

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013670 A1

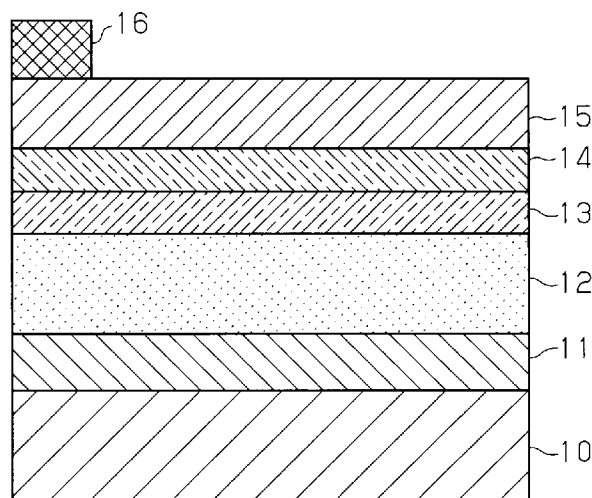
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/072* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071155
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-152378 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014) JP
特願 2014-152379 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人 東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 張 毅聞(ZHANG, Yiwen); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 殷 明(YIN, Ming); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 山田 明(YAMADA, Akira); 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人 東京工業大学 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND THIN FILM SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOUND THIN FILM SOLAR CELL, AND LIGHT ABSORPTION LAYER

(54) 発明の名称: 化合物薄膜太陽電池、化合物薄膜太陽電池の製造方法、および、光吸収層

【図1】



(57) Abstract: This light absorption layer of a compound thin film solar cell contains a polycrystalline body that contains S and/or Se and three elements, namely Cu, Zn and Sn. This polycrystalline body comprises a crystal grain boundary part that has a composition satisfying $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \leq 1.11$.

(57) 要約: 化合物薄膜太陽電池の光吸収層は、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む多結晶体を含み、この多結晶体は、 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む。

WO 2016/013670 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

化合物薄膜太陽電池、化合物薄膜太陽電池の製造方法、および、光吸収層
技術分野

[0001] 本発明は、C Z T S系の化合物半導体層である光吸収層を備える化合物薄膜太陽電池、その製造方法、および、光吸収層に関する。

背景技術

[0002] C Z T S系化合物薄膜太陽電池は、C Z T S系 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 等)の化合物半導体層を光吸収層として備えている。こうしたC Z T S系化合物薄膜太陽電池は、工業生産が進められているC I G S系 (CuInGaSe_2 等)化合物薄膜太陽電池と比較して、光吸収層に希少金属を使用しないため、製造にかかるコストの低減が可能である。それゆえ、次世代の太陽電池として、C Z T S系化合物薄膜太陽電池の研究開発が活性化している。

[0003] C Z T S系化合物薄膜太陽電池における光電変換効率の向上は、最も重要な課題である。例えば、特許文献1には、光吸収層全体の組成比を制御することによって、光電変換効率の向上が可能であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-215497号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、C Z T S系化合物薄膜太陽電池の光電変換効率を変化させるメカニズムは完全には解明されておらず、光電変換効率に影響を与える因子について十分な知見が得られているとは言い難い。したがって、依然として、光電変換効率の向上の余地は残されている。

[0006] 本発明は、光電変換効率を高めることのできる化合物薄膜太陽電池、化合

物薄膜太陽電池の製造方法、および、光吸収層を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決する化合物薄膜太陽電池は、光吸収層を備える化合物薄膜太陽電池であって、前記光吸収層は、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む多結晶体を含み、前記多結晶体は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界面部を含む。

[0008] 上記構成によれば、結晶粒界面部における抵抗の低下に起因して光吸収層中にリークパスが形成されることが抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

上記化合物薄膜太陽電池において、前記多結晶体が含む結晶粒の内部は、 $Zn / Sn \leq 1$ を満たす組成を有することが好ましい。

[0009] 上記構成によれば、光吸収層中に、異相となる ZnS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) が析出し難くなる。その結果、光電変換効率が高められる。

上記化合物薄膜太陽電池において、前記多結晶体が含む結晶粒の内部は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1$ を満たす組成を有することが好ましい。

[0010] 上記構成によれば、結晶粒内部において、キャリアの濃度が高くなりすぎることが抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

上記化合物薄膜太陽電池において、前記結晶粒界面部にて互いに隣り合う2以上の結晶粒の各々の粒径が $0.1 \mu m$ 以上であることが好ましい。

[0011] 粒径が $0.1 \mu m$ 以上である結晶粒から構成される結晶粒界面部は、粒径が $0.1 \mu m$ 未満である結晶粒から構成される結晶粒界面部よりも大きく、それゆえに、光電変換効率に及ぼす影響も大きい。したがって、上記構成によれば、光電変換効率との相関性が高い結晶粒界面部の組成が、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たすため、光電変換効率が的確に高められる。

[0012] 上記化合物薄膜太陽電池において、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の変化率を、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の最大

値を R_{max} 、前記光吸収層の膜厚方向における Zn/Sn 比の最小値を R_{min} 、前記変化率を R_{var} として、 $R_{var} = (R_{max} \div R_{min} - 1) \times 100$ で表すとき、前記変化率は、16%以下であることが好ましい。

[0013] 上記構成によれば、光吸収層中における Zn/Sn 比の偏りが抑えられるため、光吸収層中における Zn の偏在や、光吸収層中での欠陥の形成が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0014] 上記化合物薄膜太陽電池において、前記光吸収層全体の組成は、 $0.9 \leq Zn/Sn \leq 1.2$ を満たすことが好ましい。

上記構成によれば、光吸収層全体の Zn/Sn 比が0.9以上であるため、 Cu_{Zn} による欠陥の形成が抑えられる。一方、光吸収層全体の Zn/Sn 比が1.2以下であるため、 Zn の偏在が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0015] 上記化合物薄膜太陽電池において、表面電極と裏面電極とをさらに備え、前記光吸収層は、前記表面電極と前記裏面電極との間に位置し、前記光吸収層の中で、前記表面電極に近い部分の前記 Zn/Sn 比は、前記裏面電極に近い部分の前記 Zn/Sn 比よりも低いことが好ましい。

[0016] 上記構成によれば、光吸収層の表面電極に近い部分に Zn が偏在することによってキャリアの移動が制限されることが抑えられるため、光電変換効率がさらに高められる。

上記課題を解決する化合物薄膜太陽電池の製造方法は、光吸収層の前駆体であって、 S 、および、 Se の少なくとも1つの元素と、 Cu 、 Zn 、および、 Sn の3つの元素とを含む前記前駆体を形成する前駆体形成工程と、前記前駆体を熱処理することによって、前記前駆体を結晶化させて、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む前記光吸収層を形成する熱処理工程と、を含む。

[0017] 上記方法によれば、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む光吸収層が形成され、この光吸収層を備える化合物薄膜

太陽電池が得られる。したがって、化合物薄膜太陽電池にて、光電変換効率が高められる。

[0018] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記前駆体形成工程では、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む化合物からなる微粒子を含むインクの塗工によって、前記前駆体である塗膜を成膜することが好ましい。

[0019] 上記方法によれば、光吸収層を容易に形成することができる。

上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程では、硫黄とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われることが好ましい。

[0020] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程では、水素とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われ、熱処理の温度が523℃以下であることが好ましい。

上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程では、硫黄と窒素とを含む雰囲気下で熱処理が行われ、熱処理の温度が580℃であり、熱処理の時間が20分間以上であることが好ましい。

[0021] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程は、第1段階の熱処理工程と、第2段階の熱処理工程とを含み、前記第1段階の熱処理工程では、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、前記第2段階の熱処理工程では、セレンを含む雰囲気下で熱処理が行われることが好ましい。

[0022] 上記各方法における熱処理工程によれば、光吸収層の結晶粒界部にて、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比が高くなることが抑えられるため、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成の結晶粒界部を含む光吸収層の形成を好適に行うことができる。

[0023] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程にて形成される前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の変化率を、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の最大値を R_{max} 、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の最小値を R_{min} 、前記変化率を R_{var} として、 $R_{var} = (R_{max} \div R_{min} - 1) \times 100$ で表すとき、前記変

化率は、16%以下であることが好ましい。

[0024] 上記方法によれば、 Zn/Sn 比の変化率が16%以下である光吸収層を備える化合物薄膜太陽電池が得られる。したがって、化合物薄膜太陽電池にて、光電変換効率が高められる。

[0025] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記前駆体形成工程では、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む化合物からなる微粒子を含むインクの塗工によって、前記前駆体である塗膜を成膜することが好ましい。

[0026] 上記方法によれば、光吸収層を容易に形成することができる。

上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程では、硫黄とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われることが好ましい。

[0027] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記熱処理工程は、第1段階の熱処理工程と、第2段階の熱処理工程とを含み、前記第1段階の熱処理工程では、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、前記第2段階の熱処理工程では、セレンを含む雰囲気下で熱処理が行われることが好ましい。

[0028] 上記各方法における熱処理工程によれば、 Zn/Sn 比の変化率が大きくなることを抑えることができるため、上記変化率が16%以下である光吸収層の形成を好適に行うことができる。

[0029] 上記化合物薄膜太陽電池の製造方法において、前記微粒子は非晶質の粒子であることが好ましい。

上記方法によれば、形成される光吸収層の緻密性を高めることができる。

[0030] 上記課題を解決する光吸収層は、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む多結晶体を含み、前記多結晶体は、 $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む。

[0031] 上記構成によれば、結晶粒界部における抵抗の低下に起因して光吸収層中にリークパスが形成されることが抑えられる。その結果、上記光吸収層を備える化合物薄膜太陽電池における光電変換効率が高められる。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、化合物薄膜太陽電池において、光電変換効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]第1および第2実施形態の化合物薄膜太陽電池の全体構成を示す断面図である。

[図2]実施例1の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を、組成分析の対象箇所とともに示す図である。

[図3]実施例2の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を、組成分析の対象箇所とともに示す図である。

[図4]実施例3の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を、組成分析の対象箇所とともに示す図である。

[図5]比較例1の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を、組成分析の対象箇所とともに示す図である。

[図6]実施例4の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を、組成分析領域とともに示す図である。

[図7]実施例5の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を、組成分析領域とともに示す図である。

[図8]実施例6の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を、組成分析領域とともに示す図である。

[図9]比較例2の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を、組成分析の対象領域とともに示す図である。

[図10]比較例3の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を、組成分析の対象領域とともに示す図である。

発明を実施するための形態

[0034] (第1実施形態)

図1を参照して、化合物薄膜太陽電池、その製造方法、および、光吸収層の第1実施形態について説明する。

[0035] [化合物薄膜太陽電池の構成]

図1に示されるように、化合物薄膜太陽電池は、基板10を備える。基板10の上には、裏面電極11、光吸収層12、バッファ層13、半絶縁層14、窓層15、および、表面電極16がこの順に位置している。

[0036] 基板10としては、例えば、ガラス板、金属板、または、プラスチック等の樹脂フィルムが用いられる。

裏面電極11の材料としては、例えば、Mo、Ni、Cu、Ti、Fe、Al、チタニア、ステンレス等の金属が用いられる。あるいは、裏面電極11として、カーボンやグラフェン等のカーボン系電極、または、ITO (Indium Tin Oxide) やZnO等の透明導電膜が用いられてもよい。

[0037] 光吸収層12は、p型化合物半導体である。光吸収層12は、CZTS系の化合物半導体、すなわちCZTS半導体から構成される。CZTS化合物半導体は、VIB族(16族)のS、および、VIB族(16族)のSeの少なくとも1つの元素と、IB族(11族)のCu、IIB族(12族)のZn、および、IVB族(14族)のSnの3つの元素とを含む化合物半導体である。すなわち、CZTS半導体は、 $IB_2 - (IIB - IVB) - VIB_4$ 族の化合物半導体である。

[0038] 光吸収層12は、多結晶体からなる薄膜である。光吸収層12における結晶粒界面部、すなわち多結晶体を含む結晶粒界面部は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する。なお、結晶粒界面部は、互いに隣り合う2以上の結晶粒の間の界面である結晶粒界を含む領域であって、結晶粒界を中心とする半径10nm以下の範囲に含まれる領域である。例えば、結晶粒界面部は、薄片状に切られた光吸収層12に対して走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いたエネルギー分散型X線分光法(EDS)によって組成分析が行われるとき、結晶粒界への電子線の照射によって分析対象とされる領域である。組成分析は、例えば、以下の条件で行われる。

[0039] 走査透過電子顕微鏡：日立ハイテクノロジーズ製 HD-2700

加速電圧：200 kV

ビーム径：約1 nm ϕ

元素分析装置：NORAN製 VOYAGER III M3100

X線検出器：Si/Li半導体検出器

エネルギー分解能：137 eV（仕様値）

X線取出角：22°（Side take off 方式）

立体角：0.12 sr

取込時間：30秒

なお、走査透過電子顕微鏡に代えて透過電子顕微鏡（TEM）が用いられてもよい。

[0040] また、組成比の測定対象である結晶粒界部は、バッファ層13における光吸収層12と接する面から70 nm以上離れ、かつ、裏面電極11における光吸収層12と接する面から70 nm以上離れた領域に含まれる結晶粒界部であることが好ましい。裏面電極11と光吸収層12との間に他の層が存在する場合、組成比の測定対象である結晶粒界部は、裏面電極11と光吸収層12との間に位置する層における光吸収層12と接する面から70 nm以上離れた領域に含まれる結晶粒界部であればよい。例えば、裏面電極11がMoから構成され、裏面電極11と光吸収層12との間にMoSe₂から構成される層が挟まれている場合、組成比の測定対象である結晶粒界部は、MoSe₂からなる層における光吸収層12と接する面から70 nm以上離れた領域に含まれる結晶粒界部であればよい。

[0041] なお、結晶粒界部の組成が $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たすことは、換言すれば、結晶粒界を含む領域のなかで、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比の値が最も高い部分において、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ が満たされることを示す。

[0042] CZTSの結晶性を得るための熱処理が施された結晶粒においては、結晶粒に含まれるCuの濃度が結晶粒の表面ほど高く、結晶粒のなかで結晶粒界部を構成する部位のCuの濃度が、結晶粒の内部よりも高い。そして、結晶

粒界面において、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比が 1.11 を超えると、結晶粒界面の抵抗が小さくなり、その結果、光吸収層 12 中にリークパスが形成され易くなる。このことは、曲線因子の顕著な低下を招き、光電変換効率の低下につながる。これに対し、結晶粒界面において、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比が 1.11 以下であれば、こうした現象が抑えられるため、光電変換効率を向上させることができる。

[0043] また、光吸収層 12 における結晶粒内部、すなわち多結晶体が含む結晶粒の内部は、 $Zn / Sn \leq 1$ を満たす組成を有することが好ましい。結晶粒内部は、結晶粒界面とは異なる領域であって、結晶粒界面を含まない領域である。結晶粒内部において、 Zn / Sn 比が 1 以下であると、光吸収層 12 の中に、 ZnS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) が析出し難くなる。 ZnS_xSe_{1-x} が析出すると、 ZnS_xSe_{1-x} は多結晶中で異相として存在するため、光電変換効率が低下するが、結晶粒内部において、 Zn / Sn 比が 1 以下であれば、こうした現象が抑えられる。

[0044] また、光吸収層 12 における結晶粒内部は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1$ を満たす組成を有することが好ましい。結晶粒内部において、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比が 1 以下であると、結晶粒内部におけるキャリアの濃度が高くなりすぎることが抑えられるため、光電変換効率の低下が抑えられる。

[0045] なお、上記構成において、 $Cu / (Zn + Sn)$ 比、および、 Zn / Sn 比は、いずれも原子比であり、 Zn の原子%と Sn の原子%との総和に対する Cu の原子%を $Cu / (Zn + Sn)$ とし、 Sn の原子%に対する Zn の原子%を Zn / Sn とする。

[0046] ここで、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界面が含む結晶粒界面は、粒径が $0.1 \mu m$ 以上である 2 以上の結晶粒の間の界面であることが好ましい。粒径は、結晶粒における最大径を示す。粒径が $0.1 \mu m$ 未満の結晶粒は、結晶成長の進行が十分ではないため、粒径が $0.1 \mu m$ 以上である結晶粒が構成する結晶粒界面において、 $Cu / (Zn + Sn)$ の分析を行う方が、光電変換効率との相関性の高い結果が得られる。す

なわち、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である結晶粒が構成する結晶粒界部において、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が 1.11 以下である構成では、光電変換効率が的確に高められる。

[0047] なお、光吸収層 12 が含む結晶粒界部のなかに、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が 1.11 を超える結晶粒界部が含まれていたとしても、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が 1.11 以下である結晶粒界部の存在によって、リークパスが繋がることが抑えられるため、結晶粒界部のすべてにおいて $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が 1.11 を超える構成と比較して、光電変換効率の向上は可能である。

[0048] 光吸収層 12 において、表面電極 16 に近い部分の Zn/Sn 比は、裏面電極 11 に近い部分の Zn/Sn 比よりも低いことが好ましい。こうした構成によれば、光電変換効率がさらに高められる。光吸収層 12 の厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、例えば、 $2\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0049] バッファ層 13 は、 n 型化合物半導体である。バッファ層 13 としては、例えば、 CdS 、 $\text{Zn}(\text{S}, \text{O}, \text{OH})$ 、 ZnS 、 ZnSe 、または、 In_2S_3 等が用いられる。半絶縁層 14 は、 i 型化合物半導体である。半絶縁層 14 としては、例えば、 ZnO 等の金属酸化物が用いられる。窓層 15 は、 n 型化合物半導体である。窓層 15 としては、例えば、 Al 、 Ga 、 B 等が添加された ZnO や ITO が用いられる。

[0050] 表面電極 16 は、窓層 15 の上面の一部に積層されている。表面電極 16 の材料としては、例えば、 Al 、 Ag 等の金属が用いられる。あるいは、表面電極 16 として、カーボンやグラフェン等のカーボン系電極、または、 ITO や ZnO 等の透明導電膜が用いられてもよい。

[0051] なお、バッファ層 13 、半絶縁層 14 、および、窓層 15 の少なくとも 1 つが省略されてもよい。また、化合物薄膜太陽電池は、上記各層以外の他の層を有していてもよい。例えば、窓層 15 の上に、反射防止膜が積層されていてもよい。反射防止膜は光の反射を抑える機能を有するため、反射防止膜

を設けることによって、光吸収層 12 はより多くの光を吸収することができる。反射防止膜は、例えば、100 nm 程度の厚さに、 MgF_2 から形成される。また例えば、裏面電極 11 と光吸収層 12 との間に、光電変換効率を高めるための組成を有する中間層が設けられていてもよい。

[0052] [化合物薄膜太陽電池の製造方法]

化合物薄膜太陽電池の製造方法の一例として、微粒子を含むインクの塗工によって光吸収層を形成する製造方法について説明する。

[0053] 化合物薄膜太陽電池は、基板 10 の上に、裏面電極 11、光吸収層 12、バッファ層 13、半絶縁層 14、窓層 15、表面電極 16 が、この順に積層されることによって形成される。

[0054] 裏面電極 11 は、基板 10 の上面に、例えば、スパッタリング、蒸着法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等を用いて形成される。

光吸収層 12 は、光吸収層 12 の構成元素から構成される微粒子を含む光吸収層形成用インクを用いて形成される。

[0055] 微粒子は、ナノサイズの粒子である。微粒子は、金属塩または金属錯体を含む溶液と、カルコゲニド塩を含む溶液との反応によって生成される。微粒子は、例えば、 $Cu_{2-x}Zn_{1+y}SnS_zSe_{4-z}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 4$) の組成式で表される化合物からなる粒子である。また、光吸収層形成用インクは、微粒子として、上記化合物からなる粒子に加えて、 $Cu_{2-x}S_ySe_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$)、 $Zn_{2-x}S_ySe_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$)、 $Sn_{2-x}S_ySe_{2-y}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$) の組成式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の化合物からなる粒子を含んでいてもよい。あるいは、光吸収層形成用インクは、微粒子として、 $Cu_{2-x}Zn_{1+y}SnS_zSe_{4-z}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 4$) の組成式で表される化合物からなる粒子に代えて、上記群に含まれる 3 種類の化合物からなる粒子を含んでいてもよい。

[0056] 微粒子としては、非晶質の粒子を用いることが好ましい。結晶性の粒子は

、エネルギーについて安定な状態にあるため、粒子に含まれる各原子が一定の位置に固定されやすい、すなわち、拡散しにくい、非晶質の粒子の各組成成分は、熱処理によって拡散しやすい。そのため、非晶質の粒子が用いられることによって、光吸収層 1 2 の緻密性が向上する。

[0057] 光吸収層形成用インクにて微粒子を分散させる溶媒は、有機溶媒であれば、特に制限されない。有機溶媒は、例えば、アルコール、エーテル、エステル、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、または、芳香族炭化水素等から選択することができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数 10 未満のアルコール、ピリジン、ジエチルエーテル、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、および、トルエンが好ましく、メタノール、ピリジン、トルエン、および、ヘキサンが特に好ましい。

[0058] 光吸収層形成用インクは、塗工時のレベリング性を高めるために、バインダを含むことが好ましい。バインダの含有量は、光吸収層形成用インクが含む微粒子の 5 質量%以上 70 質量%以下であることが好ましく、20 質量%以上 60 質量%以下であることがさらに好ましい。バインダの含有量が 5 質量%以上であることによって、熱処理後の塗膜に空洞が形成されることが抑えられる。バインダの含有量が 70 質量%以下であることによって、熱処理後の塗膜の表面粗さが大きくなることが抑えられる。

[0059] バインダとしては、チオール有機物、セレノール有機物、または、炭素数 10 以上のアルコール類等を用いることができる。また、バインダとして、S e 粒子、S 粒子、S e 化合物、あるいは、S 化合物等が用いられてもよい。さらには、バインダとして、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム、セレン化カリウム、セレン酸ナトリウム、あるいは、チオ硫酸塩等が用いられてもよい。これらの物質の中で、バインダとしては、チオール有機物を用いることが好ましく、チオ尿素を用いることがさらに好ましい。バインダとして有機化合物が用いられた場合、光吸収層形成用インクから形成された光吸収層 1 2 には、光吸収層 1 2 の全体に対して 0.3 原子%~0.5 原子%程度の微量の炭素が残留する。

[0060] 光吸収層 1 2 の形成工程では、まず、光吸収層 1 2 の前駆体形成工程が行われる。前駆体形成工程では、光吸収層形成用インクが、裏面電極 1 1 の上面に塗工されて、微粒子を含む膜が形成される。そして、塗工された膜が乾燥されることによって、膜に含まれる溶媒が除去され、光吸収層 1 2 の前駆体である塗膜が形成される。次いで、熱処理工程が行われ、熱処理工程にて塗膜が熱処理されることによって、微粒子同士の焼結と結晶化とが進行して、光吸収層 1 2 が形成される。

[0061] 光吸収層形成用インクの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、スピンコーティング法、スリットコーティング法、または、スプレー法等の塗布法や、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、反転オフセット印刷法、または、凸版印刷法等の印刷法が挙げられる。

[0062] 熱処理は、例えば、加熱炉を用いたアニール処理や、ラピッドサーマルアニール（RTA）によって行われる。熱処理の雰囲気は、 H_2S ガス、 H_2Se ガス、窒素ガス、 Ar ガス、 Se 蒸気、 S 蒸気、水素ガス、および、水素と不活性ガスの混合ガスから構成される群から選択される少なくとも 1 つを含むことが好ましい。熱処理の温度は $250^{\circ}C$ 以上が好ましい。基板 1 0 としてガラスが用いられる場合には、熱処理の温度は、ガラスが耐え得る温度、具体的には、 $650^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $600^{\circ}C$ 以下がより好ましい。

[0063] こうした条件下で行われる熱処理工程において、結晶粒界部の組成が $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす光吸収層 1 2 を得るためには、特に、下記条件 1 ～条件 4 のいずれか 1 つが満たされることが好ましい。

[0064] 条件 1：熱処理の雰囲気が、硫黄とセレンとを含む。

条件 2：熱処理の雰囲気が、水素とセレンとを含み、熱処理の温度が、 $523^{\circ}C$ 以下である。

[0065] 条件 3：熱処理の雰囲気が、硫黄と窒素とを含み、熱処理の温度が、 $580^{\circ}C$ であり、熱処理の時間が、20 分間以上である。

条件 4：熱処理工程が、硫黄を含む雰囲気下で行われる第 1 段階の熱処理工程と、セレンを含む雰囲気下で行われる第 2 段階の熱処理工程とを含む。

- [0066] 従来から行われている熱処理工程の一例では、窒素ガスにセレンのみが添加された雰囲気下で熱処理が行われる。本発明者は、こうした従来の条件下では、光吸収層 1 2 の結晶粒界に CuSe が析出しやすくなり、その結果、結晶粒界部の $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比が高くなりすぎてリークパスが形成され易くなること、そして、こうした現象が、曲線因子と光電変換効率の低下を招くことを見出した。
- [0067] これに対し、条件 1 では、熱処理の雰囲気に、セレンに加えて硫黄が添加されることによって、結晶粒界部で $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比が高くなりすぎることが抑えられ、光電変換効率が高められる。
- [0068] また、セレンのみが添加された雰囲気下で熱処理が行われる場合、熱処理温度を下げることによって、結晶粒界部における $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比を低下させることが可能であるものの、熱処理温度が低いと、結晶成長が進み難くなる。
- [0069] これに対し、条件 2 では、熱処理の温度が、 CuSe の析出が抑えられる 523°C 以下にされ、かつ、熱処理の雰囲気に水素ガスが 3 % 程度添加される。これにより、結晶粒界部で $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比が高くなりすぎることを抑えつつ、結晶成長の進行も促進することができる。
- [0070] また、窒素ガスに硫黄のみが添加された雰囲気下で熱処理が行われると、結晶粒界における CuSe の析出が抑えられて、結晶粒界部の $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比が高くなりすぎることが抑えられるものの、こうした条件下では、結晶成長が進み難い。
- [0071] これに対し、条件 3 では、 580°C で 20 分間以上熱処理が行われることによって、結晶成長の進行が促進される。その結果、結晶粒界部で $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ 比が高くなりすぎることを抑えつつ、結晶成長の進行も促進することができる。
- [0072] また、上記条件 1 では、熱処理の雰囲気に、セレンと硫黄とが同時に含まれているが、条件 4 のように、第 1 段階の熱処理工程によって、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、第 2 段階の熱処理工程によって、セレンを含む

雰囲気下で熱処理が行われることによっても、結晶粒界部で $Cu/(Zn+Sn)$ の値が高くなりすぎることを抑えることができる。

[0073] 光吸収層形成用インクから形成された光吸収層12には、塩酸等の酸または純水による表面洗浄処理が施されることが好ましい。これによって、光吸収層12の上面付近のZn原子が溶け出すため、光吸収層12の中で表面電極16に近い部分のZn/Sn比を、裏面電極11に近い部分のZn/Sn比よりも積極的に低くすることができる。なお、酸としては、公知の無機酸や有機酸を用いることができる。

[0074] バッファ層13は、光吸収層12の上面に、例えば、CBD (Chemical Bath Deposition) 法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、または、ALD (Atomic Layer Deposition) 法等を用いて形成される。

[0075] 半絶縁層14は、バッファ層13の上面に、例えば、MOCVD法やスパッタリングを用いて形成される。窓層15は、半絶縁層14の上面に、例えば、MOCVD法やスパッタリングを用いて形成される。

[0076] 表面電極16は、窓層15の上面の一部に、例えば、スパッタリング、蒸着法、CVD法等を用いて形成される。

なお、光吸収層12は、スパッタリングを用いて形成された前駆体である膜に対して熱処理を行うことによって形成することも可能である。ただし、スパッタリングによって形成された膜から光吸収層が形成される場合と、本実施形態のように微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合とでは、熱処理時における膜の結晶化の過程が異なる。すなわち、スパッタリングが利用される場合、まず、前駆体として、光吸収層を構成する金属ごとの層、あるいは、これらの金属を含む1つの層がスパッタリングによって形成される。そして、熱処理工程においては、これらの金属が、これらの金属の合金を形成した後に、熱処理の雰囲気に含まれる元素と反応し、結晶化が進行する。一方、微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合、こうした合金

の形成をほとんど経ずに、結晶化が進行する。

[0077] こうした結晶化の進行の違いに起因して、スパッタリングを利用して形成された光吸収層と、微粒子を含む塗膜から形成された光吸収層とでは、光吸収層中における各組成成分の分布の傾向が異なる。そのため、光吸収層が、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成の結晶粒界部を有することは、微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合において、特に高い光電変換効率をもたらす。

[0078] 具体的には、微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合、微粒子が含む原子の拡散が微粒子ごとに生じるため、Cuの濃度が結晶粒の表面ほど高くなり、結晶粒界部にCuが偏析し易い。一方で、光吸収層を構成する金属ごとの層がスパッタリングによって形成される場合には、こうした結晶粒界部におけるCuの偏析は起こりにくい。Cuの偏析は、上述のように光電変換効率の低下の要因であるため、微粒子を含む塗膜から形成された光吸収層にて結晶粒界部の $Cu / (Zn + Sn)$ 比に着目して、結晶粒界部の $Cu / (Zn + Sn)$ 比を低く抑えることは、光電変換効率の向上に大きく寄与する。

[0079] ただし、スパッタリングによって形成された膜から光吸収層が形成される場合であっても、光吸収層を構成する多結晶体は、微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合と同様に、結晶粒界部を含む構造を有する。光吸収層が結晶粒界部を含む構造を有する以上、光吸収層が、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成の結晶粒界部を有すれば、光電変換効率の向上は可能である。

[0080] 要は、製造方法に関わりなく、光吸収層12が、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含めば、光電変換効率の向上は可能である。そして、こうした化合物薄膜太陽電池は、光吸収層12の前駆体を形成する前駆体形成工程と、前駆体を熱処理することによって前駆体を結晶化させて、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む光吸収層12を形成する熱処理工程と、を含む製造方法によっ

て製造されればよい。

[0081] (実施例)

第1実施形態の化合物薄膜太陽電池、その製造方法、および、光吸収層について、具体的な実施例および比較例を用いて説明する。

[0082] [実施例1]

(光吸収層形成用インクの調整)

CuI、ZnI₂、および、SnI₄を、Cu：Zn：Snのモル比が1．8：1．1：1となるようにピリジンに溶解して、第1の溶液を調製した。また、Na₂Seをメタノールに溶解して、第2の溶液を調製した。

[0083] 第1の溶液と第2の溶液とを混合し、Cu：Zn：Sn：Seのモル比が1．8：1．1：1：4である混合液を得た。この混合液を不活性ガス雰囲気下、0℃で反応させてCu-Zn-Sn-Se微粒子を製造した。反応後の溶液を濾過して残渣をメタノールで洗浄した後、洗浄後のCu-Zn-Sn-Se微粒子とチオ尿素とを、微粒子とチオ尿素との質量比が3：2となるように混合し、この混合物にピリジンとメタノールとをさらに加えて、Cu-Zn-Sn-Se微粒子を含む光吸収層形成用インクを調整した。光吸収層形成用インクに含まれる固形分は2質量%である。

[0084] (裏面電極の形成)

基板としてソーダライムガラスを用い、スパッタリングによってMoから構成される裏面電極を形成した。

[0085] (光吸収層の形成)

裏面電極の上面にスプレー法によって光吸収層形成用インクを塗布し、250℃のオーブンで溶媒を蒸発させた後に、熱処理工程を行った。熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄48mgとセレン10mgとが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、580℃で20分間の熱処理を行った。これにより、膜厚約2μmのCZTS薄膜から構成される光吸収層が得られた。

[0086] (バッファ層の形成)

0.0015 Mの硫酸カドミウム (CdSO_4)、0.0075 Mのチオ尿素 (NH_2CSNH_2)、および、1.5 Mのアンモニア水 (NH_4OH) を含有する混合液を67℃に加熱した。この混合液中に、上述の光吸収層が形成された構造体を浸漬することによって、光吸収層上に膜厚が100 nmのCdSから構成されるバッファ層が形成された。

[0087] (半絶縁層の形成)

ジエチル亜鉛と水とを原料としたMOCVD法によって、膜厚が50 nmのZnOから構成される半絶縁層をバッファ層の上に形成した。

[0088] (窓層の形成)

ジエチル亜鉛、水、および、ジボランを原料としたMOCVD法によって、膜厚が1 μm のZnO:Bから構成される窓層を半絶縁層の上に形成した。

[0089] (表面電極の形成)

蒸着法を用いて、膜厚が0.3 μm のAlから構成される表面電極を窓層の上に形成した。これによって、実施例1の化合物薄膜太陽電池が得られた。

[0090] [実施例2]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例1と同様の工程によって、実施例2の化合物薄膜太陽電池を得た。実施例2における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、セレン40 mgが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスに水素ガスが約3%添加された雰囲気下、500℃で30分間の熱処理を行った。

[0091] [実施例3]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例1と同様の工程によって、実施例3の化合物薄膜太陽電池を得た。実施例3における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄48 mgが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガス

が導入された雰囲気下、 580°C で20分間の熱処理を行った。

[0092] [比較例1]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例1と同様の工程によって、比較例1の化合物薄膜太陽電池を得た。比較例における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、セレン40mgが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、 580°C で20分間の熱処理を行った。

[0093] [評価方法]

(光電変換効率)

各実施例および比較例の化合物薄膜太陽電池について、標準太陽光シミュレータ(光強度： $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、エアマス：1.5)を用いて、光電変換効率を評価した。

[0094] (組成比)

各実施例および比較例について、光吸収層をFIB法(μ -サンプリング法)によって薄片状に切った後に、走査透過電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製HD-2700)を用いたエネルギー分散型X線分光法(EDS)によって、組成分析を行った。組成分析の詳細な条件を以下に示す。

[0095] 加速電圧： 200kV

ビーム径：約 $1\text{nm}\phi$

元素分析装置：NORAN製 VOYAGER III M3100

X線検出器：Si/Li半導体検出器

エネルギー分解能： 137eV (仕様値)

X線取出角： 22° (Side take off 方式)

立体角： 0.12sr

取込時間：30秒

[結果]

図2は、実施例1の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を示す。図2におけるP1は、結晶粒界部の組成の測定箇所を示し、P2は、結

晶粒内部の組成の測定箇所を示す。同様に、図3に実施例2、図4に実施例3、図5に比較例1の化合物薄膜太陽電池における断面のSTEM画像を示す。図3におけるP3、図4におけるP5、図5におけるP7は、結晶粒界部の組成の測定箇所を示し、図3におけるP4、図4におけるP6、図5におけるP8は、結晶粒内部の組成の測定箇所を示す。なお、図2、図4、図5は、明視野STEM像であり、図3は、暗視野STEM像である。

[0096] 表1は、各実施例および比較例について、結晶粒界部および結晶粒内部の組成比の算出結果と、光電変換効率の算出結果とを示す。

[0097] [表1]

	結晶粒界部		結晶粒内部			光電 変換効率
	測定箇所	Cu/(Zn+Sn)比	測定箇所	Cu/(Zn+Sn)比	Zn/Sn比	
実施例1	P1	1.11	P2	0.92	0.88	4.10%
実施例2	P3	1.06	P4	0.96	0.97	5.40%
実施例3	P5	0.85	P6	0.79	0.79	3.50%
比較例1	P7	1.15	P8	0.78	0.92	1.40%

[0098] 表1に示されるように、結晶粒界部において、Cu/(Zn+Sn)比が1.11を超える比較例1に対して、Cu/(Zn+Sn)比が1.11以下である実施例1～3では、高い光電変換効率を得られることが示された。なお、比較例1に含まれる結晶粒界部において、P7以外の他の部位においても、P7と同様に、Cu/(Zn+Sn)比が1.11を越える大きさであった。

[0099] このように、本発明者は、研究により、光吸収層中の結晶粒界ではCuの濃度が高くなり易く、このことが光電変換効率を低下させる要因の1つであるという知見を得て、結晶粒界部におけるCu/(Zn+Sn)比に着目し、光電変換効率を高められる構成を見出すに至った。

[0100] 以上、実施例を用いて説明したように、第1実施形態によれば、以下に列挙する効果を得ることができる。

(1) 熱処理後の光吸収層12が、Cu/(Zn+Sn) $\leq$ 1.11を満たす。

たす組成を有する結晶粒界部を含むため、結晶粒界部における抵抗の低下に起因して光吸収層中にリークパスが形成されることが抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0101] (2) 熱処理後の光吸収層 12 が含む結晶粒の内部が、 $Zn/Sn \leq 1$ を満たす組成を有するため、光吸収層 12 中に、異相となる ZnS_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) が析出し難くなる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0102] (3) 熱処理後の光吸収層 12 が含む結晶粒の内部が、 $Cu/(Zn+Sn) \leq 1$ を満たす組成を有するため、結晶粒内部において、キャリアの濃度が高くなりすぎることが抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0103] (4) 結晶粒界部を構成する結晶粒の粒径が $0.1 \mu m$ 以上であると、結晶粒界部の組成が光電変換効率に及ぼす影響が大きい。こうした結晶粒界部の組成が $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.11$ を満たすため、光電変換効率が的確に高められる。

[0104] (5) 光吸収層 12 の前駆体を形成する前駆体形成工程と、前駆体を熱処理することによって前駆体を結晶化させて光吸収層 12 を形成する熱処理工程と、を含む製造方法によって、上記組成の結晶粒界部を含む光吸収層 12 を備える化合物薄膜太陽電池を形成することができる。特に、微粒子を含むインクの塗工によって、前駆体である塗膜を成膜すると、スパッタリング等を用いて前駆体を形成する場合と比較して、光吸収層 12 を容易に形成することが可能であり、また、光電変換効率を高める効果が高い。

[0105] (6) 熱処理工程において、上述の条件 1～4 のいずれかに従った条件で熱処理を行うことによって、光吸収層 12 の結晶粒界部にて、 $Cu/(Zn+Sn)$ 比が高くなることを抑えることができる。その結果、上記組成の結晶粒界部を含む光吸収層 12 の形成を好適に行うことができる。

[0106] (7) 前駆体形成工程にて用いられる光吸収層形成用インクに含まれる微粒子が、非晶質の粒子であるため、形成される光吸収層 12 の緻密性を高めることができる。

(第2実施形態)

化合物薄膜太陽電池、その製造方法、および、光吸収層の第2実施形態について説明する。なお、第2実施形態の化合物薄膜太陽電池において、光吸収層12以外の構成は第1実施形態の構成と同様である。以下では、光吸収層12の構成およびその製造方法を中心に説明し、第1実施形態と同様の構成については説明を省略する。

[0107] [化合物薄膜太陽電池の構成]

第2実施形態の化合物薄膜太陽電池の光吸収層12は、第1実施形態と同様に、多結晶体からなる薄膜であり、CZTS半導体から構成される。光吸収層12における結晶粒界部は、第1実施形態と同様に、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有し、かつ、光吸収層12は、膜厚方向における組成比の特徴として、下記の特徴を有する。

[0108] 光吸収層12の膜厚方向における Zn / Sn 比の変化率 R_{ver} を、光吸収層12の膜厚方向における Zn / Sn 比の最大値を R_{max} 、光吸収層12の膜厚方向における Zn / Sn 比の最小値を R_{min} として、下記式(1)で表すとき、変化率 R_{ver} は、16%以下となる。なお、 Zn / Sn 比は原子比であって、 Sn の原子%に対する Zn の原子%を Zn / Sn とする。

[0109] $R_{ver} = (R_{max} \div R_{min} - 1) \times 100 \cdots$ 式(1)

最大値 R_{max} および最小値 R_{min} は、光吸収層12にて、膜厚方向の位置が異なる複数の領域について組成分析が行われることによって求められる。組成分析の結果、求められた各領域の Zn / Sn 比のうちの最大値が最大値 R_{max} であり、最小値が最小値 R_{min} である。

[0110] 組成分析は、研磨した光吸収層12の断面に対して、走査電子顕微鏡(SEM)を用いたエネルギー分散型X線分光法(EDS)によって行われる。

組成分析の対象となる領域である組成分析領域は、光吸収層12の上記断面を膜厚方向に均等に分割した各領域の全部もしくは一部である。例えば、光吸収層12の上記断面が3分割され、これら3つの領域の各々が組成分析

領域であるか、もしくは、これら3つの領域の各々の一部が組成分析領域であり、3つの領域の各々に対して1つずつの組成分析領域が設定される。

[0111] 具体的には、組成分析領域は、光吸収層12の上記断面と対向する方向から見て、膜厚方向に100nm以上の大きさを有する矩形領域であればよい。組成分析領域は、複数の結晶粒を含むとともに、複数の結晶粒界部を含む。

[0112] 変化率 R_{ver} が16%以下であると、光吸収層12中におけるZn/Sn比の偏りが抑えられるため、光吸収層12中にZnS等が偏析して異相が形成されることや、光吸収層12中での欠陥の形成が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0113] 光吸収層12の膜厚方向におけるZn/Sn比の変化の方向は特に限定されず、Zn/Sn比は、裏面電極11に近い部分から表面電極16に近い部分に向けて小さくなくてもよいし、裏面電極11に近い部分から表面電極16に近い部分に向けて大きくなってもよいし、膜厚方向の中央部分で最大もしくは最小となってもよい。

[0114] ただし、光吸収層12の特に表面電極16に近い部分にZnS等が偏析すると、バンドギャップの差に起因して、キャリアの移動が制限され易くなる。したがって、表面電極16に近い部分のZn/Sn比は、裏面電極11に近い部分のZn/Sn比よりも低いことが好ましく、Zn/Sn比は、裏面電極11に近い部分から表面電極16に近い部分に向けて小さくなるのがより好ましい。

[0115] また、光吸収層12全体の組成は、 $0.9 \leq \text{Zn/Sn} \leq 1.2$ を満たすことが好ましい。光吸収層12全体において、Zn/Sn比が0.9以上であると、 Cu_{Zn} による欠陥の形成が抑えられる。一方、光吸収層12全体において、Zn/Sn比が1.2以下であると、Znの偏在が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。なお、光吸収層12全体におけるZn/Sn比は、研磨した光吸収層の断面の全面に対してEDSによるマッピングを行ったデータから算出される。

[0116] さらに、各組成分析領域の組成が、 $0.9 \leq Z_n / S_n \leq 1.2$ を満たすと、上記効果が高められる。

なお、変化率 R_{ver} が 16% 以下であることにより、光吸収層 12 中に ZnS 等として Zn が偏析することが抑えられてはいても、 Zn の偏析を完全に防ぐことは困難であり、 Zn は、光吸収層 12 における結晶粒と結晶粒との間に偏析する。上記組成分析領域には、複数の結晶粒とその間の領域とが含まれるため、組成分析領域の Z_n / S_n 比や光吸収層 12 全体の Z_n / S_n 比は、結晶粒内部の Z_n / S_n 比よりも大きくなり得る。すなわち、結晶粒内部において、 Z_n / S_n 比が 1 以下であっても、組成分析領域の Z_n / S_n 比や光吸収層 12 全体の Z_n / S_n 比は 1 よりも大きいことがあり得るが、光吸収層 12 全体の組成が、 $0.9 \leq Z_n / S_n \leq 1.2$ を満たしていれば、上述の効果が得られる。

[0117] また、光吸収層 12 の厚さは、 $0.3 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下であることが好ましく、例えば、 $2 \mu m$ であることが好ましい。

[化合物薄膜太陽電池の製造方法]

第 2 実施形態の化合物薄膜太陽電池の製造方法における熱処理工程について説明する。なお、熱処理工程以外の製造方法は第 1 実施形態の製造方法と同様である。

[0118] Z_n / S_n 比の変化率 R_{ver} が 16% 以下である光吸収層 12 を得るためには、熱処理工程において、特に、下記条件 5、または、条件 6 のいずれかが満たされることが好ましい。

[0119] 条件 5：熱処理の雰囲気、硫黄とセレンとを含む。

条件 6：熱処理工程が、硫黄を含む雰囲気下で行われる第 1 段階の熱処理工程と、セレンを含む雰囲気下で行われる第 2 段階の熱処理工程とを含む。

[0120] 本発明者は、窒素ガスに硫黄のみが添加された雰囲気下で熱処理が行われる場合、第 1 実施形態に記載のように、結晶粒界部の $Cu / (Zn + S_n)$ 比が高くなりすぎることは抑えられるものの、特に、光吸収層 12 における表面電極 16 に近い部分に Zn の偏在が生じて、 Z_n / S_n 比の変化率 R_v

e_r が大きくなること、その結果、短絡電流が小さくなって光電変換効率が低下することを見出した。

[0121] これに対し、条件5では、熱処理の雰囲気、硫黄に加えてセレンが添加されることによって、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が大きくなることが抑えられ、光電変換効率が高められる。

[0122] なお、裏面電極11がMoを含む場合には、熱処理の雰囲気中における Se/S 比（モル比）は、4以下であることが好ましい。セレンの硫黄に対する割合が4以下であれば、熱処理の雰囲気中のセレンが裏面電極11のMoと反応して高抵抗な $MoSe_2$ 層が形成されることが抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0123] また、上記条件5では、熱処理の雰囲気、硫黄とセレンとが同時に含まれているが、条件6のように、第1段階の熱処理工程によって、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、第2段階の熱処理工程によって、セレンを含む雰囲気下で熱処理が行われてもよい。この場合、第1段階の熱処理工程の際に、 Zn の偏在が生じたとしても、第2段階の熱処理工程の際に、偏在していた Zn が光吸収層12中に再拡散する結果、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が大きくなることを抑えることができる。

[0124] 条件5は第1実施形態の条件1に相当し、条件6は第1実施形態の条件4に相当する。すなわち、条件5および条件6のいずれかが満たされることによって、結晶粒界部の組成が $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.11$ を満たし、かつ、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が16%以下である光吸収層12を得ることができる。

[0125] なお、光吸収層12に、塩酸等の酸または純水による表面洗浄処理が施されてもよい。これによって、光吸収層12の上面付近の Zn 原子が溶け出すため、光吸収層12の中で表面電極16に近い部分の Zn/Sn 比を、裏面電極11に近い部分の Zn/Sn 比よりも積極的に低くすることができる。なお、酸としては、公知の無機酸や有機酸を用いることができる。

[0126] 第1実施形態にて述べたように、スパッタリングを利用して形成された光

吸収層と、微粒子を含む塗膜から形成された光吸収層とでは、光吸収層中における各組成成分の分布の傾向が異なる。そのため、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が 16% 以下であることは、微粒子を含む塗膜から光吸収層が形成される場合において、特に高い光電変換効率をもたらす。

[0127] ただし、製造方法に関わりなく、光吸収層 12 の膜厚方向における Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が 16% 以下であれば、光電変換効率の向上は可能である。そして、こうした化合物薄膜太陽電池は、光吸収層 12 の前駆体を形成する前駆体形成工程と、前駆体を熱処理することによって、上記変化率 R_{ver} を満たす光吸収層 12 を形成する熱処理工程と、を含む製造方法によって製造されればよい。

[0128] (実施例)

第 2 実施形態の化合物薄膜太陽電池、その製造方法、および、光吸収層について、具体的な実施例および比較例を用いて説明する。

[0129] [実施例 4]

(光吸収層形成用インクの調整)

CuI 、 ZnI_2 、および、 SnI_4 を、 $Cu : Zn : Sn$ のモル比が 1.8 : 1.1 : 1 となるようにピリジンに溶解して、第 1 の溶液を調製した。また、 Na_2Se をメタノールに溶解して、第 2 の溶液を調製した。

[0130] 第 1 の溶液と第 2 の溶液とを混合し、 $Cu : Zn : Sn : Se$ のモル比が 1.8 : 1.1 : 1 : 4 である混合液を得た。この混合液を不活性ガス雰囲気下、 $0^\circ C$ で反応させて $Cu-Zn-Sn-Se$ 微粒子を製造した。反応後の溶液を濾過して残渣をメタノールで洗浄した後、洗浄後の $Cu-Zn-Sn-Se$ 微粒子とチオ尿素とを、微粒子とチオ尿素との質量比が 3 : 2 となるように混合し、この混合物にピリジンとメタノールとをさらに加えて、 $Cu-Zn-Sn-Se$ 微粒子を含む光吸収層形成用インクを調整した。光吸収層形成用インクに含まれる固形分は 2 質量% である。

[0131] (裏面電極の形成)

基板としてソーダライムガラスを用い、スパッタリングによって Mo から

構成される裏面電極を形成した。

[0132] (光吸収層の形成)

前駆体形成工程として、裏面電極の上面にスプレー法によって光吸収層形成用インクを塗布し、250℃のオーブンで溶媒を蒸発させた後に、熱処理工程を行った。熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄48mgとセレン10mgとが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、580℃で20分間の熱処理を行った。これにより、膜厚約2μmのCZTS薄膜から構成される光吸収層が得られた。

[0133] (バッファ層の形成)

0.0015Mの硫酸カドミウム(CdSO_4)、0.0075Mのチオ尿素(NH_2CSNH_2)、および、1.5Mのアンモニア水(NH_4OH)を含有する混合液を67℃に加熱した。この混合液中に、上述の光吸収層が形成された構造体を浸漬することによって、光吸収層上に膜厚が100nmのCdSから構成されるバッファ層が形成された。

[0134] (半絶縁層の形成)

ジエチル亜鉛と水とを原料としたMOCVD法によって、膜厚が50nmのZnOから構成される半絶縁層をバッファ層の上に形成した。

[0135] (窓層の形成)

ジエチル亜鉛、水、および、ジボランを原料としたMOCVD法によって、膜厚が1μmのZnO:Bから構成される窓層を半絶縁層の上に形成した。

[0136] (表面電極の形成)

蒸着法を用いて、膜厚が0.3μmのAlから構成される表面電極を窓層の上に形成した。これによって、実施例4の化合物薄膜太陽電池が得られた。

[0137] [実施例5]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した

以外は、実施例 4 と同様の工程によって、実施例 5 の化合物薄膜太陽電池を得た。実施例 5 における熱処理工程では、第 1 段階の熱処理工程として、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄 48 mg が入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、500℃で60分間の熱処理を行った。その後、第 2 段階の熱処理工程として、第 1 段階の熱処理工程を経た前駆体を、セレン 40 mg が入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、520℃で20分間の熱処理を行った。

[0138] [実施例 6]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例 4 と同様の工程によって、実施例 6 の化合物薄膜太陽電池を得た。実施例 6 における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄 8 mg とセレン 79 mg とが入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、580℃で20分間の熱処理を行った。

[0139] [比較例 2]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例 4 と同様の工程によって、比較例 2 の化合物薄膜太陽電池を得た。比較例 2 における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄 48 mg が入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、600℃で20分間の熱処理を行った。

[0140] [比較例 3]

光吸収層を形成する際の熱処理工程における条件を下記のように変更した以外は、実施例 4 と同様の工程によって、比較例 3 の化合物薄膜太陽電池を得た。比較例 3 における熱処理工程では、裏面電極の上面に形成された前駆体である塗膜を、硫黄 48 mg が入れられた石英ケースに入れて、窒素ガスが導入された雰囲気下、540℃で20分間の熱処理を行った。

[0141] [評価方法]

(光電変換効率)

各実施例および各比較例の化合物薄膜太陽電池について、標準太陽光シミュレータ（光強度：100 mW/cm²、エアマス：1.5）を用いて、光電変換効率を評価した。

[0142] （組成比）

各実施例および各比較例の化合物薄膜太陽電池について、A r イオンで光吸収層の断面を平らに研磨した後に、SEM-EDS（走査電子顕微鏡用エネルギー分散型X線分析）による評価を行って、光吸収層の上部、中部、下部の3つの領域におけるZ n / S n比を算出した。上部は、光の入射される方向に向けられる部分、すなわち、光吸収層のなかで表面電極に近い部分である。下部は、光吸収層のなかで裏面電極に近い部分である。中部は、光吸収層における膜厚方向の中央部分であって、上部と下部との間の部分である。そして、上部、中部、下部の各々のZ n / S n比に基づいて、Z n / S n比の変化率R v e rを算出した。

[0143] また、光吸収層の上記断面の全面に対するマッピングに基づいて、光吸収層全体のZ n / S n比を算出した。

〔結果〕

図6は、実施例4の化合物薄膜太陽電池における断面の走査電子顕微鏡（SEM）による画像を示す。図6におけるA 1で示される領域は、上部の組成分析領域を示し、B 1で示される領域は、中部の組成分析領域を示し、C 1で示される領域は、下部の組成分析領域を示す。また、図6におけるD 1で示される領域は、光吸収層全体のZ n / S n比の算出に用いた領域を示す。

[0144] 同様に、図7に実施例5、図8に実施例6、図9に比較例2、図10に比較例3の化合物薄膜太陽電池における断面のSEM画像を示す。図7におけるA 2で示される領域、図8におけるA 3で示される領域、図9におけるA 4で示される領域、および、図10におけるA 5で示される領域のそれぞれは、各実施例または各比較例における上部の組成分析領域を示す。図7におけるB 2で示される領域、図8におけるB 3で示される領域、図9における

B 4 で示される領域、および、図 10 における B 5 で示される領域のそれぞれは、各実施例または各比較例における中部の組成分析領域を示す。図 7 における C 2 で示される領域、図 8 における C 3 で示される領域、図 9 における C 4 で示される領域、および、図 10 における C 5 で示される領域のそれぞれは、各実施例または各比較例における下部の組成分析領域を示す。図 7 における D 2 で示される領域、図 8 における D 3 で示される領域、図 9 における D 4 で示される領域、および、図 10 における D 5 で示される領域のそれぞれは、各実施例または各比較例における光吸収層全体の Zn/Sn 比の算出に用いた領域を示す。

[0145] 表 2 は、各実施例および各比較例について、上部、中部、下部の各々の組成分析領域における Sn 原子の割合と Zn 原子の割合、および、これらの値から算出した上部、中部、下部の各々の組成分析領域における Zn/Sn 比を示す。なお、表 2 にて、 Zn/Sn 比は、小数第 3 位を四捨五入した値を示している。表 3 は、各実施例および各比較例について、表 2 の Zn/Sn 比が最大となる領域、および、最少となる領域の Sn 原子の割合と Zn 原子の割合とを用いて算出した変化率 R_{ver} と、光吸収層全体における Sn 原子の割合と Zn 原子の割合と、これらの値から算出した光吸収層全体の Zn/Sn 比と、光電変換効率の算出結果とを示す。なお、表 3 にて、光吸収層全体の Zn/Sn 比は、小数第 3 位を四捨五入した値を示している。

[0146] [表2]

	上部		中部		下部		Zn/Sn 比		
	Zn (at%)	Sn (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	上部	中部	下部
実施例4	13.12	11.56	11.65	11.90	10.61	10.02	1.13	0.98	1.06
実施例5	11.47	11.04	13.73	12.48	9.03	8.09	1.04	1.10	1.12
実施例6	14.66	12.02	12.88	12.06	10.11	9.39	1.22	1.07	1.08
比較例2	14.72	11.25	11.82	11.09	8.74	8.34	1.31	1.07	1.05
比較例3	16.02	11.35	12.48	12.24	11.83	10.69	1.41	1.02	1.11

[0147]

[表3]

	Zn/Sn 変化率	全体 Zn (at%)	全体 Sn (at%)	全体 Zn/Sn比	光電 変換効率
実施例4	15.93%	11.74	10.85	1.08	4.1%
実施例5	7.43%	11.39	11.19	1.02	4.4%
実施例6	14.20%	12.31	11.07	1.11	3.9%
比較例2	24.86%	12.36	10.65	1.16	1.9%
比較例3	38.43%	13.49	11.08	1.22	1.6%

[0148] 表3に示されるように、第2実施形態の製造方法の熱処理工程における条件5に従って製造された実施例4と実施例6、および、条件6に従って製造された実施例5では、Zn/Sn比の最小値 R_{min} が、最大値 R_{max} の0.867以上に制御され、最小値 R_{min} と最大値 R_{max} との差が大きくなることが抑えられている。そして、Zn/Sn比の変化率 R_{ver} が16%を超える比較例2, 3に対して、変化率 R_{ver} が16%以下である実施例4～6では、高い光電変換効率を得られることが示された。

[0149] また、表面電極に近い部分のZn/Sn比が、裏面電極に近い部分のZn/Sn比よりも低い実施例5では、特に高い光電変換効率を得られることが示された。

また、実施例6における上部の組成分析領域の組成は、 $0.9 \leq \text{Zn/Sn} \leq 1.2$ を満たしておらず、こうした実施例6は、比較例2, 3と比較すると高い光電変換効率を得られるものの、実施例4, 5と比較すると、光電変換効率が低いことが示された。

[0150] そして、実施例6における上部の組成分析領域のZn/Sn比が高いことに起因して、実施例6における光吸収層全体のZn/Sn比は、実施例4, 5における光吸収層全体のZn/Sn比よりも高い。詳細には、実施例4～6の各々における光吸収層全体の組成は、 $0.9 \leq \text{Zn/Sn} \leq 1.2$ を満たしているが、実施例4, 5と実施例6とを比較すると、光吸収層全体のZn/Sn比が1.1以下である実施例4, 5では、光吸収層全体のZn/Sn

n比が1.1を超える実施例6と比べて高い光電変換効率を得られる。すなわち、光吸収層全体の組成が、 $Zn/Sn \leq 1.1$ を満たすと、特に光電変換効率が高められることが示された。

[0151] 従来から、光吸収層全体の組成と光電変換効率との関係は注目されてきたが、光吸収層内部におけるZnの偏在の状態と光電変換効率との関係については有益な知見は得られていなかった。

[0152] これに対し、本発明者は、光吸収層内部におけるZnの偏在と関連の深いパラメータとして、光吸収層の膜厚方向における Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} に着目し、光電変換効率を高められる構成を見出すに至った。

[0153] なお、実施例4～6は、第2実施形態の製造方法の熱処理工程における条件5または条件6に従って製造されている。すなわち、実施例4～6は、第1実施形態の製造方法の熱処理工程における条件1または条件4に従って製造されているため、実施例4～6の光吸収層は、 $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.1$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む。一方、第1実施形態の実施例として説明した実施例3は、第2実施形態に記載のように Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が大きくなりやすい条件に従って製造されている。しかし、実施例3の光電変換効率は、実施例4～6の光電変換効率よりも低いものの、比較例1～3の光電変換効率よりは高い。すなわち、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が16%を超えていたとしても、光吸収層における結晶粒界部が、 $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.1$ を満たす組成を有すれば、光電変換効率の向上が可能である。

[0154] なお、比較例1～3の各々は、第1実施形態の条件1～4、および、第2実施形態の条件5、6のいずれも満たさない製造方法によって製造されている。したがって、比較例1～3は、結晶粒界部の組成と Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} との双方について、上記実施形態に記載の数値範囲の条件を満たしていないことが示唆される。

[0155] 以上、実施例を用いて説明したように、第2実施形態によれば、以下に列挙する効果を得ることができる。

(8) 熱処理後の光吸収層 12 の膜厚方向における Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が 16% 以下であるため、光吸収層 12 中に Zn が偏在することや、光吸収層 12 中での欠陥の形成が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0156] (9) 熱処理後の光吸収層 12 全体の組成が、 $0.9 \leq Zn/Sn \leq 1.2$ を満たす。光吸収層 12 全体において、 Zn/Sn 比が 0.9 以上であるため、 Cu_{Zn} による欠陥の形成が抑えられる。一方、光吸収層 12 全体において、 Zn/Sn 比が 1.2 以下であるため、 Zn の偏在が抑えられる。その結果、光電変換効率が高められる。

[0157] (10) 熱処理後の光吸収層 12 の中で、表面電極 16 に近い部分の Zn/Sn 比は、裏面電極 11 に近い部分の Zn/Sn 比よりも低い。こうした構成によれば、光吸収層の表面電極 16 に近い部分に Zn が偏在することによってキャリアの移動が制限されることが抑えられるため、光電変換効率がさらに高められる。

[0158] (11) 光吸収層 12 の前駆体を形成する前駆体形成工程と、前駆体を熱処理することによって光吸収層 12 を形成する熱処理工程と、を含む製造方法によって、上記変化率 R_{ver} が 16% 以下である光吸収層 12 を備える化合物薄膜太陽電池を形成することができる。特に、微粒子を含むインクの塗工によって、前駆体である塗膜を成膜すると、スパッタリング等を用いて前駆体を形成する場合と比較して、光吸収層 12 を容易に形成することが可能であり、また、光電変換効率を高める効果が高い。

[0159] (12) 熱処理工程において、上述の条件 5 または条件 6 のいずれかに従った条件で熱処理を行うことによって、 Zn/Sn 比の変化率 R_{ver} が大きくなることを抑えることができる。その結果、上記変化率 R_{ver} が 16% 以下である光吸収層 12 の形成を好適に行うことができる。

符号の説明

[0160] 10…基板、11…裏面電極、12…光吸収層、13…バッファ層、14…半絶縁層、15…窓層、16…表面電極。

請求の範囲

- [請求項1] 光吸収層を備える化合物薄膜太陽電池であって、
前記光吸収層は、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む多結晶体を含み、
前記多結晶体は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む
化合物薄膜太陽電池。
- [請求項2] 前記多結晶体が含む結晶粒の内部は、 $Zn / Sn \leq 1$ を満たす組成を有する
請求項1に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項3] 前記多結晶体が含む結晶粒の内部は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1$ を満たす組成を有する
請求項1または2に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項4] 前記結晶粒界部にて互いに隣り合う2以上の結晶粒の各々の粒径が $0.1 \mu m$ 以上である
請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項5] 前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の変化率を、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の最大値を R_{max} 、前記光吸収層の膜厚方向における Zn / Sn 比の最小値を R_{min} 、前記変化率を R_{var} として、下記式(1)で表すとき、
$$R_{var} = (R_{max} \div R_{min} - 1) \times 100 \cdots \text{式(1)}$$

前記変化率は、16%以下である
請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項6] 前記光吸収層全体の組成は、 $0.9 \leq Zn / Sn \leq 1.2$ を満たす
請求項5に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項7] 表面電極と裏面電極とをさらに備え、
前記光吸収層は、前記表面電極と前記裏面電極との間に位置し、
前記光吸収層の中で、前記表面電極に近い部分の前記 Zn / Sn 比

は、前記裏面電極に近い部分の前記 Zn/Sn 比よりも低い

請求項 5 または 6 に記載の化合物薄膜太陽電池。

[請求項 8] 光吸収層の前駆体であって、 S 、および、 Se の少なくとも 1 つの元素と、 Cu 、 Zn 、および、 Sn の 3 つの元素とを含む前記前駆体を形成する前駆体形成工程と、

前記前駆体を熱処理することによって、前記前駆体を結晶化させて、 $Cu/(Zn+Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界面を含む前記光吸収層を形成する熱処理工程と、

を含む化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 9] 前記前駆体形成工程では、 S 、および、 Se の少なくとも 1 つの元素と、 Cu 、 Zn 、および、 Sn の 3 つの元素とを含む化合物からなる微粒子を含むインクの塗工によって、前記前駆体である塗膜を成膜する

請求項 8 に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 10] 前記熱処理工程では、硫黄とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われる

請求項 9 に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 11] 前記熱処理工程では、水素とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われ、熱処理の温度が $523^{\circ}C$ 以下である

請求項 9 に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 12] 前記熱処理工程では、硫黄と窒素とを含む雰囲気下で熱処理が行われ、熱処理の温度が $580^{\circ}C$ であり、熱処理の時間が 20 分間以上である

請求項 9 に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項 13] 前記熱処理工程は、第 1 段階の熱処理工程と、第 2 段階の熱処理工程とを含み、

前記第 1 段階の熱処理工程では、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、

前記第2段階の熱処理工程では、セレンを含む雰囲気下で熱処理が行われる

請求項9に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項14] 前記熱処理工程にて形成される前記光吸収層の膜厚方向における Zn/Sn 比の変化率を、前記光吸収層の膜厚方向における Zn/Sn 比の最大値を R_{max} 、前記光吸収層の膜厚方向における Zn/Sn 比の最小値を R_{min} 、前記変化率を R_{var} として、下記式(1)で表すとき、

$$R_{var} = (R_{max} \div R_{min} - 1) \times 100 \cdots \text{式(1)}$$

前記変化率は、16%以下である

請求項8に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項15] 前記前駆体形成工程では、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む化合物からなる微粒子を含むインクの塗工によって、前記前駆体である塗膜を成膜する

請求項14に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項16] 前記熱処理工程では、硫黄とセレンとを含む雰囲気下で熱処理が行われる

請求項15に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項17] 前記熱処理工程は、第1段階の熱処理工程と、第2段階の熱処理工程とを含み、

前記第1段階の熱処理工程では、硫黄を含む雰囲気下で熱処理が行われ、

前記第2段階の熱処理工程では、セレンを含む雰囲気下で熱処理が行われる

請求項15に記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

[請求項18] 前記微粒子は非晶質の粒子である

請求項9～13, 15～17のいずれか一項に記載の化合物薄膜太

陽電池の製造方法。

[請求項19]

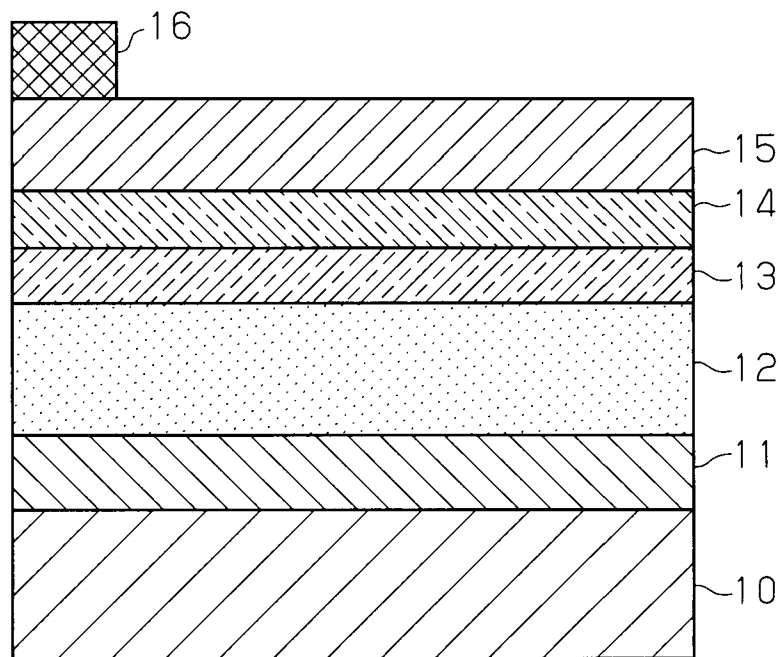
光吸収層であって、

前記光吸収層は、S、および、Seの少なくとも1つの元素と、Cu、Zn、および、Snの3つの元素とを含む多結晶体を含み、

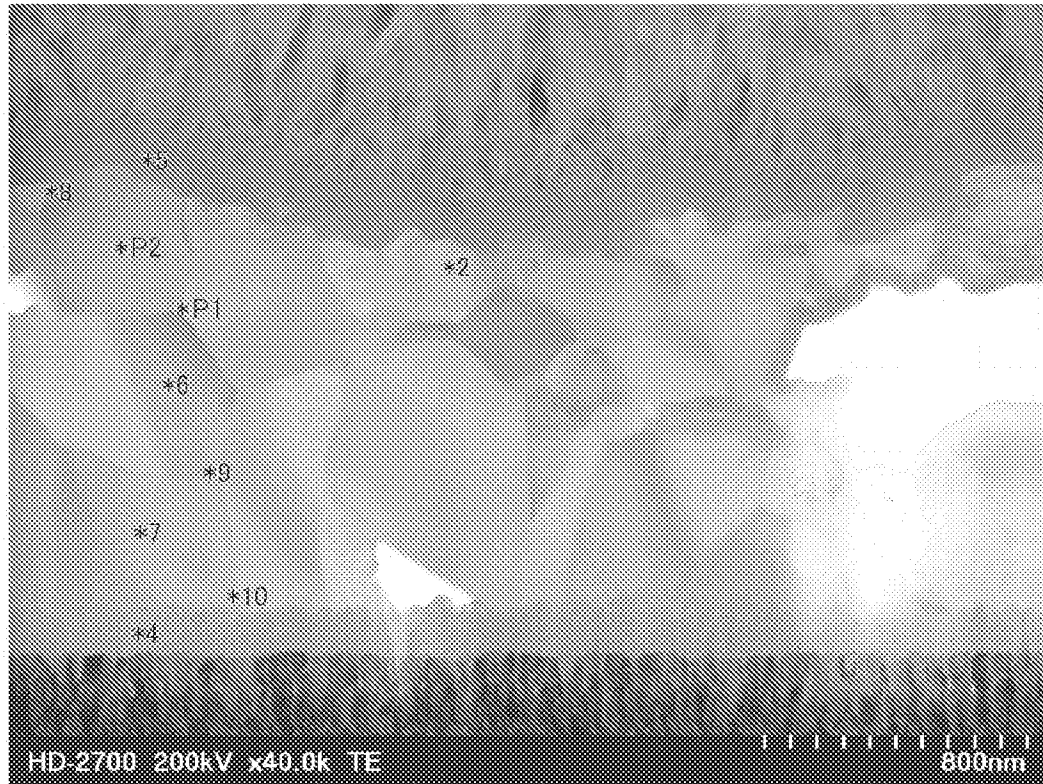
前記多結晶体は、 $Cu / (Zn + Sn) \leq 1.11$ を満たす組成を有する結晶粒界部を含む

光吸収層。

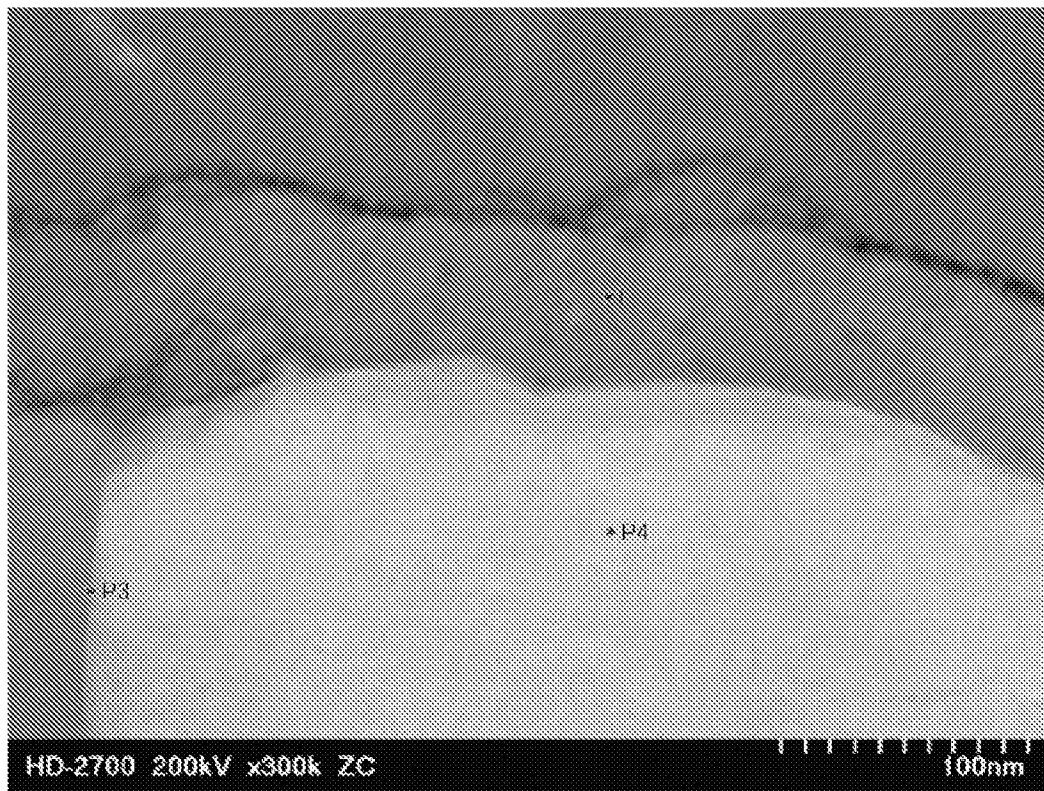
[図1]



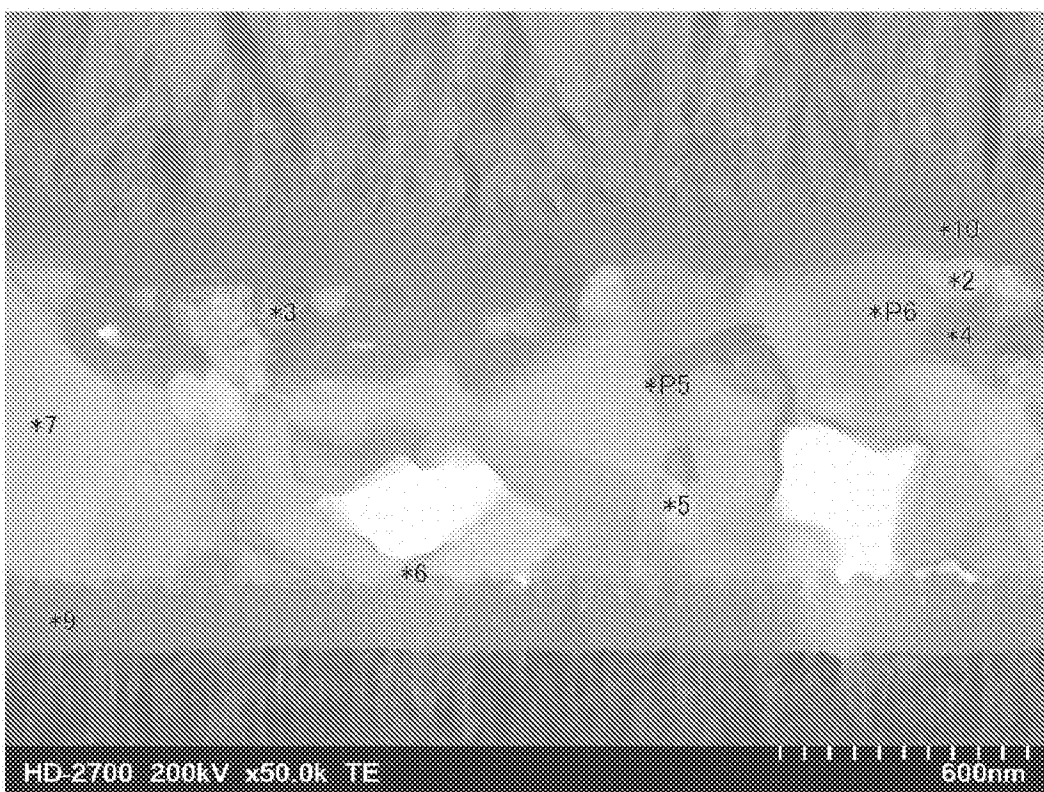
[図2]



[図3]



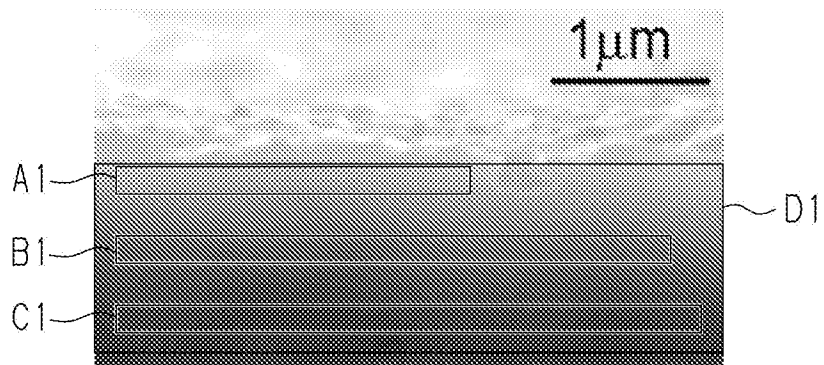
[図4]



[図5]



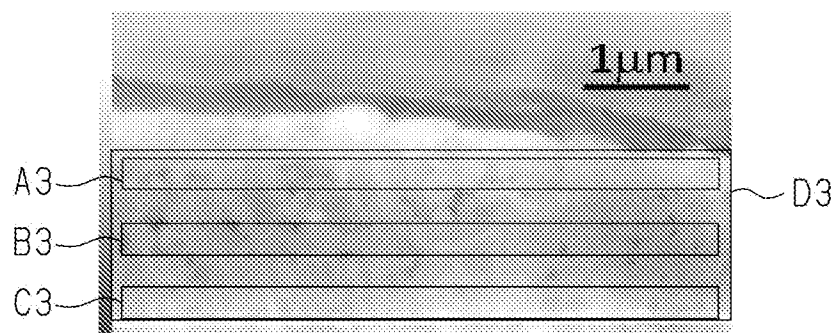
[図6]



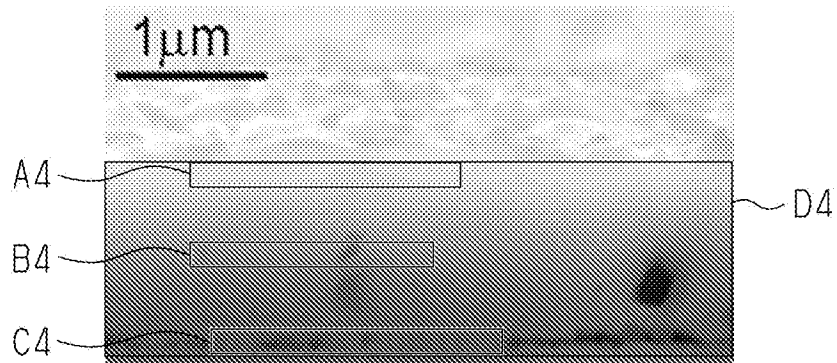
[図7]



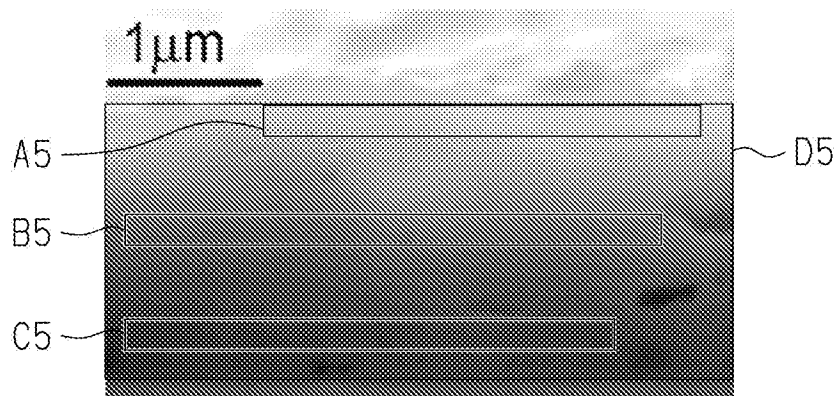
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/18(2006.01)i, H01L31/072(2012.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/02-31/078, 31/18-31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/047461 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0047] to [0059] & US 2014/0209174 A1 & EP 2762444 A1 & CN 103842289 A	1-19
Y	WO 2013/129557 A1 (TDK Corp.), 06 September 2013 (06.09.2013), paragraphs [0004], [0047] & US 2015/0027538 A1	1-19
Y	JP 2009-537997 A (Atotech Deutschland GmbH), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0031] to [0036] & US 2009/0205714 A1 & WO 2007/134843 A2 & EP 2037006 A2 & CN 101522954 A	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September 2015 (29.09.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/172999 A1 (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 20 December 2012 (20.12.2012), paragraphs [0008] to [0012], [0026] to [0056]; fig. 1 to 5 & US 2014/0109960 A1 & EP 2722894 A1	2, 5-7, 14-17
Y	JP 2013-4743 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 07 January 2013 (07.01.2013), paragraphs [0006] to [0034] (Family: none)	10-13, 16-17
A	JP 2013-70031 A (DelSolar Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0006] to [0069] & US 2013/0074911 A1 & EP 2573820 A2 & CN 103022176 A & TW 201314933 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/18(2006.01)i, H01L31/072(2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/02-31/078, 31/18-31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/047461 A1（凸版印刷株式会社）2013.04.04, 段落 [0047] - [0059] & US 2014/0209174 A1 & EP 2762444 A1 & CN 103842289 A	1-19
Y	WO 2013/129557 A1（TDK株式会社）2013.09.06, 段落 [0004], [0047] & US 2015/0027538 A1	1-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-537997 A (アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2009. 10. 29, 段落 [0031] - [0036] & US 2009/0205714 A1 & WO 2007/134843 A2 & EP 2037006 A2 & CN 101522954 A	1-19
Y	WO 2012/172999 A1 (昭和シェル石油株式会社) 2012. 12. 20, 段落 [0008] - [0012], [0026] - [0056], 第 1-5 図 & US 2014/0109960 A1 & EP 2722894 A1	2, 5-7, 14-17
Y	JP 2013-4743 A (昭和シェル石油株式会社) 2013. 01. 07, 段落 [0006] - [0034] (ファミリーなし)	10-13, 16-17
A	JP 2013-70031 A (旺能光電股ふん有限公司) 2013. 04. 18, 段落 [0006] - [0069] & US 2013/0074911 A1 & EP 2573820 A2 & CN 103022176 A & TW 201314933 A	1-19