

(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 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/147427 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056649
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)
- (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 2011-097166 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) 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): 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

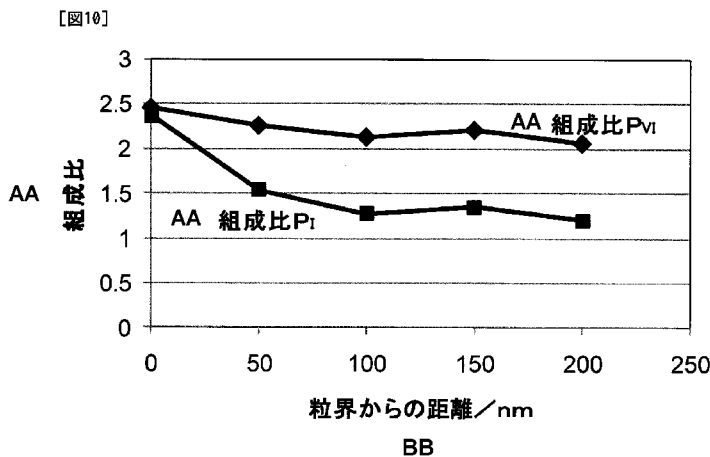
京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP). 牛尾 紳之介(USHIO, Shinnosuke) [JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6 6 - 6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP).

- (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 光電変換装置



AA Composition ratio
BB Distance from grain boundary/nm

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve the photovoltaic conversion efficiency of a photovoltaic converter. This photovoltaic converter (11) uses, as a light absorbing layer (3), a polycrystalline semiconductor layer obtained by combining a plurality of semiconductor particles (3a), wherein: the semiconductor particles (3a) contain a I-III-VI group compound; and the composition ratio (P_I) of the I-B group element relative to the III-B group element is higher on the surface than in the center.

(57) 要約: 本発明は、光電変換装置における光電変換効率の向上を目的とする。本発明の光電変換装置 11 は、I-III-VI 族化合物を含むとともに III-B 族元素に対する I-B 族元素の組成比 P_I が中心部よりも表面部において高い半導体粒子 3a が複数個結合した多結晶半導体層を光吸収層 3 として用いている。

WO 2012/147427 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体を含む光電変換装置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、CISやCIGS等といったカルコパイライト系のⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体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、例えば特開平8－330614号公報（以下、特許文献1という）に開示されている。

[0003] Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体は、光吸収係数が高く、光電変換装置の薄型化と大面積化と製造コストの抑制とに適しており、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体を用いた次世代太陽電池の研究開発が進められている。

[0004] このようなⅠ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体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を含む半導体層と、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。

発明の概要

[0005] Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体を含む光電変換装置は、光電変換効率の向上が常に要求されている。そこで本発明は、光電変換装置における光電変換効率の向上を目的とする。

[0006] 本発明の一実施形態に係る光電変換装置は、Ⅰ－Ⅲ－Ⅵ族化合物を含むとともにⅢ－B族元素に対するⅠ－B族元素の組成比 P_1 が中心部よりも表面部において高い半導体粒子が複数個結合した多結晶半導体層を光吸収層とし

て用いている。

[0007] 本発明の上記実施形態によれば、光電変換効率の高い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

[0008] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換装置を斜め上方から見た様子を示す模式図である。

[図2]図1の光電変換装置の断面を示す模式図である。

[図3]光吸収層における半導体粒子の存在を示す模式図である。

[図4]図3の光吸収層の拡大図である。

[図5]光電変換装置の製造途中の様子を模式的に示す断面図である。

[図6]光電変換装置の製造途中の様子を模式的に示す断面図である。

[図7]光電変換装置の製造途中の様子を模式的に示す断面図である。

[図8]光電変換装置の製造途中の様子を模式的に示す断面図である。

[図9]光電変換装置の製造途中の様子を模式的に示す断面図である。

[図10]光吸収層の半導体粒子における元素組成比の分布を示すグラフである。

[図11]半導体粒子の元素組成比と光電変換効率を示すグラフである。

[図12]半導体粒子の元素組成比と光電変換効率を示すグラフである。

[図13]本発明の他の実施形態に係る光電変換装置の断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態に係る光電変換装置について、図面を参照しつつ説明する。なお、図面においては同様な構成および機能を有する部分については同一符号が付されており、下記説明では重複説明が省略される。また、図面は模式的に示されたものであり、各図における各種構造のサイズおよび位置関係等は正確に図示されたものではない。

[0010] <（１）光電変換装置の構成>

図1は、光電変換装置11の構成を示す斜視図である。図2は、図1の光

電変換装置 11 の X Z 断面図である。なお、図 1 から図 3 には、光電変換セル 10 の配列方向（図 1 の図面視左右方向）を X 軸方向とする右手系の X Y Z 座標系が付されている。

[0011] 光電変換装置 11 は、基板 1 の上に複数の光電変換セル 10 が並設された構成を有している。図 1 では、図示の都合上、2 つの光電変換セル 10 のみが示されているが、実際の光電変換装置 11 には、図面の X 軸方向、あるいはさらに図面の Y 軸方向に、多数の光電変換セル 10 が平面的に（二次元的に）配列されている。

[0012] 各光電変換セル 10 は、下部電極層 2、光吸収層（以下では第 1 の半導体層ともいう）3、第 2 の半導体層 4、上部電極層 5、および集電電極 7 を主に備えている。光電変換装置 11 では、上部電極層 5 および集電電極 7 が設けられた側の主面が受光面となっている。また、光電変換装置 11 には、第 1 ～ 3 溝部 P 1、P 2、P 3 といった 3 種類の溝部が設けられている。

[0013] 基板 1 は、複数の光電変換セル 10 を支持するものであり、例えば、ガラス、セラミックス、樹脂、または金属等の材料で構成されている。ここでは、基板 1 が、1 ～ 3 mm 程度の厚さを有する青板ガラス（ソーダライムガラス）で構成されている。

[0014] 下部電極層 2 は、基板 1 の一主面の上に設けられた導電層であり、例えば、モリブデン（Mo）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、または金（Au）等の金属、あるいはこれらの金属の積層構造体からなる。また、下部電極層 2 は、0.2 ～ 1 μ m 程度の厚さを有し、例えば、スパッタリング法または蒸着法等の公知の薄膜形成方法によって形成される。

[0015] 光吸収層としての第 1 の半導体層 3 は、下部電極層 2 の + Z 側の主面（一主面ともいう）の上に設けられた、第 1 の導電型（ここでは p 型の導電型）を有する半導体層であり、1 ～ 3 μ m 程度の厚さを有している。第 1 の半導体層 3 は、カルコパイライト系の I-III-VI 族化合物からなる半導体（I-III-VI 族化合物半導体ともいう）によって主として構成された半導体粒子が

複数個結合して成る多結晶半導体層である。

[0016] 光電変換効率を高めるという観点からは、第1の半導体層3を構成する半導体粒子の平均粒径が200nm以上であってもよい。また、下部電極層2との密着性を高めるという観点からは、第1の半導体層3を構成する半導体粒子の平均粒径が1000nm以下であってもよい。半導体粒子の平均粒径は以下のようにして測定される。まず、第1の半導体層3の断面における偏りのない任意の10箇所について、走査型電子顕微鏡（SEM）による撮影で画像（断面画像ともいう）を得る。次に、この断面画像に透明フィルムを重ねた上から粒界をペンでなぞる。このとき、断面画像の隅の近傍に表示されている所定距離（例えば、1μm）を示した直線（スケールバーともいう）もペンでなぞる。そして、ペンで粒界およびスケールバーが書き込まれた透明フィルムをスキャナで読み込んで、画像データを得る。そして、所定の画像処理ソフトを用いて上記画像データから半導体粒子の面積を算出し、この面積から、半導体粒子を球状と見なした場合の粒径を算出する。そして、10枚の断面画像でとらえられた複数の半導体粒子の粒径の平均値から平均粒径を算出する。

[0017] ここで、I-III-VI族化合物は、I-B族元素（本明細書において、族の名称は旧IUPAC方式で記載している。なお、I-B族元素は、新IUPAC方式では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）との化合物である。そして、I-III-VI族化合物としては、例えば、CuInSe₂（二セレン化銅インジウム、CISともいう）、Cu(In, Ga)Se₂（二セレン化銅インジウム・ガリウム、CIGSともいう）、Cu(In, Ga)(Se, S)₂（二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム、CIGSSともいう）等が挙げられる。なお、第1の半導体層3は、薄膜の二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム層を表面層として有する二セレン化銅インジウム・ガリウム等の多元化合物半導体の薄膜によって構成されていてもよい。なお、ここでは、光吸収層3が、CIGSによって構成されている。

[0018] 図3は、下部電極層2と第1の半導体層3と第2の半導体層4とに着目した構成を示す模式図である。第1の半導体層3は複数の半導体粒子3aが結合した多結晶構造である。図4は、この第1の半導体層3をさらに拡大した図である。

[0019] 第1の半導体層3を構成する各半導体粒子3aは、それぞれI-III-VI族化合物を含んでいる。そして、各半導体粒子3aにおいて、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_I が、半導体粒子3aの中央部よりも表面部において高くなっている。このような構成により、半導体粒子3aの表面部の抵抗値が下がり、粒界近傍でのキャリアの再結合が抑制される。その結果、光電変換装置11の光電変換効率が向上する。

[0020] また、各半導体粒子3aにおいて、III-B族元素に対するVI-B族元素の組成比 P_{VI} が、半導体粒子3aの中央部よりも表面部において高くなっているもよい。このような構成により、半導体粒子3aの表面部におけるVI-B族元素欠陥が少なくなり、粒界近傍でのキャリアの再結合が抑制される。また、粒界に近い表面部のI-B族元素およびVI-B族元素の比率が高いことで、表面部の伝導帯のエネルギー位置が高くなってキャリアの滞留時間が短時間化し、粒界近傍でのキャリアの再結合が抑制される。以上のことから、光電変換装置11の光電変換効率がさらに向上する。

[0021] なお、半導体粒子3aの表面部とは、半導体粒子3a同士の粒界を含むとともに、粒界面から半導体粒子3aの直径の $1/10$ までの領域をいう。半導体粒子3aの中央部とは、上記表面部よりも内側にある部位をいう。キャリアの伝導性を良好にして、より光電変換効率を高めるという観点で、半導体粒子3aは、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_I およびIII-B族元素に対するVI-B族元素の組成比 P_{VI} が、半導体粒子3aの表面に近づくほど漸次大きくなっていてもよい。例えば、図4において、半導体粒子3aの地点3a-1～3a-5を比較した場合は、地点3a-5から地点3a-1に近づくほど P_I および P_{VI} がともに漸次大きくなっていてもよい。

[0022] なお、上記組成比 P_I および組成比 P_{VI} は以下のようにして測定される。ま

ず、第1の半導体層3の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、半導体粒子3aの所望の地点においてEDS分析を実施する。EDS分析により、その地点でのI-B族元素の原子数比 M_I 、III-B族元素の原子数比 M_{III} およびVI-B族元素の原子数比 M_{VI} が測定される。これらの測定結果から、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_I は、 M_I/M_{III} として求められ、およびIII-B族元素に対するVI-B族元素の組成比 P_{VI} は、 M_{VI}/M_{III} として求められる。

[0023] 図10は、粒径500nmの半導体粒子3aについて、粒界の真上の地点および粒界から50nmずつ中心側にずらした各地点での組成比 P_I および組成比 P_{VI} の分布の一例である。図10において、半導体粒子3aの中央部（粒界から200nm）の地点での組成比 P_I は1.2であるのに対し、表面部（粒界から0nm、すなわち粒界の真上）の地点での組成比 P_I は2.4と大きくなっている。また、半導体粒子3aの中央部（粒界から200nm）の地点での組成比 P_{VI} は2.1であるのに対し、表面部（粒界から0nm）の地点での組成比 P_{VI} は2.5と大きくなっている。

[0024] 第2の半導体層4は、第1の半導体層3の一主面の上に設けられた半導体層である。この第2の半導体層4は、第1の半導体層3の導電型とは異なる導電型（ここではn型の導電型）を有している。第1の半導体層3と第2の半導体層4との接合によって、第1の半導体層3で光電変換されて生じた正負キャリアが良好に電荷分離される。なお、導電型が異なる半導体とは、伝導担体（キャリア）が異なる半導体のことである。また、上記のように第1の半導体層3の導電型がp型である場合は、第2の半導体層4の導電型は、n型でなく、i型であってもよい。さらに、第1の半導体層3の導電型がn型またはi型であり、第2の半導体層4の導電型がp型である態様もあり得る。

[0025] 第2の半導体層4は、例えば、硫化カドミウム（CdS）、硫化インジウム（ In_2S_3 ）、硫化亜鉛（ZnS）、酸化亜鉛（ZnO）、セレン化インジウム（ In_2Se_3 ）、 $In(OH, S)$ 、 $(Zn, In)(Se, OH)$

、および (Zn, Mg) O等の化合物半導体によって構成されている。そして、電流の損失が低減される観点からいえば、第2の半導体層4は、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の抵抗率を有するものとすることができる。なお、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。

[0026] また、第2の半導体層4は、第1の半導体層3の一主面の法線方向に厚さを有する。この厚さは、 $10 \sim 200\ \text{nm}$ に設定され、第2の半導体層4上に上部電極層5がスパッタリング法等で製膜される際のダメージが抑制される観点からいえば、 $100 \sim 200\ \text{nm}$ とすることができる。

[0027] 上部電極層5は、第2の半導体層4の上に設けられた、n型の導電性を有する透明導電膜であり、第1の半導体層3において生じた電荷を取り出す電極である。上部電極層5は、第2の半導体層4よりも低い抵抗率を有する物質によって構成されている。上部電極層5には、いわゆる窓層と呼ばれるものも含まれ、この窓層に加えてさらに透明導電膜が設けられる場合には、これらが一体の上部電極層5とみなされてもよい。

[0028] 上部電極層5は、禁制帯幅が広く且つ透明で低抵抗の材料を主に含んでいる。このような材料としては、例えば、ZnO、 In_2O_3 および SnO_2 等の金属酸化物半導体等が採用され得る。これらの金属酸化物半導体には、Al、B、Ga、InおよびF等のうちの何れかの元素が含まれてもよい。このような元素が含まれた金属酸化物半導体の具体例としては、例えば、AZO (Aluminum Zinc Oxide)、GZO (Gallium Zinc Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、ITO (Indium Tin Oxide)、FTO (Fluorine tin Oxide) 等がある。

[0029] 上部電極層5は、スパッタリング法、蒸着法、または化学的気相成長 (CVD) 法等によって、 $0.05 \sim 3.0\ \mu\text{m}$ の厚さを有するように形成される。ここで、第1の半導体層3から電荷が良好に取り出される観点からいえば、上部電極層5は、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の抵抗率と、 $50\ \Omega/\square$ 以下のシート抵抗とを有するものとすることができる。

[0030] 第2の半導体層4および上部電極層5は、第1の半導体層3が吸収する光

の波長領域に対して光を透過させ易い性質（光透過性ともいう）を有する素材によって構成され得る。これにより、第2の半導体層4と上部電極層5とが設けられることで生じる、第1の半導体層3における光の吸収効率の低下が低減される。

[0031] また、光透過性が高められると同時に、光反射のロスが防止される効果と光散乱効果とが高められ、さらに光電変換によって生じた電流が良好に伝送される観点からいえば、上部電極層5は、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さとなるようにすることができる。さらに、上部電極層5と第2の半導体層4との界面で光反射のロスが低減される観点からいえば、上部電極層5と第2の半導体層4との間で絶対屈折率が略同一となるようにすることができる。

[0032] 集電電極7は、Y軸方向に離間して設けられ、それぞれがX軸方向に延在している。集電電極7は、導電性を有する電極であり、例えば、銀（Ag）等の金属からなる。

[0033] 集電電極7は、第1の半導体層3において発生して上部電極層5において取り出された電荷を集電する役割を担う。集電電極7が設けられれば、上部電極層5の薄層化が可能となる。

[0034] 集電電極7および上部電極層5によって集電された電荷は、第2溝部P2に設けられた接続導体6を通じて、隣の光電変換セル10に伝達される。接続導体6は、例えば、図2に示されるように集電電極7のY軸方向への延在部分によって構成されている。これにより、光電変換装置11においては、隣り合う光電変換セル10の一方の下部電極層2と、他方の集電電極7とが、第2溝部P2に設けられた接続導体6を介して電氣的に直列に接続されている。なお、接続導体6は、これに限定されず、上部電極層5の延在部分によって構成されていてもよい。

[0035] 集電電極5は、良好な導電性が確保されつつ、第1の半導体層3への光の入射量を左右する受光面積の低下が最小限にとどめられるように、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ の幅を有するものとすることができる。

[0036] <（2）光電変換装置の製造方法>

図5から図9は、光電変換装置11の製造途中の様子をそれぞれ模式的に示す断面図である。なお、図5から図9で示される各断面図は、図2で示された断面に対応する部分の製造途中の様子を示す。

[0037] まず、図5で示されるように、洗浄された基板1の略全面に、スパッタリング法等が用いられて、Mo等からなる下部電極層2が成膜される。そして、下部電極層2の上面のうちのY方向に沿った直線状の形成対象位置からその直下の基板1の上面に掛けて、第1溝部P1が形成される。第1溝部P1は、例えば、YAGレーザー等によるレーザー光が走査されつつ形成対象位置に照射されることで溝加工が行われる、スクライブ加工によって形成される。図6は、第1溝部P1が形成された後の状態を示す図である。

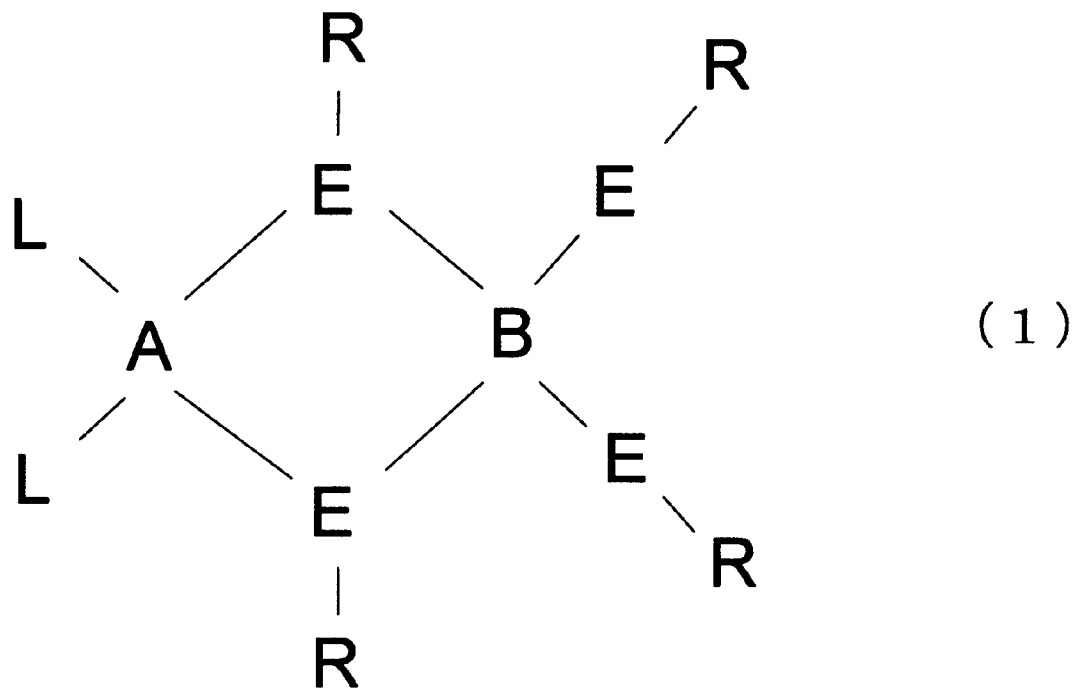
[0038] 第1溝部P1が形成された後、下部電極層2の上に、第1の半導体層3と第2の半導体層4と上部電極層5とが順次に形成される。図7は、第1の半導体層3、第2の半導体層4および上部電極層5が形成された後の状態を示す図である。

[0039] 第1の半導体層3は、いわゆる塗布法または印刷法と称されるプロセスによって形成される。塗布法では、第1の半導体層3を構成する元素が含まれた半導体形成用溶液が下部電極層2の上に塗布され、その後、乾燥と熱処理とが順次に行われる。

[0040] 半導体形成用溶液は、I-III-VI族化合物半導体を構成するI-B族元素、III-B族元素およびVI-B族元素が1つの分子中に含まれる単一源前駆体（米国特許第6992202号明細書を参照）が溶媒に溶解されたものが用いられ得る。また、半導体形成用溶液に用いる溶媒としては各種有機溶媒や水が用いられる。単一源前駆体は、例えば、化学式（1）に示されるような構造のものが用いられ得る。

[0041]

[化1]



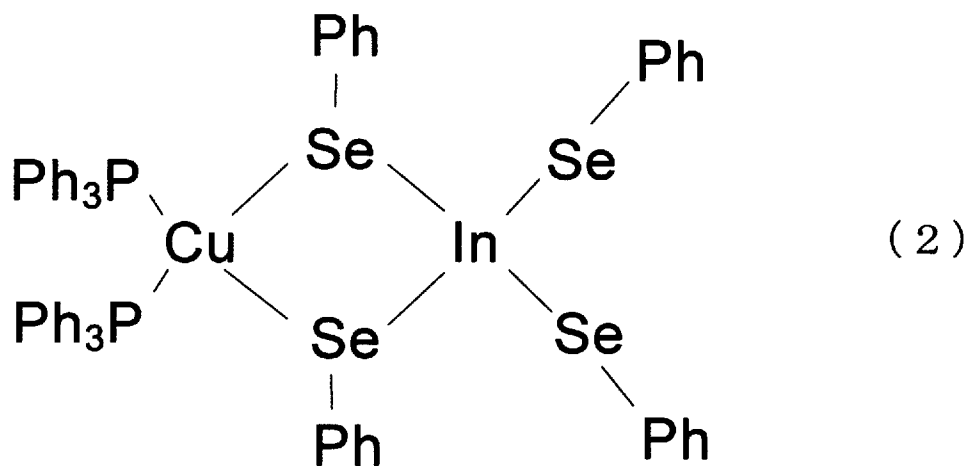
[0042] なお、化学式(1)において、Eはカルコゲン元素であり、Rは有機化合物であり、R-Eはカルコゲン元素含有有機化合物である。また、Lはルイス塩基であり、AはI-B族元素であり、BはIII-B族元素である。

[0043] ここでカルコゲン元素とは、VI-B族元素のうちのS、Se、Teをいう。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り、炭素元素とカルコゲン元素との共有結合を有する有機化合物である。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、セレンオール、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、ジテルリド等が挙げられる。半導体形成用溶液を容易に作製できるという観点から、単一源前駆体に用いられるカルコゲン元素含有有機化合物は、金属に対する配位力の高い、チオール、スルフィド、ジスルフィド、セレンオール、セレニド、ジセレニド、テルロール、テルリド、ジテルリド等が用いられてもよい。

[0044] また、ルイス塩基とは、非共有電子対を有する化合物のことである。ルイス塩基としては、非共有電子対を有するV-B族元素（15族元素ともいう）を具備した官能基や非共有電子対を有するVI-B族元素を具備した官能基を有する有機化合物が用いられる。有機溶媒に対する溶解性を高め、濃度の高い半導体形成用溶液を容易に作製できるという観点から、ルイス塩基はアリール基を有する化合物が用いられてもよい。このようなルイス塩基としては、例えば、トリアリールホスフィンが挙げられる。

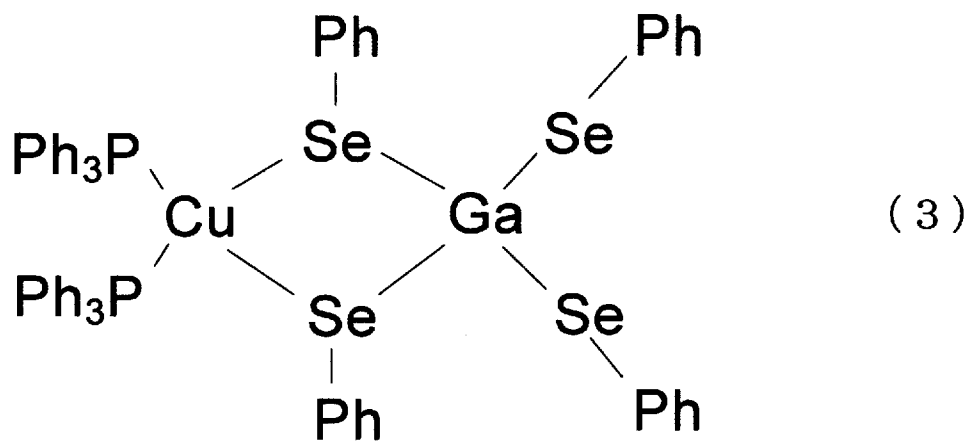
[0045] 単一源前駆体の具体例としては、例えば、カルコゲン元素含有有機化合物がフェニルセレノールであり、ルイス塩基がトリフェニルホスフィンであり、I-B族元素がCuであり、III-B族元素がInである場合は、下記化学式（2）のような構造のものが挙げられる。単一源錯体の他の具体例としては、化学式（2）におけるIII-B族元素としてInの代わりにGaが用いられた、下記化学式（3）のような構造のものが挙げられる。I-III-VI族化合物としてCIGSのようにInとGaとを有する場合は、化学式（2）の単一源錯体と化学式（3）の単一源錯体の混合物が半導体形成用溶液に含まれてもよい。なお、化学式（2）および化学式（3）において、Phはフェニル基のことである。

[0046] [化2]



[0047]

[化3]



- [0048] 第1の半導体層3は、上記のように作製された半導体形成用溶液が下部電極層2の一主面の上に塗布されて皮膜が形成された後に、この皮膜に対して熱処理が施されることで形成される。半導体形成用溶液の塗布には、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が用いられる。
- [0049] 上記皮膜の熱処理は、皮膜中の有機成分が熱分解される工程（以下、熱分解工程という）と、I-B族元素、III-B族元素およびVI-B族元素が化学反応してI-III-VI族化合物が生成して結晶化する工程（以下、結晶化工程という）とを含む。そして、この熱分解工程における雰囲気中に水蒸気が含まれることにより、各半導体粒子3aにおいて、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_1 が、半導体粒子3aの中央部よりも表面部において高い構成となり得る。
- [0050] 熱分解工程は、水蒸気を含む不活性雰囲気または水蒸気を含む還元雰囲気において行われ、その熱分解時の温度は、例えば、50～350℃であればよい。この不活性雰囲気としては、例えば、窒素雰囲気等がある。また、還元雰囲気としては、例えば、フォーミングガス雰囲気や水素雰囲気等がある。これらの雰囲気中に含まれる水蒸気は、例えば、体積分率で20～1000ppmであればよい。
- [0051] この熱分解工程における雰囲気中に水蒸気が含まれることにより、半導

体粒子 3 a 内で組成比 P_I に差が生じる理由としては、よくわかっていないが、以下のような現象が生じているのではないかと考えられる。まず、皮膜が水蒸気を含む雰囲気中で加熱されることにより、皮膜中の単一源前駆体が分解され、I-B族元素を含む錯体（以下、I族錯体という）およびIII-B族元素を含む錯体（以下、III族錯体という）になる。そして、このIII族錯体が先に熱分解されてIII-B族元素を含む固体（以下、III族固体という）が生成するのに対し、I族錯体はまだ錯体の状態で液状化しているため、この液状のI族錯体がIII族固体を取り囲む。その結果、III-B族元素とI-B族元素の濃度分布が生じるのではないかと考えられる。

[0052] この熱分解工程の後、結晶化工程が行なわれる。結晶化工程は、カルコゲン元素を含む不活性雰囲気またはカルコゲン元素を含む還元雰囲気において行われ、熱処理温度は、例えば、400～600℃であればよい。カルコゲン元素は、S蒸気、Se蒸気、 H_2S および H_2Se 等の状態で雰囲気中に含有され得る。この結晶化工程では、I-B族元素とIII-B族元素とVI-B族元素とが化学反応してI-III-VI族化合物の多結晶体となる。このとき、熱分解工程で形成されたIII-B族元素とI-B族元素の濃度分布がある程度維持されることにより、生成した半導体粒子 3 a 内で組成比 P_I に差が生じると考えられる。

[0053] なお、この結晶化工程において、工程初期の雰囲気中のカルコゲン元素の濃度および昇温速度等を調整することによって、半導体粒子 3 a 中のVI-B族元素の組成を変化させることができる。例えば、結晶化工程の初期において、熱処理温度を室温付近から結晶化温度の400～600℃まで、4～9℃/分程度の比較的緩やかな昇温速度で昇温させる。また、この昇温時の雰囲気中のカルコゲン元素の濃度を分圧比で200～1000 ppmと比較的高くする。これによって、III-B族元素に対するVI-B族元素の組成比 P_{VI} が半導体粒子 3 a の中央部よりも表面部において高い構成となり得る。これは、結晶化工程の初期の段階でカルコゲン化を促進することで、半導体粒子 3 a の形成とともにその表面部分に融点の高いカルコパイライト構造が形成

されやすくなる。そして、この表面部分が内部へのカルコゲン元素の拡散を抑制するため、VI－B族元素の組成傾斜が形成され则认为られる。

[0054] 第2の半導体層4は、溶液成長法（CBD法ともいう）によって形成される。例えば、酢酸カドミウムとチオ尿素とがアンモニア水に溶解され、これに第1の半導体層3の形成までが行われた基板1が浸漬されることで、第1の半導体層3にCdSからなる第2の半導体層4が形成される。

[0055] 上部電極層5は、例えば、Snが含まれた酸化インジウム（ITO）等を主成分とする透明導電膜であり、スパッタリング法、蒸着法、またはCVD法等で形成される。

[0056] 第1の半導体層3、第2の半導体層4および上部電極層5が形成された後、上部電極層5の上面のうちのY方向に沿った直線状の形成対象位置からその直下の下部電極層2の上面にかけて、第2溝部P2が形成される。第2溝部P2は、例えば、40～50μm程度のスクライブ幅のスクライブ針を用いたスクライビングが、ピッチがずらされながら連続して数回にわたって行われることで形成される。また、スクライブ針の先端形状が第2溝部P2の幅に近い程度にまで広げられたうえでスクライブされることによって第2溝部P2が形成されてもよい。あるいは、2本または2本を超えるスクライブ針が相互に当接または近接した状態で固定され、1回から数回のスクライブが行われることによって第2溝部P2が形成されてもよい。図8は、第2溝部P2が形成された後の状態を示す図である。第2溝部P2は、第1溝部P1よりも若干X方向（図中では＋X方向）にずれた位置に形成される。

[0057] 第2溝部P2が形成された後、集電電極7および接続導体6が形成される。集電電極7および接続導体6については、例えば、Ag等の金属粉が樹脂バインダー等に分散している導電性を有するペースト（導電ペーストともいう）が、所望のパターンを描くように印刷され、これが乾燥されて固化されることで形成される。なお、固化された状態は、導電ペーストに用いられるバインダーが熱可塑性樹脂である場合の熔融後の固化状態、およびバインダーが熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂等の硬化性樹脂である場合の硬化後の状態

の双方を含む。図9は、集電電極7および接続導体6が形成された後の状態を示す図である。

[0058] 集電電極7および接続導体6が形成された後、上部電極層5の上面のうちの直線状の形成対象位置からその直下の下部電極層2の上面にかけて、第3溝部P3が形成される。第3溝部P3の幅は、例えば、 $40 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度であることが好適である。また、第3溝部P3は、第2溝部P2と同様に、メカニカルスクライビングによって形成されることが好適である。このようにして、第3溝部P3の形成によって、図1および図2で示された光電変換装置11が製作されたことになる。

[0059] < (3) 他の実施形態に係る光電変換装置の構成 >

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。例えば、上述したように、第1の半導体層が、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_1 が中央部よりも表面部において高くなっている半導体粒子を具備していることに加え、図13に示すように、第1の半導体層中に複数の空孔が存在していてもよい。なお、図13は、本発明の他の実施形態に係る光電変換装置21の断面図である。光電変換装置21において、図1および図2に示す光電変換装置11と同様な構成および機能を有する部分については同一符号が付されている。光電変換装置21において、第1の半導体層23中に複数の空孔24が存在している点が光電変換装置11と異なっている。

[0060] このような構成であれば、光電変換装置21に応力が加わった場合に、第1の半導体層23中の空孔24によって応力を有効に緩和することが可能となり、第1の半導体層23にクラックが生じるのを有効に低減できる。一方、このように第1の半導体層23中に空孔24が複数個存在していると、空孔24に露出する第1の半導体層23に欠陥が形成されやすくなるが、上述したように、第1の半導体層23を構成している各半導体粒子において、III-B族元素に対するI-B族元素の組成比 P_1 が、半導体粒子の中央部よりも表面部において高くなっているため、半導体粒子同士の粒界近傍でのキャリ

アの再結合が抑制されるため、高い光電変換効率を維持できる。その結果、応力に対する耐性が高いとともに高い光電変換効率を有する光電変換装置 21 となる。

実施例

[0061] 次に、光電変換装置 11 について、具体例を示して説明する。

[0062] ここでは、まず、次の工程 [a] ~ [d] を順次行なうことで半導体形成用溶液を作製した。

[0063] [a] I-B 族元素の有機金属錯体である 10 mmol の $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4 \cdot \text{PF}_6$ と、ルイス塩基である 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させた後、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。

[0064] [b] 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 のフェニルセレノール (HSeC_6H_5) とを、300 ml のメタノールに溶解させ、さらに、6 mmol の InCl_3 と 4 mmol の GaCl_3 とを溶解させた後、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。

[0065] [c] 工程 [a] で調製した第 1 錯体溶液に対して、工程 [b] で調製した第 2 錯体溶液を滴下することによって白い沈殿物を生成させた。この沈殿物をメタノールで洗浄し、乾燥することで、単一源前駆体を含む沈殿物を得た。この単一源前駆体では、1 つの錯体分子に、Cu と In と Se とが含まれるか、または Cu と Ga と Se とが含まれる。

[0066] [d] 工程 [c] で得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追加することで、半導体形成用溶液を作製した。

[0067] 次に、ガラスによって構成される基板の表面に Mo 等からなる下部電極層が成膜されたものを複数枚用意し、それぞれの下部電極層の上に半導体形成用溶液をブレード法によって塗布し、皮膜を形成した。

[0068] その後、これらの皮膜を、異なる水蒸気濃度 (体積分率で、300 ppm、50 ppm、0 ppm の 3 種類) の窒素雰囲気中において、それぞれ、3

50℃で10分間保持することによって、有機成分を熱分解した。

[0069] 次に、この熱分解後の皮膜を、水素ガスとセレン蒸気ガスとの混合気体の雰囲気下で熱処理した。この熱処理では、室温付近から550℃まで1時間で昇温し、550℃で1時間保持することで、2μmの厚さを有し、且つ主としてCIGSからなる第1の半導体層を形成した。

[0070] さらに、上記第1の半導体層までを形成した各基板を、アンモニア水に酢酸カドミウムとチオ尿素が溶解された溶液に浸漬することで、第1の半導体層の上に厚さが50nmのCdSからなる第2の半導体層を形成した。そして、この第2の半導体層の上に、スパッタリング法によってAlがドーピングされたZnOからなる上部電極層を形成して光電変換装置を作製した。

[0071] このようにして作製した各光電変換装置の第1の半導体層における組成分析および各光電変換装置の光電変換効率の測定を実施した。

[0072] 各光電変換装置の第1の半導体層における組成分析を以下のように実施した。まず、第1の半導体層の断面をTEMで観察し、粒径が500nmの半導体粒子の粒界から中心に向かって0nmの地点（表面部）と、粒界から中心に向かって200nmの地点（中央部）について、EDS分析により組成分析を行ない、各地点での組成比 P_I および P_{VI} を算出した。この中央部の組成比 P_I を P_I （中央部）とし、表面部の組成比 P_I を P_I （表面部）としたときに、 P_I （表面部）/ P_I （中央部）が大きいほど表面部のI-B族元素濃度が高くなっていることを示す。同様に、中央部の組成比 P_{VI} を P_{VI} （中央部）とし、表面部の組成比 P_{VI} を P_{VI} （中央部）としたときに、 P_{VI} （表面部）/ P_{VI} （中央部）が大きいほど表面部のVI-B族元素濃度が高くなっていることを示す。

[0073] 水蒸気濃度を変えて熱分解された各試料の P_I （表面部）/ P_I （中央部）は、水蒸気濃度が50ppmの場合に2.3となり、300ppmの場合に2.0となり、0ppmの場合に1となった。また、 P_{VI} （表面部）/ P_{VI} （中央部）は、水蒸気濃度が50ppmの場合に1.4となり、300ppmの場合に1.2となり、0ppmの場合に1となった。

[0074] また、各光電変換装置の光電変換効率の測定を以下のように実施した。いわゆる定常光ソーラシミュレーターを用いて、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 AM (エアマス) が 1.5 である条件下での光電変換効率を測定した。上記第 1 の半導体層における組成分析の結果で得られた P_{I} (表面部) / P_{I} (中央部) および P_{VI} (表面部) / P_{VI} (中央部) に対する光電変換効率を図 11、図 12 にそれぞれ示している。

[0075] 図 11 に示す結果より、 P_{I} (表面部) / P_{I} (中央部) が大きいほど光電変換効率が大きくなっていることが分かった。また、図 12 に示す結果より、 P_{VI} (表面部) / P_{VI} (中央部) が大きいほど光電変換効率が大きくなっていることが分かった。

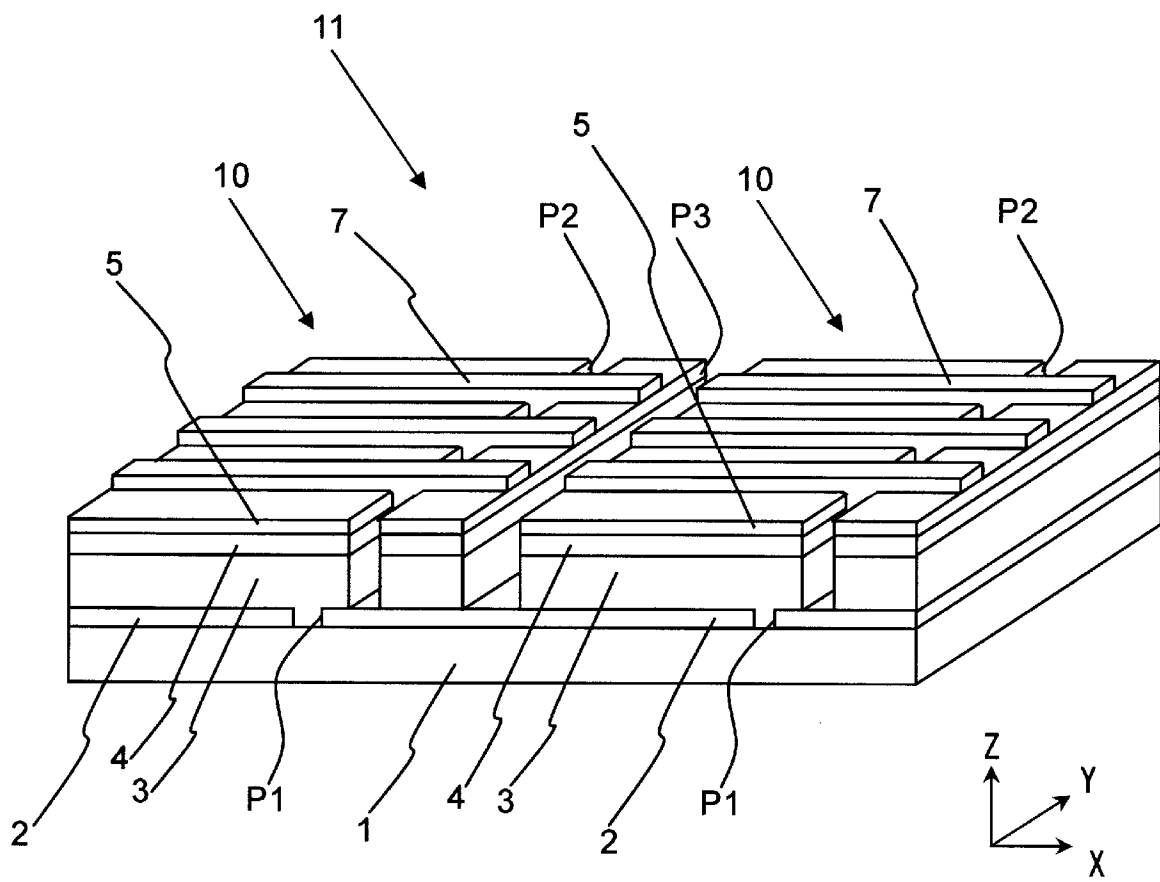
符号の説明

- [0076]
- 1 : 基板
 - 2 : 下部電極層
 - 3 : 第 1 の半導体層 (光吸収層)
 - 4 : 第 2 の半導体層
 - 5 : 上部電極層
 - 6 : 接続導体
 - 7 : 集電電極
 - 10 : 光電変換セル
 - 11 : 光電変換装置

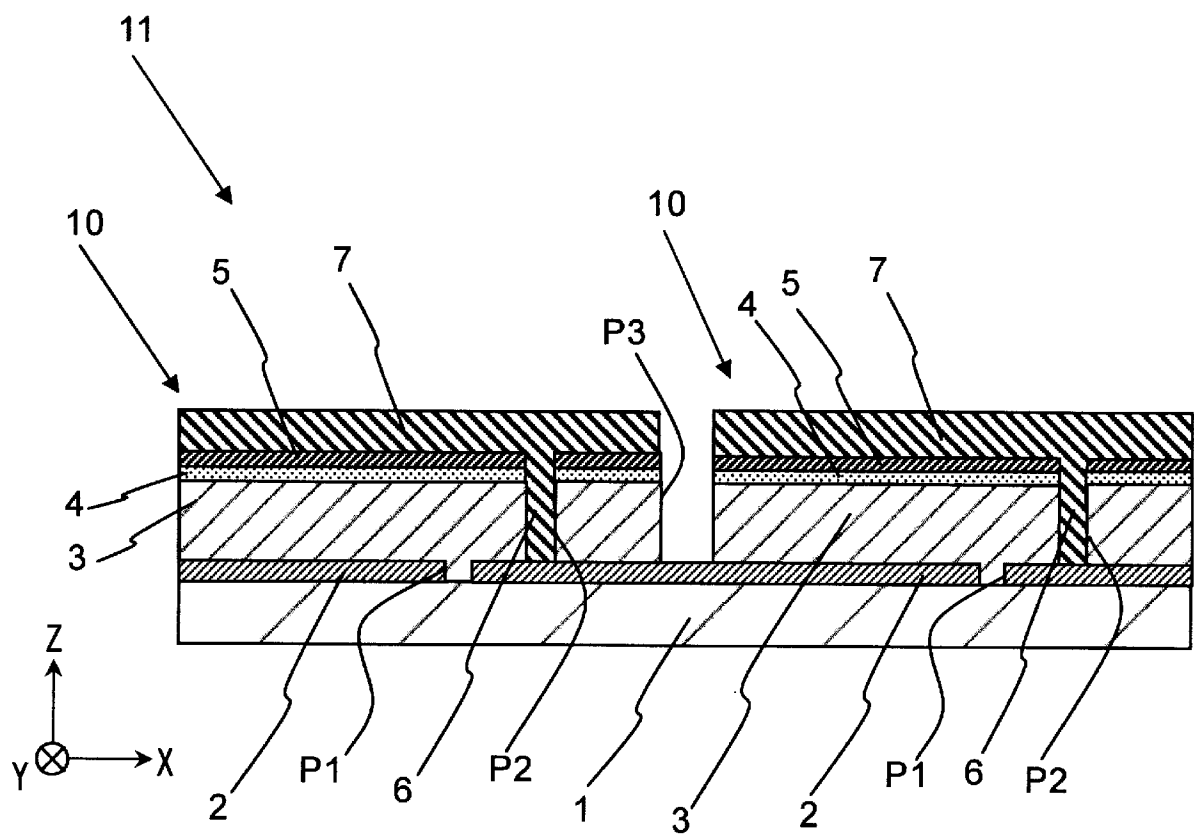
請求の範囲

- [請求項1] I－III－VI族化合物を含むとともにIII－B族元素に対するI－B族元素の組成比 P_I が中心部よりも表面部において高い半導体粒子が複数個結合した多結晶半導体層を光吸収層として用いた光電変換装置。
- [請求項2] 前記半導体粒子において、III－B族元素に対するVI－B族元素の組成比 P_{VI} が前記中心部よりも前記表面部において高い、請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記半導体粒子は、前記組成比 P_I および前記組成比 P_{VI} が前記半導体粒子の表面に近づくにつれて漸次高くなっている、請求項2に記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記I－III－VI族化合物は、I－B族元素としてCuを含み、VI－B族元素としてSeを含む、請求項1乃至3のいずれかに記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記I－III－VI族化合物は、III－B族元素としてInおよびGaを含む、請求項4に記載の光電変換装置。
- [請求項6] 前記光吸収層は複数の空孔を有している、請求項1乃至5のいずれかに記載の光電変換装置。

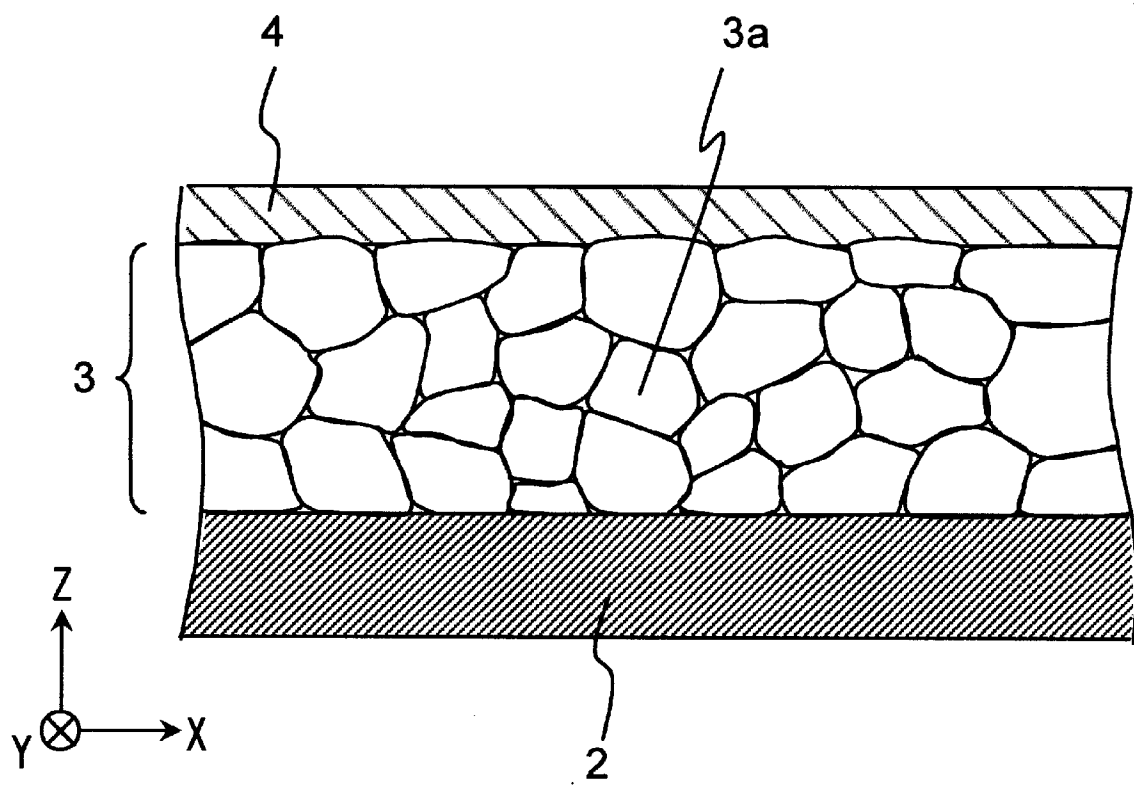
[図1]



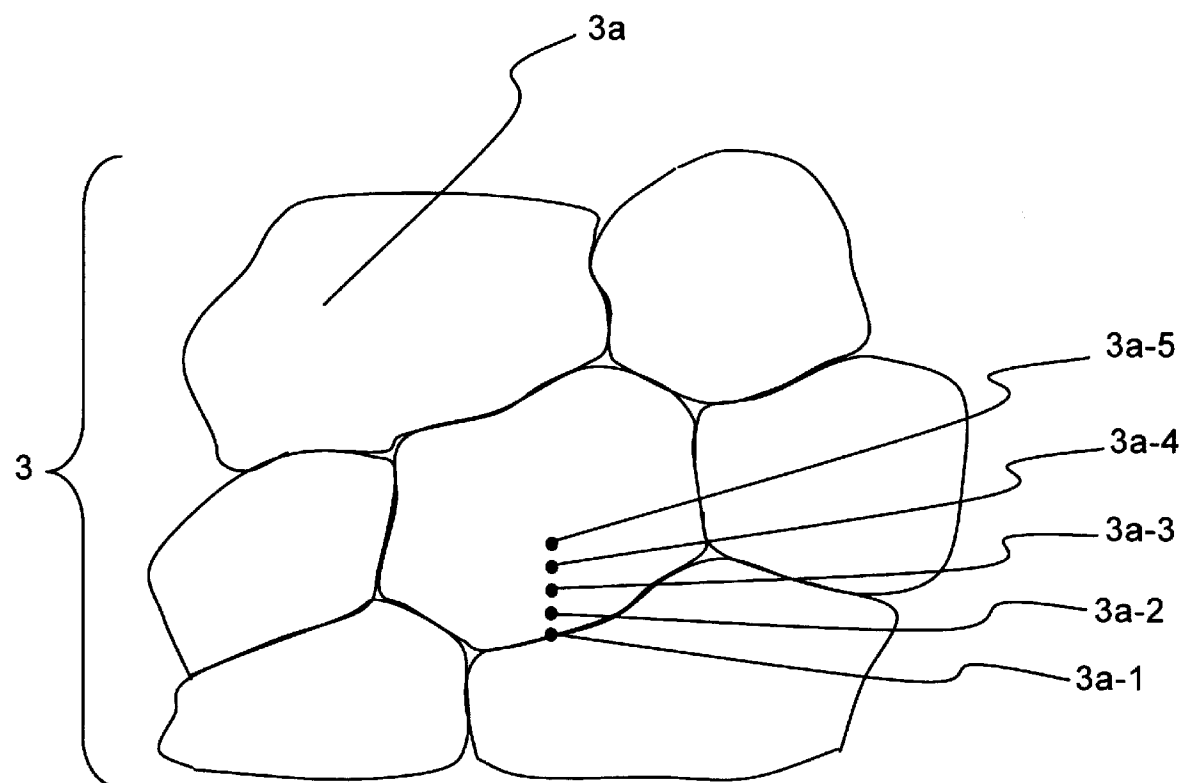
[図2]



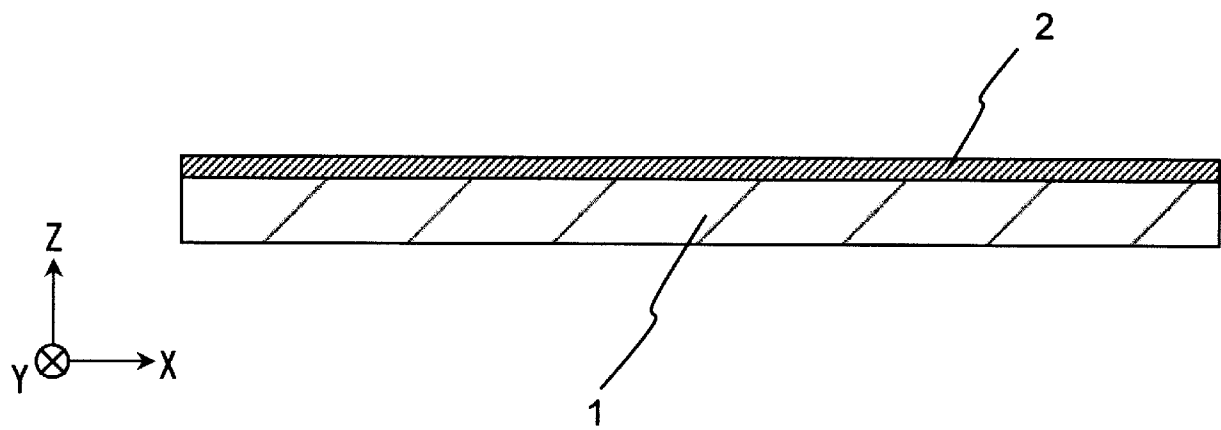
[図3]



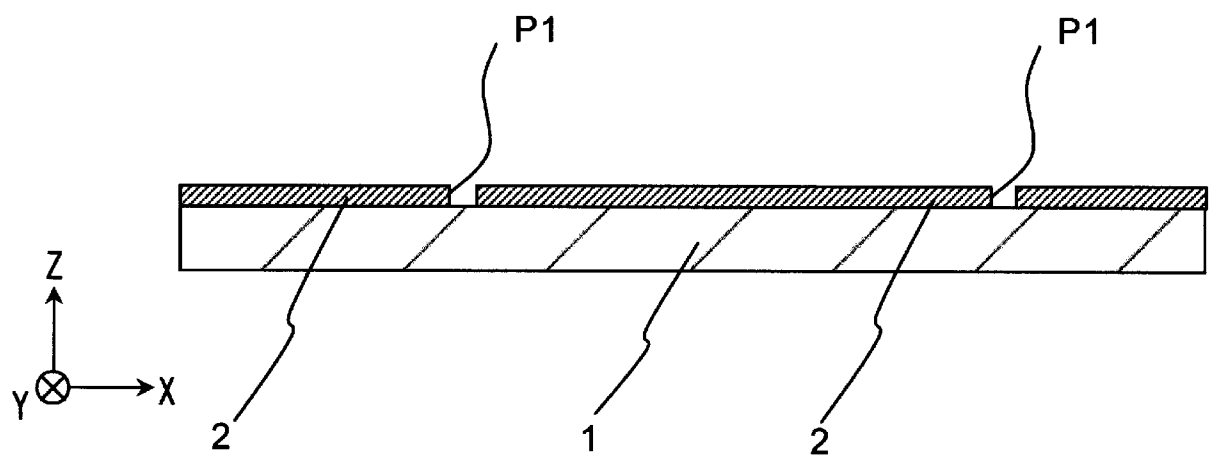
[図4]



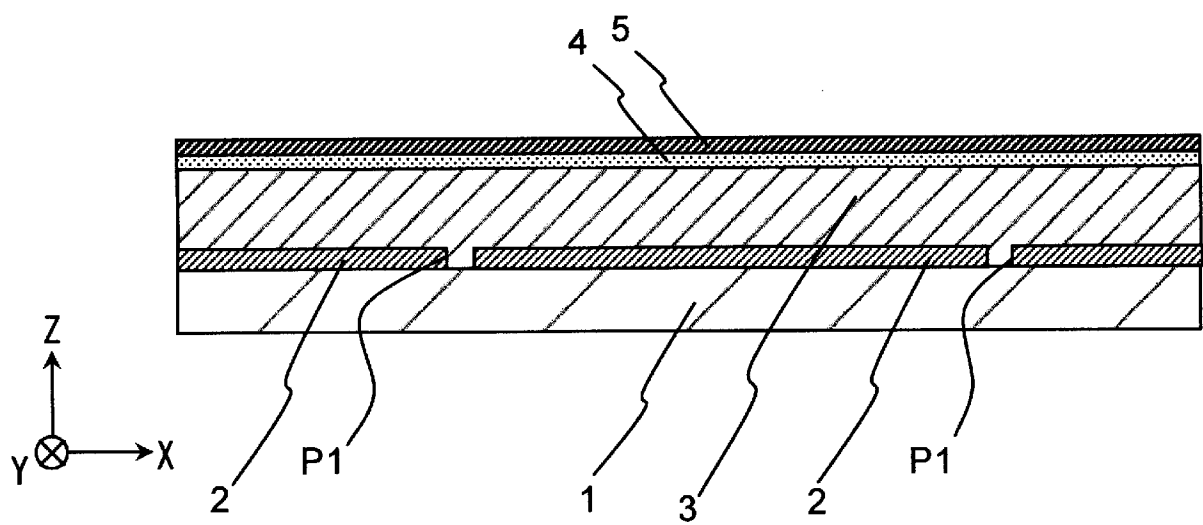
[図5]



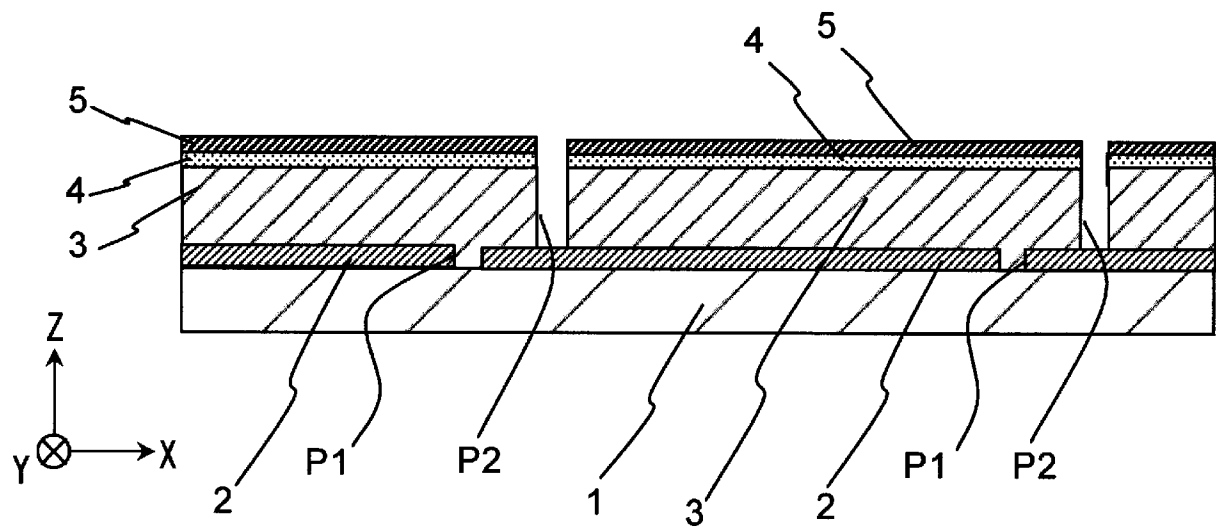
[図6]



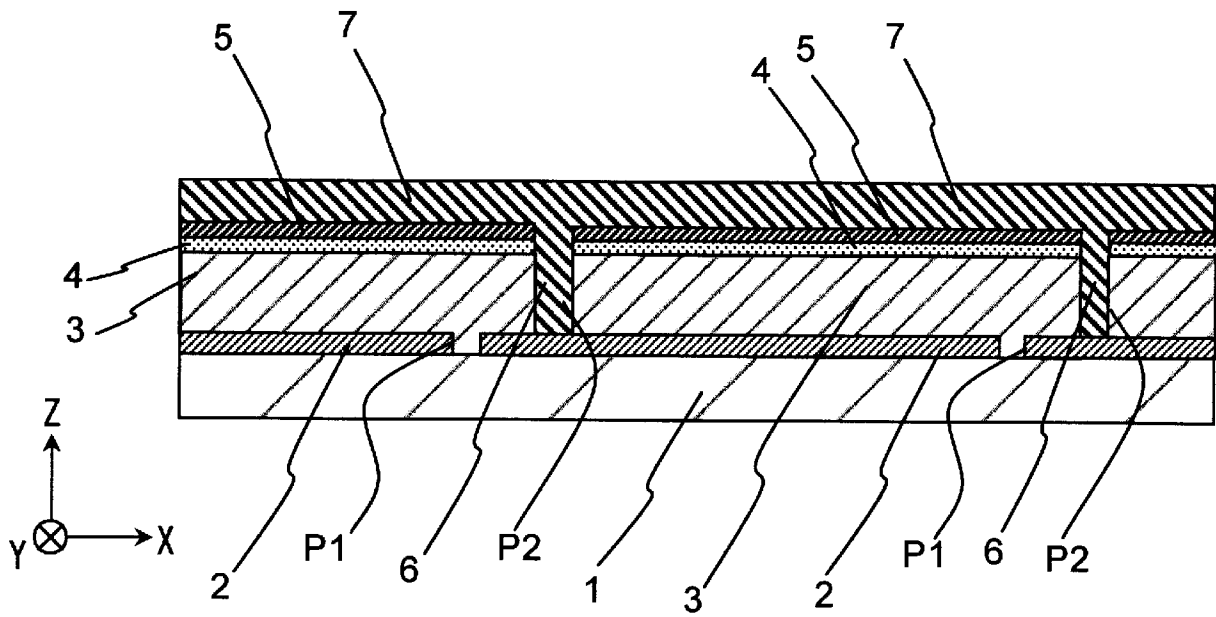
[図7]



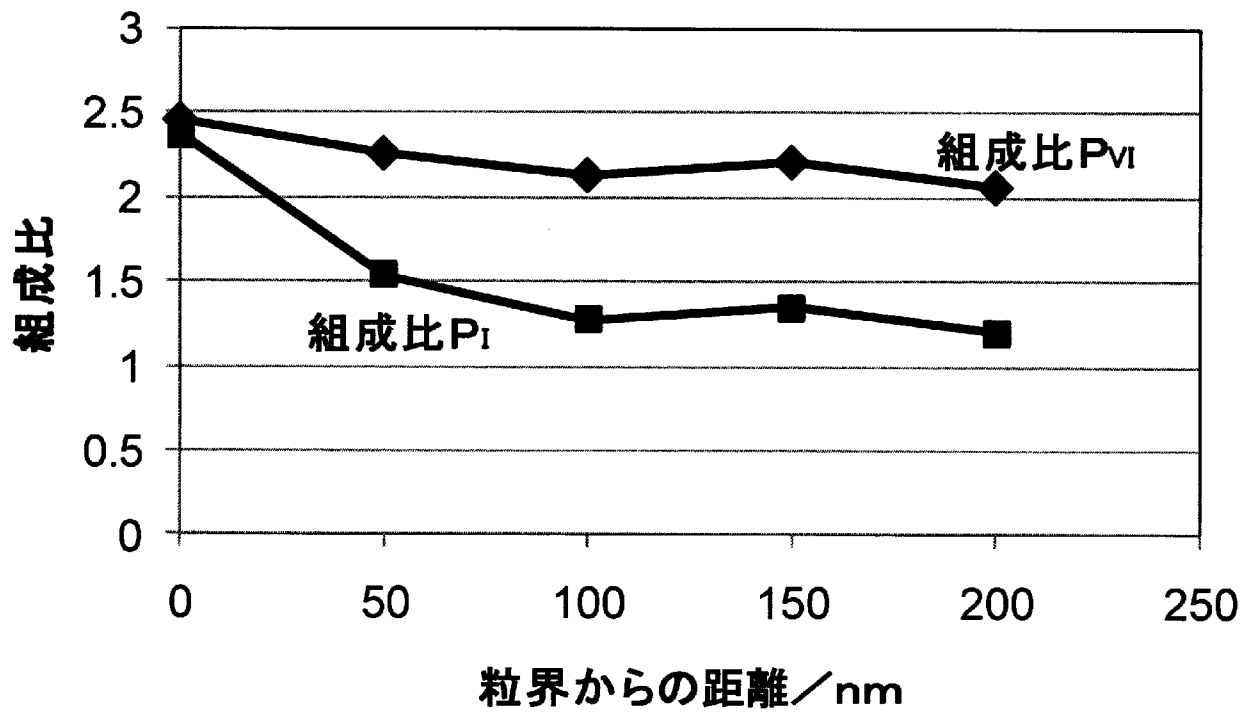
[図8]



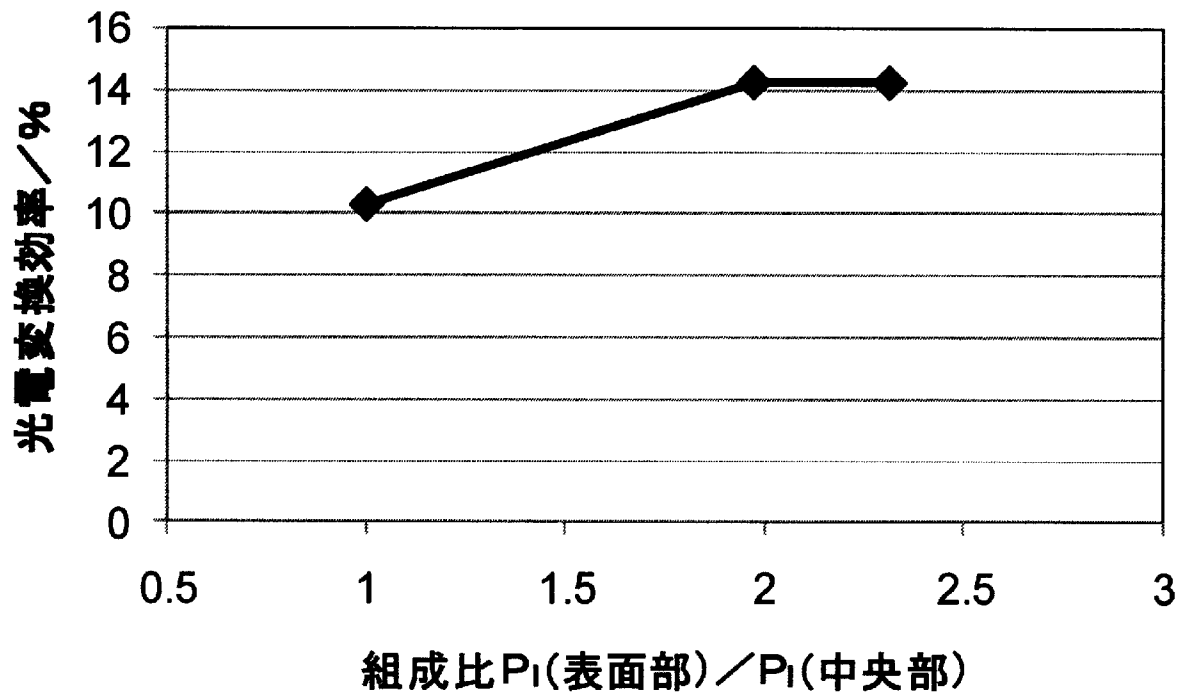
[図9]



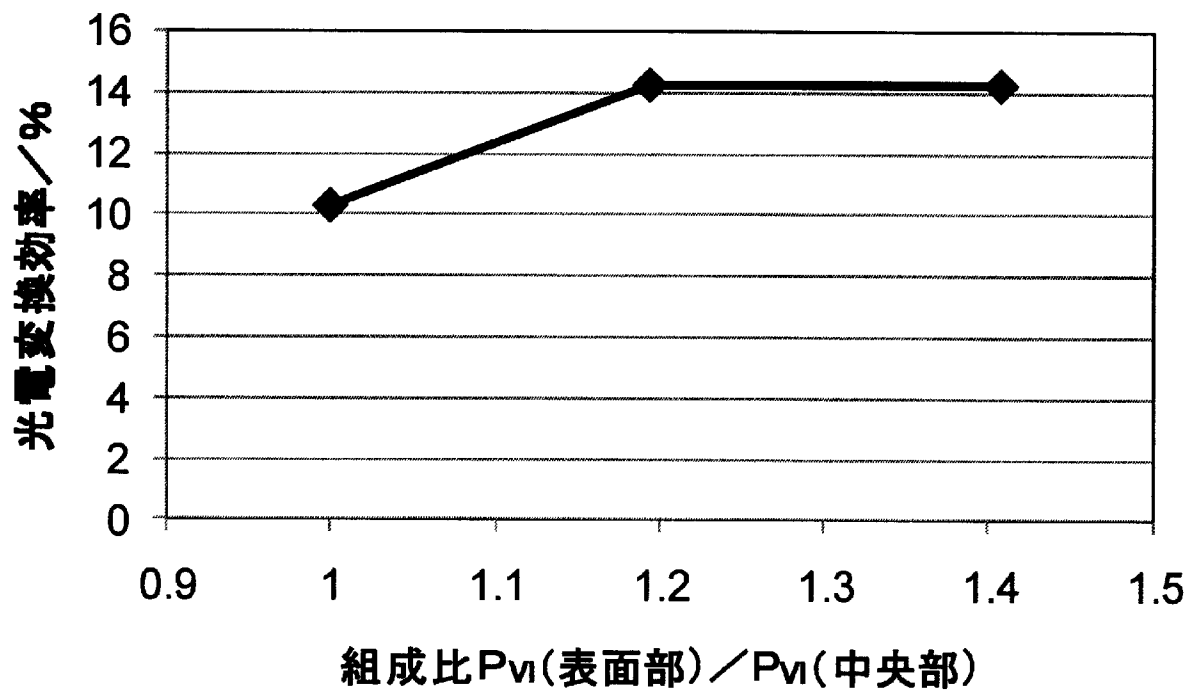
[図10]



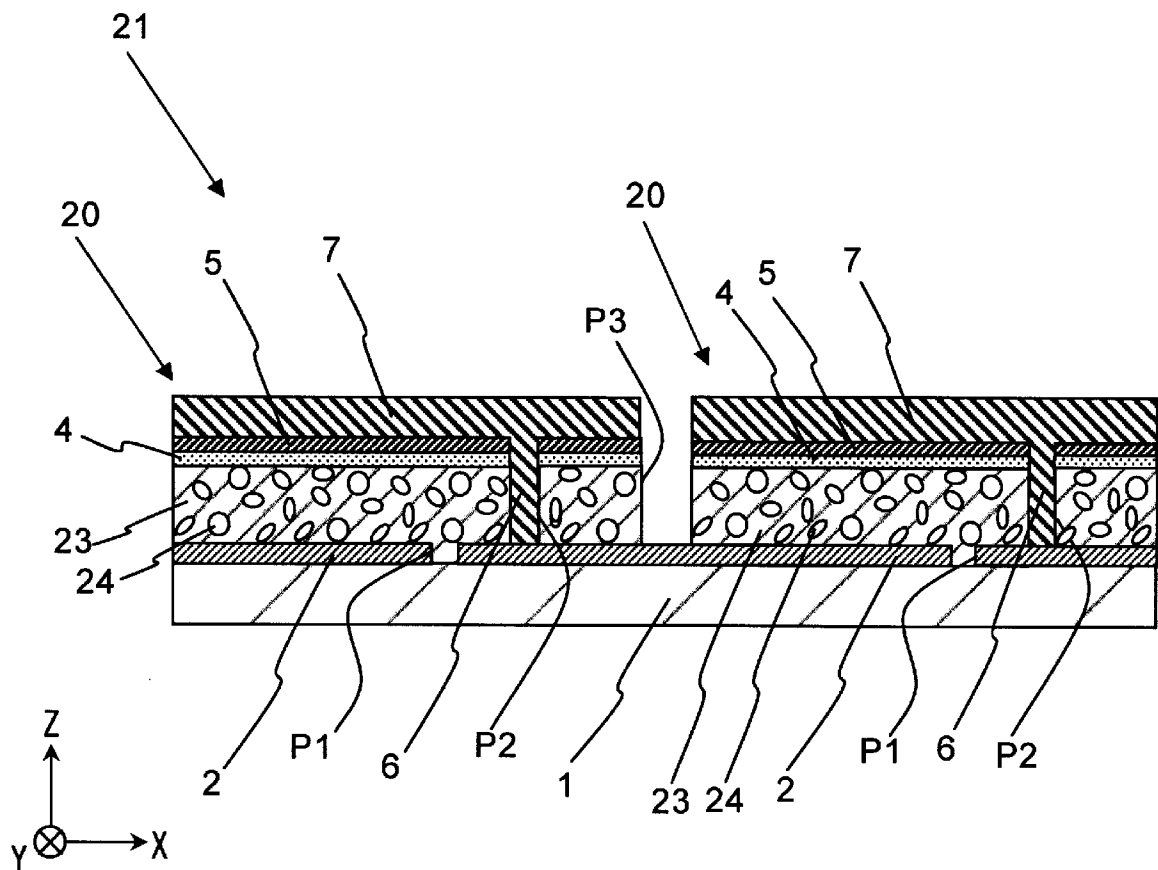
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04-31/078

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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D. F. Marron et al., Electronic structure of secondary phases in Cu-rich CuGaSe ₂ solar cell devices, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2004.10.25, Vol.85, No.17, pp.3755-3757	1-6
A	M. Hafemeister et al., Large Neutral Barrier at Grain Boundaries in Chalcopyrite Thin Films, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2010.05.14, Vol.104, No.19, pp.196602-1-4	1-6
A	M. Kawamura et al., Grain Boundary Evaluation of Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂ Solar Cells, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2010.06.21, Vol.49, No.6, pp.062301-1-3	1-6



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

17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. Ishizuka et al., Control of thin film properties of Cu(In,Ga)Se ₂ using water vapor introduction during growth, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2006.11.07, Vol.100, pp.096106-1-3	1-6
A	JP 2010-129641 A (Kyocera Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0013] to [0066]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-507835 A (Solaronix S.A.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0009] to [0018] & 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	1-6
A	JP 2004-111664 A (Shinto Fine Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), paragraphs [0008] to [0017] (Family: none)	1-6
A	JP 5-55614 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 05 March 1993 (05.03.1993), paragraphs [0003] to [0008]; fig. 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04-31/078			
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） JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号
A	D. F. Marron et al., Electronic structure of secondary phases in Cu-rich CuGaSe ₂ solar cell devices, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2004. 10. 25, Vol. 85, No. 17, pp. 3755-3757	1-6	
A	M. Hafemeister et al., Large Neutral Barrier at Grain Boundaries in Chalcopyrite Thin Films, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2010. 05. 14, Vol. 104, No. 19, pp. 196602-1-4	1-6	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 7 . 0 4 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 0 1 . 0 5 . 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） 山本 元彦 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5	2 K 3 9 1 4

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	M. Kawamura et al., Grain Boundary Evaluation of Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂ Solar Cells, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2010.06.21, Vol.49, No.6, pp.062301-1-3	1-6
A	S. Ishizuka et al., Control of thin film properties of Cu(In,Ga)Se ₂ using water vapor introduction during growth, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2006.11.07, Vol.100, pp.096106-1-3	1-6
A	JP 2010-129641 A (京セラ株式会社) 2010.06.10, 段落【0013】 - 【0066】, 第1-2 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-507835 A (ソラロニックス エス. エー.) 2008.03.13, 段落【0009】 - 【0018】 & 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	1-6
A	JP 2004-111664 A (シントーファイン株式会社) 2004.04.08, 段落【0008】 - 【0017】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-55614 A (富士電機株式会社) 1993.03.05, 段落【0003】-【0008】, 第1 図 (ファミリーなし)	1-6