

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月30日(30.05.2014)



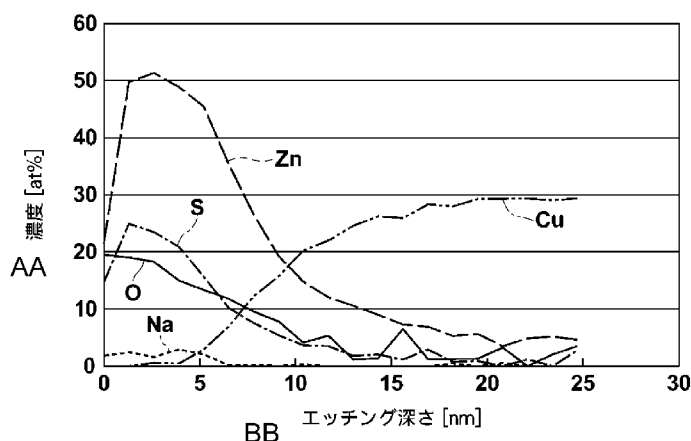
(10) 国際公開番号

WO 2014/080602 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0445 (2014.01) H01L 31/0749 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006717
- (22) 国際出願日: 2013年11月15日(15.11.2013)
- (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 2012-254083 2012年11月20日(20.11.2012) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 圭吾(SATO, Keigo); 〒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). 河野 哲夫(KAWANO, Tetsuo); 〒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: 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KS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, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING BUFFER LAYER OF PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子および光電変換素子のバッファ層の製造方法



AA Concentration [at%]
BB Depth of etching [nm]

(57) Abstract: [Problem] To obtain a photoelectric conversion element which is provided with a buffer layer that is capable of suppressing variation in characteristics among elements. [Solution] A photoelectric conversion element which is obtained by laminating, on a substrate (10), a lower electrode layer (20), a photoelectric conversion layer (30), a buffer layer (40) and a light-transmitting conductive layer (60), said photoelectric conversion layer (30) being mainly formed of at least one compound semiconductor that is composed of a group Ib element, a group IIIb element and a group VIb element and has a chalcopyrite structure. The buffer layer (40) is formed of a compound that contains an alkali metal; and the alkali metal is at least one of lithium, sodium and potassium. The alkali metal content in the compound that constitutes the buffer layer (40) is from 0.1 at% to 5 at% (inclusive).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/080602 A1



【課題】素子間の特性ばらつきを抑制することが可能なバッファ層を備えた光電変換素子を得る。【解決手段】基板（１０）上に、下部電極層（２０）と、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種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層（３０）と、バッファ層（４０）と、透光性導電層（６０）が積層されてなる光電変換素子において、バッファ層（４０）がアルカリ金属を含む化合物からなり、アルカリ金属がリチウム、ナトリウムおよびカリウムの少なくとも１種であり、バッファ層（４０）を構成する化合物中のアルカリ金属の含有量が０．１ａｔ％以上、５ａｔ％以下であるものとする。

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子および光電変換素子のバッファ層の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池、CCDセンサ等に用いられる光電変換素子および光電変換素子のバッファ層の製造方法、ならびに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。本明細書では、CISとCIGSとを合わせて「CIGS」と表記してある。

[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との間にCdSバッファ層が設けられている。かかる系では通常、バッファ層は化学浴析出法（CBD法：Chemical Bath Deposition）により成膜されている。

[0004] 近年、環境負荷を考慮してバッファ層のCdフリー化が検討されている。Cdフリーのバッファ層の主成分としては、Zn(S, O)等の亜鉛系化合物が検討されている。

[0005] 特許文献1、特許文献2には、Zn(S, O)系のバッファ層を備えた光

電変換素子の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 1 9 7 6 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 8 9 5 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の Z n 系化合物バッファ層を適用した C I G S 光電変換素子を集積化して得られる太陽電池の光電変換効率は単セルから期待されるよりも低いものであることが本発明者らの研究で明らかになった。本発明者らは、Z n 系化合物からなるバッファ層を備えた光電変換素子は、セル間の特性ばらつきが非常に大きく、そのために、大面積での太陽電池（例えば、単セルを直列に複数接続したサブモジュール）においては、特性が低いセルの影響を受けて、期待される性能を発現しない場合があることを見出した。

[0008] C d S 系バッファ層と比較して Z n 系化合物バッファ層は均一性が低く、そのためセル間のばらつきが大きいと考えられる。従って、Z n 系化合物バッファ層を備えた光電変換素子の開発に当たっては、光電変換効率の向上と共に、セル間の特性ばらつきを減らすことが重要である。なお、セル間の特性ばらつきは小さい方が好ましいのは Z n 系化合物バッファ層に限らずいかなる組成の化合物からなるバッファ層を備えた場合であっても同様である。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、素子間の特性ばらつきを抑制することが可能なバッファ層を備えた光電変換素子を提供することを目的とするものである。

[0010] また、本発明は、素子の特性ばらつきを抑制可能なバッファ層の製造方法を提供し、さらにそのバッファ層の製造方法を適用した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

[0011] 本発明の光電変換素子は、基板上に、下部電極層と、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子であって、

バッファ層が、アルカリ金属を含む化合物からなり、

アルカリ金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのうちの少なくとも1種であり、

上記化合物におけるアルカリ金属の含有量が0.1 at %以上、5 at %以下であることを特徴とするものである。

[0012] バッファ層を構成する化合物は、Cd, Zn, In, 及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、硫黄および酸素を含むものであることが好ましい。

[0013] さらに、上記金属が、Zn, InおよびSnのうちのいずれかであること、特には、Znであることが好ましい。

[0014] アルカリ金属の含有量は、0.5 at %以上、2.5 at %以下であることが好ましい。

[0015] バッファ層の厚みは、1 nm以上、100 nm以下であることが好ましい。

[0016] Ib族元素が、Cu及びAgからなる群より選択された少なくとも1種であり、

IIIb族元素が、Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種であり、

VIb族元素が、S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

[0017] 本発明の太陽電池は、本発明の光電変換素子が複数集積化されてなることを特徴とするものである。

[0018] 本発明のバッファ層の製造方法は、基板上に、下部電極層と、Ib族元素と

III b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも 1 種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子におけるバッファ層の製造方法であって、

所定金属のイオン、チオ尿素、1 M 以上のアルカリ金属イオンを含む化学浴析出用の反応液を用意し、

基板上に下部電極層および光電変換層がこの順に積層されてなるバッファ成膜用基板の、少なくとも光電変換層の表面を反応液に接触させることにより、光電変換層上にバッファ層を析出させることを特徴とする。

[0019] 所定金属としては、Cd, Zn, In, Sn のうちの少なくとも 1 種であることが好ましく、Zn, In または Sn であることがさらに好ましい。特に好ましいのは、Zn である。

[0020] アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムのうちの少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0021] 本発明の光電変換素子の製造方法は、基板上に、下部電極層と、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも 1 種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子の製造方法において、

バッファ層を、本発明のバッファ層の製造方法により形成することを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明の光電変換素子は、カルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層の上に設けられるバッファ層として、ナトリウム、カリウムおよび／またはリチウムからなるアルカリ金属を 0.1 at % 以上、5 at % 以下の割合で含む化合物からなるものを備えているので、特性の面内均一性に優れている。アルカリ金属を 0.1 at % 以上、5 at % 以下で含有するバッファ層を備えた素子は、同一基板上に同時に形成される光電変換素子間の特性ばらつきが小さく、均一な特性を有する光電変換素子を得ることができる。

[0023] バッファ層にアルカリ金属が含有されていることから、このバッファ層を光電変換層へのアルカリ金属供給層として用いることができ、光電変換層にアルカリ金属が添加されることによる光電変換効率の向上効果を、工程数を増やすことなく得ることができる。

[0024] 本発明の太陽電池は、均一性の高い光電変換素子を備えることができるので、光電変換素子間の均一性が低い場合に問題となる、特性の悪い素子の影響による光電変換効率の低下を抑制することができ、結果として高い光電変換効率を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の実施形態に係る光電変換素子の層構成を示す概略断面図

[図2]本発明の光電変換素子に適用可能な陽極酸化基板の例を示す概略断面図

[図3]本発明の実施形態に係る集積化太陽電池の概略平面図

[図4]集積化太陽電池の一部の拡大断面図

[図5]実施例3のサンプルの深さ方向の組成分析結果を示す図

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0027] 図面を参照して、本発明に係る一実施形態の光電変換素子の構造およびその製造方法について説明する。図1は光電変換素子の概略構成を示す断面図である。視認しやすくするため、図中、各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。

[0028] 光電変換素子1は、基板10上に、下部電極層（裏面電極）20と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種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層30と、バッファ層40と、上部電極層としての透光性導電層（透明電極）60と、グリッド電極70とが順次積層された素子であり、バッファ層40が、アルカリ金属を0.1at%以上、5at%以下の割合で含む化合物からなり、そのアルカリ金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの少なくとも1種であることを特徴とする。

なお、バッファ層40と透光性導電層60との間に所謂窓層を備えていてもよい。

[0029] バッファ層40は、光生成キャリアの再結合の防止、バンド不連続の整合、格子整合、光電変換層の表面凹凸のカバレッジ、さらに透光性導電層成膜時のダメージ緩和等を目的として、設けられる層である。

[0030] 本実施形態において、バッファ層40を構成する化合物は、Cd, Zn, In, 及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属（不可避不純物を含んでもよい。）、硫黄および酸素を含む化合物である。金属は、Zn, InまたはSnであるとき、より効果的である。特には、金属がZnであるとき、すなわちバッファ層がZn系化合物であるとき、本発明の効果が特に大きい。

[0031] 金属がZnであるとき、バッファ層40を構成する主成分は、Zn(S, O)あるいはZn(S, O, OH)である。Zn(S, O)およびZn(S, O, OH)との記載は、硫化亜鉛と酸化亜鉛の混晶及び硫化亜鉛と酸化亜鉛と水酸化亜鉛の混晶を意味するが、一部硫化亜鉛や酸化亜鉛、水酸化亜鉛がアモルファスである等で混晶を形成せずに存在していてもよいこととする。この場合、バッファ層がアルカリ金属元素を含むとは、バッファ層が、主成分であるZn(S, O)およびZn(S, O, OH)にそれぞれアルカリ金属元素が添加されてなる化合物から構成されることを意味する。なお、金属がCd, In, Snの場合、上記化学式のZnをCd, In, Snにそれぞれ置き換えた化合物となる。

[0032] バッファ層40を構成する化合物中におけるアルカリ金属の含有量は、0.1at%以上、5at%以下である。0.1at%以上含有させると、バッファ層の面内均一性が高く、そのようなバッファ層を備えた光電変換素子はセル間の特性ばらつきが非常に小さくなることを本発明者らは見出した（後記実施例参照。）。また、CBD法によりバッファ層の成膜においては、バッファ層中に5at%を超えてアルカリ金属を添加するのは難しい。なお、バッファ層中におけるアルカリ金属の含有量は、0.5at%以上、2.5

a t %以下であることがより好ましい。

[0033] なお、バッファ層を構成する化合物中に2種以上のアルカリ金属を含んでいてもよい。2種以上のアルカリ金属を含む場合、合計の含有量が0.1 a t %以上、5 a t %以下であり、0.5 a t %以上、1.5 a t %以下であることがより好ましい。

バッファ層の組成は、例えば、X線光電子分光法（X P S）による測定により特定することができ、その測定結果からアルカリ金属の含有量を求めることができる。

[0034] バッファ層中にアルカリ金属を含むとことにより、素子間の光電変換効率のバラツキが少なくなるという効果の作用機序は明らかでないが、アルカリ金属を含むことにより、バッファ層のバンド構造が変化し、光電変換層で発生したキャリアの再結合を抑制する効果が生じていると考えられる。

[0035] また、バッファ層にアルカリ金属を含むことにより、C I G S層からなる光電変換層へのアルカリ金属供給による、光電変換層の特性向上も期待できる。C I G S層にアルカリ金属を添加することによって光電変換効率が向上することは従来から知られている。C I G S層へのアルカリ金属の添加手段としては、アルカリ金属を含有するソーダライムガラスなどのガラス基板、もしくは、アルカリ金属供給層を設けた基板を用い、C I G S成膜時に基板からの熱拡散によってC I G S中にアルカリ金属を添加する手法（特開2011-233874号公報）や、C I G Sプレカーサを成膜した後、C I G S表面にアルカリ金属含有化合物を形成し、熱処理によってアルカリ金属含有C I G Sを形成する手法（国際公開第2005/109525号パンフレット）が知られている。予めアルカリ金属を含有するソーダライムガラスなどのガラス基板を用いる以外の方法では、C I G S層へのアルカリ金属供給のために工程を増加する必要が生じていた。本発明においては、アルカリ金属を含むバッファ層を成膜するため、バッファ層をC I G S層へのアルカリ金属供給層の役割を兼ねるものとすることができる。すなわち、バッファ層成膜後に、適当な温度で熱処理することによって、C I G S層へアルカリ金属

が拡散し、光電変換効率を向上させることができる。

[0036] バッファ層40の厚みは1 nm以上、1 μm以下であり、好ましくは1 nm以上、100 nm以下であり、さらには5 nm以上、特に10 nm以上であることが好ましい。

[0037] また、バッファ層40は、結晶質部と非晶質部とを有することが好ましい。バッファ層40中の硫黄原子と酸素原子の合計モル数に対する硫黄原子のモル比は、0.2～0.8であることが好ましい。そのモル比は0.4～0.5であることがより好ましい。

[0038] また、バッファ層40の導電型は特に制限されないが、n型であることが特に好ましい。

[0039] 以下に、バッファ層40の製造方法について説明する。なお、化合物には不可避不純物が含まれうる。

[0040] <成膜工程>

バッファ層の成膜には、CBD法を用いる。

「CBD法」とは、一般式 $[M(L)_i]^{m+} \rightleftharpoons M^{n+} + iL$ (式中、M: 金属元素、L: 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させることで、安定した環境で適度な速度で基板上に結晶を析出させる方法である。

[0041] 化学浴析出用の反応液には、所定の金属のイオン、チオ尿素、1 M以上のアルカリ金属イオンを含むものを用いる。以下、化学浴析出用の反応液の好ましい組成について説明する。以下において、所定の金属が亜鉛である場合について説明するが、カドミウム、インジウム、スズの場合もほぼ同様である。

[0042] Zn源として、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、クエン酸亜鉛、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。濃度は特に制限されず、0.001～0.5 Mが好ましい。

チオ尿素の濃度は特に制限されず、0.01～1.0 Mが好ましい。

[0043] さらに1 M以上のアルカリ金属イオンを含む。ここで、アルカリ金属源と

しては、クエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三リチウム及び／又はその水和物を含むことが好ましい。クエン酸三ナトリウムを用いたときはナトリウム、クエン酸三カリウムを用いたときはカリウム、クエン酸三リチウムを用いたときはリチウムがバッファ層中に取り込まれる。

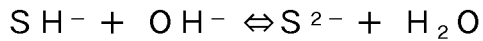
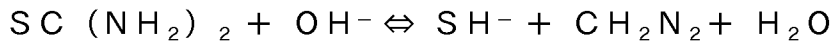
[0044] なお、このクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウム及びクエン酸三リチウムは、錯形成剤等として機能する成分を兼ねるものであり、従来から化学浴析出法によりバッファ層形成時の反応液中に添加されていたものである。例えば特許文献1では、反応液中のクエン酸三ナトリウムの濃度は0.001～0.25Mが好ましいと記載されている。本発明においては、反応液中のアルカリ金属イオンの濃度を1M以上とすることから、クエン酸三ナトリウムの濃度は0.34M以上となる。バッファ層中に十分にアルカリ金属を含有させるためには、この程度の濃度とする必要がある。従来のクエン酸三ナトリウムの好ましい濃度範囲ではナトリウムイオンの濃度は最大でも0.75M程度であり、ナトリウムの含有量0.1at%以上のバッファ層を得るのは困難である。

[0045] なお、反応液中には、pH調整剤等として機能する NH_4OH 等のアンモニウム塩を含むことが好ましい。アンモニウム塩は、錯形成剤等として機能する成分でもある。アンモニウム塩の濃度は0.001～0.40Mが好ましい。これにより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。アンモニウム塩の濃度が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アンモニウム塩の濃度が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。アンモニウム塩の濃度は好ましくは0.01～0.30Mである。

[0046] 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、Journal of the Electrochemical Society, 141, 205-210 (1994)及びJournal of Crystal Growth 299, 136-141(2007)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。

[0047] 本発明で用いる反応液では、成分(N)の濃度を0.001～0.40Mとしており、かかる濃度であれば、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。

[0048] 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。

[0049] 本発明で用いる反応液では、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。

[0050] 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。

[0051] 反応時間は特に制限されない。本発明では、微粒子層を設けなくても実用的な反応速度で反応を実施することができる。反応時間は反応温度にもよるが、例えば10～90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。

[0052] 本発明で用いる反応液は水系であり、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ので、水酸化物イオンと錯イオンを形成しうる金属等、アルカリ性溶媒に溶解しやすい金属を含む基板、例えば、可撓性基板としての適用が可能な、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、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等の陽極酸化基板等を用いた場合にも、基板にダメージを与える恐れがなく、一様性の高いバッファ層を成膜することができる。

[0053] また、成膜工程後、基板の耐熱温度以下の温度で、少なくともバッファ層をアニール処理する。アニール処理の温度は、150℃以上とすることが光電変換効率を向上させるために効果的である。アニール処理の方法は特に制限されず、ヒーターや乾燥機中において熱してもよいし、レーザアニールやフラッシュランプアニールなどの光アニールとしてもよい。

[0054] 本発明の光電変換素子は、バッファ層以外の構成については特に制限はない。以下に、バッファ層以外の各構成要素についての好ましい例について順に説明する。

[0055] (基板)

基板 10 としては、特に制限されず、ガラス基板、表面に絶縁膜が成膜されたステンレス等の金属基板、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、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、及びポリイミド等の樹脂基板等を用いることができる。

[0056] Roll to Roll (ロール・トゥ・ロール) 工程による生産が可能であることから、表面に絶縁膜が成膜された金属基板、陽極酸化基板、及び樹脂基板等の可撓性基板が好ましい。

[0057] 熱膨張係数、耐熱性、及び基板の絶縁性等を考慮すれば、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、及び 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からなる群より選ばれた陽極酸化基板が特に好ましい。

[0058] 図 2 左図は、Al 基材 11 の両面側に陽極酸化膜 12 が形成された基板、図 2 の右図は Al 基材 11 の片面側に陽極酸化膜 12 が形成された基板を模式的に示したものである。陽極酸化膜 12 は Al_2O_3 を主成分とする膜であ

る。

デバイスの製造過程において、 Al と Al_2O_3 との熱膨張係数差に起因した基板の反り、及びこれによる膜剥がれ等を抑制するには、図2の左図に示すように Al 基材11の両面側に陽極酸化膜12が形成されたものが好ましい。

[0059] さらに、陽極酸化基板の陽極酸化膜上にソーダライムガラス（SLG）層が設けられたものであってもよい。ソーダライムガラス層を備えることにより、光電変換層に Na を拡散させることができる。光電変換層が Na を含むことにより、光電変換効率をさらに向上させることができる。

[0060] さらに、基板上にソーダライムガラス（SLG）層が設けられたものであってもよい。ソーダライムガラス層を備えることにより、光電変換層に Na を拡散させることができる。光電変換層が Na を含むことにより、光電変換効率をさらに向上させることができる。

[0061] （下部電極）

下部電極（裏面電極）20の主成分としては特に制限されず、 Mo 、 Cr 、 W 、及びこれらの組合せが好ましく、 Mo が特に好ましい。下部電極（裏面電極）20の膜厚は制限されず、200～1000nm程度が好ましい。下部電極20は、例えば、基板上にスパッタ法により成膜することができる。

[0062] （光電変換層）

光電変換層30の主成分としては特に制限されず、高光電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。

[0063] 光電変換層30の主成分としては、 Cu 及び 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 及び 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 、及び 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。

[0064] 上記化合物半導体としては、 CuAlS_2 、 CuGaS_2 、 CuInS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaSe_2 、 AgAlS_2 、 AgGaS_2 、 AgInS_2 、 AgAlSe_2 、 AgGaSe_2 、 AgInSe_2 、 AgAlTe_2 、 AgGaTe_2 、 AgInTe_2 、 Cu(In, Al)Se_2 、 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 、 $\text{Cu}_{1-z}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ （式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ） (Cl(G)S) 、 Ag(In, Ga)Se_2 、及び $\text{Ag(In, Ga)(S, Se)}_2$ 等が挙げられる。

[0065] また、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ 等であってもよい。

[0066] 光電変換層30の膜厚は特に制限されず、 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0067] 光電変換層30の成膜方法も特に制限はなく、真空蒸着法、スパッタ法、MOCVD法等により成膜することができる。

[0068] (窓層)

既述の通り、バッファ層40と透光性導電層60との間に窓層として絶縁層を備えていてもよい。この絶縁層は、光を取り込む中間層であり、光励起された電子、ホールの再結合を阻害し、発電効率向上に寄与するものである。絶縁層の組成も特に制限ないが、 $i\text{-ZnO}$ 等が好ましい。そ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。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場合、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。

[0069] (透光性導電層)

透光性導電層（透明電極）60は、光を取り込むと共に、下部電極20と対になって、光電変換層30で生成された電流が流れる上部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、 ZnO ： Al 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、 $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ 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、反応性プラズマ蒸着法、イオンプレーティング法等が適している。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。

[0070] (グリッド電極)

グリッド電極70は、素子から電力を取り出すために用いられる電極であり、その主成分としては特に制限されず、Al等が挙げられる。グリッド電極70の膜厚も特に制限されず、 $0.1 \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましい。

[0071] 本実施形態の光電変換素子1は、以上のように構成されている。

[0072] 光電変換素子1の製造方法は、上記バッファ層の製造方法を用いてバッファ層を形成するものであれば、他の層についての形成方法は特に制限なく、上記各層の説明の箇所で説明した各種成膜方法を適用することができる。

[0073] 光電変換素子1は、太陽電池等に好ましく使用することができる。光電変換素子1を集積化すると共に必要に応じて、カバーガラス、保護フィルム等を取り付けて、太陽電池とすることができる。

[0074] 図3は、光電変換素子1を複数集積化してなる太陽電池2の平面図を示すものであり、図4は、図3の一部の拡大断面図である。

[0075] 図3及び図4に示すように、太陽電池2は、1枚の基板10上に下部電極20、光電変換層30、バッファ層40および透光性導電層60が積層されてなる光電変換素子(セル)1が多数直列接続されてなる。

[0076] 基板10上に下部電極20を成膜した後、その電極層をスクライブして第1のスクライブライン61を形成し、その上に光電変換層30、バッファ層40を順次成膜してこれらを通貫して電極層表面に至るスクライブライン62を形成し、透光性導電層(上部電極)60を積層し、透光性導電層60から下部電極20表面に至るスクライブライン64を形成することにより多数のセル1が集積化された太陽電池2を得ることができる。隣接セル間はスクライブライン64により分離され、隣接セル間は、スクライブライン62に埋め込まれた透光性導電層材料により直列接続されている。

[0077] このように、多数の光電変換素子 1 を直列接続した太陽電池は、多数の光電変換素子中の低い効率のセルの特性の影響により、セルの平均的な光電変換効率から期待されるだけの効率が必ずしも得られないことが従来はあった。しかし、本発明の光電変換素子は、各素子間での効率の変動が小さく抑えられていることから、単セルで得られる効率から集積化太陽電池に期待される効率を実現することができ、従来より安定した高い光電変換効率の太陽電池を得ることができる。

[0078] 「設計変更」

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、適宜設計変更可能である。

実施例

[0079] 本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

[0080] <基板～光電変換層>

基板として、下記の基板 1, 2 を用意した。

基板 1 : ソーダライムガラス (SLG) 基板。

基板 2 : 100 μ m 厚ステンレス (SUS) - 30 μ m 厚 Al 複合基材を陽極酸化して Al 表面にアルミニウム陽極酸化膜 (AAO) を形成した陽極酸化基板の AAO 表面にソーダライムガラス (SLG) 層を備えた基板。基板 2 の各層の厚みは SUS (100 μ m), Al (20 μ m), AAO (10 μ m), SLG (0.2 μ m) である。

[0081] 上記基板 1 または基板 2 上に、スパッタ法により Mo 下部電極を 0.8 μ m 厚で成膜し、Mo 下部電極上に、3 段階法を用いて光電変換層として膜厚 1.8 μ m の Cu (In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 層を成膜した。なお、これをバッファ成膜用基板と称する。

[0082] <表面処理>

KCN 10% 水溶液の入った反応槽を用意し、バッファ成膜用基板の最表面である CIGS 層の表面を室温で 3 分間分浸漬させて CIGS 層表面の不純物除去を行った。取り出した後に十分に水洗を行った。

[0083] 基板 1 もしくは基板 2 を用い、Mo 電極、CIGS 層の形成および表面処理をした後、次の実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 3 の条件で CIGS 層の表面にバッファ層を成膜した。

[0084] (実施例 1)

基板 1 を用いた。

水溶液 (I) として硫酸亜鉛水溶液 (0.18 [M])、水溶液 (II) としてチオ尿素水溶液 (チオ尿素 0.30 [M])、水溶液 (III) としてクエン酸三ナトリウム水溶液 (2.4 [M])、及び水溶液 (IV) としてアンモニア水 (0.3 [M]) をそれぞれ調製した。次に、これらの水溶液のうち、I, II, III 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 0.8 [M] となる混合溶液を完成させ、この混合溶液と、0.3 [M] のアンモニア水を同体積ずつ混合して反応液 1 を得た。水溶液 (I) ～ (IV) を混合する際には、水溶液 (IV) 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 (IV) を最後に添加することが重要である。反応液 1 は硫酸亜鉛 0.03 [M]、チオ尿素 0.05 [M]、クエン酸三ナトリウム 0.4 [M]、アンモニア 0.15 [M] である。この反応液 1 中のアルカリ金属はナトリウムであり、その濃度は 1.2 M である。得られた反応液 1 の pH は 10.4 であった。

[0085] 次に、バッファ成膜用基板の最表面の光電変換層 (CIGS) の表面に、反応液 1 を用いた CBD 法により、Zn (S, O) 及び／又は Zn (S, O, OH) を主成分とするバッファ層を成膜した。具体的には、90℃に調温した反応液 500 mL 中にバッファ成膜用基板を 120 分浸漬させた後に基板を取り出し、更に純水により表面を十分洗浄した後、これを室温乾燥させた。反応液中に基板を浸漬する工程においては、反応液の容器の底面に対して基板面が垂直になるように、基板を設置した。

上記のバッファ層成膜後に、200℃にて 1 時間アニール処理を行うことによりバッファ層を形成した。

[0086] (実施例 2)

基板 1 に代えて基板 2 を用いた点以外は実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0087] (実施例 3)

反応液中にバッファ成膜用基板を浸漬する時間（反応時間）を 60 分とした点以外は、実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0088] (実施例 4)

基板 1 に代えて基板 2 を用いた点以外は実施例 3 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0089] (実施例 5)

反応液中にバッファ成膜用基板を浸漬する時間（反応時間）を 90 分とした点以外は、実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0090] (実施例 6)

基板 1 に代えて基板 2 を用いた点以外は実施例 5 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0091] (実施例 7)

硫酸亜鉛 0.03 [M]、チオ尿素 0.05 [M]、クエン酸三カリウム 0.4 [M]、アンモニア 0.15 [M] である反応液 2 を調製した。

この反応液 2 を用いた点以外は実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0092] (実施例 8)

基板 1 に代えて基板 2 を用いた点以外は実施例 7 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0093] (実施例 9)

硫酸亜鉛 0.03 [M]、チオ尿素 0.05 [M]、クエン酸三リチウム 0.4 [M]、アンモニア 0.15 [M] である反応液 3 を調製した。この反応液 3 を用いた点以外は実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0094] (実施例 10)

基板 1 に代えて基板 2 を用いた点以外は実施例 9 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0095] (比較例 1)

硫酸亜鉛 0.16 [M]、チオ尿素 0.6 [M]、アンモニア 7.5 [M] である反応液 4 を調製した。すなわち比較例 1 の反応液 4 にはアルカリ金属イオンが含まれていない。

反応液 4 を用い、反応液の温度を 80℃、反応液中にバッファ成膜用基板を浸漬する時間（反応時間）を 40 分とした点以外は、実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0096] (比較例 2)

酢酸亜鉛 0.025 [M]、チオ尿素 0.4 [M]、アンモニア 2.5 [M] である反応液 5 を調製した。反応液 1～4 とは Zn 源が異なり、また、反応液 5 にはアルカリ金属イオンが含まれていない。

反応液 5 を用い、反応液の温度を 80℃、反応液中にバッファ成膜用基板を浸漬する時間（反応時間）を 180 分とした点以外は、実施例 1 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0097] (比較例 3)

硫酸亜鉛 0.03 [M]、チオ尿素 0.05 [M]、クエン酸三ナトリウム 0.03 [M]、アンモニア 0.15 [M] である反応液 6 を調製した。反応液 6 中のアルカリ金属イオン濃度は 0.09 [M] である。

反応液 6 を用いた点以外は実施例 3 と同様にしてバッファ層を形成した。

[0098] 表 1 に各実施例及び比較例のバッファ層成膜条件をまとめたものを示す。

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硫酸亜鉛 [M]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.16	-	0.03
酢酸亜鉛 [M]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.025	-
チオ尿素 [M]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.6	0.4	0.05
クエン酸三ナトリウム [M]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-	0.03
クエン酸三カリウム [M]	-	-	-	-	-	-	0.4	0.4	-	-	-	-	-
クエン酸三リチウム [M]	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.4	-	-	-
アルカリ金属イオン濃度[M]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	-	0.09
アンモニア [M]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	7.5	2.5	0.15
反応温度 [°C]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	80	90
反応時間 [分]	120	120	60	60	90	90	120	120	120	120	40	180	60

[0099] <バッファ層の組成の評価>

予め1cm角にカットしたCIGS基板（基板上にCIGS層が形成されたもの）に、実施例1～実施例10、及び比較例1～3と同様の条件で、バッファ層まで成膜し、得られたサンプルの組成分析を実施した。測定には、

バッファ層を成膜してX線光電子分光法（XPS）により、深さ方向の組成分析を実施した。一例として実施例3の結果を図5に示す。図5は、バッファ層表面からエッチング深さ方向を横軸に、各元素の濃度を縦軸に示している。なお、図5に示す濃度は、サンプルを構成する元素であるO, C, Na, S, Zn, Cu, Ga, In, Seの合計含有量に対するそれぞれの元素の濃度である。測定はこれら元素すべてに対して行っているが、図5には、O, C, S, ZnおよびCuのみを示している。

[0100] なお、エッチングを伴うXPS測定は下記の条件で行った。図5において、横軸はスパッタ時間（分）から求めたエッチング深さ[nm]を示している。スパッタ時間からエッチング深さへの換算は、標準試料として膜厚がわかっているSiO₂膜（基板はSiウェハ）を用いて算出したエッチングレートを基準に算出することができる。バッファ層の厚みの換算は、バッファ層中のS成分の最大濃度に対して、濃度が半分になる位置を基準に算出した。

[0101] XPS分析

装置：X線光電子分光分析装置PHI社製 Quanterra SXM

X線源：単結晶分光AlK α 線

出力/分析領域：25W/ ϕ 100 μ m

Pass Energy：深さ方向分析 Narrow Scan-280.0eV(0.25eV/Step)

ジオメトリ： $\theta=45^\circ$ （ θ ：試料表面と検出器との角度）

Ar+エッチング条件

加速電圧：1kV、ラスターサイズ：2 $\times$ 2mm、レート：約2.6nm/min(SiO₂の場合)

[0102] 図5に示すようなXPS測定によりバッファ層の厚み、及び、バッファ層中の各成分分布が求められる。その結果、バッファ層中にはSとOの両方が存在することが確認された。また、Sの最大濃度に対して、濃度が半分になる位置をもとにしてバッファ層厚は計算して求めた。各実施例および比較例についての厚みはそれぞれ表2中に示している。XPSスペクトルのピーク位置から、アルカリ金属の種類を特定することができる。また、上述の手法

でバッファ層の厚みが求まっているので、アルカリ金属のエッチング深さ方向の濃度分布からバッファ層中におけるアルカリ金属の平均濃度を算出した。

Sが検出されなくなった位置においてもZnが存在することも確認できた。これはCBD工程において、CIGS層に Zn^{2+} が拡散したためと考えられる。

[0103] また、バッファ層中のS成分の割合を、 $S / (S + O)$ 値で表2に示している。 $S / (S + O)$ 値は、実施例1～実施例8では0.51～0.55でほとんど差はなく、比較例1～3で0.42～0.6とばらつきがあった。しかしながら、いずれの実施例1～8及び比較例1～3の条件で作製してもバッファ層の組成はS、OもしくはS、O、OHを含むであると言える。

[0104] <光電変換素子の作製—続き>

実施例1～10、及び比較例1～3で作製したバッファ層上に、スパッタリング法により膜厚300nmのAlドープ導電性酸化亜鉛薄膜からなる透光性導電膜を成膜した。次いで、グリッド電極としてAl電極を蒸着法により形成して光電変換素子（単セルの太陽電池）を作製した。

なお、各実施例及び比較例について8個のセルを作製した。各例における8個のセルは1枚の基板上に各層を形成した後に、所定サイズで切り出して作製した同一同時工程で得られたものである。

[0105] <光電変換効率の評価>

得られた実施例および比較例の光電変換素子（各8セル）について、ソーラーシミュレーターを用いて、 $Air\ Mass\ (AM) = 1.5$ 、 $100\ mW / cm^2$ の擬似太陽光を用いた条件下で、光電変換効率を測定した。なお、光電変換効率の測定は光照射を30分実施した後に行った。

[0106] 得られた結果を表2に示す。表2において、各実施例および比較例についての8セルの光電変換効率の最大値、平均値および最小値を示し、さらにこれらから得られた変動係数を示している。変動係数は、8セルの光電変換効率の標準偏差を、8セルの光電変換効率の平均値で割った値（ここでは、百

分率で示している。)である。

[表2]

基板	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基板	基板 1	基板 2	基板 1	基板 2	基板 1	基板 2	基板 1	基板 2	基板 1	基板 2	基板 1	基板 1	基板 1
バンプア層の膜厚(nm)	20	23	6	7	15	15	24	24	20	20	50	30	25
S/(S+O) (モル比)	0.55	0.54	0.53	0.53	0.54	0.52	0.51	0.51	0.53	0.53	0.6	0.55	0.42
アルカリ金属イオンの平均濃度(at%)	2.1	1.9	1.8	1.7	1.8	1.5	0.7	0.7	0.3	0.2	未検出	未検出	0.05
光電変換効率													
	最高値 (%)	13.5	12.8	10.1	13	13.1	12.6	12.4	12.2	12.1	9.4	11.2	9.5
	平均値 (%)	12.6	12.4	9.6	9.5	11.4	12.1	11.8	11.5	11.3	7.5	8.4	6.6
	最低値 (%)	11.4	12	8.8	8.7	8.7	11.1	10.7	10.1	10.3	5.5	3.2	5.3
	変動係数(%)	6	3	5	8	12	5	8	10	9	40	38	21

[0107] 表 2 に示すように、本発明の実施例については変動係数 12 % 以下であり、実施例 5 を除けば、いずれも 10 % 以下に抑えることができた。比較例はいずれも 20 % 以上の変動係数であることを考慮すると、本発明の実施例は高い変動係数抑制効果が得られていることが明らかである。アルカリ金属源

を含んでいない反応液を用いてバッファ層を成膜した比較例 1、及び 2 では、バッファ層中にアルカリ金属は検出されず、これらの変動係数は非常に大きかった。アルカリ金属は実施例 1～実施例 8 に示すように 0.7 at % 以上バッファ層中に含有されているとき、含有量が 0.05 at % である比較例 3 と比べ、格段に変動係数が小さくなっている。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムのいずれを添加しても同様に均一性を高める効果が得られた。

[0108] 上記においては、バッファ層が Zn 系化合物からなる場合の実施例を示したが、バッファ層が Cd 系化合物、In 系化合物あるいは Sn 系化合物からなるものであっても、同様にアルカリ金属を含有させることによりバッファ層のバンド構造が変化し、光電変換層で発生したキャリアの再結合を抑制する効果が生じると考えられるので、光電変換特性の均一性を向上させる効果を得ることができると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、下部電極層と、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子であって、
- 前記バッファ層が、アルカリ金属を含む化合物からなり、
- 該アルカリ金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのうちの少なくとも1種であり、
- 前記化合物における前記アルカリ金属の含有量が0. 1 a t %以上、5 a t %以下であることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記バッファ層を構成する化合物が、C d, Z n, I n, 及びS n からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、硫黄および酸素を含むものであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記金属がZ nであることを特徴とする請求項2記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記アルカリ金属の含有量が、0. 5 a t %以上、2. 5 a t %以下であることを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記バッファ層の厚みが、1 n m以上、1 0 0 n m以下であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記I b 族元素が、C u 及びA g からなる群より選択された少なくとも1種であり、
- 前記III b 族元素が、A l, G a 及びI n からなる群より選択された少なくとも1種であり、
- 前記VI b 族元素が、S, S e, 及びT e からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の光電変換素子。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか1項記載の光電変換素子が複数集積化さ

れてなることを特徴とする太陽電池。

[請求項8]

基板上に、下部電極層と、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子におけるバッファ層の製造方法であって、

所定金属のイオン、チオ尿素、1 M以上のアルカリ金属イオンを含む化学浴析出用の反応液を用意し、

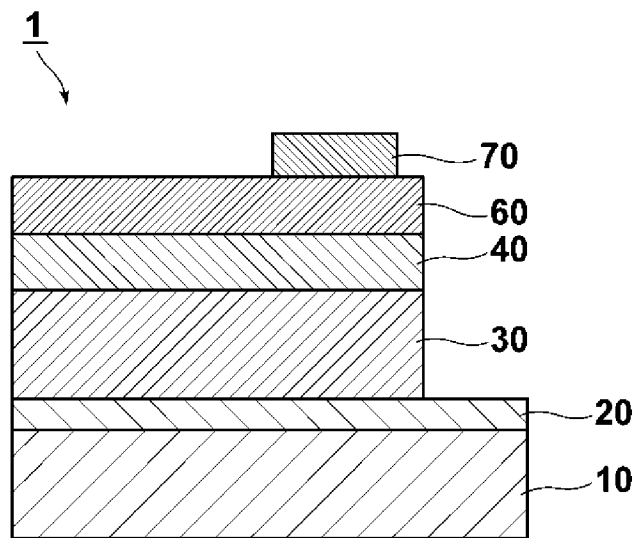
前記基板上に前記下部電極層および前記光電変換層がこの順に積層されてなるバッファ成膜用基板の、少なくとも前記光電変換層の表面を前記反応液に接触させることにより、該光電変換層上にバッファ層を析出させることを特徴とするバッファ層の製造方法。

[請求項9]

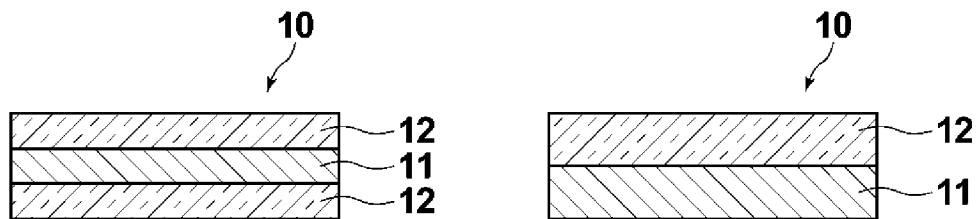
基板上に、下部電極層と、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体を主成分とする光電変換層と、バッファ層と、透光性導電層が積層された光電変換素子の製造方法において、

前記バッファ層を、請求項8記載のバッファ層の製造方法により形成することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

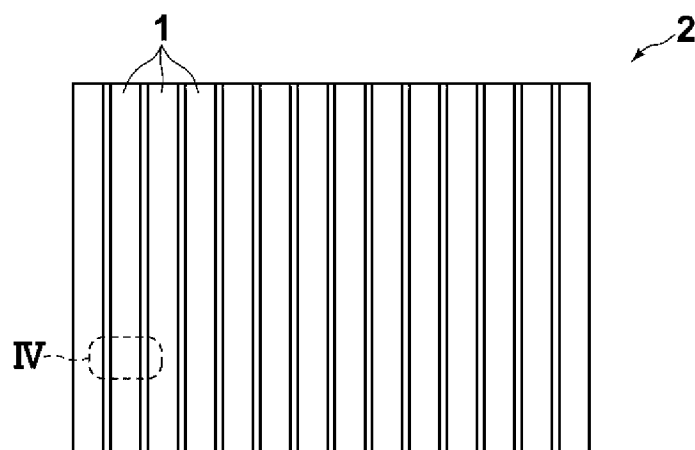
[図1]



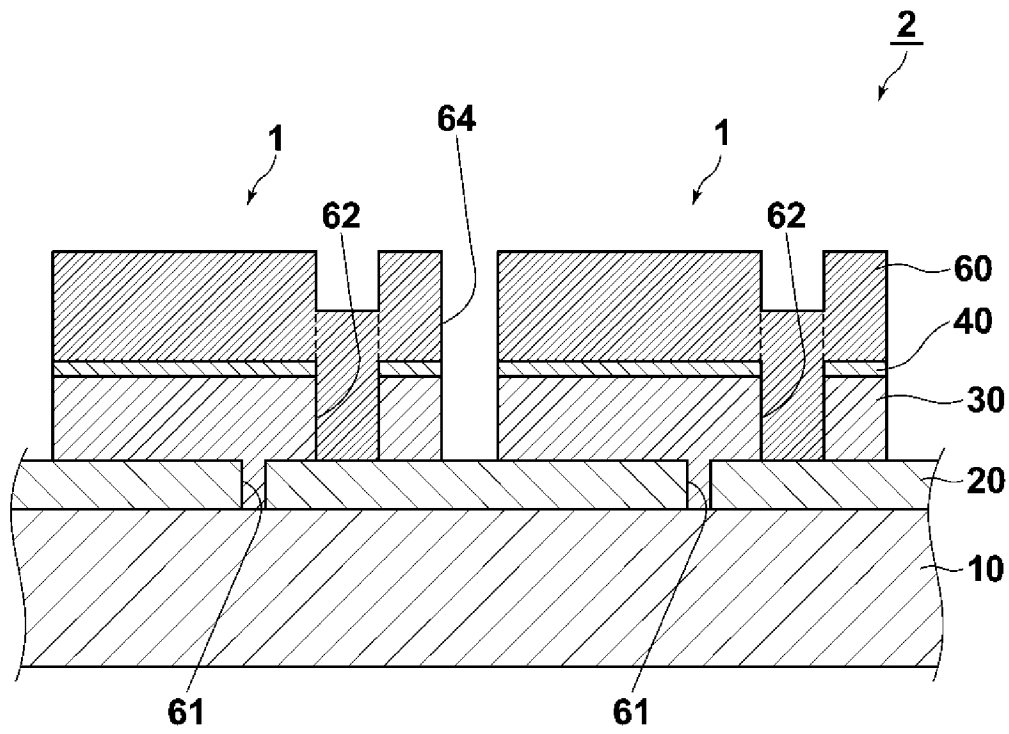
[図2]



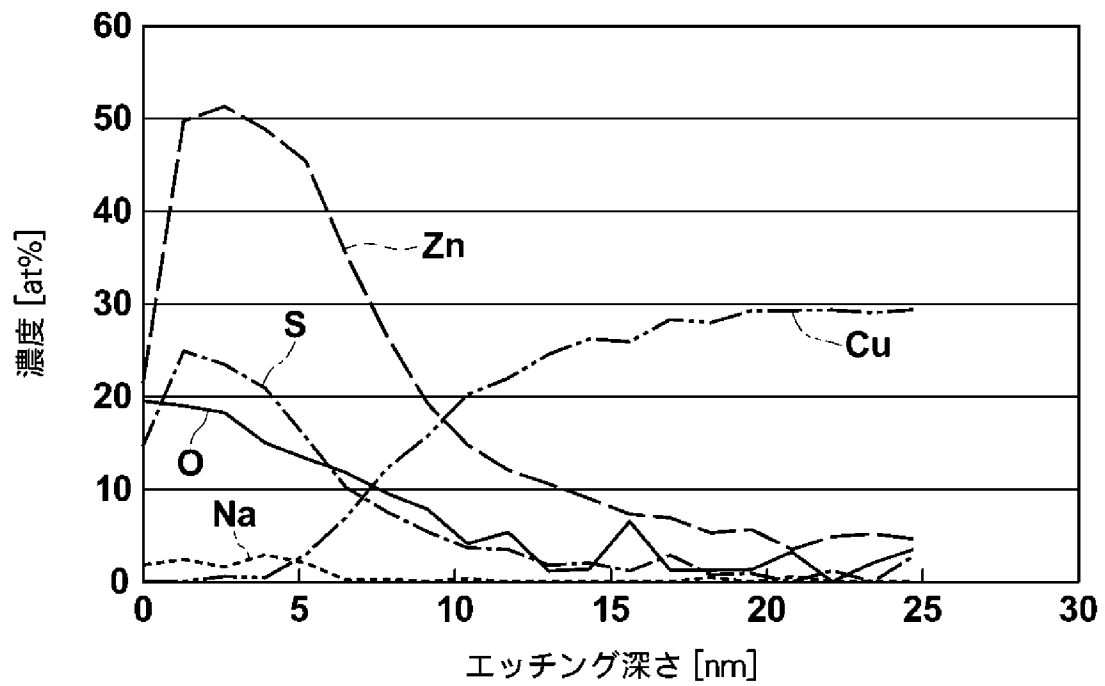
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0445(2012.01)i, H01L31/0749(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)

H01L31/042-056, H01L31/06-078

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-146595 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings (Family: none)	8, 9 1-7
X A	JP 2011-146594 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings (Family: none)	8, 9 1-7
A	JP 2012-124421 A (Fujifilm Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text; all drawings & WO 2012/077346 A1 & TW 201240119 A & CN 103262253 A	1-9

☒ 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
24 January, 2014 (24.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006717

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AHN et al, "Chemical bonding states and atomic distribution within Zn(S,O) film prepared on CIGS/Mo/glass substrates by chemical bath deposition", Current Applied Physics, 2012.05.16, Volume 12, p1465-1469.	1-9
A	Zhao Yang ZHONG, Eou Sik CHO, Sang Jik KWON, "Characterization of the ZnS thinfilm buffer layer for Cu(In, Ga)Se ₂ solar cells deposited by chemical bath deposition process with different solution concentrations", Materials Chemistry and Physics, 2012.08.15, Volume 135, Issue 2-3, p.287-292	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. H01L31/0445(2012.01)i, H01L31/0749(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. H01L31/042-056, H01L31/06-078

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

Science Direct

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 A	JP 2011-146595 A（株式会社豊田中央研究所） 2011.07.28, 全文、全図（ファミリーなし）	8, 9 1-7
X A	JP 2011-146594 A（株式会社豊田中央研究所） 2011.07.28, 全文、全図（ファミリーなし）	8, 9 1-7
A	JP 2012-124421 A（富士フイルム株式会社） 2012.06.28, 全文、全図 & WO 2012/077346 A1 & TW 201240119 A & CN 103262253 A	1-9

☒ 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

2 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

佐藤 俊彦

2 K

4 7 5 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	AHN et al, "Chemical bonding states and atomic distribution within Zn(S, O) film prepared on CIGS/Mo/glass substrates by chemical bath deposition", Current Applied Physics, 2012.05.16, Volume 12, p1465-1469.	1-9
A	Zhao Yang ZHONG, Eou Sik CHO, Sang Jik KWON, "Characterization of the ZnS thinfilm buffer layer for Cu(In, Ga)Se ₂ solar cells deposited by chemical bath deposition process with different solution concentrations", Materials Chemistry and Physics, 2012.08.15, Volume 135, Issue 2-3, p.287-292	1-9