

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4418370号

(P4418370)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 D 21/18 (2006.01) C 2 5 D 21/18 F
H 0 1 L 31/04 (2006.01) H 0 1 L 31/04 E

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-567354 (P2004-567354)	(73) 特許権者	500394214
(86) (22) 出願日	平成15年12月5日(2003.12.5)		エレクトリシテ ド フランス (ソシエ テ アノニム)
(65) 公表番号	特表2006-512483 (P2006-512483A)		ELECTRICITE DE FRAN CE (SOCIETE ANONYME)
(43) 公表日	平成18年4月13日(2006.4.13)		フランス国 エフー75008 パリ ア ヴェニュー ド ヴァグラム 22-30
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/003608		
(87) 国際公開番号	W02004/067809		
(87) 国際公開日	平成16年8月12日(2004.8.12)		
審査請求日	平成18年11月29日(2006.11.29)		
(31) 優先権主張番号	02/16712		
(32) 優先日	平成14年12月26日(2002.12.26)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄層状の化合物 I - I I I - V I ₂ の生産用電解浴の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学法によって薄膜状の I - I I I - V I ₂ 化合物 (V I はセレンを含む元素) を製造し、以下の段階:

a) 酸化状態 I V の活性セレンを含む電解浴および少なくとも 2 つの電極を設ける段階、ならびに

b) 該電極の一方への活性セレンの移動を実質的に促進し、それにより、I - I I I - V I ₂ の少なくとも 1 つの薄膜の形成を開始させるために、2 つの該電極の間に電位差をかける段階

を含むタイプの方法であって、

前記電解浴の寿命を増大するために、該浴中の活性形 (S e (I V)) のセレンを再生するために、酸化剤を浴に導入する段階 c) をさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

浴が段階 b) においてコロイド状のセレン (S e (0)) を含むとき、前記酸化剤がコロイド状のセレン (S e (0)) を活性形のセレン (S e (I V)) に再生するように設計されていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸化剤が過酸化水素 (H₂O₂) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

浴に加える過酸化水素の濃度が、浴中の初期セレン濃度の少なくとも5倍に実質的に相当することを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

段階c)において、浴中で過剰の活性セレンを生成させるために、段階a)におけるセレンの濃度の実質的に10分の1が、段階b)で少なくとも1つの薄膜を生成することによって消費され、段階c)で実質的に消費濃度の2倍のセレンを浴に加えることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

段階c)の後に、 $I-I I I-V I_2$ の少なくとも1つの新しい薄膜が形成されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項7】

$CuInSe_2$ 薄膜を製造するために、浴が段階a)において、浴中1単位の濃度の銅に対して、1. 7単位の濃度の活性セレンを含むことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

方法が、元素Iの酸化物および／または水酸化物ならびに元素I I Iの酸化物および／または水酸化物を導入することにより電解浴を再生する、段階c)の後の段階、を含むことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

CuO を含む元素Iの酸化物および／または $Cu(OH)_2$ を含む元素Iの水酸化物ならびに In_2O_3 を含む元素I I Iの酸化物および／または $In(OH)_3$ を含む元素I I Iの水酸化物を前記電解浴に導入することを特徴とする請求項8に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に太陽電池の設計用の薄膜状の $I-I I I-V I_2$ 型の半導体の生産に関する。

【背景技術】

【0002】

$CuIn_xGa_{(1-x)}Se_yS_{(2-y)}$ 型（ x は実質的に0と1との間であり、 y は実質的に0と2との間である）の $I-I I I-V I_2$ 化合物は、非常に有望であるとみなされ、次世代の薄膜太陽電池を構成する可能性がある。これらの化合物は、可視太陽光放射エネルギーが強く吸収されることを可能にする1.05～1.6 eVの直接バンドギャップを有する。

30

【0003】

記録的な光起電力変換効率は、小面積上での蒸着により薄膜を調製することによって達成された。しかしながら、蒸着は、不均一性と原料の利用度が低いという問題があるため、工業規模に適応させることは困難である。スパッタリングは、大表面積により適しているが、非常に高価な真空装置および前駆体ターゲットを必要とする。

【0004】

40

したがって、代替の低価格の大気圧技術が実際的に必要である。電気化学、特に電気分解による薄膜析出の技術は、非常に魅力的な代替であると思われる。この析出技術の利点は、非常に多く、特に次に挙げるものがある。

【0005】

- 電解浴中、常温および常圧での析出、
- 高い均一性で大面積を扱える可能性、
- 実施の容易さ、
- 低い取付および原料費（特殊な成形操作なし、高い材料利用度）、および
- 基板への析出の局所性のため、非常に多様な析出形状の可能性。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この分野における広範な研究にもかかわらず、直面する困難は、電着前駆物質の品質（組成および形態）の管理および数回の連続析出の後の電解浴の効率に関連する。

【0007】

析出条件が安定で、再現性があることを保証する電解により、 $I-I-I-VI_y$ （ここで、 y は2に近い）化合物の薄膜を製造する方法を提案することが本発明の目的である。

【0008】

さらなる目的は、大面積にわたり所望の形態および所望の組成を有する薄膜の多数回の連続析出を行うことができることである。

10

【0009】

本発明の他の目的は、電解浴の十分な寿命および電解中に消費される原料の有効な再生を保証する、 $I-I-I-VI_y$ 化合物の薄膜を製造する方法を提案することである。

【0010】

本発明の他の目的は、電解浴の組成を平衡から外れさせず、したがって、寿命を短縮せずに、電解中に消費される原料が再生されることを保証する、 $I-I-I-VI_y$ 化合物の薄膜を製造する方法を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

この目的のために、本発明の主題は、以下の段階、すなわち

a) 酸化状態 IV の活性セレンを含む電解浴および少なくとも2つの電極を設ける段階、および

b) 電極の一方への活性セレンの移動を実質的に促進し、それにより、 $I-I-I-VI_y$ の少なくとも1つの薄膜の形成を開始させるために、2つの電極の間に電位差をかける段階

を含むタイプの、電気化学法によって薄膜状の $I-I-I-VI_y$ 化合物（ y は2に近く、 VI はセレンを含む元素）を製造する方法である。

【0012】

本発明の状況において、本方法は、前記電解浴の寿命を増大するために、前記浴中の活性形のセレンを再生する段階c)をさらに含む。

30

【0013】

したがって、本発明の状況において、本方法は、元素 I （銅のような）および／または元素 III （インジウムまたはガリウムのような）に関して浴を再生する前に、活性セレンに関して浴を再生することによって開始する。これは、浴への活性セレンのわずかな再導入（好ましくは通常加えるセレンの量に対して約20%モル濃度過剰）によって段階b)の後に得られるのと実質的に同じ数、および同じ容積の薄膜を得ることが可能になることが認められたからである。

【0014】

有利なことに、段階c)の後に、 $I-I-I-VI_y$ の少なくとも1つの新しい薄膜が形成される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

したがって、第1の実施形態において、段階c)で、浴中で過剰な活性セレンを生成させるために、セレンを浴に加える。

【0016】

他の実施形態において、前記の第1の実施形態の変形形態として、または、それに加えて、段階c)で、活性形のセレンを再生するために、セレンのための酸化剤を浴に導入する。

【0017】

50

通常、電解浴は、析出の過程にわたって老化するとき、セレンコロイドを含む。このコロイド状セレンは、酸化状態が0であり、本発明の状況では、元素IおよびI I Iと結合することができない。

【0018】

有利なことに、浴が段階b)でコロイド状セレンを含む場合、前記酸化剤はコロイド状セレンを活性形セレンに再生することができる。

【0019】

したがって、「活性形セレン」という表現は、 $I-I I I-V I_y$ の薄膜を形成するために、電極においてイオン形 $S E^{2-}$ に還元され、自然に元素IおよびI I Iと結合することができて、元素IおよびI I Iと結合しない、酸化状態0、例えば、浴の溶液中のコロイドの形のセレンと区別することができる酸化状態がI Vのセレンを意味すると、理解できるであろう。

【0020】

特に有利な実施形態において、前記酸化剤は、好ましくは、浴中の最初のセレン濃度の少なくとも5倍に実質的に相当する程度の浴中濃度を有する過酸化水素である。

【0021】

したがって、浴への過酸化水素の添加により、非常に低い費用で電解浴を再生することが可能である。さらに、簡単な脱気操作によって浴の最初の成分を回復させることができるので、この再生は浴を汚染することなく行われる。

【0022】

電解浴を、再生添加物により、その汚染を制限することにより再生するという、この点に関しては、元素IおよびI I Iの酸化物および／または水酸化物を導入することによって電解浴を再生する段階c)の後の段階、を設けることが有利である。

【0023】

本発明の他の利点および特徴は、非限定的実施例として示した実施形態の下の詳細な説明を読むことにより、また、添付する図面を検討することにより、明らかになるだろう。

【0024】

図1を参照すると、二セレン化銅インジウム膜C Oは、モリブデンM oを被覆したガラス基板S上への適切な組成および適切な形態の薄い前駆物質膜の電着により室内圧力および室温で得られる。「前駆物質膜」という用語は、 $C u I n S e_2$ に近い総組成の、電気分解による析出後に、いかなる後続の処理なしに、直接得られる薄い層を意味すると理解される。

【0025】

電着は、溶液中のインジウム塩、銅塩および酸化セレンを含む、ブレードMで攪拌されている酸浴B(図2)を用いて行う。これらの前駆元素の濃度は $10^{-4} \sim 10^{-2} M$ である。溶液のpHを1~4に設定する。

【0026】

電着により薄膜が形成するモリブデン電極C a(陰極である)および硫酸第一水銀参照電極R E Fを含む、3つの電極A n、C aおよびR E Fを浴B中に浸す。

【0027】

モリブデン電極に加える電位差は、参照電極R E Fに対して $-0.8 \sim -1.2 V$ の間である。

【0028】

1~4ミクロンの厚さを有する層が $0.5 \sim 10 mA/cm^2$ の電流密度で得られる。

【0029】

規定の組成、攪拌および電位差条件下で、組成が化学量論的組成、すなわちC u(25%)、I n(25+ε%)およびS e(50%)に近い同質の形態の高密度の付着膜を得ることが可能である。組成は、下の表Iに示すようにインジウムがわずかに多い。 $10 \times 10 cm^2$ の面積上に膜を析出させることが可能である。

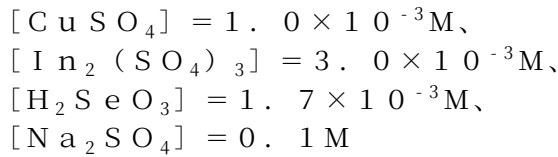
【0030】

本発明の典型的な実施形態を以下に示す。

【0031】

最初の配合が以下のとおりであった浴から典型的な析出物が得られた。

【0032】



ここで、表記法「M」は、pHが2.2における「1リットル当たりのモル数」の単位に相当する。 10

【0033】

前駆物質は、電極REFに対して−1Vの設定電位での陰極反応により析出した。電流密度は−1mA/cm²であった。

【0034】

各電解後に、浴の溶液と相互作用するイオンの数を計数する検出セル（示さず）によって示されるクーロン数に基づいて元素Cu、InおよびSeを浴に再装入する。この再装入により、連続電着操作中に元素の濃度が一定に維持される。pHも水酸化ナトリウム（1Mのような濃度のNaOHなど）を加えることにより再調整することができるが、後にわかるように、この処置は系統的には必要でない。 20

【0035】

これらの条件下で、1リットルの溶液中で500±100クーロンの表示の後に（2μmの厚さを有する25cm²の面積の4～5枚の薄膜の電着に相当する）、CuInSe₂膜の部分的または完全な剥離(debonding)が規則正しく(systematically)起こることが通常認められた。

【0036】

本発明によれば、この剥離(debonding)は、元素CuおよびInを再生する前でさえも、セレンにより浴を再生することによって消失した。

【0037】

ここで、通常Se(IV)で表す酸化状態IVの活性セレンと、一般的に電解浴中にコロイドの形で観察され、通常Se(0)で表す酸化状態0の不活性化セレンと、の間の区別がなされなければならない。 30

【0038】

それが電極Caにおいてイオン形Se²⁻に還元され、この形で元素CuおよびInと結合してCuInSe₂の薄膜を形成することができる唯一の活性セレンSe(IV)であることを指摘しなければならない。

【0039】

電解中2つの競争反応が存在すること、すなわち、浴に導入されたセレンが電極において

—上記のように薄膜の形成に有利であるSe²⁻に変換されるか、 40

—あるいはまた、特にコロイドが基板（または、ここではモリブデン層MO）と形成されるCu-In-Se薄膜との間の界面における問題を生じさせるので、薄膜の形成に有利でないコロイド状のSe(0)に変換されるか、
のいずれかに変換され得ることもまた指摘すべきである。

【0040】

再生を浴中の過剰のSe(IV)を用いて行うことが有利である。この目的のために、浴の老化を遅くするために電解浴中に酸化セレンを加え、溶解する。実際問題として、薄膜が形成され、115クーロンが溶液に通るために、1.7×10⁻³Mの初期セレン濃度を再び有するために理論的には1.8×10⁻⁴Mの[H₂SeO₃]を溶液に加えることが必要である。第5番目の電着(deposition)時にこの量の2倍の添加（すなわち、3.6 50

$\times 10^{-4}\text{M}$ の添加、したがって $1.8 \times 10^{-4}\text{M}$ の $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$ の過剰)により、付着膜を再び得ることが可能になる。これらの薄膜は所望の形態と所望の組成を有する(表I)。したがって、 $3.6 \times 10^{-4}\text{M}$ の過剰再生(over-regeneration)により、さらなる剥離問題(debonding problems)が観察される前に、4~5サイクルの十分な付着性を有する膜を得ることが可能になる。各剥離サイクル(debonding cycle)の後に、この操作を再開(renewal)することにより、付着性の膜を得ることが可能である。

【0041】

この操作の変形形態として、またはそれに加えて、Se(IV)形のセレンを得るために、Se(0)形のセレンを再酸化(reoxidizing)するための酸化剤が用いられる。この目的のために、過酸化水素 H_2O_2 を用いること、溶液中大過剰の H_2O_2 (10^{-2}M 程度の濃度、好ましくは $4 \times 10^{-2}\text{M}$ に近い濃度)を用いることが好ましい。膜は、再び剥離する(debonded)前に、薄膜析出の4~5回の連続操作で再び付着するようになる。この操作を再開(renewal)することにより、付着性の膜を再び得ることも可能である。有利なことに、過酸化水素の添加により、さらに比較的より滑らかな形態の薄膜を得ることが可能になることが認められた。

【0042】

したがって、Se(IV)過剰再生(over-regeneration)と溶液への H_2O_2 の添加によって得られる効果の間に大きい類似性があることが見い出された。過酸化水素以外の他の種類の酸化剤、特にオゾン O_3 を浴の寿命を増大させるために用いることができる。

【0043】

膜の組成(表1)および形態は、過酸化水素を浴に加えた場合とセレン(IV)を再生した場合とで実質的に同じである。

【0044】

表1: 過剰セレンSe(IV)の過剰再生(over-regeneration)および過酸化水素の添加の関数としての、電着 CuInSe_2 薄膜の組成の比較分析。

【0045】

【表1】

	Cu (%)	In (%)	Se (%)
最初の電着物 (First deposit)	21.4	27.5	51
H_2O_2 の添加	22.9	25	52
Se(IV)の過剰再生 (Excess regeneration)	21.4	28.8	49.7

【0046】

過酸化水素の添加またはSe(IV)過剰再生(excess regeneration)により、1つの浴で析出させることができる膜の数を著しく増加させることが可能である。浴のそのようなリサイクルにより、導入する元素、およびより詳細にはインジウムが電解により完全に消費されることが可能になる。これは、特に有利なことに、特に、蒸着法(evaporation)またはスパッタリング法と比較して、前駆物質生産費を削減することを可能にする。

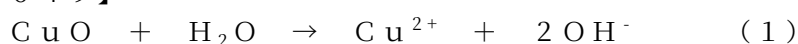
【0047】

本発明の範囲内の浴の再生の有利な態様によれば、 CuInSe_2 電解浴を銅および/またはインジウムに関して再生するためには、銅および/またはインジウム酸化物または水酸化物も加えられることを指摘すべきである。

【0048】

例えば、酸化銅 CuO および酸化インジウム In_2O_3 を浴に加えることにより、以下の反応(1)および(2)が起こる。

【0049】



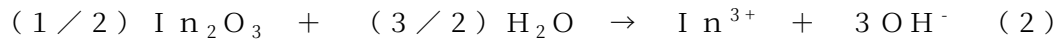
10

20

30

40

50

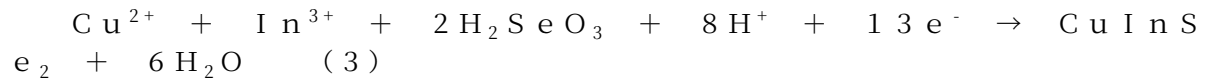


これに対して、化合物 CuSO_4 および $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ を加えたならば、浴は SO_4^{2-} 硫酸イオンにより汚染されるであろう。

【0050】

さらに、陰極(cathode)において CuInSe_2 を生成する反応は、次のように表される。

【0051】



ここで、 e^- は電子に相当し、一方、陽極(anode)では、電荷平衡を維持するために、以下の反応が起こる。

【0052】



Cu および In の酸化物の添加によって得られる他の利点によれば、式(3)と式(4)の間の過剰な5つの H^+ イオンの差は、反応(1)および(2)によって導入される5つの OH^- イオンによって補償される。したがって、 Cu および In の酸化物の添加により、溶液のpHが安定化し、上記のように水酸化ナトリウムの添加を無しで済ませることがさらに可能になることが理解されよう。

本発明による方法を実施することによって得られる薄膜の概略図を示す。

【0053】

水酸化物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および $\text{In}(\text{OH})_3$ の添加が同様の効果をもたらし、反応(1)および(2)は単に以下になることがさらに指摘される。

【0054】



したがって、 Cu-In-Se_y (y は2に近い) のような電着 I-III-VI_y 化合物用の浴の寿命および安定性は、膜の品質に影響を及ぼさない物質(agent)の添加によって保証される。電着前駆物質膜は、 I-III-VI_2 化学量論に近い組成の元素を含む。組成および形態は、電解中に制御される。これらの物質(agents) (過剰の Se(IV) または H_2O_2) は、 Cu-In-Ga-Al-Se-S のような I-III-VI 系の電着用のあらゆる種類の電解浴に容易に用いることができるだろう。

【0055】

得られる変換効率(9%、表面反射防止膜を含まず)は、本発明による方法によって得られる析出物の品質の証拠となるものである。

【0056】

もちろん、本発明は、例として上述した実施形態に限定されるものでなく、むしろそれを他の代替の実施形態に拡張する。

【0057】

したがって、最初に CuSO_4 および $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ の形で溶液中に導入する元素 I および III は、浴の汚染を限定するためには、むしろ銅およびインジウム酸化物または水酸化物の形で導入することが有利であることは理解できるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明による方法を実施することによって得られる薄膜の概略図を示す。

【図2】本発明による方法を実施するための電解浴の概略図を示す。

【符号の説明】

【0059】

C O 二セレン化銅インジウム膜
S ガラス基板
M ブレード

10

20

30

40

50

B 酸浴
R E F 硫酸第一水銀参照電極
C a モリブデン電極（陰極）
A n 陽極

【図 1】

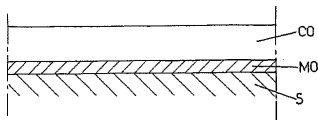


FIG.1.

【図 2】

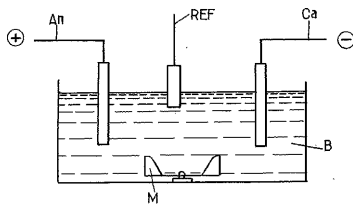


FIG.2.

フロントページの続き

(73)特許権者 502155356

サントル ナショナル デ ラ ルシェルシュ シアンティフィク (セ. エヌ. エール. エス
.)

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(C. N. R. S.)

フランス国 エフー75794 パリ セデクス 16 ル ミケランジュ 3

(74)代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(74)代理人 100120628

弁理士 岩田 慎一

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 トニエ、 ステファン

フランス国 エフー75012 パリ ル クロザティエ 2

(72)発明者 ギマル、 デニ

フランス国 エフー75013 パリ ル ボビーヨ 80ア

(72)発明者 ランコ、 ダニエル

フランス国 エフー92160 アントニ ル デ スルス 46

(72)発明者 ギュモール、 ジャンーフランソワ

フランス国 エフー75013 パリ ル ボビーヨ 80ア

(72)発明者 グラン、 ピエールーフィリップ

フランス国 エフー94220 シェラントン ル ポン ル ノカール 9

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平08-316515 (JP, A)

特開平09-031683 (JP, A)

特開平09-036408 (JP, A)

Physica B, Elsevier, 1999年, Vol.266, pp.192-197

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 13/00 ~ 21/22

C25D 5/00 ~ 7/12

H01L 31/04