(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
2006 年6 月15 日 (15.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/062206 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022698

(22) 国際出願日: 2005 年12 月9 日 (09.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-356909 2004 年12 月9 日 (09.12.2004) JP

(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). 田中良明 (TANAKA, Yoshiaki). 小野寺勝 (ONODERA, Masaru). 田中学 (TANAKA, Manabu). 名古屋義則 (NAGOYA, Yoshinori).

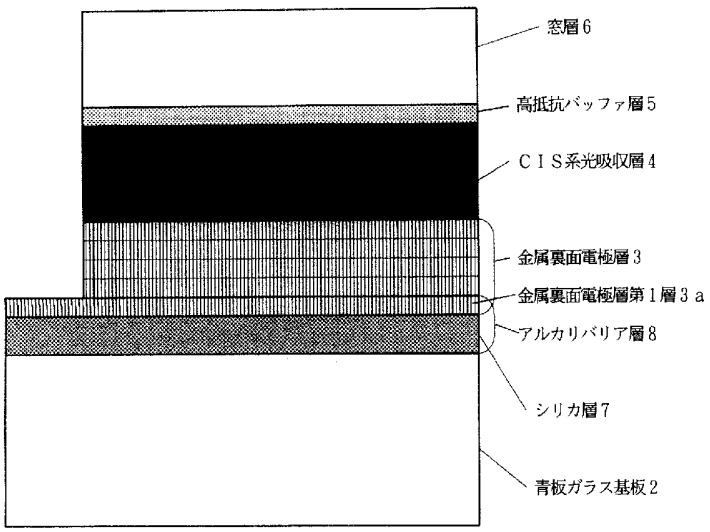
(74) 代理人: 宮越典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目１２番３２号 アーク森ビル １２階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[続葉有]

(54) Title: CIS-BASED THIN FILM SOLAR BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ＣＩＳ系薄膜太陽電池及びその作製方法



ＣＩＳ系薄膜太陽電池１

1... CIS-BASED THIN FILM SOLAR BATTERY
2... BLUE PLATE GLASS SUBSTRATE
3... METAL BACKSIDE ELECTRODE LAYER
3a... FIRST LAYER IN METAL BACKSIDE ELECTRODE LAYER
4... CIS-BASED LIGHT ABSORBING LAYER
5... HIGH-RESISTANCE BUFFER LAYER
6... WINDOW LAYER
7... SILICA LAYER
8... ALKALI BARRIER LAYER

(57) Abstract: This invention provides a CIS-based thin film solar battery and a process for producing the same in which the formation of an alkali barrier layer and a metal backside electrode layer is carried out at a low cost in a short time to prevent such an unfavorable phenomenon that a light absorbing layer is separated from the interface of the light absorbing layer and the metal backside electrode layer. The CIS-based thin film solar battery (1) comprises a glass substrate (2), an alkali-free layer (7) such as silica, a metal backside electrode layer (3) having a laminate structure, a p-type CIS-based light absorbing layer (4), a high-resistance buffer layer (5), and an n-type window layer (6) stacked in that order. The layer (7), either alone or together with a first layer (3a) in the layer (3), can function as an alkali barrier layer (8) that can prevent and control the thermal diffusion of an alkali component into the light absorbing layer during the formation of the layer (4) from the substrate (2). In the layer (3a), crystal grains are fine and has high density. After the formation of the layer (7) on the substrate by RF or DC sputtering, the layer (3)is continuously formed on the layer (7) by DC sputtering.

(57) 要約: アルカリバリア層と金属裏面電極層の製膜を、低コスト且つ短時間で行い、光吸収層が金属裏面電極層との界面から剥離する現象を防止する。 ガラス基板２、シリカ等の無アルカリ層７、積層構造の金属裏面電極層３、ｐ形ＣＩＳ系光吸収層４、高抵抗バッフ

[続葉有]

WO 2006/062206 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, 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:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ァ層５、ｎ形窓層６の順に積層されたＣＩＳ系薄膜太陽電池１及びその作製方法に関する。前記層７又はこれと層３の第１層３ａは、層４の製膜時に基板２から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア層８となる。層３ａは結晶粒が微粒且つ高密度である。基板上に層７をＲＦ又はＤＣスパッタ法で製膜後、該層７上に連続してＤＣスパッタ法で層３を製膜する。

明 細 書

CIS系薄膜太陽電池及びその作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、CIS系薄膜太陽電池の(金属裏面電極層上に光吸収層を製膜する時に金属裏面電極層の下層であるガラス基板から拡散するアルカリ成分をブロックし、制御する)アルカリバリア層及びその作製方法に関する。

背景技術

[0002] 本発明は、光吸収層として多元化合物半導体薄膜、特に、I-III-VI_2族カルコパイライト半導体、例えば、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($Cu(InGa)(SSe)_2$)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($CuInGaSe_2$)のようなp形半導体を用い、この光吸収層と高抵抗バッファ層を介してn形窓層(透明導電膜)とからなるpnヘテロ接合を有するCIS系薄膜太陽電池に関する。

[0003] 従来のCIS系薄膜太陽電池1Bは、図7に示すような基本構造であり、青板ガラスからなる基板2、その上に金属裏面電極層(一般的には、Mo)3、p形CIS系光吸収層4、高抵抗バッファ層5、n形窓層(透明導電膜)6の順で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。CIS系薄膜太陽電池1においては、その基板2として安価であるために青板ガラスが使用されるが、金属裏面電極層3上に光吸収層4を作製する工程時には、500℃以上、場合によっては600℃付近迄加熱処理され、この加熱処理により、基板2である青板ガラスからのアルカリ成分(例えば、Na、Ca、Mg、K)が光吸収層4中に熱拡散する。このアルカリ成分が過剰に光吸収層中に熱拡散されると、光吸収層4が金属裏面電極層との界面から剥離し、更に、潮解性を有するNaが光吸収層中に不均一に含まれることによる光吸収層自体の不安定性又は短寿命化等の原因となる。従って、高品質・高性能と高再現性

を達成するためには、基板である青板ガラスからの前記アルカリ成分の拡散をブロックし、制御する必要があり、通常、酸化物又は窒化物等のアルカリバリア層を製膜している。

[0004] しかしながら、アルカリバリア層に関する研究発表・報告例は極めて少なく、同時蒸着法で光吸収層を作製する場合には、アルカリバリア層が必要であるとの報告例はない。第1の研究例として、アルカリバリア層を製膜した時の太陽電池特性に及ぼす効果を議論した例、又は第2の研究例として、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散を完全にシャットアウトできるアルカリバリア層を意図的に製膜し、その上に金属裏面電極層を製膜し、更に、必要量のNa含有層を別途製膜して太陽電池を作製する製造プロセスを採用している例が公表されている。これらは何れも酸化物又は窒化物等の独立したアルカリバリア層を青板ガラス基板上に製膜している例であり、本発明のように、シリカ層と積層構造の金属裏面電極層の第1層目(結晶粒径が調整された)からなる2層構造のアルカリバリア層で構成されるものではない。

[0005] 前記第1の研究例では、アルカリバリア層を製膜した時の太陽電池特性に及ぼす効果を議論し、アルカリバリア層が必要であることを結論している(例えば、非特許文献1及び2参照。)。前記第2の研究例は、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散を完全にシャットアウトできるアルカリバリア層を意図的に製膜し、その上に金属裏面電極層を製膜し、更に、必要量のNa含有層を別途製膜するものである(例えば、非特許文献3、4及び5参照。)。

[0006] 前記研究例は、何れも酸化物又は窒化物等の独立したアルカリバリア層を青板ガラス基板上に製膜している例であり、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散は製膜法に関係し(例えば、非特許文献6参照。)、一方、アルカリバリア層なしの金属裏面電極層単独ではアルカリ成分の拡散を部分的にしかブロックできないと報告されている(例えば、非特許文献5参照。)。

[0007] 非特許文献1:David F.Dawson-Elli,el.al:「Substrate Influences On CIS Device Performance」 Proc. 1st World Conference of Photovoltaic Energy Conversion(1995)152-155

非特許文献2:C.Jensen:「The Study of Base Electrode/Substrate Interactions By U

se of Air Anneal Imaging」Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conferenc e (1995)

非特許文献3:V. Probst,el.al:「Large Area CIS Formation By Rapid Thermal Proces sing Of Stacked Elemental Layers」Proc. 17th European Photovoltaic SolarEnergy C onference (2002) 1005-1010

非特許文献4:V. Probst,el.al:「Advanced Stacked a CIS Formation By Rapid Therm al Processing Of Stacked Elemental Layer Process For Cu(InGa)Se2 Thin Film Phot voltaicDevices 」Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 426 (1996) 165-176

非特許文献5:J. Holz,el.al: Proc. 12th European Photovoltaic Solar EnergyConferen ce (1994) 1592-1595

非特許文献6:R.J. Araujo,el.al:「Sodium Redistribution Between Oxide Phases」Jour nal of Non-CristallineSolids 197(1996)154-163

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 前記のように、これまでに発表されたCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層は、酸化物又は窒化物等の独立した極薄膜層であり、前記研究例からも明らかなように、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散を完全にブロックするためには、アルカリバリア層の厚さを厚くすることが必要となり、単独に製膜する必要が生じる。従って、50～200nmの厚いアルカリバリア層を製膜した青板ガラスを基板として購入することになり、コストアップ要因であった。一方、CIS系薄膜太陽電池の出力特性を向上するためには、CIS系光吸収層の導電率をある範囲に制御する必要があり、そのためには、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散が必要であることから、アルカリ成分がある程度熱拡散できる漏れのあるバリア層が必要である。しかしながら、アルカリ成分の拡散量の制御は十分にできていない。そこで、本発明の課題は、太陽電池性能(例えば、変換効率、開放電圧)を向上させるために、高品質な光吸収層作製に必要な、アルカリ成分の拡散量を制御できるアルカリバリア層を高再現性で作製する方法を提供することである。

[0009] 更に、本発明の課題は、高変換効率が達成できるデバイス特性を持つCIS系光吸

収層を作製するために必要なアルカリ成分の拡散量を青板ガラス基板から確保できる作製方法を提供することである。

[0010] 更に、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散を完全にシャットアウトできるアルカリバリア層を意図的に製膜し、その上に金属裏面電極層を製膜し、更に、必要量のNa含有層を別途製膜する製造方法では、原材料費及び工程数が増加し、コストアップにつながることから低コスト化の目的に反するという問題があった。従って、本発明のもう一つの課題は、青板ガラス基板からのアルカリ成分の拡散を完全にシャットアウトできるアルカリバリア層の製膜工程とNa含有層の製膜工程とからなる製造方法を不要とする作製方法を提供することである。

[0011] 従来、酸化物又は窒化物等のセラミックターゲットを用いたRFスパッタ法による酸化物又は窒化物等の薄膜層の製膜は製膜速度が遅く、製膜速度を速くできるDCスパッタ法による金属裏面電極層の製膜を同一スパッタ製膜装置内で連続的に一定の基板搬送速度で製膜することはコスト削減に有効な方法であるが、製膜圧力の制御が困難なことから、酸化物又は窒化物等の薄膜層と金属裏面電極層の夫々の最適化が困難になるという問題があった。従って、本発明のもう一つの課題は、同一スパッタ製膜装置内で酸化物又は窒化物等の薄膜層と金属裏面電極層を連続的に一定の基板搬送速度又は回転速度で製膜できる作製方法を提供することである。

[0012] 同一スパッタ製膜装置内で酸化物又は窒化物等の薄膜層と金属裏面電極層を連続的に一定の基板搬送速度で製膜するために、酸化物又は窒化物等の薄膜層の部分はDCスパッタ法によりボロン(B)等を合金化した金属ターゲット(例えば、シリカ膜の場合は金属Si:Bターゲット)を使用して酸素を混合したArガス中で反応性スパッタ法により、製膜する場合、この酸素が金属裏面電極層の部分を製膜する金属裏面電極層製膜室に混入すると金属裏面電極層を作製するターゲット及び／又は金属裏面電極層自体が酸化して高抵抗化の原因となることから、酸化物又は窒化物等の薄膜層製膜室と金属裏面電極層製膜室のガスの混合を完全にシャットアウトするための高性能排気機能が必要となり、装置コストが上昇するという問題があった。従って、本発明のもう一つの課題は、金属裏面電極層の酸化による高抵抗化のリスクがなく、装置コストを上昇させることなく、高品質なアルカリバリア層と金属裏面電極層を

同一スパッタ製膜装置内で連続的に一定の基板搬送速度で製膜する作製方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] (1)本発明は、前記課題を解決するもので、ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池であって、前記無アルカリ層は前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を有するCIS系薄膜太陽電池である。

[0014] (2)本発明は、ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池であって、前記無アルカリ層及び前記積層構造の金属裏面電極層の第1層が前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を有するCIS系薄膜太陽電池である。

[0015] (3)本発明は、前記無アリカリ層が、酸化物又は窒化物からなる前記(1)又は(2)に記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0016] (4)本発明は、前記無アルカリ層が、酸化物、窒化物、又は特殊な化合物であり、望ましくはシリカ(SiO_2又はSiO_{2-X})である前記(1)、(2)又は(3)に記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0017] (5)本発明は、前記無アルカリ層が、化学量論組成のシリカ(SiO_2)及び／又はいくらか酸素不足傾向の化学量論組成でないシリカ(SiO_{2-X})からなる前記(1)乃至(4)の何れか1つに記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0018] (6)本発明は、前記無アルカリ層の厚さが3～100nmの範囲であり、望ましくは、20～50nmである前記(1)乃至(5)の何れか1つに記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0019] (7)本発明は、前記金属裏面電極層の第1層目は、その金属の結晶粒が微粒且つ高密度で結晶粒径が調整されたものである前記(2)に記載のCIS系薄膜太陽電

池である。

[0020] (8)本発明は、前記無アルカリ層と金属裏面電極層の第1層の合計の膜厚が、50～110nmである前記(2)に記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0021] (9)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層がMo(モリブデン)からなり、2層以上の積層構造である前記(1)又は(2)に記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0022] (10)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層の厚さが、100～1000nmの範囲であり、望ましくは、300～500nmの範囲である前記(1)、(2)又は(9)に記載のCIS系薄膜太陽電池である。

[0023] (11)本発明は、ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池の製造方法における無アルカリ層及びその上部に連続する積層構造の金属裏面電極層の製膜方法であって、前記ガラス基板上に無アルカリ層を製膜した後、該無アルカリ層上に積層構造の金属裏面電極層を製膜し、前記無アルカリ層に、前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を保持させるCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0024] (12)本発明は、ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池の製造方法における無アルカリ層及び積層構造の金属裏面電極層の製膜方法であって、前記ガラス基板上に無アルカリ層を製膜した後、該無アルカリ層上に積層構造の金属裏面電極層を製膜し、前記積層構造の金属裏面電極層の第1層は製膜条件を変えて結晶粒径を調整するものであり、前記無アルカリ層及び金属裏面電極層の第1層に、前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を保持させるCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0025] (13)本発明は、前記無アルカリ層の製膜が、シリカターゲットを使用し、不活性ガスのArガス中等でRFスパッタ法により製膜するか、又は金属シリコンに導電性を持たせるためにボロン等の金属元素を合金化した金属シリコンターゲットを1個又は複数

個使用し、Arガスと酸素の混合ガス中で反応性DCスパッタ法により製膜する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0026] (14)本発明は、前記無アルカリ層のスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力が、前記RFスパッタ法では0．5～1．5W／cm^2の範囲であり、前記DCスパッタ法では1．0～3．0W／cm^2の範囲であり、前記金属裏面電極層の第1層の結晶粒径(粒度)が10nm以下で、望ましくは、粒径3～5nmの範囲の微粒となるように電力を決定する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0027] (15)本発明は、前記無アルカリ層のスパッタ製膜時の製膜圧力が、0．5～5Pa(パスカル)の範囲であり、望ましくは、0．5～1．5Pa(パスカル)の範囲であり、前記金属裏面電極層の第1層の粒径が3～5nmの範囲の微粒となるように製膜圧力を決定する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0028] (16)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層の第1層の製膜が、そのスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力が、その上部に連続して製膜される金属裏面電極層のスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力の1／8～1／2の範囲であり、ターゲットへの印加電圧を調整することにより、粒径が10nm以下で、望ましくは、3～5nmの粒径の微粒で且つ高密度にする前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0029] (17)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層の製膜が、一定の基板搬送速度で連続して製膜する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0030] (18)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層の製膜が、金属(例えば、モリブデン(Mo))をターゲットとして使用し、DCスパッタ法により不活性ガスのArガス中で製膜する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0031] (19)本発明は、前記積層構造の金属裏面電極層が、セレンに対して耐蝕性のある金属を選択し、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)等の高融点金属の何れか1つ又はシリカ層との化合物形成(例えば、$MoSiO_X$等)の関係からこれらの組み合わせからなる前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

[0032] (20)本発明は、前記無アルカリ層を製膜するための無アルカリ層製膜室と金属裏面電極層を製膜するための金属裏面電極層製膜室との間に圧力調整機構及び／又は排気系を設置し、異なる圧力及び／又は異なる組成のスパッタガス雰囲気(例えば、Arガス、Ar＋O_2混合ガス)で夫々の薄膜層を製膜する前記(11)又は(12)に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法である。

発明の効果

[0033] 本発明は、アルカリバリア層の作製という新たな工程を設けても、金属裏面電極層を同一スパッタ装置内で連続的に製膜し、光吸収層中へのアルカリ成分の過剰な熱拡散を防止し、制御することで、太陽電池性能(変換効率、開放電圧)を低下させることなく、光吸収層が金属裏面電極層との界面から剥離を防止し、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

[0034] 本発明は、導電性のない酸化物又は窒化物であるセラミックターゲットに適用できるが、印加パワーを大きくできないために製膜速度が遅い、RFスパッタ法により、絶縁性の高いシリカターゲットからシリカ層を製膜し、このシリカ層の製膜に連続して、同一の製膜圧力、同一の基板搬送速度で、印加パワーを大きくすることで、製膜速度を速くできるDCスパッタ法により、積層構造の金属裏面電極層の第1層目を製膜することにより、異種材料からなる複数の製膜工程を同一のインライン型スパッタ製膜装置内で製膜することができる。

[0035] 更に、本発明は、2つの異なるスパッタ製膜法による製膜条件の違いによる問題を解決し、同一基板搬送速度の製膜を可能にすることができる。

[0036] 更に、本発明は、共通のArガス中で同一圧力(同一Arガス流量)で製膜可能にすることで、RFスパッタ法によるシリカ層の製膜とDCスパッタ法による積層構造の金属裏面電極層の第1層目の製膜を連続して2層構造で製膜し、この2層構造体をアルカリバリア層として機能させることで、製膜速度が大幅に向上し、装置コストも低減する。

[0037] 更に、本発明は、アルカリバリア層付き青板ガラス基板の購入が不要となることで、CIS系薄膜太陽電池の低コスト化に寄与することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明は、青板ガラス基板2上に金属裏面電極層3が製膜され、その金属裏面電極層上に光吸収層4を製膜する時に、青板ガラス基板2からアルカリ成分がp形半導体の光吸収層中へ熱拡散することを防止し、制御するためのアルカリバリア層8の作製方法及びアルカリバリア層8が形成されたCIS系薄膜太陽電池1に関するするものである。

前記アルカリバリア層8は、第1のアルカリバリア層である青板ガラス基板上に形成されるシリカ層7と、第2のアルカリバリア層である前記シリカ層7とその上部に連続して積層構造で製膜される金属裏面電極層の第1層3aで構成される積層構造のアルカリバリア層から構成される。

[0039] 本発明のCIS系薄膜太陽電池1は、図7に示すような基本構造であり、青板ガラスからなる基板2、その上に金属裏面電極層（一般的には、Mo）3、p形CIS系光吸収層4、高抵抗バッファ層5、n形窓層（透明導電膜）6の順で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。前記光吸収層4は、多元化合物半導体薄膜、特に、I-III-VI_2族カルコパイライト半導体、例えば、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($Cu(InGa)(SSe)_2$)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($CuInGaSe_2$)のようなp形半導体からなる。

[0040] CIS系薄膜太陽電池1においては、その基板2として安価であるために青板ガラスが使用されるが、金属裏面電極層3上に光吸収層4を作製する工程時には、500℃以上、場合によっては600℃付近迄加熱処理され、この加熱処理により、基板2である青板ガラスからのアルカリ成分（例えば、Na、Ca、Mg、K）が光吸収層4中に熱拡散する。このアルカリ成分が過剰に光吸収層中に熱拡散されると、光吸収層4が金属裏面電極層との界面から剥離し、更に、潮解性を有するNaが光吸収層中に不均一に含まれることによる光吸収層自体の不安定性又は短寿命化等の原因となる。

[0041] そこで、本発明は、図1に示すように、その上に金属裏面電極層3が製膜された青板ガラス基板2の金属裏面電極層上に光吸収層4を製膜する時に、青板ガラス基板2からアルカリ成分がp形半導体の光吸収層中へ熱拡散することを防止し、制御するためのアルカリバリア層8を作製するものであり、アルカリバリア層8として、第1のアルカリバリア層である青板ガラス基板上に形成される無アルカリのシリカ層7単独の場合と、第2のアルカリバリア層である前記シリカ層7及びその上部に連続して積層構造で製膜される結晶粒径が調整された金属裏面電極層の第1層3Aで構成される積層構造のアルカリバリア層の場合がある。また、前記金属裏面電極層3は複数の層からなる積層構造である。なお、多少剥離防止効果は低下するが単層構造の金属裏面電極層3を使用することもできる。

[0042] 前記無アルカリ層7は、酸化物、窒化物、又は特殊な化合物であり、望ましくはシリカであり、詳細には、化学量論組成のシリカ(SiO_2)及び／又はいくらか酸素不足傾向の化学量論組成でないシリカ(SiO_{2-X})が適している。そして、無アルカリ(シリカ)層の厚さは3～100nmの範囲であり、望ましくは、20～50nmである。

[0043] 前記積層構造の金属裏面電極層3は3層以上の積層構造であり、材質はMo(モリブデン)からなり、金属裏面電極層3の第1層3aは、その金属の結晶粒が微粒且つ高密度であり、その膜厚は、10～100nmの範囲であり、望ましくは、30～60nmである。なお、前記積層構造の金属裏面電極層3の厚さは、100～1000nmの範囲であり、望ましくは、300～500nmの範囲である。

[0044] 本発明のアルカリバリア層8の製造装置の一例を図2示すと共にアルカリバリア層8の作製方法を以下に説明する。

製膜速度のアンバランス、装置コストの上昇を解決するため、先ず、RFスパッタ部Bで、無アルカリである安定なシリカターゲットを用いてRFスパッタ法又は導電性を向上するためにボロン等を合金化したSi－B合金ターゲットを使用して、$Ar+O_2$混合ガス雰囲気中で反応性DCスパッタ法により無アルカリであるシリカ層7を製膜し、次に、同一スパッタ装置内のDCスパッタ部DでArガスをスパッタガスとして使用し、シリカ層の製膜に連続して、製膜速度を速くできるDCスパッタ法により、同一の製膜圧力、同一の基板搬送速度で複数のDCスパッタ部D1、D2、D3、D4により製膜を行

い積層構造の金属裏面電極層3が作製される。その結果、前記シリカ層7と印加電力を調整して製膜した金属裏面電極層の第1層3aとにより2層構造からなる高品質で、必要な膜厚のアルカリバリア層が作製される。なお、前記のように、シリカ層7単独でも膜厚の調整によりアルカリバリア機能を付与できる。なお、前記シリカ層7を製膜するためのRFスパッタ部B(無アルカリ層製膜室)と金属裏面電極層3を製膜するためのDCスパッタ部D(金属裏面電極層製膜室)との間に圧力調整機構Cを設置することで、異なる圧力及び異なるスパッタガス組成(例えば、反応性DCスパッタ法の場合は、Ar+O_2混合ガス)で夫々の薄膜層を製膜することも可能である。

[0045] 前記シリカ層7の製膜は、詳細には、1個又はそれ以上のシリカターゲットを使用し、不活性ガス(Arガス)中でRFスパッタ法により製膜するか、又は金属シリコンに導電性を持たせるためにボロン等の金属元素を合金化した1個又はそれ以上の金属シリコンターゲットを使用し、Arガスと酸素の混合ガス中で反応性DCスパッタ法により製膜する。そして、スパッタ製膜時のターゲットへの印加電力は、前記RFスパッタ法では0.5～1.5W/cm^2の範囲であり、前記DCスパッタ法では1.0～3.0W/cm^2の範囲であり、何れも結晶粒径が10nm以下で、望ましくは、粒径3～5nmの範囲の微粒となるように印加電力を決定する。そして、シリカ層7のスパッタ製膜時の製膜圧力は、0.5～5Pa(パスカル)の範囲で、望ましくは、0.5～1.5Pa(パスカル)の範囲であり、粒径3～5nmの範囲の微粒となるように製膜圧力を決定する。

[0046] 前記積層構造の金属裏面電極層の製膜は、前記のように、一定の基板搬送速度又は回転速度で連続してDCスパッタ法により製膜する。その際、セレンに対して耐蝕性のある金属である、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)等の高融点金属の何れか1つ又はシリカ層との結晶構造(例えば、$MoSiO_X$等)の関係から、これらの組み合わせからなる金属(例えば、モリブデン(Mo))をターゲットとして使用し、DCスパッタ法により不活性ガスのArガス中で製膜する。そして、前記金属裏面電極層の第1層3aの製膜は、ターゲットへの印加電圧を調整することにより、その金属の結晶粒を微粒且つ高密度にする。

[0047] 前記積層構造の金属裏面電極層の第1層3aの製膜においては、そのスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力が、その上部に連続して製膜される金属裏面電極層3

のスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力の1／8～1／2の範囲であり、結晶粒径が10nm以下で、望ましい粒径が3～5nmの範囲になるように印加電力を決定する。

そして、そのスパッタ製膜時の製膜圧力は、0．5～1．5Pa（パスカル）の範囲であり、粒径10nm以下で、望ましくは、粒径が3～5nmの範囲になるように製膜圧力を決定する。

[0048] 前記本発明のアルカリバリア層が形成されたCIS系薄膜太陽電池1の効果を以下に説明する。

前記本発明のアルカリバリア層が形成されたCIS系薄膜太陽電池1Aと従来のアルカリバリア層が形成されないCIS系薄膜太陽電池1Bとの性能の比較を下記表1に示す。

[0049] [表1]

本発明のＣＩＳ系薄膜太陽電池と従来のＣＩＳ系薄膜太陽電池との性能比較

アルカリバリア層の構造	観察結果
従来のＣＩＳ系薄膜太陽電池 アルカリバリア層なし（シリカ層及び金属裏面電極層第１層なし）	・青板ガラス基板から金属裏面電極層が剥離する ・ＣＩＳ系光吸収層が金属裏面電極層から剥離する
本発明のＣＩＳ系薄膜太陽電池 シリカ層のみあり、金属裏面電極層第１層なし	・ＣＩＳ系光吸収層が金属裏面電極層から剥離する 金属裏面電極層表面に色の異なる丸い斑点が発生する
本発明のＣＩＳ系薄膜太陽電池 アルカリバリア層あり（シリカ層、及び金属裏面電極層第１層あり）	・金属裏面電極層からのＣＩＳ系光吸収層の剥離なし ・金属裏面電極層表面に色の異なる丸い斑点がわずかに発生するが、全体的には金属裏面電極層表面はきれいである。

[0050] 以上のように、従来のCIS系薄膜太陽電池1Bのようにアルカリバリア層（シリカ層及び結晶粒径が調整された金属裏面電極の第1層）がない場合、アルカリ成分が過剰に光吸収層中に熱拡散し、CIS系光吸収層は金属裏面電極層の密着力が弱く、光吸収層は金属裏面電極層との界面から剥離する。また、前記金属裏面電極層の第1

層がない場合も同様に、光吸収層は金属裏面電極層との密着力が弱く、光吸収層と金属裏面電極層との界面から剥離が起こる。また、本発明のCIS系薄膜太陽電池1Aにおいて、アルカリバリア層がシリカ層のみの場合は、ガラス基板からの金属裏面電極層の剥離はなくなるが、CIS系光吸収層が金属裏面電極層から剥離し、金属裏面電極層表面に色の異なる丸い斑点が発生するという現象が生じる。これに対して、アルカリバリア層がシリカ層及び前記金属裏面電極の第1層からなる場合は、ガラス基板からの金属裏面電極層の剥離及びCIS系光吸収層の金属裏面電極層からの剥離がなくなり、金属裏面電極層表面の色の異なる丸い斑点も大幅に減少する。

[0051] その結果、アルカリバリア層の作製という新たな工程を設けても、同一スパッタ製膜装置内で製膜でき、ガラス基板からの金属裏面電極層の剥離、光吸収層と金属裏面電極層との界面からの剥離等が防止されるので、太陽電池を製造する際の製品の歩留りが向上し、コストが削減される。

[0052] 本発明のアルカリバリア層のシリカ層の作製条件(シリカ層の製膜圧力)の一例を図3示す。

シリカ製膜の印加電力(パワー密度)を一定、1.0W／cm^2にし、シリカ製膜圧力(Pa)の変化に対する製膜されたシリカ層の膜厚の変化及びこのシリカ層を設けたCIS系薄膜太陽電池の開放電圧(V／セル)の変化を示すものある。

シリカ製膜圧力(Pa)の増加に応じてシリカ膜厚は増加するが、開放電圧は略一定である。

[0053] 本発明のアルカリバリア層のシリカ層の作製条件(シリカ層のスパッタ印加電力)の一例を図4示す。

シリカ層の製膜パワー密度(W／cm^2)の変化に対する製膜されたシリカ層の膜厚の変化及びこのシリカ層を設けたCIS系薄膜太陽電池の開放電圧(V／セル)の変化を示すものである。

シリカ製膜パワー密度(W／cm^2)の増加に応じて、シリカ膜厚は増加するが、開放電圧は略一定である。

[0054] 本発明のアルカリバリア層の金属裏面電極層第1層の作製条件(金属裏面電極層第1層の製膜圧力)の一例を図5示す。

シリカ層の製膜パワー密度を1．55（W／cm^2）でシリカ層を製膜し、金属裏面電極層第1層の作製条件として、その製膜圧力（Pa）の変化に対する製膜された金属裏面電極層第1層の膜厚の変化及びこの条件で製膜されたシリカ層及び金属裏面電極層第1層を設けたCIS系薄膜太陽電池の開放電圧（V／セル）の変化を示すものある。

製膜圧力（Pa）の増加に応じて、金属裏面電極層第1層の膜厚は増加するが、前記CIS系薄膜太陽電池の開放電圧は略一定である。

[0055] 本発明のアルカリバリア層の金属裏面電極層第1層の作製条件（金属裏面電極層第1層のスパッタ印加電力）の一例を図6示す。

シリカ層の製膜パワー密度を1．55W／cm^2でシリカ層を製膜し、金属裏面電極層第1層の作製条件として、そのパワー密度（W／cm^2）の変化に対する金属裏面電極層第1層の膜厚の変化及びこの条件で製膜されたシリカ層及び金属裏面電極層第1層を設けたCIS系薄膜太陽電池の開放電圧（V／セル）の変化を示すものである。

パワー密度（W／cm^2）の増加に応じて、金属裏面電極層第1層の膜厚は増加するが、前記CIS系薄膜太陽電池の開放電圧は略一定である。

図面の簡単な説明

[0056] [図1]本発明のCIS系薄膜太陽電池の構成図（断面図）である。

[図2]本発明のCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層製膜装置である。

[図3]本発明のCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層におけるシリカ層製膜時の製膜圧力（の変化）に対するシリカ層の膜厚及びこれを設けた薄膜太陽電池の開放電圧の関係を示す図である。

[図4]本発明のCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層におけるシリカ層製膜時のパワー密度（の変化）に対するシリカ層の膜厚及びこれを設けた薄膜太陽電池の開放電圧の関係を示す図である。

[図5]本発明のCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層における金属裏面電極層第1層製膜時の製膜圧力（の変化）に対する金属裏面電極層第1層の膜厚及びこれを設けた薄膜太陽電池の開放電圧の関係を示す図である。

[図6]本発明のCIS系薄膜太陽電池のアルカリバリア層における金属裏面電極層第

1層製膜時のパワー密度(の変化)に対する金属裏面電極層第1層の膜厚及びこれを設けた薄膜太陽電池の開放電圧の関係を示す図である。

[図7]従来のCIS系薄膜太陽電池の構成図(断面図)である。

符号の説明

[0057] 1 CIS系薄膜太陽電池

2 青板ガラス基板

3 金属裏面電極層

3a 金属裏面電極層第1層

3b 金属裏面電極層第2層

3c 金属裏面電極層第3層

3d 金属裏面電極層第4層

4 CIS系光吸収層

5 高抵抗バッファ層

6 窓層

7 シリカ層

A ロードロック部

B RFスパッタ部(又はDCスパッタ部)

C 圧力調整機構

D DCスパッタ部

D1 第1DCスパッタ部

D2 第2DCスパッタ部

D3 第3DCスパッタ部

D4 第4DCスパッタ部

E アンロードロック部

請求の範囲

[1] ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池であって、前記無アルカリ層は前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を有することを特徴とするCIS系薄膜太陽電池。

[2] ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池であって、前記無アルカリ層及び前記積層構造の金属裏面電極層の第1層が前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を有することを特徴とするCIS系薄膜太陽電池。

[3] 前記無アリカリ層は酸化物又は窒化物からなることを特徴とする請求項1又は2に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[4] 前記無アルカリ層は、酸化物、窒化物、又は特殊な化合物であり、望ましくはシリカ（SiO_2又はSiO_{2-X}）であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[5] 前記無アルカリ層は、化学量論組成のシリカ（SiO_2）及び／又はいくらか酸素不足傾向の化学量論組成でないシリカ（SiO_{2-X}）からなることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1つに記載のCIS系薄膜太陽電池。

[6] 前記無アルカリ層の厚さは3～100nmの範囲であり、望ましくは、20～50nmであることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1つに記載のCIS系薄膜太陽電池。

[7] 前記金属裏面電極層の第1層目は、その金属の結晶粒が微粒且つ高密度で結晶粒径が調整されたものであることを特徴とする請求項2に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[8] 前記無アルカリ層と金属裏面電極層の第1層の合計の膜厚は、50～110nmであることを特徴とする請求項2に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[9] 前記積層構造の金属裏面電極層はMo（モリブデン）からなり、2層以上の積層構造であることを特徴とする請求項1又は2に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[10] 前記積層構造の金属裏面電極層の厚さは、100～1000nmの範囲であり、望ましくは、300～500nmの範囲であることを特徴とする請求項1、2又は9に記載のCIS系薄膜太陽電池。

[11] ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池の製造方法における無アルカリ層及びその上部に連続する積層構造の金属裏面電極層の製膜方法であって、前記ガラス基板上に無アルカリ層を製膜した後、該無アルカリ層上に積層構造の金属裏面電極層を製膜し、前記無アルカリ層に、前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を保持させることを特徴とするCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[12] ガラス基板、無アルカリ層、積層構造の金属裏面電極層、p形CIS系光吸収層、高抵抗バッファ層、n形窓層の順に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CIS系薄膜太陽電池の製造方法における無アルカリ層及び積層構造の金属裏面電極層の製膜方法であって、前記ガラス基板上に無アルカリ層を製膜した後、該無アルカリ層上に積層構造の金属裏面電極層を製膜し、前記積層構造の金属裏面電極層の第1層は製膜条件を変えて結晶粒径を調整するものであり、前記無アルカリ層及び金属裏面電極層の第1層に、前記光吸収層を製膜する際にガラス基板から光吸収層へのアルカリ成分の熱拡散を防止し、制御するためのアルカリバリア機能を保持させることを特徴とするCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[13] 前記無アルカリ層の製膜は、シリカターゲットを使用し、不活性ガスのArガス中等でRFスパッタ法により製膜するか、又は金属シリコンに導電性を持たせるためにボロン等の金属元素を合金化した金属シリコンターゲットを1個又は複数個使用し、Arガスと酸素の混合ガス中で反応性DCスパッタ法により製膜することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[14] 前記無アルカリ層のスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力は、前記RFスパッタ法では0．5～1．5W／cm^2の範囲であり、前記DCスパッタ法では1．0～3．0W／cm^2の範囲であり、前記金属裏面電極層の第1層の結晶粒径が10nm以下で、望ましく

は、粒径3～5nmの範囲の微粒となるように電力を決定することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[15] 前記無アルカリ層のスパッタ製膜時の製膜圧力は、0．5～5Pa（パスカル）の範囲であり、望ましくは、0．5～1．5Pa（パスカル）の範囲であり、前記金属裏面電極層の第1層の粒径が3～5nmの範囲の微粒となるように製膜圧力を決定することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[16] 前記積層構造の金属裏面電極層の第1層の製膜は、そのスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力が、その上部に連続して製膜される金属裏面電極層のスパッタ製膜時のターゲットへの印加電力の1／8～1／2の範囲であり、ターゲットへの印加電圧を調整することにより、粒径が10nm以下で、望ましくは、3～5nmの粒径の微粒で且つ高密度にすることを特徴とする請求項12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

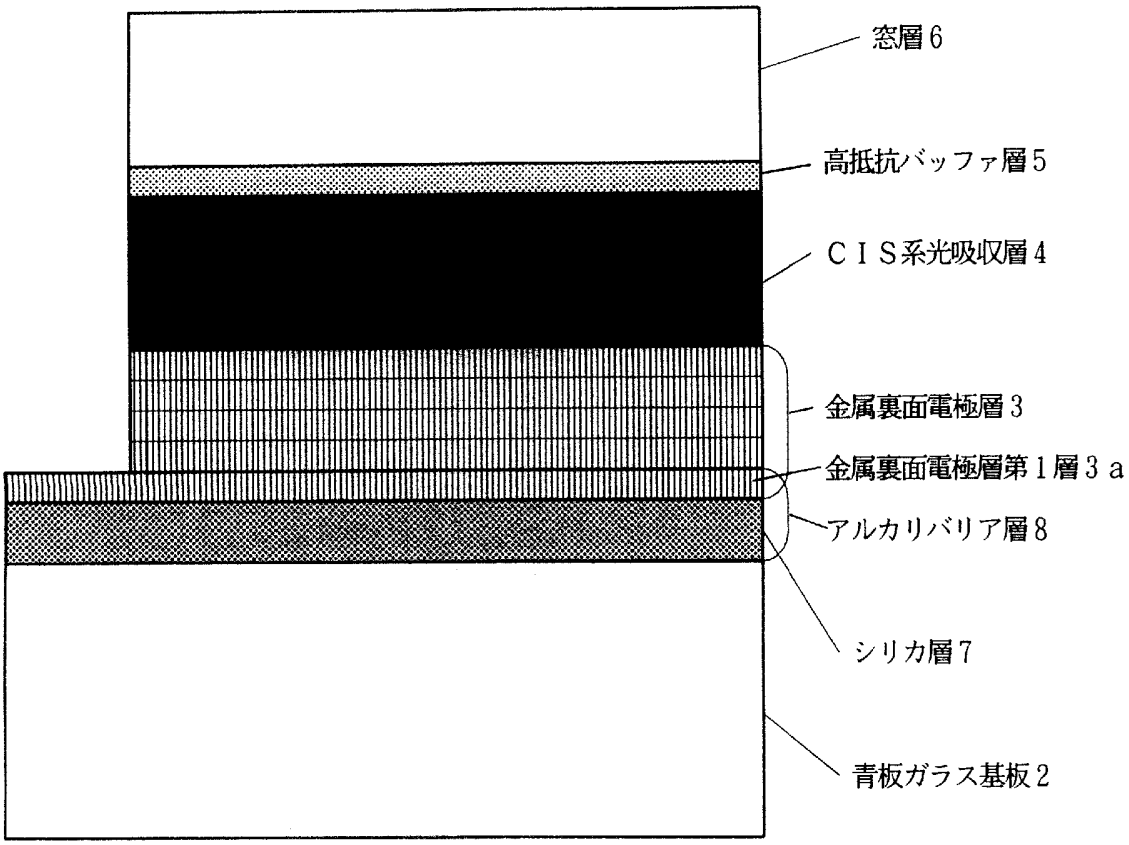
[17] 前記積層構造の金属裏面電極層の製膜は、一定の基板搬送速度で連続して製膜することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[18] 前記積層構造の金属裏面電極層の製膜は、金属（例えば、モリブデン（Mo））をターゲットとして使用し、DCスパッタ法により不活性ガスのArガス中で製膜することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[19] 前記積層構造の金属裏面電極層は、セレンに対して耐蝕性のある金属を選択し、モリブデン（Mo）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）等の高融点金属の何れか1つ又はシリカ層との化合物形成（例えば、$MoSiO_X$ 等）の関係からこれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

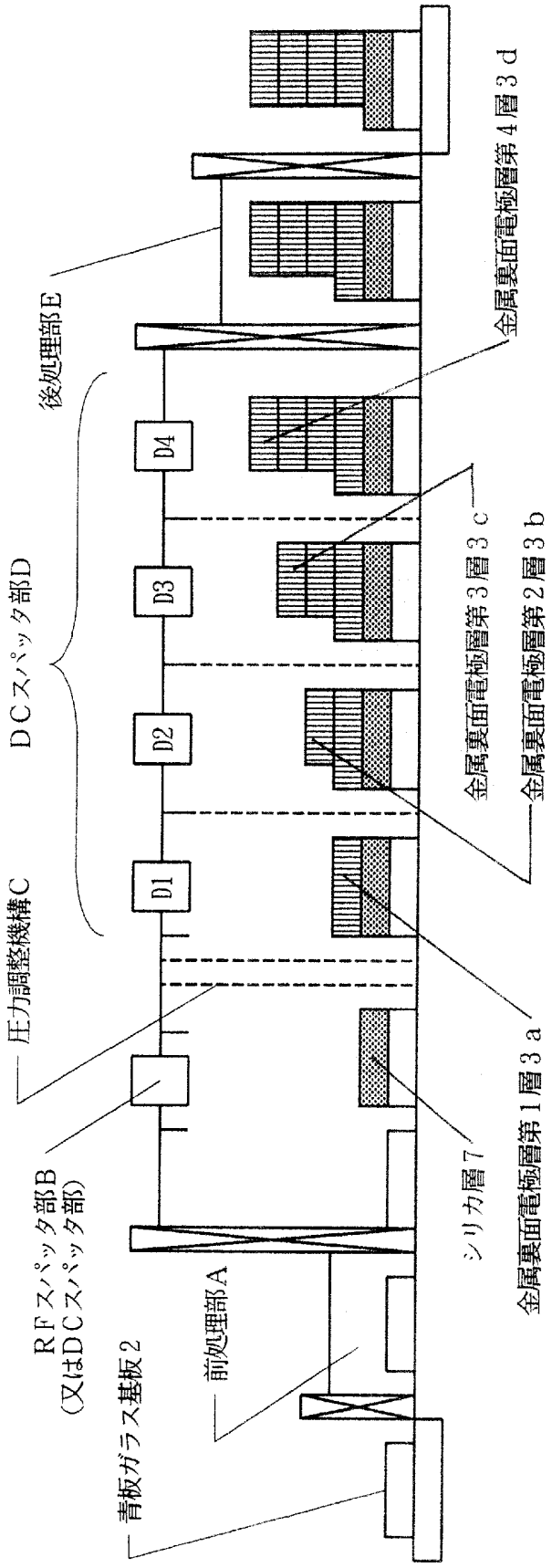
[20] 前記無アルカリ層を製膜するための無アルカリ層製膜室と金属裏面電極層を製膜するための金属裏面電極層製膜室との間に圧力調整機構及び／又は排気系を設置し、異なる圧力及び／又は異なる組成のスパッタガス雰囲気（例えば、Arガス、Ar＋O_2 混合ガス）で夫々の薄膜層を製膜することを特徴とする請求項11又は12に記載のCIS系薄膜太陽電池の作製方法。

[図1]

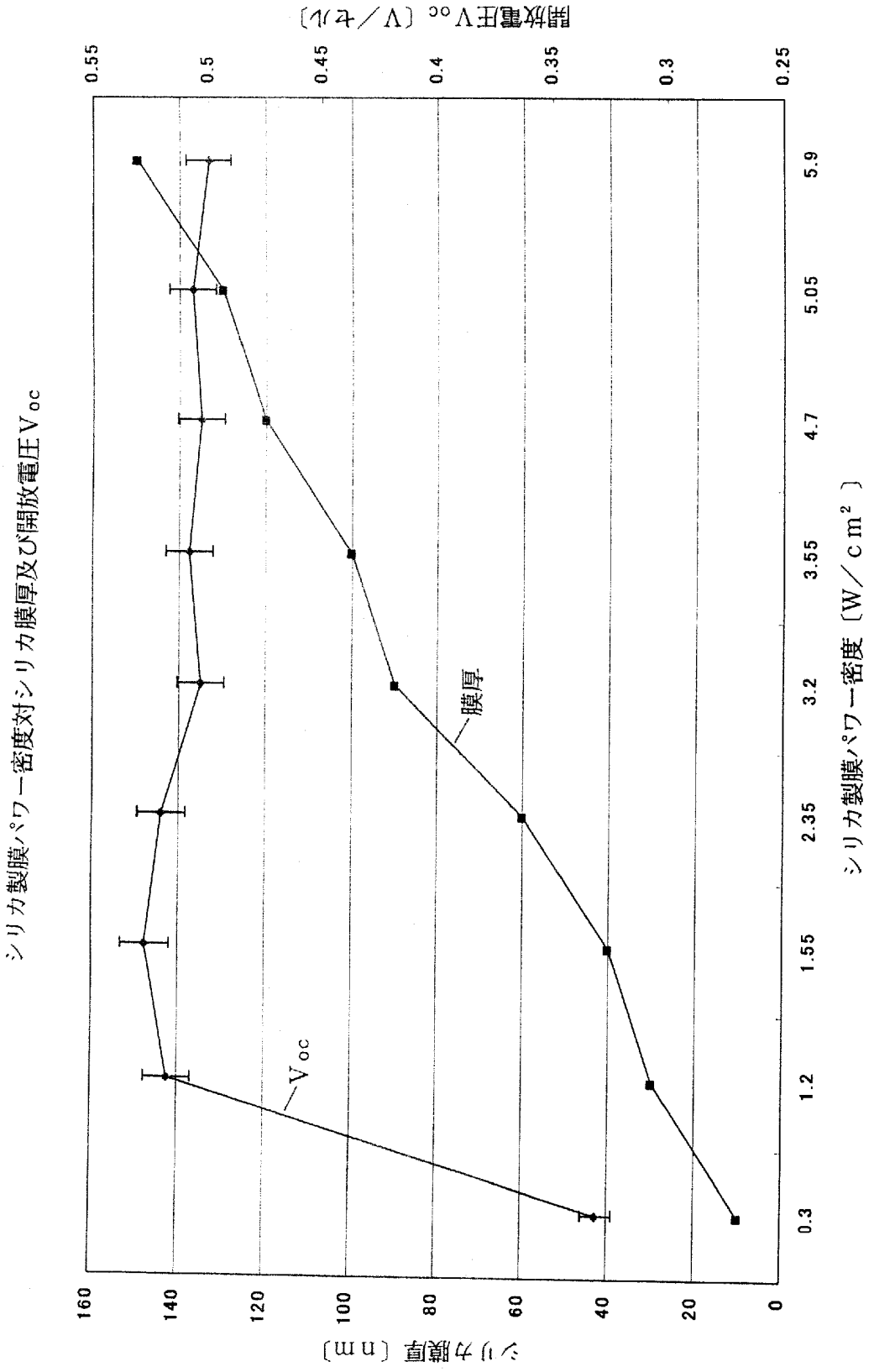


ＣＩＳ系薄膜太陽電池１

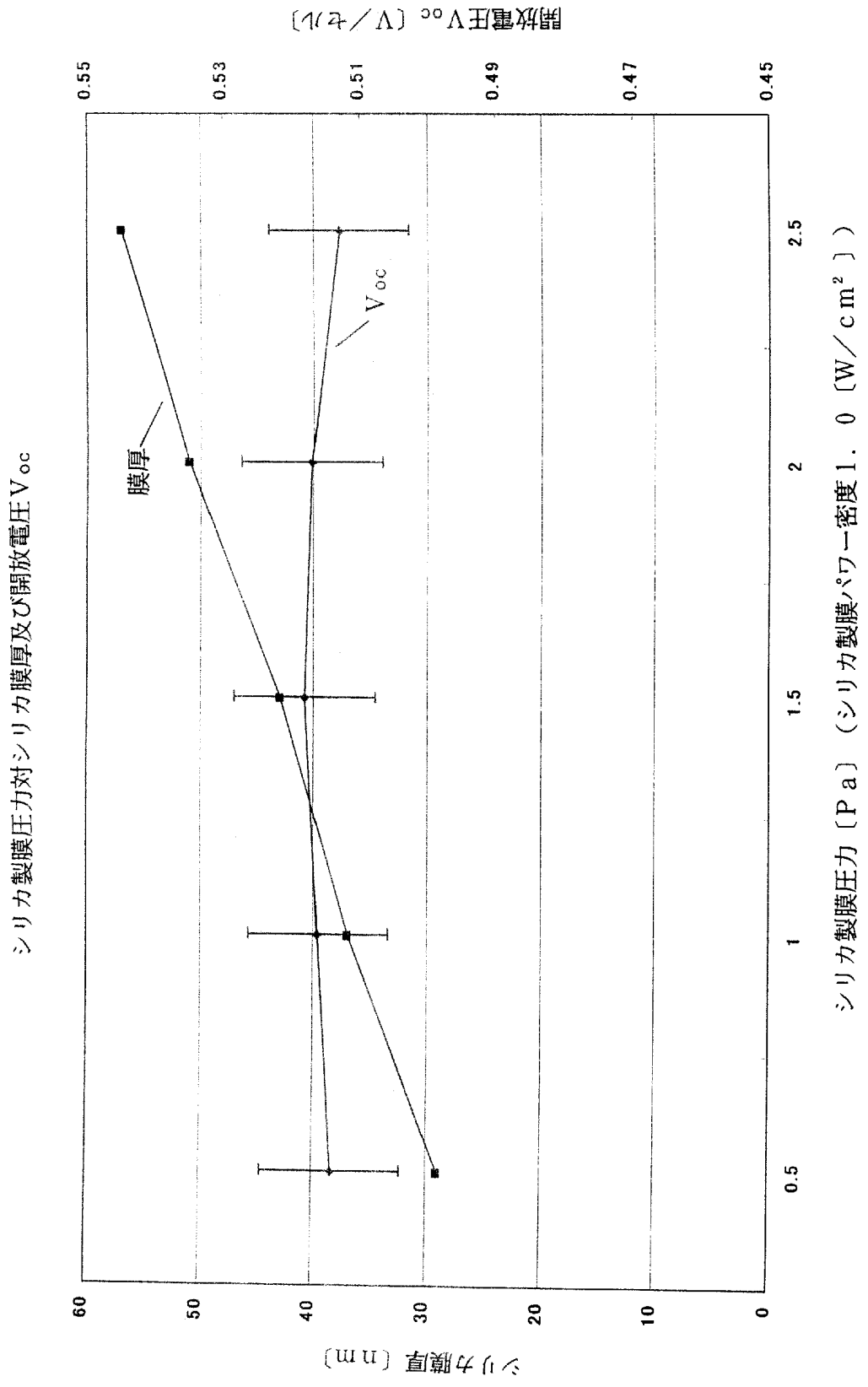
[図2]


後処理部E
DCスパッタ部D
圧力調整機構C
RFスパッタ部B
(又はDCスパッタ部)
青板ガラス基板2
前処理部A
D1
D2
D3
D4
シリカ層7
金属裏面電極層第1層3a
金属裏面電極層第2層3b
金属裏面電極層第3層3c
金属裏面電極層第4層3d

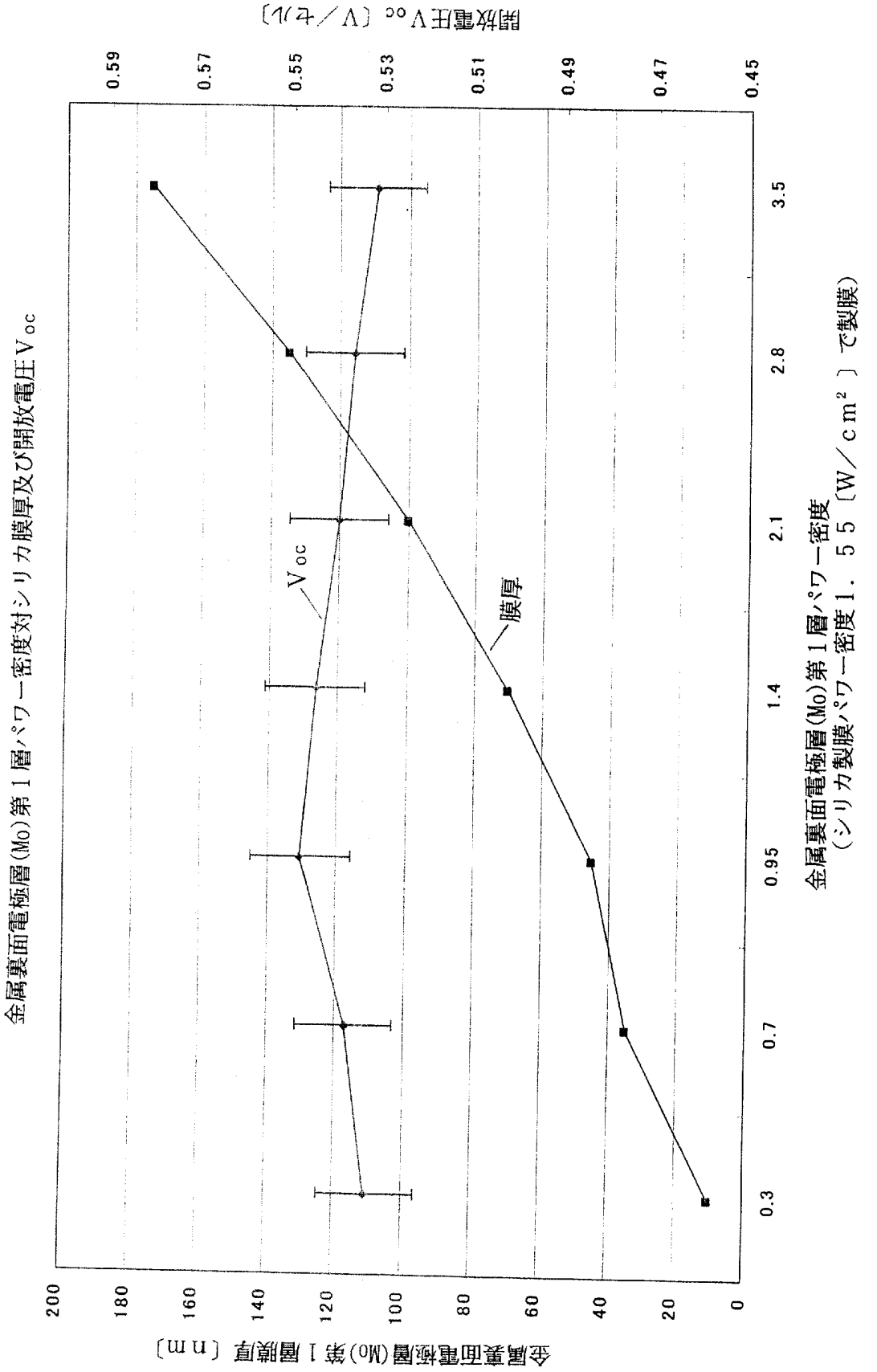
[図3]


シリカ製膜パワー密度対シリカ膜厚及び開放電圧Voc
シリカ膜厚〔nm〕
開放電圧Voc〔V/セル〕
シリカ製膜パワー密度〔W/cm²〕
Voc
膜厚
0
20
40
60
80
100
120
140
160
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55
0.3
1.2
1.55
2.35
3.2
3.55
4.7
5.05
5.9

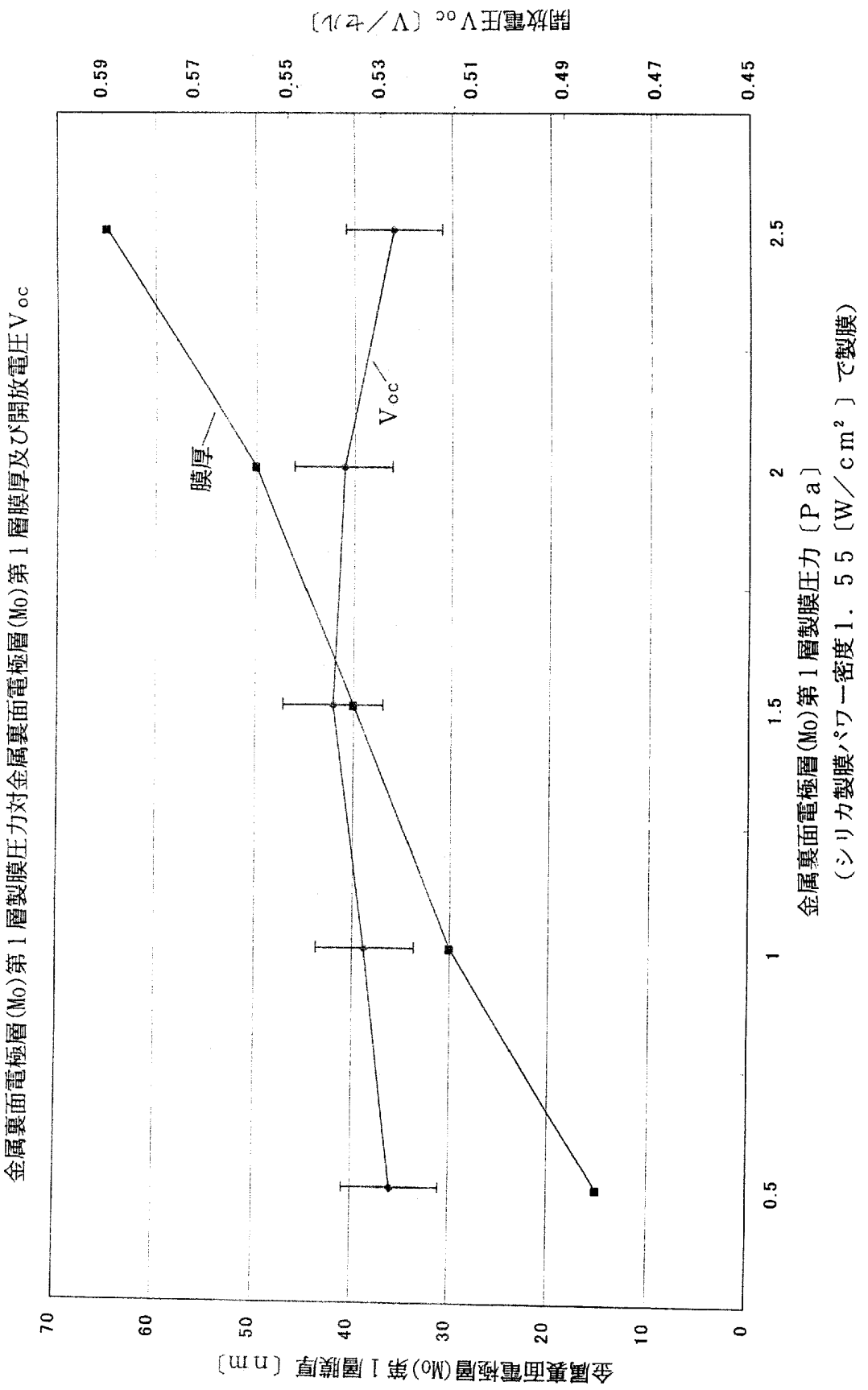
[図4]


シリカ製膜圧力対シリカ膜厚及び開放電圧Voc
シリカ膜厚〔nm〕
開放電圧Voc〔V/セル〕
シリカ製膜圧力〔Pa〕（シリカ製膜パワー密度1．0〔W/cm²〕）
膜厚
Voc
0
10
20
30
40
50
60
0.45
0.47
0.49
0.51
0.53
0.55
0.5
1
1.5
2
2.5

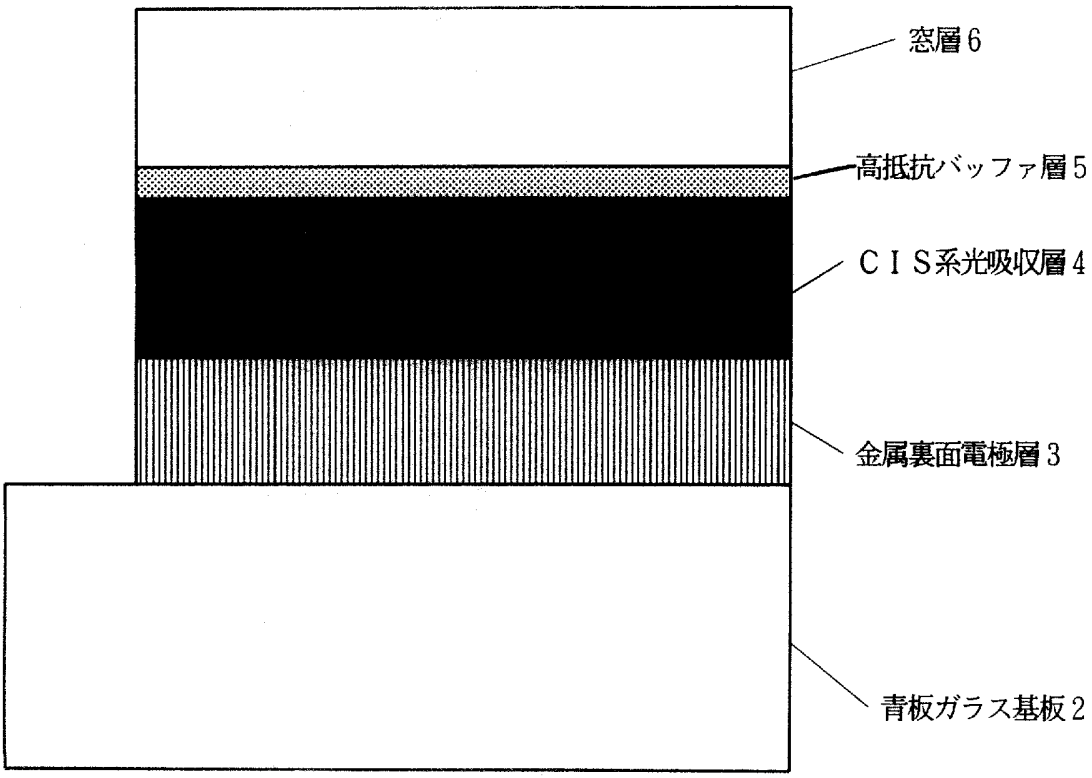
[図5]


金属裏面電極層(Mo)第1層パワー密度対シリカ膜厚及び開放電圧Voc
金属裏面電極層(Mo)第1層パワー密度
(シリカ製膜パワー密度1.55〔W/cm²〕で製膜)
金属裏面電極層(Mo)第1層膜厚〔nm〕
開放電圧Voc〔V/セル〕
膜厚
Voc
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0.45
0.47
0.49
0.51
0.53
0.55
0.57
0.59
0.3
0.7
0.95
1.4
2.1
2.8
3.5

[図6]


金属裏面電極層(Mo)第1層製膜圧力対金属裏面電極層(Mo)第1層膜厚及び開放電圧Voc
金属裏面電極層(Mo)第1層膜厚〔nm〕
開放電圧Voc〔V/セル〕
膜厚
Voc
金属裏面電極層(Mo)第1層製膜圧力〔Pa〕
(シリカ製膜パワー密度1．55〔W/cm²〕で製膜)

[図7]



従来のＣＩＳ系薄膜太陽電池１Ｂ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/04(2006.01)

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)
H01L31/04-31/078(2006.01)

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
X Y	WO 2004/008547 A1 (Honda Motor Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Fig. 5, page 9, line 11 to page 8, line 1 & JP 2004-47917 A	1-5,7,9-12, 16,18,19 6,8,13-15, 17,20
X Y	JP 2004-532501 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE), 21 October, 2004 (21.10.04), Par. Nos. [0009] to [0018], [0032] & US 2004-144419 A1 & EP 1356528 A1 & WO 02/65554 A1 & FR 2820241 A1 & BR 206785 A & CN 1533610 A	1,3-6,9-11, 13,18,19 14-17,20
X Y	JP 2004-140307 A (Honda Motor Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Par. Nos. [0030] to [0033], [0062] to [0070] (Family: none)	1-5,7,9-12, 16,18,19 6,8,13-15, 17,20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)	28 March, 2006 (28.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022698

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 2001-148490 A (Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text; all drawings & US 6307148 B1 & EP 1041645 A2	1-20
X Y	JP 5-114749 A (Japan Energy Corp.), 07 May, 1993 (07.05.93), Full text; all drawings (Family: none)	1,3-5,9-11, 18,19 6,13-15,17, 20
X Y	JP 2004-103663 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Par. Nos. [0017] to [0021] (Family: none)	1,3-5,9-11, 18,19 6,13-15,17, 20
Y	JP 62-20381 A (Atlantic Richfield Co.), 28 January, 1987 (28.01.87), Fig. 2 & US 4798660 A1 & EP 211529 A1 & DE 3674104 D	17,20
Y	JP 9-186350 A (Canon Inc.), 15 July, 1997 (15.07.97), Fig. 6, Par. No. [0078] (Family: none)	17,20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２６９８

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)*

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.　*H01L31/04-31/078 (2006.01)*

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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
X	WO 2004/008547 A1(本田技研工業株式会社)　2004.01.22 & JP 2004-47917 A	1-5, 7, 9-12, 16, 18, 19
Y	第５図，第９頁第１１行乃至第８頁第１行の記載	6, 8, 13-15, 17, 20

☑ 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 １４．０３．２００６	国際調査報告の発送日 ２８．０３．２００６
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）　２Ｋ　８４２２ 近藤　幸浩 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　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
X Y	JP 2004-532501 A(サンーゴバン　グラス　フランス) & US 2004-144419 A1　& EP 1356528 A1 & WO 02/65554 A1　& FR 2820241 A1 & BR 206785 A　& CN 1533610 A 段落 0009-0018, 0032	2004.10.21	1, 3-6, 9-11, 13, 18, 19 14-17, 20
X Y	JP 2004-140307 A(本田技研工業株式会社) (ファミリーなし) 段落 0030-0033, 0062-0070	2004.05.13	1-5, 7, 9-12, 16, 18, 19 6, 8, 13-15, 17, 20
Y	JP 2001-148490 A(新光電気工業株式会社) & US 6307148 B1　& EP 1041645 A2 全文全図	2001.05.29	1-20
X Y	JP 5-114749 A (株式会社日鉱共石) (ファミリーなし) 全文全図	1993.05.07	1, 3-5, 9-11, 18, 19 6, 13-15, 17, 20
X Y	JP 2004-103663 A(松下電器産業株式会社) (ファミリーなし) 段落 0017-0021	2004.04.02	1, 3-5, 9-11, 18, 19 6, 13-15, 17, 20
Y	JP 62-20381 A (ｱﾄﾗﾝﾃｨｯｸ・ﾘｯﾁﾌｨｰﾙﾄﾞ・ｶﾝﾊﾟﾆｰ) & US 4798660 A1　& EP 211529 A1 & DE 3674104 D FIG. 2	1987.01.28	17, 20
Y	JP 9-186350 A (キヤノン株式会社) (ファミリーなし) 図６, 段落 0078	1997.07.15	17, 20