

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2012-533178  
(P2012-533178A)

(43) 公表日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.  
H01L 31/04 (2006.01)

F I  
H O I L 31/04

E

テーマコード (参考)  
5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

|               |                              |          |                               |
|---------------|------------------------------|----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2012-519755 (P2012-519755) | (71) 出願人 | 504052833                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年7月9日 (2010.7.9)         |          | ファースト ソーラー インコーポレイテッド         |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成24年3月8日 (2012.3.8)         |          | アメリカ合衆国 オハイオ州 43551           |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2010/041500            |          | ペリーズバーグ シダー パーク ブールヴァード 28101 |
| (87) 国際公開番号   | W02011/006050                | (74) 代理人 | 100147485                     |
| (87) 国際公開日    | 平成23年1月13日 (2011.1.13)       |          | 弁理士 杉村 憲司                     |
| (31) 優先権主張番号  | 61/224,658                   | (74) 代理人 | 100164448                     |
| (32) 優先日      | 平成21年7月10日 (2009.7.10)       |          | 弁理士 山口 雄輔                     |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100165696                     |
| (31) 優先権主張番号  | 61/225,013                   |          | 弁理士 川原 敬祐                     |
| (32) 優先日      | 平成21年7月13日 (2009.7.13)       |          |                               |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |                               |

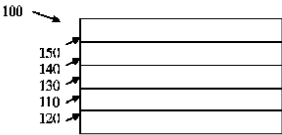
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛を含む光電変換装置

(57) 【要約】

光電変換セルの製造方法は、透明導電酸化物積層の上に硫化カドミウム層を堆積する工程と、前記硫化カドミウム層の上に亜鉛含有層を堆積する工程と、前記亜鉛含有層の上にテルル化カドミウムを堆積する工程を含む。

Figure 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明導電酸化物積層の上に硫化カドミウム層を堆積する工程と、  
前記硫化カドミウム層の上に亜鉛含有層を堆積する工程と、  
前記亜鉛含有層の上にテルル化カドミウム層を堆積する工程と、を有する、光電変換セルの製造方法。

**【請求項 2】**

硫化亜鉛カドミウムを形成する工程をさらに有し、前記形成する工程は 1 以上の層をアニーリングする工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

1 以上の前記堆積する工程は、約 400℃～約 800℃の範囲内の温度で行う、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

1 以上の前記堆積する工程は、約 500℃～約 700℃の範囲内の温度で行う、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

1 以上の前記堆積する工程は、約 550℃～約 650℃の範囲内の温度で行う、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

1 以上の前記堆積する工程は、約 550℃で行う、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

1 以上の前記堆積する工程は、約 600℃で行う、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 8】**

1 以上の前記堆積する工程は、蒸気を供給する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層をアニーリングする工程をさらに有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

テルル化カドミウム層をアニーリングする工程をさらに有する、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記アニーリングする工程は、前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層を約 400℃～約 800℃の範囲内の温度で加熱する工程を有する、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記アニーリングする工程は、前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層を約 500℃～約 700℃の範囲内の温度で加熱する工程を有する、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記アニーリングする工程は、前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層を約 550℃～約 650℃の範囲内の温度で加熱する工程を有する、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記アニーリングする工程は、前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層を約 550℃で加熱する工程を有する、請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記アニーリングする工程は、前記硫化カドミウム層および前記亜鉛含有層を約 650℃で加熱する工程を含む、請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 17】**

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛カドミウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 18】**

前記テルル化亜鉛カドミウムは、約 2 % ~ 約 10 % の亜鉛含量を有する、請求項 17 に記載の方法。

**【請求項 19】**

前記テルル化亜鉛カドミウムは約 4 % ~ 約 8 % の亜鉛含量を有する、請求項 18 に記載の方法。

**【請求項 20】**

前記テルル化亜鉛カドミウムは約 5 % ~ 約 6 % の亜鉛含量を有する、請求項 19 に記載の方法。

**【請求項 21】**

1 以上の前記堆積する工程は、前記硫化カドミウム層と前記テルル化亜鉛カドミウムとの間の変換反応を制御する、請求項 17 に記載の方法。

**【請求項 22】**

前記亜鉛含有層は硫化亜鉛を含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 23】**

前記亜鉛含有層は、テルル化亜鉛層の上にテルル化亜鉛カドミウム層を有する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 24】**

前記テルル化亜鉛カドミウム層は、前記テルル化亜鉛層の亜鉛濃度より小さい亜鉛濃度を有する、請求項 23 に記載の方法。

**【請求項 25】**

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 2 % ~ 約 10 % の亜鉛含量を有する、請求項 23 に記載の方法。

**【請求項 26】**

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 4 % ~ 約 8 % の亜鉛含量を有する、請求項 25 に記載の方法。

**【請求項 27】**

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 5 % ~ 約 6 % の範囲内の亜鉛含量を有する、請求項 26 に記載の方法。

**【請求項 28】**

1 以上の前記堆積する工程は、前記硫化カドミウム層と前記テルル化亜鉛カドミウム層との間の交換反応を制御する、請求項 23 に記載の方法。

**【請求項 29】**

前記透明導電酸化物積層は透明導電酸化物層の上にバッファ層を有し、

前記透明導電酸化物層は 1 以上のバリア層の上に位置する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 30】**

第 1 の基板の上に前記透明導電酸化物積層を堆積する工程をさらに有する、請求項 29 に記載の方法。

**【請求項 31】**

前記第 1 の基板はガラスを含む、請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 32】**

前記ガラスはソーダ石灰ガラスを含む、請求項 31 に記載の方法。

**【請求項 33】**

前記 1 以上のバリア層のそれぞれは、シリコン窒化物、アルミニウムをドーブしたシリコン窒化物、シリコン酸化物、アルミニウムをドーブしたシリコン酸化物、ボロンをドーブしたシリコン窒化物、リンをドーブしたシリコン窒化物、シリコン窒化酸化物、およびスズ酸化物からなるグループから選択した材料を含む、請求項 29 に記載の方法。

**【請求項 34】**

前記透明導電酸化物層はカドミウムおよびスズの層を含む、請求項 29 に記載の方法。

**【請求項 35】**

10

20

30

40

50

前記透明導電酸化物層はスズ酸化物を含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 36】

前記透明導電酸化物層は亜鉛酸化物を含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 37】

前記バッファ層は、亜鉛スズ酸化物、スズ酸化物、亜鉛酸化物、および亜鉛マグネシウム酸化物からなるグループから選択した材料を含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 38】

前記透明導電酸化物積層をアニールする工程をさらに有する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 39】

前記テルル化カドミウム層の上に裏面端子を堆積する工程をさらに有する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 40】

前記裏面端子の上に裏面支持体を堆積させる工程をさらに有する、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

硫化亜鉛カドミウム層と、

前記硫化亜鉛カドミウム層の上のテルル化カドミウム層と、を有し、

前記硫化亜鉛カドミウム層が向上した効率を有する、光電変換セル。

【請求項 42】

前記硫化亜鉛カドミウム層の結晶性が高い、請求項 41 に記載の光電変換セル。

【請求項 43】

前記硫化亜鉛カドミウム層の結晶はほぼアモルファスである、請求項 41 に記載の光電変換セル。

【請求項 44】

前記硫化亜鉛カドミウム層は亜鉛を約 20 % ~ 約 40 % 有する、請求項 41 に記載の光電変換セル。

【請求項 45】

前記硫化亜鉛カドミウム層と前記テルル化カドミウム層との間にテルル化亜鉛カドミウム層をさらに有する、請求項 41 に記載の光電変換セル。

【請求項 46】

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 2 % ~ 約 10 % の亜鉛含量を有する、請求項 45 に記載の光電変換セル。

【請求項 47】

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 4 % ~ 約 8 % の亜鉛含量を有する、請求項 46 に記載の光電変換セル。

【請求項 48】

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 5 % ~ 約 6 % の範囲内の亜鉛含量を有する、請求項 47 に記載の光電変換セル。

【請求項 49】

透明導電酸化物積層をさらに有し、前記硫化亜鉛カドミウム層は前記透明導電酸化物積層の上に位置する、請求項 41 に記載の光電変換セル。

【請求項 50】

第 1 の基板をさらに有し、

前記透明導電酸化物積層が前記第 1 基板の上に位置する、請求項 49 に記載の光電変換セル。

【請求項 51】

前記第 1 の基板はガラスを含む、請求項 50 に記載の光電変換セル。

【請求項 52】

前記ガラスはソーダ石灰ガラスを含む、請求項 51 に記載の光電変換セル。

10

20

30

40

50

## 【請求項 5 3】

前記透明導電酸化物積層は、透明導電酸化物層の上のバッファ層を有し、  
前記透明導電酸化物層は 1 以上のバリア層の上に位置する、請求項 4 9 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 5 4】

前記透明導電酸化物層はスズ酸カドミウムを含む、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 5 5】

前記透明導電酸化物層はスズ酸化物を含む、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 5 6】

前記透明導電酸化物層は亜鉛酸化物を含む、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

10

## 【請求項 5 7】

前記バッファ層は亜鉛スズ酸化物、スズ酸化物、亜鉛酸化物、および亜鉛マグネシウム酸化物からなるグループから選択した材料を含む、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 5 8】

前記 1 以上のバリア層のそれぞれは、シリコン窒化物、アルミニウムをドーブしたシリコン窒化物、シリコン酸化物、アルミニウムをドーブしたシリコン酸化物、ボロンをドーブしたシリコン窒化物、リンをドーブしたシリコン窒化物、シリコン窒化酸化物、およびスズ酸化物からなるグループから選択した材料を含む、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 5 9】

前記テルル化カドミウム層の上に裏面端子をさらに有する、請求項 5 3 に記載の光電変換セル。

20

## 【請求項 6 0】

前記裏面端子の上に裏面支持体をさらに有する、請求項 5 9 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 6 1】

硫化カドミウム層と、  
前記硫化カドミウム層の上の亜鉛含有層と、  
前記亜鉛含有層の上のテルル化カドミウム層と、を有する光電変換セル。

## 【請求項 6 2】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛を含む、請求項 6 1 に記載の光電変換セル。

30

## 【請求項 6 3】

前記亜鉛含有層は硫化亜鉛を含む、請求項 6 1 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 6 4】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛カドミウムを含む、請求項 6 1 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 6 5】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛層の上にテルル化亜鉛カドミウム層を有する、請求項 6 1 に記載の光電変換セル。

## 【請求項 6 6】

基板の上に透明導電酸化物積層をさらに有し、  
前記透明導電酸化物積層は、1 以上のバリア層の上の透明導電酸化物層と、前記透明導電酸化物層の上のバッファ層とを有し、  
前記硫化カドミウム層は前記透明導電酸化物積層の上に位置する、請求項 6 1 に記載の光電変換セル。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願は、2009 年 7 月 10 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 224, 658 号、および 2009 年 7 月 13 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 225, 013 号に対して、米国特許法 119 条 (e) に基づいて優先権の利益を主張し、その開示が参照により本明細書に組み込まれている。

50

## 【 0 0 0 2 】

本発明は、光電変換装置および亜鉛を含む半導体層に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

光電変換装置の製造中、半導体材料の各層を基板に設けて、1層を窓層として機能させ、第2の層を吸収層として機能させる。この窓層は太陽放射線を吸収層へと通過させ、そこで光力を電力に変換する。いくつかの光電変換装置は、電荷の導体でもある透明薄膜を用いることができる。

## 【 0 0 0 4 】

導電性薄膜は、スズ酸カドミウム酸化物などの透明導電酸化物を含む透明導電層を有してもよい。透明導電層は、光を半導体窓層から活性光吸収材料まで透過させることができ、オーミック接触の機能をして光吸収材料から光生成電荷キャリアを運び去ることもできる。裏面電極は半導体層の裏面上に形成することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 0 5 】

【 図 1 】 図 1 は、多層を有する光電変換装置の模式図である。

【 図 2 】 図 2 は、多層を有する光電変換装置の模式図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 6 】

光電変換セルは、基板に隣接した透明導電酸化物層と、複数の半導体材料の層を有する。半導体材料の層は、n型半導体窓層およびp型半導体吸収層を含む二重層を含む。n型窓層およびp型吸収層は、電界を作り出すために互いに接触するように位置してもよい。光子は、n型窓層と接触すると電子-正孔ペアを分離させて、電子をn側に送り、そして正孔をp側に送ることができる。電子は、外部電流経路を通じてp側に流れ戻ることができる。その得られた電子流により電流が流れ、電界から生じる電圧と組み合わせ、力が作り出される。このように、光エネルギーから電力に変換する。

## 【 0 0 0 7 】

光電変換セルは、従って、硫化カドミウム窓層およびテルル化カドミウム吸収層を有することができる。硫化亜鉛カドミウム層を組み込むことにより、バンドギャップエネルギーを拡張することや、硫化亜鉛カドミウムとテルル化カドミウムとの間のバンドオフセットを調整することができる。硫化亜鉛カドミウム層は、亜鉛含有層の堆積を含む、様々な技術により作製することができる。例えば、テルル化亜鉛カドミウム層を硫化カドミウム層の上に堆積させることで、亜鉛を硫化カドミウム中に拡散させることができ、これは例えば、堆積後のアニーリング工程により、または、気相蒸着法などにおける高温で層を堆積する工程による。同様に、硫化亜鉛層を硫化カドミウム層上に堆積させることにより、亜鉛を拡散させることができる。また、カドミウム、亜鉛および硫黄粉を混合した後に堆積させることもできる。この構造と一致する作製する装置は、開路電圧および短絡回路電流が増大することが示された。しかしながら、硫化カドミウム層とテルル化亜鉛カドミウム層との間の変換反応を、亜鉛含量の変化のみで制御することが望ましい。

## 【 0 0 0 8 】

硫化カドミウムの硫化亜鉛カドミウムへの反応の制御は、構造中の初期亜鉛分布を変化させることにより可能である。例えば、この反応は、純粋なテルル化亜鉛層を堆積させることにより促進させることができ、その後亜鉛の割合の低いテルル化亜鉛カドミウム層を有する層を堆積することにより維持させることができる。硫化カドミウムの硫化亜鉛カドミウムへの変換は、堆積中に行うことができ、アニールを必要としない。2つの層の組み合わせにより、全体の変換のよりよい制御ができる。好適な構造は、CdS / ZnTe / CdZnTe / CdTe、CdS / CdZnTe / CdTe、CdS / ZnTe / CdTe、CdS / ZnS / CdTeおよびこれらの誘導体または変形を含む。

## 【 0 0 0 9 】

テルル化亜鉛層の層厚みは、亜鉛を含有する他の層がない場合、または、硫化亜鉛カド

10

20

30

40

50

ミウム中の亜鉛が例えば20%～約40%など、所望の量よりも少ない場合、亜鉛を十分提供すれば、硫化カドミウム層を所望の程度変換して調整することができるが、5%～約10%の亜鉛含量のテルル化亜鉛カドミウム膜の堆積を続けて行う。結晶性は様々でよく、例えば、硫化亜鉛カドミウムはほぼアモルファス、または高結晶質でもよい。

#### 【0010】

一態様において、光電変換セルの製造方法は、透明導電酸化物積層の上に硫化カドミウム層を堆積する工程、前記硫化カドミウム層の上に亜鉛含有層を堆積する工程、前記亜鉛含有層の上にテルル化カドミウム層を堆積する工程を含んでもよい。

#### 【0011】

本発明の方法は、硫化亜鉛カドミウムを形成する工程を有してもよく、この形成は1層以上をアニーリングする工程を有する。1以上の堆積する工程は、約400℃～約800℃、約500℃～700℃または約550℃～約650℃の範囲の温度で行うことができる。1以上の堆積する工程は約550℃～約600℃で行うことができる。1以上の堆積する工程は、蒸気を供給する工程を有してもよい。本発明の方法は、硫化カドミウム層および亜鉛含有層をアニーリングする工程を有してもよい。本発明の方法は、テルル化カドミウム層をアニーリングする工程を有してもよい。このアニーリングする工程は、約400℃～約800℃、約500℃～約700℃または約550℃～約650℃の範囲内の温度で、硫化カドミウム層および亜鉛含有層を加熱する工程を有してもよい。アニーリングする工程は、硫化カドミウム層および亜鉛含有層を約550℃または約650℃で加熱する工程を有してもよい。亜鉛含有層はテルル化亜鉛またはテルル化亜鉛カドミウムを有してもよい。テルル化亜鉛カドミウムは約2%～約10%の亜鉛含量を有してもよい。テルル化亜鉛カドミウムは、約4%～約8%の範囲内の亜鉛含量を有してもよい。テルル化亜鉛カドミウムは、約5%～約6%の範囲内の亜鉛含量を有してもよい。1以上の堆積する工程は、硫化カドミウム層とテルル化亜鉛カドミウムとの間の変換反応を制御できる。亜鉛含有層は、硫化亜鉛を含んでもよい。亜鉛含有層は、テルル化亜鉛層の上にテルル化亜鉛カドミウム層を含んでもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、テルル化亜鉛層の亜鉛濃度よりも小さい亜鉛濃度を有してもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、約2%～約10%の亜鉛含量を有してもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、約4%～約8%の範囲内の亜鉛含量を有してもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、約5%～約6%の範囲内の亜鉛含量を有してもよい。1以上の堆積する工程は、硫化カドミウム層とテルル化亜鉛カドミウム層との間の変換反応を制御できる。透明導電酸化物積層は、透明導電酸化物層の上にバッファ層を含んでもよく、その際この透明導電酸化物層は、1以上のバリア層の上に位置する。

#### 【0012】

本発明の方法は、第1の基板の上に透明導電酸化物積層を堆積する工程を含んでもよい。第1の基板は、例えば、ソーダ石灰ガラスなどのガラス、を含んでもよい。1つ以上のバリア層の各々は、シリコン窒化物、アルミニウムをドーブしたシリコン窒化物、シリコン酸化物、アルミニウムをドーブしたシリコン酸化物、ボロンをドーブしたシリコン窒化物、リンをドーブしたシリコン窒化物、シリコン窒化酸化物、またはスズ酸化物を含んでもよい。透明導電酸化物層は、カドミウムおよびスズ、スズ酸化物、または酸化亜鉛の層を含んでもよい。バッファ層は亜鉛スズ酸化物、スズ酸化物、亜鉛酸化物または亜鉛マグネシウム酸化物を含んでもよい。本発明の方法は、透明導電酸化物積層をアニーリングする工程を有してもよい。本発明の方法は、テルル化カドミウム層の上に裏面端子を堆積する工程を有してもよい。本発明の方法は、裏面端子の上に裏面支持体を堆積する工程を有してもよい。

#### 【0013】

一態様において、光電変換セルは、硫化亜鉛カドミウム層と、この硫化亜鉛カドミウム層上のテルル化カドミウム層とを有してもよく、その場合硫化亜鉛カドミウム層は効率が高くなる。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

硫化亜鉛カドミウム層の結晶性は、高くてもよく、またはほぼアモルファスでもよい。硫化亜鉛カドミウム層は、亜鉛を約20%～約40%有してもよい。光電変換セルは、硫化亜鉛カドミウム層とテルル化カドミウム層との間にテルル化亜鉛カドミウム層を含んでもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、亜鉛を約2%～約10%含んでもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、亜鉛を約4%～約8%の範囲内で含んでもよい。テルル化亜鉛カドミウム層は、亜鉛を約5%～約6%含んでもよい。光電変換セルは、透明導電酸化物積層を有してもよく、その場合硫化亜鉛カドミウム層は透明導電酸化物積層の上に位置させる。光電変換セルは第1の基板を有してもよく、その場合透明導電酸化物積層は第1基板の上に位置する。第1基板は、例えば、ソーダ石灰ガラスなどのガラスを含んでもよい。

【0015】

10

透明導電酸化物積層は、透明導電酸化物層の上にバッファ層を有してもよく、その場合透明導電酸化物層は1以上のバリア層の上に位置させる。透明導電酸化物層は、スズ酸カドミウム、スズ酸化物または亜鉛酸化物を含んでもよい。バッファ層は、亜鉛スズ酸化物、スズ酸化物、亜鉛酸化物、または亜鉛マグネシウム酸化物を含んでもよい。1以上のバリア層のそれぞれは、シリコン窒化物、アルミニウムをドーブしたシリコン窒化物、シリコン酸化物、アルミニウムをドーブしたシリコン酸化物、ボロンをドーブしたシリコン窒化物、リンをドーブしたシリコン窒化物、シリコン窒化酸化物、またはスズ酸化物を含んでもよい。光電変換セルは、テルル化カドミウム層の上に裏面端子を有してもよく、この裏面端子の上に裏面支持体を有してもよい。

【0016】

20

一形態では、光電変換セルは、硫化カドミウム層と、硫化カドミウム層の上の亜鉛含有層と、亜鉛含有層の上のテルル化カドミウム層とを有する。

【0017】

亜鉛含有層は、テルル化亜鉛、硫化亜鉛、テルル化亜鉛カドミウム、または、テルル化亜鉛層の上のテルル化亜鉛カドミウムを有してもよい。光電変換セルは、基板の上に透明導電酸化物積層を有してもよく、その場合、透明導電酸化物積層は、1以上のバリア層の上の透明導電酸化物層と、透明導電酸化物層の上のバッファ層とを有し、硫化カドミウム層は透明導電酸化物積層の上に位置する。

【0018】

図1を参照して、光電変換セル100は、硫化カドミウム層110を有することができる。硫化カドミウム層110は、基板120の上に堆積することができる。基板120は、例えばソーダ石灰ガラスなどのガラスを含んでもよい。亜鉛含有層は硫化カドミウム層110の上に積層することができる。例えば、テルル化亜鉛層130は硫化カドミウム層110の上に堆積することができる。他の亜鉛含有層を硫化カドミウム層110の上に堆積してもよく、テルル化亜鉛カドミウムおよび硫化亜鉛を含む。テルル化亜鉛カドミウム層140は、テルル化亜鉛層130の上に堆積してもよい。各層は、例えば約380℃超えの高温で堆積すれば、亜鉛の拡散を促進させて硫化亜鉛カドミウムを形成することができる。例えば、各デバイス層は、約400℃または約420℃で堆積することができる。各層は、例えば約400℃～約800℃、約500～約700℃、または約550℃～約650℃を含む任意の好適な温度範囲で堆積することができる。例えば、各層は、約550℃で堆積することができる。テルル化亜鉛カドミウム層140は、いかなる割合の亜鉛でも形成できる。例えば、約0.1%の亜鉛は性能を向上させるはずである。 $Cd_{1-x}Zn_x$ で、 $x$ が約0.10～約0.12の範囲内である構造は、特に有益性が高いことがわかったが、約0～約0.30（すなわち亜鉛が0～約15%）の範囲内のいずれも許容範囲である。テルル化亜鉛カドミウム層における亜鉛の最適な割合は、堆積条件（すなわち温度プロファイル）に依存して変化する。テルル化カドミウム層150は、テルル化亜鉛カドミウム層140の上に堆積することができ、または、先に堆積した亜鉛含有層の上に直接堆積することができる。多層構造はテルル化カドミウム層150の堆積の前または後にアニールできる。アニーリングは、任意の好適な条件下で行うことができる。例えば、アニーリングは、例えば窒素ガスなどの、アニーリングの態様を制御するために選択し

30

40

50



たガスの存在下で行うことができる。アニーリングは、例えば、低真空中または約  $0.01 \text{ Pa}$  ( $10^{-4} \text{ Torr}$ ) の減圧下など、任意の好適な圧力下で行うことができる。アニーリングは、例えば約  $380^\circ\text{C}$  超えの、任意の好適な温度または温度範囲で行うこともできる。多層構造は約  $400^\circ\text{C}$  ~ 約  $800^\circ\text{C}$ 、約  $500^\circ\text{C}$  ~ 約  $700^\circ\text{C}$ 、または約  $550^\circ\text{C}$  ~ 約  $650^\circ\text{C}$  でアニールできる。この構造は、例えば、約  $10$  ~ 約  $25$  分、または、約  $15$  ~ 約  $20$  分などの、任意の好適な持続時間アニールすることもできる。

#### 【0019】

様々な堆積技術が上記の層の堆積に利用可能であり、それは例えば、低圧化学蒸着、大気圧化学蒸着、プラズマ化学蒸着、熱化学蒸着、DCまたはACスパッタリング、スピノン堆積、および噴霧熱分解を含む。例えば、硫化カドミウムおよび硫化亜鉛層はスパッタできる。テルル化亜鉛カドミウム、硫化カドミウム、テルル化カドミウムおよびテルル化亜鉛は、全て気相蒸着法を用いて堆積できる。

#### 【0020】

既述の各構造中の各層からの1以上の化学物質の拡散により、図2の光電変換セル200の製造ができる。例えば、テルル化亜鉛層130から亜鉛を硫化カドミウム層110中に拡散でき、硫化亜鉛カドミウムの構造が得られる。図1の堆積したテルル化亜鉛の厚みは、硫化カドミウムから硫化亜鉛カドミウムへの変換を制御することによって調整できる。図2を参照して、光電変換セル200は硫化亜鉛カドミウム層210を有してもよい。硫化亜鉛カドミウム層210は、任意の好適な亜鉛量を含んでもよい。ゼロ超えの任意の亜鉛の割合は、透過率およびバンドアライメントを増大させる有利性があると、試験で示された。亜鉛の割合を20% ~ 約40%の範囲内で有する組成物(すなわち、 $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$  ~  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  の範囲の組成物)は、特に高い効率を示した。硫化亜鉛カドミウム層210は、基板220の上に位置させてもよい。基板220は、例えばソーダ石灰ガラスなどのガラスを含んでもよい。テルル化カドミウム層230は硫化亜鉛カドミウム層110の上に配置してもよい。1つの変形では、作製する構造は、硫化亜鉛カドミウムとテルル化カドミウムとの間にテルル化亜鉛カドミウムを有してもよい。

#### 【0021】

各層は、必要に応じ各ステーションで別個の堆積ガス供給および真空堆積チャンバを有する製造ラインの、異なる堆積ステーションで堆積させることができる。基板は、堆積ステーションから堆積ステーションまで、所望の層の全てを堆積するまでローリングコンベヤで移動させることができる。最上層の最上部の上に最上基板層を配置させて、サンドウィッチ形状を形成して光電変換セルを完成させることができる。

#### 【0022】

例えば、米国特許第5,248,349号、米国特許第5,372,646号、米国特許第5,470,397号、米国特許第5,536,333号、米国特許第5,945,163号、米国特許第6,037,241号、および米国特許第6,444,043号に光電変換装置の製造における半導体層の堆積が記載されており、それぞれ、その開示が参照により本明細書に組み込まれている。堆積はソースから基板への蒸気の移動、または閉鎖系での固体の昇化を伴う。光電変換セルの製造装置は、例えばローラーを有するロールコンベヤーなどのコンベヤーを含んでもよい。他のタイプのコンベヤーも可能である。コンベヤーは、基板の露出表面上に各層の材料を堆積するための一連の1つ以上の堆積ステーションの中に、基板を移動させる。コンベヤーは、米国仮特許出願第11/692,667号に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれている。

#### 【0023】

堆積チャンバは、約  $380^\circ\text{C}$  ~ 約  $700^\circ\text{C}$  の処理温度に達するまで加熱でき、例えばその温度は約  $450^\circ\text{C}$  ~ 約  $550^\circ\text{C}$ 、約  $550^\circ\text{C}$  ~ 約  $650^\circ\text{C}$ 、約  $570^\circ\text{C}$  ~ 約  $600^\circ\text{C}$ 、約  $600^\circ\text{C}$  ~ 約  $640^\circ\text{C}$  または任意のその他の好適範囲で変動させることができる。堆積チャンバは、堆積蒸気供給部に接続した堆積分配器を有する。分配器を様々な層の堆積用の複数の蒸気供給部に接続させてもよく、または、それぞれ個別の蒸気分配器および供給部を有する複数および種々の堆積ステーションに基板を通り抜けさせてもよい。分配器は

10

20

30

40

50

、様々なノズル形状のスプレーノズルの形態をとることにより、蒸気供給の一樣分配を容易にしてもよい。

【0024】

窓層および吸収層は、例えばZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe、MnO、MnS、MnTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSbまたはこれらの混合物などの、例えばⅢ-Ⅴ族、ⅢⅢ-Ⅴ族またはⅤ族半導体などのパイナリ半導体を含んでもよい。窓層および吸収層の例は、CdTe層により被覆されたCdS層である。最上層は、半導体層を覆うことができる。最上層は例えば、アルミニウム、モリブデン、クロム、コバルト、ニッケル、チタン、タングステン、またはこれらの合金などの金属を含んでもよい。最上層は、金属酸化物もしくは金属窒化物またはこれらの合金を含んでもよい。

10

【0025】

上記のとおり、光電変換セルは、基板表面上の透明導電層と、第1半導体層と、半導体層を支持する基板と、半導体層と接触する金属層とを有してもよい。

【0026】

光電変換セルの最下層は、透明導電層でもよい。薄いキャッピング層は、最上部で、透明導電層を少なくとも部分的に被覆できる。次の堆積層は、第1の半導体層であり、これは窓層として機能でき、透明導電層およびキャッピング層を用いるためより薄くしてもよい。次の堆積層は、第2の半導体層であり、これは吸収層として機能する。ドーパントを有する層などの他の層を、必要に応じ製造過程を通して基板上に堆積または配置してもよい。

20

【0027】

最下層は、透明導電層とすることができ、例えば、スズ酸カドミウム酸化物、スズ酸化物、またはフッ素でドーパしたスズ酸化物などの透明導電酸化物でありうる。高温で透明導電酸化物層に直接半導体層を堆積すると、光電変換装置の性能および安定性に悪影響を及ぼす反応が生じうる。高い化学的安定性を有する材料のキャッピング層（例えば、シリコン二酸化物、ジアルミニウム三酸化物、チタン二酸化物、ジボロン三酸化物および他の同等のもの）を堆積させれば、装置の性能および安定性においてこれらの反応の影響を大幅に低減させうる。キャッピング層の厚みは、使用材料の高い抵抗率のため、最小限にすべきである。さもなければ、所望の電流に逆らう抵抗のブロックが生じうる。キャッピング層は、透明導電酸化物層の表面粗さを、その表面の凹凸を埋めることによって減少させることができ、このことは、窓層の堆積に役に立ち、また、窓層に薄い横断面を持たせることができる。減少した表面粗さは、窓層の均一性を向上させるのに役立つ。光電変換セル中にキャッピング層を含むことによる他の利点は、光学的透明度の向上、バンドギャップの一貫性の向上、接点でのよりよい電界強度の提供および開路電圧損失により測定するよりよい装置効率の提供がある。キャッピング層は、例えば米国特許公報第20050257824号明細書中に記載されており、参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。

30

40

【0028】

光電変換セルの最下層は、透明導電層でもよい。薄いキャッピング層は、最上部で、透明導電層を少なくとも部分的に被覆できる。次の堆積層は、第1の半導体層であり、これは窓層として機能でき、透明導電層およびキャッピング層を用いるためより薄くしてもよい。次の堆積層は、第2の半導体層であり、これは吸収層として機能する。ドーパントを有する層などの他の層を、必要に応じ製造過程を通して基板上に堆積または配置してもよい。

【0029】

第1半導体層は、第2半導体層の窓層として機能させることができる。第1半導体層は、第2半導体層よりも薄くできうる。薄くさせることで、第1半導体層は、より短波長の

50

入射光を第2半導体層へより多く貫通させることができる。

【0030】

第1半導体層は、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe、MnO、MnS、MnTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSbまたはこれらの混合物若しくは合金などの、II-VI族、III-V族半導体でもよい。それは、バイナリ半導体でもよく、例えば、CdSでもよい。第2半導体層は、第1半導体層の上に堆積してもよい。第1半導体層を窓層として機能させる場合、第2半導体は入射光の吸収層として機能させることができる。第1半導体層と同様に、第2半導体層も、例えば、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe、MnO、MnS、MnTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSbまたはこれらの混合物などの、例えばII-VI族、III-V族またはIV族半導体を含んでもよい。

10

【0031】

第2半導体層は、第1半導体層の上に堆積させることができる。キャッピング層は、透明導電層を第1半導体層から電氣的、化学的に分離するように機能し、性能および安定性に悪影響を与えうる高温で生じる反応を防ぐことができる。透明導電層は、基板上に堆積することができる。

20

【0032】

本明細書で記載の方法を用いて製造した光電変換装置/セルは、1つ以上の光電変換モジュールに組み込むことができる。モジュールは、様々なシステム中に組み入れられて電力を発生させる。例えば、光電変換セルは、光線を当てて、光電流を発生させることができる。光電流は、集められ、直流電流(DC)から交流電流(AC)に変換され、送電網に分配される。任意の好適波長の光はセルに照射されて、光電流を発生し、例えば、400nmを超え、または700nm未満(例えば紫外光)などを含む。1つの光電変換セルから生じる光電流は、他の光電変換セルから生じる光電流と混ざる。例えば、光電変換セルは、光電変換アレイ中の1つ以上の光電変換モジュールの一部であり、光電変換アレイからその総電量は利用でき、分配することができる。

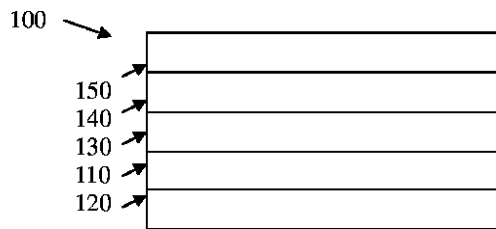
30

【0033】

上述の実施形態は図および例により表す。上述の例はいくらかの事項を変更しても、それでも請求項の範囲内のままであることを理解されたい。本発明は上記の好適実施形態に関して記載したが、他の実施形態も請求項の範囲内であることを理解されたい。

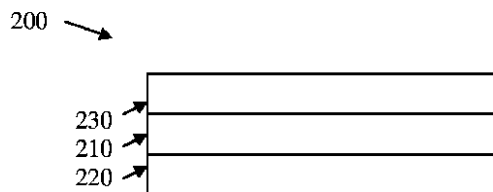
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 】

Figure 2



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成24年3月15日(2012.3.15)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

硫化亜鉛カドミウム層と、

前記硫化亜鉛カドミウム層の上のテルル化カドミウム層と、を有し、

前記硫化亜鉛カドミウム層が向上した効率を有する、光電変換セル。

【 請求項 2 】

前記硫化亜鉛カドミウム層は亜鉛を約 20 ～ 約 40 % 有する、請求項 1 に記載の光電変換セル。

【 請求項 3 】

前記硫化亜鉛カドミウム層と前記テルル化カドミウム層との間にテルル化亜鉛カドミウム層をさらに有する、請求項 1 に記載の光電変換セル。

【 請求項 4 】

前記テルル化亜鉛カドミウム層は約 2 % ～ 約 10 % の亜鉛含量を有する、請求項 3 に記載の光電変換セル。

【 請求項 5 】

透明導電酸化物の上のバッファ層を有する透明導電酸化物積層をさらに有し、前記透明導電酸化物層は 1 以上のバリア層の上に位置し、前記硫化亜鉛カドミウム層は前記透明導電酸化物積層の上に位置する、請求項 1 ～ 4 の

いずれか 1 項に記載の光電変換セル。

【請求項 6】

前記透明導電酸化物層はスズ酸カドミウムを含む、請求項5に記載の光電変換セル。

【請求項 7】

前記透明導電酸化物層はスズ酸化物を含む、請求項5に記載の光電変換セル。

【請求項 8】

前記透明導電酸化物層は亜鉛酸化物を含む、請求項5に記載の光電変換セル。

【請求項 9】

硫化カドミウム層と、

前記硫化カドミウム層の上の亜鉛含有層と、

前記亜鉛含有層の上のテルル化カドミウム層と、を有する光電変換セル。

【請求項 10】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛を含む、請求項9に記載の光電変換セル。

【請求項 11】

前記亜鉛含有層は硫化亜鉛を含む、請求項9に記載の光電変換セル。

【請求項 12】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛カドミウムを含む、請求項9に記載の光電変換セル。

【請求項 13】

前記亜鉛含有層はテルル化亜鉛層の上にテルル化亜鉛カドミウム層を有する、請求項9に記載の光電変換セル。

【請求項 14】

基板の上に透明導電酸化物積層をさらに有し、

前記透明導電酸化物積層は、1 以上のバリア層の上の透明導電酸化物層と、前記透明導電酸化物層の上のバッファ層とを有し、

前記硫化カドミウム層は前記透明導電酸化物積層の上に位置する、請求項9 ~ 13のいずれか 1 項に記載の光電変換セル。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 10/41500

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(8) - H01L 31/18; H01L 31/06 (2010.01)<br>USPC - 136/249; 205/62; 205/923; 427/255.32<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
|--|---|--|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC(8) - H01L 31/18; H01L 31/06 (2010.01)<br>USPC - 136/249; 205/62; 205/923; 427/255.32<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>IPC(8) - H01L 31/18; H01L 31/06 (2010.01)<br>USPC - 136/249; 205/62; 205/923; 427/255.32 (keyword delimited)<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>PubWEST (PGPB, USPT, USOC, EPAB, JPAB); Google, Google Patent<br>Search terms used:   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| Y  | US 2008/0308148 A1 (Laidholm et al.), 18 December 2008 (18.12.2008), Para [0007], [0011], [0038], [0043]-[0055], [0076], [0089]   | 1-66   |
| Y  | Wu et al., "Advances in CdTe R&D at NREL," NREL/CP-520-38954, Conference Paper, November 2005 (11.2005), pp 1   | 1-66   |
| Y  | Oladeji et al., "Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application." Thin Solid Films 474 (2005) 777-83, available online 13 December 2004 (13.12.2004), pp 78-80 | 2, 9-15  |
| Y  | Dhere et al., "Investigation of CdZnTe for Thin-Film Tandem Solar Cell Applications." NREL/CP-520-33965, Conference Paper, April 2003 (04.2003), pp 1-6   | 16-21, 23-28, 44-48, 62, 64, 65  |
| Y  | Shafarman et al., "Development of Wide Bandgap Cell for Thin Film Tandem Solar Cells." NREL/SR-520-42388, Subcontract Report, August 2008 (08.2008), pp 2, 27, 31                               | 21, 28-40, 52, 53-60, 66   |
| Y  | US 2008/0302418 A1 (Buller et al.) 11 December 2008 (11.12.2008), Para [0354]   | 42, 43   |
| Y  | US 4,345,107 A (Fulop et al.), 17 August 1982 (17.08.1982), Col 4   | 10   |
| Y  | US 5,972,732 A (Gee et al.), 26 October 1999 (26.10.1999), Col 3  | 39, 40, 59, 60   |
| Y  | Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors." MRS Bulletin, 20 September 2000 (20.09.2000), pp 52   | 54   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>29 August 2010 (29.08.2010)   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>07 SEP 2010</b>                   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-3201  |   | Authorized officer:<br>Lee W. Young<br>PCT Helpdesk: 571-272-4300<br>PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.  
PCT/US 10/41500

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y   |  |                       |
| Y   |  |                       |
| Y   |  |                       |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 リック シー パウエル

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 8 アナーバー ボルダー ポンド ドライブ 4 4 9 7

(72)発明者 マーカス グレックラー

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 3 5 5 1 ペリーズバーグ ベースウッド ドライブ 2 6 6 5  
2

(72)発明者 ベンヤミン ブラー

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 3 5 6 0 シルヴァニア ノース ストーン ミル ロード 8  
7 3 3

(72)発明者 シャオ ルイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 3 5 6 0 シルヴァニア ストーンブルック ブールバード  
9 0 4 8

Fターム(参考) 5F151 AA09 CB24 DA03 FA02 FA03 FA06 FA08 FA13 FA15 FA18  
GA03 GA06