

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



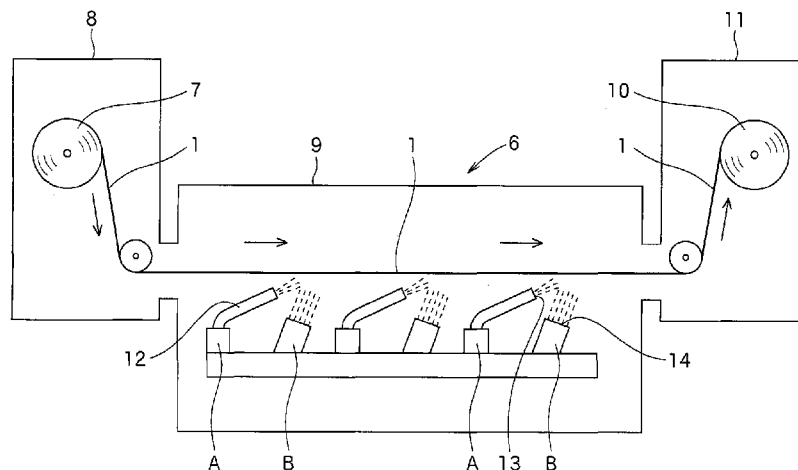
(10) 国際公開番号
WO 2014/010371 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) *H01L 21/363* (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066546
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 17 日(17.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-153789 2012 年 7 月 9 日(09.07.2012) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西井 洸人(NISHII Hiroto); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 寺地 誠喜(TERAJI Seiki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 渡邊 太一(WATANABE Taichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山本 祐輔(YAMAMOTO Yusuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 河村 和典(KAWAMURA Kazunori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 802 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, PA, 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, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPOUND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 化合物太陽電池の製法



(57) Abstract: In order to provide a method for manufacturing at low cost a compound solar cell having high conversion efficiency, when forming a compound semiconductor layer on an elongated substrate (1) by vapour deposition while moving the substrate, a vapour deposition source (A) for supplying Se to which a nozzle (12) is attached and a vapour deposition source (B) for supplying Cu, In and Ga which is equipped with a supply port (14) are used where the supply port (14) is disposed at a position 5 to 70 mm distant from the substrate (1) and the tip opening of the nozzle of the vapour deposition source (A), the supply port of the vapour deposition source (B) and the substrate are disposed at a specific position, and the Se is supplied in the spraying form from the tip opening (13) of the nozzle (12).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/010371 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高変換効率の化合物太陽電池を低コストで製造することのできる方法を提供するため、長尺状の基材 1 を走行させながら、蒸着法により上記基材上に化合物半導体層を形成する際に、S e を供給するためのノズル 1 2 が付設された蒸着源 A と、Cu、In、Ga を供給する供給口 1 4 を備えた蒸着源 B を用い、上記供給口 1 4 を基材 1 から 5 ～ 7 0 mm 離れた位置に配置するとともに、蒸着源 A のノズルの先端開口と蒸着源 B の供給口と基材とを特定の位置に配置し、上記 S e を、上記ノズル 1 2 の先端開口 1 3 から噴射状態で供給するようにした。

明 細 書

発明の名称：化合物太陽電池の製法

技術分野

[0001] 本発明は、高い光変換効率（以下「変換効率」とする）を有し、I族、III族およびVI族の元素からなる $CuInSe_2$ （CIS）あるいはこれにGaを固溶させた $Cu(In, Ga)Se_2$ （CIGS）化合物半導体（I-III-VI族化合物半導体）を光吸収層に用いた化合物太陽電池を、効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽電池の中でも、CISまたはCIGS（以下「CIGS系」とする）化合物半導体を光吸収層に用いた化合物太陽電池は、高い変換効率を有し薄膜に形成できるとともに、光照射等による変換効率の劣化が少ないという利点を有していることが知られている。

[0003] 本願出願人は、このようなCIGS系化合物半導体を光吸収層に用いた化合物太陽電池を効率よく製造する方法として、下記の特許文献1に記載の発明をすでに提案している。この特許文献1に記載の発明は、長尺状の基材を用いて連続的に光吸収層を蒸着法により形成する際に、基材と蒸着源との距離を近接させることを特徴としており、従来の蒸着法と比して高速かつ安定して光吸収層を形成できるという優れた効果を奏する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-176148号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1記載の発明は、上記の優れた効果を奏するものの、基材と蒸着源とが近接しているため、VI族の材料を、これ以外の材料（I族およびIII族材料）と十分に反応させることができず、得られる光吸収層に

おけるVI族の組成比が低くなる傾向にあることがわかった。そして、これを防止するには、VI族の材料を過剰に供給する必要があり、不経済であるため、さらに改善することが求められている。

[0006] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたもので、光吸収層の形成を、基材と蒸着源とを近接させた蒸着法により行う際に、VI族の材料を過剰に供給することなく光吸収層におけるVI族の組成比を十分に高くすることができ、高変換効率を有する化合物太陽電池を、高速で安定して製造する方法を提供することをその目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するため、本発明は、長尺状の基材を走行させながら、蒸着法により上記基材上に化合物半導体層を形成する化合物太陽電池の製造方法であって、上記化合物半導体層の形成を、VI族元素材料を供給するためのノズルが付設された蒸着源Aと、それ以外の元素材料を供給する供給口を備えた蒸着源Bを用いて行うようにし、上記蒸着源Bの供給口を基材から5～70mm離れた位置に配置するとともに、上記蒸着源Aのノズルの先端開口と蒸着源Bの供給口と基材とを下記の一般式(1)～(4)を満たす位置に配置し、上記VI族元素材料を、上記蒸着源Aのノズルの先端開口から加熱しながら噴射状態で供給するようにした化合物太陽電池の製造方法をその要旨とする。

$$L_1 / \sin \theta_1 \leq L_2 / \sin \theta_2 \cdots (1)$$

$$0^\circ \leq \theta_1 \leq 30^\circ \cdots (2)$$

$$\theta_1 \leq \theta_2 \leq 90^\circ \cdots (3)$$

$$L_1 < L_2 \cdots (4)$$

θ_1 ：蒸着源Aのノズルの先端開口からのVI族元素材料の噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材とがなす角(°)

θ_2 ：蒸着源Bの供給口からのVI族以外の元素材料の供給方向を示す仮想線 l_2 と基材とがなす角(°)

L_1 ：蒸着源Aのノズルの先端開口と基材表面との最短距離(mm)

L_2 : 蒸着源 B の供給口と基材表面との最短距離 (mm)

[0008] なお、蒸着法により「基材上に化合物半導体層を形成する」とは、基材の上方に化合物半導体層を形成することをいい、基材上に他の層を介して化合物半導体層を形成することを含む意味である。すなわち、基材上に直接、化合物半導体層を形成することのみを意味するものではない。

発明の効果

[0009] 本発明の化合物太陽電池の製法は、化合物半導体層の形成を、VI族元素材料を供給するためのノズルが付設された蒸着源 A と、それ以外の元素材料を供給する供給口を備えた蒸着源 B を用いて行うようにし、上記蒸着源 B の供給口を基材から 5 ~ 70 mm 離れた位置に配置するとともに、上記蒸着源 A のノズルの先端開口と蒸着源 B の供給口と基材とを上記の一般式 (1) ~ (4) を満たす位置に配置している。この方法によれば、基材と各蒸着源とが極めて近接しているため、高速かつ安定して化合物半導体層を形成することができる。しかも、VI族の元素材料を、上記ノズルを経由させることにより、VI族以外の元素材料の供給口より基材に近い位置から噴射状態で供給するため、VI族の元素材料を、それ以外の元素材料 (I族およびIII族材料) と充分に反応させることができ、化合物半導体層におけるVI族の組成比を効率よく高めることができる。また、上記蒸着源 A のノズルの先端開口と蒸着源 B の供給口と基材とを上記の一般式 (1) ~ (4) を満たす位置に配置しているため、VI族の元素材料を、それ以外の元素材料 (I族およびIII族元素材料) の周りに回り込ませることができ、互いに充分に反応させることができる。したがって、本発明の製法によれば、従来のように、VI族元素材料を過剰に供給する必要がなく、変換効率の高いすぐれた化合物太陽電池を、低コストで効率よく製造することができる。

[0010] そして、化合物半導体層が、I族とIII族とVI族の元素からなるカルコパイライト構造を有するものであると、薄膜でも高効率の光変換を行うことができるとともに、室温でも安定したものとなる。

[0011] また、蒸着源 A に付設されたノズルが、複数に分岐するノズルに形成され

、VI族元素材料が上記複数の分岐されたノズルによって多方向から噴射状態で供給されるようになっており、上記VI族の元素材料を、それ以外（I族およびIII族）の元素材料の周りに、さらに一層効率よく回り込ませて、互いに充分反応させることができるため、VI族の元素材料のロスを少なくすることができる。

[0012] さらに、上記化合物半導体層の形成が、真空槽内で行われており、上記VI族元素材料を噴射するためのノズルが上記真空槽内に配設されるとともに、上記ノズルに着脱可能な弁手段によって連結された蒸着源Aが上記真空槽外に配設され、上記蒸着源Aから真空槽内のノズルに上記VI族元素材料が供給されるようになっており、蒸着源AからのVI族元素材料供給量の調整が容易であるため、VI族元素材料のロスを少なくできるとともに、化合物半導体層組成の制御性をさらに高めることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施の形態により得られるC I G S太陽電池の断面図である。

[図2]上記C I G S太陽電池の化合物半導体層形成に用いる蒸着装置の概略図である。

[図3]上記蒸着装置におけるノズルと蒸着源Bの位置関係を示す説明図である。

[図4]上記蒸着装置におけるノズルと蒸着源Bの他の位置関係を示す説明図である。

[図5]上記蒸着装置におけるノズルの変形例を示す説明図である。

[図6]上記蒸着装置におけるノズルのさらに別の変形例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] つぎに、本発明を実施するための形態について説明する。

[0015] 図1は、本発明の一実施の形態により得られるC I G S太陽電池の断面図である。このC I G S太陽電池は、幅20mm×長さ20mm×厚み53μmの大きさで、ステンレス合金（SUS）からなる基材1（厚み50μm）

と、モリブデン（Mo）からなる裏面電極層2（厚み800nm）と、カルコパイライト化合物からなる化合物半導体層（CIGS光吸収層）3（厚み2μm）と、ZnOからなるバッファ層4（厚み70nm）と、ITOからなる表面電極層5（厚み200nm）とをこの順で備えており、上記化合物半導体層3が特殊な蒸着法によって形成されている。以下に、このCIGS太陽電池を詳細に説明する。なお、図1において、各層の厚み、大きさ、外観等は模式的に示したものであり、実際とは異なっている（以下の図においても同じ）。

[0016] 上記基材1は、支持基板として用いられるものであり、上記SUSの他にも、ソーダライムガラス、柔軟性のある金属箔等を用いることができる。ただし、後の加熱工程での加熱（例えば、520℃を超える高温）に耐えうる材料を用いることが好ましい。

[0017] この基材1の上に形成された裏面電極層2としては、上記Moの他にも、タングステン（W）、クロム（Cr）、チタン（Ti）等を用いることができ、単層の他、複層に形成して用いることもできる。そして、その厚みは、100～1000nmの範囲にあることが好ましい。

[0018] そして、裏面電極層2の上に形成されたCIGS光吸収層（化合物半導体層）3は、銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、セレン（Se）の4元素からなり、カルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、Cu、In、Gaの組成比は、22.1：21.2：7.5であり、 $Cu / (In + Ga) \cong 0.77$ となっている。このCIGS光吸収層3は、後述する特殊な多源蒸着法によって形成されている。

[0019] つぎに、上記CIGS光吸収層上に形成されたバッファ層4は、CIGS光吸収層3とpn接合ができるように、高抵抗のn型半導体であることが好ましく、単層の他、複数の層からなってもよい。バッファ層4として、複数の層からなるものを用いると、上記CIGS光吸収層3とのpn接合をより良好にできる。このようなバッファ層4としては、上記ZnOの他にも任意の材料を用いることができ、例えば、CdS、ZnMgO、Zn(O,

S)等を用いることができる。また、バッファ層4として、複数の層からなるものを用いる場合には、各層の厚みは、それぞれ30～200nmの範囲にあることが好ましい。そして、バッファ層4を単層とした場合でも、30～200nmの厚みとすることが好ましい。

[0020] 上記バッファ層4の上に形成された表面電極層5は、高透過率を有する材料を用いて形成することが好ましく、上記ITOの他、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化亜鉛アルミニウム（Al：ZnO）等を用いて形成することができる。また、その厚みは、100～300nmの範囲にあることが好ましい。

[0021] このようなCIGS太陽電池は、例えば、長尺状の基材1の表面に裏面電極層2を形成し、この裏面電極層2の上に、図2に示す蒸着装置6を用いてCIGS光吸収層3を形成し、これを所定のサイズとなるよう基材1を切断した後、上記CIGS光吸収層3の上に、バッファ層4、表面電極層5をこの順で積層することによって製造することができる。以下にその製造方法を詳細に説明する。

[0022] （裏面電極工程）

ロールトゥロール方式により、長尺状の基材1を走行させながら、その表面にMoからなる裏面電極層2をスパッタリング法により形成する。なお、裏面電極層2は、スパッタリング法の他にも、蒸着法により形成することもできる。

[0023] （CIGS光吸収層形成工程）

つぎに、この裏面電極層2が形成された基材1（以下「基材」という）を、同じくロールトゥロール方式で走行させながら、その裏面電極層2の上に、CIGS光吸収層3を形成する。この工程では、例えば図2に示すような蒸着装置6が用いられる。この蒸着装置6は、基材1が巻き回された巻き出しロール7から基材1を巻き出すための巻き出し室8と、基材1に対してCIGS光吸収層3を蒸着により形成するための蒸着室9と、CIGS光吸収層3が形成された基材1を巻き取るための巻き取りロール10を収容するた

めの巻き取り室 11 とで構成されている。そして、上記各室 8, 9, 11 は、圧力差を緩和するための差動排気機構によって連結されており、異なる圧力の室間でも基材 1 を連続的に移動させることができるようになっている。基材 1 をこのような各室 8, 9, 11 を経由させることにより、長尺状の基材 1 の上に、CIGS 光吸収層 3 を連続的に形成することができる。

[0024] 上記蒸着室 9 には、Se (VI 族元素) を供給するためのノズル 12 が付設された蒸着源 A が 3 個設けられており、Cu、In および Ga (VI 族元素以外の元素) を供給する供給口を備えた蒸着源 B が、それぞれの元素ごとに設けられている (合計 3 個)。そして、それぞれの蒸着源 B の供給口 14 は、基材 1 から 5 ~ 70 mm 離れた位置に配置されるとともに、上記ノズル 12 の先端開口 13 が上記蒸着源 B の供給口 14 より基材 1 に近い位置に配置されている。

[0025] 上記蒸着源 A に付設されたノズル 12 の先端開口 13 と、蒸着源 B の供給口 14 と、基材 1 との位置関係について、より詳しく説明すると、図 3 に示すように、上記蒸着源 B の供給口 14 は、Cu、In および Ga の供給方向を示す仮想線 l_2 と基材 1 とがなす角 θ_2 が 60° になるとともに、基材 1 表面からの最短距離 L_2 が 50 mm となる位置に配置されている。また、上記ノズル 12 の先端開口 13 は、Se の噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材とがなす角 θ_1 が 20° になるとともに、基材 1 表面からの最短距離 L_1 が 10 mm となる位置に配置されている。すなわち、これらの関係は、下記の一般式 (1) ~ (4) を満たすようになっている。

$$L_1 / \sin \theta_1 \leq L_2 / \sin \theta_2 \cdots (1)$$

$$0^\circ \leq \theta_1 \leq 30^\circ \cdots (2)$$

$$\theta_1 \leq \theta_2 \leq 90^\circ \cdots (3)$$

$$L_1 < L_2 \cdots (4)$$

θ_1 : 蒸着源 A のノズルの先端開口からの VI 族元素材料の噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材とがなす角 ($^\circ$)

θ_2 : 蒸着源 B の供給口からの VI 族以外の元素材料の供給方向を示す仮想線

l_2 と基材とがなす角 ($^{\circ}$)

L_1 : 蒸着源Aのノズルの先端開口と基材表面との最短距離 (mm)

L_2 : 蒸着源Bの供給口と基材表面との最短距離 (mm)

[0026] そして、上記蒸着源Aに付設されたノズル12の開口径は、10mmであるが、ノズル12の開口径はこれに限らず、1～30mmの範囲にあることが好ましく、5～20mmの範囲にあることがより好ましい。すなわち、径が大きすぎると、噴出する材料の分布は良好となるが、 Se の噴出圧が低くなり、 Se がCu、InおよびGaの周りに充分回り込めなくなるおそれがあり、逆に、径が小さすぎると、 Se の噴出圧は向上するが、良好な分布が得られずCIGS光吸収層3内での Se 材料の組成ムラが発生するおそれがあるためである。そして、上記ノズル12の周囲には、蒸着源Aから供給される Se 温度を調整できるように加熱手段（例えば、電熱線）が配置されている（図示せず）が、他の方法により Se 温度の調整ができる場合にはこの加熱手段は設けなくてもよい。また、上記蒸着源Bには、Cu、InおよびGaの材料ごとに好適な加熱ができるように、蒸着源Bごとに独立した状態で加熱手段を設置することが好ましい。

[0027] なお、この例では、図3に示すように、ノズル12の先端開口13から Se の噴出方向（仮想線 l_1 ）と、蒸着源Bの供給口14からCu、In、Gaの供給方向（仮想線 l_2 ）とが、基材1の表面上（基材1表面からの距離が0mmの位置）で交わるように両者が配置されている。しかし、図4に示すように、両者の交点Pが、基材1の表面から下方に離れた位置となるように配置してもよく、とりわけ、交点Pが、基材1表面から下方に0～5mm離れた位置となる配置にすることが好ましい。上記交点Pが、基材1表面からの距離が離れすぎるような配置では、Cu、In、Gaに対する Se の回り込みが基板1近傍で起こらず、得られるCIGS光吸収層3における Se の組成比が悪くなる傾向にある。

[0028] この蒸着装置6を用いて、CIGS光吸収層3を得るには、まず、蒸着時の基材1の温度が550℃となるよう、蒸着室9に備えた加熱機構（図示せ

ず)によって加熱する。なお、このとき、蒸着源AおよびBから発せられる熱によって、基材1の温度が高くなりすぎる場合があり、別途、基材1を冷却するための冷却機構(図示せず)を蒸着室9内に設けるようにしてもよい。そして、蒸着室9を真空状態にし、蒸着源A(Se材料ユニット)を350℃に加熱し、ノズル12を450℃に加熱し、その先端開口13から基材1に対して20°の角度でSeを噴射するとともに、蒸着源Bとして配置された、Cu、In、Gaの各材料ユニットを、それぞれ1300℃、1100℃、1100℃に加熱し、供給口14から基材1に向かって60°の角度でCu、In、Gaを供給することにより、基材1と蒸着源A、Bとが近接した状態であっても、Seを十分にCu、In、Gaの周りに回り込ますことができ、所望の組成比を有するカルコパイライト構造[Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂]のCIGS光吸収層3を基材1上に得ることができる。

[0029] なお、上記蒸着源Aのノズル12は、その先端開口13からのSeの噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材1とがなす角 θ_1 が20°となるように配置されているが、これに限らず、しかし、角 θ_1 が0~30°の範囲の任意の角度となるように配置することが好ましい。また、上記蒸着源Bの供給口14は、Cu、InおよびGaの供給方向を示す仮想線 l_2 と基材1とがなす角 θ_2 が60°となるように配置されているが、これに限らず、しかし、上記角 θ_1 より大きく、かつ、90°以下の範囲の任意の角度となるように配置することが好ましい。

[0030] また、上記ノズル12の先端開口13は、基材1表面からの最短距離 L_1 が10mmに設定されているが、これに限らず、上記最短距離 L_1 は、基材1表面から蒸着源Bの供給口14までの最短距離 L_2 より短い距離の任意の範囲に設定することができる。そして、上記最短距離 L_2 が50mmに設定されているが、これに限らず、5~70mmの範囲の任意の範囲に設定することができる。

[0031] なお、Seを供給するためのノズル12が付設された蒸着源Aと、Cu、InおよびGaを供給する供給口14を備えた蒸着源Bとが、蒸着室9内に

各3個備えられているが、蒸着室9、基材1等のサイズや基材1の搬送速度等を考慮して、その数を増減することができる。また、蒸着源Aと蒸着源Bとが1:1の割合で設置されているが、必ずしもその必要はない。すなわち、図5で示すように、蒸着源Aに付設されたノズル12として、基材1方向へ延びる途中で分岐し、その先端開口13が複数形成されたものを用いると、蒸着源Bの個数に対して蒸着源Aの個数を少なくすることができる。この場合、蒸着源AからのSeの供給を一個所で制御できるため、管理が容易となる。さらに、蒸着源Aと蒸着源Bとを1:1で設置する場合であっても、図6に示すように、蒸着源Aに付設されたノズル12として、基材1方向へ延びる途中で2方向に分岐したものを用い、その分岐した各先端開口13からSeを噴射するようにしてもよい。この場合、蒸着源Bから供給されるその他の元素材料(Cu、In、Ga)の周りに、Seをより一層、回り込ますことができ、変換効率の高いCIGS光吸収層3をより効率よく形成することができる。

[0032] また、この蒸着装置6では、蒸着源Aとこれに付設されたノズル12の双方が、蒸着室9内に配設されているが、ノズル12を蒸着室9内に配設し、このノズル12を、蒸着室9外に配設された蒸着源Aと連結するようにしてもよい。蒸着源Aを蒸着室9の外に配設すると、蒸着源AからのSe供給の調整が容易となるため、Seのロスを少なくできるとともに、CIGS光吸収層の組成比をより容易に制御できる。そして、上記ノズル12と蒸着源Aとを着脱可能な弁手段によって連結すると、蒸着源Aの交換が容易となるため、好ましい。

[0033] そして、CIGS光吸収層3が形成された後、基材1をそのまま巻き取りロール10で巻き取っているが、CIGS光吸収層3の結晶性を高めるために、所定の温度でCIGS光吸収層3を加熱燃成した後、基材1を巻き取りロール10で巻き取るようにしてもよい。また、このCIGS光吸収層3の加熱燃成は、CIGS光吸収層3を形成した基材1を、一旦、巻き取りロール10で巻き取り、その後、巻き取った基材1を巻き出して行ってもよい。

[0034] さらに、上記C I G S光吸収層3の形成は、上記蒸着法だけでなく、その他にも、例えば、3段階法やバイレイヤー法等の蒸着法によっても行うことができる。

[0035] (バッファ層形成工程、表面電極層形成工程、電極形成工程)

つぎに、上記巻き取りロール10から、C I G S光吸収層3が形成された基材1を巻き出し、これを一定の長さごとに切断装置で切断し、所定サイズにする。そして、この所定サイズとなった基材1のC I G S光吸収層3上に、スパッタリング法によりバッファ層4を形成する。このバッファ層4は、スパッタリング法の他にも、化学浴堆積法(CBD法)等によっても形成することができる。そして、このバッファ層4上に、スパッタリング法により表面電極層5を形成し、基材1の裏面(C I G S光吸収層3等が形成された面の反対面)に、楕型電極を形成することにより、C I G S太陽電池を得ることができる。

[0036] 上記C I G S太陽電池の製造方法によれば、基材1と蒸着源A、Bとが極めて近接しているため、高速かつ安定してC I G S光吸収層3を形成することができる。しかも、Seを、ノズル12を経由させることにより、Cu、In、Gaの供給口14より基材1に近い位置から噴射状態で供給するため、SeをCu、In、Gaと十分に反応させることができ、C I G S光吸収層3におけるSeの組成比を効率よく高めることができる。特に、蒸着源Aのノズル12の先端開口13と、蒸着源Bの供給口14と、基材1とが、上記の一般式(1)～(4)を満たす関係にあるため、とりわけ、SeをCu、In、Gaの周りに回り込ませることができ、互いに十分に反応させることができる。さらに、C I G S光吸収層3が、カルコパイライト構造を有するものであるため、薄膜でも高効率の光変換を行うことができるとともに、室温でも安定したものとすることができる。したがって、本発明の製法によれば、従来のように、Seを過剰に供給する必要がなく、変換効率の高いすぐれたC I G S太陽電池を、低コストで効率よく製造することができる。

[0037] なお、上記の実施の形態では、C I G S光吸収層形成工程までを、長尺状

の基材 1 を用いたロールトゥロール方式で行い、バッファ層 4 以降の工程を、所定サイズに切断された基材 1 を用いた枚葉方式で行っているが、バッファ層 4 以降の工程を、C I G S 光吸収層 3 形成工程と同様にロールトゥロール方式で行うようにしてもよい。この場合、表面電極層 5 の形成後、所定サイズに基材 1 を切断する。また、基材 1 を切断せずに用いてもよい。

[0038] また、上記の実施の形態では、長尺状の基材 1 の上に裏面電極層 2 を形成しているが、基材 1 に導電性があり、裏面電極層 2 の働きを兼ねることができるときには、裏面電極層 2 を設けなくてもよい。

実施例

[0039] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0040] [実施例 1]

(裏面電極層の形成)

フェライト系 S U S 4 3 0 からなる基材 1 (幅 3 0 n m、長さ 1 0 0 m、厚み 5 0 μ m) の表面に、ロールトゥロール方式を用い、C r および M o を D C マグネトロンスパッタ法により、この順に積層して裏面電極層 2 (C r : 厚み 1 0 0 n m、M o : 厚み 3 0 0 n m) を形成した。

[0041] (C I G S 光吸収層の形成)

つぎに、裏面電極層 2 が形成された基材 1 を、上記の実施の形態で用いた蒸着装置 6 (図 2 参照) の巻き出しロール 7 および巻き取りロール 1 0 に掛け渡し、裏面電極層 2 の上に、C I G S 光吸収層 3 を形成した。すなわち、蒸着源 A のノズル 1 2 として、その先端開口 1 3 の開口径が 1 0 m m のノズルを用意するとともに、蒸着源 B として、その供給口 1 4 の開口径が 2 7 . 5 m m のものを用意した。そして、蒸着装置 6 の蒸着室 9 において、蒸着源 A のノズル 1 2 の先端開口 1 3 と、蒸着源 B の供給口 1 4 と、基材 1 とが、下記に示す関係となるように配置した。

・蒸着源 A のノズル 1 2 の先端開口 1 3 から S e の噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材 1 とがなす角 θ_1 が 20° 。

- ・ 蒸着源 B の供給口 14 から Cu、In、Ga の供給方向を示す仮想線 l_2 と基材 1 とがなす角 θ_2 が 90° 。
- ・ 蒸着源 A のノズル 12 の先端開口 13 と基材 1 表面との最短距離 L_1 が 15 mm。
- ・ 蒸着源 B の供給口 14 と基材 1 表面との最短距離 L_2 が 50 mm。
- ・ 仮想線 l_1 と仮想線 l_2 との交点 P が、基材 1 表面から下方に 2 mm 離れた位置。

[0042] そして、蒸着装置 6 内の圧力を 1×10^{-3} Pa にし、蒸着室 9 内に配設されたハロゲンランプを備えた基材加熱機構（図示せず）により、基材 1 の表面温度が 250°C になるよう加熱するとともに、蒸着源 B として配置された Cu、In、Ga の各材料ユニットを、それぞれ 1300°C 、 1100°C 、 1100°C となるよう加熱した。また、蒸着源 A の材料ユニットを 350°C となるよう加熱するとともに、ノズル 12 を 450°C となるよう加熱した。

[0043] そして、巻き出しロール 7 から基材 1 を 1 m/min の速度で巻き出し、巻き取りロール 10 に向かって蒸着室 9 内を走行させ、この基材 1 に対して、Ga、In、Cu の順で並べられた各材料ユニット由来の Ga、In、Cu を蒸着源 B の供給口 14 から供給するとともに、Se を蒸着源 A のノズル 12 先端開口 13 から噴射状態で供給し、カルコパイライト構造を有する CIGS 光吸収層 3 を、基材 1 の裏面電極層 2 が形成された面に連続的に形成した。さらに、CIGS 光吸収層 3 の結晶性を良好なものとするため、蒸着室 9 内に備えられた焼成機構（図示せず）により、上記 CIGS 光吸収層 3 を 550°C の温度で 15 分間焼成し、その後、巻き取り室 11 の巻き取りロール 10 で巻き取った。

[0044] (CIGS 太陽電池の製造)

上記巻き取りロール 10 から、裏面電極層 2、CIGS 光吸収層 3 がこの順で形成された基材 1 を巻き出し、これを 100 mm ごとに切断装置で切断した。そして、この切断された基材 1 の CIGS 光吸収層 3 が形成された面

に、CBD法によりCdSからなるバッファ層4（厚み50 μ m）を形成した。さらに、上記バッファ層4の上に、スパッタリング法によりZnO層（厚み100nm）、ITO層（厚み300nm）をこの順で形成し、表面電極層5とした。そして、基材1の裏面（CIGS光吸収層3等が形成された面の反対面）に、NiCr／Alからなる楕型電極を形成し、CIGS太陽電池を完成した。

[0045] 〔実施例2〕

蒸着源Aのノズル12として、図6に示すように、2つに分岐するノズルを用い、Seをこの2つに分岐されたノズルによって2方向から噴射状態で供給するようにした他は、実施例1と同様にして、CIGS太陽電池を製造した。

[0046] 〔実施例3～12〕および〔比較例1〕、〔比較例3～8〕

蒸着源Aのノズル12の先端開口13と、蒸着源Bの供給口14と、基材1とが、後記の〔表1〕～〔表4〕に示す関係となるように配置を変更した他は、実施例1と同様にして、CIGS太陽電池を製造した。

[0047] 〔比較例2〕

蒸着源AからのSeの供給を、ノズル12を用いずに行うとともに、その蒸着源Aの供給口と、基材1とが、表4に示す関係となるようにそれぞれの位置を変更し、蒸着源Aの供給口からSeの供給方向を示す仮想線と、仮想線 l_2 との交点が、基材1表面から上方に10mm（下方に-10mm）離れた位置となるように変更した他は、実施例1と同様にして、CIGS太陽電池を製造した。

[0048] 上記実施例および比較例のCIGS太陽電池をそれぞれ20個製造し、それらの変換効率を下記の手順に従って測定した。また、上記実施例および比較例におけるCIGS光吸収層3において、Seの回り込みの程度を評価するために、別途用意したフェライト系SUS430からなる基材（幅30mm、長さ100mm、厚み50 μ m）の表面に、各実施例および比較例のCIGS光吸収層3の形成条件と同条件で、SeとInのみを蒸着し、SeとI

nとからなる蒸着層が積層された試験材を作製した。そして、この試験材の蒸着層におけるSe／Inの組成比を下記の手順に従って算出した。

測定および算出した結果を、後記の〔表1〕～〔表4〕に併せて示す。

[0049] 〔変換効率〕

擬似太陽光（AM1.5）を100mm角以上の照射面積となるように、上記実施例および比較例のCIGS太陽電池のそれぞれ各20個に照射し、その変換効率をソーラシミュレータ（セルテスターYSS-150、山下電装社製）で測定した。そして、各実施例および比較例のCIGS太陽電池の平均変換効率を算出した。なお、上記測定は、放射照度1kW/m²、電池温度25℃の条件で行った。

[0050] 〔Se／Inの組成比〕

上記で作製した各試験材の蒸着層について、エネルギー分散型蛍光X線装置（EX-250、堀場製作所社製）を用いて、SeおよびIn元素の原子数濃度を測定し、それらの原子数濃度を元に、上記蒸着層のSe／Inの組成比を算出した。

[0051] 〔表1〕

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
L ₁ (mm)	10	10	10	10	15	10
θ ₁ (°)	20	20	20	20	25	20
L ₁ /sin θ ₁	29.2	29.2	29.2	29.2	35.5	29.2
L ₂ (mm)	50	50	50	50	50	30
θ ₂ (°)	90	90	75	60	90	90
L ₂ /sin θ ₂	50.0	50.0	51.8	57.7	50.0	30.0
交点Pの位置* (mm)	2	2	2	2	5	2
Se／Inの組成比	1.43	1.49	1.44	1.48	1.47	1.44
変換効率(%)	13.2	13.4	12.9	13.1	13.0	12.6

*「交点Pの位置」は、基材1表面から下方にある交点Pと基材1表面との距離を示している（以下の表も同じ）。

[0052] [表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
L_1 (mm)	10	10	5	5	5	15
$\theta_1(^{\circ})$	20	20	20	20	20	20
$L_1/\sin \theta_1$	29.2	29.2	14.6	14.6	14.6	43.9
L_2 (mm)	30	30	15	15	15	50
$\theta_2(^{\circ})$	75	60	90	75	60	90
$L_2/\sin \theta_2$	31.1	34.6	15.0	15.5	17.3	50.0
交点Pの位置* (mm)	2	2	2	2	2	8
Se/Inの組成比	1.43	1.46	1.47	1.44	1.42	1.36
変換効率(%)	12.8	13.2	12.2	12.4	12.9	11.8

[0053] [表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
L_1 (mm)	50	50	20	30
$\theta_1(^{\circ})$	20	80	20	20
$L_1/\sin \theta_1$	146.2	50.8	58.5	87.7
L_2 (mm)	50	50	50	50
$\theta_2(^{\circ})$	90	90	90	90
$L_2/\sin \theta_2$	50.0	50.0	50.0	50.0
交点Pの位置* (mm)	2	-10※	2	2
Se/Inの組成比	0.22	0.92	1.28	0.83
変換効率(%)	—	9.1	10.8	8.6

※交点Pが、基材1表面から上方にあり、その位置と基材1表面との距離を示している。

[0054]

[表4]

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
L_1 (mm)	10	20	20	10
$\theta_1(^{\circ})$	10	20	20	20
$L_1/\sin \theta_1$	57.6	58.5	58.5	29.2
L_2 (mm)	30	30	30	15
$\theta_2(^{\circ})$	90	90	75	90
$L_2/\sin \theta_2$	30.0	30.0	31.1	15.0
交点Pの位置* (mm)	2	2	2	2
Se/Inの組成比	1.19	1.14	1.21	0.87
変換効率(%)	10.8	10.4	10.7	9.7

[0055] 上記の結果より、実施例1～12は、試験材の蒸着層におけるSe/Inの組成比がいずれも1.36以上と高くなっており、本発明の蒸着法を用いることにより、基材と蒸着源との距離が近接していても、SeをInの周りに充分に回り込ますことができ、SeとInの反応が充分に行われたことが示された。これを裏付けるように、本発明の蒸着法によりCIGS光吸収層3を形成している実施例1～12のCIGS太陽電池は、その変換効率はいずれも11.8%以上と高効率になっていた。一方、蒸着源AからのSeの供給をノズルを用いて行っているものの、ノズルの先端開口と、蒸着源Bの供給口と、基材との位置関係が、本発明の範囲外となっている比較例1は、試験材の蒸着層におけるSe/Inの組成比が0.22と極めて低くなっており、CIGS太陽電池は発電しなかった。また、従来通りの蒸着法（蒸着源AからのSeの供給にノズルを用いない）によりCIGS光吸収層3を形成している比較例2では、試験材の蒸着層におけるSe/Inの組成比が0.92と低く、これに比例するように、CIGS太陽電池の変換効率も9.

1%と低くなっていた。さらに、蒸着源Aのノズルの先端開口と蒸着源Bの供給口と基材とが上記の一般式(1)～(4)を満たす位置に配置されていない比較例3～8では、Se/I nの組成比が良好でなく、CIGS太陽電池の変換効率も低いものになっていた。

[0056] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明の化合物太陽電池の製造方法は、高変換効率を有する化合物太陽電池を高速で安定して製造するのに適している。

符号の説明

[0058] 1 基材
1 2 ノズル
1 3 先端開口
1 4 供給口
A 蒸着源
B 蒸着源

請求の範囲

[請求項1] 長尺状の基材を走行させながら、蒸着法により上記基材上に化合物半導体層を形成する化合物太陽電池の製造方法であって、上記化合物半導体層の形成を、VI族元素材料を供給するためのノズルが付設された蒸着源Aと、それ以外の元素材料を供給する供給口を備えた蒸着源Bを用いて行うようにし、上記蒸着源Bの供給口を基材から5～70mm離れた位置に配置するとともに、上記蒸着源Aのノズルの先端開口と蒸着源Bの供給口と基材とを下記の一般式(1)～(4)を満たす位置に配置し、上記VI族元素材料を、上記蒸着源Aのノズルの先端開口から加熱しながら噴射状態で供給するようにしたことを特徴とする化合物太陽電池の製造方法。

$$L_1 / \sin \theta_1 \leq L_2 / \sin \theta_2 \cdots (1)$$

$$0^\circ \leq \theta_1 \leq 30^\circ \cdots (2)$$

$$\theta_1 \leq \theta_2 \leq 90^\circ \cdots (3)$$

$$L_1 < L_2 \cdots (4)$$

θ_1 : 蒸着源Aのノズルの先端開口からのVI族元素材料の噴出方向を示す仮想線 l_1 と基材とがなす角($^\circ$)

θ_2 : 蒸着源Bの供給口からのVI族以外の元素材料の供給方向を示す仮想線 l_2 と基材とがなす角($^\circ$)

L_1 : 蒸着源Aのノズルの先端開口と基材表面との最短距離(mm)

L_2 : 蒸着源Bの供給口と基材表面との最短距離(mm)

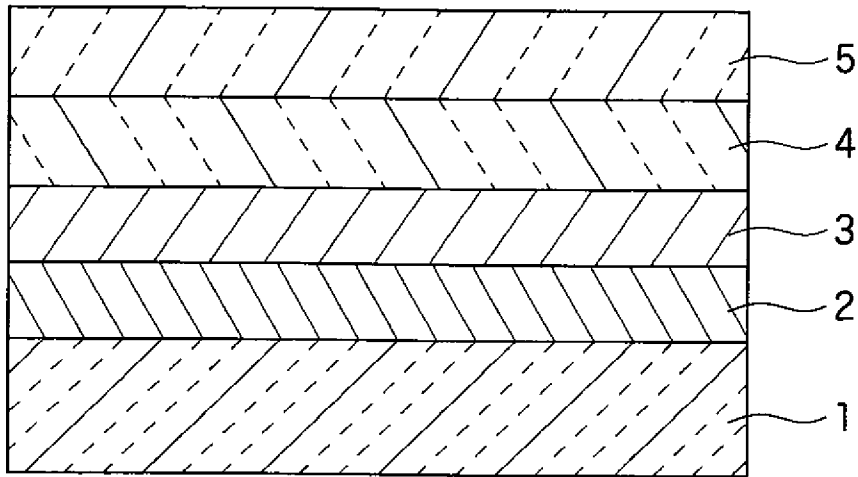
[請求項2] 上記化合物半導体層が、I族とIII族とVI族の元素からなるカルコパライト構造を有するものである請求項1記載の化合物太陽電池の製造方法。

[請求項3] 上記蒸着源Aに付設されたノズルが、複数に分岐するノズルに形成され、上記VI族元素材料が上記複数の分岐されたノズルによって多方向から噴射状態で供給されるようになっている請求項1または2記載

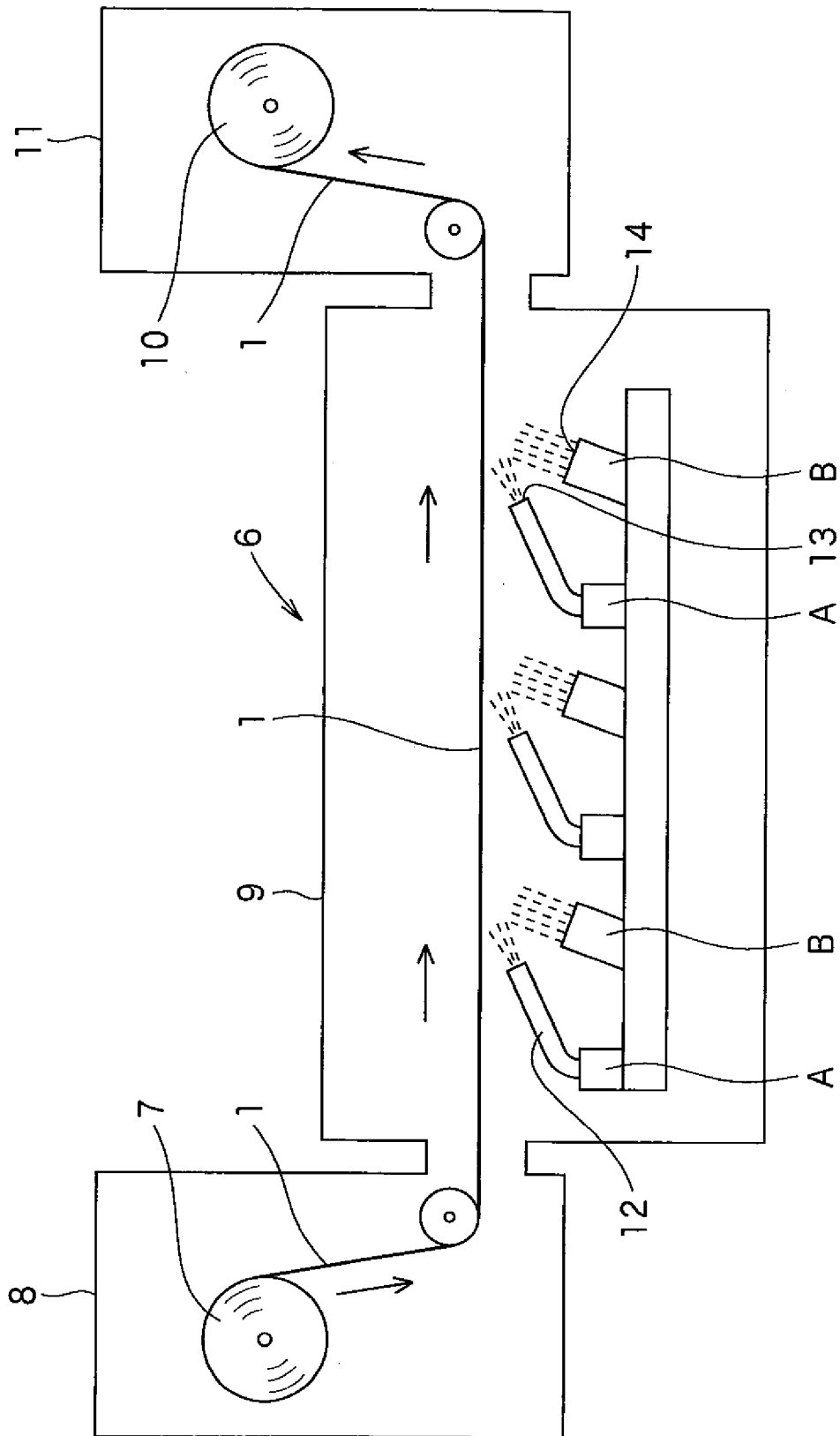
の化合物太陽電池の製造方法。

[請求項4] 上記化合物半導体層の形成が、真空槽内で行われており、上記VI族元素材料を噴射するためのノズルが上記真空槽内に配設されるとともに、上記ノズルに着脱可能な弁手段によって連結された蒸着源Aが上記真空槽外に配設され、上記蒸着源Aから真空槽内のノズルに上記VI族元素材料が供給されるようになっている請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物太陽電池の製造方法。

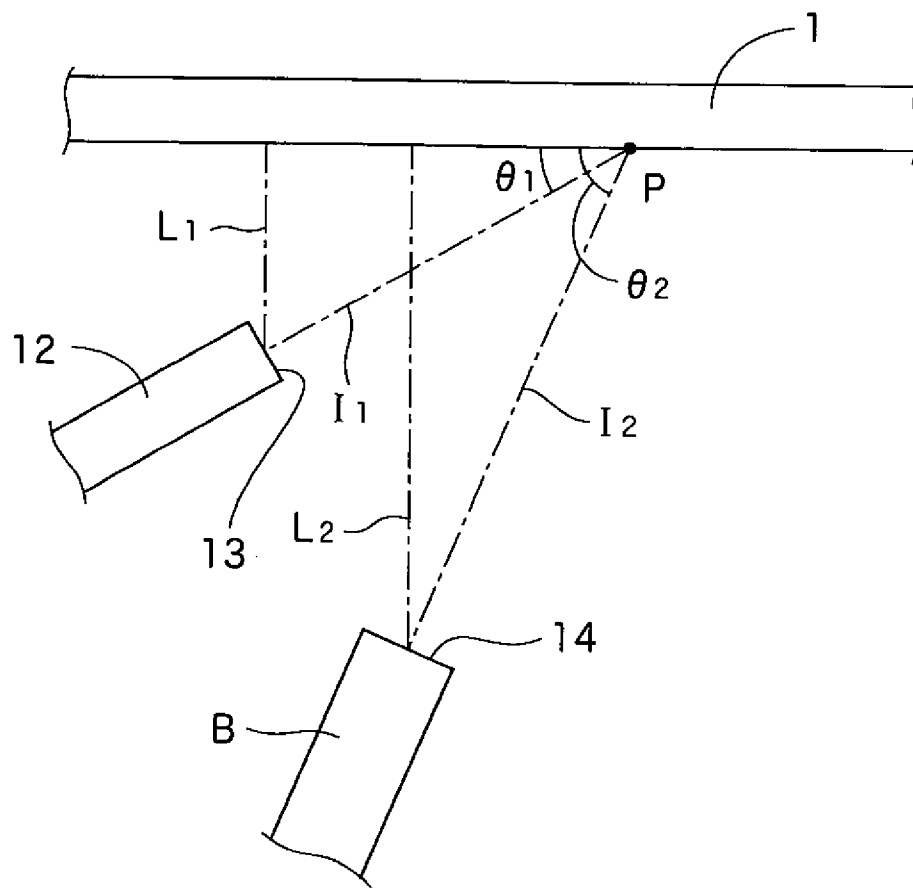
[図1]



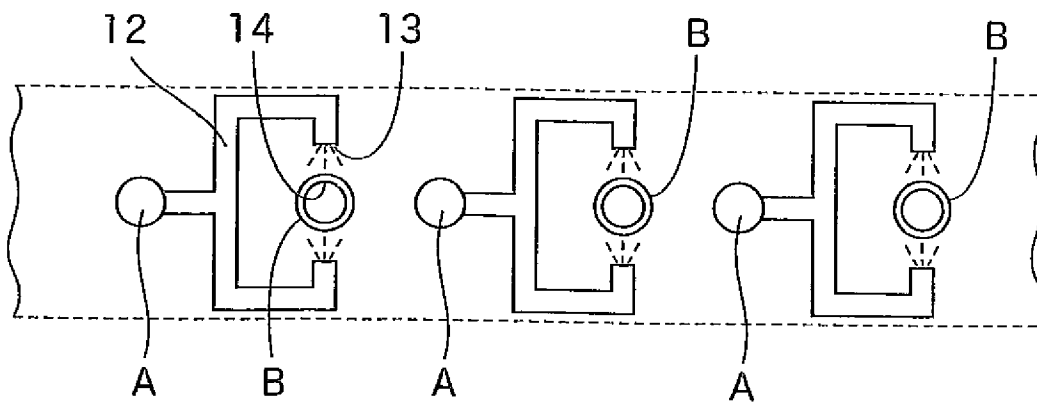
[図2]



[図3]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04, C23C14/24, H01L21/363

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-508536 A (Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraphs [0010], [0015], [0018]; fig. 4 & EP 1565935 A & WO 2004/051734 A1 & DE 10256909 B & AT 434263 T & AU 2003292986 A	1-4
Y	JP 2005-126757 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0023] to [0036]; fig. 2 (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2013 (28.06.13)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2013 (09.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-307278 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0025] to [0027]; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2011-77473 A (Meidensha Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0013] to [0022]; fig. 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04, C23C14/24, H01L21/363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-508536 A（ハーネーマイトネルーインスチツート ベルリ ン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング） 2006.03.09, 【0010】 , 【0015】 , 【0018】 , 図 4 & EP 1565935 A & WO 2004/051734 A1 & DE 10256909 B & AT 434263 T & AU 2003292986 A	1-4
Y	JP 2005-126757 A（松下電器産業株式会社） 2005.05.19, 【0023】 - 【0036】 , 図 2（ファミリーなし）	1-4

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

門 良成

2 K

2 9 0 7

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-307278 A (松下電器産業株式会社) 2006.11.09, 【0025】 - 【0027】, 図1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-77473 A (株式会社明電舎) 2011.04.14, 【0013】 - 【0022】, 図1 (ファミリーなし)	1-4