

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5738601号  
(P5738601)

(45) 発行日 平成27年6月24日(2015.6.24)

(24) 登録日 平成27年5月1日(2015.5.1)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 31/18	(2006.01)	HO 1 L	31/04	4 2 4	
HO 1 L 31/0749	(2012.01)	HO 1 L	31/06	4 6 0	

請求項の数 34 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-549668 (P2010-549668)	(73) 特許権者	514151269
(86) (22) 出願日	平成21年3月4日(2009.3.4)		ハナジー・ハイテク・パワー・(エイチ ケー)・リミテッド
(65) 公表番号	特表2011-525297 (P2011-525297A)		香港・ウェスト・カオルーン・オウスティ ン・ロード・インターナショナル・コマー ス・センター・1・ユニッツ・7606- 7607
(43) 公表日	平成23年9月15日(2011.9.15)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/001428		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02009/111053	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成21年9月11日(2009.9.11)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成24年3月1日(2012.3.1)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	61/068, 459		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成20年3月5日(2008.3.5)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池セルのための緩衝層蒸着

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレキシブル基板上に薄膜カルコゲニド緩衝層を成膜する方法であって、  
成膜領域を通して長手方向に薄膜基板材料のウェブを移送させるステップと、  
前記成膜領域内の第1の長手方向位置で、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、  
ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択され  
た金属を含む第1の溶液を前記ウェブ上に分注するステップと、

前記ウェブの左右方向寸法にわたって配設されている、一端が前記ウェブの表面に接触  
するシート状の溶液散布器の下に前記ウェブを通すことによって、前記ウェブの左右方向  
寸法にわたって前記第1の溶液を分配するステップと、

前記成膜領域内の第2の長手方向位置で、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる  
群から選択されたカルコゲンを含む第2の溶液を前記ウェブ上に分注するステップと、を  
含む方法。

【請求項 2】

前記第1の溶液を前記ウェブに施す前に、前記移動するウェブの温度より高い温度に前  
記第1の溶液を加熱するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記第1の溶液を加熱するステップは、前記第1の溶液を55~70 までの範囲内の温度に  
加熱するステップを含み、前記第1の溶液を前記ウェブに施す前の前記移動するウェブの  
温度は、25~45 までの範囲内にある請求項2に記載の方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記第2の長手方向位置は、長手方向に前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第2の長手方向位置は、前記第1の長手方向位置と前記第2の長手方向位置との間の領域において、前記第1の溶液中の前記金属と光起電力材料の下位層との間のイオン交換のための時間を可能にする長手方向に十分な距離だけ前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている請求項4に記載の方法。

## 【請求項 6】

長手方向に前記第2の長手方向位置を過ぎて配設されている第3の長手方向位置で、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択された金属を含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

10

## 【請求項 7】

長手方向に前記第2の長手方向位置を過ぎて配設されている第3の長手方向位置で、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項 8】

長手方向に前記第2の長手方向位置を過ぎて配設されている第3の長手方向位置で、錯体化剤を含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

20

## 【請求項 9】

前記第1の溶液または第2の溶液のいずれかを分注する前に、前記ウェブをすすいで表面の凸凹を除去するステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記ウェブに界面活性剤を施すステップをさらに含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項 11】

複数の長手方向領域において、前記ウェブの長手方向の勾配を個々に調節し、所望の厚さの薄膜カルコゲニド緩衝層を形成するステップをさらに備えている請求項1に記載の方法。

30

## 【請求項 12】

フレキシブル基板上に薄膜カルコゲニド緩衝層を成膜する方法であって、成膜領域を通して長手方向に薄膜基板材料のウェブを移送させるステップと、前記成膜領域内の第1の長手方向位置で、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択された金属を含む第1の溶液、ならびに酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含む第2の溶液を、別々に、ただし、同時に前記ウェブ上に分注するステップと、

前記ウェブの左右方向寸法にわたって配設されている、一端が前記ウェブの表面に接触するシート状の溶液散布器の下に前記ウェブを通すことによって、前記ウェブの左右方向寸法にわたって前記第1の溶液を分配するステップと、を含み、

40

前記第1の溶液および前記第2の溶液のうちの少なくとも一方は、前記溶液を前記ウェブに施す前に前記移動するウェブの温度より高い温度で分注される方法。

## 【請求項 13】

前記第1の溶液は、55～70 までの範囲内の温度で分注され、前記ウェブは、前記ウェブに前記溶液を施す前に、25～45 までの範囲内の温度を有する請求項12に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記第1の溶液および前記第2の溶液は、55～65 までの範囲内の結合した温度で前記ウェブに到達し、前記ウェブは、前記ウェブに前記溶液を施す前に、25～45 までの範囲内の温度を有する請求項12に記載の方法。

50

## 【請求項15】

長手方向の前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている第2の長手方向位置で、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択された金属を含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項12に記載の方法。

## 【請求項16】

長手方向の前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている第2の長手方向位置で、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項12に記載の方法。

## 【請求項17】

長手方向の前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている第2の長手方向位置で、錯体化剤を含む第3の溶液を前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項12に記載の方法。

## 【請求項18】

前記ウェブの長手方向の勾配を調節し、所望の厚さの薄膜カルコゲニド緩衝層を形成するステップをさらに含む請求項12に記載の方法。

## 【請求項19】

フレキシブル基板上に薄膜カルコゲニド緩衝層を成膜する方法であって、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択された金属を含む第1の溶液を加熱するステップと、

成膜領域を通して長手方向に薄膜基板材料のウェブを移送させるステップと、前記第1の溶液を加熱した後に、前記第1の溶液を前記成膜領域内で前記ウェブ上に分注するステップと、

前記ウェブの左右方向寸法にわたって配設されている、一端が前記ウェブの表面に接触するシート状の溶液散布器の下に前記ウェブを通すことによって、前記ウェブの左右方向寸法にわたって前記第1の溶液を分配するステップと、

酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含む第2の溶液を前記成膜領域内で前記ウェブ上に分注するステップと、

前記第1の溶液と前記第2の溶液との間の化学反応を通じてカルコゲニド緩衝層を形成するステップと、を含み、

カルコゲニド形成のための反応熱は、前記加熱された第1の溶液によって実質的に供給される方法。

## 【請求項20】

前記第1の溶液および前記第2の溶液は、前記成膜領域内の実質的に同じ長手方向位置で分注される請求項19に記載の方法。

## 【請求項21】

前記第1の溶液は、前記成膜領域内の第1の長手方向位置で分注され、前記第2の溶液は、前記成膜領域内の第2の長手方向位置で分注され、前記第1の長手方向位置と前記第2の長手方向位置との間の長手方向距離は、前記第2の溶液を分注する前に前記第1の溶液中の前記金属と光起電力材料の下位層との間で相当なイオン交換を可能にするほどの十分な距離である請求項19に記載の方法。

## 【請求項22】

前記第1の溶液は、前記成膜領域内の第1の長手方向位置で分注され、前記第1の溶液に実質的に類似している第3の溶液を、前記成膜領域内の第2の長手方向位置で、前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項19に記載の方法。

## 【請求項23】

前記第2の溶液は、前記成膜領域内の第1の長手方向位置で分注され、前記第2の溶液に実質的に類似している第3の溶液を、前記成膜領域内の第2の長手方向位置で、前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項19に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 4】

前記第2の溶液は、前記成膜領域内の第1の長手方向位置で分注され、錯体化剤を含む第3の溶液を、前記成膜領域内の第2の長手方向位置で、前記ウェブ上に分注するステップをさらに含む請求項19に記載の方法。

## 【請求項 2 5】

フレキシブル基板の上に薄膜カルコゲニド緩衝層を成膜するための装置であって、基板材料の連続的なフレキシブルのウェブを成膜領域を通して長手方向に搬送するための移送機構と、

銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択された金属を含む金属塩溶液の供給源と、

前記成膜領域内の第1の長手方向位置で金属塩溶液を前記ウェブ上に分注するように構成された第1の分注装置と、

前記成膜領域内に配設され、前記ウェブの左右方向寸法にわたって延在している、一端が前記ウェブの表面に接触するシート状の溶液散布器と、

酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含むカルコゲン溶液の供給源と、

前記成膜領域内の第2の長手方向位置でカルコゲン溶液を前記ウェブ上に分注するように構成された第2の分注装置と、を備えている装置。

## 【請求項 2 6】

前記金属塩溶液は、水酸化アンモニウムおよび亜鉛からなる群から選択された少なくとも1つの追加反応物質を含む請求項25に記載の装置。

## 【請求項 2 7】

前記第2の長手方向位置は、前記第1の長手方向位置と前記第2の長手方向位置との間の領域において、前記第1の溶液中の前記金属と光起電力材料の下位層との間で相当なイオン交換を可能にするほど、長手方向に十分な距離だけ前記第1の長手方向位置を過ぎて配設されている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 2 8】

前記第1の長手方向位置および前記第2の長手方向位置は、実質的に一致している請求項25に記載の装置。

## 【請求項 2 9】

前記金属塩溶液を前記ウェブ上に分注する前に、前記金属塩溶液を受け取る前の前記ウェブの温度より高い温度に前記金属塩溶液を加熱するように構成された第1の加熱装置をさらに備えている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 3 0】

前記移送機構は、前記成膜領域の少なくとも一部分の中で、前記ウェブの長手方向の勾配を調節するように構成された調節機構を備えている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 3 1】

前記成膜領域内の第3の長手方向位置で前記金属塩溶液を前記ウェブ上に分注し、それにより、カルコゲニドへの反応に利用可能な金属塩溶液を補充するように構成された第3の分注装置をさらに備えている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 3 2】

前記成膜領域内の第3の長手方向位置で錯体化剤を前記ウェブ上に分注するように構成された第3の分注装置をさらに備えている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 3 3】

前記成膜領域内の第3の長手方向位置で前記カルコゲン溶液を前記ウェブ上に分注し、それにより、カルコゲニドへの反応に利用可能なカルコゲン溶液を補充するように構成された第3の分注装置をさらに備えている請求項25に記載の装置。

## 【請求項 3 4】

前記ウェブで前記金属塩溶液または前記カルコゲン溶液を受け取る前に、前記ウェブをすすぐように構成されたプレリンス機構をさらに備えている請求項25に記載の装置。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第119条ならびに適用外国法および国内法に基づき、参照により全体が本明細書に組み込まれている、2008年3月5日に出願された米国仮特許出願第61/068,459号の優先権を主張する。

## 【0002】

光起電力の分野は、一般的に、太陽光を直接DC電力に変換する多層材料に関する。この変換の基本的な機構は、アインシュタインが独創的な1905年の科学論文において初めて正しく説明した、光起電力(光電気)効果であり、アインシュタインはこれによりノーベル物理学賞を受賞した。米国では、光起電力(PV)デバイスは、太陽電池セルとして広く知られている。太陽電池セルは、典型的には、p型半導体とn型半導体の協同するサンドイッチとして構成され、n型半導体材料(サンドイッチの一方の側)は、過剰な電子を呈示し、p型半導体材料(サンドイッチの他方の側)は、過剰な正孔を呈示し、それぞれの正孔は電子の不足を表す。これら2つの材料の間のpn接合の近くで、n型層からの価電子は、p型層内の隣接する正孔に移動して、太陽電池セル内に小さな電氣的不均衡を引き起こす。この結果、接合に近接して電界が生じる。

## 【背景技術】

## 【0003】

入射光子がセル内の電子を励起して伝導帯に入れると、励起された電子は半導体の原子から非束縛状態となり、自由電子/正孔対を形成する。上述のように、pn接合は、接合に近接して電界を発生させるので、このようにして接合の近くに形成された電子/正孔対は、分離して、接合から離れてゆく傾向を有し、電子は接合のn型の側に向かって移動し、正孔は接合のp型の側に向かって移動する。これにより、セル内に全体的電荷不均衡が生じ、そのため、セルの2つの側の間に外部導電経路が形成された場合、電子は外部経路にそってn型の側からp型の側に移り、電流を生じる。実際、電子は、表面の一部を覆う伝導性グリッドによってn型の表面に、または表面近くから捕集されうるが、それでも、入射光子によるセル内への十分なアクセスは確保されうる。

## 【0004】

このような光起電力構造は、適切に配置された電氣的接点が含まれ、セル(または一連のセル)が閉電気回路内に組み込まれた場合、実用的なPVデバイスを形成する。スタンドアロンデバイスとして、単一の従来型の太陽電池セルは、大半の用途に十分な電力を供給できない。そこで、太陽電池セルは、一方のセルの前を他方のセルの後ろに接続することによってPVモジュール、つまり「ストリング」の形に一般的に構成され、したがって個別のセルが電氣的直列状態となり電圧が足し合わされる。使い物になる電圧を得るためには、典型的には、かなりの数のセルを直列に接続する。そこで、その結果得られるDC電流をインバータに通して、従来の配電網によって供給されるAC電流の周波数と一致するように選択された適切な周波数のAC電流に変換することができる。米国では、この周波数は60ヘルツ(Hz)であり、他のほとんどの国々は、50Hzまたは60HzのいずれかのAC電力を供給している。

## 【0005】

商業用途向けに開発された特定の種類の太陽電池セルの1つに、「薄膜」PVセルがある。結晶シリコンPVセルなどの他の種類のPVセルと比べて、薄膜PVセルは、実用的なセルを形成するのに、必要とする光吸収材料が少なく済み、したがって加工コストを低減することができる。薄膜系PVセルでは、保護コーティング、装飾コーティング、および機能性コーティングの薄膜業界で広く使用されているすでに開発されている蒸着技術を使用することにより、コスト改善も望める。低コストの商用薄膜製品によくある例として、ポリマー系食品パッケージングに施される透水性コーティング、建築用ガラスに施される装飾コーティング、住宅および商業用ガラスに施される低放射率温度制御コーティング、および

10

20

30

40

50

眼鏡に施されるひっかき傷および反射を防止するコーティングが挙げられる。これらの他の分野において開発されている技術を採用もしくは修正することで、PVセル薄膜蒸着技術の開発コストの低減が可能になった。

【0006】

さらに、薄膜セル、特に二セレン化銅インジウム、二硫化銅インジウム、二セレン化銅インジウムアルミニウム、または二セレン化銅インジウムガリウムの太陽光吸収体層を使用する薄膜セルは、20%に近い効率を呈示し、最も効率のよい結晶性セルの効率に匹敵するか、もしくは超えるほどである。特に、二セレン化銅インジウムガリウム(CIGS)は、安定しており、毒性が低く、真に薄い膜をなし、実用的なPVセルにおいて必要な厚さが2ミクロン未満である。そのため、現在まで、CIGSは、高性能低コストの薄膜PV製品となる最も高い可能性、ひいては大規模発電市場に進出する最も高い可能性を示しているように見える。

10

【0007】

薄膜PV材料は、硬質ガラス基板、またはフレキシブル基板のいずれかに蒸着することができる。ガラス基板は、比較的安価であり、一般的に、熱膨張率がCIGSまたは他の吸収体層と比較的よくマッチし、真空蒸着システムでの使用に対応できる。しかし、このような硬質基板には、加工機器および資材保管のためのかなりの床面積が必要であること、頑丈な専用取り扱い機器が欠かせないこと、基板が破砕する可能性が高いこと、その重量のせいで輸送費が高くつくこと、ガラスの取り扱いに細心を要すること、設置が難しいことなどのさまざまな欠点がある。その結果、ガラス基板の使用は、光起電力などの多層機能性薄膜材料の大量高収量の商用製造には最適とは言えない。

20

【0008】

対照的に、薄いフレキシブル基板のロールツーロール加工では、コンパクトで安価な真空システムを使用することができ、また他の薄膜業界向けにすでに開発されている専用でない機器を利用できる。薄いフレキシブル基板材料をベースとするPVセルは、急速な加熱と冷却に対する、また大きな温度勾配に対する耐性が比較的高く(結果として、加工中の破砕または故障の可能性が低い)、必要な輸送費が比較的安く、硬質基板をベースとするセルに比べて取り付けやすさが増している。

【0009】

薄膜PVセルにおいて使用されうる特定の種類のn型半導体材料は、化学の分野においてカルコゲニドとして知られているものである。カルコゲニドは、少なくとも1つのカルコゲンイオンと金属などの少なくとも1つの陽性度の高い元素からなる化合物である。カルコゲニドの薄膜の形成は、従来技術において、例えば、参照により本明細書に組み込まれている、McCandlessらの米国特許第6,537,845号において説明されている。McCandlessは、複合反応物質溶液を基板上に分注し、基板が反応熱を供給するステップを教示している。他の従来技術のシステムは、McCandlessの教示に似ていることが知られており、基板縦断勾配において全体的な調節を行ってカルコゲニド形成速度を制御することができる特徴が加えられている。しかし、所望の厚さおよび均一さを持つカルコゲニド膜を形成するステップは、技術的に難しく、さらなる改善が必要である。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国仮特許出願第61/068,459号

【特許文献2】米国特許第6,537,845号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本教示では、基板ウェブ上にカルコゲニドの薄膜層を形成するための改善された方法および装置を開示する。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0012】

本教示によれば、カルコゲニド層用の反応物質を含む溶液を基板ウェブに別々に分注するか、またはそれを施す前に混合するのではなく、ウェブに到達したときに組み合わせることができる。その結果、カルコゲニド反応の熱は、カルコゲニドの望ましくない早期核形成および成長を実質的に引き起こすことなく反応物質溶液の1つまたは複数によって供給することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【図1】本開示の態様による、薄膜光起電力セルの上面図である。

【図2】基板ウェブ上に薄膜層を形成するための装置の略側面図である。

10

【図3】基板ウェブ上に薄膜層を形成するための他の装置の略側面図である。

【図4】基板ウェブ上に薄膜層を形成するための他の装置の略側面図である。

【図5】基板ウェブ上に薄膜層を形成するための他の装置の略側面図である。

【図6】基板ウェブ上に薄膜層を形成するための他の装置の略側面図である。

【図7】基板ウェブの左右方向寸法にわたって溶液を分配するために使用される溶液散布器を示す、図2の装置の部分的略上面図である。

【図8】本開示の態様による、基板ウェブ上に反応物質溶液を分注するように構成された溶液分注装置を示す図である。

【図9】下に置かれている加熱装置およびローラーを含む基板ウェブの一部を示す底面図である。

20

【図10】フレキシブル基板上にカルコゲニド緩衝層を蒸着する方法を示す流れ図である。

【図11】フレキシブル基板上にカルコゲニド緩衝層を蒸着する他の方法を示す流れ図である。

【図12】フレキシブル基板上にカルコゲニド緩衝層を蒸着する他の方法を示す流れ図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

## 1. はじめに

フレキシブルな薄膜PVセルの製造は、ロールツーロール法によって行うことができる。硬質基板と比較すると、薄いフレキシブル基板のロールツーロール加工では、コンパクトで安価な真空システムを使用することができ、また他の薄膜業界向けにすでに開発されている専用でないいくつかの機器を利用できる。フレキシブル基板材料は、本質的に、ガラスに比べて熱容量が低いため、温度を上げるのに必要なエネルギー量が少なくてすむ。これらは、急速な加熱および冷却に、また大きな温度勾配に対して比較的高い耐性も呈示し、その結果、加工中の破碎もしくは故障が発生する可能性は低い。それに加えて、活性のPV材料がフレキシブル基板材料上に蒸着された後、その結果得られる未積層のセルまたはセルのストリングを別の設備へと輸送し、そこで、積層および/または組み立てを行ってフレキシブルな、または硬質の太陽電池モジュールを形成することができる。この戦略的オプションは、輸送コストを低減するだけでなく(ガラスに対して軽量フレキシブルな基板)、世界中でPVモジュールの仕上げおよび販売を行うためにパートナービジネスを確立することができる。

30

40

## 【0015】

薄膜PVセル内に蒸着された層の1つまたは複数は、典型的には、使用可能な光をセルの内部に侵入させることができ、場合によっては、セル内でn型半導体材料としても働きうる、「窓層」である。このような層は、PVセルの分野では、「緩衝層」と称されることもある。窓層および半導体の両方として使用される場合、緩衝層は、理想的には、所望の波長帯の光を実質的に透過するとともに、適切な電子性質も呈示すべきである。緩衝層は、硫化カドミウムの層の後に硫化カドミウム亜鉛の層が続くような、半導体としても働く複数の窓層からなるものとするのが可能である。所望の特性を持つ薄膜緩衝層は、亜鉛、

50

カドミウム、鉛、水銀、または元素周期表の1b、2b、もしくは3a族から選択された任意の金属または金属の組み合わせなどの1つまたは複数の金属と、酸素、硫黄、セレン、もしくはテルルなどのカルコゲンとの間の化学反応を通じて形成されうる。その結果得られる化合物は、カルコゲニドと呼ばれることが多い。ソーラーデバイスに適した窓または緩衝層化合物としては、例えば、硫化カドミウム、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、セレン化カドミウム亜鉛、酸化亜鉛、および酸化カドミウム亜鉛が挙げられる。

#### 【0016】

歴史的に、1つまたは複数の薄膜緩衝層の形成は、水を入れた容器内の基板を熱して温度を高くし、金属塩に添加し、混合し、次いで、カルコゲン含有成分中に添加し、混合するステップを含む比較的不効率な循環プロセスによって進行することが多い。所定の温度で所定の時間が経過した後、反応が完了したら、基板を取り出し、使用済み溶液を廃水処理部に送り、反応物質含有溶液をウェブに施し、次の反応のために容器を洗浄する。それに加えて、反応物質含有溶液をウェブに施す既存の方法だと、典型的には、カルコゲニドがウェブの所望の(「前」または「上」)表面だけでなく、ウェブの他の(「後」または「底」)表面の少なくとも一部の上にも蒸着し、後面から材料を取り除くために少なくとも1回分の洗浄ステップが必要になる。これは、典型的には、所望の薄膜層が損傷しないように、また残留酸性の存在によって活発化する長期的腐食問題が生じないように、慎重に制御され、完全に除去されなければならない酸性溶液を使って行われる。後面の犠牲コーティングまたは被覆も、被覆から後側を保護するために潜在的に使用されうるが、このようなコーティングは、さらなる清掃作業を必要とし、その結果、コストが余分に発生しうる。

#### 【0017】

図1は、本開示の態様による、薄膜光起電力セル10の上面図である。セル10は、実質的に平面状であり、典型的には、図1に示されているような矩形であるが、矩形以外の形状は、特殊な形状の屋根もしくは他の表面など、特定の用途に適したものであってもよい。セルは、上面12、上面に対向する底面14を有し、寸法は長さL、幅W、および厚さを含む。長さおよび幅は、セルの使いやすい用途に合わせて、および/または加工中に便利なように選択することができ、典型的には、数センチメートル(cm)から数十cmまでの範囲内である。例えば、長さは、約100ミリメートル(mm)とし、幅は、約210mmとすることができるが、他の好適な寸法も選択できる。セルの幅にわたるエッジは、リーディングエッジ16およびトレーリングエッジ18としてそれぞれ特徴付けることができる。セル10の全厚さは、そのセルについて選択された特定の層に依存し、典型的には、セルの下位基板の厚さによって決まる。例えば、ステンレス製基板は、0.025mm(25ミクロン)のオーダーの厚さを有することができるが、セルの他の層はすべて、0.002mm(2ミクロン)以下のオーダーの複合した厚さを有することができる。

#### 【0018】

セル10は、フレキシブル基板からはじめ、次いで、異なる材料の複数の薄層を基板上に順次蒸着することによって形成される。この組み立ては、ロールツーロール法により実行することができ、基板は、繰り出しロールから巻き取りロールへと進行し、これらの2つのロールの間の一連の蒸着領域を通過する。次いで、PV材料を所望のサイズのセルに切り分けることができる。ロールツーロール法における基板材料は、一般的には薄くフレキシブルであり、比較的高温な環境にも耐えられる。好適な材料としては、とりわけ、例えば、ポリイミドなど的高温ポリマー、またはステンレス鋼もしくはチタンなどの薄い金属が挙げられる。順次的な層は、典型的には、スパッタリング、蒸発、真空蒸着、化学蒸着、および/または印刷などのさまざまなプロセスによって個別の加工チャンバー内の基板上に蒸着される。これらの層は、モリブデン(Mo)またはクロム/モリブデン(Cr/Mo)の裏面層、二セレン化銅インジウム、二硫化銅インジウム、二セレン化銅インジウムアルミニウム、または二セレン化銅インジウムガリウム(CIGS)などの材料の吸収体層、硫化カドミウム(CdS)の層などの1つまたは複数の緩衝層、およびPVセルの上部電極として働く透明導電酸化物(TCO)層が挙げられる。それに加えて、伝導性電流収集グリッドは、通常、銀(Ag)ま



たは他の何らかの導電性金属から主に作られ、典型的には、TCO層上に施される。

【0019】

薄膜PVセルのそれぞれの層の正確な厚さは、材料の正確な選択およびそれぞれの層を形成するために選ばれた特定の用途のプロセスに依存するが、上述のそれぞれの層の用途の例示的な材料、厚さ、および方法は、以下のように、基板上にそれぞれの層を施す典型的な順序をとる。

【0020】

【表1】

層の説明	材料例	厚さの例	適用方法例
基板	ステンレス鋼	25 $\mu\text{m}$	N/A(ストック材料)
裏面	Mo	320 nm	スパッタリング
吸収体	CIGS	1700 nm	蒸発
緩衝	CdS	80 nm	化学蒸着
前面電極	TCO	250 nm	スパッタリング
収集グリッド	Ag	40 $\mu\text{m}$	印刷

10

【0021】

本開示の残り部分は、カルコゲニド緩衝層を形成するためのさまざまな方法および装置を重点的に取り上げる。

20

【0022】

II. 溶液の塗布

この節では、反応物質溶液をPVセルウェブ上に分注してウェブ上に1つまたは複数の緩衝層を形成する特定のする方法について説明する。本開示のいくつかの態様によれば、化学蒸着プロセスを介して1つまたは複数の緩衝層を下位PVセル層(典型的には、底部基材層、1つまたは複数の裏面层、および吸収体層)に施すことができる。図2~6に概略が示されているように、このプロセスは、蒸着領域34を通して薄膜基板材料のウェブ32を移送し、1つまたは複数の反応物質溶液をこの蒸着領域内のウェブ上に分注するために、それぞれ30a~30eとして示されている装置を伴う。図2~6では少し異なる、この装置は、一般的に、「装置30」と称することができ、この場合、対応する説明はそれぞれの装置30a~30eの共通の特徴を指すものと理解すべきである。

30

【0023】

示されている実施形態は、ウェブを直線的に、またウェブの長手方向寸法に対応する方向に移送するが、本開示では、薄膜緩衝層を蒸着する代替方法も企図する。これらの代替方法は、例えば、ドラム状構造の内側または外側に配設される凹型または凸型ウェブ上に施すステップ、およびウェブから「制御された排出」距離に保持される1つまたは複数の堰(容器、プレート、またはローラーなど)を使用して好適な反応期間の間カルコゲニド溶液をウェブにあてがって保持する直線的な水平または水平に近いウェブ移送を含む。

【0024】

好適なカルコゲニドを反応させ形成するために、反応物質溶液は、最低でも、少なくとも1つの金属および少なくとも1つのカルコゲンを含むべきであり、これらはカルコゲニド化合物の成分のうち2つである。それに加えて、溶液は、典型的には、アンモニアなどの錯体化剤、および脱イオン水(DI)を含む。カルコゲニド緩衝層を化学合成するためある種の以前の生成ロールツーロールシステムでは、金属(通常は塩として)およびカルコゲンを組み合わせて、単一溶液としてから基板に塗布する。このため、混合容器、溶液分注装置、および容器を分注装置に接続するチューブまたはパイプなどの導管などの機器内にカルコゲニド層が形成するせいでメンテナンス上の問題が生じる可能性がある。さらに、施す前に化学反応が開始するように反応物質を予混合することで、基板上的反応の速度および程度を制御することが難しくなる場合がある。

40

【0025】

50

対照的に、本教示によれば、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液は、ウェブ32上の、蒸着領域内の同じ位置(または近くの位置)または蒸着領域内の2つ以上の別々の位置に、別々に分注することができる。したがって、図2に示されているように、第1の溶液36aは、蒸着領域34内のウェブ上の第1の位置38aに分注することができ、また第2の溶液36bは、蒸着領域内のウェブ上の第2の位置38bに分注することができる。いくつかの実施形態では、第1の溶液は、カルコゲン含有溶液とすることができ、第2の溶液は、金属含有溶液とすることができ、他の実施形態では、第1の溶液は、金属含有溶液とすることができ、第2の溶液は、カルコゲン含有溶液とすることができ。

【 0 0 2 6 】

好適な金属含有溶液は、鉛、および/または元素の周期表に乗っている1b、2b、または3a族の任意の金属を含むことができる。緩衝層については、亜鉛、カドミウム、鉛、および水銀を含む、典型的な金属は、硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、または他の好適なさまざまな物質などの塩として調製されることが多い。例えば、硫酸カドミウムは、適切な金属塩とすることができ。塩は、典型的には、水酸化アンモニウムなどの錯体化剤、および脱イオン水と結合される。好適なカルコゲン含有溶液は、酸素、硫黄、セレン、またはテルルなどのカルコゲンを含むことができ、典型的には、尿素(酸素含有試薬の一例)などの試薬化合物溶液またはチオ尿素(硫黄含有試薬の一例)として調製されうる。

10

【 0 0 2 7 】

図2~5に示されているように、蒸着領域34内の第1の位置38aおよび第2の位置38bは、長手方向に分離することができ、第2の位置は長手方向に第1の位置を過ぎて配置される。金属含有溶液が、第1の位置に分注される場合、第1の位置と第2の位置との間の分離距離は、第1の位置38aと第2の位置38bとの間の領域40内において、第2の位置が第1の位置を過ぎて、第1の溶液中のカドミウムと光起電力材料の下位層との間のイオン交換反応に対する時間的余裕をみることができると十分な距離のところ配置されるように選択することができる。このようなイオン交換は、「表面交換」とも称され、PVセルの下位半導体層(CIGS層など)の電子性質に対する有益な効果をもたらす。

20

【 0 0 2 8 】

表面交換を目的として金属含有溶液を最初に施すと、第2の金属含有溶液をその後施して、ウェブ上に1つまたは複数の代替緩衝層を形成することができる。例えば、図3~6に示されているように、30b~30eとして示されている装置30aの変形態態において、亜鉛などの代替金属を含む第3の溶液36cを蒸着領域内のウェブ上の第3の位置38cに分注することができる。第3の位置は、第1の位置の前に(図3のように)、第2の位置を過ぎて(図4および6のように)、または第1の位置と第2の位置との間で(図5のように)、長手方向に配置することができる。言い換えると、代替金属含有溶液は、カルコゲン含有溶液の前または後、および表面交換のために使用される他の金属含有溶液の前または後に分注して、カルコゲン含有溶液と反応し、1つまたは複数の緩衝層を形成するようにできる。いくつかの場合において、連続して分注される複数の金属含有溶液から異なる金属を組み込んだ1つまたは複数の緩衝層を形成し、これらの1つまたは複数表面交換反応において使用することもできる。

30

【 0 0 2 9 】

あるいは、第3の溶液36cは、溶液36aに実質的に類似している金属含有溶液とすることができ、この場合、類似の金属含有溶液2部を施すことで、基板ウェブ上のカルコゲニド形成に使用される金属を補充することができる。同様に、第3の溶液36cは、溶液36bに実質的に類似しているカルコゲン含有溶液とすることができ、この場合、類似のカルコゲン含有溶液2部を施すことで、基板ウェブ上のカルコゲニド形成に使用されるカルコゲンを補充することができる。もちろん、金属含有溶液とカルコゲン含有溶液の両方の追加部分を基板に施すことができる。

40

【 0 0 3 0 】

図6に示されているように、第1の位置38aおよび第2の位置38bは、長手方向で実質的に一致している場合がある、つまり、金属含有溶液36aおよびカルコゲン含有溶液36bの初期

50

部を基板ウェブ上の実質的に同一の長手方向位置に分注することができる。この場合、第3の溶液36cは、いぜんとして、第3の位置38cのところに分注されうる。第3の溶液は、溶液36aまたは36bのいずれかを補充するために使用することができるか、またはカルコゲニド形成速度に影響を及ぼすように選択された追加の反応物質を含むこともできる。初期溶液が分注された後に追加溶液を複数回分注することができ、この場合、追加溶液は、金属含有溶液とカルコゲン含有溶液の両方を補充することができることは理解されるであろう。第3の溶液36cは、表面イオン交換反応を誘発するように選択された、亜鉛などの金属を含む場合、この溶液が分注される第3の領域38cは、溶液36aおよび36bが分注される相互位置の前の基板ウェブ上の長手方向位置(図6に示されていない)のところに分注されうることとも理解されるであろう。

10

**【0031】**

場合によっては、蒸着領域内の1つまたは複数の長手方向位置に、水酸化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{OH}$ )などの錯体化剤を金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液から別々に分注することもできる。あるいは、アンモニア( $\text{NH}_3$ )などの錯体化剤を気体としてウェブ上に、ウェブにそった所望の位置のところに分注することができる。アンモニアは、気体として分注する場合、液体反応物質を分注する際に使用されるような分注装置を通して分注することができるか、または基板ウェブの表面近くに配設されているガス拡散装置を通して分注することができる。気体錯体化剤は、このようにして、すでに分注されている反応物質溶液の上部に拡散するように分注し、所望の時刻に、ウェブ上の所望の位置でカルコゲニド形成反応を誘発することができる。

20

**【0032】**

図2~7に示されているように、緩衝層の均一な形成を促進するために、金属含有溶液および/またはカルコゲン含有溶液をウェブ32の左右方向寸法D上に分配することができる。図2、4、5、および7に示されているように、この分配は、他の溶液を分注する前に溶液のうちの1つについて実行されうるか、または図3および6に示されているように、これらの溶液後の複数(または全部)を分注した後に実行されうるか、または全く実行しないこともできる。ウェブ上の溶液を何らかの種類の溶液散布器42の下に通すなど、溶液を分配するさまざまな方法を使用することができる。1つの種類の好適な溶液散布器は、ポリエチレンテレフタレート(PET)などの材料から製作され、実質的にウェブの左右方向寸法Dにわたって配設される、ポリマー薄膜のシートである。図2~6に示されているように、ポリマー薄膜溶液散布器42は、基板ウェブの上位置からつり下げて、ウェブの表面の方に向かって垂らし、溶液またはウェブ上に配設される溶液の組み合わせを分配することができる。改善された分散および均一性のための他の方法は、湿潤剤を使用するものとしてよく、これを分注する溶液のうちの1つまたは複数に加えるか、または溶液の1つまたは複数を実施前にウェブに施すことができる。さらに他の方法は、蒸着領域内の混合および均一性を改善することができる、空気ジェットまたは超音波を溶液に施すものである。溶液分散を改善するさらに他の方法は、ウェブを蒸着領域内の側面から側面への横方向に定期的に傾けるか、または「バンパー」を使用して、蒸着領域内の下側からウェブにぶつける。これらのさまざまな分散方法は、所望の組み合わせで使用することができる。

30

**【0033】**

装置30は、基板材料の連続的でフレキシブルなウェブを長手方向領域内の蒸着領域に通して搬送するために、一般的に50で示される、移送機構を備える。移送機構50は、上または下から支持しながらウェブを搬送することができる1つまたは複数の連続ベルト、またはウェブが載り、ウェブを搬送する16個またはそれ以上などの個数の一連のローラーなどのさまざまな形態をとりうる。図2は、複数の同期された移送ローラー52を備える移送機構を示している。ローラー52は、図2に示されているように、実質的に均等な間隔で並ぶか、または装置の他の所望の要素を受け入れるように不均等な間隔で並べることができる。ウェブが長さ方向にそって均一な速度で蒸着領域を通り確実に移送されるようにするために、好適な方法でローラー52を同期させるとよい。例えば、ローラーは、すべて、単一の回転シャフトによって駆動され、それぞれのローラーが共通シャフトに連結されるよう

40

50

にできる。ローラーは、標準的なギア/ネジ連結機構(図示せず)によって、または他の連結機構によって連結されうる。代替実施形態では、支持ローラーは、全く回転しなくてもよく、むしろ静止した低摩擦表面とすることができる。

【0034】

ローラー52は、正確に同じ高さにされた横材とすることができ、ローラーのそれぞれ(またはいくつかだけ)が、所望の精度で同じ高さになるようにする垂直調節手段を備えることができる。あるいは、常に同じ高さに合わせたままにするのではなく、ローラー52のうちの一つまたは複数をわずかに異なる垂直位置に合わせて調節することができ、この場合、ローラーは、溶液蒸着領域の少なくとも一部の中で基板ウェブの縦断勾配を調節するように構成された勾配調節機構としてみなすことができる。このようにしてウェブの勾配を調節することで、ウェブの対応する部分を流れる溶液の流量を変えることができ、これは、カルコゲニドの形成速度、したがって装置によって形成されるカルコゲニド層の厚さに影響する。勾配調節機構は、蒸着領域のそれぞれの部分における所定の勾配をウェブに与えるようにプリセットすることができるか、または例えば、動作中に行われる厚さ測定に応じて、装置の動作中にカルコゲニド蒸着速度を調節するために使用されうる。

【0035】

装置30は、基板ウェブ上に分注されるさまざまな溶液を混合し、貯蔵し、および/または供給するために、さまざまな供給容器内に収納されうる、反応物質溶液のさまざまな供給源を備えることもできる。例えば、図2は、カドミウム塩溶液などの金属塩溶液の供給源56を含む第1の供給容器54、およびチオ尿素溶液などのカルコゲン溶液の供給源60を含む第2の供給容器58を示している。一定供給量の代替金属溶液を入れた容器、一定供給量の水酸化アンモニウムまたは他の好適な錯体化剤溶液を入れた容器、および一定供給量の脱イオン水を入れた容器などの複数の追加供給容器も、備えることができる。あるいは、これらの溶液のうちの一つまたはそれ以上を単一供給容器内で組み合わせ、溶液のどれかまたは全部を装置30の外部にある供給源から供給することもできる。供給容器はそれぞれ、容器が、化合物または中に入ることが意図されている化合物の混合物による腐食に耐えるものである場合に、適当な任意の方法で、適当な任意の材料から製作することができる。

【0036】

一つまたは複数の関連する供給容器と流体的に連通する溶液分注装置によって上述のさまざまな溶液をウェブ上に施す(か、または分注する)ことができる。例えば、図2に示されているように、第1の溶液分注装置62aは、供給源56からカドミウム塩溶液などの金属含有溶液36aをウェブ上の第1の長手方向位置38aのところに分注するように構成され、第2の溶液分注装置62bは、供給源60からチオ尿素などのカルコゲン含有溶液36bをウェブ上の第2の長手方向位置38bのところに分注するように構成されうる。図示されていない、一つまたは複数の追加溶液分注装置を、水酸化アンモニウムおよび/または脱イオン水などの追加溶液を分注するように構成することができるか、あるいは、水酸化アンモニウムおよび/または脱イオン水をカドミウム塩溶液(または他の金属含有溶液)と組み合わせ、次いでまとめて分注することができる。さまざまな分注装置は、反応物質溶液の流れの方向をカルコゲニド緩衝層の所望の厚さおよび均一性が得られる方向にするのに適している限り、ウェブの長さによった方向、および/またはウェブの左右方向などの所望の方向に溶液を分注するように角度を付けることができる(または、角度付きの開口、ノズル、または同様のものを備えることができる)。

【0037】

図3~6においてすでに説明され、示されているように、一つまたは複数の追加溶液分注装置を使用して、追加量の金属含有溶液(金属塩36aに実質的に類似しているか、または異なる金属を含有することができる)および/またはカルコゲン含有溶液を分注することができる。例えば、図3に示されているように、第1の金属含有溶液が、下位半導体層と表面交換反応を行えるように分注され、代替金属含有溶液が、緩衝層を形成するように分注される場合、第3の分注装置62cは、第3の供給容器68に含まれうる、追加供給源66から代替金

10

20

30

40

50

属含有溶液64cをウェブ上へ分注するように構成されうる。あるいは、図5に示されているように、表面交換を促進するように構成されている溶液36cは、カルコゲニド成分が分注される位置38aと38bとの間にある長手方向位置38cのところに分注されうる。

【0038】

図4および6は、第3の溶液36cがカルコゲニド成分36a、36bがウェブ上に分注される位置38a、38bを過ぎたところにある第3の長手方向位置38cに分注されるシステムを示している。これらのシステムでは、溶液36cは、反応に利用可能な金属塩溶液をカルコゲニド中に補充する働きをし、その場合、第3の溶液は金属含有溶液36aに実質的に類似しているか、または同一であるものとする事ができる。あるいは、溶液36cは、反応に利用可能なカルコゲン溶液をカルコゲニド中に補充する働きをし、その場合、第3の溶液はカルコゲン含有溶液36bに実質的に類似しているか、または同一であるものとする事ができる。溶液36cも、反応に利用可能な、水酸化アンモニウムなどの錯体化剤を補充する働きをしうる。さらに、溶液36cは、反応に使用されるアンモニアを補充するためウェブ上に分注または拡散されるアンモニアガスを表しているものとしてもよい。図4と図6との違いは、図4では、金属塩溶液36aおよびカルコゲン溶液36bは、実質的に異なる位置38aおよび38bのところに分注されるが、図6では、位置38aおよび38bは実質的に一致している。

【0039】

溶液分注装置は、典型的には、関連する溶液を施すための所望の位置に対応する、ウェブの上の、長手方向位置に配設される。分注装置は、ウェブの左右方向寸法にわたって、また所望の流量で、十分均一になるように溶液を施すことを可能にする好適な構造を持つものとする事ができる。例えば、図8は、本開示の態様による溶液分注装置62を示しており、これは、図2~6に概略が示されている溶液分注装置62a、62b、および62cとして使用するのに適している。図8に示されているように、溶液分注装置62は、実質的にウェブの左右方向寸法D上に延在し、穿孔されて複数の開口72を有する加圧マニホールド70を備えることができる。より具体的には、示されている分注装置は、マニホールドを形成するためわずかに圧力を加えた塗布装置の本体部内に多数の精密な開口が設けられているので、ウェブ上に溶液の均一な流れ、または液滴を送るように設計される。開口のサイズおよび個数は、最良の均一性が得られる所望の溶液流となるように調節することができる。

【0040】

例えば、第1の分注装置62aは、約44個の開口(図8には具体的には示されていない)を備えることができ、それぞれ直径は約0.020インチであり、第2の分注装置62bは、約23個の開口(これも図示されず)を備えることができ、これもまた直径はそれぞれ約0.020インチである。追加溶液分注装置62cも、同様に製作することができる。分注装置内に精密な開口を形成するために、正確な内径を持つねじ込み式チューブの使用など、多くの方法を利用することができる。あるいは、本教示による分注装置は、複数のノズル、先端部、または他の好適な分注構造を備えることができるが、開口は備えない。さらに、複数の開口またはノズルの代わりに、溶液塗布は、ウェブの左右方向寸法にわたって行ったり来たり横断する溶液の単一の流れにすることも可能である。

【0041】

金属含有溶液とカルコゲン含有溶液との間のカルコゲニド形成化学反応は、典型的には、好適な反応速度に対し最低温度を必要とするため、1つまたは複数の加熱装置を備えることで、基板ウェブおよび/または溶液に熱を加えるとよい。例えば、図6に一般的に74と示されている加熱機構は、蒸着領域内でウェブを実質的に均一に加熱するように構成されうる。例えば、ウェブ加熱機構74は、ウェブを加熱するための複数の個別加熱装置76を備えることができる。加熱装置は、ウェブに近接する都合のよい位置に配設することができる。例えば、ウェブの下、および隣接するローラ52の対の間に配設することができる。図9に示されているように、加熱装置76は、実質的にウェブの左右方向寸法Dにわたって延在し、ウェブを実質的に均一に加熱することができる。それに加えて、加熱装置をウェブと物理的に接触しない位置に置き、熱を実質的に非伝導的にウェブに供給することができる。加熱装置76は、温度を独立調節可能なものとしてよく、またエッジ-中央間温度プロフ

10

20

30

40

50

ィールも調節可能であり、加熱の均一性が改善される。加熱装置76とは別に、または加熱装置76に加えて、さまざまなトリムヒーター(図示せず)を使用して、ヒートロスを補償し、これにより、温度均一性を最適化することができる。

#### 【0042】

いくつかの実施形態では、溶液塗布は、施された反応物質溶液でウェブが加熱されることは別として、ウェブの加熱がほとんど、または全く必要ないように構成することができる。つまり、金属含有溶液および/またはカルコゲン含有溶液が、十分に高温である場合に、溶液の単なる組み合わせだけで、カルコゲニド反応の熱を実質的に供給することができる。ヒートロスが十分に制御されれば、反応は、溶液またはウェブの熱を加えることなく実質的に完了するまで継続させることができる。これは、金属含有溶液56およびカルコゲン含有溶液60の一方または両方が、例えば図2に示されている加熱装置80aおよび80bによって予熱される場合に達成されうる。いくつかの場合において、両方の溶液56および60は、ウェブ温度を超える温度まで予熱することができ、ウェブに施した後のその温度は、1つまたは複数の赤外線センサー(図示せず)によって監視できる。このような実施形態では、ウェブの温度は、それぞれの溶液を施す前と施した後の両方においてどれかの位置または全部の位置で監視することができる。これにより、例えば、分注された第1の溶液が施された後に、分注された第2の溶液(図2のカルコゲン含有溶液)をウェブの温度より高い温度まで予熱することが可能である。いくつかの場合においては、同一(または類似の)溶液を複数回供給することが異なる温度で可能である。このようにして、さまざまな分注装置の位置および溶液の温度を慎重に選択し所望のプロフィールを得ることによって最適な温度プロフィールを形成することが可能である。

#### 【0043】

いくつかの場合において、反応物質溶液のうちのちょうど1つが、カルコゲニド反応の熱を実質的に供給することができる。例えば、金属含有溶液56は、加熱装置80aによって、著しく冷たい基板ウェブ上で著しく冷たいカルコゲン溶液と組み合わせたときでもカルコゲニド形成を誘発する十分に高い温度に加熱することができる。例えば、溶液56が、55~70 までの範囲内の温度に加熱された場合に、分注された金属含有溶液36aはほぼこの同じ温度になることが判明している。基板ウェブの熱容量が比較的低いため、加熱された溶液36aがウェブに接触したときに、ウェブがすでに25~45 の温度でしかなかった場合でもウェブは溶液36aと実質的に同じ温度にたちまち到達する。これは、カルコゲン溶液36bが室温(またはシステム動作条件により少し高い温度)でウェブ上に分注される場合でも所望の程度のカルコゲニド形成を誘発するのに十分な場合がある。次いで、加熱装置76(図9を参照)は、全く使用されないか、カルコゲニド反応の熱を供給するのではなく単に所望の動作温度を維持するために使用されうる。溶液36aおよび36bを別々に、または別の供給源から同時に分注することによって、溶液それ自体が反応の熱を供給するとしても、不要な早期カルコゲニド核形成を回避することができる。

#### 【0044】

図10~12は、本教示の態様により、薄膜カルコゲニド緩衝層をフレキシブル基板上に蒸着する方法を示している。図10は、一般的に100で示されている、第1のこのような方法を示している。ステップ102で、薄膜基板材料のウェブを蒸着領域を通して長手方向に移送する。上述のように、基板材料は、薄いステンレス板などのベース基板を含むことができ、この上に、1つまたは複数の薄膜層がすでに蒸着されている。例えば、モリブデンなどの材料から作られる裏面層、およびCIGSなどの材料から作られるp型吸収体層は、すでにベース基板上に蒸着されている場合がある。基板ウェブは、蒸着領域を通して移送される場合にこれらの層を含んでいてもよいことは理解されるであろう。ウェブは、一般に、ロールツーロール法または他の類似のプロセスで移送され、この場合、長手方向が、繰り出しロールと巻き取りロールとの間の移動方向となる。

#### 【0045】

ステップ104で、脱イオン水または他の何らかの好適な溶液で基板ウェブをすすぐ。このすすぐステップは、一般に、カルコゲニド形成溶液をウェブに塗布する前に事前形成さ

10

20

30

40

50

れるので「プレリンス」と称される場合がある。プレリンスステップでは、前の蒸着プロセス(CIGS蒸着など)から上に残されている表面の凸凹または他のアーチファクトを除去することができる。そのため、カルコゲニド蒸着のために比較的整合した表面を形成することができる。いくつかの場合において、すすぎ溶液を加熱し、および/または、第2のすすぎステップを実行して、カルコゲニド形成の準備段階としてウェブから第1のすすぎ溶液をすすぎ落とすことができる。

#### 【0046】

ステップ106で、金属含有溶液を加熱する。この溶液は、カルコゲンと反応してカルコゲニドを形成することが知られている金属を含み、したがって、一般的に、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択される。金属含有溶液を、ウェブ上にカルコゲニドを形成するために反応の熱の少なくとも実質的な部分を供給するのに十分な温度に加熱する。したがって、金属含有溶液の温度は、一般的に、移動するウェブの温度より高くなる(溶液を施す前に)。例えば、金属含有溶液は、55~70 までの範囲内の温度に加熱することができるが、溶液を施す前には、ウェブは25~45 までの範囲内の温度となっている場合がある。

10

#### 【0047】

ステップ108で、金属含有溶液をウェブ上の、蒸着領域内の第1の長手方向位置に分注する。溶液は、すでに説明されている分注装置62のうちの1つに類似している分注装置によって分注されうるが、溶液(または、NH<sub>3</sub>の場合には、ガス)を分注する好適な手段は、本教示の範囲内にあることは理解されるであろう。ステップ110で、金属含有溶液を、図2~7に示されている散布器42などの溶液散布器の下に通すことによってウェブの左右方向寸法にわたって分配することができる。上記のように、金属含有溶液をこの方法で分配すると、より均一なカルコゲニド層を形成することができる。しかし、金属含有溶液を分配するステップは、単に溶液を適切に分注することで十分に均一な溶液分配が行える場合には、他の手段で実行することができ、別のステップとして完全に省くこともできることは理解されるであろう。

20

#### 【0048】

ステップ112で、カルコゲン含有溶液をウェブ上の、蒸着領域内の第2の長手方向位置に分注する。この溶液は、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されたカルコゲンを含み、またこれは、金属含有溶液中の金属と反応して、所望の光学的および/または電子性質を持つカルコゲニドを形成することが知られている。例示的な組み合わせの1つは、カドミウムが硫黄と結合して硫化カドミウムを形成するものであるが、他のカルコゲニドも、緩衝層および/またはn型半導体層として適している場合もある。カルコゲン溶液を分注するステップ112は、金属含有溶液を分配するステップ110の前に実行できることは理解されるであろう。この場合、両方の溶液を溶液散布器によって分配することができる。

30

#### 【0049】

また、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液を蒸着領域内の2つの所望の位置に分注することも理解されるであろう。例えば、第2の位置(カルコゲン含有溶液が分注される)を、第1の位置(金属含有溶液が分注される)から長手方向に十分な距離だけ、例えば1インチ以上超えて配設し、第1の位置と第2の位置との間の領域内で、金属含有溶液中の金属と光起電力材料の下位層との間で感知できる表面イオン交換を行わせるようにすることができる。これは、PVセルの下位半導体層(CIGS層など)の電子性質に対する有益な効果をもたらす。あるいは、第1の位置および第2の位置は、実質的に一致している場合がある、つまり、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液を基板ウェブ上の実質的に同じ長手方向位置に分注することができる。

40

#### 【0050】

ステップ114および116では、金属含有溶液および/またはカルコゲン含有溶液は、ウェブ上の追加の長手方向位置に1つまたは複数の追加の溶液を分注することによって補充さ

50

れうる。例えば、追加量の金属含有溶液を第3の長手方向位置に分注して、カルコゲニド反応で使用される金属含有溶液を補充することができ、および/または追加量のカルコゲン含有溶液を第3の長手方向位置に分注して、カルコゲニド反応で使用されるカルコゲン含有溶液を補充することができる。ウェブ上にこれらの追加溶液を分配するために1つまたは複数の溶液散布器を使用することができることは理解されるであろう。さらに、亜鉛含有溶液などの代替金属含有溶液をステップ114で第3の長手方向位置に分注し、下位半導体層との表面イオン交換を促進することができる。この金属含有溶液は、他の溶液またはガスのうちの一方もしくは両方を施す前もしくは後に施すことができる。

#### 【0051】

ステップ118で、基板ウェブの縦断勾配を調節する。このステップでは、ウェブ上を流れる溶液の速度を制御できるようにすることで、所望の厚さのカルコゲニド層を形成することができ、次いで、カルコゲニド形成に利用可能な反応時間の長さに影響する。基板の勾配は、いくつかの前のカルコゲニド蒸着システムの場合のように、大域的に(つまり、蒸着領域全体にわたって)調節することができるか、または蒸着領域のいくつかのセクション内で別々に調節することもできる。例えば、消耗した溶液に比べて長い期間にわたってウェブ上に含有金属およびカルコゲンが消費している溶液を保持し、ほぼ均一な、または他の何らかの形で望ましいカルコゲニド蒸着速度をもたらすことが望ましい場合がある。さらに、ウェブ上の溶液層の厚さをほぼ均一に保つために、追加溶液をウェブ上に分注するときにウェブ勾配を徐々に高めてゆくことが望ましい場合がある。とにかく、縦断勾配は、例えば、蒸着領域を通じて基板ウェブを支持および/または移送するローラーまたは他の要素の相対的高さを調節することによって調節することができる。

#### 【0052】

図11は、フレキシブル基板上に薄膜カルコゲニド緩衝層を蒸着する、一般的に200で示される第2の方法を示している。ステップ202で、薄膜基板材料のウェブが、蒸着領域を通して長手方向に移送される。上述のように、基板材料は、薄いステンレス板などの基部基板を含むことができ、この上に、1つまたは複数の薄膜層がすでに蒸着されている。例えば、モリブデンなどの材料から作られる裏面層、およびCIGSなどの材料から作られるp型吸収体層は、すでにベース基板の上に蒸着されている場合がある。基板ウェブは、蒸着領域を通して移送される場合にこれらの層を含んでもよいことは理解されるであろう。ウェブは、一般に、ロールツーロール法または他の類似のプロセスで移送され、この場合、長手方向が、繰り出しロールと巻き取りロールとの間の移動方向となる。

#### 【0053】

ステップ204では、脱イオン水または他の何らかの好適な洗浄液で基板ウェブをすすぐことができる。このすすぐステップは、一般に、カルコゲニド形成溶液をウェブに塗布する前に事前形成されるので「プレリンス」と称される場合がある。プレリンスステップでは、前の蒸着プロセス(CIGS蒸着など)から上に残されている表面の凸凹または他のアーチファクトを除去することができ、そのため、カルコゲニド蒸着のために比較的整合した表面を形成することができる。すでに述べたように、すすぎ溶液を加熱し、および/または第2のすすぎを実行して初期すすぎ溶液の痕跡を除去することができる。あるいは、それに加えて、界面活性剤溶液をすすぎ溶液として使用し、表面の凸凹と結合させ、分散させ、および/またはウェブ上の表面張力を減少させることができる。

#### 【0054】

ステップ206で、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液を移動するウェブ上の、実質的に同時に、またウェブ上の実質的に同じ長手方向位置に分注する。金属含有溶液は、カルコゲンと反応してカルコゲニドを形成することが知られている金属を含み、一般的に、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択される。カルコゲン含有溶液は、金属含有溶液中の金属と反応して所望の光学および/または電子性質を持つカルコゲニドを形成することが知られているカルコゲンを含み、一般的に、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択される。金属含有およびカルコゲン含有溶液(さらにはウェブに施される

10

20

30

40

50



他の溶液)は、ウェブに施される前にガス抜きすることができる。

【 0 0 5 5 】

本教示によれば、金属含有溶液またはカルコゲン含有溶液は、溶液を施す前にウェブ上にウェブの温度より高い温度で分注される。一般的に25～45の範囲内にあるシステムの運転温度を別にして、カルコゲニド反応の熱は、実質的に塗布溶液に供給されるが、溶液を施した後に加熱装置を使用して所望の反応温度を維持することができることは理解されるであろう。しかし、金属含有およびカルコゲン含有溶液は、別々に施されるので、それでも方法200においてカルコゲニドの早期核形成は回避される。

【 0 0 5 6 】

ステップ208で、金属含有溶液とカルコゲン含有溶液を組み合わせた溶液を、ポリマー薄膜シートなどの基板ウェブの左右方向寸法にわたって、溶液の左右方向分配をある程度均一にする他の技術によって分配することができ、カルコゲニド層の厚さを一貫した厚さにすることができる。ステップ210および212では、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液の一方または両方は、ウェブ上の、ステップ206で溶液が分注される位置を過ぎた位置に、1つまたは複数の追加の溶液を分注することによって補充されうる。例えば、ステップ210で、追加金属含有溶液を分注して、ステップ206の溶液中の金属と同じ、または異なる金属を含めることができ、またステップ212で、追加カルコゲン含有溶液を分注して、ステップ206の溶液中のカルコゲンと同じ、または異なるカルコゲンを含めることができる。

【 0 0 5 7 】

ステップ214で、基板ウェブの縦断勾配は、方法100のステップ118の場合のように調節することができる。勾配調節は、ウェブにそった異なる長手方向位置における計算カルコゲニド形成速度に基づいてあらかじめ決定することができるか、または勾配調節は、カルコゲニド層厚さのリアルタイム測定に応じて実行されうる。いずれにせよ、この調節は、ウェブ上を流れる流体の速度に影響を及ぼし、したがって、基板のそれぞれの部分におけるカルコゲニド形成の速度に影響を及ぼす。

【 0 0 5 8 】

図12は、一般的に300で示されている、フレキシブル基板上に薄膜カルコゲニド緩衝層を蒸着する第3の方法を示している。方法300の第1のステップ302で、金属含有溶液を加熱する。金属含有溶液は、カルコゲンと結合してカルコゲニドを形成することができ、したがって、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択される。金属含有溶液を、カルコゲニドを形成するために反応の熱を実質的に供給するのに十分な温度、典型的には、55～75に加熱する。

【 0 0 5 9 】

ステップ304で、典型的には脱イオン水でプレリンスすることによって、カルコゲニド蒸着できるように基板ウェブを用意する。このステップは、加熱ステップ302の前、または後に実行することができることは理解されるであろう。方法100および200の場合のように、基板ウェブは、ステンレス鋼の薄層などのベース基材層だけでなく、裏面層およびp型半導体吸収体層をも含むことができる。ステップ306で、すでに説明されているように、基板ウェブは、溶液蒸着領域に通して移送される。ステップ308で、金属含有溶液を移動する基板ウェブ上に分注し、ステップ310で、一般的に、酸素、硫黄、セレン、およびテルルからなる群から選択されるカルコゲンを含むカルコゲン含有溶液を移動する基板ウェブ上に分注する。

【 0 0 6 0 】

方法300で、金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液を、基板ウェブの蒸着領域内の実質的に同じ縦方向位置に分注することができるか、またはこれら2つの溶液を、第1の位置と第2の位置との間の長手方向距離がカルコゲン含有溶液を分注する前に金属含有溶液中の金属とp型吸収体の下位層との間で感知できるイオン交換を行うのに十分な長さとなるように異なる長手方向位置に分注することができる。いずれせよ、カルコゲニド緩衝層が

10

20

30

40

50

、ステップ312で基板ウェブ上に形成され、カルコゲニド形成の反応の熱は加熱された金属含有溶液によって実質的に供給される。しかし、ある程度の熱は、周囲チャンバーの動作温度によって供給され、その熱を、所望のカルコゲニド反応温度を維持するよう供給することができる。

【0061】

ステップ314で、第3の溶液を、金属含有溶液とカルコゲン含有溶液とがステップ308および310ですでに分注されている位置と異なる長手方向位置に分注する。この第3の溶液は、ステップ308で分注された溶液と実質的に類似している金属含有溶液の他の部分であってよく、この場合、これは、反応してカルコゲニドを形成する金属を補充する働きをしよう。あるいは、第3の溶液は、ステップ308の溶液と実質的に異なる金属含有溶液であって10  
もよく、この場合、これは、表面イオン交換のための代替金属を供給する働きをしよう。第3の代替として、ステップ314の溶液は、ステップ310で分注された溶液に実質的に類似しているカルコゲン含有溶液であってよく、この場合、これは、反応してウェブ上にカルコゲニドを形成するカルコゲンを補充する働きをしよう。第4の代替として、ステップ314の溶液は、水酸化アンモニウムを含む溶液とすることができるか、またはステップ314が、カルコゲニド形成反応が進行するときのアンモニア濃度の減少を補うために、基板ウェブの長さにそった1つまたは複数のさまざまな位置でアンモニアの気体分注を行うステップを含みうる。

【0062】

図10～12に示されている方法100、200、および300において、本教示にしたがってすべてのステップが必要であるというわけではないことは理解されるであろう。より具体的には、最小の方法は、基板を蒸着領域に通して移送するステップと金属含有溶液およびカルコゲン含有溶液をウェブ上に分注してカルコゲニド緩衝層を形成するステップのみを伴う。加熱、分配、補充、および勾配調節などの残りのステップは、特定の実施形態において、さまざまな望ましい属性を有するカルコゲニド層を蒸着するために適用されうる。さらに、追加ステップをこれらの方法に組み込むことができ有利である。例えば、空気、他の好適なガス、紫外線を、ウェブの表面に当てて、プレリンスの前にアニーリングを促進することができる。

【0063】

上で述べた開示は、他に依存しない有用性を有する複数の異なる発明を包含することができる。これらの発明のそれぞれは、好ましい形態で開示されているが、本明細書で開示され、例示されているようなその特定の実施形態は、多くの変更形態が可能であるため、限定的に考えるべきではない。発明の主題は、本明細書で開示されているさまざまな要素、特徴、機能、および/または特性のすべての新規性のある、また非自明である、組み合わせおよび部分的な組み合わせを含む。以下の請求項では、新規性があり、非自明であるものとみなされるいくつかの組み合わせおよび部分的な組み合わせを指摘する。特徴、機能、要素、および/または特性の他の組み合わせおよび部分的な組み合わせで具現化される発明は、本出願、または関連出願からの優先権を主張する出願において請求されうる。このような請求項も、異なる発明を対象としよう、同じ発明を対象としよう、また続くオリジナルの番号が振られた段落への範囲が広かろうと、狭かろうと、等しかろうと、40  
異なるように、本開示の発明の主題の範囲内に含まれるものとみなされる。

【符号の説明】

【0064】

- 10 セル
- 12 上面
- 14 底面
- 16 リーディングエッジ
- 18 トレーリングエッジ
- 30 装置
- 30a～30e 装置

10

20

30

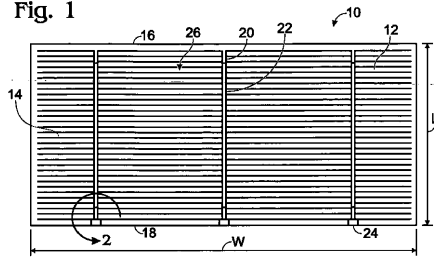
40

50

32	ウェブ	
34	蒸着領域	
36a	第1の溶液	
36b	第2の溶液	
38a	第1の位置	
38b	第2の位置	
38c	第3の位置	
40	領域	
42	溶液散布器	
52	ローラー	10
54	第1の供給容器	
56	供給源	
58	第2の供給容器	
60	供給源	
62	溶液分注装置	
62a	第1の溶液分注装置	
62b	第2の溶液分注装置	
62c	第3の分注装置	
64c	代替金属含有溶液	
66	追加供給源	20
68	第3の供給容器	
70	加圧マニホールド	
72	開口	
74	加熱機構	
76	個別加熱装置	
80aおよび80b	加熱装置	
100	方法	
200	方法	
300	方法	

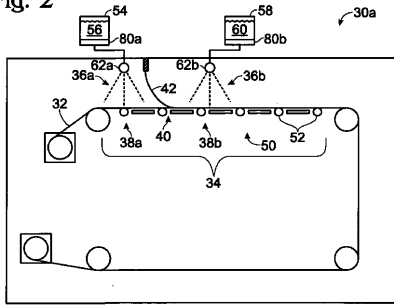
【 図 1 】

Fig. 1



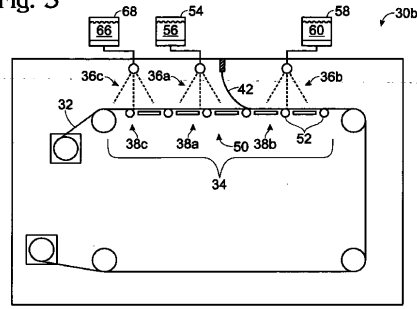
【 図 2 】

Fig. 2



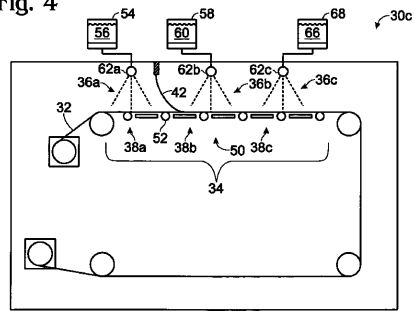
【 図 3 】

Fig. 3



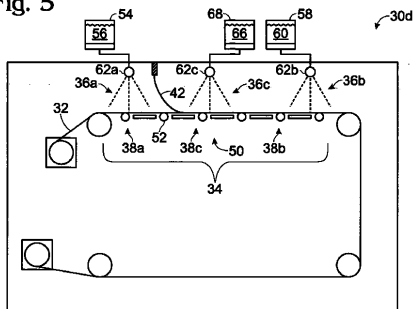
【 図 4 】

Fig. 4



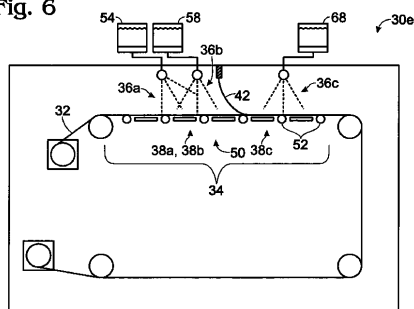
【 図 5 】

Fig. 5



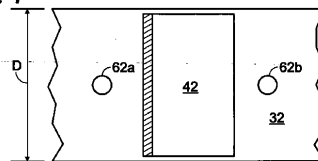
【 図 6 】

Fig. 6



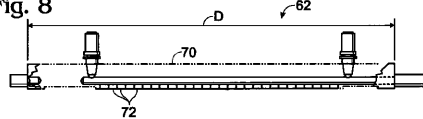
【 図 7 】

Fig. 7



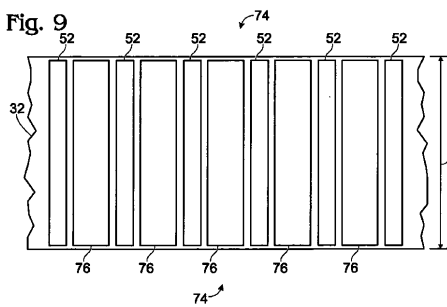
【 図 8 】

Fig. 8



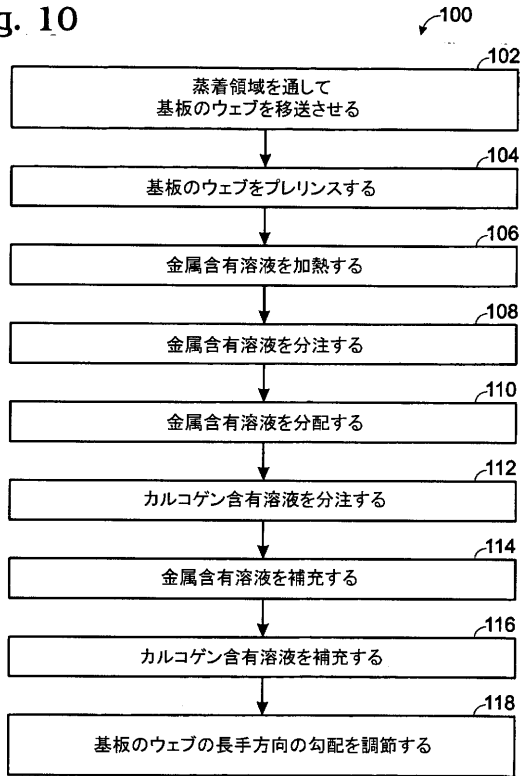
【 図 9 】

Fig. 9



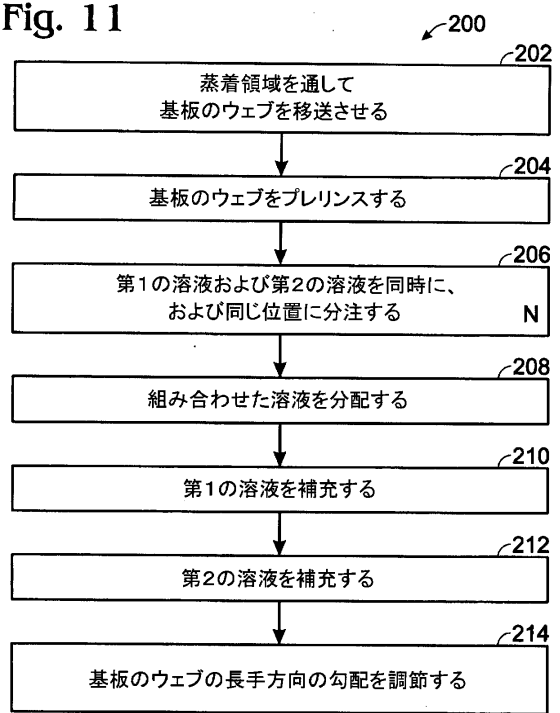
【図10】

Fig. 10



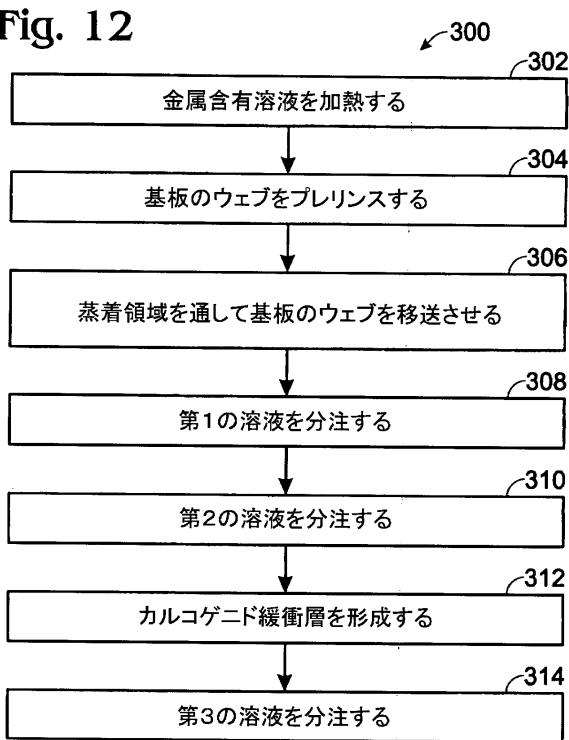
【図11】

Fig. 11



【図12】

Fig. 12



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェフリー・エス・ブリット  
アメリカ合衆国・アリゾナ・85750・トゥーソン・イースト・ヒルウッド・レーン・8401
- (72)発明者 スコット・オルブライト  
アメリカ合衆国・アリゾナ・85750・トゥーソン・ノース・インディアン・トレイル・555  
5
- (72)発明者 ウルス・スコープ  
アメリカ合衆国・アリゾナ・85747・トゥーソン・サウス・リチャード・アシュレイ・サークル・5241

審査官 森江 健蔵

- (56)参考文献 特表2009-528680(JP,A)  
特開平07-133102(JP,A)  
国際公開第2007/101099(WO,A1)  
特開2007-160304(JP,A)  
特開2004-158561(JP,A)  
特開2003-249673(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 31/18  
H01L 31/0749