

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3876440号

(P3876440)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007.1.31)

(24) 登録日 平成18年11月10日(2006.11.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 X
HO 1 L 21/363 (2006.01)	HO 1 L 31/04 E
	HO 1 L 21/363

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-568702 (P2003-568702)	(73) 特許権者	000005326
(86) (22) 出願日	平成15年1月28日(2003.1.28)		本田技研工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/000792		東京都港区南青山二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02003/069684	(74) 代理人	100077746
(87) 国際公開日	平成15年8月21日(2003.8.21)		弁理士 鳥井 清
審査請求日	平成15年9月26日(2003.9.26)	(72) 発明者	青木 誠志
(31) 優先権主張番号	特願2002-79680 (P2002-79680)		日本国埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地
(32) 優先日	平成14年2月14日(2002.2.14)	(72) 発明者	木村 方子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本国埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地
(31) 優先権主張番号	特願2002-383098 (P2002-383098)	(72) 発明者	小杉 雅紀
(32) 優先日	平成14年12月9日(2002.12.9)		日本国埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		1 ホンダエンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光吸収層の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極上にプリカーサ膜を形成して、Se雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製する方法にあって、アルカリ金属を含む水溶液に裏面電極を浸漬したのち乾燥させて裏面電極上にアルカリ層を形成したうえで、そのアルカリ層上にプリカーサ膜を形成してSe雰囲気中で熱処理するようにしたことを特徴とする光吸収層の作製方法。

【請求項2】

前記水溶液が、アルカリ金属を含む化合物による水和物を溶解させた水溶液であることを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項3】

前記水溶液が、アルカリ金属成分の濃度を0.01~1.0%の範囲にした水溶液であることを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項4】

前記水溶液が、裏面電極の表面酸化膜をエッチングするpHに調整されていることを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項5】

前記水溶液が、1.1~1.3の範囲のpHであることを特徴とする請求項4の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項6】

10

20

前記水溶液が、常温～70 の範囲の温度pHであることを特徴とする請求項4の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項7】

前記裏面電極を前記水溶液に浸漬させたのち乾燥させるに際して、スピンドライ乾燥したのち、ベーク処理によって残留水分の調整を行うようにしたことを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項8】

前記ベーク処理が、100～350 の範囲のベーク温度で、10～60分の範囲内で行われることを特徴とする請求項6の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項9】

前記薄膜太陽電池はガラス基板を有し、そのガラス基板と裏面電極との間に、ガラス基板のアルカリ成分が拡散するのをしゃ断するバリア層が設けられるようにしたことを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項10】

前記アルカリ層上にプリカーサ膜を形成するに際して、インターゲットおよびCu-Ga合金ターゲットをそれぞれ用いたスパッタリングによって、In層およびCu-Ga合金層からなる積層構造によるプリカーサ膜が形成されるようにしたことを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項11】

前記アルカリ層上に積層構造によるプリカーサ膜を設けるに際して、アルカリ層の上にIn層が形成され、そのIn層上にCu-Ga合金層が形成されるようにしたことを特徴とする請求項10の記載による光吸収層の作製方法。

【請求項12】

前記アルカリ層上にプリカーサ膜を形成するに際して、インターゲットおよびCu-Ga合金ターゲットを用いた対向ターゲット式スパッタリングによって、In-Cu-Ga合金からなる単層構造によるプリカーサ膜が形成されるようにしたことを特徴とする請求項1の記載による光吸収層の作製方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層の作製方法に関する。

背景技術

第1図は、一般的なカルコパイライト系化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示している。それは、SLG(ソーダライムガラス)基板1上に裏面電極(プラス電極)となるMo電極層2が成膜され、そのMo電極層2上に光吸収層5が成膜され、その光吸収層5上にZnS, CdSなどからなるバッファ層6を介して、マイナス電極となるZnO:Alなどからなる透明電極層7が成膜されている。

その化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層4としては、現在18%を越す高いエネルギー変換効率が得られるものとして、Cu, (In, Ga), SeをベースとしたIb-II Ib-V Ib2族系のCu(In+Ga)Se2によるCIGS薄膜が用いられている。

従来、CIGS薄膜による光吸収層を作製する方法として、金属プリカーサ(前駆体)薄膜を用いて、H2Seガス等のSeソースを用いた熱化学反応でSe化合物を生成するセレン化法がある。

米国特許第4798660号明細書には、DCマグネトロンスパッタリング法により、金属裏面電極層 純Cu単独層 純In単独層の順に積層する構造で形成した金属薄膜層をSe雰囲気、望ましくはH2Seガス中でセレン化することで均一な組成のCIS単相からなる光吸収層を形成することが開示されている。

特開平10-135495号明細書には、金属プリカーサとして、Cu-Gaの合金ターゲットを用いてスパッタ成膜された金属薄膜と、Inターゲットを用いてスパッタ成膜された金属薄膜との積層構造によるものが示されている。

10

20

30

40

50

それは、第2図に示すように、SLG(ソーダライムガラス)基板1に成膜されているMo電極層2上にCIGS薄膜による光吸収層5を形成するに際して、先にCu-Gaの合金ターゲットT2を用いた第1のスputタ工程SPT-1によってCu-Ga合金層31を成膜し、次いで、InターゲットT1を用いた第2のスputタ工程SPT-2によってIn層32を成膜して、Cu-Ga合金層31、In層32による積層プリカーサ3を形成するようにしている。そして、熱処理工程HEATにおいて、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理することにより、CIGS薄膜による光吸収層5を作製するようにしている。

しかし、Cu-Ga合金層31とIn層32との積層構造によるプリカーサ3を形成するのでは、成膜時やそのストック時に、その積層の界面で固層拡散(固体間の拡散)による合金化反応が進行して、Cu-In-Gaの3元合金が形成されてしまう。また、後で行われるSe化工程においても合金化反応は進行する。この積層プリカーサ3の積層の界面における合金化反応の進行をサンプル間で一様に管理することは難しく(温度や時間等の合金化反応に關与するパラメータの管理が必要となる)、得られる光吸収層5の品質がばらついてしまう。そして、In層32が凝集し、面内での組成不均一が生じやすいものになってしまう。

そのため、Ga濃度をMo電極層2との界面から表面に向かって低くなるようにGa濃度勾配をもたせるようにすることが提案されている。

しかし、このような従来の光吸収層の形成方法では、GaがMo電極層2とCu-In-Ga層との界面に偏析するために、Mo電極層2とCIGS薄膜による光吸収層5との密着不良の問題をきたして、電池特性の劣化の要因となっている。

また、従来、基板となるソーダライムガラス中のNa成分がCuInSe<sub>2</sub>膜に拡散して粒が成長することが示され、そのNaが拡散したCuInSe<sub>2</sub>膜を用いた太陽電池のエネルギー変換効率が高くなることが報告されている(第12回ヨーロッパ光起電力太陽エネルギー会議 M. Bodegard等による「THE INFLUENCE OF SODIUM ON THE GRAIN STRUCTURE OF CuInSe<sub>2</sub> FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS」)。

さらに、Naを含むガラス上に堆積したCIGS膜の抵抗値が小さいことと、基板上にNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>膜を堆積した後にCIGS膜を形成した太陽電池では、エネルギー変換効率がNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>膜を堆積していない太陽電池の約2%向上し、さらに通常Cu/In比に大きく依存するエネルギー変換効率がCu/In比にかかわらず一定になることが報告されている{第1回光起電力エネルギー変換世界会議 M. Ruckh等による「INFLUENCE OF SUBSTRATES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Cu(In,Gs)Se<sub>2</sub> THINFILMS」}。

以上の報告からわかるように、CuInSe<sub>2</sub>膜の成長の促進とキャリア濃度の増加および太陽電池のエネルギー変換効率の向上にはNaの拡散あるいは添加が有効である。

Naのドーピング方法として、Mo電極(裏面電極)上に蒸着法またはスputタリング法によってNaの層を形成したのちに、積層プリカーサを形成してセレン化する方法が特開平8-222750号明細書に示されている。この製法の課題は、NaまたはNa化合物の層が吸湿性を有しているために、成膜したのち大気にふれると変質して、その結果剥離してしまうことである。

そのため、光吸収層を構成する他の元素と同時にNaをドーピングする蒸着法によるCuInSe<sub>2</sub>膜の製法が米国特許第542204号に開示されている。また、Mo電極上にスputタリング法によりCu-In-O:Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を堆積する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、その作業工程が煩雑になっている。

このように、化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極上にCu-Ga合金層およびIn層からなる積層プリカーサ膜を形成して、Se雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製するに際して、エネルギー変換効率を向上させるために光吸収層にNaを拡散させるべく、裏面電極上に蒸着法またはスputタリング法によってNaの層を形成するのでは、成膜されるNa層が変質して剥離しやすいものになってしまう

10

20

30

40

50

という問題がある。

また、積層プリカーサのセレン化時にNaをドーピングしたり、裏面電極上にスパッタリング法によりCu-In-O:Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を堆積したうえで、その上に積層プリカーサ膜を形成してセレン化したりするのでは、その作業工程が煩雑になってしまうという問題がある。

発明の開示

本発明は、化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極上にプリカーサ膜を形成して、Se雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製する方法にあって、エネルギー変換効率を向上させるために光吸収層にIa族元素のアルカリ成分を拡散させる層を、変質や剥離の問題を生ずることなく、簡単な工程で得ることができるようにするべく、アルカリ金属を含む水溶液に裏面電極を浸漬したのち乾燥させて裏面電極上にアルカリ層を形成するようにしている。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明による光吸収層の作製方法にあっては、第3図に示すように、まず、SLG基板1上に、その基板のNa成分が拡散するのをシャ断するSiO<sub>2</sub>からなるバリア層8をCVD法によって形成する(ステップS1)。次いで、そのバリア層8の上にMo電極層2をスパッタリングによって形成する(ステップS2)。

次いで、そのMo電極層2上にNa<sub>2</sub>Sからなるアルカリ層9を浸漬法によって成膜する(ステップS3)。

そのアルカリ層9の成膜としては、例えば、Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>O(硫化ナトリウム9水和物)を重量濃度0.1~5%で純水に溶かした水溶液にMo電極層2の成膜基板を浸して、スピンドライ乾燥させたのち、膜中残留水分の調整のために、大気中、150℃で60分間のベーク処理を行う。

20

そして、第4図に示すように、アルカリ層9上に、先にIn単体ターゲット1を用いた第1のスパッタ工程SPT-1によってIn層41を成膜したうえで、その上に、Cu-Gaの合金ターゲットT2を用いた第2のスパッタ工程SPT-2によってCu-Ga合金層42を成膜して、In層41およびCu-Ga合金層42からなる積層プリカーサ4を形成する。次いで、熱処理工程HEATにおいて、その積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理して、CIGS薄膜による光吸収層5を作製する。その際、アルカリ層9は、そのアルカリ成分Naが光吸収層5に拡散して消滅する。

30

このように本発明によれば、積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理するに際して、アルカリ層9のアルカリ成分Naが有効に拡散してエネルギー変換効率の良いCIGS薄膜による光吸収層5を作製することができるようになる。

そして、そのアルカリ層9を、簡単な工程で容易に得ることができる。また、ウェット処理でMo電極層2上にアルカリ層9の皮膜を形成するようにしているため、初期から水分を含んでいるために、成膜後に吸湿による変質や剥離の問題が生ずることがない。また、水和物を使用することにより、膜中の水分を保持でき、ベーク処理によって膜中の水分を調整でき、濡れ性にも優れている。

また、Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>Oの水溶液を使用すれば、その濃度をMo電極層2の表面酸化膜をエッチングできる11~13pHの範囲程度に調整することにより、Mo電極層2の表面酸化膜を有効に除去することができるようになるとともに、S成分を含有しているためにMo電極層2と光吸収層5との密着性が向上する。

40

浸漬法によってアルカリ層9を成膜する利点としては、以下のとおりである。

(1)スパッタリングや真空蒸着のような大がかりな装置を必要とせず、比較的簡単な装置で実現が可能である。また、真空装置を用いる場合にはスパッタターゲットや真空蒸着ソース等の品質管理が難しいが、Na<sub>2</sub>S等の材料は吸湿性が高いので、浸漬法ではその材料の湿度などの管理が容易である。

(2)光を閉じ込めるためのテクスチャー構造とした基板や電極表面であっても、その表面によく適合したアルカリ層9を形成させることが可能である。また、Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>Oの水溶液の浸漬を行う箇所としては、Mo電極層2の表面以外に、積層プリカーサ4の

50

表面、セレン化後における光吸収層 5 の表面、光吸収層 5 上に形成されるバッファ層の表面が考えられるが、積層プリカーサ 4 の表面や光吸収層 5 の表面のようなラフネスの極端に大きな表面であっても分子レベルで良好なカバレッジを確保できるようになる。

M o 電極層 2 の表面に対して浸漬を行う場合には、アルカリ金属の水溶液を用いることで M o 電極層 2 の表面酸化膜のエッチング効果およびパーティクル除去効果が得られる。それにより、M o 電極層 2 のレーザスクライプ後の表面洗浄工程を省くことが可能になる。また、M o 電極層 2 の表面洗浄をより効果的に行わせるために、アンモニアや N a O H など

を溶液に加えることで p H を容易に調整できる。水溶液の浸漬によるため、アルカリ層 9 への酸素や水素の残留があり、その酸素が光吸収層 5 に取り込まれることで半導体特性が改善される。

10

また、本発明では、S L G 基板 1 と M o 電極層 2 との間にバリア層 8 を設けるようにしているため、熱処理時に S L G 基板 1 の N a 成分が M o 電極層 2 を通して光吸収層 5 に拡散するのをシャ断して、N a 成分が光吸収層 5 に過剰に供給されるのを阻止するとともに、S L G 基板 1 の劣化を有効に防止できる。

浸漬法によって M o 電極層 2 上にアルカリ層 9 を成膜したときの N a の析出量の知見結果は、以下のとおりである。

1 Y 1 6 - 5 1 N a 2 S 0 . 2 % および 1 Y 1 6 - 5 2 N a 2 S 0 . 8 % のそれぞれ希釈を行った 2 つの試料を用いて、I C P - M S 分析法により、成膜部分に超純水 6 m l を滴下し、約 5 分間移液具により走査しながら N a を回収した。その結果、前者の試料では単位面積当り  $2.8 E + 1 5 ( a t o m s / c m ^ 2 )$  の原子数が得られ、後者の試料では単位面積当り  $8.7 E + 1 5 ( a t o m s / c m ^ 2 )$  の原子数が得られた。定量限界は、 $2 E + 1 0$  程度である。

20

第 5 図は、N a 2 S 水溶液の濃度を変えて光吸収層 5 を作製したときのエネルギー変換効率 [%]  $S = 0.16$  の測定結果を示す特性図である。複数の試料を用いたときの測定範囲を  $w 1, w 2, w 3, \dots$  によってあらわしている。

この測定結果によれば、N a 2 S 水溶液の濃度は、エネルギー変換効率 の点からして、 $0.01 \sim 1.0 ( 5 )$  の範囲が適正である。その場合、N a 2 S 水溶液の濃度が薄いとエネルギー変換効率 が悪くなり、濃いと M o 電極層 2 と S L G 基板 1 との間でエッチングによる剥離が生じてしまう。

第 6 図は、N a 2 S 水溶液 (濃度 0.27%) の液温を変えて光吸収層 5 を作製したときのエネルギー変換効率 [%]  $S = 0.16$  の測定結果を示す特性図である。

30

この測定結果によれば、N a 2 S 水溶液の液温は、エネルギー変換効率 の点からして、常温  $10 \sim 70$  の範囲が適正である (望ましくは  $15 \sim 40$  の範囲)。その場合、N a 2 S 水溶液の液温が低いとエネルギー変換効率 が悪くなり、 $80$  以上だと M o 電極層 2 と S L G 基板 1 との間でエッチングによる剥離が生じてしまう。

第 7 図は、アルカリ層 9 をベーク処理 (処理時間 60 分) するときのベーク温度を変えて光吸収層 5 を作製したときのエネルギー変換効率 [%]  $S = 0.16$  の測定結果を示す特性図である。

この測定結果によれば、ベーク温度は、エネルギー変換効率 の点からして、 $100 \sim 400$  の範囲が適正である (望ましくは  $100 \sim 250$  の範囲)。その場合、ベーク温度が低いとエネルギー変換効率 が悪くなり、高いとアルカリ層 9 の含水率が減少して剥離しやすくなってしまう。

40

第 8 図は、アルカリ層 9 を温度  $150$  でベーク処理するときのベーク時間を変えて光吸収層 5 を作製したときのエネルギー変換効率 [%]  $S = 0.16$  の測定結果を示す特性図である。

この測定結果によれば、ベーク時間は、エネルギー変換効率 および作業性の点からして、 $10 \sim 60$  分の範囲が適正である。

本発明は、浸漬法によってアルカリ層 9 を形成するのに用いる I a 族元素を含む水溶液として、N a 2 S  $\cdot$  9 H 2 O 水和物を用いる以外に、その他のアルカリ金属またはその硫化物、水酸化物、塩化物等の水溶液を用いることが可能である。

50

具体的には、以下の水溶液が用いられる。

Na化合物： $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$

K化合物： $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{TeO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KBH}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{KI}$

Li化合物： $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

10

また、本発明では、Mo電極層2上にIn層41を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層42を設けて積層プリカーサ4を形成するようにしている。Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、その積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがないようにして、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se<sub>2</sub>によるCIGSの光吸収層5を作製することができる。

したがって、Mo電極層2と光吸収層5との間に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導電性を有する異層(Cu-Ga-Se層)が介在するようなことがなくなり、Mo電極層2との密着性が高く、構造的に強固な、しかも電池特性の良好な太陽電池を得ることができるようになる。

20

また、本発明では、第9図に示すように、Mo電極層2上にNa<sub>2</sub>Sからなるアルカリ層9を成膜したうえで、ここでは、そのアルカリ層9上に、Cu-Ga合金層42をIn層41、43によって挟んだ構造の積層プリカーサ4をスパッタリングによって形成するようにしている。

このように、本発明によれば、Mo電極層2上にIn層41を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層42を設けるようにしている。Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、積層プリカーサ4をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがなくなる。また、表面がIn層43によって被覆されているので、セレン化によって作製される光吸収層5の表面にCu<sub>2</sub>Seが生成されることがなくなる。

30

したがって、Mo電極層2と光吸収層5との間に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導電性を有する異層(Cu-Ga-Se)が介在するようなことがなく、また光吸収層5の表面に導電性を有する異層(Cu<sub>2</sub>Se)が生成されることのない、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se<sub>2</sub>によるCIGSの光吸収層5を作製することができ、Mo電極層2との密着性が高く、構造的に強固な、しかもリークのない電池特性の良好な太陽電池を得ることができるようになる。

40

また、本発明は、第10図に示すように、Mo電極層2上に、Cu-Ga合金層をIn層によって挟んだ構造を多段に複数設けて、積層プリカーサ4を形成するようにしている。

ここでは、Mo電極層2上に、In層41、Cu-Ga合金層42、In層43、Cu-Ga合金層44、In層45、Cu-Ga合金層46およびIn層47を順次積層することによって、Cu-Ga合金層をIn層によって挟んだ構造を3段に設けるようにしている。

このように、Mo電極層2側にIn層41が、表面にIn層47が配され、その間にCu-Ga合金層42、In層43、Cu-Ga合金層44、In層45およびCu-Ga合金層46が均等に配分されているので、より均一な結晶による高品質なP型半導体のCu

50

(In + Ga)Se<sub>2</sub>によるCIGSの光吸収層5を作製することができるようになる。  
第11図は、本発明による光吸収層の他の作製方法を示している。

ここでは、化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層を形成するに際して、Ib族系金属元素とIIb族系金属元素とを同時に供給して単層による合金のプリカーサ膜を形成して、その形成されたプリカーサ膜をSe雰囲気中で熱処理してセレン化するようにしている。

具体的には、SLG基板1に成膜されたMo電極2上にCIGS薄膜による光吸収層4を形成するに際して、InターゲットT1およびCu-Ga合金ターゲットT2を設けた対向ターゲット式のスパッタリングによって、アルカリ層9上に各ターゲット材料の各スパッタ粒子が混り合った状態でCu-Ga-In合金からなる単層のプリカーサ膜10を形成するスパッタ工程FT-SPTと、そのプリカーサ膜10をSe雰囲気中で熱処理して、CIGS薄膜による光吸収層5を形成する熱処理工程HEATとをとるようにしている。

10

なお、ここではSLG基板1上に直接Mo電極層2を設けるようにしているが、その間にSLG基板1のNa成分が拡散するのを防止するためのバリア層を設けるようにしてもよいことはいうまでもない。

第12図は、対向ターゲット式のスパッタリングによって、InターゲットT1およびCu-Ga合金ターゲットT2における各スパッタ粒子が混り合った状態でCu-Ga-In合金のプリカーサ膜10が形成されるときスパッタ粒子の状態を示している。

一对に設けられたInターゲットT1および2Cu-Ga合金ターゲットT2のスパッタリングを同時に行わせると、一方のターゲットからスパッタされた粒子が他方のターゲット表面に到達する。これにより各ターゲット表面では双方のターゲット材料による金属元素Cu, Ga, Inが混り合った状態になり、その状態でさらにスパッタリングが行われて、双方のターゲット材料が混り合ったスパッタ粒子が基材におけるアルカリ層9上に付着堆積してCu-Ga-In合金のプリカーサ膜10が形成される。

20

その際、各ターゲットT1, T2からスパッタされたIn粒子およびCu-Ga粒子の一部は他方のターゲット表面に到達することなく、直接基材に向けて飛び出す。スパッタ粒子の飛び出し角度の確率からして、混合されていないCu-Ga粒子およびIn粒子の付着はきわめて少なく、混合されたスパッタ粒子による基材への付着が支配的となる。

この方法によれば、In層とCu-Ga層とが積層されたプリカーサとしてではなく、最初から各ターゲットT1, T2からスパッタされたIn粒子およびCu-Ga粒子が混り合った単層のプリカーサ膜10を形成させるようにしている。積層プリカーサの場合に比べて、Cu, Ga, Inの金属元素が薄膜中に均一に配され、金属元素間での固層拡散による合金化促進を抑制できるようになる。また、後で行われる熱処理工程において、プリカーサ膜10のセレン化を均等に行わせることができるようになる。

30

結果として、化合物半導体による薄膜太陽電池の性能劣下の要因となる異相(本来作成しようとしている結晶構造とは異なる結晶相)の抑制にも効果がある。また、金属プリカーサ3の成膜された層はアモルファス疑似構造であることも高品質なCIGS薄膜による光吸収層を得ることができる要因となる。

また、成膜されるプリカーサ膜10が3元合金の堆積構造なので、電池としてのショートが生じにくいものとなる。

40

また、各ターゲットT1, T2の同時スパッタによって、プリカーサ膜10の成膜を高速で行わせることができるようになる。

そして、このようにCu, Ga, Inの金属元素が薄膜中に均一に配された単層のプリカーサ膜10をSe雰囲気中で熱処理することによってセレン化することで、高品質なCu(In + Ga)Se<sub>2</sub>のCIGS薄膜による光吸収層(p型半導体)5を形成できるようになる。

プリカーサ膜10をセレン化することによって形成された光吸収層5の光電変換効率が15%以上であることが確認されている。

第13図は、H<sub>2</sub>Seガス(濃度5%のArガス希釈)を用いた熱処理によって、熱化学

50

反応（気相S e化）を生じさせてプリカーサ膜10（積層プリカーサ4）からC I G S薄膜による光吸収層5を形成する際の炉内温度の特性の一例を示している。

ここでは、加熱を開始してから炉内温度が100に達したら炉安定化のために10分間予熱するようにしている。そして、安定したランプアップ可能な時間として30分かけて、炉内温度をS L G基板の反りが発生しないように、かつ高熱処理で高品質結晶にすることができる500~520にまで上げる。その際、炉内温度が230~250になった時点t1からH2Seガスの熱分解によるS eの供給が開始される。そして、高熱処理によって高品質結晶とするために炉内温度を500~520に保った状態で、40分間熱処理するようにしている。

その際、加熱を開始してから炉内温度が100に達した時点から、低温でH2Seガスをチャージして、炉内一定圧力に保った状態で熱処理する。そして、熱処理が終了したt2時点で、不要なS eの析出を防ぐため、炉内を100Pa程度の低圧でArガスに置換するようにしている。

なお、対向ターゲット式のスパッタリングによってプリカーサ膜10を成膜するに際して、一对のターゲット材料として、Cu-Ga合金とInの組み合わせに限らず、その他Cu-Ga合金またはCu-Al合金とIn-Cu合金の組合せ、CuとInまたはAlの組合せ、CuとIn-Cu合金の組合せが可能である。基本的には、I b族金属-I I I b族金属の合金、I b族金属、I I I b族金属のうちの2種類を組み合わせるようによればよい。

また、本発明では、第14図に示すように、Mo電極層2上に、I a族元素(Na)とI I I b族元素(B, Al, Ga, In, Ti)との化合物、例えば4ホウ酸ナトリウム(Na2B4O7)からなるアルカリ層9を浸漬法によって成膜する。そして、そのアルカリ層9上にIn層41およびCu-Ga合金層42からなる積層プリカーサ4を形成し、その積層プリカーサ4をS e雰囲気中で熱処理してC I G S薄膜による光吸収層5を作製するようにしている。

そのアルカリ層9の成膜としては、例えば、Na2B4O7・10H2O(4ホウ酸ナトリウムの10水和物)を重量濃度0.1~5%で純水に溶かした水溶液にMo電極層2の成膜基板を浸して、スピンドライ乾燥させたのち、膜中残留水分の調整のために、大気中、150で60分間のベーク処理を行う。

積層プリカーサ4を熱処理してC I G S薄膜による光吸収層5を作製するに際して、アルカリ層9のアルカリ成分Naが光吸収層5に拡散して消滅する。

この場合にも、アルカリ層9を、簡単な工程で容易に得ることができる。また、ウェット処理でMo電極層2上にアルカリ層9の皮膜を形成するようにしているため、初期から水分を含んでいるために、成膜後に吸湿による変質や剥離の問題が生ずることがない。また、水和物を使用することにより、膜中の水分を保持でき、ベーク処理によって膜中の水分を調整でき、濡れ性にも優れている。

アルカリ層9に4ホウ酸ナトリウムを用いた場合、前述の硫化ナトリウム(Na2S)を用いた場合に比べて、よりエネルギー変換効率の良いC I G S薄膜による光吸収層5を作製することができるようになる。この効率向上は、主としてF FとV o cの特性改善によるもので、結晶欠陥を減少させる効果があるものと考えられる。

硫化ナトリウムに比べて4ホウ酸ナトリウムの方が特性の改善に寄与する理由としては、以下のことが考えられる。

硫化ナトリウムを用いた場合、硫黄成分によってCu2Sの欠陥が発生する。このCu2Sの欠陥は、C I G Sに硫黄を加えた場合、その成長方法(M B E等)にかかわらず発生して、エネルギー変換効率を低下させる原因となる。

それに対して、4ホウ酸ナトリウムの場合には、硫化ナトリウムに比べて、より濃度の高い液を用いたディップ処理が可能である。硫化ナトリウムでは剥離を引き起してしまうほどの濃度でも、4ホウ酸ナトリウムでは剥離を生ずることがない。このことから、4ホウ酸ナトリウムを用いることによってMo電極層2とC I G S薄膜による光吸収層5との界面の密着性が改善されて、光吸収層5におけるエネルギー変換効率が向上する。

10

20

30

40

50



いま、アルカリ層に硫化ナトリウムと4ホウ酸ナトリウムとを用いて、それぞれ同一条件下で光吸収層を形成したとき、実験結果から、硫化ナトリウムを用いた場合には2.0～5.5%程度のエネルギー変換効率を得られ、4ホウ酸ナトリウムを用いた場合には5.8～9.0%程度のエネルギー変換効率を得られた。

第15図は、4ホウ酸ナトリウムのディップ液濃度(重量比濃度)を変えて、ディップ後のデハイドレーションベーク(大気中150℃で60分間)の有無に関してエネルギー変換効率(%)を測定したときの実験結果を示している。図中、○はベーク無の場合、●はベーク有の場合を示している。

その実験結果からして、濃度0.8～1.0%付近でエネルギー変換効率 が最大となる傾向がみられ、それ以上の濃度ではエネルギー変換効率 が低下している。高濃度領域でのエネルギー変換効率 の低下はディップ後のスピン乾燥時における斑の発生が原因と考えられる。しかし、その高濃度領域においても、ディップ起因によるMo電極層2と光吸収層5との界面での剥離は発生しない。

デハイドレーションベークの効果については、1.0%以上の高濃度領域においてエネルギー変換効率 のバラツキの改善傾向がみられるものの、最良のエネルギー変換効率 を得るには至っていない状況である。

以上の考察から、4ホウ酸ナトリウムのディップ液濃度が0.8%で、デハイドレーションベーク無を標準条件として採用している。

4ホウ酸ナトリウム10水和物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 以外に、Ia族元素とIIIB族元素との化合物で水溶液となる下記に示すような物質を用いることが可能である。

$\text{NaAlO}_2$  アルミン酸ナトリウム(水和物でないが、加水分解する)

$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  過ホウ酸ナトリウム4水和物

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  4ホウ酸ナトリウム(無水)

$\text{NaBD}_4$  重水素化ホウ酸ナトリウム

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BNa}$  水素化トリエチルホウ素ナトリウム

$\text{C}_{12}\text{B}_{28}\text{BNa}$  水素化トリ-sac-ブチルホウ素ナトリウム

$\text{NaBH}_4$  水素化ホウ素ナトリウム(水により分解)

$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  テトラフェニルホウ酸ナトリウム(水に可溶)

$\text{NaBF}_4$  テトラフルオロホウ酸ナトリウム(水に可溶)

$\text{NaB}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3\text{H}$  トリアセトキシ水素化ホウ酸ナトリウム

$\text{Na}\{\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\}$  ナトリウム水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウム(トリエン溶液、水により分解)

$\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物  $\text{NaBF}_4$  ホウふっ化ナトリウム(水に可溶)

第16図は、CIGS薄膜太陽電池の製造工程でのアルカリ層を浸漬法によって形成する際に、水溶液に用いるアルカリ金属種を変えたときのエネルギー変換効率(%)を測定した実験結果を示している。

ここで、試料としては、以下の3種類を用いている。

1  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  4ホウ酸ナトリウム・10水和物 重量濃度0.80w%

2  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  4ホウ酸カリウム・4水和物 重量濃度0.80w%

3  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  4ホウ酸リチウム・3水和物 重量濃度0.8w%

ここでは、各試料の測定を4回行っており、それぞれの測定値にばらつきを生じている。

ディップ処理はMo電極層の表面に行っている。

この実験結果から、リチウム系による3の試料が最も良好なエネルギー変換効率を得られた。この実験では若干濃度に違いがあるものの、同等以上の効率改善がみられる。また、ディップ班もリチウム系では比較的少ない傾向である。逆に、カリウム系ではディップ班が強くでてまう傾向にある。

ナトリウム系とリチウム系を比較した場合、リチウムは小さく、CIGS結晶中での熱拡散係数が大きいのではないかと考えられ、結晶成長時の結晶粒径増大と欠陥保証の効果が

10

20

30

40

50

改善するものと思われる。

産業上の利用可能性

このように、本発明による光吸収層の作製方法によれば、化合物半導体による薄膜太陽電池における裏面電極上にプリカーサ膜を形成して、 $Se$ 雰囲気中で熱処理することによってCIGS系の光吸収層を作製するに際して、アルカリ金属を含む水溶液に裏面電極を浸漬したのち乾燥させて裏面電極上にアルカリ層を形成したうえで、その上にプリカーサ膜を形成するようにしているため、エネルギー変換効率を向上させるために光吸収層にIa族元素のアルカリ成分を拡散させる層を、裏面電極上に剥離の問題を生ずることなく、簡単な工程で得ることができるようになり、薄膜太陽電池の製造に際して本発明を適用すれば構造上強固で、効率の良い太陽電池を容易に得ることができるようになる。

10

【図面の簡単な説明】

第1図は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本的な構造を示す正断面図である。

第2図は、従来の裏面電極上に光吸収層を作製するプロセスを示す図である。

第3図は、本発明によってSLG基板上にバリア層、裏面電極およびアルカリ層を順次成膜するプロセスを示す図である。

第4図は、本発明によってアルカリ層上に積層プリカーサを形成して光吸収層を作製するプロセスを示す図である。

第5図は、 $Na_2S$ 水溶液の濃度を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

20

第6図は、 $Na_2S$ 水溶液の液温を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

第7図は、アルカリ層をベーク処理するときの温度を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

第8図は、アルカリ層をベーク処理するときの時間を変えて光吸収層を作製したときのエネルギー変換効率の測定結果を示す特性図である。

第9図は、アルカリ層上にCu-Ga合金層をIn層で挟んだ構造の積層プリカーサを示す正断面図である。

第10図は、アルカリ層上にCu-Ga合金層をIn層で挟んだ構造を多段に設けたときの積層プリカーサの構造を示す正断面図である。

30

第11図は、本発明によってアルカリ層上に単層によるプリカーサ膜を形成して光吸収層を作製するプロセスを示す図である。

第12図は、対向ターゲット式のスパッタリングによって単層によるプリカーサ膜が形成されるときスパッタ粒子の状態を示す図である。

第13図は、本発明によりプリカーサ膜を $Se$ 雰囲気中で熱処理してCIGS薄膜を形成する際の加熱特性の一例を示す図である。

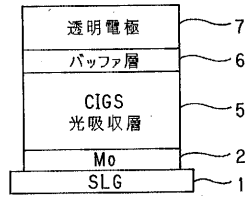
第14図は、アルカリ層に4ホウ酸ナトリウムを用いたときの光吸収層の形成過程を示す図である。

第15図は、4ホウ酸ナトリウムのディップ液濃度を変えて、ディップ後のベーク処理の有無に関してエネルギー変換効率を測定したときの実験結果を示す特性図である。

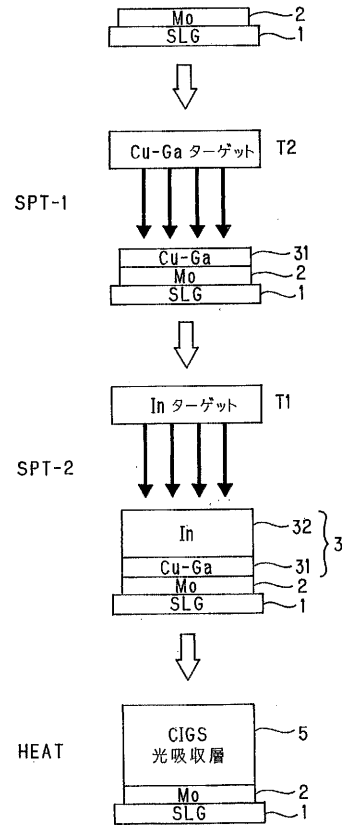
40

第16図は、アルカリ層を浸漬法によって形成する際に、水溶液に用いるアルカリ金属種を変えたときのエネルギー変換効率を測定したときの実験結果を示す特性図である。

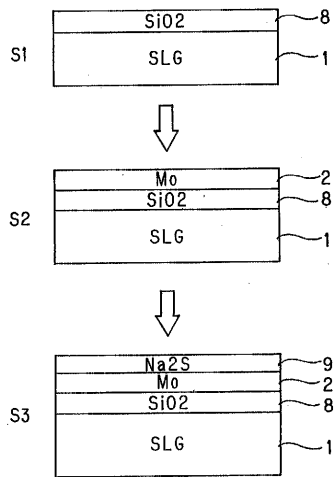
【図1】  
第1図



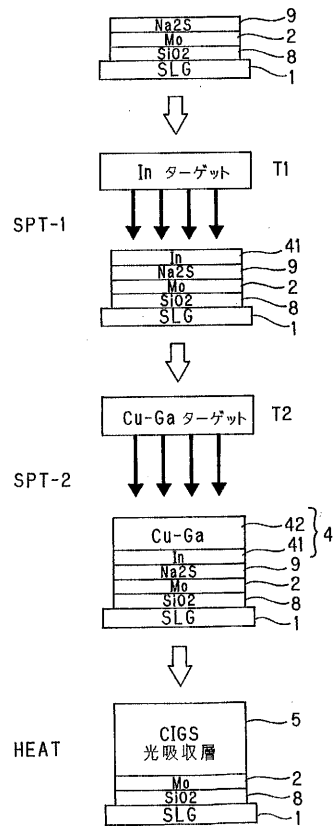
【図2】  
第2図



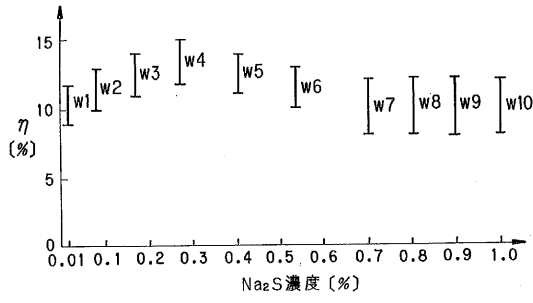
【図3】  
第3図



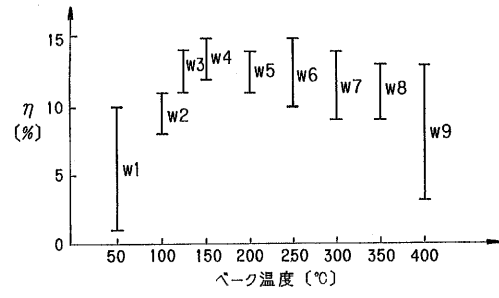
【図4】  
第4図



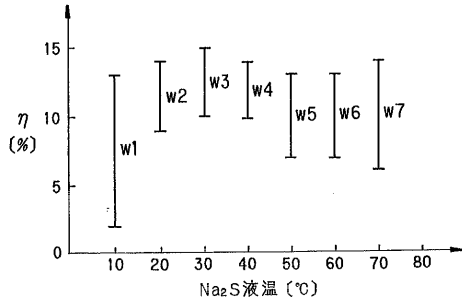
【図5】  
第5図



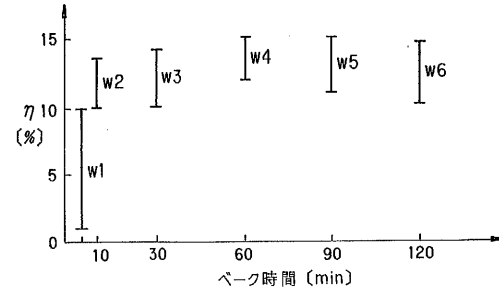
【図7】  
第7図



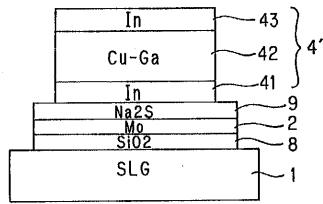
【図6】  
第6図



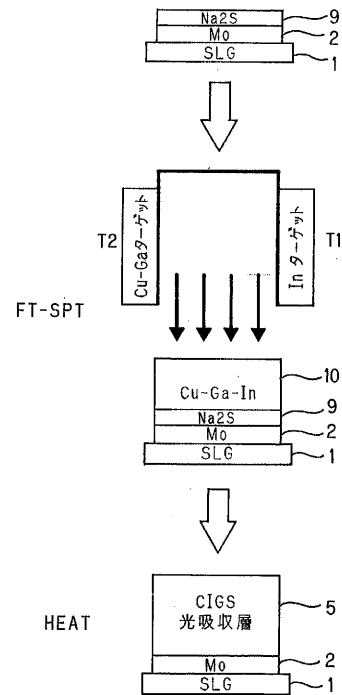
【図8】  
第8図



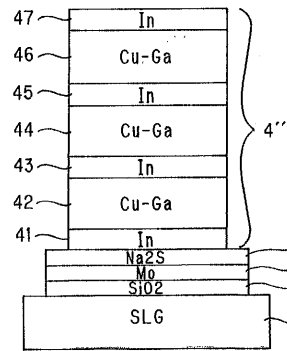
【図9】  
第9図



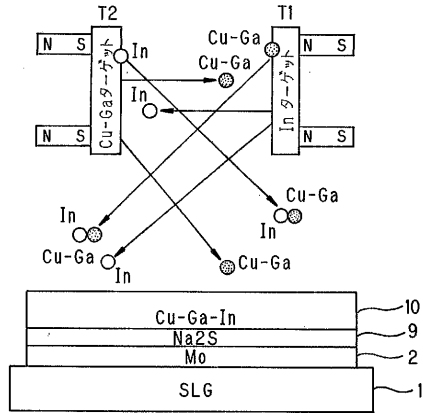
【図11】  
第11図



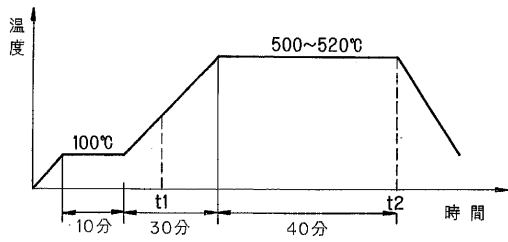
【図10】  
第10図



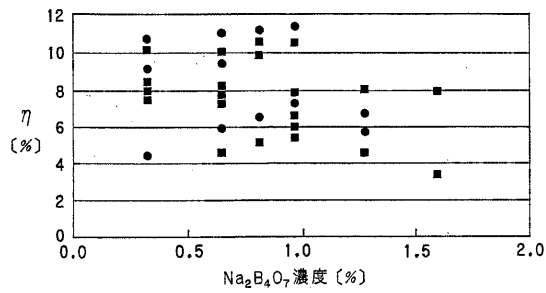
【図12】  
第12図



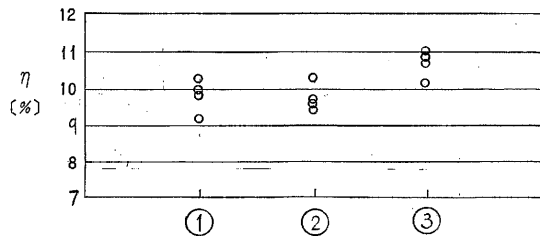
【図13】  
第13図



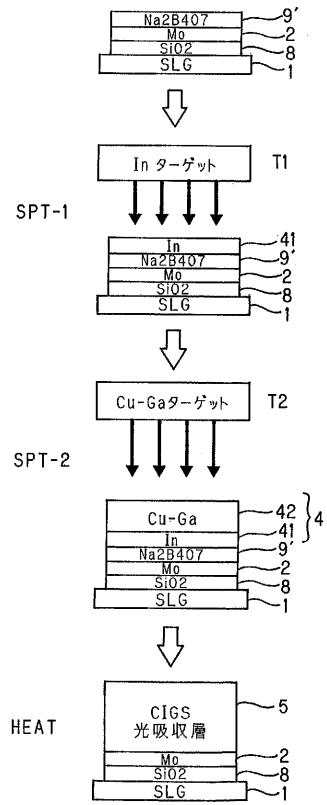
【図15】  
第15図



【図16】  
第16図



【図14】  
第14図



---

フロントページの続き

審査官 濱田 聖司

- (56)参考文献 特開平11-274534(JP,A)  
国際公開第96/13063(WO,A1)  
特開2001-339081(JP,A)  
特開2000-174306(JP,A)  
特開平8-222750(JP,A)  
特開平5-262504(JP,A)  
Miguel A. Contreras et al., "On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF (M=Na,K,Cs) precursor layers", Conference Record of the Twenty-sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, Sept.30-Oct.3, 1997, p.359-362  
Marika Bodeg Ard et al., "Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors", Thin Solid Films 361-362 (2000), p.9-16  
M.Ruckh et al., "Influence of substrate on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films", Conference Record of the Twenty fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, vol.1, p.156-159

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/04-31/078