

(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2014-502039

(P2014-502039A)

(43) 公表日 平成26年1月23日 (2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 31/06 (2012.01)	H01L 31/04 E	4K029
H01L 21/363 (2006.01)	H01L 21/363	5F103
C23C 14/58 (2006.01)	C23C 14/58 A	5F151
C23C 14/06 (2006.01)	C23C 14/06 L	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-535365 (P2013-535365)	(71) 出願人	390009531
(86) (22) 出願日	平成23年10月19日 (2011.10.19)		インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月1日 (2013.4.1)		INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/068254		アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
(87) 国際公開番号	W02012/055737		
(87) 国際公開日	平成24年5月3日 (2012.5.3)	(74) 代理人	100108501
(31) 優先権主張番号	12/911, 833		弁理士 上野 剛史
(32) 優先日	平成22年10月26日 (2010.10.26)	(74) 代理人	100112690
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 太佐 種一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池用のケステライト層の製造方法

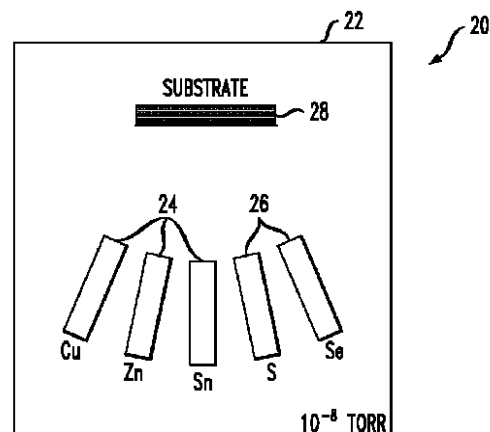
(57) 【要約】

【課題】薄膜太陽電池用のケステライト層の製造方法を提供する。

【解決手段】ケステライト膜を基板上に真空付着し、アニールする。付着は、組成をうまく制御し、金属を効率的に使用するため低温で行う。アニーリングは、短時間に高温で行う。付着プロセスの一部として、高真空環境で熱蒸着、E ビーム蒸着またはスパッタリングを利用してもよい。

【選択図】 図 1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を用意するステップ；

前記基板を高真空環境に置くステップ；

熱蒸発により前記基板の表面に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも 1 つを、前記基板上に付着される前記材料の著しい再蒸発が生じないように前記基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら付着させ、それにより太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、および

前記付着ステップ中に維持される温度より十分に高い第 2 の温度で基板上に前記付着された吸収層をアニールするステップ

を含む方法。

【請求項 2】

付着中の前記温度の範囲は 100 ~ 200 であり、前記第 2 の温度は 500 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板は硫黄の存在下でアニールされる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記銅、亜鉛およびスズは放出セルから付着される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記硫黄もしくはセレンまたはその両方はクラッキングセルから付着される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記銅、亜鉛、スズおよび硫黄もしくはセレンまたはその両方は前記基板上に同時に付着される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基板はモリブデン・コーティングを含む表面を有するガラスを含み、前記吸収層は前記モリブデン・コーティング上に付着される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸収層上にエミッタ層を形成するステップ、および

前記エミッタ層上に窓層を付着させるステップ

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の 1 つまたは複数を熱蒸発の前に非元素形態で供給するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方は約 3 ~ 5 nm / 分の速度で付着される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

実質的な平面を有する基板を用意するステップ；

前記基板の前記実質的な平面上に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方を、前記基板上に付着される前記材料の著しい再蒸発が生じないように前記基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら真空付着させ、それにより太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ；

前記基板上に前記真空付着される吸収層を 300 を超える温度でアニールするステップ；

前記吸収層上にエミッタ層を形成するステップ、および

前記エミッタ層の上に窓層を形成するステップ

を含む方法。

【請求項 12】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の少なくとも 1 つは前

10

20

30

40

50

記平面上に元素形態で真空付着される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記銅、亜鉛、スズ、ならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方を前記基板の前記平面上に真空付着させる間に、前記銅、亜鉛、スズ、ならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の各流束を制御するステップをさらに含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記基板の前記平面はモリブデンを含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方が前記平面上に真空付着されるとき、前記基板は $100 \sim 200$ に維持される、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 6】

前記硫黄はクラッキングセルから前記基板の前記平面上に付着され、前記銅、亜鉛およびスズは放出セルから前記平面上に同時に真空付着される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記基板はガラスを含み、前記基板の前記平面はモリブデンを含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記硫黄、銅、亜鉛およびスズは $10^{-6} \sim 10^{-8}$ トルに維持された真空中で $3 \sim 5$ nm / 分の速度で真空付着される、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記エミッタ層は CdS を含み、溶液成長法により形成され、前記窓層は i - ZnO および Al - ZnO を含み、スパッタリングにより形成される、請求項 1 6 に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

実質的な平面を有する基板を用意するステップ；

前記基板の温度を $100 \sim 200$ に維持するステップ；

前記基板の前記平面上に Cu、Zn、Sn ならびに S および Se の少なくとも一方を真空付着させ、それにより前記平面上に太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、および

前記基板上に真空付着される前記吸収層を $300 \sim 600$ の温度でアニールするステップ

30

を含む方法。

【請求項 2 1】

前記平面はモリブデンを含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記吸収層を 500 より高い温度で $5 \sim 20$ 分間アニールするステップを含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記吸収層上にエミッタ層を形成し、前記エミッタ層の上に窓層を形成するステップを含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記吸収層を構成する前記元素は $10^{-6} \sim 10^{-8}$ トルに維持された真空中で蒸着により付着される、請求項 2 0 に記載の方法。

40

【請求項 2 5】

前記吸収層を構成する前記元素の少なくとも 1 つはスパッタリングにより付着される、請求項 2 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は物質科学に関し、より詳細にはケステライト薄膜の製造技術および同種のものに関する。

50

【背景技術】

【0002】

現在、薄膜太陽電池用に開発された主要な材料に、 $\text{Cu}_2\text{InGa}(\text{S}, \text{Se})_4$ または CIGS とも呼ばれる銅インジウムガリウム(ジ)セレン化物と、テルル化カドミウム(CdTe)とがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

CIGS 材料については、インジウムおよびガリウムの価格が高い。フラット・パネル・ディスプレイに使用される酸化インジウムスズ(ITO)に対する最近の需要の増大に伴い、インジウムの価格の上昇が続いている。 CdTe については、カドミウムが有毒であり、テルルは非常に希少である。 CIGS 材料に使用されるガリウムおよびインジウムの代わりに比較的豊富な銅および亜鉛が使用されるため、銅、亜鉛、スズおよび硫黄もしくはセレンまたはその全部を含む吸収材料が、より経済的な代替材料になる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の原理は、基板上に吸収層を形成する技術、たとえば、太陽電池用途のため $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$ (x は 0 から 4 の値をとる) 薄膜(「 CZTSSe 」)を基板に付着(deposit)させる技術を提供する。一態様では、例示的な方法は、基板を用意するステップ、基板を高真空環境に置くステップ、熱蒸発(蒸着)により基板の表面に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも 1 つを、基板上に付着される材料の著しい再蒸発が生じないように基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら付着させ、それにより太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、および付着ステップ中に維持される温度より十分に高い第 2 の温度で基板上に付着される吸収層をアニールするステップを含む。

【0005】

さらなる態様では、例示的な方法は、実質的な平面を有する基板を用意するステップ、基板の実質的な平面上に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも 1 つを、基板上に付着される材料の著しい再蒸発が生じないように基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら真空付着させ、それにより太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、基板上に付着される吸収層を 300 を超える温度でアニールするステップ、吸収層上にエミッタ層を形成するステップ、およびエミッタ層の上に窓層を形成するステップを含む。

【0006】

本発明のさらなる態様では、例示的な方法は、実質的な平面を有する基板を用意するステップ；基板の温度を 100 ~ 200 に維持するステップ；基板の実質的な平面上に Cu 、 Zn 、 Sn ならびに S および Se の少なくとも 1 つを真空付着させ、それにより実質的な平面上に太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、および基板上に真空付着される吸収層を 300 ~ 600 の温度でアニールするステップを含む。

【0007】

本明細書で使用する場合、動作「を促進すること(facilitating)」は、動作を行うこと、動作を容易にすること、動作を行うことを助けること、または動作を行わせることを含む。したがって、限定としてではなく例として、1つのプロセッサ上で実行される命令は、1つの製造または検査装置により行われる動作を促進するものもあるし、リモート・プロセッサ上で実行される命令は、動作を実行させる、または動作の実行を助ける適切なデータまたはコマンドを送ることにより動作を促進するものもある。誤解がないようにしておく、動作主が動作を行わずに動作を促進するとは、そのような場合であっても、ある実体または実体の組み合わせにより動作が行われることをいう。

【0008】

本発明の一実施形態または複数の実施形態またはその構成要素(たとえば、付着プロセ

10

20

30

40

50

ス、アニール・プロセス、または関連する製造プロセスもしくは検査プロセスのコンピュータ制御)は、指示された方法のステップを行うためのコンピュータで使用可能なプログラムコードを含むコンピュータ読み取り可能な記憶媒体を含むコンピュータ製品の形態で実行してもよい。さらに、本発明の一実施形態または複数の実施形態またはその構成要素は、メモリと、メモリに結合され、例示的な方法のステップを行うように動作する少なくとも1つのプロセッサとを含むシステム(または機器)の形態で実行してもよい。なおさらに、別の態様では、本発明の一実施形態または複数の実施形態またはその構成要素は、本明細書に記載の方法のステップの1つまたは複数を実行するための手段の形態で実行してもよい。手段は、(i)ハードウェア・モジュール(単数または複数)、(ii)ソフトウェア・モジュール(単数または複数)、または(iii)ハードウェア・モジュールとソフトウェア・モジュールとの組み合わせを含んでもよい。(i)~(iii)のいずれかは、本明細書に記載された特定の技術を実行し、ソフトウェア・モジュールは、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体(または複数のそうした媒体)に保存される。

10

【0009】

本発明の技術は、実質的に有益な技術的效果を提供する。たとえば、一実施形態または複数の実施形態は、

- ・ 正確な組成を実現するため真空付着中に各元素の流束(flux)を個別に制御することができる；
- ・ 付着中に基板を加熱することができる；
- ・ ケステライト材料を構成する全元素を同時に付着させることができる；
- ・ 利用する方法は環境上安全である

20

という利点の1つ以上を提供することができる。

【0010】

次に単に例示に過ぎないが、添付図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】吸収層を熱蒸発により付着させるシステムの模式図である。

【図2】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図3】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図4】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

30

【図5】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図6】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図7】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図8】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図9】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図10】例示的なプロセスの流れにおいて連続するステップの1つを示す。

【図11】例示的なプロセスの流れに従い製造された太陽電池装置を示す。

【図12】本発明により製造された太陽電池の電圧電流特性を示す。

【図13】本発明により製造された太陽電池の量子効率スペクトルを示す。

【図14】本発明の1つまたは複数の態様もしくは構成要素またはその両方を実行するのに有用であり得るコンピュータ・システムを示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

ケステライトは、 $Cu_2ZnSnS_{4-x}Se_x$ または CZTSSe と呼ばれ、使用される元素がすべて安価で地球上に豊富に存在するため、低コストの再生可能な太陽電池として有望である。比較的高価な元素インジウムおよびガリウムを必要とする CIGS 吸収層と異なり、亜鉛およびスズは手頃な価格で入手しやすいため、ケステライト膜は、熱蒸発(蒸着)、溶液法、電気メッキ、スパッタリングおよび同種のものなど様々な技術により付着される。溶液法は、爆発性で有毒でもあるヒドラジンを必要とする場合がある。スパッタリング技術および電気メッキは典型的には、Cu/Zn/Sn合金の付着を行い

50

、その後 H_2S または S で 2 時間超アニールする。

【0013】

大部分の製造工程では、ケステライト吸収層に大きな結晶粒を成長させるため高温アニーリング (> 500) を必要とする。高温アニーリングに一般に使用される方法としては、 H_2S ガスを流しながら炉内でアニールする方法、および十分な S 蒸気圧の封管内でアニールする方法がある。これらの方法は、温度均一性、高温での Sn 、 S もしくは Se またはそれら全ての消失、表面の平滑性、および結晶粒の大きさの制御のうち 1 つ以上が問題になることがある。さらに、これらの方法は典型的には、たとえば 1 ~ 3 時間のアニーリング温度でのアニール・プロセスに長時間を必要とし、さらに 1 ~ 3 時間の冷却時間も要する。高温アニーリングに代わるもう 1 つのアプローチは、高い基板温度 (> 400) で材料を付着するものである。この方法は長時間のアニーリングを必要としないが、 Sn/Zn の消失が著しく、材料を十分に使用できない。本発明の実施形態は、ホットプレートを用いて 5 ~ 20 分の時間アニールするだけでよい。密封された H_2S チャンバは必要ない。

【0014】

熱蒸発は、一般に、固体ソースを加熱して、高真空条件下で加熱した基板に移動する原子または原子の集合体を発生させることを含む技術である。原子は、基板表面に拡散し、そこに膜を形成する。熱蒸発を行うシステムは通常、基板ヒータ上に集中する放出セルを含む。放出セルは、膜の形成に利用される構成元素を含む。薄膜形成の均一性を高めるため、基板を回転させるための機構を設けてもよい。熱蒸発付着 (蒸着) 法を用いたシステムは、当業者に公知である。図 1 に、熱蒸発によりケステライトの元素を付着させるためのシステム 20 の模式図を示す。本出願において、ケステライトという用語は、銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも 1 つの組み合わせという意味で使用される。ケステライトは、硫黄を含み、セレンを含まないケステライト、セレンを含み、硫黄を含まないケステライト、または硫黄およびセレンの両方を含むケステライトを含んでもよい。したがって $CZTS$ という用語は、硫黄を含むが、セレンを含まないケステライトを示すために使用されるものとし、 $CZTSe$ は、セレンを有するが、硫黄を有さないケステライトを示すのに使用される。硫黄およびセレンの両方を含むケステライトは、 $CZTSSe$ として示すものとする。本発明の原理は、太陽電池用途に使用可能な $CZTS$ 吸収層、 $CZTSe$ 吸収層および $CZTSSe$ 吸収層の形成に適用することができる。システム 20 は、高真空を維持することができる真空チャンバ 22 を含む。下記の例示的なプロセスでは、チャンバを 10^{-8} トルに維持する。 10^{-6} トル ~ 10^{-8} トルの範囲が好ましいが、他の真空範囲が許容可能な結果を与える場合もある。放出セル 24 は、銅、亜鉛およびスズに対して設ける。クラッキングセル 26 は、硫黄およびセレンに対して設ける。基板 28 上に形成される吸収層からセレンを除く場合、必要とされるクラッキングセルは 1 つのみである。図には示していないけれども、基板 28 を回転させる装置を利用することが好ましい。

【0015】

図 2 ~ 10 は、本発明の原理を用いて光起電装置を作製する際に使用される好ましい方法の例示的な処理ステップを示す。例示的な方法の基板 28 は、スパッタリングによりモリブデンで被覆された、厚さ 1 ~ 3 mm を有するソーダ石灰ガラス (SLG) 30 を含む。モリブデン層 32 は、この例では厚さ約 600 nm ~ 1 μ m を有し、図 3 に示すように実質的に平面の基板表面を形成する。基板 28 は真空チャンバ 22 に配置し、 $100 \sim 200$ まで加熱する。例示的なプロセスでは、基板温度を 200 未満、好ましくは 110 で維持し、 $10 \sim 20$ rpm で回転させた。

【0016】

銅、亜鉛およびスズは好ましくは高真空環境中で放出セル 24 から熱蒸発によりモリブデン・コーティング上に付着させるが、代わりに利用してもよい他の真空付着方法にスパッタリング・プロセスおよび E ビーム蒸発がある。熱蒸発を行うには、放出セルの代わりに標準的なるつぼを利用してもよいことが理解されよう。例示的なプロセスでは、各元素

10

20

30

40

50

を 3 ~ 5 nm / 分の速度で付着させる。銅、亜鉛およびスズの付着速度をセル温度により制御し、それによりこれらの元素の化学量論的に正確な量が確保される。低い基板温度により再蒸発が抑制されるため、再蒸発により付着された材料の著しい消失はなく、それにより化学量論的な膜が生成しやすくなる。

【 0 0 1 7 】

硫黄およびセレンを C Z T S S e 吸収層 3 4 の形成に使用すると仮定すると、クラッキングセル 2 6 のバルク部 (図示せず) に 2 つの元素を格納し、加熱する。S / S e 流束を制御するには、ニードル弁 (図示せず) を利用する。クラッキングセルの各クラッキング部は、たとえば、S₈ を S₄ または S₂ に、あるいは S e₄ を S e₂ に分解することができる。C Z T S S e 吸収層を構成するすべての元素を共蒸発させ、上記の速度で同時に付着させると、図 4 に示す構造が得られる。銅、亜鉛およびスズの共蒸発は、得られた吸収層の正確な組成のために制御される。上記で論じたように、基板が比較的低温であることによりこれらの元素、特にスズおよび亜鉛の蒸発による消失を抑制し、その結果化学量論を制御しやすくなる。3 0 0 以上の高い基板温度を必要とするプロセスにおいて、これらの元素の蒸発消失を正確に埋め合わせることは難しい。硫黄もしくはセレンまたはその両方のレベルの正確な制御はさほど重要でないと考えられ、硫黄もしくはセレンまたはその両方を、吸収層の目標の化学量論的組成を超える量で供給してもよい。例示的なプロセスで形成される C Z T S S e 吸収層の厚さは 6 5 0 ~ 3 0 0 0 nm である。当業者であれば、吸収層の構成元素の付着は付着される材料の元素形態を用いて達成しても、または以下に限定されるものではないが、Z n S、Z n S e、C u S、S n S および S n S e など他の形態を用いて達成してもよいことを理解するであろう。上述の真空付着プロセスは、平滑な表面、顕著なスズの消失のない優れた組成制御を与えるもので、安全かつ清浄なプロセスである。したがって上述の真空付着プロセスは好ましい。1 つまたは複数の元素は、こうした高真空環境および低い基板温度で熱蒸発ではなくスパッタリングまたは E ビーム蒸発により付着してもよい。

【 0 0 1 8 】

次に図 5 では、今や付着された C Z T S S e 層 3 4 を含む基板をホットプレート上で 3 0 分未満 3 0 0 ~ 6 0 0 に加熱する高速アニーリング・プロセスに付す。好ましくは基板を 5 0 0 を超える温度、好ましくは 5 0 0 ~ 5 5 0 で約 5 ~ 2 0 分間加熱する。例示的なプロセスでは、5 4 0 で 5 分間基板を加熱する。高速熱アニーリングは、窒素またはアルゴンなどの不活性ガス環境であってもよい。アニーリング中に S 蒸気または S e 蒸気が生じる場合がある。あるいは、アニール・プロセス中に H₂ S 蒸気または H₂ S e 蒸気が生じる場合がある。こうした高温アニーリング中の付着された材料の消失は著しいものではなく、これはほぼ間違いなく、付着プロセス中に材料が小さな結晶粒になることによることが明らかになっている。真空付着中の低い基板温度と、その後の実質的に高い温度での高速アニーリングとの組み合わせにより、材料消失の防止、優れた組成制御、および高速の処理が行いやすくなる。アニーリングに使用する温度は、基板の融点を超えてはならない。様々な融点を有する、ソーダ石灰ガラス以外の基板を利用してもよい。

【 0 0 1 9 】

アニールした後、C d S または他の材料の溶液成長法によるエミッタ層 3 6 の成長 (6 0 ~ 7 0 nm 厚) (図 6 を参照) ; i - Z n O の薄層 3 8 の付着 (8 0 ~ 1 0 0 nm) (図 7) ; スパッタリングによる A l - Z n O または I T O (酸化インジウムスズ) 層などの透明導電性酸化物 (T C O) 層 4 0 の付着 (図 8 を参照) ; シャドー・マスクを用いた蒸発による上面の金属接点または電極 4 2 (たとえば N i / A l) の形成 ; および機械的 / レーザ・スクライビングによる光起電装置の分離 (図 1 0) を含む追加の製造ステップを用いて太陽電池装置を作製することができる。機械的スクライビングは、ステンレス鋼など様々な金属刃で行ってもよい。C Z T S S e は軟質材料であり、M o 基板を破損せずに容易に物理的に除去することができる。レーザ・スクライビングの場合、レーザ光子エネルギーを C Z T S S e 膜のバンド・ギャップ・エネルギーより高くすべきである。たとえば、波長 5 3 2 nm の緑色レーザは、C Z T S S e 膜をけがき加工するのに適した選択であ

10

20

30

40

50

る。レーザ出力の典型的な動作範囲は、 $0.05 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ である。実際に使用する出力は、レーザ波長およびレーザのパルス幅によって異なる。

【0020】

図11は、例示的なプロセスによって製造することができる光起電装置の断面図である。図は、走査型電子顕微鏡により撮影した画像に示された層、および画像に示された層と上述の様々な層との対応関係を示す。

【0021】

次に非限定的な実験結果について考察する。図12には、暗所および疑似太陽光照射下でのCZTS太陽電池のI-V（電流電圧）特性を示す。図13は、外部および内部量子効率スペクトルを示す。

【0022】

これまでの考察からして、一般的に言えば、例示的な方法は、低温真空付着と高速高温アニーリングとを組み合わせることで基板上に太陽電池用途に使用可能なケステライト吸収層を形成するステップを含むことが理解されよう。好ましい実施形態では、低温付着を高真空環境でスパッタリングもしくは熱蒸発もしくはEビーム蒸発またはその全部または組み合わせた方法により達成する。熱蒸発は、構成金属の組成制御および効率的利用に好ましい技術である。高温アニーリングは、吸収層を高速、好ましくは30分、一層好ましくは20分以下でアニールするようにホットプレートまたは他の加熱プロセスを用いて達成すればよい。こうしたアニーリングは、特殊な炉および H_2S を用いずに達成することができる。1つまたはそれ以上の実施形態では、加熱は、ホットプレートとの接触により熱を基板28に直接加えるステップを含んでもよい（図示せず）。こうした場合、熱は、基板28を介した伝導によりケステライト膜層34に間接的に加えられる。

【0023】

なおさらに、これまでの考察から、一般的に言えば、例示的な方法（たとえば、太陽電池を製造する方法）は、基板を用意するステップ、基板を高真空環境に置くステップ、基板を第1の温度で加熱するステップ、熱蒸発、Eビーム蒸発もしくはスパッタリングまたはその全部により銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも1つを、加熱した基板の表面に付着させて太陽電池用途に好適な吸収層を形成するステップ、および第1の温度より十分に高い第2の温度で基板をアニールするステップを含むことが理解されよう。より詳細には、第1の温度は $100 \sim 200$ であるため、再蒸発による消失が著しくなく、したがって高速アニーリングを促進するため第2の温度が 300 以上であっても問題にならない。

【0024】

追加ステップとしては、アニールした後にエミッタ層を成長させるステップ、エミッタ層上に透明導電性酸化物層を付着させるステップ、透明導電性酸化物層上面の金属接点を付着させるステップ、およびデバイスを分離し複数の太陽電池を得るステップが挙げられる。

【0025】

たとえば、太陽電池および同種のものの製品の製造には、上記のような1つまたは複数の方法、技術もしくはプロセスまたはその全部を使用してもよい。

【0026】

例示的なシステムおよび製品の詳細

当業者であれば理解するように、本発明の態様（たとえば、付着プロセス、アニーリング・プロセス、製造プロセスまたは検査プロセスを制御する態様）は、システム、方法またはコンピュータ・プログラム製品として実施してもよい。したがって、本発明のある部分は、完全なハードウェア実施形態、完全なソフトウェア実施形態（ファームウェア、常駐ソフトウェア、マイクロコード等を含む）、または本明細書に一般に「回路」、「モジュール」または「システム」という場合がある、ソフトウェア態様とハードウェア態様とを組み合わせたすべての実施形態の形をとってもよい。さらに、本発明の態様は、実施されるコンピュータ読み取り可能なプログラムコードを含む1つまたは複数のコンピュータ

10

20

30

40

50

読み取り可能な媒体に実装されたコンピュータ・プログラム製品の形をとってもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明またはその構成要素の一部の一実施形態または複数の実施形態は、メモリと、メモリに結合され、例示的な方法のステップを行う、あるいは例示的な方法のステップを行いやすくするように動作する少なくとも1つのプロセッサとを含む機器の形態で実行してもよい。

【 0 0 2 8 】

一実施形態または複数の実施形態は、汎用コンピュータまたはワークステーション上で起動するソフトウェアを利用してもよい。図14を参照すれば、こうした実行には、たとえば、プロセッサ1402、メモリ1404、およびたとえば、ディスプレイ1406およびキーボード1408により形成される入出力インターフェースを利用してもよい。本明細書で使用する場合、「プロセッサ」という用語は、たとえば、CPU（中央処理装置）もしくは処理回路の他の形態またはその両方を含む装置など任意の処理装置を含むことを意図している。さらに、「プロセッサ」という用語は、2つ以上のプロセッサを個々にいう場合がある。「メモリ」という用語は、プロセッサまたはCPUに関連付けられたメモリ、たとえば、RAM（ランダム・アクセス・メモリ）、ROM（読み出し専用メモリ）、固定記憶装置（たとえば、ハード・ドライブ）、リムーバブル記憶装置（たとえば、ディスクett）、フラッシュメモリおよび同種のものを含むことを意図している。さらに、本明細書で使用する場合、「入出力インターフェース」という語句は、たとえば、データを処理ユニットに入力するための1つまたは複数の機械（たとえば、マウス）、および処理ユニットに関連付けられた結果を提供するための1つまたは複数の機械（たとえば、プリンタ）を含むことを意図している。プロセッサ1402、メモリ1404、ならびにディスプレイ1406およびキーボード1408などの入出力インターフェースは、たとえば、データ処理ユニット1412の一部としてバス1410により相互接続してもよい。たとえば、バス1410による好適な相互接続は、コンピュータ・ネットワークのインターフェースとなり得るネットワークカードなどのネットワーク・インターフェース1414、および媒体1418のインターフェースとなり得るディスクettドライブまたはCD-ROMドライブなどの媒体インターフェース1416とのものであってもよい。

【 0 0 2 9 】

アニーリング・プロセス、製造プロセスもしくは検査プロセスまたはその全部またはその任意の一部を制御するため、センサ（たとえば、圧力、力、温度）、アクチュエータおよび同種のものとのインターフェースの用意をしてもよい。

【 0 0 3 0 】

したがって、本明細書に記載するような本発明の方法を実行するための命令またはコードを含むコンピュータ・ソフトウェアは、関連付けられた記憶装置（たとえば、ROM、固定またはリムーバブル・メモリ）の1つまたは複数の保存し、利用しようとするとき、全部または一部を（たとえば、RAMに）ロードし、CPUにより実行すればよい。こうしたソフトウェアには、以下に限定されるものではないが、ファームウェア、常駐ソフトウェア、マイクロコードおよび同種のものがある。

【 0 0 3 1 】

プログラムコードの保存もしくは実行またはその両方を行うのに好適なデータ処理システムは、システム・バス1410により記憶素子1404に直接的または間接的に結合された少なくとも1つのプロセッサ1402を含む。記憶素子は、プログラムコードの実際の実行中に使用されるローカルメモリ、大容量記憶装置、および実行中に大容量記憶装置からコードを取得しなければならない回数を減らすため少なくとも一部のプログラムコードを一時的に記憶するキャッシュメモリを含んでもよい。

【 0 0 3 2 】

入出力またはI/O装置（以下に限定されるものではないが、キーボード1408、ディスプレイ1406、ポインティング・デバイスおよび同種のもの）は、システムに直接結合しても（たとえばバス1410により）、またはI/Oコントローラを介して（見や

10

20

30

40

50

すくするため省略) 結合してもよい。

【0033】

また、ネットワーク・インターフェース1414などのネットワーク・アダプタは本システムに結合して、データ処理システムがプライベートまたはパブリック・ネットワークを介して他のデータ処理システムまたはリモートプリンタまたはストレージ・デバイスに結合できるようにしてもよい。現在利用できる種類のネットワーク・アダプタのごく一部としてモデム、ケーブル・モデムおよびイーサネット(R)・カードがある。

【0034】

特許請求の範囲を含む本明細書で使用する場合、「サーバ」は、サーバ・プログラムを起動する物理データ処理システム(たとえば、図14に示すようなシステム1412)を含む。こうした物理サーバは、ディスプレイおよびキーボードを含んでも、または含まなくてもよいことが理解されよう。

10

【0035】

上述のように、本発明の態様は、コンピュータ読み取り可能なプログラムコードを含む1つまたは複数のコンピュータ読み取り可能な媒体(単数または複数)に実装されたコンピュータ・プログラム製品の形をとってもよい。1つまたは複数のコンピュータ読み取り可能な媒体(単数または複数)の任意の組み合わせを利用してもよい。コンピュータ読み取り可能な媒体はコンピュータ読み取り可能な信号媒体でも、またはコンピュータ読み取り可能な記憶媒体でもよい。コンピュータ読み取り可能な記憶媒体は、たとえば、以下に限定されるものではないが、電子、磁気、光学、電磁気、赤外線または半導体のシステム、機器もしくは装置、または前述の任意の好適な組み合わせであってもよい。媒体のブロック1418は非限定的な例である。コンピュータ読み取り可能な記憶媒体のより具体的な例(非網羅的リスト)として、1つまたは複数のワイヤを有する電気接続部、携帯型コンピュータ・ディスク、ハードディスク、ランダム・アクセス・メモリ(RAM)、読み出し専用メモリ(ROM)、消去可能なプログラマブル読み取り専用メモリ(EPROMまたはフラッシュメモリ)、光ファイバ、携帯型コンパクト・ディスク読み出し専用メモリ(CD-ROM)、光学ストレージ・デバイス、磁気ストレージ・デバイス、または前述の任意の好適な組み合わせが挙げられよう。本文書の文脈では、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体は、命令実行のシステム、機器もしくは装置向けの、または命令実行のシステム、機器もしくは装置に関連するプログラムを収容または保存することができるのであれば、どのような有形媒体であってもよい。

20

30

【0036】

コンピュータ読み取り可能な信号媒体は、たとえば、ベースバンドにまたはキャリア波の一部として、コンピュータ読み取り可能なプログラムコードを中に含む伝搬データ信号を含んでもよい。こうした伝搬信号は、以下に限定されるものではないが、電磁気信号、光学信号またはその任意の好適な組み合わせなど様々な形態のいずれをとってもよい。コンピュータ読み取り可能な信号媒体は、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体でなく、命令実行のシステム、機器もしくは装置向けの、または命令実行のシステム、機器もしくは装置に関連するプログラムを通信、伝搬または伝送できるのであれば、どのようなコンピュータ読み取り可能な媒体であってもよい。

40

【0037】

コンピュータ読み取り可能な媒体に実装されるプログラムコードは、以下に限定されるものではないが、無線、有線、光ファイバ・ケーブル、RF等、または前述の任意の好適な組み合わせなど任意の適切な媒体を用いて転送してもよい。

【0038】

本発明の態様の動作を実行するためのコンピュータ・プログラム・コードは、オブジェクト指向プログラミング言語、たとえばJava(R)、Smalltalk(R)、C++または同種のもの、および従来の手続き型プログラミング言語、たとえば「C」プログラミング言語または同様のプログラミング言語など1つまたは複数のプログラミング言語を任意に組み合わせればよい。プログラムコードは、ユーザのコンピュータ上で全

50

部を実行しても、スタンドアロン型ソフトウェアパッケージとしてユーザのコンピュータ上で一部を実行しても、ユーザのコンピュータ上で一部およびリモート・コンピュータ上で一部を実行しても、あるいはリモート・コンピュータまたはサーバ上で全部を実行してもよい。後者のシナリオでは、リモート・コンピュータは、ローカル・エリア・ネットワーク（LAN）またはワイド・エリア・ネットワーク（WAN）など任意の種類のネットワークを介して接続してもよいし、または外部コンピュータに接続してもよい（たとえば、インターネット・サービス・プロバイダを利用したインターネットを介して）。

【0039】

本発明の態様について、本発明の実施形態による方法、機器（システム）およびコンピュータ・プログラム製品のフローチャート説明図もしくはブロック図またはその両方を参照しながら、本明細書に記載する。フローチャート説明図もしくはブロック図またはその両方の各ブロック、およびフローチャート説明図もしくはブロック図またはその両方のブロックの組み合わせは、コンピュータ・プログラム命令により実行することができることが理解されよう。これらのコンピュータ・プログラム命令は、汎用コンピュータの、専用コンピュータの、または機械をするための他のプログラム可能なデータ処理機器のプロセッサに供給してもよい。また、コンピュータまたは他のプログラム可能なデータ処理機器のプロセッサにより実行される命令は、フローチャートもしくはブロック図またはその両方のブロック（単数または複数）に明記された機能／動作を実行するための手段を生み出す。

【0040】

これらのコンピュータ・プログラム命令はまた、コンピュータ、他のプログラム可能なデータ処理機器または他の装置に特定の形で機能するように命じることができるコンピュータ読み取り可能な媒体に保存してもよい。また、コンピュータ読み取り可能な媒体に保存された命令は、フローチャートもしくはブロック図またはその両方のブロック（単数または複数）に明記された機能／動作を実行するための命令を含む製品を生み出す。

【0041】

コンピュータ・プログラム命令はまた、コンピュータ、他のプログラム可能なデータ処理機器または他の装置にロードし、一連の動作ステップをコンピュータ、他のプログラム可能な機器または他の装置上で実行させてコンピュータで実行されるプロセスを生み出すため、コンピュータまたは他のプログラム可能な機器で実行される命令は、フローチャートもしくはブロック図またはその両方のブロック（単数または複数）に明記された機能／動作を実行するためのプロセスを提供する。

【0042】

各図におけるフローチャートおよびブロック図は、本発明の種々の実施形態によるシステム、方法およびコンピュータ・プログラム製品の実行可能なアーキテクチャ、機能および動作を示す。これに関連して、フローチャートまたはブロック図の各ブロックは、特定の論理機能（単数または複数）を実行するための1つまたは複数の実行可能な命令を含むコードのモジュール、セグメントまたは一部を表す場合がある。また、いくつかの別の実装において、ブロックに示した機能は、図に示した順序と異なる順序で行われてもよい点にも留意されたい。たとえば、連続して示した2つのブロックを、実際には実質的に同時に実行してもよいし、あるいは、場合によっては関連する機能に応じてブロックを逆の順序で実行してもよい。また、ブロック図もしくはフローチャート説明図またはその両方の各ブロックと、ブロック図もしくはフローチャート説明図またはその両方のブロックの組み合わせとは、特定の機能または動作を実行する専用ハードウェアベースのシステムにより実行してもよいし、または専用ハードウェアとコンピュータ命令との組み合わせにより実行してもよい点にも留意されたい。

【0043】

本明細書に記載の方法のいずれかは、コンピュータ読み取り可能な記憶媒体に実装される異なるソフトウェア・モジュールを含むシステムを用意する追加ステップを含んでもよく、モジュールは、たとえば、本明細書に記載するような任意のアニメーリング、製造また

は検査を実行する、制御する、もしくは容易にする、またはその全部を行う（たとえば、アニール用熱源を制御する）モジュールであってもよい点に留意されたい。次いで、方法のステップは、1つまたは複数のハードウェアプロセッサ1402上で上記のように実行される、本システムにおける異なるソフトウェア・モジュールもしくはサブモジュールまたはその両方を用いて行えばよい。さらに、コンピュータ・プログラム製品は、異なるソフトウェア・モジュールを含むシステムの用意など本明細書に記載の1つまたは複数の方法ステップを実行するように実装されたコードを含むコンピュータ読み取り可能な記憶媒体を含んでもよい。

【0044】

いずれにせよ、本明細書に図示した要素は、様々な形態のハードウェア、ソフトウェアまたはこれらの組み合わせ、たとえば、特定用途向け集積回路（単数または複数）（ASIC）、機能回路、関連付けられたメモリを含む1つまたは複数の適切にプログラムされた汎用デジタルコンピュータおよび同種のもので実行してもよいことを理解すべきである。当業者であれば、本明細書に記載した本発明の教示内容に照らして、本発明の要素の他の実装を意図することができるであろう。

10

【0045】

本明細書に使用した用語は、特定の実施形態のみを説明することを目的としており、本発明を限定することを意図するものではない。本明細書で使用する場合、単数形表現「1つの（a、an）」および「前記（the）」は、文脈上明らかに他の意味に解すべき場合を除き、複数形も含むことを意図している。さらに、「を含む（comprises）」もしくは「を含む（comprising）」という用語またはその両方は、本明細書で使用される場合、記載した特徴、完全体、ステップ、動作、構成要素、もしくは要素またはその全部の存在を明示するものであるが、1つまたは複数の他の特徴、完全体、ステップ、動作、構成要素、要素、もしくはその群またはその全部の存在または付加を排除するものではないことも理解されよう。

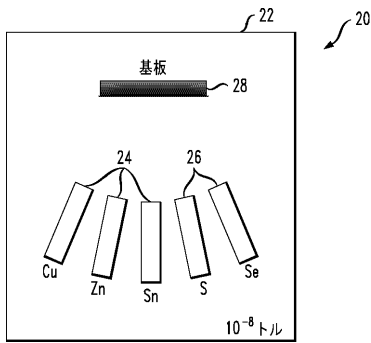
20

【0046】

下記特許請求の範囲におけるミーンズ・プラス・ファンクションまたはステップ・プラス・ファンクションの構成要素に対応する構造、材料、動作および等価物はすべて、特許請求の範囲に記載される他の構成要素と組み合わせて、明確に特許請求されている機能を実行するため、任意の構造、材料または動作を含むことを意図している。本発明の説明は、例示および説明を目的として提示したものであるが、網羅的であること、または開示した形態に本発明を限定することを意図するものではない。本発明の範囲および精神を逸脱することなく多くの修正および変形が当業者には明らかになるであろう。実施形態については、本発明の原理およびその実用的用途を最もよく説明するように、さらに、意図した特定の使用に適した様々な修正を含む種々の実施形態について当業者が本発明を理解できるように選択し、記載した。

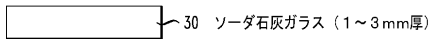
30

【図 1】

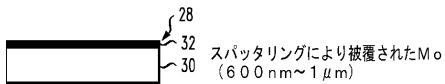


【図 2】

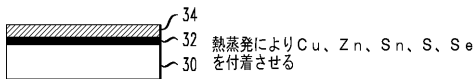
例示的なプロセスの流れ



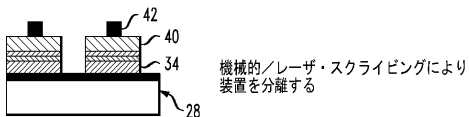
【図 3】



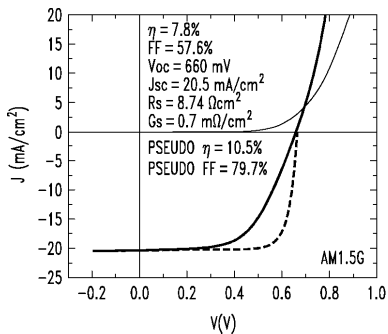
【図 4】



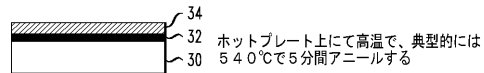
【図 10】



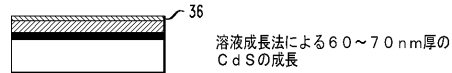
【図 12】



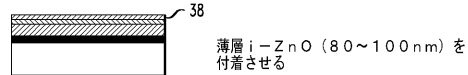
【図 5】



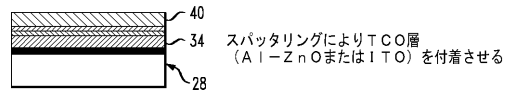
【図 6】



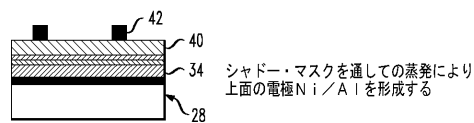
【図 7】



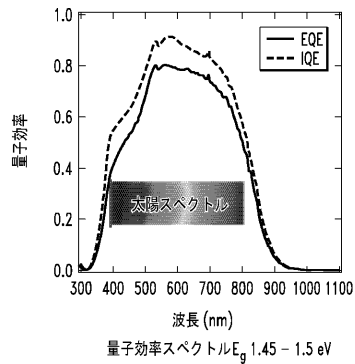
【図 8】



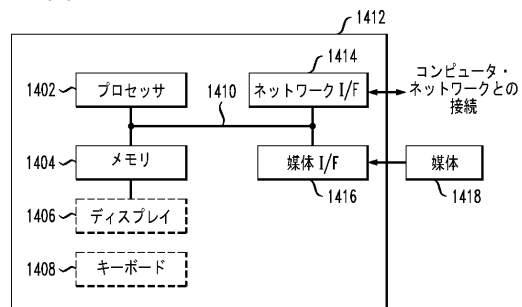
【図 9】



【図 13】

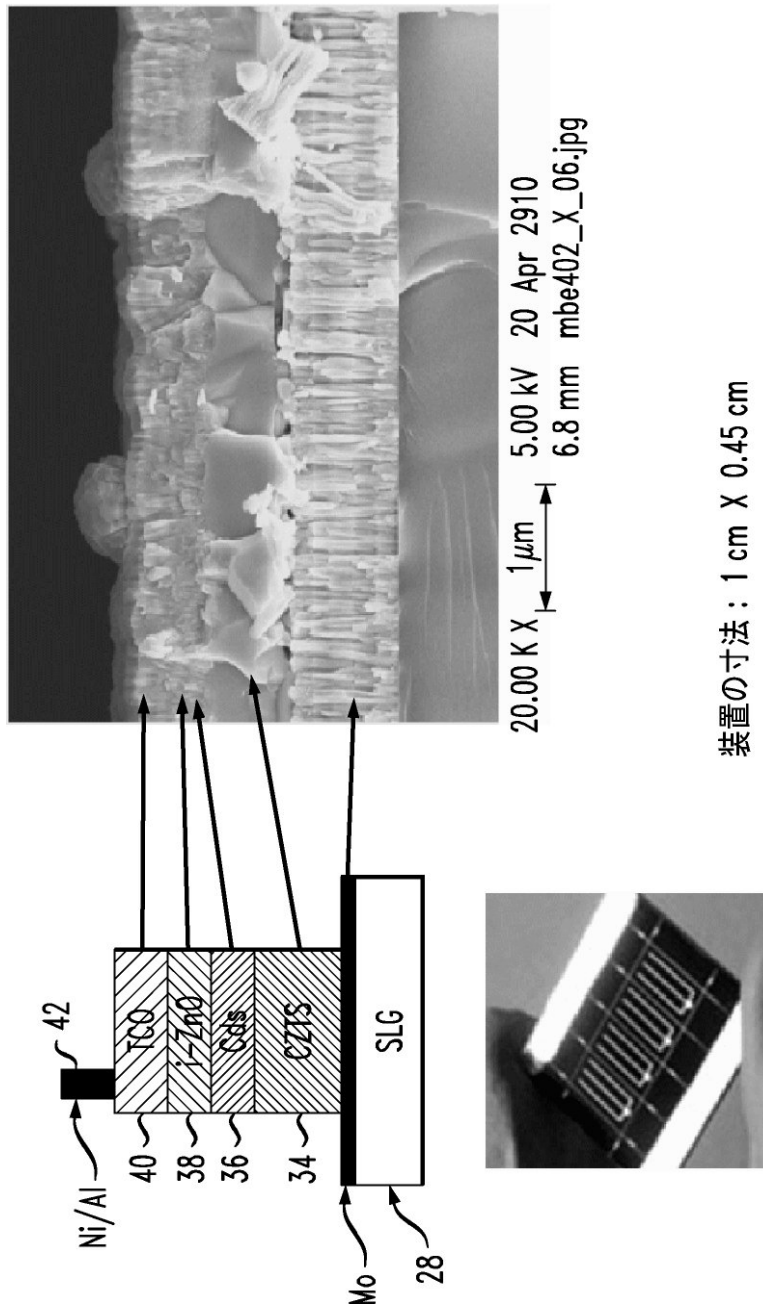


【図 14】



【図 1 1】

製造された装置



【手続補正書】

【提出日】平成25年5月9日(2013.5.9)

【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】

基板を用意するステップ；

前記基板を高真空環境に置くステップ；

熱蒸発により前記基板の表面に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも1つを、前記基板上に付着される前記材料の著しい再蒸発が生じないように前記基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら付着させ、吸収層を形成するステップ、および

前記付着ステップ中に維持される温度より十分に高い第2の温度で基板上に前記付着さ

れた吸収層をアニールするステップを含む太陽電池の製造方法。

【請求項 2】

付着中の前記温度の範囲は 100 ~ 200 であり、前記第 2 の温度は 500 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板は硫黄の存在下でアニールされる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記銅、亜鉛およびスズは放出セルから付着される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記硫黄もしくはセレンまたはその両方はクラッキングセルから付着される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記銅、亜鉛、スズおよび硫黄もしくはセレンまたはその両方は前記基板上に同時に付着される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基板はモリブデン・コーティングを含む表面を有するガラスを含み、前記吸収層は前記モリブデン・コーティング上に付着される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸収層上にエミッタ層を形成するステップ、および
前記エミッタ層上に窓層を付着させるステップ
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の 1 つまたは複数を熱蒸発の前に非元素形態で供給するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方は約 3 ~ 5 nm / 分の速度で付着される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

実質的な平面を有する基板を用意するステップ；

前記基板の前記実質的な平面上に銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方を、前記基板上に付着される前記材料の著しい再蒸発が生じないように前記基板の温度を十分に低い範囲に維持しながら真空付着させ、それにより太陽電池用吸収層を形成するステップ；

前記基板上に前記真空付着される吸収層を 300 を超える温度でアニールするステップ；

前記吸収層上にエミッタ層を形成するステップ、および

前記エミッタ層の上に窓層を形成するステップ

を含む方法。

【請求項 12】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の少なくとも 1 つは前記平面上に元素形態で真空付着される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記銅、亜鉛、スズ、ならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方を前記基板の前記平面上に真空付着させる間に、前記銅、亜鉛、スズ、ならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方の各流束を制御するステップをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基板の前記平面はモリブデンを含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記銅、亜鉛、スズならびに硫黄およびセレンの少なくとも一方が前記平面上に真空付

着されるとき、前記基板は $100 \sim 200$ に維持される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

前記硫黄はクラッキングセルから前記基板の前記平面上に付着され、前記銅、亜鉛およびスズは放出セルから前記平面上に同時に真空付着される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記硫黄、銅、亜鉛およびスズは $10^{-6} \sim 10^{-8}$ トルに維持された真空中で $3 \sim 5$ nm / 分の速度で真空付着される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記エミッタ層は CdS を含み、溶液成長法により形成され、前記窓層は i - ZnO および Al - ZnO を含み、スパッタリングにより形成される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記吸収層を 500 より高い温度で $5 \sim 20$ 分間アニールするステップを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記吸収層を構成する前記元素の少なくとも 1 つはスパッタリングにより付着される、請求項 11 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/068254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L31/18
ADD.

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)
H01L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WANG K ET AL: "Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 97, no. 14, 5 October 2010 (2010-10-05), pages 143508-1-143508-3, XP012137203, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.3499284 pages 143508-1, right-hand column, paragraph 2; figure 1(a)</p> <p>----- -/--</p>	1-25

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2012

Date of mailing of the international search report

06/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pantelidis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/068254

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIMBO ET AL: "Cu ₂ ZnSnS ₄ -type thin film solar cells using abundant materials", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 515, no. 15, 27 April 2007 (2007-04-27), pages 5997-5999, XP022049342, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2006.12.103 page 5998, left-hand column, paragraph 2 -----	11,20,25
A	BJÖRN-ARVID SCHUBERT ET AL: "Cu ₂ ZnSnS ₄ thin film solar cells by fast coevaporation", PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, vol. 19, no. 1, 31 May 2010 (2010-05-31), pages 93-96, XP55001284, ISSN: 1062-7995, DOI: 10.1002/pip.976 page 93, left-hand column, paragraph 1 - page 94, left-hand column, paragraph 1 page 95, left-hand column, paragraph 4 - right-hand column, paragraph 1 -----	1-25

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, RS, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ワン、ケイア

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ ピーオー・ボックス 2 1
8 ルート 1 3 4 キチャワン・ロード 1 1 0 1

(72)発明者 スプラティク、グーハ

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州 ヨークタウン・ハイツ ピーオー・ボックス 2 1
8 ルート 1 3 4 キチャワン・ロード 1 1 0 1

Fターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA41 CA01 DB14 EA02 GA01

5F103 AA01 DD30 HH04 HH10 LL04 NN01 PP03 RR08

5F151 AA07 AA09 CB14 CB15 CB24 CB29 DA03 DA07 EA10 EA11

EA16 FA02 FA04 FA06 FA08 FA14 FA15 GA03