(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 26 日(26.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/095608 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 19/00 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052242

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 16 日(16.02.2010)

(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 2009-038510 2009 年 2 月 20 日(20.02.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所 **(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)** [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１ Aichi (JP). 独立行政法人国立高等専門学校機構 **(INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY, JAPAN)** [JP/JP]; 〒1930834 東京都八王子市東浅川町７０１－２ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深野 達雄 **(FUKANO Tatsuo)** [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１ 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 元廣 友美 **(MOTOHIRO Tomoyoshi)** [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１ 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 片桐 裕則 **(KATAGIRI Hironori)** [JP/JP]; 〒9408532 新潟県長岡市西片貝町８８８ 独立行政法人国立高等専門学校機構長岡工業高等専門学校内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 畠山 文夫, 外 **(HATAKEYAMA Fumio** et al.); 〒4880821 愛知県尾張旭市長坂町南山２８４７番地２５ アンダンテ特許事務所 Aichi (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.

[続葉有]

(54) **Title**: SULFIDE AND PHOTOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称 : 硫化物及び光電素子

[図1]

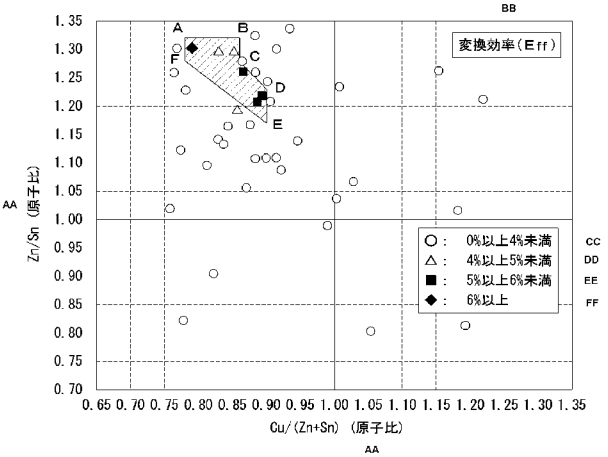


FIG. 1:
AA (ATOMIC RATIO)
BB CONVERSION EFFICIENCY (Eff)
CC 0% OR HIGHER BUT LESS THAN 4%
DD 4% OR HIGHER BUT LESS THAN 5%
EE 5% OR HIGHER BUT LESS THAN 6%
FF 6% OR HIGHER

(57) **Abstract**: Provided is a sulfide which, when used in, for example, the light-absorbing layer of a solar cell, brings about relatively high levels of multiple properties including conversion efficiency, open-circuit voltage, short-circuit current density, and form factor and attains an excellent balance among properties. Also provided is a photoelectric element formed using the sulfide. The sulfide is characterized in that the sulfide contains copper, zinc, and tin as major components, and that when the Cu/(Zn+Sn) ratio and the Zn/Sn ratio (both being atomic ratios) are expressed by x and y, respectively, and the composition is shown on the (x, y) coordinate system, then the composition of the sulfide (x, y) is on the lines connecting the points A (0.78, 1.32), B (0.86, 1.32), C (0.86, 1.28), D (0.90, 1.23), E (0.90, 1.18), and F (0.78, 1.28) in the order of A→B→C→D→E→F→A or within the range surrounded by these lines.

(57) 要約: 本発明は、太陽電池の光吸収層等に用いたときに、変換効率、開放端電圧、短絡電流密度、形状因子等の複数の特性が相対的に高く、特性のバランスに優れた硫化物及びこれを用いた光電素子を提供することを課題とする。 そして、本発明の硫化物は Cu,Zn 及び Sn が主成分であり、Cu / (Zn + Sn) 比及び Zn / Sn 比（ともに原子比）を それぞれ x 及び y とし、 組成を (x, y) の座標で表す場合において、 前記硫化物の組成 (x, y) は、 A(0.78,1.32) 、 B(0.86,1.32) 、 C(0.86,1.28) 、 D(0.90,1.23) 、 E(0.90,1.18) 、 F(0.78,1.28) の各点を A→B→C→D→E→F→A の順に結んだ各直線の上又は前記各直線で囲まれた領域の内部にあることを特徴とする。

WO 2010/095608 A1

(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).

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 ： 硫化物及び光電素子

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物及び光電素子に関し、さらに詳しくは、薄膜太陽電池、光導電セル、フォトダイオード、フォトトランジスタ、増感型太陽電池などの光電素子の材料として好適な硫化物及びこれを用いた光電素子に関する。

背景技術

[0002] 光電素子とは、光量子のエネルギーを何らかの物理現象を介して電気的信号に変換（光電変換）することが可能な素子をいう。太陽電池は、光電素子の一種であり、太陽光線の光エネルギーを電気エネルギーに効率よく変換することができる。

[0003] 太陽電池に用いられる半導体としては、単結晶Ｓｉ、多結晶Ｓｉ、アモルファスＳｉ、ＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＣｄＴｅ、$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$（ＣＩＧＳ）、Cu_2ZnSnS_4（ＣＺＴＳ）などが知られている。

これらの中でも、ＣＩＧＳやＣＺＴＳに代表されるカルコゲナイト系の化合物は、光吸収係数が大きいので、低コスト化に有利な薄膜化が可能である。特に、ＣＩＧＳを光吸収層に用いた太陽電池は、薄膜太陽電池中では変換効率が最も高く、多結晶Ｓｉを用いた太陽電池を超える変換効率も得られている。しかしながら、ＣＩＧＳは、環境負荷元素及び希少元素を含んでいるという問題がある。

一方、ＣＺＴＳは、太陽電池に適したバンドギャップエネルギー（１．４～１．５ｅＶ）を持ち、しかも、環境負荷元素や希少元素を含まないという特徴がある。しかしながら、ＣＺＴＳを光吸収層に用いた太陽電池は、従来の半導体を光吸収層に用いた太陽電池に比べて変換効率が低いという問題がある。

[0004] そこでこの問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。

例えば、非特許文献１には、

（１）Ｍｏをコートしたソーダライムガラス（ＳＬＧ）基板を真空容器内に設置し、ＺｎＳ、ＳｎＳ及びＣｕをターゲットに用いたコスパッタリングにより基板上に前駆体膜を形成し、

（２）次いで基板をアニール容器に移送し、アニール容器内にN_2＋H_2S（２０％）反応ガスを導入し、５８０℃×３時間アニールする

ＣＺＴＳタイプ太陽電池の製造方法が開示されている。

同文献には、

（ａ）スパッタ出力をＺｎＳ：１６０Ｗ、ＳｎＳ：１００Ｗ、Ｃｕ：９５Ｗにすると、ＣＺＴＳ膜の厚さによらず、Ｚｎ／Ｓｎ比＝１．１８、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比＝０．９４である膜が得られる点、及び

（ｂ）Ｃｕターゲットの出力を８９Ｗに下げると、開放端電圧V_{OC}＝６６２ｍＶ、短絡電流密度I_{SC}＝１５．７ｍＡ／cm^2、フィルファクターＦ．Ｆ．＝０．５５、変換効率＝５．７４％、直列抵抗R_s＝９．０４Ω、並列抵抗R_p＝６１２Ω、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比＝０．８７、Ｚｎ／Ｓｎ比＝１．１５である膜が得られる点、

が記載されている。

[0005] また、非特許文献２には、

（１）電子ビーム蒸着法を用いてＭｏコートＳＬＧ基板上にＣｕ／Ｓｎ／ＺｎＳ積層前駆体又はＳｎ／Ｃｕ／ＺｎＳ積層前駆体を形成し、

（２）前駆体を５％H_2S＋N_2雰囲気下で硫化させる

ＣＺＴＳの製造方法が開示されている。

同文献には、

（ａ）基板上にＣｕ／Ｓｎ／ＺｎＳ積層前駆体を形成すると、硫化後の薄膜表面が粗く、多くのボイドがあるのに対し、基板上にＳｎ／Ｃｕ／ＺｎＳ積層前駆体を形成すると、硫化後の薄膜表面に大きなボイドが見られない点、

（ｂ）基板上にＺｎＳ：３３０ｎｍ、Ｓｎ：１５０ｎｍ、及びＣｕ：１１０ｎｍをこの順で積層したＣｕ／Ｚｎ／ＺｎＳ積層前駆体膜を５５０℃で硫化させると、開放端電圧V_{OC}＝６２１ｍＶ、短絡電流密度I_{SC}＝１０．３３ｍＡ

／ｃｍ^2、フィルファクターＦ．Ｆ．＝０．５５、変換効率３．５０％、直列抵抗R_s＝８．７Ω、並列抵抗R_{sh}＝３０２Ω、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比＝０．８５、Ｚｎ／Ｓｎ比＝１．１９である膜が得られる点、及び、

（ｃ）基板上にＺｎＳ：３４０ｎｍ、Ｃｕ：１２０ｎｍ、及びＳｎ：１６０ｎｍをこの順で積層したＳｎ／Ｃｕ／ＺｎＳ積層前駆体膜を５２０℃で硫化させると、開放端電圧V_{OC}＝６２９ｍＶ、短絡電流密度I_{SC}＝１２．５３ｍＡ／ｃｍ^2、フィルファクターＦ．Ｆ．＝０．５８、変換効率４．５３％、直列抵抗R_s＝８．５Ω、並列抵抗R_{sh}＝４２８Ω、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比＝０．８５、Ｚｎ／Ｓｎ比＝１．０３である膜が得られる点、

が記載されている。

[0006] さらに、非特許文献３には、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比＝０．９６、Ｚｎ／Ｓｎ比＝１．０８であるＣＺＴＳ系硫化物が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Kazuo Jimbo et al., "Cu2ZnSnS4-type thin film solar cells using abundant materials", Thin Solid Films 515(2007)5997-5999

非特許文献2：Hironori Katagiri, "Cu2ZnSnS4 thin film solar cells", Thin Solid Films 480-481(2005)426-432

非特許文献3：信学技法 TECHNICAL REPORT OF IEICE. CPM2002-121(2002-11)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一般に、太陽電池などの光電素子に用いられる光吸収層に求められる特性は、変換効率が高いことだけでなく、開放端電圧V_{OC}、短絡電流密度I_{SC}、形状因子（フィルファクター）Ｆ．Ｆ．などが高いことも求められる。これらの特性のバランスが高い材料ほど、高い性能が得られる。

しかしながら、従来知られているＣＺＴＳ系太陽電池は、変換効率の低い

ものが多いという問題がある。また、相対的に変換効率が高いＣＺＴＳ系太陽電池であっても、変換効率以外の特性が低く、バランスが悪いという問題がある。

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、変換効率、開放端電圧、短絡電流密度、形状因子などの複数の特性が相対的に高く、特性のバランスに優れた硫化物及びこれを用いた光電素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために本発明に係る硫化物は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

（１） 前記硫化物は、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを主成分とする。

（２） Ｃｕ／(Ｚｎ＋Ｓｎ)比及びＺｎ／Ｓｎ比（ともに原子比）をそれぞれｘ及びｙとし、組成を（ｘ、ｙ）の座標で表す場合において、

前記硫化物の組成（ｘ、ｙ）は、Ａ（０．７８、１．３２）、Ｂ（０．８６、１．３２）、Ｃ（０．８６、１．２８）、Ｄ（０．９０、１．２３）、Ｅ（０．９０、１．１８）、Ｆ（０．７８、１．２８）の各点をＡ→Ｂ→Ｃ→Ｄ→Ｅ→Ｆ→Ａの順に結んだ各直線の上又は前記各直線で囲まれた領域の内部にある。

また、本発明に係る光電素子は、本発明に係る硫化物を用いたことを要旨とする。

発明の効果

[0011] Ｃｕ、Ｚｎ及びＳｎを主成分とする硫化物において、Ｃｕ／(Ｚｎ＋Ｓｎ)比及びＺｎ／Ｓｎ比がある一定の範囲内に来るようにＣｕ、Ｚｎ及びＳｎの原子比を最適化すると、変換効率だけでなく、開放端電圧V_{OC}、短絡電流密度I_{SC}、及び形状因子Ｆ．Ｆ．の高い硫化物が得られる。このような硫化物を薄膜太陽電池の光吸収層や増感型太陽電池の光増感剤などに用いると、特性が高いだけでなく、特性のバランスに優れた光電素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ＣＺＴＳのＣｕ／(Ｚｎ＋Ｓｎ)比（ｘ値）及びＺｎ／Ｓｎ比（ｙ値）と

、ＣＺＴＳの変換効率（E_{ff}）との関係を示す図である。

[図2]ＣＺＴＳのＣｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比（ｘ値）及びＺｎ／Ｓｎ比（ｙ値）と、ＣＺＴＳの開放端電圧（V_{OC}）との関係を示す図である。

[図3]ＣＺＴＳのＣｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比（ｘ値）及びＺｎ／Ｓｎ比（ｙ値）と、ＣＺＴＳの短絡電流密度（I_{SC}）との関係を示す図である。

[図4]ＣＺＴＳのＣｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比（ｘ値）及びＺｎ／Ｓｎ比（ｙ値）と、ＣＺＴＳの形状因子（Ｆ．Ｆ．）との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

［１． 硫化物］

本発明に係る硫化物は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

（１） 硫化物は、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを主成分とする。

（２） Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比及びＺｎ／Ｓｎ比（ともに原子比）をそれぞれｘ及びｙとし、組成を（ｘ、ｙ）の座標で表す場合において、

硫化物の組成（ｘ、ｙ）は、Ａ（０．７８、１．３２）、Ｂ（０．８６、１．３２）、Ｃ（０．８６、１．２８）、Ｄ（０．９０、１．２３）、Ｅ（０．９０、１．１８）、Ｆ（０．７８、１．２８）の各点をＡ→Ｂ→Ｃ→Ｄ→Ｅ→Ｆ→Ａの順に結んだ各直線の上又はこれらの各直線で囲まれた領域の内部にある。

[0014] ［１．１ 成分元素］

「Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを主成分とする硫化物」とは、Cu_2ZnSnS_4（ＣＺＴＳ）系化合物をいう。ＣＺＴＳは、バンドギャップが１．４５ｅＶ程度、光吸収係数が$10^4 cm^{-1}$以上の半導体である。ＣＺＴＳは、化学量論組成では発電効率が低いが、化学量論組成よりもＣｕを僅かに減らすと、相対的に高い変換効率を示す。本発明において、「Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを主成分とする硫化物」というときは、化学量論組成の化合物だけでなく、相対的に高い変換効率を示すすべての不定比化合物、あるいは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ、及びＳを主成分とするすべての化合物が含まれる。

[0015] 硫化物は、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ及びＳのみからなるものでも良く、あるいは、これらに加えて各種のドーパントや不可避的不純物などがさらに含まれていても良い。

[0016] ［１．２ 組成］

Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比及びＺｎ／Ｓｎ比（ともに原子比）をそれぞれｘ及びｙとし、組成を（ｘ、ｙ）の座標で表す場合において、

本発明に係る硫化物の組成（ｘ、ｙ）は、

Ａ（０．７８、１．３２）、Ｂ（０．８６、１．３２）、Ｃ（０．８６、１．２８）、

Ｄ（０．９０、１．２３）、Ｅ（０．９０、１．１８）、Ｆ（０．７８、１．２８）

の各点をＡ→Ｂ→Ｃ→Ｄ→Ｅ→Ｆ→Ａの順に結んだ各直線の上又はこれらの各直線で囲まれた領域の内部にある。硫化物の組成（ｘ、ｙ）が上述した領域から外れると、変換効率、開放端電圧V_{OC}、短絡電流密度I_{SC}、及び形状因子Ｆ．Ｆ．のいずれかひとつ以上が低下し、特性のバランスが悪くなる。

[0017] ［２． 硫化物の製造方法］

本発明に係る硫化物は、具体的には、

（１）基板表面に、Ｃｕ－Ｚｎ－Ｓｎ、あるいは、Ｃｕ－Ｚｎ－Ｓｎ－Ｓ前駆体膜をスパッタ法等により形成した後、前駆体膜を硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理する方法、

（２）有機金属等を溶解した溶液を基板上にコーティングし、空気中で乾燥させることにより加水分解と縮重反応を起こさせてＣｕ、Ｚｎ及びＳｎを含む金属酸化物薄膜とし、金属酸化物薄膜を硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理するゾルーゲル＋硫化法、

（３）種々の方法により基板表面に本発明に係る硫化物からなる薄膜を形成し、基板から薄膜を掻き落として粉末を得る方法、

（４）Ｃｕ、Ｚｎ又はＳｎのいずれか１種以上を含む２種以上の硫化物を混合し、混合物を固相反応させる方法、

（５）Ｃｕ、Ｚｎ及びＳｎのいずれか１種以上を含む２種以上の金属粉末を所定の比率で混合し、混合粉末を硫黄源（例えば、硫化水素、気化硫黄、硫黄粉末など）で硫化させる方法、

（６）Ｃｕ、Ｚｎ及びＳｎを含む金属塩又は金属硫化物を溶解した溶液を加熱した基板上に噴霧する方法、

（７）Ｃｕ、Ｚｎ及びＳｎを含む金属塩又は金属硫化物を溶解した溶液を高温雰囲気中に噴霧する方法、

（８）金属塩又は金属硫化物を溶解した溶液を加熱した基板上に噴霧してＣｕ－Ｚｎ－Ｓｎ－Ｓ前駆体膜を形成した後、前駆体膜を硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理する方法、

（９）金属塩又は金属硫化物を溶解した溶液を高温雰囲気中に噴霧して、Ｃｕ－Ｚｎ－Ｓｎ－Ｓ前駆体を形成した後、前駆体膜を硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理する方法、

（１０）Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを含む金属又は金属硫化物の原料をスパッタ法等により、加熱した基板上に形成する方法、

（１１）Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを含む金属又は金属硫化物の原料、加えて、Ｓ原料をスパッタ法等により、加熱した基板上に形成する方法、

（１２）Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを含む金属又は金属硫化物の原料をスパッタ法等により、加熱した基板上に形成した後に、硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理する方法、

（１３）Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを含む金属又は金属硫化物の原料、加えて、Ｓ原料をスパッタ法等により、加熱した基板上に形成した後に、硫化水素雰囲気中、あるいは気化硫黄雰囲気中で熱処理する方法、

などにより製造することができる。

[0018] また、硫化物の製造は、Ｎａ共存下で行うのが好ましい。硫化物の製造をＮａ共存下で行うと、硫化物の変換効率が向上する。これは、Ｎａが硫化物の粒成長を促すためと考えられる。

ここで、「Ｎａ共存下で硫化物を製造する」とは、硫化物の合成又は粒成

長の過程において、硫化物又はその前駆体の周囲にＮａを存在させることをいう。

[0019] Ｎａ共存下で硫化物を製造する方法としては、具体的には、

（１）基板上に硫化物からなる薄膜を形成する場合において、基板としてＮａを含む材料（例えば、ＳＬＧ）を用い、硫化物を製造するための熱処理中に基板中のＮａを薄膜まで拡散させる方法、

（２）基板上に硫化物の前駆体からなる薄膜を形成し、前駆体薄膜を硫化させる場合において、（ａ）前駆体薄膜表面にＮａ含有化合物（例えば、Na_2S）を蒸着し、（ｂ）前駆体薄膜表面にＮａ含有化合物を溶解させた溶液を散布し、前駆体膜とＮａ含有化合物を溶解させた溶液とを反応させ、あるいは、（ｃ）前駆体薄膜にＮａをイオン注入する方法、

（３）基板上に硫化物からなる薄膜を形成した後、さらに（ａ）薄膜表面にＮａ含有化合物（例えば、Na_2S）を蒸着し、（ｂ）薄膜表面にＮａ含有化合物を溶解させた溶液を散布し、前駆体膜とＮａ含有化合物を溶解させた溶液と反応させ、あるいは、（ｃ）薄膜にＮａをイオン注入し、その後で熱処理する方法、

（４）２種以上の硫化物を固相反応させ、又は、金属粉末を硫化させる場合において、原料混合物にＮａ含有化合物（例えば、Na_2S）を添加する方法、

（５）スパッタ法等の場合において、原料に、Ｎａ含有化合物（例えば、Na_2S）を添加する方法、

（６）有機金属、金属塩、金属硫化物を溶解した溶液を利用する場合において、溶液にＮａ含有化合物（例えば、Na_2S）を添加する方法、

などがある。

[0020] また、Ｎａ共存下で硫化物を製造した場合には、硫化物製造後に硫化物を極性溶媒で洗浄するのが好ましい。Ｎａ共存下で硫化物を合成すると、Ｎａによって結晶粒が成長するが、Ｎａそのものは硫化物には固溶しにくい。そのため、Ｎａは、合成反応終了後に硫化物の表面又は内部に残存する。残存

したＮａは、雰囲気中の酸素と結合し、Ｎａ－Ｏ系粒子となると考えられる。Ｎａ－Ｏ系粒子は、絶縁体であるため、硫化物の変換効率を低下させる原因となる。極性溶媒による洗浄は、このＮａ－Ｏ系粒子を除去するために行う。

Ｎａ－Ｏ系粒子を溶解可能な極性溶媒としては、具体的には、

（１）水、

（２）塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸又はこれらの水溶液、

（３）蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸又はこれらの水溶液、

（４）水酸化ナトリウム、アンモニアなどの塩基又はこれらの水溶液、

（５）メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、アセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶媒、

（６）上記（１）～（５）の２種以上の混合物、

などがある。

特に、水は、環境汚染が無く、人体に対して無害であるので、洗浄用の溶媒として特に好適である。

[0021] 洗浄方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。例えば、リンス洗浄、流水洗浄、噴霧洗浄、超音波洗浄など、公知の方法を利用することができる。また、洗浄時に加熱することは、有効である。

[0022] ［３．　光電素子及びその製造方法］

本発明に係る光電素子は、本発明に係る硫化物を用いたことを特徴とする。

本発明に係る光電素子としては、具体的には、

（１）光吸収層として本発明に係る硫化物を用いた薄膜太陽電池、

（２）光増感剤として本発明に係る硫化物を用いた増感型太陽電池、

（３）受光部分に本発明に係る硫化物を用いた光導電セル、フォトダイオード、フォトトランジスタ、

などがある。

[0023] ［３．１　薄膜太陽電池］

例えば、薄膜太陽電池は、一般に、基板、下部電極、光吸収層、バッファ層、窓層、及び上部電極がこの順で積層された構造を備えている。各層の間には、付加的な層（例えば、接着層、光散乱層、反射防止層など）が形成されていても良い。光吸収層には、本発明に係る硫化物が用いられる。光吸収層以外の各層の材料は、特に限定されるものではなく、目的に応じて種々の材料を用いることができる。

[0024] 基板は、その上に形成される各種の薄膜を支持するためのものである。

基板の材料としては、例えば、

（１）ＳＬＧ、低アルカリガラス、非アルカリガラス、石英ガラス、Ｎａイオンを注入した石英ガラス、サファイアガラスなどのガラス、

（２）シリカ、アルミナ、イットリア、ジルコニアなどの酸化物、Ｎａを含む各種セラミックス、

（３）ステンレス、Ｎａを含むステンレス、Ａｕ、Ｍｏ、Ｔｉなどの金属、

などがある。

特に、基板として、ＳＬＧ、Ｎａイオンを注入した石英ガラス、Ｎａを含むセラミックス、Ｎａを含むステンレスなどのＮａを含む材料を用いると、変換効率の高い光吸収層が得られるという利点がある。

[0025] 下部電極は、基板と光吸収層との密着性を向上させるため、及び、光吸収層で発生した電流を取り出すためのものである。下部電極には、電気伝導度が高く、かつ、基板との密着性が良好な材料が用いられる。

下部電極の材料としては、例えば、Ｍｏ、$MoSi_2$、ステンレス、Ｉｎ－Ｓｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｚｎ－Ｏ、ＺｎＯ：Ａｌ、ＺｎＯ：Ｂ、SnO_2：Ｆ、SnO_2：Ｓｂ、ＺｎＯ：Ｇａ、TiO_2：Ｎｂなどがある。特に、Ｍｏは、ガラスとの密着力が高いので下部電極の材料として好適である。なお、基板として導電性材料（例えば、金属基板）を用いた場合には、基板を介して電流を取り出すことができる。従って、このような場合には、必ずしも下部電極を形

成する必要はない。

[0026] バッファ層は、光吸収層と窓層との接続を良好にし、変換効率を向上させるためのものである。バッファ層には、高抵抗で可視光から近赤外の大半を通す半導体が用いられる。

バッファ層の材料としては、例えば、ＣｄＳ、ＺｎＯ、SnO_2、Ｚｎ（Ｏ，ＯＨ）、ＺｎＳ、Ｚｎ（Ｏ，Ｓ）、Ｚｎ（Ｏ，Ｓ，ＯＨ）$_x$、$Zn_{1-x}Mg_xO$、Ｉｎ－Ｓなどがある。これらの中でも、ＣｄＳは、バッファ層として特に好適である。

[0027] 窓層は、電気を取り出すと同時に、光吸収層まで光を到達させるためのものである。窓層には、低抵抗で可視光から近赤外の大半を通す半導体が用いられる。

光吸収層がＣＺＴＳである場合、窓層の材料としては、例えば、ＺｎＯ：Ａｌ、ＺｎＯ：Ｇａ、ＺｎＯ：Ｂ、Ｉｎ－Ｓｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｚｎ－Ｏ、SnO_2：Ｓｂ、TiO_2：Ｎｂなどがある。これらの中でも、ＺｎＯ：Ａｌは、窓層として特に好適である。

[0028] 上部電極は、窓層で集めた電流を効率よく外部に取り出すためのものである。上部電極は、光を光吸収層まで到達させる必要があるので、通常は、櫛形に形成される。

上部電極の材料としては、例えば、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、又は、これらのいずれか１以上を含む合金などがある。また、このような合金としては、具体的には、Ａｌ－Ｔｉ合金、Ａｌ－Ｍｇ合金、Ａｌ－Ｎｉ合金、Ｃｕ－Ｔｉ合金、Ｃｕ－Ｓｎ合金、Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｃｕ－Ａｕ合金、Ａｇ－Ｔｉ合金、Ａｇ－Ｓｎ合金、Ａｇ－Ｚｎ合金、Ａｇ－Ａｕ合金などがある。

[0029] 接着層は、基板と下部電極の接着性を高めるためのものであり、必要に応じて形成することができる。例えば、基板としてガラス基板を用い、下部電極としてＭｏを用いる場合、接着層には、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｗ、あるいは、これらのいずれか１以上を含む合金などを用いるのが好ましい。

[0030] 光散乱層は、入射した光を反射させ、光吸収層での光吸収効率を高めるた

めのものであり、必要に応じて形成することができる。光散乱層には、光吸収層より上部電極側に設けるものと、光吸収層より基板側に設けるものとがある。

光吸収層より上部電極側に設ける光散乱層には、透明粒子から構成された集合体、屈折率の異なる２種類以上の粒子から構成された集合体、表面に凹凸のあるもの、内部に空間のあるもの、などを用いるのが好ましい。光吸収層より上に設ける光散乱層には、具体的には、SiO_2、TiO_2などの酸化物、Ｓｉ－Ｎなどの窒化物など、可視光から近赤外までの大半を通す材料を用いるのが好ましい。

一方、光吸収層より基板側に設ける光散乱層には、例えば、表面に凹凸のあるものなどを用いるのが好ましい。光吸収層より下に設ける光散乱層は、必ずしも光を通す材料である必要はない。なお、同じような光散乱機能を、基板等の表面を加工することにより設けることもできる。

[0031] 反射防止層は、入射した光の窓層での反射量を低減し、光吸収層での光吸収効率を高めるためのものであり、必要に応じて形成することができる。反射防止層には、例えば、窓層よりも屈折率の小さい透明体、太陽光の波長よりも十分に小さい径を持つ透明粒子から構成された集合体、内部に太陽光の波長よりも十分に小さい径を持つ空間のあるもの、などを用いるのが好ましい。反射防止層には、具体的には、

（１）MgF_2、SiO_2等からなる薄膜、

（２）酸化物、硫化物、フッ化物、窒化物などの多層膜、

（３）SiO_2などの酸化物からなる微粒子、

などを用いるのが好ましい。

[0032] このような薄膜太陽電池は、基板表面に、下部電極、光吸収層、バッファ層、窓層、及び上部電極をこの順で形成することにより製造することができる。各部材の形成方法は、特に限定されるものではなく、各部材の材料に応じて，最適な方法を選択する。

各部材の形成方法としては、具体的には、スパッタ法、真空蒸着法、パル

スレーザー堆積（ＰＬＤ）法、メッキ法、化学溶液析出（ＣＢＤ）法、電気泳動成膜（ＥＰＤ）法、化学気相成膜（ＣＶＤ）法，スプレー熱分解成膜（ＳＰＤ）法、スクリーン印刷法、スピンコート法、微粒子堆積法などがある。

また、バッファ層としてＣｄＳを用いる場合、ＣｄＳ層は、金属イオンが溶け込んだ水溶液にチオ尿素等を溶かし、これに基板を浸漬して加熱するＣＢＤ法により形成することができる。

[0033] ［３．２　増感型太陽電池］

増感型太陽電池は、一般に、第１の透明電極、ｎ型半導体層及び光増感剤がこの順で形成された第１の基板と、第２の透明電極が形成された第２の基板とを、透明電極が形成された面を内側に向けて対向させ、基板間に電解質を充填した構造を備えている。光増感剤以外の各部の材料は、特に限定されるものではなく、目的に応じて種々の材料を用いることができる。

[0034] 第１及び第２の基板は、電池の構成要素を支持するためのものである。基板は、光を光増感剤まで到達させる必要があるため、可視光を透過させる材料を用いる。

基板の材料としては、例えば、ガラス、セラミックス、結晶、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミド、エンジニアリングプラスチック、配向性樹脂、及び、これらの積層体などがある。

[0035] 第１及び第２の透明電極は、電流を取り出すためのものである。透明電極は、光を光増感剤まで到達させる必要があるため、可視光を透過させる材料を用いる。

透明電極の材料としては、例えば、Ｉｎ－Ｓｎ－Ｏ、SnO_2：Ｆ、SnO_2：Ｓｂ、Ｉｎ－Ｚｎ－Ｏ、ＺｎＯ：Ａｌ、ＺｎＯ：Ｇａ、ＺｎＯ：Ｂ、TiO_2：Ｎｂなどがある。

[0036] ｎ型半導体層は、光増感剤が放出した電子を受け取り、第１の透明電極に与えるためのものである。

ｎ型半導体層の材料としては、例えば、TiO_2、SnO_2、ZnO_2、Nb_2

O_5、Ta_2O_5、Ga_2O_3、Si_3N_4などがある。

[0037] 光増感剤は、光を吸収して電子を励起させ、励起した電子をｎ型半導体層に与えるためのものである。電子を失った光増感剤は、電解質から電子を受け取って再生する。

本発明において、増感型太陽電池の光増感剤として本発明に係る硫化物を用いる。

[0038] 電解質は、第２の透明電極から電子を受け取り、受け取った電子を光増感剤に与えるためのものである。

電解質の材料としては、例えば、溶液系電解質、非揮発性溶液系電解質などがある。

例えば、溶液系電解質としては、アセトニトリル溶媒中にＬｉＩ、１，２－ジメチル－３－プロピルイミダゾリウムヨウ化物、ヨウ素、ターシャリーブチルピリジンを加えたものなどがある。

非揮発性溶液系電解質としては、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンサルフォンイミドに１－エチル－３－メチルイミダゾリウムヨウ化物とヨウ素を加えたものなどがある。

[0039] このような増感型太陽電池は、

（１）第１及び第２基板の表面に、それぞれ、スパッタ法、真空蒸着法、ＣＶＤ法、ＳＰＤ法、ＰＬＤ法などを用いて第１及び第２の透明電極を形成し、

（２）第１の透明電極の表面に、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、印刷法などを用いて、ｎ型半導体からなる粉末層を形成し、所定の温度（例えば、４００～５００℃）に加熱してｎ型半導体層を第１の透明電極の表面に焼き付け、

（３）ｎ型半導体層の表面に、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、印刷法、ディップ法などを用いて、硫化物からなる粉末層を形成し、所定の温度に加熱して光増感剤をｎ型半導体層の表面に焼き付け、

（４）第１の透明電極、ｎ型半導体層及び光増感剤が形成された第１の基板

と、第２の透明電極が形成された第２の基板とを対向させ、両者の間に電解質を充填する、

ことにより製造することができる。

[0040] ［４．　硫化物及びこれを用いた光電素子の作用］

Ｃｕ、Ｚｎ及びＳｎを主成分とする硫化物において、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比及びＺｎ／Ｓｎ比がある一定の範囲内に来るようにＣｕ、Ｚｎ及びＳｎの原子比を最適化すると、変換効率だけでなく、開放端電圧V_{OC}、短絡電流密度I_{SC}、及び形状因子Ｆ．Ｆ．の高い硫化物が得られる。このような硫化物を薄膜太陽電池の光吸収層や増感型太陽電池の光増感剤などに用いると、特性が高いだけでなく、特性のバランスに優れた光電素子が得られる。

実施例

[0041] ［１．　試料の作製］

以下の手順に従い、太陽電池を作製した。

（１）ＳＬＧ基板上にＭｏ裏面電極層（層厚：～１μｍ）をスパッタ法により形成した。

（２）Ｍｏ裏面電極層の上に、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比及びＺｎ／Ｓｎ比の異なる各種のＣｕ－Ｚｎ－Ｓｎ－Ｓ前駆体膜をスパッタ法により形成した。次いで、大気圧、５％H_2S＋N_2ガス雰囲気中、５５０～５８０℃、３ｈの硫化処理により、前駆体膜をＣＺＴＳ光吸収層（層厚：～１．４μｍ）にした。

（３）ＣＢＤ法を用いて、ＣＺＴＳ膜の上にＣｄＳバッファ層（層厚：～７０ｎｍ）を形成した。

（４）スパッタ法を用いて、ＣｄＳバッファ層の上に、Ａｌ：ＺｎＯ窓層（層厚：～４００ｎｍ）及び櫛形Ａｌ表面電極層（層厚：～０．６μｍ）をこの順で形成した。

（５）作製した太陽電池の有効受光面積は、約０．１６ｃｍ^{2}であった。

[0042] ［２．　試験方法］

［２．１　組成］

ＣＺＴＳ光吸収層の組成を蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）により測定した。得ら

れた組成からＣｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比（原子比）及びＺｎ／Ｓｎ比（原子比）を算出した。

［２．２　太陽電池特性］

作製された太陽電池を用いて、変換効率（E_{ff}）、開放端電圧（V_{OC}）、短絡電流密度（I_{SC}）、及び形状因子（Ｆ．Ｆ．）を評価した。

測定は、エアマス１．５（ＡＭ１．５）の疑似太陽光を太陽電池に当て、時間を置かずに測定を開始し、数秒の内に測定を完了した。

[0043] ［３．　結果］

Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比をｘ軸、Ｚｎ／Ｓｎ比をｙ軸として、各試料の変換効率（E_{ff}）、開放端電圧（V_{OC}）、短絡電流密度（I_{SC}）、及び形状因子（Ｆ．Ｆ．）をプロットした。図１、図２、図３及び図４に、それぞれ、Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比（ｘ値）及びＺｎ／Ｓｎ比（ｙ値）の異なる各試料の変換効率（E_{ff}）、開放端電圧（V_{OC}）、短絡電流密度（I_{SC}）、及び形状因子（Ｆ．Ｆ．）を示す。

変換効率（E_{ff}）、開放端電圧（V_{OC}）、短絡電流密度（I_{SC}）、及び形状因子（Ｆ．Ｆ．）には、次の（１）式の関係が成り立つ。

$$E_{ff} = V_{OC} \times I_{SC} \times F.F. \quad \cdots (1)$$

V_{OC}の良否の境界値を６００ｍＶ、I_{SC}の良否の境界値を１０ｍＡ／ｃｍ^2、Ｆ．Ｆ．の良否の境界値を０．６０、E_{ff}の良否の境界値は、４．０％とした。

[0044] 図１～図４より、E_{ff}、V_{OC}、I_{SC}、及びＦ．Ｆ．のいずれもが良否の境界値以上となるのは、硫化物の組成（ｘ、ｙ）が、

Ａ（０．７８、１．３２）、Ｂ（０．８６、１．３２）、Ｃ（０．８６、１．２８）、

Ｄ（０．９０、１．２３）、Ｅ（０．９０、１．１８）、Ｆ（０．７８、１．２８）、

の各点をＡ→Ｂ→Ｃ→Ｄ→Ｅ→Ｆ→Ａの順に結んだ各直線の上又はこれらの各直線で囲まれた領域の内部にあるときであることがわかる。

一般に、化合物半導体を光吸収層材料に利用した太陽電池では、有効受光

面積が小さいほど変換効率が高く測定でき、また、疑似太陽光を当ててから測定開始するまでの時間が長いほど（数十分程度）、変換効率が高く測定できることが知られている。上述した非特許文献１～３には、これらの条件が示されていない。

これに対し、本発明に係る組成物は、特定の有効受光面積において、極めて短時間の測定であっても、良好な特性が得られることがわかった。

[0045] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら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で種々の改変が可能である。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明に係る硫化物は、薄膜太陽電池、光導電セル、フォトダイオード、フォトトランジスタ、増感型太陽電池などの各種光電素子に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 以下の構成を備えた硫化物。

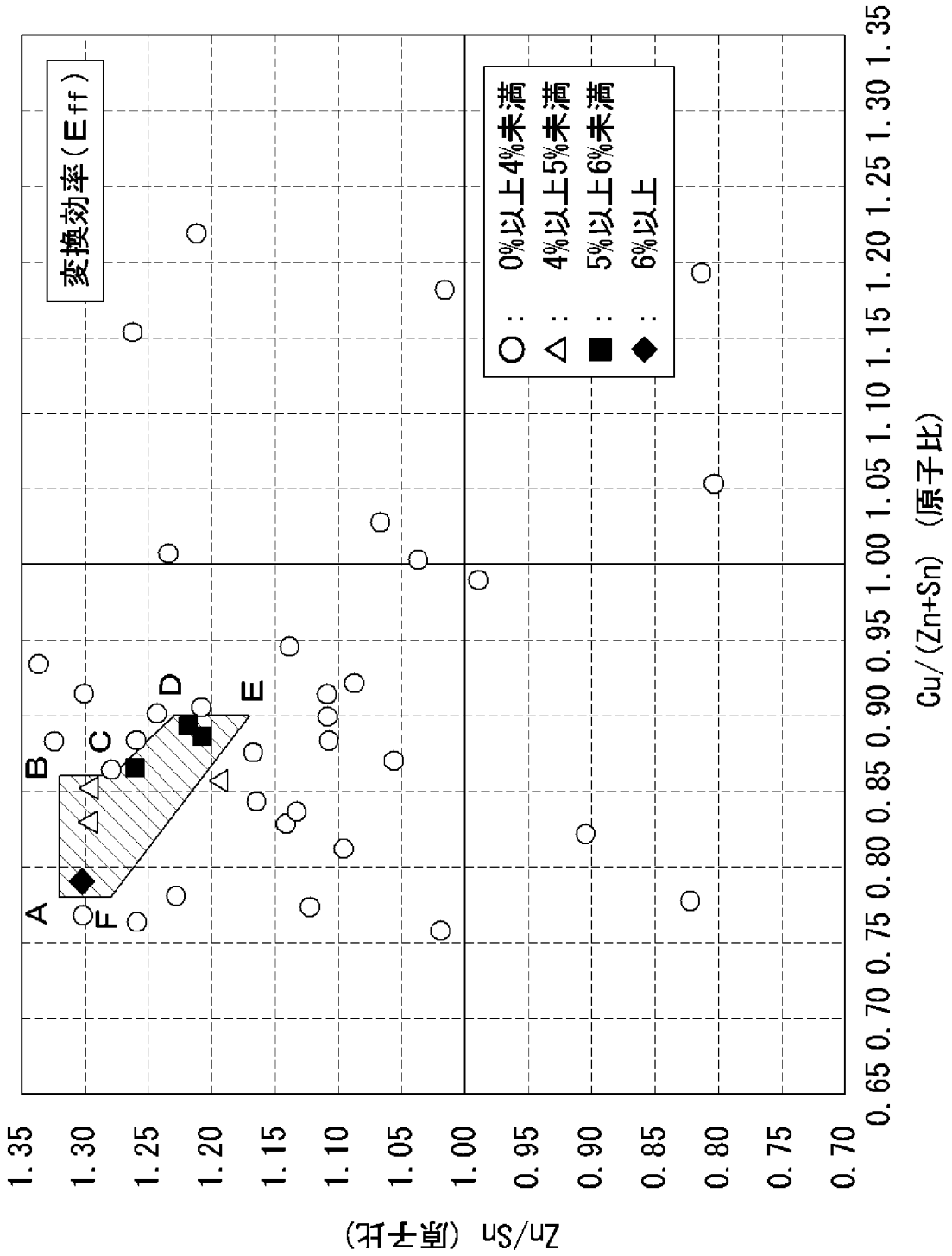
（１） 前記硫化物は、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＳｎを主成分とする。

（２） Ｃｕ／（Ｚｎ＋Ｓｎ）比及びＺｎ／Ｓｎ比（ともに原子比）をそれぞれｘ及びｙとし、組成を（ｘ、ｙ）の座標で表す場合において、

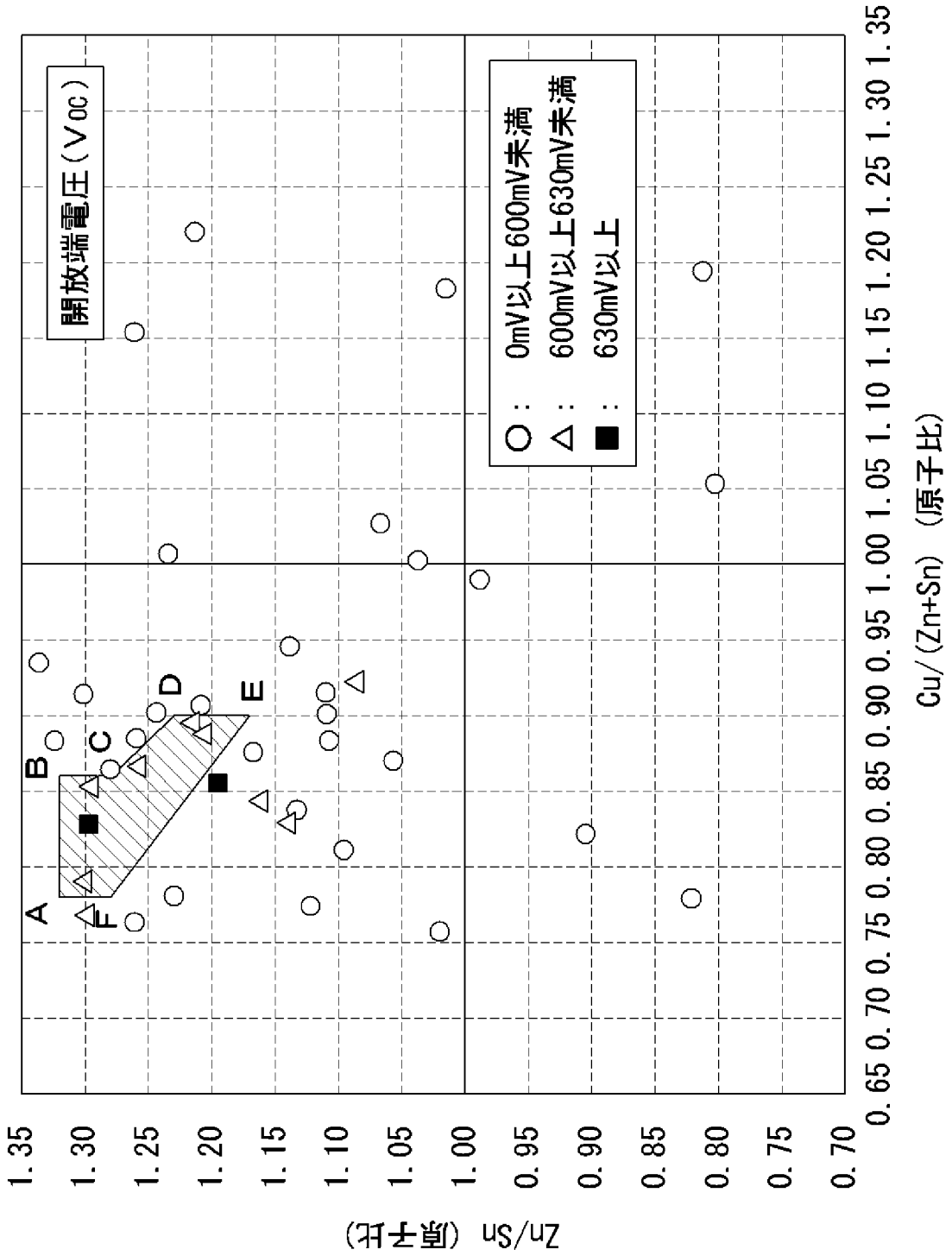
前記硫化物の組成（ｘ、ｙ）は、Ａ（０．７８、１．３２）、Ｂ（０．８６、１．３２）、Ｃ（０．８６、１．２８）、Ｄ（０．９０、１．２３）、Ｅ（０．９０、１．１８）、Ｆ（０．７８、１．２８）の各点をＡ→Ｂ→Ｃ→Ｄ→Ｅ→Ｆ→Ａの順に結んだ各直線の上又は前記各直線で囲まれた領域の内部にある。

[請求項2] 請求項１に記載の硫化物を用いた光電素子。

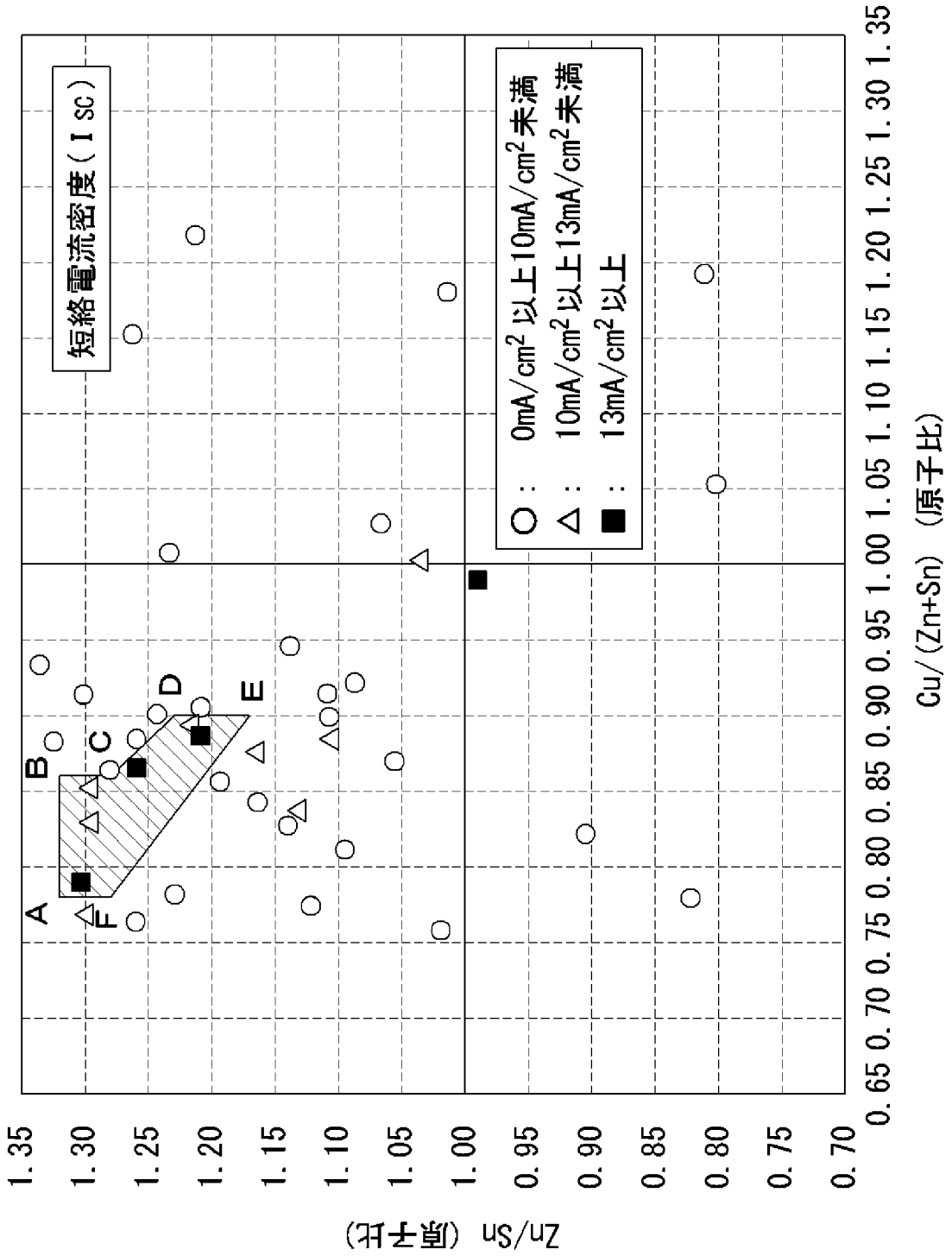
[図1]


変換効率（Eff）
○：0%以上4%未満
△：4%以上5%未満
■：5%以上6%未満
◆：6%以上
A
B
C
D
E
F
Zn/Sn （原子比）
Cu/(Zn+Sn) （原子比）
1.35
1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65

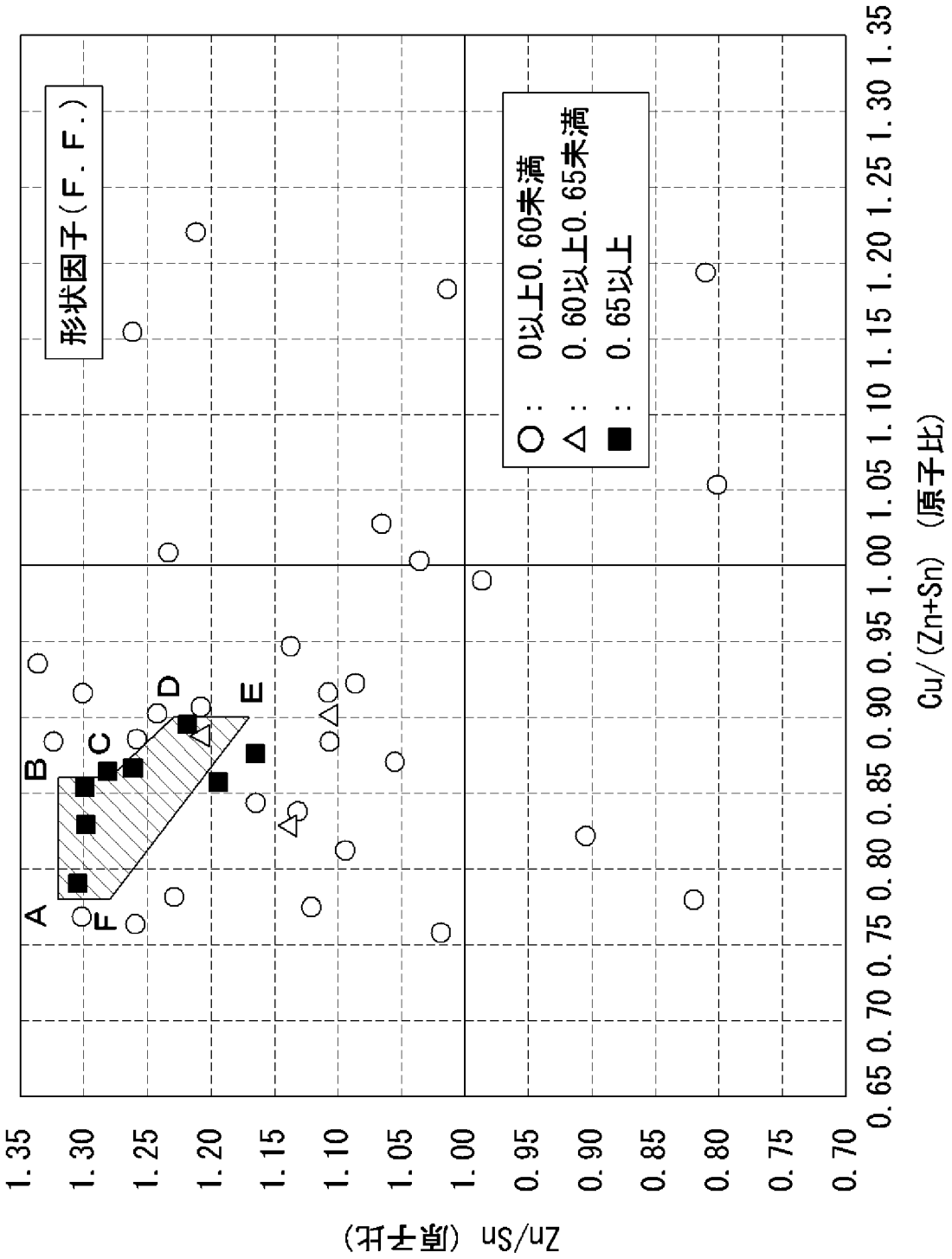
[図2]


開放端電圧(Voc)
○: 0mV以上600mV未満
△: 600mV以上630mV未満
■: 630mV以上
A
B
C
D
E
F
Zn/Sn (原子比)
Cu/(Zn+Sn) (原子比)
1.35
1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65

[図3]


短絡電流密度(Isc)
○: 0mA/cm2以上10mA/cm2未満
△: 10mA/cm2以上13mA/cm2未満
■: 13mA/cm2以上
A
B
C
D
E
F
Zn/Sn (原子比)
Cu/(Zn+Sn) (原子比)
1.35
1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65

[図4]


形状因子(F. F.)
○: 0以上0.60未満
△: 0.60以上0.65未満
■: 0.65以上
A
B
C
D
E
F
Zn/Sn (原子比)
Cu/(Zn+Sn) (原子比)
1.35
1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.70
0.75
0.80
0.85
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G19/00(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i, *H01M14/00*(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)
C01G1/00-99/00, H01L31/00-31/20, H01M14/00

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)
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.
X	Hironori KATAGIRI et al., "Preparation and evaluation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors", Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, Vol.49, p.407-414	1,2
A	Ryoichi KIMURA et al., "Doji Sputter Precursor o Mochiita CZTS Hakumaku Taiyo Denchi", IEICE Technical Report, 2005, vol.105, no.393, pages 7 to 12	1,2
A	JP 2009-026891 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 February 2009 (05.02.2009), (Family: none)	1,2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 March, 2010 (26.03.10)	06 April, 2010 (06.04.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052242

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 2007-269589 A (Nagaoka University of Technology), 18 October 2007 (18.10.2007), (Family: none)	1,2
A	JP 2007-018891 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), (Family: none)	1,2
A	WO 2007/134843 A2 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH), 29 November 2007 (29.11.2007), & JP 2009-537997 A & EP 2037006 A2	1,2
A	JP 2007-284309 A (Nihon Seiko Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), (Family: none)	1,2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５２２４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G19/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G1/00-99/00, H01L31/00-31/20, H01M14/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
X	Hironori KATAGIRI et al., "Preparation and evaluation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors", Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, Vol.49, p.407-414	1,2
A	木村亮一 他,「同時スパッタプリカーサを用いたCZTS薄膜太陽電池」, 電子情報通信学会技術研究報告, 2005, Vol.105, No.393, p.7-12	1,2

☑　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 ２６．０３．２０１０	国際調査報告の発送日 ０６．０４．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｇ　３８３６ 廣野　知子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 2009-026891 A (株式会社豊田中央研究所) 2009.02.05, (ファミリーなし)	1,2
A	JP 2007-269589 A (国立大学法人長岡技術科学大学) 2007.10.18, (ファミリーなし)	1,2
A	JP 2007-018891 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.01.25, (ファミリーなし)	1,2
A	WO 2007/134843 A2 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 2007.11.29, & JP 2009-537997 A & EP 2037006 A2	1,2
A	JP 2007-284309 A (日本精鉱株式会社) 2007.11.01, (ファミリーなし)	1,2