

(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2009-528680

(P2009-528680A)

(43) 公表日 平成21年8月6日(2009.8.6)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**H O 1 L 31/04 (2006.01)** H O 1 L 31/04 E 5 F O 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2008-556559 (P2008-556559)  
 (86) (22) 出願日 平成19年2月23日 (2007.2.23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年10月22日 (2008.10.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/062694  
 (87) 国際公開番号 W02007/101099  
 (87) 国際公開日 平成19年9月7日 (2007.9.7)  
 (31) 優先権主張番号 11/361,522  
 (32) 優先日 平成18年2月23日 (2006.2.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/395,438  
 (32) 優先日 平成18年3月30日 (2006.3.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

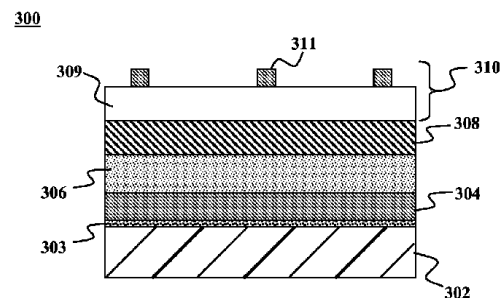
(71) 出願人 508255344  
 ファン デューレン、イェルーン カー、  
 イェー、  
 VAN DUREN Jeroen K.  
 J.  
 アメリカ合衆国 94025 カリフォル  
 ニア州 メンロー パーク フレモント  
 ストリート 903  
 (71) 出願人 508255366  
 レイドルム、クレイグ アール、  
 LEIDHOLM Craig R.  
 アメリカ合衆国 94086 カリフォル  
 ニア州 サニーバール ラ メサ テラス  
 934

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルコゲン層の高スループット印刷および金属間化合物材料の使用

## (57) 【要約】

本発明は、グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の膜を形成するために、前駆体材料を高スループットで印刷する方法と装置について開示している。一実施形態では、本方法は、前駆体層を基板上に形成する工程を含み、この前駆体層は1つまたは複数の個別の層から構成されることができる。これらの層は、1つ以上のグループ I B の元素および2つ以上のグループ I I I A の元素を含有する、少なくとも1つの第一層と、元素状のカルコゲン粒子を含有する、少なくとも1つの第二層を含むことができる。さらに、前駆体層を、カルコゲン粒子を溶解し、カルコゲン粒子が前駆体層中の1つ以上のグループ I B および I I I A の元素と反応するのに十分な温度まで加熱することにより、グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の膜が形成される。ここで、前駆体層中の粒子の少なくとも一部は金属間粒子であり、金属間粒子は少なくとも1つのグループ I B - I I I A 金属間合金相を含んでいる。また、別の実施形態では、本方法は、ナノ粒子および/またはナノ小球および/またはナノ小滴を混合してインクを作製し、基板の上にイ



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板の上に前駆体を形成する工程と、  
吸収層を形成するために 1 つ以上のステップで前記前駆体を反応させる工程とを備える方法。

**【請求項 2】**

a) 1 つ以上のグループ I B の元素および 2 つ以上の異なるグループ I I I A の元素を含有する、少なくとも 1 つの第 1 層、および

b) カルコゲン粒子を含有する、少なくとも 1 つの第 2 層から構成される 1 つまたは複数の別個の層からなる前駆体層を基板の上に形成する工程と、

前記カルコゲン粒子を溶解し、および、前記カルコゲン粒子と前記前駆体相中の 1 つ以上のグループ I B の元素およびグループ I I I A の元素を反応させてグループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の膜を形成するために十分な温度まで前記前駆体層を加熱する工程とを備え、少なくとも前記前駆体層の粒子の一部が、少なくとも 1 つのグループ I B - I I I A 金属間合金相を含む金属間粒子である、方法。

**【請求項 3】**

カルコゲン粒子が元素状カルコゲンを構成する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記第 1 層が前記第 2 層の上に形成される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記第 2 層が前記第 1 層の上に形成される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記第 1 層も元素状カルコゲン粒子を含有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記第 1 層のグループ I B の元素がグループ I B - カルコゲニドの形態をもつ請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記第 1 層のグループ I I I A の元素がグループ I I I A - カルコゲニドの形態をもつ請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

元素状カルコゲン粒子を含有する第 3 層がさらに含まれる請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

2 つ以上の異なるグループ I I I A の元素がインジウムおよびガリウムを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

グループ I B の元素が銅である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

カルコゲン粒子がセレン、硫黄またはテルルの粒子である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記前駆体層が実質的に酸素を含まない請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記前駆体層の形成が、

1 つ以上のグループ I B の元素を含有するナノ粒子と 2 つ以上のグループ I I I A の元素を含有するナノ粒子を含む分散剤を形成する工程と、

前記基板の上に前記分散剤の膜を塗布する工程とを備える、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記前駆体層を形成する工程が、前記前駆体層を形成するために前記膜を焼成する工程を備えている、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記前駆体層の上に前記元素状カルコゲン粒子を含有する層を付着させるステップの前

10

20

30

40

50

に前記前駆体層の焼結が行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記基板がフレキシブル基板であり、

前記前駆体層の形成工程、前記前駆体層の上に前記元素状カルコゲン粒子の層を付着させる工程、および前記前駆体層およびカルコゲン粒子を加熱する工程のうちの少なくとも 1 つにおいて、前記フレキシブル基板にロール・ツー・ロール製造工程を使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記基板がアルミニウム箔基板からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物が  $Cu_z In_{(1-x)} Ga_x S_{2(1-y)} Se_{2y}$  (ここで  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$  および  $0 \leq y \leq 1.0$ ) で表わされる請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 20】

前駆体層とカルコゲン粒子の加熱が、

前記基板と前駆体層を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱する工程と、

前記基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、前記プラトー温度範囲に維持する工程と、

次いで前記基板と前駆体層の温度を低くする工程とを備える請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 21】

前記膜がグループ I B - I I I A - V I A 化合物を含有している請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

前記反応させる工程は、適切な雰囲気中で前記層を過熱する工程からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

前記分散剤の粒子の少なくとも一部はナノ小球の形態にある請求項 1 に記載の工程。

【請求項 24】

前記分散剤の粒子の少なくとも一部はナノ小球の形態にあり、かつ少なくとも 1 つのグループ I I I A の元素を含有している請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記分散剤の粒子の少なくとも一部は、1 つの元素状のグループ I I I A の元素から構成されるナノ小球の形態にある請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

金属間相が最終固溶体相でない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

金属間相が固体でない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

金属間粒子が全粒子に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル% 以下を占める請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 29】

金属間粒子が全粒子に含まれるグループ I I I A の元素の約 50 モル% 以下を占める請求項 1 に記載の方法。

【請求項 30】

金属間粒子が、前記基板上に付着させた分散剤に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル% 以下、かつグループ I I I A の元素の約 50 モル% 以下を占める請求項 1 に記載の工程。

【請求項 31】

金属間粒子が、前記基板上に付着させた分散剤に含まれるグループ I B の元素の約 50

50

モル%以下、かつグループ I I I A の元素の約 50 モル%以上を占める請求項 1 に記載の方法。

【請求項 32】

金属間粒子が、前記基板上に付着させた分散剤に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル%以上、かつグループ I I I A の元素の約 50 モル%以下を占める請求項 1 に記載の工程。

【請求項 33】

モル%が前記分散剤中に存在する全粒子中の元素の合計モル質量に基づく請求項 10 に記載の工程。

【請求項 34】

10

前記粒子の少なくとも一部はプレートレット形状を有する請求項 1 に記載の工程。

【請求項 35】

前記粒子の大多数はプレートレット形状を有する請求項 1 に記載の工程。

【請求項 36】

前記全粒子がプレートレット形状を有する請求項 1 に記載の工程。

【請求項 37】

前記付着工程が前記分散剤による前記基板のコーティングからなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 38】

前記分散剤が乳濁液である請求項 1 に記載の工程。

20

【請求項 39】

前記金属間材料が二元材料である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 40】

前記金属間材料が三元材料である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 41】

前記金属間材料が  $Cu_1In_2$  からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 42】

前記金属間材料が  $Cu_1In_2$  の相の組成からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 43】

前記金属間材料が  $Cu_1In_2$  からなる請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 44】

前記金属間材料が  $Cu_1Ga_2$  からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 45】

前記金属間材料が  $Cu_1Ga_2$  の中間固溶体からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 46】

前記金属間材料が  $Cu_{6.8}Ga_{3.8}$  からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 47】

前記金属間材料が  $Cu_{7.0}Ga_{3.0}$  からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 48】

前記金属間材料が  $Cu_{7.5}Ga_{2.5}$  からなる請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 49】

前記金属間材料が前記最終固溶体とこれに隣接する中間固溶体との中間相の  $Cu-Ga$  からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 50】

前記金属間材料が  $_1$  相の組成の  $Cu-Ga$  (約 31.8 ~ 約 39.8 重量%の  $Ga$ ) からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 51】

前記金属間材料が  $_2$  相の組成の  $Cu-Ga$  (約 36.0 ~ 約 39.9 重量%の  $Ga$ ) からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 52】

50

前記金属間材料が<sub>3</sub>相の組成のCu-Ga(約39.7~約44.9重量%のGa)からなる請求項1に記載の方法。

【請求項53】

前記金属間材料が<sub>3</sub>相の組成のCu-Ga(約66.7~約68.7重量%のGa)からなる請求項1に記載の方法。

【請求項54】

前記金属間材料が<sub>2</sub>相と<sub>3</sub>相の中間相の組成のCu-Gaからなる請求項1に記載の方法。

【請求項55】

前記金属間材料が最終固溶体と<sub>1</sub>相の中間相の組成のCu-Gaからなる請求項1に記載の方法。 10

【請求項56】

前記金属間材料がCuが豊富なCu-Gaからなる請求項1に記載の方法。

【請求項57】

ガリウムがグループIIIIAの元素としてナノ小球の懸濁液の形態で組み込まれた請求項1に記載の方法。

【請求項58】

ガリウムのナノ小球が液体ガリウムの乳濁液を溶液中に生成することによって形成された請求項57に記載の工程。

【請求項59】

ガリウムが室温より低い温度に急冷された請求項57に記載の工程。 20

【請求項60】

攪拌、機械的手段、電磁的手段、超音波手段、および/または分散剤および/または乳化剤の添加により溶液中への液体ガリウムの分散を維持または促進する工程をさらに含む請求項57に記載の工程。

【請求項61】

アルミニウム、テルル、または硫黄から選ばれる一つまたは複数の元素状粒子の混合物を添加する工程をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項62】

適切な雰囲気、セレン、硫黄、テルル、H<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>Se、H<sub>2</sub>S、Ar、N<sub>2</sub>またはこれらの組合せあるいはブレンドを少なくとも1つ含有する請求項1に記載の方法。 30

【請求項63】

適切な雰囲気、H<sub>2</sub>、CO、Ar、およびN<sub>2</sub>のうちの少なくとも一つを含有する請求項1に記載の方法。

【請求項64】

1つまたは複数の等級の粒子を1つまたは複数の無機材料でドーブする請求項1に記載の方法。

【請求項65】

任意に1つまたは複数の等級の粒子をアルミニウム(Al)、硫黄(S)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、またはリチウム(Li)から成るグループから選択される一つまたは複数の無機材料でドーブする請求項1に記載の方法。 40

【請求項66】

前記粒子がナノ粒子である請求項1に記載の方法。

【請求項67】

さらに、金属間相を含む原料から前記粒子を形成する工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項68】

a) 1つ以上のグループIBの元素および2つ以上の異なるグループIIIIAの元素を含有する、少なくとも1つの第1層、および

b) カルコゲン粒子を含有する、少なくとも1つの第2層、から構成される1つまたは複数の別個の層からなる前駆体を基板の上に前駆体を形成する工程と、

前記カルコゲン粒子を溶解し、前記カルコゲン粒子を、前記前駆体相中の1つ以上のグループIBの元素およびグループIIIAの元素と反応させ、グループIB - IIIA - カルコゲニド化合物の膜を形成するために十分な温度まで前記前駆体層を加熱する工程とを備える方法。

【請求項69】

少なくとも前記前駆体層の粒子の一部が、少なくとも1つのグループIB - IIIA金属間合金相を含む金属間粒子である請求項68に記載の方法。

【請求項70】

カルコゲン粒子が元素状カルコゲンを構成する請求項68に記載の方法。

【請求項71】

前記第1層が前記第2層の上に形成される請求項68に記載の方法。

【請求項72】

前記第2層が前記第1層の上に形成される請求項68に記載の方法。

【請求項73】

前記第1層も元素状カルコゲン粒子を含有する請求項68に記載の方法。

【請求項74】

金属間相を含む原料から前記粒子を形成する工程をさらに含み、ナノ粒子が、粉碎、電気起爆ワイヤ(EEW)加工、蒸発濃縮(EC)、パルス化プラズマ加工、またはこれらの組合せのうちの1つにより形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項75】

基板の上に1つ以上のグループIBの元素および2つ以上のグループIIIAの元素を含む前駆体層を形成する工程と、

前記前駆体層を焼結させる工程と、

前記前駆体層の焼成後、前記前駆体層の上に元素状カルコゲン粒子を含有する層を形成する工程と、

前記カルコゲン粒子を融解し、前記カルコゲン粒子と前記前駆体中の前記グループIBの元素およびグループIIIAの元素を反応させ、グループIB - IIIA - カルコゲニド化合物の膜を形成するのに十分な温度まで前記前駆体層および前記カルコゲン粒子を加熱する工程とからなり、

前記前駆体中の粒子の少なくとも一部は、少なくとも1つのグループIB - IIIA金属間合金相を含む金属間粒子である、グループIB - IIIA - カルコゲン化合物膜を形成するための方法。

【請求項76】

前記基板がアルミニウム箔基板からなる請求項75に記載の方法。

【請求項77】

カルコゲン粒子がセレン、硫黄またはテルルの粒子からなる請求項75に記載の方法。

【請求項78】

前記前駆体層が実質的に酸素を含まない請求項75に記載の方法。

【請求項79】

前記前駆体層の形成が、1つ以上のグループIBの元素を含有するナノ粒子と2つ以上のグループIIIAの元素を含有するナノ粒子を含む分散剤を形成する工程と、前記基板の上に前記分散剤の膜を塗布する工程を含む請求項75に記載の方法。

【請求項80】

前記基板がフレキシブル基板であり、

前記前駆体層の形成工程、前記前駆体層の上に前記元素状カルコゲン粒子の層を付着させる工程、および前記前駆体層およびカルコゲン粒子を加熱する工程のうちの少なくとも1つが前記フレキシブル基板にロール・ツー・ロール製造工程を使用する、請求項75に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8 1】

前記グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物が  $Cu_z In_{(1-x)} Ga_x S_{2(1-y)} Se_{2y}$  (ここで  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$  および  $0 \leq y \leq 1.0$ ) で表わされる請求項 7 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 2】

前記前駆体層を焼結させる工程は、前記基板と前駆体層を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱する工程と、前記基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、前記プラトー温度範囲に維持する工程と、次いで前記基板と前駆体層の温度を低くする工程とを備える、請求項 7 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 3】

前記前駆体層とカルコゲン粒子を加熱する工程は、前記基板、前駆体層、およびカルコゲン粒子を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱する工程と、前記基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、前記プラトー温度範囲に維持する工程と、次いで前記基板と前駆体層の温度を低くする工程とを備える、請求項 7 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 4】

前記基板がアルミニウム箔基板からなる請求項 7 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 5】

1 つ以上のグループ I B の元素および 2 つ以上の異なるグループ I I I A の元素を含有する前駆体層を形成する工程と、

過剰のカルコゲン源を提供する追加カルコゲン粒子の層を形成し、前記前駆体層と前記追加カルコゲン層が互いに隣接している工程と、

前記の過剰のカルコゲン源を提供する粒子を融解させ、前記前駆体層を 1 つまたは複数のステップで反応させ、吸収層を形成するのに十分な温度まで前記前駆体層と前記追加カルコゲン層を加熱する工程とを備える、方法。

## 【請求項 8 6】

少なくとも前記前駆体層の粒子の一部が少なくとも 1 つのグループ I B - I I I A 金属間合金相を含む金属間粒子である請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 7】

前記余剰カルコゲン層が前記前駆体層の上に形成される請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 8】

前記余剰カルコゲン層が前記前駆体層の下に形成される請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 8 9】

過剰のカルコゲン源を提供している粒子が元素状カルコゲン粒子からなる請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 0】

過剰のカルコゲン源を提供している粒子がカルコゲニド粒子からなる請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 1】

過剰のカルコゲン源を提供している粒子がカルコゲンを豊富に含むカルコゲニド粒子からなる請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 2】

前記前駆体層が元素状カルコゲン粒子も含有している請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 3】

前記前駆体層グループ I B 元素がグループ I B - カルコゲニドの形態にある請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 4】

前記前駆体層グループ I I I A 元素がグループ I I I A - カルコゲニドの形態にある請求項 8 5 に記載の方法。

## 【請求項 9 5】

10

20

30

40

50

元素状カルコゲン粒子を含有する第3層をさらに含む請求項85に記載の方法。

【請求項96】

前記膜が、前記粒子の前駆体層と前記前駆体層と接触しているナトリウムを含む材料からなる層で形成される請求項85に記載の方法。

【請求項97】

前記膜は、前記粒子からなる前駆体層と、前記前駆体層に接触しているとともにグループ1Bの元素、グループIIIAの元素、グループVIAの元素、グループIAの元素（新しいスタイル：グループ1）、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の二元および/または多元合金、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の固溶体、銅、インジウム、ガリウム、セレン、銅インジウム、銅ガリウム、インジウムガリウム、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウムインジウム、セレン化銅、硫化銅、セレン化インジウム、硫化インジウム、セレン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、セレン化銅ガリウム、硫化銅ガリウム、セレン化インジウムガリウム、硫化インジウムガリウム、セレン化銅インジウムガリウム、および銅硫化インジウムガリウムのうち少なくとも1つを含有している層とから形成されている、請求項85に記載の方法。

10

【請求項98】

前記粒子がナトリウムを含有する請求項85に記載の方法。

【請求項99】

前記粒子が約1原子%以下のナトリウムを含有する請求項85に記載の方法。

20

【請求項100】

前記粒子がCu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na、およびCu-In-Ga-S-Naのうちの少なくとも1つを含む、請求項85に記載の方法。

【請求項101】

前記膜が、前記粒子からなる前駆体層と、有機カンターイオンをもつナトリウム化合物または無機カンターイオンをもつナトリウム化合物を含有しているインクとから形成される請求項85に記載の方法。

30

【請求項102】

前記膜が、前記粒子からなる前駆体層と、前記前駆体層に接触しているとともにナトリウムを含有している材料からなる層、および/または次の材料のうち少なくとも1つを含有する粒子：Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na、またはCu-In-Ga-S-Na、および/または前記粒子と有機カンターイオンをもつナトリウム化合物または無機カンターイオンをもつナトリウム化合物を含有しているインクから形成される請求項85に記載の方法。

40

【請求項103】

加熱ステップの後、ナトリウム含有材料を前記膜に添加するステップをさらに備える、請求項85に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は太陽電池に関し、より詳細には、グループIB-IIIA-VIA化合物をベースとする活性層を用いた太陽電池の製造に関する。

50



## 【背景技術】

## 【0002】

太陽電池は、太陽光を電気に変換している。これらの電子デバイスは従来、光吸収半導体材料としてケイ素 (Si) を比較的高価な製造工程に使用して製造されている。太陽電池を経済的により発展能力をもったものにするために、CIGS (S) とも呼ばれている銅 - インジウム - ガリウム - スルホ - ジセレニド、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  などの薄膜光吸収半導体材料を経済的に利用することができる太陽電池デバイス・アーキテクチャが開発されている。この等級の太陽電池は通常、裏面電極層とn型接合パートナー層との間に挟まれたp型吸収体層を有している。裏面電極層はMoであることがしばしばであり、一方、接合パートナーは、CdSであることがしばしばである。通常、接合パートナー層の上に酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}_x$ ) などの透明導電性酸化物 (TCO) が形成され、透明電極として使用されている。CIGSをベースとする太陽電池は、19%を超える電力変換効率を有していることが立証されている。

10

## 【0003】

大面積のCIGSをベースとする太陽電池またはモジュールを費用有効的に構築するための主な課題は、得られる電池またはモジュールを高度に有効なものにするために、全3次元でナノ - メゾおよび巨視的な長さのスケールでCIGS層の成分が狭い化学量論比の範囲内でなければならないことである。しかしながら、従来の真空ベース付着工程を使用して、比較的により広い基板面積全体にわたって正確な化学量論組成を達成することは困難である。たとえば、複数の元素を含有した化合物および/または合金をスパッタリングまたは蒸着によって付着させることは困難である。これらの技法には、視線に限定され、かつエリア・ソースが限定されている付着手法が利用されており、表面カバレッジが狭くなる傾向がある。視線軌道および限定されたエリア・ソースは、全3次元において元素が非一様に3次元分布する原因になり、かつ/または膜の厚さが広い面積にわたって非一様になることがある。これらの非一様性は、ナノ - メゾおよび/または巨視的なスケールで生じることがある。また、このような非一様性によって吸収体層の局部化学量論比が変化し、完成した太陽電池またはモジュールの潜在電力変換効率が低下する。

20

## 【0004】

従来の真空ベース付着技法に代わる代替手法が開発されている。詳細には、従来の真空付着太陽電池の代替として、非真空半導体印刷技術を使用してフレキシブル基板に太陽電池を製造することにより、優れた費用有効性が提供される。たとえば、ティー アリタ (T. Arita) およびその協力者 [第20回IEEE PV Specialists Conference、1988年、650ページ] は、純粋なCu、InおよびSe粉末を1:1:2の組成比率で混合し、かつ製粉するステップ、スクリーン印刷が可能なペーストを形成するステップ、基板にペーストをスクリーン印刷するステップ、および化合物層を形成するためにこの膜を焼結させるステップを含む非真空スクリーン印刷技法について述べている。彼らは、元素Cu、InおよびSe粉末で開始したが、製粉ステップの後に、ペーストに $\text{CuInSe}_2$  相を含んでいたことを報告している。しかしながら、焼結層を使用して製造された太陽電池は、これらの吸収体の構造的および電子的な品質が劣っていたため、極めて効率の悪いものであった。

30

40

## 【0005】

また、エー ベルベットら (A. Vervaeke et al.) によって、薄膜に付着したスクリーン印刷 $\text{CuInSe}_2$  が報告されている [第9回European Communities PV Solar Energy Conference、1989年、480ページ]。その報告によれば、スクリーン印刷が可能なペーストを準備するために、ミクロンサイズのSe粉末とともにミクロンサイズの $\text{CuInSe}_2$  粉末が使用されている。非真空スクリーン印刷によって形成された層は高温で焼結されている。この手法の困難性は、稠密 $\text{CuInSe}_2$  膜の形成に適したフラクシング剤を見出すことであった。この方法で製造された太陽電池は、変換効率が悪いものであったが、太陽電池の製造にプリント印刷およびその他の非真空技術を使用することについては期待がもたれてい

50

る。

【0006】

他の研究者らは、前駆体材料としてカルコゲニド粉末を使用することを試みている、たとえば、スクリーン印刷により付着させたミクロンサイズのCIS粉末、高温の基板上に噴霧により付着させたアモルフォス4セレン化合物のナノ粉末またはアモルフォス2セレン化合物のナノ粒子の混合物、およびその他の例がある [(1) Vervaeke, A. et al., E. C. Photovoltaic Sol. Energy Conf., Proc. Int. Conf., 10th (1991), 900-3.; (2) Journal of Electronic Materials, Vol. 27, No. 5, 1998, p. 433; Ginley et al.; (3) WO 99, 378, 32; Ginley et al.; (4) US 6, 126, 740]。これまでに、太陽電池に適したCIGS薄膜を形成するための高速加工にカルコナイド粉末を使用した場合、有望な結果は得られていない。

10

【0007】

焼結には高温および/または長い加工時間を要することから、IB-IIIA-カルコゲニド粉末から開始する場合、個々の各粒子は、関与する全てのグループIB、IIIA、およびVIAの元素を感知可能な、最終的なIB-IIIA-カルコニド化合物層の化学量論組成に典型的には近似している量で含有することになり、薄膜太陽電池に適したIB-IIIA-カルコニド化合物膜の形成には課題が存在する。一様性の不良は、多孔性の層構造、空隙、ギャップ、クラッキング、および比較的低密度の領域など広範にわたる不均一層の特徴によることが明らかであった。この非一様性は、前駆体材料からCIGS結晶が形成される過程で起こる複雑な一連の層変換において、さらに悪化する。特に、初期吸収膜が分離した領域における複層の形成は非一様性を増長し、最終的にはデバイスの性能不良をもたらす。

20

【0008】

さらに、迅速な工程に対する要求は、高温の使用につながり、ロール・ツー・ロール工程で使用する温度感受性ホイルに損傷を与えることがある。実際、温度感受性の基板によって、前駆体層からCISまたはCIGSへの工程に使用される最高温度が3元または4元セレンの融点(>900)よりも通常下回るレベルまで制限されている。したがって、高速かつ高温のプロセスは選択されることが少ない。すなわち、時間および温度双方の制約から、開始材料として3元または4元セレンを使用するときの最適な基板については、いまだ有望な結果が得られていない。

30

【0009】

代替的方法としては、出発材料として2元のセレンの混合物をベースとする方法が考えられ、500を超える温度で最初個体の粉末同士であった接触面積を拡大させることができる液層が形成させ、それにより、全てが個体のプロセスと比較して焼結プロセスを加速させる。残念なことには、500を下回ると液層は生成されない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

したがって、太陽電池モジュールのための高品質かつ一様なCIGS膜およびそのような膜を製造するための適切な前駆体材料を製造する、ワンステップの迅速かつ低温の技法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

従来技術に関連する欠点は、グループIBおよびIIIAの元素をカルコゲニドナノ粉末の形態で導入し、これらのカルコゲニドナノ粒子に追加のカルコゲン源として、セレン、硫黄、もしくはテルルまたはこれら2つ以上の組み合わせなどを混合してグループIB-IIIA-カルコゲニド化合物を形成することを対象とした本発明の実施形態によって

50

克服される。一実施形態によれば、化合物膜は、１）二元もしくは多元のセレン化合物、硫化物、またはテルル化合物と２）セレン、硫黄、またはテルル元素の混合物から形成することができる。その他の実施形態によれば、化合物膜は、非酸素カルコゲン材料でコーティングされたグループＩＢおよび／またはＩＩＩＡの元素を含有したコア／ナノ粒子を有するコア／シェル／ナノ粒子を使用して形成することができる。さらに本発明の他の実施形態では、カルコゲンは、個別の層ではなく、前駆体材料とともに付着させることができる。

#### 【００１２】

一実施形態では、方法は、基板上に前駆体層を形成するステップを含み、この方法では前駆体層は１層以上の個別の層で構成されている。これらの層は、１つ以上のグループＩＢの元素と２つ以上の異なるグループＩＩＩＡの元素を含有する、少なくとも１つの第１層と、元素状カルコゲン粒子を含有する、少なくとも１つの第２層を含むことができる。前駆体層は、カルコゲン粒子が融解し、カルコゲン粒子と前駆体層の１つ以上のグループＩＢ元素およびグループＩＩＩＡ元素が反応するのに十分な温度まで加熱され、グループＩＢ - ⅡⅢＡ - カルコゲン化合物の膜を形成させる。また、この方法は、ナノ粒子および／またはナノ小球および／またはナノ小滴を混合してインクを形成し、このインクを基板に付着させ、加熱により余分なカルコゲンを融解させて、このカルコゲンをグループＩＢおよびグループⅡⅢＡの元素および／またはカルコゲニドと反応させて稠密な膜を形成させる過程を含むグループＩＢ - ⅡⅢＡ - カルコゲニド化合物の膜の作製について含むことができる。いくつかの実施形態では、稠密化が起こる温度まで温度を上げて最初に前駆体層を焼結する工程を経ずに吸収層が形成されることがあるので吸収層前駆体層の稠密化は用いられない。少なくとも前駆体層の粒子の１セットは、少なくとも１つのグループⅡⅢＡ - ⅡⅢＡ金属間合金相を含む金属間化合物粒子である。代替方法としては、少なくとも前駆体層の粒子の１セットは、少なくとも１つのグループⅡⅢＡ - ⅡⅢＡ金属間合金相を含む金属間化合物粒子の原材料から形成される。

#### 【００１３】

任意で、第１層を第２層の上に形成することができる。他の実施形態では、第２層を第１層の上に形成することができる。また、第１層はカルコゲン元素の粒子を含有することができる。第１層はグループⅡⅢＡ - カルコゲニドの形態でグループⅡⅢＡ元素を有することができる。第１層はグループⅡⅢＡ - カルコゲニドの形態でグループⅡⅢＡ元素を有することができる。カルコゲン元素の粒子を含有する第３層があってもよい。グループⅡⅢＡの２つ以上の異なる元素としてインジウムおよびガリウムを含有することができる。グループⅡⅢＡ元素は銅であってもよい。カルコゲン粒子はセレン、硫黄、および／またはテルルの粒子であってもよい。前駆体層は実質的に無酸素にすることができる。前駆体層の形成は、１つ以上のグループⅡⅢＡ元素を含有するナノ粒子および２つ以上のグループⅡⅢＡ元素を含有するナノ粒子を含む分散剤を作製する工程およびこの分散剤の膜の基質上へ塗布する工程を含むことができる。前駆体層の形成は、膜を焼結して前駆体層を形成する工程を含むことができる。前駆体層の焼結は、カルコゲン元素の粉末を含有する層を前駆体層上に付着させる工程の前に実施することができる。基板はフレキシブル基板であってもよく、前駆体層の形成工程および／またはカルコゲン元素の粒子を含有する層の前駆体層への付着の工程、および／または前駆体層およびカルコゲン粒子の加熱の工程には、フレキシブル基板に対するロール・ツー・ロール製造工程の使用が含まれている。基板はアルミニウム箔の基板であってもよい。任意で、１ステップあるいは２ステップの工程のいずれかの結果として得られるグループⅡⅢＡ - ⅡⅢＡ - ⅤⅠＡ化合物は、 $Cu_{1-x}Ga_xS_{2(1-y)}Se_{2y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) の形態の  $Cu$ 、 $In$ 、 $Ga$  およびセレン ( $Se$ ) および／または硫黄 ( $S$ ) の化合物であることが望ましい。また、結果として得られるグループⅡⅢＡ - ⅡⅢＡ - カルコゲニド化合物は  $Cu_zIn_{1-x}Ga_xS_{2(1-y)}Se_{2y}$  (ここで  $0.5 \leq z \leq 1.5$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) の形態の  $Cu$ 、 $In$ 、 $Ga$  およびセレン ( $Se$ ) および／または硫黄 ( $S$ ) の化合物であることを理解されたい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の他の実施形態では、前駆体層とカルコゲン粒子の加熱は、基板と前駆体層を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱する工程と、基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、プラトー温度範囲に維持する工程と、次いで基板と前駆体層の温度を低くする工程とを含むことができる。

## 【 0 0 1 5 】

さらに 本発明の一実施形態では、グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の膜を形成するための方法が提供される。この方法には、基板の上に前駆体層を形成する方法が含まれており、この前駆体層には 1 つ以上のグループ I B の元素と 1 つ以上のグループ I I I A の元素が含まれている。この方法は、前駆体層を焼結するステップを含むことができる。この方法は、前駆体層を焼結する工程の後に、前駆体層の上にカルコゲン元素の粒子を含有する層を形成するステップを含むことができる。また、この方法は、前駆体層とカルコゲン粒子を、カルコゲン粒子が融解し、カルコゲン粒子と前駆体層のグループ I I I A 元素が反応するのに十分な温度まで加熱し、グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の膜を形成するステップを含むことができる。1 つ以上のグループ I I I A 元素には、インジウムとガリウムを含むことができる。カルコゲン粒子は、セレン、硫黄、またはテルルの粒子であってよい。前駆体層は実質的に無酸素にすることができる。この方法は、1 つ以上のグループ I B 元素を含有しているナノ粒子と 2 つ以上のグループ I I I A 元素を含有しているナノ粒子の分散混合物を形成するステップ、基板の上に分散混合物を塗布するステップを含む前駆体層の形成ステップを含むことができる。この方法は、前駆体層を形成するステップおよび / または前駆体層を焼結するステップおよび / または前駆体層の上に元素状カルコゲン粒子を含有している層を付着させるステップおよび / または前駆体層とカルコゲン粒子を、カルコゲン粒子が融解し、フレキシブル基板に対するロール・ツー・ロール製造工程の使用が含まれている。また、結果として得られるグループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物は  $Cu_z In_{(1-x)} Ga_x S_{2(1-y)} Se_{2y}$  (ここで  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ ) の形態の Cu、In、Ga およびセレン (Se) および / または硫黄 (S) の化合物であることを理解されたい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の他の実施形態では、前駆体層の焼結は、基板と前駆体層を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱するステップと、基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、プラトー温度範囲に維持するステップと、次いで基板と前駆体層の温度を下げるステップを含むことができる。前駆体層とカルコゲン粒子の加熱は、基板、前駆体層、およびカルコゲン粒子を基板と前駆体層を周囲温度から約 200 ~ 約 600 のプラトー温度範囲まで加熱するステップと、基板と前駆体層を約数分の 1 秒ないし約 60 分の間、プラトー温度範囲に維持するステップと、次いで基板と前駆体層の温度を下げるステップを含むことができる。また、基板はアルミニウム箔の基板でもよいことを理解されたい。

## 【 0 0 1 7 】

さらに本発明の一実施形態では、1 つ以上のグループ I B の元素と 2 つ以上の異なるグループ I I I A の元素を有する粒子を含有している前駆体層を形成するステップおよび過剰のカルコゲン源を提供する追加のカルコゲン粒子を含有している層を形成するステップから構成される方法を提供しており、この方法では前駆体層と追加カルコゲン層は互いに隣接している。前駆体層と追加カルコゲン層は、粒子が融解して余剰のカルコゲン源を供給し、粒子と前駆体層の 1 つ以上のグループ I B の元素とグループ I I I A の元素が反応して、基板の上にグループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物が形成されるのに十分な温度まで加熱することができる。追加カルコゲン層は前駆体層の上に形成することができる。追加カルコゲン層は前駆体層の下に形成することができる。余剰のカルコゲン源を供給する粒子は、元素状カルコゲン粒子で構成することができる。余剰のカルコゲン源を供給する粒子は、カルコゲニド粒子で構成することができる。余剰のカルコゲン源を供給す

る粒子は、カルコゲンを豊富に含むカルコゲニド粒子で構成されていてもよい。また、前駆体層は、元素状カルコゲン粒子を含有することができる。前駆体層は、グループ I B - カルコゲニドの形態でグループ I B の元素を有することができる。前駆体層は、グループ I I I A - カルコゲニドの形態でグループ I I I A の元素を有することができる。カルコゲン粒子を含有している第 3 の層を提供することができる。膜は、粒子からなる前駆体層と前駆体層に接するナトリウム含有材料からなり、前駆体層に接している層で形成することができる。

#### 【 0 0 1 8 】

任意で、膜は、粒子の前駆体層と前駆体層に接触し、次の材料のうち少なくとも 1 つを含有している層から形成することができる：グループ I B の元素、グループ I I I A の元素、グループ V I A の元素、グループ V A の元素、前記の元素のいずれかからなる二成分および / または多成分合金、前記の元素のいずれかからなる固溶体、銅、インジウム、ガリウム、セレン、銅インジウム、銅ガリウム、インジウムガリウム、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウムインジウム、セレン化銅、硫化銅、セレン化インジウム、硫化インジウム、セレン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、セレン化銅ガリウム、硫化銅ガリウム、セレン化インジウムガリウム、硫化インジウムガリウム、セレン化銅インジウムガリウム、および / または銅硫化インジウムガリウム。一実施形態では、粒子はナトリウムを約 1 原子 % 以下で含有している。粒子は次の材料のうち少なくとも 1 つを含有することができる：Cu - Na、In - Na、Ga - Na、Cu - In - Na、Cu - Ga - Na、In - Ga - Na、Na - Se、Cu - Se - Na、In - Se - Na、Ga - Se - Na、Cu - In - Se - Na、Cu - Ga - Se - Na、In - Ga - Se - Na、Cu - In - Ga - Se - Na、Na - S、Cu - S - Na、In - S - Na、Ga - S - Na、Cu - In - S - Na、Cu - Ga - S - Na、In - Ga - S - Na、または Cu - In - Ga - S - Na。膜は、粒子の前駆体層と有機カウンターイオンを持つナトリウム化合物または無機カウンターイオンをもつナトリウム化合物を含有しているインクから形成することができる。任意で、膜は、粒子の前駆体膜と前駆体層に接触している、ナトリウムを含有している材料からなる層、および / または次の材料のうち少なくとも 1 つを含有する粒子：Cu - Na、In - Na、Ga - Na、Cu - In - Na、Cu - Ga - Na、In - Ga - Na、Na - Se、Cu - Se - Na、In - Se - Na、Ga - Se - Na、Cu - In - Se - Na、Cu - Ga - Se - Na、In - Ga - Se - Na、Cu - In - Ga - Se - Na、Na - S、Cu - S - Na、In - S - Na、Ga - S - Na、Cu - In - S - Na、Cu - Ga - S - Na、In - Ga - S - Na、または Cu - In - Ga - S - Na、および / または粒子と有機カウンターイオンをもつナトリウム化合物または無機カウンターイオンをもつナトリウム化合物を含有しているインクから形成することができる。また、この方法は、加熱ステップの後、ナトリウム含有材料を膜に追加するステップを含めることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

他の実施形態では、液状インクは、1 つ以上の液体金属を使用して製造することができる。一例として、インクを、ガリウムおよび / またはインジウムの液体および / または溶融混合物で開始して製造することも可能である。さらに、銅のナノ粒子を混合物に添加することができる、次いでこれをインク / ペーストとして使用することができる。銅のナノ粒子は商用的に入手することができる。別法としては、Cu - Ga - In 混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する（たとえば冷却する）ことも可能である。この固体を、小さいナノ粒子（たとえば 5 nm 未満）になるまでその温度で粉碎することができる。たとえば、焼きなまし処理前、処理中、または処理後に、セレン蒸気に暴露することにより、インクおよび / またはインクから形成された膜にセレンを添加することが可能である。セレン蒸気への暴露は非真空環境で行うことができる。セレン蒸気への暴露は大気圧下で行うことができる。これらの条件は本明細書に記載されるどの実施形態にも適用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0020】

他の実施形態では、液状インクは、1つ以上の液体金属を使用して製造することができる。一例として、インクを、ガリウムおよび/またはインジウムの液体および/または熔融混合物で開始して製造することも可能である。さらに、銅のナノ粒子を混合物に添加することができ、次いでこれをインク/ペーストとして使用することができる。銅のナノ粒子は商用的に入手することができる。別法としては、Cu-Ga-In混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する(たとえば冷却する)ことも可能である。この固体を、小さいナノ粒子(たとえば5nm未満)になるまでその温度で粉砕することができる。たとえば、焼きなまし処理前、処理中、または処理後に、セレン蒸気に暴露することにより、インクおよび/またはインクから形成された膜にセレンを添加することが可能である。セレン蒸気への暴露は非真空環境で行うことができる。セレン蒸気への暴露は大気圧下で行うことができる。これらの条件は本明細書に記載されるどの実施形態にも適用することができる。

10

## 【0021】

他の実施形態では、液状インクは、1つ以上の液体金属を使用して製造することができる。一例として、インクを、ガリウムおよび/またはインジウムの液体および/または熔融混合物で開始して製造することも可能である。さらに、銅のナノ粒子を混合物に添加することができ、次いでこれをインク/ペーストとして使用することができる。銅のナノ粒子は商用的に入手することができる。別法としては、Cu-Ga-In混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する(たとえば冷却する)ことも可能である。この固体を、小さいナノ粒子(たとえば5nm未満)になるまでその温度で粉砕することができる。たとえば、焼きなまし処理前、処理中、または処理後に、セレン蒸気に暴露することにより、インクおよび/またはインクから形成された膜にセレンを添加することが可能である。セレン蒸気への暴露は非真空環境で行うことができる。セレン蒸気への暴露は大気圧下で行うことができる。これらの条件は本明細書に記載されるどの実施形態にも適用することができる。

20

## 【0022】

本発明の他の実施形態では、グループIBおよび/またはIIIAの元素および任意で少なくとも1つのグループVIAの元素から構成される固体および/または液体の粒子の分散剤を形成する工程が記載される。この工程は、基板の上に層を形成するために、基板に分散剤を付着させるステップと、膜を形成するために、適切な雰囲気中で層を反応させるステップとを含むことができる。この工程では、粒子の少なくとも一部は、少なくとも1つのグループIB-IIIA金属間相を含む金属間化合物粒子である。

30

## 【0023】

さらに、本発明の他の一実施形態では、グループIBおよび/またはIIIAの元素および任意で少なくとも1つのグループVIAの元素をからなる多数の粒子からなる組成物が提供される。少なくとも粒子の一部は、少なくとも1つのグループIB-IIIA金属間合金相が含まれる。

## 【0024】

本発明のさらなる実施形態では、グループIBおよび/またはIIIAの元素および任意で少なくとも1つのグループVIAの元素の粒子の分散剤を形成する方法を含むことができる。この方法は、基板の上に層を形成するために、基板に分散剤を付着させ、基板の上に層を形成するステップと、この層を適切な雰囲気中で反応させ、膜を形成するステップとを含むことができる。粒子の少なくとも一部は、グループIBの元素の乏しいグループIB-IIIA元素合金相を含む。いくつかの実施形態では、グループIBの元素の乏しい粒子に含まれるグループIBの元素量が、全粒子に含まれるグループIBの元素の約50モル%以下を占める。グループIBの元素の乏しいグループIB-IIIA元素合金相の粒子は、グループIIIAの一元素の唯一の供給源となることができる。グループIBの元素の乏しいグループIB-IIIA元素合金相の粒子は、金属間相を含むことができ、かつグループIIIAの一元素の唯一の供給源となることができる。グループIBの

40

50

元素の乏しいグループ I B - I I I A 元素合金相の粒子は、 $Cu_1In_2$  粒子であることができ、かつ材料中の唯一のインジウム源であることができる。

#### 【0025】

上記のいずれにおいても膜および／または最終複合物はグループ I B - I I I A - V I A 元素の化合物を含むことができることを理解されたい。反応工程は、適切な雰囲気中で層を加熱するステップで構成することができる。付着工程は、分散剤で基板をコーティングするステップを含むことができる。分散剤の粒子の少なくとも一部はナノ小球の形態であってもよい。分散剤の粒子の少なくとも一部はナノ小球の形態で、かつ少なくとも1つのグループ I I I A の元素を含んでもよい。分散剤の粒子の少なくとも一部は1つの元素状のグループ I I I A の元素からなるナノ小球の形態であってもよい。本発明のいくつかの実施形態では、金属間相は最終個液体相ではない。本発明のいくつかの実施形態では、金属間相は個液体相ではない。金属間粒子は、全粒子に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル % 以下を占めることができる。金属間粒子は、全粒子に含まれるグループ I I I A の元素の約 50 モル % 以下を占めることができる。金属間粒子は、基板上に付着させた分散剤中に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル % 以下およびグループ I I I A の元素の約 50 モル % 以下を占めることができる。金属間粒子は、基板上に付着させた分散剤中に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル % 以下およびグループ I I I A の元素の約 50 モル % 以上を占めることができる。金属間粒子は、基板上に付着させた分散剤中に含まれるグループ I B の元素の約 50 モル % 以上およびグループ I I I A の元素の約 50 モル % 以下を占めることができる。上に挙げたいずれにおいてもモル % は、分散剤中に存在する全粒子中の元素の合計モル質量に基づくことができる。いくつかの実施形態では、粒子の少なくとも一部は、プレートレット形状を有する。いくつかの実施形態では、粒子の大多数はプレートレット形状を有する。他の実施形態では、実質的に全粒子がプレートレット形状を有する。

#### 【0026】

上記のいずれの実施形態においても、本発明に使用される金属間材料は二元材料である。金属間材料は三元材料であってもよい。金属間材料は  $Cu_1In_2$  を含むことができる。金属間材料は  $Cu_1In_2$  の 相の組成から成ることができる。金属間材料は  $Cu_1In_2$  の 相から  $Cu_{16}In_9$  で定義される相の中間の組成から成ることができる。金属間材料は  $Cu_1Ga_2$  から成ることができる。金属間材料は  $Cu_1Ga_2$  の中間固溶体から成ることができる。金属間材料は  $Cu_{68}Ga_{38}$  から成ることができる。金属間材料は  $Cu_{70}Ga_{30}$  から成ることができる。金属間材料は  $Cu_{75}Ga_{25}$  から成ることができる。金属間材料は前記最終固溶体とこれに隣接する中間固溶体との中間相の  $Cu-Ga$  から成ることができる。金属間は  $_1$  相の組成の  $Cu-Ga$  (約 31.8 ~ 約 39.8 重量 % の  $Ga$ ) から成ることができる。金属間は  $_2$  相の組成の  $Cu-Ga$  (約 36.0 ~ 約 39.9 重量 % の  $Ga$ ) から成ることができる。金属間は  $_3$  相の組成の  $Cu-Ga$  (約 39.7 ~ 約 44.9 重量 % の  $Ga$ ) から成ることができる。金属間は  $_2$  相と  $_3$  相の中間相の組成の  $Cu-Ga$  から成ることができる。金属間は最終固溶体と  $_1$  相の中間相の組成の  $Cu-Ga$  から成ることができる。金属間は 相の組成の  $Cu-Ga$  (約 66.7 ~ 約 68.7 重量 % の  $Ga$ ) から成ることができる。金属間材料は  $Cu$  が豊富な  $Cu-Ga$  から成ることができる。グループ I I I A の元素としてガリウムをナノ小球の懸濁液の形態で組み込むことができる。ガリウムのナノ小球は、液体ガリウムの乳濁液を溶液中に生成することによって形成することができる。ガリウムのナノ小球は、室温より低い温度に急冷することで生成することができる。

#### 【0027】

上に示されたいかなる本発明の実施形態に係る工程も、攪拌、機械的手段、電磁的手段、超音波手段、および／または分散剤および／または乳化剤の添加により溶液中への液体ガリウムの分散を維持または促進する工程を含むことができる。工程は、アルミニウム、テルル、または硫黄から選ばれる一つまたは複数の元素状粒子の混合物を添加する工程を含むことができる。適切な雰囲気は、セレン、硫黄、テルル、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $H_2Se$ 、 $H$

$\text{S}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ またはこれらの組合せあるいはブレンドを含有することができる。適切な雰囲気は、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{Ar}$ 、および $\text{N}_2$ のうちの少なくとも1つを含有することができる。1つまたは複数の等級の粒子を1つまたは複数の無機材料でドーブすることができる。任意に1つまたは複数の等級の粒子をアルミニウム( $\text{Al}$ )、硫黄( $\text{S}$ )、ナトリウム( $\text{Na}$ )、カリウム( $\text{K}$ )、またはリチウム( $\text{Li}$ )から成るグループから選択される一つまたは複数の無機材料でドーブすることができる。

#### 【0028】

本発明の実施形態は、任意にインジウムおよび/またはガリウムと直ちには合金を形成しない銅源を含むことができる。その一つの選択肢は(わずかに)酸化された銅である。他の選択肢は $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ の使用である。この(わずかに)酸化された銅を使用する方法では、還元工程が望ましいことに留意されたい。基本的にもし元素状銅が液体インジウムおよび/またはガリウムに使用される場合、インク調製からコーティングまでの間のスピードは、粒子を不均一なコーティングを引き起こすサイズに成長させないために十分に速くなければならない。

#### 【0029】

通常、基板はその融点以上に加熱されるべきではない唯一の部材であるため、温度範囲は基板のそれと同じでなくてはならないことを理解されたい。このことによりアルミニウムやその他好適な基板など最も低い融点を持つ物質を基板として保持することができる。

#### 【0030】

本発明の性質および利点についてのさらなる理解は、本明細書の以下の部分および図面を参照することによって明らかになるであろう。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0031】

以上の一般的な説明および以下の詳細な説明は、いずれも例示的なものであり、本発明の説明を目的としたものにすぎないこと、また、特許請求する本発明を何ら制限するものではないことを理解されたい。本明細書および特許請求の範囲に使用されているように、単数の形の表現には、コンテキストが特に明確に言及していない限り、複数の意味合いが含まれていることに留意されたい。したがって、たとえば「材料」という表現には、場合によっては複数の材料の混合物が含まれており、また、「化合物」という表現には、場合によっては複数の化合物が含まれている。本願に引用されている参考資料は、本願に明確に示されている教示と相反する部分を除き、その全体が本願に援用されている。

#### 【0032】

本願の以下の部分および特許請求の範囲には、以下に示す意味を有するものとして定義すべき多くの用語が参照されている。

「任意」または「任意で」は、その後に説明されている状況が生じることも、あるいは生じないこともあることを意味しており、したがってその説明には、その状況が生じる場合の例とその状況が生じない場合の例が含まれている。たとえば、デバイスが任意で障壁膜の機能を備えている場合、これは、障壁膜の機能が存在することも、あるいは存在しないこともあることを意味しており、したがってその説明には、デバイスが障壁膜の機能を備えた構造と、障壁膜の機能が存在しない構造の両方が含まれている。

#### 【0033】

本発明の実施形態によれば、光起電力デバイスのための活性層は、最初にグループIB-III-A化合物層を形成し、グループVIA微粒子を化合物層の上に付着させ、次いで化合物層とグループVIA微粒子を加熱してグループIB-III-A-VIA化合物を形成することにより製造することができる。好ましくは、グループIB-III-A化合物層は、 $\text{Cu}_z\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ (ここで、 $0 < x < 1$ および $0.5 < z < 1.5$ )で表される銅( $\text{Cu}$ )、インジウム( $\text{In}$ )およびガリウム( $\text{Ga}$ )の化合物である。グループIB-III-A-VIA化合物は、好ましくは $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ (ここで、 $0 < x < 1$ および $0 < y < 1$ )で表される $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ およびセレン( $\text{Se}$ )または硫黄( $\text{S}$ )の化合物である。また、結果として得られるグループIB-



【 0 0 3 4 】

【 0 0 3 5 】

【 0 0 3 6 】

【 0 0 3 7 】

図 1 C に示されるように、前記前駆体層 1 0 6 の上に元素状カルコゲン粒子 1 0 7 を含む層 1 0 8 がある。一般性を失うことのない例として、前記カルコゲン粒子はセレン、硫黄またはテルルの粒子であってよい。図 1 D に示されるように、熱 1 0 9 を前記前駆体層 1 0 6 と前記カルコゲン粒子を含む層 1 0 8 にあてて、前記カルコゲン粒子 1 0 7 を融解させるのに十分な温度までこれらを加熱し、前記カルコゲン粒子 1 0 7 と前記前駆体層 1 0 6 のグループ I B の元素およびグループ I I I A の元素を反応させる。図 1 G、1 E に示されるように、前記カルコゲン粒子 1 0 7 と前記グループ I B および I I I A の元素との反応によりグループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物の化合物膜 1 1 0 が形成される。好ましくは、前記グループ I B - I I I A - カルコゲン化合物は  $Cu_z In_{1-x}Ga_x Se_{2(1-y)}S_y$  (ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$  および  $0.5 \leq z \leq 1.5$ ) の形態を有する。

#### 【0038】

前記カルコゲン粒子 1 0 7 が比較的低温 (たとえば Se は 220 °C、S は 120 °C) で融解する場合は、前記前駆体層 1 0 6 内で前記カルコゲンは既に液相状態をとっているので前記グループ I B および I I I A のナノ粒子と良好な接触をもつことができる。次いで前記前駆体層 1 0 6 および溶融したカルコゲンが十分に加熱されると (たとえば少なくとも 375 °C)、前記前駆体層 1 0 6 内で前記カルコゲンは前記グループ I B および I I I A の元素と反応して所望の I B - I I I A - カルコゲン物質が前記化合物膜 1 1 0 内に生成される。1 つの制限されない例では、前記前駆体層は約 10 nm ~ 約 5000 nm の厚さを有する。他の実施形態では、前記前駆体層は約 400 ~ 約 0.5 ミクロンの厚さを有してもよい。

#### 【0039】

前記 I B - I I I A 前駆体層 1 0 6 を形成するステップにはいくつかの異なる方法がある。たとえば、前記前駆体層 1 0 6 は前記の所望のグループ I B および I I I A 元素を含むナノ粒子を含むナノ粒子膜から形成することができる。前記ナノ粒子は、単一原子種のみをもつナノ粒子である元素状ナノ粒子の混合物であってもよい。他の方法としては、前記ナノ粒子は、Cu - In、In - Ga または Cu - Ga などの二成分ナノ粒子、または、Cu - In - Ga など、ただしこれに限定されない三成分粒子、または四成分粒子であってよい。このようなナノ粒子は、たとえば、商用的に入手できる所望の元素状二成分または三成分物質の粉末をボールミル粉碎することで得ることができる。これらのナノ粉末は約 0.1 nm ~ 約 500 nm の大きさを有することが可能である。

#### 【0040】

ナノ粒子をベースとする分散剤を使用する利点の 1 つは、前記前駆体層を副層の列の中に構築するか、前記前駆体層 1 0 6 内の相対濃度を直接変化させることで前記化合物膜 1 1 0 内の元素の濃度を変化させることができることである。各副層のインクを構築しているナノ粒子の相対元素濃度は変化させることができる。したがって、たとえば吸収体層内のガリウムの濃度を、吸収体層内の深さの関数として変化させることができる。

#### 【0041】

前記カルコゲン粒子 1 0 7 を含有する前記層 1 0 8 は前記ナノ粒子膜の上に付着することができ、前記ナノ粒子膜 (もしくは 1 つ以上のこれを構成する副層) は次いで前記カルコゲン粒子 1 0 7 の加熱とともに焼結することができる。別の方法では、前記ナノ粒子膜は、元素状カルコゲン粒子 1 0 7 を含有する前記の層 1 0 8 を前記前駆体層 1 0 6 の上に付着させる前に焼結させて前記前駆体層 1 0 6 を形成することができる。

#### 【0042】

本発明の一実施形態では、前記前駆体層 1 0 6 の形成に使われた前記ナノ粒子膜内のナノ粒子は、酸素を含んでいないか、または不純物として不可避免的に存在する以外は実質的に酸素を含んでいない。ナノ粒子膜は、限定されないが、インク、ペースト、コーティング、またはペイントなど分散剤の層であることができる。前記分散剤は、溶媒やその他の成分内のグループ I B および I I I A 元素を含むナノ粒子を含むことができる。カルコゲンは、前記ナノ粒子自体以外のもナノ粒子膜の成分のなかに偶然に存在しているかもしれ

ない。前記分散剤の膜は、前記基板の上に塗布され、焼きなましされて前記前駆体層 106 を形成することができる。一例として、前記分散剤は、グループ I B、グループ I I I A の元素を含有する無酸素ナノ粒子を生成し、これらのナノ粒子を混ぜ合わせて液体に加えることにより製造することができる。いくつかの実施形態では、前記粒子および / または分散剤の生成過程は、原料粒子を粉砕するステップを含み、それにより前記粒子はキャリアの液体および / または分散剤内に既に分散した状態となることを理解されたい。前記前駆体層 106 は、液状コーティング、スプレー・コーティング、スピン・コーティング、ドクター・ブレード・コーティング、密着焼付け、トップ・フィード・リバーズ・プリンティング、ボトム・フィード・リバーズ・プリンティング、ノズル・フィード・リバーズ・プリンティング、グラビア印刷、マイクログラビア印刷、リバーズ・マイクログラビア印刷、コンマ・ダイレクト・プリンティング、ローラー・コーティング、スロット・ダイ・コーティング、Meyer bar コーティング、リップ・ダイレクト・コーティング、デュアル・リップ・ダイレクト・コーティング、キャピラリー・コーティング、インク・ジェット印刷、ジェット・デポジション、スプレー・デポジション等およびこれらの組合せおよび / または関連技術など様々な、しかしこれらに限定されることはない非真空法によって形成される。本発明の一実施形態では、前記前駆体層 106 は、一層ずつ順に上に重ねられた副層の列の上に構築することができる。前記ナノ粒子膜は、膜を構成する成分として意図されていない分散剤の成分を除去するために加熱し、前記粒子を焼結し、前記化合物膜を形成させる。一例として、グループ I B および I I I A の元素および / または固液体を含有するナノ粒子ベースのインクについてが、同一出願人による米国特許出願第 20050183767 号明細書に記載されており、参照によりその全体が本願に包含される。

10

20

#### 【0043】

前記分散剤を構成するナノ粒子は、所望の粒子サイズの範囲が直径約 0.1 nm ~ 約 500 nm、好適には直径約 10 nm ~ 約 300 nm、より好適には約 50 nm ~ 250 nm の間に収めることができる。さらに他の実施形態では、前記粒子は約 200 nm ~ 500 nm の間となる。

#### 【0044】

いくつかの実施形態では、1 つまたは複数のグループ I I I A の元素を溶融した形態で提供することができる。たとえば、インクを、ガリウムおよび / またはインジウムの溶融混合物で開始して製造することも可能である。さらに、銅のナノ粒子を混合物に添加することができる、次いでこれをインク / ペーストとして使用することができる。また、銅のナノ粒子は商用的に入手することができる。別法としては、Cu - Ga - In 混合物の温度を、固体が形成されるまで調整する（たとえば冷却する）ことも可能である。この固体を、小さいナノ粒子（たとえば 100 nm 未満）になるまでその温度で粉砕することができる。

30

#### 【0045】

本発明の他の実施形態では、前記前駆体層 106 は、1 つまたは複数のグループ I I I A の金属およびグループ I B の元素を含有する金属ナノ粒子の溶融混合物を生成し、この溶融混合物から形成された膜で基質をコーティングして作成することができる。前記溶融混合物は、グループ I B 元素および（任意で）その他のグループ I I I A 元素のナノ粒子を含有する溶融グループ I I I A 元素を含むことができる。一例として、銅およびガリウムを含有するナノ粒子を溶融インジウムと混合して溶融混合物を生成することができる。また、溶融混合物はインジウムおよび / またはガリウムの溶融混合物で開始して製造することも可能である。さらに、銅のナノ粒子を混合物に添加することができる。また、銅のナノ粒子は商用的に入手することができる。別法としては、それらに限定されないが、(i) 銅線の電気爆発、(ii) ナノ粒子を製造するだけの十分な時間に及ぶ銅粒子の機械粉砕、または (iii) 有機金属前駆体または銅塩化物の還元からの銅ナノ粒子の溶液ベース合成を始めとする、良く発達した様々な技法のうちの任意の技法を使用して、このようなナノ粒子を製造することも可能である。別法としては、溶融した Cu - Ga - In 混

40

50

合物の温度を、固体が形成されるまで調整する（たとえば冷却する）ことも可能である。本発明の一実施形態では、この固体を、ターゲットサイズの粒子になるまでその温度で粉砕することができる。本願に援用される、本発明の譲受人に譲渡された、本米国特許出願公告第2005183768号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。任意で、融解前のセレン粒子を、1ミクロン未満、500nm未満、400nm未満、300nm未満、200nm未満、および/または100nm未満とすることができる。

#### 【0046】

他の実施形態では、前記IB - IIIA前駆体層106はガリウムのナノ小球の懸濁液を使用して分散した、IB、IIIAグループの元素状ナノ粒子の混合物を含有した分散剤の形態の物質の組成を使用して形成することができる。この場合、ガリウムのナノ小球を含有した分散剤は、入力元素の相対比率に基づいて、0.01から1.0までの範囲のCu/(In+Ga)組成比率、および0.01から1.0までの範囲のGa/(In+Ga)組成比率を有することができる。本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願第11/081,163号に、この技法が記載されている。

#### 【0047】

別法としては、前記前駆体層106は、本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願第10/943,657号明細書に記載されているように、コーティングが施されたナノ粒子を使用して製造することも可能である。単一の層であれ、あるいは複数の層であれ、もしくは交番する層であれ、様々なコーティング剤を様々な厚さで付着させることができる。詳細には、コーティングが施されたナノ粒子を形成するために、グループIBおよび/またはIIIAまたはVIAの1つまたは複数の元素を含有したコアナノ粒子に、グループIB、IIIAまたはVIAの元素を含有した1つまたは複数の層をコーティングすることができる。これらの層のうちの少なくとも1つは、コアナノ粒子のグループIB、IIIAまたはVIAの元素のうちの1つまたは複数の元素とは異なる元素を含有していることが好ましい。コアナノ粒子および層のグループIB、IIIAおよびVIAの元素は、純粋な単体金属の形態であってもよいし、2つ以上の金属の合金の形態であってもよい。非制限の一例として、コアナノ粒子は、単体の銅を含有することができる、あるいは銅とガリウム、インジウムまたはアルミニウムの合金を含有することができる。また、層は、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムであってもよい。表面積が定義済みのナノ粒子を使用して層の厚さを調整することにより、ナノ粒子の総合体内に適切な化学量論比を得ることができる。コアナノ粒子に適切なコーティングを施すことにより、結果として得られる、コーティングが施されたナノ粒子は、そのナノ粒子のサイズ・スケールの範囲内で混合された所望の元素を有することができ、一方、1つまたは複数のコーティングの厚さを制御することにより、コーティングが施されたナノ粒子の化学量論比（したがって相）を調整することができる。

#### 【0048】

特定の実施形態では、前記前駆体層106（または、あれば選択された、これを構成する副層）は、ソース材料を基板に付着させて前駆体を形成し、前駆体を加熱して膜を生成することで形成することができる。ソース材料には、少なくとも1つのグループIB - IIIAの相を有する粒子を含有するグループIB - IIIAが含まれており、グループIB - IIIAの成分が、約50モル百分率を超えるグループIBの元素、および約50モル百分率を超えるグループIIIAの元素をソース材料に提供している。本願に援用される、バイソルに発行された米国特許第5,985,691号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【0049】

別法としては、前記前駆体層106（または、あれば選択された、これを構成する副層）は、少なくとも1つの金属酸化物を含有する微細粒子の形態の1つまたは複数の相安定化前駆体を含有する前駆体膜から形成することができる。酸化物は還元雰囲気中で還元することができる。詳細には、直径の平均が約1ミクロン未満である单相混合金属酸化物粒子を前駆体を使用することができる。このような粒子を、金属を含有した化合物としてC

u および I n および / または G a を含有した溶液を準備し、溶液の小滴を形成し、かつ小滴を酸化雰囲気中で加熱することによって製造することができる。加熱によって小滴の含有物が熱分解し、それにより単相銅 - インジウム酸化物、銅 - ガリウム酸化物または銅 - インジウム - ガリウム酸化物の粒子が形成される。次に、たとえばスクリーン印刷、スラリー噴霧などによって基板に付着させることができる前駆体材料を形成するために、これらの粒子を溶媒または他の添加剤と混合した後、焼きなますことによって副層を形成することができる。本願に援用する、エベルスパッチャー ( E b e r s p a c h e r ) に対する米国特許第 6 , 8 2 1 , 5 5 9 号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

#### 【 0 0 5 0 】

別法としては、前記前駆体層 1 0 6 ( または、あれば選択された、これを構成する副層 ) は、1 つの固溶体の粒子を有する、総合組成が制御されたナノ粉末材料の形態で形成された前駆体を使用して付着させることができる。ナノ粉末材料の前駆体を付着させることにより、第 1 の層、第 2 の層または後続する副層を形成することができ、また、少なくとも 1 つの適切な雰囲気中で反応させることにより、活性層の対応する成分を形成することができる。前駆体を、ナノ粉末、つまりナノメートル・サイズの粒子を使用して粉末化された材料から形成することができる。前駆体の形成に使用される微小粉末を構成している粒子の組成は、工程の再現性および得られる化合物膜の品質のためには重要である。ナノ粉末を構築している粒子は、概ね球面の形状であることが好ましく、また、それらの直径は約 2 0 0 n m 未満であり、約 1 0 0 n m 未満であることが好ましい。別法としては、ナノ粉末は、微小プレートレットの形態の粒子を含有することも可能である。微小粉末は、銅 - ガリウム固溶体粒子、およびインジウム粒子、インジウム - ガリウム固溶体粒子、銅 - インジウム固溶体粒子および銅粒子のうちの少なくとも 1 つを含有していることが好ましい。別法としては、微小粉末は、銅粒子およびインジウム - ガリウム固溶体粒子を含有することも可能である。

#### 【 0 0 5 1 】

上で記載した様々な微小粒子の組成はいずれも、良く知られている溶媒、キャリア、分散剤などを混合し、前記基板 1 0 2 への付着に適したインクまたはペーストを準備することができる。別法としては、ただしこれらに限定されない、乾燥粉末噴霧、静電噴霧などのドライ工程、あるいは複写機に使用される、次に基板に付着される粒子を帯電させる必要のある工程を使用して、基板に付着させるための微小粉末粒子を準備することも可能である。前駆体が形成されると、前駆体、したがって微小粉末成分が、たとえばドライ工程またはウェット工程を使用して、マイクロ層の形態で前記基板 1 0 2 に付着される。ドライ工程には、準備された粉末粒子を導電性の小さい材料、すなわち電荷を保持することができる絶縁材料でコーティングすることができる静電粉末付着手法がある。ウェット工程の例には、スクリーン印刷、インク・ジェット印刷、ドクター・ブレードイングによるインク付着、反転ロール・コーティングなどがある。これらの手法では、微小粉末は、典型的には水をベースとする溶媒すなわち有機溶媒であってもよいキャリア、たとえば水、アルコール、エチレングリコールなどと混合されることができる。前駆体の形成におけるキャリアおよび他の媒体は、すべてまたは実質的に蒸発して除去され、基板にマイクロ層が形成される。次にこのマイクロ層を反応させることによって副層を形成することができる。この反応には、場合によっては、とりわけ炉焼きなまし、R T P すなわちレーザ焼きなまし、マイクロ波焼きなましなど、ただしこれらに限定されない、焼きなまし工程が必要である。焼きなまし温度を、3 5 0 ~ 6 0 0 、好適には 4 0 0 ~ 5 5 0 にすることができる。マイクロ層がグループ V I A の粒子を含有している場合、焼きなまし雰囲気は、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気であってもよい。別法としては、反応ステップには、所望のレベルのグループ V I A の元素を副層に提供するために、グループ V I A の元素のうちの少なくとも 1 つ ( S e 、 S 、 T e ) の蒸気を含む雰囲気を使用することも可能である。本願に援用する、バレント ベイソル ( B u l e n t B a s o l ) に対する米国特許出願公告第 2 0 0 4 0 2 1 9 7 3 0 号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 2 】

本発明の特定の実施形態では、前記前駆体 1 0 6（またはいずれかの副層）は、連続的に、あるいは同時に焼きなましすることができる。周囲温度から約 2 0 0 ～ 約 6 0 0 のプラトー温度範囲まで前記基板 1 0 2 と前記前駆体 1 0 6 を急激に加熱することによって、このような焼きなましを達成することができる。温度は、約数分の 1 秒～約 6 0 分の期間の間、プラトー範囲に維持され、続いて減温される。別法としては、焼きなまし温度を加減し、特定のプラトー温度に維持することなく、一定の温度範囲内で変化させることも可能である。この技法（本願においては、急速熱焼きなまし、すなわち R T A と呼ばれている）は、それに限定されないが、アルミニウム箔など、金属箔基板に光起電力活性層（「吸収体」層と呼ばれることもある）を形成するためにとりわけ適している。本願に援用される米国特許出願第 1 0 / 9 4 3 , 6 8 5 号明細書に、この技法がさらに詳細に記載されている。

10

## 【 0 0 5 3 】

本発明の他の代替実施形態では、印刷工程以外の技法を利用して吸収体層が形成される。たとえば、原子層成長（A L D）によって、基板の頂部表面および／または活性層の複数の副層のうちの 1 つまたは複数の頂部表面に、グループ I B および／またはグループ I I I A の元素を付着させることができる。たとえば、印刷技法によって形成された副層のスタックの頂部に、A L D によって G a の薄い層を付着させることができる。A L D を使用することにより、原子レベルまたはその近傍で混合される銅、インジウム、およびガリウムを正確な化学量論比で付着させることができる。また、露光パルスのシーケンスを前駆体材料毎に変化させることにより、個々の原子層内の C u 、 I n 、 G a および S e または S の相対組成を、付着サイクルの関数、したがって吸収体層内の深さの関数として系統的に変化させることができる。本願に援用される米国特許出願公告第 2 0 0 5 0 1 8 6 3 4 2 号明細書に、このような技法が記載されている。別法としては、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸着、化学気相蒸着、物理気相蒸着、電子ビーム蒸着などを始めとする様々な真空ベース付着技法のうちの任意の技法を使用して、基板の頂部表面にコーティングを施すことも可能である。

20

## 【 0 0 5 4 】

層 1 0 8 のカルコゲン粒子 1 0 7 は、約 1 n m ～ 約 5 0 ミクロン、好適には約 1 0 0 n m ～ 1 0 ミクロン、より好適には約 1 0 0 n m ～ 1 ミクロン、最適には約 1 5 0 ～ 3 0 0 n m の範囲の大きさを有している。前記カルコゲン粒子 1 0 7 は、I B - I I I A - V I A 化合物膜 1 1 0 の最終的な厚さよりも大きいことがあることに留意されたい。前記のカルコゲン粒子 1 0 7 は、溶媒、キャリア、分散剤などを混合し、前記前駆体層 1 0 6 へのウェット付着に適したインクまたはペーストを準備して前記層 1 0 8 を形成することができる。別法としては、前記カルコゲン粒子 1 0 7 は、ドライ工程による基板への付着のために準備して、前記層 1 0 8 を形成することができる。また、前記カルコゲン粒子 1 0 7 を含有する前記層の 1 0 8 の加熱は、たとえば上に記載された R T A 工程によって行うことができる。

30

## 【 0 0 5 5 】

前記カルコゲン粒子 1 0 7（たとえば S e または S）はいくつかの異なる方法で作製することができる。たとえば、商用的に入手することができる微小メッシュ粉末（たとえば 2 0 0 メッシュ / 7 5 ミクロン）で開始して、この粉末をボールミルで所望の大きさまで粉砕して S e または S の粒子を作製することができる。典型的なボールミル粉砕の工程は、液体溶媒中に粉砕用セラミックボールと粉末の形態の原料を満たしたセラミック粉砕ジャーを使用することができる。このジャーを回転または振動させると、液体溶媒中のセラミックボールが振動し前記粉末をすり潰して原料の粒子サイズを小さくする。任意に、特別にデザインされた攪拌器つきボールミルを使用し、ビーズを材料に混ぜ込んで加工することもできる。

40

商用的に入手することができるカルコゲン粉末およびその他の原料の例を以下の表 I に示す。

50

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

化学物質	組成式	代表的純度 %
金属セレン	S e	99.99
金属セレン	S e	99.6
金属セレン	S e	99.6
金属セレン	S e	99.999
金属セレン	S e	99.999
硫黄	S	99.999
金属テルル	T e	99.95
金属テルル	T e	99.5
金属テルル	T e	99.5
金属テルル	T e	99.9999
金属テルル	T e	99.99
金属テルル	T e	99.999
金属テルル	T e	99.999
金属テルル	T e	99.95
金属テルル	T e	99.5

10

20

30

【 0 0 5 7 】

S eまたはSの粒子は、別法として蒸発 - 凝縮法を使用して作製することができる。別法では、S eまたはSの原料を融解し噴霧（“微粒化”）することで小滴を形成させ、これをナノ粒子の状態に凝固させることができる。

【 0 0 5 8 】

前記カルコゲン粒子107は溶液ベースの技法によっても作製することができ、これは「トップダウン法」とも呼ばれている（Nano Letters、2004 Vol. 4、No. 10 20047 - 2050 “Bottom-Up and Top-Down Approaches to Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of low Melting-Point Metals” - Yuliang Wang and Younan Xia）。この技法は、融点が400より低い元素を、大量に、100nmから600nmまでの直径の制御が可能な、単分散球状コロイドに加工することができる。この技法では、カルコゲン（S eまたはS）粉末を直接、ジエチレングリコールなどの沸騰有機溶媒に添加し、液滴を生成させる。反応混合液を20分間激しく攪拌し、乳化させた後、得られた均一球状コロイドの熱混合物を冷有機溶媒槽（たとえばエタノール）に注ぎ、このカルコゲン（S eまたはS）小滴を凝固させる。

40

【 0 0 5 9 】

図1Fを参照して、本発明のいくつかの実施形態では、カルコゲン粒子層108が前躯体層106の下に形成されていることを理解されたい。層108はこの位置にあっても、

50

カルコゲン粒子からは十分な余剰カルコゲンが前駆体層 106 に供給され、層 106 ではグループ 1B およびグループ IIIA の元素との十分な反応が可能である。加えて、層 108 から放出されるカルコゲンは層 106 を通過して上昇していくことから、層 106 の下に層 108 を置くことは、元素同士の混合が促進されるという利点があるであろう。層 108 の厚さは約 10 nm ~ 約 5 ミクロンの範囲とすることができる。他の実施形態では、層 108 の厚さは約 4 . 0 ミクロン ~ 約 0 . 5 ミクロンの範囲とすることができる。

#### 【0060】

本発明の第 2 の実施形態によれば、化合物層は 1 つまたは複数のグループ 1B の元素および 1 つまたは複数のグループ IIIA の元素を含むことができる。図 2A ~ 2F に図示される工程で製造を行うことができる。図 2A に示すように、吸収体層を基板 112 の上に形成することができる。基板 112 とその上に形成される吸収層との電氣的接触を促すために、基板 112 の表面を接触層 114 でコーティングすることができる。一例として、アルミニウムの基板 112 をモリブデンの接触層 114 でコーティングすることができる。上述したように、基板 112 の上に材料または材料の層を形成または付着させるには、1 つが使われる場合、そのような材料または層を接触層 114 の上に付着または形成することが含まれる。層 115 を、任意に、接触層 114 の頂部および / または基板 112 の上に直接形成することも可能であることを理解されたい。この層は、溶液コーティング、蒸着、および / または真空ベースの技法を使用して付着させることができる。層 115 は、それには限定されないが、前駆層 116 の厚さ未満の厚さを有することができる。非制限の一例では、層を約 1 nm ~ 約 100 nm の厚さにすることができる。層 115 は、それには限定されないが、次のうちの少なくとも 1 つを含有した様々な材料からなっているてもよい：グループ 1B の元素、グループ IIIA の元素、グループ VIA の元素、グループ IIA の元素（新しいスタイル：グループ 1）、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の二元および / または多元合金、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の固溶体、銅、インジウム、ガリウム、セレン、銅インジウム、銅ガリウム、インジウムガリウム、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウムインジウム、セレン化銅、硫化銅、セレン化インジウム、硫化インジウム、セレン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、セレン化銅ガリウム、硫化銅ガリウム、セレン化インジウムガリウム、硫化インジウムガリウム、セレン化銅インジウムガリウム、および / または銅硫化インジウムガリウム。

#### 【0061】

図 2B に示されるように、前駆体層 116 は基板の上に形成される。前駆体層 116 は 1 つまたは複数のグループ IB の元素および 1 つまたは複数のグループ IIIA の元素を含有する。前記 1 つまたは複数のグループ IB の元素は銅を含むことが好ましい。前記 1 つまたは複数のグループ IIIA の元素はインジウムおよび / またはガリウムを含むことができる。前記前駆体層は、たとえば上に記載されたいずれかの技法を使用して、ナノ粒子の膜から形成することができる。いくつかの実施形態では、粒子は実質的に無酸素の粒子で、約 1 重量 % 未満の酸素を含むことができる。他の実施形態では、約 5 重量 % 未満の酸素を含む材料を使うことができる。さらに他の実施形態では、約 3 重量 % 未満の酸素を含む材料を使うことができる。さらに他の実施形態では、約 2 重量 % 未満の酸素を含む材料を使うことができる。さらに他の実施形態では、約 0 . 5 重量 % 未満の酸素を含む材料を使うことができる。さらに他の実施形態では、約 0 . 1 重量 % 未満の酸素を含む材料を使うことができる。

#### 【0062】

図 2B に示すように、層 117 は、任意で、前駆体層 116 の頂部に形成することも可能であることを理解されたい。スタックは、層 115 および 117 の両方またはいずれか一方のみを有することができる、あるいはこれらの層を有していなくてもよいことを理解されたい。層 117 は、それには限定されないが、前駆層 116 の厚さ未満の厚さを有することができる。非制限の一例では、層を約 1 nm ~ 約 100 nm の厚さにすることができる。層 117 は、それには限定されないが、次のうちの少なくとも 1 つを含有した様々な



材料からなっているてもよい：グループ 1 B の元素、グループ I I I A の元素、グループ V I A の元素、グループ I A の元素（新しいスタイル：グループ 1）、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の二元および／または多元合金、これらのグループの元素のうちのいずれかの元素の固溶体、銅、インジウム、ガリウム、セレン、銅インジウム、銅ガリウム、インジウムガリウム、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウムインジウム、セレン化銅、硫化銅、セレン化インジウム、硫化インジウム、セレン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、セレン化銅ガリウム、硫化銅ガリウム、セレン化インジウムガリウム、硫化インジウムガリウム、セレン化銅インジウムガリウム、および／または銅硫化インジウムガリウム。

#### 【 0 0 6 3 】

1 つの実施形態では、前駆体層 1 1 6 は、それらに限定されないが、蒸着、スパッタリング、A L D などの他の技法によって形成することができる。一例として、前駆体層 1 1 6 は銅、インジウム、およびガリウムを含む無酸素化合物からなっているてもよい。図 2 B ~ 2 C に示されるように、前駆体層 1 1 6 を焼成してグループ I B - I I I A 化合物膜 1 1 8 を形成するために熱 1 1 7 が加えられる。熱 1 1 7 は、上で説明したように、急速熱焼きなましの工程で加えられてもよい。詳細には、基板 1 1 2 と前記前駆体 1 1 6 を周囲温度から約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 のプラトー温度範囲まで急激に加熱する。温度は、約数分の 1 秒 ~ 約 6 0 分の期間の間、プラトー範囲に維持され、続いて減温される。

#### 【 0 0 6 4 】

図 2 D に示すように、前駆体層 1 1 6 の上に元素状カルコゲン粒子を含む層 1 2 0 がある。一般性を失うことのない例として、前記カルコゲン粒子はセレン、硫黄またはテルルの粒子であってよい。このような粒子は上で説明した方法で製作することができる。層 1 2 0 のカルコゲン粒子は、それには限定されないが、約 1 n m ~ 約 2 5 ミクロンの大きさを有することができる。カルコゲン粒子は、溶媒、キャリア、分散剤などを混合し、前駆体層 1 1 6 の上へのウェット付着に適したインクまたはペーストを調製し、層 1 2 0 を形成することができる。別法としては、ドライ工程による基板への付着のためのカルコゲン粒子を調製し、層 1 2 0 を形成することができる。

#### 【 0 0 6 5 】

図 2 E に示すように、前駆体層 1 1 6 およびカルコゲン粒子を含有する層 1 2 0 に熱 1 1 9 を加え、カルコゲン粒子を溶かし、カルコゲン粒子と前駆体層 1 1 6 中のグループ I B の元素およびグループ I I I A の元素が反応するのに十分な温度に至るまで加熱する。熱 1 1 9 は、上で説明したように、急速熱焼きなましの工程で加えられてもよい。図 2 F に示すように、カルコゲン粒子とグループ I B および I I I A の元素との反応によりグループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物が生成される。グループ I B - I I I A - カルコゲニド化合物は  $Cu_z In_{(1-x)} Ga_x Se_{2(1-y)} S_y$ （ここで  $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0.5 < z < 1.5$ ）で表わされる。

#### 【 0 0 6 6 】

さらに図 2 A ~ 2 F を参照して、ナトリウムを前駆体材料とともに使用することもでき、結果として得られる膜の品質が改善されることを理解されたい。図 2 A および 2 B に関連して説明した第 1 の方法の場合、前駆体層 1 1 6 の上および／または下に、ナトリウムを含有した材料の 1 つまたは複数の層を形成することができる。この形成は、溶液コーティングによって、および／または、それらに限定されないその他の技法、スパッタリング、蒸発、C B D、電気めっき、ゾル - ゲル・ベース・コーティング、スプレー・コーティング、化学気相蒸着（C V D）、物理気相蒸着（P V D）、原子層成長（A L D）などによって行うことができる。

#### 【 0 0 6 7 】

第 2 の方法の場合、任意で、前駆体層 1 1 6 の粒子にナトリウムをドーピングすることによって、スタックにナトリウムを導入することも可能である。非制限の例として、前駆体層 1 1 6 のカルコゲニド粒子および／または他の粒子は、それらに限定されないが、C u - N a、I n - N a、G a - N a、C u - I n - N a、C u - G a - N a、I n - G a

10

20

30

40

50

- Na、Na - Se、Cu - Se - Na、In - Se - Na、Ga - Se - Na、Cu - In - Se - Na、Cu - Ga - Se - Na、In - Ga - Se - Na、Cu - In - Ga - Se - Na、Na - S、Cu - S - Na、In - S - Na、Ga - S - Na、Cu - In - S - Na、Cu - Ga - S - Na、In - Ga - S - Na および / または Cu - In - Ga - S - Na などのナトリウムを含有した材料であってよい。本発明の一実施形態では、カルコゲニド粒子および / または他の粒子中のナトリウムの量は、約 1 原子 % 以下にすることができる。他の実施形態では、ナトリウムの量は、約 0.5 原子 % 以下にすることができる。さらに他の実施形態では、ナトリウムの量は、約 0.1 原子 % 以下にすることができる。ドーブされた粒子および / またはフレークは、ナトリウムを含有した材料および / または単体ナトリウムを使用した供給原材料の製粉を始めとする様々な方法を使用して製造することができることを理解されたい。

10

#### 【0068】

第 3 の方法の場合、任意で、インク中に分散される粒子、ナノ粒子、マイクロフレークおよび / またはナノフレークのタイプに無関係に、インク自体にナトリウムを組み込むことができる。非制限の例として、インクは、粒子 (Na がドーブされた粒子、あるいは Na がドーブされていない粒子)、および有機対イオンを含有したナトリウム化合物 (それには限定されないが酢酸ナトリウムなど)、および / または無機対イオンを含有したナトリウム化合物 (それには限定されないが硫化ナトリウムなど) を含有することができる。インクに添加されるナトリウム化合物 (個別化合物としての) は、粒子 (たとえばナノ粒子) として存在させることも、あるいは溶解させることもできることを理解されたい。ナトリウムは、ナトリウム化合物の「集合体」形態 (たとえば分散した粒子) および「分子溶解した」形態であってもよい。

20

#### 【0069】

上記 3 つの方法は、いずれも互いに排他的なものではなく、前駆体材料を含有したスタックに所望の量のナトリウムを提供するべく、単独で適用することも、あるいは任意の 1 つの組合せまたは複数の組合せで適用することもできる。また、ナトリウムおよび / またはナトリウムを含有した化合物を基板 (たとえばモリブデンターゲット) に加えることも可能である。さらに、複数の前駆体層 (同じ材料または異なる材料を使用した) が使用される場合、1 つまたは複数の前駆体層の間に、ナトリウムを含有した層を形成することも可能である。また、ナトリウム源は、上に挙げた材料に限定されないことを理解されたい。非制限の例として、基本的には、陽子がナトリウムに置き換わった任意のデプロトン化アルコール、任意のデプロトン化有機および無機酸、(デプロトン化) 酸のナトリウム塩、 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{Se}_z\text{S}_u\text{Te}_v\text{O}_w$  (ここで  $x, y, z, u, v, w \geq 0$ )、 $\text{Na}_x\text{Cu}_y\text{In}_z\text{Ga}_u\text{O}_v$  (ここで  $x, y, z, u, v \geq 0$ )、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、および、ブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、9 - ヘキサデセン酸、オクタデカン酸、9 - オクタデセン酸、11 - オクタデセン酸、9, 12 - オクタデカジエン酸、9, 12, 15 - オクタデカトリエン酸および / または 6, 9, 12 - オクタデカトリエン酸などの酸のナトリウム塩が挙げられる。

30

#### 【0070】

また、図 2F に示すように、任意で、前駆体層が焼結され、あるいは他の処理が施された後に、ナトリウムおよび / またはナトリウム化合物を処理済みのカルコゲニド膜に加えることができることを理解されたい。したがって、本発明のこの実施形態によれば、CIGS 形成後の膜が改質される。ナトリウムの場合、粒界に関連するキャリア・トラップ・レベルが低くなり、膜の電子特性を改善することができる。上に挙げた材料などの、ナトリウムを含有した様々な材料を処理済みの膜の上に層 132 として付着させ、次に、焼きなましを施すことによって CIGS 膜を処理することができる。

40

#### 【0071】

また、ナトリウム材料を、バンドギャップを広くする効果を提供することができる他の元素と化合させることができる。この目的を達成することができる 2 つの元素に、ガリウ

50

ムおよび硫黄が含まれている。ナトリウムの他に、これらの元素のうちの1つまたは複数を使用することにより、吸収体層の品質をさらに改善することができる。それらに限定されないが、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaInS}_2$ などのナトリウム化合物を使用することにより、NaおよびSの両方が膜に提供され、それには限定されないがRTAステップなどの焼きなましによって打ち込むことができるため、非改質CIGS層または膜のバンドギャップとは異なるバンドギャップの層が提供される。

#### 【0072】

次に図2Gを参照して、本発明の実施形態がロール・ツー・ロール製造と両立していることも理解されたい。詳細には、ロール・ツー・ロール製造システム200では、フレキシブル基板201、たとえばアルミニウム箔が、供給ロール202から巻取りロール204へ移動する。基板201は、供給ロールから巻取りロールまでの間に、多数のアプリケーション206A、206B、206C、たとえばマイクログラビア・ローラ、および加熱器ユニット208A、208B、208Cを通過する。アプリケーションの各々は、たとえば上で説明したように、光起電力デバイスの活性層の異なる層または副層を付着させている。加熱器ユニットを使用して、異なる副層が焼きなましされる。図2Gに示す実施例では、アプリケーション206Aおよび206Bは前駆体層の異なる副層を塗布することができる（前駆体層106または前駆体層116など）。加熱器ユニット208Aおよび208Bは、個々の副層を後続する副層の付着に先立って焼きなましすることができる。別法としては、両副層を同時に焼きなましすることも可能である。アプリケーション206Cは、上で説明したように、カルコゲン粒子を含有した材料の層を塗布することができる。加熱器ユニット208Cは、上で説明したように、カルコゲン層および前駆体層を加熱する。前駆体層（または副層）を付着させ、次いでカルコゲン含有層を付着させ、その後3つの層すべてを一緒に加熱して、光起電力吸収層に使用されるIB-III A-カルコゲニド化合物膜を形成することも可能であることを留意されたい。

#### 【0073】

印刷ステップの総数を修正することにより、差動グラデーションのバンドギャップを備えた吸収体層を構築することができる。たとえば、追加膜（第4、第5、第6の膜等々）を印刷することにより（また、任意で印刷ステップと印刷ステップの間に焼きなましを施すことにより）、さらに細かく階段化されたバンドギャップを吸収体層内に生成することができる。別法としては、より少ない膜（たとえば2回の印刷）を印刷することにより、大まかに階段化されたバンドギャップを生成することも可能である。

#### 【0074】

別法としては、図2Fに示すように、後続する層の付着に先立って複数の層にカルコゲンを印刷し反応を行わせることが可能である。非制限の例としては、Cu-IN-Ga層を付着させ、これを焼きなまし、次いでSe層を付着させた後にこれをRTAによって処理し、続いてGaに富んだ別の前駆体層134を付着させ、さらに別のSe層136を付着させて2回目のRTA処理を済ませるといえるようになるであろう。この実施形態は、層132を備えていてもいなくてもよく、備えていない場合は、層134は層122の上に直接形成される。より一般的には、一実施形態は、前駆体層を付着されてこれを焼きなまし、非酸素カルコゲン層を付着させて、この層の組合せをRTAによって処理し、既に存在する層の上に少なくとも2番目の前駆体層（おそらくは1番目の前駆体層の材料とは異なる前駆体材料からなる）を形成させ、別の非酸素カルコゲン層を付着させ、この層の組合せをRTAによって処理するという方法で構成される。この一連の工程は繰り返され、前駆体層または前駆体層/カルコゲン層の組合せ（加熱ステップが各層ごと使用されるか否かによる）からなる積層を構築することができる。

#### 【0075】

上で説明したように製造された化合物膜110、122は光起電力デバイスの活性層として使用することができる。図3にこのような光起電力デバイス300の例を示す。デバイス300は、ベース基板302、任意の接着層303、ベース電極304、上で説明したタイプの化合物膜を組み込んだ吸収体層306、ウィンドウ層308および透明電極3

10

20

30

40

50

10を備えている。一例として、ベース基板302は、金属箔、ポリイミド(PI)、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエステル(PET)などの重合体、関連する重合体または金属化プラスチックで製造することができる。ベース電極304は、導電性の材料で製造されている。一例として、ベース電極304は、約0.1ミクロンないし約25ミクロンの範囲で厚さを選択することができる金属層の電極であってもよい。任意の中間層303を、電極304と基板302の間に組み込むことができる。層303は、任意で、基板302と電極304との間の材料の拡散を防止するための拡散障壁層であってもよい。拡散障壁層303は、導電性層であっても、また電気的非導電性層であってもよい。非制限の例として、層303は、様々な材料、それらに限定されないが、クロム、バナジウム、タングステン、およびガラス、または窒化物(窒化タンタル、窒化タングステン、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、および/または窒化ハフニウムを含む)、酸化物、炭化物、および/または前記の単一または複数の組合せなどのうちのいずれかで構成することができる。この層の厚さは、これに限定されないが、100nmから500nmの範囲にあってもよい。いくつかの実施形態では、層は100nmから300nmのこともある。任意で、厚さは約150nmから約250nmの範囲にあってもよい。任意で、厚さは約200nmであってもよい。いくつかの実施形態では、基板302の各側面に1つずつ、2つの障壁層を使うことができる。任意で、界面層を電極304の上に配置することができ、それらに限定はされないが、クロム、バナジウム、タングステン、およびガラス、または窒化物(窒化タンタル、窒化タングステン、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、および/または窒化ハフニウムを含む)、酸化物、炭化物、および/または前記の単一または複数の組合せのうちのいずれかで構成することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0076】

透明電極310は、透明な導電性層309およびシート抵抗を小さくするための金属(たとえばAl、AgまたはNi)フィンガ311の層を備えることができる。ウィンドウ層308は、化合物膜と透明な導電性層309の間の接合パートナーとして使用される。一例として、ウィンドウ層308(接合パートナー層と呼ばれることもある)は、硫化カドミウム(CdS)、硫化亜鉛(ZnS)、水酸化亜鉛、セレン化亜鉛(ZnSe)などの無機材料、n型有機材料、もしくはこれらの材料または類似の材料のうちの複数の材料のなんらかの組合せ、あるいはn型重合体および/または微小分子などの有機材料を含有することができる。これらの材料の層を、たとえば化学槽付着(CBD)または化学表面付着によって、約2nmから約1000nmまで、より好ましくは約5nmから約500nmまで、最も好ましくは約10nmから約300nmまでの範囲の厚さまで付着させることができる。

#### 【0077】

透明な導電性層309は、無機の材料、たとえばインジウム-スズ酸化物(ITO)、フッ化インジウム-スズ酸化物、酸化亜鉛(ZnO)、またはアルミニウム・ドープ酸化亜鉛、あるいは、それらに限定されないが、スパッタリング、蒸発、化学気相蒸着(CVD)、物理気相蒸着(PVD)、原子層成長(ALD)などを始めとする様々な手段のうちの任意の手段を使用して付着させることができる関連する材料などの透明な導電性酸化物(TCO)であってもよい。

#### 【0078】

別法としては、透明な導電性層は、透明な導電性重合体層、たとえばドープされたPEDOT(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン)、カーボン・ナノチューブもしくは関連する構造、または、スピン塗布、浸漬被覆あるいはスプレー・コーティングなどを使用して、あるいは様々な蒸着技術のいずれかの技術を使用して付着させることができる、単体または組合せの他の透明な有機材料の透明な層を備えることも可能である。また、無機材料と有機材料の組合せを使用して、混成の透明な導電性層を形成することも可能である。たとえば、本発明の譲受人に譲渡された、本願に援用される米国特許出願公告第2

0040187917号明細書に、このような透明な導電性層の実施例が記載されている。

【0079】

当業者であれば、これらの教示の範囲内で上記実施形態の変形を考案できるであろう。たとえば、本発明の実施形態ではIB - IIIA前駆体層（または前駆体層の特定の副層）は、ナノ粒子をベースとするインク以外の技術を使用して付着できることに留意されたい。たとえば、前駆体層またはそれを構成する副層は、ALD、蒸発、スパッタリング、CVD、PVD、電気めっき等、それらに限定されない蒸着技術の様々な代替付着技術のうちのいずれかの技術を使用して付着させることができる。

【0080】

IB - IIIA前駆体膜の上に付着させたカルコゲン粒子層を使用することで、スピードが遅くコストの高い真空蒸着ステップ（たとえば蒸発、スパッタリング）を回避することができる。したがって、本発明の実現により、一般的には印刷技術、詳細にはロール・ツー・ロール印刷技術に関連する生産のスケールの経済性が高められる。すなわち、高速で、低コスト、高スループットの光起電力デバイスの生産が可能になる。

【0081】

次に図4Aを参照して、本発明の実施形態は剛直な基板1100の上でも使用できることを理解されたい。非制限の例として、剛直な基板は、ガラス、太陽ガラス、低鉄ガラス、ソーダ石灰ガラス、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、重合体、セラミック、coated重合体、または太陽電池または太陽モジュール基板としての使用に適した他の剛直材料からなっているてもよい。高速ピックアンドプレイスロボット1102を使用して、剛直な基板1100をスタックまたは他の保管エリアから加工エリアの上まで移動することができる。図4Aでは、基板1100がベルトコンベアの上に置かれ、ついでベルトコンベアで運ばれ様々な加工チャンバーの中を通過する。任意で、基板1100にはその時点までにいくつかの加工が既に施され、基板1100の上に前駆体層が既に形成されているてもよい。本発明のいくつかの実施形態では、基板1100がチャンバー1106を通過して前駆体層が形成される。一実施形態では、チャンバー内部の、あるいはチャンバーに連結されたカルコゲン源1062とともに部分的または完全に密閉されたチャンバーを使用して、このカルコゲン蒸気を供給することができる。より開放的なチャンバーを使用した他の実施例では、カルコゲン蒸気の発生源を供給し続けることによってカルコゲン雰囲気を提供することができる。カルコゲン蒸気は、膜中にカルコゲンが保たれるのを助けることができる。したがって、カルコゲン蒸気は過剰のカルコゲンを供給するために使用されることもあれば使用されないこともある。カルコゲン蒸気には、膜中により多くのカルコゲンを供給する働きよりも、膜中に存在するカルコゲンを保つ働きのほうが大きい可能性がある。カルコゲン蒸気への暴露は非真空環境下で行うことができる。カルコゲン蒸気への暴露は大気圧下で行うことができる。これらの条件は本明細書に記載されるどの実施形態にも適用することができる。

【0082】

図4Bは本システムの他の実施形態を示し、ピックアンドプレイスロボット1110を使用して、キャリアデバイス1112の上に複数の剛直な基板が配置され、ついで矢印1114で示される加工エリアに運ばれる。これにより複数の基板1100が、加工を受けるためにすべて一緒に載置されることができる。

【0083】

本発明をその特定の実施形態の参照により説明および図示してきたが、当業者であれば本発明の精神と範囲を逸脱することなく、手段と手順の各種の適応、変更、修飾、置換、削除、または追加が可能であることを十分に理解するであろう。例えばどの上記実施形態でも、前記粒子は球状、楕円形、または他の形のいずれであってもよいことを理解されたい。どの上記実施形態でも、コアシェル粒子の使用およびカルコゲン源の印刷層は所望に応じて組み合わせられ、過剰量のカルコゲンを提供することができることを理解されたい。カルコゲン源からなる層は、コアシェル粒子を含有した層の上または下に形成されるか、

10

20

30

40

50

またはこれと組み合わせられることができる。どの上記実施形態でも、セレンのようなカルコゲンは、ただしこれに限定されないが、元素状または非カルコゲン合金前駆体層の上か下に添加されることができる。任意で、この前駆体層の材料は、酸素を含んでいないか、実質的に酸素を含んでいない。

#### 【0084】

さらに本明細書では、濃度、量、および他の数的データは範囲の形式で示すことができる。そのような範囲の形式は単に便宜と簡潔さのために用いられ、その数値は単に範囲の限界の明示的な列挙を含むのみではなく、さらに全ての個別の数値または前記範囲に含まれる部分的範囲を含み、あたかも各数値が明示的に列挙されているかのように柔軟に解釈されるべきであることを理解されたい。例えば「約1 nmから約200 nmのサイズ範囲」という表現は、単に約1 nmと約200 nmという限界のみが明示的に示されるとのみ解釈するべきではなく、さらに個別のサイズである、2 nm、3 nm、4 nm等および部分範囲である10 nmから50 nm、20 nmから100 nm、等々も含まれると解釈すべきである。

10

#### 【0085】

本明細書で論議または引用した刊行物は、本発明の出願日に先行して単に開示のために提供されている。本明細書のいかなる部分も、本発明が先行発明のために上記刊行物に先行して権利を与えられないと認めていると解釈することはできない。さらに、前記の提供した刊行日は、実際のものとは異なることがあり独立して確認されるべきである。本明細書で言及される全ての刊行物は参照により、その刊行物の引用された部分に関する構造および/または方法を開示する目的でその全体が本願に包含される。

20

#### 【0086】

次に図5を参照して、本発明のさらに他の実施形態が説明される。一実施形態では、前駆体層500を形成するのに使用される粒子は、金属間粒子502を含むことができる。一実施形態では、金属間材料は少なくとも2つの元素を含有する材料で、その金属間材料の1つの元素の量は、金属間材料の総モル量および/または前駆体材料の1つの元素の総モル量の約50モル%以下である。2つ目の元素の量は変量であり、その金属間材料および/または前駆体材料の1つの元素の総モル量の約50モル%以下から約50モル%以上の範囲内にあることができる。別法においては、金属間相材料は、最終固溶体の上限と金属間材料の元素の1つの約50%からなる合金の間の比率で混合された2つ以上の金属から構成されることができる。図5の拡大図に示された粒子分布は、例示的であり、これに制限されない。いくつかの実施形態では、粒子は、すべて金属間材料を含むか、金属および金属間材料の混合物か、金属粒子と金属間粒子か、またはこれらの組合せからなることができることを理解されたい。

30

#### 【0087】

金属間相材料は、純粋な金属または最終固溶体のいずれとも異なる特徴的な性質および結晶構造を有する複数の金属を含有する化合物および/または中間固溶体であることを理解されたい。金属間相物質は、欠損、汚染、不純物、粒子境界、および機械的応力により生じる結晶格子空孔を介する、ひとつの材料から他の材料への拡散から生じる。複数の金属が互いに拡散しあうと、二つの材料の組合せである中間の金属種が生成される。金属間化合物のサブタイプは、電子化合物と侵入型化合物の両方を含む。

40

#### 【0088】

電子化合物は、互いに異なる結晶構造、原子価または陽性度を有する複数の金属の混合により生じ、その限定しない例にはセレン化銅、セレン化ガリウム、セレン化インジウム、テルル化銅、テルル化ガリウム、テルル化インジウムおよび同様および/または関連材料および/またはこれらの材料の融合物または混合物が含まれる。

#### 【0089】

侵入型化合物は、互いに原子サイズが十分近く、侵入型結晶構造を形成できる複数の金属または金属と非金属元素の混合により生じ、一つの元素の原子が他の元素の原子間の隙間に割り込んでいる。各材料が単結晶相である金属間材料では、二つの材料は通常同一の

50

スペクトルに重ねあわされた二つの回折ピークを示し、その各々が個々の材料を代表する。このように金属間化合物は同一ボリウム内に通常二つの材料の各結晶構造を含む。限定しない例には、Cu - Ga、Cu - Inおよび同様および/または関連材料および/またはこれらの材料の融合物または混合物が含まれ、各元素の他の元素に対する組成比は、その材料を相図内の最終固溶体以外の領域に置く。

#### 【0090】

金属間材料は、金属が相互間で高度に均一かつ一律の様式で撒き散らされ、また各材料が実質的に互いに同量存在するため、CIGS光起電力デバイスの前駆体材料の形成に有用であり、このように実質的に全三次元方向および、ナノ、マイクロ、メゾのスケールで均一な高品質の光吸収体層膜を形成するための急速な反応動力学を可能にする。

10

#### 【0091】

合成と取り扱いの困難なインジウムのナノ粒子を添加しない場合、最終固溶体は十分に広範囲の前駆体材料が前駆体膜に、高度に光吸収性の光反応性光吸収体層の形成に必要な正しい比率（たとえば、 $Cu / (In + Ga) = 0.85$ ）で取り込まれることを、直ちには可能にしない。さらに最終固溶体は金属間材料および/または中間固溶体（最終固溶体と元素の中間の固溶体）とは異なる機械的性質を有する。制限しない例として、いくつかの最終固溶体は粉砕のための十分な脆性を持たない。他の実施形態は製粉のためには硬すぎることもある。金属間材料および/または中間固溶体の使用はこれらの障害のいくつかを解決できる。

#### 【0092】

金属間相を有する粒子502の利点は多種多様である。制限しない例としては、薄膜太陽電池に好適に使用される前駆体材料は、各々銅とインジウムのようなグループIBおよびIIIA元素を含有することができる。もし $Cu_1In_2$ のようなCu - Inの金属間相を使えば、インジウムはInに富むCu材料の一部であり、純粋なインジウムとして加えられるわけではない。金属状粒子である純粋なインジウムを加えることは、In粒子の高収率での合成の達成が困難であり、小さく狭いナノ粒子のサイズ分布および粒子サイズの選別が必要なこと、さらにコストの点から言って困難な課題である。Inに富むIn - Cuの金属間粒子の使用により、前駆体材料としての元素状Inの使用が回避できる。さらにこの金属間材料はCuに乏しいため、前駆体材料に必要な量のCuを別個に正確に加えることができるという利点が生じる。Cuの比率は、CuとInから生成される合金または固溶体の固定比率に縛られる必要はない。前記金属間化合物とCuの量は所望の化学量論比に達するよう所望どおり精密に調整できる。これらの粒子のボールミル粉砕により、粒子サイズの選別は不要になるので、コスト削減と製造プロセスの処理能力の向上が図れる。

20

30

#### 【0093】

特定のいくつかの本発明の実施形態では、金属間化合物がより広範囲の柔軟性を提供できるようにできる。経済的な元素状インジウム粒子の製造は困難であるので、より経済的なインジウム源を持つことには有益である。さらに、もしこのインジウム源でも層中の $Cu / (In + Ga)$ と $Ga / (In + Ga)$ 両方の比率をお互いに独立に変えることが可能であれば有利である。制限しない一例としては、 $Cu_{11}In_9$ と金属間相を持つ $Cu_1In_2$ は区別できる。このことは一つの前駆体材料の層だけ使用する場合にとりわけ当てはまる。もし、この特定の例でインジウムが $Cu_{11}In_9$ のみにより供されるとすると、最終のIB - IIIA - VIA化合物で実現される化学量論比はより制限される。しかしながら $Cu_1In_2$ を単独のインジウム源とする場合には、最終のIB - IIIA - VIA化合物でいっそう多くの比率範囲が創造される。 $Cu_1In_2$ は、前記 $Cu / (In + Ga)$ と $Ga / (In + Ga)$ の比率の独立した広範囲での変化を可能にするが、一方 $Cu_{11}In_9$ ではそうではない。たとえば、 $Cu_{11}In_9$ では $Ga / (In + Ga) = 0.25$ の比率に対して $Cu / (In + Ga) > 0.92$ の比率のみを許容する。また他の例では、 $Cu_{11}In_9$ は $Ga / (In + Ga) = 0.20$ の比率に対して $Cu / (In + Ga) > 0.98$ の比率のみを許容する。また他の例では、 $Cu_{11}In_9$

40

50

は  $G a / (I n + G a) = 0.15$  の比率に対して  $C u / (I n + G a) > 1.04$  の比率のみを許容する。このように金属間材料は、とりわけ前記金属間材料が前記最終化合物の一元素の唯一の源である場合、前記最終化合物の  $C u / (I n + G a)$  組成比に関しては約 0.7 から約 1.0 の範囲、および  $G a / (I n + G a)$  組成比に関しては約 0.05 から約 0.3 の範囲と、より広範囲に亘る化学量論比を持つ前記最終化合物を生成することができる。他の実施形態では  $C u / (I n + G a)$  組成比は約 0.01 から約 1.0 の範囲が可能である。さらに他の実施形態では前記  $C u / (I n + G a)$  組成比は約 0.01 から約 1.1 の範囲が可能である。さらに他の実施形態では前記  $C u / (I n + G a)$  組成比は約 0.01 から約 1.5 の範囲が可能である。このことにより、通常、追加の  $C u_x S e_y$  を加えることが可能になり、これはもし上部表面に残存している場合には除去が可能である。

10

#### 【0094】

さらに、加工中に金属間材料は他の化合物より多量の液体を生成できることを理解されたい。制限しない例では、加工中の加熱により  $C u_1 I n_2$  は  $C u_{11} I n_9$  より多量の液体を生成する。液層では、物質がより容易に移動し混合できるため、より多量の液体により、より活発な原子の混合が促進される。

#### 【0095】

さらに、制限はされないが、 $C u_1 I n_2$  のような特定のタイプの金属間粒子には特有の利点がある。 $C u_1 I n_2$  は準安定材料である。この材料は、本発明では利点となる、より分解しやすい傾向があり反応速度を（動力学的に）増大させる。さらに、この材料は酸化を受けにくい傾向があり（たとえば純  $I n$  と比較して）、このことはさらにプロセスを単純化する。この材料は単相であることができ、従って前駆体材料としてより均一となるのでより良好な収率をもたらす。

20

#### 【0096】

図 6, 7 に示すように、基板 506 の上に層 500 を付着させた後、好適な雰囲気下での加熱により、図 6 に示される層 500 は反応して図 7 に示される膜 510 を形成することができる。図 2 A および 2 B との関連で上述したように、層 500 は層 113 と 115 と併せて使用することができることを理解されたい。層 113 は、各種の材料から構成されることができ、限定はされないが、グループ I B の元素、グループ I I I A の元素、グループ V I A の元素、グループ I A の元素（新システムではグループ 1）、前記元素より選ばれる二成分および / または多成分合金、前記元素より構成される固溶体から選ばれる少なくとも一つから構成されることができ。限定はされないが、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、および / または硫化ナトリウムインジウム等のナトリウムまたはナトリウムを主成分とする物質を、形成される膜の品質向上のために前駆体材料として層 113 に使用できることを理解されたい。図 2 F との関連で前述したように、図 7 は層 132 をさらに使用できることを示している。上記でナトリウムの含有量に関して示唆された全ての方法は、図 5 から 7 に示される実施形態での使用に適合することができる。

30

#### 【0097】

本発明の他の実施形態も少なくとも二つの元素より構成され、そのうちの少なくとも一つの元素の量が前駆体材料中のその元素の合計モル量の約 50 モル % よりも少ない材料を開示することを理解されたい。これはグループ I B 元素量がグループ I I I A 元素量より少ない金属間材料の実施形態を含む。制限しない例としては、これは他の  $C u$  に乏しい  $C u_x I n_y$  粒子（ここで  $x < y$ ）のような I B に乏しいグループ I B - I I I A 元素材料を含むことができる。前記グループ I I I A 元素材料の量は、所望の（前記前駆体材料中に約 50 モル % より多い、または 50 モル % より少ない前記元素）範囲であってよい。他の制限しない例では、 $C u_1 G a_2$  を元素状  $C u$  と元素状  $I n$  と共に用いることができる。この物質は金属間材料ではないが、この材料は中間固溶体であり、終末固溶体とは異なる。全ての固体粒子は  $C u_1 G a_2$  前駆体に基づいて生成される。この実施形態では乳濁液は用いられない。

40

50



## 【0098】

さらに他の本発明の実施形態では、他の発展能力もつ前駆体材料が、I Bに富む、グループI B - I I I A元素材料を用いて生成される。制限しない例としては、各種の中間固溶体が使用できる。 $\text{Cu} - \text{Ga}$  (38原子% Ga)は元素状インジウムと元素状銅と共に前駆体層500に使用できる。さらに他の実施形態では $\text{Cu} - \text{Ga}$  (30原子% Ga)が元素状銅と元素状インジウムとともに前駆体層500に使用できる。これらの実施形態のどちらにも、Cuに富む物質と、前駆体物質中のその元素量の約50モル%より少ない量のグループI I I Aの元素が記載される。さらに他の実施形態では $\text{Cu} - \text{Ga}$  (多相、25原子% Ga)が元素状銅とインジウムと共に前記所望の前駆体層の形成に使われる。当然ながらこれらの物質のナノ粒子は機械的製粉またはその他の粉碎方法により生成できる。他の実施形態ではこれらの粒子は、電気起爆ワイヤ (E E W) 加工、蒸発濃縮 (E C)、パルス化プラズマ加工、または他の方法により生成できる。限定はされないが、前記粒子サイズは約10 nmから約1ミクロンの範囲であってよい。本明細書では、全ての形状が可能である。

10

## 【0099】

図8を参照して、さらに本発明の実施形態では、複数の物質層をコーティング、印刷または他の方法で形成して前記所望の化学量論比を有する前駆体層を提供することができる。制限しない例には、層530は $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ および元素状GaのようなGa源および/または $\text{Ga} \times \text{Se}_y$ 前駆体材料を含むことができる。 $\text{Cu}_{78}\text{In}_{28}$  (固溶体) および元素状インジウムまたは $\text{In}_x\text{Se}_y$ を含む、銅に富む前駆体層532を層530上に印刷できる。そのような実施形態では生成物全体中の比率は、 $\text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.85$  および  $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) = 0.19$  である。前記生成する膜の一実施形態では、前記膜の化学量論比は $\text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga})$ の組成範囲が約0.7から約1.0で、 $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga})$ の組成範囲が約0.05から約0.3である。

20

## 【0100】

図9を参照して、いくつかの本発明の実施形態では、金属間材料は、それから粒子および/またはナノ粒子が生成される原料または出発原料として使用されることを理解されたい。制限しない例としては、図9は他の粒子から加工された金属間原料粒子550を示す。粉碎および/または形状変更に使われるどの方法も、制限はされないが、好適な製粉、E E W、E C、パルス化プラズマ加工、また前記の組合せであってよい。粒子552、554、556および558が形成できる。これらの粒子は各種の形状を有し、その中の一部は前記金属間相のみを含む一方その他は金属間相および他の材料相を含むことができる。

30

## 【0101】

本発明をその特定の実施形態の参照により説明および図示してきたが、当業者であれば本発明の精神と範囲を逸脱することなく、手段と手順の各種の適応、変更、修飾、置換、削除、または追加が可能であることを十分に理解するであろう。例えばさらに他の本発明の実施形態では、前駆体材料中に見出される $\text{Cu} - \text{In}$ の各々約50%より少ないCuおよびInを構成することになる $\text{Cu} - \text{In}$ 前駆体材料を使用することができる。残りの量は元素形態のものまたはI B - I I I A合金以外の材料から組み込まれる。このように、結果として得られる膜を形成するために、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ は元素状Cu、In、およびGaとともに使用される。他の実施形態では元素状Cu、In、およびGaの代わりに、 $\text{Cu} - \text{Se}$ 、 $\text{In} - \text{Se}$ 、および/または $\text{Ga} - \text{Se}$ のような他の材料をグループI BまたはI I I A元素源として使用できる。任意で、他の実施形態ではグループI B元素源は、InおよびGaと合金を形成していない銅 (Cu、 $\text{Cu} - \text{Se}$ ) を含む粒子であってよい。グループI I I A元素源は、Cuを含まずInを含む粒子 ( $\text{In} - \text{Se}$ 、 $\text{In} - \text{Ga} - \text{Se}$ ) またはCuを含まずGaを含む粒子 (Ga、 $\text{Ga} - \text{Se}$ 、または $\text{In} - \text{Ga} - \text{Se}$ ) であることができる。他の実施形態では、これらのグループI B材料の組合せを窒化物または酸化物の形態で有する。さらに他の実施形態では、これらのグループI I I A材料の組合せを窒化物または酸化物の形態で有する。本発明では、任意の組合せの元素および

40

50

／またはセレン化物（二成分、三成分、または多成分）でも使用できる。任意で、いくつかの他の実施形態では、所望の物質量の添加のために  $\text{In}_2\text{O}_3$  のような酸化物を用いることができる。一以上の固溶体を使用される上記のどの実施形態でも、多相合金、および／またはより一般的な合金を使用できることを理解されたい。上記の実施形態では、焼きなましの工程は、化合物膜の  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、または  $\text{Se}$  蒸気のような気体への暴露を含むことができる。

#### 【0102】

本発明ではいくつかの中間固溶体を好適に使用できることを理解されたい。制限しない例として、本発明では 相の組成（約 42 . 52 から約 44 . 3 重量%の  $\text{In}$ ）である  $\text{Cu}-\text{In}$  および／または前記 相の  $\text{Cu}-\text{In}$  と  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  の中間の組成は、グループ IB - IIIA - VIA 化合物を形成する好適な金属間材料として使用できることを理解されたい。最終化合物が所望の化学量論比に達するようにこれらの金属間材料は  $\text{Cu}-\text{Se}$ 、 $\text{In}-\text{Se}$ 、および／または  $\text{Ga}-\text{Se}$  等の元素状または他の材料と混合してグループ IB または IIIA 元素材料源として提供することができることを理解されたい。他の金属間材料の制限しない例には、下記の相を含む  $\text{Cu}-\text{Ga}$  の組成が含まれる：<sub>1</sub>（約 31 . 8 から約 39 . 8 重量%  $\text{Ga}$ ）、<sub>2</sub>（約 36 . 0 から約 39 . 9 重量%  $\text{Ga}$ ）、<sub>3</sub>（約 39 . 7 から約 44 . 9 重量%  $\text{Ga}$ ）、前記 <sub>2</sub> と <sub>3</sub> の中間相、最終固溶体と <sub>1</sub> の中間相、および（約 66 . 7 から約 68 . 7 重量%  $\text{Ga}$ ）。 $\text{Cu}-\text{Ga}$  については、さらに好適な組成は前記最終固溶体とその隣の間固溶体の間の範囲にも見出される。有利なことに、これらの金属間物質のいくつかは、機械的に製粉可能な、より脆い物質を導きやすい多相状態になることができる。下記の物質の相図は ASM International 発行の ASM Handbook, Volume 3 Alloy Phase Diagrams (1992) に見出すことができ、参照によりその全体が全ての目的で本願に包含される。いくつかの特定の例は（参照によりその全体が本願に包含される）はページ 2 - 168、2 - 170、2 - 176、2 - 178、2 - 208、2 - 214、2 - 257、および／または 2 - 259 に見出される。

#### 【0103】

本願において説明され、あるいは引用されている公告は、本出願の出願日以前におけるそれらの開示がすべて提供されている。本願における記載事項は、先行する発明によるこのような公告の発行をもっと以前のことにする権利が本発明には与えられていないことを承認するものとして解釈してはならない。また、示されている発行日は、場合によっては実際の発行日と異なっていることがあり、それらについては、場合によっては個別に確認する必要がある。本願において言及されているすべての公告は、引用されている公告に関連して構造および／または方法を開示し、かつ、記述するべく本願に援用されている。以下の関連出願は、あらゆる目的でそのすべてが本願明細書に援用されている。2005年3月16日出願の「METALLIC DISPERSION」という名称の米国特許出願第11/081,163号明細書、米国特許出願公告第20050183767号として発行された、2004年2月19日出願の「SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELL」という名称の米国特許出願第10/782,017号明細書、米国特許出願公告第20050186342号として発行された、2004年9月18日出願の「FORMATION OF CIGS ABSORBER LAYER MATERIALS USING ATOMIC LAYER DEPOSITION AND HIGH THROUGHPUT SURFACE TREATMENT」という名称の米国特許出願第10/943,658号明細書、および2005年10月3日出願の「FORMATION OF COMPOUND FILM FOR PHOTOVOLTAIC DEVICE」という名称の米国特許出願第11/243,492号明細書。これらの関連出願は、その開示全体が本願に援用されている。

#### 【0104】

以上、本発明の好適な実施形態について、そのすべてを説明したが、様々な代替形態、

修正形態および等価物を使用することが可能である。好ましい機能であれ、あるいは好ましくない機能であれ、任意の機能を、好適な機能であれ、あるいは好ましくない機能であれ、他の任意の機能と組み合わせることができる。したがって本発明の範囲は、以上の説明によって決定されるのではなく、特許請求の範囲の各請求項およびその全範囲の等価物によって決定されるものとする。特許請求の範囲においては、単数の形の表現には、特に明確に言及されていない限り、単数の形で表現されているそのアイテムの１つまたは複数の量が含まれている。特許請求の範囲を、「ための手段」という表現を使用してその制限が明確に所与の請求項に示されていない限り、手段および機能の制限を含むものとして解釈してはならない。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 1 0 5 】

【図 1 A】本発明の一実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 1 B】本発明の一実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 1 C】本発明の一実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 1 D】本発明の一実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 1 E】本発明の一実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 1 F】本発明のさらに他の実施形態を示す略図。

【図 2 A】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 2 B】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 2 C】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

20

【図 2 D】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 2 E】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 2 F】本発明の代替実施形態による、光起電力活性層の形成を示す略断面図。

【図 2 G】本発明の実施形態で 사용할ことができるロール・ツー・ロール製造装置の略図。

【図 3】本発明の一実施形態により形成された活性層を有する光起電力装置の略断面図。

【図 4 A】本発明の一実施形態による、剛体基板を使用するシステムの一実施形態を示す略図。

【図 4 B】本発明の一実施形態による、剛体基板を使用するシステムの一実施形態を示す略図。

30

【図 5】本発明の実施形態による、金属間物質を使用した膜の形成を示す略図。

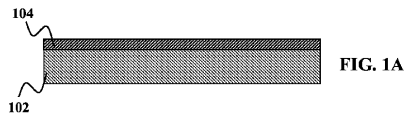
【図 6】本発明の実施形態による、金属間物質を使用した膜の形成を示す略図。

【図 7】本発明の実施形態による、金属間物質を使用した膜の形成を示す略図。

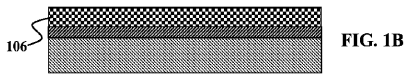
【図 8】本発明の実施形態による、複数の層を使用した膜の形成を示す略図。

【図 9】本発明の実施形態による、原料材料の加工を示す略図。

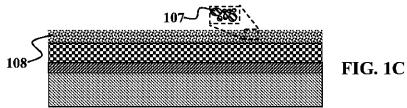
【図 1 A】



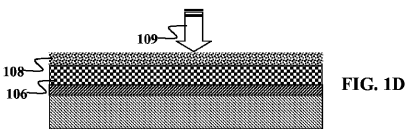
【図 1 B】



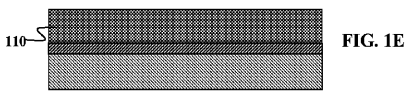
【図 1 C】



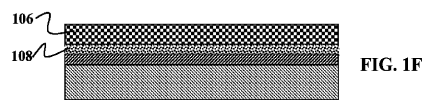
【図 1 D】



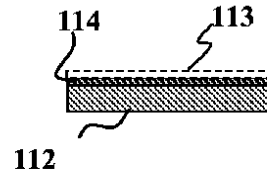
【図 1 E】



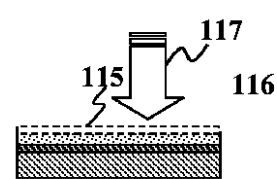
【図 1 F】



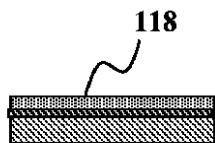
【図 2 A】



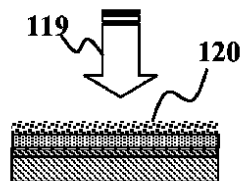
【図 2 B】



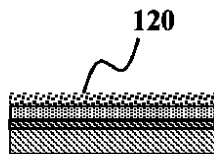
【図 2 C】



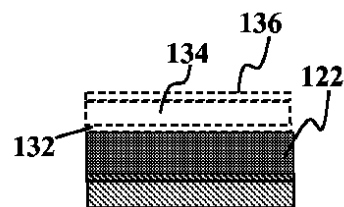
【図 2 E】



【図 2 D】



【図 2 F】



【 図 2 G 】

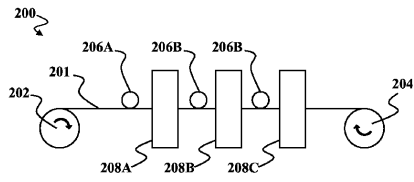


FIG. 2G

【 図 3 】

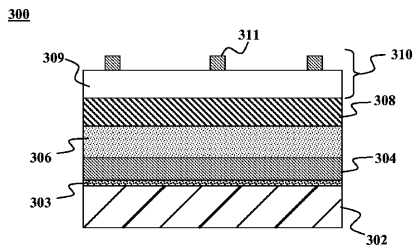


FIG. 3

【 図 4 A 】

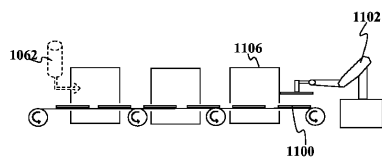


FIG. 4A

【 図 7 】

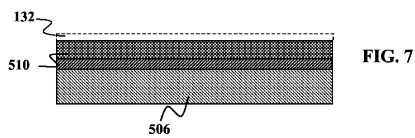


FIG. 7

【 図 8 】

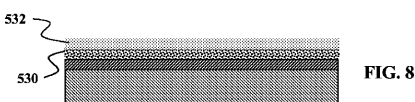


FIG. 8

【 図 9 】

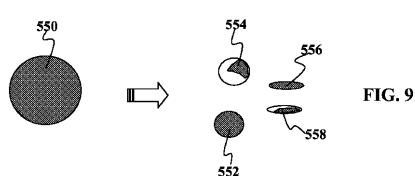


FIG. 9

【 図 4 B 】

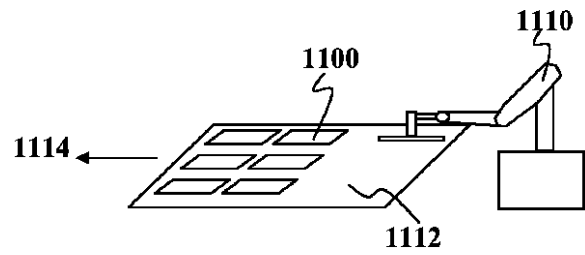


FIG. 4B

【 図 5 】

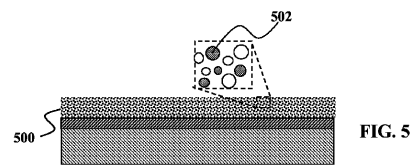


FIG. 5

【 図 6 】

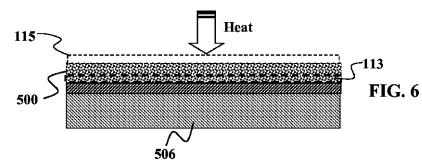


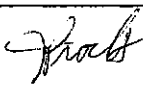
FIG. 6

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/62694

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - H01L 21/336 (2007.01) USPC - 438/285 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC - 438/285 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 438/285, 197, 590, 602 (text search, see terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); DialogPRO(Engineering); Google Scholar Search Terms: photovoltaic, precursor, layer, chalcogen, selenium, sulfur, nanoparticle, aluminum foil											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X ----- Y</td> <td>US 2005/0183768 A1 (Roscheisen et al.) 25 August 2005 (25.08.2005), entire document especially para [0010]-[0011], [0018], [0021]-[0023], [0026] and [0031]</td> <td>1-12, 14-25, 28-33, 37-41, 44-48, 56-58, 60-77, 79-95 and 97  13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2004/0219730 A1 (Basol et al.) 04 November 2004 (04.11.2004), entire document especially para [0035], [0039], [0044], [0046] and Fig. 8a-8c</td> <td>13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X ----- Y	US 2005/0183768 A1 (Roscheisen et al.) 25 August 2005 (25.08.2005), entire document especially para [0010]-[0011], [0018], [0021]-[0023], [0026] and [0031]	1-12, 14-25, 28-33, 37-41, 44-48, 56-58, 60-77, 79-95 and 97  13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103	Y	US 2004/0219730 A1 (Basol et al.) 04 November 2004 (04.11.2004), entire document especially para [0035], [0039], [0044], [0046] and Fig. 8a-8c	13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X ----- Y	US 2005/0183768 A1 (Roscheisen et al.) 25 August 2005 (25.08.2005), entire document especially para [0010]-[0011], [0018], [0021]-[0023], [0026] and [0031]	1-12, 14-25, 28-33, 37-41, 44-48, 56-58, 60-77, 79-95 and 97  13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103									
Y	US 2004/0219730 A1 (Basol et al.) 04 November 2004 (04.11.2004), entire document especially para [0035], [0039], [0044], [0046] and Fig. 8a-8c	13, 26-27, 34-36, 42-43, 49-55, 59, 78, 96 and 98-103									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>											
* 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 August 2007 (28.08.2007)		Date of mailing of the international search report <b>02 OCT 2007</b>									
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young  PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774									

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74)代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

(74)代理人 100142907

弁理士 本田 淳

(74)代理人 100149641

弁理士 池上 美穂

(72)発明者 ファン デューレン、イェルーン カー・イェー・

アメリカ合衆国 9 4 0 2 5 カリフォルニア州 メンロー パーク フレモント ストリート  
9 0 3

(72)発明者 レイドルム、クレイグ アール・

アメリカ合衆国 9 4 0 8 6 カリフォルニア州 サニーベール ラ メサ テラス 9 3 4

(72)発明者 ロビンソン、マシュー アール・

アメリカ合衆国 9 4 3 0 3 カリフォルニア州 パロ アルト エンバーカデロ ウェイ 2 4  
4 0

F ターム(参考) 5F051 AA10 CB13 CB18 CB29

## 【要約の続き】

ンクを付着させ、余剰のカルコゲンを融解し、カルコゲンをグループ I B およびグループ I I I A の元素および / またはカルコゲニドと反応させて、稠密な膜を形成する工程を含んでいる。