(19) **日本国特許庁(JP)** 

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-342678 (P2004-342678A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.C1.<sup>7</sup> HO1L 31/04 HO1L 21/363 FI

テーマコード (参考)

HO1L 31/04 HO1L 21/363

Е

5F051 5 F 1 O 3

HO1L 31/04

Х

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日

特願2003-134601 (P2003-134601)

平成15年5月13日 (2003.5.13)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年11月 (74)代理人 100099759 21日~22日 電気学会 応用物理学会主催の「第1 〇回『高効率太陽電池および太陽光発電システム』ワー クショップ」において文書をもって発表

(71) 出願人 899000013

財団法人理工学振興会

東京都目黒区大岡山2-12-1

弁理士 青木 篤

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 小長井 誠

東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工

業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cu (In 1-x Gax) Se 2 膜の製造方法及び太陽電池

# (57)【要約】

【課題】高い変換効率を有する太陽電池とそれを可能にするCIGSの製造方法の提供。 【解決手段】基板上にIn-Ga-Se膜を堆積し、次いで加熱下でIn-Ga-Se膜 にCu-Seを供給してIn-Ga-SeをCu過剰のCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 膜に変換し、さらに当該 Cu (In<sub>1-x</sub> Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> 膜にIn - Ga - Seを供給し て過剰のCuをCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>に変換して基板上にCu(In<sub>1.x</sub>G a、)Se<sub>2</sub> (0 < x 1)膜を形成した後、Cu(In<sub>1.x</sub>Ga、)Se<sub>2</sub>膜の表面 に残存するCu-Se系化合物を除去する工程をさらに有することを特徴とするCu(I n<sub>1.x</sub> Ga<sub>x</sub> ) Se<sub>2</sub> 膜の形成方法。膜の表面にCu<sub>2.v</sub> Seが存在しないCu(I n 1 \_ 、 G a 、 ) S e 2 ( 0 . 4 x 1 )膜を光電層として含むことを特徴とする太陽 電池。

【選択図】 なし

#### 【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

基板上にIn-Ga-Se膜を堆積し、次いで加熱下でIn-Ga-Se膜にCu-Se を供給してIn - Ga - SeをCu - Se過剰のCu (In <sub>1 . x</sub> Ga <sub>x</sub> ) Se <sub>2</sub> 膜に変 換し、さらに当該Cu(In<sub>1.×</sub> Ga<sub>×</sub> )Se<sub>2</sub> 膜にIn-Ga-Seを供給して過剰 のCu-SeをCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>に変換して基板上にCu(In<sub>1.x</sub>G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> ( 0 < x 1 )膜を形成した後、 C u ( I n <sub>1 . x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜の表面 に残存するCu-Se系化合物を除去する工程をさらに有することを特徴とするCu(I n<sub>1</sub>、Ga、)Se<sub>2</sub>膜の形成方法。

残存するCu-Se系化合物を除去する工程が、水素を含む雰囲気で加熱する工程である 請求項1に記載のCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>膜の形成方法。

前記加熱が300~400 で5分以下の加熱である請求項2に記載のCu(In<sub>1.×</sub> G a 、 ) S e <sub>2</sub> 膜の形成方法。

#### 【請求項4】

最終的に形成された Cu ( In 1 . x Ga x ) Se 2 膜の表面に Cu 2 . v Se が存在し ない請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の C u ( I n <sub>1 . x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜の形成方法

#### 【請求項5】

Cu(In<sub>1 - x</sub> Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 膜において 0 . 4 x 1である請求項 1 ~ 4 のいずれ か 1 項に記載の C u ( I n <sub>1 - x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜の形成方法。

# 【請求項6】

Cu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>膜において0.5 x 1である請求項1~4のいずれ か 1 項に記載の C u ( I n <sub>1 - x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜の形成方法。

### 【請求項7】

膜の表面にCu<sub>2.v</sub>Seが存在しないCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>(0.4 x 1)膜を光電層として含むことを特徴とする太陽電池。

# 【請求項8】

Cu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>(0.5 x 1)膜を光電変換層として含み、光電変 換効率が10%以上である請求項7に記載の太陽電池。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

# 【発明の属する技術分野】

本発明は、表面にCu-Se系化合物が存在しないCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>膜の 製造方法及びその膜を含む太陽電池に関するものである。

#### [00002]

# 【従来の技術】

Cu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>(0<x 1)(以下、CIGSと略す。)は薄膜太陽 電池の中で最も変換効率が高く、また、Gaを添加することで禁制帯幅を変化させること ができるため、次世代薄膜太陽電池材料として有力視されている。これまで、この太陽電 池 材 料 に お い て は 、 G a 組 成 比 が 約 3 0 % 、 禁 制 帯 幅 1 . 1 ~ 1 . 2 e V に お い て 高 い 変 換 効 率 が 得 ら れ て い る 。 し か し な が ら 、 太 陽 光 と の 整 合 性 を 考 え た 場 合 、 禁 制 帯 幅 の 最 適 値(1.4eV)とは約0.2eV程度の開きがある。

#### [0003]

そこで、太陽光スペクトルとのマッチングを取るため、現在Ga組成比60%程度を有す るCIGSが注目されている。

# [0004]

この多結晶 C u ( I n <sub>1 - x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> ( C I G S ) 薄膜の成長は、三段階法を用い て行われている。三段階法では真空中で、はじめにIn-Ga-Seプリカーサを基板温 10

20

30

40

度約350 で形成し、次に約550 でCu-Seを照射してCu過剰なCIGS薄膜を形成する。最後に再びIn-Ga-Seを供給し、最終的にIII族が少し過剰な多結晶CIGS薄膜を作製する。

[0005]

しかし、ワイドギャップCIGS膜を用いた太陽電池では、現在のところ高い変換効率を有する太陽電池の作製には成功していない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記従来技術の現状に鑑み、高い変換効率を有する太陽電池とそれを可能にするCIGSの製造方法を提供することを目的とする。

10

20

30

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記目的を達成するべく検討した結果、多結晶  $Cu(In_{1...}Ga_x)Se_2(CIGS)$  薄膜は三段階法では作製上表面にCu-Se 系化合物が残留することは避けられず、この Cu-Se 系化合物が表面に存在すると太陽電池の変換効率が低下すること、しかし、この  $Cu(In_{1...}Ga_x)Se_2$  作製後、水素雰囲気中でアニールすることで Cu-Se 系化合物を表面に存在しない高い変換効率を有する太陽電池の作製に成功して、本発明を完成したものである。こうして、本発明は下記を提供する。

[00008]

[0009]

(2)残存するCu-Se系化合物を除去する工程が、水素を含む雰囲気で加熱する工程である上記(1)に記載のCu(In<sub>1.x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>膜の形成方法。

[ 0 0 1 0 ]

[0011]

(4)最終的に形成されたCu(In<sub>1.×</sub> Ga<sub>×</sub> )Se<sub>2</sub> 膜の表面にCu<sub>2. y</sub> Seが存在しない上記(1)~(3)のいずれか1項に記載のCu(In<sub>1.×</sub> Ga<sub>×</sub> )Se<sub>2</sub> 膜の形成方法。

[0012]

(5) $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  膜において 0.4 x 1 である上記(1)~(4)のいずれか1項に記載の $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  膜の形成方法。

[0013]

( 6 ) C u ( I n <sub>1 - x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜において 0 . 5 x 1 である上記 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれか 1 項に記載の C u ( I n <sub>1 - x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜の形成方法。

[0014]

(7) 膜の表面に $Cu_{2-y}$  Seが存在しない $Cu(In_{1-x}Ga_x)$  Se  $_2$  (0.4 x 1) 膜を光電層として含むことを特徴とする太陽電池。

[0015]

(8) Cu(In<sub>1.x</sub> Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> (0.5 x 1) 膜を光電変換層として含み、 光電変換効率が10%以上である上記(7) に記載の太陽電池。

[0016]

【発明の実施の形態】

50

10

20

40

50

 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2(0< x-1)$ 混晶半導体を用いた太陽電池は、蒸着法の一種である 3 段階法で作製される。この時、表面に低抵抗なCu-Se系化合物が残留し、変換効率が低下する。従って、従来の太陽電池構造は、 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2/Cu-Se$ 系化合物 / CdSとなっている。

[0017]

本発明によれば、 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2/Cu-Se$ 系化合物からCu-Se系化合物を選択的に除去することで、表面に低抵抗なCu-Se系化合物が残留しない、変換効率が高い $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2(0< x-1、好ましくは0.4 x 1、特に0.4 x 0.7)/CdSの構造を持つ太陽電池を製造できることが見出された。$ 

[0018]

工程を追って説明する。最初に、基板上に、In-Ga-Se 膜を堆積する。In-Ga-Se は $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  に比べて融点が低く、 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  に比べて融点が低く、 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  結晶を成長させるためのプリカーサである。200-350 程度の温度で堆積される。堆積方法は特に限定されないが、蒸着法あるいは分子線エピタキシー法が好適である。In-Ga-Se の組成及び膜厚はIn:Ga:Se=2(1-x):2x:3(0<x-1)で1.8~2.3  $\mu$ mでよい。

[0019]

[0020]

[0021]

しかし、この従来の 3 段階成長法では、表面に C u - S e 系化合物、特に C u  $_2$   $_2$   $_y$  S e が残存することが避けられず、このため x を 0 . 6 付近まで増加して禁制帯幅を高くしたにもかかわらず光電変換効率が低下した原因であることが判明した。特に、 G a の割合を増加させると、 C u ( I n  $_1$   $_1$   $_2$   $_3$  G a  $_4$  ) S e  $_2$  の成長が遅くなることも判明しており、より過剰の C u - S e 系化合物の残留が高いと考えられる。

[ 0 0 2 2 ]

本発明によれば、こうして従来の 3 段階成長法で成膜されたに C u ( I n  $_{1}$   $_{-x}$  G a  $_{x}$  ) S e  $_{2}$  膜の表面に残存する C u  $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$  e  $_{$ 

[0023]

 $Cu(In_{1.x}Ga_x)Se_2$  膜の表面に残存する Cu-Se 系化合物を除去する工程は、簡単には、水素を含む雰囲気、例えば、フォーミングガス雰囲気で短時間加熱、所謂ラピッドサーマル処理をすることでよい。好適には窒素などの不活性ガス中に限定するも

10

20

30

40

50

のではないが約0.1体積%以上、より好適には約1~10体積%、特に約3~7体積%の水素ガスを含む雰囲気が使用できる。水素以外でもCu-Se系化合物を除去できる雰囲気であればよい。例えば、赤外線ランプなどを用いて、昇温速度約2.5~7.5 /秒、温度約300~400 に5分以下保持でよい。

#### [0024]

なお、実施例のEDX(エネルギー分散型回折)元素分析ではSeの減少が確認されてuの減少は確認されなかったが、ラマン散乱分光法でCu<sub>2.y</sub>Seのピークの消失は確認されている。Cu<sub>2.y</sub>SeなどのCu-Se系化合物が存在しなくなることが重要であると考えられる。

# [0025]

#### [0026]

さらに、本発明によれば、上記の如く、高い光電変換効率を示す良好な  $Cu(In_{1...} Ga_x)Se_2$  膜を成長することが可能であるので、この高い光電変換効率を示す  $Cu(In_{1...} Ga_x)Se_2$  膜を光電変換層そして利用した太陽電池も提供される。

#### [0027]

図 1 に限定的ではない代表的な太陽電池を模式的に示す。ソーダライムガラス(SLG)の基板 1 の上に、順に、スパッタで形成されたモリブデン(Mo)層の電極 2 、本発明のCu(In<sub>1 . x</sub> Ga<sub>x</sub>)Se₂膜による光電変換層又は光吸収層 3 、溶液成長法で形成した C d S 層からなるバッファ層 4 、さらにMOCVD法で堆積した Z n O からなる窓層 5 、最後に蒸着又はスパッタ及びパターニングしたアルミニウムからなる電極 6 を有する

#### [ 0 0 2 8 ]

光電変換層又は光吸収層 3 は 1 層構成ではなく、 C u ( I n  $_{1-x}$  G a  $_x$  ) S e  $_2$  膜の x の値を変えた 2 層以上から構成して複数の波長の光を効率良く吸収するようにしたタンデム構造でもよい。その場合、そのうちの 1 層が C u I n S e  $_2$  膜又は C u G a S e  $_2$  膜でもよい。

# [ 0 0 2 9 ]

# 【実施例】

多結晶 C I G S 薄膜の成長は、M B E 装置を用いて三段階法により行った。基板にはM o を 1 . 5 ~ 2 . 0 μmスパッタで堆積したソーダライム・ガラス(S L G )基板を用いた。はじめに分子線エピタキシー蒸着装置で I n . G a . S e プリカーサ(I n . G a . S e の組成比は I n : G a : S e = 2 ( 1 . x ): 2 x : 3 ( 0 < x 1 ))を基板温度約3 5 0 で膜厚 1 . 8 ~ 2 . 3 μmに堆積した。次に基板温度を 5 5 0 に上昇させて、同じく分子線エピタキシー蒸着装置で C u . S e (C u . S e は基板温度をモニターしながら、図 2 に示すように約 1 度低下するまで)照射して C u . r i c h な C u ( I n 1 . x G a x ) S e 2 ( C I G S )薄膜を形成した。第 2 段階が終了した後の膜厚は 2 . 0 ~ 2 . 5 μmである。最後に基板温度 5 5 0 のままで再び I n . G a . S e を( 照射後図 2 に示すように基板温度が極小値を取った後再び約 1 度上昇するまで)供給し、最終的に I I I 族が少し過剰な多結晶 C I G S 薄膜を作製した。最終的な膜厚は 2 . 0 ~ 2 . 5

μmであった。

# [0030]

上記のようにして形成した多結晶CIGS薄膜を用いて、図1に示した構成A1/ZnO /CdS/CIGS/Mo/SLGを有する太陽電池を作製した。CdSは溶液成長法で、ZnOはMOCVD法で作製し、最後に真空蒸着法でA1を電極として蒸着した。また、この試料には反射防止膜を使用していない。

# [ 0 0 3 1 ]

上記の如く、高いGa組成比を有するCIGS薄膜の作製に、三段階法を用いた。しかし、CIGS膜中のGa組成比を高くすると、三段階法の二段階目と三段階目において、模時間が長くなるという現象が見られた。図2は、二段階目と三段階目の製膜時間を高いたものである(図2中のCGSはCuGaSe₂である)。Gaの組成比が高につれて、二段階目及び三段階目の製膜時間、基板温度の低下及び上昇が、非常にGa組成比30%のものに比べ、100%のものはは常にのよりは二段階目は液相であるCu・Seと固相のCIGSの二相共存状態であると推定されてより、Cu・Seがフラックスとして結晶薄膜表面に存在する低抵抗Cuュュースとで選を除去するために行う。二段階目以降の製膜時間が非常に長くなることがおすると考えられている。三段階目の耳に表面に存在する低抵抗Cuュューを含と考えられている。一段階目の下であるCu・Se層を除去するために行う。二段階目以降の力・世と、二段階目の液相であるCu・Se層の反応が、Ga組成比が高くなったと考えられる。すなわち、Gaを介した反応の方が、Inを介した反応よりも遅いと推定される。

#### [0032]

G a 組成比を変化させたCIGS膜について、Raman散乱分光法を用いて評価した。結果を図3(a)に示す。注目すべきところは、250~300cm ゚゚ 付近の波数である。この拡大図を図3(b)に示す。最も高い変換効率を得ている[Ga]/[見エューとが約30%のものは、260~280cm ゚゚ 付近には、特徴的なピークは見見いる。この低抵抗層であるCu₂ . y Seのピークである。この低抵抗層であるCu₂ . y Seのピークである。この低抵抗層であるCu₂ . y Seのピークである。この低抵抗層であるCu₂ . y Seのピークである。成長時間の観測よたりとの存在は、太陽電池特性を劣化させる主な要因の一切する。成長時間の観測よらによりは比を高くすると、Cu₂ . y Seのピーク強度が増加する。成長時間の観測には、この存の存在は、太らのである。が遅いたのであるととののである。こののののである。このののののののである。こののでは、断面SEMのCu・Se系の化合物が残留し易いと考えられる。させないことが、高いGa組成比を有するCIGS薄膜太陽電池の高効率化につながると考えられる。

#### [0033]

次に、CIGS薄膜製膜終了後に赤外ランプによるRTA(Rapid Thermalannealing)を行うことで、表面に残留しているCu₂ . 、Seを除去することを試みた。上記の如く、3段階堆積法で形成した、Cu-Se系化合物が残留したCu(In<sub>1. ×</sub> Ga × )Se₂ 薄膜を真空容器内に封入した。残留ガスを除去するため、真空容器を真空ポンプにより排気した。真空容器内を、アニール時のガス(フォーミングガス)で充填した。この時のアニール時のガスは、水素を5%含む窒素ガスである。ガス充填後、赤外ランプを用いて当該試料を加熱した。この時の温度範囲は、基板裏面温度で400 であった。昇温時の温度上昇率は、150~450 / 分であった。アニール温度保持時間は、1秒から5分であった。アニール後は、自然冷却により室温まで冷却した。

# [0034]

作製した試料はSEM、EDX、Raman散乱分光法、及びI-V測定を用いて評価した。

20

30

40

20

30

50

#### [0035]

図 4 は、基板裏面温度 4 0 0 において R T A 処理を行った前後の R a m a n 散乱分光法による測定結果である。グラフより 2 6 0 ~ 2 8 0 c m  $^{-1}$  付近に存在する C u  $_{2-y}$  S e 層のピークが減少していることがわかる。 S E M での表面観察の結果、膜自身には損傷はなく、 R M S ( r o o t me a n s q u a r e ) 値にも変化はなかった。また、 R T A 処理前後の膜の E D X 測定を行った結果、 R T A 処理前後で C u の濃度はあまり変化せず、 S e 濃度が 1 0 % 程度減少していることが確認された。このことから、表面に存在している S e が昇華したものと考えられる。

#### [0036]

図 5 に、 G a 組成比約 6 0 %における、上から順に開放端電圧、短絡光電流、曲線因子 (F . F . ) 及び変換効率の R T A 処理温度依存性を示す。 R T A 処理温度の上昇に伴い、開放電圧及び曲線因子が向上している。これは表面の低抵抗層である C u 2 . y S e 化合物が除去された結果であると考えられる。

#### [0037]

この R T A 処理を C I G S 製膜後に施し、上記と同様に、太陽電池を作製した。太陽電池の構造は A 1 / Z n O / C d S / C I G S / M o / S L G である。 R T A 処理を最適化することにより、 G a 含有量 6 0 % ( E g = 1 . 4 e V ) のものにおいて、開放電圧 7 5 0 m V 、変換効率 1 1 . 2 % が達成された(図 6 )。

#### [0038]

以上のことから下記のことが判明した。

#### [0039]

CIGS薄膜中のGa組成比を増加させると、三段階法の二段階目と三段階目に要する製膜時間が長くなるという現象が見られた。これはGaとCuの化学反応が、InとCuの化学反応よりも遅いためであると考えられる。また、Ga組成比を高くすることによって、表面に低抵抗層であるCu<sub>2.y</sub>Se化合物が残留し、この低抵抗層が開放電圧の上昇を妨げていることが明らかとなった。

# [0040]

この低抵抗層を除去するために、 G a 組成比の高い C I G S 薄膜製膜後に R T A 処理を施した。その結果、 C u <sub>2 - y</sub> S e 層の除去に成功し、開放電圧の向上が図られた。さらに R T A 処理を最適化したところ、 R T A 処理温度 4 0 0 で、 1 1 . 2 % の変換効率が得られた。

# [0041]

#### 【発明の効果】

本発明によれば、CIGS薄膜のGa組成比を高くして禁制帯幅を理想的な1.4eVに近づけて、光電変換効率を向上させた太陽電池が提供される。

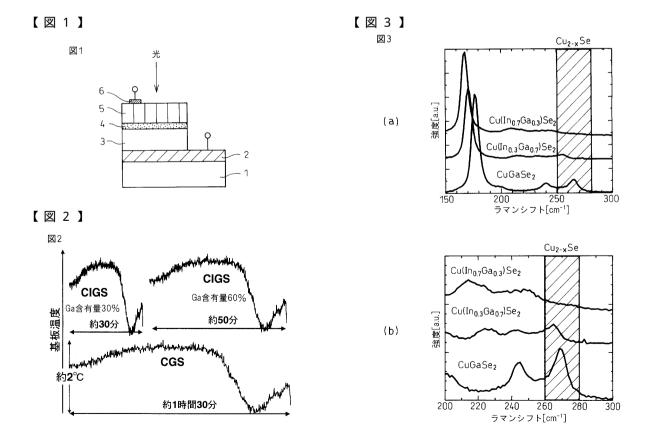
### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】太陽電池の構成を示す模式断面図である。
- 【図2】3段階堆積法におけるCIGS膜中のGa組成比を高くした場合の二段階目と三段階目の製膜時間を基板温度を目安として示したものである。
- 【図3】Ga組成比を変化させたCIGS膜について、Raman散乱分光法を用いて評価した結果を図3(a)に示す。この拡大図を図3(b)に示す。
- 【図4】実施例のCIGS薄膜を基板裏面温度400 において RTA処理を行った前後のRaman散乱分光法による測定結果である。
- 【図 5 】 G a 組成比約 6 0 % における、上から順に開放端電圧、短絡光電流、曲線因子 (F . F . ) 及び変換効率の R T A 処理温度依存性を示す。
- 【図 6 】実施例の G a 含有量 6 0 % ( E g = 1 . 4 e V ) の C I G S を用いた A 1 / Z n O / C d S / C I G S / M o / S L G の構造を有する太陽電池の特性を示すグラフである

## 【符号の説明】

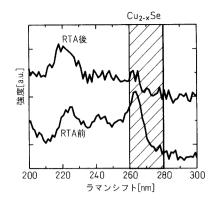
1 ... ソーダライムガラス(SLG)の基板

- 2 ... モリブデン ( M o ) 層の電極
- 3 ... C u ( I n <sub>1 x</sub> G a <sub>x</sub> ) S e <sub>2</sub> 膜による光電変換層又は光吸収層
- 4 ... C d S 層からなるバッファ層
- 5 ... Z n O からなる窓層
- 6 ... アルミニウム電極

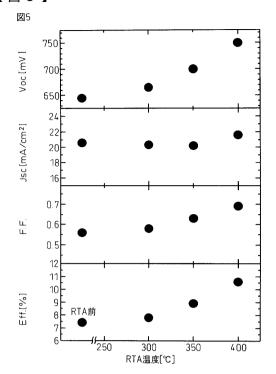


# 【図4】

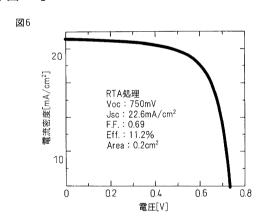
図4



# 【図5】



【図6】



# フロントページの続き

(72)発明者 山田 明

東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学内

F ターム(参考) 5F051 AA10 CB24 CB29 CB30 GA03

5F103 AA04 DD30 GG02 HH04 LL04 NN10 PP03 RR05