(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
2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/157204 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002055

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013)

(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 2012-093610 2012 年 4 月 17 日(17.04.2012) JP

(71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小森　知行(KOMORI, Tomoyuki).

(74) 代理人: 鮫島　睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

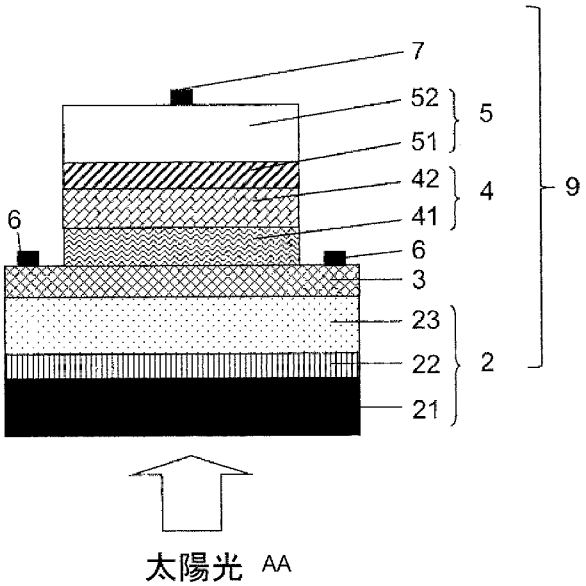
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/157204 A1

(54) **Title**: SOLAR CELL ELEMENT, AND METHOD FOR GENERATING POWER USING SOLAR CELL ELEMENT

(54) 発明の名称 : 太陽電池素子、及び、太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法



AA Sunlight

(57) **Abstract**: This solar cell element is obtained by laminating, in order, a transparent substrate body, an Li_xAg_{1-x} layer (where $0.001 \leq x \leq 0.05$), a ZnO layer, a transparent conductive layer, and a photoelectric conversion layer, wherein the photoelectric conversion layer includes an n-type semiconductor layer and a p-type semiconductor layer, and is provided with an n-side electrode that is electrically connected to the n-type semiconductor layer, and a p-side electrode that is electrically connected to the p-type semiconductor. The Li_xAg_{1-x} layer has a thickness of 2 to 15 nm. The ZnO layer has an arithmetical average roughness of 20 to 760 nm. The ZnO layer is composed of multiple ZnO columnar grains that have grown on the surface of the Li_xAg_{1-x} layer. Each ZnO columnar grain has a longitudinal direction along the normal direction of the transparent substrate body, and has a width that increases toward the transparent conductive layer from the Li_xAg_{1-x} layer. The width of each ZnO columnar grain emerges as a result of cutting each ZnO columnar grain along the normal direction of the transparent substrate body. Each ZnO columnar grain has an R2/R1 ratio of 1.1 to 1.6, where R1 represents the width of one end of the ZnO columnar grain that touches the surface of the Li_xAg_{1-x} layer, and R2 represents the width of the other end of the ZnO columnar grain.

(57) 要約:

[続葉有]

太陽電池素子は、透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層（$001 \leqq x \leqq 0.05$）と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子であって、光電変換層はｎ型半導体層とｐ型半導体層とを含み、ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、Li_xAg_{1-x}層は２～１５ｎｍの厚みを有し、ＺｎＯ層は２０～７６０ｎｍの算術平均粗さを有し、ＺｎＯ層はLi_xAg_{1-x}層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、各ＺｎＯ柱状結晶粒は透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有すると共に、Li_xAg_{1-x}層から透明導電層に向けて増加する幅を有し、その幅は、透明基板本体の法線方向に沿って各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１～１．６のＲ２／Ｒ１比を有し、Ｒ１は、Li_xAg_{1-x}層の表面に接するＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、Ｒ２は、ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす。

明　細　書

発明の名称 ：

太陽電池素子、及び、太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法

技術分野

[0001] 本開示は、太陽電池素子、及び、太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法に関する。

背景技術

[0002] 図１４は、特許文献１に開示された太陽電池素子を示す断面図である。この太陽電池素子は、基板１０１、裏面反射層１０２、ＺｎＯから形成された第１透明電極層１０３ａ、ＺｎＯから形成された第２透明電極層１０３ｂ、半導体層１０５、上部透明電極１０６、および集電電極１０７をこの順で具備している。

[0003] 第２透明電極層１０３ｂは、複数の柱状結晶粒から構成されている。各柱状結晶粒は、基板１０１の法線方向に沿った長手方向を有している。第２透明電極層１０３ｂは、複数の柱状結晶粒が上方向に放射状に広がる領域を有する。

[0004] 光が上から上部透明電極１０６に照射されると、第１透明電極層１０３および上部透明電極１０６の間に電圧差を発生させる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１１－２２０１５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示の目的は、高い光電変換効率を有する新規な太陽電池素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子を用意する工程であって、

前記光電変換層は、ｎ型半導体層と、ｐ型半導体層と、を含み、

前記太陽電池素子は、前記ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、前記ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、

前記Li_xAg_{1-x}層において、ｘは０．００１以上、０．０５以下の値を表し、

前記Li_xAg_{1-x}層は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有し、

前記ＺｎＯ層は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さを有し、

前記ＺｎＯ層は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、

各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記Li_xAg_{1-x}層から前記透明導電層に向けて増加する幅を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒の幅は、前記透明基板本体の法線方向に沿って前記各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有し、前記Ｒ１は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面に接する前記ＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、前記Ｒ２は、前記ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす、太陽電池素子を用意する工程と、

前記透明基板本体、前記Li_xAg_{1-x}層、前記ＺｎＯ層、および前記透明導電層を介して、前記光電変換層に光を照射して、前記ｎ側電極および前記ｐ側電極７の間に電力を発生させる工程（ｂ）と、

を含む。

発明の効果

[0008] 本開示に係る太陽電池素子によれば、高い光電変換効率を有する新規な太陽電池素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態に係る太陽電池素子９の断面図である。

[図2]図２は、太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図3]図３は、図２に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図4]図４は、図３に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図5]図５は、図４に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図6]図６は、図５に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図7]図７は、図６に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図8]図８は、図７に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図9]図９は、図８に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図10]図１０は、図９に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図11]図１１は、図１０に続く太陽電池素子９を製造する方法に含まれる１工程の断面図である。

[図12]図１２は、表面粗さプロファイルの一例を示す図である。

[図13]図１３は、実施例１において得られたＩ－Ｖ曲線を示すである。

[図14]図１４は、特許文献１に開示されている太陽電池素子の断面図である

。

[図15]図１５は、Ｒａを説明するための図である。

[図16]図１６は、図１に描かれた破線Ａによって囲まれた部分の拡大断面図である。

[図17]図１７は、実施例１によるLi_xAg_{1-x}層２２のＳＥＭ像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示の第１態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子を用意する工程であって、

前記光電変換層は、ｎ型半導体層と、ｐ型半導体層と、を含み、

前記太陽電池素子は、前記ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、前記ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、

前記Li_xAg_{1-x}層において、ｘは０．００１以上、０．０５以下の値を表し、

前記Li_xAg_{1-x}層は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有し、

前記ＺｎＯ層は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さを有し、

前記ＺｎＯ層は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、

各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記Li_xAg_{1-x}層から前記透明導電層に向けて増加する幅を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒の幅は、前記透明基板本体の法線方向に沿って前記各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を

有し、前記Ｒ１は、前記Ｌｉ$_x$Ａｇ$_{1-x}$層の表面に接する前記ＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、前記Ｒ２は、前記ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす、太陽電池素子を用意する工程と、

前記透明基板本体、前記Ｌｉ$_x$Ａｇ$_{1-x}$層、前記ＺｎＯ層、および前記透明導電層を介して、前記光電変換層に光を照射して、前記ｎ側電極および前記ｐ側電極の間に電力を発生させる工程（ｂ）と、

を含む。

[0011] 本開示の第２態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第１態様において、裏面電極層をさらに具備し、かつ

前記光電変換層は、前記裏面電極層および前記透明導電層の間に挟まれていてもよい。

[0012] 本開示の第３態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第２態様において、前記ｎ型半導体層は、前記透明導電層および前記ｐ型半導体層の間に挟まれ、かつ

前記ｐ型半導体層は、前記ｎ型半導体層および前記裏面電極層の間に挟まれていてもよい。

[0013] 本開示の第４態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第３態様において、前記ｎ側電極は、前記透明導電層上に形成されており、かつ

前記ｐ側電極は、前記裏面電極層上に形成されていてもよい。

[0014] 本開示の第５態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第１態様において、前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有してもよい。

[0015] 本開示の第６態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第１態様において、前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有してもよい。

[0016] 本開示の第７態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第１態様において、前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵

抗率を有し、

前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有するＺｎＯから形成されていてもよい。

[0017] 本開示の第８態様に係る太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法は、上記第１態様において、前記光は太陽光であってもよい。

[0018] 本開示の第９態様に係る太陽電池素子は、透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子であって、

前記光電変換層は、ｎ型半導体層と、ｐ型半導体層と、を含み、

前記太陽電池素子は、ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、

前記Li_xAg_{1-x}層において、ｘは０．００１以上、０．０５以下の値を表し、

前記Li_xAg_{1-x}層は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有し、

前記ＺｎＯ層は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さを有し、

前記ＺｎＯ層は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、

各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記Li_xAg_{1-x}層から前記透明導電層に向けて増加する幅を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒の幅は、前記透明基板本体の法線方向に沿って前記各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有し、前記Ｒ１は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面に接する前記ＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、前記Ｒ２は、前記ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす

。

[0019] 本開示の第１０態様に係る太陽電池素子は、上記第９態様において、裏面電極層をさらに具備し、かつ

前記光電変換層は、前記裏面電極層および前記透明導電層の間に挟まれていてもよい。

[0020] 本開示の第１１態様に係る太陽電池素子は、上記第１０態様において、前記ｎ型半導体層は、前記透明導電層および前記ｐ型半導体層の間に挟まれ、かつ

前記ｐ型半導体層は、前記ｎ型半導体層および前記裏面電極層の間に挟まれていてもよい。

[0021] 本開示の第１２態様に係る太陽電池素子は、上記第１１態様において、前記ｎ側電極は、前記透明導電層上に形成されており、かつ

前記ｐ側電極は、前記裏面電極層上に形成されていてもよい。

[0022] 本開示の第１３態様に係る太陽電池素子は、上記第９態様において、前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有してもよい。

[0023] 本開示の第１４態様に係る太陽電池素子は、上記第９態様において、前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有してもよい。

[0024] 本開示の第１５態様に係る太陽電池素子は、上記第９態様において、前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有し、

前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有するＺｎＯから形成されていてもよい。

[0025] 以下、本開示の実施形態を、図面を参照しながら説明する。

（実施形態）

（工程（ａ））

工程（ａ）では、太陽電池素子９を用意する。

[0026] 図１は、実施形態に係る太陽電池素子９の断面図である。

[0027] 太陽電池素子９は、透明基板２、透明導電層３、光電変換層４、裏面電極層５、ｎ側電極６、ｐ側電極７を、この順で具備する。

[0028] 透明基板２は、透明基板本体２１、Li_xAg_{1-x}層２２、およびＺｎＯ層２３を含む。Li_xAg_{1-x}層２２は、透明基板本体２１およびＺｎＯ層２３に挟まれている。

[0029] （透明基板本体２１）

透明基板本体２１は、３００ナノメートル以上、１１００ナノメートル以下の波長を有する光（例えば、太陽光）に対して透過性であることが望ましい。透明基板本体２１の例は、ガラス基板、セラミックス基板、プラスチック基板、または金属基板である。透明基板本体２１としては、強度および耐熱性の観点から、０．３ミリメートル～７ミリメートルの厚みを有するガラス基板が望ましい。

[0030] （Li_xAg_{1-x}層２２）

Li_xAg_{1-x}層２２は、リチウムおよび銀の合金からなる。文字「ｘ」は、０．００１以上０．０５以下の値を表す。ｘの値が０．００１未満である場合、光電変換効率が低下する（例えば、比較例３を参照。）。同様に、ｘの値が０．０５を超えると、光電変換効率が低下する（例えば、比較例４を参照。）。

[0031] Li_xAg_{1-x}層２２を設けない場合、光電変換効率が低下する（例えば、比較例５を参照。）。

[0032] Li_xAg_{1-x}層２２は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有する。Li_xAg_{1-x}層２２は、非常に薄いので、Li_xAg_{1-x}層２２は、光に対して透過性である。Li_xAg_{1-x}層２２を設けない場合、光電変換効率が低下する。Li_xAg_{1-x}層２２が１５ナノメートルを超える厚みを有する場合、光電変換効率が低下する。

[0033] Li_xAg_{1-x}層２２は、スパッタ法により形成してもよい。

[0034] （ＺｎＯ層２３）

ＺｎＯ層２３は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さ（以下、「Ｒａ」という）を有する。

[0035] 算術平均粗さＲａは、平均線から表面粗さプロファイルまでの距離の絶対

値の算術平均である。

[0036] Ｒａの値は、以下の式（Ｉ）で表される：

$$Ra = (1/L) \cdot \int_0^L |f(x)| dx \qquad (I)$$

ここで、Ｌ：評価長さであり、ｆ（ｘ）：表面粗さプロファイルである。なお、ｘは、表面に平行な一次元方向の座標を表す。

[0037] 図１５は、算術平均粗さＲａを説明するための図である。

[0038] Ｒａの値は、表面粗さ測定器を用いて測定してもよい。表面粗さ測定器は、Ｔａｙｌｏｒ Ｈｏｂｓｏｎ社より、商品名「ＣＣＩ Ｌｉｔｅ」として入手可能である。

[0039] 表面粗さプロファイルｆ（ｘ）とは、表面粗さ測定器を用いて対象物の表面の凹凸形状を測定することによって得られたプロファイルである。図１２は、表面粗さプロファイルの一例を示す図である。

[0040] 算術平均粗さの詳細のためには、例えば、以下のホームページ：http://www.ns-tool.com/technology/technology_06.htmlを参照してもよい。

[0041] Ｒａの値が２０ナノメートル未満の場合、光電変換効率が低下する（例えば、比較例１を参照。）。また、Ｒａの値が７６０ナノメートルを超えると、光電変換効率が低下する（例えば、比較例２を参照。）。

[0042] ＺｎＯは、透明である。従って、ＺｎＯ層２３は、光に対して透過性である。

[0043] 図１６に示されるように、ＺｎＯ層２３は、複数のＺｎＯ柱状結晶粒２３ａにより構成されている。各ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａは、Li_xAg_{1-x}層２２に含有されるＡｇを核として用いて成長する。Li_xAg_{1-x}層２２に含有されるＬｉが、ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａの結晶性を向上させる。

[0044] 各ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａは、透明基板本体２１の法線方向に沿った長手方向を有している。

[0045] 各ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａは、Li_xAg_{1-x}層２２から透明導電層３に向けて増加する幅を有している。各ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａは、具体的には、

１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有する。図１６に示されるように、Ｒ１の値は、Li_xAg_{1-x}層２２の表面に接するＺｎＯ柱状結晶粒２３ａの一端の幅を表す。Ｒ２の値は、ＺｎＯ層３に接するＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表す。Ｒ２／Ｒ１比が１．１未満の場合、光電変換効率が低下する（例えば、比較例１を参照。）。Ｒ２／Ｒ１が１．６を超えると、光電変換効率が低下する（例えば、比較例２を参照。）。

[0046] ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａの幅は、透明基板本体２１の法線方向に沿ってＺｎＯ柱状結晶粒２３ａを切断することによって現れる。この幅は、ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａの長手方向と実質的に直交する。

[0047] ＺｎＯ層２３は、$1\times10^{-3}\Omega\cdot cm$以上の体積抵抗率を有する。

[0048] （透明導電層３）

透明導電層３は、ＺｎＯ層２３および光電変換層４の間に挟まれている。透明導電層３の材料の例は、ガリウム、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選択される少なくとも１つを用いてドープされた酸化亜鉛である。透明導電層３は、$1\times10^{-3}\Omega\cdot cm$未満の体積抵抗率を有する。ＺｎＯ層２３は、大きな体積抵抗率を有するから、ＺｎＯ層２３から効率的に電気を得ることは難しい。そこで、このような低抵抗の透明導電層３を設けることが望ましい。

[0049] （光電変換層４）

光電変換層４は、ｎ型半導体層４１およびｐ型半導体層４２を含む。ｎ型半導体層４１の材料の例は、シリコンまたはＧａＡｓである。ｐ型半導体層４２の材料の例も、シリコンまたはＧａＡｓである。

[0050] 図１においては、透明導電層３上にｎ型半導体層４１およびｐ型半導体層４２がこの順に形成されている。ｎ型半導体層４１は、ｐ型半導体層４２に接しており、ｐｎ接合を形成している。

[0051] （裏面電極層５）

太陽電池素子９は、裏面電極層５を具備してもよい。裏面電極層５は、バッファ層５１および反射層５２を含んでもよい。

[0052] バッファ層５１は、光電変換層４２および反射層５２の間に挟まれている。バッファ層５１の材料の例は、（ａ）酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、または酸化カドミウムのような透明導電物質、または、（ｂ）酸化鉄、酸化チタン、セレン化亜鉛、または硫化亜鉛のような透明半導体物質である。このバッファ層５１としては、酸化亜鉛が望ましい。

[0053] 反射層５２の材料の例は、金、銀、銅、アルミニウム、白金、またはそれらの合金である。反射層５２としては、銀が望ましい。

[0054] （ｎ側電極６）

ｎ側電極６は、ｎ型半導体層４１に電気的に接続されている。図１では、ｎ側電極６は、透明導電層３とオーミック接続を形成している。ｎ側電極６の好適な材料の例は、銀、金、銅、アルミニウム、白金、またはそれらの合金である。ｎ側電極６としては、白金が望ましい。

[0055] （ｐ側電極７）

ｐ側電極７は、ｐ型半導体層４２に電気的に接続されている。図１では、ｐ側電極７は、反射層５２とオーミック接続を形成している。ｐ側電極７の好適な材料の例は、銀、金、銅、アルミニウム、白金、またはそれらの合金である。ｐ側電極７としては、白金が望ましい。

[0056] 次に、図２～図１１を参照しながら本実施形態の太陽電池素子を製造する方法を説明する。

[0057] まず、図２に示されるように、透明基板本体２１を準備する。この透明基板本体２１としては、ガラス基板が望ましい。透明基板本体２１の表面に、Li_xAg_{1-x}層２２をＲＦマグネトロンスパッタリング法または真空蒸着法のような一般的な半導体成長法により形成する。

[0058] 次いで、Li_xAg_{1-x}層２２を加熱する。加熱方法の例は、アニール法、真空加熱法、ＵＶオゾン法、促進酸化処理法、酸素雰囲気下でのアニール法、または陽極酸化法である。加熱方法としては、５０～８００℃の温度下におけるアニール法が望ましい。熱処理を施すことで、Li_xAg_{1-x}層２３の幅が小さくなる。言い換えれば、熱処理によってLi_xAg_{1-x}層２２の面積

が小さくなる。このようにして、島状のLi_xAg_{1-x}領域２２が透明基板本体２１上に形成される。

[0059] 従って、Li_xAg_{1-x}層２２は、透明基板本体２１の表面の全てを被覆していなくてもよい。この場合、図１６に示されるように、透明基板本体２１の被覆されていない部分２１ｂが露出してもよい。図１６は、図１に描かれた破線Ａによって囲まれた部分の拡大図である。図１６に示されるように、ＺｎＯ層２３は、複数のＺｎＯ柱状結晶粒２３ａから構成される。各ＺｎＯ柱状結晶粒２３ａが、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有するので、ＺｎＯ層２３の上面は、隙間を有さない。一方、ＺｎＯ層２３の下面では、Li_xAg_{1-x}層２２およびＺｎＯ層２３に被覆されていない透明基板本体２１の部分２１ｂを露出してもよい。

[0060] Li_xAg_{1-x}層２２の表面粗さは、熱処理の温度により変更してもよい。

[0061] 図３に示されるように、ＺｎＯ層２３が、２０～９０℃の温度下において、$Zn(NO_3)_2$およびヘキサメチレンテトラミン（以下、「ＨＭＴ」という。）の混合液を用いたＣＢＤ法によって、Li_xAg_{1-x}層２２上に形成される。

[0062] 反応性イオンエッチングまたは化学エッチングの処理時間の増加に伴い、形成されたＺｎＯ層２３の表面凸凹粗さが大きくなる。反応性イオンエッチングでは、CH_4ガスを用いてもよい。化学エッチングでは、塩化物溶液を用いてもよい。ＺｎＯ層２３は、Li_xAg_{1-x}層２２と接している。より正確に言うと、ＺｎＯ層２３は、Li_xAg_{1-x}層２２の上面と接している。

[0063] 図４に示されるように、透明導電層３が、ＺｎＯ層２３上に均一に形成されている。透明導電層３を形成する方法の例は、パルスレーザー堆積法（以下、「ＰＬＤ法」という）である。

[0064] 図５に示されるように、ｎ型シリコン層４１およびｐ型シリコン層４２が透明導電層３の上にこの順でプラズマＣＶＤ法によって堆積され、光電変換層４を形成する。

[0065] ｎ型シリコン層４１は、ホスフィン、シラン、および水素を含有する混合

ガスを用いたプラズマＣＶＤ法によって形成してもよい。ｐ型シリコン層４１は、ジボラン、シラン、メタン、および水素を含有する混合ガスを用いるプラズマＣＶＤ法によって堆積される。

[0066] 図６に示されるように、バッファ層５１および反射層５２を含む裏面電極層５が形成される。

[0067] バッファ層５１を形成する方法の例は、ＰＬＤ法、ＲＦマグネトロンスパッタリング法、または真空蒸着法である。

[0068] 反射層５２を形成する方法の例は、ＲＦマグネトロンスパッタリング法または真空蒸着法である。

[0069] このようにして、図６に示される積層体１が得られる。

[0070] 次に、図７に示されるように、第１マスク８１が、積層体１の上面にフォトリソグラフィにより形成される。

[0071] 図８に示されるように、積層体１の不要な部分がエッチングにより除去される。より具体的には、反射層５２の不要な部分およびバッファ層５１の不要な部分が、塩酸と硝酸の混合溶液を用いるウェットエッチングによって除去される。さらに、このレジスト膜を第１マスク８１として用いて、光電変換層４の不要な部分が、酸素、アルゴン、およびSF_6の混合ガスを用いるＩＣＰプラズマエッチングによって除去される。

[0072] 最後に、第１マスク８１が除去される。

[0073] 図９に示されるように、第２マスク８２がフォトリソグラフィにより形成される。この第２マスク８２は、第１開口部８２１および第２開口部８２２を有する。透明導電層３が、第１開口部８２１の下に位置する。反射層５２が、第２開口部８２２の下に位置する。

[0074] 図１０に示されるように、金属層が、第２マスク８２上にスパッタ蒸着法または電子ビーム蒸着法により形成される。最後に、図１１に示されるように、第２マスク８２が除去される。このようにして、ｎ側電極６およびｐ側電極７が形成される。

[0075] （工程（ｂ））

工程（ｂ）では、図１に示されるように、透明基板本体２１に光が照射される。光は、透明基板本体２１、Li_xAg_{1-x}層２２、ＺｎＯ層２３、および透明導電層３を貫通し、光電変換層４に到達する。光は、光電変換層４により電気に変換される。このようにして、ｎ側電極６およびｐ側電極７の間に電力が発生する。

[0076] （実施例）

以下の実施例によって、本開示をより詳細に教示する。

[0077] （実施例１）

実施例１では、図１に示される太陽電池素子９を、図２～図１１に示される方法によって以下のように作製した。

[0078] まず、図２に示されるように、透明基板本体２１として、５ミリメートルの厚みを有するガラス基板を用意した。この透明基板本体２１は、２５ミリメートルの長さおよび２５ミリメートルの幅を有していた。この透明基板本体２１は、８８～９０％の透光率を有していた。透明基板本体２１は、エタノールに浸漬され、そして超音波印加の下で洗浄した。

[0079] 次に、Li_xAg_{1-x}層２２（ｘ＝０．００１）が、ＲＦマグネトロンスパッタ法にて、透明基板本体２１上に形成された。ＲＦマグネトロンスパッタ法では、１：９９９のモル比を有するＬｉおよびＡｇの混合ターゲットが用いられた。形成されたLi_xAg_{1-x}層２２は、２ナノメートルの厚みを有していた。

[0080] このようにして得られた透明基板本体２１を、３５０℃の温度下で、１０分間、加熱した。

[0081] 次に、図３に示されるように、透明基板本体２１を、７０℃に加温した$Zn(NO_3)_2$およびＨＭＴの混合液に３時間浸漬し、透明基板本体２１の上にＺｎＯ層２３を形成した。$Zn(NO_3)_2$は、０．１Ｍの濃度を有していた。ＨＭＴも、０．１Ｍの濃度を有していた。形成されたＺｎＯ層２３は、１マイクロメートルの厚みを有していた。

[0082] 形成されたＺｎＯ層２３のＲａを、表面粗さ測定器（Ｔａｙｌｏｒ　Ｈｏ

ｂｓｏｎ社から入手、商品名「ＣＣＩ　Ｌｉｔｅ」）を用いて測定した。その結果、Ｒａの値は、２１ナノメートルであった。

[0083] 次に、ＺｎＯ層２３に含まれるＺｎＯ柱状結晶粒２３ａのＲ１およびＲ２の値を測定した。より具体的には、透明基板本体２１の法線方向に沿って積層体１を切断した。続いて、このようにして現れた断面のＳＥＭ像を得た。図１７は、切断された積層体１に含まれるＺｎＯ層２３のＳＥＭ像を示す図である。図１７に基づいて、Ｒ１およびＲ２の値を測定した。

[0084] その結果、Ｒ１の値は、１１７ナノメートルであった。また、Ｒ２の値は、１５２ナノメートルであった。従って、Ｒ２／Ｒ１比は、おおよそ１．３であった。

[0085] 体積抵抗率は、以下の式に基づいて算出した。

体積抵抗率＝ＲＥ・ｔ・ＲＣＦ

ここで、ＲＥの値は、四端子測定法によって測定される抵抗値を表す。四端子測定法に基づいて抵抗値を測定するための測定器は、三菱化学株式会社より、商品名：Ｌｏｒｅｓｔａ－Ｇｐ　ＭＣＰ－Ｔ６１０として入手可能である。

ｔの値は、ＺｎＯ層２３の厚みを表す。

ＲＣＦの値は、補正係数（Resistivity Correction Factor）を表す。本実施例では、ＲＣＦの値は４．３９８であった。

[0086] その結果、ＺｎＯ層２３は、９．９２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍの体積抵抗率を有していた。

[0087] 次に、図４に示されるように、透明導電層３を、ＺｎＯ層２３の上にＰＬＤ法により形成した。透明導電層３の材料は、５．７質量％のガリウムがドープされた酸化亜鉛である。以下、ガリウムがドープされた酸化亜鉛は、「ＧＺＯ」と呼ばれる。透明導電層３は、１００ナノメートルの厚みを有していた。透明導電層３の体積抵抗率を、ＺｎＯ層２３と同様に測定した。その結果、透明導電層３は、５．２×１０$^{-4}$Ω・ｃｍの体積抵抗率を有していた。

[0088] 図５に示されるように、ｎ型シリコンからなるｎ型半導体層４１およびｐ型シリコンからなるｐ型半導体層４２がプラズマＣＶＤ法によりこの順で形成され、光電変換層４を形成した。ｎ型半導体層４１は、４０ナノメートルの厚みを有していた。ｐ型半導体層４２は、１１ナノメートルの厚みを有していた。

[0089] 図６に示されるように、４０ナノメートルの厚みを有するＧＺＯ膜を、ｐ型半導体層４２の上に、スパッタ蒸着法によって形成した。このようにして、ＧＺＯ膜からなるバッファ層５１を形成した。

[0090] さらに、２００ナノメートルの厚みを有する銀層を、バッファ層５１上にスパッタ蒸着法により形成した。このようにして、銀からなる反射層５２を形成した。

[0091] 図７に示されるように、２０ミリメートル四方のレジスト膜８１を、反射層５２の上にフォトリソグラフィにより形成した。このレジスト膜を第１マスク８１として用いて、反射層５２の不要な部分およびバッファ層５１の不要な部分が、塩酸と硝酸の混合溶液を用いるウェットエッチングによって除去された。さらに、このレジスト膜を第１マスク８１として用いて、光電変換層４の不要な部分が、酸素、アルゴン、およびSF_6の混合ガスを用いるＩＣＰプラズマエッチングによって除去された。

[0092] その後、図８に示されるように、第１マスク８１が除去された。

[0093] 図９に示されるように、第２マスク８２をフォトリソグラフィにより形成した。第２マスク８２は、第１開口部８２１および第２開口部８２２を有していた。第１開口部８２１は、透明導電層３上に設けられた。第１開口部８２１は、２２ミリメートル四方の大きさを有していた。第２開口部８２２を、反射層５２上に設けた。第２開口部８２２は、２ミリメートル×２０ミリメートルの大きさを有していた。

[0094] 図１０に示されるように、１００ナノメートルの厚みを有する白金膜を形成し、白金膜により第２マスク８２を被覆した。

[0095] 最後に、図１１に示されるように、第２マスク８２が除去され、白金から

なるｎ側電極６および白金からなるｐ側電極７を形成した。このようにして、太陽電池素子９が得られた。

[0096] 光電変換効率の測定時には、透明基板本体２１に後述される擬似太陽光を照射した。

[0097] 太陽電池素子９の光電変換効率を、以下のように算出した。

[0098] １００ｍＷ／ｃｍ^{2}の出力エネルギーを有する擬似太陽光を、透明基板本体２１に照射した。

[0099] 擬似太陽光は、５００ワットのキセノンランプ（株式会社ワコム電創より入手可能）および４００ワットのハロゲンランプ（株式会社ワコム電創より入手可能）が組み合わされたランプより放射した。

[0100] ｎ側電極６およびｐ側電極７の間が開放された際の開放電圧Ｖｏｃ(open circuit voltage)を測定した。

[0101] ｎ側電極６およびｐ側電極７の間が短絡された際の短絡電流Ｉ$_{SC}$(short-circuit current)を測定した。

[0102] ソーラーシミュレータ（株式会社ワコム電創より入手可能、商品名：スーパーソーラシミュレータ：ＷＸＳ－９０Ｓ－Ｌ２として入手可能）を用いて、図１３に示されるようなＩ－Ｖ曲線が得られた。

[0103] 図１３に基づいて、文献（Jenny Nelson (2003), The physics of Solar Cells, Imperial college press, pp.11-13.）に開示されている方法により、曲線因子（fill factor、以下、「ＦＦ」という。）が得られた。

[0104] 曲線因子ＦＦは、以下の式から算出される。

[数1]

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

[0105] ここで、Ｖ$_{max}$は、図１３において、Ｉ－Ｖ曲線のＶ・Ｉの値が最大となる場合（図１３の矢印を参照。）における電圧を意味する。

[0106] Ｉ$_{max}$は、図１３において、Ｉ－Ｖ曲線のＶ・Ｉの値が最大となる場合（図１３の矢印を参照）における電流を意味する。

[0107] 光電変換効率は、以下の式から算出される。

光電変換効率＝V_{oc}・J_{sc}・ＦＦ

ここで、$J_{sc}=I_{sc}/S$

有効受光面積Ｓ＝４００平方ミリメートル

実施例１の結果は、表１に示す。

[0108] （実施例２）

$Li_{0.001}Zn_{0.999}$層が１５．４ナノメートルの厚みを有していたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表１に示す。

[0109] （実施例３）

０．０５Ｍ　Ｚｎ（NO_3）$_2$および０．０５Ｍ　ＨＭＴの混合液を用いてＺｎＯ層２３が形成されたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表１に示す。

[0110] （実施例４）

０．７５Ｍ　Ｚｎ（NO_3）$_2$および０．７５Ｍ　ＨＭＴの混合液を用いてＺｎＯ層２３が形成されたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表１に示す。

[0111] （実施例５）

ｘ＝０．０５であること以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表１に示す。

[0112] （比較例１）

０．０１Ｍ　Ｚｎ（NO_3）$_2$および０．０１Ｍ　ＨＭＴの混合液を用いてＺｎＯ層２３が形成されたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表２に示す。

[0113] （比較例２）

１Ｍ　Ｚｎ（NO_3）$_2$および１Ｍ　ＨＭＴの混合液を用いてＺｎＯ層２３が形成されたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表２に示す。

[0114] （比較例３）

ｘ＝０．０００５であること以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表２に示す。

[0115] （比較例４）

ｘ＝０．０７であること以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表２に示す。

[0116] （比較例５）

Li_xAg_{1-x}層２２を設けなかったこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表２に示す。

[0117] （比較例６）

$Li_{0.001}Zn_{0.999}$層が４２．７ナノメートルの厚みを有していたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。結果は表３に示す。

[0118] （比較例７）

Li_xAg_{1-x}層２２に代えて、２．２ナノメートルの平均粒径（ｄ５０）を有するＺｎＯナノ粒子がスピンコータ法によって透明基板本体２１上に塗布されたこと以外は、実施例１と同様の実験が行われた。形成された膜は、２．２ナノメートルの厚みを有していた。ＺｎＯナノ粒子は、ゾルゲル法により合成された。結果は表３に示す。

[0119] 表１は、実施例１から５の結果を示す。表２は、比較例１から５の結果を示す。表３は、比較例６及び７の結果を示す。

[0120] [表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
ｘの値	0.001	0.001	0.001	0.001	0.05
Li_xAg_{1-x}層２２の厚み	2.0 nm	15.0 nm	2.1 nm	2.1 nm	2.3 nm
$Zn(NO_3)_2$濃度	0.1M	0.1M	0.05M	0.75M	0.1M
HMT濃度	0.1M	0.1M	0.05M	0.75M	0.1M
R2（単位：ナノメートル）	152	165	114	410	194
R1（単位：ナノメートル）	117	127	104	256	129
R2/R1比	1.3	1.4	1.1	1.6	1.5
Ra（単位：ナノメートル）	2.0	523	18	760	72
光電変換効率	9.4%	9.8%	9.1%	8.9%	9.7%

[0121]

[表2]

	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
ｘの値	0.001	0.001	0.0005	0.05	－
Li_xAg_{1-x}層２２の厚み	2.0 nm	2.0 nm	2.1 nm	2.1 nm	－
$Zn(NO_3)_2$濃度	0.01M	1M	0.1M	0.1M	0.1M
HMT濃度	0.01M	1M	0.1M	0.1M	0.1M
R2（単位：ナノメートル）	93	469	127	224	－
R1（単位：ナノメートル）	89	238	98	132	－
R2/R1比	1.04	1.97	1.3	1.7	－
Ra（単位：ナノメートル）	8	1682	23	42	－
光電変換効率	7.2%	7.1%	6.9%	7.0%	7.7%

[0122] [表3]

	比較例６	比較例７
ｘの値	0.001	－
Li_xAg_{1-x}層２２の厚み	42.7 nm	－
$Zn(NO_3)_2$濃度	0.1M	0.1M
HMT濃度	0.1M	0.1M
R2（単位：ナノメートル）	168	150
R1（単位：ナノメートル）	129	125
R2/R1比	1.3	1.2
Ra（単位：ナノメートル）	725	428
光電変換効率	6.8%	7.1%

[0123] 表１、表２、および表３から明らかなように、以下の全ての条件（Ａ）～（Ｄ）を満たす場合に、太陽電池素子は高い光電変換効率を有する。

条件（Ａ）：ｘの値が０．００１以上０．０５以下であること（例えば、比較例３および比較例４を参照。）。

条件（Ｂ）：Li_xAg_{1-x}層２２が、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有すること（例えば、比較例６を参照。）。

条件（Ｃ）：ＺｎＯ層２３が、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下のＲａの値を有すること（例えば、比較例１および比較例２を参照。）。

条件（Ｄ）：Ｒ２／Ｒ１比が１．１以上、１．６以下の範囲に収まること（例えば、比較例１、比較例２、および比較例４を参照。）。

産業上の利用可能性

[0124] 本開示は、高い光電変換効率を有する太陽電池素子を提供する。

符号の説明

[0125] １：積層体

２：透明基板

２１：透明基板本体

２２：Li_xAg_{1-x}層

２３：ＺｎＯ層

３：透明導電層

４：光電変換層

４１：ｎ型半導体層

４２：ｐ型半導体層

５：裏面電極層

５１：バッファ層

５２：反射層

６：ｎ側電極

７：ｐ側電極

８１：第１マスク

８２：第２マスク

８２１：第１開口部

８２２；第２開口部

９：太陽電池素子

請求の範囲

［請求項1］ 透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子を用意する工程であって、

前記光電変換層は、ｎ型半導体層と、ｐ型半導体層と、を含み、

前記太陽電池素子は、前記ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、前記ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、

前記Li_xAg_{1-x}層において、ｘは０．００１以上、０．０５以下の値を表し、

前記Li_xAg_{1-x}層は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル以下の厚みを有し、

前記ＺｎＯ層は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さを有し、

前記ＺｎＯ層は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、

各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記Li_xAg_{1-x}層から前記透明導電層に向けて増加する幅を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒の幅は、前記透明基板本体の法線方向に沿って前記各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有し、前記Ｒ１は、前記Li_xAg_{1-x}層の表面に接する前記ＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、前記Ｒ２は、前記ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす、太陽電池素子を用意する工程と、

前記透明基板本体、前記Li_xAg_{1-x}層、前記ＺｎＯ層、および前記透明導電層を介して、前記光電変換層に光を照射して、前記ｎ側

電極および前記ｐ側電極の間に電力を発生させる工程（ｂ）と、

を含む、太陽電池素子を用いて電力を発生させる方法。

[請求項2] 裏面電極層をさらに具備し、かつ

前記光電変換層は、前記裏面電極層および前記透明導電層の間に挟まれている、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記ｎ型半導体層は、前記透明導電層および前記ｐ型半導体層の間に挟まれ、かつ

前記ｐ型半導体層は、前記ｎ型半導体層および前記裏面電極層の間に挟まれている、請求項２に記載の方法。

[請求項4] 前記ｎ側電極は、前記透明導電層上に形成されており、かつ

前記ｐ側電極は、前記裏面電極層上に形成されている、請求項３に記載の方法。

[請求項5] 前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有する、請求項１に記載の方法。

[請求項6] 前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有する、請求項１に記載の方法。

[請求項7] 前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有し、

前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有するＺｎＯから形成されている、請求項１に記載の方法。

[請求項8] 前記光は太陽光である、請求項１に記載の方法。

[請求項9] 透明基板本体と、Li_xAg_{1-x}層と、ＺｎＯ層と、透明導電層と、光電変換層と、が順に積層されている太陽電池素子であって、

前記光電変換層は、ｎ型半導体層と、ｐ型半導体層と、を含み、

前記太陽電池素子は、ｎ型半導体層に電気的に接続されたｎ側電極と、ｐ型半導体層に電気的に接続されたｐ側電極と、をさらに備え、

前記Li_xAg_{1-x}層において、ｘは０．００１以上、０．０５以下の値を表し、

前記Li_xAg_{1-x}層は、２ナノメートル以上、１５ナノメートル

以下の厚みを有し、

前記ＺｎＯ層は、２０ナノメートル以上、７６０ナノメートル以下の算術平均粗さを有し、

前記ＺｎＯ層は、前記$Ｌｉ_{x}Ａｇ_{1-x}$層の表面上に成長した複数のＺｎＯ柱状結晶粒により構成され、

各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記透明基板本体の法線方向に沿った長手方向を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、前記$Ｌｉ_{x}Ａｇ_{1-x}$層から前記透明導電層に向けて増加する幅を有しており、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒の幅は、前記透明基板本体の法線方向に沿って前記各ＺｎＯ柱状結晶粒を切断することにより現れ、

前記各ＺｎＯ柱状結晶粒は、１．１以上、１．６以下のＲ２／Ｒ１比を有し、前記Ｒ１は、前記$Ｌｉ_{x}Ａｇ_{1-x}$層の表面に接する前記ＺｎＯ柱状結晶粒の一端の幅を表し、前記Ｒ２は、前記ＺｎＯ柱状結晶粒の他端の幅を表わす、太陽電池素子。

[請求項10] 裏面電極層をさらに具備し、かつ

前記光電変換層は、前記裏面電極層および前記透明導電層の間に挟まれている、請求項９に記載の太陽電池素子。

[請求項11] 前記ｎ型半導体層は、前記透明導電層および前記ｐ型半導体層の間に挟まれ、かつ

前記ｐ型半導体層は、前記ｎ型半導体層および前記裏面電極層の間に挟まれている、請求項１０に記載の太陽電池素子。

[請求項12] 前記ｎ側電極は、前記透明導電層上に形成されており、かつ

前記ｐ側電極は、前記裏面電極層上に形成されている、請求項１１に記載の太陽電池素子。

[請求項13] 前記ＺｎＯ層は、$１×１０^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有する、請求項９に記載の太陽電池素子。

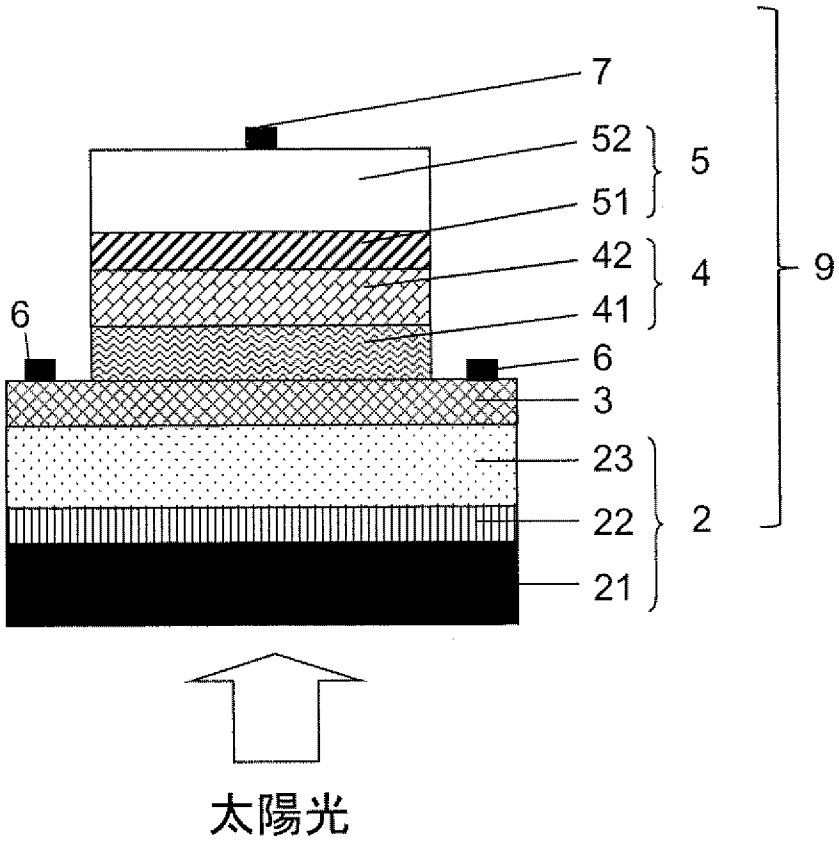
[請求項14] 前記透明導電層は、$１×１０^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有す

る、請求項９に記載の太陽電池素子。

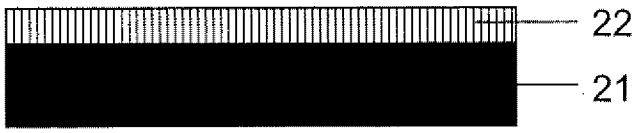
［請求項15］ 前記ＺｎＯ層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以上の体積抵抗率を有し、

前記透明導電層は、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率を有するＺｎＯから形成されている、請求項９に記載の太陽電池素子。

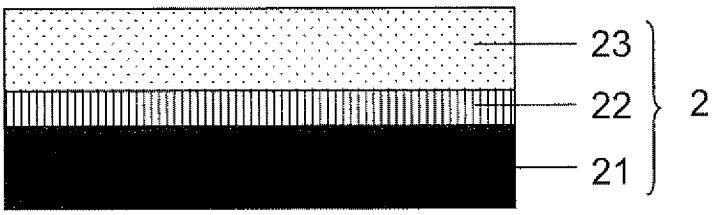
[図1]



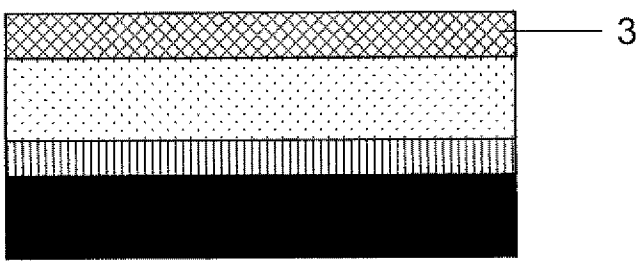
[図2]



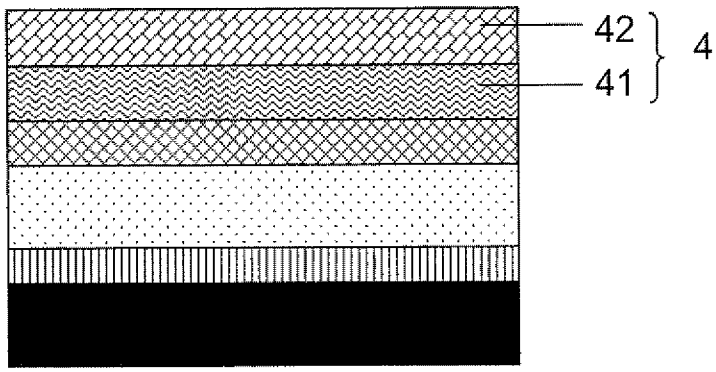
[図3]



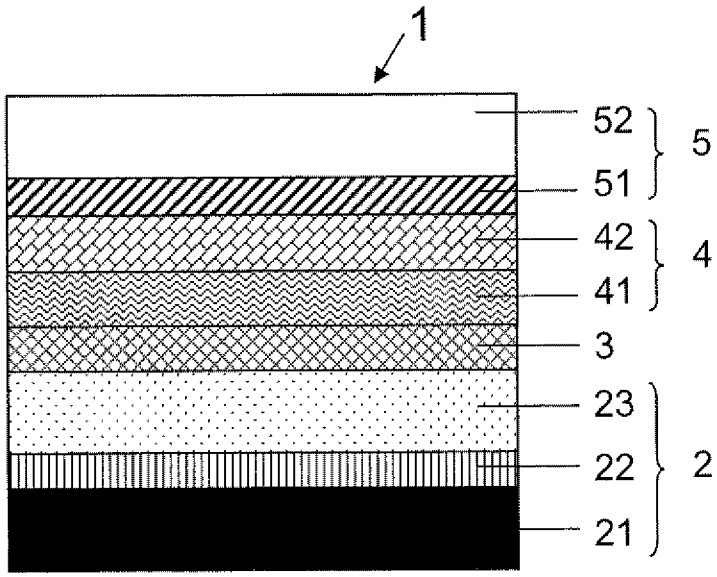
[図4]



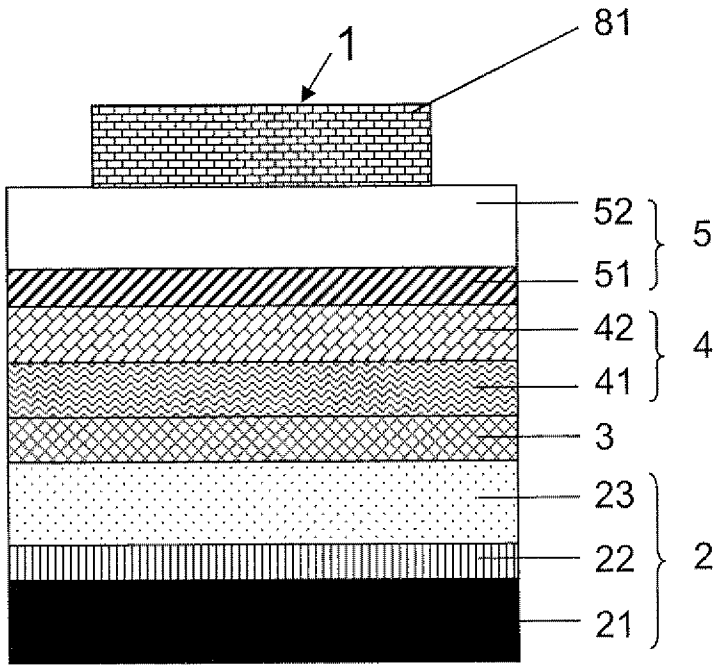
[図5]



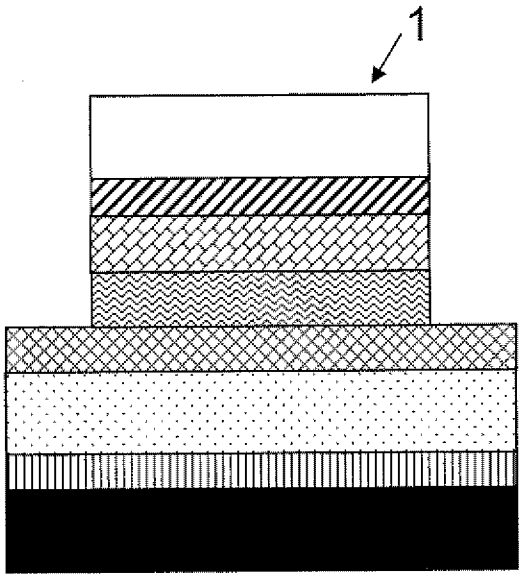
[図6]



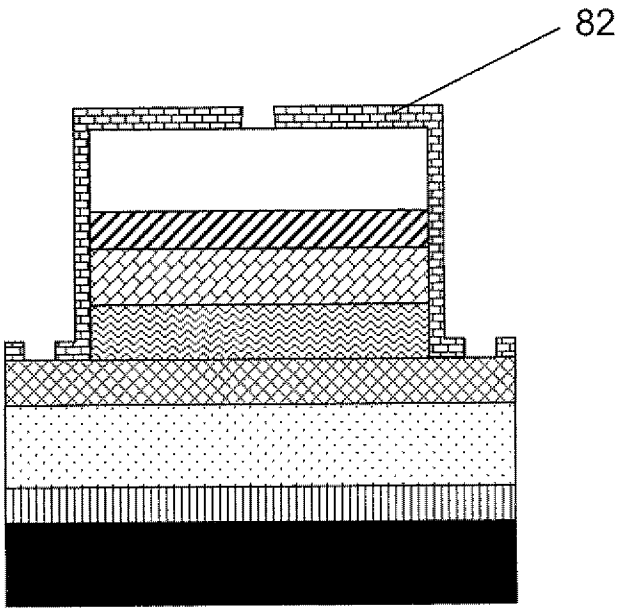
[図7]



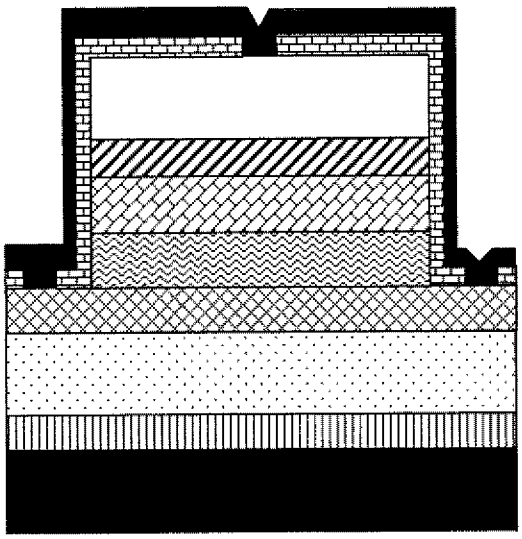
[図8]



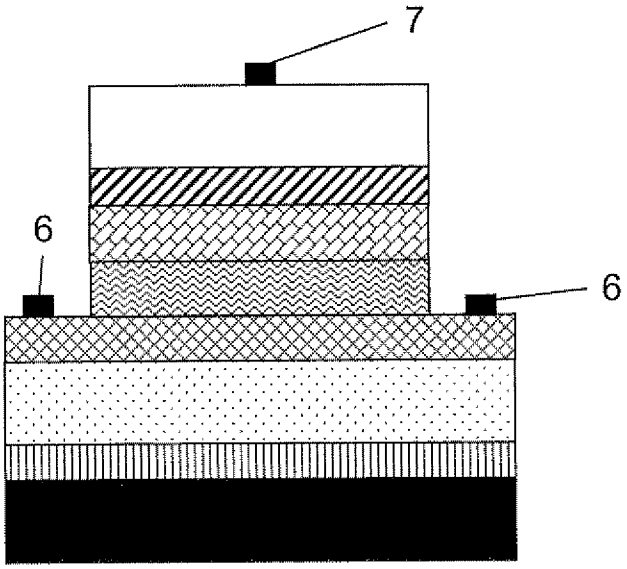
[図9]



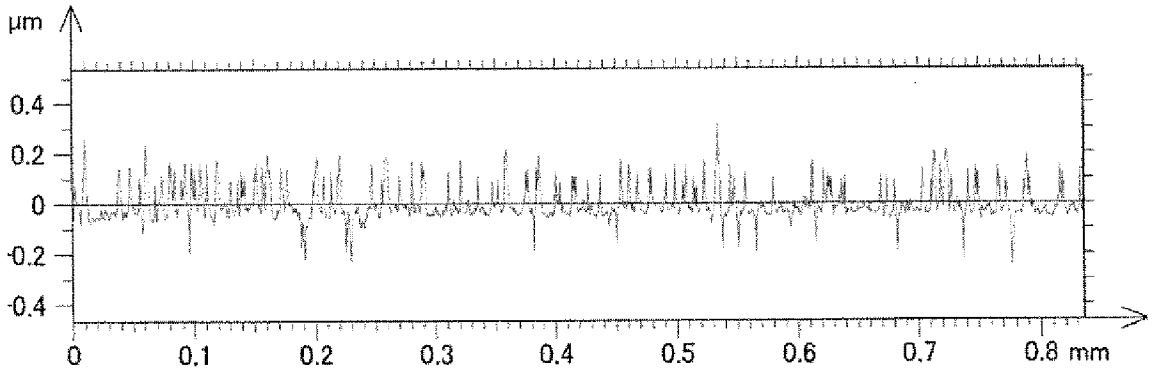
[図10]



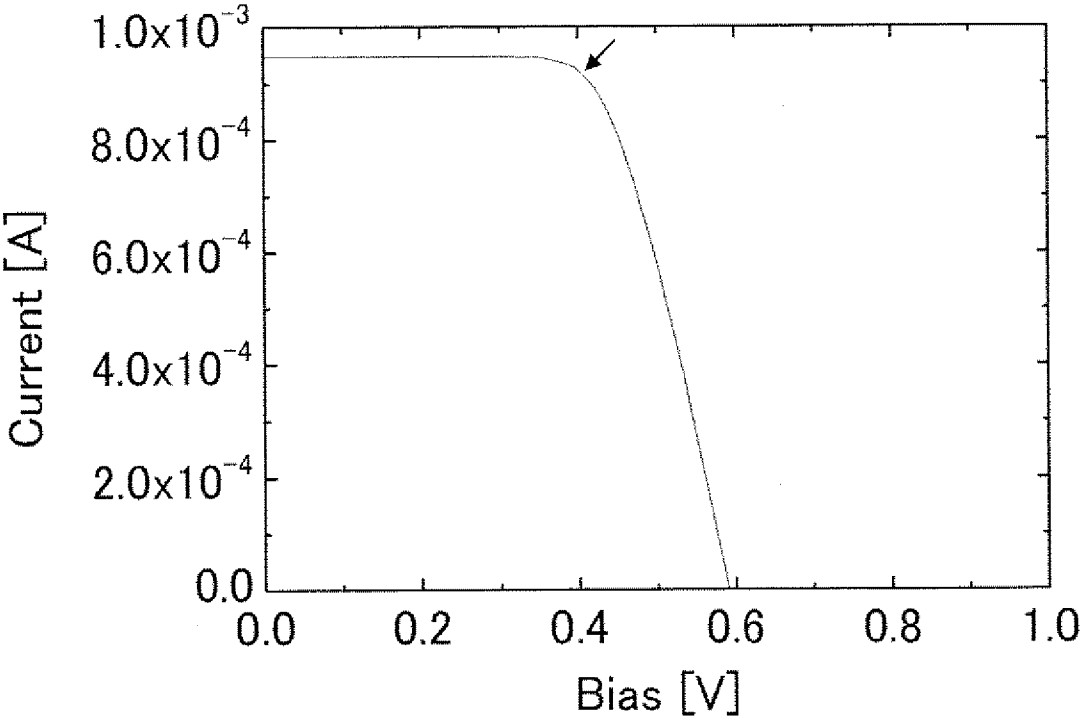
[図11]



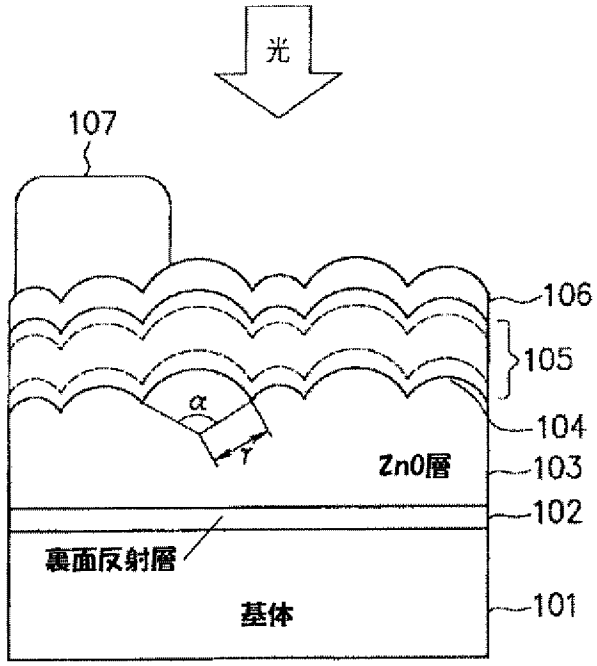
[図12]



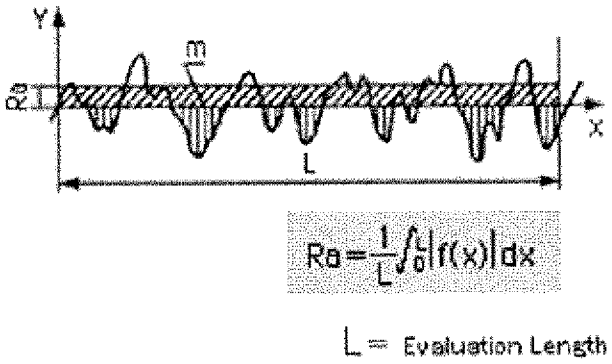
[図13]


1.0x10^-3
8.0x10^-4
6.0x10^-4
4.0x10^-4
2.0x10^-4
0.0
Current [A]
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Bias [V]

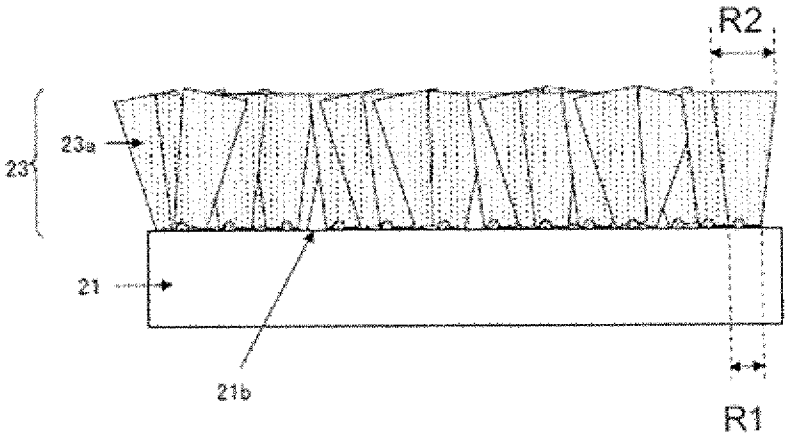
[図14]


光
107
106
105
α
104
ZnO層
103
102
裏面反射層
基体
101

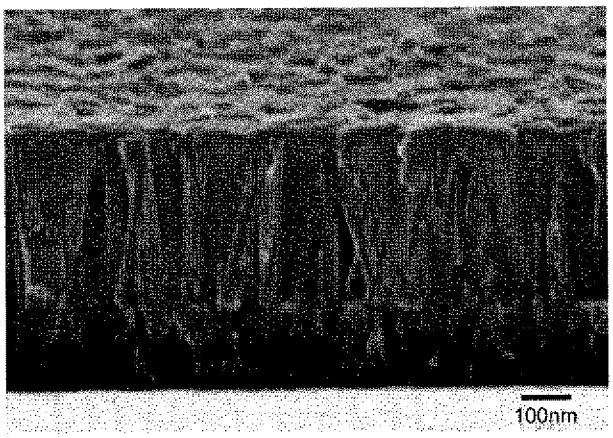
[図15]


Y
m
a
x
L
$Ra=\frac{1}{L}\int_0^L|f(x)|dx$
L = Evaluation Length

[図16]


R2
23
23a
21
21b
R1

[図17]


100nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/002055

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/04-31/078

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
A	JP 11-220154 A (Canon Inc.), 10 August 1999 (10.08.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2004-311704 A (Kaneka Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2002-280084 A (Canon Inc.), 27 September 2002 (27.09.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

☐ 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
10 April, 2013 (10.04.13)	23 April, 2013 (23.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００２０５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/04-31/078

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	関連する請求項の番号
A	JP 11-220154 A（キヤノン株式会社）1999.08.10，全文、全図（ファミリーなし）	１－１５
A	JP 2004-311704 A（鐘淵化学工業株式会社）2004.11.04，全文、全図（ファミリーなし）	１－１５
A	JP 2002-280084 A（キヤノン株式会社）2002.09.27，全文、全図（ファミリーなし）	１－１５

☐　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	国際調査報告の発送日
１０．０４．２０１３	２３．０４．２０１３

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　９８１４
道祖土　新吾
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５