

(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
2013年11月14日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号

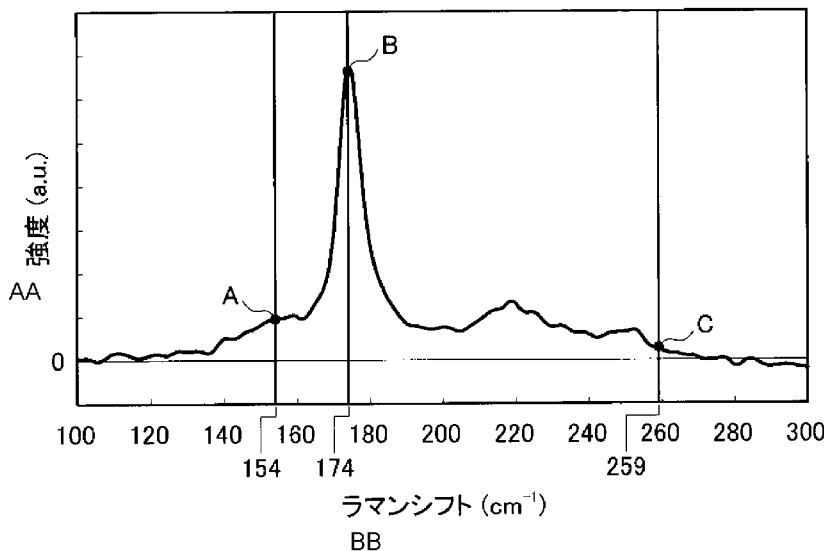
WO 2013/168672 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/032 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062757
- (22) 国際出願日: 2013年5月2日(02.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-106626 2012年5月8日(08.05.2012) JP
- (71) 出願人: 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30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森脇 健一 (MORIWAKI Kenichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 村上直樹(MURAKAMI Naoki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 梶山 卓郎(SUGIYAMA Takuro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子



AA Intensity (in a.u.)
BB Raman shift (in cm⁻¹)

(57) Abstract: A photoelectric conversion element comprises a photoelectric conversion layer further comprising a CIGS semiconductor compound. In a Raman spectrum, with background being the intensity at 100cm⁻¹, A being the peak intensity at 154cm⁻¹, B being the peak intensity at 174cm⁻¹, and C being the peak intensity at 259cm⁻¹, this photoelectric conversion layer has a first peak intensity ratio (A/B) of 0.0.3, and a second peak intensity ratio (C/B) of 0.5 or less.

(57) 要約: 光電変換素子は、CIGS系半導体化合物を含む光電変換層を有する。この光電変換層は、ラマンスペクトルにおいて、100cm⁻¹での強度をバックグラウンドとし、154cm⁻¹のピーク強度をAとし、174cm⁻¹のピーク強度をBとし、259cm⁻¹のピーク強度をCとするとき、第1のピーク強度比A/Bが0以上0.3以下であり、かつ第2のピーク強度比C/Bが0.5以下である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、 CIGS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$) 等の CIGS 系化合物で構成されたカルコパイライト型化合物の光電変換層を有する光電変換素子に関し、特に、ラマンスペクトルを用いて光電変換層の特性を規定した光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、太陽電池の研究が盛んに行われている。太陽電池は、光吸収により電流を発生する半導体の光電変換層（光吸収層）を裏面電極と透明電極とで挟んだ積層構造を有する。

カルコパイライト型の $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （以下、単に CIGS ともいう）は、太陽光の吸収に対して最適なバンドギャップと高い光吸収係数を備えるものであるため、高効率薄膜太陽電池の光電変換層（光吸収層）として有望な半導体薄膜材料である。そこで、次世代の太陽電池として、光電変換層に CIGS を用いたものが検討されている。

[0003] CIGS を光電変換層に用いた太陽電池（以下、 CIGS 太陽電池ともいう）は、例えば、絶縁性基板上に、 Mo 裏面電極が形成され、その Mo 裏面電極上に光電変換層（光吸収層）として p 型の CIGS 膜が形成されている。 CIGS 膜上に、バッファ層として n 型の CdS 層が形成され、さらに CdS 層上に透明電極が形成されている。このような構造の太陽電池に透明電極側から光が照射されると、主として CIGS 膜（光電変換層）で、光エネルギーにより価電子帯から伝導帯への電子の励起が起こり、価電子帯には正孔ができる。その後、生成した電子と正孔が分離して、伝導帯又は価電子帯をそれぞれ逆方向に移動し、 Mo 裏面電極及び透明電極から外に取り出されることにより光起電力が発生する。しかしながら、上述の CIGS 太陽電池には以下の問題点がある。

[0004] CIGS膜は多元系多結晶薄膜であり、組成制御が非常に難しいことに加え、プロセス条件により結晶品質が異なる。特に、生産性を考慮してガラス基板のガラス転移点付近でのプロセス温度、すなわち600℃以下のプロセス温度を用いた場合、単純にCIGS膜を蒸着法、又はスパッタ法で形成すると、非常に結晶粒が小さく、結晶欠陥を多く含むCIGS膜となってしまう。すなわち、再結合中心となる欠陥が存在するCIGS膜では、上述のように光照射により生成した電子と正孔が、それぞれ伝導帯と価電子帯を拡散により移動する際に、この欠陥を介した再結合による失活が生じるために、光起電力として寄与しなくなる。この再結合がCIGS太陽電池での変換効率向上を妨げていた。

[0005] このような問題点を解決するために、CIGS膜の成膜プロセス中に融点が523℃のCuSe膜を生成させ、このCuSeをフラックスとして活用し、結晶成長を促進させる方法が生み出された。これによって、CIGS結晶粒径は飛躍的に増大した。しかしながら、CIGS膜の最表面にわずかでも導体であるCuSe層が残存すると、CIGS太陽電池として大きなリーク電流を有し、変換効率の低いCIGS太陽電池となってしまう。

[0006] そこで、3段階法もしくはバイレイヤー法と呼ばれる蒸着法、又は組成調整したCIGS膜をセレン雰囲気中で加熱し結晶成長を促進させるセレン化法が採用されるようになり、CIGS膜の最表面をわずかにCu-poorとなるように組成調整したCIGS膜が用いられるようになった。

しかしながら、CIGS膜の最表面をCu-poorとすることは、結晶構造が異なるOVC (Ordered Vacancy Compound) 又はODC (Ordered Defect Compound) と呼ばれる異相が生じることとなる。なお、以下、OVC及びODCの異相をまとめてOVCという。

[0007] OVCは、Cuが不足したCIGS膜の異相で、 $Cu_1In_3Se_5$ 又は $Cu_1In_5Se_8$ 等の組成比で構成される。OVCの電気物性は、n型半導体であり、CIGS膜中にホモ型pn接合を形成することができ、バッファ層とC

IGS膜中の界面欠陥による再結合の影響を低減できる。

ここで、特許文献1には、p型CuInS₂層とn型CdS層との間に中間層としてOVC層を形成した薄膜光起電力素子が記載されている。OVC層により、従来に比べて欠陥での再結合のおこる確率が顕著に低減することができるものと推測されることが記載されている。また、OVC層により、変換効率の向上が達成できることが記載されている。

なお、特許文献1には、OVC層が100nm～500nmの範囲で変換効率が最大となることが記載されており、OVC層は膜厚が薄い方が変換効率の特性が向上している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平8－97451号公報

特許文献2：特開2004－342678号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Hisashi MIYAZAKI, et, al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 7A, (2004) p. 4244

非特許文献2：Wolfram Witte, et, al., Thin Solid Films, 517, 2008, 867

非特許文献3：V. Izquierdo-Rocaa, et, al., Thin Solid Films, 519, 2011, 7300

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1に開示のOVC層自体は、本来欠陥を多く含む結晶であり、OVC層の有無、及びOVC層の量と変換効率との相関関係についての検討は不十分である。

また、現在、CIGSの光電変換層の膜物性評価手法にラマン分光法が用

いられている（特許文献2、非特許文献1～3参照）。

[0011] 特許文献2は、高い変換効率を有する太陽電池とそれを可能にするCIGSの製造方法を提供することを目的とするものである。

特許文献2では、CIGSにおいて、 $Cu_{2-y}Se$ 等のCu-Se系化合物が存在しなくなることが重要であると考えられており、ラマン散乱分光法で $Cu_{2-y}Se$ のピークの消失を確認している。また、最も高い変換効率を得ているものは、 $260\sim 280\text{ cm}^{-1}$ 付近には特徴的なピークが見られないことが記載されている。

非特許文献1には、ラマンピーク 270 cm^{-1} の $Cu_{2-y}Se$ 化合物が太陽電池の開放電圧を低下させる原因であることが記載されている。非特許文献1には、 $Cu_{2-y}Se$ 化合物を除去することにより、変換効率を高くできたことが記載されている。

[0012] また、非特許文献2には、CIGS膜のラマンスペクトルにおいて、 $Cu_{2-y}Se$ が 260 cm^{-1} であり、OVCが 150 cm^{-1} 付近であることが記載されている。

非特許文献3には、CIGS膜のラマンスペクトルにおいて、OVCのピークが $153\sim 154\text{ cm}^{-1}$ であることが記載されている。

このように、従来から、ラマン分光法を用いたCIGS膜の解析がなれている。しかしながら、CIGS膜についてラマン分光法を用いて得られた解析結果に基づいて、CuSe層及びOVC層の評価手法及び定量性、並びにラマンスペクトルと変換効率との相関関係等について十分な検討及び研究がなされておらず、現時点では、明確な見解が見られていない。上述の通り、CIGS太陽電池は、高効率な薄膜太陽電池として有望であるにも関わらず、変換効率に影響を及ぼすCIGS膜の膜物性を十分に特定できておらず、CIGS膜が元来保有する光吸収性能を十分に引き出せていないのが現状である。

[0013] 本発明の目的は、前記従来技術に基づく問題点を解消し、ラマンスペクトルに基づいて膜特性が規定された光電変換層を有する変換効率が高い光電変

換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 上記目的を達成するために、本発明は、C I G S系半導体化合物を含む光電変換層を有する光電変換素子であって、光電変換層は、ラマンスペクトルにおいて、 100 cm^{-1} での強度をバックグラウンドとし、 154 cm^{-1} のピーク強度をAとし、 174 cm^{-1} のピーク強度をBとし、 259 cm^{-1} のピーク強度をCとすると、第1のピーク強度比 A/B が0以上0.3以下であり、かつ第2のピーク強度比 C/B が0.5以下であることを特徴とする光電変換素子を提供するものである。

光電変換層は、第1のピーク強度比 A/B が0以上0.2以下であり、かつ第2のピーク強度比 C/B が0.3以下であることが好ましい。

[0015] さらに、例えば、絶縁性基板上に裏面電極、光電変換層、バッファ層及び透明電極が順次積層されており、透明電極側から光が入射される。また、絶縁性基板は、例えば、金属基板上に絶縁層が形成されたものである。なお、バッファ層と上部電極との間に窓層が形成されていてもよい。また、例えば、透明電極上に上部電極端子が形成されていてもよい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ラマンスペクトルを用いて、C I G S系半導体化合物を含む光電変換層におけるO V C層及びC u S e層の量を規定することによって、変換効率が優れた光電変換素子を得ることができる。

また、ラマンスペクトルを用いて、C I G S系半導体化合物を含む光電変換層におけるO V C層及びC u S e層の量を規定することによって、非破壊で光電変換層中の異相を評価できる。これにより、バッファ層とC I G S膜との界面に、適切な量のO V C層を安定に付与することができる。このため、大面積での特性均一化が可能となり、歩留まりを高くできコストを低くすることができる。しかも、光電変換層中でホモp n接合が安定に形成されるので変換効率も優れる。このようにして、変換効率が優れた光電変換素子を生産することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施形態の光電変換素子を示す模式的断面図である。

[図2]本発明の実施形態の光電変換素子の光電変換層のラマンスペクトルの一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の光電変換素子を詳細に説明する。

図1は、本発明の実施形態の光電変換素子を示す模式的断面図である。

[0019] 図1に示す光電変換素子10は、絶縁性基板12（以下、単に基板12という）と、この基板12上に形成された裏面電極14と、この裏面電極14上に形成された光電変換層16と、この光電変換層16上に形成されたバッファ層18と、このバッファ層18上に形成された透明電極20と、この透明電極20の表面20aの一部の領域に形成された上部電極端子（集電電極）22とを有する。光電変換素子10は、透明電極20の表面20a側から光Lが入射される。

[0020] 光電変換素子10の基板12は、光電変換素子又は太陽電池の基板として通常用いられる基板であれば、特に限定されるものではない。基板12としては、例えば、ソーダライムガラス基板又はセラミックス基板を用いることができる。また、Al基板又はSi基板等の金属基板、又はAlと、例えば、Si等の他の金属との複合材料からなる複合Al基板等の複合金属基板が利用可能である。なお、複合金属基板も金属基板の一種であり、金属基板及び複合金属基板をまとめて、単に金属基板ともいう。金属基板上に絶縁層が形成されたものを基板12として用いることができる。更には、基板12としては、Al基板等の表面を陽極酸化して形成された絶縁層を有する絶縁膜付金属基板を用いることもできる。

[0021] 基板12の厚さは、特に限定されるものではない。光電変換素子10の大きさ、基板12の形成材料、基板12のフレキシブル性の有無等に応じて、十分な強度を確保できれば、基板12の厚さは、いかなる厚さでも構わない

。しかしながら、基板 12 の厚さは、例えば、0.05～10 mm であることが好ましい。

なお、基板 12 は、例えば、平板状であり、その形状及び大きさ等は適用される光電変換素子 10 の大きさ等に応じて適宜決定されるものである。

[0022] 裏面電極 14 は、例えば、Mo、Cr、又はW、及びこれらを組合わせたものにより構成される。上記元素の中でもMoは柱状構造を有するため、基板 12 からの元素拡散を促す点で好ましい。また、裏面電極 14 は、単層構造でもよいし、2層構造等の積層構造でもよい。

裏面電極 14 の厚さは、厚すぎると高コストとなり生産適性も低下する。一方、裏面電極 14 の厚さが薄すぎると電極としての性能、特に低抵抗を得ることが難しくなる。このため、裏面電極 14 は、厚さが100 nm～1000 nm (1 μm) であることが好ましい。

裏面電極 14 の形成方法は、特に限定されるものではなく、例えば、蒸着法、スパッタ法等の気相成膜法により形成することができる。裏面電極 14 をMoで構成する場合、高融点のためスパッタ法を用いることが好ましい。

[0023] 光電変換層 16 は、光電変換機能を有するものであり、透明電極 20 及びバッファ層 18 を通過して到達した光Lを吸収することにより電流が発生する層である。

光電変換層 16 は、CIGS系半導体化合物を含有するもので構成される。例えば、光電変換層 16 は、CIGS系化合物からなるCIGS膜で構成される。このCIGS膜は、例えば、カルコパイライト型結晶構造を有するCu(In, Ga)Se₂により構成される。このため、光電変換層 16 は、光吸収率が高いことを加え、光照射等による効率の劣化が少なく、耐久性に優れている。

[0024] 光電変換層 16 においては、光電変換層 16 の厚さ方向にGa量の分布を持たせることにより、バンドギャップの幅又はキャリアの移動度等を制御でき、これにより、光電変換効率を高く設計することができる。

光電変換層 16 は、膜厚については特に限定されるものではない。しかし

、光電変換層 16 の膜厚が薄すぎると光吸収効率が低いという問題があり、逆に厚すぎると生産適性が低いという問題がある。これらを両立させる点から、光電変換層 16 の膜厚は、 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ が好ましい。なお、光電変換層 16 の膜特性については、後に詳細に説明する。

[0025] 本実施形態の光電変換層 16 を構成する C I G S 膜の成膜方法としては、1) 同時蒸着法、2) セレン化法、3) スパッタ法、4) ハイブリッドスパッタ法、5) メカノケミカルプロセス法等が知られている。

このうち、1) 同時蒸着法は、C I G S の構成元素を異なる蒸着源から同時に蒸着するもので、成膜方法を制御することにより、Ga 濃度勾配を付与したグレーディッドバンドギャップ構造の C I G S 光吸収層を成膜することができる。詳しい成膜方法としては、3 段階法 (J. R. Tuttle et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 426 (1996) p. 143. 等) と、EC グループの同時蒸着法 (L. Stolt et al., Proc. 13th ECPVSEC (1995, Nice) 1451. 等) とが知られている。

[0026] 前者の 3 段階法は、高真空中で最初に In、Ga、及び Se を基板温度 300°C で同時蒸着し、次に $500 \sim 560^{\circ}\text{C}$ に昇温して Cu 及び Se を同時蒸着後、In、Ga、及び Se をさらに同時蒸着する方法である。後者の EC グループの同時蒸着法は、蒸着初期に Cu 過剰 C I G S、後半で In 過剰 C I G S を蒸着する方法である。

C I G S 膜の結晶性を向上させるため、上記方法に改良を加えた方法として、a) イオン化した Ga を使用する方法 (H. Miyazaki, et al., phys. stat. sol. (a), Vol. 203 (2006) p. 2603. 等)、

b) クラッキングした Se を使用する方法 (第 68 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 (2007 秋 北海道工業大学) 7P-L-6 等)、

c) ラジカル化した Se を用いる方法 (第 54 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 (2007 春 青山学院大学) 29P-ZW-10 等)、

d) 光励起プロセスを利用した方法 (第54回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 (2007春 青山学院大学) 29P-ZW-14等) 等が知られている。

[0027] 2) 次に、セレン化法について説明する。このセレン化法は、2段階法とも呼ばれ、最初に、Cu層/In層又は(Cu-Ga)層/In層等の積層膜の金属プリカーサをスパッタ法、蒸着法、又は電着法等で成膜し、これをセレン蒸気又はセレン化水素中で450~600℃程度に加熱することにより、熱拡散反応によってCIGS化合物からなる光吸収層を形成する方法である。この方法を気相セレン化法と呼ぶ。この他、金属プリカーサの上に固相セレンを堆積し、この固相セレンをセレン源として固相拡散反応によってセレン化させる固相セレン化法もある。

[0028] また、この他、セレン化法においては、セレン化の際に生ずる急激な体積膨張を回避するために、金属プリカーサ膜に予めセレンをある割合で混合しておく方法 (T.Nakada et.al,, Solar Energy Materials and Solar Cells 35(1994)204-214.等)、及び金属薄層間にセレンを挟み込んで (例えばCu層/In層/Se層...Cu層/In層/Se層と積層する) 多層化プリカーサ膜を形成しておく方法 (T.Nakada et.al,, Proc. of 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference(1991)887-890.等) 等が知られている。

また、セレン化法において、グレーディッドバンドギャップ構造を持つCIGS膜の成膜方法として、最初にCu-Ga合金膜を堆積し、その上にIn膜を堆積することで、セレン化する際の自然熱拡散を利用してGa濃度を膜厚方向で傾斜させる方法がある (K.Kushiya et.al, Tech.Digest 9th Photovoltaic Science and Engineering Conf. Miyazaki, 1996(Intn.PVSEC-9, Tokyo, 1996)p.149.等)。

[0029] 3) スパッタ法としては、CuInSe₂多結晶をターゲットとした方法、Cu₂SeとIn₂Se₃をターゲットとし、スパッタガスにH₂Se/Ar混合ガスを用いる2源スパッタ法 (J.H.Ermer, et.al, Proc.18th IEEE Photovoltaic SpecialistsConf.(1985)1655-1658.等)、及びCuターゲットと、I

nターゲットと、Se又はCuSeターゲットとをArガス中でスパッタする3源スパッタ法 (T.Nakada, et. al, Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)L1169-L1172. 等) が知られている。

[0030] 4) ハイブリッドスパッタ法としては、前述のスパッタ法において、CuとIn金属は直流スパッタで、Seのみは蒸着とするハイブリッドスパッタ法 (T.Nakada, et. al., Jpn. Appl. Phys. 34(1995)4715-4721. 等) が知られている。

[0031] 5) メカノケミカルプロセス法は、CIGSの組成に応じた原料を遊星ボールミルの容器に入れ、機械的なエネルギーによって原料を混合してCIGS粉末を得、その後、スクリーン印刷によって基板上に塗布し、アニールを施して、CIGSの膜を得る方法である (T.Wada et. al, Phys.stat.sol. (a), Vol. 203 (2006) p2593等)。

[0032] その他のCIGS成膜法としては、スクリーン印刷法、及びスプレー法等が挙げられる。例えば、スクリーン印刷法又はスプレー法等で、Ib族元素、IIIb族元素、及びVIb族元素を含む微粒子膜を基板上に形成し、熱分解処理 (この際、VIb族元素雰囲気での熱分解処理でもよい) を実施する等により、所望の組成の結晶を得ることができる (特開平9-74065号公報、特開平9-74213号公報等)。

[0033] 以上の光電変換層16の成膜方法のうち、CIGS膜のGa濃度分布、CIGS膜中のCu組成等を詳細に制御する点では、特に同時蒸着法が好ましい。同時蒸着法の場合、最表面はIn過剰CIGS膜が形成されるため、OVC層が少なからず形成される。

[0034] 次に、バッファ層18について説明する。

バッファ層18は、透明電極20形成時に光電変換層16を保護すること、透明電極20に入射した光Lを光電変換層16まで透過させること、及びII族元素又はIII族元素を光電変換層16 (CIGS膜) 中に拡散させることで光電変換層16中にホモ型pn接合を形成させる目的のために、光電変換層16上に形成されたものである。

バッファ層 18 は、例えば、CdS、ZnS、InS、ZnO、ZnMgO、又はZnS(O, OH) 及びこれらを組み合わせたもの等により構成される。バッファ層 18 は、光電変換層 16 とともにpn接合層を構成する。

[0035] バッファ層 18 は、その厚さは特に限定されるものではない。しかしながら、バッファ層 18 は、薄すぎるとバッファ層の効果が少ない。一方、バッファ層 18 は厚すぎるとキャリア輸送に対する抵抗成分となること、及び生産適性の面から好ましくない。このため、バッファ層 18 の厚さは、30～100nmであることが好ましい。

[0036] また、バッファ層 18 の成膜方法は、特に限定されるものではない。バッファ層 18 の成膜には、例えば、気相成膜法、溶液成長法、及び化学浴析出(CBD: Chemical Bath Deposition) 法等の公知の成膜方法を用いることができる。

ここで、バッファ層 18 の成膜方法として、一般的に用いられているのは被覆性に優れ、光電変換層 16 へのダメージが少ないCBD法である。一例として硫化カドミウム(CdS)系化合物からなるバッファ層 18 を成膜する場合には、カドミウム源として硫化カドミウム(CdSO₄)、硫黄源としてチオ尿素(NH₂CSNH₂)、それにアンモニア水(NH₄OH)を加えた混合水溶液を用いる。この水溶液中に光電変換層 16 を成膜した基板 12 を浸し、所定の温度まで加熱させて、所定の時間保つことによりCdS系化合物からなるバッファ層 18 を光電変換層 16 上に成膜することができる。

[0037] バッファ層 18 のうち、II族又はIII族元素がCIGS膜(光電変換層 16)中に拡散して、Cu空孔の位置に置換することにより、最表面にn型化したCIGS膜が形成され、CIGS膜中にホモ型pn接合が形成されると言われている。なお、CIGS膜最表面のOVC層では、II族元素が拡散しやすいと言われており、ホモ型pn接合形成を促進していると考えられている。

[0038] 透明電極 20 は、バッファ層 18 上に形成された透明導電膜からなるものである。透明導電膜の形成材料は、特に限定されるものではなく、透明で導

電性を有する材料が各種使用可能である。具体的には、ドーパントとしてアルミニウム、ガリウム、ボロンを添加させたものが用いられる。また、透明電極 20 は、例えば、ZnO、ITO（インジウム錫酸化物）又は SnO_2 及びこれらを組み合わせたものにより構成される。この透明電極 20 は、単層構造でもよいし、2 層構造等の積層構造でもよい。例えば、透明電極 20 として、ZnO/ITO といった積層構造のものも利用可能である。

透明電極 20 の厚さは、特に限定されるものではなく、 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0039] また、透明電極 20 の形成方法は、特に限定されるものではなく、公知の透明導電膜の成膜方法であれば良く、例えば、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等の気相成膜法、又は CVD 法等の化学気相成長法等により形成することができる。

なお、透明電極 20 の表面 20a に、 MgF_2 等からなる反射防止膜が形成されていてもよい。

[0040] 上部電極端子 22 は、光電変換素子 10 がセルの場合に、光電変換層 16 で発生した電流を透明電極 20 から取り出すための電極である。このため、上部電極端子 22 は、設けられていなくてもよい。

上部電極端子 22 は、例えば、矩形状であり、透明電極 20 の表面 20a の端部に、図 1 中右側端部の表面に形成される。

なお、上部電極端子 22 は、例えば、アルミニウムより構成されるものである。この上部電極端子 22 は、例えば、スパッタ法、蒸着法又は CVD 法等によって形成される。

[0041] 本実施形態の光電変換素子 10 においては、バッファ層 18 と透明電極 20 との間に窓層が形成された構成でもよい。窓層は、pn 接合部に生じる並列抵抗成分を抑制するために、バッファ層 18 上に形成されるものであり、 $i\text{-ZnO}$ 等からなる高抵抗の絶縁膜により構成される。この窓層は、例えば、スパッタリング法等により形成される。特に、CBD-CdS 等のバッファ層 18 と $\text{ZnO}:\text{Al}$ 等の透明電極 20 との間には、ZnO 等の高抵抗

膜からなる窓層を形成しておくことが好ましい。

[0042] 次に、光電変換層 16 の膜特性について説明する。

図 2 は、本発明の実施形態の光電変換素子の光電変換層のラマンスペクトルの一例を示すグラフである。

ここで、ラマン分光法とは、単色光のレーザを励起光源として物質に入射させ、物質から散乱される光を分光器に通してラマンスペクトルを検出する方法であり、物質内の分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱(非弾性散乱)を検出することで、分子レベルの構造を解析する手法である。

[0043] 上述のラマン分光法を C I G S 膜に適用した場合、一般に 174 cm^{-1} 付近にカルコパイライト構造に起因するピーク、 259 cm^{-1} 付近に Cu_xSe 層に起因するピーク、及び 154 cm^{-1} 付近と 219 cm^{-1} 付近に O V C 層に起因するピークが検出される。

C I G S 膜において、 259 cm^{-1} 付近にピークが見られる Cu_xSe 層が生成している場合は、 Cu_xSe 層は導電膜であり、この導電膜由来のシャントパスが、光電変換素子 10 に形成され、変換効率が極端に低下する。一方、 Cu_xSe 層が生成している C I G S 膜は、Cu が III 族に対して豊富に存在していることを意味し、Cu 不足起因の O V C 層は生成しにくい。すなわち、 Cu_xSe 層と O V C 層の生成は、トレードオフの関係にあると言える。しかしながら、これら Cu_xSe 層及び O V C 層の評価手法又は定量性、及びラマンスペクトルと変換効率との相関関係等についての報告は不十分であり明確な見解が見られていないのが現状である。

[0044] 特に O V C 層に起因するピークと、C I G S 膜を光電変換層に用いた光電変換素子の電気物性又は変換効率との関係については明らかにされていない。そこで、本発明においては、カルコパイライト構造、 Cu_xSe 層、O V C 層に関するピーク強度と、C I G S 膜を光電変換膜に用いた光電変換素子の電気特性又は変換効率との関係について鋭意研究、検討した。

その結果、C I G S 系半導体化合物を含む光電変換層において、変換効率

及びシャント抵抗に関し、カルコパイライト構造に対する Cu_xSe 層とOVC層との割合について適正な範囲があることを見出した。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。

[0045] 具体的には、図2に示すように、ラマン分光法を用いて得られた光電変換層16のラマンスペクトルについて、OVC層に起因する 154 cm^{-1} のピーク強度をAとし、カルコパイライト構造に起因する 174 cm^{-1} のピーク強度をBとし、 Cu_xSe 層に起因する 259 cm^{-1} のピーク強度をCとした。なお、 154 cm^{-1} 付近と 219 cm^{-1} 付近にOVC層に起因するラマンスペクトルが検出されるが、本発明では 154 cm^{-1} を用いた。

なお、ピーク強度A～ピーク強度Cについては、ラマンスペクトルの 100 cm^{-1} での強度をバックグラウンドとする。すなわち、 100 cm^{-1} での強度をゼロとして、ピーク強度A～ピーク強度Cを求める。

本発明では、第1のピーク強度比 A/B を0以上0.3以下とし、かつ第2のピーク強度比 C/B を0.5以下とする。これにより、光電変換素子10のシャント抵抗を高くし、電流リークを少なくすることができる。このため、変換効率を高くできる。

なお、上述のように、 Cu_xSe 層とOVC層の生成は、トレードオフの関係にあることから、第1のピーク強度比 A/B 及び第2のピーク強度比 C/B のうち、一方は本発明の範囲内にある傾向にある。

[0046] 光電変換層16において、第1のピーク強度比 A/B が0.3を超えると、欠陥を含むOVC層が多くなり、生成されたキャリアがOVC層における欠陥により再結合することで、キャリア消滅に至り電流リークが引き起されると類推される。このため、シャント抵抗が低くなり、変換効率が低くなる。

一方、第2のピーク強度比 C/B が0.5を超えると、光電変換層16中に導電性材料である CuSe 層が多くなるため、シャント抵抗が低くなる。これにより、変換効率が低くなる。

光電変換層16において、第1のピーク強度比 A/B は0以上0.2以下

であり、かつ第2のピーク強度比 C/B が0.3以下であることが好ましい。

なお、本発明において、ラマンスペクトルは、光電変換層16について、少なくとも1箇所測定すればよい。

[0047] 本実施形態の光電変換素子10においては、光電変換素子10の光電変換層16で発生した電流は、裏面電極14及び上部電極端子22から光電変換素子10の外部に取り出される。例えば、裏面電極14が正極であり、上部電極端子22が負極である。また、裏面電極14と、上部電極端子22とは極性が逆であってもよく、光電変換層16の構成、光電変換素子10構成等に応じて適宜変わるものである。

[0048] なお、光電変換素子10の表面側に封止接着層（図示せず）、水蒸気バリア層（図示せず）及び表面保護層（図示せず）を配置し、光電変換素子10の裏面側、すなわち、基板12の裏面側に封止接着層（図示せず）及びバックシート（図示せず）を配置して、例えば、真空ラミネート法によりラミネート加工してこれらを一体化する。これにより、CIGS太陽電池を得ることができる。

[0049] 本実施形態の光電変換素子10においては、光電変換層16におけるOVC層及びCuSe層の量を、上述のように第1のピーク強度比 A/B を0以上0.3以下とし、かつ第2のピーク強度比 C/B を0.5以下に規定することによって、変換効率が優れた光電変換素子を得ることができる。

[0050] 次に、本実施形態の光電変換素子10の製造方法について説明する。

本実施形態の光電変換素子10の製造方法においては、まず、基板12として、例えば、所定の大きさの青板ガラス板を用意する。

次に、基板12上に裏面電極14として、例えば、DCスパッタ法により、800nmの厚のMo膜を形成する。

[0051] 次に、裏面電極14上に光電変換層16として、例えば、上述の3段階法により、厚さが2 μ mのCIGS膜を形成する。なお、CIGS膜を形成する際に、最表面にOVC層を付与する。OVC層付与条件は、例えば、2段

階目のCuSe蒸着量を増やすことにより、OVCを低減させ、CuSe量を増加できる。また、例えば、3段階目のIII族元素とSeの蒸着量を増やすことにより、OVCを増加させ、CuSe量を低減できる。OVC層の量とCuSe層の量とは、一方が多くなると他方が少なくなる傾向にある。このため、OVC層の量を変えることで、CuSe層の量も変えることができる。これにより、光電変換層16を、上述のように第1のピーク強度比A/Bを0以上0.3以下とし、かつ第2のピーク強度比C/Bを0.5以下にすることができる。

[0052] 次に、光電変換層16上に、バッファ層18として、例えば、50nmの厚さのCdS層（n型半導体層）を、化学浴析出法により形成する。これにより、光電変換層16とバッファ層18とでpn接合層が構成される。

次に、バッファ層18上に、透明電極20として、例えば、厚さが300nmのAlがドーピングされたZnO膜（AZO膜）をDCスパッタ法により形成する。

次に、透明電極20の表面20aに、例えば、蒸着法により、アルミニウムからなる上部電極端子22を形成する。上部電極端子22は、例えば、厚さが1μmである。これにより、図1に示す光電変換素子10を形成することができる。

[0053] 本実施形態の光電変換素子10の製造方法によれば、光電変換層16中のOVC層及びCu_xSe層の量を、上述のように第1のピーク強度比A/Bを0以上0.3以下とし、かつ第2のピーク強度比C/Bを0.5以下にして、光電変換層16を構成するCIGS膜の膜質を制御することができる。これにより、大面積での特性均一化が可能となり、歩留まりを高くできコストを低くすることができる。このようにして、変換効率が優れた高品質な光電変換素子10を大面積なものであっても、安価に生産することができる。

[0054] 本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明の光電変換素子について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良又は変更をしても

よいのはもちろんである。

実施例

[0055] 以下、本発明の光電変換素子の効果について、より具体的に説明する。なお、以下に示す例に、本発明は限定されるものではない。

本実施例においては、本発明の効果を確認するために、下記に示す実施例 1～実施例 8 並びに比較例 1 及び比較例 2 の光電変換素子を作製した。各光電変換素子について、AM (Air mass) 1.5、 100 mW/cm^2 の疑似太陽を用いて、光電変換素子特性（変換効率及びシャント抵抗）を測定した。

実施例 1～実施例 8 並びに比較例 1 及び比較例 2 の各光電変換素子の光電変換素子特性（変換効率及びシャント抵抗）については、上記疑似太陽下での電流－電圧特性を測定し、その測定結果を用いて、変換効率及びシャント抵抗を求めた。各光電変換素子の変換効率及びシャント抵抗の結果を下記表 1 に示す。

[0056] 上述の実施例 1～実施例 8 並びに比較例 1 及び比較例 2 の各光電変換素子について、レニショー社製の顕微ラマン装置を用いて、光電変換層のラマンスペクトルを測定した。なお、ラマンスペクトルの測定条件は、励起波長を 633 nm とし、レーザーパワーを約 1 mW とした。なお、実施例 1～実施例 8 並びに比較例 1 及び比較例 2 のラマンスペクトルについて例示すれば、実施例 2 のラマンスペクトルは、図 2 に示すラマンスペクトルである。

実施例 1～実施例 8 並びに比較例 1 及び比較例 2 の各光電変換素子のラマンスペクトルにおいては、 100 cm^{-1} での強度をバックグラウンド、すなわち、 100 cm^{-1} での強度をゼロとして、 154 cm^{-1} のピーク強度 A、 174 cm^{-1} のピーク強度 B 及び 259 cm^{-1} のピーク強度 C を求め、第 1 のピーク強度比 A/B 及び第 2 のピーク強度比 C/B を求めた。各光電変換素子の第 1 のピーク強度比 A/B 及び第 2 のピーク強度比 C/B の結果を下記表 1 に示す。

[0057] (実施例 1～6)

実施例 1 では、基板として、厚さが 1.1 mm の青板ガラス板を用意した。

この基板上表面に、スパッタリング法によって、Mo 膜を 800 nm 成膜して、裏面電極とした。なお、裏面電極のシート抵抗は、 $1.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

次に、裏面電極上に、MBE 装置を用いた 3 段階法によって、CIGS 膜を 2 μm 成膜し、光電変換層とした。なお、光電変換層の成膜時に成膜条件を調整して、最表面に OVC 層を付与した。

次に、光電変換層上に、バッファ層として、化学浴析出法により、厚さが 50 nm の CdS 層を形成した。

[0058] 次に、バッファ層上に、スパッタ法により、厚さが 300 nm の Al 添加 ZnO 膜 (AZO 膜) を形成し、透明電極とした。なお、AZO 膜の抵抗率は、 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

次に、透明電極の表面の一部に、上部電極端子として、蒸着法により、厚さが 1 μm のアルミニウム膜を形成し、セル化して実施例 1 の光電変換素子を作製した。

このようにして作製した実施例 1 の光電変換素子は、図 1 に示す光電変換素子 10 と同様の構成である。

[0059] 実施例 1 ~ 6 は、CIGS 膜の成膜の際に OVC 層付与条件を変えた以外は、全く同様にして作製されたものである。このため、実施例 2 ~ 6 の構成及び作製方法に関する詳細な説明は省略する。

なお、上述のように、2 段階目の CuSe 蒸着量を増やすことにより、OVC を低減させ CuSe 量を増加させることができる。また、3 段階目の III 族元素と Se の蒸着量を増やすことにより、OVC を増加させ CuSe 量を低減させることができる。このことを利用して、OVC 層付与条件を予め設定しておき、実施例 1 ~ 6 を作製した。

[0060] (実施例 7)

実施例 7 は、実施例 1 に比して、基板に、Al と SUS 430 との複合材

料からなる複合 A l 基板を用い、A l 表面を陽極酸化した絶縁膜付金属基板を採用した点以外は、実施例 1 と全く同様にして作製したものである。このため、実施例 7 の構成及び作製方法に関する詳細な説明は省略する。

[0061] (実施例 8)

実施例 8 は、実施例 1 に比して、化学浴析出法により、厚さが 30 nm の $Zn(O, S, OH)$ からなるバッファ層を形成した点以外は、実施例 1 と全く同様にして作製したものである。このため、実施例 8 の構成及び作製方法に関する詳細な説明は省略する。

[0062] (比較例 1)

比較例 1 は、実施例 1 に比して、CIGS 膜の成膜条件が異なり、成膜条件を $Cu-rich$ (Cu と III 族元素 (In, Ga) の比が 1.1) とした点以外は、実施例 1 と全く同様にして作製したものである。このため、比較例 1 の構成及び作製方法に関する詳細な説明は省略する。

なお、下記表 1 の第 1 のピーク強度比 (A/B) の欄に示す「-0.03」の数値は、ピーク強度 A が、 100 cm^{-1} の強度よりも小さいことを示している。しかしながら、第 1 のピーク強度比 (A/B) の値がマイナスであっても、OVC 層がないことを示すものではない。

[0063] (比較例 2)

比較例 2 は、実施例 1 に比して、CIGS 膜の成膜条件が異なり、3 段階法による蒸着後に、III 族元素と Se 化合物を 10 分照射した点以外は、実施例 1 と全く同様にして作製したものである。このため、比較例 2 の構成及び作製方法に関する詳細な説明は省略する。

[0064]

[表1]

	変換効率(%)	シャント抵抗 (Ω/cm^2)	第1のピーク強度比(A/B)	第2のピーク強度比(C/B)
実施例1	17.0	2270	0.08	0.25
実施例2	16.9	2100	0.14	0.03
実施例3	17.2	2890	0.06	0.13
実施例4	16.5	2650	0.15	0.23
実施例5	17.1	4520	0.16	0.29
実施例6	16.9	5030	0.04	0.11
実施例7	15.8	1550	0.28	0.35
実施例8	15.6	1400	0.09	0.28
比較例1	7.6	8	-0.03	1.96
比較例2	12.2	803	0.33	0.22

[0065] 上記表1に示すように、実施例1～実施例8の本発明の光電変換素子は、シャント抵抗が高く電流リークが少ないことにより、高い変換効率を得られている。

一方、比較例1は、CuSe層が多く形成されたことで、第2のピーク強度比C/Bの値が極端に大きくなっていることに加え、第1のピーク強度比A/Bの値から分かる通り、OVC層が少なくなっている。比較例1では、シャント抵抗が極端に低くなって変換効率が低くなっている。

[0066] 比較例2は、第1のピーク強度比A/Bの値は大きい、第2のピーク強度比C/Bの値が小さい。このことから、比較例2では、CuSe層のような導電性層がないにも関わらず、シャント抵抗が低くなっている。これは、第1のピーク強度比A/Bの値が大きく、欠陥を含むOVC層が過剰に形成されたこととの相関が示唆される。すなわち、生成されたキャリアがOVC層における欠陥により再結合することで、キャリア消滅に至り電流リークを引き起こしていると類推できる。

[0067] 以上のことから、CIGS系半導体化合物を含む光電変換層について、得られるラマンスペクトルに対して第1のピーク強度比A/Bを0以上0.3以下とし、かつ第2のピーク強度比C/Bを0.5以下とすることにより、シャント抵抗を高くでき、高い変換効率を得られる。

また、本発明の光電変換層の膜特性を評価手法に用いることで、多元系多

結晶薄膜であるC I G S膜においても、その膜質を制御することができ、高品質な太陽電池を大面積で作製することが可能である。

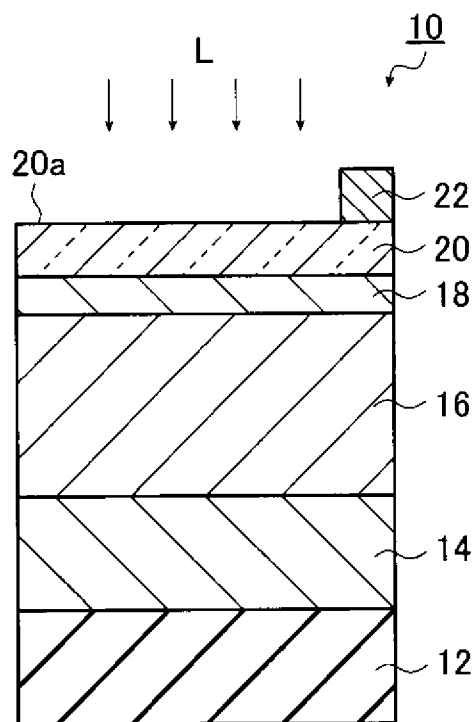
符号の説明

- [0068] 1 0 光電変換素子
 1 2 絶縁性基板（基板）
 1 4 裏面電極
 1 6 光電変換層
 1 8 バッファ層
 2 0 透明電極
 2 2 上部電極端子

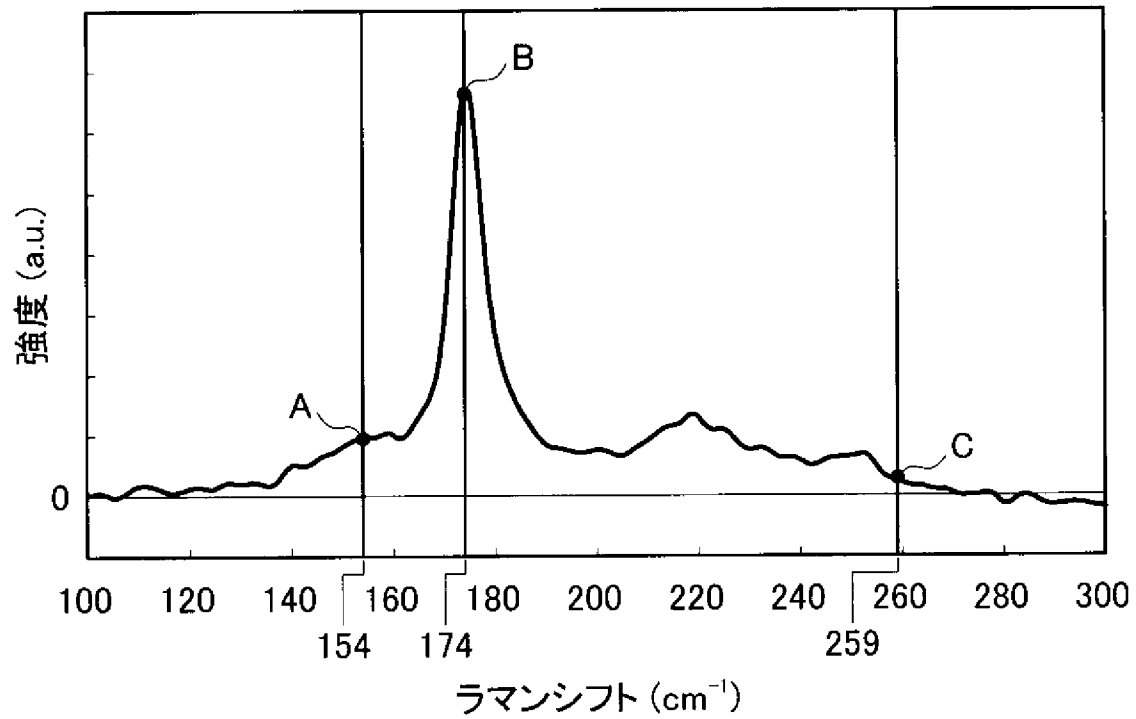
請求の範囲

- [請求項1] C I G S系半導体化合物を含む光電変換層を有する光電変換素子であって、
- 前記光電変換層は、ラマンスペクトルにおいて、 100 cm^{-1} での強度をバックグラウンドとし、 154 cm^{-1} のピーク強度をAとし、 174 cm^{-1} のピーク強度をBとし、 259 cm^{-1} のピーク強度をCとするとき、第1のピーク強度比 A/B が0以上0.3以下であり、かつ第2のピーク強度比 C/B が0.5以下であることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記光電変換層は、前記第1のピーク強度比 A/B が0以上0.2以下であり、かつ前記第2のピーク強度比 C/B が0.3以下である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 絶縁性基板上に裏面電極、前記光電変換層、バッファ層及び透明電極が順次積層されており、前記透明電極側から光が入射される請求項1又は2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記絶縁性基板は、金属基板上に絶縁層が形成されたものである請求項3に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記バッファ層と前記透明電極との間に窓層が形成されている請求項3又は4に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記透明電極上に上部電極端子が形成されている請求項3～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0749(2012.01) i, H01L31/032(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)

H01L31/04-31/078, H01L31/032

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

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Science Direct, IEEE Xplore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wolfram Witte, et al., Raman investigations of Cu(In,Ga)Se ₂ thin films with various copper contents, Thin Solid Films, 2008, Vol.517, p. 867-869	1-6
A	V.Izquierdo-Roca, et al., Raman scattering analysis of Cu-poor Cu(In,Ga)Se ₂ cells fabricated on polyimide substrates: Effect of Na content on microstructure and phase structure, Thin Solid Films, 2011, Vol.519, p. 7300-7303	1-6
A	Hisashi MIYAZAKI, et al., Efficiency Improvement of Cu(InGa)Se ₂ Thin Film Solar Cells with a High Ga Composition Using Rapid Thermal Annealing, Japanese Journal of Applied Physics, 2004, Vol.43, No.7A, p.4244-4247	1-6

☒ 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
15 May, 2013 (15.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-342678 A (The Circle for the Promotion of Science and Engineering), 02 December 2004 (02.12.2004), fig. 3 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/032(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. H01L31/04-31/078, H01L31/032

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Science Direct, IEEE Xplore

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
X	Wolfram Witte, et al., Raman investigations of Cu(In,Ga)Se ₂ thin films with various copper contents, Thin Solid Films, 2008, Vol.517, p.867-869	1-6
A	V.Izquierdo-Roca, et al., Raman scattering analysis of Cu-poor Cu(In,Ga)Se ₂ cells fabricated on polyimide substrates: Effect of Na content on microstructure and phase structure, Thin Solid Films, 2011, Vol.519, p.7300-7303	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Hisashi MIYAZAKI, et al., Efficiency Improvement of Cu(InGa)Se ₂ Thin Film Solar Cells with a High Ga Composition Using Rapid Thermal Annealing, Japanese Journal of Applied Physics, 2004, Vol. 43, No. 7A, p. 4244-4247	1-6
A	JP 2004-342678 A (財団法人理工学振興会) 2004. 12. 02, 【図 3】 (ファミリーなし)	1-6