

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4055064号
(P4055064)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04 E

H O 1 L 21/203 (2006.01)

H O 1 L 21/203 S

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-337272 (P2002-337272)
 (22) 出願日 平成14年10月16日(2002.10.16)
 (65) 公開番号 特開2004-140307 (P2004-140307A)
 (43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)
 審査請求日 平成16年10月8日(2004.10.8)

(73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100077746
 弁理士 鳥井 清
 (72) 発明者 米澤 諭
 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホ
 ンダエンジニアリング株式会社内
 (72) 発明者 青木 誠志
 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホ
 ンダエンジニアリング株式会社内
 審査官 加藤 万里子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に裏面電極層を形成し、その裏面電極層上にプリカーサ膜を形成して、S e またはS 雰囲気中で熱処理することによってC I G S 系の光吸収層を作製し、その光吸収層上にバッファ層を介して透明電極層を形成するようにした薄膜太陽電池の製造方法にあって、前記基板にアルカリ成分を含む基板を用いるとともに、I a 族元素を含む水溶液に裏面電極層を浸漬したのち乾燥させて裏面電極層上にアルカリ層を形成するようにして、前記熱処理時にその基板およびアルカリ層からそれぞれアルカリ金属元素が光吸収層に拡散するようにしたうえで、前記裏面電極をP V D 法にて成膜することにより前記基板からのアルカリ金属元素が光吸収層に拡散する拡散量をP V D 法の成膜圧力の変化により膜質を変化させて、前記アルカリ層と前記基板からのアルカリ金属元素が単位面積あたり $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{16}$ の範囲原子数密度をもって光吸収層に拡散されるようにしたことを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項2】

基板側に固定の第1の裏面電極層を形成したうえで、その上にアルカリ金属元素の拡散量を制御する第2の裏面電極層を形成するようにしたことを特徴とする請求項1の記載による薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項3】

I a 族元素を含む化合物による水和物を溶解させた水溶液であることを特徴とする請求項1の記載による薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 4】

基板に、ソーダライムガラスを用いたことを特徴とする請求項 1 の記載による薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 5】

基板と裏面電極層との間に応力緩和層を形成したうえで、熱処理を施すようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、化合物半導体による薄膜太陽電池の製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

図 1 は、一般的なカルコパイライト系化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示している。それは、SLG (ソーダライムガラス) 基板 1 上に裏面電極 (プラス電極) となる Mo 電極層 2 が形成され、その Mo 電極層 2 上に光吸収層 5 が形成され、その光吸収層 5 上に ZnS, CdS などからなるバッファ層 6 を介して、マイナス電極となる ZnO : Al などからなる透明電極層 7 が形成されている。

【0003】

その化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層 4 としては、現在 18% を超す高いエネルギー変換効率が得られるものとして、Cu, (In, Ga), Se をベースとした Ib - IIIb - VIb 2 族系の Cu (In + Ga) Se₂ による CIGS 薄膜が用いられている。

20

【0004】

従来、CIGS 薄膜による光吸収層を作製する方法として、金属プリカーサ (前駆体) 薄膜を用いて、H₂Se ガス等の Se ソースを用いた熱化学反応で Se 化合物を生成するセレン化法がある。

【0005】

米国特許第 4798660 号明細書には、DC マグネトロンスパッタリング法により、裏面電極層 純 Cu 単独層 純 In 単独層の順に積層する構造で形成した金属薄膜層を Se 雰囲気、望ましくは H₂Se ガス中でセレン化することで均一な組成の CIS 単相からなる光吸収層を形成することが開示されている。

30

【0006】

特開平 10 - 135495 号明細書には、金属プリカーサとして、Cu - Ga の合金ターゲットを用いてスパッタ成膜された金属薄膜と、In ターゲットを用いてスパッタ成膜された金属薄膜との積層構造によるものが示されている。

【0007】

それは、図 2 に示すように、SLG (ソーダライムガラス) 基板 1 に成膜されている Mo 電極層 2 上に CIGS 薄膜による光吸収層 5 を形成するに際して、先に Cu - Ga の合金ターゲット T2 を用いた第 1 のスパッタ工程 SPT - 1 によって Cu - Ga 合金層 31 を成膜し、次いで、In ターゲット T1 を用いた第 2 のスパッタ工程 SPT - 2 によって In 層 32 を成膜して、Cu - Ga 合金層 31、In 層 32 による積層プリカーサ 3 を形成するようにしている。そして、熱処理工程 HEAT において、その積層プリカーサ 3 を Se 雰囲気中で熱処理することにより、CIGS 薄膜による光吸収層 5 を作製するようにしている。

40

【0008】

しかし、Cu - Ga 合金層 31 と In 層 32 との積層構造によるプリカーサ 3 を形成するのでは、成膜時やそのストック時に、その積層の界面で固層拡散 (固体間の拡散) による合金化反応が進行して、Cu - In - Ga の 3 元合金が形成されてしまう。また、後で行われる Se 化工程においても合金化反応は進行する。この積層プリカーサ 3 の積層の界面における合金化反応の進行をサンプル間で一様に管理することは難しく (温度や時間等の

50

合金化反応に關与するパラメータの管理が必要となる)、得られる光吸収層5の品質がばらついてしまう。そして、In層32が凝集し、面内での組成不均一が生じやすいものになってしまう。

【0009】

そのため、Ga濃度をMo電極層2との界面から表面に向かって低くなるようにGa濃度勾配をもたせるようにすることが提案されている。

【0010】

しかし、このような従来の光吸収層の形成方法によるのでは、GaがMo電極層2とCu-In-Ga層との界面に偏析するために、Mo電極層2とCIGS薄膜による光吸収層5との密着不良の問題をきたして、電池特性の劣化の要因となっている。

10

【0011】

また、従来、基板となるソーダライムガラス中のアルカリ金属元素(Na元素)がCuInSe2膜に拡散して粒が成長することが示され、そのアルカリ金属元素が拡散したCuInSe2膜を用いた太陽電池のエネルギー変換効率が高くなることが報告されている(第12回ヨーロッパ光起電力太陽エネルギー会議M. Bodegard等による「THE INFLUENCE OF SODIUM ON THE GRAIN STRUCTURE OF CuInSe2 FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS」)。

【0012】

さらに、アルカリ成分を含むガラス上に堆積したCIGS膜の抵抗値が小さいことと、基板上にNa2O2膜を堆積した後にCIGS膜を形成した太陽電池では、エネルギー変換効率がNa2O2膜を堆積していない太陽電池の約2%向上し、さらに通常Cu/In比に大きく依存するエネルギー変換効率がCu/In比にかかわらず一定になることが報告されている{第1回光起電力エネルギー変換世界会議M. Ruckh等による「INFLUENCE OF SUBSTRATES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Cu(In,Gs)Se2 THINFILMS」}。

20

【0013】

以上の報告からわかるように、CuInSe2膜の成長の促進とキャリア濃度の増加および太陽電池のエネルギー変換効率の向上にはアルカリ金属元素の拡散あるいは添加が有効である。

30

【0014】

アルカリ金属元素のドーピング方法として、Mo電極(裏面電極)層上に蒸着法またはスパッタリング法によってアルカリ金属元素を含有するアルカリ層を形成したのちに、積層プリカーサを形成してセレン化する方法が特開平8-222750号明細書に示されている。この製法の課題は、NaまたはNa化合物によるアルカリ層が吸湿性を有しているために、成膜したのち大気にふれると変質して、その結果剥離してしまうことである。

【0015】

そのため、光吸収層を構成する他の元素と同時にアルカリ金属元素をドーピングする蒸着法によるCuInSe2膜の製法が米国特許第542204号に開示されている。また、Mo電極層上にスパッタリング法によりCu-In-O:Na2O2を堆積する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、その作業工程が煩雑になっている。

40

【0016】

また、その特開平8-222750号明細書には、SLG基板から光吸収層へのアルカリ金属元素の拡散を阻止するために、SLG基板と光吸収層との間にバリア層を設けるか、またはアルカリ金属を含有しない基板を用いることが開示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

解決しようとする問題点は、化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極層上にCu-Ga合金層およびIn層からなる積層プリカーサ膜を形成して、Se雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製するに際して、エネルギー変換効率を向

50

上させるために光吸収層にアルカリ金属元素を拡散させるべく、裏面電極層上に蒸着法またはスパッタリング法によってアルカリ層を形成するのでは、成膜されるアルカリ層が変質して剥離しやすいものになってしまうことである。

【0018】

また、積層プリカーサのセレン化時にアルカリ金属元素をドーピングしたり、裏面電極層上にスパッタリング法によりCu-In-O:Na₂O₂を堆積したうえで、その上に積層プリカーサ膜を形成してセレン化したりするのでは、その作業工程が煩雑になってしまうという問題がある。

【0019】

また、SLG基板と光吸収層との間にSLG基板から光吸収層へのアルカリ金属元素の拡散を阻止するためのバリア層を設けるか、またはアルカリ金属元素を含有しない基板を用いて、裏面電極層上に設けられたアルカリ層から光吸収層へアルカリ金属元素を拡散させるのでは効率が悪いという問題がある。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に裏面電極層を形成して、その裏面電極層上にプリカーサ膜を形成して、SeまたはS雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製し、その光吸収層上にバッファ層を介して透明電極層を形成するようにした薄膜太陽電池の製造方法であって、その熱処理時に効率良く効果的に光吸収層にアルカリ金属元素を拡散させることができるようにするべく、前記基板にアルカリ成分を含む基板を用いるとともに、Ia族元素を含む水溶液に裏面電極層を浸漬したのち乾燥させて裏面電極層上にアルカリ層を形成するようにして、前記熱処理時にその基板およびアルカリ層からそれぞれアルカリ金属元素が光吸収層に拡散するようにしたうえで、前記裏面電極をPVD法にて成膜することにより前記基板からのアルカリ金属元素が光吸収層に拡散する拡散量をPVD法の成膜圧力の変化により膜質を変化させて、前記アルカリ層と前記基板からのアルカリ金属元素が単位面積あたり $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{16}$ の範囲原子数密度をもって光吸収層に拡散されるようにしている。

【0021】

具体的には、裏面電極の膜厚、膜質の適正化を図ることによって、アルカリ金属元素の拡散量を制御することになる。

【0022】

そして、本発明は、アルカリ成分を含む基板上に、基板に対して密着性を確保するための固定の第1の裏面電極層と、アルカリ金属元素の拡散量を制御するための第2の裏面電極層との積層構造による裏面電極を形成するようにしている。

【0023】

また、本発明では、化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極上にプリカーサ膜を形成して、Se雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製するに際して、エネルギー変換効率を向上させるために光吸収層にアルカリ金属元素を拡散させる層を、変質や剥離の問題を生ずることなく、簡単な工程で得ることができるようにするべく、Ia族元素を含む水溶液に裏面電極を浸漬したのち乾燥させて裏面電極上にアルカリ層を形成するようにしている。

【0024】

さらに、本発明は、熱処理時に生ずる熱応力によって基板と裏面電極との間が剥離することがないように、基板と裏面電極との間に応力緩和層を設けるようにしている。

【0025】

【実施例】

本発明による薄膜太陽電池の製造方法にあつては、基本的に、図3に示すように、SLG基板1上に、そのSLG基板1に含まれるアルカリ金属元素(Na)拡散量を所定に制御するように膜厚、膜質が適正化されたMo電極層2をスパッタリング法(またはPVD法)によって形成する(ステップS1)。

10

20

30

40

50

【0026】

次いで、そのMo電極層2上にNa₂Sからなるアルカリ層9を浸漬法によって成膜する(ステップS2)。

【0027】

そのアルカリ層9の成膜としては、例えば、Na₂S・9H₂O(硫化ナトリウム9水和物)を重量濃度0.1~5%で純水に溶かした水溶液にMo電極層2の成膜基板を浸して、スピンドライ乾燥させたのち、膜中残留水分の調整のために、大気中、150℃で60分間のベーク処理を行う。

【0028】

次いで、アルカリ層9上に、先にIn単体ターゲットを用いた第1のスパッタリング工程によってIn層41を成膜したうえで(ステップS3)、その上に、Cu-Gaの合金ターゲットを用いた第2のスパッタリング工程によってCu-Ga合金層42を成膜して(ステップS4)、In層41およびCu-Ga合金層42からなる積層プリカーサ4を形成する。

10

【0029】

そして、図4に示すように、その積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理して、CIGS薄膜による光吸収層5を作製する(ステップS5)。

【0030】

この熱処理時に、SLG基板1からMo電極層2を通して、そのMo電極層2によって最適に制御された量のアルカリ金属元素が光吸収層5に拡散するとともに、アルカリ層9から所定量のアルカリ金属元素が光吸収層5に拡散する。

20

【0031】

その際、アルカリ層9は、予め所定量のアルカリ金属元素を供給できる膜質(アルカリ金属元素の含有密度)および膜厚をもって成膜されており、所定量のアルカリ金属元素が光吸収層5に拡散して消滅する。

【0032】

また、SLG基板1から光吸収層5に拡散するアルカリ金属元素にあっても、それが過剰に供給されることなく適量となるように、Mo電極層2の膜質および膜厚が設定されている。

【0033】

スパッタリング法による薄膜の成膜条件(温度、圧力、供給電力等)を変化させることによって、薄膜としての諸特性が変化することが知られている。本発明では、Mo電極層2の成膜圧力を制御することによって、SLG基板1からMo電極層2を通して光吸収層5に拡散するアルカリ金属元素の量が適正になるように調整している。

30

【0034】

具体的には、単位面積1cm²当り1.0E+10~1.0E+16の範囲の原子数密度をもって、光吸収層5にアルカリ金属元素が拡散されるようにする。

【0035】

次いで、その光吸収層5上にCBD(ケミカルバスポジション)法によって湿式でZnSまたはCdSなどからなるバッファ層6を形成し(ステップS6)、最終的に、そのバッファ層6上にスパッタリングによってZnO:Alなどからなる透明電極層7を形成する(ステップS7)。

40

【0036】

このように本発明によれば、積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理するに際して、SLG基板1およびアルカリ層9から最適に制御された量のアルカリ金属元素がそれぞれ効果的に効率良く光吸収層5に拡散して、エネルギー変換効率の良いCIGS薄膜による光吸収層5を作製することができるようになる。

【0037】

アルカリ層9としては、それを蒸着法、スパッタリング法、浸漬法などによって形成することが可能であるが、浸漬法によるのが最適である。

50

【 0 0 3 8 】

すなわち、アルカリ層 9 を簡単な工程で容易に得ることができるとともに、ウェット処理で Mo 電極層 2 上にアルカリ層 9 の皮膜を形成するようにしているので、初期から水分を含んでいるために、成膜後に吸湿による変質や剥離の問題が生ずることがない。また、水和物を使用することにより、膜中の水分を保持でき、ベーク処理によって膜中の水分を調整でき、濡れ性にも優れている。

【 0 0 3 9 】

また、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を使用すれば、その濃度を Mo 電極層 2 の表面酸化膜をエッチングできる $11 \sim 13 \text{ pH}$ の範囲程度に調整することにより、Mo 電極層 2 の表面酸化膜を有効に除去することができるようになるとともに、S 成分を含有しているために Mo 電極層 2 と光吸収層 5 との密着性が向上する。

10

【 0 0 4 0 】

浸漬法によってアルカリ層 9 を成膜する利点としては、以下のとおりである。

【 0 0 4 1 】

スパッタリングや真空蒸着のような大がかりな装置を必要とせず、比較的簡単な装置で実現が可能である。また、真空装置を用いる場合にはスパッタターゲットや真空蒸着ソース等の品質管理が難しいが、 Na_2S 等の材料は吸湿性が高いので、浸漬法ではその材料の湿度などの管理が容易である。

【 0 0 4 2 】

光を閉じ込めるためのテクスチャー構造とした基板や電極表面であっても、その表面によく適合したアルカリ層 9 を形成させることが可能である。また、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の水溶液の浸漬を行う箇所としては、Mo 電極 2 の表面以外に、積層プリカーサ 4 の表面、セレン化後における光吸収層 5 の表面、光吸収層 5 上に形成されるバッファ層 6 の表面が考えられるが、積層プリカーサ 4 の表面や光吸収層 5 の表面のようなラフネスの極端に大きな表面であっても分子レベルで良好なカバレッジを確保できるようになる。

20

【 0 0 4 3 】

Mo 電極層 2 の表面に対して浸漬を行う場合には、アルカリ金属の水溶液を用いることで Mo 電極層 2 の表面酸化膜のエッチング効果およびパーティクル除去効果が得られる。それにより、Mo 電極層 2 のレーザスクライプ後の表面洗浄工程を省くことが可能になる。また、Mo 電極層 2 の表面洗浄をより効果的に行わせるために、アンモニアや NaOH などを溶液に加えることで pH を容易に調整できる。

30

【 0 0 4 4 】

水溶液の浸漬によるため、アルカリ層 9 への酸素や水素の残留があり、その酸素が光吸収層 5 に取り込まれることで半導体特性が改善される。

【 0 0 4 5 】

浸漬法によって Mo 電極層 2 上にアルカリ層 9 を成膜したときのアルカリ金属元素の析出量の知見結果は、以下のとおりである。

【 0 0 4 6 】

1 Y 1 6 - 5 1 Na_2S 0.2% および 1 Y 1 6 - 5 2 Na_2S 0.8% のそれぞれ希釈を行った 2 つの試料を用いて、ICP-MS 分析法により、成膜部分に超純水 6 ml を滴下し、約 5 分間移液具により走査しながら Na を回収した。その結果、前者の試料では単位面積当り $2.8 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^2)$ の原子数が得られ、後者の試料では単位面積当り $8.7 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^2)$ の原子数が得られた。定量限界は、 2×10 程度である。

40

【 0 0 4 7 】

図 5 は、 Na_2S 水溶液の濃度を変えて光吸収層 5 を作製したときのエネルギー変換効率 [%] $S = 0.16$ の測定結果を示す特性図である。複数の試料を用いたときの測定範囲を w_1, w_2, w_3, \dots によってあらわしている。

【 0 0 4 8 】

この測定結果によれば、 Na_2S 水溶液の濃度は、エネルギー変換効率 の点からして、

50

0.01 ~ 1.0 (5) の範囲が適正である。その場合、Na₂S 水溶液の濃度が薄いとエネルギー変換効率が悪くなり、濃いとMo電極2とSLG基板1との間でエッチングによる剥離が生じてしまう。

【0049】

図Gは、Na₂S 水溶液（濃度0.27%）の液温を変えて光吸収層5を作製したときのエネルギー変換効率 [%] S = 0.16 の測定結果を示す特性図である。

【0050】

この測定結果によれば、Na₂S 水溶液の液温は、エネルギー変換効率の点からして、常温10 ~ 70 の範囲が適正である（望ましくは15 ~ 40 の範囲）。その場合、Na₂S 水溶液の液温が低いとエネルギー変換効率が悪くなり、80 以上だとMo電極2とSLG基板1との間でエッチングによる剥離が生じてしまう。

10

【0051】

図7は、アルカリ層9をベーク処理（処理時間60分）するときのベーク温度を変えて光吸収層5を作製したときのエネルギー変換効率 [%] S = 0.16 の測定結果を示す特性図である。

【0052】

この測定結果によれば、ベーク温度は、エネルギー変換効率の点からして、100 ~ 400 の範囲が適正である（望ましくは100 ~ 250 の範囲）。その場合、ベーク温度が低いとエネルギー変換効率が悪くなり、高いとアルカリ層9の含水率が減少して剥離しやすくなってしまう。

20

【0053】

図8は、アルカリ層9を温度150 でベーク処理するときのベーク時間を変えて光吸収層5を作製したときのエネルギー変換効率 [%] S = 0.16 の測定結果を示す特性図である。

【0054】

この測定結果によれば、ベーク時間は、エネルギー変換効率 および作業性の点からして、10 ~ 60 分の範囲が適正である。

【0055】

本発明は、浸漬法によってアルカリ層9を形成するのに用いるIa族元素を含む水溶液として、Na₂S・9H₂O水和物を用いる以外に、その他のアルカリ金属またはその硫化物、水酸化物、塩化物等の水溶液を用いることが可能である。

30

【0056】

具体的には、以下の水溶液が用いられる。

Na化合物：Na₂SeO₃・5H₂O、Na₂TeO₃・5H₂O、Na₂SO₃・7H₂O、Na₂B₄O₇・10H₂O、AlNa(SO₄)₂・12H₂O、NaCl

K化合物：K₂TeO₃・3H₂O、K₂Al₂O₄・3H₂O、AlK(SO₄)₂・12H₂O、KOH、KF

Li

【0057】

また、本発明では、Mo電極層2上にIn層41を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層42を設けて積層プリカーサ4を形成するようにしているので、Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、その積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがないようにして、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se₂によるCIGSの光吸収層5を作製することができる。

40

【0058】

したがって、Mo電極層2と光吸収層5との間に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導電性を有する異層（Cu-Ga-Se層）が介在するようなことがなくなり、Mo電

50

極層 2 との密着性が高く、構造的に強固な、しかも電池特性の良好な太陽電池を得ることができるようになる。

【0059】

また、図 9 に示すように、例えば Mo 電極層 2 上に Cu - Ga 層 4 2 を In 層 4 1、4 3 によって挟んだ構造の積層ブリカーサ 4 をスパッタリングによって形成するようにしてもよい。

【0060】

この場合には、Mo 電極層 2 に In 層 4 1 を設けたうえで、その上に Cu - Ga 層 4 2 を設けるようにしているので、Mo 電極層 2 との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、積層ブリカーサ 4 を Se 雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo 電極層 2 側に In 成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅い Ga が Mo 電極層 2 との界面に偏析して結晶性の悪い Cu - Ga - Se 層が形成されることがなくなる。また、表面が In 層 4 3 によって被覆されているので、セレン化によって作製される光吸収層の表面に導電性を有する異層 Cu₂Se が生成されることがなくなる。

10

【0061】

したがって、この場合には、Mo 電極層 2 との密着性が高く、構造的に強固な、しかもリークのない電池特性の良好な太陽電池を得ることができるようになる。

【0062】

図 10 および図 11 は、本発明による薄膜太陽電池の製造方法の他の例を示している。

20

【0063】

ここでは、特に、Mo 電極 2 として、第 1 の Mo 電極層 2 1 と第 2 の Mo 電極層 2 2 との積層構造となるように、第 1 のスパッタリング工程によって SLG 基板 1 に対する密着性を確保するために固定条件下で Mo 電極層 2 1 を成膜したうえで（ステップ S 2）、第 2 のスパッタリング工程によって成膜圧力を調整してアルカリ金属元素の拡散量を制御するための Mo 電極層 2 2 を成膜するようにしている（ステップ S 3）。

【0064】

そして、熱処理時に SLG 基板 1 と Mo 電極 2 との熱膨張係数の差などによって生ずる熱応力によって SLG 基板 1 と Mo 電極 2 との間が剥離することがないように、SLG 基板 1 と Mo 電極層 2 1 との間に SiO₂、Al₂O₃ などからなる応力緩和層 8 を CVD 法によって成膜するようにしている。

30

【0065】

スパッタリングによる第 1 の Mo 電極層 2 1 の固定の成膜条件としては、以下のとおりである。

圧力：4 Pa、供給電力：3 KW、Ar ガス流量：100 sccm、膜厚：500

【0066】

スパッタリングによる第 2 の Mo 電極層 2 2 の成膜条件としては、以下のとおりである。

圧力：0.7 ~ 6 Pa、供給電力：9 KW、Ar ガス流量：100 sccm、膜厚：3500

【0067】

40

表 1 は、スパッタリングによって第 2 の Mo 電極層 2 2 を上記の条件下で圧力を 0.7 ~ 6 Pa の範囲でそれぞれ変化させて成膜させることによって製造した各太陽電池の光電変換効率、極性因子 FF および開放電圧 Voc を測定した結果を示している。

【0068】

【表 1】

成膜圧力 (Pa)	η	FF	V _{oc}
0.7	1.40	1.21	1.00
2	1.16	1.05	0.99
3	1.57	1.26	1.05
4	1.63	1.26	1.07
5	1.67	1.36	1.00
6	1.53	1.33	0.99

10

【0069】

表1では、アルカリ層9を設けない構造にあって、第2のMo電極層22の成膜時の圧力が2Paのときの各測定結果を基準値1として、圧力が0.7Pa、3～6Paのときの各測定値をその基準値で規格化している。

【0070】

この測定結果によれば、圧力を3～6Paにしたときの光電変換効率、極性因子FFおよび開放電圧V_{oc}の各測定値が電池特性として最良の値を示している。したがって、この場合には、圧力：3～6Pa、供給電力：9KW、Arガス流量：100sccm、膜厚：3500の最適条件下で第2のMo電極層22を成膜するようにすれば、SLG基板1から光吸収層5へのNa元素の拡散量を適正に制御することができるようになる。

20

【0071】

【効果】

以上、本発明によれば、基板上に裏面電極層を形成し、その裏面電極層上にプリカーサ膜を形成して、SeまたはS雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製し、その光吸収層上にバッファ層を介して透明電極層を形成するに際して、前記基板にアルカリ成分を含む基板を用いるとともに、Ia族元素を含む水溶液に裏面電極層を浸漬したのち乾燥させて裏面電極層上にアルカリ層を形成するようにして、前記熱処理時にその基板およびアルカリ層からそれぞれアルカリ金属元素が光吸収層に拡散するようにしたうえで、前記裏面電極をPVD法にて成膜することにより前記基板からのアルカリ金属元素が光吸収層に拡散する拡散量をPVD法の成膜圧力の変化により膜質を変化させて、前記アルカリ層と前記基板からのアルカリ金属元素が単位面積あたり $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{16}$ の範囲原子数密度をもって光吸収層に拡散されるようにしているので、効率良く適正に光吸収層にアルカリ金属元素を拡散させることができるようになり、エネルギー変換効率の良い太陽電池を容易に得ることができるという利点を有している。

30

【0072】

そして、本発明によれば、その裏面電極層として、固定条件によって一律に形成した第1の裏面電極層と、アルカリ金属元素の拡散量を制御できるように膜質や膜厚を調整した第2の裏面電極層との積層構造としているので、第1の裏面電極層によって基板に対する密着性を確保しながら、第2の裏面電極層によって光吸収層にアルカリ金属元素の拡散を適正に行わせることができるようになる。

40

【0073】

また、本発明によれば、Ia族元素を含む水溶液に裏面電極層を浸漬したのち乾燥させて裏面電極層上にアルカリ層を形成するようにしているため、変質や剥離の問題を生ずることなく、簡単な工程によって膜質の安定したアルカリ層を得ることができるようになる。

【0074】

また、本発明によれば、基板と裏面電極層との間に応力緩和層を設けるようにしているため、熱処理時に生ずる熱応力によって基板と裏面電極層との間が剥離するようなことを有

50

効に防止して、構造的に強固な太陽電池を製造することができるという利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本的な構造を示す正断面図である。

【図 2】従来の裏面電極上に光吸収層を作製するプロセスを示す図である。

【図 3】本発明の基本的な薄膜太陽電池の構造方法によって、基板上に裏面電極、アルカリ層、積層プリカーサを形成するまでのプロセスを示す図である。

【図 4】本発明の基本的な薄膜太陽電池の構造方法によって、積層プリカーサを熱処理して光吸収層を得て、その上にバッファ層を介して透明電極層を形成するまでのプロセスを示す図である。

10

【図 5】Na₂S 水溶液の濃度を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

【図 6】Na₂S 水溶液の液温を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

【図 7】アルカリ層をベーク処理するときの温度を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

【図 8】アルカリ層をベーク処理するときの時間を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

【図 9】アルカリ層上に Cu - Ga 合金層を In 層で挟んだ構造の積層プリカーサを示す正断面図である。

20

【図 10】本発明による薄膜太陽電池の構造方法によって、基板上に応力緩和層、裏面電極層、アルカリ層を形成するまでのプロセスを示す図である。

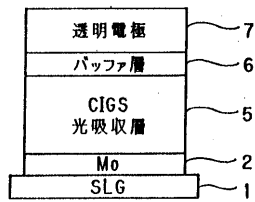
【図 11】本発明による薄膜太陽電池の構造方法によって、アルカリ層上に積層プリカーサを形成し、そのプリカーサを熱処理して光吸収層を得て、その上にバッファ層を介して透明電極層を形成するまでのプロセスを示す図である。

【符号の説明】

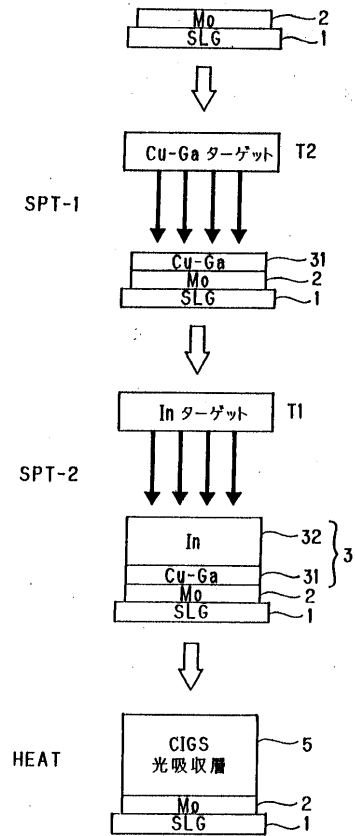
- 1 S L G 基板
- 2 M o 電極層（裏面電極）
- 2 M o 電極層（裏面電極）
- 2 1 第 1 の M o 電極層（第 1 の裏面電極層）
- 2 2 第 2 の M o 電極層（第 1 の裏面電極層）
- 4 積層プリカーサ
- 5 光吸収層
- 6 バッファ層
- 7 透明電極層
- 8 応力緩和層
- 9 アルカリ層

30

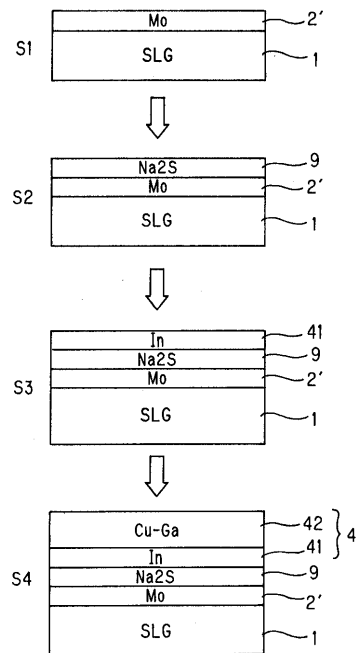
【図 1】



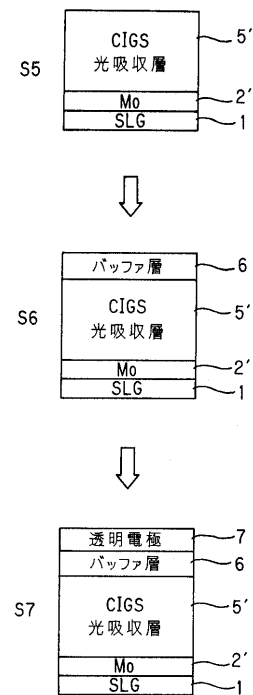
【図 2】



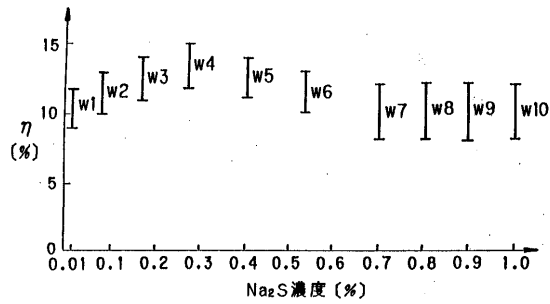
【図 3】



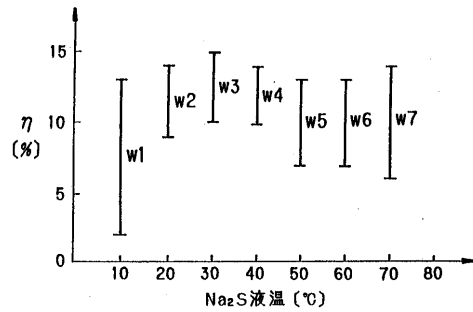
【図 4】



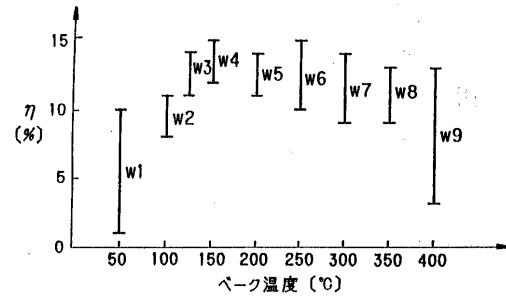
【図 5】



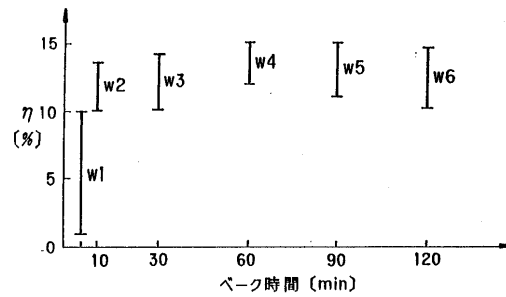
【図 6】



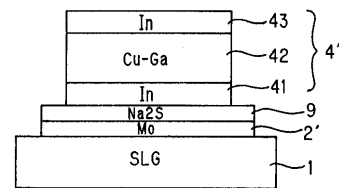
【図 7】



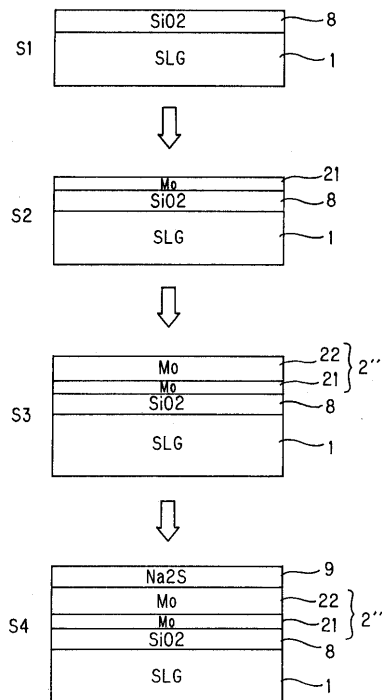
【図 8】



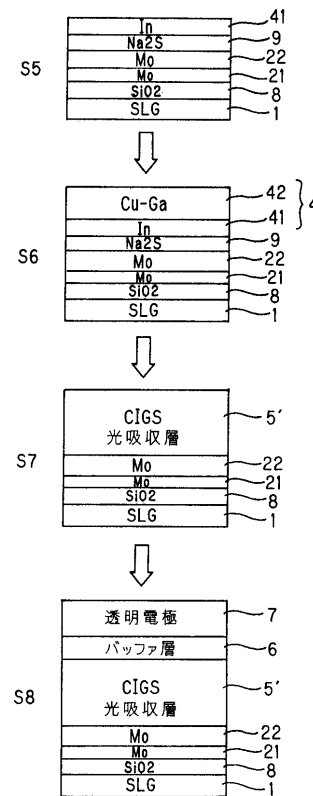
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-012883(JP,A)

特開平08-222750(JP,A)

特開平06-252433(JP,A)

特開平08-125206(JP,A)

特開平11-274534(JP,A)

特表平10-512096(JP,A)

国際公開第03/069684(WO,A1)

A.Rockett et al, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59(1999)255-264 "Na incorporation in Mo and CuInSe₂ from production processes"

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078

H01L 21/203