

(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  
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)



(10) 国際公開番号  
**WO 2011/036717 A1**

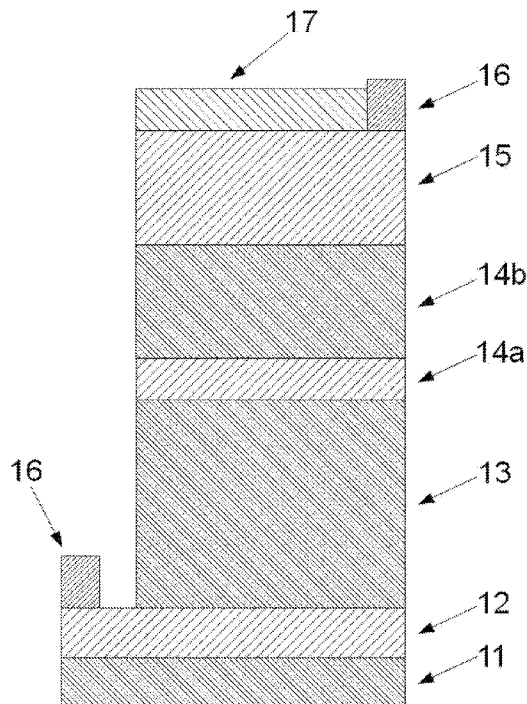
- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004842
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 25 日(25.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)  
[JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川直之 (NAKAGAWA, Naoyuki). 堀田康之 (HOTTA, Yasuyuki). 桜田新哉 (SAKURADA, Shinya). 西田靖孝 (NISHIDA, Yasutaka). 伊藤聡 (ITOH, Satoshi).
- (74) 代理人: 松山允之, 外 (MATSUYAMA, Masayuki et al.); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目
- 9 番 4 0 号 銀洋ビル 4 0 3 号室 Kanagawa (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, 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, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM COMPOUND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 化合物薄膜太陽電池

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a thin film compound solar cell made from a composition of materials that contains as few harmful elements, e.g., Se or Cd, and rare elements, e.g., In or Ga, as possible, while maintaining high conversion efficiency. The thin film compound solar cell consists at least of a substrate, a back electrode provided on the aforementioned substrate, an extraction electrode provided on the aforementioned back electrode, a light absorption layer provided on the aforementioned back electrode, a buffer layer provided on the aforementioned light absorption layer, a transparent electrode layer provided on the aforementioned buffer layer, an antireflective film provided on the aforementioned transparent electrode layer, and an extraction electrode provided on the aforementioned transparent electrode layer, and is characterized in that the aforementioned light absorption layer is  $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)(\text{Te}_{1-z}\text{O}_z)_2$  (wherein x and y are in the range in (numeric formula 1) and z=0, or x and y are in the range in (numeric formula 2) and  $0.001 \leq z \leq 0.0625$ ), and the aforementioned compound has a chalcopyritic crystalline structure. (1) (2)

(57) 要約:

[続葉有]



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:  
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高い変換効率を維持したまま、S e あるいはC dに代表される有害元素及びI nあるいはG aに代表される希少元素をできる限り含まない材料構成による化合物薄膜太陽電池を提供することを目的とする。化合物薄膜太陽電池は、基板と、前記基板上に設けられた裏面電極と、前記裏面電極上に設けられた取り出し電極と、前記裏面電極上に設けられた光吸収層と、前記光吸収層上に設けられたバッファ層と、前記バッファ層上に設けられた透明電極層と、前記透明電極層上に設けられた反射防止膜と、前記透明電極層上に設けられた取り出し電極とを少なくとも備え、前記光吸収層が $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)(\text{Te}_{1-z}\text{O}_z)_2$  (ただし、 $x$ および $y$ は(数式1)の範囲かつ $z=0$ 、または $x$ および $y$ は(数式2)の範囲かつ $0.001 \leq z \leq 0.0625$ )であり、かつ前記化合物はカルコパイライト型の結晶構造をもつことを特徴とする。(数式1)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $1.5 \geq E_g \geq 1.0$ ) (数式2)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $2.25 \geq E_g \geq 1.0$ )

## 明 細 書

発明の名称： 化合物薄膜太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、化合物薄膜太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池の光吸収層として用いられる化合物半導体としては、 $CdTe$ に代表されるⅡ-Ⅵ系と $CuInSe_2$ に代表されるⅢ-Ⅴ系が広く知られている。カルコパイライト構造を有するⅢ-Ⅴ系化合物半導体は、Ⅲ族元素として、主に $Cu$ 、Ⅲ族元素として $In$ 及び／又は $Ga$ 、Ⅴ族元素として $Se$ 及び／又は $S$ で構成される。係る材料の多様性に伴い、材料を適時選定することでバンドギャップを容易に制御することが可能である。実際、 $CuInSe_2$  ( $E_g=1.04\text{ eV}$ ) とバンドギャップの大きな $CuGaSe_2$  ( $E_g=1.68\text{ eV}$ ) を固溶することで太陽光の吸収に最適な $1.4\text{ eV}$ にバンドギャップを調整する取り組みも行われている。

[0003]  $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)_2$ を光吸収層に用いた化合物薄膜太陽電池は、構成元素として、 $In$ 及び $Ga$ を含んでいる。 $In$ 及び $Ga$ は希少金属で、資源埋蔵量が少ないあるいは経済的に採掘可能な高品位の鉱石を産出することが困難である等の理由から安定供給が難しくなる可能性が高い。また、精錬に非常に高度な技術や大きなエネルギーが必要などの理由により、鉱石からの精錬が容易ではなく、価格が高騰する要因となっている。

[0004] 高効率なCIGS ( $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ ) 太陽電池は、CIGSが定比から若干Ⅲ族過剰組成を有するp型半導体の薄膜で得られる。作製法としては、多元蒸着法、特に3段階法が用いられる。3段階法では1層目に $In$ 、 $Ga$ 、 $Se$ を蒸着して $(In,Ga)_2Se_3$ 膜を形成し、次に $Cu$ と $Se$ のみを供給して膜全体の組成を $Cu$ 過剰組成にし、最後に再び $In$ 、 $Ga$ 、 $Se$ フラックスを供給して、膜の最終組成が $(In,Ga)$ 過剰組成にする。蒸着法

は化学組成を精密に制御でき、高効率なC I G S太陽電池を作製可能であるが、プロセスの制約上、大面積化が困難である。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3 2 4 4 4 0 8号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 化合物薄膜太陽電池は光吸収層として $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (C I G S) ( $\text{CuInSe}_2$ 及び $\text{CuGaSe}_2$ の固溶体)あるいは $\text{CdTe}$ が用いられており、共に有害金属あるいは希少金属を含む材料で構成されており、環境負荷が大きく、太陽電池の製造コストが高くなるという問題がある。

[0007] 本発明は係る問題を解決することを目的とし、高い変換効率を維持したまま、 $\text{Se}$ あるいは $\text{Cd}$ に代表される有害元素及び $\text{In}$ あるいは $\text{Ga}$ に代表される希少元素をできる限り含まない材料構成による化合物薄膜太陽電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0008] 化合物薄膜太陽電池は基板と、前記基板上に設けられた裏面電極と、前記裏面電極上に設けられた取り出し電極と、前記裏面電極上に設けられた光吸収層と、前記光吸収層上に設けられたバッファ層と、前記バッファ層上に設けられた透明電極層と、前記透明電極層上に設けられた反射防止膜と、前記透明電極層上に設けられた取り出し電極とを少なくとも備え、前記光吸収層が $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)(\text{Te}_{1-z}\text{O}_z)_2$  (ただし、 $x$ および $y$ は(数式1)の範囲かつ $z=0$ 、または $x$ および $y$ は(数式2)の範囲かつ $0.001 \leq z \leq 0.0625$ )であり、かつ前記化合物はカルコパイライト型の結晶構造をもつことを特徴とする。

(数式1)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $1.5 \geq E_g \geq 1.0$ )

(数式 2)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $2.25 \geq E_g \geq 1.0$ )

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、S eあるいはC dに代表される有害元素及びI nあるいはG aに代表される希少元素をできる限り含まない材料構成による化合物薄膜太陽電池が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]  $CuAl(Te_{1-z}O_z)_2$  ( $z = 0.03125$ ) の単位胞の図である。

[図2]  $CuAl(Te_{1-z}O_z)_2$  ( $z = 0.03125$ ) の状態密度 (A) 及びバンド図 (B) である。

[図3] 本発明の化合物薄膜太陽電池の基本構造の概念図である。

[図4] 光吸収層とバッファ層界面のバンドダイアグラムである。

[図5]  $CuAlTe_2$  薄膜の X 線回折結果である。

[図6]  $CuAlTe_2$  薄膜の光学特性評価結果である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について表及び図面を参照して詳細に説明する。

従来は I-III-V<sub>2</sub> 系のカルコパイライト型化合物半導体において、V I 族元素に S e を用いている。しかし、S e には強い毒性があること、バンドギャップが大きくなることから、希少金属である G a や I n を多く用いる必要があることといった、環境問題やコストの問題がある。

T e は S e より毒性が低く、S e を V I 族に用いたカルコパイライト型化合物半導体に比べてバンドギャップが小さく希少金属の使用量を少なくできるという好ましい特性がある。

[0012]  $CuAlTe_2$ 、 $CuGaTe_2$  及び  $CuInTe_2$  はいずれもカルコパイライト構造を示し、固溶体を形成する。

表 1 に I-III-V<sub>2</sub> 系で V I 族元素が T e から成るカルコパイライト

型化合物半導体のバンドギャップを示す。表 1 の  $\text{CuAlTe}_2$  は発明者らの実験値で  $\text{CuGaTe}_2$  と  $\text{CuInTe}_2$  の値は文献の実験値である。表 1 から明らかなように  $\text{I-III-V}_2$  系で III 族元素のみを変化させることでバンドギャップを大きく変調させることができる。

太陽光スペクトルに好ましいバンドギャップとしては 1.0 eV から 1.5 eV である。最適な太陽光スペクトルのバンドギャップとしては 1.4 eV から 1.5 eV とされることが多い。1.2 eV 近傍で変換効率が最大になるという報告もある。

[0013] [表1]

| 化学式               | band gap (eV) |
|-------------------|---------------|
| $\text{CuAlTe}_2$ | 2.25          |
| $\text{CuGaTe}_2$ | 1.23          |
| $\text{CuInTe}_2$ | 0.96          |

[0014] これらの固溶体は、最もバンドギャップの小さい  $\text{CuInTe}_2$  の 0.96 eV から最もバンドギャップの大きい  $\text{CuAlTe}_2$  の 2.25 eV の間でバンドギャップを自在に変調することができる。表 2 に  $\text{CuAlTe}_2$  の Al の一部を Ga あるいは In で置換したときのバンドギャップを例示する。表中の数値は固溶体のモル比で表している。

[0015] [表2]

| $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)\text{Te}_2$ の<br>1-x-y の値 (mol) | $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)\text{Te}_2$ の<br>x の値 (mol) | $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)\text{Te}_2$ の<br>y の値 (mol) | Eg (eV) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 0.031                                                                               | 0                                                                               | 0.969                                                                           | 1.0     |
| 0.186                                                                               | 0                                                                               | 0.814                                                                           | 1.2     |
| 0.351                                                                               | 0                                                                               | 0.659                                                                           | 1.4     |
| 0.419                                                                               | 0                                                                               | 0.581                                                                           | 1.5     |
| 0.167                                                                               | 0.833                                                                           | 0                                                                               | 1.4     |
| 0.265                                                                               | 0.735                                                                           | 0                                                                               | 1.5     |

[0016]  $\text{CuAlTe}_2$  の Al の一部を Ga で置換した場合 ( $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Te}_2$ ) では太陽電池の光吸収層として好ましいバンドギャップである 1.0

eVから1.5 eVの範囲とするためには、 $0.73 \leq x \leq 1.0$ の条件を満たす組成で固溶体を作製することが望まれる。

CuAlTe<sub>2</sub>のAlの一部をInで置換した場合(Cu(AI<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>)Te<sub>2</sub>)では太陽電池の光吸収層として好ましいバンドギャップである1.0 eVから1.5 eVの範囲とするためには、 $0.58 \leq y \leq 0.97$ の条件を満たす組成で固溶体を作製することが望まれる。

[0017] AlをInおよびGaの両方の元素で置き換えることも可能である。その場合、組成範囲としてCu(AI<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>)Te<sub>2</sub>(ただし、xおよびyは $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $1 \geq x + y > 0$ ,  $1.5 \geq E_g \geq 1.0$ ))を満たすことが望まれる。

光吸収層であるI-II-VI<sub>2</sub>系カルコパイライト型化合物半導体のVI族のTeの一部Se又はSで部分的に置換した化合物半導体(Se、Sの量はTeの量(mol)より少ない)を光吸収層として用いることもできる。その際、バンドギャップが1.0から1.5 eVの範囲内にあることカルコパイライト構造を保持していることが望まれる。

[0018] 高効率化のためにカルコパイライト型化合物半導体Cu(AI<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>)Te<sub>2</sub>の中間準位導入を検討した。種々の検討を行った結果、VI族のTeの一部を酸素で置換(Cu(AI<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>)(Te<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>2</sub>)することで、好適なバンドギャップの中間準位を形成することを見いだした。酸素置換において、具体的な検討は第一原理計算を用いて行った。図1にカルコパイライト型化合物半導体CuAlTe<sub>2</sub>のTeの一部Oで置換した分子構造を例示する。CuAlTe<sub>2</sub>の単位胞の格子定数には $a = 5.964 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.78 \text{ \AA}$ 、バンドギャップにはバルク単結晶の値2.06 eVを用いた。ユニットセルの全原子数64個の中の32個あるTeの一つを酸素で置換した系CuAl(Te<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>2</sub>( $z = 0.03125$ )の計算結果を例示として図2に示す。状態密度とバンド構造から、酸素置換によりギャップ内に顕著な中間準位の形成を確認した。計算結果から、CuAl(Te<sub>1-z</sub>O<sub>z</sub>)<sub>2</sub>の酸素置換量zは0.001以上0.0625以下であると、中間

準位が形成され、高い変換効率が望まれる。酸素置換量は、少ない程、状態密度は急峻になる。

CuAlTe<sub>2</sub>薄膜の光学バンドギャップは2.25 eVであり、AlをInあるいはGaで置換することにより、バンドギャップを1.0 eVまで制御できる。種々のバンドギャップをもついずれの母相に対しても、中間準位を形成することにより、長波長側の光も取り込むことができ、太陽電池の高効率化が期待される。

[0019] TeはSeに比べて蒸気圧が低いため扱いやすく、製膜を行ったときの組成の制御が容易であることが期待される。さらには、Te系のカルコパイライト型化合物半導体を母相に用いると、最適なバンドギャップに調整するためのInあるいはGaの添加量を少なくできることで、偏析を抑制でき、均一組成の薄膜を作製できる。

[0020] 図3に本発明に係る化合物薄膜太陽電池の一例の断面模式図を示す。化合物薄膜太陽電池は基板11、裏面電極12、光吸収層13、バッファ層14a及びb、透明電極層15、取り出し電極16、反射防止膜17から構成されている。

基板11としては、青板ガラスを用いることが望ましく、ステンレス、Ti又はCr等の金属板あるいはポリイミド等の樹脂を用いることもできる。

裏面電極としては、W等の金属膜を用いることができる。その中でも、Mo膜を用いることが望ましい。

[0021] バッファ層14としては、CdS、Zn(O, S, OH) 或いはMgを添加したZnOを用いることができる。図4に化合物薄膜太陽電池でのpn接合界面のバンド構造を示す。光吸収層13のカルコパイライト型化合物半導体はp型半導体、CdSあるいはZnO:Mgに代表されるバッファ層14aはn型半導体、ZnOに代表されるバッファ層14bはn<sup>+</sup>型層として機能すると考えられる。pn接合界面で伝導帯不連続量(CBO) ΔE<sub>c</sub>を誘起するようにバッファ層14aの材料を選定することによりキャリアの再結合を低減できる。伝導帯不連続量(CBO) ΔE<sub>c</sub>は、0 eV以上0.4

eV以下であることが望ましく、0.1 eV以上0.35 eV以下であることが、さらに望ましい。伝導帯構造或いは伝導帯不連続量は光電子放出の逆過程である逆光電子分光により直接評価できる。実際の太陽電池構造では、光吸収層上に形成される窓層及びバッファ層の厚さはそれぞれ数 $\mu\text{m}$ 及び数十nmとかなり厚いため、表面から深い位置にある界面の評価を行うためには、損傷・劣化なしに各層を除去する必要がある、通常、低いイオンビームによるエッチングが用いられる。

[0022] 透明電極層15は太陽光を透過し、尚且つ導電性を有することが必要であり、例えば、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を2wt%含有した $\text{ZnO}:\text{Al}$ 或いはジボランからのBをドーパントとした $\text{ZnO}:\text{B}$ を用いることができる。

取り出し電極16としては、例えば、Al、Ag或いはAuを用いることができる。さらに、透明電極15との密着性を向上させるために、Ni或いはCrを堆積させた後、Al、Ag或いはAuを堆積させてもよい。

反射防止膜17としては、例えば、 $\text{MgF}_2$ を用いることが望ましい。

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

## 実施例

[0023] (実施例1)

基板11として青板ガラス基板を用い、スパッタ法により裏面電極12となるMo薄膜を700nm程度堆積した。スパッタは、Moをターゲットとし、Arガス雰囲気中でRF200W印加することにより行った。

裏面電極12となるMo薄膜堆積後、光吸収層13となる $\text{Cu}(\text{Al}_{1-y}\text{In}_y)\text{Te}_2$ 薄膜を同じくRFスパッタにより2 $\mu\text{m}$ 程度堆積した。ここでバンドギャップが1.18eV程度になるように、ターゲットの仕込み組成のyを0.8にした。製膜はArガス雰囲気中でRF200W印加することにより行った。

[0024] 製膜後、製膜室を真空引きし、超高真空雰囲気500℃にて加熱処理を行った。スパッタ製膜直後の $\text{Cu}(\text{Al}_{1-y}\text{In}_y)\text{Te}_2$ 薄膜は、非晶質で粒径も非常に小さいが、高温での加熱処理を行うことにより、結晶化し、粒径も

100 nm以上となり、太陽電池の高効率化に寄与できる。

[0025] 図5は母相となるCuAlTe<sub>2</sub>を前記製膜条件と同様の条件にて堆積した薄膜のX線回折結果である。前記製膜条件にて作製した光吸収層13となる薄膜がカルコパイライト型構造の単相膜となることが分かる。作製したCuAlTe<sub>2</sub>薄膜の光学特性評価から光学バンドギャップが2.25 eVであることを見積もった(図6)。

[0026] 得られた光吸収層13の上にバッファ層14aとしてMgを添加したZnO薄膜を50 nm程度堆積した。図4に示したように、光吸収層13とバッファ層14a界面でバンドオフセットを形成するようにMgの添加量は20%とした。製膜はRFスパッタを用いたが、界面でのプラズマダメージを考慮して、50Wの出力で行った。このバッファ層14a上にバッファ層14bとして、ZnO薄膜を堆積し、続いて、透明電極15となるアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を2wt%含有するZnO:Alを1 μm程度堆積した。取り出し電極16として、NiCr及びAuを蒸着法にて堆積した。膜厚はそれぞれ100 nm及び300 nmとした。最後に反射防止膜17としてMgF<sub>2</sub>をスパッタ法により500 nm程度堆積することにより、図3に示した化合物薄膜太陽電池を作製した。

[0027] (実施例2)

基板11として青板ガラス基板を用い、スパッタ法により裏面電極12となるMo薄膜を700 nm程度堆積した。スパッタは、Moをターゲットとし、Arガス雰囲気中でRF200W印加することにより行った。

裏面電極12となるMo薄膜堆積後、光吸収層13となるCuAlTe<sub>2</sub>薄膜を同じくRFスパッタにより2 μm程度堆積した。製膜はArガス雰囲気中でRF200W印加することにより行った。

[0028] 製膜後、製膜室を真空引きし、超高真空雰囲気500℃にて加熱処理を行った。スパッタ製膜直後のCuAlTe<sub>2</sub>薄膜は、非晶質で粒径も非常に小さいが、高温での加熱処理を行うことにより、結晶化し、粒径も100 nm以上とした。

作製した $\text{CuAlTe}_2$ 薄膜に $90\text{ keV}$ のエネルギーで酸素をイオン注入し、その後、イオン注入によりできた欠陥を補償するために、エキシマレーザーアニールにより再結晶化を行い、 $\text{Te}$ の $\text{O}$ による部分置換を行った。

[0029] 得られた光吸収層13の上にバッファー層14aとして $\text{Mg}$ を添加した $\text{ZnO}$ 薄膜を $50\text{ nm}$ 程度堆積した。ワイドギャップの $\text{CuAlTe}_2$ に対して、光吸収層13とバッファー層14a界面でバンドオフセットを形成するように $\text{Mg}$ の添加量は40%とした。製膜はRFスパッタを用いたが、界面でのプラズマダメージを考慮して、 $50\text{ W}$ の出力で行った。このバッファー層14a上にバッファー層14bとして、 $\text{ZnO}$ 薄膜を堆積し、続いて、透明電極15となるアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を2wt%含有する $\text{ZnO}:\text{Al}$ を $1\text{ }\mu\text{ m}$ 程度堆積した。取り出し電極16として、 $\text{NiCr}$ 及び $\text{Au}$ を蒸着法にて堆積した。膜厚はそれぞれ $100\text{ nm}$ 及び $300\text{ nm}$ とした。最後に反射防止膜17として $\text{MgF}_2$ をスパッタ法により $500\text{ nm}$ 程度堆積することにより、図3に示した化合物薄膜太陽電池を作製した。

### 符号の説明

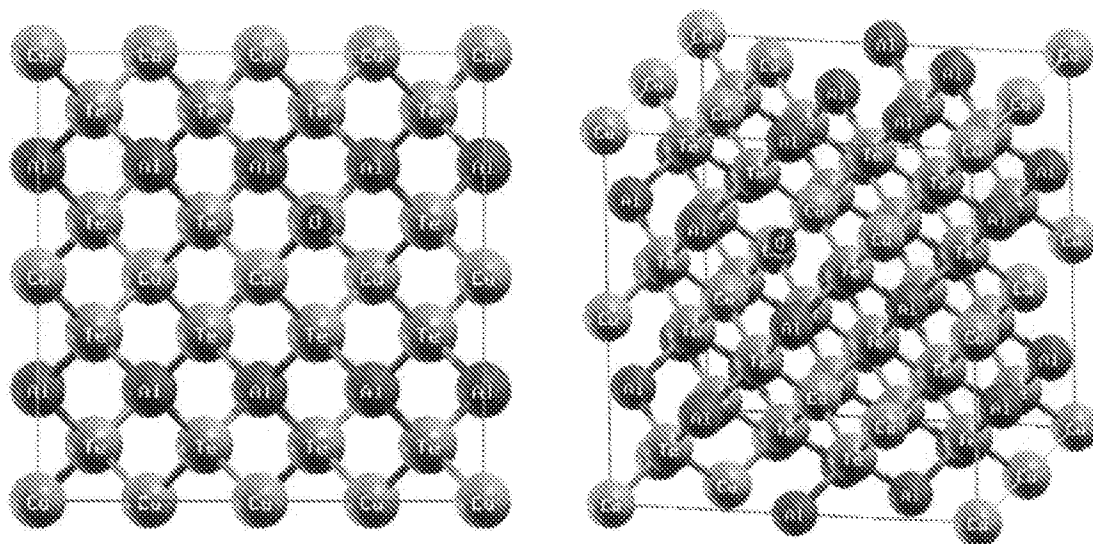
[0030] 11…基板、12…裏面電極、13…光吸収層、14a…バッファー層、14b…バッファー層、15…透明電極層、16…取り出し電極、17…反射防止膜

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板と、  
 前記基板上に設けられた裏面電極と、  
 前記裏面電極上に設けられた取り出し電極と、  
 前記裏面電極上に設けられた光吸収層と、  
 前記光吸収層上に設けられたバッファ層と、  
 前記バッファ層上に設けられた透明電極層と、  
 前記透明電極層上に設けられた反射防止膜と、  
 前記透明電極層上に設けられた取り出し電極とを少なくとも備え、  
 前記光吸収層が  $\text{Cu}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y)(\text{Te}_{1-z}\text{O}_z)_2$  (ただし、 $x$  および  $y$  は(数式1)の範囲かつ  $z=0$ 、または  $x$  および  $y$  は(数式2)の範囲かつ  $0.001 \leq z \leq 0.0625$ ) であり、かつ前記化合物はカルコパイライト型の結晶構造をもつことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。
- (数式1)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $1.5 \geq E_g \geq 1.0$ )
- (数式2)  $E_g = 2.25 - 1.02x - 1.29y$  ( $2.25 \geq E_g \geq 1.0$ )
- [請求項2] 前記光吸収層の  $\text{Te}$  の一部が  $\text{Se}$ 、 $\text{S}$  又は  $\text{Se}$  及び  $\text{S}$  のいずれかで置換され、  
 置換された  $\text{Se}$ 、 $\text{S}$  の総  $\text{mol}$  数が  $\text{Te}$  の  $\text{mol}$  数より少ないことを特徴とする請求項1に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項3] 前記バッファ層が  $\text{CdS}$ 、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$  または  $\text{ZnO}:\text{Mg}$  であることを特徴とする請求項1に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項4] 前記光吸収層と前記バッファ層の界面で形成されるバンド構造の伝導帯不連続量 ( $\Delta E_c$ ) が  $0 < \Delta E_c \leq 0.4 \text{ eV}$  であることを特徴とする請求項1に記載の化合物薄膜太陽電池。
- [請求項5] 前記透明電極層に  $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$  又は  $\text{ZnO}:\text{B}$  を用いるこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の化合物薄膜太陽電池。

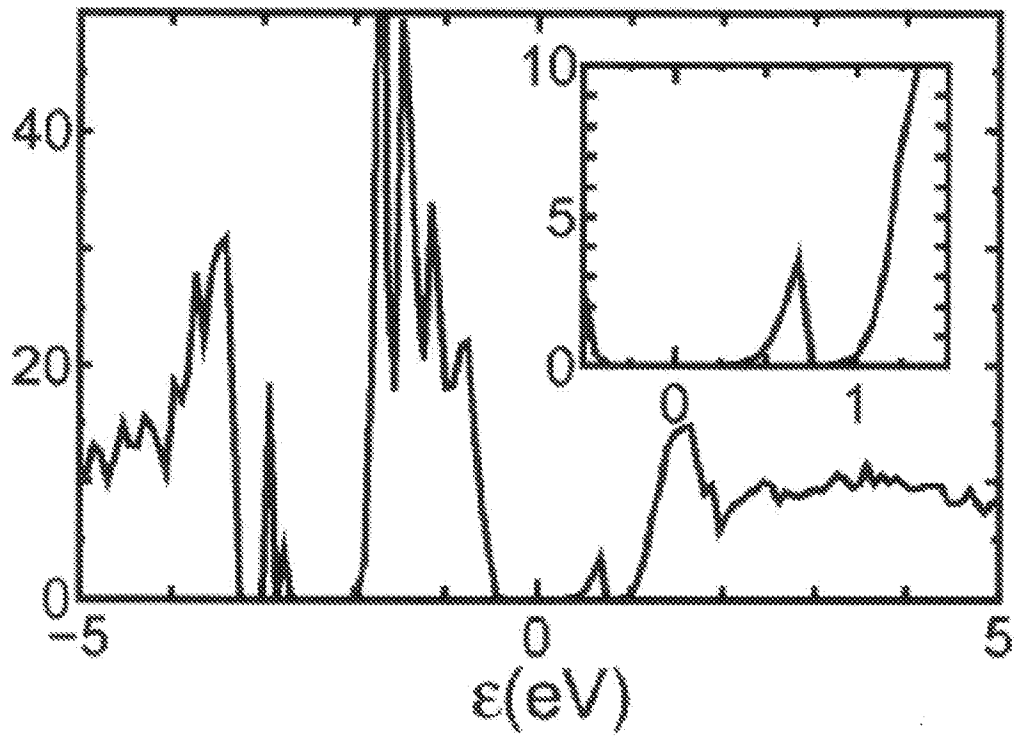
[図1]



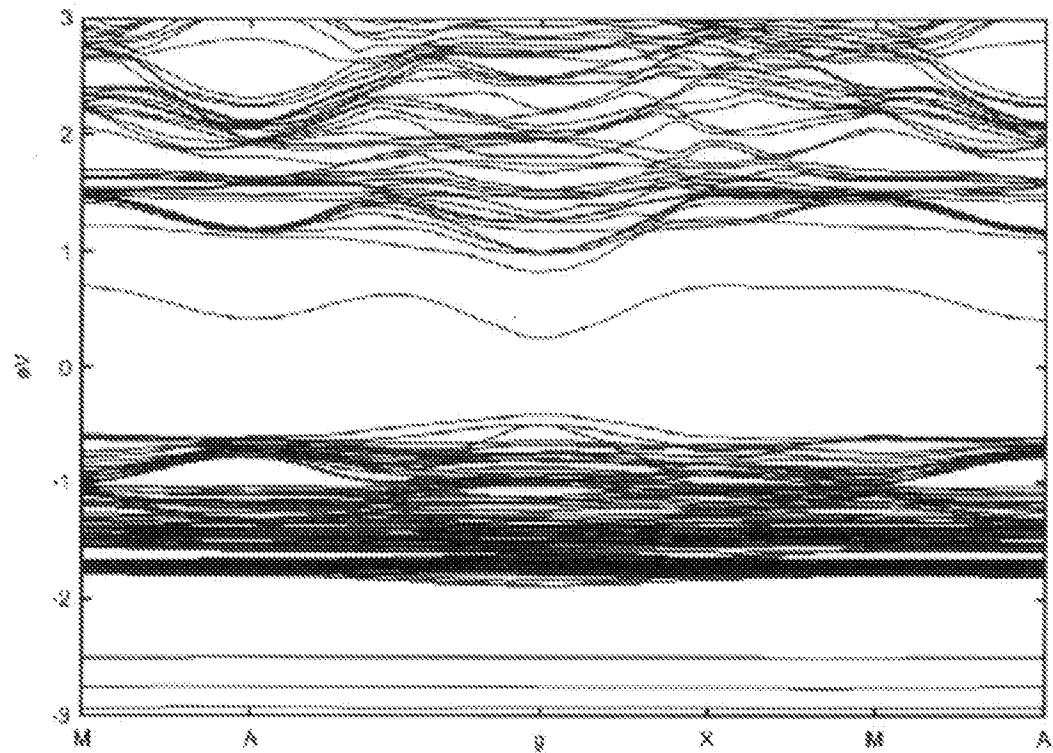
[図2]

(A)

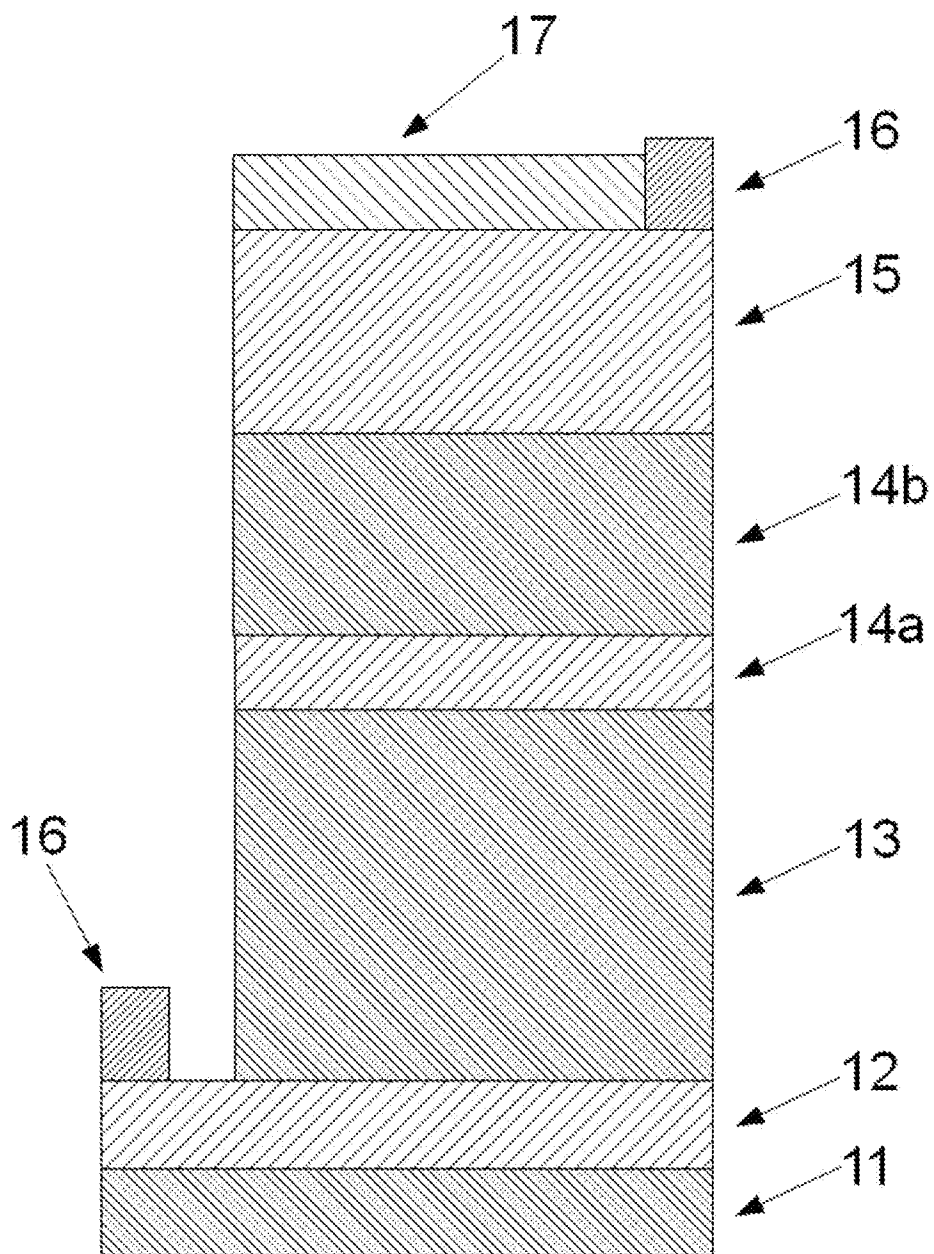
States/eV



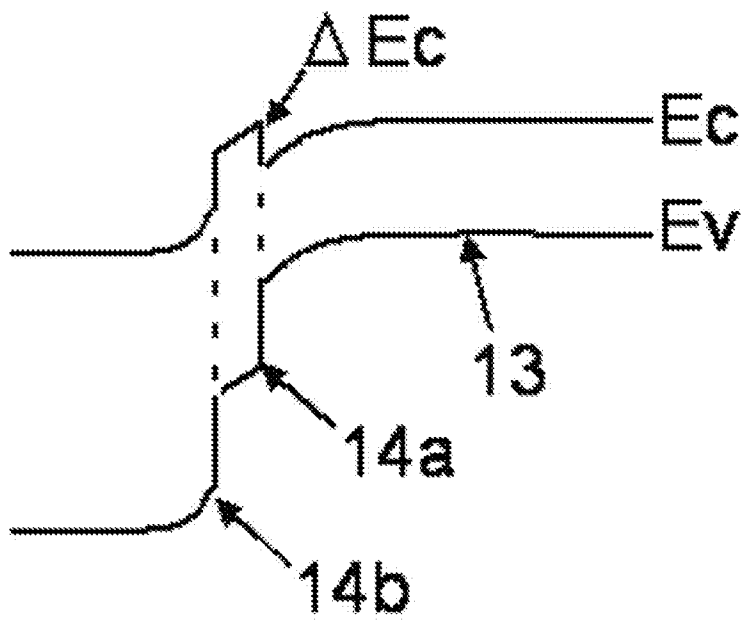
(B)



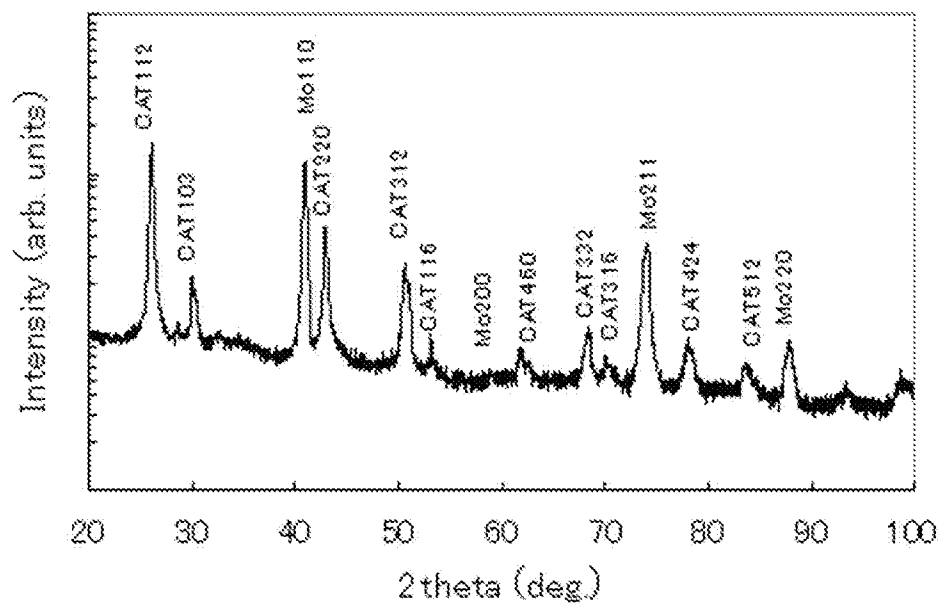
[図3]



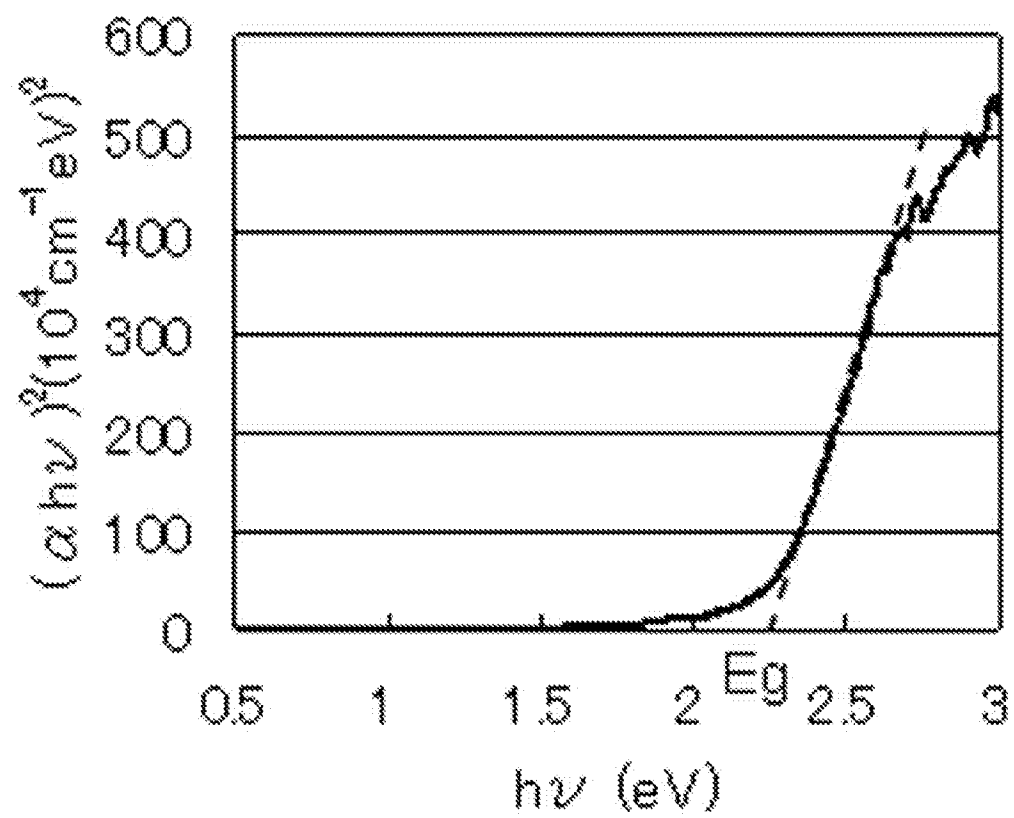
[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004842

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>H01L31/04 (2006.01) i<br><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>H01L31/04<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | JP 2007-123721 A (Rohm Co., Ltd.),<br>17 May 2007 (17.05.2007),<br>paragraphs [0026], [0057] to [0079]; fig. 2<br>& EP 1950812 A1 & WO 2007/052668 A1                         | 1-5                                                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | JP 2009-117431 A (University of Yamanashi),<br>28 May 2009 (28.05.2009),<br>paragraphs [0002] to [0007]<br>(Family: none)                                                     | 1-5                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | J.C.BERNEDE ET.AL., On the influence of oxygen<br>contamination on the properties of CuAlX <sub>2</sub> (X=Se,<br>Te), Journal of Materials Science, 2001, Vol.36,<br>p.87-92 | 1-5                                                                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                               |                                                                                   |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                                                               |                                                                                   |
| Date of the actual completion of the international search<br>13 October, 2009 (13.10.09)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                               | Date of mailing of the international search report<br>27 October, 2009 (27.10.09) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                               | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                           |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | Takashi MINEMOTO, "CuGa(Te,Se) <sub>2</sub> Usumaku no Sakusei to Taiyo Denchi eno Oyo", Naoji IWATANI Kinen Zaidan Kenkyu Hokokusho, 2000, Heisei 18 Nendo (Vol.29), pages 84 to 86 | 1-5                   |
| A         | I.V.Bodnar, Optical and Thermal Properties of CuAl <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> Te Solid Solutions, Semiconductors, 2003, Vol.37, No.11, pp.1247-1251                              | 1-5                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                            |                                                                      |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                      |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01L31/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                            |                                                                      |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年<br>日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年<br>日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年<br>日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 9 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<br>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<br>請求項の番号                                                       |                |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2007-123721 A（ローム株式会社）2007.05.17, 【0026】 , 【0057】<br>- 【0079】 , 図 2 & EP 1950812 A1 & WO 2007/052668 A1 | 1-5                                                                  |                |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2009-117431 A（国立大学法人山梨大学）2009.05.28, 【0002】 -<br>【0007】（ファミリーなし）                                        | 1-5                                                                  |                |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                            |                                                                      |                |
| 国際調査を完了した日<br>1 3 . 1 0 . 2 0 0 9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                            | 国際調査報告の発送日<br>2 7 . 1 0 . 2 0 0 9                                    |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>道祖土 新吾<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5 | 2 K<br>9 8 1 4 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                           |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | J. C. BERNEDE ET. AL., On the influence of oxygen contamination on the properties of CuAlX <sub>2</sub> (X=Se, Te), Journal of Materials Science, 2001, Vol. 36, p. 87-92 | 1-5            |
| A                     | 峯元高志, CuGa(Te, Se) <sub>2</sub> 薄膜の作製と太陽電池への応用, 岩谷直治記念財団研究報告書, 2000, 平成 18 年度 (Vol. 29), p. 84-86                                                                         | 1-5            |
| A                     | I. V. Bodnar, Optical and Thermal Properties of CuAl <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> Te Solid Solutions, Semiconductors, 2003, Vol. 37, No. 11, pp. 1247-1251              | 1-5            |