

(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
2008年10月9日 (09.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/120306 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 31/04 (2006.01)

〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/056623

(74) 代理人: 畑川 敏夫 (KASUKAWA, Toshio); 〒1500002 東京都渋谷区渋谷1-17-8 松岡渋谷ビル3階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2007年3月28日 (28.03.2007)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和シェル石油株式会社 (Showa Shell Sekiyu K.K.) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 櫛屋 勝巳 (KUSHIYA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 陽介 (FUJIWARA, Yousuke) [JP/JP];

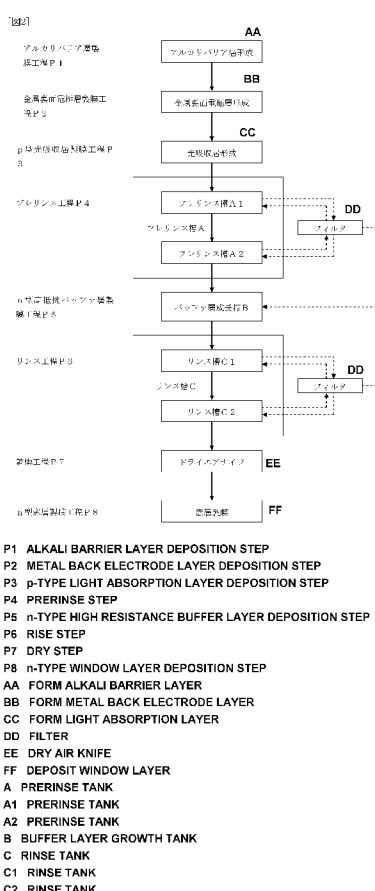
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CIS BASED THIN FILM SOLAR CELL DEVICE

(54) 発明の名称: CIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] To restrain such a situation as a buffer layer can not cover a low resistance semi-metallic phase on the surface of a light absorption layer by removing matters adhering to the surface of a CIS based light absorption layer and the buffer layer, and to enhance the characteristics of a CIS based thin film solar cell device, i.e. the curve factor and the conversion efficiency, by sustaining transparency and high resistance at a part covered with the buffer layer. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A prerinse step P4 is provided before a buffer layer film deposition step P5, and coating performance of the buffer layer is enhanced while sustaining transparency by removing matters adhering to the surface of a CIS based light absorption layer 3D thereby removing the disturbance factor in production reaction of the buffer layer. A rinse step P6 is provided after the step P5 and high resistivity is sustained by removing colloidal solid matters remaining on the surface of the buffer layer using rinse liquid. Rinse liquid from a second rinse tank in the P6 step is reused. A water cut/dry step P7 is provided after the step P6, and an n-type window layer (transparent conductive film) is deposited after drying.

(57) 要約: 【課題】CIS系光吸収層及びバッファ層の表面に付着する付着物を除去することにより、バッファ層が光吸収層表面の低抵抗半金属相を被覆できないことを抑止すると共に、バッファ層被覆部での透明性及び高抵抗を保持し、CIS系薄膜太陽電池デバイスの太陽電池特性である曲線因子及び変換効率を向上させる。【解決手段】バッファ層製膜工程P5の前にプレリンス工程P4を設け、CIS系光吸収層3Dの表面に付着する付着物を除去してバッファ層の生成反応の外乱因子を除去することでバッファ層の被覆性の向上と透明性を保持すると共に、併せて上記工程P5後にrinse工程P6を設け、rinse液によりバッファ層表面に残存するコロイド状固形物を洗浄除去することで、高抵抗性を保持する。このP6工程の第2rinse槽からのrinse液を再使用する。上記工程P6後に、水切り・乾燥工程P7を設け、乾燥した後、n型窓層(透明導電膜)を製膜する。



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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

明細書

CIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、CIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] CIS系薄膜太陽電池デバイスのバッファ層及びその製膜方法については、本出願人が提案した特許文献1、特許文献2及び3が知られている。例えば、特許文献1には、CIS系薄膜太陽電池デバイスのバッファ層は、亜鉛混晶化合物半導体薄膜から形成され、上記亜鉛混晶化合物半導体薄膜中の水酸化物の一部が酸化物に改質されたものであることが開示され、上記亜鉛混晶化合物半導体薄膜の製膜方法は、亜鉛塩及びイオウ含有塩を適当な錯形成剤と混合して亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させた溶液中に亜鉛アンモニア錯塩を形成させ、光吸収層として供される第1の多元化合物半導体薄膜を上記溶液中で接触させて、当該溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物半導体薄膜を上記第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させた後、上記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして、亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部を酸化物に改質することにより、高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製する方法が開示されている。

[0003] また、特許文献2には、光吸収層として供される第1の多元化合物半導体薄膜上にバッファ層（界面層）として供される亜鉛混晶化合物半導体薄膜を強アルカリ性の混合溶液から化学的に成長させるもので、上記強アルカリ性の混合溶液は、亜鉛塩をアンモニア水又は水酸化アンモニウム水に溶解した溶液とイオウ含有塩を純水に溶解した水溶液とを混合した溶液で、上記混合溶液の透明度が100%乃至50%の範囲内で上記亜鉛混晶化合物半導体薄膜を製膜することが開示されている。

[0004] また、特許文献3には、光吸収層として供される第1の多元化合物半導体薄膜上に上記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させた後、該イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、1乃至100Torrの真空中で、100乃至2

50°C未満の温度で10乃至120分間アニールすることにより、上記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜中の水酸化亜鉛を酸化亜鉛に転化して透明で高抵抗を有するバッファ層(界面層)を形成することが開示されている。

[0005] 特許文献1:特許第3249342号公報(特開平8-330614号公報)

特許文献2:特許第3311286号公報(特開平11-145493号公報)

特許文献3:特開2002-343987号公報

[0006] このようなバッファ層又はバッファ層の製膜方法により製造されたCIS系薄膜太陽電池デバイスにおいては、通常、CIS系光吸収層の製膜工程において、当該CIS系光吸収層の表面に硫黄やセレン等の単体あるいはこれらの化合物等の付着物が付着する。また、バッファ層製膜時にもバッファ層の表面にコロイド状固形物が付着する。この点、上記CIS系光吸収層とバッファ層との接合において、上記付着物を取り除くと共に、バッファ層表面の付着物を取り除くことができれば、バッファ層被覆部での高抵抗を保持し、CIS系薄膜太陽電池デバイスの変換効率を向上することができると考えられるが、そのような技術は未だ開示されていなかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明は、CIS系光吸収層及びバッファ層の表面に付着する付着物を除去することにより、バッファ層が光吸収層表面の低抵抗半金属相を被覆できないことを抑止すると共に、バッファ層被覆部での透明性及び高抵抗を保持して、CIS系薄膜太陽電池デバイスの太陽電池特性であるFF(曲線因子)及び E_{ff} (変換効率)を向上させることを目的とする。

[0008] また、本発明は更に、付着物を除去する洗浄工程において使用する洗浄液を再利用することで、デバイスの製造コストを低減することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] そこで、上記目的を達成するため、本発明の一の観点に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法は、基板上に、金属裏面電極層、p型の導電形を有するCIS系光吸収層(第1の多元化合物半導体薄膜)、n型バッファ層、上記CIS系光吸収層と反対の導電形を有し導電性を有するn型窓層(透明導電膜)が順次積層されたサブ

ストレート構造のpnヘテロ接合からなるCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法であって、上記バッファ層の製膜工程前に、上記CIS系光吸収層の表面に付着する付着物を、プレリンス液により洗浄して除去する第一のプレリンス工程を有することを特徴とする。

- [0010] また、プレリンス液はバッファ層成長槽の温度と略同一の温度に加熱されているものとしてもよい。
- [0011] また、プレリンス液として、純水、アンモニア水、又は低級アミン溶液のいずれかを使用するものとしてもよい。
- [0012] また、上記プレリンス工程において、プレリンス液中でエアまたは窒素ガスを泡立てるものとしてもよい。
- [0013] また、上記基板表面をプレリンス液により灌ぐ第二のプレリンス工程と、を有するものとしてもよい。
- [0014] また、フィルタにより、上記第一又は第二のプレリンス工程において使用した使用済みプレリンス液から上記付着物を除去した後にプレリンス液として再使用する工程を有するものとしてもよい。
- [0015] また、上記第一又は第二のプレリンス工程において使用され、廃液とした排出されるプレリンス液をフィルタにより濾過する工程と、上記濾過されたプレリンス液をバッファ層を成長させるための薬液調合用純水として使用するものとしてもよい。
- [0016] また、本発明の別の観点に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法は、基板上に、金属裏面電極層、p型の導電形を有するCIS系光吸収層(第1の多元化合物半導体薄膜)、n型バッファ層、上記CIS系光吸収層と反対の導電形を有し導電性を有するn型窓層(透明導電膜)が順次積層されたサブストレート構造のpnヘテロ接合からなるCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法であって、上記バッファ層製膜工程後に、バッファ層製膜時にバッファ層表面に生成し付着するコロイド状固形物をリソス液により洗浄除去する第一のリソス工程、を有することを特徴とする。
- [0017] また、上記リソス液は純水であるものとしてもよい。
- [0018] また、上記第一又は第二のリソス工程において、リソス液中でエアまたは窒素ガスを泡立てるものとしてもよい。

- [0019] また、上記基板表面をリンス液により灌ぐ第二のリンス工程、を有するものとしてもよい。
- [0020] また、フィルタにより、上記第一又は第二のリンス工程において使用した使用済みリンス液から上記コロイド状固体物を除去した後にリンス液として再使用する工程、を有するものとしてもよい。
- [0021] また、上記第一又は第二のリンス工程において使用され、廃液とした排出されるリンス液をフィルタにより濾過する工程と、上記濾過されたリンス液をバッファ層を成長させるための薬液調合用純水として使用するものとしてもよい。
- [0022] また、上記第一又は第二のリンス工程後に、水切り・乾燥を行なう工程、を有するものとしてもよい。
- [0023] また、上記CIS系薄膜太陽電池デバイスは、基板と金属裏面電極層との間にアルカリバリア層が形成されているものとしてもよい。
- [0024] また、上記p型CIS系光吸収層は、多元化合物半導体薄膜、特に、I-III-VI₂族カルコパライト半導体、例えば、2セレン化銅インジウム(CuInSe₂)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CuInGaSe₂)、2セレン化銅ガリウム(CuGaSe₂)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(Cu(InGa)(SSe)₂)、2イオウ化銅インジウム(CuInS₂)、2イオウ化銅ガリウム(CuGaS₂)、2イオウ化銅インジウム・ガリウム(CuInGaS₂)、薄膜の2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(Cu(InGa)(SSe)₂)を表面層として有する2セレン化銅インジウム・ガリウム(CuInGaSe₂)のようなp型半導体からなるものとしてもよい。
- [0025] また、上記バッファ層は亜鉛混晶化合物半導体薄膜で、ZnO、ZnS、Zn(OH)₂のいずれか1つ又はこれらの組合せからなるものとしてもよい。
- [0026] また、上記バッファ層の製膜工程において、純水中に、アンモニア水、亜鉛源(たとえば、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩)、硫黄源(チオ尿素などの硫黄含有塩)を溶解して所定の高抵抗バッファ層成長溶液を調合する溶液成長法により、バッファ層成長槽を70～90°C(望ましくは80°C)の溶液温度に保持して、バッファ層を製膜するものとしてもよい。

発明の効果

- [0027] 本発明によれば、CIS系光吸収層の表面に付着する付着物を除去することにより、

バッファ層が光吸収層表面の低抵抗半金属相を被覆できないことを抑止し、バッファ層被覆部の透明性及び高抵抗を保持することができる結果、CIS系薄膜太陽電池デバイスの太陽電池特性であるFF(曲線因子)及び E_{ff} (変換効率)を向上させることができる。

また、併せて、バッファ層表面に付着するコロイド状固形物を除去することにより、バッファ層被覆部での透明性及び高抵抗がさらに効果的に保持される。

- [0028] また、本発明によれば、付着物を除去する洗浄工程において使用する洗浄液を再利用することで、デバイスの製造コストを低減することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0029] 本発明の実施の形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法により製造されるCIS系薄膜太陽電池デバイス3は、図1の基本構造に示すように、青板ガラス等からなる基板3A、その上に、アルカリバリア層3B(形成しなくてもよい。)、金属裏面電極層(一般的には、Mo)3C、p型CIS系光吸収層3D、透明で且つ高抵抗の極薄膜からなるn型高抵抗バッファ層3E、p型CIS系光吸収層3Dと反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有するn型窓層(透明導電膜)3Fの順に、高品質薄膜層が順次積層されたサブストレート構造のpnヘテロ接合デバイスである。

- [0030] なお、p型CIS系光吸収層3Dは、多元化合物半導体薄膜、特に、I-III-VI₂族カルコパライライト半導体、例えば、2セレン化銅インジウム(CuInSe₂)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CuInGaSe₂)、2セレン化銅ガリウム(CuGaSe₂)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(Cu(InGa)(SSe)₂)、2イオウ化銅インジウム(CuInS₂)、2イオウ化銅ガリウム(CuGaS₂)、2イオウ化銅インジウム・ガリウム(CuInGaS₂)、薄膜の2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(Cu(InGa)(SSe)₂)を表面層として有する2セレン化銅インジウム・ガリウム(CuInGaSe₂)のようなp型半導体からなる。

- [0031] また、n型高抵抗バッファ層3Eは、亜鉛混晶化合物半導体薄膜であり、ZnO、ZnS、Zn(OH)₂の何れか1つ又はこれらの組合せからなる。

- [0032] 以下に本発明の実施形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法について説明する。

本実施形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法を用いたCIS系薄膜

太陽電池デバイスの一連の製造工程は、図2に示すように、アルカリバリア層3Bの製膜工程P1、金属裏面電極層3Cの製膜工程P2、p型CIS系光吸収層3Dの製膜工程P3、p型光吸収層3D表面に付着する付着物を洗浄除去するプレリンス工程P4、n型高抵抗バッファ層3Eの製膜を行なうバッファ層製膜工程P5、n型高抵抗バッファ層3E表面のコロイド状固形物を洗浄除去する rins 工程P6、rins 工程P6後のデバイスの水きり・乾燥を行なう乾燥工程P7、n型窓層3Fの製膜工程P8からなる。

[0033] プレリンス工程P4は、プレリンス槽A内において、p型CIS系光吸収層3D表面の付着物を洗浄除去する。

プレリンス工程P4は、p型光吸収層3Dの製膜工程においてp型光吸収層3Dの表面に付着した付着物を、第一のプレリンス槽A1内においてプレリンス液により洗浄する工程と、当該洗浄に使用したプレリンス液をフィルタにかけて濾過することにより液中の上記付着物を除去した後、これを循環させて第2のプレリンス槽A2内に導水し、当該プレリンス槽A2内で光吸収層が製膜された基板の表面を灌ぐ工程とからなる。なお、プレリンス液ないしプレリンス槽A1、A2は、バッファ層成長槽と温度差がないように、バッファ層成長槽の温度と略同一の60～85℃程度に加熱して使用する。

この付着物は、p型CIS系光吸収層3Dの製膜時に付着したもので、イオウ又はセレンの単体、化合物あるいは混合物からなる。

プレリンス液は、純水が好ましいが、アンモニア水又は低級アミン溶液を使用することもできる。

なお、プレリンス液による洗浄においては、プレリンス液中でエア又は窒素ガスを泡立てることで、洗浄効果を高めることができる。

また、プレリンス工程P4において使用され、プレリンス槽A1、A2から排出されるプレリンス液は、フィルタにかけて濾過することにより液中の上記付着物を除去した後、これを循環させてプレリンス槽A1、A2内に導水させて再利用することもできる。

[0034] プレリンス工程P4後のバッファ層3Eの製膜工程P5においては、順水中に、アンモニア水、亜鉛源(例えば、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩)、硫黄源(チオ尿素などの硫黄含有塩)を溶解して所定の高抵抗バッファ層成長溶液を調合する溶液成長法により、バッファ層成長槽Bを70～90℃程度(望ましくは80℃)の溶液温度に保持

して、n型高抵抗バッファ層3Eを製膜する。

この際、プレリンス槽Aとバッファ層成長槽Bとの間に温度差がないので、バッファ層成長槽Bの温度が安定し、温度制御が容易になる。

- [0035] バッファ層製膜工程P5後、リンス工程P6により、n型高抵抗バッファ層3Eの表面を洗浄する。

リンス工程P6は、バッファ層製膜工程P5においてn型高抵抗バッファ層3Eの表面に付着したコロイド状固形物を、第1のリンス槽C1内でリンス液により洗浄する工程と、当該洗浄に使用したリンス液をフィルタにかけて濾過することにより液中の上記コロイド状固形物を除去した後、これを循環させて第2のリンス槽C2内に導水し、当該リンス槽C2内でバッファ層3Eが製膜された基板の表面を灌ぐ工程とからなる。

リンス液としては、純水を用いるのが好適である。

なお、リンス液による洗浄においては、リンス液中でエア又は窒素ガスを泡立てることで、洗浄効果を高めることができる。

また、リンス工程P6において使用され、リンス槽C1、C2から排出されるリンス液は、フィルタにかけて濾過することにより液中の上記コロイド状固形物を除去した後、これを循環させてリンス槽C1、C2内に導水させて再利用することもできる。

- [0036] リンス工程P6後、乾燥工程P7によりバッファ層3E表面の水きり・乾燥を行なう。

乾燥工程P7における水切り・乾燥は、例えば、ドライエアナイフ等により行なうことができる。

乾燥工程P7により乾燥した後、n型窓層製膜工程P8において、スパッタリング法、MOCVD法などによりn型窓層3Fを製膜することになるが、製膜時に所定温度に設定したホットプレート上に基板3Aを載せて加熱状態で製膜することで、加熱・乾燥工程を別途設ける必要がない。

- [0037] プレリンス槽A、リンス槽Cから廃液として排出されるプレリンス液及びリンス液は、フィルタにより濾過し、バッファ層成長槽Bの薬液調合用純水として再使用することにより、廃液処理時の廃液発生量を大幅に削減でき、製造コストの低減に寄与する。

- [0038] なお、各槽間の移動、即ち、プレリンス槽Aからバッファ層成長槽Bへの移動、バッファ層成長槽Bからリンス槽Cへの移動、特に、加熱溶液を使用するバッファ層成長

槽Bから常温のリソス槽Cへ移動する場合には、製膜した基板3Aを蓋付きホルダーに入れて移動させるため、基板3Aのプレリソス工程P4及びリソス工程P6前の乾燥が抑止でき、基板3A表面に白い縞模様が発生するのを防止でき、外観不良の発生削減に大きく寄与する。

- [0039] 本実施形態に係る製造方法(プレリソス工程P4、バッファ製膜工程P5、リソス工程P6、乾燥工程P7)により、p型CIS系光吸収層3Dの表面に付着する付着物によりn型高抵抗バッファ層3Eがp型CIS系光吸収層3D表面の低抵抗半金属相を被覆できないことを抑止し、透明性及び高抵抗を保持したn型高抵抗バッファ層3E被覆部を有するCIS系薄膜太陽電池デバイス3のFF(曲線因子)1と、従来のバッファ層が光吸収層表面の低抵抗半金属相を被覆できていないために短絡傾向のあるバッファ層被覆部を有するCIS系薄膜太陽電池デバイス3'のFF2の比較を図3に示す。
- [0040] 本実施形態により製造されたCIS系薄膜太陽電池デバイス3のFF1は、従来のCIS系薄膜太陽電池デバイス3'のFF2と比べて、FFの判断基準値を0.6とした場合、バッファ層成長槽Bで同一溶液を繰り返し使用した時に、繰り返し数が8回以内であれば、FFが向上することが判明した。そして、一般に、 E_{ff} (変換効率)(%)とFFとの間には、温度25°C、日射強度1000W/m²、エアマス1.5の標準状態(STC、Standard test condition)においては下記式(1)のような関係がある。

[0041]

$$E_{ff} [\%] = V_{oc} [V] \times I_{sc} [A] \times FF / (\text{受光面積} [m^2] \times 1000 [W/m^2]) \cdots (1)$$

[0042] なお、 V_{oc} は開放電圧[V](集積型の場合は、1セル当たりの開放電圧)、 I_{sc} は短絡電流[A]である。

したがって、図3のFFの測定結果から、本実施形態により製造されたCIS系薄膜太陽電池デバイス3は、従来のCIS系薄膜太陽電池デバイス3'よりもFFが向上することが判明し、上記式(1)から $E_{ff} [\%]$ はFFに正比例するので、 $E_{ff} [\%]$ も向上する。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]本発明の実施の形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法により製造されるCIS系薄膜太陽電池デバイスの構成を示した概略図である。

[図2]本実施形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法を用いた製造工程の一連の流れを示す概略図である。

[図3]本実施形態に係るCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法により製造されたCIS系薄膜太陽電池デバイス3のFF1と、従来の製造方法により製造されたCIS系薄膜太陽電池デバイス3'のFF2を比較した図である。

符号の説明

[0044] 3 CIS系薄膜太陽電池デバイス

3A 基板

3B アルカリバリア層

3C 金属裏面電極層

3D p型CIS系光吸収層

3E n型高抵抗バッファ層

3F n型窓層(透明導電膜)

P1 アルカリバリア層製膜工程

P2 金属裏面電極層製膜工程

P3 p型光吸収層製膜工程

P4 プレレンス工程

P5 バッファ層製膜工程

P6 リンス工程

P7 乾燥工程

P8 n型窓層製膜工程

A1 第1プレレンス槽

A2 第2プレレンス槽

B バッファ層成長槽

C リンス槽

C1 第1リンス槽

C2 第2リンス槽

請求の範囲

- [1] 基板上に、金属裏面電極層、p型の導電形を有するCIS系光吸収層(第1の多元化合物半導体薄膜)、n型バッファ層、上記CIS系光吸収層と反対の導電形を有し導電性を有するn型窓層(透明導電膜)が順次積層されたサブストレート構造のpnヘテロ接合からなるCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法であって、
上記バッファ層の製膜工程前に、上記CIS系光吸収層の表面に付着する付着物を、プレリンス液により洗浄して除去する第一のプレリンス工程を有する、
ことを特徴とするCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [2] プレリンス液はバッファ層成長槽の温度と略同一の温度に加熱されている、
請求項1記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [3] プレリンス液として、純水、アンモニア水、又は低級アミン溶液のいずれかを使用する、
請求項1又は2記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [4] 上記プレリンス工程において、プレリンス液中でエアまたは窒素ガスを泡立てる、
請求項1乃至3いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [5] 上記基板表面をプレリンス液により灌ぐ第二のプレリンス工程と、を有する、
請求項1乃至4いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [6] フィルタにより、上記第一又は第二のプレリンス工程において使用した使用済みプレリンス液から上記付着物を除去した後にプレリンス液として再使用する工程を有する、
請求項5記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [7] 上記第一又は第二のプレリンス工程において使用され、廃液とした排出されるプレリンス液をフィルタにより濾過する工程と、
上記濾過されたプレリンス液をバッファ層を成長させるための薬液調合用純水として使用する、
請求項1乃至6いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。
- [8] 基板上に、金属裏面電極層、p型の導電形を有するCIS系光吸収層(第1の多元化合物半導体薄膜)、n型バッファ層、上記CIS系光吸収層と反対の導電形を有し導

電性を有するn型窓層(透明導電膜)が順次積層されたサブストレート構造のpnヘテロ接合からなるCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法であって、

上記バッファ層製膜工程後に、バッファ層製膜時にバッファ層表面に生成し付着するコロイド状固形物をリンス液により洗浄除去する第一のリンス工程、を有する、ことを特徴とするCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。

[9] 上記リンス液は純水である、

請求項8記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。

[10] 上記第一又は第二のリンス工程において、リンス液中でエアまたは窒素ガスを泡立てる、

請求項8又は9記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法。

[11] 上記基板表面をリンス液により灌ぐ第二のリンス工程、を有する、

請求項8乃至10いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

◦

[12] フィルタにより、上記第一又は第二のリンス工程において使用した使用済みリンス液から上記コロイド状固形物を除去した後にリンス液として再使用する工程、を有する、

請求項8乃至11いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

◦

[13] 上記第一又は第二のリンス工程において使用され、廃液とした排出されるリンス液をフィルタにより濾過する工程と、

上記濾過されたリンス液をバッファ層を成長させるための薬液調合用純水として使用する、

請求項8乃至12いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

◦

[14] 上記第一又は第二のリンス工程後に、水切り・乾燥を行なう工程、を有する、

請求項8乃至13いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

◦

[15] 上記CIS系薄膜太陽電池デバイスは、基板と金属裏面電極層との間にアルカリバリ

ア層が形成されている、

請求項1乃至14いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

。

- [16] 上記p型CIS系光吸収層は、2セレン化銅インジウム($CuInSe_2$)、2セレン化銅インジウム・ガリウム($CuInGaSe_2$)、2セレン化銅ガリウム($CuGaSe_2$)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム($Cu(InGa)(SSe)_2$)、2イオウ化銅インジウム($CuInS_2$)、2イオウ化銅ガリウム($CuGaS_2$)、2イオウ化銅インジウム・ガリウム($CuInGaS_2$)、薄膜の2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム($Cu(InGa)(SSe)_2$)のいずれか一つ又はこれらの組合せからなるI-II-VI₂族カルコパイライト半導体を表面層として有する2セレン化銅インジウム・ガリウム($CuInGaSe_2$)などのp型半導体からなる、

請求項1乃至15いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

。

- [17] 上記バッファ層は亜鉛混晶化合物半導体薄膜で、ZnO、ZnS、Zn(OH)₂のいずれか1つ又はこれらの組合せからなる、

請求項1乃至16いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

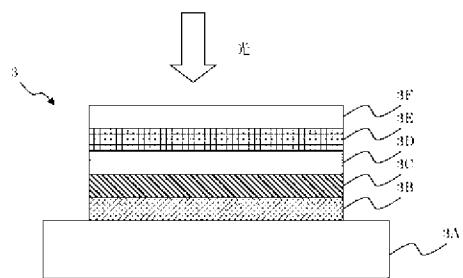
。

- [18] 上記バッファ層の製膜工程において、純水中に、アンモニア水、亜鉛源、硫黄源を溶解して所定の高抵抗バッファ層成長溶液を調合する溶液成長法により、バッファ層成長槽を70～90℃の溶液温度に保持して、バッファ層を製膜する、

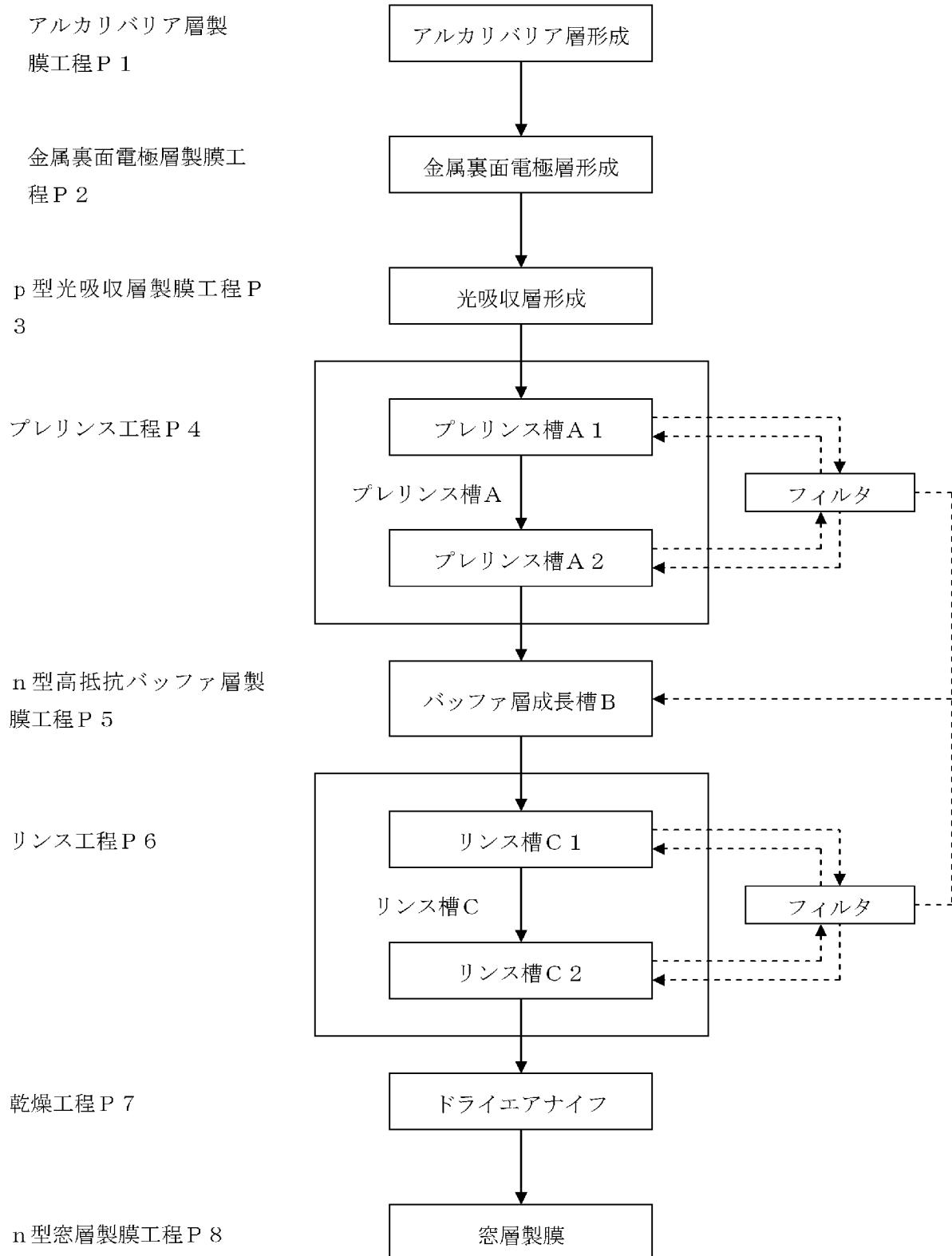
請求項1乃至17いずれかの項に記載のCIS系薄膜太陽電池デバイスの製造方法

。

[図1]

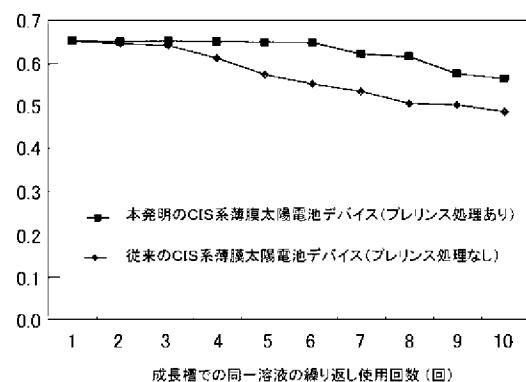


[図2]



[図3]

FF(曲線因子)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056623

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 1996-2007
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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.
Y	JP 8-330614 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 13 December, 1996 (13.12.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
Y	JP 11-145493 A (Showa Shell Kabushiki Kaisha), 28 May, 1999 (28.05.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
Y	JP 2002-343987 A (Showa Shell Kabushiki Kaisha), 29 November, 2002 (29.11.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

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
12 April, 2007 (12.04.07)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2007 (15.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-327849 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
Y	JP 2006-295035 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October, 2006 (26.10.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
Y	JP 10-74966 A (Kabushiki Kaisha Moririka), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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（IPC））

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号
Y	JP 8-330614 A(昭和シェル石油株式会社)1996.12.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 11-145493 A(昭和シェル株式会社)1999.05.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2002-343987 A(昭和シェル株式会社)2002.11.29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18

 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 12.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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） 道祖土 新吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3255 2K 9814

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
Y	JP 2004-327849 A(松下電器産業株式会社) 2004. 11. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2006-295035 A(松下電器産業株式会社) 2006. 10. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 10-74966 A(株式会社モリリカ) 1998. 03. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18