

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5260275号  
(P5260275)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04

E

請求項の数 15 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-502044 (P2008-502044)  
 (86) (22) 出願日 平成18年3月16日(2006.3.16)  
 (65) 公表番号 特表2008-537640 (P2008-537640A)  
 (43) 公表日 平成20年9月18日(2008.9.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/009534  
 (87) 国際公開番号 W02006/101986  
 (87) 国際公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)  
 審査請求日 平成21年3月13日(2009.3.13)  
 (31) 優先権主張番号 11/081,163  
 (32) 優先日 平成17年3月16日(2005.3.16)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 11/243,492  
 (32) 優先日 平成17年10月3日(2005.10.3)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 506150021  
 ナノソーラー インコーポレイテッド  
 NANOSOLAR, INC.  
 アメリカ合衆国 95138 カリフォル  
 ニア州 サン ノゼ ヘラー アベニュー  
 5521  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 ロビンソン、マシュー アール。  
 アメリカ合衆国 94303 カリフォル  
 ニア州 イースト パロ アルト デイジ  
 ー レーン 631

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グループ I B および I I I A の少なくとも一方の元素、および任意で少なくとも 1 つのグループ V I A の元素の粒子の分散剤を形成する工程と、

基板の上に層を形成するために、該基板に該分散剤をコーティングする工程と、

膜を形成するために、1 つ以上のステップによって該層を反応させる工程と

を含み、

前記分散剤中の前記粒子の少なくとも一部は元素ナノ粒子からなり、

前記粒子の分散剤は液体ガリウムの乳濁液を溶液中に生成することにより形成された複数のガリウムのナノ球体を含有する、化合物膜の形成方法。

【請求項 2】

前記グループ I I I A の粒子の少なくとも一部がナノ球体である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ガリウムが室温未満に急冷され、液体ガリウムの乳濁液から固体のガリウム粒子が形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記粒子の直径が 5 0 0 ナノメートル以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

1 つまたは複数の等級の前記粒子が、アルミニウム ( A l )、硫黄 ( S )、ナトリウム (

Na)、カリウム(K)、リチウム(Li)またはこれらの混合物のグループから選択される1つまたは複数の無機材料でドーピングされる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記層を適切な雰囲気中で反応させ、組成の範囲が0.01乃至1.0のCu/(In+Ga)および組成の範囲が0.01ないし1.0のGa/(In+Ga)を有する化合物膜を形成する工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記化合物層を形成するために、前記形成工程、付着工程および反応工程を2回以上繰返す工程を更に含み、少なくとも1回の繰返しにおいて、前記形成工程が、化合物膜内の前記IB、IIIAまたはVIAの元素の濃度が深さの関数として変化するように、前記IB、IIIAまたはVIAの元素ナノ粒子の相対濃度を变化させる、請求項1に記載の方法。

10

【請求項8】

前記基板が、ガラス、ソーダ石灰ガラス、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム箔、モリブデン、モリブデン箔、チタン、チタン箔、重合体、セラミック、金属プレート、金属化セラミック・プレート、金属化重合体プレート、金属化ガラス・プレートおよびこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1つの材料からなる、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記膜が、前記粒子の前記前駆体層と、前記前駆体層と接触する材料を含有したナトリウムの層とから形成される、請求項1または7に記載の方法。

20

【請求項10】

前記粒子が、Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-NaまたはCu-In-Ga-S-Naの材料のうちの少なくとも1つを含有している、請求項1または7に記載の方法。

【請求項11】

前記膜が、前記粒子の前駆体層と、有機対イオンを含有したナトリウム化合物または無機対イオンを含有したナトリウム化合物を含有したインクとから形成される、請求項1または7に記載の方法。

30

【請求項12】

前記膜が、前記粒子の前駆体層および該前駆体層に接触する材料を含有するナトリウムの層と、Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-NaまたはCu-In-Ga-S-Naの材料のうちの少なくとも1つを含有する粒子と、該粒子および有機対イオンを含有するナトリウム化合物または無機対イオンを含有するナトリウム化合物を含んだインクとの少なくともいずれか一つから形成される、請求項1または7に記載の方法。

40

【請求項13】

前記反応工程の後に、ナトリウムを含有した材料を前記膜に添加する工程をさらに含む、請求項1~12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記膜が、セレン、硫黄もしくはテルルまたはこれらの組合せあるいはブレンドのうちの少なくとも1つを含有している雰囲気中で反応させることにより形成される、請求項1~

50

13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

分散剤、界面活性剤、重合体、結合剤、交差結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、溶媒、充填剤、エキステンダ、シックニング剤、膜コンディショナ、酸化防止剤、流動剤、レベリング剤および腐食防止剤からなる群より選択される少なくとも1つの化学添加剤を添加する工程を更に含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノ粒子の形成に関し、より詳細には、階段状バンドギャップを有するI B - I I I A - V I A吸収体層を製造するためにナノ粒子インクを使用した光電池の形成に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、太陽光を電気に変換している。これらの電子デバイスは従来、光吸収半導体材料としてケイ素(Si)を比較的高価な製造工程に使用して製造されている。太陽電池を経済的により発展能力を持ったものにするために、C I ( G ) S ( S )とも呼ばれている銅 - インジウム - ガリウム - スルホ - セレニド、 $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ などの薄膜光吸収半導体材料を経済的に利用することができる太陽電池デバイス・アーキテクチャが開発されている。この等級の太陽電池は通常、電極層と接合パートナー層との間に挟まれた吸収体層を有している。電極層はMoであることがしばしばであり、一方、接合パートナーは、CdSまたはZnSであることがしばしばである。通常、接合パートナー層の上に酸化亜鉛(ZnO)などの透明導電性酸化物(TCO)が形成され、透明電極として使用されている。C I G Sをベースとする太陽電池は、19%を超える電力変換効率を有していることが立証されている。

【0003】

C I G Sをベースとする太陽電池を構築するための主な課題は、得られる電池を高度に有効なものにするためにC I G S層の成分が狭い化学量論比の範囲内でなければならないことである。しかしながら、従来の真空ベース付着工程を使用して、比較的により広い基板面積全体にわたって正確な化学量論組成を達成することは困難である。たとえば、複数の元素を含有した化合物および/または合金をスパッタリングまたは蒸着によって付着させることは困難である。これらの技法には、視線に限定され、かつエリア・ソースが限定されている付着手法が利用されており、表面力バレージが狭くなる傾向がある。視線軌道および限定されたエリア・ソースは、全3次元において元素が非一様に3次元分布する原因になり、かつ/または膜の厚さが広い面積にわたって非一様になることがある。これらの非一様性は、ナノ・メゾおよび/または巨視的なスケールで生じることがある。また、このような非一様性によって吸収体層の局部化学量論比が変化し、完成したデバイスの潜在電力変換効率が低下する。

【0004】

スパッタリングおよび蒸着などの真空ベース付着技法に代わる代替手法が開発されている。詳細には、従来の真空付着太陽電池の代替として、半導体印刷技術を使用してフレキシブル基板に太陽電池を製造することにより、優れた費用有効性が提供される。たとえば、ティー アリタ(T. Arita)およびその協力者[第20回IEEE PV Specialists Conference、1988年、650ページ]は、純粋なCu、InおよびSe粉末を1:1:2の組成比率で混合し、かつ製粉するステップ、スクリーン印刷が可能なペーストを形成するステップ、基板にペーストをスクリーン印刷するステップ、および化合物層を形成するためにこの膜を焼結させるステップを含むスクリーン印刷技法について述べている。彼らは、元素Cu、InおよびSe粉末で開始したが、製粉ステップの後に、ペーストに $CuInSe_2$ 相を加えたことを報告している。しかしながら、焼結層を使用して製造された太陽電池は、これらの吸収体の構造的および電子的

10

20

30

40

50

な品質が劣っていたため、極めて効率の悪いものであった。

【0005】

また、エーベルベットら (A. Vervaeet et al.) によって、薄膜に付着したスクリーン印刷  $\text{CuInSe}_2$  が報告されている [第9回 European Communities PV Solar Energy Conference、1989年、480ページ]。その報告によれば、スクリーン印刷が可能なペーストを準備するために、 $\text{Se}$  粉末とともに  $\text{CuInSe}_2$  粉末が使用されている。スクリーン印刷によって形成された層は高温で焼結されている。この手法の困難性は、稠密  $\text{CuInSe}_2$  膜の形成に適したフラクシング剤を見出すことであった。この方法で製造された太陽電池も、同じく変換効率の悪いものであった。

10

【0006】

ビーエムベイスルら (B. M. Basol et al.) に発行された米国特許第5,985,691号明細書に、グループIB-III A-VIAの化合物膜を形成するための他の粒子ベース方法が記述されている。記述されている方法には、ソース材料を準備するステップ、前駆体を形成するためにソース材料をベースに付着させるステップ、および膜を形成するために前駆体を加熱するステップが含まれている。記載されている方法によれば、ソース材料には、少なくとも1つのグループIB-III Aの相を有する粒子を含有するグループIB-III Aが含まれており、グループIB-III Aの成分が、約50モル百分率を超えるグループIBの元素、および約50モル百分率を超えるグループIII Aの元素をソース材料に提供している。粉末は、その粒子サイズを小さくするために製粉された後、前駆体層の形態で基板に付着されるインクを準備するために使用される。この前駆体層は、次に、グループVIAの蒸気を含む、高められた温度の雰囲気に出露され、膜が化合物に変換される。この技法を使用して付着された前駆体膜は多孔性であり、ジーノースワージーら (G. Norworthy et al.) が報告している [Solar Energy Materials and Solar Cells、2000年、第60巻、127ページ]、微粒子領域を備えた多孔性  $\text{CuInSe}_2$  層をもたらしている。多孔性太陽電池吸収体は、デバイス内の内部表面積が広いことから不安定なデバイスをもたらし、また微粒子が太陽電池の変換効率を制限している。この方法のもう1つの重大な限界は、ガリウムを材料に有効に組み込むことができないことであった。ガリウムが適切に分布したCIS膜は、半導体材料のバンドギャップを潜在的に広くするように作用し、それにより太陽電池の開放電圧が高くなり、また(Mo)電極へのCIGS層の粘着が促進され、キャリアの収集を改善することができる背面電界が設けられる。ガリウムが存在しない場合、太陽電池の潜在電力変換効率が低下する。実際には、ガリウム酸化物粒子を製造することは容易であるが、比較的高い温度においても、ガリウム酸化物を還元することは極めて困難であり、また、ガリウム酸化物を還元しない場合、最終的な膜のガリウムのための前駆体材料としてガリウム酸化物を有効に使用することはできない。したがって、ベイスルら (Basol et al.) の手法を使用して製造された太陽電池は、安定性の欠乏に加えて、次善の最適電力変換効率を有していた。

20

30

【0007】

エバースパッチャー (Eberspacher) およびポールズ (Pauls) は、米国特許第6,821,559号明細書の中で、少なくとも1つの金属酸化物を含有したサブミクロン多重金属粒子および多相混合金属粒子などの微細粒子の形態の相安定化前駆体を製造するための方法を記述している。レーザ熱分解、大気アーク蒸着、溶液析出、化学気相反応、エーロゾル熱分解、蒸気凝縮およびレーザ・アブレーションを始めとする一連の方法を使用した粒子材料の準備が記述されている。詳細には、エーロゾル熱分解を使用して、実質的に固体球面微粒子として形成された金属酸化物を含有した混合金属粒子が合成されている。次に、加圧ガス・ノズルを使用した空気圧噴霧、オリフィスを介して吐出された加圧スラリーを使用した水圧噴霧、および急速振動霧化表面を使用した超音波噴霧などのスラリー噴霧方法を始めとする様々な技法のうちの任意の技法を使用して、これらの微粒前駆体材料が面積の広い基板に薄い層で付着されている。この方法で形成された薄

40

50

膜吸収体層からなる太陽電池デバイスの欠点は、得られるデバイス性能の再現性が乏しいことであり、また、吸収体層の形態が多孔性であることから、デバイスの安定性に欠ける結果になる傾向にあることであった。

【0008】

バレント ベイソル (Bulent Basol) は、米国特許出願公開第20040219730号明細書の中で、1つの固溶体の粒子を有する、総合組成が制御された粉末材料を形成するステップを含む、化合物膜を形成する方法を記述している。基板の上に層を形成するために、基板に粉末材料が付着され、この層が少なくとも1つの適切な雰囲気中で反応して化合物が形成される。この方法の好ましい実施形態の一つによれば、化合物膜は、組成範囲が0.7~1.0のCu/(In+Ga)および組成範囲が0.05~0.3のGa/(In+Ga)を有している。固溶体の相空間によって利用できるようになった工程窓が改善されていることから、固溶体からなる微粒子を使用することにより、薄膜付着の再現性および総合歩留りならびに太陽電池製造工程を改善することができる。

【0009】

固溶体手法を使用することにより、ガリウムを非酸化物の形態で金属分散剤に組み込むことができるが、最大約18相対原子百分率までである(サブ라마ニアン、ピーアール (Subramanian, P. R.) およびローリン、ディーイー (Laughlin, D. E.) の、マサルスキー、ティービー (Massalski, T. B.) によって出版されたBinary Alloy Phase Diagrams、第2版(1990年、ASM international, Materials Park, OH、1410~1412ページ)、およびハンセン、エム (Hansen, M.) のConstitution of Binary Alloys(1958年、第2版、マグローヒル (McGraw Hill)、582~584ページ)による)。固溶体(Cu+GaまたはIn+Gaのいずれかを含有している)を介して達成することができる範囲を超えて追加Gaを組み込む手段が欠乏していることから、この方法によって構築されたデバイスは、その潜在的な性能が制限されている。詳細には、光吸収膜に存在する追加ガリウムが、半導体材料のバンドギャップを広くする働きと、太陽電池の開放電圧を高くする働きとの両方に作用することになるため、光吸収薄膜に追加ガリウムが欠乏すると、この方法によって生成される太陽電池の潜在的な電力変換効率が低下することになる。効率的なCIGS太陽電池は、最大40相対原子百分率のガリウム比率を達成することによって得られる。また、固溶体金属微粒子ではなく、元素金属ナノ粒子を直接使用する方が、元素を個々に最適化することができ、また、それらを単体の形態でより容易に利用することができる点でより単純である。しかしながら、一部にはガリウムがほぼ室温で溶融し、したがって粉末の形態のナノ粒子(このナノ粒子は、他の元素を使用して広く実施されているように、次に、溶液中に分散されることになる)を生成するための一般的な技法としてはそれ自体が適していないため、従来技術では、半導体アプリケーションのために十分であり、かつ適切なガリウムナノ粒子粉末を生成するための技法は知られていない。したがって、CIGS太陽電池のCIG前駆体の印刷に使用される金属分散剤にガリウムを直接組み込むことは不可能であった(あるいはガリウムを高い比率で組み込むことは不可能であった)。

【0010】

ロビンソン (Robinson) およびロシュハイゼン (Roscheisen) は、本発明の譲受人に譲渡された同時係属先行米国特許出願第11/081,163号明細書の中で、最近開発された、所望する任意の量のガリウムを光起電力デバイスに化合物膜を形成するために使用されるナノ粒子混合物に組み込む技法を記述している。この手法によれば、分散剤を形成するために、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素から構成された元素ナノ粒子の混合物がガリウムのナノ球体の懸濁液と結合される。基板の上に層を形成するために、分散剤を基板に付着させることができる。次にこの層を適切な雰囲気中で反応させることにより、光起電力デバイスの光吸収層として使用可能な化合物膜を形成することができる。しかしながら、この手法では、故意に階段化されたバンドギャ

10

20

30

40

50

ップが存在しない化合物膜が形成されることになる。

【0011】

CIGS吸収体層の成分の相対濃度を变化させることには多くの利点があるため、CIGS吸収体層の組成を深さの関数として变化させることによってCIGS吸収体層のバンドギャップを階段状にすることが大いに望ましい。これらの利点には、(1)開放電圧が改善される、(2)短絡電流密度が改善される、(3)吸収体層の光電子品質が改善される、などがある。これらおよび他の利点についての詳細な説明に関しては、本願に援用されるオーレ・ランドベルグ(Olle Lundberg)の「Band Gap Profiling and High Speed Deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for Thin Film Solar Cells」, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations From the Faculty of Science and Technology 903 (Acta Universitatis, Uppsala, Sweden, 2003年)を参照されたい。

10

【0012】

詳細には、吸収体層の背面に存在するより高濃度のGaは、キャリア・リフレクタとしても作用することができ、吸収体層の前面の接合部に向けてキャリアを導く。また、CIGS電池の後方コンタクト部分またはその近傍(たとえばMo界面の近傍)に付着したより大量のGaには、後方コンタクト領域の近傍にGaが存在すると、より小さい粒子を形成することによってデバイスの機能を改善する傾向がある。より小さいこれらの粒子は、それらに対する機械的な応力がより小さいため、電池の機械的な安定性が改善される。

20

【0013】

また、CIGS吸収体層の中央部分の比較的高レベルのGaには、CuGaSe<sub>2</sub>粒子の形状が小さいため、デバイスの機能に対してそれほど影響しない傾向がある。これらの微粒子には、高欠陥密度を有する傾向があり、吸収体層の電荷再結合のためのサイトとして作用することができる。

【0014】

最後に、CIGS電池の前方コンタクト部分またはその近傍(たとえばTCO層の近傍)に付着した大量のGaは、2つの方法、つまり(1)前方コンタクトの近傍のバンドギャップをより広くすることによって(たとえば約1.35 eV)、電池の電圧を存在し得る他の電圧値より相対的に大きい値に設定し、それにより他の可能な吸収量より多くの光子の吸収を可能にし、延いては光を取り込む効率をさらに高くし、かつ(2)このようなより高い電圧をより小さい電流に結びつけ、それによりI<sup>2</sup>R損失をより少なくすることによってデバイス機能の改善を促進する。

30

【0015】

従来技術では、階段状の濃度プロファイルを備えた階段状バンドギャップ・デバイスは、真空中での元素源および/または合金源からの共蒸着を使用して準備されており、これまでのところ、最良の性能を発揮するCIGS太陽電池をもたらしている。たとえば、国立再生可能エネルギー研究所(National Renewable Energy Laboratory)のラマナサン(Ramanathan)およびその協力者は、この手法を使用した、変換効率が19.2%、フィル・ファクタが78.12%、J<sub>sc</sub>=35.71 mA/cm<sup>2</sup>で、開放電圧が0.69 Vの電池を示している(ケー・ラマナサンら(K. Ramanathan et al.)の「Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells」(Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 第11巻、2003年、225~230ページ)を参照されたい)。しかしながら、このデバイスは、比較的小さい基板に形成されたもので、また、化合物膜は、比較的に長い時間をかけて形成されている。この製造方法は、太陽電池を大量生産するための有効な手法提供していない。

40

【0016】

50

また、上で説明したように、それらに限定されないが、(a) 製造コストが比較的高い、(b) 付着した化合物膜の空間的および化学的一様性が比較的に乏しい、および(c) スループットが比較的小さく、大量生産のための潜在能力を制限しているなどの、CIGS 吸収体層のための蒸着技法または他の真空ベース付着技法に関連するいくつかの課題および欠点が存在している。さらに、バンドギャップが階段状の吸収体層を、蒸着源を使用して生成するためには、構築中の吸収体層の相対組成を評価するための比較的高価な実時間監視システムが必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

10

したがって、当分野には、ガリウムを含有するナノ粒子CIGS前駆体材料からなる材料を形成する方法であって、薄膜CIGS太陽電池の吸収体層を形成するために、前駆体材料を広い基板面積全体に、再現可能に、一様に、かつ密に印刷することができ、また、吸収体層が階段状バンドギャップを有する方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0018】

従来技術に関連する欠点は、CIGS前駆体材料の金属分散剤の合成を対象とした本発明の実施形態によって克服される。一実施形態によれば、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素から構成された、総成分が制御された元素ナノ粒子の混合物から化合物膜を形成することができ、ナノ粒子の混合物とガリウムのナノ球体の懸濁液が結合される。

20

【0019】

本発明の一実施形態では、グループIBおよび/またはIIIAの元素および任意で少なくとも1つのグループVIAの元素の粒子の分散剤を形成するステップを含む方法が提供される。この方法は、基板の上に層を形成するために、基板に分散剤をコーティングするステップと、膜を形成するために、適切な雰囲気中で層を反応させるステップとを含むことができる。粒子の少なくとも一部はナノ球体の懸濁液の形態であることを理解されたい。粒子の少なくとも一部はナノ粒子からなってもよい。粒子の少なくとも一部は、任意で元素ナノ粒子からなってもよい。膜は、半導体膜からなってもよい。膜は、光起電力デバイスの吸収体層としての使用に適した膜からなってもよい。

30

【0020】

本発明の一実施形態では、化合物膜を形成するための方法が提供される。この方法には、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素の元素ナノ粒子の分散剤を形成するステップが含まれており、任意で、IIIAの元素としてガリウムがナノ球体の懸濁液の形態で組み込まれる。基板の上に層を形成するために、基板に分散剤が付着される。適切な雰囲気中で層が反応して化合物膜が形成される。任意で、液体ガリウムの乳濁液を溶液中に生成することにより、ガリウムのナノ球体の懸濁液を形成することができる。ガリウムは、室温未満に急冷されることができる。分散剤は固体粒子であってもよい。この方法はさらに、攪拌、急冷、超音波処理および/または分散剤および/または乳化剤の添加によって、溶液中への液体ガリウムの分散を維持または促進するステップを含むことができる。IBグループの元素の元素ナノ粒子は銅を含有することができる。IIIAグループの元素の元素ナノ粒子はインジウムを含有することができる。VIAグループの元素の元素ナノ粒子はセレンを含有することができる。1つまたは複数の元素粒子の混合物は、アルミニウム、テルルまたは硫黄を含有することができる。適切な雰囲気は、セレン、硫黄もしくはテルルまたはこれらの組合せあるいはブレンドを含有することができる。ナノ粒子は、約500ナノメートル以下の直径を有することができる。他の実施形態では、ナノ粒子は、約100ナノメートル以下の直径を有することができる。さらに他の実施形態では、ナノ粒子は、約50ナノメートル以下の直径を有することができる。形成は、1つまたは複数の化学添加剤を添加するステップを含むことができる。1つまたは複数の化学添加剤は、分散剤、界面活性剤、重合体、結合剤、交差結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、

40

50

溶媒、充填剤、エキステンダ、シックニング剤、膜コンディショナ、酸化防止剤、流動剤、レベリング剤および／または腐食防止剤のグループから選択されることができる。

【0021】

本発明の他の実施形態では、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素の元素ナノ粒子を含有する分散剤からなる物質の組成が提供される。物質の組成には、それには限定されないが、ガリウムなどの材料のナノ球体の懸濁液を組み込むことができる。ガリウムは、室温未満に急冷されることができる。分散剤は固体粒子であってもよい。1つまたは複数の等級のナノ粒子が1つまたは複数の無機材料でドーピングされる。無機材料は、アルミニウム(Al)、硫黄(S)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、リチウム(Li)またはこれらの混合物のグループから選択されることができる。

10

【0022】

本発明のさらに他の実施形態では、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素の元素ナノ粒子の分散剤を形成するステップを含む方法によって製造される太陽電池の製造に使用するための半導体化合物膜が開示される。IIIAの元素としてガリウムをナノ球体の懸濁液の形態で組み込むことができる。基板の上に層を形成するために、基板に分散剤を付着させることができる。適切な雰囲気中で層を反応させることによって化合物膜を形成することができる。液体ガリウムの乳濁液を溶液中に生成することにより、ガリウムのナノ球体の懸濁液を形成することができる。ガリウムのナノ球体は、室温未満に急冷されることによって形成されることができる。ガリウムは固体粒子であってもよい。化合物膜は、攪拌、急冷、超音波処理および／または分散剤および／または乳化剤の添加によって、溶液中への液体ガリウムの分散を維持または促進することによって形成されることができる。IBグループの元素の元素ナノ粒子は銅を含有することができる。IIIAグループの元素の元素ナノ粒子はインジウムを含有することができる。VIAグループの元素の元素ナノ粒子はセレンを含有することができる。1つまたは複数の元素粒子の混合物は、アルミニウム、テルルまたは硫黄を含有することができる。適切な雰囲気は、セレン、硫黄もしくはテルルまたはこれらの組合せあるいはブレンドを含有することができる。任意で、ナノ粒子は約500ナノメートル以下の直径を有している。他の実施形態では、ナノ粒子は約100ナノメートル以下の直径を有している。さらに他の実施形態では、ナノ粒子は約50ナノメートル以下の直径を有している。本発明とともに使用される形成は、1つまたは複数の化学添加剤の添加を含むことができる。1つまたは複数の化学添加剤は、分散剤、界面活性剤、重合体、結合剤、交差結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、溶媒、充填剤、エキステンダ、シックニング剤、膜コンディショナ、酸化防止剤、流動剤、レベリング剤、腐食防止剤および／またはこれらの混合物のグループから選択されることができる。

20

30

【0023】

本発明のさらに他の実施形態では、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素の元素ナノ粒子の分散剤を形成するステップを含む方法によって半導体膜を製造することができる。IIIAの元素としてガリウムをナノ球体の懸濁液の形態で組み込むことができる。基板の上に層を形成するために、基板に分散剤を付着させることができる。適切な雰囲気中で層を反応させることによって化合物膜を形成することができ、化合物膜は、組成の範囲が約0.01ないし約1.0のCu/(In+Ga)および組成の範囲が約0.01ないし約1.0のGa/(In+Ga)を有している。

40

【0024】

また、本発明には、グループIB、IIIAおよびVIAの元素を含有した光吸収層を有する光起電力デバイスが含まれている。光吸収層は、上で説明した方法のうちの任意の方法によって基板に付着した化合物膜から形成される。

【0025】

本発明の一実施形態では、光起電力デバイスの活性層のための化合物膜を形成する方法が提供される。この方法には、第1の工程を使用して、活性層の第1の成分を含有した第1の副層を基板の上に形成するステップが含まれている。この方法には、第2の工程を使

50

用して、活性層の第2の成分を含有した第2の副層を形成するステップが含まれており、この第2の成分は、第1の成分とは異なる化学組成を有している。また、第1の副層は、第2の副層と基板の間に配置されている。第1および/または第2の成分には粒子が含まれている。また、この方法は、活性層の1つまたは複数の追加成分を含有した1つまたは複数の追加副層を形成するステップを含むことができる。

#### 【0026】

上記の方法のための粒子は、ナノ粒子および/またはナノ球体を含有することができることを理解されたい。この方法の第1および/または第2の工程は、印刷工程であってもよい。この方法は、さらに、気相蒸着技法を使用して1つまたは複数の追加副層を付着させるステップを含むことができる。気相蒸着技法は、ALD、蒸着、スパッタリング、CVD、PVD、電気めっきなどのグループから選択されることができる。第1および第2の副層の第1および第2の成分の化学組成を異なる化学組成にすることにより、階段状バンドギャップを備えた活性層を設けることができる。第1および/または第2の成分は、グループIBおよび/またはグループIIIAの元素を含有することができる。この方法はさらに、グループVIAの元素を第1および/または第2の成分に組み込むステップを含むことができる。第1および/または第2の副層を形成するステップは、少なくとも1つの金属酸化物を含有する微細粒子の形態の1つまたは複数の相安定化前駆体を製造するステップ、および還元雰囲気中で金属酸化物を還元するステップを含むことができる。この方法は、第1および/または第2の副層を形成するステップを含むことができ、この第1および/または第2の副層を形成するステップには、金属を含有した化合物としてCuおよびInおよび/またはGaを含有した溶液を準備することにより、直径の平均が約1ミクロン未満である単相混合金属酸化物粒子を製造するステップ、溶液の小滴を形成するステップ、および小滴の含有物を熱分解させ、単相銅-インジウム酸化物、銅-ガリウム酸化物または銅-インジウム-ガリウム酸化物の粒子を形成するために、酸化雰囲気中で小滴を加熱するステップが含まれている。第1および/または第2の副層を形成するステップは、ソース材料を準備するステップ、前駆体を形成するためにソース材料を基板に付着させるステップ、および膜を形成するために前駆体を加熱するステップを含むことができる。ソース材料には、少なくとも1つのグループIB-IIIAの相を有する粒子を含有するグループIB-IIIAが含まれており、グループIB-IIIAの成分が、約50モル百分率を超えるグループIBの元素、および約50モル百分率を超えるグループIIIAの元素をソース材料に提供している。

#### 【0027】

第1および/または第2の副層を形成するステップは、任意で、1つの固溶体の粒子を有する、総合組成が制御された微小粉末材料を形成するステップ、第1または第2の副層を形成するために微小粉末材料を付着させるステップ、および第1または第2の成分を形成するために、少なくとも1つの適切な雰囲気中で反応させるステップを含むことができる。第1および/または第2の副層を形成するステップには、グループIB、IIIAおよび任意でVIAの元素を含有した液体インクを形成するステップ、液体の膜を基板の上に広げるステップ、および第1または第2の副層を形成するために膜を焼きなますステップが含まれている。液体インクを形成するステップは、グループIBの元素を含有した非酸化物量子ナノ粒子を形成するステップ、グループIIIAの元素を含有した非酸化物量子ナノ粒子を形成するステップ、任意でグループVIAの元素を含有した非酸化物量子ナノ粒子を形成するステップ、グループIB、IIIAおよび任意でVIAからの非酸化物量子ナノ粒子を混合するステップであって、非酸化物量子ナノ粒子の粒子サイズが、直径が約0.1nmと約10nmの間の望ましい範囲内にあり、個々の元素に対して、その非酸化物量子ナノ粒子の集団の大半のサイズが、平均粒子サイズの上下約40%以内の範囲であるか、あるいは平均粒子サイズが約5ナノメートル未満である場合は、その平均粒子サイズの上下約2ナノメートル以内であるステップと、インクとして作用する液体を形成するために非酸化物ナノ粒子を混合するステップを含むことができる。

#### 【0028】

本発明の他の実施形態では、液体インクを形成するステップは、グループ I B からナノ粒子を形成するステップ、グループ I B からのナノ粒子とグループ I I I A の元素とを混合するステップであって、グループ I I I A の元素が溶融形態であり、グループ I B からのナノ粒子が、直径が約 0.1 nm と約 500 nm の間である望ましい粒子サイズの範囲内にある粒子を含有し、ナノ粒子の集団の大半のサイズが、平均粒子サイズの上下約 40 % 以内の範囲であるか、あるいは平均粒子サイズが約 5 ナノメートル未満である場合は、その平均粒子サイズの上下約 2 ナノメートル以内であるステップと、インクとして作用する液体を形成するために、ナノ粒子と溶融した元素とを混合するステップを含むことができる。液体インクを形成するステップには、任意で、グループ I B、I I I A および任意で V I A の元素を含有したナノ粒子を形成するステップであって、粒子の粒子サイズが、直径が約 0.1 nm と約 500 nm の間の望ましい粒子サイズの範囲内にあり、ナノ粒子の集団の大半のサイズが、平均粒子サイズの上下約 40 % 以内の範囲であるか、あるいは平均粒子サイズが約 5 ナノメートル未満である場合は、その平均粒子サイズの上下約 2 ナノメートル以内であるステップ、およびインクとして作用する液体を形成するためにナノ粒子を混合するステップが含まれている。第 1 または第 2 の副層を形成するステップは、グループ I I I A の 1 つまたは複数の金属と、グループ I B の元素を含有した金属ナノ粒子の溶融混合物を形成するステップ、および溶融混合物から形成された膜を使用して基板をコーティングするステップを含むことができる。第 1 または第 2 の副層を形成するステップは、任意で、グループ I B および / または I I I A の 1 つまたは複数の元素を含有したコアナノ粒子を得るステップ、およびグループ I B、I I I A の金属あるいはグループ V I A の元素の 1 つまたは複数の層を使用して、結果として得られるナノ粒子がコーティングされた膜が所望の化学量論比の元素を有するように制御された方法でコアナノ粒子をコーティングするステップを含むことができる。第 1 または第 2 の副層を形成するステップはさらに、ナノ粒子を含有したインク、ペーストまたはペイントを形成するステップ、基板上にインク、ペーストまたはペイントの薄膜を形成するステップ、および薄膜を焼きなますステップを含むことができる。一実施形態では、基板はアルミニウム箔の基板であってもよい。この方法は、第 1 および / または第 2 の副層および / または基板を、周囲温度から約 200 と約 600 の間のプラトー温度範囲まで急激に加熱するステップと、第 1 および / または第 2 の副層および / または基板を、約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、プラトー温度範囲に維持するステップと、第 1 および / または第 2 の副層および / または基板の温度を低くするステップとを含むことができる。この方法は、任意で、基板、第 1 の副層または第 2 の副層へのグループ I B の元素および / またはグループ I I I A の元素および / またはグループ V I A の元素の原子層成長を実行するステップを含むことができる。

#### 【0029】

第 1 および / または第 2 の副層を形成するステップは、I B および I I I A の元素ナノ粒子の分散剤を形成するステップであって、グループ I I I A の元素がナノ球体の懸濁液の形態で分散剤に組み込まれるステップ、基板の上に膜を形成するために、基板に分散剤を付着させるステップ、および適切な雰囲気中で膜を反応させるステップを含むことができることを理解されたい。この方法はさらに、化合物膜を形成するために、形成ステップ、付着ステップおよび反応ステップを複数回にわたって繰返し反復するステップを含むことができる。少なくとも 1 回繰返す場合、形成ステップは、化合物膜内の I B、I I I A または V I A の元素の濃度が深さの関数として変化するように、I B、I I I A または V I A の元素ナノ粒子の相対濃度を変化させるステップを含むことができる。この方法は、任意で、形成ステップ、付着ステップおよび反応ステップを繰返し反復するステップを含むことができ、それにより、グループ I I I A の元素の濃度が化合物膜の前方領域および後方領域ならびにそれらの近傍で比較的より高くなり、また、化合物膜の中央領域で比較的より低くなり、したがってグループ I I I A の 1 つまたは複数の元素の濃度のプロファイルが、化合物膜内の深さを関数とした「鞍」の形になる。この方法は、ガリウムおよび / またはインジウムを含有したグループ I I I A の元素ナノ粒子を使用することができる

。この方法は、形成ステップ、付着ステップおよび反応ステップを繰返し反復するステップを含むことができ、それによりガリウムの濃度が後方領域またはその近傍で比較的高くなる。

#### 【0030】

ガリウムの濃度を、中央領域で比較的小さくすることができる。グループIBの元素は銅(Cu)であってもよい。グループIIIAの元素ナノ粒子はガリウムを含有することができる。グループIIIAの元素ナノ粒子はインジウムを含有することができる。グループIIIAの元素ナノ粒子はアルミニウムを含有することができる。グループIBの元素ナノ粒子は銅を含有することができる。この方法は、グループVIAの元素材料を化合物膜に組み込むステップを含むことができる。グループVIAの元素材料は、化合物膜に組み込むことができ、焼きなましステップとともに、化合物膜をグループVIAの元素材料を含有した蒸気および/またはガスに露出するステップが含まれている。グループVIAの元素材料を化合物膜に組み込むステップは、分散剤を形成するステップであり、VIAグループの元素を含有したナノ粒子を使用することができる。グループVIAの元素材料はセレンを含有することができる。グループVIAの元素材料は硫黄を含有することができる。グループVIAの元素材料はテルルを含有している。化合物膜は銅とガリウムとの合金を含有することができ、銅に対するガリウムの比率は、化合物膜内の深さの関数として変化する。化合物膜は銅とインジウムとの合金を含有することができ、銅に対するインジウムの比率は、化合物膜内の深さの関数として変化する。

#### 【0031】

本発明の一実施形態では、基板はフレキシブル基板であってもよく、第1および/または第2の副層を印刷するステップには、フレキシブル基板に対するロール・ツー・ロール製造ステップの使用が含まれている。本発明は、光吸収層を有する光起電力デバイスからなってもよく、光吸収層は、前述の方法のうちの任意の方法を使用して形成される化合物膜である。光吸収層は、グループIB、IIIAおよびVIAの元素を含有することができる。光吸収層内のIB、IIIAまたはVIAの元素の濃度は、深さの関数として変化する。光吸収層は、ベース電極と透明電極との間に配置されることができる。光起電力デバイスは、活性層と透明電極との間に接合パートナー層を備えることができる。接合パートナー層は、硫化カドミウム(CdS)、硫化亜鉛(ZnS)もしくはセレン化亜鉛(ZnS)、またはこれらのうちの複数の材料のいくつかの組合せを含有することができる。接合パートナー層は、有機n型重合体または微小分子を含有することができる。ベース電極は、接合パートナー層の近くにモリブデンの層を備えることができる。透明電極は、透明な導電性酸化物の層を備えることができる。透明な導電性酸化物は、インジウム・スズ酸化物、フッ化インジウム・スズ酸化物、酸化亜鉛またはアルミニウム・ドープ酸化亜鉛、関連する材料またはこれらの混合物のうちの少なくとも1つを含有することができる。

#### 【0032】

本発明の他の実施形態では、化合物膜を形成するための方法が提供される。この方法には、IBおよびIIIAの元素ナノ粒子の分散剤を形成するステップが含まれており、グループIIIAの元素がナノ球体の懸濁液の形態で分散剤に組み込まれる。この方法は、基板の上に層を形成するために、分散剤を基板に付着させるステップと、層を適切な雰囲気中で反応させるステップとを含むことができる。この方法はさらに、化合物膜を形成するために、形成ステップ、付着ステップおよび反応ステップを複数回にわたって繰返し反復するステップを含むことができ、少なくとも1回繰返し返す場合、形成ステップには、化合物膜内のIB、IIIAまたはVIAの元素の濃度が深さの関数として変化するようIB、IIIAまたはVIAの元素ナノ粒子の相対濃度を変化させるステップが含まれる。

#### 【0033】

任意で、上記方法のための基板には、剛直な基板を使用することも可能である。他の実施形態では、基板はフレキシブル基板である。基板は、ガラス、ソーダ石灰ガラス、鋼、

ステンレス鋼、アルミニウム、重合体、セラミック、金属プレート、金属化セラミック・プレート、金属化重合体プレート、金属化ガラス・プレートおよびこれらの混合物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料からなっている。膜は、粒子の前駆体層と、前駆体層と接触する材料を含有したナトリウムの層とから形成されることができる。使用される粒子は、ナトリウムを含有することができる。任意で、粒子は、約1原子%以下のナトリウムを含有している。粒子は、Cu - Na、In - Na、Ga - Na、Cu - In - Na、Cu - Ga - Na、In - Ga - Na、Na - Se、Cu - Se - Na、In - Se - Na、Ga - Se - Na、Cu - In - Se - Na、Cu - Ga - Se - Na、In - Ga - Se - Na、Cu - In - Ga - Se - Na、Na - S、Cu - S - Na、In - S - Na、Ga - S - Na、Cu - In - S - Na、Cu - Ga - S - Na、In - Ga - S - NaまたはCu - In - Ga - S - Naの材料のうちの少なくとも1つを含有することができる。膜は、粒子の前駆体層と、有機対イオンを含有したナトリウム化合物または無機対イオンを含有したナトリウム化合物を含有したインクとから形成されることができる。膜は、粒子の前駆体層および前駆体層と接触する材料を含有するナトリウムの層、および/またはCu - Na、In - Na、Ga - Na、Cu - In - Na、Cu - Ga - Na、In - Ga - Na、Na - Se、Cu - Se - Na、In - Se - Na、Ga - Se - Na、Cu - In - Se - Na、Cu - Ga - Se - Na、In - Ga - Se - Na、Cu - In - Ga - Se - Na、Na - S、Cu - S - Na、In - S - Na、Ga - S - Na、Cu - In - S - Na、Cu - Ga - S - Na、In - Ga - S - NaまたはCu - In - Ga - S - Naの材料のうちの少なくとも1つを含有する粒子、および/または粒子および有機対イオンを含有するナトリウム化合物または無機対イオンを含有するナトリウム化合物を含有するインクから形成されることができる。上記方法はさらに、反応ステップの後に、ナトリウムを含有する材料を膜に添加するステップを含むことができる。

#### 【0034】

本発明の性質および利点についてのさらなる理解は、本明細書の以下の部分および図面を参照することによって明らかになるであろう。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0035】

以下の詳細な説明には、本発明を説明するために多くの特定の詳細が含まれているが、以下の詳細に対する多くの変形形態および代替形態が本発明の範囲に包含されることは当業者には理解されよう。したがって、以下で説明する本発明の実施形態の実施例は、一般性を何ら失うことなく示されており、また、特許請求する本発明を何ら制限するものではない。

#### 【0036】

以上の一般的な説明および以下の詳細な説明は、いずれも例示的なものであり、本発明の説明を目的としたものにすぎないこと、また、特許請求する本発明を何ら制限するものではないことを理解されたい。本明細書および特許請求の範囲に使用されているように、単数の形の表現には、コンテキストが特に明確に言及していない限り、複数の意味合いが含まれていることに留意されたい。したがって、たとえば「材料」という表現には、場合によっては複数の材料の混合物が含まれており、また、「化合物」という表現には、場合によっては複数の化合物が含まれている。本願に引用されている参考資料は、本願に明確に示されている教示と相反する部分を除き、その全体が本願に援用されている。

#### 【0037】

本願の以下の部分および特許請求の範囲には、以下に示す意味を有するものとして定義すべき多くの用語が参照されている。

「任意」または「任意で」は、その後に説明されている状況が生じることも、あるいは生じないこともあることを意味しており、したがってその説明には、その状況が生じる場合の例とその状況が生じない場合の例が含まれている。たとえば、デバイスが任意で障壁膜の機能を備えている場合、これは、障壁膜の機能が存在することも、あるいは存在しな

10

20

30

40

50

いこともあることを意味しており、したがってその説明には、デバイスが障壁膜の機能を備えた構造と、障壁膜の機能が存在しない構造の両方が含まれている。

【0038】

本発明の実施形態によれば、光起電力デバイスの活性層のための化合物膜は、複数の副層の中に形成されることができる。第1の工程を使用して、活性層の第1の成分を有する第1の副層を基板の上に形成することができる。次に、第2の工程を使用して、活性層の第2の成分を含有した第2の副層を形成することができる。第2の副層は、第2の副層と基板の間に第1の副層が配置されるように形成される。第2の成分は、第1の成分とは異なる化学組成および/または物理組成を有している。この手順は、活性層を連続的に構築することができるよう、任意の数の副層に対して任意の回数にわたって繰り返すことができる。副層の成分の化学組成を異なる化学組成にすることにより、階段状のバンドギャップを備えた活性層を設けることができる。副層の成分は、グループⅡBおよび/またはグループⅢⅢⅢAの元素を含有することができる。活性層を形成する前、活性層を形成している間、あるいは活性層を形成した後に、グループⅤⅢⅢAの1つまたは複数の元素を副層の成分に組み込むことができる。実施例では、活性層は、第1および第2の副層を有するものとして記述されているが、任意の数の追加副層および対応する成分を備えた活性層を構築することができる。

10

【0039】

一部またはすべての副層を形成するための多くの異なる工程が存在している。これらの工程の多くには、前駆体膜を「印刷する」ステップが含まれている。このような前駆体膜は、たとえば粒子をベースとするインクを使用して構築することができる。本願に使用されているように、粒子という用語は一般に、定義済みの化学組成を有するいくつかの物質の比較的小さい離散部分を意味している。粒子という用語には、固体物質の離散量および液体物質の離散量の両方を包含することが意図されている。「球体」という用語は、本願においては、液体状態または熔融状態の物質の粒子を意味するためにしばしば使用されている。また、本願に使用されている「ナノ粒子」および「ナノ微粒子」という表現は、ナノメートル・スケールの寸法、たとえば約1nmから約1000nmまでの範囲のサイズによって特性化された粒子（液体状態または固体状態のいずれか）を意味している。ナノ粒子は、サイズが約1000nm未満、より好ましくは約500nm未満、さらに好ましくは約250nm未満の離散構成要素である。ナノ粒子が約10nm未満にサイズ化される場合、バルク物質の化学的、物理的、電子的および光学的特性に対して、これらのナノ粒子のそれらの特性がしばしば変化する。約10nm未満のサイズのスケールでは、ナノ粒子は、「量子ドット」とも呼ばれている。本願に使用されているように、「ナノ球体」という表現は同様に、ナノメートル・スケールの寸法、たとえば約1nmから約1000nmまでの範囲のサイズによって特性化された小球体（この用語は、上で定義されている）を意味している。

20

30

【0040】

このようなインクの形成に粒子を使用することは、粒子のサイズおよび組成を制御し、インクおよび得られる膜の特性を調整することができる点で有用である。たとえば、粒子のサイズを小さくすることにより、融点および必要な焼結温度の両方を著しく低くすることができる（たとえば、シーアールエム ロンスキー（CRM Wronski）の「The Size Dependence of the Melting point of Small Particles of Tin」（British Journal of Applied Physics、第18巻、12号（1967年、12月）、1731～1737ページ）、アイオーピー出版社（IOP Publishing）、英国ブリストル（Bristol）、エルエイチアレン（L.H. Allen）の「Nanocalorimetry Studies of Materials: Melting Point Depression and Magic Nanostructures」（NNUN Abstracts 2002/Materials, Physics, Processes & Characterization

40

50

、40ページ)、ツァンら(Zhang et al.)の2000年「Size-Dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements」(Phys. Rev. B 62(15):548~557ページ)、およびライゼッキーら(Lisecki et al.)の2000年「Annealing Process of Anisotropic Copper Nanocrystals」(2. Rods. Langmuir 16:8807~8808ページ)を参照されたい)。通常、融点のリダクションは、粒子の半径に反比例している。つまり、ナノ粒子が小さいほど融点が低くなる。

#### 【0041】

また、より小さい粒子には、互いにより緊密に詰まり、互いにより良好に接触する傾向がある。バルク材料から約500nmレジームの粒子へのサイズの縮小は、既に融点の著しい相異を示しており、また、他の物理的および化学的特性の変化を示している。粒子のサイズをさらに小さくし、たとえばナノメートル・サイズの範囲にすることにより、粒子の表面積が広くなり、また、ナノ粒子が互いに緊密に接触することになる。また、ナノメートル・サイズの範囲では、粒子の反応性およびナノ粒子間の相互作用が強化される。したがって粒子全体をより容易に融解させることができるため、得られるCIGS層の凝集が促進される(ダブリュー エイチ キューイラ(W. H. Qi, et al.)の「China-EU Forum on Nanosized Technology」(中国北京ピー アール(Beijing, P. R.))、2002年12月、86~92ページ))。これにより、焼結の間、隣接する粒子間の合体が促進される。

#### 【0042】

一例として、ナノ微粒子をベースとする、グループIB、IIIAおよび任意でVIAの元素および/または固溶体を含むインクは、本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用する米国特許出願公開第20050183767号明細書に記載されているように形成することができる。第1または第2の層を形成するために、液体インクの膜を基板の上に広げ、焼きなましすることができる。一例として、液体インクは、グループIB、グループIIIAおよび任意でグループVIAの元素を含む非酸化物ナノ粒子を形成し、これらのナノ粒子を混合し、かつ、インクを形成するためにそれらを液体に加えることによって製造することができる。

#### 【0043】

一実施形態では、前駆体を形成するためにソース材料を基板に付着させ、かつ、膜を形成するために前駆体を加熱することによって、一部またはすべての副層を形成することができる。ソース材料は、少なくとも1つのグループIB-IIIAの相を有する粒子を含むグループIB-IIIAを含むことができ、グループIB-IIIAの成分が、約50モル百分率を超えるグループIBの元素、および約50モル百分率を超えるグループIIIAの元素をソース材料に提供している。本願に援用する、ベイソル(Basol)に対する米国特許第5,985,691号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【0044】

他の実施形態では、少なくとも1つの金属酸化物を含む微細粒子の形態の1つまたは複数の相安定化前駆体を含む前駆体膜から、一部またはすべての副層を製造することができる。酸化物は、還元雰囲気中で還元することができる。詳細には、直径の平均が約1ミクロン未満である単相混合金属酸化物粒子を前駆体を使用することができる。このような粒子を、金属を含む化合物としてCuおよびInおよび/またはGaを含む溶液を準備し、溶液の小滴を形成し、かつ小滴を酸化雰囲気中で加熱することによって製造することができる。加熱によって小滴の含有物が熱分解し、それにより単相銅-インジウム酸化物、銅-ガリウム酸化物または銅-インジウム-ガリウム酸化物の粒子が形成される。次に、たとえばスクリーン印刷、スラリー噴霧などによって基板に付着させることができる前駆体材料を形成するために、これらの粒子を溶媒または他の添加剤と混合し

た後、焼きなますことによって副層を形成することができる。本願に援用する、エベルスパッチャー（Eberspacher）に対する米国特許第6,821,559号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【0045】

他の実施形態では、1つの固溶体の粒子を有する、総合組成が制御された微小粉末材料の形態で形成された前駆体を使用して副層を付着させることができる。微小粉末材料の前駆体を付着させることにより、第1の層、第2の層または後続する副層を形成することができる。また、少なくとも1つの適切な雰囲気中で反応させることにより、活性層の対応する成分を形成することができる。前駆体を、微小粉末、つまりナノメートル・サイズの粒子を使用して粉末化された材料から形成することができる。前駆体の形成に使用される微小粉末を構成している粒子の組成は、工程の再現性および得られる化合物膜の品質のためには重要である。微小粉末を構築している粒子は、概ね球面の形状であることが好ましく、また、それらの直径は約200nm未満であり、約100nm未満であることが好ましい。別法としては、微小粉末は、微小プレートレットの形態の粒子を含有することも可能である。微小粉末は、銅・ガリウム固溶体粒子、およびインジウム粒子、インジウム・ガリウム固溶体粒子、銅・インジウム固溶体粒子および銅粒子のうちの少なくとも1つを含有していることが好ましい。別法としては、微小粉末は、銅粒子およびインジウム・ガリウム固溶体粒子を含有することも可能である。微小粉末はさらに、グループVIAの粒子、たとえばSe、SおよびTeもしくはそれらの合金または固溶体の粒子を含有することができる。

#### 【0046】

微小粉末と良く知られている溶媒、キャリア、分散剤などを混合し、基板への付着に適したインクまたはペーストを準備することができる。別法としては、乾燥粉末噴霧、静電噴霧などのドライ工程、あるいは複写機に使用される、次に基板に付着される粒子を帯電させる必要のある工程を使用して、基板に付着させるための微小粉末粒子を準備することも可能である。前駆体が形成されると、前駆体、したがって微小粉末成分が、たとえばドライ工程またはウェット工程を使用して、マイクロ層の形態で基板に付着される。ドライ工程には、準備された粉末粒子を導電性の小さい材料、すなわち電荷を保持することができる絶縁材料でコーティングすることができる静電粉末付着手法がある。ウェット工程の例には、スクリーン印刷、インク・ジェット印刷、ドクター・ブレードイングによるインク付着、反転ロール・コーティングなどがある。これらの手法では、微小粉末は、典型的には水をベースとする溶媒すなわち有機溶媒であってもよいキャリア、たとえば水、アルコール、エチレングリコールなどと混合されることができる。前駆体の形成におけるキャリアおよび他の薬剤は、すべてまたは実質的に蒸発して除去され、基板にマイクロ層が形成される。次にこのマイクロ層を反応させることによって副層を形成することができる。この反応には、場合によっては、とりわけ炉焼きなまし、RTPすなわちレーザ焼きなまし、マイクロ波焼きなましなどの焼きなまし工程が必要である。焼きなまし温度を、350~600、好ましくは400と550の間にすることができる。マイクロ層がグループVIAの粒子を含有している場合、焼きなまし雰囲気は、不活性雰囲気であってもよい。別法としては、反応ステップには、所望のレベルのグループVIAの元素を副層に提供するために、グループVIAの元素のうちの少なくとも1つ（Se、S、Te）の蒸気を含む雰囲気を使用することも可能である。本願に援用する、バレント・ベイソル（Bulent Basol）に対する米国特許出願公告第20040219730号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【0047】

いくつかの実施形態では、グループIIIAの元素を溶融形態で提供することができる。たとえば、ガリウムおよび/またはインジウム（たとえばアルファ・エアザール（Alfa Aesar）[米国マサチューセッツ州ワード・ヒル（Ward Hill, Massachusetts）所在]から商用的に入手することができる）の溶融混合物で開始してインクを製造することができる。次に、銅のナノ粒子を混合物に添加することがで

き、次に、インク/ペーストとしてこれを使用することができる。銅のナノ粒子を、たとえばマテリアルズ モディフィケーション社 (Materials Modification Inc.) [米国バージニア州フェアファックス (Fairfax, Virginia) 所在] から商用的に入手することができる。別法としては、Cu-Ga-In 混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する (たとえば冷却する) ことも可能である。この固体は、小さいナノ粒子 (たとえば約 100 nm 未満) になるまでその温度で粉砕されることができる。たとえば、焼きなましの前、焼きなまし中または焼きなまし後に、インクおよび/またはセレン蒸気への露出によってインクから形成された膜にセレンを添加することができる。

【0048】

10

ナノ粒子を、直径が約 0.1 nm と約 500 nm の間、好ましくは直径が約 0.1 nm と約 10 nm の間の所望の範囲の粒子サイズにすることができる。個々の元素に対して、非酸化物量子ナノ粒子の集団の大半のサイズを平均粒子サイズの上下約 40 % 以内の範囲にするか、あるいは平均粒子サイズが約 5 ナノメートル未満である場合は、その平均粒子サイズの上下約 2 ナノメートル以内にすることができる。所望する粒子サイズのバラツキが小さい所望の材料のナノ粒子を製造する方法には、ナノ粒子が製造される反応条件またはサイズ選択析出を使用する反応条件を制御し、かつ所望のサイズ範囲内で粒子を分離するための他の技法 (限外濾過および膜乳化など) を制御するステップが含まれている。

【0049】

20

本発明の他の実施形態では、グループ IIIA の 1 つまたは複数の金属と、グループ IB の元素を含有した金属ナノ粒子との熔融混合物を形成し、かつ、熔融混合物から形成された膜で基板をコーティングすることによって、第 1 または第 2 の層を製造することができる。熔融混合物は、グループ IB の元素および (任意で) 他のグループ IIIA の元素のナノ粒子を含有したグループ IIIA の熔融元素を含有することができる。一例として、銅およびガリウムを含有したナノ粒子と熔融したインジウムとを混合することによって熔融混合物を形成することができる。また、熔融混合物を、インジウムおよび/またはガリウム (たとえばアルファ エアザール (Alpha Aesar) [米国マサチューセッツ州ワード ヒル (Ward Hill, Massachusetts) 所在] から商用的に入手することができる) の熔融混合物で開始して製造することも可能である。次に、銅のナノ粒子を熔融混合物に添加することができる。銅のナノ粒子を、たとえばマテリアルズ モディフィケーション社 (Materials Modification Inc.) [米国バージニア州フェアファックス (Fairfax, Virginia) 所在] から商用的に入手することができる。別法としては、それらに限定されないが、(i) 銅線の電気爆発、(ii) ナノ粒子を製造するだけの十分な時間に及ぶ銅粒子の機械粉砕、または (iii) 有機金属前駆体からの銅ナノ粒子の溶液ベース合成を始めとする、良く発達した様々な技法のうちの任意の技法を使用して、このようなナノ粒子を製造することも可能である。別法としては、熔融した Cu-Ga-In 混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する (たとえば冷却する) ことも可能である。この固体を、小さいナノ粒子 (たとえば 5 nm 未満) になるまでその温度で粉砕することができる。任意で、基板をコーティングする前、基板をコーティングしている間、または基板をコーティングした後に、熔融混合物および/または熔融混合物から形成されたコーティングに、セレンおよび/または硫黄を添加することができる。本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願公開第 2005183768 号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

30

40

【0050】

別法としては、本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願第 10/943,657 号明細書に記載されているように、コーティングが施されたナノ粒子を使用して、第 1 または第 2 の層を製造することも可能である。単一の層であれ、あるいは複数の層であれ、もしくは交番する層であれ、様々なコーティング剤を様々な厚さで付着させることができる。詳細には、コーティングが施されたナノ粒子を形成するために、グル

50

ープIBおよび/またはIIIAおよび/またはVIAの1つまたは複数の元素を含有したコアナノ粒子に、グループIB、IIIAまたはVIAの元素を含有した1つまたは複数の層をコーティングすることができる。これらの層のうちの少なくとも1つは、コアナノ粒子のグループIB、IIIAまたはVIAの複数の元素のうちの1つまたは複数の元素とは異なる元素を含有していることが好ましい。コアナノ粒子および層のグループIB、IIIAおよびVIAの元素は、純粋な単体金属の形態であってもよいし、複数の金属の合金の形態であってもよい。非制限の一例として、コアナノ粒子は、単体の銅を含有することができる、あるいは銅とガリウム、インジウムまたはアルミニウムの合金を含有することができる。また、層は、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムであってもよい。表面積が定義済みのナノ粒子を使用して層の厚さを調整することにより、ナノ粒子の総合

10

体積内に適切な化学量論比を得ることができる。コアナノ粒子に適切なコーティングを施すことにより、結果として得られる、コーティングが施されたナノ粒子は、そのナノ粒子のサイズ・スケールの範囲内で混合された所望の元素を有することができ、一方、1つまたは複数のコーティングの厚さを制御することにより、コーティングが施されたナノ粒子の化学量論比(したがって相)を調整することができる。

#### 【0051】

本発明の特定の実施形態では、副層を、連続的に、あるいは同時に焼きなましすることができる。本発明の実施形態によれば、周囲温度から約200と約600との間のプラトー温度範囲まで急激に加熱することによって、1つまたは複数の副層を焼きなましすることができる。温度は、約数分の1秒と約60分の間の期間の間、プラトー範囲に維持

20

され、続いて減温される。別法としては、焼きなまし温度を加減し、特定のプラトー温度に維持することなく、一定の温度範囲内で変化させることも可能である。この技法(本願においては、急速熱焼きなまし、すなわちRTAと呼ばれている)は、アルミニウム箔などの金属箔基板に光起電力活性層(「吸収体」層と呼ばれている)を形成するためにとりわけ適している。本願に援用される米国特許出願第10/943,685号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【0052】

本発明の他の代替実施形態では、印刷方法以外の技法を利用して吸収体層が形成される。たとえば、原子層成長(ALD)によって、基板の頂部表面および/または活性層の複数の副層のうちの1つまたは複数の頂部表面に、グループIB、グループIIIAおよび/またはグループVIAの元素を付着させることができる。たとえば、印刷技法によって形成された副層のスタックの頂部に、ALDによってGaの薄い層を付着させることができる。ALDを使用することにより、原子レベルまたはその近傍で混合される銅、インジウム、ガリウムおよびセレンを正確な化学量論比で付着させることができる。また、露光パルスのシーケンスを前駆体材料毎に変化させることにより、個々の原子層内のC、I、GおよびSの相対組成を、付着サイクルの関数、したがって吸収体層内の深さの関数として系統的に変化させることができる。本願に援用される米国特許出願公開第20050186342号明細書に、このような技法が記載されている。別法としては、それらに限定

30

されないが、スパッタリング、蒸着、化学気相蒸着、物理気相蒸着、電子ビーム蒸着などを始めとする様々な真空ベース付着技法のうちの任意の技法を使用して、基板の頂部表面にコーティングを施すことも可能である。

40

#### 【0053】

他の実施形態では、ガリウムのナノ粒子の懸濁液を使用して分散した、IB、IIIAおよび任意でVIAグループの元素の元素ナノ粒子の混合物を含有した分散剤の形態の物質の組成を使用して、光起電力デバイスの光吸収層として使用するための、IB-IIIA-VIA化合物膜の様々な副層を形成することができる。この場合、ガリウムのナノ球体を含有した分散剤は、入力元素の相対比率に基づいて、0.01から1.0までの範囲のCu/(In+Ga)組成比率、および0.01から1.0までの範囲のGa/(In+Ga)組成比率を有することができる。本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願第11/081,163号に、この技法が記載されている。

50

## 【0054】

図1Aに示すように、I B元素グループの元素（たとえば銅）からなるナノ粒子102と、I I I A元素グループの元素（たとえばインジウム）からなるナノ粒子および任意でV I Aグループの元素（たとえばセレン、硫黄およびノまたはテルル）からなるナノ粒子とを化合させることによって、I B、I I I Aおよび任意でV I Aグループの元素の元素ナノ粒子102の混合物106が形成される。

## 【0055】

元素ナノ粒子102の混合物は、任意で、アルミニウム、テルルまたは硫黄を含有することができる。たとえば、任意で、ナノ粒子のこれらのクラスタの一部またはすべてに、1つまたは複数の無機材料をドーピングすることができる。このような無機材料の例には、それらに限定されないが、アルミニウム（Al）、硫黄（S）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、リチウム（Li）がある。ナノ粒子102は通常、10nmから1000nmまで、より好ましくは10nmから500nmまで、最も好ましくは10nmから100nmまでの範囲の平均直径を有している。ナノ粒子の直径は、約500nm未満であることが好ましく、約100nm未満であることがより好ましく、約50nm未満であることがさらに好ましい。このようなナノ粒子は、それらに限定されないが、蒸発-凝縮（本願明細書に援用する、グランクビスト（Granqvist）およびバーマン（Buhman）の1976年「Ultrafine metal particles」（J. Applied Physics 第47（5）巻、220～2219ページ））、およびワイヤーの電気爆発（本願に援用される、テッパー（Tepper）の「Nanosized Alumina Fibers」（Advanced Materials, American Ceramic Society Bulletin、第80巻、第6号、2001年6月））などのドライ合成技法、ならびに、それらに限定されないが、有機金属前駆体の熱分解（本願に援用される、ハンプロックら（Hambrock et al.）の2002年のChem. Commun、68～69ページ）、および金属塩還元（いずれも本願に援用される、ケイら（Cai et al.）の2004年のApplied Surface Science第226巻、422～426ページ、およびケイベック（Capek）の2004年のAdv. In Colloid and Interface Science 第110巻：49～74ページ）を含むウェット化学技法を始めとする様々な技法を使用して製造することができる。また、銅などの特定の元素のナノ粒子を、様々なベンダーから微小粉末の形態で商用的に入手することができる。

## 【0056】

ナノ粒子102は、それらに限定されないが、界面活性剤（分散剤、凝集防止剤、湿潤剤などの表面活性剤）、重合体、結合剤、交差結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、溶媒、充填剤、エキステンダ、シックニング剤、膜コンディショナ、酸化防止剤、流動剤、レベリング剤および腐食防止剤を始めとする1つまたは複数の化学薬品104とともに混合される。

## 【0057】

分散剤は、超微細凝集粒子の合体を防止するために使用され、したがって液体媒質中への固体材料の懸濁を容易にし、かつ、それによって生成された分散剤を安定化させている。粒子の表面が互いに引き付けあう場合、凝集が生じ、そのために集合体が形成され、安定性およびノまたは均質性が損なわれることになる。粒子の表面が互いに反発しあう場合、安定化が生じ、微細粒子が集合して早々と溶液が固まることはない。

## 【0058】

有効な分散剤は、通常、顔料の湿潤化、分散および安定化を実行することができる。分散剤は、インク/ペイントの性質によって異なる。ポリホスファート、スチレンマレイナートおよびポリアクリラートが水性形成のためにしばしば使用され、一方、脂肪酸誘導体および低分子量修正アルキドならびにポリエステル樹脂が有機形成のためにしばしば使用されている。

## 【0059】

湿潤剤は、それらが溶解している溶媒の表面張力を小さくし、インクと基板の表面が相互作用するよう、（水性）媒体の表面張力を小さい状態に維持する。また、特定のタイプの湿潤剤が分散剤として使用される。湿潤剤は、通常、疎水性炭素鎖と親水性の極性基の両方を含有している。極性基は、非イオン性であってもよい。極性基がイオン性である場合、電荷は、正であっても、あるいは負であってもよく、正イオンまたは陰イオンの界面活性剤が得られる。双生イオン界面活性剤は、正の電荷と負の電荷の両方を同じ分子の中に含有しており、N - n - ドデシル - N , N - ジメチルベタインはその一例である。特定の界面活性剤が、水溶液のための分散剤としてしばしば使用されている。代表的な等級には、アセチレンジオール、脂肪酸誘導体、ホスファートエステル、ポリアクリラートナトリウム塩、ポリアクリル酸、大豆レシチン、トリオクチルホスフィン（TOP）および酸化トリオクチルホスフィン（TOPO）が挙げられる。

10

#### 【0060】

結合剤および樹脂は、発生期の粒子または形成された分散剤の近傍にまとめて保持するためにしばしば使用される。典型的な結合剤の例には、アクリル単量体（1官能性希釈剤および多重官能性反応活性剤の両方として）、アクリル樹脂（たとえばアクリルポリオール、アミン相乗剤、アクリルエポキシ、アクリルポリエステル、アクリルポリエーテル、スチレン/アクリル、アクリルウレタン、アクリルビニル）、アルキド樹脂（たとえばロング・オイル、中間油、短油ワニス、トール油）、ポリビニルピロリドン（PVP）などの粘着促進剤、アミド樹脂、アミノ樹脂（メラミンをベースとする化合物または尿素をベースとする化合物など）、アスファルト/ビチューメン、アクリロニトリルブタジエン、セルロース樹脂（酢酸酪酸セルロース（CAB）など）、酢酸プロプリオナートセルロース（CAP）、エチルセルロース（EC）、ニトロセルロース（NC）、または有機セルロースエステル）、塩化ゴム、二量体脂肪酸、エポキシ樹脂（たとえばアクリラート、ビスフェノールAをベースとする樹脂、エポキシUV硬化樹脂、エステル、フェノールおよびクレゾール（Novolacs）またはフェノキシをベースとする化合物）、アクリルエチレン/メタクリル酸、E/A A、E/M/A Aまたはエチレンビニルアセテート（EVA）などのエチレン共ターポリマー、フルオロポリマー、ゼラチン（たとえばビーエーエスエフ コーポレーション（BASF Corpolation）[米国ニュージャージー州フローハム パーク（Florham Park）所在]のPluronic F - 68）、グリコール単量体、炭化水素樹脂（たとえばインデンなどの脂肪族、芳香族またはクマロンをベースとする樹脂）、マレイン酸樹脂、改質尿素、天然ゴム、天然樹脂およびガム、ロジン、改質フェノール樹脂、レゾール、ポリアミド、ポリブタジエン（液体ヒドロキシルでターミネートされたポリブタジエン）、ポリエステル（飽和ポリエステルと非飽和ポリエステルの両方）、ポリオレフィン、ポリウレタン（PU）イソシアネート（たとえばヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロアリファチックジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI））、ポリウレタン（PU）ポリオール（たとえばカプロラクトン、二量体をベースとするポリエステル、ポリエステルまたはポリエーテル）、ポリエステルまたはポリエーテルに基づくポリウレタン（PU）分散剤（PUD）、ポリウレタンブレポリマー（たとえばカプロラクトン、二量体をベースとするポリエステル、ポリエステル、ポリエーテル、およびウレタンアクリラートに基づく化合物）、ポリエステルまたはポリエーテルなどのポリウレタンサーモプラスチック（TPU）、ケイ酸塩（たとえばアルキルケイ酸塩またはケイ酸ナトリウムをベースとする化合物）、シリコーン（アミン官能性、エポキシ官能性、エトキシ官能性、ヒドロキシル官能性、メトキシ官能性、シラノール官能性またはシニル官能性）、スチレン（たとえばスチレン - ブタジエン乳濁液およびスチレン/ビニル・トルエン重合体ならびに共重合体）、またはビニル化合物（たとえばポリオレフィンおよびポリオレフィン誘導体、ポリスチレンおよびスチレン共重合体またはポリビニルアセテート（PVCA））が挙げられる。

20

30

40

#### 【0061】

50

乳化剤は、合体する材料を微小滴に崩壊させ、したがって溶液中における懸濁物の安定化を促進することによって液体と他の液体を調合する分散剤である。たとえば、ウォータ・イン・オイル(w/o)懸濁液を準備するための乳化剤として、また、オイル吸収ベース(w/o)を準備するための再吸収剤、w/oタイプのポマードを形成するための非毒性消泡剤として、ソルビタンエステルが使用される。ソルビタンセスキオレアート(Arlacel 60)、ソルビタンセスキオレアート(Arlacel 83)、ソルビタンモノラウリン酸塩(Span 20)、ソルビタンモノパルミタート(Span 40)、ソルビタンモノステアレート(Span 60)、ソルビタントリステアレート(Span 65)、ソルビタンモノオレアート(Span 80)およびソルビタントリオレアート(Span 85)などのソルビタンエステルは、乳化剤の一例である。これらをすべて、たとえばユニケマ(Uniqema) [米国デラウェア州ニューカッスル(New Castle, Delaware)所在]から入手することができる。他の重合体乳化剤には、ポリオキシエチレンモノステアレート(Myrij 45)、ポリオキシエチレンモノステアレート(Myrij 49)、ポリオキシシル40ステアレート(Myrij 52)、ポリオキシエチレンモノラウリン酸塩(PEG 400)、ポリオキシエチレンモノオレアート(PEG 400モノオレアート)およびポリオキシエチレンモノステアレート(PEG 400モノステアレート)が挙げられ、また、界面活性剤のTweenシリーズには、それらに限定されないが、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸塩(Tween 20)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸塩(Tween 21)、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミタート(Tween 40)、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(Tween 60)、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート(Tween 61)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート(Tween 80)、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート(Tween 81)およびポリオキシエチレンソルビタントリオレアート(Tween 85)が挙げられる。これらをすべて、たとえばユニケマ(Uniqema) [米国デラウェア州ニューカッスル(New Castle, Delaware)所在]から入手することができる。Arlacel、MyrijおよびTweenは、アイシーアイ アメリカンズ社(ICI Americans Inc.) [米国デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, Delaware)所在]の登録商標である。

#### 【0062】

泡は、とりわけ印刷工程が高速で実施される場合に、コーティング/印刷工程の間に様々なガスが放出されることによって形成される。界面活性剤は液体と空気との界面に吸着し、液体と空気の界面を安定化させ、泡の形成を加速する。消泡剤は発泡の開始を防止し、かつ既に形成済みの泡を最少化し、あるいは除去する。消泡剤には、疎水性の固体、脂肪油および特定の界面活性剤が挙げられ、これらはすべて、液体と空気の界面に浸透して泡の形成を遅くする。また、消泡剤には、ケイ酸塩、シリコーンおよびシリコーンを含有していない材料が挙げられる。シリコーンを含有していない材料には、微晶ろう、鉱油、重合体材料、シリカをベースとする材料および界面活性剤をベースとする材料が挙げられる。

#### 【0063】

溶媒は、水性(水をベースとする)であっても、あるいは非水性(有機)であってもよい。水をベースとする溶液は、環境には優しいが、表面張力が有機溶媒より相対的に大きいという欠点があり、基板、とりわけプラスチック基板の湿潤をより困難にしている。重合体基板を備えた基板の濡れ性を改善するために、インクの表面張力を小さくするべく(界面活性剤安定化発泡を最少化している間)界面活性剤が添加され、かつ基板の表面が改質され、基板の表面エネルギーが強化される(たとえばコロナ処理によって)。典型的な有機溶媒には、アセテート、アクリレート、アルコール(ブチル、エチル、イソプロピルまたはメチル)、アルデヒド、ベンゼン、ジブロモメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、シクロ化合物(たとえばシクロペンタノンまたはシクロヘキサノン)、エステル(たとえばブチルアセテートまたはエチルアセテート)

、エーテル、グリコール（エチレングリコールまたはプロピレングリコールなど）、ヘキサン、ヘプタン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン（たとえばアセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン）、天然油、テルペン、テルピノール、トルエンがある。

【 0 0 6 4 】

追加成分には、充填剤／エキステンダ、シックニング剤、レオロジー条件剤、粘着促進剤／結合剤を始めとする表面コンディショナ、ゼラチン化防止剤、ブロッキング防止剤、静電防止剤、キレート／錯化剤、腐食防止剤、炎／錆防止剤、炎および火炎遅延剤、湿潤剤、熱安定剤、光安定剤／UV吸収剤、潤滑剤、pH安定剤、およびすべりを制御するための材料、酸化防止剤、流動剤およびレベリング剤を含むことができる。

10

【 0 0 6 5 】

組成にガリウムを提供するために、図1B～1Cに示すように、最初に液体ガリウム108の乳濁液112を溶液110中に生成することにより、ガリウムのナノ球体114が形成される。詳細には、ガリウム金属、または乳化剤を含有した溶媒中あるいは乳化剤を含有していない溶媒中のガリウム金属が加熱され、ガリウム金属が液化される。次に、液化したガリウム金属が超音波処理され、かつ／またはさもなければ溶媒および任意で乳化剤とともに機械的に攪拌される。攪拌は、界面活性剤、分散剤および／または乳化剤を含有した溶媒、あるいはそれらを含有していない溶媒とともに、機械的または電磁氣的に実施することも可能である。ガリウムが乳化すると、その環境でナノ球体114が形成される。液体ガリウムのナノ球体114を含有した乳濁液112を混合物106に加えることができる。いくつかの実施形態では最初に、たとえば環境中で室温または室温未満の温度に急冷することによってガリウムのナノ球体114を処理し、それにより固体粒子を形成することができる。急冷されると、液体ガリウムのナノ球体は、固体ガリウムのナノ球体になる。また、溶液中の液体ガリウムの分散剤を改質させることができる。溶液中の液体ガリウムの分散剤を改質させるための技法には、攪拌、急冷、超音波処理および／または融点条件剤の添加がある。融点条件剤を、個別に使用することも、あるいは協力して使用することも可能であり、Ga球体のサイズを小さくし、かつ／またはGa球体のサイズのバラツキを、いくつかの空間スケールのうちの任意の空間スケールの範囲の粒子範囲に小さくすることができる。空間スケールには、それらに限定されないが、ナノスケール、サブミクロン・スケールおよび／またはミクロン・スケールが含まれている。直径の平均が約10nmから約1000nmまでの範囲の、概ね回転楕円体のナノ球体を形成することができる。ガリウムのナノ球体は、次に、図1Dに示すように、ナノ粒子混合物106と混合され、図1Eに示すように、分散剤116が形成される。この場合、ガリウムのナノ球体を含有した分散剤116は、入力元素の相対比率に基づいて、組成比率が0.01から1.0までの範囲のCu/(In+Ga)、および組成比率が0.01から1.0までの範囲のGa/(In+Ga)を有することができる。

20

30

【 0 0 6 6 】

次に、光吸収体層の複数の副層のうちの1つを形成するために、図2Aに示すように、それらに限定されないが、浸漬被覆、スピン塗布、ウェブ・コーティング、ドクター・ブレード・コーティング、カップ・コーティング、スプレー・コーティング、印刷などを始めとする様々なコーティング方法のうちの任意の方法を使用して、接触層119を備えた基板118に分散剤116を付着させ、層120を形成することができる。また、これらのコーティング方法を使用して、上で説明した他の技法のうちの任意の技法を使用して形成された、ナノ粒子をベースとするインクを付着させることも可能である。層120の膜厚の一様性は、それらに限定されないが、マイクログラビア、反転マイクログラビア、コマ、スロット/ダイ・コーティング、リップ・コーティングなどを始めとする様々な印刷技法のうちの任意の技法を使用することによって改善することができる。基板118は、金属箔（たとえばAl、Mo、Tiまたはステンレス鋼）、プラスチック箔または金属化プラスチック箔の形態のフレキシブル基板であっても、あるいは剛直な基板、たとえばガラス・プレートまたは他の剛直な表面であってもよい。非制限の例として、剛直な基板は

40

50

、ガラス、ソーダ石灰ガラス、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、重合体、セラミック、金属プレート、金属化セラミック・プレート、金属化重合体プレート、金属化ガラス・プレート、太陽電池または太陽モジュール基板としての使用に適した他の剛直材料、および/またはこれらの任意の1つまたは複数の組合せのグループから選択される少なくとも1つの材料からなっている。基板118がアルミニウムなどの金属でできている場合、同じく、たとえばモリブデンなどの異なる金属からなる接触層119を存在させなければならない。この接触層119は、基板118と膜120の間に配置することができる。

#### 【0067】

層120は、次に、適切な雰囲気中で反応して、化合物膜122が形成される。たとえば、層120は、印刷されると、図2Bに示すように、分散剤116からあらゆる溶媒および添加された他の有機すなわち揮発性材料を除去し、かつ化合物膜122に焼きなましするために加熱される。金属箔の場合、接触層119は、このステップの間、基板118から化合物膜122への金属または他の汚染物質の拡散を禁止する。この加熱ステップの間、あるいは加熱ステップの後に、(加熱ステップの間であれば)層120を、あるいは(加熱ステップの後であれば)化合物膜122を、少なくとも1つの適切な雰囲気124中で反応させることができる。一例として、適切な雰囲気124は、セレン、硫黄もしくはテルル、および/またはSeおよび/またはSおよび/またはTeを含有した水素化合物ガス、またはこれらのガスの混合物のうちの少なくとも1つを含有することができる。

#### 【0068】

ナノ粒子をベースとするインクを使用する利点の1つは、インクを構築しているナノ粒子の相対元素濃度を变化させることによって、吸収体層内の元素の濃度を变化させることができることである。したがって、たとえば吸収体層内のガリウムの濃度を、吸収体層内の深さの関数として变化させることができる。たとえば、図2E~2Jに示すように、ガリウムおよび/またはインジウムおよび/または銅の相対濃度が異なるインクを使用して図2A~2Bのステップを反復することができる。たとえば、図2E~2Fに示すように、第1の化合物膜122Aを、図2A~2Bに関連して上で説明した最初の副層120Aから形成することができる。第1の化合物膜は、92:0:100のCu:In:Ga比率(つまり92パートの銅対0パートのインジウム対100パートのガリウム)を有することができる。次に、図2Gに示すように、Cu:In:Gaの比率が92:70:30であるナノ粒子インクから第2の副層120Bを形成することができる。図2Hに示すように、第2の副層120Bを焼きなまして、改質化合物膜の部分にすることができる。第3の副層120Cは、図2Iに示すように、Cu:In:Gaの比率が52:20:80であるナノ粒子インクから形成することができる。図2Jに示すように、第3の層120Cを焼きなまして、最終化合物膜122Cの部分にすることができる。焼きなまし工程は、上で説明したRTAであってもよい。また、焼きなまし工程は、化合物膜をH<sub>2</sub>蒸気、N<sub>2</sub>蒸気、H<sub>2</sub>Se蒸気またはSe蒸気などのガスに露出するステップを含むことも可能である。

#### 【0069】

微小ナノ粒子をベースとするインクを使用して必ずしもすべての副層に付着させる必要はない。いくつかの実施形態では、それには限定されないが、ALD、蒸着、スパッタリング、CVD、PVD、電気めっきなどの気相蒸着技法を始めとする様々な代替付着技法のうちの任意の技法を使用して、第3の層120Cまたは複数の他の副層のうちの1つまたは複数の付着させることができる。また、このような技法を使用して、印刷された層と層との間、たとえば第1の副層120Aと第2の副層120Bとの間、あるいは第2の副層120Bと第3の副層120Cとの間に追加副層を付着させることも可能である。

#### 【0070】

本発明の実施形態は、図2Kに示すように、ロール・ツー・ロール製造と両立している。詳細には、ロール・ツー・ロール製造システム200では、フレキシブル基板201、たとえばアルミニウム箔が、供給ロール202から巻取りロール204へ移動する。基板201は、供給ロールから巻取りロールまでの間に、多数のアプリータ206A、20

10

20

30

40

50

6 B、206 C、たとえばマイクログラビア・ローラおよび加熱器ユニット208 A、208 B、208 Cを通過する。アプリケーションの各々は、たとえば上で説明したように、光起電力デバイスの活性層の副層のための前駆体を付着させている。加熱器ユニットを使用して、異なる副層が焼きなましされる。図2 Kに示す実施例では、3つの異なる副層に適用することができ、また、個々の副層は、後続する副層の付着に先立って焼きなましすることができる。別法としては、3つの副層のすべてを同時に焼きなましすることも可能である。

#### 【0071】

これらのステップの結果、ガリウムの濃度が基板118からの距離が長くなるにつれて高くなる吸収体層122 Cが得られる。図2 E ~ 2 Jに関連して説明した実施形態の場合、薄膜を付着させている間、あるいは最後の薄膜の付着が終了した後、またはその両方で、（たとえば焼きなましと共に膜をセレン蒸気および/または $H_2Se$ ガスに露出させることによって）セレンを吸収体層に組み込むことができる。

10

#### 【0072】

印刷ステップの総数を修正することにより、差動グラデーションのバンドギャップを備えた吸収体層を構築することができる。たとえば、追加膜（第4、第5、第6の膜等々）を印刷することにより（また、任意で印刷ステップと印刷ステップの間に焼きなましを施すことにより）、さらに細かく階段化されたバンドギャップを吸収体層内に生成することができる。別法としては、より少ない膜（たとえば2回の印刷）を印刷することにより、大まかに階段化されたバンドギャップを生成することも可能である。

20

#### 【0073】

もう一度図2 A ~ 2 Dを参照すると、化合物膜122を、光起電力デバイスの光吸収層として使用することができる。たとえば、化合物膜122と図2 Dに示す透明な導電性層128との間の接合パートナーとして、図2 Cに示すように、化合物膜122にウィンドウ層126を付着させることができる。一例として、ウィンドウ層126（接合パートナー層と呼ばれることもある）は、硫化カドミウム（CdS）、硫化亜鉛（ZnS）、水酸化亜鉛、セレン化亜鉛（ZnSe）、n型有機材料、もしくはこれらの材料または類似の材料のうちの複数の材料のいくつかの組合せなどの無機材料、あるいはn型重合体および/または微小分子などの有機材料を含有することができる。これらの材料の層を、たとえば化学槽付着（CBD）または化学表面付着によって、約2 nmから約1000 nmまで、より好ましくは約5 nmから約500 nmまで、最も好ましくは約10 nmから約300 nmまでの範囲の厚さまで付着させることができる。他の実施形態では、これらの材料の層を、約20 nmから約1000 nmまで、より好ましくは約20 nmから約500 nmまで、最も好ましくは約20 nmから約300 nmまでの範囲の厚さまで付着させることができる。

30

#### 【0074】

透明な導電性層128は、無機材料、たとえばインジウム・スズ酸化物（ITO）、フッ化インジウム・スズ酸化物、酸化亜鉛（ZnO）またはアルミニウム・ドーパ酸亜鉛、あるいは、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸着、CBD、電気めっき、ゾル・ゲル・ベース・コーティング、スプレー・コーティング、化学気相蒸着（CVD）、物理気相蒸着（PVD）、原子層成長（ALD）などを始めとする様々な手段のうちの任意の手段を使用して付着させることができる関連する材料などの透明な導電性酸化物（TCO）であってもよい。別法としては、透明な導電性層は、透明な導電性重合体層、たとえばドーパされたPEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）、カーボン・ナノチューブもしくは関連する構造、または、スピン塗布、浸漬被覆あるいはスプレー・コーティングなどを使用して付着させることができる、単体または組合せの他の透明な有機材料の透明な層を備えることも可能である。また、無機材料と有機材料の組合せを使用して、混成の透明な導電性層を形成することも可能である。たとえば、本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願公開第20040187917号明細書に、このような透明な導電性層の実施例が記載されている。

40

50

## 【0075】

もう一度図2Aを参照して、層130（仮想線で示されている）を、接触層119の頂部および／または基板118の上に直接形成することも可能であることを理解されたい。層130は、溶液コーティングによって、および／または、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸着、CBD、電気めっき、ゾル-ゲル・ベース・コーティング、スプレー・コーティング、化学気相蒸着（CVD）、物理気相蒸着（PVD）、原子層成長（ALD）などの他の技法によって形成することができる。層120は、それには限定されないが、前躯体層120の厚さ未満の厚さを有することができる。非制限の一実施例では、層を、約1nmと約100nmの間の厚さにすることができる。層120は、それには限定されないが、グループIBの元素、グループIIIAの元素、グループVIAの元素、グループIAの元素（新しいスタイル：グループ1）、これらのグループの元素のうちの任意の元素の二元および／または多元合金、およびこれらのグループの元素のうちの任意の元素の固溶体のうちの少なくとも1つを含有した様々な材料からなっている。また、ナトリウムまたは、ナトリウムに限定されないが、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウムおよび／または硫化ナトリウムインジウムなどのナトリウムをベースとする材料を層130に使用することも可能であり、前躯体材料によって、得られる膜の品質が改善されることを理解されたい。図2Aに関連して説明した第1の方法の場合、層120の上および／または下に、層130および／または132として、ナトリウムを含有した材料の1つまたは複数の層を形成することができる。層は、溶液コーティングによって、および／または、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸着、CBD、電気めっき、ゾル-ゲル・ベース・コーティング、スプレー・コーティング、化学気相蒸着（CVD）、物理気相蒸着（PVD）、原子層成長（ALD）などの他の技法によって形成することができる。

## 【0076】

また、図2Aに示すように、層132（仮想線で示されている）は、任意で、前躯体層120の頂部に形成することも可能であることを理解されたい。層132は、溶液コーティングによって、および／または、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸着、CBD、電気めっき、ゾル-ゲル・ベース・コーティング、スプレー・コーティング、化学気相蒸着（CVD）、物理気相蒸着（PVD）、原子層成長（ALD）などの他の技法によって形成することができる。スタックは、層130および132の両方またはいずれか一方のみを有することができ、あるいはこれらの層を有していなくてもよいことを理解されたい。層132の組成を、層130に使用するために適した材料から選択することができる。両方の層が存在している場合、層132は、層130に使用される組成と同じ組成を有していても、あるいは有していなくてもよい。

## 【0077】

また、第2の方法の場合、任意で、層120の粒子および／またはナノ粒子にナトリウムをドーピングすることによって、スタックにナトリウムを導入することも可能である。非制限の実施例として、層120の粒子および／または他の粒子は、それらに限定されないが、Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Naおよび／またはCu-In-Ga-S-Naなどの材料を含有したナトリウムであってもよい。本発明の一実施形態では、粒子および／または他の粒子中のナトリウムの量は、約1原子%以下にすることができる。他の実施形態では、ナトリウムの量は、約0.5原子%以下にすることができる。さらに他の実施形態では、ナトリウムの量は、約0.1原子%以下にすることができる。ドーパされた粒子および／またはフレークは、ナトリウムを含有した材料および／または単体ナトリウムを使用した供給原材料の製粉を始めとする様々な方法を使用して製造することができることを理解されたい。また、これらの材料を層130および／

10

20

30

40

50

または 1 3 2 に使用することができることを理解されたい。

【 0 0 7 8 】

第 3 の方法の場合、任意で、インク中に分散される粒子のタイプに無関係に、インク自体にナトリウムを組み込むことができる。非制限の実施例として、インクは、粒子（Na がドーブされた粒子、あるいは Na がドーブされていない粒子）、および有機対イオンを含有したナトリウム化合物（それには限定されないが酢酸ナトリウムなど）、および / または無機対イオンを含有したナトリウム化合物（それには限定されないが硫化ナトリウムなど）を含有することができる。インクに添加されるナトリウム化合物（個別化合物としての）は、粒子（たとえばナノ粒子）として存在させることも、あるいは溶解させることもできることを理解されたい。ナトリウムは、ナトリウム化合物の「集合体」形態（たとえば分散した粒子）および「分子溶解した」形態であってもよい。

10

【 0 0 7 9 】

上記 3 つの方法は、いずれも互いに排他的なものではなく、前駆体材料を含有したスタックに所望の量のナトリウムを提供するべく、単独で適用することも、あるいは任意の 1 つの組合せまたは複数の組合せで適用することもできる。また、ナトリウムおよび / またはナトリウムを含有した化合物を基板（たとえばモリブデンターゲットに）加えることも可能である。さらに、複数の前駆体層（同じ材料または異なる材料を使用した）が使用される場合、1 つまたは複数の前駆体層の間に、ナトリウムを含有した層を形成することも可能である。また、ナトリウム源は、上に挙げた材料に限定されないことを理解されたい。非制限の例として、基本的には、陽子がナトリウムに置き換わった任意のデプロトン化アルコール、任意のデプロトン化有機および無機酸、（デプロトン化）酸のナトリウム塩、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、および、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、9 - ヘキサデセン酸、オクタデカン酸、9 - オクタデセン酸、11 - オクタデセン酸、9 , 12 - オクタデカジエン酸、9 , 12 , 15 - オクタデカトリエン酸および / または 6 , 9 , 12 - オクタデカトリエン酸などの酸のナトリウム塩が挙げられる。また、他のナトリウム源には、ナトリウムエトキシド、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウムおよび / または亜リン酸ナトリウムが挙げられる。

20

【 0 0 8 0 】

また、図 2 B に示すように、任意で、層 1 2 0 が焼結され、あるいは他の処理が施された後に、ナトリウムおよび / またはナトリウム化合物を処理済みの膜 1 2 2 に加えることができることを理解されたい。したがって、本発明のこの実施形態によれば、CIGS 形成後の膜が改質される。ナトリウムの場合、粒界に関連するキャリア・トラップ・レベルが低くなり、膜の電子特性を改善することができる。上に挙げた材料などの、ナトリウムを含有した様々な材料を処理済みの膜の上に層 1 3 4 として付着させ、次に、焼きなましを施すことによって CIGS 膜を処理することができる。

30

【 0 0 8 1 】

また、ナトリウム材料を、バンドギャップを広くする効果を提供することができる他の元素と化合させることができる。この目的を達成することができる 2 つの元素に、ガリウムおよび硫黄が含まれている。ナトリウムの他に、これらの元素のうちの 1 つまたは複数を使用することにより、吸収体層の品質をさらに改善することができる。それらに限定されないが、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaInS}_2$  などのナトリウム化合物を使用することにより、Na および S の両方が膜に提供され、それには限定されないが RTA ステップなどの焼きなましによって打ち込むことができるため、非改質 CIGS 層または膜のバンドギャップとは異なるバンドギャップの層が提供される。

40

【 0 0 8 2 】

図 3 は、上で説明したように製造された化合物膜を組み込んだ光電子デバイス 3 0 0、たとえば光電池の実施例の 1 つを示したものである。デバイス 3 0 0 は、ベース基板 3 0 2、任意の接着層 3 0 3、ベース電極 3 0 4、上で説明したタイプの化合物膜を組み込んだ吸収体層 3 0 6、ウィンドウ層 3 0 8 および透明電極 3 1 0 を備えている。一例として

50

、ベース基板 302 は、金属箔、ポリイミド (PI) などの重合体、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエステル (PET)、関連する重合体または金属化プラスチックで製造することができる。ベース電極 304 は、導電性の材料で製造されている。一例として、ベース電極 304 は、約 0.1 ミクロンないし約 25 ミクロンの範囲で厚さを選択することができる金属層の電極であってもよい。任意の中間層 303 を、電極 304 と基板 302 の間に組み込むことができる。透明電極 310 は、透明な導電性層 309 およびシート抵抗を小さくするための金属 (たとえば Al、Ag または Ni) フィンガ 311 の層を備えることができる。

#### 【0083】

図 2E ~ 2J に関連して説明したように、IB - IIIA - VIA 吸収体層 306 のグループ IB、グループ IIIA およびグループ VIA の元素の濃度は、階段状のバンドギャップを達成するために、深さによって変化している。以下の説明のために、ベース電極 304 および / または接着層 303 は、デバイス 300 の「後方」コンタクトと呼ばれることがある。同様に、透明電極 310 は、デバイス 300 の「前方」コンタクトと呼ばれることがある。また、ベース電極 304 および接着層 303 は、デバイス 300 の「後方端」またはその近傍に位置している、として参照されることがあることに留意されたい。したがって、ベース電極 304 および接着層 303 に近い吸収体層 306 の領域は、吸収体層 306 の「後方領域」と呼ばれることがある。同様に、ウィンドウ層 308 および透明電極 310 は、デバイス 300 の「前方端」に位置している、として参照され、また、ウィンドウ層 308 に近い吸収体層 306 の領域は、「前方領域」と呼ばれることがある。本願においては、前方領域と後方領域の中間の吸収体層 306 の一部は、「中央領域」と呼ばれている。

#### 【0084】

上で説明したように、インクの各々が異なる単体濃度および / または合金濃度を有する分散ナノ微粒子インクすなわちペイントの連続印刷を使用して、たとえば、吸収体層 306 の前方コンタクト部分と後方コンタクト部分の両方およびそれらの近傍の Ga 含有量がより多く、かつ吸収体層 306 の中央領域が最小化され、それによりたとえば図 4 のグラフに示すような吸収体層 306 内の深さを関数とした「鞍」形プロファイルの Ga 濃度が得られる化合物膜の集合体スタックを形成することができる。図 4 に示す例の場合、吸収体層は、Ga が豊富な第 1 の領域 402 を後方端の近傍に備え、また、Ga が豊富な第 2 の領域 404 を前方端の近傍に備え、かつ Ga が比較的欠乏している中央領域 406 を、Ga が豊富な第 1 の領域 402 と第 2 の領域 404 の間の、前方端の近傍に備えることができる。一例として、Ga が豊富な第 1 の領域 402 を、最大約 500 nm の厚さ、および約 10 % と約 90 % の間の Ga 対 In + Ga の比率によって特性化することができる。Ga が豊富な第 2 の領域 404 を、約 5 nm と約 50 nm の間の厚さにすることができ、約 20 % と約 80 % の間の Ga 対 In + Ga の比率を有している。中央領域 406 は、約 5 % 未満の Ga 対 In + Ga の比率を有している。中央領域 406 の厚さを、最大約 1000 nm の厚さにすることができる。

#### 【0085】

また、上で説明したように、インクの各々が異なる単体濃度および / または合金濃度を有する分散ナノ微粒子インクすなわちペイントの連続印刷を使用して、インジウムおよび / または銅の濃度が集合体吸収体スタック内の深さを関数として変化する化合物膜の集合体スタックを形成することができる。たとえば、吸収体層のインジウムの濃度は、インジウム対銅の比率として特性化することができる。Ga が豊富な第 1 の領域 402 および第 2 の領域 404 では、In 対 Cu の比率は、大まかに 3 パートのインジウム対 1 パートの銅にすることができる。ガリウムが豊富な第 1 の領域 402 およびセレンが豊富な領域 408 のインジウムの総合レベルは通常、吸収体層の他の領域の総合レベル未満である。中央領域 406 では、In : Cu の比率は、大まかに 0.88 ~ 0.92 パートの Cu 対 1 パートの In である。Cu の濃度は、Cu 対グループ IIIA の元素 (たとえば In およ

10

20

30

40

50

びGa)の原子比として測定することができる。この原子比は、90%程度の大きさにすることができる。Se対Cuの比率は、吸収体層のほぼ全体で概ね一定にすることができるが、Cuの濃度が若干低い結果として、Gaが豊富な第2の領域404と部分的に重畳する、デバイスの前面に近い、Seが豊富な領域408では、この比率を若干大きくすることができる。

#### 【0086】

上に示した厚さおよび濃度の比率は、単に一例を示したものにすぎず、本発明を何ら制限するものではない。特定の濃度および厚さを調整することにより、デバイス300の電力変換効率、開放電圧、短絡電流密度、フィル・ファクタ、粒子サイズ、電荷移動度および他の機能および/または構造パラメータを最適化することができることは当業者には認識されよう。

#### 【0087】

以上のセクションの一部では、吸収体層306は、銅、インジウムおよびガリウムを含有しているものとして記述されているが、化学量論濃度を深さの関数として変化させる利点は、より一般的に、IB-IIIA-VAタイプの吸収体層にまで及ぶことは当業者には認識されよう。したがって本発明の実施形態を、銅、インジウムおよびガリウムを含有した吸収体層に限定してはならない。たとえば、離散的に形成され、かつ、連続的に適用されるインクまたはペイント中のそれらの濃度を変化させることにより、アルミニウム、テルル、硫黄および/または他の元素または合金あるいは化合物などの材料を、同じく吸収体層に組み込むことができ、これらの元素または合金あるいは化合物の一部またはすべてが、吸収体層内の深さの関数として変化する濃度を有するように調整される。

#### 【0088】

本願において説明され、あるいは引用されている文献は、本出願の出願日以前におけるそれらの開示がすべて提供されている。本願における記載事項は、先行する発明によるこのような文献の発行をもっと以前のことにする権利が本発明には与えられていないことを承認するものとして解釈してはならない。また、示されている発行日は、場合によっては実際の発行日と異なっていることがあり、それらについては、場合によっては個別に確認する必要がある。本願において言及されているすべての文献は、引用されている文献に関連して構造および/または方法を開示し、かつ、記述するべく本願に援用されている。以下の関連出願は、あらゆる目的でそのすべてが本願明細書に援用されている。2005年3月16日出願の「METALLIC DISPERSION」という名称の米国特許出願第11/081,163号明細書、米国特許出願公開第20050183767号として発行された、2004年2月19日出願の「SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELL」という名称の米国特許出願第10/782,017号明細書、米国特許出願公開第20050186342号として発行された、2004年9月18日出願の「FORMATION OF CIGS ABSORBER LAYER MATERIALS USING ATOMIC LAYER DEPOSITION AND HIGH THROUGHPUT SURFACE TREATMENT」という名称の米国特許出願第10/943,658号明細書、および2005年10月3日出願の「FORMATION OF COMPOUND FILM FOR PHOTOVOLTAIC DEVICE」という名称の米国特許出願第11/243,492号明細書。これらの関連出願は、その開示全体が本願に援用されている。

#### 【0089】

以上、本発明の好ましい実施形態について、そのすべてを説明したが、様々な代替形態、修正形態および等価物を使用することが可能である。好ましい機能であれ、あるいは好ましくない機能であれ、任意の機能を、好ましい機能であれ、あるいは好ましくない機能であれ、他の任意の機能と組み合わせることができる。したがって本発明の範囲は、以上の説明によって決定されるのではなく、特許請求の範囲の各請求項およびその全範囲の等価物によって決定されるものとする。特許請求の範囲においては、単数の形の表現には、

特に明確に言及されていない限り、単数の形で表現されているそのアイテムの１つまたは複数の量が含まれている。特許請求の範囲を、「ための手段」という表現を使用してその制限が明確に所与の請求項に示されていない限り、手段および機能の制限を含むものとして解釈してはならない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 0 】

【図 1 A】本発明の一実施形態による、物質の組成の形成を示す略図。

【図 1 B】本発明の一実施形態による、物質の組成の形成を示す略図。

【図 1 C】本発明の一実施形態による、物質の組成の形成を示す略図。

【図 1 D】本発明の一実施形態による、物質の組成の形成を示す略図。

10

【図 1 E】本発明の一実施形態による、物質の組成の形成を示す略図。

【図 2 A】本発明の一実施形態による、物質の組成を使用した化合物膜の形成を示す略断面図。

【図 2 B】本発明の一実施形態による、物質の組成を使用した化合物膜の形成を示す略断面図。

【図 2 C】本発明の一実施形態による、化合物膜を使用した光起電力デバイスの製造を示す略断面図。

【図 2 D】本発明の一実施形態による、化合物膜を使用した光起電力デバイスの製造を示す略断面図。

【図 2 E】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

20

【図 2 F】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

【図 2 G】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

【図 2 H】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

【図 2 I】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

【図 2 J】本発明の代替実施形態による、繰返しシーケンスを使用した吸収体層の形成を示す略図。

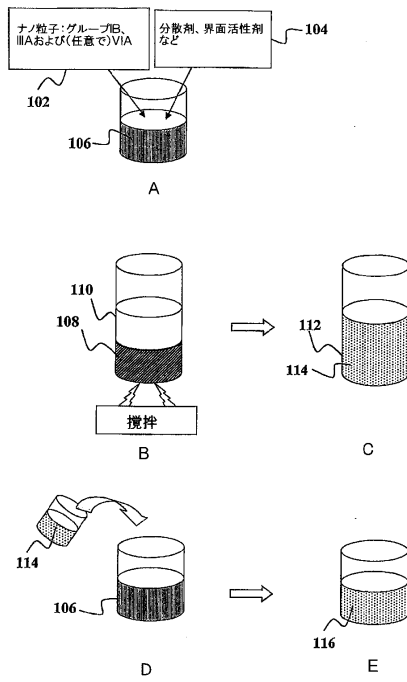
30

【図 2 K】本発明の一実施形態による、光起電力デバイスのロール・ツー・ロール製造を示す略図。

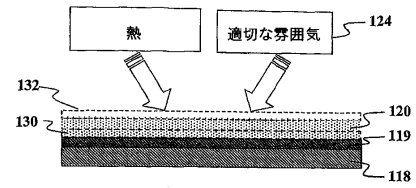
【図 3】本発明の一実施形態による光電池の略図。

【図 4】本発明の実施形態によって得ることができる C I G S 吸収体層の濃度プロファイルを示すグラフ。

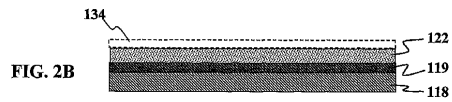
【図 1】



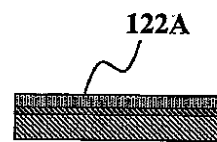
【図 2 A】



【図 2 B】



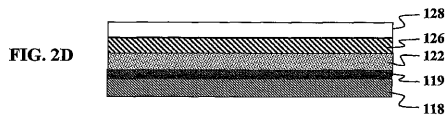
【図 2 F】



【図 2 C】



【図 2 D】



【図 2 E】

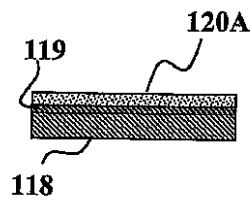


FIG. 2E

【図 2 G】

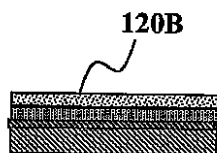


FIG. 2G

【図 2 H】

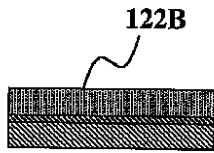


FIG. 2H

【図 2 I】

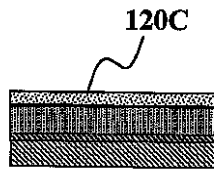


FIG. 2I

【図 2 J】

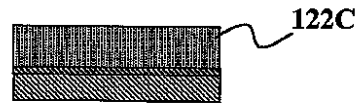


FIG. 2J

【図 2 K】

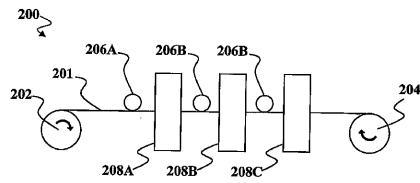


FIG. 2K

【図 3】

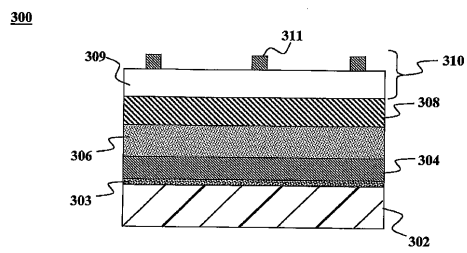
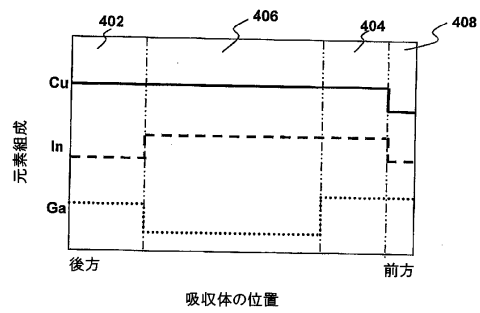


FIG. 3

【図 4】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ロッシュアイゼン、マーティン アール .  
アメリカ合衆国 94117 カリフォルニア州 サン フランシスコ ブエナ ビスタ ウェス  
ト アベニュー 611
- (72)発明者 エバーシュペッヒヤー、クリス  
アメリカ合衆国 94306 カリフォルニア州 パロ アルト ラモナ サークル 3637
- (72)発明者 ヴァン デューレン、イエルーン ケイ . ジェイ .  
アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア州 メンロー パーク フレモント ストリート  
903
- (72)発明者 レイドホルム、クレイグ アール .  
アメリカ合衆国 94086 カリフォルニア州 サニーベール ラ メーサ テラス 934

審査官 山本 元彦

- (56)参考文献 特表2002-501003(JP,A)  
特開2001-053314(JP,A)  
特開平11-340482(JP,A)  
特開2000-058893(JP,A)  
特開平03-072598(JP,A)  
米国特許出願公開第2004/0219730(US,A1)  
米国特許出願公開第2002/0006470(US,A1)  
米国特許出願公開第2005/0183767(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/04-31/078  
  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)