



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222845 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100139616

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/042 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/02 日本 2010-246311

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：小林宏之 KOBAYASHI, HIROYUKI (JP)；福永敏明 FUKUNAGA, TOSHIAKI (JP)；村上直樹 MURAKAMI, NAOKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 34 頁

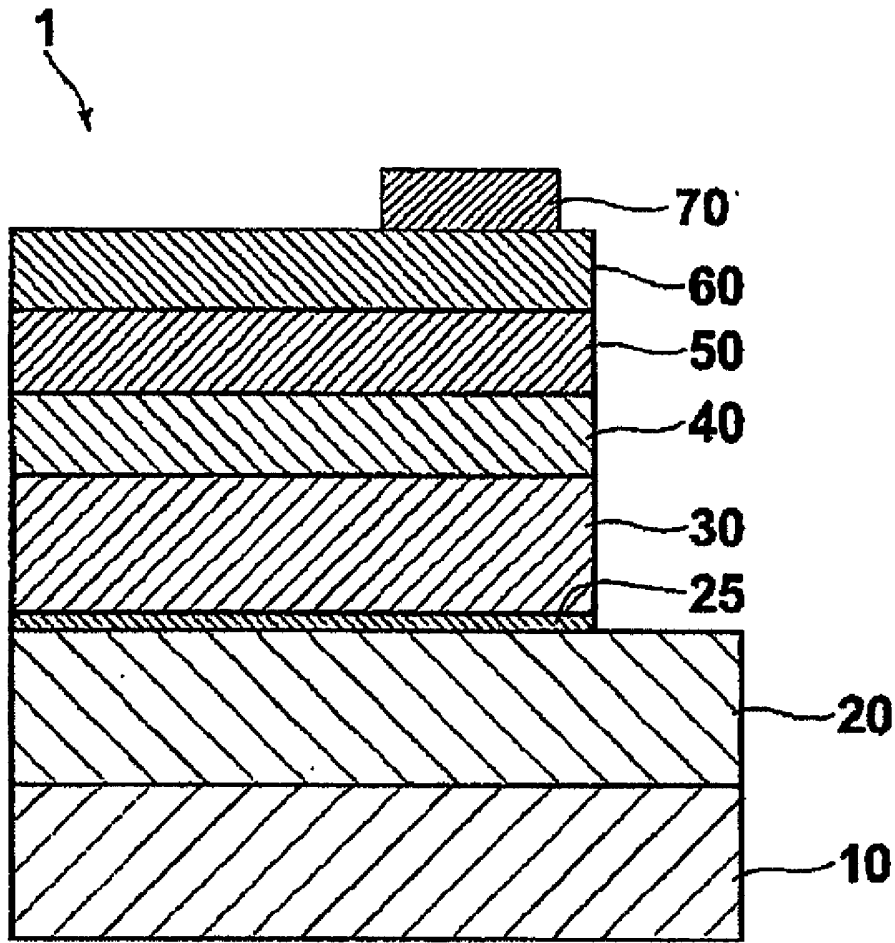
(54)名稱

光電轉換元件

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)摘要

一種光電轉換元件，包括光電轉換層，且使密著性提高，上述光電轉換層藉由蒸鍍法而形成於包含過渡金屬的導電層上。光電轉換元件 1 於基板 10 上具有包含過渡金屬元素的導電層 20、包含化合物半導體的光電轉換層 30、以及透明電極 60 的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，光電轉換元件 1 採用如下的構成，即，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，該過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 包含過渡金屬元素與 VIb 族元素。構成上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 的多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例設為 80% 以下。



1：光電轉換元件(太陽電池)

10：基板

20：導電層(背面電極)

25：過渡金屬二硫屬化物層

30：光電轉換層

40：緩衝層

50：窗層

60：透明電極

70：萃取電極(柵電極)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222845 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100139616

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/042 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/02 日本 2010-246311

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：小林宏之 KOBAYASHI, HIROYUKI (JP)；福永敏明 FUKUNAGA, TOSHIAKI (JP)；村上直樹 MURAKAMI, NAOKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 34 頁

(54)名稱

光電轉換元件

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)摘要

一種光電轉換元件，包括光電轉換層，且使密著性提高，上述光電轉換層藉由蒸鍍法而形成於包含過渡金屬的導電層上。光電轉換元件 1 於基板 10 上具有包含過渡金屬元素的導電層 20、包含化合物半導體的光電轉換層 30、以及透明電極 60 的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，光電轉換元件 1 採用如下的構成，即，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，該過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 包含過渡金屬元素與 VIb 族元素。構成上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 的多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例設為 80% 以下。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種光電轉換元件，該光電轉換元件使用於太陽電池、電荷耦合器件（Charge Coupled Device，CCD）感測器（sensor）等。

### 【先前技術】

包括光電轉換層及與該光電轉換層導通的電極的光電轉換元件，被使用於太陽電池等的用途。先前，於太陽電池中，使用有塊狀（bulk）的單晶 Si 或多晶 Si、或者薄膜的非晶（amorphous）Si 的 Si 系太陽電池為主流，但已研究開發出不依賴 Si 的化合物半導體系太陽電池。作為化合物半導體系太陽電池，GaAs 系等的塊狀系太陽電池、與包含 Ib 族元素、IIIb 族元素、及 VIb 族元素的 CIGS 系等的薄膜系太陽電池已為人所知。CIGS 是由通式  $Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$ （式中， $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）表示的化合物半導體，當  $x=0$  時為 CIS，當  $x>0$  時為 CIGS。於本說明書中，CIGS 包含 CIS。

每當製造 CIGS 系光電轉換元件時，重要的是已積層的層之間的剝離的問題。尤其當藉由捲對捲（roll-to-roll）方式來進行製造時，因搬送時施加於膜的負載，更容易產生剝離。若剝離減輕，則不僅有助於使製造時的良率提高，而且亦有助於使光電轉換效率特性提高。

一般認為 CIGS 系光電轉換元件中的剝離的原因主要在於：光電轉換層（即 CIGS）與背面電極（即 Mo 層）的

界面上所形成的  $\text{MoSe}_2$  層是以對於背面電極層 c 軸配向的層狀而形成（參照圖 5）。

非專利文獻 1 中提及：形成為層狀的  $\text{MoSe}_2$  層的層之間的鍵結是由凡得瓦力（Van Der Waals force）產生的弱鍵結，因此，呈層狀地形成有  $\text{MoSe}_2$  層的 Mo 層與 CIGS 膜的密著性（adhesion）變弱。

因此，為了使剝離減輕，於專利文獻 1、專利文獻 2、以及專利文獻 3 等中，已研究了抑制  $\text{MoSe}_2$  層的形成方法。

於專利文獻 1～專利文獻 3 中，揭示有於藉由硒化法（selenization method）來形成 CIGS 層時的  $\text{MoSe}_2$  層的抑制方法。

另一方面，已報告：由於在 Mo 層與 CIGS 層之間存在  $\text{MoSe}_2$  層，因此，於 Mo 層與  $\text{MoSe}_2$  層之間形成歐姆（ohmic）接觸，使太陽電池的效率提高。又，亦已提出：代替上述  $\text{MoSe}_2$  層，於 Mo 層上形成 ZnO 等的半導體層，而試圖將轉換效率提高（專利文獻 4、專利文獻 5 等）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[特許文獻 1] 日本專利特開平 6-188444 號公報

[專利文獻 2] 日本專利特開平 9-321326 號公報

[專利文獻 3] 日本專利特開 2009-289955 號公報

[專利文獻 4] 日本專利特開 2006-13028 號公報

[專利文獻 5] 日本專利特開 2007-335625 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] 《薄售出膜》第 480-481 期的第 433 頁-第 438 頁 (Thin Sold Films Vol480-481 p.433-438)

然而，尚未確立藉由蒸鍍法而於包含過渡金屬的背面電極上形成 CIGS 層時的  $\text{MoSe}_2$  層的抑制方法，重要的課題在於：在使用蒸鍍法來形成 CIGS 層而成的光電轉換元件中抑制剝離。

再者，當藉由 Mo 以外的過渡金屬來構成背面電極，且藉由 Ib-IIIb-VIb 化合物半導體來構成光電轉換層時，過渡金屬二硫屬化物 (dichalcogenide) 層會於背面電極與光電轉換層之間生成，從而會產生同樣的問題。

#### 【發明內容】

本發明是鑒於上述情形而成的發明，本發明的目的在於提供密著性高，且不易產生剝離的光電轉換元件。

一種光電轉換元件，於基板上具有包含過渡金屬元素的導電層、包含化合物半導體的光電轉換層、以及透明電極的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，上述光電轉換元件的特徵在於：

於上述導電層與上述光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，該過渡金屬二硫屬化物薄膜包含上述過渡金屬元素與上述 VIb 族元素，

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於上述導電層的表面，上述微結晶於形成有上述薄膜的導電層的表面所占的比例

為 80% 以下。

c 軸為大致垂直地形成的微結晶於導電層的表面所占的比例，是設為以如下的方式而計算出的值。

1) 藉由透射電子顯微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy)，拍攝積層膜的對於基板面為垂直的剖面的 TEM 影像 (尤其光電轉換層-背面電極界面區域)。將該 TEM 影像設為原影像。

2) 利用 TEM 影像中的光電轉換層、過渡金屬二硫屬化物薄膜、及導電層的對比度不同，利用影像處理軟體 (software) 的對比度調整功能，以規定的臨限值來進行二值化，使用影像處理軟體的邊緣擷取 (edge extraction) 功能來進行擷取。該情形時的臨限值僅將如下的影像予以擷取，該影像的雜訊 (noise) 已儘可能地被除去，並且可顯然地判別為過渡金屬二硫屬化物薄膜。僅將二值化影像中的可判別為過渡金屬二硫屬化物的影像予以擷取。當二值化影像中過渡金屬二硫屬化物薄膜的輪廓不鮮明時，一面對二值化影像進行觀察，一面根據經驗來劃出輪廓線。

3) 根據影像處理軟體的像素 (pixel) 數，計算已擷取的過渡金屬二硫屬化物的微粒子 (微結晶) 的影像的面積。針對存在於視野中的各個微粒子，計算像素數，並計算整體中所佔有的 c 軸為大致垂直地形成的微結晶的比例。

以 200 萬倍的倍率來對樣本進行觀察，該樣本是於 1) 中對 TEM 影像進行拍攝所得的樣本。又，視野設為 100

nm×100 nm 以上。

以使深度方向（與觀察剖面垂直的方向）達到 100 nm 以下的均一的厚度的方式而進行加工。又，於測定中，使電子射線沿著垂直方向入射至基板面。例如利用 PhotoShop（註冊商標）作為影像處理軟體。

再者，於本說明書中，將 c 軸為大致垂直地形成的微結晶於導電層的表面所占的比例為 80% 以下的配向，視為未優先配向的隨機配向。

較佳為上述導電層包含配向的多晶薄膜，該配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，膜厚方向的面間隔（plane spacing）為塊狀結晶的面間隔以下。

上述規定的面尤佳為(110)，但亦可為(100)面、(111)面。

上述導電層的表層的至少一部分亦可包含如下的薄膜，該薄膜包含未配向的微結晶。

上述導電層的表層的至少一部分亦可已氧化或氮化。

上述過渡金屬元素較佳為 Mo。

作為構成光電轉換層的元素，尤佳為上述 Ib 族元素為 Cu，

上述 IIIb 族元素為選自包含 Al、Ga 以及 In 的群組的至少一種元素，

上述 VIb 族元素為 Se。

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜較佳為 MoSe<sub>2</sub> 薄膜。

上述基板較佳為選自包含如下的陽極氧化基板的群組

的陽極氧化基板：

於 Al 基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板、

於複合基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板，上述複合基材於 Fe 材料的至少一個面側複合有 Al 材料、

以及於基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板，上述基材於 Fe 材料的至少一個面側成膜有 Al 膜。

[發明的效果]

本發明的光電轉換元件為於導電層與光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，該過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於導電層的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層的表面所占的比例設為 80% 以下，因此，與先前的元件相比較，密著性高，且剝離抑制效果高，上述先前的元件的  $\text{MoSe}_2$  層所代表的過渡金屬二硫屬化物薄膜呈同樣的層狀而形成於背面電極（導電層）上。

密著性的提高與良率的提高相關聯，而且與不良部分的減少所造成的模組的轉換效率的提高相關聯，上述不良部分是由密著性下降所造成。

【實施方式】

以下，參照圖式來對本發明的實施形態的光電轉換元件進行說明。

### < 光電轉換元件 >

圖 1A 是表示本實施形態的光電轉換元件 1 的概略構成的剖面圖，圖 1B 是模式性地表示圖 1A 所示的光電轉換元件 1 的一部分的放大剖面圖。為了易於辨認，適當地使圖中的各構成要素的比例尺 (scale) 等與實際有所不同。

如圖 1A 所示，光電轉換元件 1 是於基板 10 上，主要積層有導電層 20、光電轉換層 30、緩衝層 (buffer layer) 40、窗層 50、透明電極 (透光性導電層) 60、以及萃取電極 (柵 (grid) 電極) 70 的元件，上述導電層 20 包含過渡金屬元素且作為背面電極而發揮功能，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間，設置有包含過渡金屬元素與 VIb 族元素的過渡金屬二硫屬化物薄膜 25。再者，藉由蒸鍍法來形成光電轉換層。

再者，圖 1B 中放大地表示了導電層 20、過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以及光電轉換層 30，如該圖 1B 所示，過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 是包含多個微結晶 25a 的多晶體，且其特徵在於：多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶，於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例為 80% 以下。於圖 1B 中，微結晶 25a 中所示的箭頭表示 c 軸方向。

圖 1B 所示的本發明的光電轉換元件 1 隨機地配置且形成有其 c 軸為大致垂直於導電層 20 的表面的微結晶 25a、及其 c 軸並不大致垂直於導電層 20 的表面的微結晶 25a。

此處，所謂「c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶，於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例為 80%以下」，是指形成於導電層 20 表面的微結晶數中，c 軸為垂直於表面的微結晶數為 80%以下。雖然微結晶的大小並不均一，但此處將各微結晶視為完全相同的平均尺寸 (size)。再者，形成於導電層 20 表面的微結晶數中，c 軸為垂直於表面的微結晶數更佳為 60%以下。

圖 5 是模式性地表示先前的光電轉換元件中的導電層 20、過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以及光電轉換層 30 的構成的剖面圖，上述先前的光電轉換元件具有以先前的蒸鍍法所形成的光電轉換層。如圖 5 所示，先前，過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 中的微結晶 25a 是以 c 軸為大致垂直於作為基體的導電層 20 的方式，配向形成於該導電層 20 上。微結晶 25a 的 c 軸為以大致垂直於導電層 20 的表面的方式而配向，藉此於導電層 20 上形成層狀的過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，而易於產生剝離。

再者，如圖 5 所示，當多個微結晶的 c 軸於大致整個區域中，以大致垂直於導電層的表面的方式而配向時，密著性非常差，且易於剝離，但一般認為：如圖 1B 所示，與圖 5 相比較，微結晶的優先配向度低，且只要隨機地配向，更詳細而言，只要多個微結晶中的 2 成以上的微結晶以如下方式形成，即，其 c 軸成為與大致垂直於表面的方向不同之方向，則與在整個區域中形成為層狀的情形相比較，可顯著地抑制剝離。

作為用以使過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶的 c 軸不會同樣地在垂直於導電層的方向上配向的手法，可列舉以下的方法。

第 1 方法是如下的方法，即，使導電層 20 包含配向的多晶薄膜，該配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，使膜厚方向的面間隔為塊狀結晶的面間隔以下。此時的規定的面可列舉 (111)、(100)、以及 (110) 等。

尤其，更佳為面間隔小於塊狀結晶的面間隔，即，拉伸應力施加於導電層的結晶。

應力為取決於導電層形成時的濺鍍 (sputtering) 壓力而可變化。當濺鍍壓力大時，以使膜朝上凸起的方式來施加應力，即，膜處於被拉伸的狀態，且晶格被拉伸，藉此，膜厚方向的面間隔變窄。一般認為：若面間隔變小，則 VIb 族元素難以侵入至導電層的晶格內，從而可抑制層狀的過渡金屬二硫屬化物層的形成。

第 2 方法是如下的方法，即，使導電層 20 的表層的至少一部分包含薄膜，該薄膜包含未配向的微結晶。再者，除了表層包含未配向的多個微結晶的情形之外，上述表層亦可為非晶形 (amorphous)。為了對薄膜的表面的配向度進行評價，可使用 X 射線繞射的平行光束 (beam) 薄膜測定法。藉此，可對薄膜的表面附近的結晶構造進行評價。當藉由上述方法來對薄膜表面的配向度進行評價時，於洛特格林法 (Lotgering method) 所造成的對於特定的面方向的配向度為 80% 以下的情形下，設為未配向。當於如上所

述的導電層上形成光電轉換層時，層狀的過渡金屬二硫屬化物的形成受到抑制。

再者，一般而言，若藉由濺鍍法來形成導電層，則可形成(110)配向的導電層，因此，為了對導電層20的配向性進行控制，較佳為於導電層的下層設置配向控制層。

可使用包含Cr或Fe的層作為配向控制層，更佳為Cr層。

第3方法是如下的方法，即，使導電層20的表層的至少一部分氧化或氮化。形成導電層20之後，對導電層的表面實施氧電漿(plasma)處理或氮電漿處理，藉此，可使表層氧化或氮化。使包含過渡金屬的導電層中含有10 at.%以下的氮或氧，藉此，可使導電層的配向並非為單軸配向(所謂單軸配向，是指在面沿著膜厚方向一致的狀態下，面內方向朝向隨機的面方位。此處，單軸配向是定義為膜厚方向的配向度為90%以上的情形)。再者，若過渡金屬中含有10 at.%以上的氮或氧，則會形成過渡金屬氮化物或過渡金屬氧化物的結晶，從而造成過渡金屬二硫屬化物的成長本身受到抑制。

第4方法是對光電轉換層的成膜條件進行調整的方法。當使光電轉換層成膜時會形成過渡金屬二硫屬化物，因此，調整對光電轉換層進行蒸鍍時的基板溫度、蒸鍍的速率(rate)、以及蒸鍍源的元素種(elemental species)。具體而言，可列舉使初期(蒸鍍初期)的基板溫度下降的方法。僅於成膜的初期使基板溫度下降，藉此，於過渡金

屬與硫族元素不易發生反應的狀態下，於過渡金屬上形成光電轉換層，可藉由該光電轉換層來抑制形成該光電轉換層之後的硫族元素與過渡金屬的反應。設為硫族元素與過渡金屬的反應受到抑制的狀態（即，反應速度低的狀態），藉此，可抑制過渡金屬二硫屬化物的軸配向。

一般而言，在藉由濺鍍而形成於基板上的包含過渡金屬的導電層中，容易形成過渡金屬的柱狀結晶，且於該柱狀結晶的表面，會呈層狀地產生過渡金屬二硫屬化物薄膜層。因此，一般認為：如第 1 方法至第 3 方法般，使導電層的表面的狀態發生變化，藉此，可使產生於導電層的表面的過渡金屬二硫屬化物薄膜的配向狀態發生變化。

另一方面，一般認為：如第 4 方法般，對光電轉換層的成膜條件進行調整，藉此，可使構成導電層的過渡金屬元素與 VIb 族元素的反應條件發生變化，因此，可使過渡金屬二硫屬化物薄膜的配向狀態發生變化。

如上所述，過渡金屬二硫屬化物薄膜呈層狀而同樣地形成於背面電極上，藉此，光電轉換元件的密著性下降，因此，只要構成過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶隨機地配向，則可獲得抑制密著性的下降的效果。

再者，為了抑制密著性的下降，亦可研究抑制過渡金屬二硫屬化物薄膜的產生的方法，但如上所述， $\text{MoSe}_2$  層因歐姆接觸而有助於光電轉換效率的提高，因此，與抑制過渡金屬二硫屬化物薄膜的生成相比較，包括配向受到控制的過渡金屬二硫屬化物薄膜的本發明的元件可抑制剝

離，並且亦可使光電轉換效率提高，故而較佳。

以下，對上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以外的構成光電轉換元件 1 的各層的詳情進行說明。

(基板)

圖 2 表示基板 10 的具體形態 10A 及 10B 的概略剖面圖。基板 10A、基板 10B 是對基材 11 的至少一個面側進行陽極氧化所得的基板。基材 11 較佳為複合基材或如下的基材，上述複合基材於以 Al 為主成分的 Al 基材、及以 Fe 為主成分的 Fe 材料（例如 SUS）中的至少一個面側複合有以 Al 為主成分的 Al 材料，上述基材於以 Fe 為主成分的 Fe 材料的至少一個面側形成有以 Al 為主成分的 Al 膜。

圖 2 的左圖所示的基板 10A 是於基材 11 的兩個面形成陽極氧化膜 12 而成，圖 2 的右圖所示的基板 10B 是於基材 11 的單面形成陽極氧化膜 12 而成。陽極氧化膜 12 是以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為主成分的膜。於器件的製造過程中，為了抑制由 Al 與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熱膨脹係數差所造成的基板的翹曲、以及由基板的翹曲所造成的膜剝離等，如圖 2 的左圖所示，更佳為於基材 11 的兩個面形成陽極氧化膜 12。

可利用眾所周知的方法來進行陽極氧化，上述眾所周知的方法是指將根據需要而實施了清洗處理、研磨平滑化處理等的基材 11 作為陽極，將該基材 11 與陰極一併浸漬於電解質，接著施加電壓至陽極與陰極之間。

基材 11 以及陽極氧化膜 12 的厚度並無特別的限制。若考慮基板 10 的機械強度以及薄型輕量化等，則陽極氧化

之前的基材 11 的厚度例如較佳為 0.05 mm~0.6 mm，更佳為 0.1 mm~0.3 mm。若考慮基板的絕緣性、機械強度、以及薄型輕量化，則陽極氧化膜 12 的厚度例如較佳為 0.1  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ 。

而且，基板 10 亦可於陽極氧化膜 12 上設置有鈉鈣玻璃 (Soda Lime Glass, SLG) 層。藉由設置鈉鈣玻璃層，可使 Na 擴散至光電轉換層。由於光電轉換層包含 Na，因此，可使光電轉換效率進一步提高。

(導電層 (背面電極))

構成導電層 20 的構成元素只要是可用作電極的過渡金屬，則並無特別的限定，但尤其 Mo、Cr、W、以及這些元素的組合較佳，Mo 尤佳。導電層 20 的膜厚並無限制，較佳為 200 nm~1000 nm 左右。

(光電轉換層)

光電轉換層 30 的主成分為包含 Ib 族元素、IIIb 族元素、以及 VIb 族元素的至少一種化合物半導體。

具體而言，較佳為包含至少一種 Ib 族元素、至少一種 IIIb 族元素、以及至少一種 VIb 族元素的至少一種化合物半導體，

上述至少一種 Ib 族元素選自包含 Cu 及 Ag 的群組，

上述至少一種 IIIb 族元素選自包含 Al、Ga 及 In 的群組，

上述至少一種 VIb 族元素選自包含 S、Se、及 Te 的群組。

作為上述化合物半導體，可列舉：

$\text{CuAlS}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ ；

$\text{CuAlSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ ；

$\text{AgAlS}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgInS}_2$ ；

$\text{AgAlSe}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{AgInSe}_2$ ；

$\text{AgAlTe}_2$ 、 $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgInTe}_2$ ；

$\text{Cu}(\text{In}、\text{Al})\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}、\text{Ga})(\text{S}、\text{Se})_2$ ；

$\text{Cu}_{1-z}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ （式中， $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）（CI(G)S）；以及

$\text{Ag}(\text{In}、\text{Ga})\text{Se}_2$ 、以及  $\text{Ag}(\text{In}、\text{Ga})(\text{S}、\text{Se})_2$  等。

$\text{CuInGaSe}_2$  尤佳。

光電轉換層 30 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $1.0 \mu\text{m}$  ~  $3.0 \mu\text{m}$ ，尤佳為  $1.5 \mu\text{m}$  ~  $2.5 \mu\text{m}$ 。

（緩衝層）

緩衝層 40 包含以  $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Zn}(\text{S}、\text{O})$ 、以及  $\text{Zn}(\text{S}、\text{O}、\text{OH})$  為主成分的層。緩衝層 40 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $10 \text{ nm}$  ~  $500 \text{ nm}$ ，更佳為  $15 \text{ nm}$  ~  $200 \text{ nm}$ 。

（窗層）

窗層 50 是取得光的中間層。窗層 50 的組成並無特別的限制， $i\text{-ZnO}$  等較佳。窗層 50 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $15 \text{ nm}$  ~  $200 \text{ nm}$ 。再者，窗層為任意的層，光電轉換元件亦可不包括窗層 50。

（透明電極）

透明電極 60 是取得光並且作為電極而發揮功能的

層。透明電極 60 的組成並無特別的限制，ZnO:Al 等的 n-ZnO 等較佳。透明電極 60 的膜厚並無特別的限制，較佳為 50 nm~2 μm。

(萃取電極)

萃取電極 70 是用以有效率地將背面電極 20 及透明電極 60 之間所產生的電力萃取至外部的電極。

萃取電極 70 的主成分並無特別的限制，可列舉 Al 等。萃取電極 70 的膜厚並無特別的限制，較佳為 0.1 μm~3 μm。

光電轉換元件 1 可較佳地用作太陽電池。

例如，將多個上述光電轉換元件 1 予以積體化，根據需要而安裝蓋玻璃 (cover glass)、保護膜 (film) 等，從而可形成太陽電池。再者，於積體化有多個光電轉換元件 (單元 (cell)) 的太陽電池中，無需針對每個單元而設置萃取電極。例如經由使用可撓性的長條狀基板而以捲對捲 (roll to roll) 方式來於基板上形成各層的步驟、包含用以實現積體化的圖案化 (patterning) (劃線 (scribe)) 製程 (process) 的光電轉換元件形成步驟、以及以一個模組 (module) 為單位來將形成有元件的基板予以切斷的步驟等，形成積體化太陽電池。再者，當利用捲對捲方式來進行製造時，由於伴隨著劃線處理、或各處理步驟中的基板的捲繞步驟，因此，導電層與光電轉換層之間的剝離的問題變得更顯著，故而導電層與光電轉換層具有高密著性的本發明的光電轉換元件非常有效果。

再者，本發明的製造方法所製作的光電轉換元件不僅可適用於太陽電池，而且亦可適用於 CCD 等的其他用途。

#### <光電轉換元件的製造方法>

簡單地對上述光電轉換元件的製造方法進行說明。

首先，準備基板 10，於基板 10 上形成導電層 20。

藉由濺鍍法來形成導電層 20。例如，使用 Mo 作為過渡金屬，藉由濺鍍法來將 Mo 層（過渡金屬層）形成於基板 10 上。此時，當之後形成光電轉換層 30 時，為了不使過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶的 c 軸同樣配向於垂直於導電層的方向上，使 Mo 層濺鍍時的濺鍍壓力高於先前的濺鍍壓力。先前的濺鍍壓力設為 0.3 Pa 左右，但將上述 Mo 層濺鍍時的濺鍍壓力設為 0.5 Pa 以上，例如設為 1.0 Pa，藉此，能夠以將拉伸應力施加於膜的方式來成膜。藉此，與塊狀相比較，可使 Mo 膜的膜厚方向的面間隔減小（可使膜厚方向的面間隔小於其他方向的面間隔）。

然後，藉由蒸鍍法而於導電層 20 上形成包含 Ib、IIIb、及 VIb 族元素的光電轉換層 30。此處，形成 CuInGaSe 層。

蒸鍍法中，多源同時蒸鍍法尤佳。作為該多源同時蒸鍍法的代表性方法，3 階段法（J.R.Tuttle et.al, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.426 (1996) p.143.等）、與 EC 群組（group）的同時蒸鍍法（L.Stolt et al. : Proc.13th ECPVSEC (1995,Nice) 1451.等）已為人所知。

3 階段法是如下的方法，即，於高真空中，首先以 400°C 的基板溫度來同時對 In、Ga、以及 Se 進行蒸鍍，接著升

溫至  $500^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$ ，同時對 Cu、Se 進行蒸鍍之後，進一步同時對 In、Ga、以及 Se 進行蒸鍍，該 3 階段法可獲得禁帶寬度已傾斜的梯度能隙 (graded bandgap) CIGS 膜。EC 群組的方法是為了可將波音 (Boeing) 公司所開發的疊層 (by layer) 法應用於線上製程 (in line process) 而經改良所得的方法，上述波音公司所開發的疊層法是於蒸鍍初期對 Cu 過剩的 CIGS 進行蒸鍍，於後半階段，對 In 過剩的 CIGS 進行蒸鍍。疊層法揭示於 W.E.Devaney, W.S.Chen, J.M.Stewart, and R.A.Mickelsen : IEEE Trans.Electron.Devices 37 (1990) 428。

3 階段法以及 EC 群組的同時蒸鍍法均是於膜成長過程中形成 Cu 過剩的 CIGS 膜組成，且利用液相燒結，該液相燒結利用了相分離的液相  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x=0 \sim 1$ )，因此，具有如下的優點，即，會造成大粒徑化，形成結晶性優異的 CIGS 膜。而且，近年來，為了使 CIGS 膜的結晶性提高，已進行了與添加至上述方法中的各種方法相關的研究，亦可使用上述各種方法。

為了使 CIGS 膜的結晶性提高，作為對上述方法加以改良而成的方法，

a) 使用已離子化的 Ga 的方法 (H.Miyazaki, et.al, phys.stat.sol.(a), Vol.203 (2006) p.2603.等)

b) 使用已裂解 (cracking) 的 Se 的方法 (第 68 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 秋北海道工業大學) 7P-L-6 等)、

c) 使用已自由基化的 Se 的方法 (第 54 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 春青山學院大學) 29P-ZW-10 等)、以及

d) 利用光激發製程的方法 (第 54 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 春青山學院大學) 29P-ZW-14 等) 等已為人所知。

當形成上述光電轉換層時, CIGS 層的 VIb 元素即 Se 與 Mo 發生反應而形成  $\text{MoSe}_2$  層 25。

形成光電轉換層 30 之後, 於光電轉換層 30 上形成緩衝層 40。例如藉由化學浴沈積 (Chemical Bath Deposition, CBD) 法 (化學浴析出法) 等來形成 CdS 作為緩衝層 40。

接著, 於 CdS 緩衝層 40 的表面, 藉由濺鍍法來形成例如 ZnO 層作為窗層 50, 而且藉由濺鍍法來形成例如 Al-ZnO 層作為透明電極 60。

最後, 於透明電極 60 的表面, 藉由濺鍍法來形成例如 Al 層作為萃取電極 70, 從而形成光電轉換元件 1。

當使用具有可撓性的基板作為基板時, 導電層形成步驟、光電轉換層形成等的各步驟較佳為使用所謂的捲對捲 (Roll to Roll) 方式, 該捲對捲 (Roll to Roll) 方式使用供給捲 (捲出捲) 與纏繞捲, 上述供給捲 (捲出捲) 是將長條狀的可撓性基板捲繞為捲狀而成, 上述纏繞捲是將已成膜的基板捲繞為捲狀而成。

#### [實例]

針對光電轉換元件, 製作實例、比較例的樣本

(sample)，對該樣本的界面進行觀察，並且進行密著性測試（交叉切割（cross cut）測試）。

（實例）

利用以下的方法來製作本發明的光電轉換元件的實例的樣本。

首先，準備  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 1.1\text{ mm}$  的鈉鈣玻璃基板，利用丙酮、乙醇、以及純水來各實施 5 分鐘的超音波清洗。

然後，將基板導入至濺鍍裝置，利用射頻（Radio Frequency, RF）濺鍍，於 RF 電力為 800 W，Ar 氣體（gas）壓力為 1.0 Pa、於基板溫度為室溫下，於基板上濺鍍形成 Mo 膜。以使膜厚約為 600 nm 的方式，對成膜時間進行調整。

接著，藉由所謂的 3 階段法，於背面電極上形成  $2\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  膜作為光電轉換層（半導體層）。將 3 階段法中的第 2 階段、及第 3 階段的基板溫度設為  $550^\circ\text{C}$ 。再者，使用 K 池（knudsen-Cell：努特生池）作為蒸發源。

接著，藉由 CBD 法（化學浴析出法），於光電轉換層（CIGS 層）的表面形成厚度為 50 nm 的 CdS 緩衝層。

接著，藉由濺鍍法，於 CdS 緩衝層的表面形成厚度為 50 nm 的 ZnO 層作為窗層。

而且，藉由濺鍍法，形成厚度為 300 nm 的 Al-ZnO 層作為透明電極。

最後，藉由濺鍍法，於 Al-ZnO 層的表面形成 Al 層作為萃取電極。

(比較例)

於實例的製造步驟中，當於基板上濺鍍形成 Mo 膜時，將 Ar 氣體壓力設為 0.3 Pa。除上述方面以外，與實例相同。

(界面觀察)

針對利用實例與比較例的各方法所製作的樣本，切割出剖面，且利用透射型電子顯微鏡來對導電層與 CIGS 層的界面進行觀察。圖 3 中表示實例的透射型電子顯微鏡照片 (TEM 影像)，圖 4 中表示比較例的透射型電子顯微鏡照片 (TEM 影像)。於圖 3 中，為了易於對層構成 (微結晶) 進行辨認，添加有輔助線。又，於圖 3、圖 4 中，箭頭表示 c 軸方向。

如圖 3、圖 4 所示，已確認：對於任一個樣本而言，於 Mo 層與 CIGS 層的界面均形成有  $\text{MoSe}_2$  層。

又，對於圖 3 所示的實例的樣本而言，形成於 Mo 層上的多個微結晶的 c 軸朝向各個方向，而對於圖 4 所示的比較例的樣本而言，於形成為柱狀的 Mo 層上，沿著 Mo 層的表面，c 軸為以垂直於表面的方式而配向，且觀察到了如下的情況，即，於 Mo 層的表面同樣地形成有層狀的  $\text{MoSe}_2$  層。

再者，針對圖 3 所示的實例的樣本，求出微結晶中的 c 軸為垂直於 Mo 層表面的微結晶相對於形成於 Mo 層表面的多個微結晶數的比例之後，該比例約為 60%。

以如下的方式，求出 c 軸為垂直於 Mo 層表面的微結

晶相對於形成於 Mo 層表面的多個微結晶數的比例。

針對利用實例的方法所製作的樣本，首先，以使深度方向（與觀察剖面垂直的方向）達到 100 nm 以下的均一的厚度的方式，藉由聚焦離子束（Focused Ion Beam, FIB）加工而薄片化，製作光電轉換層-背面電極界面區域可被觀察的試料。接著，藉由透射電子顯微鏡法來拍攝上述試料的積層膜的對於基板面為垂直的剖面的 TEM 影像。以 200 萬倍的倍率來對用於評價的影像進行觀察。又，視野設為 100 nm×100 nm 以上。

利用拍攝的影像中的光電轉換層、過渡金屬二硫屬化物薄膜、及導電層的對比度（contrast）不同，利用影像處理軟體（Photo Shop（註冊商標））的對比度調整功能，僅將可顯然地判別為過渡金屬二硫屬化物薄膜的影像予以擷取。

根據影像處理軟體的像素數，計算已擷取的過渡金屬二硫屬化物的微粒子（微結晶）的影像的面積。針對存在於視野中的各個微粒子，計算像素數，並計算整體中所佔有的 c 軸為大致垂直地形成的微結晶的比例。此時，所謂 c 軸為大致垂直地形成的微結晶，是指 c 軸呈  $90^\circ \pm 10^\circ$  地朝向 Mo 膜的微結晶。

（交叉切割測試）

又，針對利用實例與比較例的各方法所製作的樣本，基於日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）規格（JIS-K5600）來進行交叉切割測試。將切割間隔設為 1

mm，根據附著力（密著力）測試之後的 25 個柵格及切割交叉部的剝離狀況，對密著性進行判斷。以百分率（percent）來對已剝離的塊狀物（mass）的個數進行評價，以無剝離（100%）至完全剝離（0%）來分級。

上述測試的結果是實例為 100%，比較例為 0%。

根據以上的結果，顯然若如實例般， $\text{MoSe}_2$  層的包含多個微結晶且上述多個微結晶的 c 軸為垂直於導電層表面的比例為 60% 左右，則與比較例的樣本相比較，密著性明顯更佳，上述  $\text{MoSe}_2$  層為導電層與 CIGS 層之間所生成的過渡金屬二硫屬化物，上述比較例的樣本在導電層與 CIGS 層的界面的大致整個區域中包括層狀的  $\text{MoSe}_2$  層。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1A 是表示本發明的實施形態的光電轉換元件的概略構成的剖面圖

圖 1B 是圖 1A 所示的光電轉換元件的一部分的放大剖面圖

圖 2 是表示光電轉換元件的基板的具體例的概略剖面圖

圖 3 是實例的光電轉換元件的光電轉換層與背面電極層的界面的 TEM 影像

圖 4 是比較例的光電轉換元件的光電轉換層與背面電極層的界面的 TEM 影像

圖 5 是先前的光電轉換元件的一部分的放大剖面圖

#### 【主要元件符號說明】

- 1：光電轉換元件（太陽電池）
- 10、10A、10B：基板
- 11：基材
- 12：陽極氧化膜
- 20：導電層（背面電極）
- 25：過渡金屬二硫屬化物層
- 25a：過渡金屬二硫屬化物的微結晶
- 30：光電轉換層
- 40：緩衝層
- 50：窗層
- 60：透明電極
- 70：萃取電極（柵電極）

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100139616

※申請日期： 100.10.31

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/062 . 2006.01

光電轉換元件

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

## 二、中文發明摘要：

一種光電轉換元件，包括光電轉換層，且使密著性提高，上述光電轉換層藉由蒸鍍法而形成於包含過渡金屬的導電層上。光電轉換元件 1 於基板 10 上具有包含過渡金屬元素的導電層 20、包含化合物半導體的光電轉換層 30、以及透明電極 60 的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，光電轉換元件 1 採用如下的構成，即，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，該過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 包含過渡金屬元素與 VIb 族元素。構成上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 的多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例設為 80% 以下。

## 三、英文發明摘要：

A photoelectric conversion device which elevates

adhesiveness is provided. The photoelectric conversion device includes a photoelectric conversion layer formed on a conductive layer including transition metals by evaporation. A photoelectric conversion device 1 has a laminated structure of a conductive layer 20 including transition metal elements on a substrate 10, a photoelectric conversion layer 30 including compound semiconductors and a transparent electrode 60. The compound semiconductors include elements of group Ib, IIIb and VIb. The photoelectric conversion device 1 adopts the following constitution, that is, includes a transition metal dichalcogenide film 25 between the conductive layer 20 and the photoelectric conversion layer 30, and the transition metal dichalcogenide film 25 includes transition metal elements and elements of group VIb. In a plurality of micro crystals which constitute the transition metal dichalcogenide film 25, the ratio of the micro crystals, in which c axes are formed approximately perpendicular to the surface of the conductive layer 20, which forms a thin film is no more than 80%.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光電轉換元件，於基板上具有積層構造，上述積層構造包含過渡金屬元素的導電層、包含化合物半導體的光電轉換層以及透明電極，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，其特徵在於：

於上述導電層與上述光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含上述過渡金屬元素與上述 VIb 族元素，

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於上述導電層的表面，上述微結晶於形成有上述薄膜的導電層的表面所占的比例為 80% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中上述導電層包含配向的多晶薄膜，上述配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，膜厚方向的面間隔為塊狀結晶的面間隔以下。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之光電轉換元件，其中上述規定的面為 (110)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中上述導電層的表層的至少一部分包含薄膜，上述薄膜包含未配向的微結晶。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述導電層的表層的至少一部分已氧化或氮化。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其上述過渡金屬元素為 Mo。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述 Ib 族元素為 Cu，

上述 IIIb 族元素為選自包含 Al、Ga 以及 In 的群組的至少一種元素，

上述 VIb 族元素為 Se。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜為  $\text{MoSe}_2$  薄膜。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述基板為陽極氧化基板，上述陽極氧化基板為選自包含於 Al 基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板、

於複合基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜，上述複合基材於 Fe 材料的至少一個面側複合有 Al 材料的陽極氧化基板、

以及於基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜，上述基材於 Fe 材料的至少一個面側形成有 Al 膜的陽極氧化基板的群組。

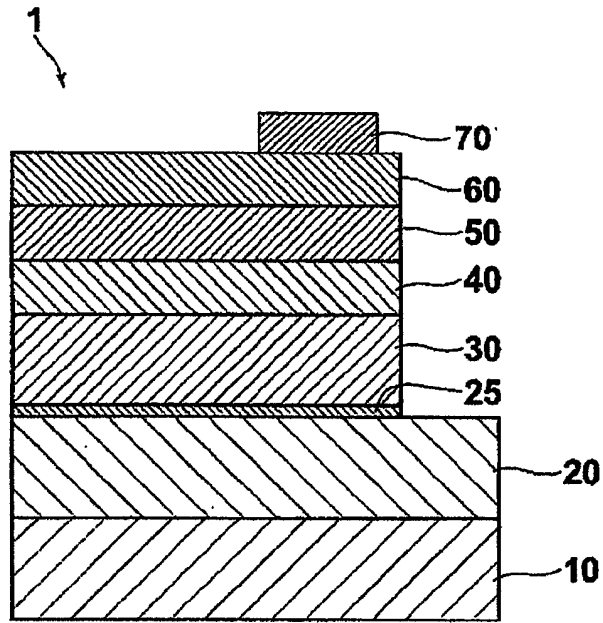


圖 1A

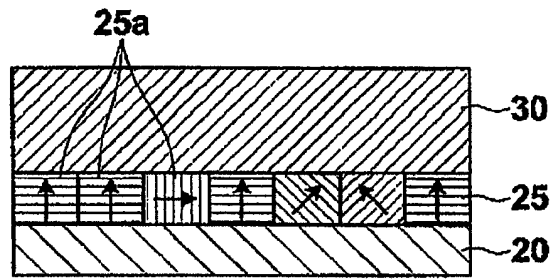


圖 1B

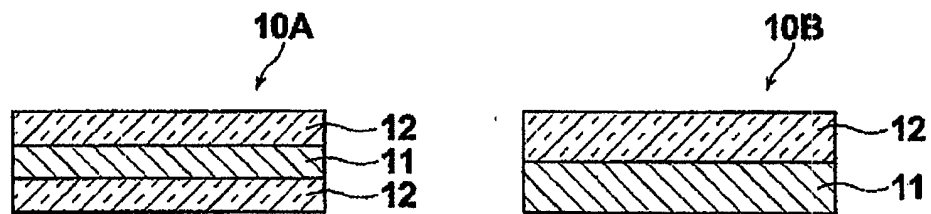


圖 2

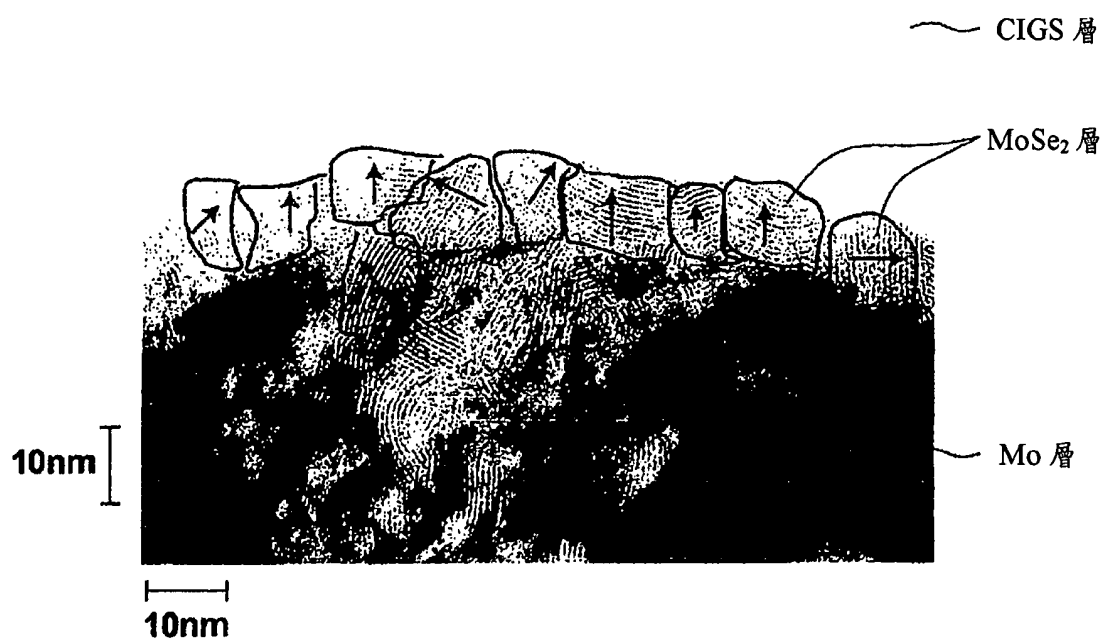


圖 3

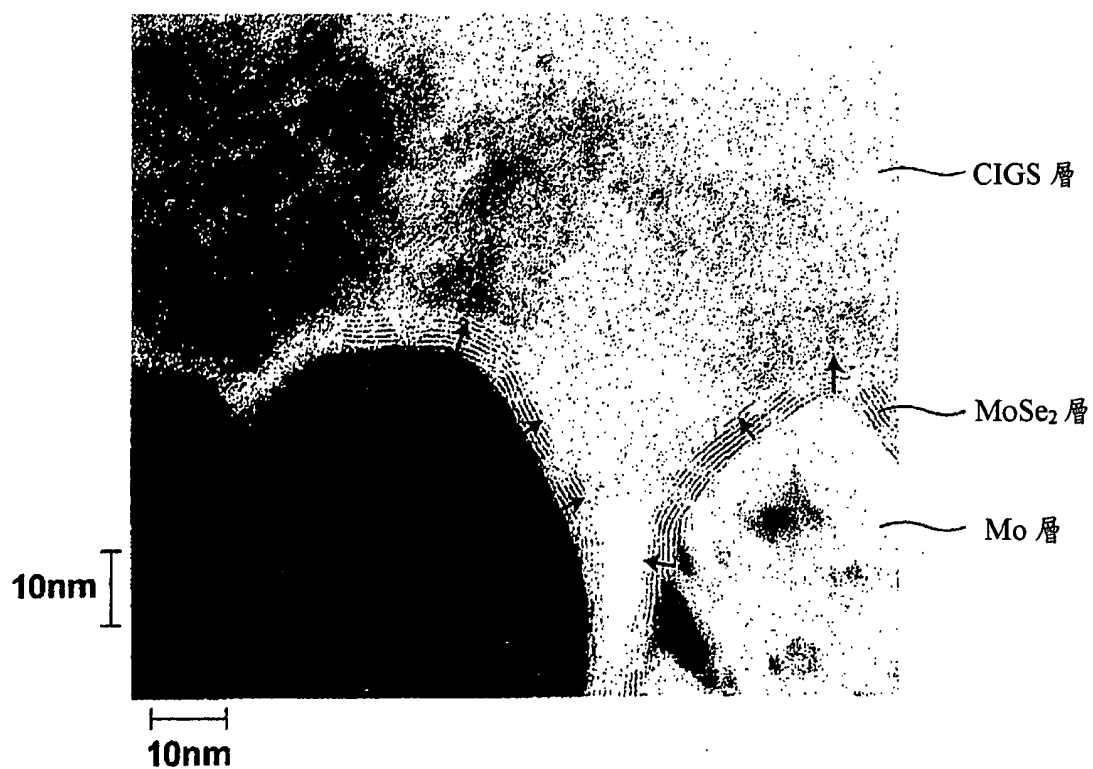


圖 4

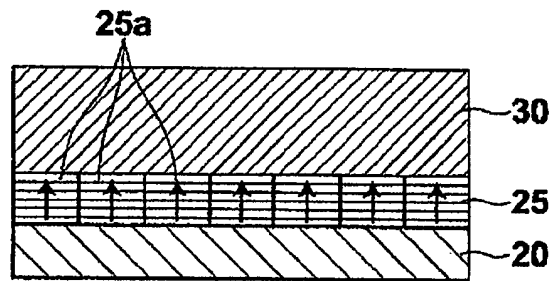


圖 5

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：圖 1A。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：光電轉換元件（太陽電池）

10：基板

20：導電層（背面電極）

25：過渡金屬二硫屬化物層

30：光電轉換層

40：緩衝層

50：窗層

60：透明電極

70：萃取電極（柵電極）

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日期：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

光電轉換元件

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

二、中文發明摘要：

光電轉換元件 1 於基板 10 上具有包含過渡金屬元素的導電層 20、包含化合物半導體的光電轉換層 30、以及透明電極 60 的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，光電轉換元件 1 採用如下的構成，即，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，該過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 包含過渡金屬元素與 VIb 族元素。構成上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 的多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例設為 80% 以下。

三、英文發明摘要：

A photoelectric conversion device 1 has a laminated structure of a conductive layer 20 including transition metal elements on a substrate 10, a photoelectric conversion layer

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種光電轉換元件，該光電轉換元件使用於太陽電池、電荷耦合器件（Charge Coupled Device，CCD）感測器（sensor）等。

### 【先前技術】

包括光電轉換層及與該光電轉換層導通的電極的光電轉換元件，被使用於太陽電池等的用途。先前，於太陽電池中，使用有塊狀（bulk）的單晶 Si 或多晶 Si、或者薄膜的非晶（amorphous）Si 的 Si 系太陽電池為主流，但已研究開發出不依賴 Si 的化合物半導體系太陽電池。作為化合物半導體系太陽電池，GaAs 系等的塊狀系太陽電池、與包含 Ib 族元素、IIIb 族元素、及 VIb 族元素的 CIGS 系等的薄膜系太陽電池已為人所知。CIGS 是由通式  $Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$ （式中， $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）表示的化合物半導體，當  $x=0$  時為 CIS，當  $x>0$  時為 CIGS。於本說明書中，CIGS 包含 CIS。

每當製造 CIGS 系光電轉換元件時，重要的是已積層的層之間的剝離的問題。尤其當藉由捲對捲（roll-to-roll）方式來進行製造時，因搬送時施加於膜的負載，更容易產生剝離。若剝離減輕，則不僅有助於使製造時的良率提高，而且亦有助於使光電轉換效率特性提高。

一般認為 CIGS 系光電轉換元件中的剝離的原因主要在於：光電轉換層（即 CIGS）與背面電極（即 Mo 層）的

界面上所形成的  $\text{MoSe}_2$  層是以對於背面電極層 c 軸配向的層狀而形成（參照圖 5）。

非專利文獻 1 中提及：形成為層狀的  $\text{MoSe}_2$  層的層之間的鍵結是由凡得瓦力（Van Der Waals force）產生的弱鍵結，因此，呈層狀地形成有  $\text{MoSe}_2$  層的 Mo 層與 CIGS 膜的密著性（adhesion）變弱。

因此，為了使剝離減輕，於專利文獻 1、專利文獻 2、以及專利文獻 3 等中，已研究了抑制  $\text{MoSe}_2$  層的形成方法。

於專利文獻 1～專利文獻 3 中，揭示有於藉由硒化法（selenization method）來形成 CIGS 層時的  $\text{MoSe}_2$  層的抑制方法。

另一方面，已報告：由於在 Mo 層與 CIGS 層之間存在  $\text{MoSe}_2$  層，因此，於 Mo 層與  $\text{MoSe}_2$  層之間形成歐姆（ohmic）接觸，使太陽電池的效率提高。又，亦已提出：代替上述  $\text{MoSe}_2$  層，於 Mo 層上形成 ZnO 等的半導體層，而試圖將轉換效率提高（專利文獻 4、專利文獻 5 等）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[特許文獻 1] 日本專利特開平 6-188444 號公報

[專利文獻 2] 日本專利特開平 9-321326 號公報

[專利文獻 3] 日本專利特開 2009-289955 號公報

[專利文獻 4] 日本專利特開 2006-13028 號公報

[專利文獻 5] 日本專利特開 2007-335625 號公報

## [非專利文獻]

[非專利文獻 1] 《薄固體膜》第 480-481 期的第 433 頁-第 438 頁 (Thin Solid Films Vol480-481 p.433-438)

然而，尚未確立藉由蒸鍍法而於包含過渡金屬的背面電極上形成 CIGS 層時的  $\text{MoSe}_2$  層的抑制方法，重要的課題在於：在使用蒸鍍法來形成 CIGS 層而成的光電轉換元件中抑制剝離。

再者，當藉由 Mo 以外的過渡金屬來構成背面電極，且藉由 Ib-IIIb-VIb 化合物半導體來構成光電轉換層時，過渡金屬二硫屬化物 (dichalcogenide) 層會於背面電極與光電轉換層之間生成，從而會產生同樣的問題。

## 【發明內容】

本發明是鑒於上述情形而成的發明，本發明的目的在於提供密著性高，且不易產生剝離的光電轉換元件。

一種光電轉換元件，於基板上具有包含過渡金屬元素的導電層、包含化合物半導體的光電轉換層、以及透明電極的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，上述光電轉換元件的特徵在於：

於上述導電層與上述光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，該過渡金屬二硫屬化物薄膜包含上述過渡金屬元素與上述 VIb 族元素，

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於上述導電層的表面上的微結晶於形成有上述薄膜的導電層的表面所占的比例

為 80% 以下。

c 軸為大致垂直地形成的微結晶於導電層的表面所占的比例，是設為以如下的方式而計算出的值。

1) 藉由透射電子顯微鏡法 (TEM: Transmission Electron Microscopy)，拍攝積層膜的對於基板面為垂直的剖面的 TEM 影像 (尤其光電轉換層-背面電極界面區域)。將該 TEM 影像設為原影像。

2) 利用 TEM 影像中的光電轉換層、過渡金屬二硫屬化物薄膜、及導電層的對比度不同，利用影像處理軟體 (software) 的對比度調整功能，以規定的臨限值來進行二值化，使用影像處理軟體的邊緣擷取 (edge extraction) 功能來進行擷取。該情形時的臨限值僅將如下的影像予以擷取，該影像的雜訊 (noise) 已儘可能地被除去，並且可顯然地判別為過渡金屬二硫屬化物薄膜。僅將二值化影像中的可判別為過渡金屬二硫屬化物的影像予以擷取。當二值化影像中過渡金屬二硫屬化物薄膜的輪廓不鮮明時，一面對二值化影像進行觀察，一面根據經驗來劃出輪廓線。

3) 根據影像處理軟體的像素 (pixel) 數，計算已擷取的過渡金屬二硫屬化物的微粒子 (微結晶) 的影像的面積。針對存在於視野中的各個微粒子，計算像素數，並計算整體中所佔有的 c 軸為大致垂直地形成的微結晶的比例。

以 200 萬倍的倍率來對樣本進行觀察，該樣本是於 1) 中對 TEM 影像進行拍攝所得的樣本。又，視野設為 100

nm×100 nm 以上。

以使深度方向（與觀察剖面垂直的方向）達到 100 nm 以下的均一的厚度的方式而進行加工。又，於測定中，使電子射線沿著垂直方向入射至基板面。例如利用 PhotoShop（註冊商標）作為影像處理軟體。

再者，於本說明書中，將 c 軸為大致垂直地形成的微結晶於導電層的表面所占的比例為 80% 以下的配向，視為未優先配向的隨機配向。

較佳為上述導電層包含配向的多晶薄膜，該配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，膜厚方向的面間隔（plane spacing）為塊狀結晶的面間隔以下。

上述規定的面尤佳為(110)，但亦可為(100)面、(111)面。

上述導電層的表層的至少一部分亦可包含如下的薄膜，該薄膜包含未配向的微結晶。

上述導電層的表層的至少一部分亦可已氧化或氮化。

上述過渡金屬元素較佳為 Mo。

作為構成光電轉換層的元素，尤佳為上述 Ib 族元素為 Cu，

上述 IIIb 族元素為選自包含 Al、Ga 以及 In 的群組的至少一種元素，

上述 VIb 族元素為 Se。

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜較佳為  $\text{MoSe}_2$  薄膜。

上述基板較佳為選自包含如下的陽極氧化基板的群組

的陽極氧化基板：

於 Al 基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板、

於複合基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板，上述複合基材於 Fe 材料的至少一個面側複合有 Al 材料、

以及於基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板，上述基材於 Fe 材料的至少一個面側成膜有 Al 膜。

#### [發明的效果]

本發明的光電轉換元件為於導電層與光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，該過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於導電層的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層的表面所占的比例設為 80% 以下，因此，與先前的元件相比較，密著性高，且剝離抑制效果高，上述先前的元件的  $\text{MoSe}_2$  層所代表的過渡金屬二硫屬化物薄膜呈同樣的層狀而形成於背面電極（導電層）上。

密著性的提高與良率的提高相關聯，而且與不良部分的減少所造成的模組的轉換效率的提高相關聯，上述不良部分是由密著性下降所造成。

#### 【實施方式】

以下，參照圖式來對本發明的實施形態的光電轉換元件進行說明。

### < 光電轉換元件 >

圖 1A 是表示本實施形態的光電轉換元件 1 的概略構成的剖面圖，圖 1B 是模式性地表示圖 1A 所示的光電轉換元件 1 的一部分的放大剖面圖。為了易於辨認，適當地使圖中的各構成要素的比例尺 (scale) 等與實際有所不同。

如圖 1A 所示，光電轉換元件 1 是於基板 10 上，主要積層有導電層 20、光電轉換層 30、緩衝層 (buffer layer) 40、窗層 50、透明電極 (透光性導電層) 60、以及萃取電極 (柵 (grid) 電極) 70 的元件，上述導電層 20 包含過渡金屬元素且作為背面電極而發揮功能，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間，設置有包含過渡金屬元素與 VIb 族元素的過渡金屬二硫屬化物薄膜 25。再者，藉由蒸鍍法來形成光電轉換層。

再者，圖 1B 中放大地表示了導電層 20、過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以及光電轉換層 30，如該圖 1B 所示，過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 是包含多個微結晶 25a 的多晶體，且其特徵在於：多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶，於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例為 80% 以下。於圖 1B 中，微結晶 25a 中所示的箭頭表示 c 軸方向。

圖 1B 所示的本發明的光電轉換元件 1 隨機地配置且形成有其 c 軸為大致垂直於導電層 20 的表面的微結晶 25a、及其 c 軸並不大致垂直於導電層 20 的表面的微結晶 25a。

此處，所謂「c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶，於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例為 80% 以下」，是指形成於導電層 20 表面的微結晶數中，c 軸為垂直於表面的微結晶數為 80% 以下。雖然微結晶的大小並不均一，但此處將各微結晶視為完全相同的平均尺寸 (size)。再者，形成於導電層 20 表面的微結晶數中，c 軸為垂直於表面的微結晶數更佳為 60% 以下。

圖 5 是模式性地表示先前的光電轉換元件中的導電層 20、過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以及光電轉換層 30 的構成的剖面圖，上述先前的光電轉換元件具有以先前的蒸鍍法所形成的光電轉換層。如圖 5 所示，先前，過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 中的微結晶 25a 是以 c 軸為大致垂直於作為基體的導電層 20 的方式，配向形成於該導電層 20 上。微結晶 25a 的 c 軸為以大致垂直於導電層 20 的表面的方式而配向，藉此於導電層 20 上形成層狀的過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，而易於產生剝離。

再者，如圖 5 所示，當多個微結晶的 c 軸於大致整個區域中，以大致垂直於導電層的表面的方式而配向時，密著性非常差，且易於剝離，但一般認為：如圖 1B 所示，與圖 5 相比較，微結晶的優先配向度低，且只要隨機地配向，更詳細而言，只要多個微結晶中的 2 成以上的微結晶以如下方式形成，即，其 c 軸成為與大致垂直於表面的方向不同之方向，則與在整個區域中形成為層狀的情形相比較，可顯著地抑制剝離。

作為用以使過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶的 c 軸不會同樣地在垂直於導電層的方向上配向的手法，可列舉以下的方法。

第 1 方法是如下的方法，即，使導電層 20 包含配向的多晶薄膜，該配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，使膜厚方向的面間隔為塊狀結晶的面間隔以下。此時的規定的面可列舉 (111)、(100)、以及 (110) 等。

尤其，更佳為面間隔小於塊狀結晶的面間隔，即，拉伸應力施加於導電層的結晶。

應力為取決於導電層形成時的濺鍍 (sputtering) 壓力而可變化。當濺鍍壓力大時，以使膜朝上凸起的方式來施加應力，即，膜處於被拉伸的狀態，且晶格被拉伸，藉此，膜厚方向的面間隔變窄。一般認為：若面間隔變小，則 VIb 族元素難以侵入至導電層的晶格內，從而可抑制層狀的過渡金屬二硫屬化物層的形成。

第 2 方法是如下的方法，即，使導電層 20 的表層的至少一部分包含薄膜，該薄膜包含未配向的微結晶。再者，除了表層包含未配向的多個微結晶的情形之外，上述表層亦可為非晶形 (amorphous)。為了對薄膜的表面的配向度進行評價，可使用 X 射線繞射的平行光束 (beam) 薄膜測定法。藉此，可對薄膜的表面附近的結晶構造進行評價。當藉由上述方法來對薄膜表面的配向度進行評價時，於洛特格林法 (Lotgering method) 所造成的對於特定的面方向的配向度為 80% 以下的情形下，設為未配向。當於如上所

述的導電層上形成光電轉換層時，層狀的過渡金屬二硫屬化物的形成受到抑制。

再者，一般而言，若藉由濺鍍法來形成導電層，則可形成 (110) 配向的導電層，因此，為了對導電層 20 的配向性進行控制，較佳為於導電層的下層設置配向控制層。

可使用包含 Cr 或 Fe 的層作為配向控制層，更佳為 Cr 層。

第 3 方法是如下的方法，即，使導電層 20 的表層的至少一部分氧化或氮化。形成導電層 20 之後，對導電層的表面實施氧電漿 (plasma) 處理或氮電漿處理，藉此，可使表層氧化或氮化。使包含過渡金屬的導電層中含有 10 at.% 以下的氮或氧，藉此，可使導電層的配向並非為單軸配向 (所謂單軸配向，是指在面沿著膜厚方向一致的狀態下，面內方向朝向隨機的面方位。此處，單軸配向是定義為膜厚方向的配向度為 90% 以上的情形)。再者，若過渡金屬中含有 10 at.% 以上的氮或氧，則會形成過渡金屬氮化物或過渡金屬氧化物的結晶，從而造成過渡金屬二硫屬化物的成長本身受到抑制。

第 4 方法是對光電轉換層的成膜條件進行調整的方法。當使光電轉換層成膜時會形成過渡金屬二硫屬化物，因此，調整對光電轉換層進行蒸鍍時的基板溫度、蒸鍍的速率 (rate)、以及蒸鍍源的元素種 (elemental species)。具體而言，可列舉使初期 (蒸鍍初期) 的基板溫度下降的方法。僅於成膜的初期使基板溫度下降，藉此，於過渡金

屬與硫族元素不易發生反應的狀態下，於過渡金屬上形成光電轉換層，可藉由該光電轉換層來抑制形成該光電轉換層之後的硫族元素與過渡金屬的反應。設為硫族元素與過渡金屬的反應受到抑制的狀態（即，反應速度低的狀態），藉此，可抑制過渡金屬二硫屬化物的軸配向。

一般而言，在藉由濺鍍而形成於基板上的包含過渡金屬的導電層中，容易形成過渡金屬的柱狀結晶，且於該柱狀結晶的表面，會呈層狀地產生過渡金屬二硫屬化物薄膜層。因此，一般認為：如第 1 方法至第 3 方法般，使導電層的表面的狀態發生變化，藉此，可使產生於導電層的表面的過渡金屬二硫屬化物薄膜的配向狀態發生變化。

另一方面，一般認為：如第 4 方法般，對光電轉換層的成膜條件進行調整，藉此，可使構成導電層的過渡金屬元素與 VIb 族元素的反應條件發生變化，因此，可使過渡金屬二硫屬化物薄膜的配向狀態發生變化。

如上所述，過渡金屬二硫屬化物薄膜呈層狀而同樣地形成於背面電極上，藉此，光電轉換元件的密著性下降，因此，只要構成過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶隨機地配向，則可獲得抑制密著性的下降的效果。

再者，為了抑制密著性的下降，亦可研究抑制過渡金屬二硫屬化物薄膜的產生的方法，但如上所述， $\text{MoSe}_2$  層因歐姆接觸而有助於光電轉換效率的提高，因此，與抑制過渡金屬二硫屬化物薄膜的生成相比較，包括配向受到控制的過渡金屬二硫屬化物薄膜的本發明的元件可抑制剝

離，並且亦可使光電轉換效率提高，故而較佳。

以下，對上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 以外的構成光電轉換元件 1 的各層的詳情進行說明。

(基板)

圖 2 表示作為基板 10 的具體形態的基板 10A 及基板 10B 的概略剖面圖。基板 10A、基板 10B 是對基材 11 的至少一個面側進行陽極氧化所得的基板。基材 11 較佳為複合基材或如下的基材，上述複合基材於以 Al 為主成分的 Al 基材、及以 Fe 為主成分的 Fe 材料（例如 SUS）中的至少一個面側複合有以 Al 為主成分的 Al 材料，上述基材於以 Fe 為主成分的 Fe 材料的至少一個面側形成有以 Al 為主成分的 Al 膜。

圖 2 的左圖所示的基板 10A 是於基材 11 的兩個面形成陽極氧化膜 12 而成，圖 2 的右圖所示的基板 10B 是於基材 11 的單面形成陽極氧化膜 12 而成。陽極氧化膜 12 是以  $Al_2O_3$  為主成分的膜。於器件的製造過程中，為了抑制由 Al 與  $Al_2O_3$  的熱膨脹係數差所造成的基板的翹曲、以及由基板的翹曲所造成的膜剝離等，如圖 2 的左圖所示，更佳為於基材 11 的兩個面形成陽極氧化膜 12。

可利用眾所周知的方法來進行陽極氧化，上述眾所周知的方法是指將根據需要而實施了清洗處理、研磨平滑化處理等的基材 11 作為陽極，將該基材 11 與陰極一併浸漬於電解質，接著施加電壓至陽極與陰極之間。

基材 11 以及陽極氧化膜 12 的厚度並無特別的限制。

若考慮基板 10 的機械強度以及薄型輕量化等，則陽極氧化之前的基材 11 的厚度例如較佳為 0.05 mm~0.6 mm，更佳為 0.1 mm~0.3 mm。若考慮基板的絕緣性、機械強度、以及薄型輕量化，則陽極氧化膜 12 的厚度例如較佳為 0.1  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ 。

而且，基板 10 亦可於陽極氧化膜 12 上設置有鈉鈣玻璃 (Soda Lime Glass, SLG) 層。藉由設置鈉鈣玻璃層，可使 Na 擴散至光電轉換層。由於光電轉換層包含 Na，因此，可使光電轉換效率進一步提高。

(導電層 (背面電極))

構成導電層 20 的構成元素只要是可用作電極的過渡金屬，則並無特別的限定，但尤其 Mo、Cr、W、以及這些元素的組合較佳，Mo 尤佳。導電層 20 的膜厚並無限制，較佳為 200 nm~1000 nm 左右。

(光電轉換層)

光電轉換層 30 的主成分為包含 Ib 族元素、IIIb 族元素、以及 VIb 族元素的至少一種化合物半導體。

具體而言，較佳為包含至少一種 Ib 族元素、至少一種 IIIb 族元素、以及至少一種 VIb 族元素的至少一種化合物半導體，

上述至少一種 Ib 族元素選自包含 Cu 及 Ag 的群組，

上述至少一種 IIIb 族元素選自包含 Al、Ga 及 In 的群組，

上述至少一種 VIb 族元素選自包含 S、Se、及 Te 的群

組。

作為上述化合物半導體，可列舉：

$\text{CuAlS}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ ；

$\text{CuAlSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ ；

$\text{AgAlS}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgInS}_2$ ；

$\text{AgAlSe}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{AgInSe}_2$ ；

$\text{AgAlTe}_2$ 、 $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgInTe}_2$ ；

$\text{Cu}(\text{In}、\text{Al})\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}、\text{Ga})(\text{S}、\text{Se})_2$ ；

$\text{Cu}_{1-z}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ （式中， $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）（CI(G)S）；以及

$\text{Ag}(\text{In}、\text{Ga})\text{Se}_2$ 、以及  $\text{Ag}(\text{In}、\text{Ga})(\text{S}、\text{Se})_2$  等。

$\text{CuInGaSe}_2$  尤佳。

光電轉換層 30 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $1.0 \mu\text{m}$  ~  $3.0 \mu\text{m}$ ，尤佳為  $1.5 \mu\text{m}$  ~  $2.5 \mu\text{m}$ 。

（緩衝層）

緩衝層 40 包含以  $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Zn}(\text{S}、\text{O})$ 、以及  $\text{Zn}(\text{S}、\text{O}、\text{OH})$  為主成分的層。緩衝層 40 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $10 \text{ nm}$  ~  $500 \text{ nm}$ ，更佳為  $15 \text{ nm}$  ~  $200 \text{ nm}$ 。

（窗層）

窗層 50 是取得光的中間層。窗層 50 的組成並無特別的限制， $\text{i-ZnO}$  等較佳。窗層 50 的膜厚並無特別的限制，較佳為  $15 \text{ nm}$  ~  $200 \text{ nm}$ 。再者，窗層為任意的層，光電轉換元件亦可不包括窗層 50。

（透明電極）

透明電極 60 是取得光並且作為電極而發揮功能的層。透明電極 60 的組成並無特別的限制，ZnO:Al 等的 n-ZnO 等較佳。透明電極 60 的膜厚並無特別的限制，較佳為 50 nm~2 μm。

(萃取電極)

萃取電極 70 是用以有效率地將背面電極 20 及透明電極 60 之間所產生的電力萃取至外部的電極。

萃取電極 70 的主成分並無特別的限制，可列舉 Al 等。萃取電極 70 的膜厚並無特別的限制，較佳為 0.1 μm~3 μm。

光電轉換元件 1 可較佳地用作太陽電池。

例如，將多個上述光電轉換元件 1 予以積體化，根據需要而安裝蓋玻璃 (cover glass)、保護膜 (film) 等，從而可形成太陽電池。再者，於積體化有多個光電轉換元件 (單元 (cell)) 的太陽電池中，無需針對每個單元而設置萃取電極。例如經由使用可撓性的長條狀基板而以捲對捲 (roll to roll) 方式來於基板上形成各層的步驟、包含用以實現積體化的圖案化 (patterning) (劃線 (scribe)) 製程 (process) 的光電轉換元件形成步驟、以及以一個模組 (module) 為單位來將形成有元件的基板予以切斷的步驟等，形成積體化太陽電池。再者，當利用捲對捲方式來進行製造時，由於伴隨著劃線處理、或各處理步驟中的基板的捲繞步驟，因此，導電層與光電轉換層之間的剝離的問題變得更顯著，故而導電層與光電轉換層具有高密著性的

本發明的光電轉換元件非常有效果。

再者，本發明的製造方法所製作的光電轉換元件不僅可適用於太陽電池，而且亦可適用於 CCD 等的其他用途。

#### <光電轉換元件的製造方法>

簡單地對上述光電轉換元件的製造方法進行說明。

首先，準備基板 10，於基板 10 上形成導電層 20。

藉由濺鍍法來形成導電層 20。例如，使用 Mo 作為過渡金屬，藉由濺鍍法來將 Mo 層（過渡金屬層）形成於基板 10 上。此時，當之後形成光電轉換層 30 時，為了不使過渡金屬二硫屬化物薄膜的微結晶的 c 軸同樣配向於垂直於導電層的方向上，使 Mo 層濺鍍時的濺鍍壓力高於先前的濺鍍壓力。先前的濺鍍壓力設為 0.3 Pa 左右，但將上述 Mo 層濺鍍時的濺鍍壓力設為 0.5 Pa 以上，例如設為 1.0 Pa，藉此，能夠以將拉伸應力施加於膜的方式來成膜。藉此，與塊狀相比較，可使 Mo 膜的膜厚方向的面間隔減小（可使膜厚方向的面間隔小於其他方向的面間隔）。

然後，藉由蒸鍍法而於導電層 20 上形成包含 Ib、IIIb、及 VIb 族元素的光電轉換層 30。此處，形成 CuInGaSe 層。

蒸鍍法中，多源同時蒸鍍法尤佳。作為該多源同時蒸鍍法的代表性方法，3 階段法（J.R.Tuttle et.al, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.426 (1996) p.143.等）、與 EC 群組（group）的同時蒸鍍法（L.Stolt et al. : Proc.13th ECPVSEC (1995,Nice) 1451.等）已為人所知。

3 階段法是如下的方法，即，於高真空中，首先以 400°C

的基板溫度來同時對 In、Ga、以及 Se 進行蒸鍍，接著升溫至 500°C ~ 560°C，同時對 Cu、Se 進行蒸鍍之後，進一步同時對 In、Ga、以及 Se 進行蒸鍍，該 3 階段法可獲得禁帶寬度已傾斜的梯度能隙 (graded bandgap) CIGS 膜。EC 群組的方法是為了可將波音 (Boeing) 公司所開發的疊層 (by layer) 法應用於線上製程 (in line process) 而經改良所得的方法，上述波音公司所開發的疊層法是於蒸鍍初期對 Cu 過剩的 CIGS 進行蒸鍍，於後半階段，對 In 過剩的 CIGS 進行蒸鍍。疊層法揭示於 W.E.Devaney, W.S.Chen, J.M.Stewart, and R.A.Mickelsen : IEEE Trans.Electron.Devices 37 (1990) 428.。

3 階段法以及 EC 群組的同時蒸鍍法均是於膜成長過程中形成 Cu 過剩的 CIGS 膜組成，且利用液相燒結，該液相燒結利用了相分離的液相  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x=0\sim 1$ )，因此，具有如下的優點，即，會造成大粒徑化，形成結晶性優異的 CIGS 膜。而且，近年來，為了使 CIGS 膜的結晶性提高，已進行了與添加至上述方法中的各種方法相關的研究，亦可使用上述各種方法。

為了使 CIGS 膜的結晶性提高，作為對上述方法加以改良而成的方法，

a) 使用已離子化的 Ga 的方法 (H.Miyazaki, et.al, phys.stat.sol.(a), Vol.203 (2006) p.2603.等)

b) 使用已裂解 (cracking) 的 Se 的方法 (第 68 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 秋北海道工業

大學) 7P-L-6 等)、

c) 使用已自由基化的 Se 的方法 (第 54 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 春青山學院大學) 29P-ZW-10 等)、以及

d) 利用光激發製程的方法 (第 54 次應用物理學會學術演講會 演講論文集 (2007 春青山學院大學) 29P-ZW-14 等) 等已為人所知。

當形成上述光電轉換層時, CIGS 層的 VIb 元素即 Se 與 Mo 發生反應而形成  $\text{MoSe}_2$  層 25。

形成光電轉換層 30 之後, 於光電轉換層 30 上形成緩衝層 40。例如藉由化學浴沈積 (Chemical Bath Deposition, CBD) 法 (化學浴析出法) 等來形成 CdS 作為緩衝層 40。

接著, 於 CdS 緩衝層 40 的表面, 藉由濺鍍法來形成例如 ZnO 層作為窗層 50, 而且藉由濺鍍法來形成例如 Al-ZnO 層作為透明電極 60。

最後, 於透明電極 60 的表面, 藉由濺鍍法來形成例如 Al 層作為萃取電極 70, 從而形成光電轉換元件 1。

當使用具有可撓性的基板作為基板時, 導電層形成步驟、光電轉換層形成等的各步驟較佳為使用所謂的捲對捲 (Roll to Roll) 方式, 該捲對捲 (Roll to Roll) 方式使用供給捲 (捲出捲) 與纏繞捲, 上述供給捲 (捲出捲) 是將長條狀的可撓性基板捲繞為捲狀而成, 上述纏繞捲是將已成膜的基板捲繞為捲狀而成。

[實例]

針對光電轉換元件，製作實例、比較例的樣本 (sample)，對該樣本的界面進行觀察，並且進行密著性測試 (交叉切割 (cross cut) 測試)。

(實例)

利用以下的方法來製作本發明的光電轉換元件的實例的樣本。

首先，準備 3 cm×3 cm×1.1 mm 的鈉鈣玻璃基板，利用丙酮、乙醇、以及純水來各實施 5 分鐘的超音波清洗。

然後，將基板導入至濺鍍裝置，利用射頻 (Radio Frequency, RF) 濺鍍，於 RF 電力為 800 W，Ar 氣體 (gas) 壓力為 1.0 Pa、於基板溫度為室溫下，於基板上濺鍍形成 Mo 膜。以使膜厚約為 600 nm 的方式，對成膜時間進行調整。

接著，藉由所謂的 3 階段法，於背面電極上形成 2 μm 的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  膜作為光電轉換層 (半導體層)。將 3 階段法中的第 2 階段、及第 3 階段的基板溫度設為 550°C。再者，使用 K 池 (knudsen-Cell: 努特生池) 作為蒸發源。

接著，藉由 CBD 法 (化學浴析出法)，於光電轉換層 (CIGS 層) 的表面形成厚度為 50 nm 的 CdS 緩衝層。

接著，藉由濺鍍法，於 CdS 緩衝層的表面形成厚度為 50 nm 的 ZnO 層作為窗層。

而且，藉由濺鍍法，形成厚度為 300 nm 的 Al-ZnO 層作為透明電極。

最後，藉由濺鍍法，於 Al-ZnO 層的表面形成 Al 層作

為萃取電極。

(比較例)

比較例為在與實例相同的製造步驟中，當於基板上濺鍍形成 Mo 膜時，將 Ar 氣體壓力設為 0.3 Pa。除上述方面以外，與實例相同。

(界面觀察)

針對利用實例與比較例的各方法所製作的樣本，切割出剖面，且利用透射型電子顯微鏡來對導電層與 CIGS 層的界面進行觀察。圖 3 中表示實例的透射型電子顯微鏡照片 (TEM 影像)，圖 4 中表示比較例的透射型電子顯微鏡照片 (TEM 影像)。於圖 3 中，為了易於對層構成 (微結晶) 進行辨認，添加有輔助線。又，於圖 3、圖 4 中，箭頭表示 c 軸方向。

如圖 3、圖 4 所示，已確認：對於任一個樣本而言，於 Mo 層與 CIGS 層的界面均形成有  $\text{MoSe}_2$  層。

又，對於圖 3 所示的實例的樣本而言，形成於 Mo 層上的多個微結晶的 c 軸朝向各個方向，而對於圖 4 所示的比較例的樣本而言，於形成為柱狀的 Mo 層上，沿著 Mo 層的表面，c 軸為以垂直於表面的方式而配向，且觀察到了如下的情況，即，於 Mo 層的表面同樣地形成有層狀的  $\text{MoSe}_2$  層。

再者，針對圖 3 所示的實例的樣本，求出微結晶中的 c 軸為垂直於 Mo 層表面的微結晶相對於形成於 Mo 層表面的多個微結晶數的比例之後，該比例約為 60%。

以如下的方式，求出 c 軸為垂直於 Mo 層表面的微結晶相對於形成於 Mo 層表面的多個微結晶數的比例。

針對利用實例的方法所製作的樣本，首先，以使深度方向（與觀察剖面垂直的方向）達到 100 nm 以下的均一的厚度的方式，藉由聚焦離子束（Focused Ion Beam, FIB）加工而薄片化，製作光電轉換層-背面電極界面區域可被觀察的試料。接著，藉由透射電子顯微鏡法來拍攝上述試料的積層膜的對於基板面為垂直的剖面的 TEM 影像。以 200 萬倍的倍率來對用於評價的影像進行觀察。又，視野設為 100 nm×100 nm 以上。

利用拍攝的影像中的光電轉換層、過渡金屬二硫屬化物薄膜、及導電層的對比度（contrast）不同，利用影像處理軟體（Photo Shop（註冊商標））的對比度調整功能，僅將可顯然地判別為過渡金屬二硫屬化物薄膜的影像予以擷取。

根據影像處理軟體的像素數，計算已擷取的過渡金屬二硫屬化物的微粒子（微結晶）的影像的面積。針對存在於視野中的各個微粒子，計算像素數，並計算整體中所佔有的 c 軸為大致垂直地形成的微結晶的比例。此時，所謂 c 軸為大致垂直地形成的微結晶，是指 c 軸呈  $90^\circ \pm 10^\circ$  地朝向 Mo 膜的微結晶。

（交叉切割測試）

又，針對利用實例與比較例的各方法所製作的樣本，基於日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）規

格 (JIS-K5600) 來進行交叉切割測試。將切割間隔設為 1 mm, 根據附著力 (密著力) 測試之後的 25 個柵格及切割交叉部的剝離狀況, 對密著性進行判斷。以百分率 (percent) 來對已剝離的塊狀物 (mass) 的個數進行評價, 以無剝離 (100%) 至完全剝離 (0%) 來分級。

上述測試的結果是實例為 100%, 比較例為 0%。

根據以上的結果, 顯然若如實例般,  $\text{MoSe}_2$  層的包含多個微結晶且上述多個微結晶的 c 軸為垂直於導電層表面的比例為 60% 左右, 則與比較例的樣本相比較, 密著性明顯更佳, 上述  $\text{MoSe}_2$  層為導電層與 CIGS 層之間所生成的過渡金屬二硫屬化物, 上述比較例的樣本在導電層與 CIGS 層的界面的大致整個區域中包括層狀的  $\text{MoSe}_2$  層。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1A 是表示本發明的實施形態的光電轉換元件的概略構成的剖面圖

圖 1B 是圖 1A 所示的光電轉換元件的一部分的放大剖面圖

圖 2 是表示光電轉換元件的基板的具體例的概略剖面圖

圖 3 是實例的光電轉換元件的光電轉換層與背面電極層的界面的 TEM 影像

圖 4 是比較例的光電轉換元件的光電轉換層與背面電極層的界面的 TEM 影像

圖 5 是先前的光電轉換元件的一部分的放大剖面圖

## 【主要元件符號說明】

- 1：光電轉換元件
- 10、10A、10B：基板
- 11：基材
- 12：陽極氧化膜
- 20：導電層
- 25：過渡金屬二硫屬化物層
- 25a：過渡金屬二硫屬化物的微結晶
- 30：光電轉換層
- 40：緩衝層
- 50：窗層
- 60：透明電極
- 70：萃取電極

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日期：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

光電轉換元件

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

二、中文發明摘要：

光電轉換元件 1 於基板 10 上具有包含過渡金屬元素的導電層 20、包含化合物半導體的光電轉換層 30、以及透明電極 60 的積層構造，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，光電轉換元件 1 採用如下的構成，即，於導電層 20 與光電轉換層 30 之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜 25，該過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 包含過渡金屬元素與 VIb 族元素。構成上述過渡金屬二硫屬化物薄膜 25 的多個微結晶 25a 中，c 軸為大致垂直地形成於導電層 20 的表面的微結晶於形成有薄膜的導電層 20 的表面所占的比例設為 80% 以下。

三、英文發明摘要：

A photoelectric conversion device 1 has a laminated structure of a conductive layer 20 including transition metal elements on a substrate 10, a photoelectric conversion layer

30 including compound semiconductors and a transparent electrode 60. The compound semiconductors include elements of group Ib, IIIb and VIb. The photoelectric conversion device 1 adopts the following constitution, that is, includes a transition metal dichalcogenide film 25 between the conductive layer 20 and the photoelectric conversion layer 30, and the transition metal dichalcogenide film 25 includes transition metal elements and elements of group VIb. In a plurality of micro crystals which constitute the transition metal dichalcogenide film 25, the ratio of the micro crystals, in which c axes are formed approximately perpendicular to the surface of the conductive layer 20, which forms a thin film is no more than 80%.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光電轉換元件，於基板上具有積層構造，上述積層構造包含過渡金屬元素的導電層、包含化合物半導體的光電轉換層以及透明電極，上述化合物半導體含有 Ib 族元素、IIIb 族元素及 VIb 族元素，其特徵在於：

於上述導電層與上述光電轉換層之間包括過渡金屬二硫屬化物薄膜，上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含上述過渡金屬元素與上述 VIb 族元素，

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜包含多個微結晶，上述多個微結晶中，c 軸為大致垂直地形成於上述導電層的表面，上述微結晶於形成有上述過渡金屬二硫屬化物薄膜的導電層的表面所占的比例為 80% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中上述導電層包含配向的多晶薄膜，上述配向的多晶薄膜於表面具有規定的面，膜厚方向的面間隔為塊狀結晶的面間隔以下。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之光電轉換元件，其中上述規定的面為 (110)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中上述導電層的表層的至少一部分包含薄膜，上述薄膜包含未配向的微結晶。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述導電層的表層的至少一部分已氧化或氮化。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其上述過渡金屬元素為 Mo。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述 Ib 族元素為 Cu，

上述 IIIb 族元素為選自包含 Al、Ga 以及 In 的群組的至少一種元素，

上述 VIb 族元素為 Se。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述過渡金屬二硫屬化物薄膜為  $\text{MoSe}_2$  薄膜。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中

上述基板為陽極氧化基板，上述陽極氧化基板為選自包含於 Al 基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜的陽極氧化基板、

於複合基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜，上述複合基材於 Fe 材料的至少一個面側複合有 Al 材料的陽極氧化基板、

以及於基材的至少一個面側形成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陽極氧化膜，上述基材於 Fe 材料的至少一個面側形成有 Al 膜的陽極氧化基板的群組。

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1A。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：光電轉換元件

10：基板

20：導電層

25：過渡金屬二硫屬化物層

30：光電轉換層

40：緩衝層

50：窗層

60：透明電極

70：萃取電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。