだインクを基板上に印刷し、得られた酸化物膜を水素ガスで還元して金属膜に転換した後、 H_2Se ガスでセレン化してCIGS薄膜を得る方法がある。

また、CIGS粉末を用いてインクを調製し、スクリーン印刷法で前記インクを塗布した後、大気圧・不活性雰囲気での熱処理によりCIGS粉末を焼結させてCIGS膜を得る方法もある（例えば、非特許文献1参照）。しかし、この方法で作製したCIGS薄膜には、過剰の $\text{Cu}-\text{Se}$ 系化合物が不純物として含まれていた。 Cu_2Se 等の $\text{Cu}-\text{Se}$ 系不純物は低抵抗であるため、前記不純物が含まれるCIGS薄膜は、太陽電池の光吸収層として

、好適なものではなかった。そこで、前記不純物を除去するために、KCN水溶液によるエッチングを行う必要があった。猛毒のKCN水溶液を使用することは、製造プロセス上、好ましいことではない。さらに、KCN水溶液による前記不純物の除去を行っても、変換効率の高い太陽電池を得ることは困難であった。

なお、現在最も高い変換効率が得られている真空プロセスの一種である蒸着法においては、太陽電池の変換効率を高めるために、GaをGa/(In+Ga)比0.1～0.4の範囲内で含んだCIGS薄膜が検討されている。しかし、前記CIGS粉末を焼結させてCIGS膜を得る非真空プロセスにおいては、本Ga組成ではCuSe等の焼結助剤を用いても結晶粒が成長せず、太陽電池の光吸収層として用いることのできるCIGS薄膜は実現できていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2008-537640号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：和田隆博著「プリンタブル・エレクトロニクス技術開発最前線～材料開発・応用技術編～」(株)技術情報協会、2008年1月31日、p. 239-245

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明は、KCN水溶液を用いることなく、変換効率に優れた、太陽電池に好適に使用できるCIGS薄膜等の化合物半導体薄膜を、非真空プロセスにより、容易に低コストで提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記目的を達成するために、本発明の化合物半導体薄膜の製造方法は、I B族元素、III B族元素およびV B族元素を含む化合物半導体薄膜の製

造方法であって、ⅠＢ族元素およびⅤⅠＢ族元素を含む化合物粒子と、ⅠⅠⅠＢ族元素およびⅤⅠＢ族元素を含む化合物粒子とを含有する塗布剤を調製する工程と、前記塗布剤を基板に塗布する工程と、前記基板に塗布した塗布剤中の化合物粒子を焼結させる加熱工程とを含むことを特徴とする。

[0007] 本発明の太陽電池は、化合物半導体薄膜を含む太陽電池であって、前記化合物半導体薄膜が、前記本発明の化合物半導体薄膜の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

[0008] 本発明の化合物半導体薄膜製造用塗布剤は、化合物半導体薄膜の製造方法において使用される塗布剤であって、ⅠＢ族元素およびⅤⅠＢ族元素を含む化合物粒子と、ⅠⅠⅠＢ族元素およびⅤⅠＢ族元素を含む化合物粒子とを含有することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によると、ＫＣＮ水溶液を用いることなく、変換効率に優れた、太陽電池に好適に使用できるＣＩＧＳ薄膜等の化合物半導体薄膜を、非真空プロセスにより、容易に低コストで提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、実施例２で得られた化合物半導体薄膜のＸ線回折（ＸＲＤ）分析結果である。

[図2]図２は、実施例２で得られた化合物半導体薄膜の表面の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）像である。

[図3]図３は、実施例３で得られた化合物半導体薄膜のＸＲＤ分析結果である。

[図4]図４は、実施例３で得られた化合物半導体薄膜の表面のＳＥＭ像である。

[図5]図５は、実施例４で得られた化合物半導体薄膜のＸＲＤ分析結果である。

[図6]図６は、実施例４で得られた化合物半導体薄膜の表面のＳＥＭ像である。

[図7] 図7は、サブストレイト型構造の太陽電池のデバイス構造の模式断面図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記塗布剤が、さらにVⅡB族元素粒子を含むことが好ましい。
- [0012] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、ⅡB族元素が、CuおよびAgから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。
- [0013] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、ⅢB族元素が、In、Ga、およびAlから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。
- [0014] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、VⅡB族元素が、SeおよびTeから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。
- [0015] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記ⅡB族元素およびVⅡB族元素を含む化合物粒子が、CuSeであることが好ましい。
- [0016] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記ⅢB族元素およびVⅡB族元素を含む化合物粒子が、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ および $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。ここで、Xは、 $0 \leq X \leq 1$ である。
- [0017] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記ⅡB族元素およびVⅡB族元素を含む化合物粒子として、ⅡB族元素粉末とVⅡB族元素粉末とを少なくとも混合し、前記混合物にメカノケミカルプロセスを行って得られた化合物粒子を用いることが好ましい。
- [0018] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記ⅢB族元素およびVⅡB族元素を含む化合物粒子として、ⅢB族元素粉末とVⅡB族元素粉末とを少なくとも混合し、前記混合物にメカノケミカルプロセスを行って得られた化合物粒子を用いることが好ましい。
- [0019] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、ⅡB族元素、ⅢB族元素およびVⅡB族元素を含む化合物半導体薄膜が、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)$

S e₂ 薄膜であることが好ましい。

[0020] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、基板が、ソーダライムガラスであることが好ましい。

[0021] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記塗布剤を基板に塗布する工程が、スクリーン印刷によって行われることが好ましい。

[0022] つぎに、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の記載により制限されない。

[0023] 本発明は、従来は真空プロセスで行われていたⅠB族元素、ⅢB族元素およびⅤB族元素を含む、CIGS等の化合物半導体薄膜を、非真空プロセスにより製造することが大きな特徴である。そして、非真空プロセスにおいて、当初からⅠB族元素、ⅢB族元素およびⅤB族元素を含む化合物を用いるのではなく、ⅠB族元素およびⅤB族元素を含む化合物粒子と、ⅢB族元素およびⅤB族元素を含む化合物粒子とを含有する塗布剤を調製しておく。そして、この塗布剤を基板に塗布し、加熱、焼結させることでⅠB族元素、ⅢB族元素およびⅤB族元素を含む化合物半導体薄膜を製造するものである。

[0024] ⅠB族元素は、CuおよびAgから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。化合物半導体薄膜に要求されるバンドギャップの設計値に応じて、前記元素を適宜選択することができ、例えば、Agを使用すると、バンドギャップを広げることができる。

[0025] ⅢB族元素としては、In、Ga、およびAlから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。例えば、ⅢB族元素としてGaやAlを使用すると、バンドギャップを広げることができる。ⅠB族元素としてCuを含み、ⅢB族元素としてInを含む化合物半導体薄膜の場合、前記薄膜中のCu／Inの元素比率は、0.95～0.7が理想値である。しかし、薄膜形成後にKCN水溶液によるエッチングで容易に過剰のCuを除去することができるので、Cu過剰の比率でもよい。前記比率は1.1～0.4程度でもよい。

[0026] VⅠB族元素は、S eおよびT eから選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。同じくVⅠB族元素である硫黄（S）は、真空プロセスにおける化合物半導体薄膜の製造においては使用されるが、蒸気圧が高い。したがって、加熱、焼結により前記薄膜の製造を行う本プロセスの主成分として含有することは好ましくはない。但し、硫黄（S）の存在はCⅠG Sの結晶粒界の特性改善が期待できるので、少量の添加物として用いる場合もある。

[0027] 前記ⅠB族元素およびVⅠB族元素を含む化合物粒子は、C u S eであることが好ましい。前記ⅠⅠⅠB族元素およびVⅠB族元素を含む化合物粒子として $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ を用いる場合、C u S eとの反応で、C u $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ を容易に得ることができる。従来、使用されているC u₂S eやA g₂S eでは、加熱しても、ⅠⅠⅠB族元素およびVⅠB族元素を含む化合物粒子との反応が、短時間では進行し難い。これに対して、C u S eの場合には、523℃以上で、高濃度のC uを含んだ液相のS eと少量のC u_{2-z}S e（固体）とに分解する。このC u_{2-z}S eは、Zが0～0.2程度の値を取り得る不定比化合物の形で存在する。生成した液相のS eはⅠⅠⅠB族元素およびVⅠB族元素を含む化合物粒子と活発に反応する。同時に生成したC u_{2-z}S eは、反応を阻害するが、反応系内に微過剰のS eを添加することにより、C u_{2-z}S eをS e融液中に溶解させることができ、均質なC u-S e融液が得られる。均質なC u-S e融液であれば、上記反応を良好に進めることができ、好ましい。

[0028] 前記ⅠⅠⅠB族元素およびVⅠB族元素を含む化合物粒子は、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ および $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ を用いる場合には、S e量が $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ を用いる場合と比較して少なくなる。そこで、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ を用いて $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ を用いる場合と同じ組成比にするためには、1molの $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ に対し0.5molのS eを加えて調製する。また、化合物半導体薄膜中のGa／(In+Ga)比率

である前記化学式中のXは、0.1～0.6の範囲にあることが好ましく、0.2～0.4の範囲にあることがより好ましい。太陽電池として化合物半導体薄膜を用いる場合、バンドギャップは1.4 eV程度あることが最も好ましい。バンドギャップの観点からは、Gaを前記比率Xで0.6程度含有させるとよいが、変換効率の観点からは0.2～0.4の範囲にあることがより好ましい。

[0029] I B族元素およびV I B族元素を含む化合物粒子の粒子径とI I I B族元素およびV I B族元素を含む化合物粒子の粒子径は、それらの化合物粒子が反応して目的とする化合物半導体が生成するので、小さいほど反応性が高くなり望ましい。前記粒子径は、1 μ m以下にあることが好ましく、0.1 μ m以下にあることがより好ましい。

[0030] 前記化合物粒子は、I B族元素およびV I B族元素を含む化合物粒子、I I I B族元素およびV I B族元素を含む化合物粒子を各々準備してもよいが、それぞれの元素単体を準備し、所望の比率で単体を混合した混合物を用い、メカノケミカルプロセスによって各化合物粒子を得ることもできる。この方法を用いることにより、化合物粒子の組成を自在に設計することが容易となる。

[0031] 物質を粉碎する過程において、微粒子化した物質に衝撃、せん断、ずり応力、摩擦などの機械エネルギーを与えると、前記機械エネルギーの一部が微粒子内に蓄積され、物質粒子の活性や反応性が高まる。活性・反応が高まった前記粒子が、周囲の物質と化学反応を起こす現象を利用して、複合化粒子を合成するプロセスをメカノケミカルプロセスという。メカノケミカルプロセスは、高いエネルギー効率、高い生産性および短いサイクルタイムという特徴を有している。

[0032] 本発明において、メカノケミカルプロセスを行うための手段としては、Cu、Se、In、Gaの各単体からCuSeや(In, Ga) - Se化合物を得るメカノケミカル反応が進行するのに、十分な機械的エネルギーを加えることができる装置であれば特に制限されるものではない。装置としては、

例えば、遊星型ボールミル、ボールミル、ジェットミル、アトライターミル、ロッドミル、ロールミル、クラッシャーミル等が挙げられる。これらの中でも重力加速度の数倍の衝撃が得られる遊星型ボールミルが好ましい。

[0033] 前記ボールミルとは、多数の球体により被処理物質を粉砕処理するものである。具体的には、回転力、遊星運動、振動等の機械的エネルギーを利用して球体（ボール）によって被処理物質を粉砕する転動ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル等がある。なお、ボールの材質は、特に限定されるものではないが、不純物混入の観点から、ジルコニア、アルミナ、窒化珪素、タングステンカーバイド、メノウ等が好ましい。

[0034] 本発明において、メカノケミカルプロセスを行う際のボールミルの回転数や容器の大きさ、用いるボールの径や量については、メカノケミカル反応を促進することができれば特に制限されるものではない。

[0035] 塗布剤における、ⅠB族元素およびⅤⅠB族元素を含む化合物粒子とⅠⅠⅠB族元素およびⅤⅠB族元素を含む化合物粒子との含有割合は、目的とする化合物半導体薄膜の組成となるような量論比で加えるとよい。塗布後の加熱（焼成）工程で化合物から揮発しやすいS eのような元素が含まれている場合、その元素の単体をあらかじめ塗布剤中に混合しておくことも好ましい。あるいは、揮発しやすい前記元素の単体を、反応容器中に共存させ、薄膜の焼成時に気相を介して薄膜に供給しても良い。

[0036] 塗布剤は、溶媒を含んでいることも好ましい。溶媒としては、水系溶媒であっても、有機溶媒等の非水系溶媒であってもよい。有機溶媒には、アクリラート、アルコール（ブチル、エチル、イソプロピルまたはメチル）、アルデヒド、ベンゼン、ジブロモメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、シクロ化合物（例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エステル（例えば、ブチルアセテート、エチルアセテート）、エーテル、グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、ヘキサン、ヘプタン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、

天然油、テルペン、テルピノール、トルエンがある。塗布剤をスクリーン印刷等の方法で基板に塗布する場合には、溶媒はターピネオールやエチレングリコールモノフェニルエーテル等のような高沸点、高粘度のものが塗布性や塗布時の作業性の点から好ましい。水系溶媒は、環境負荷は少ないが、表面張力が有機溶媒より相対的に大きいという欠点があり、基板に塗布する場合には、はじきが生じやすい。基板への塗布性を改善するために、界面活性剤を添加することで塗布剤の表面張力を小さくしてもよい。溶媒の添加量は、塗布剤の塗布方法に応じて最適な粘度範囲となるように調整して加えるとよい。

[0037] 前記塗布剤には、必要に応じて、性能を損なわない範囲で、顔料、充填剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、レベリング剤、腐食防止剤、酸化防止剤、チクソトロピー化剤等を添加してもよい。これらの添加剤は一種類を単独で使用してもよく、また二種類以上併用してもよい。なお、前記塗布剤には、NaFを添加することで、基板との密着性を向上させることができるので、好ましい。

[0038] 前記塗布剤を基板に塗布した塗布膜の厚みは、好ましくは、 $10 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは、 $2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲である。前記塗布剤を基板に塗布する方法としては、例えば、スクリーン印刷法、ファンテンコート法、ダイコート法、スピンコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、バーコート法等の塗布法を用いることができる。

[0039] 前記塗布剤を塗布する基板としては、ソーダライムガラスを用いることが好ましい。ソーダライムガラスにはNaが含まれるが、含有されるNaが基板上に形成された化合物半導体薄膜層に拡散することにより、化合物半導体薄膜の電気物性により影響を与えることができる場合がある。特に、前記化合物半導体薄膜を太陽電池として使用する場合には好ましい。本発明の化合物半導体薄膜の製造方法は、塗布工程により基板上に薄膜を形成するので、蒸着法等に比べ、基板の選択の幅を広げることができる。前記ソーダライム

ガラスのような堅い基板以外にも、例えば、金属箔やプラスチックフィルムのようなフレキシブルな基板を使用することもできる。フレキシブルな基板を使用する場合には、ロール・ツー・ロール方式といった量産性の高いプロセスにも適用可能である。

[0040] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法において、前記塗布工程と化合物粒子を焼結させる加熱工程との間に塗布剤の乾燥工程を含むことも好ましい。塗布膜中に溶媒が多く含まれる状態で高温に加熱すると、溶媒が一気に蒸発すること等に起因して膜にボイドが発生するおそれがある。そのため、加熱工程前に、ある程度の溶媒を除去して塗布膜を乾燥させる工程を設けることは好ましい。

[0041] 前記塗布膜を乾燥する工程は、例えば、自然乾燥でもよいし、風を吹きつけての風乾であってもよいし、加熱乾燥や減圧乾燥であってもよい。また、これらを組み合わせた方法であってもよい。

[0042] 前記基板に塗布した塗布剤中の化合物粒子を焼結させる加熱工程での加熱温度は、化合物粒子を構成するⅠB族元素－ⅤⅠB族元素が融液になる温度以上であることが好ましい。例えば、CuSeを含有する場合には、加熱温度は523℃以上であることが好ましい。本発明の製造方法によると、従来に比べ、加熱温度が低温でも結晶粒が成長する。

[0043] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法によって製造された化合物半導体薄膜は、太陽電池に好適に使用することができる。前記太陽電池の構造の一例としては、サブストレイト型構造が挙げられる。サブストレイト型構造の太陽電池のデバイス構造の模式断面図を、図7に示す。基板11上に裏面電極12があり、その上に化合物半導体薄膜による光吸収層13、バッファー層14、透明電極15、取り出し電極16という構成である。例えば、基板11としてはソーダライムガラス、裏面電極12にはMo、バッファー層14にはZnO/CdS、透明電極15にはZnO:AlやZnO:B、取り出し電極16としてAl/Niが用いられる。太陽光は、透明電極15側から入射する。透明電極15上には、必要に応じて反射防止膜17を設けてもよ

い。

- [0044] 前記化合物半導体薄膜を太陽電池に用いる場合、薄膜の厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以上あれば、太陽光の吸収に十分である。さらに、裏面で光を反射させることで、光吸収層内での光路長を長くすることができ、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜でも太陽光を十分に吸収することができるようになる。また、低コスト太陽電池に用いることを考えると、薄膜の厚みは $10\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。また、蒸着法で作製したCIGS膜の結晶粒は大きく、粒径は膜厚程度まで成長している。しかし、結晶粒径がそれほど大きくなくても高い変換効率が得られる場合もある。重要な点は、結晶粒子が十分に焼結して緻密であることである。

実施例

- [0045] つぎに、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、下記の実施例によってなんら限定ないし制限されない。また、各実施例および各比較例における各種特性および物性の測定および評価は、下記の方法により実施した。

- [0046] (表面形状観察)

化合物半導体薄膜は、走査型電子顕微鏡（（株）キーエンス製、商品名「リアルサーフェイス顕微鏡 VE-9800SP2199」）を用いて表面形状の観察を行った。

- [0047] (結晶構造解析)

化合物半導体薄膜は、X線回折装置（（株）リガク製、商品名「自動X線回折装置 RINT2400」）を用いて分析を行った。Cuターゲットを用い、管電圧は 40 kV 、管電流は 100 mA でX線を発生した。測定は $2\theta/\theta$ 法で行った。

- [0048] [実施例1]

(CuSe粉末の調製)

Cu粉末とSe粉末を1:1のモル比で秤量した。遊星ボールミル（フリッチュ社製、商品名「遊星型ボールミル P-5/2」）用のジルコニア製80cc容器に秤量した粉末100gと、3mm径のジルコニア製玉石20

0 g とを入れ、容器内を窒素雰囲気にして、370 rpm、120 分間攪拌した。攪拌により、メカノケミカル反応が起こり、CuSe 粉末が得られた。得られた CuSe は結晶性の良い CuSe であることを粉末 X 線回折により確認した。

[0049] ((In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ 粉末の調製)

In 粉末、Ga 粉末および Se 粉末を 1.6 : 0.4 : 3 のモル比で秤量した。遊星ボールミル（フリッチュ社製、商品名「遊星型ボールミル premium line P-7」）用のジルコニア製 45 cc 容器に秤量した粉末 12.723 g と、3 mm 径のジルコニア製玉石 40 g とを入れ、窒素雰囲気下で、800 rpm、20 分間攪拌した。攪拌により (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ の組成比を有する粉末を得た。得られた (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ の組成比を有する粉末を X 回折で分析したところ、混合物であることを示す複雑な X 線回折図形を示した。そこで、この (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ の組成比を有する粉末を、ジルコニア製容器から石英ガラス製ボートに移し、窒素ガス雰囲気下、400 °C で 30 分間熱処理した。熱処理した (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ の組成比を有する粉末を再び X 回折で分析したところ結晶性の良い (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ の X 線回折図形を示した。

[0050] (塗布剤の調製)

前記 (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ 粉末の調製に用いたジルコニア製容器に、熱処理後の (In_{0.8}Ga_{0.2})₂Se₃ 粉末 12.723 g を戻し入れ、さらに、CuSe 粉末を 7.277 g、NaF を 0.012 g (Cu_{0.9}In_{0.8}Ga_{0.2}Se₂ 1 mol に対して 0.005 mol に相当) を入れた。さらに溶媒としてターピネオールを 7 ml 加え、容器内を窒素雰囲気にして、500 rpm、120 分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。

[0051] (塗布)

基板として、5 cm 口のソーダライムガラス（厚み 2 mm）に Mo 電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷（400 メッシュ）により塗布し、塗布層を形成した。

[0052] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、 145°C 、5分間乾燥した。

[0053] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 、30分間加熱し、塗布層を焼成し、薄膜を得た。このとき、基板は石英ガラス製のシャーレに入れ、シャーレ内にSeを入れた。

[0054] 実施例1で得られた薄膜をXRD分析した。X線回折図形は、結晶構造解析データ (ICSD: Inorganic Crystal Structure Database #70051) に基づくシミュレーションによるX線回折図形と一致し、カルコパイライト型構造を持つCIGS薄膜が合成されていることがわかった。 CuSe と $(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{Se}_3$ 粉末とを混合して、 Cu/In を0.9になるように調製すると化学組成は $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_{2.4}$ になる。過剰のSeは焼結過程で蒸散して加熱によりカルコパイライト型構造の $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ が得られる。また、加熱時にシャーレ内に加えるSe量を条件によって適時調節する必要がある。一般に、加熱温度が高いとSeの蒸散が激しいので共存させる最適Se量も多くなる。また、走査電子顕微鏡で得られた膜の微構造を観察したところ、結晶粒成長と緻密化が認められ、本実施例の方法によって、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.9$ のIII族元素過剰組成で、しかも $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.2$ のようにGaを多量に固溶した組成でもCIGS結晶の粒成長と緻密化が確認できた。

[0055] [実施例2]

(CuSe粉末の調製)

実施例1と同様の方法で100gのCuSe粉末を合成した。

[0056] (In_2Se_3 粉末の調製)

In粉末およびSe粉末を2:3のモル比で秤量し、実施例1と同様の方法で In_2Se_3 粉末を得た。調製する In_2Se_3 粉末の量は、あとでCuS

e粉末を加えて Cu_YInSe_2 の組成となるようにしたときに、その合計量が20gになるようにした。

[0057] (塗布剤の調製)

前記の In_2Se_3 粉末が得られた容器の中に、 $CuSe$ 粉末を加え、 Cu_YInSe_2 の組成となるようにした。このときの $CuSe$ 粉末と In_2Se_3 粉末の合計量を20gになるようにした。その中に、 NaF を Cu_YInSe_2 1molに対して0.005molになる量を入れた。さらに溶媒としてターピネオールを7ml加え、容器内を窒素雰囲気にして、700rpm、120分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。本実施例においては、上記 Cu/In 比(Y)が、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9および1.0となるように6水準調製した。

[0058] (塗布)

基板として、実施例1と同様のソーダライムガラスにMo電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷(400メッシュ)により塗布し、塗布層を形成した。

[0059] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、145℃、5分間乾燥した。

[0060] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、580℃、30分間加熱し、塗布層を焼成し、薄膜を形成した。このとき、基板はシャーレに入れ、シャーレ内にはSeを0.3g入れた。

[0061] 実施例2で得られた6水準の薄膜をXRD分析した結果を図1に示す。これら薄膜のX線回折図形は、結晶構造解析データに基づくシミュレーションによるX線回折図形と一致し、CIS薄膜が合成されていることがわかる。 Cu/In 比が $1.0 \geq Y \geq 0.5$ の範囲で、太陽電池の作製が可能な薄膜を形成することができた。詳しく見ると、 $1.0 \geq Y \geq 0.7$ の範囲ではカルコパイライト型構造のCIS膜が合成されていることがわかる。また、各

回折ピークはCu比が減少するにつれて、高角側にシフトしており、格子定数が小さくなる傾向がある。このことは、 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 擬二元系状態図においては CuInSe_2 のCu不足組成側に固溶領域が存在している結果と矛盾しない。また $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 擬二元系状態図では、Cu量の減少に伴いカルコパイライト型 CuInSe_2 相はスタナイト型構造を持つ CuIn_3Se_5 相との混合相になる。 $Y=0.5$ のCIS膜のXRD図形にはカルコパイライト型構造に特有の101回折と共に、スタナイト型の CuIn_3Se_5 相の110ピークも見られ、 CuInSe_2 相と CuIn_3Se_5 相の混合相と考えられる。得られた化合物半導体薄膜の表面のSEM像を図2に示す。このとき、 $1.0 \geq Y \geq 0.8$ の範囲のものが大きく結晶粒が成長していた。

[0062] [実施例3]

(CuSe粉末の調製)

実施例1と同様にCuSe粉末を得た。

[0063] (($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$) $_2\text{Se}_3$ 粉末の調製)

In粉末、Ga粉末およびSe粉末を $2(1-x) : 2x : 3$ のモル比で秤量し、実施例1と同様の方法で($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$) $_2\text{Se}_3$ 粉末を得た。調製する($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$) $_2\text{Se}_3$ 粉末の量は、あとでCuSe粉末を加えて $\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ の組成となるようにしたときに、その合計量が20gになるようにした。

[0064] (塗布剤の調製)

前記の($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$) $_2\text{Se}_3$ 粉末が得られた容器の中に、CuSe粉末を加え、 $\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ の組成となるようにした。このときのCuSe粉末と($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$) $_2\text{Se}_3$ 粉末の合計量を20gになるようにした。その中に、NaFを $\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 1molに対し0.005molになる量を入れた。さらに溶媒としてエチレングリコールモノフェニルエーテルを4ml加え、容器内を窒素雰囲気にして、650rpm、120分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。本実施例において

は、上記Xが、0から1.0まで0.1刻みで計11水準調製した。

[0065] (塗布)

基板として、実施例1と同様のソーダライムガラスにMo電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷(400メッシュ)により塗布し、塗布層を形成した。

[0066] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、145℃、5分間乾燥した。

[0067] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、昇温速度1200℃/hで加熱して、580℃で30分間加熱保持し、塗布層を焼成し、薄膜を形成した。このとき、基板はシャーレに入れ、シャーレ内にはSeを0.6g入れた。

[0068] 実施例3で得られた11水準の薄膜をXRD分析した結果を図3に示す。Gaの固溶量が増加するにつれて回折ピークが高角度側にシフトしていることから、Inに比較して原子半径の小さいGaが置換固溶していることが分かる。また、カルコパイライト型構造に特有の回折ピーク($2\theta = 17^\circ$ の101回折および $2\theta = 35^\circ$ の211回折)が観測される。このことから、結晶性の良いカルコパイライト型構造 $\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 結晶が得られていることがわかる。また、 $2\theta = 45^\circ$ 近傍の204と220の回折ピークは、高角度側にシフトしながら分離する傾向が見られる。これは、Gaの固溶とともに格子定数の比 c/a が $X=0$ のほぼ2から小さくなるためである。得られた化合物半導体薄膜の表面のSEM像を図4に示す。 $0 \leq X \leq 1.0$ の全組成において結晶粒成長が確認できる。

[0069] [実施例4]

(CuSe粉末の調製)

実施例1と同様にCuSe粉末を得た。

[0070] (($\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$)Se粉末の調製)

In 粉末、Ga 粉末およびSe 粉末を0.8 : 0.2 : 1のモル比で秤量した。実施例1で用いた遊星ボールミルに3mm径のジルコニア製玉石40gを入れ、窒素雰囲気下で、800rpm、20分間攪拌した。

[0071] (塗布剤の調製)

(In_{0.8}Ga_{0.2})Se 粉末を作製した容器の中に、CuSe 粉末と市販のSe 粉末とを加え、実施例1と同じCu_{0.9}(In_{0.8}Ga_{0.2})Se_{2.4}の組成となるようにした。このときのCuSe 粉末、(In_{0.8}Ga_{0.2})Se 粉末およびSe 粉末の合計量を20gになるようにした。その中に、NaFをCu_{0.9}(In_{0.8}Ga_{0.2})Se_{2.1}molに対して0.005molになる量を入れた。さらに溶媒としてターピネオールを5ml加え、容器内を窒素雰囲気にして、650rpm、120分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。

[0072] (塗布)

基板として、実施例と同様のソーダライムガラスにMo電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷(400メッシュ)により塗布し、塗布層を形成した。

[0073] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、145℃、5分間乾燥した。

[0074] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、昇温速度120℃/hで加熱して、550℃から620℃で30分間加熱保持し、塗布層を焼成し、薄膜を形成した。前記加熱保持の温度は、550℃、580℃、600℃および620℃の4水準とした。このとき、基板はシャーレに入れ、シャーレ内にはSeを0.3gあるいは0.6g入れた。

[0075] 実施例4で得られた4水準の薄膜をXRD分析した結果を図5に示す。これら薄膜のX線回折図形は、構造解析データに基づくシミュレーションによるX線回折図形と一致し、カルコパイライト型構造を持つCIGS薄膜が合

成されていることがわかる。このように、加熱温度が $550\sim 620^{\circ}\text{C}$ の範囲内では、良好なCIGS薄膜を合成することができた。 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ で焼成した化合物半導体薄膜の表面のSEM像を図6に示す。いずれの膜も結晶の粒成長と焼結が確認できる。

[0076] [実施例5]

(塗布剤の調製)

実施例1と同様の方法で 100 g のCuSe粉末を合成した。また、 In_2Se_3 粉末として、市販の In_2Se_3 粉末（三津和化学薬品（株）製、5N）を準備した。遊星ボールミル（フリッチュ社製、商品名「遊星型ボールミル premium line P-7」）用のジルコニア製 45 cc 容器に、前記CuSe粉末 7.096 g 、前記 In_2Se_3 粉末 12.904 g 、NaFを $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$ 1 mol に対して 0.005 mol になる量を入れ、さらに、 3 mm 径のジルコニア製玉石 40 g を入れた。さらに溶媒としてターピネオールを 4.5 ml 加え、容器内を窒素雰囲気にして、 800 rpm 、 120 分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。

[0077] (塗布)

基板として、実施例1と同様のソーダライムガラスにMo電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷（ 400 メッシュ）により塗布し、塗布層を形成した。

[0078] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、 145°C 、 5 分間乾燥した。

[0079] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、昇温速度 $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で加熱して、 580°C で 60 分間加熱保持し、塗布層を焼成し、薄膜を形成した。このとき、基板はシャーレに入れ、シャーレ内にはSeを 0.6 g 入れた。

[0080] 実施例5で得られた薄膜をXRD分析した。X線回折図形は、結晶構造解

析データに基づくシミュレーションによるX線回折図形と一致し、カルコパイライト型構造を持つCIS薄膜が合成されていることがわかった。また、走査電子顕微鏡で得られた膜の微構造を観察したところ、結晶粒成長と緻密化が認められた。本実施例のように、市販の In_2Se_3 のようなIII B族元素およびV B族元素を含む化合物粒子を用いる場合にも、目的とするI B族元素、III B族元素およびV B族元素を含む化合物半導体薄膜を作製することができる。しかし、メカノケミカルプロセスで作製したIII B族元素およびV B族元素を含む化合物粒子を用いた方が、短い焼成時間で均一なI B族元素、III B族元素およびV B族元素を含む化合物半導体を得ることができた。

[0081] [実施例6]

(塗布剤の調製)

CuSe粉末として、市販のCuSe粉末（（株）高純度化学研究所製、3N）を、 In_2Se_3 粉末として、市販の In_2Se_3 粉末（三津和化学薬品（株）製、5N）を準備した。遊星ボールミル（フリッチュ社製、商品名「遊星型ボールミル premium line P-7」）用のジルコニア製45cc容器に、前記CuSe粉末7.096g、前記 In_2Se_3 粉末12.904g、NaFを $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$ 1molに対して0.005molになる量を入れ、さらに、3mm径のジルコニア製玉石40gを入れた。さらに溶媒としてターピネオールを4.5ml加え、容器内を窒素雰囲気にして、800rpm、120分間攪拌し、塗布剤であるインクを得た。

[0082] (塗布)

基板として、実施例1と同様のソーダライムガラスにMo電極を形成したものを用意した。得られたインクを、スクリーン印刷（400メッシュ）により塗布し、塗布層を形成した。

[0083] (乾燥)

前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、145℃、5分間乾燥した。

[0084] (焼成)

乾燥後の前記塗布層を形成した基板を、窒素雰囲気下で、昇温速度 120 °C/h で加熱して、580 °C で 120 分間加熱保持し、塗布層を焼成し、薄膜を形成した。このとき、基板はシャーレに入れ、シャーレ内には Se を 0.6 g 入れた。

[0085] 実施例 6 で得られた薄膜を XRD 分析した。X 線回折図形は、結晶構造解析データに基づくシミュレーションによる X 線回折図形と一致し、カルコパイライト型構造を持つ CIS 薄膜が得られていることがわかった。また、走査電子顕微鏡で得られた膜の微構造を観察したところ、結晶粒成長と緻密化が認められた。本実施例のように、市販の I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物粒子と、I I I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物粒子とを用いても、目的とする I B 族元素、I I I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物半導体薄膜を作製することができる。しかし、メカノケミカルプロセスで作製した I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物粒子および I I I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物粒子を用いた方が、短い焼成時間で均一な I B 族元素、I I I B 族元素および V I B 族元素を含む化合物半導体を得ることができた。

[0086] この出願は、2009 年 2 月 2 日に提出された日本出願特願 2009-21139 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の化合物半導体薄膜の製造方法によると、化合物半導体薄膜を、非真空プロセスにより、容易に低コストで提供することができる。本製造方法では、常圧下での材料塗布を可能とし、製造装置への設備投資削減、材料の使用量低減を図ることができるため、太陽電池モジュールの製造工程において、大幅なコスト削減可能な製造方法として適用可能である。得られた化合物半導体薄膜は、太陽電池等の幅広い用途に適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] I B族元素、 III B族元素および V B族元素を含む化合物半導体薄膜の製造方法であって、 I B族元素および V B族元素を含む化合物粒子と、 III B族元素および V B族元素を含む化合物粒子とを含有する塗布剤を調製する工程と、前記塗布剤を基板に塗布する工程と、前記基板に塗布した塗布剤中の化合物粒子を焼結させる加熱工程とを含むことを特徴とする化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項2] 前記塗布剤が、さらに V B族元素粒子を含む、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項3] I B族元素が、 Cu および Ag から選ばれる少なくとも一つの元素である、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項4] III B族元素が、 In 、 Ga 、および Al から選ばれる少なくとも一つの元素である、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項5] V B族元素が、 Se および Te から選ばれる少なくとも一つの元素である、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項6] 前記 I B族元素および V B族元素を含む化合物粒子が、 CuSe である、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項7] 前記 III B族元素および V B族元素を含む化合物粒子が、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ および $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ から選ばれる少なくとも一種である、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項8] 前記 I B族元素および V B族元素を含む化合物粒子として、 I B族元素粉末と V B族元素粉末とを少なくとも混合し、前記混合物にメカノケミカルプロセスを行って得られた化合物粒子を用いる、請求の範囲1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。
- [請求項9] 前記 III B族元素および V B族元素を含む化合物粒子として、 III B族元素粉末と V B族元素粉末とを少なくとも混合し、前記混

合物にメカノケミカルプロセスを行って得られた化合物粒子を用いる、請求の範囲 1 記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

[請求項10] 前記 I B 族元素、III B 族元素および V B 族元素を含む化合物半導体薄膜が、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜である、請求の範囲 1 記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

[請求項11] 前記 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜における Cu/In の元素比が、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲内にある、請求の範囲 10 記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

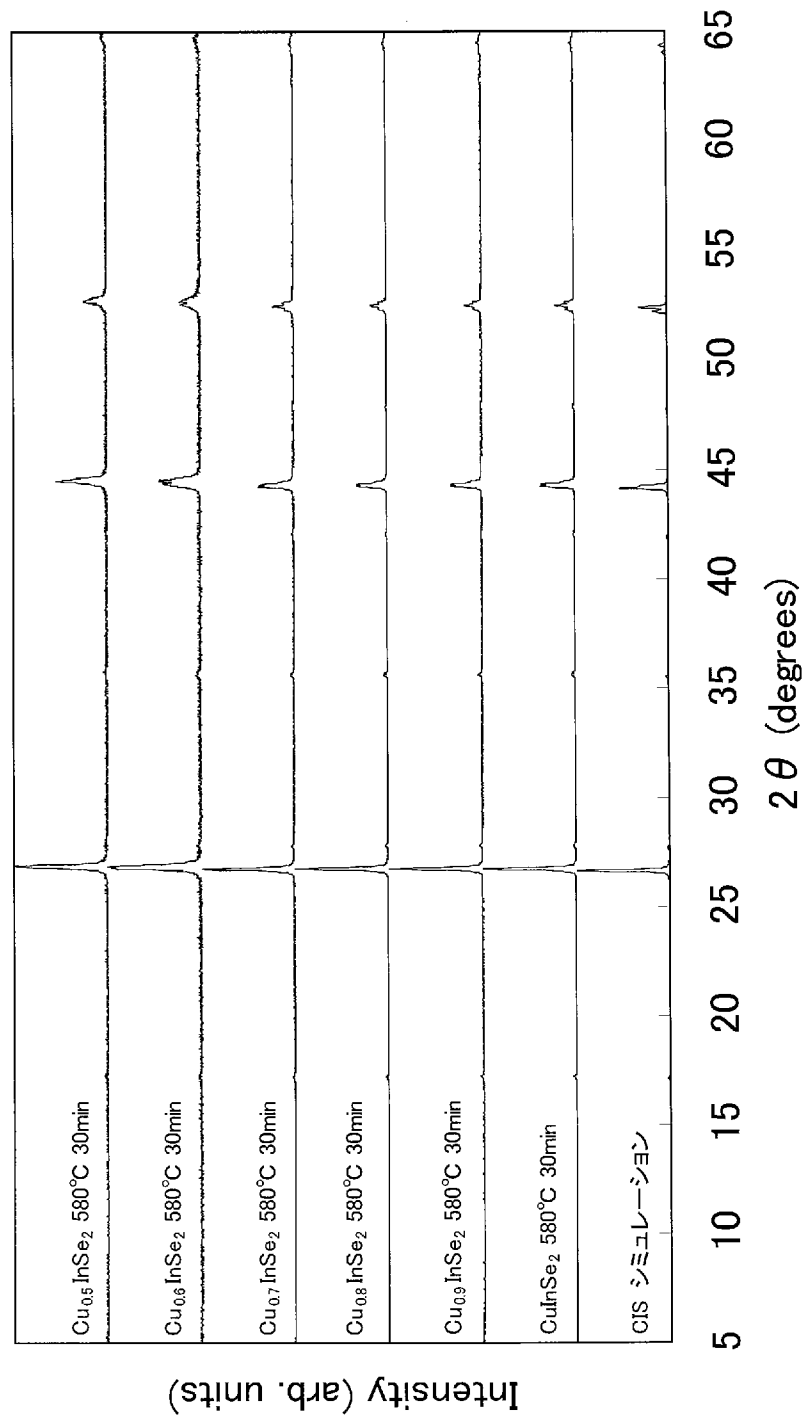
[請求項12] 前記基板が、ソーダライムガラスである、請求の範囲 1 記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

[請求項13] 前記塗布剤を基板に塗布する工程が、スクリーン印刷によって行われる、請求の範囲 1 記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

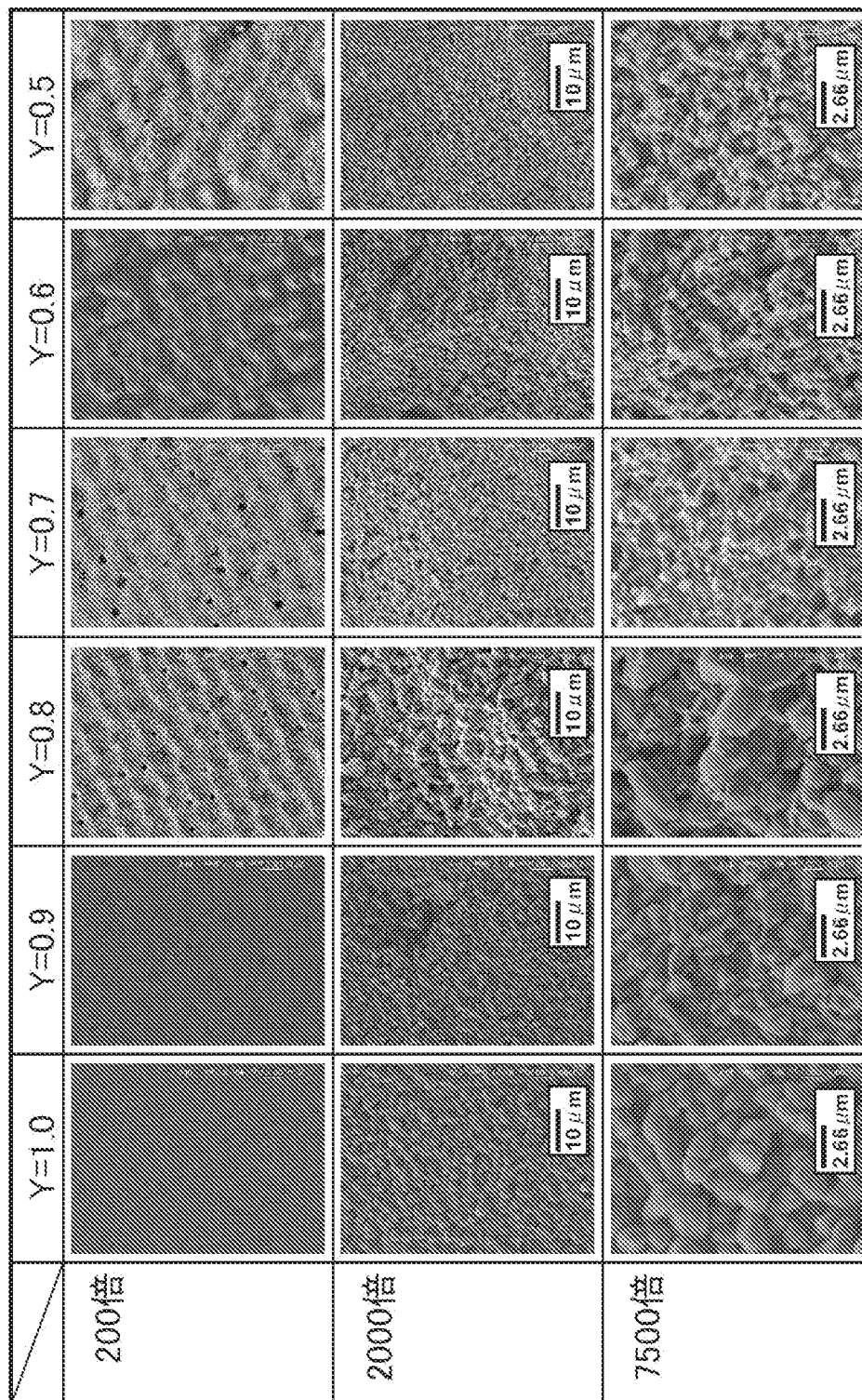
[請求項14] 化合物半導体薄膜を含む太陽電池であって、前記化合物半導体薄膜が、請求の範囲 1 記載の化合物半導体薄膜の製造方法によって製造されたことを特徴とする太陽電池。

[請求項15] 化合物半導体薄膜の製造方法において使用される塗布剤であって、I B 族元素および V B 族元素を含む化合物粒子と、III B 族元素および V B 族元素を含む化合物粒子とを含有することを特徴とする化合物半導体薄膜製造用塗布剤。

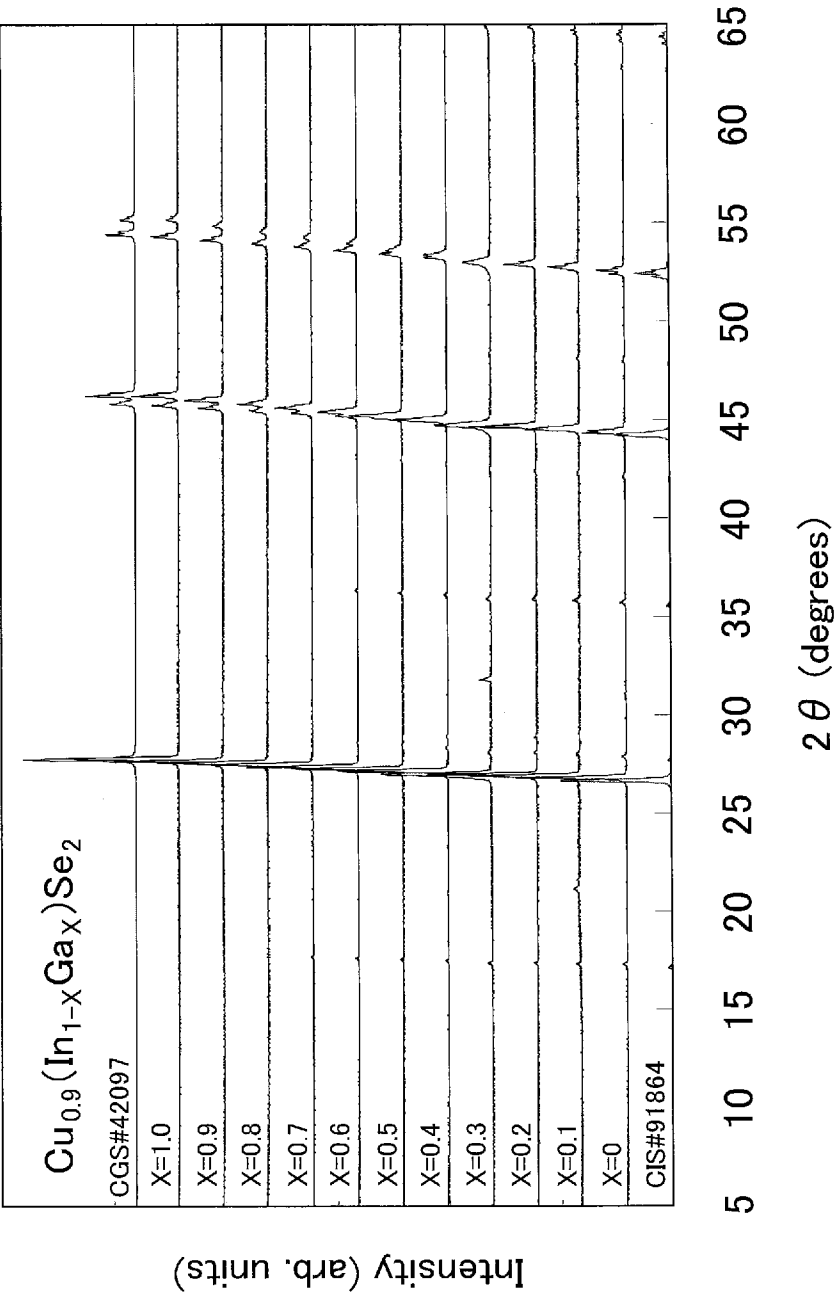
[図1]



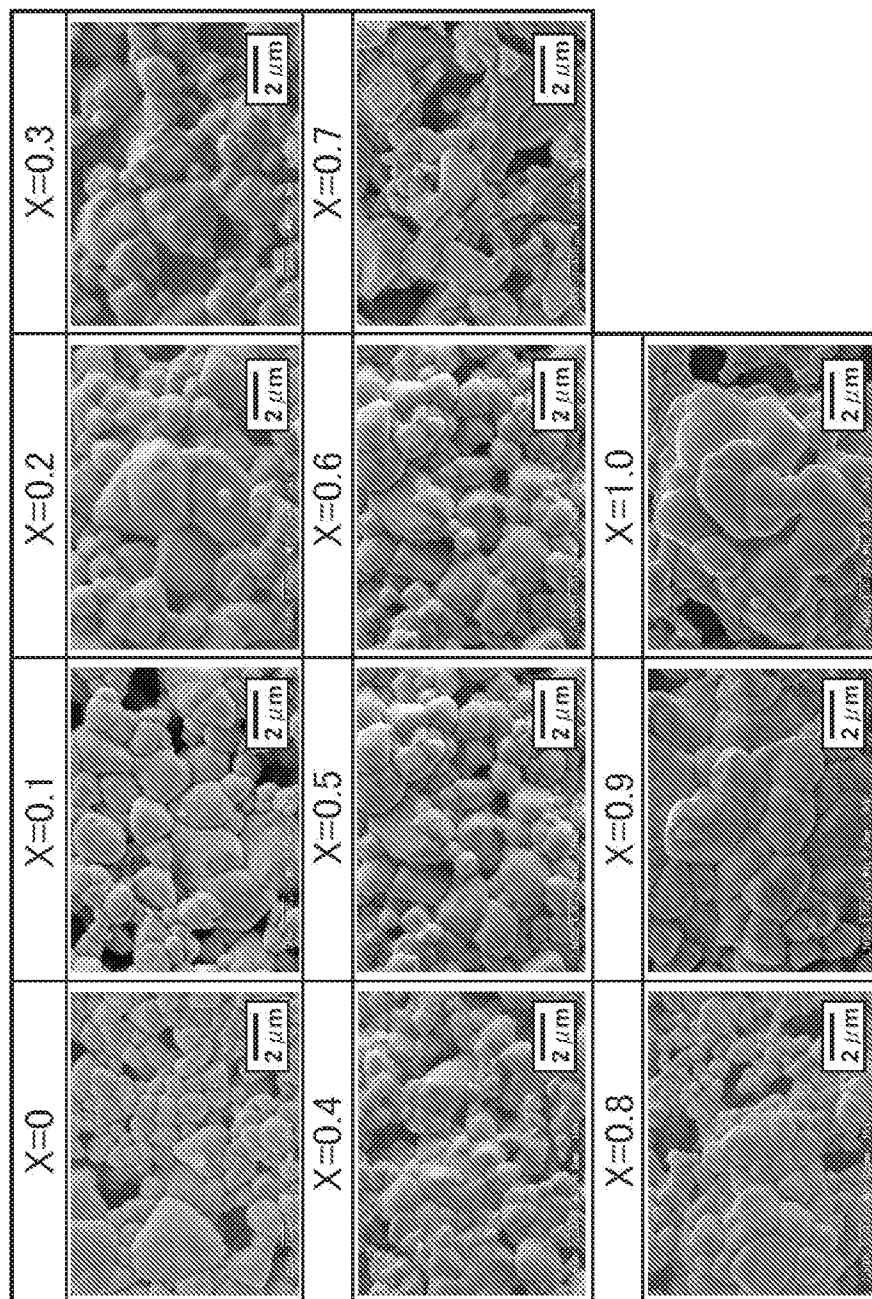
[図2]



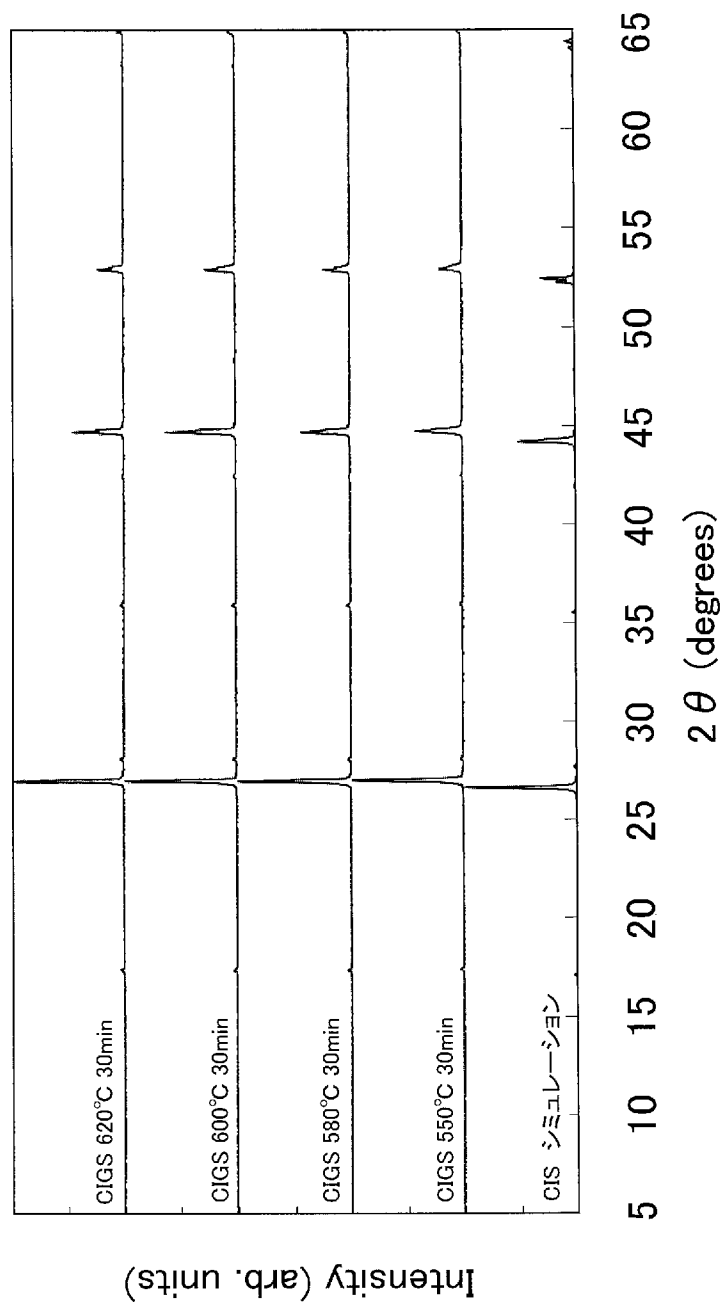
[図3]



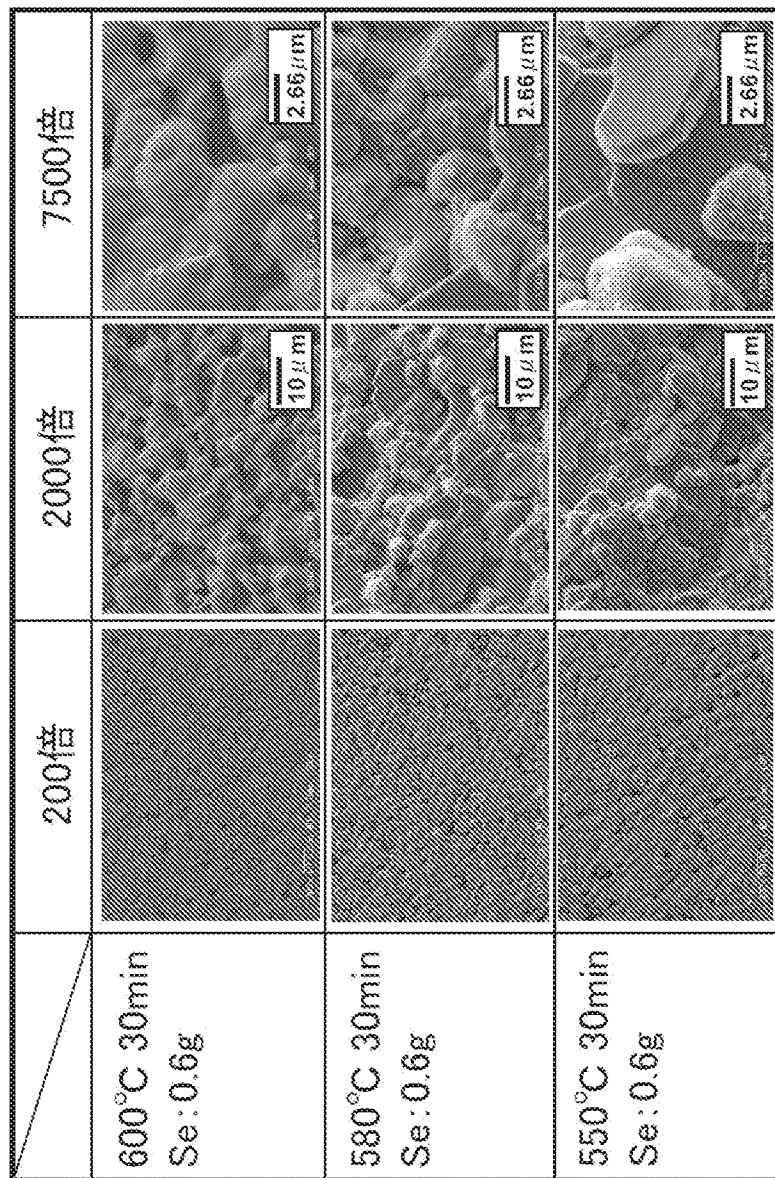
[図4]



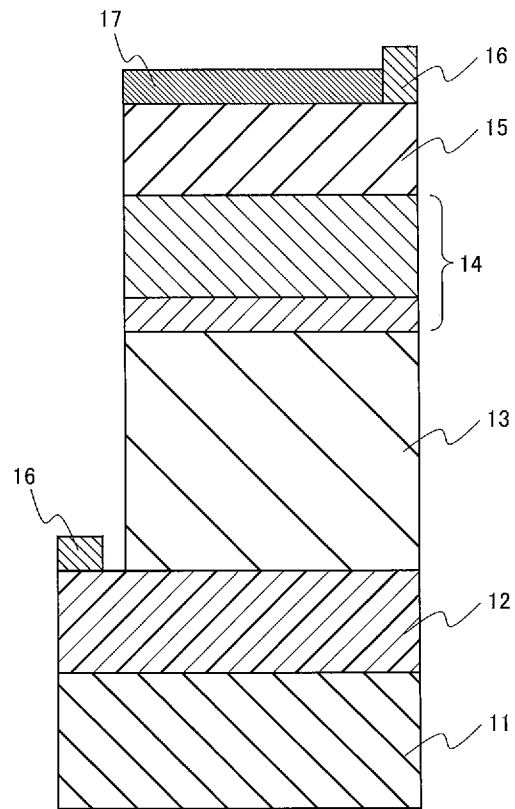
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051369

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, C01B19/04

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.
X <u>Y</u>	T.Wada et al., 'Fabrication of Cu(In,Ga)Se ₂ thin films by a combination of mechanochemical and screen-printing/sintering processes', Physica Status Solidi. A, 2006, Vol. 203, No. 11, p.2593-2597	1, 3-6, 8-15 <u>2</u>
Y	JP 63-285974 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 22 November 1988 (22.11.1988), page 2, upper left column, line 7 to lower left column, line 6; fig. 1 (Family: none)	2
A	JP 10-219472 A (Shinto Paint Co., Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), paragraphs [0007] to [0025]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-15

☒ 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
12 April, 2010 (12.04.10)Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-215704 A (Yamaha Corp.), 15 August 1995 (15.08.1995), paragraphs [0015] to [0029]; fig. 1 (Family: none)	1-15

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, C01B19/04

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X Y —	T.Wada et al., 'Fabrication of Cu(In,Ga)Se ₂ thin films by a combination of mechanochemical and screen-printing/sintering processes', Physica Status Solidi. A, 2006, Vol. 203, No. 11, p. 2593-2597	1, 3-6, 8-15 <u>2</u>
Y	JP 63-285974 A (富士電機株式会社) 1988. 11. 22, 第 2 頁左上欄第 7 行-左下欄第 6 行, 第 1 図 (ファミリーなし)	2

☒ 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

1 2 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

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)

酒井 英夫

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

4 R

9 6 3 1

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
A	JP 10-219472 A (神東塗料株式会社) 1998.08.18, [0007]-[0025], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 7-215704 A (ヤマハ株式会社) 1995.08.15, [0015]-[0029], 図 1 (ファミリーなし)	1-15