

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5904563号
(P5904563)

(45) 発行日 平成28年4月13日(2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月25日(2016. 3. 25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/0749 (2012. 01)

H O 1 L 31/06 4 6 O

H O 1 L 21/363 (2006. 01)

H O 1 L 21/363

C 2 3 C 14/06 (2006. 01)

C 2 3 C 14/06 G

H O 1 L 31/18 (2006. 01)

C 2 3 C 14/06 D

H O 1 L 31/04 4 2 O

請求項の数 20 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2014-505765 (P2014-505765)
(86) (22) 出願日 平成24年4月17日(2012. 4. 17)
(65) 公表番号 特表2014-518592 (P2014-518592A)
(43) 公表日 平成26年7月31日(2014. 7. 31)
(86) 国際出願番号 PCT/IB2012/051926
(87) 国際公開番号 W02012/143858
(87) 国際公開日 平成24年10月26日(2012. 10. 26)
審査請求日 平成27年2月20日(2015. 2. 20)
(31) 優先権主張番号 PCT/IB2011/000857
(32) 優先日 平成23年4月19日(2011. 4. 19)
(33) 優先権主張国 国際事務局 (IB)

(73) 特許権者 512302016
フリソム アクツィエンゲゼルシャフト
F L I S O M A G
スイス連邦 セアシュール 8600 デュベ
ンドルフ, ウーバーラントシュトラッセ
129
(73) 特許権者 513224319
エムパ
E m p a
スイス連邦 セアシュール 8600 デュベ
ンドルフ, ウーバーラントシュトラッセ
129
(74) 代理人 110001302
特許業務法人北青山インターナショナル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜光起電力装置および製作方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜光起電力装置(100)の少なくとも1つの吸収層(130)の製作方法において、前記吸収層(130)は、ABCカルコゲナイド材料の四元、五元、または多元バリエーションを含む、ABCカルコゲナイド材料から成り、Aは、CuおよびAgを含む国際純正応用化学連合によって定義される化学元素の周期表の第11族の元素を表し、Bは、In、Ga、およびAlを含む前記周期表の第13族の元素を表し、Cは、S、Se、およびTeを含む前記周期表の第16族の元素を表し、前記吸収層(130)は、基板(110)によって支えられるバックコンタクト層(120)上に堆積され、前記方法は、以下の逐次ステップ(s₁)〜(s₅)を含み、前記2つのステップ(s_{3, r})および(s_{4, r})は、少なくとも一度実行され、0から最大R回数連続して繰り返されてもよく、rは、前記連続ステップ(s_{3, r})および(s_{4, r})を特定する0からRまでの値を持つ繰り返しカウントインデックスであり、ステップ(s₂)〜(s₅)の基板(110)の温度は、350℃を超え、

s₁: 堆積プロセスの終了時に必要とされるB元素の総量の10%を超え、かつ90%未満の量で、前記基板(110)の前記バックコンタクト層(120)上に少なくとも1つのB元素を堆積するステップであって、この堆積は、少なくとも1つのC元素の存在下で行われるステップと、

s₂: 少なくとも1つのB元素と組み合わせて、少なくとも1つのC元素の存在下で、少なくとも1つのA元素の初期量を堆積するステップであって、元素AおよびBの原子堆

10

20

積速度の比 A_r / B_r は、

$A_r / B_r > 1$ であり、

ステップ (s_2) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B は、

$$(1 / (3 + 2R))^2 < A/B < 1.0$$

であるステップと、

$s_{3,r}$: 少なくとも 1 つの B 元素と組み合わせて、少なくとも 1 つの C 元素の存在下で、少なくとも 1 つの A 元素を堆積するステップであって、元素 A および B の原子堆積速度の比 A_r / B_r は、

A_r / B_r が前のステップにおける A_r / B_r の比の 1.2 分の 1 未満であり、

ステップ ($s_{3,r}$) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B は、

$$((2 + 2r) / (3 + 2R))^2 < A/B < 1 + 3((1 + 2r) / (2 + 2R))^{1/2}$$

であるステップと、

$s_{4,r}$: 少なくとも 1 つの B 元素と組み合わせて、少なくとも 1 つの C 元素の存在下で、少なくとも 1 つの A 元素を堆積するステップであって、元素 A および B の原子堆積速度の比 A_r / B_r は、

A_r / B_r が前のステップにおける A_r / B_r の比よりも少なくとも 1.2 倍大きく、

ステップ ($s_{4,r}$) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B は、

$$((3 + 2r) / (3 + 2R))^2 < A/B < 1 + 3((1 + r) / (1 + R))^{1/2}$$

であるステップと、

s_5 : 前記部分的に完成した吸収層 (130) 上に、少なくとも 1 つの C 元素の存在下で少なくとも 1 つの B 元素の追加量を堆積することにより、ステップ (s_5) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B が、

$$0.6 < A/B < 0.99$$

に変更されるステップと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、少なくとも 1 つの C 元素は、ステップ (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、および (s_5) の何れかの前、間、または後に前記吸収層 (130) に添加されることを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、前記基板温度は、ステップ (s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、および (s_5) に関して、350℃を超え、かつ 550℃未満であることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の方法において、ステップ (s_1) で材料が堆積される際の前記基板温度は 200℃を超え、かつ 450℃未満であり、ステップ (s_2)、($s_{3,r}$)、および ($s_{4,r}$) の何れかまたはそれらの組み合わせの期間中に上昇し、350℃を超え、かつ 550℃未満の温度に達することを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の方法において、ステップ (s_1) で材料が堆積される際の前記基板温度は、約 350℃であり、ステップ (s_2) で上昇し、 $r=0$ であるステップ ($s_{3,r}$) で約 450℃の温度に達し、 $r=R$ であるステップ ($s_{4,r}$) および (s_5) の終了時まで実質的に一定に維持されることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の方法において、A が元素 Cu を表し、B が元素 I

nおよび／またはGaを表し、Cが元素Seを表すABC材料を製作することを特徴とする方法。

【請求項7】

請求項1乃至6の何れか1項に記載の方法において、前記堆積された1つまたは複数のB元素は、Gaを含み、ステップ(s_2)、(s_3, r)、および(s_4, r)にわたって堆積されるGaの総量が、プロセス全体にわたって堆積されるGaの総量の10%～50%を構成することを特徴とする方法。

【請求項8】

請求項1乃至7の何れか1項に記載の方法において、前記堆積された1つまたは複数のB元素は、Gaを含み、ステップ(s_3, r)にわたって堆積されるGaの総量が、プロセス全体にわたって堆積されるGaの総量の10%～25%を構成することを特徴とする方法。

10

【請求項9】

請求項1乃至8の何れか1項に記載の方法において、請求項1の堆積ステップ(s_1)～(s_5)が、±20%誤差の範囲内の材料堆積速度を持つ以下の各ステップシーケンス：

s_1 Inを $3.5 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Gaの堆積は、 $1.1 \text{ \AA/s}$ の速度で開始し、 $0.95 \text{ \AA/s}$ にまで徐々に低下させる；

s_2 Cuを $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Inを $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Gaを $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積する；

20

$s_{3,0}$ Cuを $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Inを $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Gaを $0.6 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積する；

$s_{4,0}$ Cuを $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Inを $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Gaを $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積する；

s_5 Inを $0.9 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Gaの堆積は、 $0.35 \text{ \AA/s}$ の速度で開始し、 $0.45 \text{ \AA/s}$ にまで徐々に増加させる；

に対応することを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項1乃至9の何れか1項に記載の方法において、前記逐次ステップ(s_1)～(s_5)の後に、 350°C 未満の温度で少なくとも1つのC元素の存在下で少なくとも1つのB元素を堆積し、 100 nm 未満の厚さの補足層が堆積されるさらなるステップが続くことを特徴とする方法。

30

【請求項11】

請求項1乃至10の何れか1項に記載の方法において、前記基板(110)、前記バックコンタクト層(120)、および／または前記吸収層(130)の堆積中および／または後に堆積されるアルカリ含有前駆体の何れかによってアルカリ元素が前記吸収層(130)に与えられることを特徴とする方法。

【請求項12】

請求項1乃至11の何れか1項に記載の方法において、前記基板(110)は、ロール・ツー・ロール製造装置の繰り出しロールと巻き取りロールとの間に取り付けられることを特徴とする方法。

40

【請求項13】

薄膜光起電力装置の製造方法であって、前記薄膜光起電力装置が、基板(110)によって支えられるバックコンタクト層(120)上に堆積される少なくとも1つの吸収層(130)を備え、前記少なくとも1つの吸収層が、請求項1乃至12の何れか1項に記載の方法によって製造されることを特徴とする薄膜光起電力装置の製造方法。

【請求項14】

可撓性基板(110)および吸収層(130)を含む薄膜光起電力装置(100)において、前記吸収層(130)は、ABCカルコゲナイド材料の四元、五元、または多元バリエーションを含む、ABCカルコゲナイド材料から成り、Aは、CuおよびAgを含む

50

国際純正応用化学連合によって定義される化学元素の周期表の第 11 族の元素を表し、B は、In、Ga、および Al を含む前記周期表の第 13 族の元素を表し、C は、S、Se、および Te を含む前記周期表の第 16 族の元素を表し、前記 ABC カルコゲナイド材料は、元素 In および Ga を含み、前記吸収層の厚さにわたる実質的に平滑化した $Ga / (Ga + In)$ 比データの組成分析は、 $Ga / (Ga + In)$ 比曲線 (500) を形成し、前記 $Ga / (Ga + In)$ 比曲線 (500) は、前記吸収層の光暴露側から開始して、

a: $Ga / (Ga + In)$ 比が減少する前部傾斜領域 (501) であって、前記前部傾斜領域の光暴露側は、 $Ga / (Ga + In)$ 値が 0.5 未満であり、前記前部傾斜領域における前記 $Ga / (Ga + In)$ 値の較差は、0.25 未満であり、かつ 0.1 を超える、前部傾斜領域 (501) と、

b: $Ga / (Ga + In)$ 比が全体的に増加する、前記前部傾斜領域 (501) に隣接し、前記前部傾斜領域 (501) と、前記光暴露側とは反対側の前記吸収層の裏側との間に位置する後部傾斜領域 (502) であって、

(i) 前記後部傾斜領域 (502) の半分の前記光暴露側にわたって、 $Ga / (Ga + In)$ 値が 0.20 未満分増加し、

(ii) 前記後部傾斜領域 (502) の前記半分の光暴露側は、 $Ga / (Ga + In)$ 比が局所的に増加または減少する少なくとも 1 つのハンプ (505) を含み、前記ハンプは、前記 $Ga / (Ga + In)$ 比曲線 (500) で 2 つの変曲点によって囲まれる、後部傾斜領域 (502) と、

を含む少なくとも 2 つの領域 (501、502) を含むことを特徴とする装置。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の装置において、前記吸収層 (130) は、 $Cu(In, Ga)Se_2$ を含むことを特徴とする装置。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の装置において、前記吸収層 (130) の厚さは、 $0.5 \mu m \sim 4.0 \mu m$ であることを特徴とする装置。

【請求項 17】

請求項 14 乃至 16 の何れか 1 項に記載の装置において、最大出力点における電圧および電流の積を開放電圧および短絡電流の積で除算したものとして定義される曲線因子が、 $120 K \sim 300 K$ の温度範囲で、0.60 を超える曲線因子値で基本的に一定であることを特徴とする装置。

【請求項 18】

請求項 14 乃至 17 の何れか 1 項に記載の装置において、反射 (220) / (240) の X 線回折強度対散乱角 2θ の曲線 (900) の基部から測定した FWQM (905) が、 0.6° 未満の幅を持つことを特徴とする装置。

【請求項 19】

請求項 14 乃至 18 の何れか 1 項に記載の装置において、放射照度 $1,000 W/m^2$ 、太陽スペクトル AM1.5G、およびセル温度 $25^\circ C$ によって定義される試験条件下で 16% を超える光起電力変換効率を持つアクティブ領域を備えた少なくとも 1 つの光起電力セル (100) を含むことを特徴とする装置。

【請求項 20】

請求項 14 乃至 19 の何れか 1 項に記載の装置において、前記基板 (110) は、ポリイミド、被覆ポリイミド、ステンレス鋼、被覆ステンレス鋼、軟鋼、被覆軟鋼、アルミニウム、被覆アルミニウム、ガラス、またはセラミック材料の何れかであることを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜の堆積によって製造される太陽電池および／または光起電力装置に関し、特に、カルコゲナイド半導体または ABC 半導体化合物から成る吸収層における元素の

10

20

30

40

50

深さ分布に関する。

【背景技術】

【0002】

光起電力装置は、一般的に、光起電力セルまたは光起電力モジュールとして理解される。光起電力モジュールは、通常、相互接続された光起電力セルのアレイから成る。

【0003】

光起電力装置および／または光起電力セルの製造方法は、例えば、半導体材料をウェハーにスライスすることを含む。光起電力装置の別の製造方法は、基板上に半導体材料を薄膜として堆積することを含む。薄膜光起電力装置の製造は、ウェハーから光起電力装置を製造することと比較して、費用効率がより高くなり得る。費用効率の向上は、材料および製造中のエネルギー節減のおかげのみならず、装置の光起電力変換効率を向上させる技術的進歩のおかげで達成される。本開示は、比較的低コストの低い基板温度の方法を用いた薄膜光起電力装置の製造に関し、前記装置は、同様の基板温度レベルで製造された先行技術の薄膜装置の光起電力効率よりも高い光起電力効率を持つ。所定の電気出力の光起電力装置のコストの低減は、それらの商業化を拡大するための主な推進力であり、化石燃料燃焼によって生じる排出量の減少に役立つ。さらに、光起電力装置の変換効率の向上により、単位面積当たりの電気出力を高くし、その結果、所定の出力のための材料および設置のコストを低下させることが可能となる。

【0004】

薄膜光起電力装置は、通常、基板上に材料層を堆積することによって製造される。単純化した機能的観点から、材料層は、場合によりバッファ層によって被覆された光起電力吸収層として表すことができ、この組み合わせは、少なくとも2つの導電層間に挟持される。本開示は、一般的に ABC_2 黄銅鉱材料等の ABC カルコゲナイド材料をベースとする吸収層を含む光起電力装置に関し、 A は、 Cu または Ag を含む国際純正応用化学連合（International Union of Pure and Applied Chemistry）によって定義される化学元素の周期表の第11族の元素を表し、 B は、 In 、 Ga 、または Al を含む周期表の第13族の元素を表し、 C は、 S 、 Se 、または Te を含む周期表の第16族の元素を表す。 ABC_2 材料の一例は、 $CIGS$ としても知られる $Cu(In, Ga)Se_2$ 半導体である。本開示は、 $Cu_x(In, Ga)_y(Se, S)_z$ 、 $Cu_x(In, Al)_ySe_z$ 、 $Cu_x(Zn, Sn)_ySe_z$ 、 $Cu_x(Zn, Sn)_y(Se, S)_z$ 、または $(Ag, Cu)_x(In, Ga)_ySe_z$ 等の四元、五元、または多元材料の形の、 $Cu_xIn_ySe_z$ または $Cu_xGa_ySe_z$ 等の通常の三元 ABC 組成のバリエーションにも関する。

【0005】

本開示は、比較的低い基板温度（600℃未満）での光起電力装置の製造方法を提示する。これは特に、プラスチック基板または金属箔をベースとした可撓性のある光起電力装置の製造に有利である。本開示は、吸収層における半導体元素の新規の特徴を備えた深さ分布を持つ装置も提示する。

【0006】

薄膜 ABC または ABC_2 光起電力装置の光起電力吸収層は、蒸着、スパッタリング、印刷、イオンビーム、または電気めっき等の様々な方法を用いて製造することができる。最も一般的な方法は、通常複数の材料蒸着源を用いた、真空チャンバ内での蒸着または共蒸着に基づいたものである。米国特許第4,335,266号明細書には、 $I-II-V_2$ 黄銅鉱化合物から薄膜太陽電池を形成する方法が記載され、一般的に、 ABC_2 光起電力装置の製造分野における大きな進歩と見なされている。より最近の先行技術は、2つまたは3つのステップで $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ 薄膜太陽電池を製作する方法を提示する米国特許第5,441,897号明細書に提示されている。米国特許第6,258,620号明細書は、堆積プロセスの最初に異なる材料原子比率を用いることによって、上記の3つのステップの方法にさらに関与し、場合により、実質的に高い基板温度で堆積した材料を加熱することによって後に吸収層に変換される前駆体層を構成するため

10

20

30

40

50

のさらなる材料堆積ステップに關与する。

【0007】

一部の先行技術は、より従来のシリコンウエハーの技術と肩を並べ得る変換効率を持つ光起電力装置の製作を可能にしたが、薄膜の高い効率性は、これまで、一般的に600℃前後の高温堆積プロセスを用いて得られてきた。従って、本開示は、一般的に350℃～550℃の実質的に低い堆積温度での高効率光起電力装置の製造も可能にする利点を持つ方法を記載する。本開示は、このような光起電力装置の特徴も記載する。

【発明の概要】

【0008】

本発明は、高効率薄膜光起電力装置、特に可撓性のある光起電力装置、より正確には、600℃未満等の比較的低い基板温度で製造される装置の製造に関する問題点への解決策を提示する。以下では、ABCを用いて、三元、四元、五元、または多元材料の形のABCまたはABC₂半導体化合物を表す。

【0009】

本発明の目的は、以下の段落に示すように、光起電力装置の製造並びに前記装置の光起電力変換効率を向上させる方法と、それに基づいて製造された光起電力装置の特徴を提供することである。

【0010】

基板上にABC半導体化合物を堆積することによって製造される薄膜光起電力装置の分野における一般的な問題点は、シリコンウエハーをベースとした装置の光起電力変換効率に匹敵するほど十分に高い光起電力変換効率を持つ装置を製造するために、600℃前後の高温が必要である点である。薄膜堆積中の基板温度が高いほど、より多くのエネルギーが必要となる。従って、本発明の目的は、より低い温度およびエネルギーレベルでABC光起電力装置を製造する方法を提供することであり、前記装置は、前記高温で製造された薄膜装置のみならず、シリコンウエハーをベースとした装置にも匹敵する光起電力変換効率を持つ。

【0011】

薄膜光起電力装置製造の分野、より具体的には、ABC薄膜光起電力装置製造の分野における別の問題点は、高温堆積プロセスが、上にABC半導体が堆積可能な基板材料の種類を限定する点である。従って、堆積プロセスは、プロセスの継続時間にわたって、前記高温で劣化しない材料に制限される。従って、本発明のさらなる目的は、可撓性のあるプラスチック基板等の、より幅広い種類の基板上に高効率ABC薄膜光起電力装置を製造する方法を提供することである。これは、本発明方法を用いて、350℃～550℃の低いABC半導体堆積温度のおかげで可能となる。

【0012】

薄膜光起電力装置製造の分野におけるさらなる問題点は、金属基板等の一部の基板からの材料が、堆積された半導体薄膜を基板元素および不純物で汚染し得る点である。この汚染を回避する方法は、Al_xO_y、Si_xN_y、またはSi_xO_y等のバリア層で基板を被覆することである。

【0013】

とはいえ、前記バリア層は、半導体薄膜の多少の残留汚染を誘発するピンホールを含み得る。バリア層におけるピンホールの発生は、基板の粗さに関係する。金属基板は、通常、バリア層による被覆前に、平滑化または研磨等の表面処理を受ける必要がある。さらに、堆積中の本発明方法の比較的低い温度は、不純物の望ましくない拡散の低減につながり、光起電力吸収層の堆積前のプロセスからバリア層の堆積ステップを除外することを可能にし得る。従って、本発明のさらなる目的は、プラスチック等の極めて平滑な非汚染基板材料の使用を可能にする比較的低温（550℃未満）の堆積方法により、金属基板に関連する汚染、粗さの問題、および処理のコストを回避することである。

【0014】

高効率光起電力モジュール製造の分野におけるさらに別の問題点は、シリコンセルまた

10

20

30

40

50

はガラスセル上の薄膜等の個々の光起電力セルからモジュールが組み立てられる点である。この組み立ては、ロール・ツー・ロール製造技術と比較してより費用のかかる製造ラインの幾つかの段階でバッチ処理を必要とする。さらに、最も効率の高い薄膜装置は、大抵硬質のガラス基板上に高温で製造されるので、これらは、ロール・ツー・ロール製造にあまり適さない。ロール・ツー・ロール製造において連続ウェブとして使用される金属基板の利点は、材料堆積中の比較的高い基板温度（ 550°C を超える）を許容する点であるが、上記の表面処理が負担となる。従って、本発明の別の目的は、低コストおよび低エネルギーで、高効率光起電力装置のロール・ツー・ロール製造を可能にする方法を提供することである。

【0015】

10

本発明のある特定の目的は、以下の段落に示すように、光起電力吸収層の品質および変換特性の向上による高効率太陽装置を提供することである。

【0016】

黄銅鉱またはカルコゲナイド半導体吸収層を基板上に堆積することによって製造される薄膜光起電力装置の分野における一般的な問題点は、光起電力半導体層における結晶粒度およびパターンによって表される結晶構造の欠陥および不規則性が光起電力変換を低下させ得る点である。光暴露側における半導体層厚さの最初の1マイクロメートル以内の前記結晶構造は、高い光起電力変換効率のためには特に重要である。前記欠陥および不規則性は、低い温度で半導体層を形成する結果、より頻繁に生じる。従って、本発明の目的は、比較的低い温度（ 550°C 未満）での製造にもかかわらず、高い光起電力変換効率に望ましい、光暴露側における半導体層厚さの最初の約1マイクロメートル中の結晶構造を持つ太陽装置を提供することである。

20

【0017】

上述の問題点に起因する前記分野における別の問題点は、電気キャリアが半導体層内で再結合し、その結果、光起電力装置の光起電力変換効率を低下させ得る点である。従って、本発明の別の目的は、電荷キャリアの再結合が少なく、その結果、実質的に高い温度、すなわち 600°C で製造された光起電力装置の曲線因子および開放電圧に匹敵する曲線因子および開放電圧を持つ、低温で製造される太陽電池を提供することである。

【0018】

前記分野におけるさらなる問題点は、生成される電流と電圧との間のトレードオフを最適化することによって変換効率を最大にできるように、吸収層における元素の深さ分布または傾斜を設計することである。従って、本発明方法のさらなる目的は、低温（ 350°C ～ 550°C ）で製造される高効率太陽装置が得られる吸収層における元素の深さ分布または傾斜を提供することである。

30

【0019】

前記分野におけるさらに別の問題点は、続いて堆積される層に適合する吸収層表面を得ることである。従って、本発明方法の別の目的は、平滑性およびバンドギャップアライメント等の表面および界面特性が続いて堆積される層のものと適合する吸収層を提供することである。

【0020】

40

前記分野における、またさらなる問題点は、適合した熱膨張係数を持つ薄膜光起電力装置の層を設計することである。熱膨張係数の適合は、特に可撓性のある光起電力装置の製造の場合に、良好な層接着、寿命、および持続的な長期にわたる光起電力変換効率にとって重要な要素である。さらに、低い製造温度は、光起電力装置の層にわたる熱膨張係数の変動に関連する問題を減らし得る。

【課題を解決するための手段】

【0021】

要約すれば、本発明は、バックコンタクト層上に堆積された光起電力 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ または同等のABCまたは ABC_2 吸収層を含む薄膜光起電力装置の製作方法に関し、前記方法は、1つまたは複数のステップにわたって少なくとも1つのC元素が存在

50

する、少なくとも5つの堆積ステップを含み、第3および第4のステップのペアは、連続して繰り返し可能であることを特徴とする。第1のステップでは、少なくとも1つのB元素を堆積し、第2のステップでは、堆積速度比 A_r/B_r での、第3のステップでは、前のステップの比よりも低い A_r/B_r 比での、第4のステップでは、前のステップの比よりも高い A_r/B_r 比でのAおよびB元素の堆積が続き、第5のステップでは、堆積元素の総量の最終比 A/B を達成するようにB元素のみを堆積する。その結果得られる光起電力装置は、光暴露側から開始して、光起電力装置(100)の吸収層(130)が、 $Ga/(Ga+In)$ 比が低下する第1の領域(501)と、それに続く、 $Ga/(Ga+In)$ 比が増加する第2の領域(502)とを含み、第2の領域(502)の半分の光暴露側にわたって、 $Ga/(Ga+In)$ 値が0.20未満分増加し、少なくとも1つのハン

10

【0022】

より詳細には、本発明は、薄膜光起電力装置の少なくとも1つの吸収層の製作方法に関し、この吸収層は、ABCカルコゲナイド材料の四元、五元、または多元バリエーションを含む、ABCカルコゲナイド材料から成り、Aは、CuおよびAgを含む国際純正応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry)によって定義される化学元素の周期表の第11族の元素を表し、Bは、In、Ga、およびAlを含む周期表の第13族の元素を表し、Cは、S、Se、およびTeを含む周期表の第16族の元素を表す。

【0023】

前記吸収層は、基板によって支えられるバックコンタクト層上に堆積される。

20

【0024】

本発明方法は、以下の逐次ステップ(s_1)~(s_5)を含み、2つのステップ($s_{3,r}$)および($s_{4,r}$)は、少なくとも一度実行され、0から最大R回数連続して繰り返されてもよく、rは、連続ステップ($s_{3,r}$)および($s_{4,r}$)を特定する0からRまでの値を持つ繰り返しカウントインデックスであり、ステップ(s_2)~(s_5)の基板の温度は、350℃を超える。逐次ステップ(s_1)~(s_5)は、

s_1 : 堆積プロセスの終了時に必要とされるB元素の総量の10%を超え、かつ90%未満の量で、前記基板のバックコンタクト層上に少なくとも1つのB元素を堆積するステップであって、1つまたは複数のB元素のこの堆積は、少なくとも1つのC元素の存在下で行われるステップと、

30

s_2 : 少なくとも1つのB元素と組み合わせて、少なくとも1つのC元素の存在下で、少なくとも1つのA元素の初期量を堆積するステップであって、元素AおよびBの原子堆積速度の比 A_r/B_r は、

$A_r/B_r > 1$ であり、

ステップ(s_2)の終了時における堆積元素AおよびBの総量の原子比率 A/B は、

$$(1/(3+2R))^2 < A/B < 1.0$$

であるステップと、

$s_{3,r}$: 少なくとも1つのB元素と組み合わせて、少なくとも1つのC元素の存在下で、少なくとも1つのA元素を堆積するステップであって、元素AおよびBの原子堆積速度の比 A_r/B_r は、

40

A_r/B_r が前のステップにおける A_r/B_r の比の1.2分の1未満であり、

ステップ($s_{3,r}$)の終了時における堆積元素AおよびBの総量の原子比率 A/B は、

$$((2+2r)/(3+2R))^2 < A/B < 1+3((1+2r)/(2+2R))^{1/2}$$

であるステップと、

$s_{4,r}$: 少なくとも1つのB元素と組み合わせて、少なくとも1つのC元素の存在下で、少なくとも1つのA元素を堆積するステップであって、元素AおよびBの原子堆積速度の比 A_r/B_r は、

50

A_r / B_r が前のステップにおける A_r / B_r の比よりも少なくとも 1.2 倍大きく、
ステップ (s_4, r) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B は、

$$\left((3 + 2r) / (3 + 2R) \right)^2 < A/B < 1 + 3 \left((1 + r) / (1 + R) \right)^{1/2}$$

であるステップと、

s_5 : 部分的に完成した吸収層上に、少なくとも 1 つの C 元素の存在下で少なくとも 1 つの B 元素の追加量を堆積することにより、ステップ (s_5) の終了時における堆積元素 A および B の総量の原子比率 A/B が、

$0.6 < A/B < 0.99$
に変更されるステップとである。

【0025】

場合によっては、少なくとも 1 つの C 元素が、ステップ (s_1)、(s_2)、(s_3, r)、(s_4, r)、および (s_5) の何れかの前、間、または後に吸収層に添加される。

【0026】

ステップ (s_2)、(s_3, r)、(s_4, r)、および (s_5) に関して、基板温度は、好ましくは、 350°C を超え、かつ 550°C 未満である。さらに、ステップ (s_1) において材料が堆積される際の基板温度は、好ましくは 200°C を超え、かつ 450°C 未満であり、ステップ (s_2)、(s_3, r)、および (s_4, r) の何れかまたはそれらの組み合わせの期間中に上昇し、 350°C を超え、かつ 550°C 未満の温度に達する。さらに好ましくは、ステップ (s_1) において材料が堆積される際の基板温度は、約 350°C であり、ステップ (s_2) において上昇し、 $r=0$ であるステップ (s_3, r) において約 450°C の温度に達し、 $r=R$ であるステップ (s_4, r) および (s_5) の終了時まで実質的に一定に維持される。

【0027】

本方法を用いて、A が元素 Cu を表し、B が元素 In および / または Ga を表し、C が元素 Se を表す ABC 材料を製作することができる。

【0028】

堆積された 1 つまたは複数の B 元素が Ga を含む場合、ステップ (s_2)、(s_3, r)、および (s_4, r) にわたって堆積された Ga の総量は、プロセス全体にわたって堆積される Ga の総量の 10%~50% を有利に構成し、ステップ (s_3, r) にわたって堆積された Ga の総量は、プロセス全体にわたって堆積される Ga の総量の 10%~25% を構成する。

【0029】

一部の実施形態では、堆積ステップ (s_1) ~ (s_5) は、 $\pm 20\%$ 誤差の範囲内の材料堆積速度を持つ以下の各ステップシーケンスに対応する。

s_1 : In を $3.5 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Ga の堆積は、 $1.1 \text{ \AA/s}$ の速度で開始し、 $0.95 \text{ \AA/s}$ にまで徐々に低下させ、

s_2 : Cu を $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、In を $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Ga を $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、

$s_{3,0}$: Cu を $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、In を $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Ga を $0.6 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、

$s_{4,0}$: Cu を $2.1 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、In を $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Ga を $0.15 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、

s_5 : In を $0.9 \text{ \AA/s}$ の速度で堆積し、Ga の堆積は、 $0.35 \text{ \AA/s}$ の速度で開始し、 $0.45 \text{ \AA/s}$ にまで徐々に増加させる。

【0030】

逐次ステップ (s_1) ~ (s_5) の後に、 350°C 未満の温度で少なくとも 1 つの C 元

10

20

30

40

50

素の存在下で少なくとも1つのB元素を堆積し、100nm未満の厚さの補足層が堆積されるさらなるステップが続いてもよい。

【0031】

前記基板、前記バックコンタクト層、および／または前記吸収層の堆積中および／または後に堆積されるアルカリ含有前駆体の何れかによって、アルカリ元素が前記吸収層に与えられてもよい。

【0032】

本発明の別の局面は、上記の方法によって得られる少なくとも1つの吸収層を含む薄膜光起電力装置である。

【0033】

本発明は、可撓性基板および吸収層を含む薄膜光起電力装置にも関し、この装置は、前記吸収層が上記で定義したようなABCカルコゲナイド材料から成り、前記ABCカルコゲナイド材料は、元素InおよびGaを含み、前記吸収層の厚さにわたる実質的に平滑化したGa/(Ga+In)比データの組成分析がGa/(Ga+In)比曲線を形成し、この曲線においては、前記吸収層の光暴露側から開始して、前記Ga/(Ga+In)比曲線は、

a: Ga/(Ga+In)比が減少する前部傾斜領域であって、前記前部傾斜領域の光暴露側は、Ga/(Ga+In)値が0.5未満であり、前記前部傾斜領域におけるGa/(Ga+In)値の較差が0.25未満であり、かつ0.1を超える、前部傾斜領域と、

b: 全体的にGa/(Ga+In)比が増加する、前記前部傾斜領域に隣接し、前記前部傾斜領域と、光暴露側とは反対側の吸収層の裏側との間に位置する後部傾斜領域であって、

(i) 前記後部傾斜領域の半分の光暴露側にわたって、Ga/(Ga+In)値が0.20未満分増加し、

(ii) 前記後部傾斜領域の半分の光暴露側は、Ga/(Ga+In)比が局所的に増加または減少する少なくとも1つのハンプを含み、前記ハンプは、Ga/(Ga+In)比曲線(500)において2つの変曲点によって囲まれる、後部傾斜領域と、を含む少なくとも2つの領域を含む。

【0034】

このような装置において、吸収層は、一般的に、Cu(In,Ga)Se₂を含む。

【0035】

また、吸収層の厚さは、好ましくは、0.5μm～4.0μmである。

【0036】

この装置において、最大出力点における電圧および電流の積を開放電圧および短絡電流の積で除算したものと定義される曲線因子は、120K～300Kの温度範囲において、0.60を超える曲線因子値で基本的に一定である。

【0037】

さらに、反射(220)/(240)のX線回折強度対散乱角2θの曲線の基部から測定したFWQM(full width at quarter maximum)が、0.6°未満の幅を持つ。ここで、および後続の実施例において使用したX線回折システムは、ステップサイズ0.02°、ステップ時間30秒、スリット幅1mm、電圧40kV、および電流37mAのBragg-Brentanoモードに設定されたSiemens D-5000である。使用したラインは、それぞれ1.54060Åおよび1.54439Åの波長のCu K-alpha-1およびCu K-alpha-2である。

【0038】

本装置は、放射照度1,000W/m²、太陽スペクトルAM1.5G、および動作セル温度25℃によって定義される標準試験条件として当業者に公知の試験条件下で、16%を超える光起電力変換効率を持つ光起電力セルを含み得る。

【0039】

本装置の基板は、ポリイミド、被覆ポリイミド、ステンレス鋼、被覆ステンレス鋼、軟鋼、被覆軟鋼、アルミニウム、被覆アルミニウム、ガラス、またはセラミック材料の何れかでもよい。

【発明の効果】

【0040】

本発明の特徴により、薄膜光起電力装置の製造分野、より具体的には、このような装置の吸収層の製造分野における幾つかの問題点が有利に解決される。すなわち：

・少なくとも5つの段階を含む多段階方法により、高効率光起電力装置に必要な、有利な前部および後部傾斜ABC吸収層組成を作り出すことが可能となる。前記方法は、必要な組成比の詳述および範囲の確定を有利に行い、本方法の微調整を有利に導く2つの繰り返し可能なステップを提供する。

・前記方法は、より厳密に言えば、350℃～550℃の比較的低い堆積温度用に設計されており、従って、プラスチックまたは可撓性のある箔等の材料上への堆積に特に有利である。

・前記方法は、高効率光起電力装置の製造に必要な所要組成傾斜を有利に生じさせるために、堆積されたB元素中のGaの量をInの量に対して増加させるステップを含む。

・前記方法は、前記比較的低い堆積温度で高効率光起電力装置を製作することを目的とした堆積シーケンス例の材料フラックス速度の詳述および範囲の確定を有利に行う。

・前記方法により、厚さが100nm未満のさらなるB材料層の堆積も有利に可能となる。

・前記方法は、通常、結果的に得られる装置の光起電力変換効率を有利に増加させるために、基板、バックコンタクト層、またはアルカリ前駆体等の様々なソースに由来するアルカリ材料の添加で補完される。

・前記方法は、前記基板が、繰り出しロールと巻き取りロールとの間に取り付けられ、多くの有利な生産性の恩恵を伴って堆積用に配置されるロール・ツー・ロール製造装置内において有利に実施することもできる。

・結果的に得られる薄膜光起電力装置は、可撓性基板と、元素InおよびGaを含むABCカルコゲナイド材料から成る吸収層とを含む。前記吸収層の厚さにわたる組成分析は、所定の限界値間で展開される有利な前部および後部傾斜領域を含み、後部傾斜領域は、Ga/(Ga+In)比が局所的に増加または減少する少なくとも1つのハンプを含む点で、光起電力変換効率にとって有利なGa/(Ga+In)比曲線を示す。

・前記装置は、Cu(In, Ga)Se₂から成る吸収層を有利に含み得る。

・前記装置は、装置が前記方法に従って製造されたか否かを決定するために、吸収層の組成の侵襲的測定に進む前に、120K～300Kの様々な動作温度に関する曲線因子測定およびX線回折強度等の1組の非侵襲的分析によって有利にテストすることができる。

・前記装置は、放射照度1,000W/m²、太陽スペクトルAM1.5G、およびセル温度25℃によって定義される試験条件下で16%を超える光起電力変換効率を持つ少なくとも1つの光起電力セルを含む点で特に有利である。

・前記装置は、ポリイミド、被覆ポリイミド、ステンレス鋼、被覆ステンレス鋼、軟鋼、被覆軟鋼、アルミニウム、被覆アルミニウム、ガラス、またはセラミック材料等の多様な可撓性または硬質基板上に有利に製造される。

【0041】

これより、以下の添付の図面を参照して本発明の実施形態を例として記載する。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】図1は、基板上に堆積された層を描写する光起電力セルの概略断面図を示す。

【図2A】図2Aは、光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の基板温度の概念グラフである。

【図2B】図2Bは、光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の相対

10

20

30

40

50

的堆積速度の概念グラフである。

【図 2 C】図 2 C は、光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の相対的堆積速度の概念グラフである。

【図 3 A】図 3 A は、ある光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の基板温度のグラフ例である。

【図 3 B】図 3 B は、ある光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の材料堆積速度のグラフ例である。

【図 3 C】図 3 C は、ある光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の材料堆積速度のグラフ例である。

【図 4 A】図 4 A は、第 1 の光起電力セル実施形態例を製造するための材料堆積プロセス中の基板温度の第 2 のグラフ例である。

【図 4 B】図 4 B は、第 1 の光起電力セル実施形態例を製造するための材料堆積プロセス中の材料堆積速度の第 2 のグラフ例である。

【図 5 A】図 5 A は、本発明方法を用いて製造された吸収層実施形態と比較した、先行技術に基づく堆積方法から得られた吸収層のスパッタ深さの関数として材料比を示す生データのグラフである。

【図 5 B】図 5 B は、本発明方法を用いて製造された吸収層実施形態と比較した、先行技術に基づく堆積方法から得られた吸収層のスパッタ深さの関数として材料比を示す平滑化データのグラフである。

【図 5 C】図 5 C は、本発明方法の変形例を用いて製造された吸収層実施形態と比較した、スパッタ深さの関数として材料比を示すデータ例のグラフである。

【図 6 A】図 6 A は、光起電力効率が約 16 % の光起電力セルに関する様々な温度での電流密度対電圧を示すグラフである。

【図 6 B】図 6 B は、光起電力効率が 18.7 % の光起電力セルに関する様々な温度での電流密度対電圧を示すグラフである。

【図 7】図 7 は、曲線因子対動作温度の 2 つの光起電力セル（効率が約 16 % および 18.7 %）間の比較を可能にするグラフである。

【図 8 A】図 8 A は、温度 298 K で動作する効率が 18.7 % および約 16 % の光起電力セルに関する電流密度対電圧を示すグラフである。

【図 8 B】図 8 B は、温度 298 K で動作する効率が 18.7 % および約 16 % の光起電力セルに関して、照明波長の関数として外部量子効率（EQE）を示すグラフである。

【図 9】図 9 は、2 つの光起電力セル（効率が約 16 % および 18.7 %）に関する主反射の X 線回折強度対散乱角を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0043】

図 1 に示される断面と類似した断面を持つ光起電力セルの実施形態例は、図 2 ～ 4 に示される方法を用いて製造される。記載した発明方法を用いて製造した光起電力セルの実施形態例は、いわゆる材料分布特徴を示す。材料分布特徴は、図 1 に示される光起電力セルの光起電力吸収層に存在する材料の深さ分布をサンプリングすることによって得られる。材料分布特徴の例を図 5 A ～ 5 C に示す。さらなる光起電力特性を図 6 ～ 9 に示す。

【0044】

図 1 は、光起電力セルまたはモジュール 100 の一実施形態の断面を示す。一連の材料層が基板 110 上に堆積される。基板 110 は、硬質なもの、または可撓性のあるものでもよく、ガラス、被覆金属、プラスチック被覆金属、プラスチック、または金属被覆プラスチック等の被覆プラスチック等の様々な材料または被覆材料でもよい。記載した本発明方法は、プラスチック等の比較的低いガラス転移温度を示す材料にとって特に有利である。従って、好ましい可撓性基板材料は、約 350 ～ 550 °C の温度を維持できることからポリイミドでもよい。工業的に入手可能なポリイミド基板は、通常、7 μm ～ 150 μm の範囲の厚さで入手できる。材料層堆積のシーケンス例が以下に続く。このシーケンスの順序は、反転してもよく、セルまたはモジュールの構成要素の輪郭を描くスクライビング

10

20

30

40

50

作業も含み得る。この記載の目的は、本発明の主題である吸収層 130 が内部に堆積される前後関係を明確にすることである。

【0045】

基板 110 は、通常、少なくとも 1 つの導電層 120 で被覆される。前記導電層または導電層のスタック（バックコンタクトとしても知られる）は、好ましくは、それが上に堆積される前記基板 110 の熱膨張係数（CTE）と、その上に続いて堆積される他の材料の熱膨張係数との両方に近い熱膨張係数を持つ様々な導電性材料から成り得る。前記導電層は、好ましくは、高い光反射率を持つ。前記導電層は、好ましくは、その上に続いて堆積される他の材料と化学破壊的に反応しない。通常の実施では、層 120 は、スパッタリング、電着、化学蒸着、物理蒸着、電子ビーム蒸着、またはスプレー法等のプロセスで堆積され、金属カルコゲナイド、モリブデンカルコゲナイド、 MoSe_x 、遷移金属カルコゲナイド、酸化インジウムスズ（ITO）、 In_xO_y 、 ZnO_x 、 ZrN_x 、 SnO_x 、 TiN_x 、Ti、W、Ta、および Nb 等の幾つかの他の材料も有利に使用または含まれ得るが、一般的に Mo から成る。

10

【0046】

次のステップでは、吸収層としても知られる、少なくとも 1 つの半導体光起電力層 130 が前記バックコンタクト上に堆積される。半導体光起電力層 130 の方法、組成、および構造は、本発明の主目的である。層 130 は、ABC 材料から成り、A は、Cu または Ag を含む国際純正応用化学連合（International Union of Pure and Applied Chemistry）によって定義される化学元素の周期表の第 11 族の元素を表し、B は、In、Ga、または Al を含む周期表の第 13 族の元素を表し、C は、S、Se、または Te を含む周期表の第 16 族の元素を表す。ABC₂ 材料の一例は、CIGS としても知られる $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 半導体である。層 130 は、スパッタリング、電着、印刷、または好ましい技術として蒸着等の様々な技術を用いて堆積することができる。層 130 は、通常 $1\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ の厚さがあるが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程の薄さでもよい。

20

【0047】

後続のステップは、通常、実質的に透明な層から成る 2 層スタックの堆積を含む。第 1 の層スタックは、通常、例えば CdS 、 In_xS_y 、 ZnS_x 、 GaSe_x 、 In_xSe_y 、 SnO_x 、 ZnO_x 、または $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ 材料から成る、通常 $1.7\ \text{eV}$ を超えるエネルギーバンドギャップを持つ、少なくとも 1 つのいわゆる半導体バッファ層 140 を含む。第 2 の層スタックは通常、例えばドーブした酸化インジウム、ドーブした酸化ガリウム、またはドーブした酸化亜鉛等の材料から成る、フロントコンタクト導電性酸化物（TCO）層 150 を含む。さらなる任意選択的なステップは、堆積層として、または封入膜として通常設けられる反射防止膜が後に続く、フロントコンタクトの導電率を有利に増加させるためのフロントコンタクト金属化グリッド配線 160 の堆積を含む。

30

【0048】

図 2A～4B は、光起電力セルの 4 つの実施形態を製造するための光起電力吸収層の堆積段階における基板温度および材料堆積速度のグラフである。図 2A～2C は、堆積プロセスの各ステップ（ s_1 ）、（ s_2 ）、（ s_3, r ）、（ s_4, r ）、（ s_5 ）における継続時間を規定しない概念グラフである。実際には、特に工業プロセスの面では、当業者は、例えば材料堆積速度を増加させる、または光起電力吸収層 130 の全体の厚さを減少させることによって、プロセスの継続時間を実質的に短くし得ることを察するであろう。従って、各堆積ステップに関する図 3A、3B、4A、4B に示されたタイミングは、堆積システムによって達成可能な、または方法の指定に対応する光起電力吸収層を製造するための堆積速度に応じて、短くまたは長くすることができる。図 4A および 4B は、当業者が適切な設備を用いて、 16% を超え得る光起電力変換効率を持つ太陽電池またはモジュールを製造できるようにする基準プロセスの一例である。

40

【0049】

層 130 の ABC 材料を形成する一連の温度および相対的材料堆積速度を図 2A～2C

50

に示す。図 2 A は、様々な光起電力セル実施形態の半導体光起電力吸収層 130 を製造するための材料堆積プロセス中の基板温度のグラフである。図 2 B は、様々な光起電力セル実施形態を製造するための材料堆積プロセス中の相対的堆積速度の対応グラフである。基板温度は通常、連続プロット 200 の好ましい値によって示される温度近くに維持され、プロセスのある部分では、破線セグメント 212 および 214 によって示される低値よりも高い温度に維持される。セクション (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、(s_5) により、図 2 A のタイミングを図 2 B の基準プロセスのステップ (s_1)、(s_2)、($s_{3,0}$)、($s_{4,0}$)、(s_5) および図 2 C のステップ ($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$) が一度繰り返される (s_1)、(s_2)、($s_{3,0}$)、($s_{4,0}$)、($s_{3,1}$)、($s_{4,1}$)、(s_5) と比較することが可能となる。半導体光起電力層 130 の堆積に先立って、基板 110 は通常、バックコンタクト層 120 で被覆されている。バックコンタクト層 120 を備えた基板 110 は次に、好ましくは、半導体光起電力層 130 の堆積を開始するために加熱される。

【0050】

図 2 B および 2 C の堆積速度値は、速度 1 で堆積期間 T にわたって堆積された材料 A および B に関して $A/B = 1$ の定比の原子比率が得られるような任意の単位 (a. u.) を持つ。例えば、 $Cu(In, Ga)$ の堆積の場合、 $Cu/(In+Ga) = 1$ が得られる。図 2 B、2 C、および 3 B に不図示であるのは、材料 C の堆積速度であり、これは、 $Cu(In, Ga)$ の堆積の場合、好ましくは Se 材料であろう。材料 C のフラックス速度は、前記任意の単位で、通常 2 を超え、好ましくは約 5 であり、通常 100 未満の速度で、全堆積プロセスの間、通常一定に維持される。図 2 B および 2 C に不図示であるのは、 NaF 、 $NaCl$ 、 $NaSe$ 、 KF 、 KCl 、 CsF 、および LiF 等の 1 つまたは複数のいわゆるドーパントアルカリ前駆体材料の堆積速度である。この省略は、前記ドーパントが連続的または段階的に添加され得る、あるいは基板、前駆体層、または別の堆積源に由来し得るという事実によるものである。

【0051】

堆積は、連続ステップ (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、(s_5) において行われ、ステップ (s_3) および (s_4) は、最大 R 回数繰り返され、r は、各ステップ (s_3) および (s_4) をその数字で特定する 0 から R までの数のインデックスである。図 2 B では、 $R = 0$ であり、図 2 C では、 $R = 1$ である。一部の詳細を省略すると、堆積ステップは、以下のように要約することができる。

s_1 : 半導体光起電力層 130 の堆積は、少なくとも 1 つの B 材料の堆積で開始される。このステップにおける堆積は、約 350 °C の最も好ましい温度以下の温度で行われ得る。開始温度が 350 °C の最も好ましい温度未満である場合には、開始最小値は、約 150 °C、好ましくは 200 °C であり、例えばセグメント 212 に従って直線的に増加し、点 213 によって印を付けられたステップ (s_1) の終了時に 350 °C に達する必要がある。

s_2 : 材料 A が加えられ、材料 B の堆積速度が低下する。ステップ (s_2) は、点 213 から開始され、温度が上昇して、約 450 °C および少なくとも直線セグメント 214 に沿った温度に達する。セグメント 214 は、点 213 から温度が約 450 °C である点 215 まで伸びる。点 215 の横座標は、図 2 B 中ではステップ ($s_{4,0}$)、あるいは図 2 C 中では ($s_{4,1}$) に割り当てられた時間内に位置付けられる。当業者は、材料が反応し、所望の結晶相を形成するのに十分な時間を持てるように、ステップ ($s_{4,0}$) または ($s_{4,1}$) の終了前に点 215 が位置付けられることを決定するであろう。

$s_{3,r}$: 材料 A および B は、他にも制約はあるが、前のステップが (s_2) または ($s_{4,r}$) のいずれであろうと、元素 A および B の堆積速度の比 A_r/B_r が、前のステップの A_r/B_r の 1.2 分の 1 (約 0.83 倍) 未満であるような A_r/B_r を用いて堆積される。

$s_{4,r}$: 材料 A および B は、他にも上記の制約はあるが、元素 A および B の堆積速度の比 A_r/B_r が、前のステップの 1.2 倍を超え、1 を超えるような比 A_r/B_r を用いて堆積される。

10

20

30

40

50

s_5 : 材料Bは、堆積されたB元素に対する堆積されたA元素の原子比率が $0.6 < A/B < 0.99$ となるまで堆積される。

ステップ (s_1) ~ (s_5) は、これらのステップの前、間、および後にも存在し得る少なくとも1つのC元素の存在下で行われる。

【0052】

ステップ (s_5) に続いて、温度が 350°C に達する点217にまで温度が減少する。点217から2つの可能性が存在する：1) ステップ (s_1)、(s_2)、($s_{3,r}$)、($s_{4,r}$)、(s_5) の何れかの間に、基板110、バックコンタクト層120、および/または吸収層130の堆積中および/または後に堆積されるアルカリ含有前駆体を介する等の様々な方法を用いて、十分な量のアルカリ元素が吸収層130に供給された場合には、温度は、 200°C 以下にまで減少し続け得る、あるいは、2) 吸収層130に対してアルカリ元素が全く供給されない、または十分な量のアルカリ元素が供給されなかった場合には、当業者が十分な量のアルカリ元素を吸収層130に供給することが可能であると推定する期間の間は温度を 350°C に維持し、その後、温度が 200°C 以下にまで低下し得る。

【0053】

従って、本開示は、比較的低い基板温度 (550°C 未満) で、高効率光起電力装置100の吸収層130を製造するための少なくとも5つのステップを含む有利な方法を当業者に提示する。前記方法は、ある程度の堆積プロセスおよび絶対堆積速度に依存せず、従って、より長い、または短い堆積プロセスを可能にするガイドラインを提供する点で特に有利である。

【0054】

表1および2は、それぞれ図2Bおよび2Cに示された連続的段階例の一連の材料原子堆積速度 (任意の単位) を記載する。

表 1: 図 2B の材料堆積段階および堆積速度

ステップ	材料堆積速度 [a.u.]	
	A	B
s_1	0	0.85
s_2	1.5	0.2
$s_{3,0}$	0.95	0.4
$s_{4,0}$	1.5	0.25
s_5	0	0.35

表 2: 図 2C の材料堆積段階および堆積速度

ステップ	材料堆積速度 [a.u.]	
	A	B
s_1	0	0.86
s_2	1.3	0.1
$s_{3,0}$	0.7	0.35
$s_{4,0}$	1.2	0.15
$s_{3,1}$	0.6	0.45
$s_{4,1}$	1.1	0.12
s_5	0	0.25

10

【0055】

図 2 A ~ 2 B およびそれに続く図 3 A ~ 4 B に示されていないのは、この堆積の後に、350℃未満の温度で、少なくとも 1 つの C 元素の存在下で、少なくとも 1 つの B 元素の補足層の堆積が任意選択で続いてもよく、堆積される補足層は、100nm 未満の厚さである。この補足層は、前記半導体バッファ層 140 として機能してもよく、 $(In_{1-x}, Ga_x)_2Se_3$ (x は、通常約 0.3) として構成されてもよい。

20

【0056】

図 3 A ~ 3 C は、2 つの堆積例を示し、ある特定の堆積プロセスにわたる温度および材料堆積ステップのタイミングの比較を可能にする。ステップ (s_1) ~ (s_5) の継続時間は、図 3 B および 3 C のグラフの一番上に示す。

【0057】

図 3 A は、半導体光起電力層 130 の別の例を製造するための材料堆積プロセス中の基板温度 300 のグラフである。横軸は、分あるいは数秒または数分の期間等の任意の時間単位 (a. t. u.) としている。任意の時間単位である理由は、当業者が例えば材料のフラックス速度を変更することによって、プロセスステップの継続時間を変更し得るからである。図 2 A ~ 2 C の説明と同様に、基板 110 は、通常バックコンタクト層 120 で被覆されており、その後、半導体層 130 の堆積を開始するために、この実施形態の場合は約 350℃にまで加熱される。図 2 A ~ 2 C の説明と同様に、温度は通常、セグメント 312 および 314 によって印を付けられた下極限を有し、ステップ (s_1) の終了時において中間地点 313 が 350℃であり、ステップ ($s_{4,0}$) の終了前において、中間地点 315 が 450℃であり、約 40 a. t. u. である。

30

【0058】

図 3 B は、任意の時間単位 (a. t. u.) で示された時間の関数として、層 130 の A B C 材料を形成し得る一連の A および B 材料の速度の第 1 の例を示す。材料 C および追加のドーパント材料は示されていない。この例では、材料 A は、Cu に関する曲線 320 で示し、材料 B は、In (曲線 310) および Ga (曲線 330) の組み合わせによって示す。表 3 は、図 3 A および 3 B の温度および堆積データを合わせたものである。

40

表 3: 図 3A および 3B の材料堆積シーケンス例

ステップ	期間 [a.t.u.] 開始→終了	温度 [°C] 開始→終了	材料堆積速度 [$\text{\AA}/\text{s}$]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
s_1	0 → 20	(200 – 約 350) → 350	0	3.7	1.1
s_2	20 → 28	350 → 約 450	2.6	0	0.4
$s_{3,0}$	28 → 36	約 450 → 約 450	1.3	0	0.5
$s_{4,0}$	36 → 44	約 450 → 450	2.6	0	0.1
s_5	44 → 62	450 → 450	0	0.9	0.3

10

【 0 0 5 9 】

図 3 C は、分単位の時間の関数として、層 1 3 0 の A B C 材料を形成し得る一連の A および B 材料の速度の第 2 の例を示す。ステップ (s_1) ~ (s_5) の継続時間は、グラフの一番上に示す。材料 C は示されていないが、少なくともステップ (s_5) の終了時まで、通常は全堆積プロセスの間、約 $30 \text{ \AA}/\text{s}$ の速度で供給される Se 元素として供給される。この例では、材料 A は、Cu に関する曲線 3 2 0 で示し、材料 B は、In (曲線 3 1 0) および Ga (曲線 3 3 0) の組み合わせによって示す。ステップ ($s_{3,r}$) および ($s_{4,r}$) が最大 R 回数繰り返され、r は、各ステップ ($s_{3,r}$) および ($s_{4,r}$) を特定する 0 から R までの数である、より一般的な記載では、ステップ (s_2)、($s_{3,r}$)、および ($s_{4,r}$) にわたって堆積される Ga の総量は通常、プロセス全体にわたって堆積される Ga の総量の 10% ~ 50% を構成する。さらに、ステップ ($s_{3,r}$) 中に堆積される Ga の総量は通常、プロセス全体にわたって堆積される Ga の総量の 10% ~ 25% を構成する。曲線 3 5 0 は、この例では、堆積プロセスの終了近くで、約 $T0 + 68 \sim \text{約 } T0 + 88$ まで、約 $0.3 \text{ \AA}/\text{s}$ の速度であるアルカリ Na F 材料の堆積速度を示し、T0 は、プロセスの開始時間であり、時間は、分単位である。表 4 は、堆積シーケンスの第 2 の例における中間地点を記載する。ステップ (s_1) ~ (s_5) のタイミングは、指標であり、当業者は、材料堆積に用いられるソース温度の調整に必要とされる時間によって生じるステップ間の多少の重複部分が存在することを察するであろう。

20

30

表 4: 図 3A および 3C の材料堆積シーケンス例

ステップ	時間 [分]	温度 [°C]	材料堆積速度 [$\text{\AA}/\text{s}$]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
S_1	0	350	0	3.5	1.1
	19	350	0	3.5	0.95
S_2	21	350	2.1	0.15	0.15
	28	450	2.1	0.15	0.15
$S_{3,0}$	29	450	2.1	0.15	0.6
	37	450	2.1	0.15	0.6
$S_{4,0}$	38	450	2.1	0.15	0.15
	44	450	2.1	0.15	0.15
S_5	46	450	0	0.9	0.35
	62	450	0	0.9	0.45
	62.01	450	0	0	0

【0060】

図 4 A および 4 B は、第 1 の実施形態例を製造するための第 3 の堆積例を示す。図 3 A と同様に、図 4 A は、約 100 分間続く材料堆積プロセス中の基板温度 400 のグラフである。図 4 A および 4 B の基準堆積プロセスを用いて、当業者は、17% を超える独立して認定を受けた光起電力変換効率を持つ CIGS 光起電力セルを製造することができる。材料堆積速度の増加および低下は、図 4 B において、直線傾斜として示されるが、当業者は、材料堆積の成功にとって、小さな差異や、より急な勾配遷移も可能であることを察するであろう。さらに、図 4 B に示される急な直線遷移傾斜は、使用された材料堆積システムのハードウェアによる制約に起因し、当業者は、このような制約により、描写したプロセスが開示の方法の範囲内にとどまることが可能となることを察するであろう。曲線 420、410、および 430 は、それぞれ、Cu、In、および Ga の堆積速度を描く。曲線 430 は、中央のノッチまたはハンプ（以下、「ハンプ」405 と呼ぶ）によって特徴付けられ、ハンプ 405 では、最初の低下に続いて、Ga の堆積速度が一時期増加する。従って、図 4 B は、材料 A および B 並びにアルカリ NaF ドーパント材料の堆積シーケンスのみを示す。図 4 B に示されていないのは、全プロセス継続時間にわたる、速度約 30 $\text{\AA}/\text{s}$ での Se (C 材料) の堆積である。曲線 450 は、この例では、堆積プロセスの終了近くで、約 $T_0 + 68 \sim T_0 + 88$ まで、約 0.3 $\text{\AA}/\text{s}$ の速度であるアルカリ NaF 材料の堆積速度を示し、 T_0 は、プロセスの開始時間であり、時間は、分単位である。表 5 は、図 4 A および 4 B に描写された方法による前記第 1 の実施形態例を製造するための堆積シーケンスの中間地点を記載する。

表 5: 図 4A および 4B の材料堆積シーケンス例

時間 [分]	温度 [°C]	材料堆積速度 [$\text{\AA}/\text{s}$]		
		A: Cu	B: In	B: Ga
0	350	0	3.2	1
18	350	0	3.2	0.85
24	350	2.17	0.2	0.20
30	450	2.17	0.2	0.50
36	450	2.17	0.2	0.50
42	450	2.17	0.2	0.2
48	450	0	1	0.35
63	450	0	1	0.45
63.01	450	0	0	0

【0061】

図 5 A～5 C、6 A～6 B、および 7 は、図 2 A～4 B に描写した方法を用いて製造された光起電力装置と、先行技術に記載の方法を用いて製造された光起電力装置との区別を可能にする 2 つの方法に関連するデータを示す。図 5 A～5 C は、通常侵襲的である方法に対応し、吸収層 130 の厚さに沿った材料の相対的組成の分析に基づく。図 6 A、6 B、および 7 は、様々な温度に関する光起電力セルの光起電力変換の分析に基づく非侵襲的方法に対応する。

【0062】

図 5 A および 5 B は、2 種類の光起電力セルに関する、Ga + In に対する Ga の相対量（すなわち $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In})$ ）対スパッタ深さを示すスパッタ深さプロファイルグラフである。図 5 A のグラフは、イオン銃を用いた光起電力セルの吸収層 130、すなわち CIGS 層の表面における物質の進行性の浸食、および二次イオン質量分析を用いてスパッタリングされた材料の組成を測定することによって得られる。曲線 518 は、図 4 A～4 B に関連して記載した方法に従って堆積した約 $2.8 \mu\text{m}$ の CIGS 吸収層厚さを持つ、効率が 18.7% の光起電力セルの生データを示す。曲線 516 は、米国特許第 5,441,897 号明細書および米国特許第 6,258,620 号明細書で先行技術に記載の方法と類似した方法を用いて堆積した CIGS 吸収層を備えた効率が約 16%（反射防止膜なしでは 15.1%）の光起電力セルの生データを示す。曲線 518 および 516 に関する二次イオン質量分析による深さプロファイルデータは、 O_2^+ 一次イオンを用いて、Atomika 6500 イオンマイクロプローブシステムを用いて得られた。曲線 518 に関しては、12 kV のイオンエネルギー、 $2.0 \mu\text{A}$ 、 $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ のスポットサイズ、各クレータ座標の 20% × 20% ブランキングに相当するクレータ中心の 4% の監視エリアにシステムを設定した。曲線 516 に関しては、14 kV のイオンエネルギー、 $2.3 \mu\text{A}$ 、 $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ のスポットサイズ、各クレータ座標の 20% × 20% ブランキングに相当するクレータ中心の 4% の監視エリアにシステムを設定した。

【0063】

図 5 B は、図 5 A に類似し、曲線 500 は、曲線 518 の生データを平滑化することによって得られ、曲線 510 は、曲線 516 の生データを平滑化することによって得られる。生データの平滑化は、LOESS 法（平滑化パラメータ $\alpha = 0.7$ ）を用いて行った。従って、曲線 500 は、光起電力変換効率が 18.7% のセルの曲線に対応し、曲線 510 は、先行技術の方法を用いて製造された効率が約 16% のセルの曲線に対応する。

【0064】

2つの曲線領域501および502を考察することによって、曲線500を説明する。第1の曲線領域501は、吸収層130の光暴露側（スパッタ深さ＝0）から始まり、 $Ga/(Ga+In)$ 比が第1の最小値に減少するまでの間続く。領域501は、曲線500の前部傾斜領域と呼ばれる。第2の曲線領域502は、前記第1の最小値から始まり、裏側にまで伸びる。領域502は、曲線500の後部傾斜領域と呼ばれる。光暴露面の値（スパッタ深さ＝0）は、約0.43の $Ga/(Ga+In)$ の最大値に対応する。スパッタ深さプロファイル500で明らかとなる固有の特徴は、プロファイル500が吸収層130の表面下で第1の最小値に達する、約0.27の比較的高い $Ga/(Ga+In)$ 値である。従って、最大値と第1の最小値との間に、0.16の差が存在する。一方、スパッタ深さプロファイル510は、約0.52の $Ga/(Ga+In)$ の最大値に対応する、光暴露面の値を持つが、スパッタ深さプロファイル510で明らかとなる固有の特徴は、吸収層130の表面下約0.5 μm の深さにおいて、 $Ga/(Ga+In)$ が約0.14の第1の最小値（これは、ここでは、曲線の絶対最小値である）に達することを示す。従って、最大値と第1の最小値との間に、0.38の差が存在する。曲線500および510に関する最大値と第1の最小値とのギャップ、すなわち0.16および0.38を比較すると、 $0.38 - 0.16 = 0.22$ の前記曲線間の絶対最大値－最小値ギャップ差（すなわち、曲線500と510との間で58%近くのギャップ差）が存在する。曲線510のギャップと比較した曲線500のギャップの減少は、光起電力変換効率の向上にとって有利であり、図2A～2B、3A～3Bに示し、プロセス全体にわたる注意深いInおよびGaの投与量によってより最適なバンドギャップ傾斜が生み出された図4A～4Bに明示した有利な堆積方法の結果である。

10

20

【0065】

図2A～4Bの有利な方法を用いて製造されたセルに見られる固有の特徴における別の肝心な点は、近似座標（0, 0.43）から（0.4, 0.265）までの曲線500の最初の激しく下降する部分（前部傾斜セグメントまたは領域としても知られる）の勾配である。曲線500の前部傾斜セグメントのおおよそ直線のセグメントは、約 $0.64 \times 10^{-6} m^{-1}$ の下り勾配を持つ。比較として、曲線510の前部傾斜セグメントのおおよそ直線のセグメントは、約 $1.18 \times 10^{-6} m^{-1}$ のより急な下り勾配を持つ。曲線500の上述のギャップの減少と相まった前部傾斜セグメント501のより緩やかな勾配は、光起電力変換効率の向上に有益である。

30

【0066】

図2A～4Bの有利な方法を用いて製造されたセルに見られる固有の特徴におけるさらなる肝心な点は、曲線500における領域502内、より正確には、第1の最小値から吸収層の裏側までのほぼ中間にまで伸びる、後部傾斜セグメントまたは領域と呼ばれる部分内に位置するハンプ505の存在である。ハンプ505の幅は、ハンプの光暴露側の曲線の第1の変曲点と、ハンプの後側の曲線の第2の変曲点の存在によって特徴付けられる。ハンプ505は、近似座標（0.235, 0.28）から（1.1, 0.28）までの顕著に低い広範な低レベル部分により、曲線500において特に明白である。ハンプ505は、図4Bのハンプ405から生じる。曲線500は、前記第1の最小値から裏側最大値までの一般的に広範で、比較的低レベルのセグメントも示す。近似座標（0.4, 0.265）から約（2.0, 0.35）まで伸びるいわゆる後部傾斜セグメントは、最小値から裏側最大値までのかなり幅のある緩やかな勾配を形成する。最小値から裏側最大値までの幅のある緩やかな勾配は、光起電力変換効率の向上に有益である。曲線500と比較して、曲線510の後部傾斜セグメントは、はるかに急で、はるかに高く、その結果、狭い最小値を形成する。

40

【0067】

図5Cは、本発明方法に変形例を適用することによって得られるSig1に関する特徴曲線500、Sig2に関する特徴曲線520、Sig3に関する特徴曲線530を比較するスパッタ深さプロファイルグラフである。図5Cの曲線500は、図4Bの曲線50

50

0と同じである。曲線500、520、530は全て、吸収層130の光暴露側から始まって、前部傾斜領域、その後に、第1の最小値自体、その後に、後部傾斜領域に含まれる特性ハンプ505を含む。ハンプ505は、図2A～4Bに例示される本開示の堆積プロセス方法によって生じる。曲線500は、効率が18.7%の光起電力セルをもたらす図4A～4Bの方法に対応する。ハンプ505は、曲線500、520、および530に見られる。ハンプ505は、図4Bに見られるハンプ405に起因する。曲線520は、曲線500と似ているが、曲線500と比較すると、ハンプ505の後側の僅かに高い第2の最小値により、ハンプ505の顕著さに欠ける。曲線500、520、530におけるハンプ505の共通する特徴は、曲線500、520、530の何れも光暴露側から始まって、前記第1の最小値と、曲線500、520、530の後部傾斜領域の半分の光暴露側との間にハンプが位置する点である。曲線520は、図2A～4Bの方法を適用することによって得られるが、例えば図4Bを参照して、 $T0+25$ と $T0+41$ との間で、堆積中の $Ga/(Ga+In)$ 比を僅かに増加させる。曲線530は、プロファイルの最小値から裏側の最大値までの均一に徐々に上昇する後部傾斜セグメントを設計するための図4A～4Bの方法に対するさらなる変形例によって得られるプロファイルを表す。曲線530は、例えば図4Bを参照して、 $T0+25$ と $T0+41$ との間の堆積段階中（前記堆積段階は、ステップ $s_{3,0}$ を含む）に、曲線520の場合よりも $Ga/(Ga+In)$ 比が増加する点が異なる図4A～4Bの方法を適用することによって得られる。

【0068】

本発明の基礎を成す理論は、当業者が本方法およびその実施例を用いて向上した光起電力特性を備えた装置を設計することを可能にする点で有利である。当業者は、5つ以上のステップを用いて、向上した前部傾斜および後部傾斜領域501および502をそれぞれ有する吸収層130を生成することができる。従って、ステップ($s_{3,r}$)および($s_{4,r}$)を使用および繰り返して1つまたは複数のハンプ505を生成することによって、曲線500によって示される後部傾斜領域に似た向上した後部傾斜領域502、または曲線520および530の前記後部傾斜領域によって示される後部傾斜領域に似たさらに向上した後部傾斜領域502を設計することができる。特にステップ(s_2)～(s_5)を注意深く用いることによって、当業者が必要とされる前部傾斜領域501を備えた装置を製造することができる。

【0069】

本発明は、スパッタプロファイル分析により、当業者が、本発明方法を用いて製造された装置と、別の方法を用いて製造された装置とを区別することが可能になる点でも有利であり、スパッタプロファイルグラフにおける少なくとも1つのハンプ505の存在は、本開示の方法の考えられる特徴である。

【0070】

図6Aおよび6Bにより、様々な温度で動作する2つの光起電力装置間の光起電力変換性能の比較が可能となる。図6Aは、図5A～5Bに示され、先行技術に記載の方法に類似した方法を用いて製造された、効率が約16%の光起電力セルを用いて行われた試験を要約する。曲線16283、16243、16203、16163、および16123は、電圧の関数として、それぞれ283K、243K、203K、163K、および123Kの装置温度における正規化電流密度を描く。図6Bは、図5A～5Cに示され、図4A～4Bを参照して記載した本発明方法を用いて製造された、効率が18.7%の光起電力セルを用いて行われた試験を要約する。曲線18283、18243、18203、18163、および18123は、電圧の関数として、それぞれ283K、243K、203K、163K、および123Kの装置温度における正規化電流密度を描く。図6Aは、効率が16%の装置の温度が283Kから123Kまで低下するにつれて、正規化電流密度対電圧曲線が、243Kを下回る温度に関して、変曲点の存在によって形状の変形を受けることを示す。この変形の結果は、温度が243Kから123Kまで低下するにつれての、最大出力点における光起電力の低下である。逆に、図6Bは、効率が18.7%の装置の温度が283Kから123Kまで低下するにつれて、正規化電流密度対電圧曲線が変形

を受けることが全くないことを示す。この均一性の結果は、温度が 283 K から 123 K まで低下するにつれての、最大出力点における光起電力の増加である。

【0071】

図 7 は、図 6 A および 6 B においてそれぞれ調べた効率が 16 % および 18.7 % のセルに関して、温度の関数として曲線因子を示すグラフである。曲線因子 (FF) は、

$$FF = (V_{MP} \times I_{MP}) / (V_{OC} \times I_{SC})$$

として定義され、 V_{MP} は最大出力点における電圧であり、 I_{MP} は最大出力点における電流であり、 V_{OC} は開放電圧であり、 I_{SC} は短絡電流である。効率が約 16 % のセルに関する曲線 710 は、どのように、283 K から 123 K への装置温度の低下が 0.72 から 0.34 への FF の低下を引き起こすかを示す。効率が 18.7 % のセルに関する曲線 700 は、どのように、298 K から 123 K への装置温度の低下が約 0.76 のエンドポイント値および 0.78 の最大中間値を持つ FF にほとんど全く変動を生じさせないかを示す。

【0072】

従って、様々な装置温度に関する光起電力変換性能の分析は、特に装置 100 が可撓性を備え、550 °C 未満の比較的低い堆積温度を必要とする基板上に製造される場合に、装置 100 が本発明方法を用いておそらく製造された吸収層 130 を含むか否かに関する予備的評価を当業者が行うことを有利に可能にし得る。

【0073】

図 8 A および 8 B は、図 4 A ~ 4 B に描写した方法を用いて本発明に従って製造された効率が 18.7 % の光起電力セルに関する装置温度が 298 K の場合の光起電力性能特性を、先行技術の方法を用いて製造された効率が約 16 % の装置のものと比較することを可能にするグラフである。図 8 A および 8 B の曲線 800 および 805 は、前記効率が 18.7 % の光起電力セルのフラウンホーファー太陽エネルギーシステム研究所 (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems) (ISE) によって行われた独立して認定を受けた測定値に基づく。I-V 曲線または J-V 曲線として知られる、図 8 A の曲線 800 は、電圧の関数として電流密度を描く。これは、711.9 mV の開放電圧 V_{OC} 、34.75 mA/cm² の短絡電流密度、75.75 % の曲線因子 FF、10.91 mW の最大出力点電力 P_{MP} 、601.5 mV の最大出力点電圧 V_{MP} 、31.15 mA/cm² の最大出力点電流密度 J_{MP} 、および 0.5824 cm² の総面積 A によって特徴付けられる。これにより、601.5 mV および 31.15 mA/cm² で 18.74 mW/cm² の最大出力点が生じる。曲線 810 は、先行技術の方法を用いて製造された効率が約 16 % の装置を表す。曲線 810 は、曲線 800 と比較して、同様の電流密度範囲にわたってより低い電圧を示し、約 0.6 V の開放電圧を持つ。図 8 B の曲線 805 は、照明波長の関数として、光起電力セル外部量子効率 (EQE) を描く。肝心な点は、曲線 805 の頂部が比較的平坦で、約 540 nm ~ 約 880 nm に及ぶ波長範囲で、約 90 % の EQE レベルで伸びていることである。曲線 805 の前記波長範囲が 90 % の EQE レベルを超えるという事実は、この範囲にわたる損失が合計で 10 % 未満になることを示す。別の肝心な点は、1020 nm ~ 1100 nm の波長の曲線 805 の伸びた急な下り勾配であり、前記勾配は、約 -0.688 %/nm である。一方、曲線 815 は、先行技術の EQE 対波長特徴曲線であり、1050 nm ~ 1150 nm に含まれる波長に関して比較的浅い下り勾配を持ち、前記勾配は、約 -0.433 %/nm である。

【0074】

光起電力装置、特に、550 °C 未満の比較的低い堆積温度を必要とする基板上に製造された可撓性光起電力装置が与えられると、図 8 A および 8 B により、本開示の本発明方法を用いて装置が製造されたか否かを決定しようとしている当業者が、図 6 A、6 B、7、および 9 に関連し、より侵襲的には図 5 A および 5 B に関連する特性化試験等のさらなる特性化試験を行うか否かを有利に決定することが可能となり得る。

【0075】

10

20

30

40

50

図9は、2つの光起電力セルに関する主反射(220)/(240)のX線回折強度対散乱角を示すグラフである。曲線900は、図4Aおよび4Bに描写した方法を用いて本発明に従って製造された効率が18.7%の光起電力セルのX線回折を示す。曲線910は、同じ非侵襲的方法を用いて、図5Aにおいて曲線516を用いて示され、かつ先行技術に記載の方法に類似した方法を用いて製造された効率が約16%の光起電力セルを分析する。 CuInSe_2 および CuGaSe_2 は、異なる格子定数を持ち、曲線900および910は、図5Bにおける曲線500および510で示される傾斜 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ プロファイルに対応する。曲線900は、曲線910のものと比較して、その基部において実質的に狭いピークを示す。これは、効率が約16%の先行技術のセルの場合と比較して、効率が18.7%の本発明のセルの場合、吸収層の厚さにわたる $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ の傾斜の範囲が狭いことを示す。さらに、曲線910は、約 $0.3\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ のスパッタ深さにおける図5Bの曲線510に見られるGaが比較的乏しい領域に対応する約 $44.4\sim 44.8$ の 2θ に関して比較的広い肩を示す。効率が18.7%の本発明の光起電力セルの場合、主反射(220)/(240)のX線回折強度対散乱角 2θ の曲線900の基部から測定したFWQM905は、約 0.54° の幅を持つ。効率が約16%の先行技術の光起電力セルの場合、主反射(220)/(240)のX線回折強度対散乱角 2θ の曲線910の基部から測定したFWQM915は、約 0.78° の幅を持つ。

【0076】

従って、図9に示されるX線回折分析方法は、約 600°C 未満の温度で製造された光起電力装置が、本開示に記載の本発明方法を用いて製造されたか否かを非侵襲的に示唆する有利な方法を提示する。従って、このX線回折分析方法は、図5A～5Cに示されるようなスパッタ深さプロファイル分析等のより侵襲的な方法の前に、有利に用いることができる。

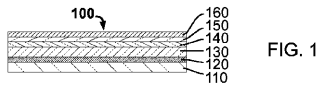
【0077】

要約すれば、開示した方法は、実質的に高い温度で製造された薄膜装置またはより従来のシリコンウエハー技術に基づいた装置に匹敵する変換効率を持つように、 550°C 未満の基板温度で薄膜光起電力装置を製造する際に直面する幾つかの問題に対する解決策を提示する。この方法は、1)高い効率性のために必要な組成を生成するために反復されるステップを含むプロセスによって、 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 特徴曲線の設計を可能にすること、2)先行技術において必要とされるよりも低いエネルギーを必要とすること、3)先行技術において可能な光起電力効率よりも高い光起電力効率を持つ装置を製造するために、プラスチック等の可能な基板の範囲を広げること、4)金属基板を使用する必要性およびそれらに関連する事前の表面処理を回避すること、5)ポリイミド等のプラスチックの使用を可能にすること(プラスチックの平滑性は、高効率の光起電力薄膜の製造に有益である)、および6)高効率の光起電力装置の低コストかつ低エネルギーのロール・ツー・ロール製造を可能にする可撓性基板の使用によって、先行技術をしのぐ利点を持つ光起電力装置を製造するための解決策を提供する。

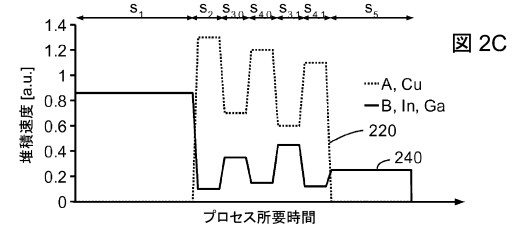
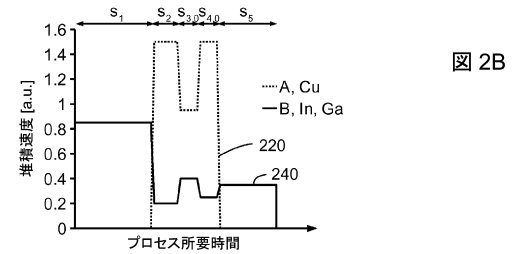
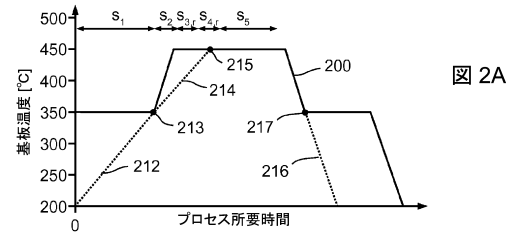
【0078】

本発明の別の局面は、本方法を用いて製造された光起電力装置である。前記光起電力装置は、1)吸収層の光暴露側の最初の1マイクロメートル以内の吸収層前部傾斜および光起電力特性の向上、2)同様の温度で製造された先行技術の装置と比較して高い曲線因子および開放電圧 V_{oc} 、3)層界面特性の向上によって特徴付けられる、先行技術と比較して光起電力変換効率が著しく向上した光起電力特性を示す。本開示に記載の方法を用いた装置の分析は、1)装置が本方法に従って製造されたか否かを示す、2)装置が先行技術とどのように異なるかを特定する、および3)同等または高い光起電力変換効率を持つ装置の製造方法の使用法を提案することへの解決策を提示する。

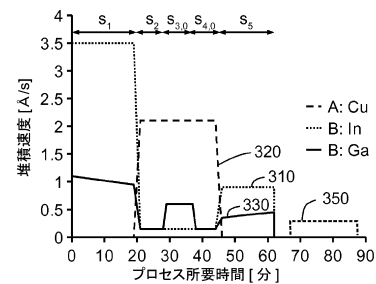
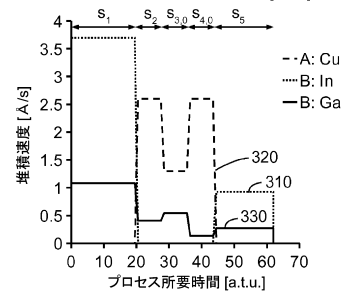
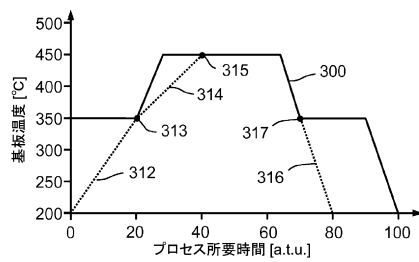
【図 1】



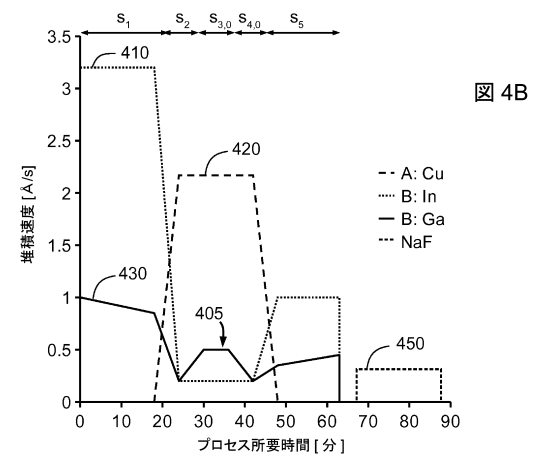
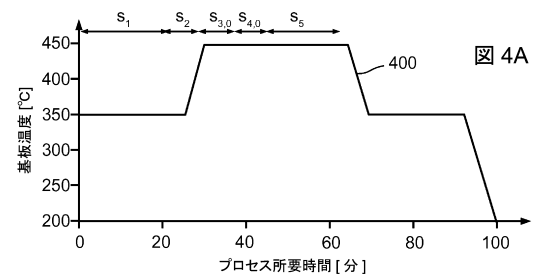
【図 2】



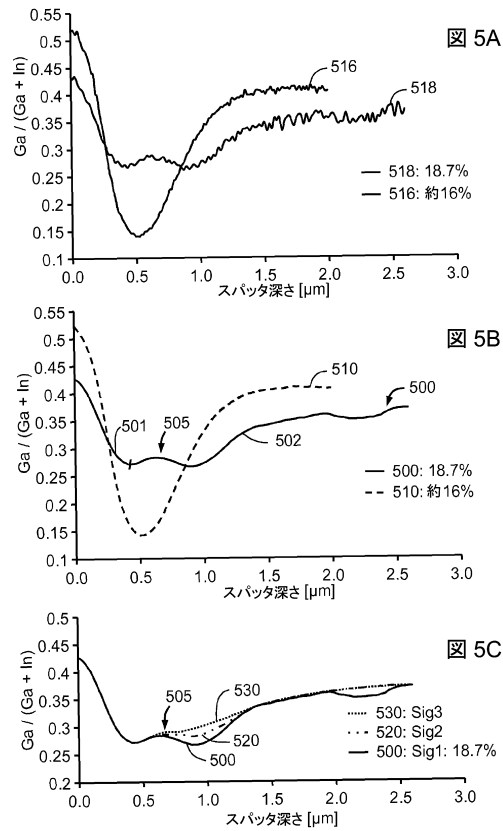
【図 3】



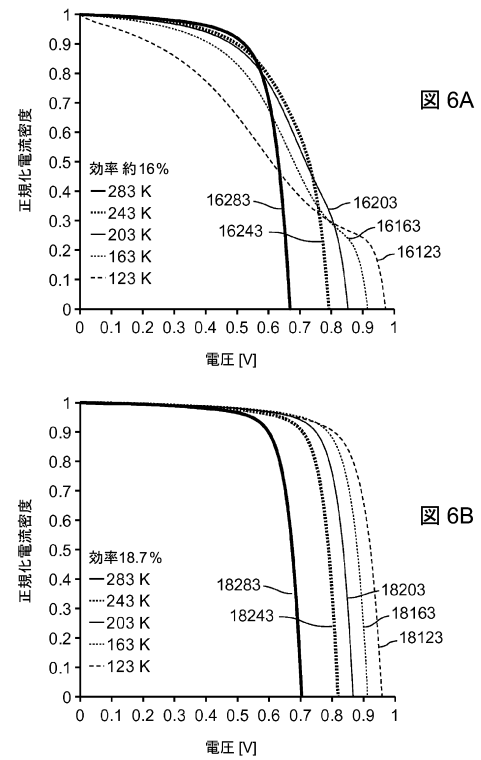
【図 4】



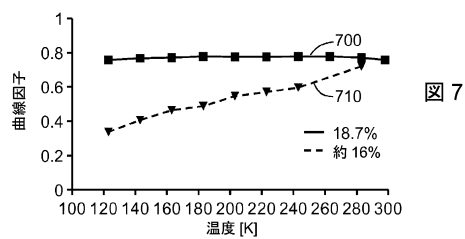
【図 5】



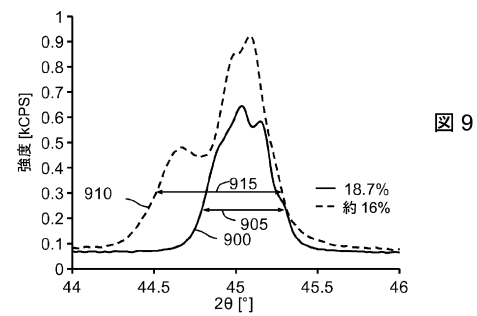
【図 6】



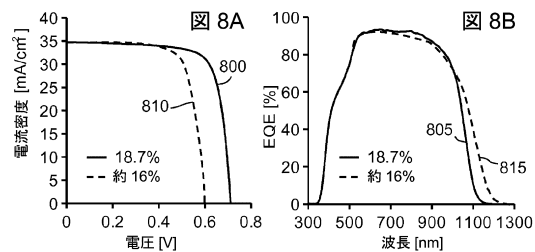
【図 7】



【図 9】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 チリラ, エイドリアン
スイス連邦 セアシュ-5027 ヘルツナッハ, ゾンヴァイト 292
- (72)発明者 ティワリ, アヨディヤ ナス
スイス連邦 セアシュ-8053 チューリッヒ, アルトヴィーゼンシュトラッセ 185
- (72)発明者 ブローシュ, パトリック
スイス連邦 セアシュ-3298 オーバーヴィル バイ ビューレン, レーベンライン 3
- (72)発明者 西脇志朗
スイス連邦 セアシュ-8600 デューベンドルフ, イン フェーブヴィーゼン
- (72)発明者 ブレマウト, ダーヴィト
スイス連邦 セアシュ-8707 ウェーティコン アム ゼー, フレンシュトラッセ 18

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開平10-074966 (JP, A)
特開2011-057455 (JP, A)
A. CHIRILA, CIGS SOLAR CELLS GROWN BY A THREE-STAGE PROCESS WITH DIFFERENT EVAPORATION RATES, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, 2009年 6月12日, Pages 000812-000816

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/0749
H01L 31/18-31/20

Science Direct