

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125902 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/065 (2012.01) C23C 14/06 (2006.01)
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 21/363 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051509
- (22) 国際出願日: 2014年1月24日(24.01.2014)
- (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 2013-024572 2013年2月12日(12.02.2013) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西井 洸人(NISHII Hiroto); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 渡邊 太一(WATANABE Tai-ichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山本 祐輔(YAMAMOTO Yusuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 寺地 誠喜(TERAJI Seiki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株

式会社内 Osaka (JP). 河村 和典(KAWAMURA Kazunori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).

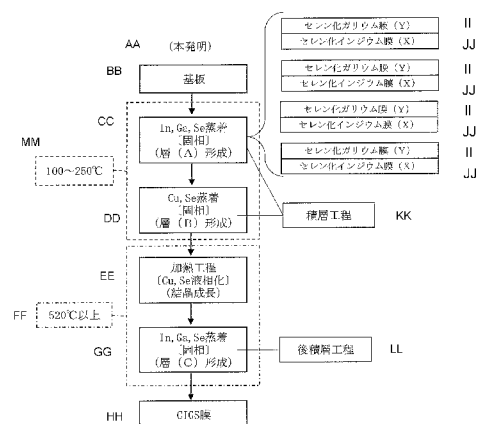
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: CIGS-FILM MANUFACTURING METHOD AND CIGS-SOLAR-CELL MANUFACTURING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: C I G S膜の製法およびその製法を用いるC I G S太陽電池の製法



AA Present invention
BB Substrate
CC Vapor deposition of In, Ga, and Se (solid phase) (formation of layer A)
DD Vapor deposition of Cu and Se (solid phase) (formation of layer B)
EE Heating step (melting Cu and Se) (crystal growth)
FF Greater than or equal to 520°C
GG Vapor deposition of In, Ga, and Se (solid phase) (formation of layer C)
HH CIGS film
II Gallium selenide film (Y)
JJ Indium selenide film (X)
KK Lamination step
LL Later lamination step
MM 100-250°C

(57) Abstract: Provided are: a CIGS-film manufacturing method whereby a CIGS film that exhibits excellent conversion efficiency can be manufactured at low cost with low variability even when fabricating a large-area element; and a CIGS-solar-cell manufacturing method using said CIGS-film manufacturing method. Said CIGS-film manufacturing method has the following steps: a lamination step in which a layer (A) containing indium, gallium, and selenium and a layer (B) containing copper and selenium are laminated to a substrate in that order, in a solid-phase state; and a heating step in which the laminate containing layers A and B is heated so as to melt layer B, producing a liquid-phase state, diffusing the copper from layer B throughout layer A, and causing crystal growth. Layer A is formed by repeating a lamination process in which a gallium selenide film (Y) and an indium selenide film (X) are laminated in that order, and the ratio (Y/X) between the thickness of the gallium selenide film (Y) and the thickness of the indium selenide film (X) is reduced each time the lamination process is repeated.

(57) 要約: 大面積素子を作製する場合であっても、変換効率に優れるC I G S膜を、低コストで再現性よく製造できるC I G S膜の製法およびそれを含むC I G S太陽電池の製法を提供するため、インジウムとガリウムとセレンとを含む層(A)と、銅とセレンとを含む層(B)を、固相状態でこの順で基板に積層する積層工程と、上記層(A)および層(B)が積層された積層体を加熱し、上記層(B)を溶融させ液相状態とすることにより、上記層(A)中に上記層(B)中の銅を拡散させ、結晶成長させる加熱工程とを有するC I G S膜の製法であって、上記層(A)の形成を、セレン化ガリウム膜(Y)とセレン化インジウム膜(X)とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、上記セレン化

ガリウム膜(Y)とセレン化インジウム膜(X)の膜厚比(Y/X)を、積層を繰り返すごとに小さくするよう設定した。

WO 2014/125902 A1

WO 2014/125902 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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：

C I G S 膜の製法およびその製法を用いる C I G S 太陽電池の製法

技術分野

[0001] 本発明は、膜内の $G a / (I n + G a)$ 比が、厚み方向に傾斜をする構成を有し、優れた太陽光変換効率を有する C I G S 膜を、再現性よく製造することのできる C I G S 膜の製法およびその製法を用いる C I G S 太陽電池の製法に関する。

背景技術

[0002] アモルファスシリコン太陽電池や化合物薄膜太陽電池に代表される薄膜型太陽電池は、従来の結晶型シリコン太陽電池と比較すると、材料コストや製造コストの大幅な削減が可能である。このため、近年、これらの研究開発が急速に進められている。なかでも、I 族、III 族、VI 族の元素を構成物質とした化合物薄膜太陽電池であって、光吸収層が銅 (C u)、インジウム (I n)、ガリウム (G a)、セレン (S e) 合金からなる C I G S 太陽電池は、シリコンを全く使用せず、しかも優れた太陽光変換効率（以下「変換効率」とする）を有するため、薄膜太陽電池の中でも特に注目されている。

[0003] このような C I G S 太陽電池における光吸収層は、セレン化法、非真空プロセス（ナノ粒子）法、真空蒸着法等により作製することができる。真空蒸着法は、C u、I n、G a、S e を各々別の蒸着源にて加熱し、蒸着により製膜する製法であり、各元素の吐出量を制御しながら製膜できるため、厚み方向に組成制御が可能であるという利点を有している。

[0004] 真空蒸着のうち、最も高い変換効率を得られるのは、多源蒸着法の一つである 3 段階法と呼ばれる方法である。この方法は、図 1 6 に示すように、工程が 3 段階に分かれており、まず第 1 段階で基板上に I n、G a、S e を蒸着し、 $(I n, G a)_2 S e_3$ 膜を形成する。つぎに、この基板温度を $550^{\circ}C$ に上昇させ、さらに C u、S e を蒸着し、C u 過剰組成の C I G S 膜を形成

する（第２段階）。この段階におけるＣＩＧＳ膜は、液相 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ と固相ＣＩＧＳの２相が共存しており、 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ により結晶の急激な大粒化が起きる。

[0005] 一方、 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ は低抵抗であるため、太陽電池特性に悪影響を与えることが知られている。したがって、３段階法では、上記第２段階のあとに、第３段階目で、 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ を低減させるため、さらに In 、 Ga 、 Se を蒸着し、ＣＩＧＳ膜全体として、わずかにIII族が過剰な組成となるようにしている。このようにして得られたＣＩＧＳ薄膜は、結晶が大粒径となり、しかも、従来の蒸着法で得られるものと比べ、結晶学的に高品質な薄膜結晶組織になるとされる（例えば、特許文献１。）。

[0006] このような３段階法で得られたＣＩＧＳ膜を太陽電池に適用すると、小面積素子の視点でみた場合には、確かに高い変換効率が得られ良好である。しかし、このＣＩＧＳ膜は、結晶成長を引き起こすための主成分である $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ をはじめから液相として供給していることから、膜内への Cu の拡散が必ずしも均一に行われておらず、その結晶粒は厳密には必ずしも均一ではない。また、膜内にこれが過剰に取り込まれて、素子の特性が低下しやすいという問題を有している。

[0007] さらに、上記３段階法は、加熱条件等により、膜内の Ga 、 In 分布にばらつきが生じ、禁制帯プロファイルの制御が困難であるという問題も有している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特表平１０－５１３６０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、大面積素子を作製する場合であっても、変換効率に優れるＣＩＧＳ膜を低コストで製造でき、しか

も、膜内の $Ga / (In + Ga)$ 比を、厚み方向に任意の傾斜に構成し、禁制帯プロファイルの制御を可能とすることにより、いっそう変換効率に優れる CIGS 膜の製法およびその製法を用いる CIGS 太陽電池の製法の提供を、その目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明の CIGS 膜の製法は、インジウムとガリウムとセレンとを含む層 (A) と、銅とセレンとを含む層 (B) を、固相状態でこの順で基板に積層する積層工程と、上記層 (A) および層 (B) が積層された積層体を加熱し、上記層 (B) を溶融させ液相状態とすることにより、上記層 (A) 中に上記層 (B) 中の銅を拡散させ、結晶成長させる加熱工程とを有する CIGS 膜の製法であって、上記層 (A) の形成を、セレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化インジウム膜 (X) とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、上記セレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化インジウム膜 (X) の膜厚比 (Y/X) を、積層を繰り返すごとに小さくなるよう設定したことを第 1 の要旨とする。

[0011] そして、基板上に、裏面電極層を設ける工程と、CIGS 膜からなる光吸収層を設ける工程と、バッファ層を設ける工程と、透明導電層を設ける工程とを有する CIGS 太陽電池の製法であって、上記光吸収層を設ける工程において、第 1 の要旨の CIGS 膜の製法を用いて CIGS 膜からなる光吸収層を形成するようにした CIGS 太陽電池の製法を第 2 の要旨とする。

[0012] すなわち、本発明者らは、光吸収係数が高く、省資源化に有効な太陽電池を得るため、化合物半導体系太陽電池の中でも、特に CIGS 太陽電池に着目し、研究を重ねた。その結果、CIGS 太陽電池の光吸収層である CIGS 膜を、図 16 に示す従来法の 3 段階法で得るのではなく、まず、基板に、 In と Ga と Se とを含む層 (A) と、 Cu と Se とを含む層 (B) をともに固相状態で、この順で積層し、つぎに、この 2 層 (A)、(B) が積層された積層体を加熱し、層 (B) の Cu と Se の化合物を溶融させ液相状態とすることにより、上記層 (A) の中に上記層 (B) 中の Cu を拡散させ、結

晶成長させてCIGS膜を得るようにすると、膜内の結晶粒が均一な大型粒になるとともに、膜内に余剰な $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ が取り込まれないことを見出した。さらに、上記層(A)を形成する際に、セレン化ガリウム膜(Y)とセレン化インジウム膜(X)をこの順で積層することを繰り返し行うとともに、セレン化ガリウム膜(Y)とセレン化インジウム膜(X)の膜厚比(Y/X)を、積層を繰り返すごとに小さくなるように設定すると、図11に示すように、膜内の $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比を、厚み方向に下り傾斜に構成したCIGS膜を容易に再現性よく製造できることを見出し、本発明に想到した。そして、本発明のCIGS膜製法をその一部に用いてCIGS太陽電池を製造すると、光吸収層であるCIGS膜の結晶粒が大粒かつ均一になり、しかも、CIGS膜における $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比が、厚み方向の傾斜を備えるため、変換効率が高くなるとともに、素子ごとの変換効率のばらつきが生じにくいCIGS太陽電池を、再現性よく得ることができる。

[0013] なお、本発明において、「固相」とは、その温度において固体状態にある相のことをいい、「液相」とは、その温度において液体状態にある相のことを意味する。

[0014] また、本発明において、「基板に層(A)と層(B)を積層する」とは、基板に直接これらを積層する場合だけでなく、基板に他の層を介してこれらを積層する場合を含むことを意味する。

[0015] そして、本発明において、CIGS膜の深さ方向の $(\text{In}+\text{Ga})$ に対するGaの割合(α)は、D-SIMS(ダイナミックシムス)評価装置(アルバック・ファイ株式会社製)によって測定されるものである。また、CIGS膜の $(\text{In}+\text{Ga})$ に対するCuの割合は、対象とするCIGS膜のCu、In、Gaの含有量を、エネルギー分散型蛍光X線装置(堀場製作所、EX-250)および上記D-SIMS装置を用いて測定し、これらの原子数濃度に基づいて算出されるものである。

[0016] さらに、本発明において、膜内の $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比を「厚み方向に下り(または上り)に構成する」とは、「裏面電極層側からバッファ層側に

向かって、下り（または上り）傾斜に構成する」ことを意味する。

発明の効果

- [0017] このように、本発明のCIGS膜の製法は、まず、基板上に、InとGaとSeとを含む層（A）と、CuとSeとを含む層（B）をこの順で積層するようになっている。このため、層（B）を固相状態で、同じく固相状態の層（A）上に均一な厚みで積層できる。なお、この段階では各層の相互拡散は抑制されている。つぎに、この2層（A）、（B）が積層された積層体を加熱し、層（B）のCuとSeの化合物を溶融させ液相状態とすることにより、上記層（A）中に上記層（B）中のCuが急速に拡散する。このとき、層（B）は、先の過程で、均一な厚みで層（A）上に形成されているため、上記層（B）中のCuは、層（A）中に均一的に拡散され、大粒で均一な結晶粒が形成される。また、層（B）を一旦、固相として用いるため、 $Cu_{(2-x)}Se$ が過剰にCIGS膜内に取り込まれることを抑制できる。
- [0018] しかも、上記層（A）の形成を、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）を、積層を繰り返すごとに小さくなるよう設定しているため、図11に示すように、膜内のGa/(In+Ga)比が、厚み方向に下り傾斜に構成されているCIGS膜を容易に、再現性高く作製することができる。このように、ガリウムとインジウムの組成比を任意に制御できることは、禁制帯構造を任意の構造に制御できることを意味している。
- [0019] そして、上記加熱工程に引き続き、加熱工程における温度を維持した状態で、さらにインジウムとガリウムとセレンとからなる層（C）を積層した後積層工程を設け、上記層（C）の形成を、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）を、積層を繰り返すごとに大きくなるよう設定すると、膜内のGa/(In+Ga)比の傾斜を、厚み方向に上り傾斜に構成することができるため

、上記層（A）の形成と相俟って、図12に示すように、CIGS膜を、下り傾斜と上り傾斜の両方を備えたV字状（ダブルグレーデッド構造）とすることができ、短絡電流と開放電圧の両方を改善することができる。

[0020] また、上記層（A）の形成において、繰り返して行う積層のうち、最初の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）膜厚比（ Y/X ）（i）が0.5～1.3の範囲にあり、最後の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（ii）が0.2～0.5の範囲にあり、かつ、上記膜厚比（i）および（ii）が、（i）>（ii）の関係を満たすよう設定されていると、膜内のGa/（In+Ga）比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することができ、より高い変換効率を有するCIGS太陽電池を得ることができる。

[0021] 上記層（C）の形成において、繰り返して行う積層のうち、最初の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（iii）が0.2～0.5の範囲にあり、最後の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（iv）が0.5～1.3の範囲にあり、かつ、上記膜厚比（iii）および（iv）が、（iv）>（iii）の関係を満たすよう設定されていると、膜内のGa/（In+Ga）比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することができ、より高い変換効率を有するCIGS太陽電池を得ることができる。

[0022] そして、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）の調整を、ガリウム蒸着源の温度を変えて、その蒸着量を制御することによって行うようにすると、膜厚比のコントロールをより正確に行うことができるとともに、特殊な装置を別途用いる必要がないため、コストにも優れる。

[0023] また、加熱工程終了時のCIGS膜が、 $0.95 < \text{銅} / (\text{インジウム} + \text{ガリウム}) < 1.30$ のモル比を満たすとともに、後積層工程終了時のCIGS膜が、 $0.70 < \text{銅} / (\text{インジウム} + \text{ガリウム}) < 0.95$ モル比を満たすよう設定されていると、まず、加熱工程終了時のCIGS膜の組成が、0

、 $0.95 < \text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) < 1.30$ のモル比を満たすことにより、層（A）と層（B）との界面においても、Cu成分が十分に拡散され、結晶成長が起こるとともに、 $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ がCIGS膜内に過剰に取り込まれないため、このCIGS膜を素子に用いた際の素子特性は低下しない。そして、上記加熱温度を維持した状態で、上記加熱工程によって得られたCIGS膜に、さらにIn、Ga、Seとからなる層（C）を積層し、上記CIGS膜の組成が、 $0.7 < \text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) < 0.95$ のモル比を満たすようにすると、CIGS膜全体において、わずかにCu不足の状態にできるため、このCIGS膜を素子に用いた際に、より高効率の光吸収層とすることができる。

[0024] さらに、積層工程を $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うと、層（A）と層（B）の互いの界面における相互拡散を最小に抑制することができるため、後の工程でこの積層体を加熱することにより、より大粒で均一な結晶粒を形成することができる。そして、この積層工程の後、上記加熱工程を 520°C 以上の温度で行うと、層（B）のCuとSeの化合物のほとんどが熔融するため、上記層（A）中に層（B）中のCuをより急速、かつ均一に拡散させることができ、より大粒で均一な結晶粒を形成することができる。

[0025] また、積層工程の温度から加熱工程の温度への昇温を、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上で行うと、層（B）の液相化が急速に進み、上記層（A）中に層（B）中のCuがより急速に拡散することにより、膜内においてより大粒で均一な結晶が形成されるようになる。

[0026] そして、加熱工程において、セレン蒸気またはセレン化水素を供給し、積層体表面のセレン分圧が、積層体内部のセレン分圧よりも高い状態に維持されるようにすると、加熱工程におけるCIGS膜からのSeの放出を抑制でき、CIGS膜の組成をより好ましいものにできる。

[0027] さらに、基板上に、裏面電極層を設ける工程と、CIGS膜からなる光吸収層を設ける工程と、バッファ層を設ける工程と、透明導電層を設ける工程とを有するCIGS太陽電池の製法であって、上記光吸収層を設ける工程に

において、上記のCIGS膜の製法を用いてCIGS膜からなる光吸収層を形成すると、変換効率に優れたCIGS電池を、素子ごとの変換効率のばらつきが生じないように製造することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の一実施の形態により得られるCIGS膜の説明図である。

[図2]上記CIGS膜の形成に用いる蒸着装置の概略図である。

[図3]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図4]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図5]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図6]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図7]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図8]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図9]上記CIGS膜の製法の説明図である。

[図10]本発明の一実施の形態により得られるCIGS太陽電池の説明図である。

[図11]本発明のCIGS膜の厚み方向の $Ga/(In+Ga)$ 比の変化を模式的に示すグラフ図である。

[図12]本発明のCIGS膜の厚み方向の $Ga/(In+Ga)$ 比の変化を模式的に示すグラフ図である。

[図13]本発明のCIGS膜の厚み方向の $Ga/(In+Ga)$ 比の変化を示すグラフ図である。

[図14]従来例のCIGS膜の厚み方向の $Ga/(In+Ga)$ 比の変化を示すグラフ図である。

[図15]本発明の概略を示す説明図である。

[図16]従来例の概略を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0029] つぎに、本発明を実施するための形態について説明する。

[0030] 図1は、本発明の一実施の形態により得られるCIGS膜3の説明図であ

る。図1において、上記CIGS膜3は、CIGS太陽電池の光吸収層に用いられるもので、ソーダ石灰ガラス（SLG）からなる基材1上にモリブデン（Mo）からなる裏面電極層2が設けられ、この裏面電極層2上に、CIGS膜3が積層されている。以下に、上記各構成を詳しく説明するとともに、上記CIGS膜3を得る方法を詳細に説明する。なお、図1において、各部分は模式的に示したものであり、実際の厚み、大きさ等とは異なっている（以下の図においても同じ）。

[0031] 図1において、上記基板1は、支持基板として用いられるものであり、SLGの他にも、柔軟性のある金属箔等を基板として用いることができる。ただし、後の加熱工程での加熱に耐えられるように、520℃以上の温度に耐性のある材料を用いることが好ましく、このような材料としては、例えば、SUS、チタン等があげられる。なかでも、フェライト系SUS430が好ましく用いられる。

[0032] 上記裏面電極層2は、スパッタリング法により形成されたものである。また、Moの他にも、タングステン、クロム、チタン等を用いることができ、単層のみならず複層に形成することもできる。そして、その厚みは、100nm～1000nmの範囲にあることが好ましい。

[0033] 上記CIGS膜3は、Cu、In、Ga、Seの4元素を含む化合物半導体であり、その厚みは2.0μmである。また、Cu、In、Gaの膜内の平均組成比は、22.1：21.2：7.5であり、 $Cu / (In + Ga) \div 0.77$ （モル比）となっている。

[0034] 本発明によれば、このようなCIGS膜3を、以下のようにして製造することができる。その概略を図15に示す。すなわち、まず、裏面電極層2が設けられた基板1を準備し、裏面電極層2が形成された側から、基板1の保持温度を100～250℃とした状態で、裏面電極層2上に、In、Ga、Seを蒸着し、層（A）を形成する。この層（A）の形成の際、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、上記セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウ

ム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）を、積層を繰り返すごとに小さくなるよう設定する。このようにして形成された層（A）上に、Cu, Seを蒸着し、層（B）を形成し、積層体を作製する（積層工程）。ついで、この積層体を520℃以上で加熱し、Cu, Seを液相化し、結晶成長させる（加熱工程）。さらに、加熱工程における温度を保ったまま、In, Ga, Seを蒸着させることにより（後積層工程）、CIGS膜3を得ることができる。

[0035] （積層工程）

上記層（A）および層（B）の形成をより詳しく説明する。この層（A）の形成には、例えば、図2に示すような蒸着装置9を用いる。すなわち、この装置9は、基板温度を200℃に保持した長尺状の基板1をロールトゥロール方式で走行させながら、裏面電極層2の上に、蒸着層を形成することができるようになっており、基板1に対して蒸着を行うための蒸着室12と、蒸着が行われた基板1を巻き取る巻き取りロール13を収容するための巻き取り室14とを備え、上記蒸着室12には、層（A）を形成するための3つの積層ブロック（P1, P2, P3）と、層（B）を積層するための積層ブロックQが備えられている。したがって、上記各室11, 12, 14を経由させることにより、長尺状の基板1の上に、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の積層を3回繰り返し行い層（A）を形成し、続いて層（B）を連続的に形成することができるようになっている。

[0036] 上記層（A）の形成において、上記蒸着ブロックP1は、まず、蒸着源 α_1 から供給されるGaと蒸着源 γ_1 から供給されるSeにより、図3に示すように、セレン化ガリウム膜（Y）4aを形成する。ついで、このセレン化ガリウム膜（Y）4aの上に、蒸着源 β_1 から供給されるInと蒸着源 γ_1 から供給されるSeにより、セレン化インジウム膜（X）5aを形成する。蒸着ブロックP2, P3も同様にセレン化ガリウム膜（Y）、セレン化インジウム膜（X）を形成する。

[0037] 積層を繰り返すごとに、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）を小さくする方法としては、例えば、In蒸着

源の温度は一定に保ったまま、Ga蒸着源の温度を、積層を繰り返すごとに下げることがあげられる。上記蒸着装置9を用いて具体的に説明すると、最初の積層（積層ブロックP1）における蒸着源 α_1 より、2回目の積層（積層ブロックP2）における蒸着源 α_2 の温度を低く設定し、蒸着源 α_1 からの蒸着量に対し、蒸着源 α_2 からの蒸着量が少なくなるようGaの蒸着量を制御する。これにより、図4に示すように、セレン化インジウム膜の厚み（5a, 5a'）は変えないままで、最初の積層（積層ブロックP1）により形成されたセレン化ガリウム膜4aに対し、2回目の積層（積層ブロックP2）により形成されたセレン化ガリウム膜4a'を薄くすることができる。同様に、2回目の積層（積層ブロックP2）における蒸着源 α_2 より、3回目の積層（積層ブロックP3）における蒸着源 α_3 の温度を低く設定し、蒸着源 α_2 からの蒸着量に対し、蒸着源 α_3 からの蒸着量が少なくなるようGaの蒸着量を制御することにより、セレン化ガリウム膜4a'よりセレン化ガリウム膜4a''の膜厚を薄く形成することができる。このように、Inの蒸着量を一定に保った状態で、Gaの蒸着量を制御することで、積層を繰り返すごとに、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）を小さくすることができる。このとき、膜厚比を正確に把握するために、Inの蒸着量を水晶振動子センサ等によりモニタリングしてもよい。

[0038] 上記層（A）の形成において、繰り返して行う積層のうち、最初の積層（この実施例の形態ではP₁）におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）（i）は、0.5～1.3の範囲にあることが好ましく、最後の積層（この実施の形態ではP₃）における同膜厚比（ii）は、0.2～0.5の範囲にあることが好ましく、かつ、上記膜厚比（i）および（ii）が、（i）>（ii）の関係を満たすよう設定されていることが好ましい。このように設定すると、膜内のGa / （In + Ga）比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することが容易となるためである。

[0039] なお、上記層（A）の形成において、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）の調整を、Ga蒸着源の温度を変

更し、その蒸着量を制御することによって行っているが、その他にも、各蒸着源の開口径のサイズを変更し、その蒸着量を制御すること等によっても行うことができる。

[0040] また、上記層（A）の形成において、図2に示すように、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の積層を3回繰り返し行っているが、これに限らず任意の回数の繰り返し行うことができる。なかでも、2～20回繰り返し行うようにすると、膜内のGa／（In＋Ga）比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することが容易となるため、好ましい。

[0041] つぎに、層（B）の形成について説明する。層（A）形成後、基板1の温度を200℃に保ったままで、積層ブロックQの蒸着源δから供給されるCuと蒸着源γから供給されるSeにより、図6に示すように、上記層（A）上に層（B）が積層された積層体6を形成する。このとき、上記層（A）および層（B）は、いずれも固相状態であるため、両層間の拡散は最小レベルに抑えられている。したがって、この段階では、結晶成長は引き起こされない。

[0042] （加熱工程）

そして、上記積層体6を加熱し、上記層（B）のCuとSeの化合物を溶融させ、液相状態とするため、基板1の保持温度を550℃とし、加熱昇華させたSe蒸気を供給した状態で、15分間保持する。これにより、上記層（B）中のCuが上記層（A）中に拡散し、このなかで結晶成長が起こる。このとき、結晶は基板と平行な方向に成長する。この加熱工程により、上記層（A）と層（B）とが一体化し、CIGS膜3'となる（図7）。このとき、上記CIGS膜3'のCu、In、Gaの組成比は、25.1：18.5：6.4であり、Cu／（In＋Ga）≒1.00（モル比）となっている。この時点でのCIGS膜3'内のInとGaの組成は、表面側でInの濃度が高い（基板1側でGaの濃度が高い）濃度分布を示している。

[0043] なお、上記加熱工程における温度設定のための昇温速度は、10℃／秒で行っている。すなわち、昇温速度が遅すぎると、上記層（B）の液相化がゆ

っくりと進み、上記層（B）中のCuが層（A）中に急速に拡散することができず、結晶が大粒化しない傾向がみられるため、上記昇温は10℃/秒以上で行うことが好ましい。

[0044] （後積層工程）

そして、上記層（A）と層（B）とが一体化したCIGS膜3' に対し、基板1の保持温度を加熱工程時と同じ550℃に保持し、加熱昇華させたSe蒸気を供給した状態で、さらに、In、Ga、Seを蒸着し、層（C）を積層することにより、CIGS膜3を得ることができる。これにより、上記CIGS膜3全体を、わずかにCuが不足した状態にすることができる。

[0045] このとき、上記層（C）の形成を、図8および図9に示すように、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、上記セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）を、積層を繰り返すごとに大きくなるよう設定することが、好ましい。

[0046] すなわち、上記層（C）の形成は、上記層（A）の形成に準じて行うことができ、上記層（A）の形成と同様に、例えば、図2に示すような蒸着装置9を用い、長尺状の基板1をロールトゥロール方式で走行させながら、CIGS膜3' の上に、まず、図8に示すように、セレン化ガリウム膜（Y）4Cを形成し、ついで、このセレン化ガリウム膜（Y）の上4Cに、セレン化インジウム膜（X）5Cを形成する。このYおよびXの積層を繰り返し行い、かつ、積層を繰り返すごとに、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（Y/X）が大きくなるようにする。

[0047] また、上記層（C）の形成において、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の積層を2回繰り返しているが、これに限らず任意の回数の繰り返し行うことができる。なかでも、2～15回繰り返し行うようにすると、膜内のGa/(In+Ga)比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することが容易となるため、好ましい。

[0048] 上記層（C）において、上記繰り返して行う積層のうち、最初の積層にお

けるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（iii）は、0.2～0.5の範囲にあることが好ましく、最後の積層における同膜厚比（iv）は、0.5～1.3の範囲にあることが好ましく、かつ、上記膜厚比（iii）および（iv）が、 $(iv) > (iii)$ の関係を満たすよう設定されていることが好ましい。このように設定すると、膜内の $Ga/(In+Ga)$ 比を、厚み方向に、所定の傾斜に構成することが容易となるためである。

[0049] このCIGS膜の製法によれば、先に述べたように、まず、温度200℃において、基板1にInとGaとSeを含む層（A）の形成を、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）を、積層を繰り返すごとに小さくなるよう設定しているため、図11に示すように、膜内の $Ga/(In+Ga)$ 比が、厚み方向に、下り傾斜の構成のCIGS膜を容易に、再現性高く作製することができる。そして、この層（A）に、CuとSeとを含む層（B）を積層し、つぎに、上記層（A）および層（B）が積層された積層体6を加熱し、基板1の保持温度を550℃とした状態を、15分間保持するようにして、層（B）のCuとSeとの化合物を溶融させ液相状態とし、上記層（A）中に層（B）中のCuを急速に拡散させるようにしている。このため、層（B）に含まれるCuを均一的に層（A）中に拡散でき、大粒で均一な結晶粒が形成されたCIGS膜3'を得ることができる。また、上記層（B）に含まれるCuを、一旦、固相（層（B））として用いるため、膜内への過剰な $Cu_{(2-x)}$ Seの取り込みを抑制できる。そして、加熱工程時に、加熱昇華させたSe蒸気が供給されているため、加熱によるSeの系外への放出を抑制でき、上記CIGS膜3'のCu、In、Gaの組成比を所望どおりに調整することができる。

[0050] さらに、上記CIGS膜3'に対し、加熱工程時と同等の温度（550℃以上）において、In、Ga、Seとからなる層（C）を積層し、上記層（

C) の形成を、セレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化インジウム膜 (X) とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、セレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化インジウム膜 (X) の膜厚比 (Y/X) を、積層を繰り返すごとに大きくなるよう設定しているため、膜内の $Ga/(In+Ga)$ 比を、厚み方向に、層 (A) 形成時の傾斜とは逆の傾斜に構成することができ、図 12 に示すように、膜内の $Ga/(In+Ga)$ 比が V 字状 (ダブルグレーデッド構造) の CIGS 膜 3 を得ることができる。

[0051] なお、上記の実施の形態では、上記層 (A) および層 (B) の形成を、基板 1 の保持温度を 200°C とした状態で行っているが、それぞれ $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度にすることが好ましく、なかでも、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度にすることが好ましい。温度が高すぎると、層 (B) を固相として層 (A) 上に積層できないためであり、逆に温度が低すぎると、蒸着による各層の形成が困難になる傾向がみられるためである。

[0052] また、上記の実施の形態では、上記層 (A) および層 (B) が積層された積層体 6 に対する加熱を、基板 1 の保持温度を 550°C にした状態で 15 分間行っているが、加熱温度は 520°C 以上の温度で行うことが好ましい。また、その加熱時間は $1\sim 30$ 分間とすることが好ましく、 $2\sim 15$ 分間とすることがより好ましい。これは、層 (B) に含まれる Cu は、層 (A) への拡散は極めて速いが、十分な結晶成長が起きるには、ある程度の時間が必要なためである。

[0053] そして、上記実施の形態では、加熱工程終了後の CIGS 膜 3' の、Cu、In、Ga の膜内の平均組成比が $Cu/(In+Ga) \div 1.00$ (モル比) となっているが、これに限らず任意の組成比とすることができる。しかし、CIGS 膜 3' の Cu、In、Ga の組成割合は、 $0.95 < Cu/(In+Ga) < 1.30$ (モル比) の式を満たす範囲内にあることが好ましい。Cu/(In+Ga) の値が低すぎると、Cu 成分が不足し、十分な結晶成長が起きない傾向がみられ、逆に、高すぎると、CIGS 膜 3' 内に、 $Cu_{(2-x)}Se$ が過剰に取り込まれ、上記 CIGS 膜 3' を素子に用いた際の素

子特性が低下する傾向がみられるためである。

[0054] さらに、上記実施の形態では、後積層工程により層（C）が形成された上記CIGS膜3のCu、In、Gaの組成比が $Cu / (In + Ga) \div 0.77$ （モル比）になっているが、これに限らず任意の組成比とすることができる。しかし、 $0.70 < Cu / (In + Ga) < 0.95$ （モル比）の式を満たすようになっていると、上記CIGS膜3内に $Cu_{(2-x)}Se$ が過剰に取り込まれることをより阻止でき、しかも、膜全体としてわずかにCu不足にできる点で好ましい。また、同族元素であるGaとInとの比は、 $0.10 < Ga / (In + Ga) < 0.40$ の範囲にあることが好ましい。

[0055] そして、上記実施の形態では、上記CIGS膜3の厚みは、 $2.0 \mu m$ に形成されているが、これに限らず任意の厚みとすることができる。しかし、上記CIGS膜3の厚みは、 $1.0 \sim 3.0 \mu m$ の範囲にあることが好ましく、 $1.5 \sim 2.5 \mu m$ の範囲にあることがより好ましい。厚みが薄すぎると、光吸収層として用いた際の光吸収量が少なくなり、素子の性能が低下する傾向がみられ、逆に、厚すぎると、膜の形成にかかる時間が増加し、生産性に劣る傾向がみられるためである。

[0056] また、上記実施の形態では、加熱工程時および後積層工程において、Se蒸気を供給するようにしているが、これに代えて H_2Se を供給するようにしてもよい。この場合も、Se蒸気を供給するのと同様の効果が得られる。また、上記CIGS膜3'およびCIGS膜3のSeの系外への放出が少ない等の場合には、これらを供給する必要はない。

[0057] つぎに、上記CIGS膜3を光吸収層として用いたCIGS太陽電池Rの構成およびこれを得る方法を以下に示す。このCIGS太陽電池Rは、図10示すように、上記で作製したCIGS膜3の上に、バッファ層7、透明導電層8がこの順に積層されている。

[0058] より詳しく説明すると、まず、上記得られたCIGS膜3上に、硫化カドミウム（厚み $50 nm$ ）および ZnO （厚み $50 nm$ ）の複層からなるバッファ層7を形成する。このバッファ層7は、上記CIGS膜3とpn接合で

きるよう、高抵抗のn型半導体が好ましく、上記CdSバッファ層およびZnOバッファ層の代わりに、ZnMgO、Zn(O, S)等の単層バッファ層を用いることができる。また、バッファ層7の厚みは、それぞれ30~200nmであることが好ましい。そして、バッファ層を単層にした場合でも30~200nmであることが好ましい。なお、このようにバッファ層として複数種類の層を重ねて用いると、上記CIGS膜3とのpn接合をより良好にすることができるが、pn接合が十分に良好である場合には、必ずしも複数層設けなくてもよい。

[0059] そして、上記バッファ層7上に、スパッタリング法により、酸化インジウム錫(ITO)からなる透明導電層8(厚み200nm)を形成する。この透明導電層8は、高透過率を有する材料を用いることが好ましく、上記ITOのほか、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化亜鉛アルミニウム(AI:ZnO)等を用いることができる。また、その厚みは100nm~300nmであることが好ましい。このようにして、基板1上に、裏面電極層2、CIGS膜3、バッファ層7、透明導電層8がこの順に積層されたCIGS太陽電池Rを得ることができる。

[0060] 上記CIGS太陽電池の製法によれば、すでに述べたように、光吸収層として、上記CIGS膜3を用いているため、変換効率が高くなるとともに、素子ごとの変換効率のばらつきが生じにくいCIGS太陽電池Rを得ることができる。しかも、光吸収層であるCIGS膜3内に余剰なCu_(2-x)Seが形成されないため、電池特性の低下が生じず、高効率となる。さらに、上記CIGS膜3のGa/(In+Ga)比が、図12に示すように、厚み方向にV字型(ダブルグレーデッド構造)を形成しているため、一層の高効率とすることができる。

[0061] なお、上記実施の形態では、太陽電池Rは、基板1、裏面電極層2、CIGS膜3、バッファ層7、透明導電層8からなるが、必要であれば、上記透明導電層8上に、金属電極を形成してもよい。

[0062] つぎに、実施例について、比較例と併せて説明する。ただし、本発明はこ

れに限定されるものではない。

実施例

[0063] 〔実施例 1〕

上記実施の形態と同様にして、CIGS太陽電池を製造した。すなわち、基板として、SLG（大きさ30×30mm、厚み0.55mm）を用意し、この上に、裏面電極層として、Mo（厚み500nm）を形成した。そして、基板保持温度を200℃にした状態で、裏面電極層上に下記の条件で層（A）を形成した。

<層（A）の形成>

図3に示す蒸着装置9に準ずる装置を用い、まず、Ga蒸着源の温度を1000℃、Se蒸着源の温度を180℃に設定して、セレン化ガリウム膜（Y）を形成し、つぎに、In蒸着源の温度を850℃、Se蒸着源の温度を180℃に設定して、セレン化インジウム膜（X）を形成した。そして、Ga蒸着源の温度を、積層を繰り返すごとに下げるように設定した上で、上記積層を5回行い、層（A）を形成した。なお、セレン化ガリウム膜／セレン化インジウム膜の膜厚比（Y／X）を後記の表1に、各積層におけるGa蒸着源の温度を後記の表2に示す。なお、この時、事前の検討により、セレン化インジウム膜の総膜厚（5回の積層の膜厚合計）は1.2μm、セレン化ガリウムの総膜厚（5回の積層の膜厚合計）は0.7μmであることが確認されている。

[0064] つづいて、上記層（A）上に、Cu、Seを蒸着して、層（B）を積層し、積層体を形成した。そして、この積層体を、微量のSe蒸気を供給しつつ加熱し、基板保持温度が550℃の状態を15分間保持して結晶成長させ、CIGS膜中間体とした。さらに、微量のSeガスを供給しつつ、基板保持温度を550℃に保った状態で、このCIGS膜中間体上に下記の条件で層（C）を形成し、層（C）が後積層されたCIGS膜（厚み2.0μm）を得た。このCIGS膜の厚み方向のGa／（In＋Ga）比の変化を示すグラフ図を図13に示す。このCIGS膜上に、CdSからなる第一のバッフ

ァ層（厚み50nm）、ZnOからなる第二のバッファ層（厚み70nm）およびITOからなる透明電極層を200nm形成し、実施例1品となるCIGS太陽電池を得た。

<層（C）の形成>

層（A）の形成に準じた装置を用い、Ga蒸着源の温度を、後記の表2に示すように変更した他は、層（A）の形成と同様の手順でセレン化ガリウム膜（Y）およびセレン化インジウム膜（X）の積層を3回繰り返し行い、層（C）を形成した。なお、各積層におけるGa蒸着源の温度を後記の表2に、セレン化ガリウム膜／セレン化インジウム膜の膜厚比（Y／X）を後記の表1に示す。

[0065] 〔実施例2〕

層（A）および層（C）の形成を、後記の表2に示すように、セレン化ガリウム膜（Y）およびセレン化インジウム膜（X）の積層繰り返し回数と、積層を繰り返すごとGa蒸着源の温度とを、変更して行った他は、実施例1と同様にして、実施例2品のCIGS太陽電池を得た。なお、上記各膜当たりの形成に要する時間を少なくして、実施例1のCIGS膜と厚みが同じになるようにした。

[0066] 〔比較例1〕（従来法：3段階法）

実施例1と同様に、裏面電極層が形成された基板を準備した。そして、基板の保持温度を350℃にした状態で、In、Ga、Seを一度に蒸着し、In、Ga、Seからなる層を形成した。つぎに、基板の保持温度が550℃の状態となるよう加熱した状態で、この層の上に、Cu、Seを蒸着させ、結晶成長させてCIGS膜中間体（図示せず）を得た。さらに、このCIGS膜中間体に、微量のSe蒸気を供給しつつ、基板保持温度を550℃に保った状態で、In、Ga、Seを一度に蒸着し、CIGS膜（厚み2.0μm）を得た。このCIGS膜を得るための概略図を図16に示し、その厚み方向のGa／（In＋Ga）比の変化を示すグラフ図を図14に示す。そして、このCIGS膜上に、実施例1と同様に、バッファ層および透明電極

層を形成し、比較例 1 品となる C I G S 太陽電池を得た。

[0067] [比較例 2]

層 (A) および層 (C) の形成において、Ga 蒸着源の温度を 960℃とし、積層を繰り返してもその温度を変更しなかった他は、実施例 1 と同様に
して、比較例 2 品の C I G S 太陽電池を得た。すなわち、比較例 2 では、層
(A) および層 (C) 形成において、セレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化
インジウム膜 (X) の膜厚比 (Y/X) が、積層を繰り返しても一定となっ
ている。

[0068] [表 1]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
膜厚比 (Y/X)	層 A	1 回目	1. 0	1. 0	従来法 (3 段階法) で作製	0. 6
		2 回目	0. 8	0. 9		0. 6
		3 回目	0. 6	0. 7		0. 6
		4 回目	0. 4	0. 6		0. 6
		5 回目	0. 3	0. 5		0. 6
		6 回目		0. 3		
	層 C	1 回目	0. 3	0. 3		0. 6
		2 回目	0. 6	0. 6		0. 6
		3 回目	1. 0	0. 8		0. 6
		4 回目		1. 0		
平均変換効率 (%)			1 5. 6	1 5. 5	1 3. 6	1 4. 4
最大変換効率 (%)			1 6. 4	1 6. 2	1 4. 8	1 5. 5
G a 変曲点位置 (μ m)			0. 6	0. 7	0. 6	0. 6
G a 変曲点比			0. 6 4	0. 6 1	0. 8 6	0. 8 3

[0069] 上記実施例品および比較例品をそれぞれ 10 個製造し、それらの変換効率
を下記の手順に従って測定するとともに、それらの実施例品および比較例品
に用いた C I G S 膜の Ga 変曲点比及び、変曲点の C I G S 膜表面からの膜
厚を下記の手順に従って測定し、算出した。測定および算出した結果を、先
に算出しているセレン化ガリウム膜 (Y) とセレン化インジウム膜 (X) の
膜厚比 (Y/X) とともに下記の表 2 に併せて示す。

[0070] [変換効率の測定]

擬似太陽光（AM1.5）を各実施例品および比較例品の表面面積以上の領域に照射し、それぞれの変換効率をソーラーシミュレーター（セルテスターYSS150、山下電装社）によって測定した。

[0071] [Ga変曲点位置およびGa変曲点比の算出]

各実施例品および比較例品に用いた各CIGS膜のIn、Ga比を、D-SIM評価（ダイナミックシムス評価）によって算出し、膜内のGa比率が最大になる点と、最低になる点を検出し、これらの値に基づいて、変曲点を算出した。このとき、CIGS膜表面からGa比率が最低となる点までの距離を計測し、Ga変曲点位置（ μm ）とした。

[0072] [表2]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
Ga 蒸着源 の温度 (°C)	層A	1 回目	1000	1000	従来法 (3段階法) で作製	960
		2 回目	975	990		960
		3 回目	960	970		960
		4 回目	945	960		960
		5 回目	930	940		960
		6 回目		930		
Ga 蒸着源 の温度 (°C)	層C	1 回目	930	930		960
		2 回目	960	960		960
		3 回目	1000	980		960
		4 回目		1000		

※In蒸着源の温度は、層Aおよび層Cのいずれも850°Cで固定。
 ※Se蒸着源の温度は、層Aおよび層Cのいずれも180°Cで固定。

[0073] 上記の結果より、実施例品はいずれも高い平均変換効率を示し、しかも、平均的な変換効率も高く、本発明の製法によって、高効率の太陽電池を再現性よく得られることがわかった。一方、比較例品はいずれもGa変曲点比が大きく、Gaの比率の最大となる点と最低となる点の差が小さく、実施例品と比べると変換効率が低いものであった。

[0074] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明のC I G S膜の製法は、C I G S太陽電池の光吸収層として用いるC I G S膜を、良好な特性を再現性よく製造するのに適している。また、本発明のC I G S太陽電池の製法は、変換効率の高い太陽電池を、再現性よく製造するのに適している。

請求の範囲

- [請求項1] インジウムとガリウムとセレンとを含む層（A）と、銅とセレンとを含む層（B）を、固相状態でこの順で基板に積層する積層工程と、上記層（A）および層（B）が積層された積層体を加熱し、上記層（B）を熔融させ液相状態とすることにより、上記層（A）中に上記層（B）中の銅を拡散させ、結晶成長させる加熱工程とを有するCIGS膜の製法であって、上記層（A）の形成を、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、上記セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）を、積層を繰り返すごとに小さくなるよう設定したことを特徴とするCIGS膜の製法。
- [請求項2] 上記加熱工程に引き続き、加熱工程における温度を維持した状態で、さらにインジウムとガリウムとセレンとからなる層（C）を積層する後積層工程を設け、上記層（C）の形成を、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）とをこの順で積層することを繰り返して行い、かつ、セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）を、積層を繰り返すごとに大きくなるよう設定したことを特徴とする請求項1記載のCIGS膜の製法。
- [請求項3] 上記層（A）の形成において、繰り返して行う積層のうち、最初の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（i）が0.5～1.3の範囲にあり、最後の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（ii）が0.2～0.5の範囲にあり、かつ、上記膜厚比（i）および（ii）が、（i）>（ii）の関係を満たすよう設定されている請求項1または2記載のCIGS膜の製法。
- [請求項4] 上記層（C）の形成において、繰り返して行う積層のうち、最初の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（iii）が0.2～0.5の範囲にあり、最後

の積層におけるセレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）（iv）が0.5～1.3の範囲にあり、かつ、上記膜厚比（iii）および（iv）が、（iv）＞（iii）の関係を満たすよう設定されている請求項2または3記載のCIGS膜の製法。

[請求項5] セレン化ガリウム膜（Y）とセレン化インジウム膜（X）の膜厚比（ Y/X ）の調整を、ガリウム蒸着源の温度を変えて、その蒸着量を制御することによって行うようにする請求項1～4のいずれか一項に記載のCIGS膜の製法。

[請求項6] 加熱工程終了時のCIGS膜が、 $0.95 < \text{銅} / (\text{インジウム} + \text{ガリウム}) < 1.30$ のモル比を満たすとともに、後積層工程終了時のCIGS膜が、 $0.70 < \text{銅} / (\text{インジウム} + \text{ガリウム}) < 0.95$ モル比を満たすよう設定されている請求項2～5のいずれか一項に記載のCIGS膜の製法。

[請求項7] 積層工程を100～250℃の範囲の温度で行い、加熱工程を520℃以上の温度で行う請求項1～6のいずれか一項に記載のCIGS膜の製法。

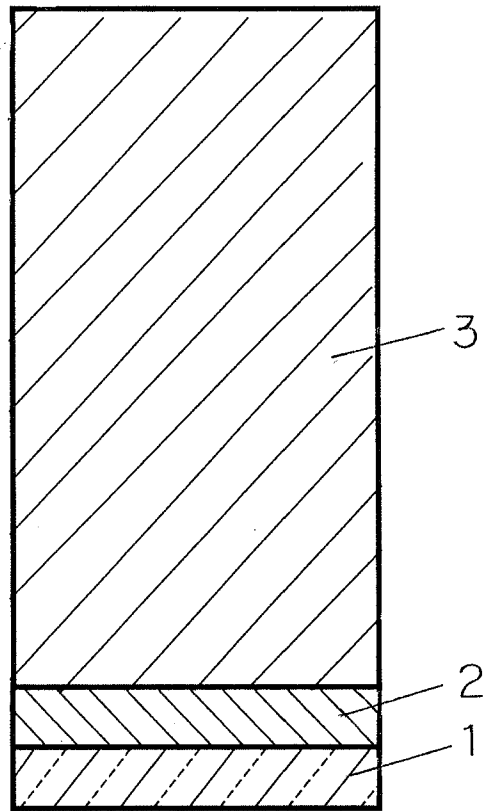
[請求項8] 積層工程の温度から加熱工程の温度への昇温を、昇温速度10℃／秒以上で行う請求項1～7のいずれか一項に記載のCIGS膜の製法。

[請求項9] 加熱工程において、セレン蒸気またはセレン化水素を供給し、積層体表面のセレン分圧が、積層体内部のセレン分圧よりも高い状態に維持されるようにする請求項1～8のいずれか一項に記載のCIGS膜の製法。

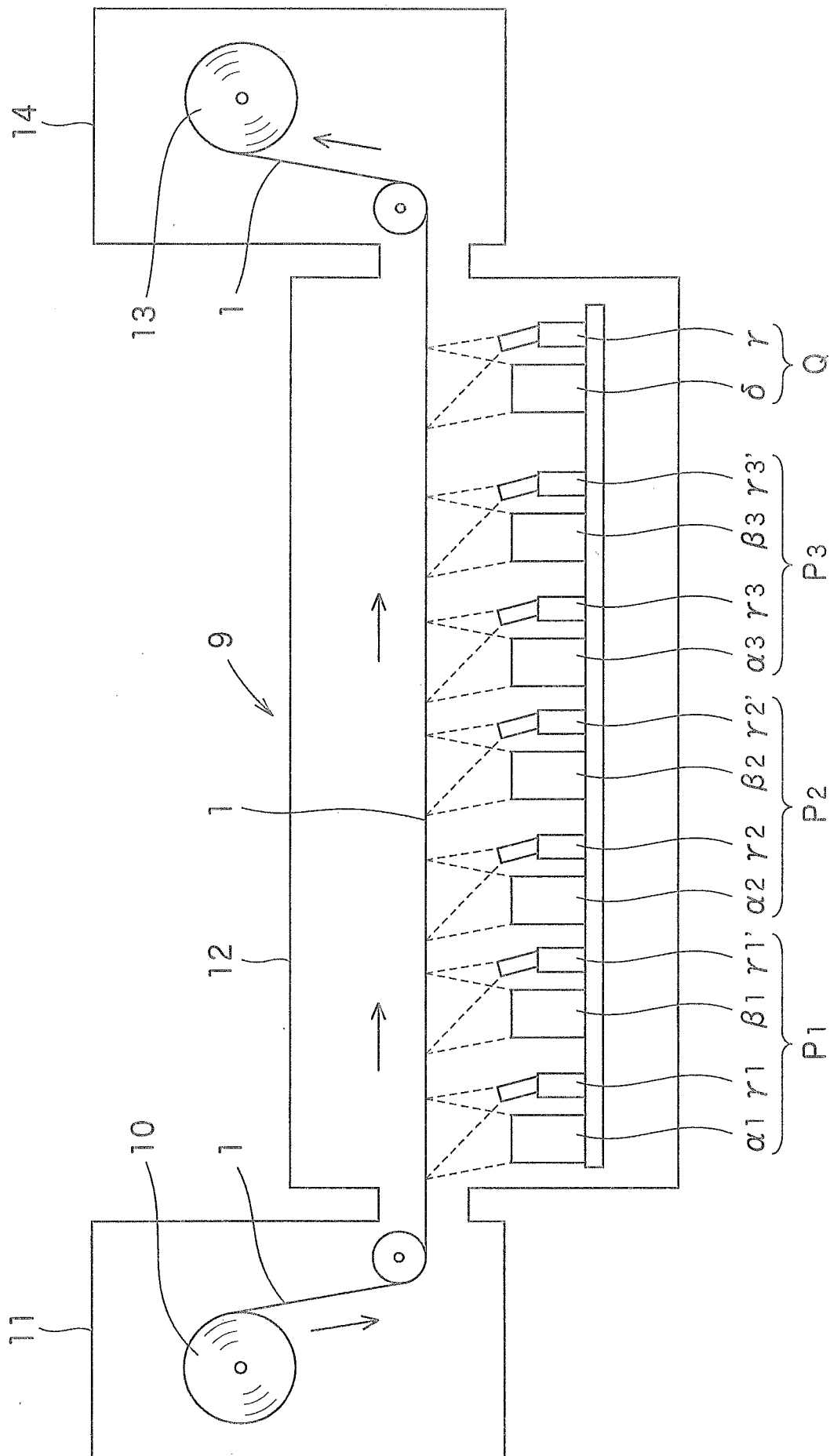
[請求項10] 基板上に、裏面電極層を設ける工程と、CIGS膜からなる光吸収層を設ける工程と、バッファ層を設ける工程と、透明導電層を設ける工程とを有するCIGS太陽電池の製法であって、上記光吸収層を設ける工程において、請求項1記載のCIGS膜の製法を用いてCIGS膜からなる光吸収層を形成するようにしたことを特徴とするCIGS

S 太陽電池の製法。

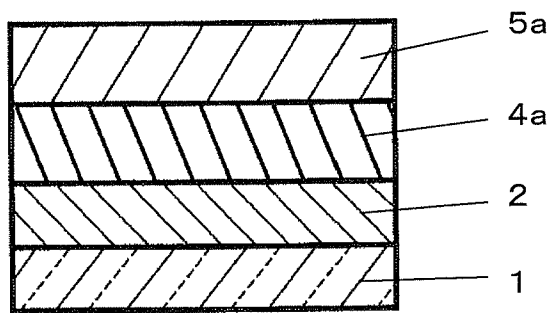
[図1]



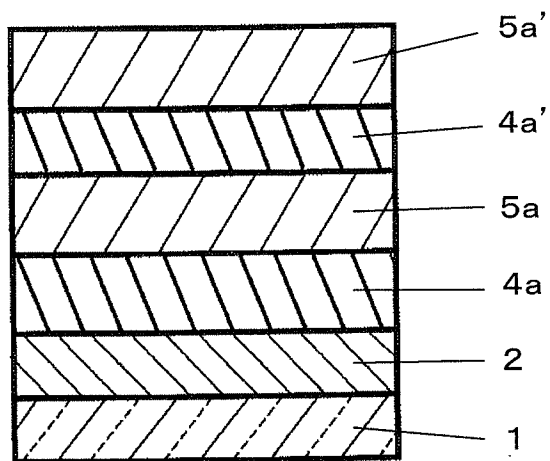
[図2]



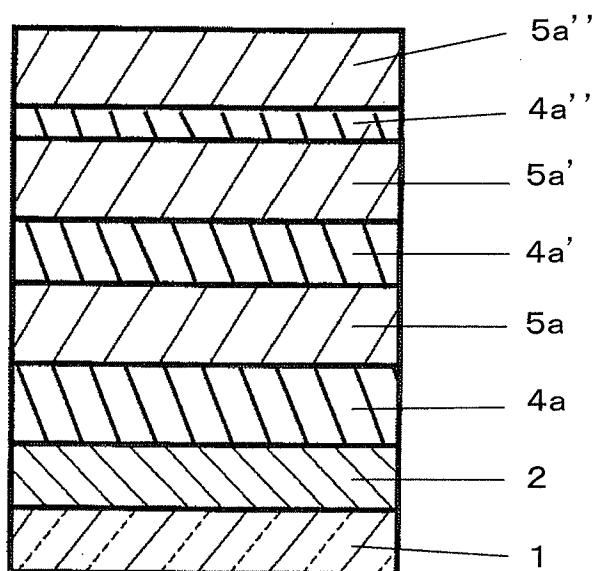
[図3]



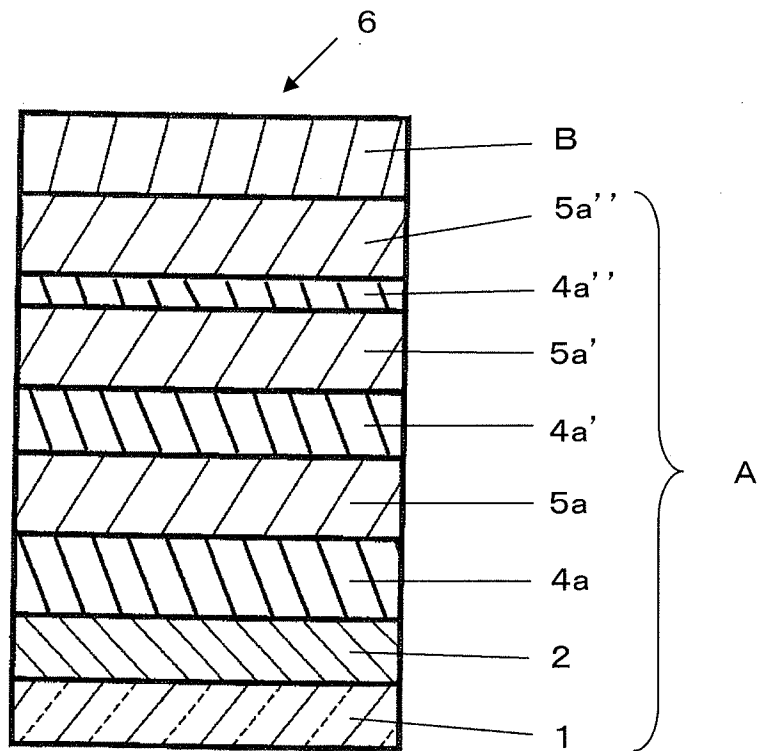
[図4]



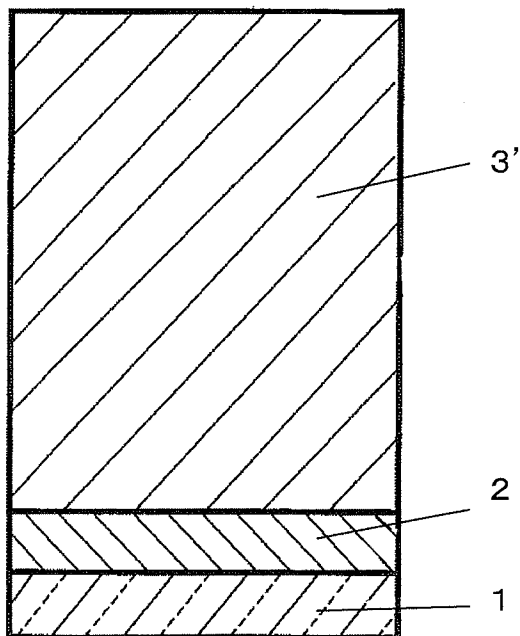
[図5]



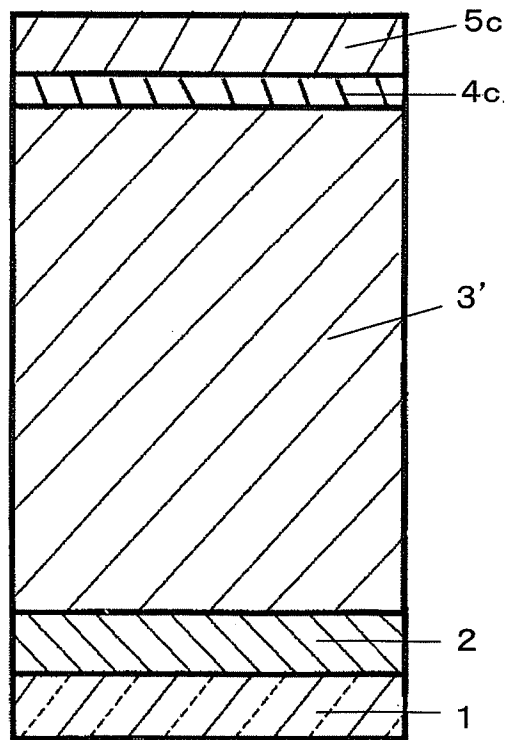
[図6]



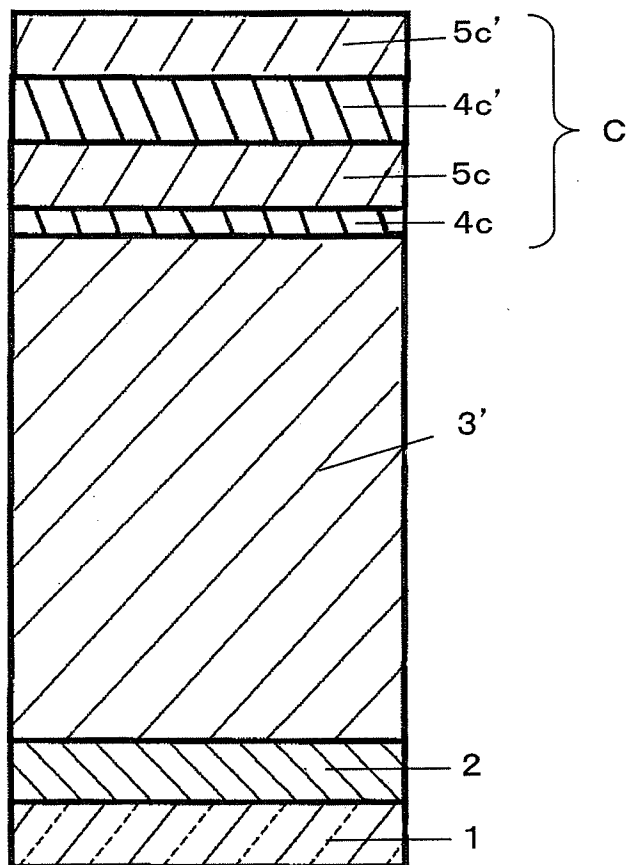
[図7]



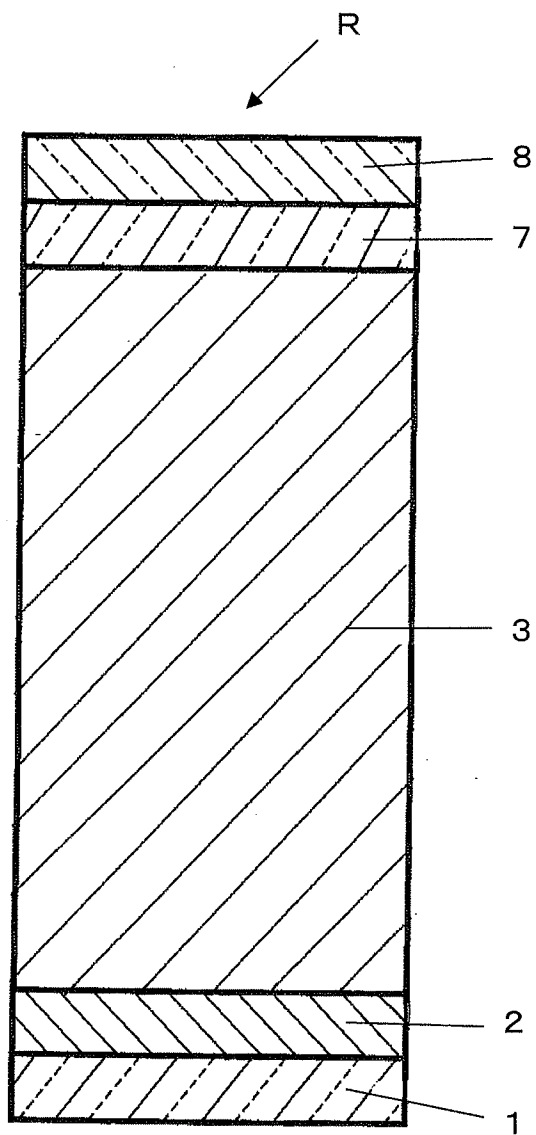
[図8]



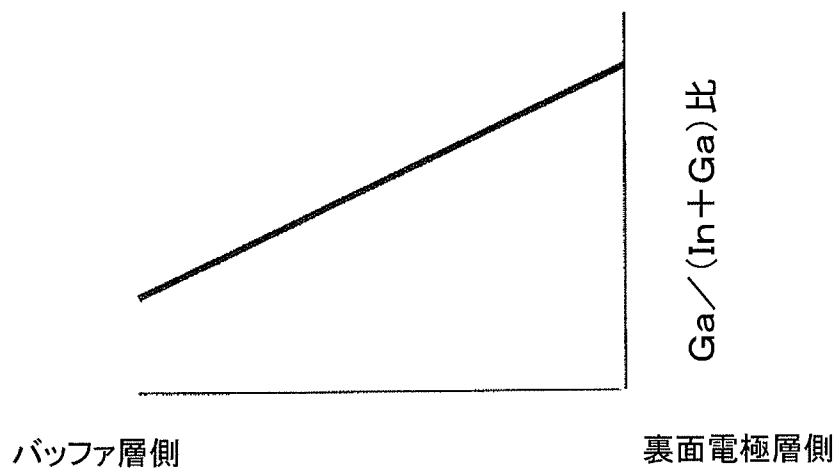
[図9]



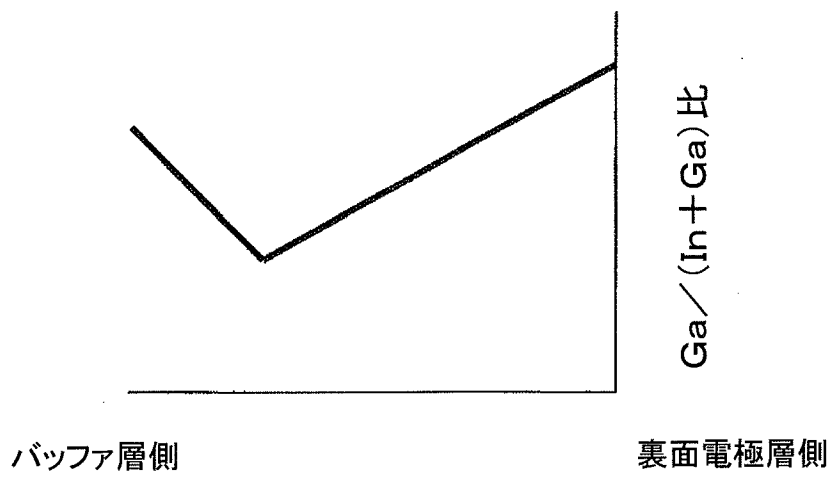
[図10]



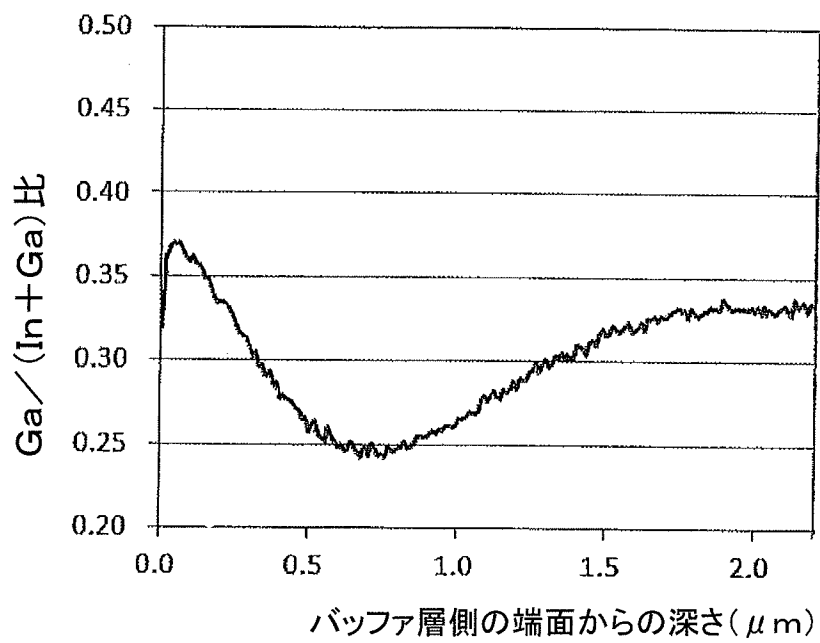
[図11]



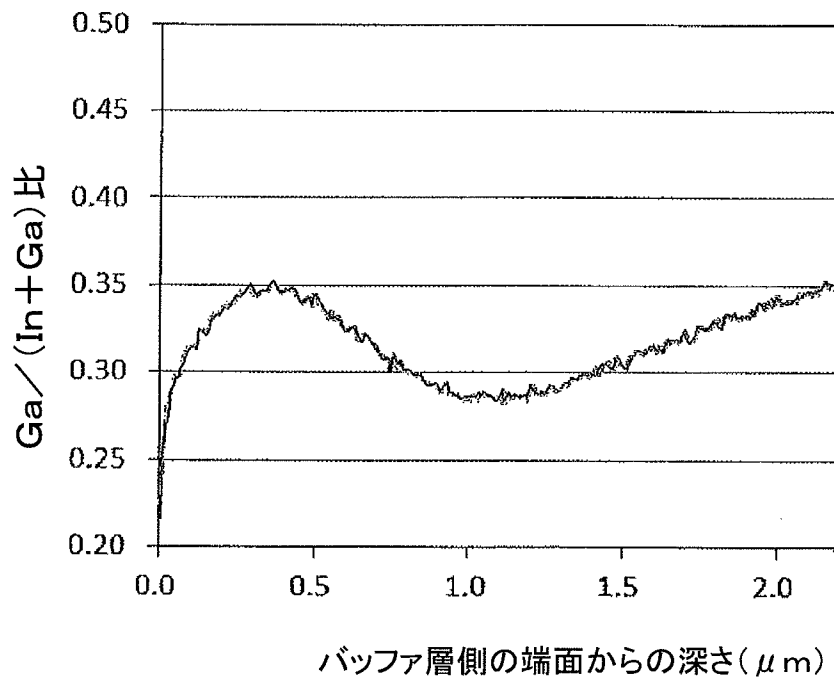
[図12]



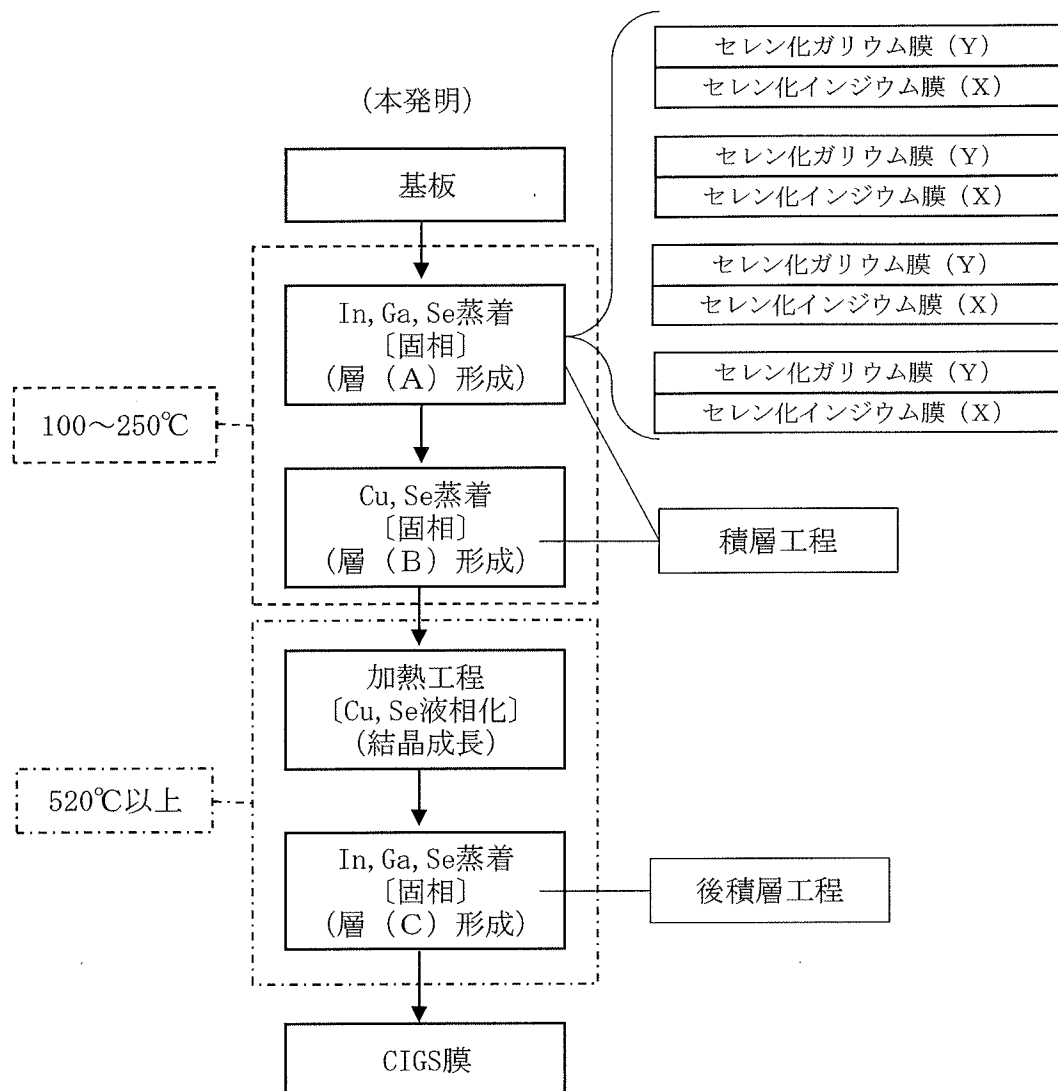
[図13]



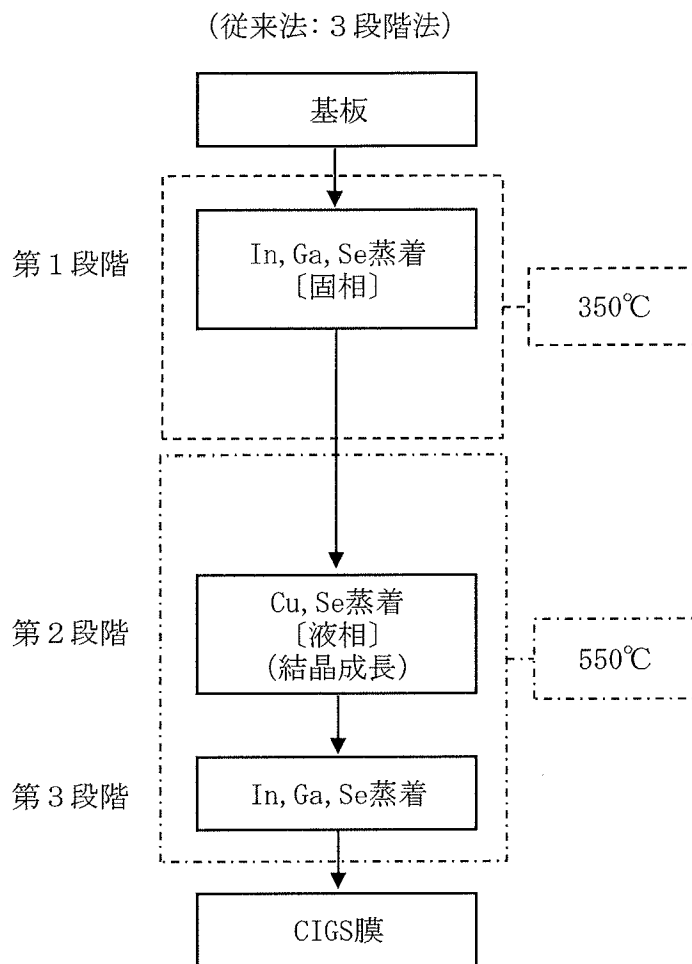
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/065(2012.01)i, H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/18(2006.01)i,
C23C14/06
(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/065, H01L31/0749, H01L31/18, C23C14/06, H01L21/363

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CiNii, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 2013/035732 A1 (Nitto Denko Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text; all drawings & JP 2013-058540 A	1-10
P, Y	JP 2013-084664 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), entire text; all drawings & KR 10-2013-0037654 A & TW 201320375 A	1-10
Y	JP 2004-031551 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), paragraphs [0024], [0026], [0030]; fig. 3 (Family: none)	1-10

☒ 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
20 February, 2014 (20.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051509

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 2003-273135 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 September 2003 (26.09.2003), paragraphs [0063] to [0071]; fig. 8 to 10 (Family: none)	1-10
A	WO 2012/090506 A1 (Fujifilm Corp.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text; all drawings & JP 2012-142342 A	1-10
A	JP 10-513606 A (Midwest Research Institute), 22 December 1998 (22.12.1998), entire text; all drawings & US 5441897 A & WO 1996/025768 A1 & AU 1844695 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/065(2012.01)i, H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/18(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, H01L21/363(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. H01L31/065, H01L31/0749, H01L31/18, C23C14/06, H01L21/363

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CiNii, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

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
P, Y	WO 2013/035732 A1（日東電工株式会社）2013.03.14, 全文, 全図 & JP 2013-058540 A	1-10
P, Y	JP 2013-084664 A（旭硝子株式会社）2013.05.09, 全文, 全図 & KR 10-2013-0037654 A & TW 201320375 A	1-10
Y	JP 2004-031551 A（松下電器産業株式会社）2004.01.29, 段落 【0024】、【0026】、【0030】、【図3】（ファミリーなし）	1-10

☒ 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 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

和田 将彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 K

3 3 1 3

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 2003-273135 A (松下電器産業株式会社) 2003. 09. 26, 段落【0063】－【0071】, 【図8】－【図10】 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/090506 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 07. 05, 全文, 全図 & JP 2012-142342 A	1-10
A	JP 10-513606 A (ミドウエスト リサーチ インスティテュート) 1998. 12. 22, 全文, 全図 & US 5441897 A & WO 1996/025768 A1 & AU 1844695 A	1-10