

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



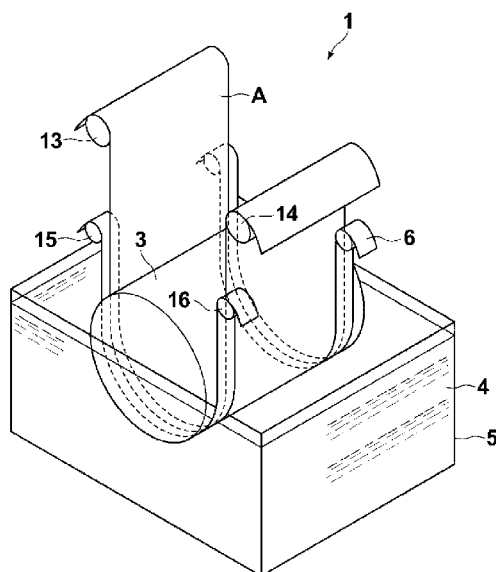
(10) 国際公開番号
WO 2012/117731 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001401
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-044874 2011 年 3 月 2 日(02.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 河野 哲夫 (KAWANO, Tetsuo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外 (YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3-18-3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
 - 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR PHOTOELECTRIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 光電変換素子の製造方法

[図2]



(57) Abstract: [Problem] To establish the processes carried out before and after buffer layer deposition in a photoelectric converter manufacturing method using a flexible substrate. [Solution] The surface of a photoelectric conversion semiconductor layer of a substrate (A) is immersed in a surface treatment solution (24), and after being surface treated the substrate (A) is rinsed, and then the water is removed. The substrate (A) is adhered to a drum (3) in a manner such that the photoelectric conversion semiconductor layer (30) forms the surface, and with the section in which the end of the substrate (A) and the substrate of the drum (3) are not adhered overlapped by a protection member (6) and protected from a CBD reaction solution (4), part of the substrate (A) is immersed in the CBD reaction solution (4) by immersing part of the drum (3) in the CBD reaction solution (4), a buffer layer (40) is deposited on the photoelectric conversion semiconductor layer (30), and then the substrate (A) is further rinsed and the rinsing solution is removed.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/117731 A1



【課題】可撓性を有する基板を用いた場合の、光電変換素子製造方法におけるバッファ層成膜前後のプロセスを確立する。【解決手段】基板（Ａ）の光電変換半導体層面を表面処理液（２４）中に浸漬して表面処理した後、基板（Ａ）を水洗し、水除去を行う。基板（Ａ）を光電変換半導体層（３０）が表面となるようにドラム（３）に密着させ、基板（Ａ）の端部およびドラム（３）の基板が密着しない部分を保護部材（６）によりオーバーラップしてＣＢＤ反応液（４）から保護させた状態で、ドラム（３）の一部をＣＢＤ反応液（４）に浸漬させることにより、基板（Ａ）の一部をＣＢＤ反応液（４）に浸漬させ、光電変換半導体層（３０）上にバッファ層（４０）を成膜し、さらに基板（Ａ）を洗浄し、洗浄液を除去する。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、化合物半導体系光電変換素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 光電変換層とこれに導通する電極とを備えた光電変換素子が、太陽電池等の用途に使用されている。従来、太陽電池においては、バルクの単結晶Siまたは多結晶Si、あるいは薄膜のアモルファスSiを用いたSi系太陽電池が主流であったが、Siに依存しない化合物半導体系太陽電池の研究開発がなされている。化合物半導体系太陽電池としては、GaAs系等のバルク系と、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなるCISあるいはCIGS系等の薄膜系とが知られている。CIGSは、一般式 $Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$ （式中、 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 1$ ）で表される化合物半導体であり、 $x = 0$ のときがCIS系、 $x > 0$ のときがCIGS系である。以下、CISとCIGSとを合わせて「CIGS」と表記する。

[0003] CIGS系等の従来の薄膜系光電変換素子においては一般に、光電変換層とその上に形成される透光性導電層（透明電極）との間にCdSバッファ層や、環境負荷を考慮してCdを含まないZnSバッファ層が設けられている。バッファ層は、（１）光生成キャリアの再結合の防止、（２）バンド不連続の整合、（３）格子整合、および（４）光電変換層の表面凹凸のカバレッジ等の役割を担っており、CIGS系等では光電変換層の表面凹凸が比較的大きく、特に上記（４）の条件を良好に充たす必要性から、液相法であるCBD（Chemical Bath Deposition）法による成膜が好ましい。

[0004] 特許文献１～４等にはCBD法を用いたバッファ層の形成プロセスが提案されている。特許文献１～３には、ガラス基板等の非可撓性基板をバッファ層の原料化合物を含む反応液に浸漬する、いわゆるバッチ式（枚葉方式）の成膜方法が開示されている。一方、特許文献４には、可撓性基板をロール状

に巻回してなる供給ロールと、成膜済の基板をロール状に巻回する巻取りロールとを用いるいわゆるロール・トゥ・ロール (Roll to Roll) 方式の成膜方法を実現するための製造装置が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2008／120306号パンフレット

特許文献2：特許4549570号公報

特許文献3：特表2008－510310号公報

特許文献4：特開2003－124487号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] CBD法で所定の厚みのバッファ層を成膜するためには相応の時間を要し、バッファ層の成膜工程が工程全体での律速工程の一つとなっており、生産性向上が必要とされている。

[0007] 生産性の向上の観点からはロール・トゥ・ロール方式の成膜方法が好ましい。

しかしながら、上記特許文献4に記載の製造装置は、基板を、その表裏が剥き出しのままの状態でCBD反応液中に浸漬させて反応液中を搬送させるよう構成されており、CBD反応液に溶解してしまうような部分を含む基板（例えば、基板端面や基板裏面など溶解しうる成分が露出している場合を含む）の場合、基板の端面や裏面の保護を行った上で連続的にCBD法を実施することはできない。

[0008] また、可撓性基板を用いた光電変換素子の製造方法における、バッファ層形成工程前後の製造プロセスについても十分に確立されているとは言えない。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、CBD反応液に溶解してしまうような部分を含む基板であっても基板を溶解させることなくバッファ層

を形成する工程およびバッファ層前後の工程を含む、高生産性を実現することができる光電変換素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の光電変換素子の製造方法は、下部電極と光電変換半導体層とを備えてなる可撓性を有する基板の前記光電変換半導体層上に、バッファ層と透光性導電層との積層構造を有する光電変換素子の製造方法において、

前記光電変換半導体層面を表面処理液中に浸漬する表面処理工程、

前記表面処理液中において表面処理がなされた前記基板を水で水洗する表面処理後水洗工程、

前記表面処理後水洗工程において前記基板に付着した水を除去する表面処理後水除去工程、

前記基板を密着支持するドラムと、前記基板を密着支持するドラムの一部を浸漬するC B D反応液で満たされた反応槽と、前記ドラムに密着支持された前記基板の端部および前記ドラムのうち前記基板が密着しない部分をオーバーラップして前記C B D反応液から保護する保護部材とを有するC B D成膜装置を用い、前記保護部材により前記基板の端部および前記ドラムのうち前記基板が密着しない部分がオーバーラップされた前記基板を密着支持した前記ドラムの一部を前記反応槽内の前記C B D反応液に浸漬させることにより、前記基板の一部を前記C B D反応液に浸漬させ、所定の成膜温度に温調した該C B D反応液中で前記光電変換半導体層上にバッファ層を成膜するC B D工程、

前記バッファ層が形成された後の前記基板を洗浄液中に浸漬して洗浄するC B D後洗浄工程、および、

前記C B D後洗浄工程において前記基板に付着した洗浄液を除去するC B D後洗浄液除去工程を含み、

上記各工程を、この順に行うことを特徴とする。

[0011] 本発明の光電変換素子の製造方法においては、前記C B D後乾燥工程の後

に、前記基板を150℃以上250℃以下で加熱処理する加熱処理を行うことが好ましい。

[0012] さらに、前記CBD工程の前に、前記基板を該CBD工程における前記所定の成膜温度以上の温度まで加熱することが好ましい。

[0013] ここで、前記基板を加熱する方法としては、ヒーターによる前記基板への直接加熱、あるいは表面処理工程で用いられる表面処理液、表面処理後水洗工程で用いられる水を加熱して、加熱された液中に前記基板を浸すことによる間接加熱による方法などを適用することができる。

[0014] 前記基板としては、Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側にAl₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側にAl₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、およびFeを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側にAl₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板のうちいずれか1つの陽極酸化基板を備えてなるものを用いることが好ましい。

[0015] 前記CBD反応液として、

少なくとも1種の亜鉛源である成分(Z)、少なくとも1種の硫黄源である成分(S)、少なくとも1種のクエン酸化合物である成分(C)と水が混合された室温の混合液中に、アンモニア及びアンモニウム塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である成分(N)を室温で混合して、

前記成分(C)の濃度が0.001~0.25Mであり、

前記成分(N)の濃度が0.001~0.40Mであり、

反応開始前のpHが9.0~12.0であるCBD反応液を用いることが好ましい。

[0016] 前記CBD工程が、前記基板を、70~95℃の前記成膜温度に温調した前記CBD反応液に浸漬した後、該成膜温度でZn(S, O)及び／又はZn(S, O, OH)を主成分とするZn化合物層を前記バッファ層として成

膜する工程であることが好ましい。

[0017] 前記表面処理液が、シアノ基あるいはアミノ基を有する化合物を含有水溶液であることが好ましい。

[0018] 前記シアノ基を有する化合物としては、シアン化カリウムが好ましい。

[0019] 前記アミノ基を有する化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンの中から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明の光電変換素子の製造方法は、ドラムに基板裏面を密着させ、基板の端部と、ドラムのうち基板が密着しない部分とを保護部材によりオーバーラップしてC B D反応液から保護した状態で、基板をC B D反応液中に浸漬させるので、基板がC B D反応液に溶解してしまう成分を含むものであっても、基板からこのような成分を溶出させることなくC B D法によるバッファの成膜を行うことが可能である。

[0021] 本発明の光電変換素子の製造方法によれば、光電変換半導体層の表面処理からバッファ層成膜後の洗浄および洗浄液除去処理までの、バッファ層形成前後のプロセスを明確に確立し、高い光電変換効率の光電変換素子を生産性よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の製造方法で作製される光電変換素子の層構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の製造方法で用いられるC B D成膜装置を示す概略斜視図である。

[図3]図2に示すC B D成膜装置の概略断面図である。

[図4]基板を保護する保護部材の一実施の形態を示す概略断面図である。

[図5]基板を保護する保護部材の別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図6]基板を保護する保護部材のさらに別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図7]基板を保護する保護部材のさらに別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図8]基板を保護する保護部材のさらに別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図9]基板を保護する保護部材のさらに別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図10]基板を保護する保護部材のさらに別の実施の形態を示す概略断面図である。

[図11]本発明の製造方法を実施するための製造装置概略構成を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照して本発明の光電変換素子の製造方法について説明する。

図1は、本発明の製造方法によって製造される光電変換素子の層構成を示す概略断面図である。図1においては、光電変換素子の層構成を示すため、集積化太陽電池の1つ光電変換素子（セル）のみを示しているが、本発明の製造方法は多数の光電変換素子を備えた集積化太陽電池の製造に適するものである。

[0024] 光電変換素子101は、図1に示されるように、基板10上に、下部電極20と光吸収により正孔・電子対を発生する光電変換半導体層30と、バッファ層40と、窓層50と、透光性導電層（透明電極）60と、上部電極（グリッド電極）70とが順次積層された素子である。

[0025] まず、本発明の光電変換素子において用いられるCBD成膜装置の一実施形態を説明する。図2はCBD成膜装置を示す概略斜視図、図3は図2に示すCBD成膜装置の概略断面図である。なお、図2において反応槽は透明なものとして図示している。図2および図3に示すCBD成膜装置1は、長尺な可撓性を有する基板Aを密着支持するドラム3と、基板Aを密着支持するドラム3の一部を浸漬するCBD反応液4で満たされた反応槽5と、ドラム

3に密着支持された基板Aの短手方向端部と、ドラム3のうち基板Aが密着しない部分とをオーバーラップしてC B D反応液4から保護する保護部材6と、ドラム3の周速に合わせてドラム3に密着させた基板Aと保護部材6をC B D反応液4中で共走行させる駆動部（図示せず）とを備えてなる。

[0026] さらに、ドラム3の上流側には基板Aをロール状に巻回する巻出しロール11が、下流側にはドラム3から送りだされた基板Aの片面にC B D薄膜が形成された後の基板Aを巻き取る巻取りロール12が設けられ、巻出しロール11とドラム3の間、巻取りロール12とドラム3の間には、それぞれ送出しロール13および14が設けられている。また、ドラム3と送出しロール13の間には、保護部材6をロール状に巻回する巻出しロール15が、ドラム3と送出しロール14の間には、保護部材6を巻き取る巻取りロール16がそれぞれ設けられている。そして、巻出しロール15から送りだされた保護部材6によって、基板Aの短手方向端部と、ドラム3のうち基板Aが密着しない部分とをオーバーラップできるようになっている。巻取りロール12および16にはそれぞれ駆動部（図示せず）が設けられており、ドラム3の周速に合わせて（同期させて）ドラム3に密着させた基板Aと保護部材6をC B D反応液4中で共走行させることができるようになっている。

[0027] なお、ここでは巻取りロール12および16に設けられた駆動部が巻取りロール12および16のそれぞれを駆動して、C B D薄膜形成後の基板Aおよび保護部材6が巻取りロール12および16にそれぞれ巻取られる態様について説明しているが、巻取りロール12および16は単に回転自在な構成で、基板Aおよび保護部材6を送り出すだけの機能を有し、その下流にそれぞれ別の駆動部で制御された巻取りロールが配置されている構成であってもよい。また、ドラム3そのものは単に回転自在な構成となっており、上記で説明した駆動部を駆動することによってドラム3は、基板Aの一方の面のみをC B D反応液4に浸漬した状態で搬送するようになっているが、ドラム3に駆動源が設けられていてそれ自身が回転するものであってもよい。

[0028] 図4は基板を保護する保護部材の一実施の形態を示す概略断面図である。

図4に示すように、保護部材6は長尺な基板Aの短手方向端部と、ドラム3のうち基板Aが密着しない部分とをオーバーラップできるようになっている。このようにオーバーラップすることにより基板Aの裏面（ドラム3に密着している側）および端面にはC B D反応液4が侵入、接触することがなく、仮に基板AがC B D反応液に溶解してしまう成分を含むものであっても、基板Aからこのような成分を溶出させることなくC B D薄膜を形成することが可能である。

[0029] 保護部材6は基板Aに対する密着性を確保するために、バイトンゴムやシリコンゴムのような素材からなることが好ましい。あるいは保護部材6全体がそのような材質からなるものでなくても、少なくとも基板Aに密着する側に粘着性を有する材質が塗布された態様としてもよい。

[0030] 基板Aとオーバーラップさせる保護部材6との水密性をより向上させるために、ドラム3は、基板Aを磁気によりドラム3に密着支持することが可能なように構成されていることが好ましい。例えば、それ自身が磁石の性質を持ち、鉄などの磁性体をひきつけることが可能な永久磁石をドラム3の内部であって基板Aが密着する部分に配置すれば、基板Aが磁性体であれば、基板Aをドラム3に磁気により密着支持することができる。

[0031] また、基板Aが磁性体でない場合であっても、図5に示すように、保護部材6の上に磁性体である金属板7（磁性を有する金属板、例えばS U S 3 1 6等）をさらにオーバーラップすれば、同様に基板Aをドラム3に磁気により密着支持することができる（なお、図5において図4と同じ構成要素には同じ番号を付し、それらについての説明は特に必要のない限り省略する（以下、他の図面においても同様））。この場合、図6に示すように金属板7を押さえバネ8により固定するようにしてもよい。なお、この押さえバネ8はドラム3の全周に亘って複数箇所に設けられているが、ドラム3が反応液に浸漬している部分においては図6の上図に示すように金属板7を上から押さえ、反応液から離脱した後は、図6の下図に示すように金属板7から離れるように制御されるものである。

[0032] さらに、別の態様として、図7に示すように、保護部材6をドラム3に圧接させるような加圧ドラム9が設けられている態様としてもよい。この加圧ドラム9は反応液に浸漬しているドラム3の対向する部分に、複数箇所設けられていることが好ましい。

[0033] ドラム3は、密着支持した基板Aを裏面から加熱する加熱手段を備えていることが好ましい。通常、C B D反応液は加温をして反応を行うが、基板Aを背面から加熱することによって、より膜厚のばらつきがない成膜を行うことができる。この際、基板の温度をC B D反応液の液温と同じか、それ以上にしておくことが好ましい。基板の温度をC B D反応液の液温以上にしておくことにより、基板上での析出を優先的に進行させることが可能になる。また、そのときに反応液の温度を低くしても基板上での析出が進行する場合には、反応液中でのコロイド状固形物の発生が抑えられる方向になるので、反応液を長時間使用し続けたりすることが可能となる。加熱手段としてはドラム3内にヒーターを備える態様、ドラム内に加熱した媒体（例えば、水やオイル）を循環させる態様等を好ましく挙げることができる。

[0034] なお、上記では反応液4に浸漬する前に巻出しロール15から巻き出された保護部材6によって基板Aが保護され、反応液4から離脱した後は、保護部材6は巻取りロール16によって巻き取られる態様を例にとって説明したが、巻出しロール11にロール状に巻回されている長尺な基板Aに予め保護部材6が設けられている態様としてもよい。例えば、図8や9に示すように保護部材6は長尺な基板Aの短手方向端部を両面から保護するようなものであってもよい。この場合には、基板Aとオーバーラップさせる保護部材6との水密性を確保するために、図8に示すようにドラム3の基板Aが密着する部分を凸部としたり、あるいは図9に示すように基板Aが密着する部分を凸部にするとともに、基板Aを蛇行させないようにするために保護部材6が走行するドラム3の一部にあらかじめ凹部を設けたりしておいてもよい。

[0035] また、巻出しロール11にロール状に巻回されている長尺な基板Aに最初から図10に示すような保護部材6を基板Aの全長にわたって複数配置して

もよい。なお、図では保護部材 6 の配置を視認しやすくするために保護部材 6 を 1 枚配置した状態を示している。この場合、 $L_1 < \text{長尺基板の幅} < L_2$ であり、 $L_2 \leq \text{ドラム幅}$ である。なお、この場合の保護部材 6 の L_3 はドラム回転方向の円周以下の長さとするのが好ましい。

[0036] 本発明の光電変換素子の製造方法は、基板 10 上に下部電極 20 と光電変換半導体層 30 とを順次形成した後、下部電極 20 と光電変換半導体層 30 とを備えてなる可撓性基板 A の光電変換半導体層 30 の表面を表面処理液中に浸漬し（表面処理工程）、表面処理液中において表面処理がなされた基板 A を水で水洗し（表面処理後水洗工程）、表面処理後水洗工程において基板 A に付着した水を除去し（表面処理後水除去工程）、上述の CBD 成膜装置 1 を用いて保護部材 6 により基板 A の端部およびドラム 3 のうち基板 A が密着しない部分がオーバーラップされた基板 A を密着支持したドラム 3 の一部を反応槽 5 内の CBD 反応液 4 に浸漬させることにより、基板 A の一部を CBD 反応液 4 に浸漬させ、所定の成膜温度に温調した CBD 反応液 4 中で光電変換半導体層 30 上にバッファ層 40 を成膜し（CBD 工程）、バッファ層 40 が形成された後の基板 A を洗浄液中に浸漬して洗浄し（CBD 後洗浄工程）、基板 A に付着した洗浄液を除去する（CBD 後洗浄液除去工程）ものである。

[0037] 本発明の製造方法に用いられる基板および各製造工程について順に説明する。

[0038] （基板）

本発明の製造方法において用いられる可撓性基板 A は、基板 10 上に下部電極 20 および光電変換半導体層 30 が予め形成されてなる可撓性を有する基板である。

[0039] 基板 10 は、可撓性を有するものであれば特に制限はないが、本発明の製造方法で用いられる CBD 成膜装置においては、基板が CBD 反応液に溶解してしまう成分を含むものであっても、基板からこのような成分を溶出させることがないという効果があるため、水酸化物イオンと錯イオンを形成しう

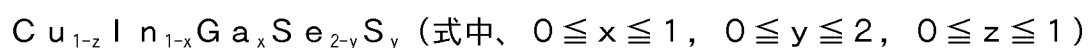
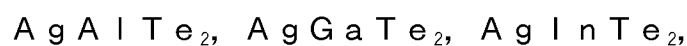
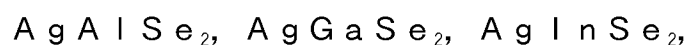
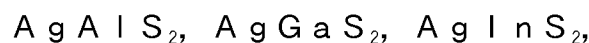
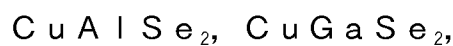
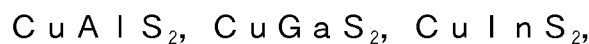
る金属、金属酸化物、金属水酸化物等を含む基板を用いた場合にその効果を得ることができ、より詳細にはAlを含む基板に効果的に適用できる。

[0040] 具体的には、基板10は、Alを主成分とするAl基材の少なくとも一方の面側に Al_2O_3 を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側に Al_2O_3 を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、および、Feを主成分とするFe材の少なくとも一方の面側にAlを主成分とするAl膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側に Al_2O_3 を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板のうちいずれか1つの陽極酸化基板であることが好ましい。

[0041] 光電変換半導体層30の主成分としては特に制限されず、高い変換効率を得られることから、少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体であることが好ましく、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることがより好ましい。

[0042] 光電変換半導体層30の主成分としては、CuおよびAgからなる群より選択された少なくとも1種のIb族元素と、Al、GaおよびInからなる群より選択された少なくとも1種のIIIb族元素と、S、Se、およびTeからなる群から選択された少なくとも1種のVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることが好ましい。

[0043] 上記化合物半導体としては、



(C I (G) S),
 Ag (In, Ga) Se_2 , および $\text{Ag (In, Ga) (S, Se)}_2$ 等が挙げられる。

また、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn (S, Se)}_4$ であってもよい。

光電変換半導体層の膜厚は特に制限されず、 $1.0\ \mu\text{m} \sim 4.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0044] (表面処理工程)

基板 A の少なくとも光電変換半導体層 30 の表面が表面処理液 24 中に浸漬され、光電変換半導体層 30 の表面に対し表面処理液による不純物除去等の表面処理を行う。

[0045] 表面処理液としては、例えば、アンモニア含有水溶液、シアノ基あるいはアミノ基を有する化合物含有水溶液を用いることができる。

[0046] 表面処理液に含まれるシアノ基を有する化合物としてはシアン化カリウム (KCN) が好ましい。一方、KCN は致死性の化合物であり安全上問題があるため、アミノ基を有する化合物を用いることがより好ましい。

[0047] 表面処理液に含まれるアミノ基を有する化合物は、一分子中に少なくとも二つのアミノ基を有する化合物 (以下、単にアミノ基含有化合物ともいう) であることが好ましく、具体的には、エチレンジアミン (EDA)、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、テトラエチレンペンタミン (TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン (PEHA) の中から選ばれる少なくとも 1 つであることが好ましく、これらは単独で用いても、2 種類以上を適宜混合して用いてもよい。

[0048] これらのアミノ基含有化合物は表面処理液中に 1 質量% ~ 30 質量%、好ましくは 5 質量% ~ 25 質量%、さらには 10 質量% ~ 20 質量% 含まれることが好ましい。

過酸化水素は表面処理液中に 0.01 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 0.05 質量% ~ 8 質量%、さらには 0.1 質量% ~ 5 質量% 含まれることが

好ましい。

表面処理液は上記アミノ基含有化合物と過酸化水素を水に溶解することにより調製することができる。

[0049] 光電変換半導体層と表面処理液を接触させる時間は表面処理液の濃度にもよるが、概ね数秒～十数分程度とすることが好ましい。

[0050] 光電変換半導体層 30 の成膜後の表面には、不純物、例えば C I (G) S 系の光電変換半導体層の場合にはセレン化銅や硫化銅等の不純物が残存している可能性が高いが、上記のような光電変換半導体層 30 の表面処理（不純物除去）を行うことによって、光電変換素子の光電変換効率の面内のばらつきを小さくして変換効率を高めることができる。

[0051] なお、この表面処理後、60分以内に前記バッファ層を成膜することが好ましく、10分以内にバッファ層を成膜することがより好ましい。ここで「表面処理後、60分以内」とは、表面処理終了直後からの時間を意味し、表面処理後の水洗工程や乾燥工程を含んで60分以内にCBD工程を開始することが好ましい。

[0052] （表面処理後水洗工程）

表面処理工程後、基板Aを水により水洗する。水の温度は20℃以上が好ましい。ここでは、水洗方法は、水槽中に浸漬させて水洗するものであっても、シャワー洗浄であってもよい。水洗水としては、純水、イオン交換水、工業用水などを使用することができる。

[0053] （表面処理後水除去工程）

水洗後、基板に水が付着したままCBD工程の反応液に基板を浸漬させると、反応液の濃度が薄まるため、CBD工程前に反応液の濃度を薄めない程度に水を除去する。具体的には、基板Aに付着している水を、ドライエアーあるいは窒素を基板表裏面に吹き付けることにより除去する。なお、このとき、温風を吹き付けるようにしてもよい。

[0054] なお、次工程であるCBD工程において、後述するバッファ層の構成物質の成膜温度（析出温度）は70℃以上であることが好ましいとされている。

このため、C B D工程において、予め成膜温度に温調されたC B D反応液中に基板を浸漬させる場合には、C B D反応液4で満たされた反応槽5に基板Aを浸漬させる前に、基板Aを成膜温度以上の温度に温めておくことが好ましい。予め基板を温める（プレ加熱する）ことにより、C B D反応液に浸漬された際に、バッファ層の成膜温度に温調されている反応液の温度低下を抑制することができ、製造工程におけるタイムロスを低減することができる。

[0055] 基板のプレ加熱は、上記工程にさらに別途プレ加熱工程を備え、ヒーター等により加熱するようにしてもよいが、例えば、以下のようにして表面処理工程、表面処理後水洗工程、表面処理後水除去工程等において同時に行うことが好ましい。

[0056] 表面処理工程において、表面処理液として用いられるアンモニア含有水溶液あるいはアミン化合物含有水溶液を加熱し、加熱した水溶液中に基板を浸すことにより、表面処理と同時に基板のプレ加熱を行うことができる。

表面処理後水洗工程において、水を加熱し、加熱した水中に基板を浸すことにより、水洗と同時に基板のプレ加熱を行うことができる。

また、表面処理後水除去工程において、ヒーターによるプレ加熱を行うようにしてもよい。

[0057] 表面処理工程、水洗工程、水除去工程において、徐々に温度を高く設定し、C B D工程直前に成膜温度以上の温度とするようにしてもよいし、表面処理工程から成膜温度以上の温度となるようにしてもよい。また、加熱は水洗工程以降、あるいは水除去工程においてのみ行ってもよい。いずれにしても、C B D工程において、C B D反応液に浸漬される直前に、基板温度が成膜温度以上であることが好ましい。

[0058] (C B D工程)

光電変換半導体層の表面処理後、水洗、水除去がなされた基板の光電変換半導体層上に、バッファ層の成膜を行う。ここでは、C B D成膜装置1の反応槽5中において光電変換半導体層30上へのバッファ層40の成膜がなされる。

[0059] C B D成膜装置 1 の動作について図 2 および図 3 を参照して説明する。基板 A をドラム 3 に密着支持させる際に、同時に巻出しロール 1 5 からロール状に巻回された保護部材 6 を送りだして、ドラム 3 に密着支持された基板 A の短手方向端部と、ドラム 3 のうち基板 A が密着しない部分とを、保護部材 6 によって基板 A の裏面および端面への C B D 反応液 4 の接触を阻止することができるようオーバーラップさせる。ドラム 3 はその一部、例えばドラム中心までが反応槽 5 内の C B D 反応液 4 に浸漬されている。このとき、反応槽 5 内の C B D 反応液 4 の液面は、基板 A と基板 A をオーバーラップする保護部材 6 とが接触し始める位置よりも低い位置にある。

[0060] ここで C B D 装置 1 の駆動部を駆動し、ドラム 3 の周速に同期させてドラム 3 に密着させた基板 A と保護部材 6 を C B D 反応液 4 中で共走行させ、基板 A のドラム 3 に密着していない片表面、すなわち光電変換半導体層表面にバッファ層を形成させる。反応液は、バッファ層が析出する基板 A の光電変換半導体層表面にしか接触しないため、基板が C B D 反応液に溶解してしまう成分を含むものであっても、基板からこのような成分を溶出させることなくバッファ層を形成することが可能である。また、基板 A の裏面（ドラム 3 に密着している側）には C B D 反応液 4 が侵入することがないので、基板 A の裏面にバッファ層が形成されるのを抑制することもできる。

[0061] 次に、C B D 法の詳細について説明する。C B D 法は、一般式 $[M(L)]^{m+} \rightleftharpoons M^{n+} + i L$ （式中、M は C d、Z n、I n、S n 等の金属元素、L は配位子、m, n, i : 正数を各々示す。）で表されるような平衡によって過飽和条件となる濃度と p H を有する金属イオン溶液を反応液として用い、金属イオン M の錯体を形成させることで、安定した環境で適当な速度で基板上に金属化合物薄膜を析出させる方法である。

[0062] C B D 反応液としては、例えば C d または Z n のような金属 (M) 源と硫黄源を含むものを挙げることができる。これによって、C d S、Z n S、Z n (S, O)、Z n (S, O, O H) のバッファ層を形成することができる。硫黄源としては硫黄を含有する化合物、例えばチオ尿素 (C S (N H₂)₂)

、チオアセトアミド (C_2H_5NS) の他、チオセミカルバジド、チオウレタン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン等を用いることができる。

[0063] CdSバッファ層の場合には、上記硫黄源と、Cd化合物（例えば硫酸カドミウム、酢酸カドミウム、硝酸カドミウム、塩化カドミウムおよびこれらの水和物等）と、アンモニア水あるいはアンモニウム塩（例えば CH_3COONH_4 、 NH_4Cl 、 NH_4I および $(NH_4)_2SO_4$ 等）との混合溶液を反応液として用いることができる。

[0064] かかる方法では、反応温度は、 $70^\circ C \sim 95^\circ C$ とすることが好ましい。反応時間は5～60分程度とすればよい。CdSは、バッファ層として好適な材料であるが、Cdは毒性が強く環境負荷の点では好ましくない。従ってバッファ層40としては、Cd不含有の金属化合物、例えば、 $Zn(S, O)$ 及び／又は $Zn(S, O, OH)$ を主成分とするZn化合物層がより好ましい。

[0065] バッファ層40が $Zn(S, O)$ 及び／又は $Zn(S, O, OH)$ を主成分とするZn化合物層である場合は、少なくとも1種の亜鉛源である成分（Z）、少なくとも1種の硫黄源である成分（S）、少なくとも1種のクエン酸化合物である成分（C）、アンモニア及びアンモニウム塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である成分（N）、及び水を含むし、かつ、成分（C）の濃度が0.001～0.25Mであり、成分（N）の濃度が0.001～0.40Mであり、反応開始前のpHが9.0～12.0である反応液を用いるのが好ましい。

[0066] 成分（Z）としては特に制限されず、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛、及びこれらの水和物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

成分（Z）の濃度は特に制限されず、0.001～0.5Mが好ましい。

[0067] 成分（S）としては特に制限されず、チオ尿素を含むことが好ましい。

成分（S）の濃度は特に制限されず、0.01～1.0Mが好ましい。

[0068] 成分（C）は錯形成剤等として機能する成分であり、成分（C）の種類と

濃度を好適化することで、錯体が形成されやすくなる。

少なくとも1種のクエン酸化合物である成分(C)を用いることで、クエン酸化合物を用いない反応液よりも錯体が形成されやすく、CBD反応による結晶成長が良好に制御され、下地を良好に被覆する膜を安定的に成膜することができる。

[0069] 成分(C)としては特に制限されず、クエン酸ナトリウム及び／又はその水和物を含むことが好ましい。成分(C)の濃度は0.001～0.25Mとする。成分(C)の濃度がこの範囲内であれば錯体が良好に形成され、下地を良好に被覆する膜を安定的に成膜することができる。成分(C)の濃度が0.25M超では、錯体が良好に形成された安定な水溶液となるが、その反面、基板上への析出反応の進行が遅くなったり、反応が全く進行しなくなる場合がある。成分(C)の濃度は好ましくは0.001～0.1Mである。

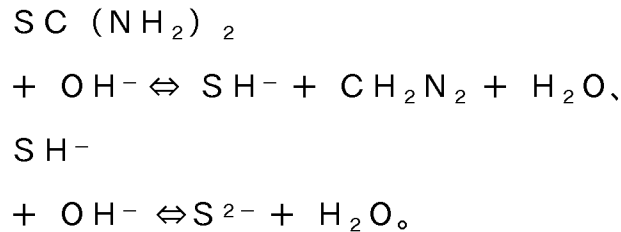
[0070] 成分(N)はpH調整剤等として機能する成分であるが、錯形成剤等として機能する成分でもある。成分(N)として用いて好適なアンモニウム塩としては特に制限されず、NH₄OH等が挙げられる。

成分(N)の濃度は0.001～0.40Mとする。成分(N)によってpHを調整して、金属イオンの溶解度や過飽和度を調整することができる。成分(N)の濃度が0.001～0.40Mの範囲内であれば反応速度が速く、成膜工程の前に微粒子層形成工程を設けなくても実用的な生産速度で成膜を実施することができる。成分(N)の濃度が0.40M超では反応速度が遅くなり、成膜工程の前に微粒子層を付けるなどの工夫が必要となる。成分(N)の濃度は好ましくは0.01～0.30Mである。

[0071] 反応開始前の反応液のpHは9.0～12.0とする。

反応液の反応開始前のpHが9.0未満では、チオ尿素等の成分(S)の分解反応が進行しないか、進行しても極めてゆっくりであるため、析出反応が進行しない。チオ尿素の分解反応は下記の通りである。チオ尿素の分解反応については、J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.1, January 1994, 及び

Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136-141等に記載されている。



反応液の反応開始前のpHが12.0超では、錯形成剤等としても機能する成分(N)が安定な溶液を作る効果が大きくなり、析出反応が進行しないか、あるいは進行しても極めて遅い進行となってしまう。反応液の反応開始前のpHは好ましくは9.5～11.5である。

[0072] 成分(N)の濃度が0.001～0.40Mであれば、成分(N)以外のpH調整剤を用いるなどの特段のpH調整をしなくても、通常反応開始前の反応液のpHは9.0～12.0の範囲内となる。

[0073] 反応液の反応終了後のpHは特に制限されない。反応液の反応終了後のpHは7.5～11.0であることが好ましい。反応液の反応終了後のpHが7.5未満では、反応が進行しない期間を含んでいたことになり、効率的な製造を考えると無意味である。また、緩衝作用のあるアンモニアが入っていた系でこれだけのpH低下があった場合には、アンモニアが加熱工程で過剰に揮発している可能性が高く、製造上の改善が必要であると考えられる。反応液の反応終了後のpHが11.0超では、チオ尿素の分解は促進されるが、亜鉛イオンの多くがアンモニウム錯体として安定になるため、析出反応の進行が著しく遅くなる場合がある。反応液の反応終了後のpHはより好ましくは9.5～10.5である。

上記反応液では、成分(N)以外のpH調整剤を用いるなどの特段のpH調整をしなくても、通常反応開始後の反応液のpHは7.5～11.0の範囲内となる。

[0074] 反応温度は70～95℃とする。反応温度が70℃未満では反応速度が遅くなり、薄膜が成長しない、あるいは薄膜成長しても実用的な反応速度で所望の厚み(例えば50nm以上)を得るのが難しくなる。反応温度が95℃

超では、反応液中で気泡等の発生が多くなり、それが膜表面に付着したりして平坦で均一な膜が成長しにくくなる。さらに、反応が開放系で実施される場合には、溶媒の蒸発等による濃度変化などが生じ、安定した薄膜析出条件を維持することが難しくなる。反応温度は好ましくは80～90℃である。

[0075] 反応時間は特に制限されない。反応時間は反応温度にもよるが、例えば10～60分間で、下地を良好に被覆し、バッファ層として十分な厚みの層を成膜することができる。

[0076] また、上記反応液は水系である。反応液のpHは強酸条件ではない。反応液のpHは11.0～12.0でもよいが、11.0未満の穏やかなpH条件でも反応を実施することができる。反応温度もそれ程高温を必須としない。したがって、環境負荷が少なく、基板へのダメージも小さく抑えられる。

[0077] (CBD後洗浄工程)

バッファ層40の成膜時にはバッファ層40の表面にコロイド状固形物が付着する場合がある。このコロイド状固形物をそのままの状態にしておくと、バッファ層被覆部での高抵抗を保持し、太陽電池の変換効率を向上させることができなくなることがある。また、このコロイド状固形物が突起であったりした場合に、この上に透光性導電層を形成すると、その製膜の過程や製膜後にその突起物と共に剥離してしまうようなこともある。よって、CBD工程によるバッファ層の成膜後、バッファ層表面の洗浄を行う。

洗浄液としては、純水の外、イオン交換水、工業用水、あるいは水にコロイド除去効果のある添加剤を添加した溶液などを用いるのが好ましい。洗浄液の温度は20℃～40℃が好ましい。洗浄方法は、水槽中に浸漬させて行ってもよいし、シャワー洗浄であってもよい。

[0078] (CBD後洗浄液除去工程)

その後、洗浄後の基板に付着している洗浄液を、ドライエアあるいは窒素を基板表裏面に吹き付けることにより除去する。

[0079] なお、バッファ層がZnS、Zn(S, O)、Zn(S, O, OH)である場合には、上記CBD後洗浄液除去工程の後、150℃～250℃の温度

、好ましくは $170^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ の温度で、5分～60分加熱を行う加熱処理工程（アニール処理工程）を設けることが好ましい。加熱雰囲気は大気中、真空中など特に限定しない。加熱手段は特に限定されないが、市販のオーブン、電気炉、真空オーブン等を利用した加熱が好ましい。

[0080] バッファ層40を形成後、必要に応じて窓層（保護層）50を成膜する。窓層50は、光を取り込む中間層である。窓層50としては、光を取り込む透光性を有していれば特に制限されないが、その組成としてはバンドギャップを考慮すれば、 $i\text{-ZnO}$ 等が好ましい。窓層50の膜厚は特に制限されず、 $10\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\sim 200\text{nm}$ がより好ましい。窓層50の成膜方法は、特に制限されないが、スパッタ法やMOCVD法が適している。一方で、バッファ層40を液相法により製造するため、製造プロセスを簡易にするためには液相法を用いることも好ましい。窓層50は必須ではなく、窓層50のない光電変換素子もある。

[0081] 窓層50を形成後、窓層50上に透光性導電層60を設ける。透光性導電層60は、光を取り込むと共に、下部電極20と対になって、光電変換半導体層30で生成された電荷が流れる電極として機能する層である。透光性導電層60の組成としては特に制限されず、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B}$ 等の $n\text{-ZnO}$ 等が好ましい。透光性導電層60の膜厚は特に制限されず、 $50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。

透光性導電層60の成膜方法としては特に制限されないが、窓層と同様、スパッタ法やMOCVD法が適している。一方で、製造プロセスを簡易にするためには液相法を用いることも好ましい。

[0082] 透光性導電層60を形成後、透光性導電層60上に上部電極70を設ける。上部電極70の主成分としては特に制限されず、Al等が挙げられる。上部電極70の膜厚は特に制限されず、 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

[0083] なお、多数の光電変換素子（セル）が集積化されてなる集積化太陽電池においては、上部電極は直列接続されたセルのうち、電力取出し端となるセルに設けられている。

[0084] なお、上述の光電変換素子の製造工程には、勿論、上記説明した工程以外の他の工程を含むことができる。例えば、下部電極のスクライプ処理、光電変換層形成後のスクライプ処理、バッファ層および透明導電層形成後のスクライプ処理等の集積化のためのパターンニング工程、長尺な基板を用いた場合には1モジュールに切断する切断処理工程などを加えることにより、集積化光電変換装置（集積化太陽電池）を製造することができる。また必要に応じてカバーガラス、保護フィルム等を取りつけてもよい。

[0085] 本発明の製造方法によれば、C B D反応液に溶解してしまうような部分を含む基板（例えば、基板端面や基板裏面など溶解しうる成分が露出している場合を含む）を用いた場合でも、基板裏面をドラム3に密着させ、さらに基板端面を保護部材6により保護した上で連続的にC B D法を実施するので、基板成分を溶解させることなくバッファ層の成膜を行うことができる。

[0086] また、可撓性を有する基板を用いた光電変換素子の製造方法において、高効率な光電変換素子を製造するためのバッファ層形成工程前後の製造プロセスを明確にしたので高効率な光電変換素子を高い生産性で製造することが可能となる。

[0087] 本発明の光電変換素子の製造方法は、基板10として可撓性を有する長尺な基板を用いる場合には、光電変換半導体層30の表面処理工程からC B D後洗浄液除去工程までを連続的にロール・トゥ・ロール方式で行うことができる。

[0088] ロール・トゥ・ロール方式では、ロール状に巻かれた可撓性基板を繰り出して、間欠的あるいは連続的に搬送しながら、巻取りロールにより巻き取られるまでの間のプロセスを実施するので、kmオーダの長尺基板を一括処理することが可能であるため、簡易に量産が可能であり好ましい。ロール・トゥ・ロール方式と、個別に切り離された基材を工程毎に搬送する枚葉方式とを比較すると、枚葉方式では、それぞれの工程に基材の搬入部、搬出部を設ける必要があり、工程毎の装置規模が大きくなりやすいが、ロール・トゥ・ロール方式では、基材は各工程間を間欠的あるいは連続的に流れるため各工

程を互いに連結でき、基材搬送に伴う作業の削減や装置の小型化が可能となる。

[0089] 本発明の製造方法をロール・トゥ・ロール方式で実施するための製造装置の一例を説明する。図11は、製造装置100の概略構成を示すものであり、製造装置100は、図3に示したCBD装置1の巻出しロール11とCBD反応槽5との間に、表面処理工程、表面処理後水洗工程、表面処理後水除去工程の各工程を行うゾーンa～cが設けられ、さらに、CBD工程を行うゾーンdであるCBD反応槽5と巻取りロール12との間に、CBD後洗浄工程、CBD後洗浄液除去工程の各工程を行うゾーンe、fが設けられた構成となっている。

[0090] 製造装置100において、光電変換半導体層を成膜後の基板A（図1のAで示す構成部分が長尺となったもの）が、巻出しロール11にロール状に巻回されており、基板Aの表面処理の後、水洗、水除去（乾燥）をし、次いでバッファ層を成膜した後、さらに洗浄、洗浄液除去（乾燥）を実施して巻取りロール12により巻き取られる。

[0091] 製造装置100において、巻出しロール11から巻き出された基板Aは、ガイドロール（送り出しロール）35により導かれて各工程のゾーンに搬送される。複数のガイドロール35は、基板Aの搬送方向の調整が必要な箇所に適宜配置されている。なお、ガイドロール35、13、14のうち、基板の各層成膜面側に配置されているものは、成膜表面を傷つけないように基板のエッジ部のみで基板を支持可能な構成のロールである。

[0092] 表面処理工程ゾーンaには、CBD装置のドラム3と同様のドラム23と、該ドラムが浸漬される表面処理液24で満たされた液槽25とが備えられており、基板Aは光電変換半導体層30が表面となるようにドラム23に密着された状態で表面処理液24に浸漬される。

[0093] 表面処理後水洗工程ゾーンbには、純水26で満たされた第1の水槽27が備えられている。基板Aはガイドロール35に沿って第1の水槽27の純水26中を搬送されることにより水洗される。

- [0094] 表面処理後水除去工程ゾーンcには基板Aの表裏面にドライエアーを吹き付けるブローワー31が備えられており、表面処理後水除去工程ゾーンcにおいて、ドライエアーが基板に吹き付けられて、水洗後に基板表裏に付着している水が除去される。
- [0095] CBD工程ゾーンdにはCBD装置1が備えられており、CBD装置1の反応槽5中において光電変換半導体層30上へのバッファ層40の形成がなされる。
- [0096] CBD後洗浄工程ゾーンeには、洗浄液28で満たされた第2の水槽29が備えられている。基板Aはガイドロール35に沿って第2の水槽29の洗浄液28中を搬送されることにより洗浄される。
- [0097] CBD後洗浄液除去工程ゾーンfには基板Aの表裏面にドライエアーを吹き付けるブローワー32が備えられており、CBD後洗浄液除去工程ゾーンfにおいて、ドライエアーが基板に吹き付けられて、洗浄後に基板およびバッファ層表面に付着している洗浄液が除去される。
- [0098] 図11に示す製造装置100にはCBD工程の後、バッファ層40のアニール処理工程を行うためのゾーンを設けていないが、洗浄液除去工程ゾーンfの後、巻取りロール12の前に、アニール処理工程ゾーンを設けてもよい。
- [0099] 上記の製造装置によれば、本発明の製造方法をロール・トゥ・ロール方式で各工程を連続して行うことができ、生産効率の向上を図ることができる。

実施例

- [0100] 本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

以下に示す基板及び各工程を組み合わせて、実施例1～4及び比較例1～3として光電変換素子を作製した。それぞれの例における各工程の有無、条件の組み合わせ、および評価結果を表1に示す。

- [0101] (基板)

基板は全実施例、比較例に共通して下記構成のものをを用いた。

可撓性を有する基板として、ステンレス(SUS)－Al複合基材上のA

I 表面にアルミニウム陽極酸化膜 (A A O) が形成された陽極酸化基板を用い、さらに A A O 表面にソーダライムガラス層 (S L G 層) 及び下部電極として M o 電極層、光電変換半導体層として $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$ 層 (C I G S 層) が形成された基板を用いた。各層の膜厚は、S U S ($100\mu m$ 超)、A l ($30\mu m$)、A A O ($20\mu m$)、S L G ($0.2\mu m$)、M o ($0.8\mu m$)、C I G S ($1.8\mu m$) であった。S L G 層および M o 電極層はスパッタ法により成膜し、C I G S 層は多元蒸着法的一种である 3 段階法により成膜した。

(基板保護)

本実施例 1 ~ 4、および比較例 1、2 については、基板の裏面および端部を反応液から保護するための保護部材により保護した状態で後の工程を行った。

[0102] (表面処理工程)

C I G S 層の表面処理にはシアン化カリウム (K C N) 10% 水溶液を表面処理液として用いた。表面処理液の入った反応槽を用意し、C I G S 層の表面を室温にて 3 分間、K C N 水溶液に浸漬させて C I G S 層表面の不純物除去を行った。

[0103] (表面処理後水洗工程)

表面処理工程後、純水による十分な水洗を行った。

[0104] (表面処理後水除去工程)

水洗後ドライエア吹付けによる水除去を行った。

[0105] (基板のプレ加熱)

基板を密着ドラムに固定し、基板裏面からのヒーター加熱によって基板の温度が $95^{\circ}C$ となるまで加熱した。

[0106] (C B D 工程)

<C B D 反応液の調製>

成分 (Z) の水溶液 (I) として硫酸亜鉛水溶液 ($0.18 [M]$)、成分 (S) の水溶液 (I I) としてチオ尿素水溶液 (チオ尿素 $0.30 [M]$)

）、成分（C）の水溶液（I I I）としてクエン酸三ナトリウム水溶液（0.18 [M]）、及び成分（N）の水溶液（I V）としてアンモニア水（0.30 [M]）をそれぞれ調製した。次に、これらの水溶液のうち、I, I I, I I Iを同体積ずつ混合して、硫酸亜鉛0.06 [M]，チオ尿素0.10 [M]，クエン酸三ナトリウム0.06 [M]となる混合溶液を完成させ、この混合溶液と、0.30 [M]のアンモニア水を同体積ずつを混合してC B D反応液を得た。水溶液（I）～（I V）を混合する際には、水溶液（I V）を最後に添加するようにした。透明な反応液とするには、水溶液（I V）を最後に添加することが重要である。得られたC B D反応液のp Hは10.3であった。

[0107] <C B D条件1>

基板を90℃に温調したC B D反応液中に浸漬させ、30分間析出を行った。

[0108] <C B D条件2>

基板を室温のC B D反応液中に浸漬させ、基板を浸漬させたC B D反応液を30分間の間に90℃まで昇温させ、その後90℃で30分間維持して析出を行った。

[0109] (C B D後洗浄工程)

C B D工程によるバッファ層析出後、洗浄液として純水を用いて十分な洗浄を行った。

[0110] (C B D後洗浄液除去工程)

洗浄後ドライエアー吹き付けによる洗浄液の除去を行った。

[0111] (アニール処理)

空气中で200℃1時間のアニール処理を行った。

[0112] (実施例および比較例の素子形成)

バッファ層上にA I ドープ導電性酸化亜鉛薄膜をスパッタ法により成膜した後、上部電極としてA I 電極を蒸着法により形成し、その後、スクライブ処理を行って切り出した30mm×30mmの基板上に、光電変換素子（単

セルの太陽電池、受光面積が 0.516 cm^2)を8個作製した。

表1に示す各実施例、比較例毎に8個のセルを作製した。

[0113] (評価方法)

各実施例および比較例について、CBD反応液へのAI溶解量、バッファ層膜厚、光電変換効率の測定を行い評価した。

[0114] <CBD反応液へのAI溶解量の測定>

各実施例および比較例において、バッファ層析出後のCBD反応液 2.5 mL を 25 mL メスフラスコでメスアップ(10倍希釈)し、SPS3000

ICP発光分光分析装置を用いてAI濃度を測定した(定量下限値: AI($<1\text{ ppm}$))。なお、測定結果は各サンプルについて2回ずつ測定を行い、得られた値の平均値で算出した。

[0115] <バッファ層の膜厚測定>

実施例1~4、比較例1~3の方法で作製したサンプルについて、それぞれCIGS層上にバッファ層を形成した段階で、あるいは光電変換素子を作製した段階で、バッファ層の膜厚を評価するために、サンプル表面に保護膜を形成した後に収束イオンビーム(FIB)加工を行ってバッファ層の断面出しを行い、その断面についてSEM観察を実施した。この断面SEM像から合計35箇所について膜厚計測を行った。表1には、膜厚測定値の平均値を示している。

[0116] <光電変換効率の測定>

各実施例および比較例につき各8個のセルそれぞれについて光電変換効率を測定した。表1には各実施例、比較例について行った8個のセルについての光電変換効率の平均値を示している。

作製した各セルについて、ソーラーシミュレーターを用いて、 $Air\ Mass\ (AM) = 1.5$ 、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光の条件下でエネルギー変換効率を測定した。なお、本測定は光照射を30分行った後に、実施した。なお、比較例3については、基板の溶解が大きく、製品として不備

であると共に、変換効率が低いと予想されることから、光電変換効率を測定していない。

[0117] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基板保護	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
表面処理工程	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり
表面処理後水洗工程	あり	あり	あり	あり	—	あり	あり
表面処理後水除去工程	あり	あり	あり	あり	—	あり	あり
CBD工程前基板加熱処理	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり
CBD工程	CBD 条件1	CBD 条件1	CBD 条件1	CBD 条件2	CBD 条件1	なし	CBD 条件1
CBD後洗浄工程	あり	あり	あり	あり	あり	—	あり
CBD後洗浄液除去工程	あり	あり	あり	あり	あり	—	あり
アニール工程	なし	あり	あり	あり	あり	—	あり
CBD 反応液中への Al 溶解量[ppm]	0	0	0	0	0	0	115
バッファ層の平均膜厚[nm]	25	27	22	20	24	—	23
変換効率の平均値[%]	9.4	13.1	10.7	11.4	7.5	1.1	未測定

[0118] 表1から明らかなように、本発明のように基板をドラムに密着させ、端部を保護材によりオーバーラップして作製した実施例および比較例は基板に含まれるAlを溶出させることなくバッファ層を形成することができた。一方で、基板の端面が反応液に接触する比較例3ではAlの溶出が確認された。従って、本発明の製造方法によれば、基板がCBD反応液に溶解してしまう成分を含むものであっても、基板からこのような成分を溶出させることなく膜形成することが可能である。

[0119] バッファ層を形成しなかった比較例2は変換効率が非常に低く、また、CIGS層の表面処理をしなかった比較例1場合も変換効率は表面処理をした場合と比較すると低いことが明らかである。

[0120] また、CBD工程の前に基板加熱を行った実施例1、2は、基板加熱を行わず同じ条件でCBD工程がなされた実施例3と比較して、バッファ層の析出厚みが厚く、同等の成膜厚みを得るために要する時間はCBD工程の前に基板加熱をすることにより、短縮できることが確認された。さらに、CBD工程後にアニール処理を行うことにより大幅に変換効率が向上することも確認された。

請求の範囲

[請求項1]

下部電極と光電変換半導体層とを備えてなる可撓性を有する基板の前記光電変換半導体層上に、バッファ層と透光性導電層との積層構造を有する光電変換素子の製造方法において、

前記光電変換半導体層面を表面処理液中に浸漬する表面処理工程、

前記表面処理液中において表面処理がなされた前記基板を水で水洗する表面処理後水洗工程、

前記表面処理後水洗工程において前記基板に付着した水を除去する表面処理後水除去工程、

前記基板を密着支持するドラムと、前記基板を密着支持するドラムの一部を浸漬するC B D反応液で満たされた反応槽と、前記ドラムに密着支持された前記基板の端部および前記ドラムのうち前記基板が密着しない部分をオーバーラップして前記C B D反応液から保護する保護部材とを有するC B D成膜装置を用い、前記保護部材により前記基板の端部および前記ドラムのうち前記基板が密着しない部分がオーバーラップされた前記基板を密着支持した前記ドラムの一部を前記反応槽内の前記C B D反応液に浸漬させることにより、前記基板の一部を前記C B D反応液に浸漬させ、所定の成膜温度に温調した該C B D反応液中で前記光電変換半導体層上にバッファ層を成膜するC B D工程、

前記バッファ層が形成された後の前記基板を洗浄液中に浸漬して洗浄するC B D後洗浄工程、および、

前記C B D後洗浄工程において前記基板に付着した洗浄液を除去するC B D後洗浄液除去工程を含み、

上記各工程を、この順に行うことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

[請求項2]

前記C B D後洗浄液除去工程の後に、前記基板を150℃以上250℃以下で加熱処理する加熱処理を行うことを特徴とする請求項1記

載の光電変換素子の製造方法。

[請求項3] 前記C B D工程の前に、前記基板を該C B D工程における前記所定の成膜温度以上の温度まで加熱することを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項4] 前記基板を加熱する方法が、ヒーターによる該基板への直接加熱、あるいは表面処理工程で用いられる表面処理液、表面処理後水洗工程で用いられる水を加熱して、加熱された液中に前記基板を浸すことによる間接加熱によるものであることを特徴とする請求項3記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項5] 前記基板として、A l を主成分とするA l 基材の少なくとも一方の面側にA l₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、F e を主成分とするF e 材の少なくとも一方の面側にA l を主成分とするA l 材が複合された複合基材の少なくとも一方の面側にA l₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板、およびF e を主成分とするF e 材の少なくとも一方の面側にA l を主成分とするA l 膜が成膜された基材の少なくとも一方の面側にA l₂O₃を主成分とする陽極酸化膜が形成された陽極酸化基板のうちいずれか1つの陽極酸化基板を備えてなるものを用いることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項6] 前記C B D反応液が、
少なくとも1種の亜鉛源である成分（Z）、少なくとも1種の硫黄源である成分（S）、少なくとも1種のクエン酸化合物である成分（C）と水が混合された室温の混合液中に、アンモニア及びアンモニウム塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である成分（N）を室温で混合して、

前記成分（C）の濃度が0.001～0.25Mであり、

前記成分（N）の濃度が0.001～0.40Mであり、

反応開始前のpHが9.0～12.0であるC B D反応液であるこ

とを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項記載の光電変換素子の製造方法。

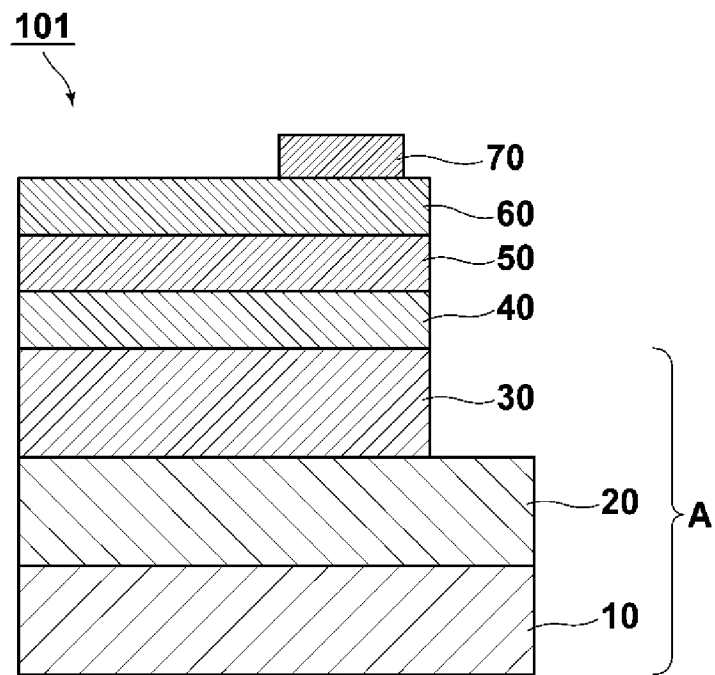
[請求項7] 前記 C B D 工程が、前記基板を、70～95℃の前記成膜温度に温調した前記 C B D 反応液に浸漬した後、該成膜温度で $Zn(S, O)$ 及び／又は $Zn(S, O, OH)$ を主成分とする Zn 化合物層を前記バッファ層として成膜する工程であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項8] 前記表面処理液が、シアノ基あるいはアミノ基を有する化合物を含有水溶液であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の光電変換素子の製造方法。

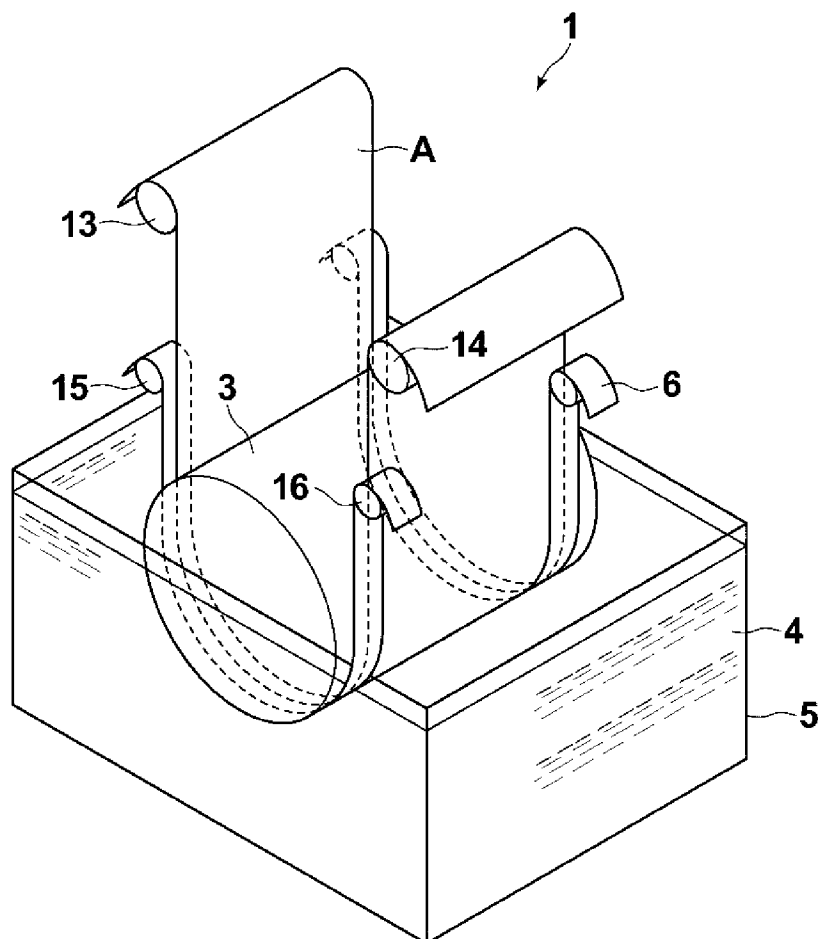
[請求項9] 前記シアノ基を有する化合物が、シアン化カリウムであることを特徴とする請求項 8 記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項10] 前記アミノ基を有する化合物が、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンの中から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 8 記載の光電変換素子の製造方法。

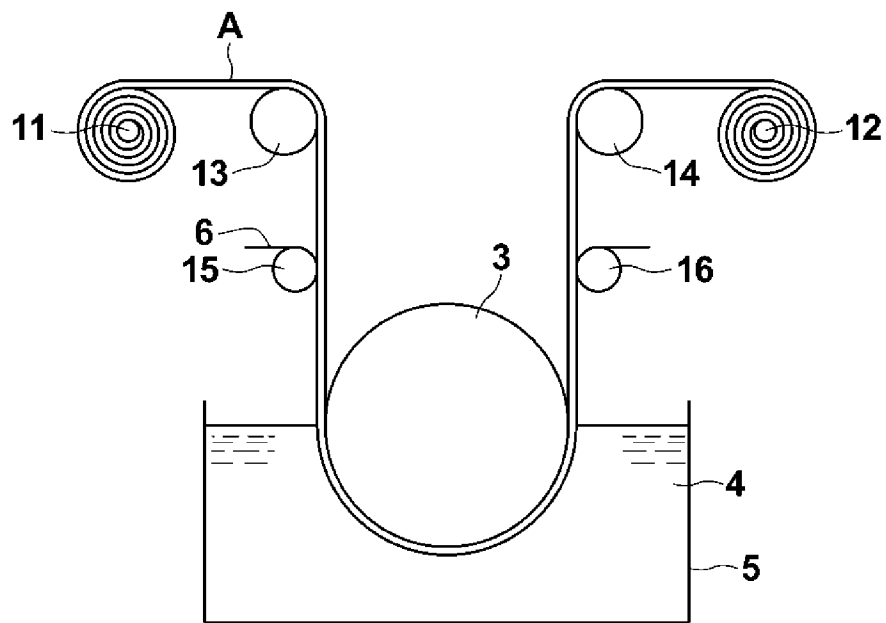
[図1]



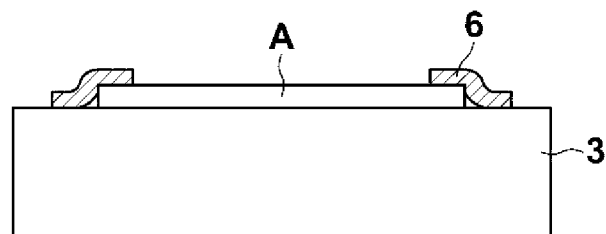
[図2]



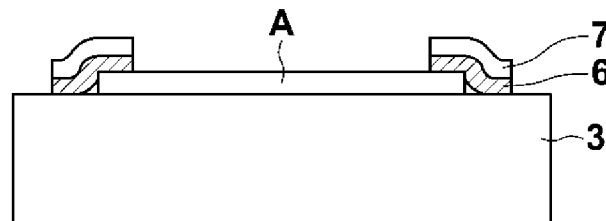
[図3]



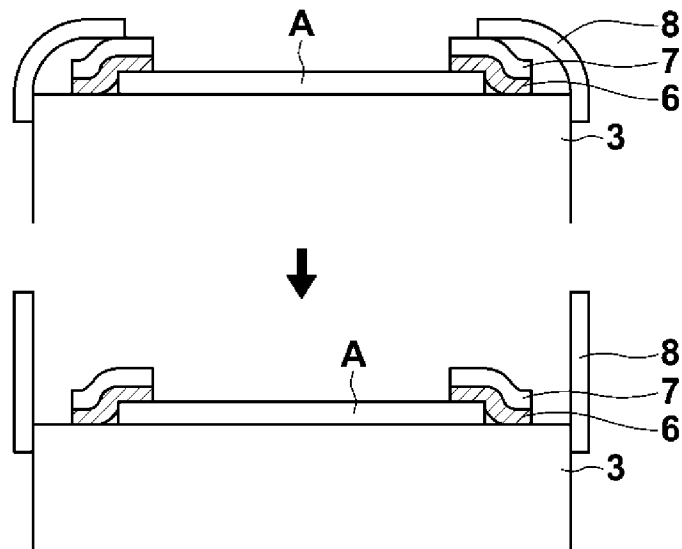
[図4]



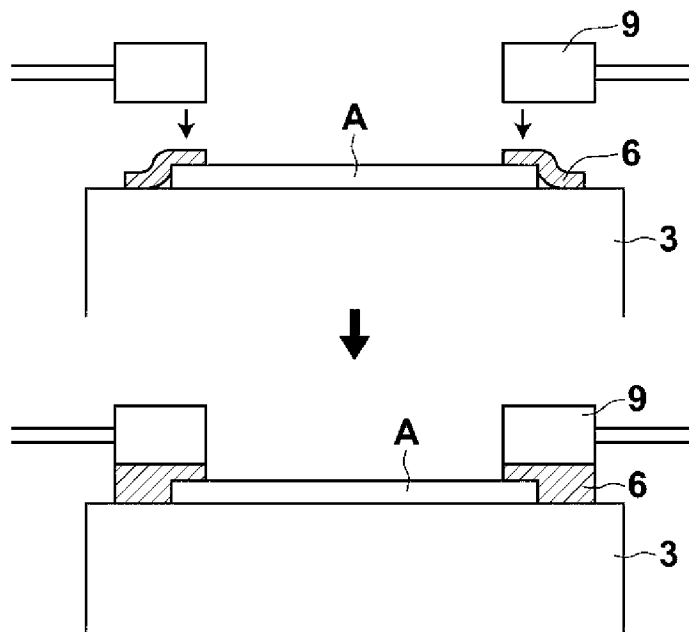
[図5]



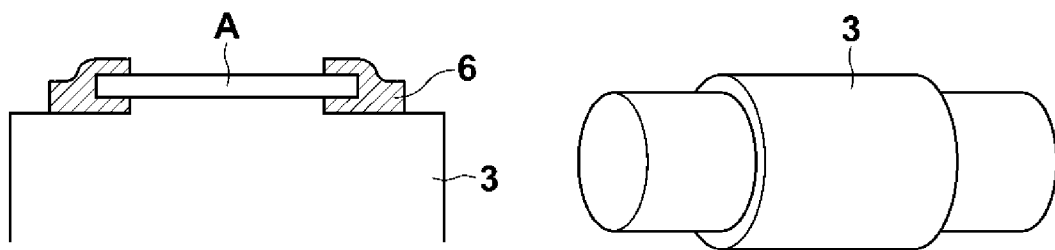
[図6]



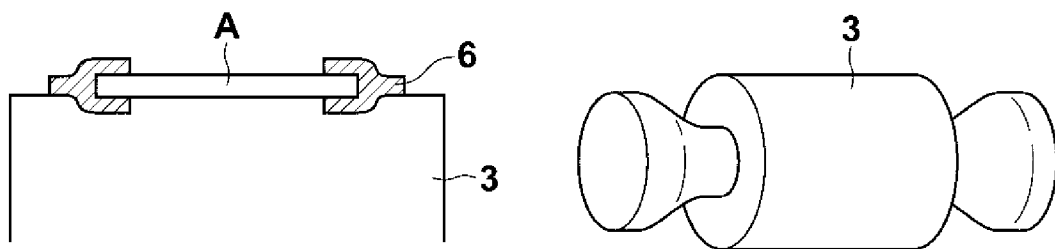
[図7]



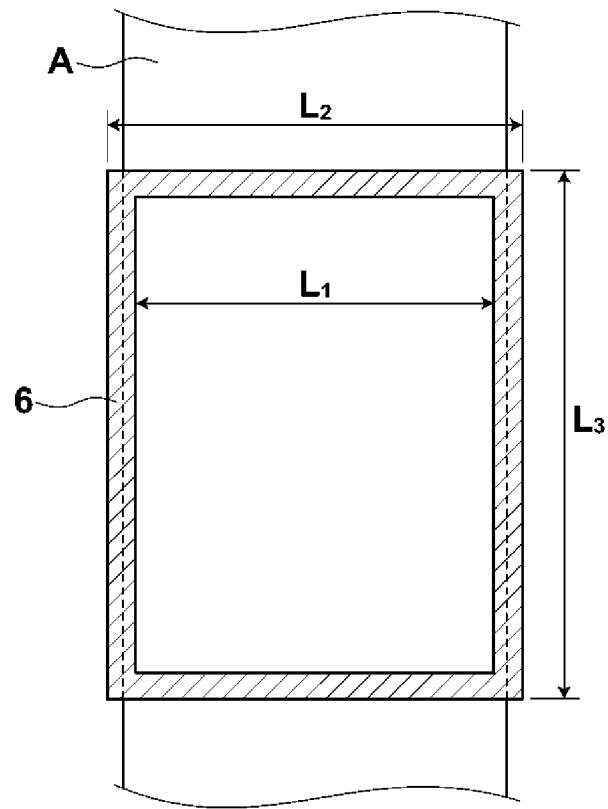
[図8]



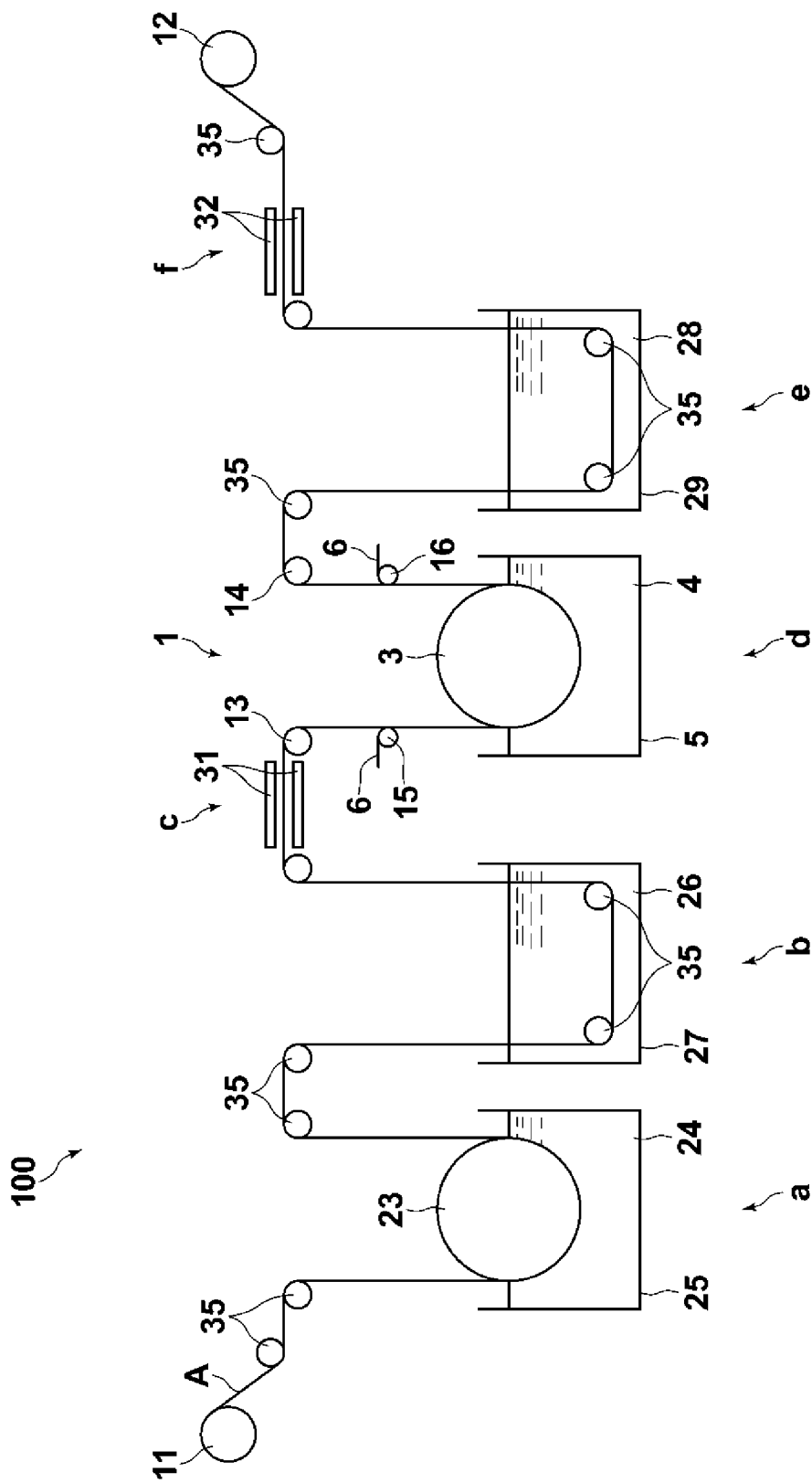
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4320529 B1 (Honda Motor Co., Ltd.), 12 June 2009 (12.06.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2003-124487 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2010-208868 A (Sharp Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June, 2012 (16.06.12)

Date of mailing of the international search report

26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L31/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号
A	JP 4320529 B1（本田技研工業株式会社）2009.06.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP 2003-124487 A（松下電器産業株式会社）2003.04.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 16.06.2012		国際調査報告の発送日 26.06.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 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） 森江 健蔵 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-208868 A (シャープ株式会社) 2010. 09. 24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 10