

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4471855号
(P4471855)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 E

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-17322 (P2005-17322)	(73) 特許権者	000005326
(22) 出願日	平成17年1月25日 (2005.1.25)		本田技研工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-210424 (P2006-210424A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)	(74) 代理人	100085257
審査請求日	平成19年11月28日 (2007.11.28)		弁理士 小山 有
		(74) 代理人	100099287
			弁理士 吉岡 正志
		(72) 発明者	青木 誠志
			栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台6番地1 ホン ダエンジニアリング株式会社内
		審査官	山本 元彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された裏面電極層上に、In、Cu及びGa金属元素を含有成分としたブリカーサを形成する第1工程と、該ブリカーサに対してモリブデン酸ナトリウム含有水溶液を付着する第2工程と、該第1及び第2の両工程を経た基板に対して、H₂Seガス雰囲気中で熱処理を行うセレン化工程と、光を透過する導電性の層を成膜する導電透明電極形成工程とを備えることを特徴とするカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項2】

前記第1工程は、In金属層を形成する第1スパッタ成膜工程と、Cu-Ga合金層を形成する第2スパッタ成膜工程とから成ることを特徴とする請求項1に記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法に関し、特に、CIGS層を光吸収層とするカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン太陽電池、薄膜太陽電池、化合物太陽電池などの種類に大別される各種太陽電池のうち、薄膜型のものは薄膜技術を応用した光デバイスとして製造プロセスが簡易かつ

低エネルギーで済むという利点から商品化開発が進んでいる。カルコパイライト型薄膜太陽電池は薄膜型種類に属し、カルコパイライト化合物 ($\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga})\text{Se}_2$) から成る CIGS 層を p 型の光吸収層として備える。そして、このような化合物組成で形成される光吸収層により、特に、ソーダライムガラスなどアルカリ金属含有ガラス基板と組み合わせて用いたときに高い光電変換効率を得ることが知られている。また、不純物混入や欠陥格子に起因する光劣化 (経年変化) 現象の大幅削減に基づく高い信頼性、長波長帯域を含む広い光吸収波長領域において得られる光感度特性、高い水準の光吸収係数などの利点の他にも優れた耐放射線特性を備えたており、量産実用化を目的とした研究開発が進展している。

【0003】

この CIGS 層を備えた薄膜太陽電池の一般的構造を図1に示す。図1を参照して、この太陽電池は、ソーダライムガラス (SLG) 基板1上に、 Mo 金属層2から成る正極たる裏面電極層と、 SLG 基板1に由来して生じる Na ムラを防止するための Na ディップ層3と、上記の CIGS 光吸収層4と、 n 型のバッファ層5と、負極たる透明電極層6による最外表面層とを備えた多層積層構造7で構成される。

【0004】

そして、この多層積層構造7の上部受光部から太陽光などの照射光が入射すると、多層積層構造の p - n 接合付近では、バンドギャップ以上のエネルギーを有する照射光によって励起されて電子及び正孔が一对に生じる。励起された電子と正孔とは拡散により p - n 接合部に達し、接合の内部電界により、電子が n 領域に、正孔が p 領域に集合して分離される。この結果、 n 領域が負に帯電し、 p 領域が正に帯電し、各領域に設けた電極8、9間で電位差が生じる。そして、この電位差を起電力として、各電極間を導線で結線したときに光電流が得られ、これが太陽電池の原理である。

【0005】

図2は、図1に示すカルコパイライト型薄膜太陽電池を構成する多層積層構造7の製造工程を示す工程図である。

【0006】

各工程に応じて順番に説明すると、多層積層構造7を作製するに際しては、まず、 SLG などのガラス基板に対して、金属 Mo ターゲットを用いたスパッタリング法により、 Mo 電極層の成膜を行う。(Mo 電極層成膜工程：図2(a))

次に、 Mo 電極層が形成された基板ごと、レーザー切削により所望サイズに分割する第1スクライブ工程を行う。(図2(b))

その後、削り屑などを除去するために水洗浄などにより基板を清浄し、これを、塩化ナトリウム希釈溶液などに浸漬して、 Na ディップ層を付着形成した後に、 In 金属ターゲット及び Cu-Ga 合金ターゲットをそれぞれ用いたスパッタ成膜法により、 In 層と Cu-Ga 層との二層構造から成る積層成膜を行い、これを、光吸収層のプリカーサとする。(図2(c))

所望の CIGS 光吸収層を得るためにこのプリカーサを用いる従来の方法は、図2(d)に示すように、 In 層と Cu-Ga 層とを積層状態のプリカーサとして備える基板ごとアニール処理室内に収容し、この状態で、 100 の温度条件で10分間のプレヒートを行う。そして、アニール処理室内に挿入したガス導入管より H_2Se ガスを導入し、これを処理室内に通流させながら、室内を $500 \sim 520$ の温度範囲に昇温する。さらに、通流ガスとして、反応ガスたる H_2Se ガスを、 Ar ガスなどのパージガスに交換する。これにより、 In 層と Cu-Ga 層との積層構造から成るプリカーサを、カルコパイライト化合物から成る CIGS 単層に変換する工程を終了する。

【0007】

そして、アニール処理室から取り出した CIGS 層付きの基板に対して、図2(e)に示すような浸漬浴堆積法 (CBD : Chemical Bath Deposition) あるいはスパッタリング法により、 n 型半導体材料たる CdS 、 ZnO 、 InS などの成膜を行う。

【0008】

10

20

30

40

50

さらに、得られた積層構造に対して、レーザー照射や金属針を用いた切削加工により第2スクライブ工程を行う。(図2(f))

その後、ZnO-Al合金ターゲットを用いたスパッタ成膜法により、最外表面層として、ZnOAl層から成る透明電極層(TCO: Transparent Conductive Oxide)を積層する。(図2(g))

最後に、再びレーザー照射や金属針を用いた切削加工により第3スクライブ工程を行う。(図2(h))

このような積層構造から成る薄膜太陽電池は、切削加工によりその大きさが揃えられた単セルとして得られ、最終製品は、これら単セルを直列接続した平面集積構造である。

【0009】

ところで、既述したように、CIGS光吸収層を用いると、アルカリ金属含有ガラス基板(例えばソーダライムガラス基板)と組み合わせて用いたときに高い光電変換効率を得ることが知られている。この現象について、非特許文献1は、ソーダライムガラス中のナトリウム原子が光吸収層内に拡散し、層内の粒子成長を促進することを示した。即ち、CIGS光吸収層の場合、カルコパイライト化合物Cu(In+Ga)Se₂の結晶化が促進され、これにより光電変換効率の向上が得られるのである。

【0010】

このアルカリ金属成分を利用した光吸収層の形成技術を示すものとして、特許文献1及び2などの乾式法によるものがある。特許文献1は、裏面電極たるMo金属層上に蒸着法またはスパッタリング法によりNa成分層を形成し、さらに、そのNa成分層上にIn層及びCu-Ga層などの積層プリカーサを形成するものである。一方、特許文献2に示すのは、Cu、In、Seなどの光吸収層成分金属を共蒸着する際に、さらに、アルカリ金属化合物成分による蒸着を加えるものである。

【0011】

しかしながら、特許文献1によるものでは、形成されるNa成分層が吸湿性を備えているため、成膜後の大気曝露時に変質し、層内で剥離が生じることがある。また、特許文献2によるものでは、Na成分の吸湿性問題に加え、装置大型化やこれに伴う設備コスト増大という新たな問題が生じる。

【0012】

ところで、これらはいずれも乾式法特有の問題点であるため、例えば特許文献3に示すような湿式法に代替することで軽減される。図3は、特許文献3に示す湿式法に基づくNa成分層を介在させた光吸収層の形成工程の概略を示す。図3を参照しつつこの工程を説明すると、まず、SLG基板(図3(a))上に、Mo電極層をスパッタリング法により形成する(図3(b))。次いで、Mo電極層上に浸漬法によりNa₂Sから成るアルカリ層を形成する(図3(c))。即ち、例えば、硫化ナトリウム9水和物(Na₂S・9H₂O)を純水に溶解して得た0.01~1重量%水溶液に、図3(b)で示すMo電極層付きの基板を浸してスピンドライ乾燥した後、大気中で60分間のベーク処理を行い、膜中残留水分を調整する。この後、Na₂Sアルカリ層上に、Inターゲット及びCu-Ga合金ターゲットをこの順で用いたスパッタ積層成膜を行い、In金属層とCu-Ga合金層とから成る積層プリカーサを形成する(図3(d))。さらに、得られたプリカーサ層付きの基板に対して所定温度のSe雰囲気中でセレン化処理を行って、CIGS光吸収層を形成する。その際に、Na₂Sアルカリ層は、直上に隣接する光吸収層に拡散して消滅する(図3(e))。

【0013】

このように、湿式法を代替して用いることにより、上記したアルカリ成分の吸湿性や装置大型化などの乾式法特有の問題は解消される。しかし、一方で、光電変換効率の向上を求めてNa₂S水溶液をさらに高濃度に調製して用いる場合、その濃度が1.0重量%を超えると、Mo電極層とCIGS光吸収層との密着性が低下する。そして、これにより膜剥離などの経時劣化が生じやすくなる。

【0014】

10

20

30

40

50

さらに、Mo電極層に対してNa₂Sなどのアルカリ水溶液付着を介して得られる光吸収層は、プリカーサ工程やセレン化工程を経た後に、その表面に斑状しみが認められることが多い。このため、この後に導電透明電極形成工程を経て得られる薄膜太陽電池は、製品外観上の商品価値が大きく損なわれる。

【非特許文献1】M.Bodegard et al., "The Influence of Sodium on the Grain Structure of CuInSe₂ Films for Photovoltaic Applications", Proc. 12th Eur. Photovoltaic Solar Conf., 1994

【特許文献1】特開平8 - 222750号公報(第3 - 4頁、図1)

【特許文献2】特開平8 - 102546号公報(第4頁)

【特許文献3】国際特許出願公開03/069684号パンフレット(第6 - 7頁、第3 - 4図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

このため、本発明者らにより、裏面電極たるMo電極層上にIn、Cu、Gaを含有成分としたプリカーサ層を形成し、このプリカーサ層に対して、四ホウ酸ナトリウム10水和物、硫化ナトリウム9水和物及び硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物から選ばれるアルカリ金属含有水溶液を湿式法により付着させる技術が既に開発されている(特願2004 - 140703号)。

【0016】

しかしながら、このものでは、太陽電池の特性指標、特に、光電変換効率については特許文献3に開示されるものと同程度の水準に留まるに過ぎないことが確認されている。また、光吸収層表面の斑状しみについても大幅な軽減が認められたとはいえ、視認できる程度に残存することは避けられない。このため、引き続きこれらへの対策が要望される。

【0017】

本発明は、確実な光電変換効率の向上を得られ、かつ、製品外観上満足できるカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記した光電変換効率の抑制傾向の問題が生じるのは、アルカリ金属含有物水溶液として用いた四ホウ酸ナトリウム10水和物などでは十分な反応性を伴わず、カルコパイライト化合物Cu(In+Ga)Se₂の結晶化促進が不充分とであるためと考えられる。また、四ホウ酸ナトリウム10水和物などを用いる場合、光吸収層へ拡散すべきナトリウム原子への分解率が小さく、結果的に付着溶液の濃度を高めに設定する必要があり、このため光吸収層表面に斑状しみが生じやすくなったものと考えられる。

【0019】

そこで、本発明のカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法は、基板上に形成された裏面電極層上に、In、Cu及びGa金属元素を含有成分としたプリカーサを形成する第1工程と、このプリカーサに対してモリブデン酸ナトリウム含有水溶液を付着する第2工程と、第1及び第2の両工程を経た基板に対して、H₂Seガス雰囲気中で熱処理を行うセレン化工程と、光を透過する導電性の層を成膜する導電透明電極形成工程とを行うものとした。

【0020】

本発明によれば、カルコパイライト化合物(Cu(In+Ga)Se₂)の結晶成長を促進するものとして、モリブデン酸ナトリウム(Na₂MoO₄)含有水溶液を用いるため、モリブデン酸ナトリウム中のモリブデン原子が遷移金属特有の触媒機能により、光吸収層の表面からセレン化反応を促進し、これにより結晶性の向上が得られる。また、モリブデン酸ナトリウム(Na₂MoO₄)は、従来用いられてきた四ホウ酸ナトリウム10水和物に比べて分解率が高く、光吸収層表面に対するナトリウム原子の付着率が高くなり効率が良い、という利点がある。したがって、結晶化促進のための光吸収層への付着溶液の濃

10

20

30

40

50

度を低く抑えることができ、この結果、水溶液の付着ムラに起因する斑状しみの発生を抑制することができる。

【0021】

これにより、その後のセレン化工程及び導電透明電極形成工程を経て得られる薄膜太陽電池は、光電変換効率の確実な向上が得られ、かつ、斑状しみを視認できない、所定の製品外観を呈するものとなる。

【0022】

また、第1工程たるプリカーサ形成は、In金属層を形成する第1スパッタ成膜工程と、Cu-Ga合金層を形成する第2スパッタ成膜工程とにより行うのが望ましい。即ち、最初に、Inターゲットを用いたスパッタリング法によりIn金属層を形成し、その後、Cu-Ga合金ターゲットを用いるなどしたスパッタリング法によりCu-Ga合金層を形成する。これにより、プリカーサ層は、基板上の電極層に隣接するIn金属層とその次のCu-Ga合金層の順で積層形成される。

10

【0023】

これは、電極層を構成する金属Moと金属Gaとが固相同士のまま隣接する膜構造配置を避けるためである。金属Moと金属Gaとの界面では結晶性が良好に得られぬことが知られている。したがって、Ga成分が固相拡散係数の相違などにより電極層側に偏って分布し、多くの場合に、Ga成分が自身の高密度側の界面に偏析する。そして、光吸収層と電極層との間の密着度が良好に得られず、この結果、得られる薄膜太陽電池は、内部剥離が生じやすい。これに対し、本発明のプリカーサ工程構成(Mo電極層/In金属層/Cu-Ga合金層の積層形成)を用いることで、不安定な膜構造となることを抑制できる。

20

【0024】

しかも、本発明方法のモリブデン酸ナトリウム含有水溶液によるアルカリ層は、In金属層/Cu-Ga合金層の積層に付着されるが、水溶液中のMoは、溶質分子(モリブデン酸ナトリウム)中の成分原子として存在し、金属Moと金属Gaとが固相同士のまま隣接するわけではない。このため、上記のような不安定膜構造を招くことはない。

【0025】

また、本発明の方法によるアルカリ層形成は、ガラス基板からのアルカリ成分拡散への影響を払拭したものである。即ち、基板と光吸収層の間にアルカリ層を介在させる場合は、アルカリ層の存在が、ガラス基板からのアルカリ成分拡散に重複してしまい、ガラス基板由来のアルカリ成分の効果を消失させていた。しかし、本発明方法では、ガラス基板とは反対側にアルカリ層を付着するので、ガラス基板由来のアルカリ成分の効果を独立に得ることができる。

30

【発明の効果】

【0026】

本発明のカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造方法においては、光吸収層を形成するために、In、Cu及びGa金属元素を含有成分としたプリカーサを形成した後に、このプリカーサに対してモリブデン酸ナトリウム含有水溶液を付着し、その後、H₂Seガス雰囲気中で熱処理を行う。

【0027】

このとき、アルカリ層として用いたモリブデン酸ナトリウム中のモリブデン原子が、遷移金属特有の触媒効果により、光吸収層の表面からセレン化反応を促進し、結晶性向上を導く。また、モリブデン酸ナトリウムは、分解率が高く、光吸収層への付着溶液の濃度を低く抑えることができ、この結果、水溶液の付着ムラに起因する斑状しみの発生を抑制することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

図2(c)に示すプリカーサ光吸収層の成膜工程に対応する、光吸収層のプリカーサを製造するための成膜装置を図4に示す。

【0029】

50

図4は、仕入室31と第1スパッタ成膜室32と第2スパッタ成膜室33と取出室34とを、それぞれ仕切弁35、36、37を介して連通させて構成したインライン式スパッタ装置38の概略図である。本装置38の各室31、32、33、34は、それぞれ図外の真空排気機構が設置されており、成膜室32、33において所望の圧力条件のもとで成膜工程が行われる。

【0030】

仕入室31の内部には、バッチ単位の複数枚の基板1aを収納できる基板支持台(図示せず)が搭載される。収納される基板1aは、既にMo電極層の成膜が行われたものである((a)参照)。そして、Mo電極層付き複数の基板1aのうち、成膜工程に進む基板1bが、基板搬送トレイなどの基板ホルダ(図示せず)に保持された状態で、仕切弁35

10

【0031】

第1成膜室32では、両側の仕切弁35、36を閉弁状態とし、所定圧力条件のもと、インターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上の表面層として、金属In層の成膜が行われる((b)参照)。そして、同様にして、次の第2成膜室33において、Cu-Gaターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上の最新表面層としてCu-Ga合金層の成膜が行われ((c)参照)、プリカーサの成膜工程が終了する。なお、Cu-Ga合金ターゲットにおける金属Gaの合金成分比率は1~50原子%の範囲であることが望ましい。

【0032】

スパッタ成膜終了後の基板1cは、仕切弁37を介して取出室34に搬送される。取出室34内には、仕入室31のものと同様の基板支持台が搭載されており、上記と同じ成膜工程サイクルで成膜終了とされた、バッチ単位相当枚数分の基板1cが支持台に収納された時点で、全スパッタ成膜工程の完了とする。

20

【0033】

なお、本形態では、第1成膜室32で金属In層の成膜を行い、次の第2成膜室33でCu-Ga合金層の成膜を行うものとした。前述の通り、本実施形態が好ましいが、本発明はこれに限定されず、Cu-Ga合金層の次に金属In層の成膜を行っても良いし、あるいは、一度にCuInGa多成分層合金層の成膜を行っても良い。また、成膜法についても、スパッタ成膜法に限らず蒸着法やCVD法などの他の乾式方法を採用しても良い。

30

【0034】

次いで、プリカーサ形成後の基板に対して浸漬法によりモリブデン酸ナトリウム含有水溶液を付着する。即ち、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を純水に溶解して得た0.1~5重量%水溶液に、プリカーサ付きの基板を浸してスピンドライ乾燥してアルカリ層を得る。

【0035】

次いで、アルカリ層付きの基板に対してセレン化工程を行う。図5は、図2(d)に示すプリカーサ光吸収層のセレン化工程に対応する、光吸収層のセレン化を行うための熱処理室40の概略図である。熱処理室40は、その両側を挟んで配置されたヒータ41により加熱される。また、その内部には、所定バッチ枚数の基板を収容可能な石英ポート42が設置され、ポート42の底面上に複数の基板1cが縦型状態で収納される。また、ポート42上の基板1cを直立状態に保つための石英製サセプタ43a、43bが設けられている。このサセプタ43a、43bを付設した石英ポート42には、外部の駆動機構に連なる回転駆動軸44が接続部45を介して接続され、回転軸44の駆動により、全基板1cが縦型状態を保持したまま回転することができる。さらに、全基板1cを搭載した石英ポート42は、石英製プロセスチューブ46により囲繞された構造となっている。このプロセスチューブ46により囲繞して形成される密閉空間は、図外の真空排気機構により圧力条件が可変であり、また、この密閉空間内部にガス導入管47が貫入される。ガス導入管47はセレン化ガス導入用であり、導入管47の周壁に設けられた多数のノズル孔48から H_2Se ガスが流入する。また、プロセスチューブ46内で均一な H_2Se ガスの通流

40

50

が得られるように、ノズル孔48は概ね1~2mmの径に穿設されている。

【0036】

光吸収層4(図1参照)の作製に際しては、金属In層及びCu-Ga合金層、アルカリ層から成る積層構造を形成したガラス基板1cを所定枚数分に揃え、図5に示すように熱処理室40内に収容する。そして、図6に示す温度プロファイルにしたがってセレン化処理を行う。

【0037】

即ち、図5の熱処理室40内のプロセスチューブ46内を、図外の排気機構の作動により50~95kPaの減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ41により内部温度を約250まで昇温する。これら温度条件及び圧力条件を保った状態で、ガス導入管47のノズル孔48より所定流量のH₂Seガスを時間(1)に亘って流入させ、これを第1セレン化工程とする。この工程は、熱処理室40内のプレヒート及びH₂Seガス雰囲気安定化のために設けられる。このときの時間(1)として、例えば10分間程度が好ましい。

【0038】

さらに、図5の熱処理室40の回転駆動軸44を概ね1~2rpmで等速回転させることにより、同時に回転する基板1cの周囲環境、即ち、プレヒート温度条件下でのH₂Seガス雰囲気がさらに安定的に確保される。この基板1cの回転は、第1セレン化工程だけでなく、後述する第2、第3のセレン化工程及び冷却工程でも行うことによりさらに効果的となる。

【0039】

次に、時間(1)のH₂Seガス導入終了後、プロセスチューブ46内を50~95kPaの減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ41により内部温度Aとして約250~450まで昇温する。そして、これら温度条件及び圧力条件を保った状態で、ガス導入管47のノズル孔48より所定流量のH₂Seガスを時間(2)に亘って流入させ、これを第2セレン化工程とする。この工程は、基板1c上に形成されたIn層とCu-Ga層との積層構造から成る光吸収層プリカーサ内で、In、Cu及びGaの各成分を拡散させつつSe成分を取り込むために設けられる。このときの時間(2)として、例えば10~120分間程度が好ましい。

【0040】

さらに、約250~450への昇温が行われた後に、時間(3)直前の時間(2)において、プロセスチューブ46内を真空排気して、高真空状態に保持する真空工程を介させることで、第2セレン化工程で取り込むSe成分原料のH₂Seガスが活度の高いものとして得られる。また、第1セレン化工程に由来する残留ガスの影響を考慮しなくないため、所要設定量のH₂Seガスの導入により、第2セレン化工程でのSe成分取り込みを正確に制御できる。あるいは、第2セレン化工程においてH₂Seガスの所要量が比較的大流量に及ぶときは、その流量制御を正確に行うために、複数回に分割して通流させる手法が採られることがあるが、その場合は、分割して通流を行うたびに、その直前に上記した真空工程を行う必要がある。この結果、H₂Seガスの流量制御がさらに正確に行われることになる。

【0041】

次に、時間(3)のH₂Seガス導入終了後、プロセスチューブ46内を50~95kPaの減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ41により内部温度Bとして約450~650まで昇温する。そして、この状態を約10~120分間に亘って保持し、これを第3セレン化工程とする。この工程は、これまでに行ったIn、Cu及びGaの各成分の拡散とSe成分の取り込みによって均一化が進行した光吸収層プリカーサを結晶化させ、内部膜構造の再配置を安定的に得るために設けられる。

【0042】

その後、加熱ヒータ41による加熱温度を徐々に低下させ、室温まで冷却した後に、第3セレン化工程までの工程により光吸収層が形成された基板1cを取り出して光吸収層作製の完了とする。なお、残留H₂Seガスが冷却中の基板1cに作用して、その表面層に

10

20

30

40

50

において不要なSe析出を生じることがある。これを防止するため、冷却中の時間(4)において、プロセスチューブ46内を真空排気して、高真空状態に保持する真空工程を介させても良い。また、回転駆動軸44の等速回転による基板1cの回転は、望ましくは、光吸収層作製の完了時点とした、基板1cの取り出し直前まで行うと良い。

【0043】

なお、アルカリ層は、セレン化処理中に、その直下に隣接する光吸収層に拡散して消滅する。

【0044】

以上の光吸収層製造工程を示すフロー図を図7に示す。

【0045】

まず、SLG基板(図7(a))上に、Mo電極層をスパッタリング法により形成する(図7(b))。次いで、図4に示すインライン式スパッタ成膜装置を用い、Mo電極層上にIn金属層とCu-Ga合金層とから成る積層プリカーサを形成する(図7(c))。この後、モリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)から成るアルカリ層を浸漬法により形成する(図7(d))。即ち、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を純水に溶解して得た0.1~5重量%水溶液に、図7(c)で示す積層プリカーサ付きの基板を浸してスピンドライ乾燥する。この後、得られたプリカーサ層付きの基板に対して図5に示す熱処理装置を用い、図6の温度プロファイルにしたがってSe雰囲気中でセレン化処理を行って、CIGS光吸収層を形成する。その際に、 Na_2MoO_4 は、直下に隣接する光吸収層に拡散して消滅する(図7(e))。

【0046】

その後、必要に応じてn型のバッファ層を積層する。さらに、ZnO-Al合金ターゲットを用いたスパッタ成膜法により、最外表面層として、ZnOAl層から成るn型の透明電極層(TCO: Transparent Conductive Oxide)を積層し、薄膜太陽電池を得る。

【0047】

なお、本形態の光吸収層製造工程において、モリブデン酸ナトリウム含有水溶液の付着に際して、CBDに代表される浸漬法を採用したが、本発明はこれに限定されず、はけやローラによる塗布法やスプレーコート法、キャスト法、ブレードコート法、インクジェット塗工法など、湿式法であればいずれの塗布法を用いても良い。

【0048】

そして、アルカリ層としてモリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)から成るアルカリ層を用いることにより、光電変換効率の向上を得ることができる。これらの実際を下記実施例において検証する。

【実施例1】

【0049】

図7に示すフロー図にしたがって、モリブデン酸ナトリウムから成るアルカリ層を経由して薄膜太陽電池を形成した。即ち、図4のインライン式スパッタ成膜装置を使用して、ソーダライムガラス基板上にプリカーサ層を形成し、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を純水に溶解して得た1.5重量%水溶液に浸漬してスピンドライ乾燥した。その後、図5に示す熱処理装置において図6の温度プロファイルにしたがってセレン化処理を行った。

【0050】

このようにして得られた光吸収層を用い、さらにバッファ層と透明電極層とを形成して薄膜太陽電池を作製したところ、安定した膜内部構造を備え、所期通りの外観を呈するものであった。そして、同条件で製造した複数枚の薄膜太陽電池製品につき、その性能測定を行ったところ、図8に示す光電変換効率値を得た。

【0051】

[比較例1]

アルカリ層として、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液の替りに、同濃度の四ホウ酸ナトリウム10水和物($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を用い

10

20

30

40

50

た以外は、[実施例1]と同様の条件で薄膜太陽電池を作製し、得られた複数枚の薄膜太陽電池製品につき、その性能測定を行ったところ、図8に示す光電変換効率値を得た。

【0052】

[実施例1]及び[比較例1]を対比すると、本発明方法を用いて作製した薄膜太陽電池製品において、製品の特性指標たる光電変換効率に顕著な向上が認められることが分る。これは、モリブデン酸ナトリウム中のモリブデン原子が備える遷移金属特有の触媒効果により、光吸収層の表面からセレン化反応を促進し、これにより結晶性の向上が得られるためである、と考えられる。

【0053】

[比較例2]

図3に示すフロー図において、 Na_2S 層の替わりに、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)による1.5重量%水溶液を用いてアルカリ層を形成した。即ち、Mo電極層上に浸漬法により Na_2MoO_4 から成るアルカリ層を形成スピンドライ乾燥した後、大気中で60分間のベーク処理を行い、膜中残留水分を調整した。この後、アルカリ層上に、インターゲット及びCu-Ga合金ターゲットをこの順で用いたスパッタ積層成膜を行い、In金属層とCu-Ga合金層とから成る積層プリカーサを形成した。さらに、得られたプリカーサ層付きの基板に対して所定温度のSe雰囲気中でセレン化処理を行って、CIGS光吸収層を形成した。

【0054】

このようにして得られた光吸収層を用い、さらにバッファ層と透明電極層とを形成して薄膜太陽電池を作製し、同条件で製造した複数枚の薄膜太陽電池製品につき、その性能測定を行ったところ、図9に示す光電変換効率値を得た。

【0055】

[比較例3]

アルカリ層として、モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液の替りに、0.8重量%の四ホウ酸ナトリウム10水和物($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を用いた以外は、[比較例2]と同様の条件で薄膜太陽電池を作製し、得られた複数枚の薄膜太陽電池製品につき、その性能測定を行ったところ、図9に示す光電変換効率値を得た。

【0056】

[比較例2]及び[比較例3]を対比すると、裏面電極層とプリカーサ層との間にアルカリ層を介在させる方法では、アルカリ層成分にモリブデン酸ナトリウム及び四ホウ酸ナトリウムのいずれを用いても光電効率値が同程度となり、その向上が認められないことが分る。

【0057】

また、[実施例1]及び[比較例1~3]より、モリブデン酸ナトリウムから成るアルカリ層は、プリカーサ層形成後に裏面電極とは反対側に形成する構造の場合のみに光電変換効率の向上が認められることが分る。

【0058】

また、[実施例1]及び[比較例1]の対比をさらに詳細に行ったものが図10である。図10(a)~(d)は、それぞれ得られた薄膜太陽電池の製品特性たる開放電圧(a)、短絡電流(b)、フィルファクタ(c)、光電変換効率(d)の測定値ごとに作成したヒストグラムである。

【0059】

いずれの特性指標においても、アルカリ層としてモリブデン酸ナトリウムを用いて形成された薄膜太陽電池が優位であることが分る。

【実施例2】

【0060】

モリブデン酸ナトリウム2水和物($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液の濃度を、それぞれ1.0重量%、1.5重量%、2.0重量%及び2.5重量%とした以外は、[実施例

10

20

30

40

50

1]と同様の条件でそれぞれ複数枚の薄膜太陽電池を作製し、その性能測定を行ったところ、図11に示す光電効率値を得た。

【0061】

これから分るように、アルカリ層としてモリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4) を用いる場合、2.0重量%程度の濃度で高い変換効率が得られることが分る。これは、モリブデン酸ナトリウムにおいて分解率が大きく、光吸収層表面に対するナトリウム原子の付着率が高くなり効率が良いためであると考えられる。そして、結晶化促進のための光吸収層への付着溶液の濃度を低く抑えることができ、このため、水溶液の付着ムラに起因する斑状しみが目立つことは大幅に低下した。

【産業上の利用可能性】

10

【0062】

本発明は、外観性能や安定内部構造を備えた薄膜太陽電池の製造に活用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】薄膜太陽電池の一般的構造を示す概略図

【図2】薄膜太陽電池の一般的な製造工程図

【図3】湿式法のアルカリ層形成を組み入れた従来の光吸収層の製造工程図

【図4】In金属層とCu-Ga合金層とから成る積層プリカーサを作製するインライン式スパッタ成膜装置の概略図

【図5】CIGS光吸収層を作製する熱処理室の概略図

20

【図6】セレン化処理を行う際の温度プロファイル図

【図7】湿式法のアルカリ層形成を組み入れた本発明光吸収層の製造工程図

【図8】[実施例1]及び[比較例1]により作製された薄膜太陽電池の光電変換効率特性を示すグラフ図

【図9】[比較例2]及び[比較例3]により作製された薄膜太陽電池の光電変換効率特性を示すグラフ図

【図10】(a)[実施例1]及び[比較例1]により作製された薄膜太陽電池の開放電圧特性を示すヒストグラム図 (b)[実施例1]及び[比較例1]により作製された薄膜太陽電池の短絡電流特性を示すヒストグラム図 (c)[実施例1]及び[比較例1]により作製された薄膜太陽電池のフィルファクタ特性を示すヒストグラム図 (d)[実施例1]及び[比較例1]により作製された薄膜太陽電池の光電変換効率特性を示すヒストグラム図

30

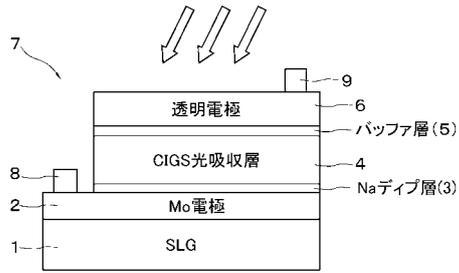
【図11】[実施例2]により作製された薄膜太陽電池の光電変換効率特性を示すグラフ図

【符号の説明】

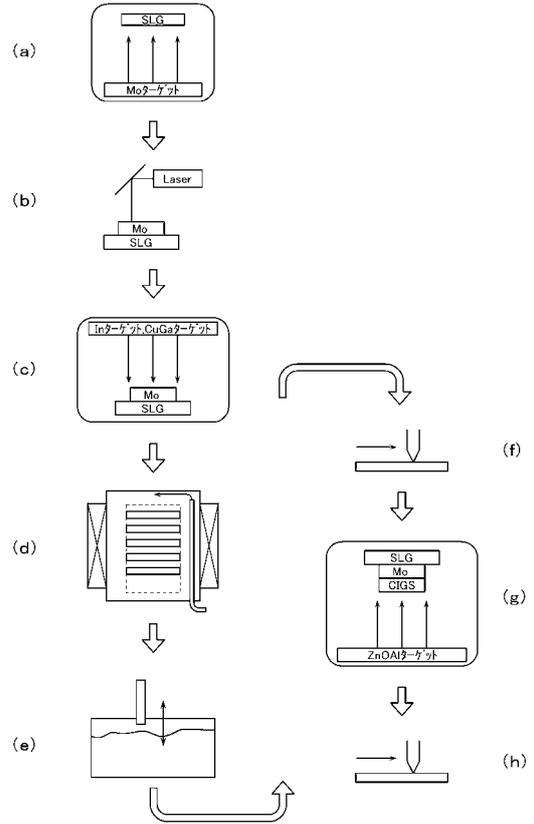
【0064】

1	1 a	1 b	1 c	ガラス基板	
2				Mo電極層	
4				CIGS光吸収層	
7				多層積層構造(薄膜太陽電池)	
3 2				In金属層用第1スパッタ成膜室	
3 3				Cu-Ga合金層用第2スパッタ成膜室	40
3 8				インライン式スパッタ成膜装置	
4 0				熱処理室	
4 1				加熱ヒータ	
4 2				石英ボート(筐体)	
4 3				サセプタ(筐体)	
4 4				回転駆動軸	
4 6				プロセスチューブ(気密空間)	
4 7				ガス導入管	
4 8				ノズル孔	

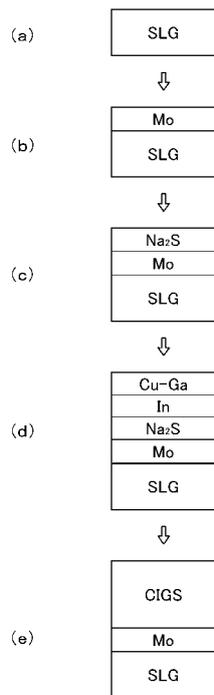
【図1】



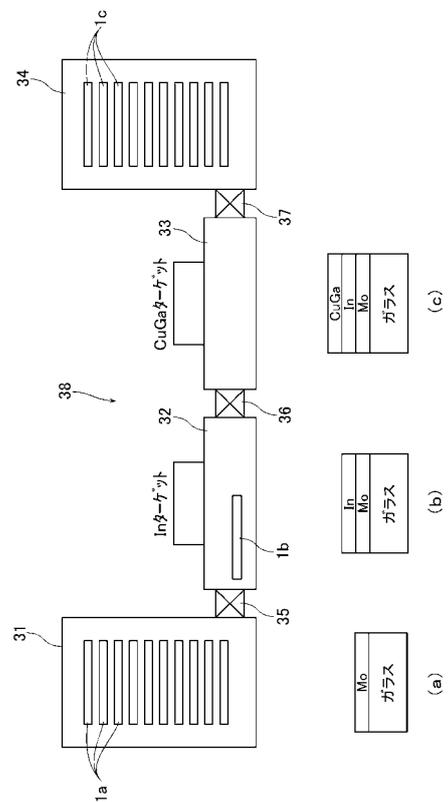
【図2】



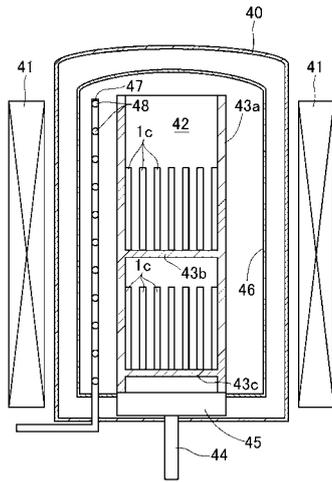
【図3】



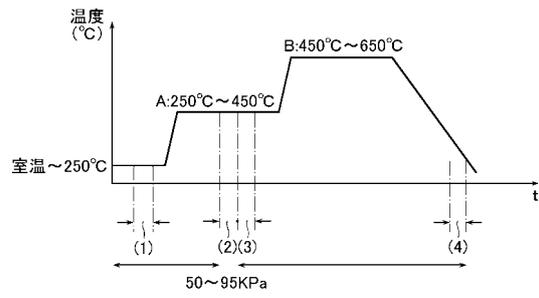
【図4】



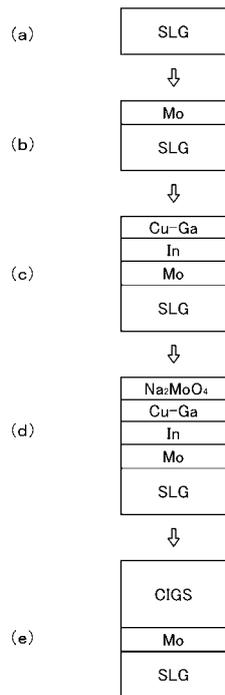
【 図 5 】



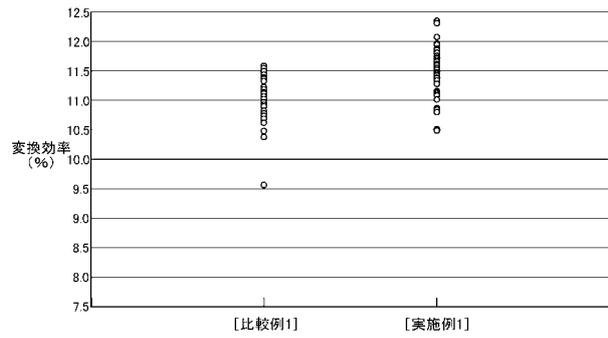
【 図 6 】



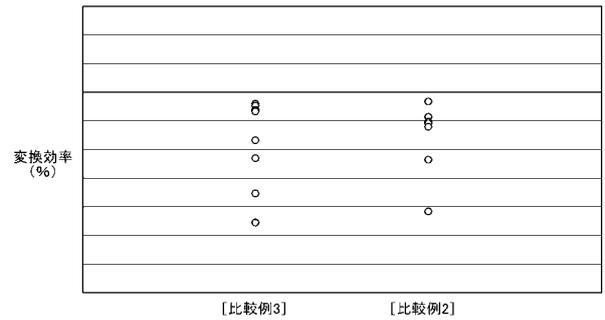
【 図 7 】



【 図 8 】

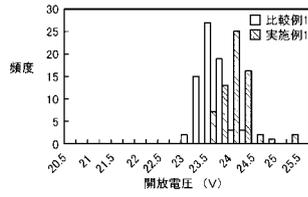


【 図 9 】

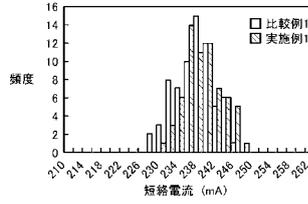


【図10】

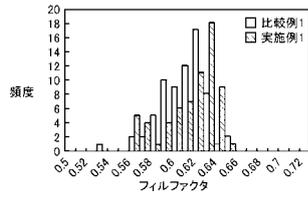
(a)



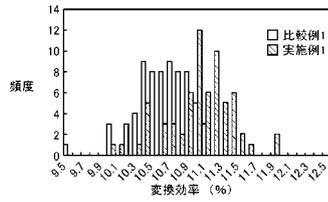
(b)



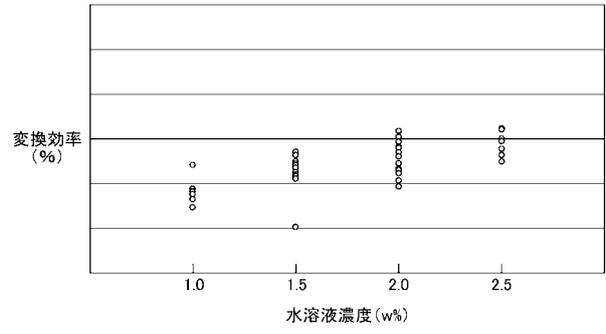
(c)



(d)



【図11】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 222750 (JP, A)
特開平08 - 102546 (JP, A)
国際公開第03 / 069684 (WO, A1)
特開平5 - 63225 (JP, A)
特開平11 - 274534 (JP, A)
特開2003 - 258282 (JP, A)
特開2001 - 44464 (JP, A)
国際公開第96 / 13063 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078

JSTPlus (JDreamII)

JST7580 (JDreamII)