

(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12月27日(27.12.2013)



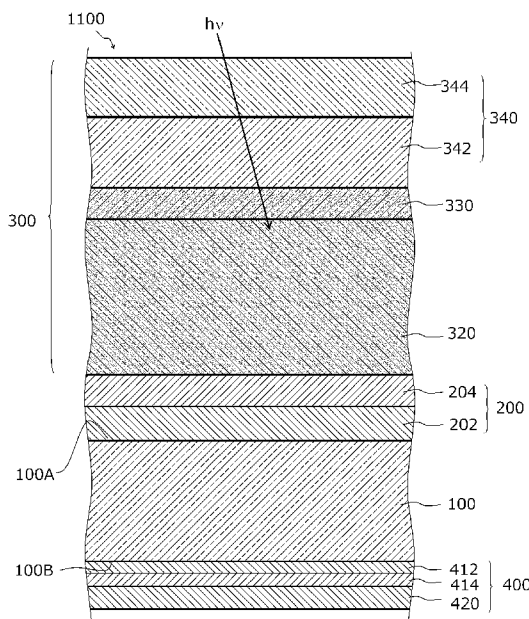
(10) 国際公開番号
WO 2013/190898 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061778
 - (22) 国際出願日: 2013年4月22日(22.04.2013)
 - (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 2012-137419 2012年6月19日(19.06.2012) JP
 - (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
 - (72) 発明者: 辻 剛人(TSUJI, Taketo); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
 - (74) 代理人: 河野 広明(KOUNO, Hiroaki); 〒5300036 大阪府大阪市北区与力町4-8 末広センタービル7F 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), ユーロピア (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))
 - 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: CHALCOPYRITE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, BACK ELECTRODE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カルコパイライト型光電変換素子、裏面電極、およびその製造方法

[図6]



(57) Abstract: In the present invention, a back electrode ideal for a chalcopyrite photoelectric conversion element is produced with good efficiency. A back electrode (200) of a certain embodiment of the present invention has a first metal layer (202) and a second metal layer (204). The first metal layer (202) is disposed on one surface (100A) of a substrate (100) and is formed from a metal having a higher electrical conductivity and higher sputtering rate than molybdenum (Mo). The second metal layer (204) is an Mo film that contacts the first metal layer (202). Also provided according to an embodiment of the present invention is a chalcopyrite photoelectric conversion element (1000) having a photoelectric conversion layer (300). The photoelectric conversion layer (300) comprises a chalcopyrite semiconductor layer (320), a buffer layer (330), a high-resistance transparent electrode layer (342), and a low-resistance transparent electrode layer (344), and the layers are formed in that order on the top surface of the back electrode (200).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/190898 A1

カルコパイライト系光電変換素子に適する裏面電極を効率良く製造する。本発明のある実施形態の裏面電極200は、第1金属層202と第2金属層204とを備えている。第1金属層202は、基板100の一方の面100Aの上に配置され、モリブデン(Mo)より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属により形成されている。第2金属層204は、第1金属層202に接しているMoの膜である。本発明の実施形態では、さらに光電変換層300を備えるカルコパイライト系光電変換素子1000も提供される。光電変換層300は、カルコパイライト型半導体層320と、バッファ層330と、高抵抗透明電極層342と、低抵抗の透明電極層344とを含み、各層が裏面電極200の面のの上にこの順に形成されている。

明 細 書

発明の名称：

カルコパイライト型光電変換素子、裏面電極、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カルコパイライト型光電変換素子、裏面電極、およびその製造方法に関する。さらに詳細には本発明は、製造効率を高めたカルコパイライト型光電変換素子、裏面電極、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、カルコパイライト (chalcopyrite) 型光電変換素子が高い光電変換効率により注目を集めている。カルコパイライト型光電変換素子は、I-III-V族元素を利用した化合物半導体を光電変換層に含むものであり、代表的な半導体の組成は、CIS (CuInS_2)、CIGS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$)、CIGSS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$)とも呼ばれる組成である。カルコパイライト型光電変換素子では、オーミック接合の形成、Seに対する腐食耐性、加工性向上等の観点から、光電変換層の光が入射する側とは逆の電極 (裏面電極) としてMoの単膜が使用されている。また、カルコパイライト型光電変換素子では、Naにより特性が向上することが知られており、SLG (ソーダライムガラス) 基板を使用するカルコパイライト型光電変換素子では、SLG基板からMoの裏面電極を通してNaを供給することも行なわれる。

[0003] 一方、薄膜系太陽電池の構造として、基板などの両面を繋ぐ貫通孔を有する太陽電池が提案されている (例えば特許文献1)。さらに、SCAF構造 (Series Connection through Apertures Formed on Film、特許文献1、図1) に代表される、フィルム基板に空けた貫通孔を通じ各ユニットセルの直列接続を形成する手法も実用化されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-208718号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：麻薪立男、「薄膜作成の基礎」第3版、日刊工業新聞社、1996年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] カルコパイライト型光電変換素子にて採用される裏面電極の材料としてのMoには、高性能な光電変換素子の生産の障害となりかねない以下の課題がある。第1に、Moは抵抗率が高く太陽電池モジュールの直列抵抗成分が増大してしまう。例えばAl（アルミニウム）およびAg（銀）の電気抵抗率がそれぞれ $2.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ および $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であるのに対し、Moは $5.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ である。第2に、Moはスパッタ率が低く成膜速度が遅い。例えば1個のスパッタガス原子の入射によりスパッタリングされて飛散する原子の数は、AlおよびAgが1.05および2.3~3.12個程度であるのに対し、Moは0.64または0.80である（例えば、非特許文献1、第198~201頁）。しかも、上記課題の組合せは、裏面電極による抵抗ロスを低減するためにMoを厚く成膜するという解決策を採用しがたいことも意味している。

[0007] 本発明は上記問題点の少なくともいずれかを解決するためになされたものである。本発明は、カルコパイライト系光電変換素子に用いるために十分な性能の裏面電極を高い効率で生産することを可能にすることにより、高性能で生産性の高い光電変換素子の実現に貢献するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を吟味した結果、本願の発明者は、CIS系などのカルコパイライト型光電変換素子において、CIS系半導体層に接する位置にMoの電極を配置しつつ、Moの上記課題を回避する手法を創出した。本発明においては、Moの膜とともに、Moとは異なる種類の金属膜を利用する。

[0009] すなわち本発明のある態様においては、基板と、該基板の一方の面の上に配置された裏面電極とを備えており、カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が前記裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、該裏面電極は、前記基板の前記一方の面の上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを有しており、前記基板の他方の面の上に金属層を備えており、前記他方の面の上の前記金属層の全体またはその一部の層のうち、前記一方の面の上にカルコパイライト型半導体層が形成される際に前記他方の面の側にて最表面に位置する層の材質がMoであるカルコパイライト型光電変換素子が提供される。

[0010] また、本発明のある態様においては、基板と、該基板の一方の面の上に配置された裏面電極とを備えており、カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が前記裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、該裏面電極は、前記基板の前記一方の面の上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを有しており、前記基板がフィルム基板であり、前記基板の他方の面の上に、第3金属層、第4金属層、および第5金属層が該基板からこの順に積層されている接続配線層をさらに備えており、前記光電変換層が互いに区切られた複数の光電変換領域となっており、前記接続配線層が互いに区切られた複数の接続配線領域となっており、各接続配線領域は、前記基板の前記一方の面の側において互いに隣接する二つの光電変換領域に前記基板を挟んで対向するようにして前記他方の面の側に配置されており、一の光電変換領域の裏面電極が、前記基板を貫通する第1貫通孔の内壁に延びた当該裏面電極の延長部を通じて該第1貫通孔の内壁に延びた一の接続配線領域に接続しており、別の光電変換領域の透明電極層が、前記基板を貫通する第2貫通孔の内壁に延びた当該透明電極層の延長部を通じて

該第2貫通孔の内壁に延びた前記一の接続配線領域に接続しており、これにより、前記複数の光電変換領域の直列接続が前記複数の接続配線領域により確立されているカルコパイライト型光電変換素子も提供される。

[0011] さらに本発明は、カルコパイライト型光電変換素子のための裏面電極の態様によっても実施される。すなわち、本発明においては、基板の一方の面上に配置され、モリブデン (Mo) より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを備えてなり、前記第2金属層の表面が凹凸を有し光に対し拡散反射性を示す凹凸反射面となっており、前記第1金属層と前記第2金属層との間の界面が凹凸を有しており、該第2金属層の前記凹凸反射面が該界面の界面が凹凸を反映したものであるカルコパイライト型光電変換素子のための裏面電極も提供される。

[0012] さらに、本発明においては、裏面電極の製造方法も提供される。

[0013] ここで、本発明の各態様において採用するカルコパイライト型半導体材料は、CIGS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$) 以外にも、CIS (CuInS_2) やCIGSS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})$) 等のI-III-V族元素を利用した化合物半導体とすることができる。

[0014] また、何らかの面の上に形成されている (formed on or over a surface) 状態やその処理は、面に接して形成される状態や処理と、他の何らかの層を介して、当該面の側に形成される状態や処理との双方を含んでいる。

発明の効果

[0015] 本発明のいずれかの態様においては、電気抵抗を低下させつつ成膜処理速度を高めた裏面電極およびそれを利用するカルコパイライト系光電変換素子を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のある実施形態におけるCIGS太陽電池の構造を示す概略断面図である。

[図2]本発明のある実施形態におけるCIGS太陽電池の製造方法を示すフロ

ーチャートである。

[図3]本発明のある実施形態における裏面電極の構成を示す概略断面図である。それぞれ、基本構成（図3（a））、テクスチャ構造を付与した構成（図3（b））、そして第2金属層により第1金属層を被覆する構成（図3（c））を示す。

[図4]本発明のある実施形態において第2金属層の表面に凹凸を形成するための一例の手法におけるインプリント装置の構成を説明する構成図である。

[図5]本発明のある実施形態においてG l u e 層と呼ぶ基板と電極層の間の接着性を向上する金属層を採用する構成の裏面電極の概略断面図である。

[図6]本発明のある実施形態におけるC I G S 太陽電池の構造を示す概略断面図である。

[図7]本発明のある実施形態におけるS C A F - C I G S 太陽電池の構造を示す平面図である。

[図8]本発明のある実施形態におけるS C A F - C I G S 太陽電池の構造を示す概略断面図である。

[図9]本発明のある実施形態におけるS C A F - C I G S 太陽電池を製造する処理を示すフローチャートである。

[図10]本発明のある実施形態の実施例と同条件で形成した膜厚ごとのM o およびA l 単膜のシート抵抗を示す。

[図11]本発明のある実施形態の比較例と実施例の特性評価結果（開放電圧（ V_{oc} ））を示すグラフである。

[図12]本発明のある実施形態の比較例と実施例の特性評価結果（短絡電流密度（ J_{sc} ））を示すグラフである。

[図13]本発明のある実施形態の比較例と実施例の特性評価結果（曲線因子（ FF ））を示すグラフである。

[図14]本発明のある実施形態の比較例と実施例の特性評価結果（変換効率）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る光電変換素子の実施形態を、裏面電極の実施形態とともに図面を参照して説明する。当該説明に際し特に言及がない限り、全図にわたり共通する部分または要素には共通する参照符号が付されている。また、図中、各実施形態の要素のそれぞれは、必ずしも互いの縮尺比を保って示してはいない。

[0018] [1 実施形態]

本実施形態においては、カルコパイライト系光電変換素子、裏面電極、およびその製造方法の実施形態を説明する。また、本実施形態では、カルコパイライト型光電変換素子を代表させCIGS太陽電池を説明する。

[0019] [1-1 光電変換素子の概略構成]

図1は、本実施形態のCIGS太陽電池1000の構造を示す概略断面図である。

[0020] 本実施形態のCIGS太陽電池1000は、基板100と、基板100の一方の面100Aの上に配置された裏面電極200と光電変換層300とを備えている。光電変換層300は、カルコパイライト型半導体層320（以下、「半導体層320」と記す）と、バッファ層330と、高抵抗透明電極層342と、低抵抗の透明電極層344とを含んでおり、光電変換層300のこれらの層は裏面電極200の面の上にこの順に形成されている。

[0021] 裏面電極200は、第1金属層202と第2金属層204とを備えている。第1金属層202は、基板100の一方の面100Aの上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属が膜に形成されている。これに対し第2金属層204は、第1金属層202に接するMoの膜により形成されている。第1金属層202および第2金属層204は、それぞれ、例えば平均膜厚が100nm以上の膜である。半導体層320には、透明電極層340を通して紙面上の上方に位置するバッファ層330の側から、発電のための太陽光hνが入射する。

[0022] 次に、図2を参照し、本実施形態のCIGS太陽電池1000の製造方法について説明する。図2は、裏面電極を形成する工程を含むCIGS太陽電

池1000の製造方法を示すフローチャートである。まず基板100には裏面電極200が形成される。具体的には、基板100の一方の面100Aの上に、モリブデン(Mo)より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層202を形成する(第1金属層形成工程、S106)。そして、第1金属層202に接してMoの膜である第2金属層を形成する(第2金属層形成工程、S108)。

[0023] その後、裏面電極200に接する光電変換層300の最初の層として半導体層320を形成する(カルコパイライト型半導体層形成工程、S118)。半導体層320として例えばCIGS層を形成する場合、セレン化法や同時蒸着法(または多源蒸着法)を採用することができる。セレン化法では、プリカーサとなるIn/(Cu, Ga)積層膜を形成し、セレン(Se)を含む雰囲気中で加熱する。蒸着法では、In、Cu、Ga、Seの蒸着源を別々に制御しながら目的の組成比の半導体層を形成する。半導体層320を形成した後、半導体層320に接するバッファー層330を形成する(バッファー層形成工程、S120)。バッファー層330としては、Cd系またはZn系の薄膜、例えばCdS薄膜を形成する。また、バッファー層330はCBD(Chemical Bath Deposition)法やスパッタリング法、蒸着法により形成する。最後にバッファー層330の面の上に高抵抗透明電極層342および透明電極層344を形成する(高抵抗透明電極層形成工程S122および低抵抗透明電極層形成工程S124)。高抵抗透明電極層以降はスパッタリング法やMOCVD法で形成することができる。こうして、裏面電極200、半導体層320、バッファー層330、高抵抗透明電極層342および透明電極層344を有する光電変換層300を一方の面100Aの面の上に形成する。なお、透明電極層344の表面には、必要に応じてAl等の金属によるグリッド電極を形成する場合もある。

[0024] [1-2 裏面電極の詳細]

裏面電極200の詳細についてさらに説明する。図3は、裏面電極のいくつかの構成を示す概略断面図であり、基本構成(図3(a))、テクスチャ

構造を付与した構成（図3（b））、そして第2金属層により第1金属層を被覆する構成（図3（c））として示す概略断面図である。裏面電極200は、基板100の一方の面100Aの上に配置された金属の膜である第1金属層202と、第1金属層202に接しているMoの膜である第2金属層204とを備えている。

[0025] [1-2-1 裏面電極の材質]

第2金属層204の材質はMoである。これに対し、第1金属層202の材質は、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属である。ここで、スパッタ率は、また、スパッタ率は、スパッタリングガス（Ar）のターゲット表面への入射原子数あたりのターゲット材料の入射原子数である。本出願においては、スパッタリングガスをAr、イオンエネルギー500eVの状態における値によりスパッタ率を決定し、例えば非特許文献1の表8.1（第200～201頁）に掲載されている値により決定することができる。また、基準とするMoのスパッタ率は、0.64と0.8との値が非特許文献1には記載されているが、本出願では0.64の値を採用する。この基準の下で第1金属層202として選択される金属の典型例は、Au、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、およびAlである。ちなみに、Moが0.64個であるのに対し、Alは1.05個、Agが2.3～3.12個、Cuが1.0～2.35個、Ptが1.40個、Pdが2.08個、そしてNiが1.33または1.45個である。これらの金属は単体としても、また、いずれかを含む合金としても、上記基準を満たす限り採用することもできる。なお、導電率は、端的にはバルク状態での電気伝導率（電気抵抗率の逆数）として、または、実際の薄膜においては、同一膜厚でのシート抵抗として比較することができる。

[0026] [1-2-1-1 Moである第2金属層204の機能]

第2金属層204の第1の機能は、第1金属層202を半導体層320の成膜中のSeから保護する役割がある（保護機能）。保護機能が役に立つのは、半導体層320にSeが含まれるか、または、半導体層320の形成工

程においてSeが存在する場合である。ただし、第2金属層204があまりに薄いとその効果は期待できない。このため第2金属層204の厚みは、膜に作製できる厚みに作製される。例えば、第2金属層204は平均膜厚が100nm以上に形成される。

[0027] また、第2金属層204の第2の機能は、メカニカルスクライビングが容易となる機能である（スクライブ機能）。スクライブ機能得られるのは、Seとの反応で生成した MoSe_2 のc面がMo表面に垂直に成長しており、c面に平行な面間はファン・デル・ワールス力で弱く結合していることに起因しパターニングが簡単になるためである。一方、半導体層320がSeを含まないCIS半導体である場合であっても、モース硬度で5.5程度と硬いMo()はスクライブ時の裏面電極の損傷を防止するため有用である。

[0028] [1-2-1-2 厚みの決定法]

第1金属層202と第2金属層204の実際の厚みは、具体的な光電変換素子の設計に適合させて決定される。典型的には、第1金属層202の材質が、第2金属層204のMoより導電率もスパッタ率も高いため、電気的特性からは第1金属層202は厚いほど好ましい。これに対し、第2金属層204は、上記保護機能が十分に発揮できる程度の厚みとする。また、いずれの膜も、生産性の観点からは薄いほど好ましい。そこでこれらを満たす厚みの決定法としては、まず、CIGS太陽電池1000の具体的構成に基づいて、電氣的要件を、例えば裏面電極200全体のシート抵抗の値を以て決定する。次に第2金属層204の厚みを、保護機能の観点から決定する。そして、第2金属層204のその厚みで電氣的要件のために不十分となる導電性を第1金属層202により補う観点から、第1金属層202の厚みを決定する。なお、第1金属層202が例えば100nm以上の厚みに作製される理由はこの電気伝導を担うためにある程度の厚みの膜であることが要請されるためである。

[0029] [1-2-2 裏面電極による拡散反射]

裏面電極210は、テクスチャ構造すなわち微細な凹凸を付与する構造と

すると、光電変換素子のための裏面電極として光閉じ込め効果が期待できる点において有利である。このような凹凸は、最終的に第2金属層204のM_oの表面に凹凸を形成し、その表面が光に対し拡散反射性を示す凹凸反射面となるような各種の手法を採用することができる。その手法の典型例の一つが、基板100や第1金属層202には凹凸を形成せず、第2金属層204のみにおいて表面を凹凸反射面とする手法である。また別の典型例が、第2金属層204においては特段凹凸を形成しないものの、第2金属層204を形成する下地に凹凸を形成する手法である。図3(b)には、凹凸を形成する場合の第1金属層212と第2金属層214の一例の構成として、第1金属層212に形成された凹凸が第2金属層214に反映されている構成を示している。

[0030] また、これらとは異なる典型例として、第1金属層212と第2金属層214を成膜した後に、第2金属層214の表面に型押しによりテクスチャを形成させることも有用である。その具体的手法を図4に基づいて説明する。図4は、本実施形態において第2金属214の表面に凹凸を形成するための一例の手法におけるインプリント装置600の構成を説明する構成図である。型ローラ630に対して、第2金属層214の表面を向けて基板に押し当てることで微細加工を実現する技術であるインプリント法を適用する。具体的には、まず、第1金属層212となる層および第2金属層214となる層の、特に凹凸のない状態での積層電極を、基板100の一方の面100Aに形成しておく。そしてその積層電極の表面側に成膜された第2金属層214の表面(M_o表面)を、型ローラ630の表面に接触させる。型ローラ630の当該表面には、原版テクスチャとなる微細な凹凸形状が予め形成されている。そして、加圧ローラ640により型ローラ630に向けて基板100の第2金属層214側の面を加圧しながら基板100を送る。基板100は、例えば長尺の状態にしておき、巻出しロール610から巻き取りロール620へと送る。このような工程により、所望のテクスチャ構造を高い効率で形成することができる。

[0031] 次に、図3（b）に示したもう一つの典型例である、第1金属層212と第2金属層214との間の界面、つまり第1金属層212の表面に凹凸を形成し、第2金属層214の表面にまでその凹凸を少なくともある程度反映させる手法について説明する。第2金属層214の表面には凹凸を反映させるためには、任意の手法により、第1金属層212の表面に凹凸を形成しさえすればよい。例えば、第2金属層214をMoにより例えばスパッタリングにより形成すれば、光に拡散反射させる程度の凹凸を第2金属層214表面に形成することができる。図3（b）に示したように、第2金属層214を形成することによりわずかに平坦化される場合がある。ただし、下地となる第1金属層212の表面に凹凸を形成すれば、その凹凸は第2金属層214の表面に少なくともある程度の凹凸として反映されるため、第2金属層214の表面が凹凸反射面となって光の拡散反射に寄与することとなる。

[0032] そして、第2金属層214にとって下地となる第1金属層212の表面に凹凸を形成する一つの好適な手法が、基板温度を制御して第1金属層212を形成するものである。具体的には、第1金属層212としてAlを採用する場合、基板100を100℃以上に保ってスパッタリングにより形成することにより、第1金属層212の表面には凹凸によるテクスチャを形成することが可能である。例えば基板温度は100℃～250℃の範囲において基板温度については付着力（基板／電極間）と表面モフォロジーの観点から調整した温度とされる。

[0033] なお、第1金属層212の表面に凹凸を形成する手法は温度制御には限定されない。例えば基板100の一方の面100Aに、基板100の材質によりまたは基板100とは別の材質により予め凹凸を形成しておいて、それを少なくともある程度表面に反映させるように第1金属層212を形成すれば、さらに第2金属層214を通じてその凹凸を裏面電極の最表面にまで反映させることができる。

[0034] [1-2-3 Moによる第1金属層の保護の強化]

本実施形態のCIGS太陽電池1000においては、第2金属層による第

1 金属層の保護を強化するため、図3(c)に示すように第2金属層224により第1金属層222を覆う構成の裏面電極220を採用することもできる。ここで、第2金属層224が第1金属層222を覆うとは、第2金属層224が第1金属層222の基板とは反対側の面のすべてに接しているとともに、さらに第1金属層222が形成されていない基板100の一方の面100Aの少なくとも一部まで第2金属層224が広がっていることをいう。このように第2金属層224により第1金属層222を覆うことにより、カルコパイライト型半導体層形成工程S118においてSeが第2金属層214と化学反応することを防止できる。つまり、第2金属層224によりSeから第1金属層222が保護される。第1金属層222を続く第2金属層224よりも成膜面積を小さくするためには、成膜時にマスクを使用して成膜面積を制限すること、または成膜後に第1金属層222の周辺部をエッチングで除去するといった加工を行うことが有用である。

[0035] [1-2-4 Glue層]

本実施形態のCIGS太陽電池1000にはさらに種々の工夫を施すことが可能である。図5はGlue層500と呼ぶ基板と電極層の間の接着性を向上する金属層を採用する構成の裏面電極の概略断面図である。基板100の一方の面100Aには、例えばCr、Tiなどの金属層を形成し、その後、第1金属層202を形成する。Glue層500の役割は、一方の面100Aに対して第1金属層202の付着力を高める作用である。

[0036] [1-3 基板の両面を利用する光電変換素子]

次に、本実施形態のCIGS太陽電池1000の変形として、基板100の他方の面100Bに金属電極を形成するCIGS太陽電池1100の構成について説明する。図6は、本実施形態におけるCIGS太陽電池1100の構造を示す概略断面図である。CIGS太陽電池1100と図1に示したCIGS太陽電池1000との相違点は、CIGS太陽電池1100では背面電極400が形成されていることである。このCIGS太陽電池1100を作製するために問題となるのは、半導体層320を形成する時点（カルコ

パイライト型半導体層形成工程 S 1 1 8、図 2) において背面電極 4 0 0 の少なくとも一部の層が形成されている場合である。この時点の最表面になっている層が Mo 以外の金属でありその層が他方の面 1 0 0 B に形成されている場合、その層の材質がカルコパイライト型半導体層形成工程 S 1 1 8 における雰囲気中の Se による影響を受けることとなる。そこで、本実施形態の C I G S 太陽電池 1 1 0 0 においては、二つのアプローチによりその影響を防止する。第 1 のアプローチは、第 3 金属層 4 1 2 を Mo より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属としつつ、Mo を材質とする第 4 金属層 4 1 4 を第 3 金属層 4 1 2 に重ねて形成するものである。これに対し、第 2 のアプローチにおいては、Mo を材質とする第 4 金属層 4 1 4 を用いず、成膜装置の工夫によって、雰囲気中の Se による影響が他方の面 1 0 0 B に及ばないようにする。なお、C I G S 太陽電池 1 1 0 0 において背面電極 4 0 0 を設ける理由は、典型的には、後述する直列接続などのためであるが、背面電極 4 0 0 は他の目的で設けられるものとすることもできる。

[0037] 第 1 のアプローチの下では、第 4 金属層 4 1 4 により第 3 金属層 4 1 2 が Se から保護されるため、第 3 金属層 4 1 2 を採用することが可能となり、高性能な背面電極 4 0 0 を高い生産効率で形成することが可能となるのである。このアプローチを採用する場合、背面電極 4 0 0 は、C I G S 太陽電池 1 1 0 0 の具体的設計によっては、必ずしも第 3 金属層 4 1 2 を必要とせず、第 4 金属層 4 1 4 のみでも構わないことには留意すべきである。そのような場合も含めて Mo の Se 腐食耐性を活用しうる背面電極 4 0 0 の構成は、背面電極 4 0 0 の金属層の全体またはその一部の層のうち、一方の面 1 0 0 A においてカルコパイライト型半導体層 3 2 0 が形成される際に、他方の面 1 0 0 B の側にて最表面に位置する層の材質が Mo である構成となる。さらに、背面電極 4 0 0 では、Mo の Se 腐食耐性以外にも、基板 1 0 0 の両面側でバランスをとるといった利点も背面電極 4 0 0 の第 4 金属層 4 1 4 には期待できる点にも留意すべきである。つまり、カルコパイライト系光電変換がセレン (Se) を含まないもの、例えば C I S である場合、Se の影響を避

けるM_oの作用は関係がなくなる。また、基板100の他方の面100B側では、オーミックコンタクトの要請もない。しかし、だからといって、背面にM_oを利用する必然性が皆無となるわけでない。基板100の両面でのバランスが良好な構成とすることにより、CIGS太陽電池1100の製造が容易となるためである。

[0038] 第2のアプローチについては、成膜装置において成膜領域外を覆うマスクと基板間の距離を接近させる、または可撓性基板端部を完全に覆うようなシールド状のマスクを使用することで、Se照射量域を限定しSeの背面側への回りこみを低減することが有効である。こうしてSeガスが第2面100Bの側に回り込むことを防止するのである。この成膜装置上の工夫を採用することにより、カルコパイライト系光電変換がセレン（Se）を含むものであったとしても、背面電極400は、必ずしも第4金属層414を必要とせず、第3金属層412のみとすることができる。

[0039] [1-4 SCAF構造の光電変換素子]

次に、本実施形態のさらなる変形として、集積型のカルコパイライト型光電変換素子1200（以下、「SCAF-CIGS太陽電池1200」という）について説明する。SCAF-CIGS太陽電池1200は、SCAF構造と呼ぶ基板両面を利用する直列接続構造をカルコパイライト型光電変換素子に適用するものである。

[0040] 図7および図8は、SCAF-CIGS太陽電池1200の構造を示す平面図および概略断面図である。また、図9はSCAF-CIGS太陽電池1200を製造する処理を示すフローチャートである。SCAF-CIGS太陽電池1200は、CIGS太陽電池1000（図1）に関連して説明した基板100、裏面電極200、光電変換層300に加え、CIGS太陽電池1100（図6）に関連して説明した背面電極400と類似の接続配線層420を有している。具体的には、SCAF-CIGS太陽電池1200において、基板100としてフィルム基板が採用される。また、基板100の他方の面100Bには、光電変換層300を利用した直列接続を確立するため

の接続配線層420を備えている。接続配線層420は、第3金属層422および第4金属層424に加え、SCAF-CIGS太陽電池1200ではさらに第5金属層426が、基板100が第4金属層424に積層されている。

[0041] 光電変換層300は、分離線SL1により互いに区切られた複数の光電変換領域300₁、300₂となっている。また、接続配線層420も、分離線SL2により互いに区切られた複数の接続配線領域420₁、420₂となっている。

[0042] 各接続配線領域（例えば接続配線領域420₂）は、基板100の一方の面100Aの側において互いに隣接する二つの光電変換領域300₁、300₂に基板100を挟んで対向するようにして他方の面100Bの側に配置されている。また、一の光電変換領域300₂の裏面電極200が、基板100を貫通する第1貫通孔102の内壁に延びた当該裏面電極200の延長部を通じて第1貫通孔102の内壁に延びた一の接続配線領域420₂に接続している。また、別の光電変換領域300₁の透明電極層340が、基板100を貫通する第2貫通孔104の内壁に延びた当該透明電極層340の延長部を通じて第2貫通孔104の内壁に延びた上記一の接続配線領域300₁に接続している。こうして、複数の光電変換領域300₁、300₂の直列接続が、複数の接続配線領域420₁、420₂により確立されている。太陽電池1200は全体として、直列接続が確立されたサブストレート型の集積型薄膜太陽電池として機能し、絶縁体フィルムである基板100に形成されたフレキシブルなカルコパイライト型太陽電池となる。

[0043] SCAF-CIGS太陽電池1200の作製方法では、基板100にはまず、第1貫通孔102（直列接続孔）のための開口を形成する。このために打ち抜き金型（パンチ）により基板100の所定の位置に開口を設ける（第1貫通孔形成工程S102）。次いで、基板100を減圧下にて加熱することにより、基板100の材質のポリイミドフィルムから放出されるガスを除去する脱ガス処理S104を行なう。なお、この脱ガス処理S104は第1

貫通孔形成工程 S 1 0 2 の前後いずれかもしくは両方において実施してもかまわない。

[0044] その後、基板 1 0 0 の一方の面 1 0 0 A に第 1 金属層 2 0 2 を形成し（第 1 金属層形成工程 S 1 0 6）、さらに第 2 金属層 2 0 4 を形成する（第 2 金属層形成工程 S 1 0 8）。次いで、基板 1 0 0 の他方の面 1 0 0 B に第 3 金属層 4 2 2 となる層を形成し（第 3 金属層形成工程 S 1 1 0）、さらに第 4 金属層 4 2 4 となる層を形成する（第 4 金属層形成工程 S 1 1 2）。第 1 金属層 2 0 2 は、例えば Al を膜厚 3 0 0 nm となるようにスパッタリング法により形成する。第 2 金属層 2 0 4 は、Mo を膜厚 2 0 0 nm となるようにスパッタリング法により形成する。また、第 3 金属層 4 2 2 の材質は第 1 金属層 2 0 2 となる層と同じく例えば Al を採用し、第 4 金属層 4 2 4 の材質としても、例えば第 2 金属層 2 0 4 となる層と同じ Mo を採用する。なお、第 1 金属層 2 0 2 となる層および第 3 金属層 4 2 2 の材料は、Al 以外の、Mo に比べて高い導電率と高いスパッタ率の金属およびその合金等の金属を用いることができる。

[0045] 第 1 金属層形成工程 S 1 0 6 ～第 4 金属層形成工程 S 1 1 2 を終えた状態では、基板 1 0 0 の一方の面 1 0 0 A に形成した第 1 金属層 2 0 2 および第 2 金属層 2 0 4 となる層と他方の面 1 0 0 B に形成した第 3 金属層 4 2 2 および第 4 金属層 4 2 4 の層とが第 1 貫通孔 1 0 2（直列接続孔）の内側にも回り込む。このため、これらの層は、第 1 貫通孔 1 0 2 の内壁面またはその付近において基板 1 0 0 の両側の金属層が直接重なり、互いに電氣的に接続される（図 8）。

[0046] 第 4 金属層形成工程 S 1 1 2 を終わると、任意選択として、第 1 面パターンニング工程 S 1 1 4 を行い、その時点において基板 1 0 0 の一方の面 1 0 0 A（第 1 面）に形成されている第 3 金属層 4 2 2 および第 4 金属層 4 2 4 を分離線 SL 1 にて分離する。その後、第 1 貫通孔 1 0 2 の場合とは別の打ち抜き金型を用い基板 1 0 0 に第 2 貫通孔 1 0 4（集電孔）のための開口を形成する（第 2 貫通孔形成工程 S 1 1 6）。この際に第 2 貫通孔 1 0 4 が貫通

するのは、基板100のみならず、基板100に形成されている第1金属層202、第2金属層204、第3金属層422、そして第4金属層424である。第2貫通孔形成工程S116においては、第1金属層202、第2金属層204、第3金属層422、第4金属層424は第2貫通孔104断面で切断され、第2貫通孔104の内部には電極が存在しない。なお、この第2貫通孔104（集電孔）は最終的には集電用として用いられ、その内部にて、第3金属層422、第4金属層424または第5金属層426（第5金属層形成工程S126にて形成）と透明電極層340（低抵抗透明電極層形成工程S124にて形成）とが接続される。第2貫通孔104は十分な数だけ形成されていれば、仮に透明電極層340がシート抵抗の高い透明導電性材料であったとしても、基板100全体の電力損失を増大しにくくなる。

[0047] さらに、基板100の一方の面100A側にはCIGS半導体層などを含む光電変換層300を形成する。具体的には、光電変換層300として、まず、CIGS層形成工程S118により裏面電極200に接するCIGS半導体層320を形成する。そして、バッファ層形成工程S120において、一方の面100AのCIGS半導体層320にバッファ層330が形成される。なお本実施形態においてCIGS半導体層320やバッファ層330を形成する際の成膜手法は特段限定されない。

[0048] この時点で一方の面100Aにはバッファ層330が形成されているため、高抵抗透明電極層形成工程S122および低抵抗透明電極層形成工程S124にて、透明電極層340が形成される。高抵抗透明電極層342と低抵抗の透明電極層344は、それぞれの材料のターゲットを利用したスパッタリング法により形成される。この際、光電変換層300の両側最端部（図7）、すなわち、第1貫通孔102が設けられる部分には、マスクを掛けて透明導電性材料を堆積させないようにする。こうして、この部分において光電変換層300を露出させ、透明電極層340を第1貫通孔102の領域に形成させないようにする。また、他方の面100Bは、第4金属層424の表面に第5金属層426が形成される。高抵抗透明電極層形成工程S122

および低抵抗透明電極層形成工程 S 1 2 4 の成膜方法としては R F スパッタリング、D C スパッタリング、印刷法、塗布法なども採用することができる。

[0049] 次いで、基板 1 0 0 の他方の面 1 0 0 B 側の全面に、第 3 金属層 4 2 2、第 4 金属層 4 2 4 とともに接続配線層 4 2 0 をなす第 5 金属層 4 2 6 の層が形成される（第 5 金属層形成工程 S 1 2 6）。この第 5 金属層 4 2 6 の層としては、例えばニッケルなどの金属材料などの低抵抗の導電層が形成される。第 5 金属層形成工程 S 1 2 6 を終わると、基板 1 0 0 の一方の面 1 0 0 A に形成した透明電極層 3 4 0 となる層と基板 1 0 0 の他方の面 1 0 0 B に形成した第 5 金属層 4 2 6 のとなる層とが第 2 貫通孔 1 0 4 の内壁面またはその付近にて直接重なり、互いに電氣的に接続される（図 8）。なお、第 5 金属層 4 2 6 は基板 1 0 0 の他方の面 1 0 0 B において第 4 金属層 4 2 4 にも接するように形成される。このため、他方の面 1 0 0 B における第 3 金属層 4 2 2、第 4 金属層 4 2 4、第 5 金属層 4 2 6 は互いに電氣的に接続され、接続配線層 4 2 0 のための積層膜をなしている。

[0050] 第 5 金属層形成工程 S 1 2 6 の後、基板 1 0 0 の一方の面 1 0 0 A（第 1 面）側に、再び分離線 S L 1 によるパターニングを行なう（第 1 面パターニング工程 S 1 2 8）。このパターニングの結果、C I G S 半導体層 3 2 0 およびバッファ層 3 3 0 が背面電極 4 0 0 と同一の形状を有することとなる。透明電極層 3 4 0 は、第 1 貫通孔 1 0 2 の付近には形成されてはいないが、分離線 S L 1 の付近は裏面電極 2 0 0 と同じ位置において区切られる。こうして、分離線 S L 1 に囲まれる形状のうち、端部付近を除き、裏面電極 2 0 0、C I G S 半導体層 3 2 0、バッファ層 3 3 0、透明電極層 3 4 0 がこの順に積層された単位セルが形成される。

[0051] また、単位セルを形成する工程をより確実に行うため、ここに示した第 1 面パターニング工程 S 1 2 8 に加えて予備的なパターニング処理（例えば第 1 面パターニング工程 S 1 1 4）を行なうことも好ましい。この予備的なパターニング処理は、例えば、第 2 金属層形成工程 S 1 0 8 よりも後であって

、CIGS層形成工程S118よりも前となるいずれかの段階にて実施する。この予備的なパターニング処理の際にも、裏面電極200が区切るようにパターニングされるのは分離線SL1の位置である。

[0052] 最後に、基板100の他方の面100B（第2面）の側に対しても分離線SL2の位置にレーザー加工を施す（第2面パターニング工程S130）。この第2面パターニング工程S130においては、第5金属層426と第3金属層422とを同時に分離する。これらのパターニングは典型的にはレーザーを利用したスクライブ処理（レーザースクライブ）により行なわれる。以上の処理により、SCAF-CIGS太陽電池1200を作製することができる。その後、耐久性を確保するために、封止材や保護シート（いずれも図示しない）により封止される。

[0053] [2 実施例]

本実施形態の効果を確認するため、本実施形態の裏面電極を実際に作製した実施例を比較例と比較した。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順、要素または部材の向きや具体的配置等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することかできる。したがって、本発明の範囲は以下の具体例に限定されるものではない。

[0054] 実施例および比較例は、裏面電極のみの構成が異なるガラス基板（SLG基板）を用いた評価用セル（小面積セル：面積 0.45 cm^2 ）とした。以下明示しない処理は実施例および比較例に共通する処理である。

[0055] まず、基板の前処理として使用するSLG基板を純水およびIPA（イソプロピルアルコール）にて洗浄した。

[0056] 次に裏面電極を形成した。実施例については第1金属層202としてスパッタ率および導電率が高い金属（Au、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Alおよびそれら元素を含む合金）のうちからAlを採用した。成膜の手段としてDCマグネトロンスパッタ法を採用した。基板温度は 50°C とした。比較例では、第1金属層202を形成しなかった。

[0057] 次に第2金属層204として第1金属層202に積層してMoの薄膜を

形成した。第1金属層202の上に第1金属層を完全に覆おうようにして、第2金属層204を形成した。電極形成方法としては主にスパッタ法を使用した。

[0058] 図10に、実施例と同条件、つまりDCマグネトロンスパッタ、入力電力300W、ターゲット／基板間距離10cmの装置条件で形成した膜厚ごとのMoおよびAl単膜のシート抵抗を示す。ここで本願の発明者は、製品化後の光電変換素子のためのシート抵抗の基準として $0.5\ \Omega/\square$ 以下であることを求めることとした。比較例のMo単膜でそれを満たすためには、図10の実測値に基づき膜厚を500nm以上とする必要がある。上記装置条件でMo単膜を成膜した場合、成膜速度としては $33.3\ \text{nm}/\text{min}$ となり、成膜時間は15分を要する。

[0059] そこで実施例においては、第2電極層204とするMoの厚みを保護機能が十分に果たせる範囲で薄い厚みの200nmとする。その際、第2電極層204のみではシート抵抗の基準の $0.5\ \Omega/\square$ に到達しないことから、第1金属層202により伝導性を補う観点から第1金属層202の厚みを300nmに決定した。その結果、シート抵抗の要件を満たしつつ、成膜時間を15分から約10分まで、約30%削減することができた。具体的には、第1金属層202および第2金属層204のためのスパッタリング装置は比較例を作製したものと同一のDCマグネトロンスパッタリングを使用し、入力電力300W、ターゲット／基板間距離を10cmとした。その際、第1金属層202のAl層が成膜速度 $80\ \text{nm}/\text{min}$ で成膜所要時間は3.75分であり、同条件での第2金属層204のMo層は成膜速度が $33.3\ \text{nm}/\text{min}$ であり、成膜所要時間は6分であった。なお、この組合せによる実質的なシート抵抗は $0.45\ \Omega/\square$ であった。なお、比較例および実施例の比較を容易にするため、裏面電極200の構成は、図3(a)に示す基本構成とし、図3(b)のテクスチャのための凹凸は形成していない。

[0060] その後、半導体層320としてCIGS半導体層をセレン化法により形成した。セレン化法として、まず、第2電極層204の表面にスパッタリング

法でプリカーサとしてIn/Cu, Ga積層膜を形成した。次いで、そのプリカーサをH₂Seガス中にて550°Cでアニールすることにより、半導体層320としてCIGSを形成した。半導体層320の形成後にCdSの薄膜をバッファ層330として成膜し、その上に高抵抗透明電極層342および透明電極層344を形成した。高抵抗透明電極層342および透明電極層344はスパッタリング法により、ZnO層と、ZnO:Al層（アルミニウムドープZnO層）を形成した。最後に、Alグリッド電極を蒸着法で形成した。

[0061] 図11～図14に比較例と実施例の特性評価結果を示す。サンプル数は12片ずつ準備し、特性は、サンプル間の平均値を棒グラフ高さにより、また、各条件内でのサンプルごとのばらつきによる最小値から最大値までの範囲をエラーバーにより示した。図11～図14に示すように、比較例と実施例において、開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、曲線因子(FF)、そして変換効率のいずれの特性にも実質的な相違点は見出されなかった。

[0062] 上記評価結果より、本実施形態により、裏面電極200の処理時間を短くしながら、従来と同等の特性を有するCIGS太陽電池の形成が可能であることが確認できた。

[0063] [3 変形例]

上記実施例において光電変換素子の特性を示した構成は、カルコパイライト型半導体層としてCIGS半導体層を採用したもののみである。しかし、本実施形態の手法は、カルコパイライト型の他の半導体材料を採用する光電変換素子においても同様に適用することができる。その理由は、半導体層320の形成前に形成された裏面電極200(図1)は、第2金属層204が第1金属層202のSeからの保護機能、また、スクライブ機能、そして、第4金属層414(図6)や第4金属層424(図8)において基板両面のバランスを取る機能を発揮する機能のうち少なくともいずれかを発揮する点において、半導体層320の種類は大きく影響しないためである。

[0064] また、上記実施例において半導体層320としてのCIGS半導体層を形成する手法は、セレン化法としたが、セレン化法ではなく蒸着法を採用した場合においても、第2金属層204はその保護機能を発揮する。また、第2金属層204には、成膜段階ではなく、製造後の使用段階において半導体層320中のSeが第1金属層202に及ぼす影響を軽減または回避する作用も期待することができる。

[0065] 以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。上述の各実施形態および実施例は、発明を説明するために記載されたものであり、本出願の発明の範囲は、請求の範囲の記載に基づいて定められるべきものである。また、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の光電変換素子および裏面電極は、太陽光などの光により発電を行なう任意の装置に利用可能である。

符号の説明

[0067] 1000、1100 カルコパイライト型光電変換素子（CIGS太陽電池）

1200 カルコパイライト型光電変換素子（SCAF-CIGS太陽電池）

100 基板

100A 一方の面

100B 他方の面

102 第1貫通孔

104 第2貫通孔

200、210、220 裏面電極

202、212、222 第1金属層

204、214、224 第2金属層

300 光電変換層

- 3 2 0 カルコパイライト型半導体層
- 3 3 0 バッファ層
- 3 4 0 透明電極層
- 3 4 2 高抵抗透明電極層
- 3 4 4 透明電極層
- 4 0 0 背面電極
- 4 2 0 接続配線層
- 4 1 2、4 2 2 第3金属層
- 4 1 4、4 2 4 第4金属層
- 4 2 6 第5金属層
- S L 1、S L 2 分離線

請求の範囲

[請求項1]

基板と、

該基板の一方の面の上に配置された裏面電極と

を備えており、

カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が前記裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、

該裏面電極は、

前記基板の前記一方の面の上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、

該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを有しており、

前記基板の他方の面の上に金属層を備えており、

前記他方の面の上の前記金属層の全体またはその一部の層のうち、前記一方の面の上にカルコパイライト型半導体層が形成される際に前記他方の面の側にて最表面に位置する層の材質がMoである

カルコパイライト型光電変換素子。

[請求項2]

基板と、

該基板の一方の面の上に配置された裏面電極と

を備えており、

カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が前記裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、

該裏面電極は、

前記基板の前記一方の面の上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、

該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを有しており、
前記基板がフィルム基板であり、
前記基板の他方の面の上に、第3金属層、第4金属層、および第5金属層が該基板からこの順に積層されている接続配線層をさらに備えており、
前記光電変換層が互いに区切られた複数の光電変換領域となっており、
前記接続配線層が互いに区切られた複数の接続配線領域となっており、
各接続配線領域は、前記基板の前記一方の面の側において互いに隣接する二つの光電変換領域に前記基板を挟んで対向するようにして前記他方の面の側に配置されており、
一の光電変換領域の裏面電極が、前記基板を貫通する第1貫通孔の内壁に延びた当該裏面電極の延長部を通じて該第1貫通孔の内壁に延びた一の接続配線領域に接続しており、
別の光電変換領域の透明電極層が、前記基板を貫通する第2貫通孔の内壁に延びた当該透明電極層の延長部を通じて該第2貫通孔の内壁に延びた前記一の接続配線領域に接続しており、
これにより、前記複数の光電変換領域の直列接続が前記複数の接続配線領域により確立されている
カルコパイライト型光電変換素子。

[請求項3] 前記第3電極の材質がMoより高い導電率および高いスパッタ率を示す金属であり、

前記第4電極の材質がMoである

請求項2に記載のカルコパイライト型光電変換素子。

[請求項4] カルコパイライト型光電変換素子のための裏面電極を製造する製造方法であって、

基板の一方の面の上に、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層を形成する第1金属層形成工程と、

前記第1金属層に接してMoの膜である第2金属層を形成する第2金属層形成工程と

を含み、

前記基板の他方の面の上に金属層を形成する工程

をさらに含み、

該他方の面の上の該金属層の全体またはその一部の層のうち、前記一方の面の上にてセレン（Se）を含むカルコパイライト型半導体層が形成される際に前記他方の面の側にて最表面に位置する層の材質がMoである

裏面電極の製造方法。

[請求項5]

基板の一方の面の上に配置され、モリブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、

該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層と

を備えてなり、

前記第2金属層の表面が凹凸を有し光に対し拡散反射性を示す凹凸反射面となっており、

前記第1金属層と前記第2金属層との間の界面が凹凸を有しており、

該第2金属層の前記凹凸反射面が該界面の界面が凹凸を反映したものである

カルコパイライト型光電変換素子のための裏面電極。

補正された請求の範囲
[2013年8月2日(02.08.2013)国際事務局受理]

[請求項 1] (削除)

[請求項 2] (補正後)

基板と、

該基板の一方の面の上に配置された裏面電極と

を備えており、

カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が前記裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、

該裏面電極は、

前記基板の前記一方の面の上に配置され、モリブデン(Mo)より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層と、

該第1金属層に接しており、Moの膜である第2金属層とを有しており、

前記基板がフィルム基板であり、

前記基板の他方の面の上に、第3金属層、第4金属層、および第5金属層が該基板からこの順に積層されている接続配線層

をさらに備えており、

前記第3電極の材質がMoより高い導電率および高いスパッタ率を示す金属であり、

前記第4電極の材質がMoであり、

前記光電変換層が互いに区切られた複数の光電変換領域となっており、

前記接続配線層が互いに区切られた複数の接続配線領域となっており、

各接続配線領域は、前記基板の前記一方の面の側において互いに隣接する二つの光電変換領域に前記基板を挟んで対向するようにして前

記他方の面の側に配置されており、

一の光電変換領域の裏面電極が、前記基板を貫通する第1貫通孔の内壁に延びた当該裏面電極の延長部を通じて該第1貫通孔の内壁に延びた一の接続配線領域に接続しており、ここで、前記1金属層および前記第2金属層となるべき層のうち前記裏面電極の前記延長部をなす一部と、前記第3金属層および前記第4金属層となるべき層のうち当該内壁に延びた一部とが、ともに前記第1貫通孔の内側に回り込んで前記第1貫通孔の内壁をなす内壁面またはその付近において互いに接続しており、

別の光電変換領域の透明電極層が、前記基板を貫通する第2貫通孔の内壁に延びた当該透明電極層の延長部を通じて該第2貫通孔の内壁に延びた前記一の接続配線領域に接続しており、

これにより、前記複数の光電変換領域の直列接続が前記複数の接続配線領域により確立されている

カルコパイライト型光電変換素子。

[請求項 3] (削除)

[請求項 4] (削除)

[請求項 5] (補正後)

前記第2金属層の表面が凹凸を有し光に対し拡散反射性を示す凹凸反射面となっており、

前記第1金属層と前記第2金属層との間の界面が凹凸を有しており、
該第2金属層の前記凹凸反射面が該界面の界面が凹凸を反映したものである

請求項2に記載のカルコパイライト型光電変換素子。

[請求項 6] (追加)

フィルム基板である基板を貫通する第1貫通孔を形成する第1貫通孔形成工程と、

該第1貫通孔形成工程より後に、前記基板の一方の面の上に、モリ

ブデン（Mo）より高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第1金属層を形成する第1金属層形成工程と、

前記第1金属層に接してMoの膜である第2金属層を形成する第2金属層形成工程と、

前記第1貫通孔形成工程より後に、前記基板の他方の面の上に、Moより高い導電率および高いスパッタ率を示す金属の膜である第3金属層を形成する第3金属層形成工程と、

前記第3金属層に接してMoの膜である第4金属層を形成する第4金属層形成工程と

を含み、

ここで、前記1金属層および前記第2金属層となるべき層のうち前記裏面電極の延長部をなす一部と、前記第3金属層および前記第4金属層となるべき層のうち当該内壁に延びた一部とが、ともに前記第1貫通孔の内側に回り込んで前記第1貫通孔の内壁をなす内壁面またはその付近において互いに接続しており、

カルコパイライト型半導体層と、バッファ層と、高抵抗透明電極層と、透明電極層とを含む光電変換層が、前記第1金属層および前記第2金属層を含む裏面電極の面の上にこの順にさらに形成されており、前記他方の面の上に、前記第3金属層および前記第4金属層を含んで接続配線層が形成され、該接続配線層の全体またはその一部の層のうち、前記一方の面の上にてセレン（Se）を含むカルコパイライト型半導体層が形成される際に前記他方の面の側にて最表面に位置する層が前記第4金属層であり、

各接続配線領域は、前記基板の前記一方の面の側において互いに隣接する二つの光電変換領域に前記基板を挟んで対向するようにして前記他方の面の側に配置されており、

光電変換層が互いに区切られた複数の光電変換領域のうちの一の光電変換領域の裏面電極と、前記接続配線層が互いに区切られた複数の

接続配線領域のうちの一の接続配線領域とが、前記第1貫通孔の内壁に延びた当該裏面電極の前記延長部を通じて該第1貫通孔の内壁に延びた部分に接続することにより、前記複数の光電変換領域の直列接続が前記複数の接続配線領域により確立されている

カルコパイライト型光電変換素子の製造方法。

[請求項7] (追加)

前記第1金属層形成工程が、前記第1金属層の表面に凹凸を生じさせるものであり、

前記第2金属層形成工程が、前記第2金属層の表面を、光に対し拡散反射性を示す凹凸反射面とする工程を含んでおり、該凹凸反射面が該第1金属層の表面の前記凹凸を反映するものである

請求項6に記載のカルコパイライト型光電変換素子の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

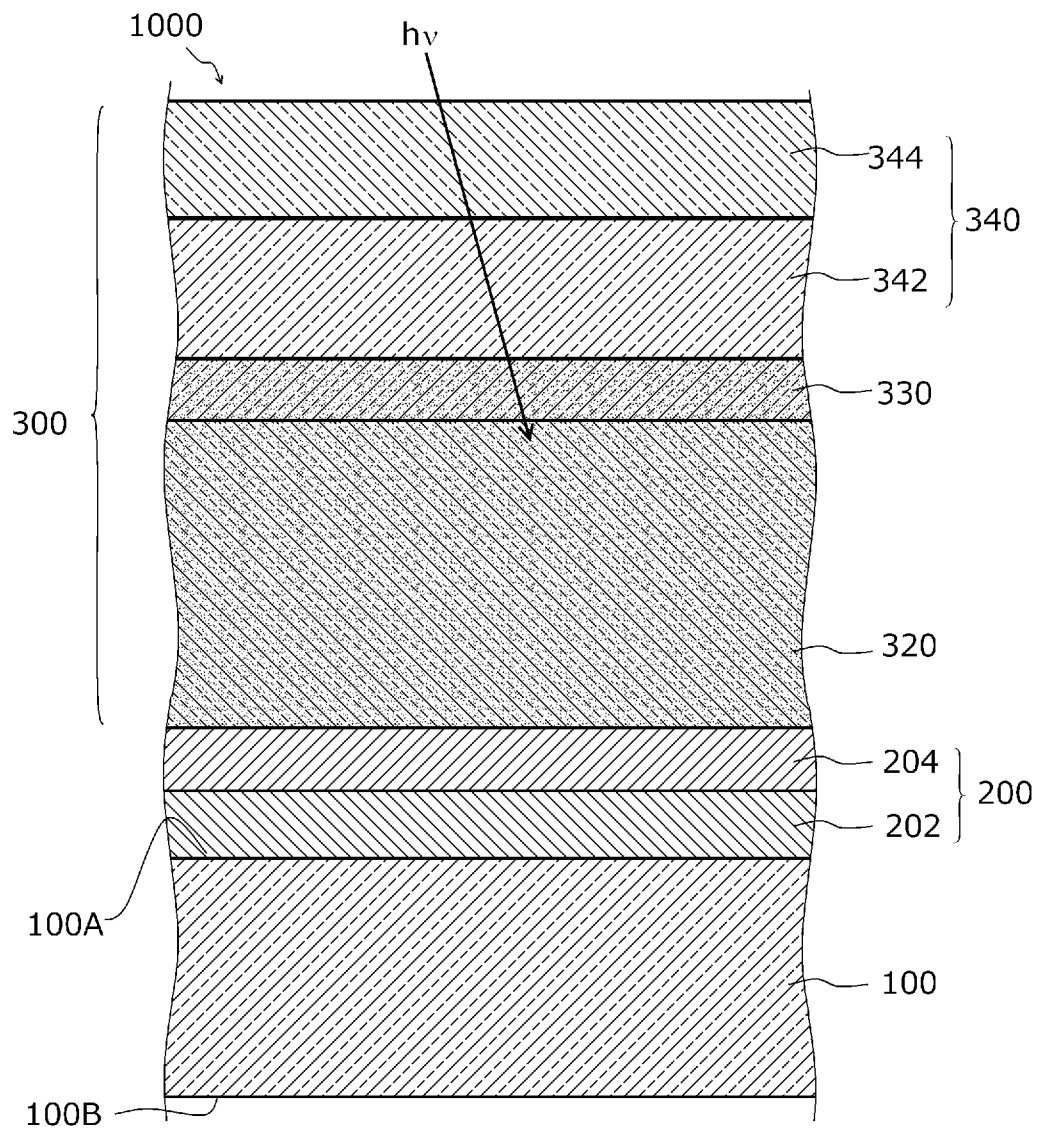
出願当初の請求項 1～5 から、請求項 1、3、4 を削除いたします。

出願当初の請求項 2 に、出願当初の請求項 3、段落 0045 および図 8 の内容を反映させる補正をいたします。

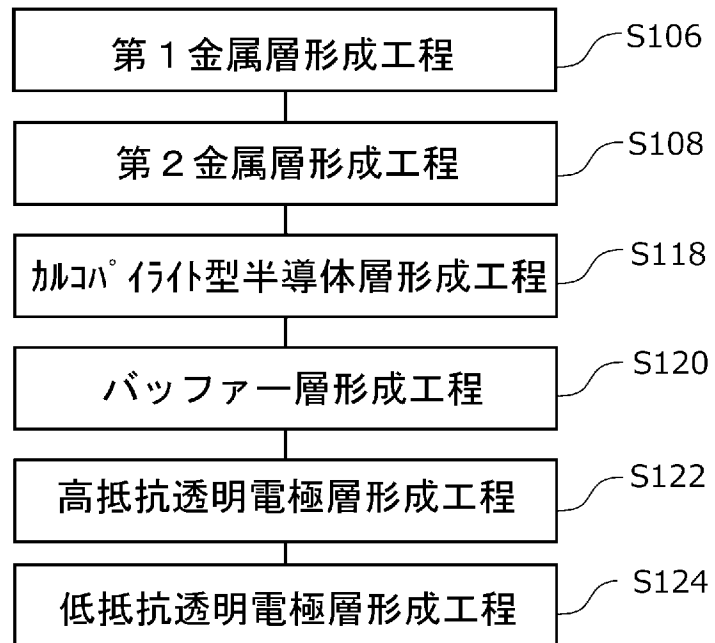
出願当初の請求項 5 を、補正後の請求項 2 に従属させるよう補正します。

請求項 6 および 7 を追加いたします。請求項 6 は、段落 0039～0052 ならびに図 8 および図 9 の内容を反映しており、請求項 7 は、0029～0033 の内容を反映しています。

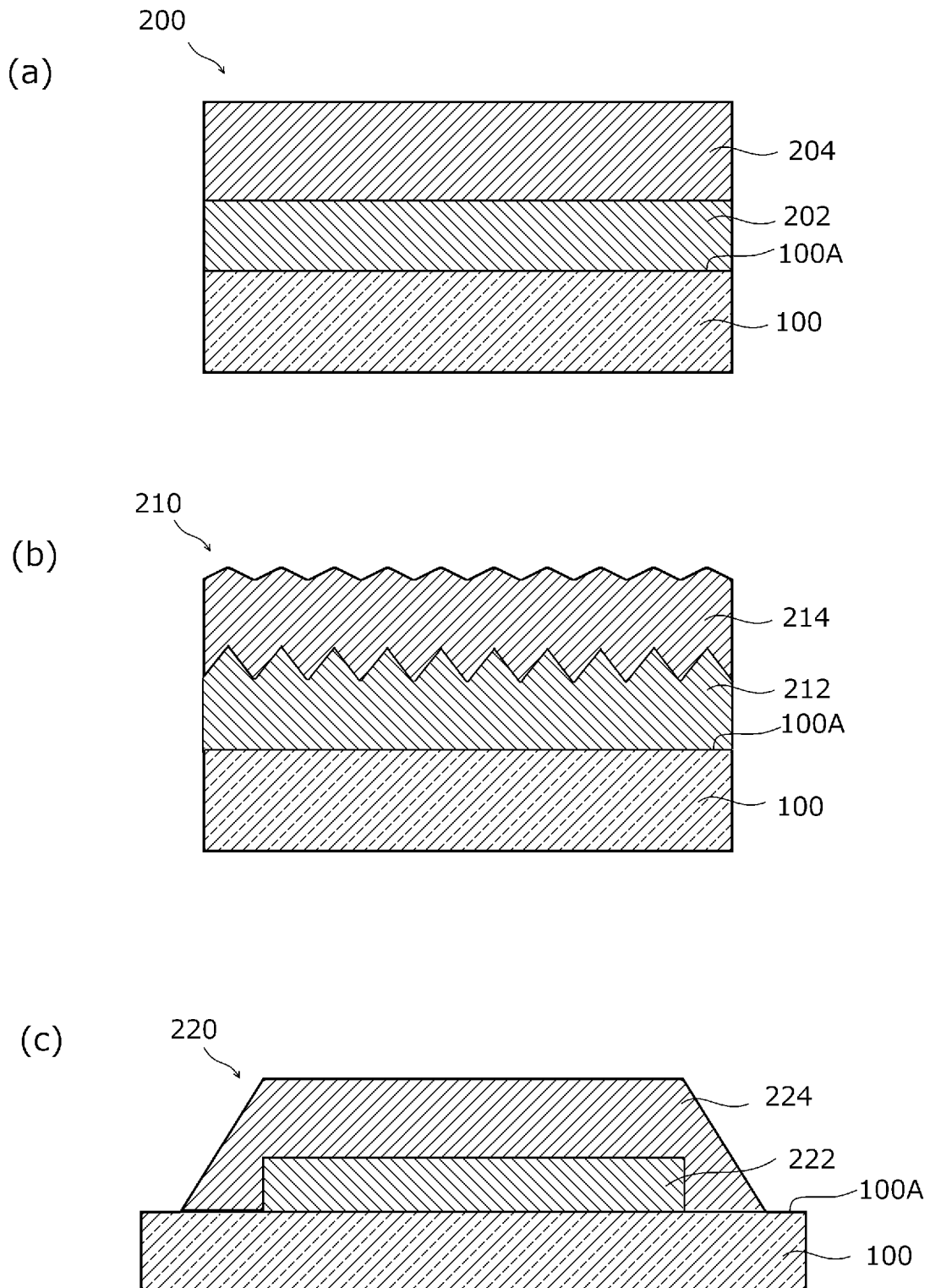
[図1]



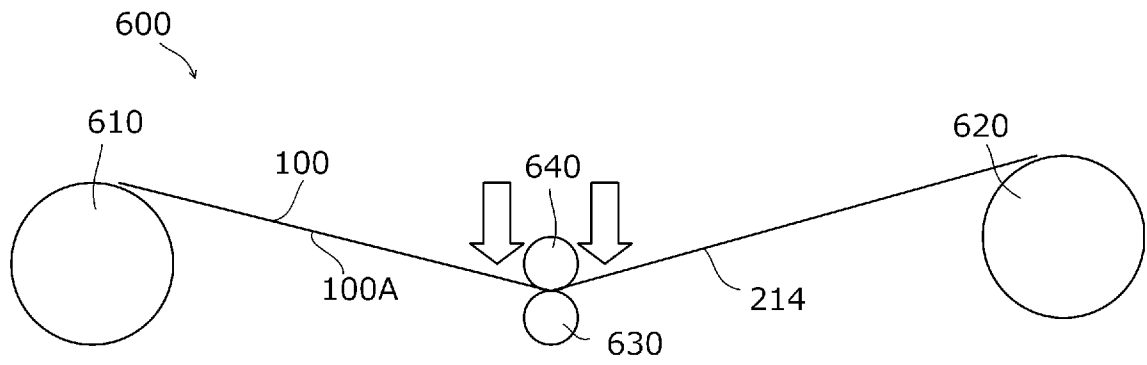
[図2]



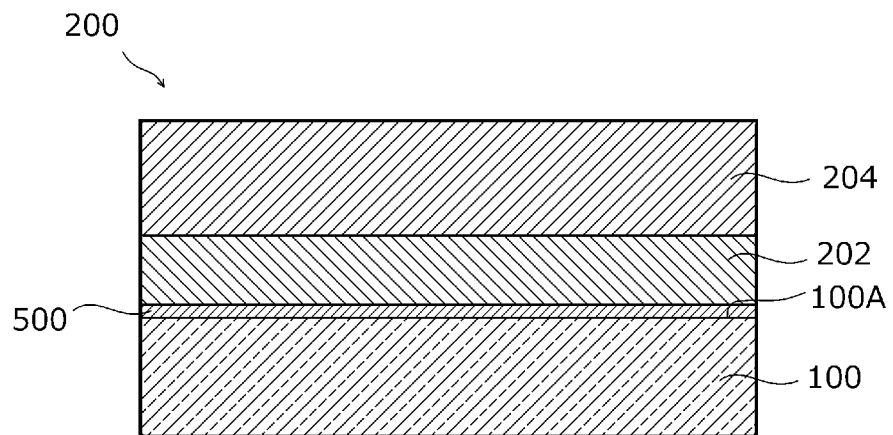
[図3]



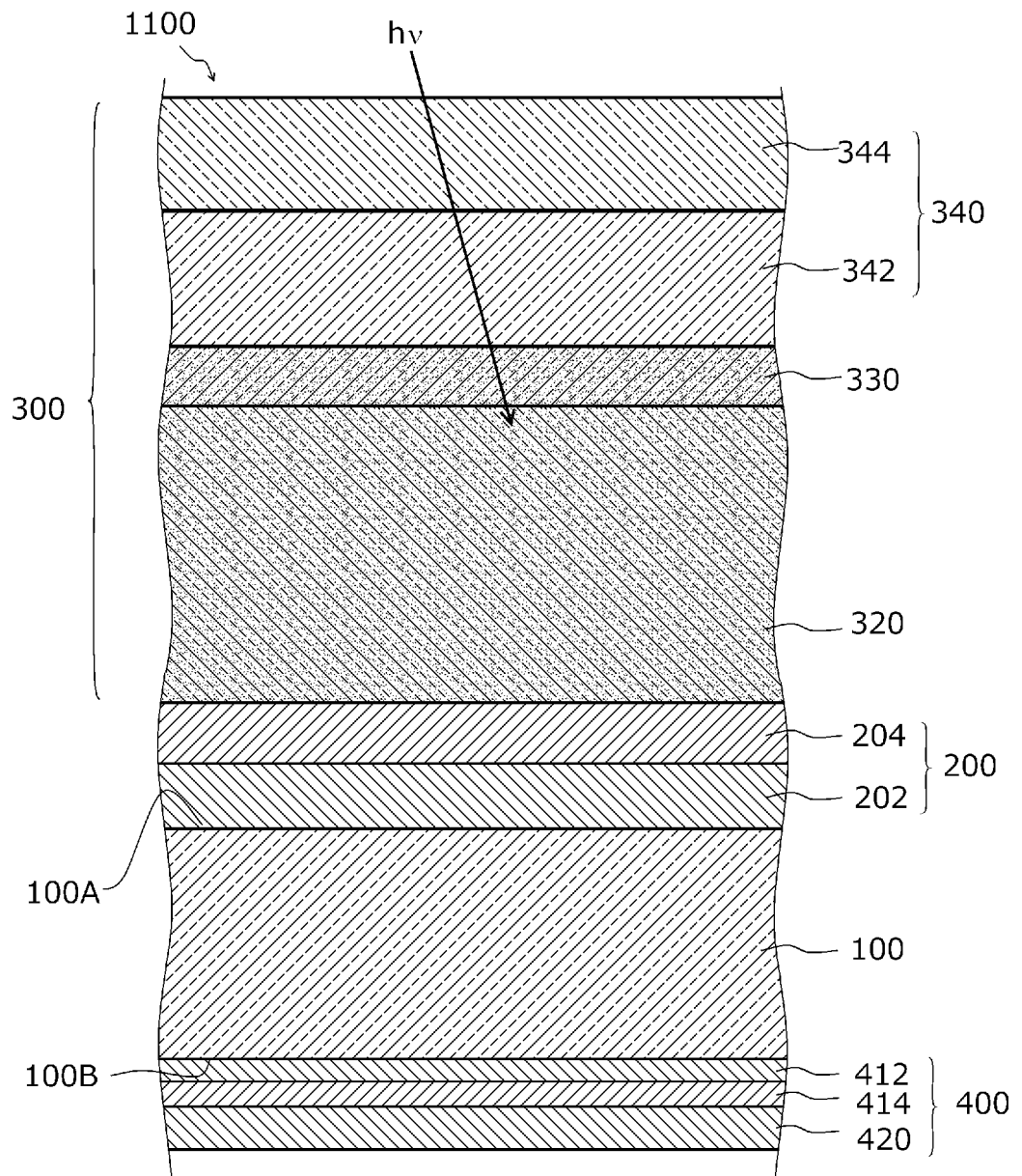
[図4]



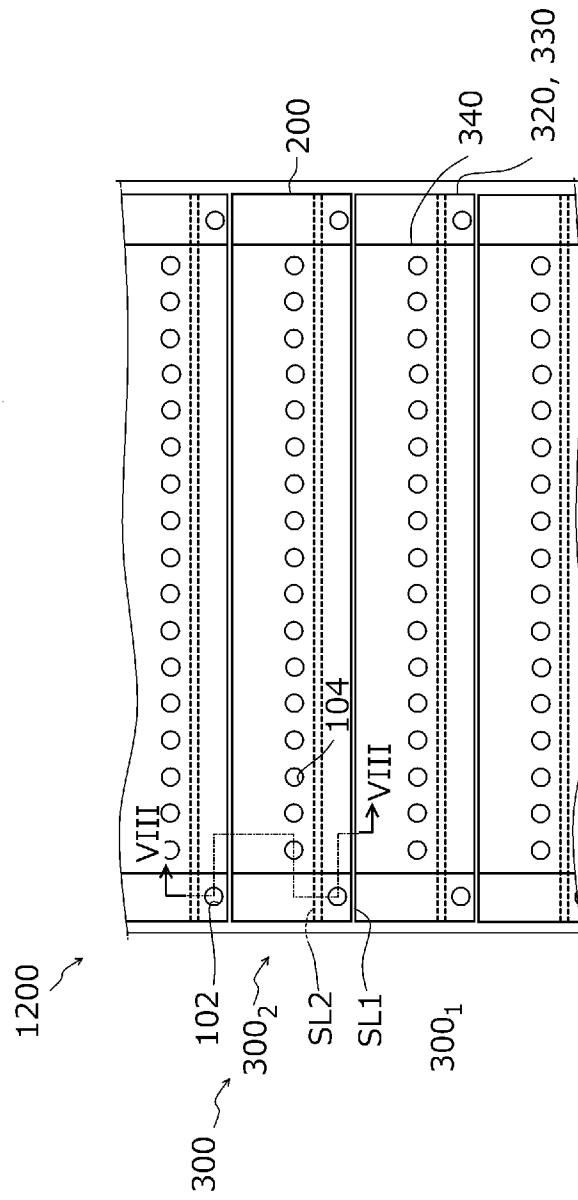
[図5]



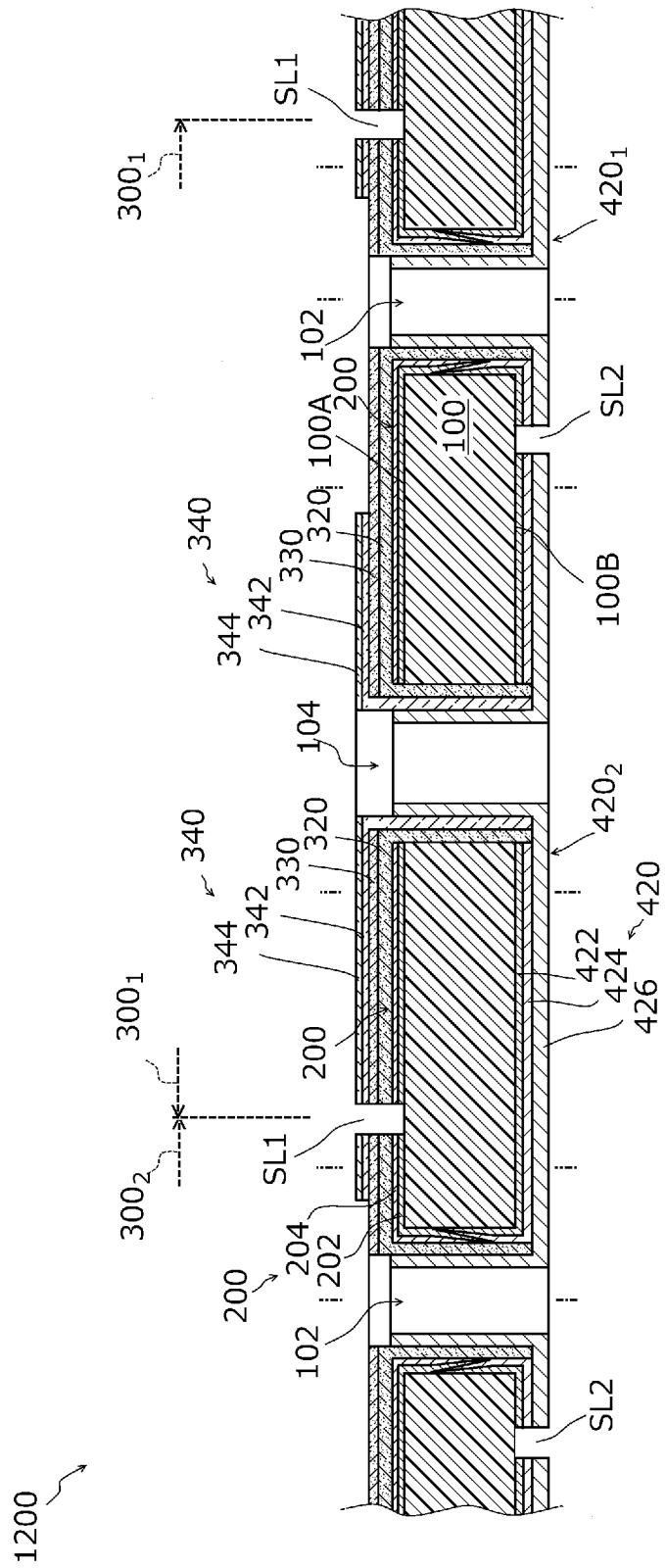
[図6]



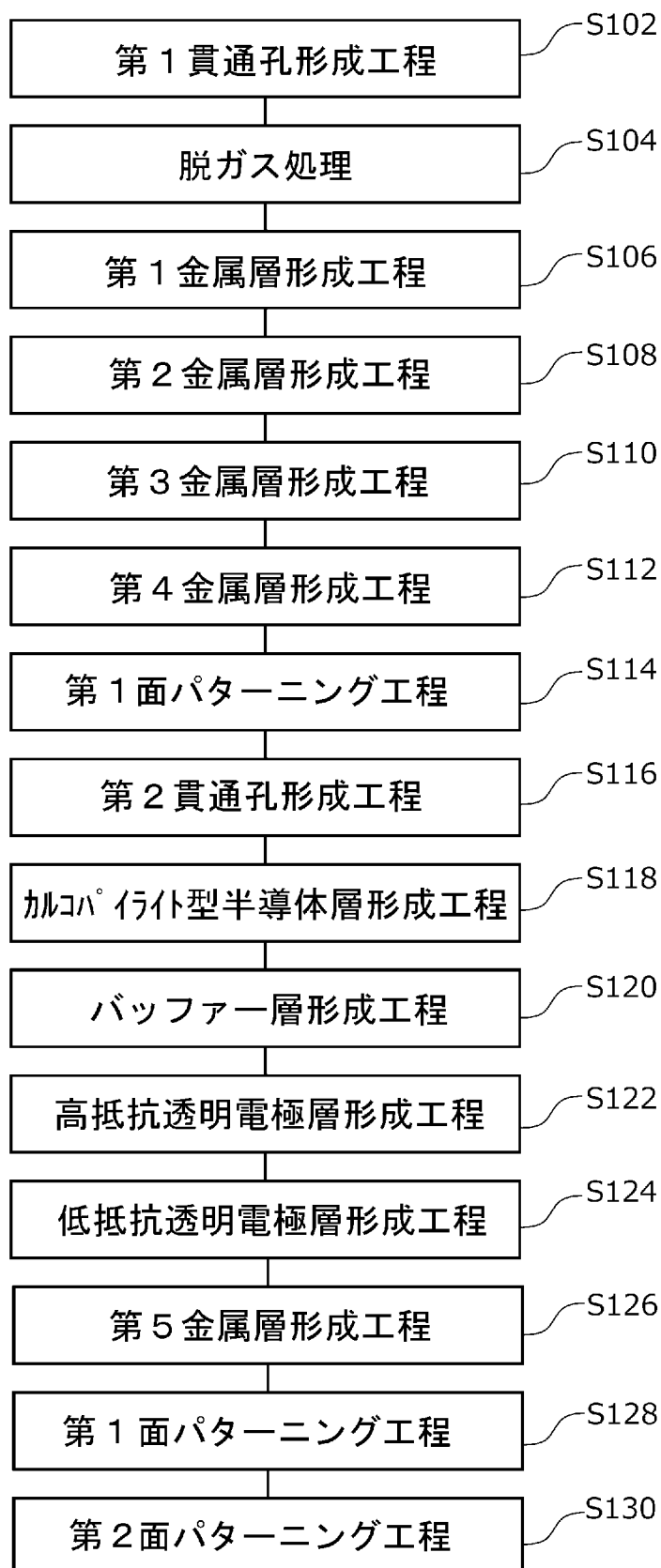
[図7]



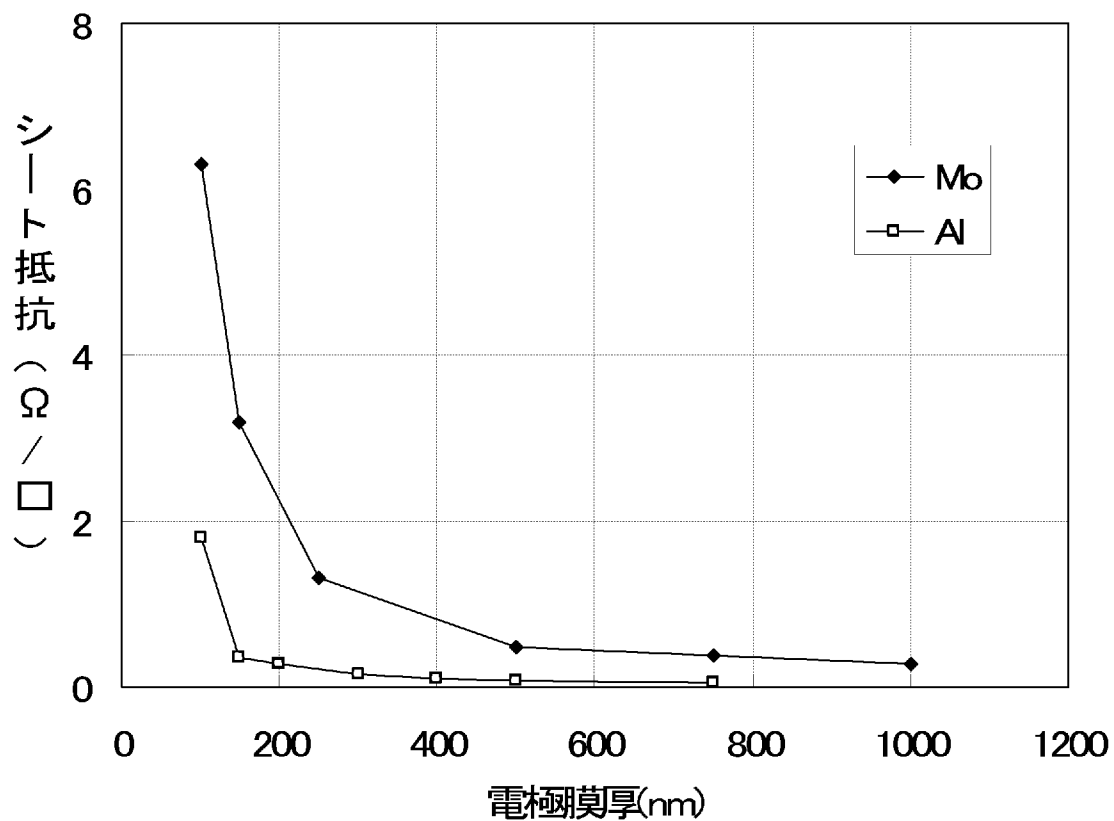
[図8]



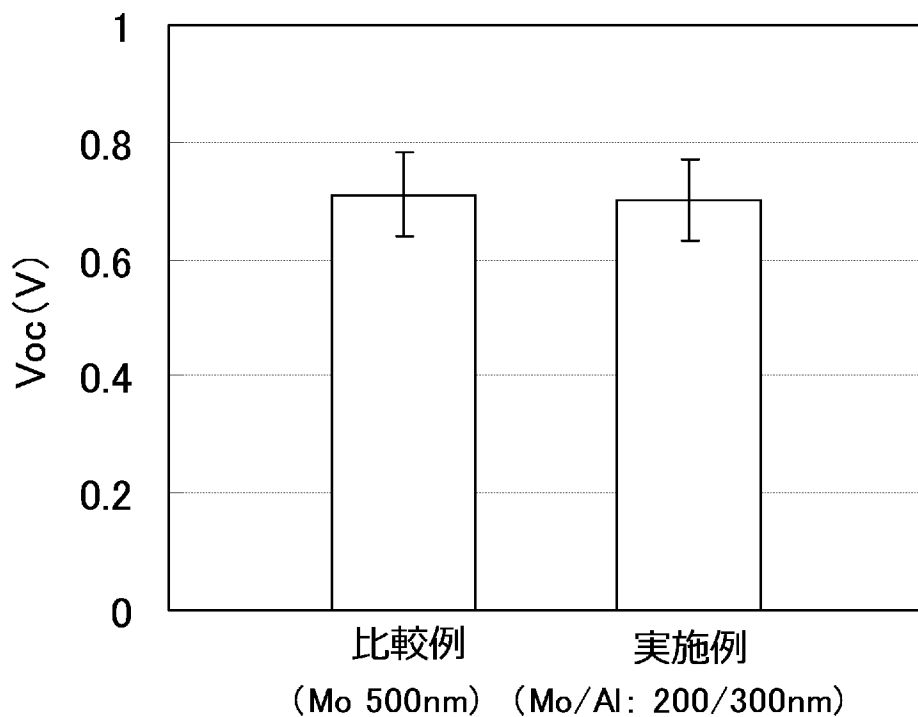
[図9]



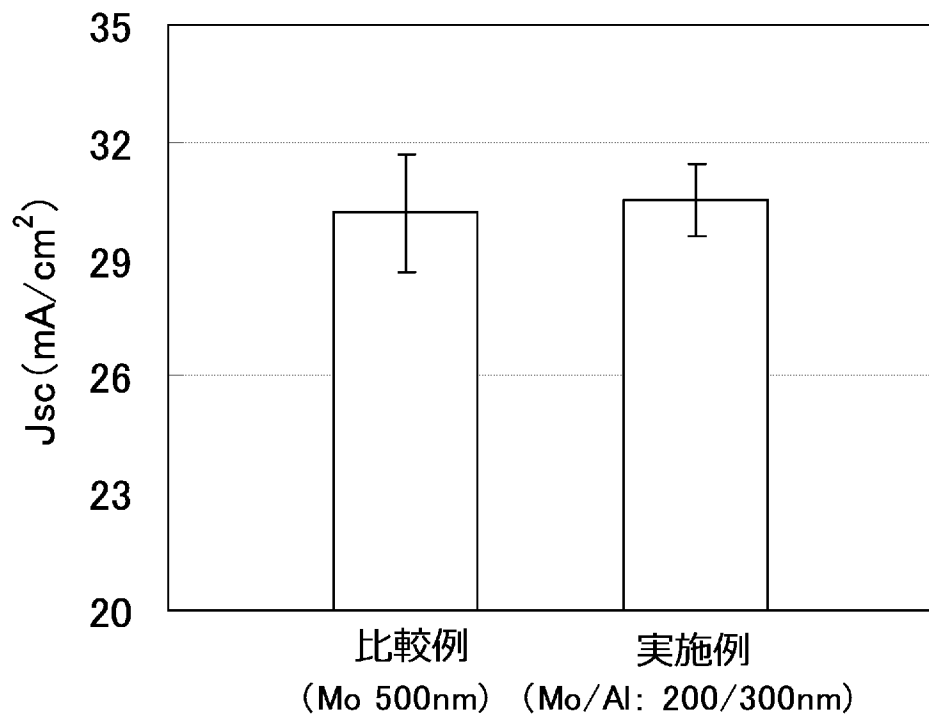
[図10]



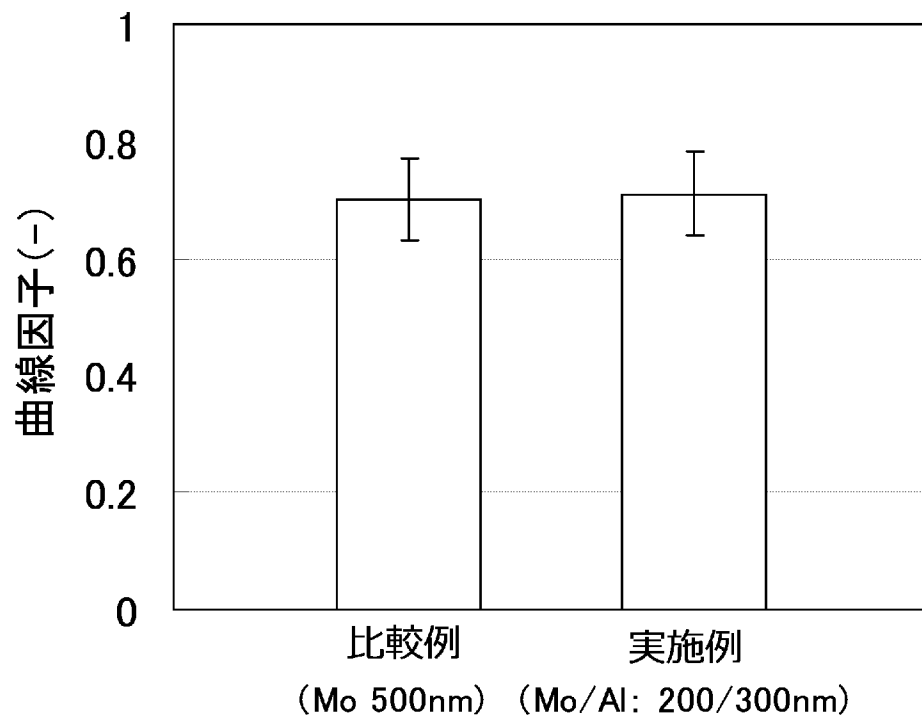
[図11]



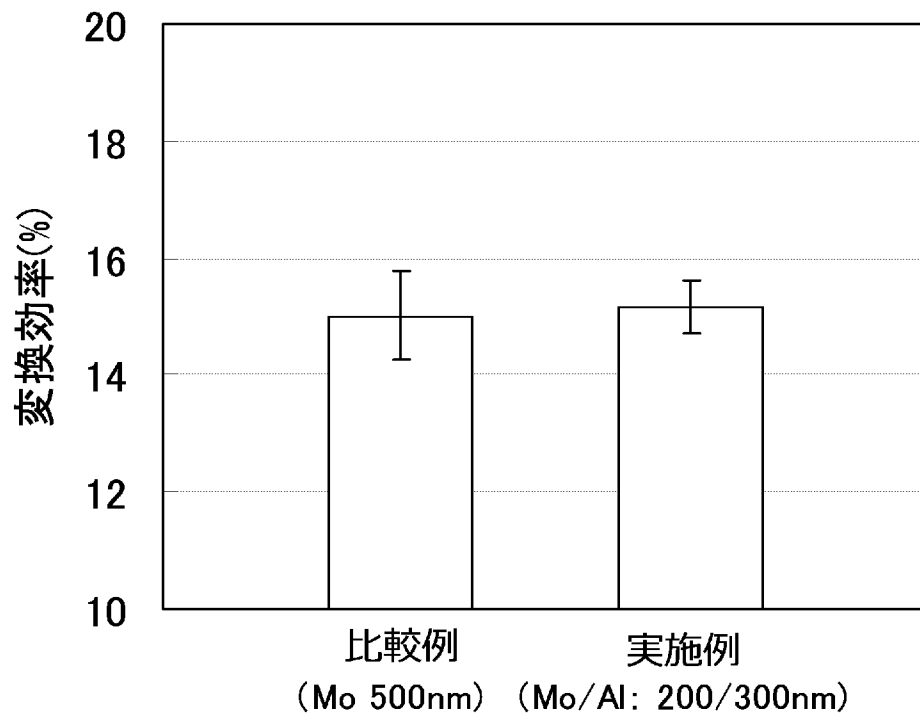
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061778

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

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.
Y	JP 7-321355 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 08 December 1995 (08.12.1995), paragraph [0009]; fig. 2 & US 5733381 A	1-5
Y	JP 2004-532501 A (Saint-Gobain Glass France), 21 October 2004 (21.10.2004), paragraph [0015] & US 2004/0144419 A1 & EP 1356528 A & WO 2002/065554 A1 & FR 2820241 A	1-5
A	JP 2011-155146 A (Fujifilm Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

 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
21 May, 2013 (21.05.13)Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-103663 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 10-135501 A (Yazaki Corp.), 22 May 1998 (22.05.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2011-46099 A (Ube Industries, Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

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		
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
Y	JP 7-321355 A (富士電機株式会社) 1995. 12. 08, 【0009】、【図2】 & US 5733381 A	1-5
Y	JP 2004-532501 A (サンゴバン グラス フランス) 2004. 10. 21, 【0015】 & US 2004/0144419 A1 & EP 1356528 A & WO 2002/065554 A1 & FR 2820241 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 21.05.2013	国際調査報告の発送日 28.05.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 森江 健蔵 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4466

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 請求項の番号
A	JP 2011-155146 A (富士フイルム株式会社) 2011. 08. 11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2004-103663 A (松下電器産業株式会社) 2004. 04. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 10-135501 A (矢崎総業株式会社) 1998. 05. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2011-46099 A (宇部興産株式会社) 2011. 03. 10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5