

(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  
2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)

(10) 国際公開番号  
**WO 2012/036074 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070548
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)
- (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 2010-207108 2010 年 9 月 15 日(15.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 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): 渡辺 俊哉 (WATANABE, Toshiya) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 坂井 智嗣 (SAKAI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番

5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 浅原裕司 (ASAHARA, Yuji) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤田 考晴, 外(FUJITA, Takaharu et al.); 〒2208137 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2-2-1 横浜ランドマークタワー 37F Kanagawa (JP).

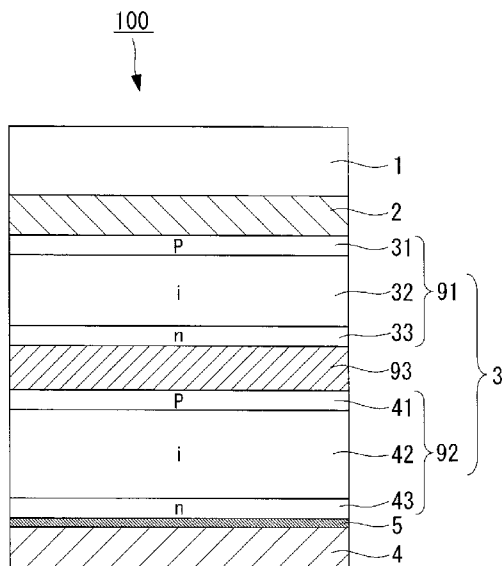
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOTOVOLTAIC DEVICES

(54) 発明の名称: 光電変換装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing photovoltaic devices having high conversion efficiency, which minimize the occurrence of surface plasmon absorption in a rear electrode layer. A method for producing a photovoltaic device (100), in which a first transparent electrode layer (2), a photovoltaic layer (3), a second transparent electrode layer (5), and a rear electrode layer (4) comprising a metal film are sequentially laminated on a substrate (1), said method forming the second transparent electrode layer (5) by means of sputtering in a film forming chamber in which the vapor partial pressure is maintained at not more than 0.6%.

(57) 要約: 裏面電極層での表面プラズモン吸収の発生を抑えた、変換効率の高い光電変換装置の製造方法を提供することを目的とする。基板(1)上に、第1透明電極層(2)と、光電変換層(3)と、第2透明電極層(5)と、金属膜からなる裏面電極層(4)と、が順に積層される光電変換装置(100)の製造方法であって、水蒸気分圧を0.6%以下に制御した製膜室内で、スパッタリング法により第2透明電極層(5)を形成する光電変換装置(100)の製造方法である。



(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, 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 (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))

## 明 細 書

発明の名称：光電変換装置の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置の製造方法に関し、特に、太陽電池の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 光を受光して電力に変換する光電変換装置として、例えば発電層（光電変換層）に薄膜シリコン系の膜を積層させた薄膜系太陽電池が知られている。薄膜系太陽電池は、一般に、基板上に、透明電極層（第1透明電極層）、シリコン系半導体層（光電変換層）、裏面電極層を順次積層して構成される。

[0003] 透明電極層は、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）、酸化スズ（ $SnO_2$ ）、酸化インジウム錫（ $ITO$ ）などの金属酸化物が主成分とされる。

裏面電極層は、 $Ag$ や $Al$ などの金属膜からなる。 $Ag$ は、 $Al$ よりも光反射特性が良好とされている。平滑なガラス基板に $Ag$ 膜を積層した場合、理想的な高反射率（ $R = \text{約}98\%$ ）を得ることができる。

[0004] 薄膜系太陽電池の分野では、電池性能を高めるために、開放電圧や短絡電流を向上させる様々な工夫がなされてきた。

例えば、異なる吸収波長を有する光電変換層を積層させたタンデム型太陽電池が提案されている。光電変換層をタンデム型とすることで、入射光を有効に吸収でき、短絡電流及び開放電圧を増加させることができる。

[0005] 例えば、上部光電変換層と下部光電変換層との間に、膜厚を最適化した透明導電膜構造（中間反射層）を設けるなど、各層界面に新たな材料層を挿入することで電池性能を向上させる方法が提案されている。

[0006] また、光電変換層の光透過側の構造（裏面構造）を改良する方法も提案されている。例えば、特許文献1には、光電変換層と裏面電極層との間に透明電極層を設けた光電変換装置が記載されている。透明電極層を介することで、半導体膜と金属膜との合金化を防止することができる。それによって、金

属膜が高い反射率を維持できるため、光電変換効率の低下を抑制することができる。例えば、特許文献2に、光電変換層と裏面電極層との間に、低屈折率の透光性緩衝層を設けた光電変換装置が記載されている。特許文献2では、裏面電極層（背面電極）はAg膜とされる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭60-41878号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特許第3342257号公報（請求項1、段落[0020]）

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1や特許文献2で提案された光電変換装置のように、層構成に着目した裏面構造の改良策では、金属膜における光吸収損失を十分に低下させることができない。

[0009] 裏面構造として、光電変換層の上部に裏面側の透明電極層と裏面電極層（金属膜）とが順次積層されている場合、金属膜の基板側表面の形状は、金属膜と接触する裏面側透明電極層の表面の形状に倣う。すなわち、裏面側透明電極層の表面に微小な凹凸が存在すると、金属膜はその微小凹凸に倣って形成される。金属膜の表面に微小凹凸が存在することによって、金属膜表面において表面プラズモン共鳴による光吸収が発生する（以後、表面プラズモン吸収と記載）。表面プラズモン吸収が発生すると、基板側から入射し光電変換層を透過して裏面電極層に到達した光が、金属膜と裏面側透明電極層との界面で吸収されるため、光電変換層への反射光が減少する。この結果、光電変換層で吸収される光量が減少し、発電電流が低下する（すなわち、変換効率が低下する）。

[0010] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、裏面電極層での表面プラズモン吸収の発生を抑えた、変換効率の高い光電変換装置の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明は、基板上に、第1透明電極層と、光電変換層と、第2透明電極層と、金属膜からなる裏面電極層と、が順に積層される光電変換装置の製造方法であって、水蒸気分圧を0.6%以下に制御した製膜室内で、第2透明電極層を形成する光電変換装置の製造方法を提供する。

[0012] 本願発明者らは、鋭意研究の結果、裏面構造の表面形状を適正化することによって発電電流を増大させることができることを見出した。

第2透明電極層を、製膜する際、第2透明電極層の酸素欠損を補って透明性を確保するために、製膜室内に酸素を導入する。しかしながら、酸素を導入することで、第2透明電極層の抵抗が大きくなり、表面平滑性も損なわれるという問題が生じる。

上記発明によれば、製膜室内の水蒸気分圧を0.6%以下に制御することで、第2透明電極層のシリーズ抵抗の増大を防止できるとともに、表面の平滑性を向上させることができる。第2透明電極層の抵抗の増大を防止すると、光電変換装置としたときに形状因子の低減を防止できる。また、第2透明電極層の表面の平滑性を向上させると、金属膜表面における表面プラズモン共鳴による光吸収が低減されるため、光電変換装置としたときに短絡電流を増加させることができる。従って、そのような光電変換装置では、変換効率が向上する。

[0013] 上記発明の一態様において、前記製膜室内の水蒸気分圧を低下させた後、前記製膜室内の水蒸気分圧が0.6%以下となるよう前記製膜室内に水蒸気を導入することが好ましい。

[0014] 真空装置では、一般的に、製膜室内の水分は極力少ない方が好ましいとされている。これに反して、本願発明者らは、製膜室内の水蒸気分圧を許容範囲内に制御する方法の一つとして、製膜室内に水蒸気を導入することを提案する。

製膜室内を真空引きした状態で製膜を実施すると、製膜過程において、製

膜室内の水蒸気分圧が変化してしまう。上記一態様によれば、製膜室内の水蒸気分圧を一旦許容範囲以下とした後に、所望の分圧となるように水蒸気を導入するため、製膜条件を安定化させることができる。それによって、第2透明電極層の品質を安定化させることができる。

[0015] 上記発明の一態様において、前記裏面電極層を、40℃以上110℃以下で製膜した後、160℃以上220℃以下でアニール処理する工程を備えることが好ましい。

[0016] 上記発明の一態様によれば、金属膜の製膜温度を40℃以上110℃以下、好ましくは60℃以上100℃以下とすることで、第2透明電極層と裏面電極層との界面の平滑性の悪化を抑制することができる。更に、そのようにして積層した裏面電極層を160℃以上220℃以下、好ましくは180℃以上210℃以下でアニール処理すると、シリーズ抵抗値のバラつきを低減させ、第2透明電極層と裏面電極層との間の電氣的接合性を向上させることができる。

[0017] また、本発明は、基板上に、第1透明電極層と、光電変換層と、第2透明電極層と、金属膜からなる裏面電極層と、が順に積層される光電変換装置の製造方法であって、前記裏面電極層を、40℃以上110℃以下で製膜した後、160℃以上220℃以下でアニール処理する光電変換装置の製造方法を提供する。

[0018] 上記発明によれば、金属膜の製膜温度は、40℃以上110℃以下、好ましくは60℃以上100℃以下とされ、アニール処理の温度は、160℃以上220℃以下、好ましくは180℃以上210℃以下とされる。そうすることによって、第2透明電極層と裏面電極層との界面の平滑性の悪化を防止するとともに、シリーズ抵抗値のバラつきを小さくすることができるため、光電変換装置の変換効率を安定的に向上させることができる。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、水蒸気分圧を制御しながら第2透明電極層を形成させることで、透明性、表面平滑性、低抵抗性を兼ね備えた層とすることができる。

。また、裏面電極層を低温で製膜した後に、適切な条件でアニール処理することで、第2透明電極層と裏面電極層との界面の平滑性の悪化を防止し、且つ、シリーズ抵抗のバラつきを小さくすることができる。従って、表面プラズモン吸収の発生し難い、高効率の光電変換装置を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の光電変換装置の製造方法により製造される光電変換装置の構成を表す概略図である。

[図2]本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

[図3]本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

[図4]本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

[図5]本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

[図6]本発明の光電変換装置の製造方法を用いて太陽電池パネルを製造する一実施形態を説明する概略図である。

[図7]実施例1及び参考例1の表面積増加率を示す図である。

[図8]水蒸気分圧と短絡電流との関係を示す図である。

[図9]水蒸気分圧と開放電圧との関係を示す図である。

[図10]水蒸気分圧と形状因子との関係を示す図である。

[図11]水蒸気分圧と変換効率との関係を示す図である。

[図12]水蒸気分圧とシリーズ抵抗との関係を示す図である。

[図13]図8の縦軸を拡大した図である。

[図14]図10の縦軸を拡大した図である。

[図15]図11の縦軸を拡大した図である。

[図16]図12の縦軸を拡大した図である。

[図17]実施例3の反射率を示す図である。

[図18]アニール温度と短絡電流との関係を示す図である。

[図19]アニール温度と開放電圧との関係を示す図である。

[図20]アニール温度と形状因子との関係を示す図である。

[図21]アニール温度と変換効率との関係を示す図である。

[図22]アニール温度とシリーズ抵抗との関係を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 図1は、本発明の光電変換装置の製造方法により製造される光電変換装置の構成を示す概略図である。光電変換装置100は、タンデム型シリコン系太陽電池であり、基板1、第1透明電極層2、太陽電池光電変換層3としての第1セル層91（非晶質シリコン系）及び第2セル層92（結晶質シリコン系）、中間コンタクト層93、第2透明電極層5、及び裏面電極層4を備える。なお、ここで、シリコン系とはシリコン（Si）やシリコンカーバイド（SiC）やシリコンゲルマニウム（SiGe）を含む総称である。また、結晶質シリコン系とは、非晶質シリコン系以外のシリコン系を意味するものであり、微結晶シリコンや多結晶シリコンも含まれる。

#### [0022] <第1実施形態>

第1実施形態に係る光電変換装置の製造方法を、太陽電池パネルを製造する工程を例に挙げて説明する。図2から図6は、本実施形態の太陽電池パネルの製造方法を示す概略図である。

#### [0023] (1) 図2(a)

基板1として、面積が $1\text{ m}^2$ を越える大型のソーダフロートガラス基板（例えば $1.4\text{ m} \times 1.1\text{ m} \times$ 板厚： $3.0\text{ mm}$ から $6.0\text{ mm}$ ）を使用する。基板端面は熱応力や衝撃などによる破損防止にコーナー面取りやR面取り加工されていることが望ましい。

#### [0024] (2) 図2(b)

第1透明電極層2として、酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）を主成分とする膜厚約 $500\text{ nm}$ 以上 $800\text{ nm}$ 以下の透明導電膜を、熱CVD装置にて約 $500^\circ\text{C}$ で製膜する。この際、透明電極膜の表面には、適当な凹凸のあるテクスチャーが

形成される。第1透明電極層2として、透明電極膜に加えて、基板1と透明電極膜との間にアルカリバリア膜（図示されず）を形成しても良い。アルカリバリア膜は、酸化シリコン膜（ $\text{SiO}_2$ ）を50nmから150nm、熱CVD装置にて約500℃で製膜処理する。

[0025] (3) 図2(c)

その後、基板1をX-Yテーブルに設置して、YAGレーザーの第1高調波（1064nm）を、図の矢印に示すように、透明電極膜の膜面側から照射する。加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、透明電極膜を発電セル7の直列接続方向に対して垂直な方向へ、基板1とレーザー光を相対移動して、溝10を形成するように幅約6mmから15mmの所定幅の短冊状にレーザーエッチングする。

[0026] (4) 図2(d)

第1セル層91として、非晶質シリコン薄膜からなるp層、i層及びn層を、プラズマCVD装置により製膜する。 $\text{SiH}_4$ ガス及び $\text{H}_2$ ガスを主原料にして、減圧雰囲気：30Pa以上1000Pa以下、基板温度：約200℃にて、第1透明電極層2上に太陽光の入射する側から非晶質シリコンp層31、非晶質シリコンi層32、非晶質シリコンn層33の順で製膜する。非晶質シリコンp層31は非晶質のBドーパシリコンを主とし、膜厚10nm以上30nm以下である。非晶質シリコンi層32は、膜厚200nm以上350nm以下である。非晶質シリコンn層33は、非晶質シリコンに微結晶シリコンを含有するPドーパシリコンを主とし、膜厚30nm以上50nm以下である。非晶質シリコンp層31と非晶質シリコンi層32の間には、界面特性の向上のためにバッファ層を設けても良い。

[0027] 次に、第1セル層91の上に、プラズマCVD装置により、減圧雰囲気：3000Pa以下、基板温度：約200℃、プラズマ発生周波数：40MHz以上100MHz以下にて、第2セル層92としての結晶質シリコンp層41、結晶質シリコンi層42、及び、結晶質シリコンn層43を順次製膜する。結晶質シリコンp層41はBドーパした微結晶シリコンを主とし、膜

厚 10 nm 以上 50 nm 以下である。結晶質シリコン i 層 42 は微結晶シリコンを主とし、膜厚は 1.2  $\mu$ m 以上 3.0  $\mu$ m 以下である。結晶質シリコン n 層 43 は P ドープした微結晶シリコンを主とし、膜厚 20 nm 以上 50 nm 以下である。なお、結晶質シリコン n 層は、非晶質シリコン n 層に置換しても良い。

[0028] 微結晶シリコンを主とする i 層膜をプラズマ CVD 法で形成するにあたり、プラズマ放電電極と基板 1 の表面との距離 d は、3 mm 以上 10 mm 以下にすることが好ましい。3 mm より小さい場合、大型基板に対応する製膜室内の各構成機器精度から距離 d を一定に保つことが難しくなるとともに、近過ぎて放電が不安定になる恐れがある。10 mm より大きい場合、十分な製膜速度 (1 nm/s 以上) を得難くなるとともに、プラズマの均一性が低下しイオン衝撃により膜質が低下する。

[0029] 第 1 セル層 91 と第 2 セル層 92 の間に、接触性を改善するとともに電流整合性を取るために半反射膜となる中間コンタクト層 93 を設ける。中間コンタクト層 93 として、膜厚：20 nm 以上 100 nm 以下の Ga または Al がドープされた ZnO 膜を、ターゲット：Ga ドープ ZnO 焼結体または Al ドープ ZnO 焼結体を用いてスパッタリング装置により製膜する。また、中間コンタクト層 93 を設けない場合もある。

[0030] (5) 図 2 (e)

基板 1 を X-Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を、図の矢印に示すように、光電変換層 3 の膜面側から照射する。パルス発振：10 kHz から 20 kHz として、加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、第 1 透明電極層 2 のレーザーエッチングラインの約 100  $\mu$ m から 150  $\mu$ m の横側を、溝 11 を形成するようにレーザーエッチングする。またこのレーザーは基板 1 側から照射しても良く、この場合は光電変換層 3 で吸収されたエネルギーで発生する高い蒸気圧を利用して光電変換層 3 をエッチングできるので、更に安定したレーザーエッチング加工を行うことが可能となる。レーザーエッチング

ラインの位置は前工程でのエッチングラインと交差しないように位置決め公差を考慮して選定する。

[0031] (6) 図3 (a)

第2セル層92の結晶質シリコンn層43上に、第2透明電極層5及び裏面電極層4を順に形成する。なお、図3は、主として溝の形成方法を説明するための図であるため、裏面電極層4と同時に溝が形成される第2透明電極層5の記載は省略する。

第2透明電極層5として、GZO膜をスパッタリング装置により製膜する。製膜条件は、ターゲット：GaドープZnO焼結体、減圧雰囲気：0.67Pa、放電ガス：アルゴン、膜厚：50nm以上150nm以下、製膜温度：20℃以上90℃以下、好ましくは20℃以上60℃以下とされる。

[0032] 第2透明電極層5の製膜は製膜室内で行われる。製膜中、製膜室内の水蒸気分圧を0.6%以下に制御する。制御方法としては、例えば、製膜開始前に、製膜室内を真空引きして水蒸気分圧を0.6%以下とした後、水蒸気分圧が0.6%を超えないように分圧計を用いて製膜室内の水蒸気分圧を監視する。例えば、製膜開始前に、製膜室内を真空引きして水蒸気分圧を所定値以下とし、その後、所望の水蒸気分圧（0.6%以下の任意の値）となるように放電ガスとして水蒸気を製膜室内に導入する。

なお、水蒸気分圧の制御方法は、上記の方法に限定されるものではなく、製膜中の製膜室内の水蒸気分圧を0.6%以下に維持できる方法であれば良い。

[0033] 裏面電極層4として、スパッタリング装置により、放電ガス：アルゴン、製膜温度：約150℃にてAg膜を製膜する。あるいは、裏面電極層4として、Ag膜：200nmから500nm、これを保護するものとして防食効果の高いTi膜：10nmから20nmを順に積層して、Ag膜／Ti膜の積層膜を形成しても良い。この場合は、基板側にAg膜が設置される層構成とする。

[0034] (7) 図3 (b)

基板 1 を X-Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を、図の矢印に示すように、基板 1 側から照射する。レーザー光が光電変換層 3 で吸収され、このとき発生する高いガス蒸気圧を利用して裏面電極層 4 が爆裂して除去される。パルス発振：1 kHz 以上 50 kHz 以下として加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、第 1 透明電極層 2 のレーザーエッチングラインの 250  $\mu\text{m}$  から 400  $\mu\text{m}$  の横側を、溝 12 を形成するようにレーザーエッチングする。

[0035] (8) 図 3 (c) と図 4 (a)

発電領域を区分して、基板端周辺の膜端部をレーザーエッチングし、直列接続部分で短絡することを防止する。基板 1 を X-Y テーブルに設置して、レーザーダイオード励起 YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を、基板 1 側から照射する。レーザー光が第 1 透明電極層 2 と光電変換層 3 で吸収され、このとき発生する高いガス蒸気圧を利用して裏面電極層 4 が爆裂して、裏面電極層 4 / 光電変換層 3 / 第 1 透明電極層 2 が除去される。パルス発振：1 kHz 以上 50 kHz 以下として加工速度に適切となるようにレーザーパワーを調整して、基板 1 の端部から 5 mm から 20 mm の位置を、図 3 (c) に示すように、X 方向絶縁溝 15 を形成するようにレーザーエッチングする。なお、図 3 (c) では、光電変換層 3 が直列に接続された方向に切断した X 方向断面図となっているため、本来であれば絶縁溝 15 位置には裏面電極層 4 / 光電変換層 3 / 第 1 透明電極層 2 の膜研磨除去をした周囲膜除去領域 14 に相当する領域がある状態 (図 4 (a) 参照) が表れるべきであるが、基板 1 の端部への加工の説明の便宜上、この位置に Y 方向断面を表して形成された絶縁溝を X 方向絶縁溝 15 として説明する。このとき、Y 方向絶縁溝は後工程で基板 1 周囲膜除去領域の膜面研磨除去処理を行うので、設ける必要がない。

[0036] 絶縁溝 15 は基板 1 の端より 5 mm から 15 mm の位置にてエッチングを終了させることにより、太陽電池パネル端部からの太陽電池モジュール 6 内部への外部からの水分浸入の抑制に、有効な効果を呈するので好ましい。

[0037] 尚、以上までの工程におけるレーザー光はＹＡＧレーザーとしているが、ＹＶＯ４レーザーやファイバーレーザーなどが同様に使用できるものがある。

[0038] (9) 図４（a：太陽電池膜面側から見た図、b：受光面の基板側から見た図）

後工程のＥＶＡ等を介したバックシート２４との健全な接着・シール面を確保するために、基板１周辺（周囲膜除去領域１４）の積層膜は、段差があると同時に剥離し易いため、この膜を除去して周囲膜除去領域１４を形成する。基板１の端から５ｍｍから２０ｍｍで基板１の全周囲にわたり膜を除去するにあたり、Ｘ方向は前述の図３（c）工程で設けた絶縁溝１５よりも基板端側において、Ｙ方向は基板端側部付近の溝１０よりも基板端側において、裏面電極層４／光電変換層３／第１透明電極層２を、砥石研磨やブラスト研磨などを用いて除去を行う。

研磨屑や砥粒は基板１を洗浄処理して除去する。

[0039] (10) 図４（a）（b）

直列に並んだ一方端の発電セル７の裏面電極層４と、他方端部の発電セル７に接続した集電用セルの裏面電極層４ととから銅箔を用いて集電して太陽電池パネル裏側の端子箱２３の部分から電力が取出せるように処理する。集電用銅箔は各部との短絡を防止するために銅箔幅より広い絶縁シートを配置する。

集電用銅箔などが所定位置に配置された後に、太陽電池モジュール６の全体を覆い、基板１からはみ出さないようにＥＶＡ（エチレン酢酸ビニル共重合体）等による接着充填材シートを配置する。

接着充填材シートの上に、防水効果の高いバックシート２４を設置する。バックシート２４は本実施形態では防水防湿効果が高いようにＰＥＴシート／ＡＩ箔／ＰＥＴシートの３層構造よりなる。

バックシート２４の端子箱２３の取付け部分には、開口貫通窓を設けて集電用銅箔を取出す。この開口貫通窓部分では、バックシート２４と裏面電極

層 4 の間に絶縁材を複数層で設置して外部からの水分などの侵入を抑制する。

バックシート 24 までを所定位置に配置したものを、ラミネータ装置により減圧雰囲気内で内部の脱気を行い約 150℃から約 160℃でプレスしながら、接着充填材シート（EVA）を架橋させて密着させ、密封処理をする。

なお、接着充填材シートは EVA に限定されるものではなく、PVB（ポリビニルブチラル）など類似の機能を保有する接着充填材を利用することが可能である。この場合は、圧着する手順、温度や時間など条件を適正化して処理を行う。

[0040] (11) 図 5 (a)

太陽電池モジュール 6 の裏側に端子箱 23 を接着剤で取付ける。

(12) 図 5 (b)

銅箔と端子箱 23 の出力ケーブルとをハンダ等で接続し、端子箱 23 の内部を封止剤（ポッティング剤）で充填して密閉する。これで太陽電池パネル 50 が完成する。

(13) 図 5 (c)

図 5 (b) までの工程で形成された太陽電池パネル 50 について発電検査ならびに、所定の性能試験を行う。発電検査は、AM1.5、全天日射基準太陽光（1000W/m<sup>2</sup>）のソーラシミュレータを用いて行う。なお、発電検査は、太陽電池パネル 50 が完全に完成した後に行ってもよいし、アルミフレーム枠の取り付け前に行ってもよい。

(14) 図 5 (d)

発電検査（図 5 (c)）に前後して、外観検査をはじめ所定の性能検査を行う。

[0041] (15) 図 6

太陽電池モジュール 6 に強度を付加するとともに取付け座となるアルミフレーム枠を、太陽電池モジュール 6 の周囲に取り付ける。太陽電池モジュール 6 とアルミフレーム枠 103L、103S との間にはゴム製のガスケット

等を介して、弾力性を保持しながら確実に保持することが好ましい。

これで、太陽電池パネル50が完成する。

[0042] (平滑性、透明性及びシート抵抗)

実施例1

ガラス基板上にDCスパッタリング装置を用いて0.5重量%GaドーピングZnO膜(GZO膜)を製膜した。製膜前に、製膜室内を2.5時間真空引きしたのち、水蒸気タンクからバリアブルリークバルブの開度を調節することにより、製膜室内の水蒸気分圧を0.3%とした。その後、ターゲット：GaドーピングZnO焼結体、放電ガス：アルゴン及び水蒸気(0.2体積%)、膜厚：100nm、製膜温度：60℃で製膜した。

[0043] 参考例1

放電ガスとして、水蒸気に替えて酸素(0.5体積%)を導入し、膜厚：50nm、70nm、100nmのGZO膜をガラス基板上に製膜した。上記以外の条件は、実施例1と同様とした。

[0044] 実施例1及び参考例1について、表面形状を、AFM(Digital Instruments社製、NanoScope D-3100)を使用し、視野角： $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 、解像度：512ピクセル、Zレンジ：100nm/divまたは500nm/div、タッピングモードにて、同一試料の任意の2視野を観察した。得られたAFM画像から表面積増加率の平均値を求めた。

[0045] 図7に、実施例1及び参考例1の表面積増加率を示す。同図において、縦軸は表面積増加分 $\Delta S$ 、横軸はGZO膜厚である。図7によれば、実施例1は参考例1よりも表面積が増加しなかった。上記結果から、放電ガスとして酸素を添加せずに、水蒸気を添加することにより、GZO膜の表面平滑性が改善されることが確認された。

[0046] また、実施例1及び参考例1について、透過率及び反射率を、分光光度計を用いて測定した。400nmから1300nmの波長領域において、実施例1の光透過率と光反射率の和は、参考例1と同等の値を示した。

[0047] また、実施例 1 及び参考例 1 について、G Z O 膜のシート抵抗を 4 端子抵抗測定器にて測定した。実施例 1 の G Z O 膜のシート抵抗は、参考例 1 よりも下がる傾向を示した。

[0048] (太陽電池性能)

#### 実施例 2

ガラス基板 1 (140cm×110cm×板厚4mm) を用い、上記実施形態に従ってタンデム型太陽電池セルを作製した。

透明電極層 2 : 酸化錫膜、平均膜厚 700nm

非晶質シリコン p 層 : 平均膜厚 20nm

非晶質シリコン i 層 : 平均膜厚 300nm

非晶質シリコン n 層 : 平均膜厚 40nm

中間コンタクト層 93 : G Z O 膜 / 平均膜厚 50nm

結晶質シリコン p 層 : 平均膜厚 30nm

結晶質シリコン i 層 : 平均膜厚 2000nm

結晶質シリコン n 層 : 平均膜厚 30nm

第 2 透明電極層 5 : G Z O 膜 / 平均膜厚 100nm

裏面電極層 4 : A g 膜 / 平均膜厚 300nm

[0049] 第 2 透明電極層 5 は、D C スパッタリング装置を用い、ターゲット : G a ドープ Z n O 焼結体、減圧雰囲気 : 0.67Pa、放電ガス : アルゴン及び水蒸気、製膜温度 : 60℃、で製膜した。製膜中の製膜室内の水蒸気分圧は 0.1% から 0.9% となるよう、製膜室内の水蒸気分圧を測定して、適宜、適当量の水蒸気を導入した。

[0050] 裏面電極層 4 は、D C スパッタリング装置により、減圧雰囲気 : 0.67Pa、ターゲット : A g、放電ガス : アルゴン、製膜温度 : 約 135℃にて製膜した。

[0051] 参考例 2

第 2 透明電極層 5 の製膜条件が異なる以外は、実施例 2 と同様にタンデム型太陽電池セルを作製した。

第2透明電極層5の製膜では、製膜前の製膜室内の水蒸気分圧を0.1%から0.3%とした後に、放電ガスとして水蒸気の代わりに、酸素（0.5体積%）を導入した。

[0052] 参考例3

第2透明電極層5の製膜条件が異なる以外は、実施例2と同様にタンデム型太陽電池セルを作製した。

第2透明電極層5の製膜では、製膜前に製膜室内を24時間真空引きして、製膜室内の水蒸気分圧を0.1%以下とした後に、放電ガスとして水蒸気の代わりに、酸素（1体積%）を導入した。

[0053] 実施例2、参考例2及び参考例3について、短絡電流（ $J_{sc}$ ）、開放電圧（ $V_{oc}$ ）、形状因子（ $FF$ ）、変換効率（ $Eff$ ）、シリーズ抵抗（ $R_s$ ）を測定した。

上記測定結果を、図8から図12に示す。図8において、横軸が水蒸気分圧、縦軸が $J_{sc}$ である。図9において、横軸が水蒸気分圧、縦軸が $V_{oc}$ である。図10において、横軸が水蒸気分圧、縦軸が $FF$ である。図11において、横軸が水蒸気分圧、縦軸が $Eff$ である。図12において、横軸が水蒸気分圧、縦軸が $R_s$ である。

[0054] 実施例2、参考例2及び参考例3の短絡電流及び形状因子は、水蒸気分圧が0.6%を超えると大きく低下する傾向を示した。開放電圧では、水蒸気分圧に依存した顕著な変化はみられなかった。実施例2、参考例2及び参考例3の変換効率も水蒸気分圧が0.6%を超えると低下した。

また、実施例2、参考例2及び参考例3のシリーズ抵抗は、水蒸気分圧が0.6%を超えると増大する傾向を示した。

上記結果から、製膜室内の水蒸気分圧は0.6%以下が好ましいことがわかった。

[0055] 図13から図16に、図8及び図10から図12の縦軸を拡大したグラフを示す。図13によれば、0.6%以下の範囲で、水蒸気分圧を増加させると短絡電流が増加する傾向がみられた。また、実施例2、参考例2及び参考

例3において、導入する酸素量が少ないほど、短絡電流が増加する傾向となった。特に、水蒸気分圧を0.5%に制御して作製した実施例2では、参考例3と比べて1.04倍増加した。これは、短絡電流の改善としては大きな値である。

[0056] 図14によれば、0.6%以下の範囲で、水蒸気分圧を増加させることで、形状因子は低下する傾向を示した。一方、変換効率は増加した（図15）。これは、短絡電流値が大きく改善されたことによると考えられる。

[0057] 図16によれば、0.6%以下の範囲では、水蒸気分圧を増加させても、シリーズ抵抗の増大を防止できることが示された。

[0058] 上記結果から、本実施形態に従って製膜することで、透明性を有し、表面形状の平滑性が高く、低抵抗の第2透明電極層となることが確認された。

[0059] <第2実施形態>

第2透明電極層5及び裏面電極層4の形成条件が異なる以外は、第1実施形態と同様とする。

第2透明電極層5として、GZO膜をスパッタリング装置により製膜する。製膜条件は、ターゲット：GaドープZnO焼結体、減圧雰囲気：0.67Pa、放電ガス：アルゴン、酸素（0.5体積%）、膜厚：50nm以上150nm以下、製膜温度：60℃以下とされる。

[0060] 裏面電極層4として、スパッタリング装置により、放電ガス：アルゴン、製膜温度：40℃以上110℃以下、好ましくは60℃以上100℃以下にて、膜厚：200nm以上500nm以下のAg膜を製膜する。あるいは、裏面電極層4として、Ag膜：200nmから500nm、これを保護するものとして防食効果の高いTi膜：10nmから20nmを順に積層して、Ag膜／Ti膜の積層膜を形成しても良い。この場合は、基板側にAg膜が設置される層構成とする。

Ag膜を製膜後、窒素雰囲気にて温度：160℃から220℃、処理時間：0.5時間から2時間のアニール処理を行う。

[0061] （光学反射特性）

### 実施例 3

ガラス基板上に、DCスパッタリング装置を用いて0.5重量%GaドーピングZnO膜（GZO膜）を製膜した。製膜条件は、ターゲット：GaドーピングZnO焼結体、製膜温度：60℃、減圧雰囲気：0.67Pa、放電ガス：アルゴン及び酸素（0.5体積%）とした。製膜前に製膜室内を真空引きし、製膜室内の水蒸気分圧を0.2%とした。

GZO膜の上に、裏面電極層4をDCスパッタリング装置により、減圧雰囲気：0.67Pa、ターゲット：Ag、放電ガス：アルゴン、製膜温度：100℃にて製膜した。製膜後、窒素雰囲気で45分間、温度：160℃、180℃、200℃、または220℃にてアニール処理した。

#### [0062] 参考例 4

裏面電極層4の製膜温度が異なる以外は、実施例3と同様に作製した。製膜温度は、135℃とした。

[0063] 実施例3及び参考例4について、波長300nmから1500nmにおける反射率を測定した。実施例3と参考例4とは、ほぼ同等の反射率を示した。図17に、実施例3の反射率を示す。図17によれば、実施例3では、アニール処理温度が高いほど反射率が向上する傾向がみられた。

#### [0064] （太陽電池性能）

### 実施例 4

ガラス基板1（140cm×110cm×板厚4mm）を用い、上記実施形態に従ってタンデム型太陽電池セルを作製した。

透明電極層2：酸化錫膜、平均膜厚700nm

非晶質シリコンp層：平均膜厚20nm

非晶質シリコンi層：平均膜厚300nm

非晶質シリコンn層：平均膜厚40nm

中間コンタクト層93：GZO膜／平均膜厚50nm

結晶質シリコンp層：平均膜厚30nm

結晶質シリコンi層：平均膜厚2000nm

結晶質シリコン n 層：平均膜厚 30 nm

第 2 透明電極層 5：GZO 膜／平均膜厚 100 nm

裏面電極層 4：Ag 膜／平均膜厚 300 nm

[0065] 第 2 透明電極層 5 は、DC スパッタリング装置を用い、ターゲット：Ga ドープ ZnO 焼結体、減圧雰囲気：0.67 Pa、放電ガス：アルゴン及び酸素（0.5 体積％）、製膜温度：60℃で製膜した。製膜前に製膜室内を真空引きし、製膜室内の水蒸気分圧を 0.2％とした。

[0066] 裏面電極層 4 は、DC スパッタリング装置により、減圧雰囲気：0.67 Pa、ターゲット：Ag、放電ガス：アルゴン、製膜温度：100℃にて製膜した。製膜後、窒素雰囲気中で 45 分間、温度：160℃、180℃、200℃、または 220℃にてアニール処理した。

[0067] 参考例 5

裏面電極層の製膜温度が異なる以外は、実施例 3 と同様にタンデム型太陽電池セルを作製した。製膜温度は、135℃とした。

[0068] 実施例 4 及び参考例 5 について、短絡電流 ( $J_{sc}$ )、開放電圧 ( $V_{oc}$ )、形状因子 ( $FF$ )、変換効率 ( $Eff$ )、シリーズ抵抗 ( $R_s$ ) を測定した。

上記測定結果を、図 18 から図 22 に示す。図 18 において、横軸がアニール温度、縦軸が  $J_{sc}$  である。図 19 において、横軸がアニール温度、縦軸が  $V_{oc}$  である。図 20 において、横軸がアニール温度、縦軸が  $FF$  である。図 21 において、横軸がアニール温度、縦軸が  $Eff$  である。図 22 において、横軸がアニール温度、縦軸が  $R_s$  である。

[0069] 参考例 5 と比較して、短絡電流は、アニール温度によらず実施例 4 の方が高くなった。開放電圧及び形状因子は、参考例 5 ではアニール温度によらず一定となったが、実施例 4 ではアニール温度 200℃で極大を示した。また、実施例 4 の変換効率は、アニール温度 200℃で極大となった。アニール温度 200℃で作製した実施例 4 の変換効率は、同アニール温度で作製した参考例 5 と比較して、1.06 倍と高い値となった。

実施例4のシリーズ抵抗は、アニール温度200℃で極小を示した。また、実施例4は、参考例5と比較してシリーズ抵抗のバラつきが小さかった。

[0070] <第3実施形態>

裏面電極層4の形成条件が異なる以外は、第1実施形態と同様とする。

本実施形態では、裏面電極層4として、スパッタリング装置により、放電ガス：アルゴン、製膜温度：40℃以上110℃以下、好ましくは60℃以上100℃以下にて、膜厚：200nm以上500nm以下のAg膜を製膜する。あるいは、裏面電極層4として、Ag膜：200nmから500nm、これを保護するものとして防食効果の高いTi膜：10nmから20nmを順に積層して、Ag膜／Ti膜の積層膜を形成しても良い。この場合は、基板側にAg膜が設置される層構成とする。

Ag膜を製膜後、窒素雰囲気にて温度：160℃から220℃、処理時間：0.5時間から2時間のアニール処理を行う。

[0071] 本実施形態によれば、適正温度でAg膜を製膜することにより、Ag粒子の粗大化を防止できるため、第2透明電極層5の表面形状にならった表面を有するAg膜とすることができる。それによって、第2透明電極層5と、裏面電極層4との界面の平滑性の悪化を防止することができる。

また、適正温度で製膜されたAg膜を適正温度でアニール処理することで、シリーズ抵抗のバラつきを低減させることができる。これによって、変換効率を安定的に向上させることができる。

[0072] 第1実施形態から第3実施形態では、太陽電池として、タンデム型太陽電池について説明したが、本発明は、この例に限定されるものではない。例えば、微結晶シリコンをはじめとする結晶質シリコン太陽電池、シリコンゲルマニウム太陽電池、シングル型太陽電池、また、トリプル型太陽電池などの他の種類の薄膜太陽電池にも同様に適用可能である。

[0073] 第1実施形態から第3実施形態に係る太陽電池における第2透明電極層5の裏面電極層4側表面の形状は、例えば、薬品を用いた化学的除去や剥離によって裏面電極層4を除去して第2透明電極層5を露出させ、AFMまたは

F E S E Mを用いて観察することによって、確認することができる。

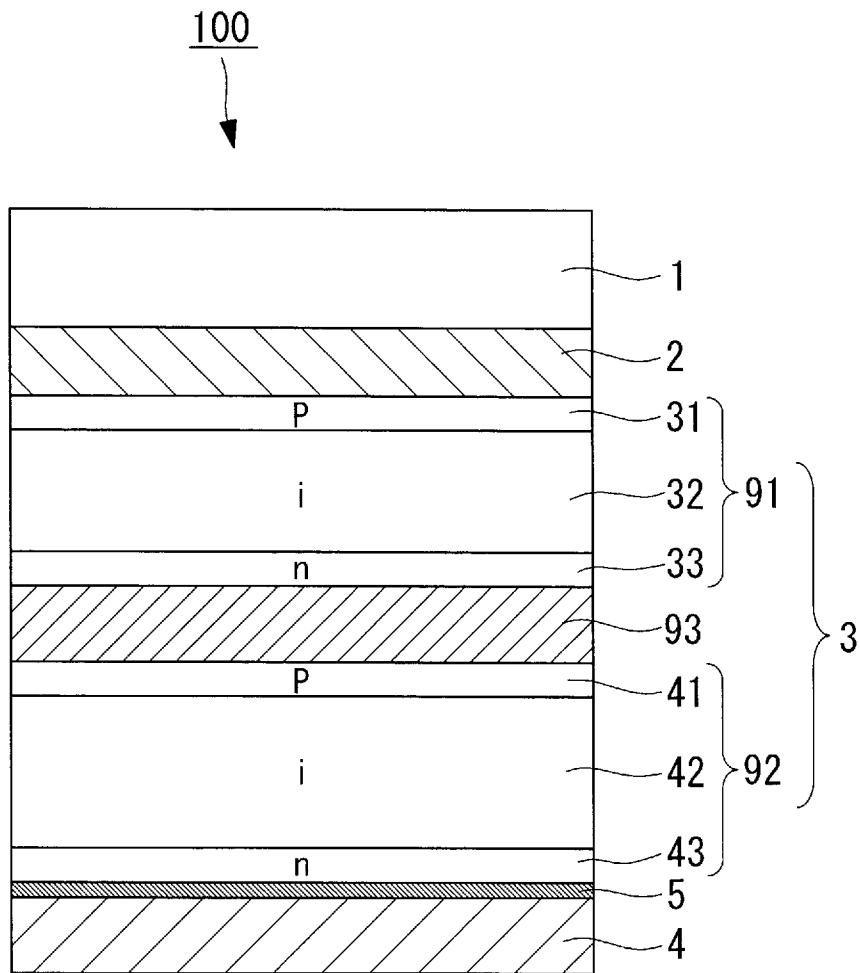
## 符号の説明

- [0074]
- 1 基板
  - 2 第1透明電極層
  - 3 光電変換層
  - 4 裏面電極層
  - 5 第2透明電極層
  - 6 太陽電池モジュール
  - 7 発電セル
  - 3 1 非晶質シリコン p 層
  - 3 2 非晶質シリコン i 層
  - 3 3 非晶質シリコン n 層
  - 4 1 結晶質シリコン p 層
  - 4 2 結晶質シリコン i 層
  - 4 3 結晶質シリコン n 層
  - 9 1 第1セル層
  - 9 2 第2セル層
  - 9 3 中間コンタクト層
  - 1 0 0 光電変換装置

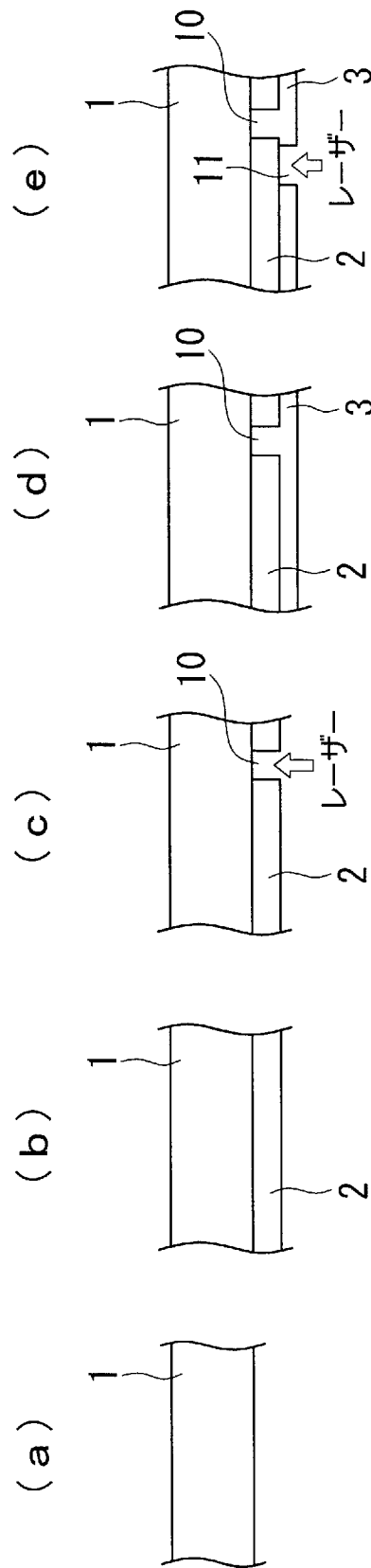
## 請求の範囲

- [請求項1]       基板上に、第1透明電極層と、光電変換層と、第2透明電極層と、金属膜からなる裏面電極層と、が順に積層される光電変換装置の製造方法であって、
- 水蒸気分圧を0.6%以下に制御した製膜室内で、第2透明電極層を形成する光電変換装置の製造方法。
- [請求項2]       前記製膜室内の水蒸気分圧を低下させた後、前記製膜室内の水蒸気分圧が0.6%以下となるよう前記製膜室内に水蒸気を導入する請求項1に記載の光電変換装置の製造方法。
- [請求項3]       前記裏面電極層を、40℃以上110℃以下で製膜した後、160℃以上220℃以下でアニール処理する請求項1または請求項2に記載の光電変換装置の製造方法。
- [請求項4]       基板上に、第1透明電極層と、光電変換層と、第2透明電極層と、金属膜からなる裏面電極層と、が順に積層される光電変換装置の製造方法であって、
- 前記裏面電極層を、40℃以上110℃以下で製膜した後、160℃以上220℃以下でアニール処理する光電変換装置の製造方法。

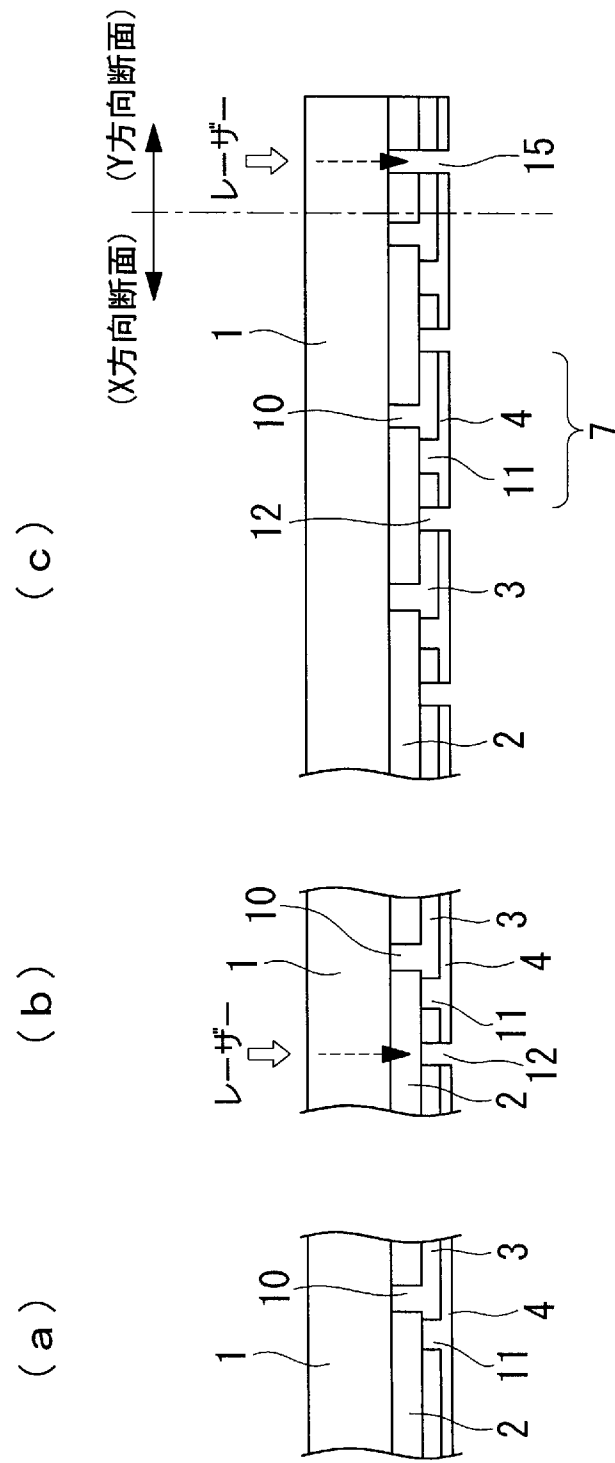
[図1]



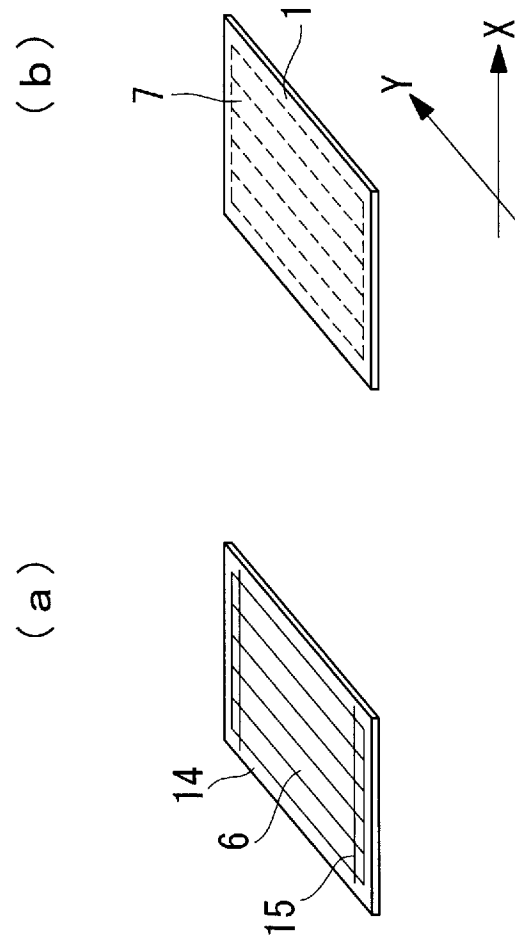
[図2]



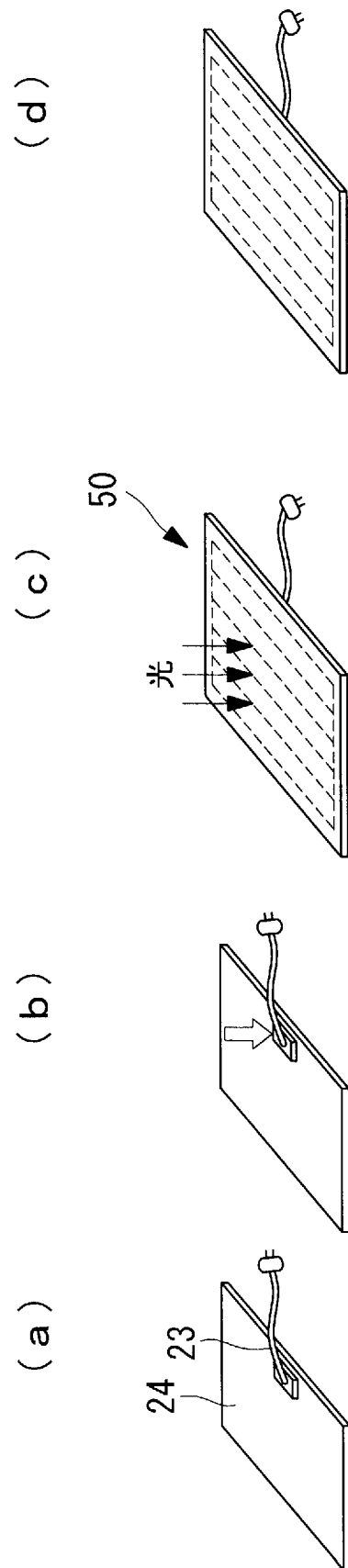
[図3]



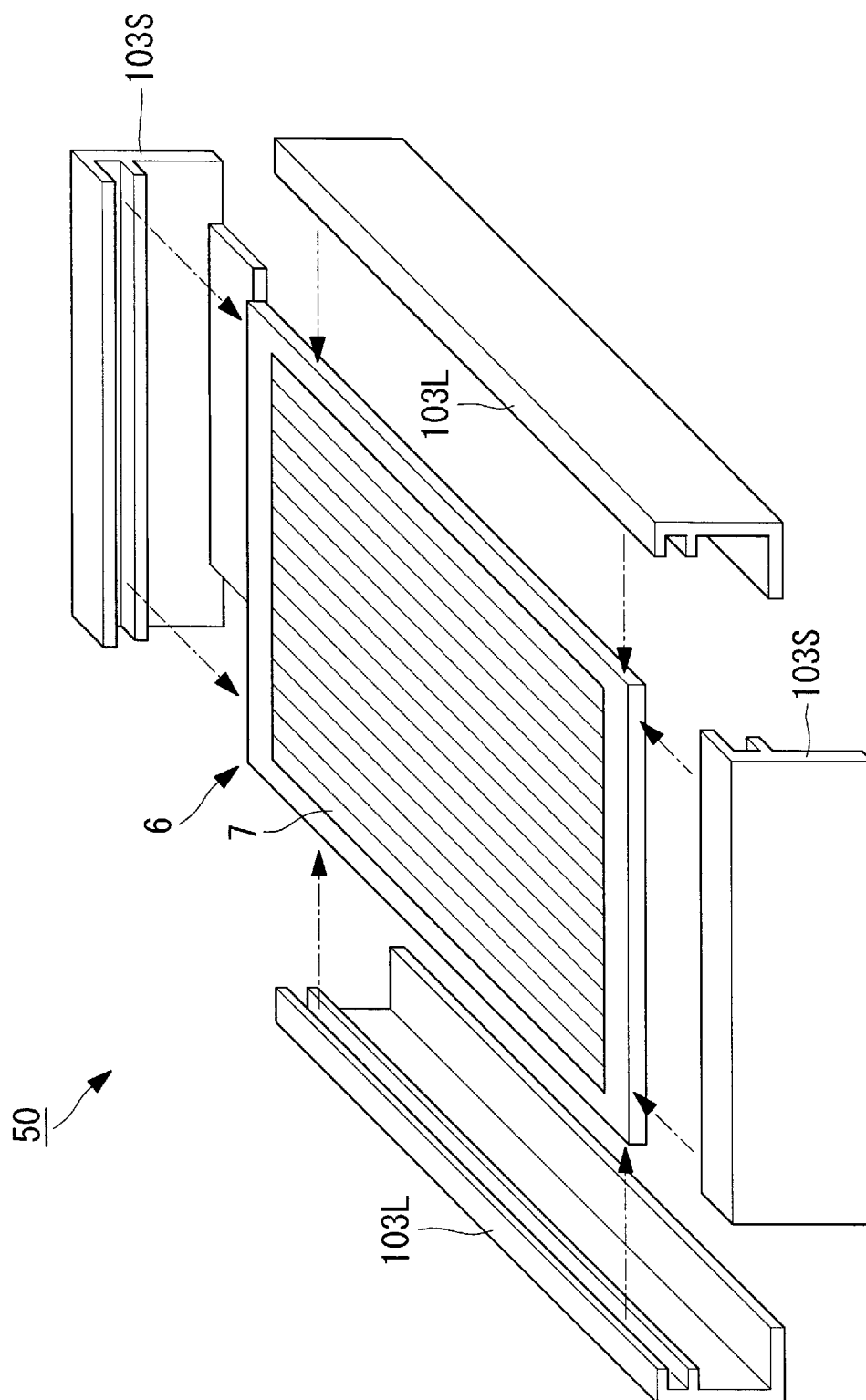
[図4]



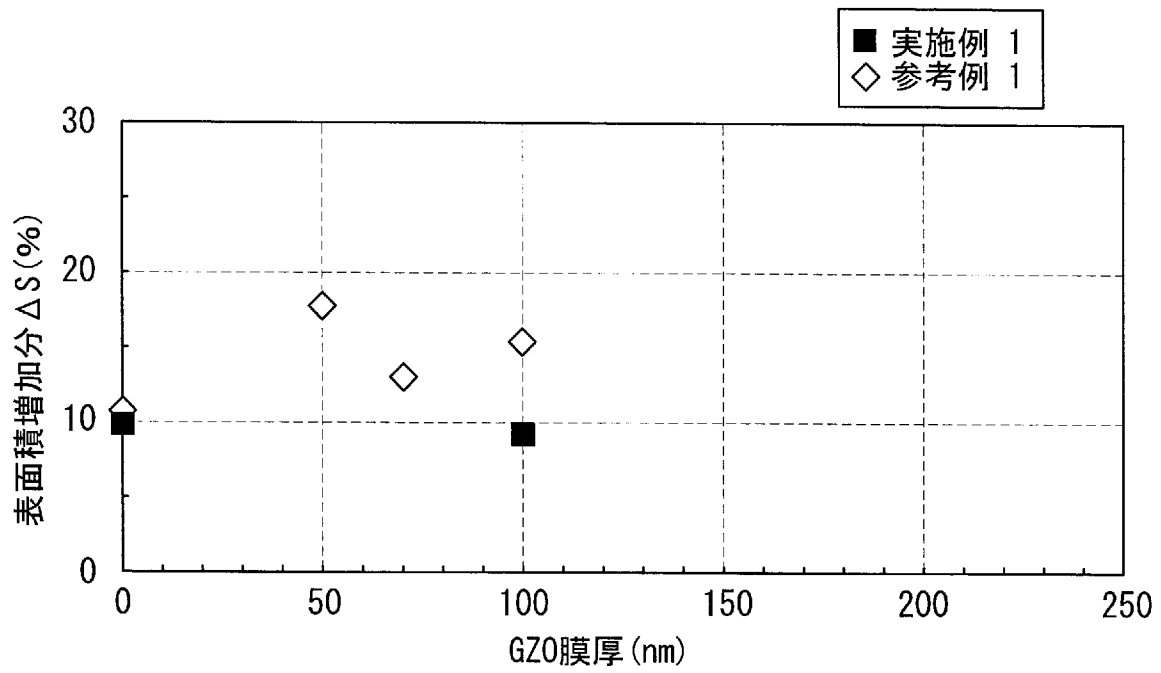
[図5]



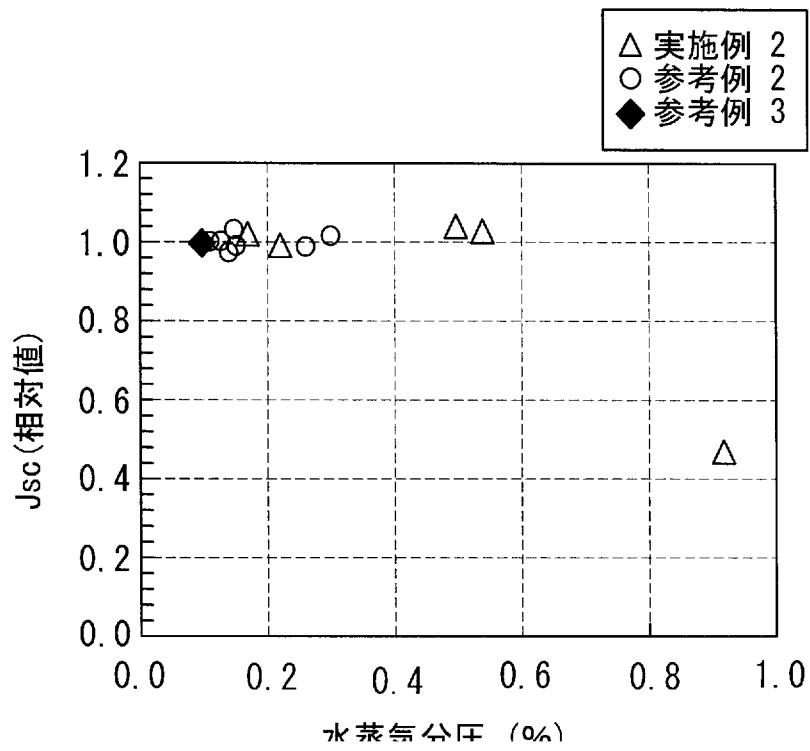
[図6]



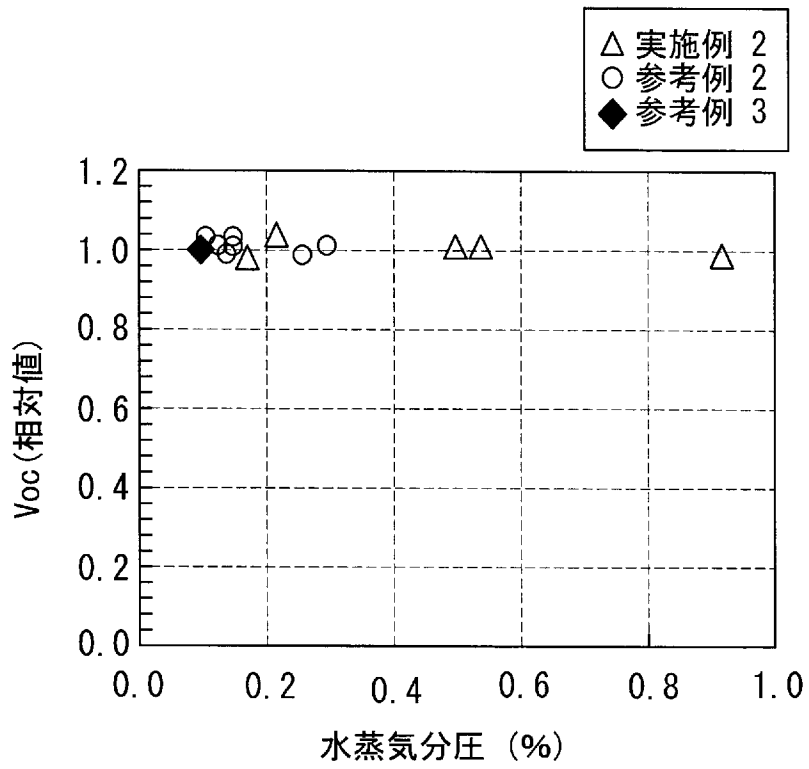
[图7]



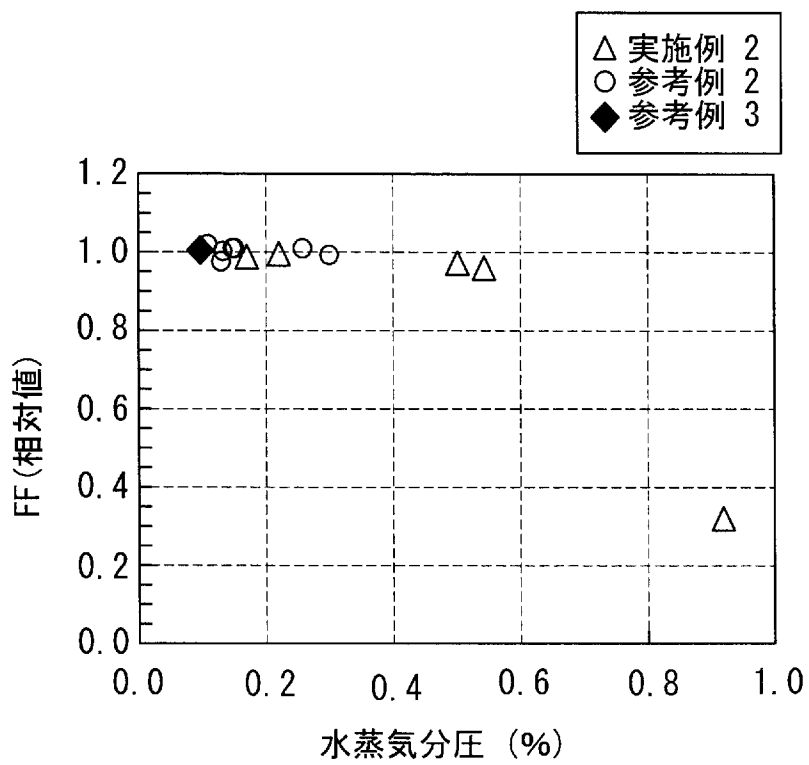
[图8]



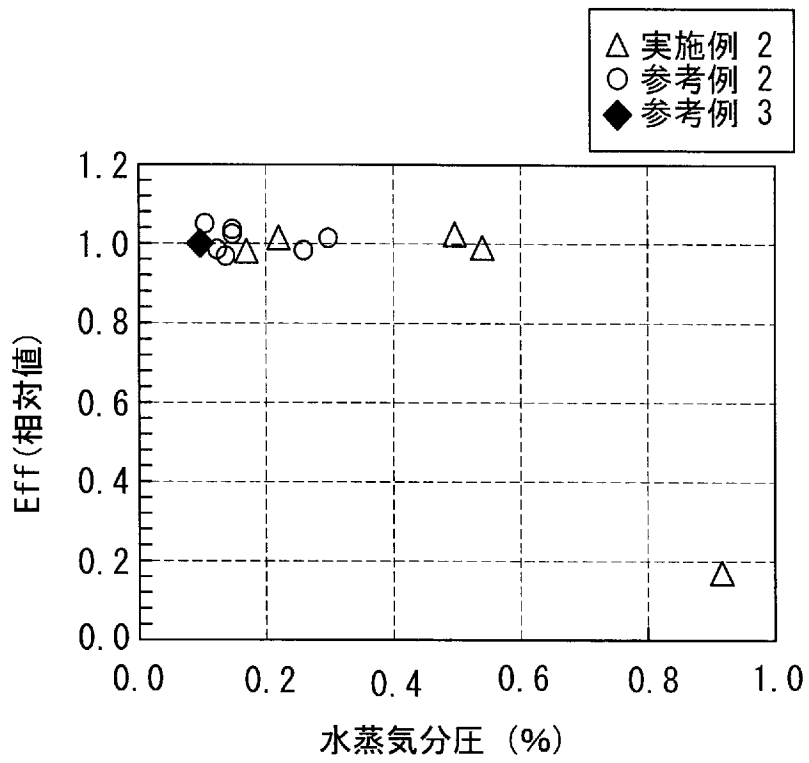
[図9]



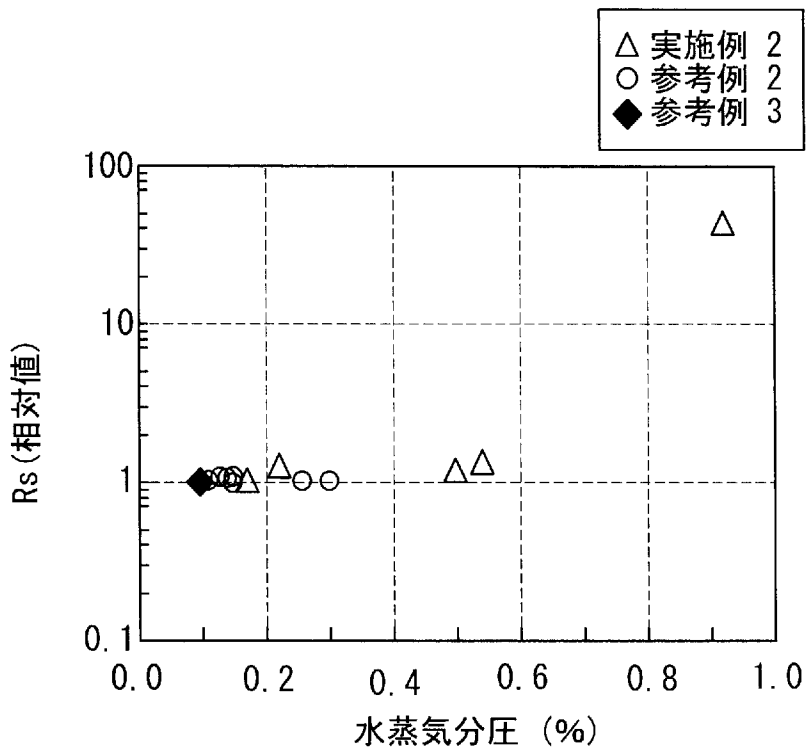
[図10]



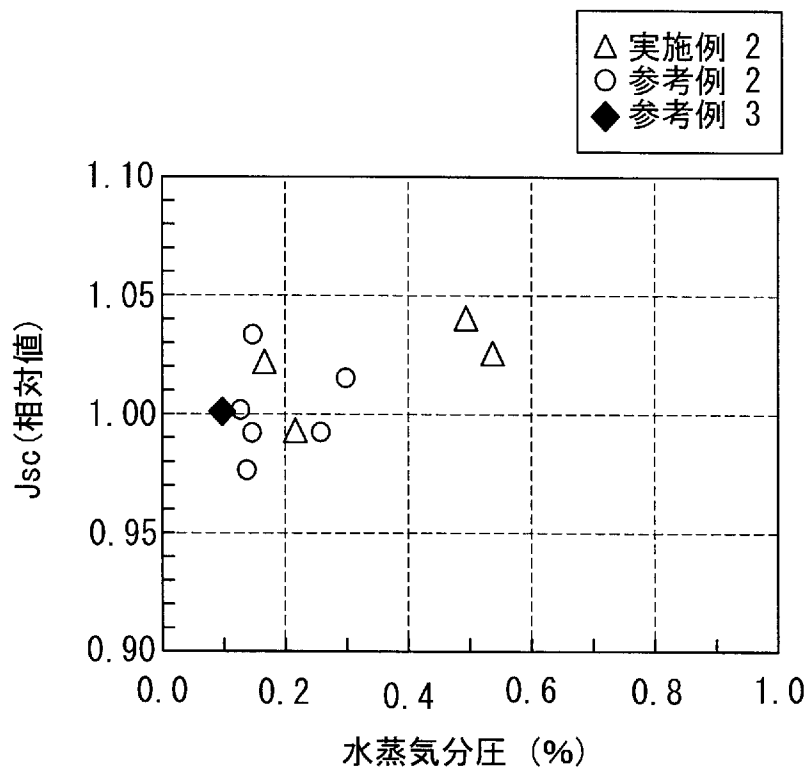
[図11]



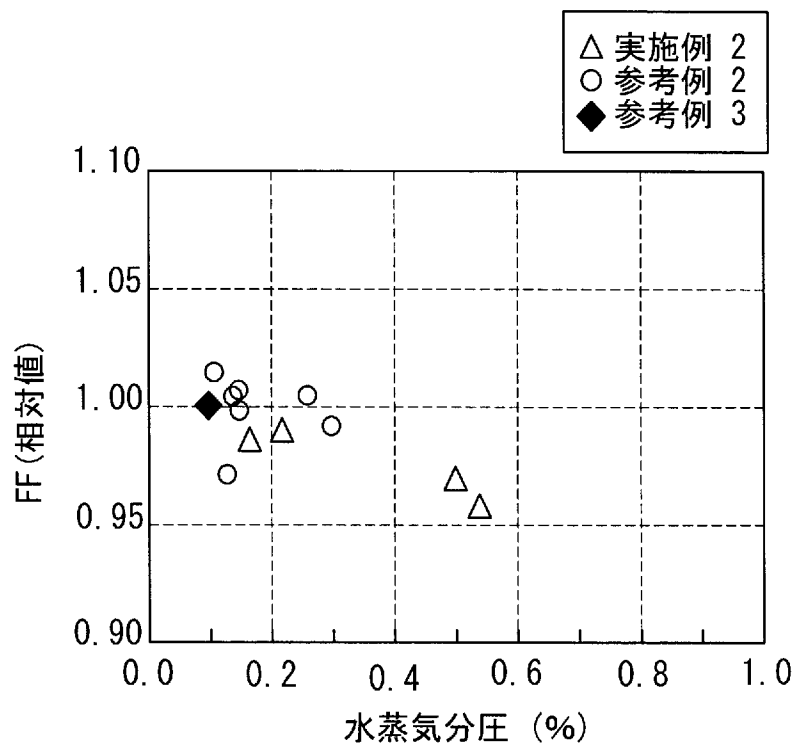
[図12]



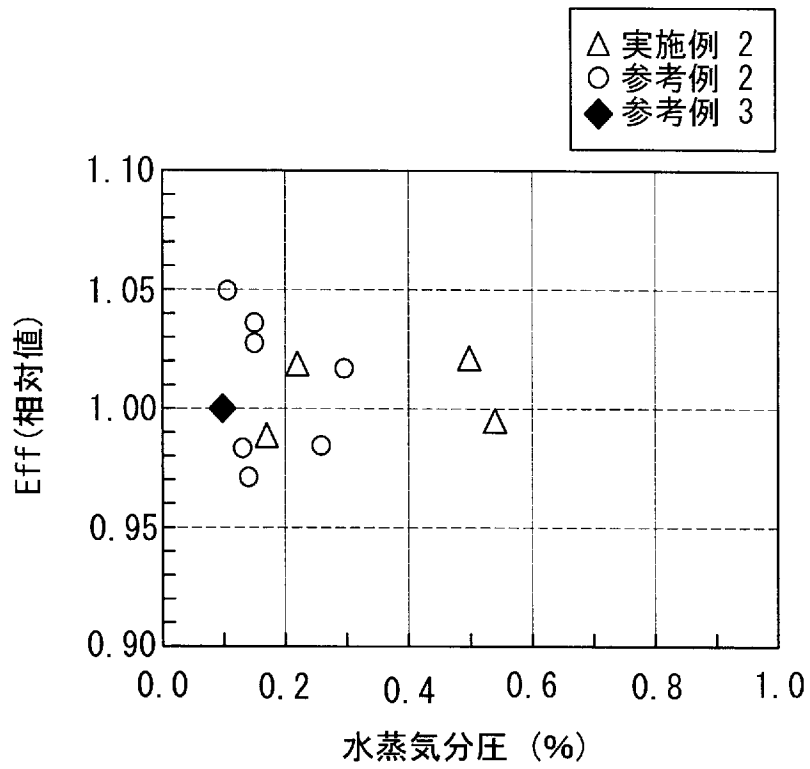
[図13]



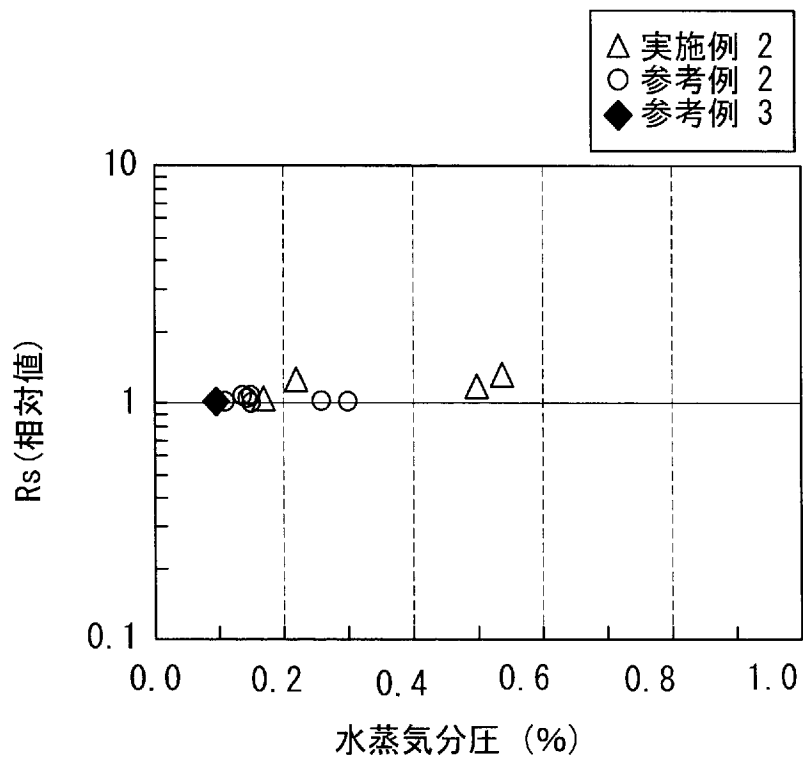
[図14]



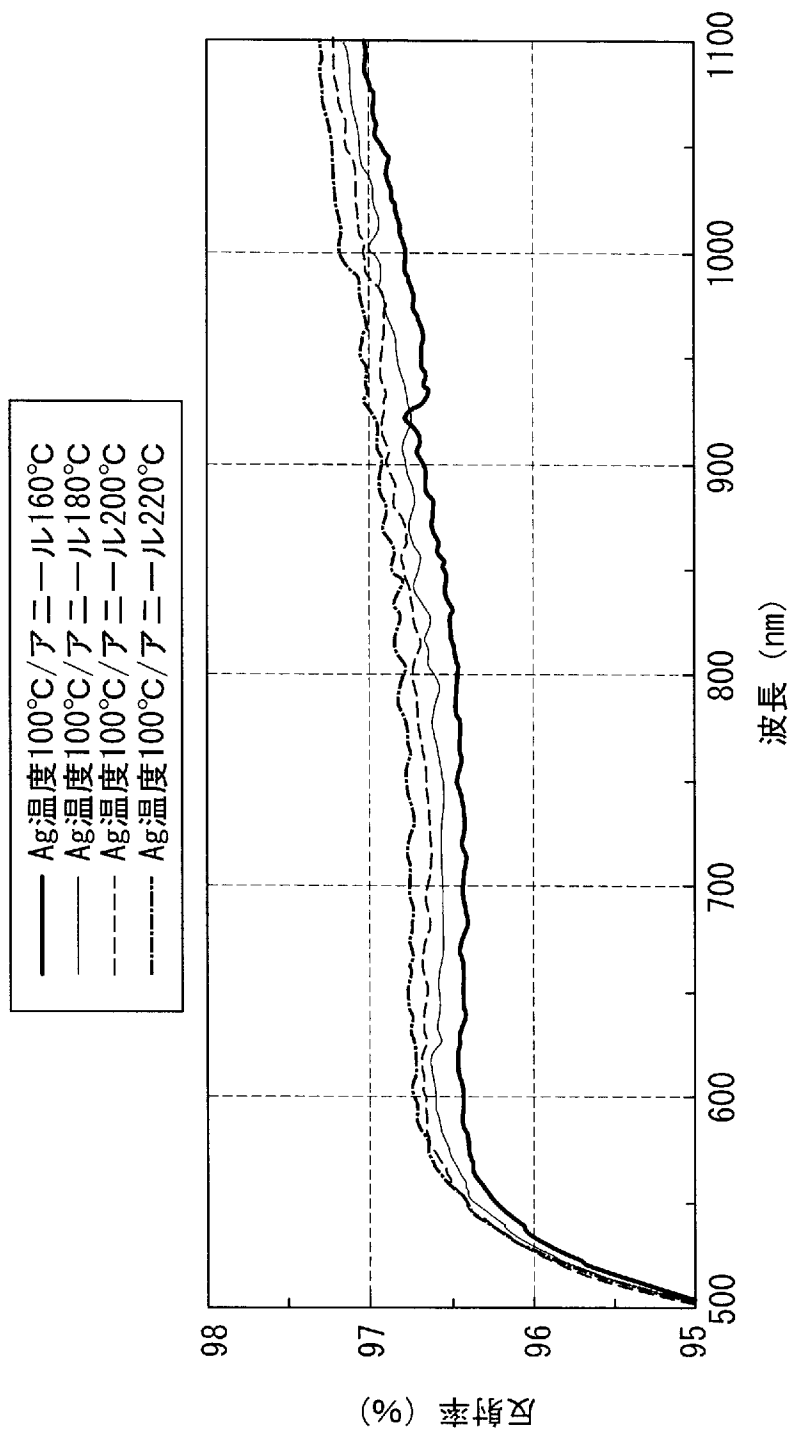
[図15]



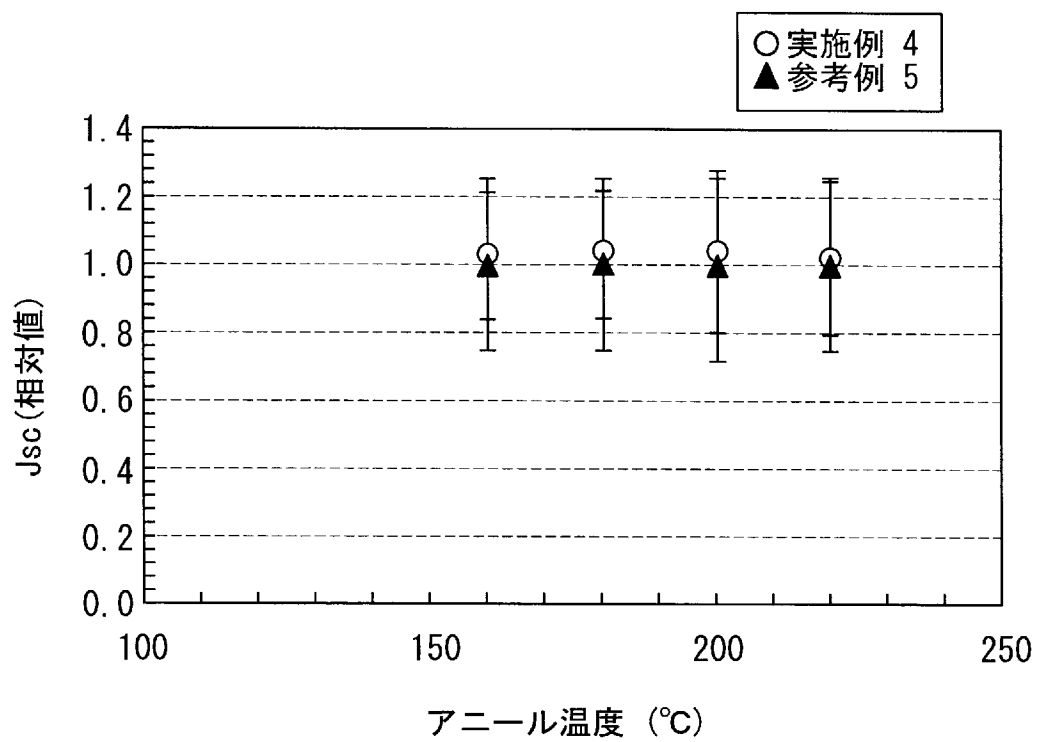
[図16]



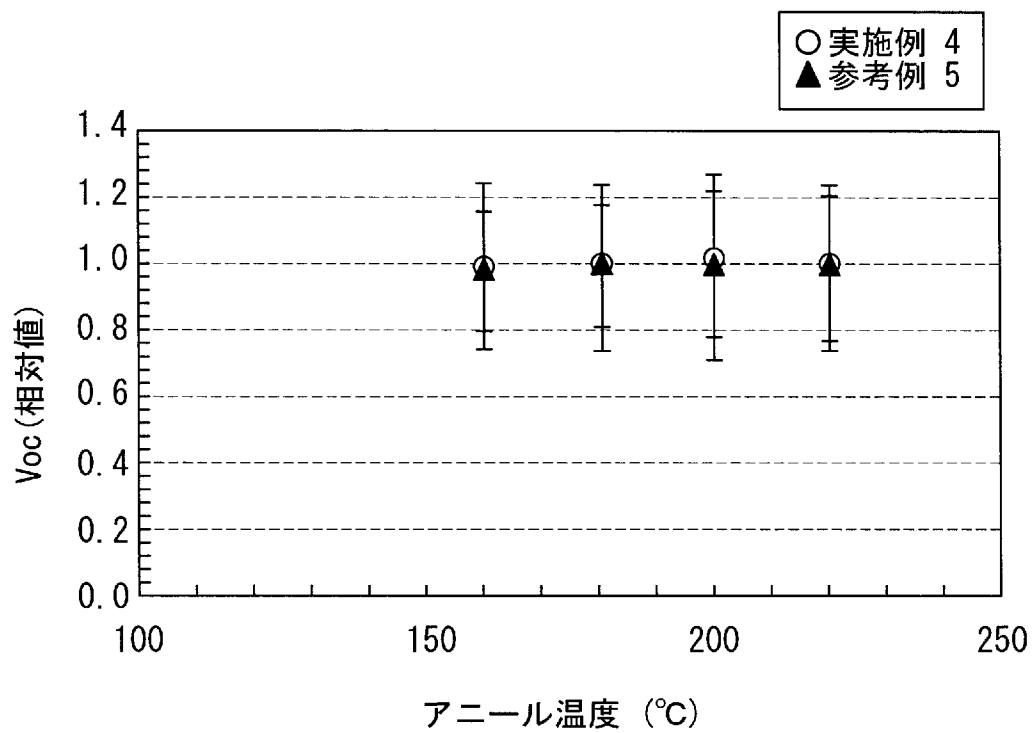
[図17]



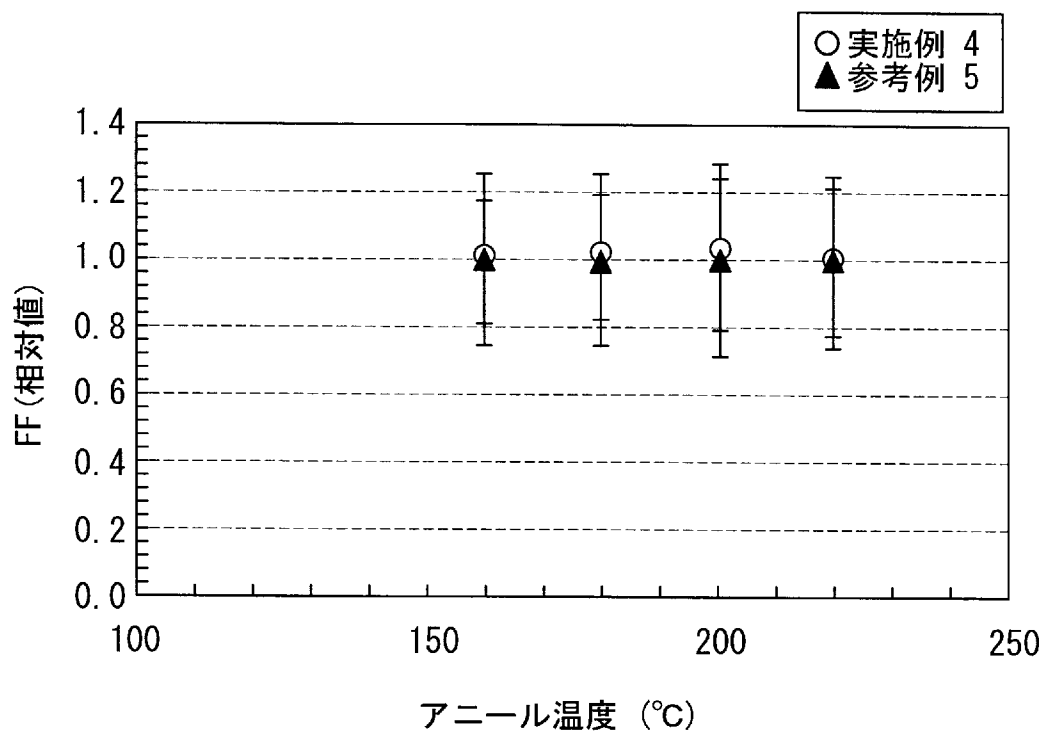
[図18]



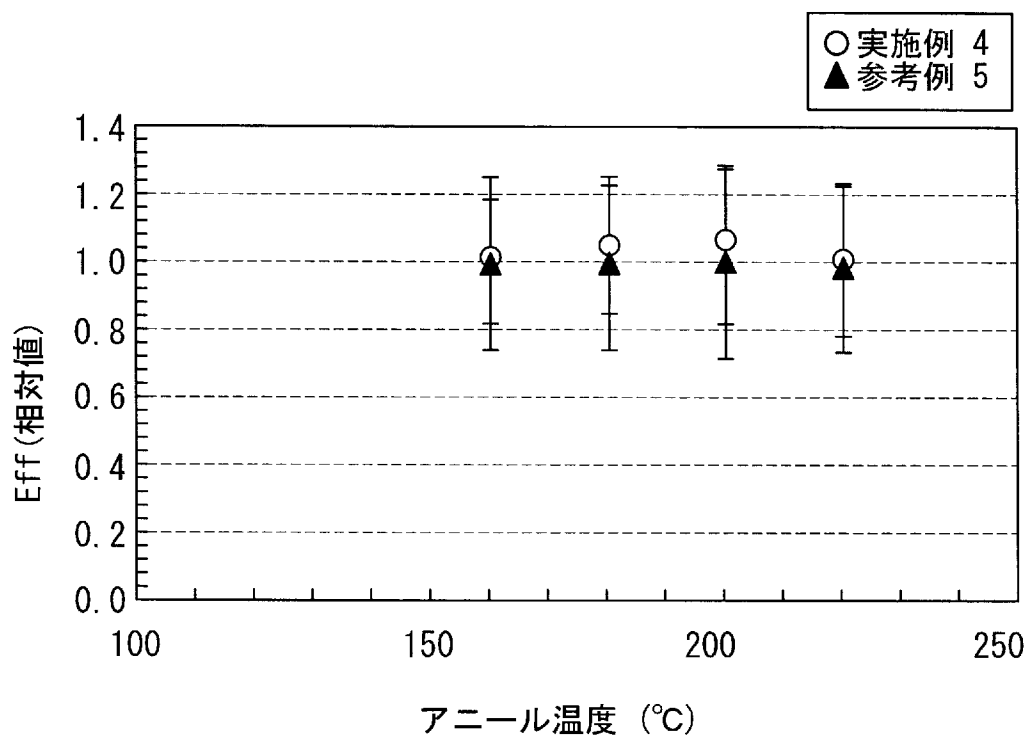
[図19]



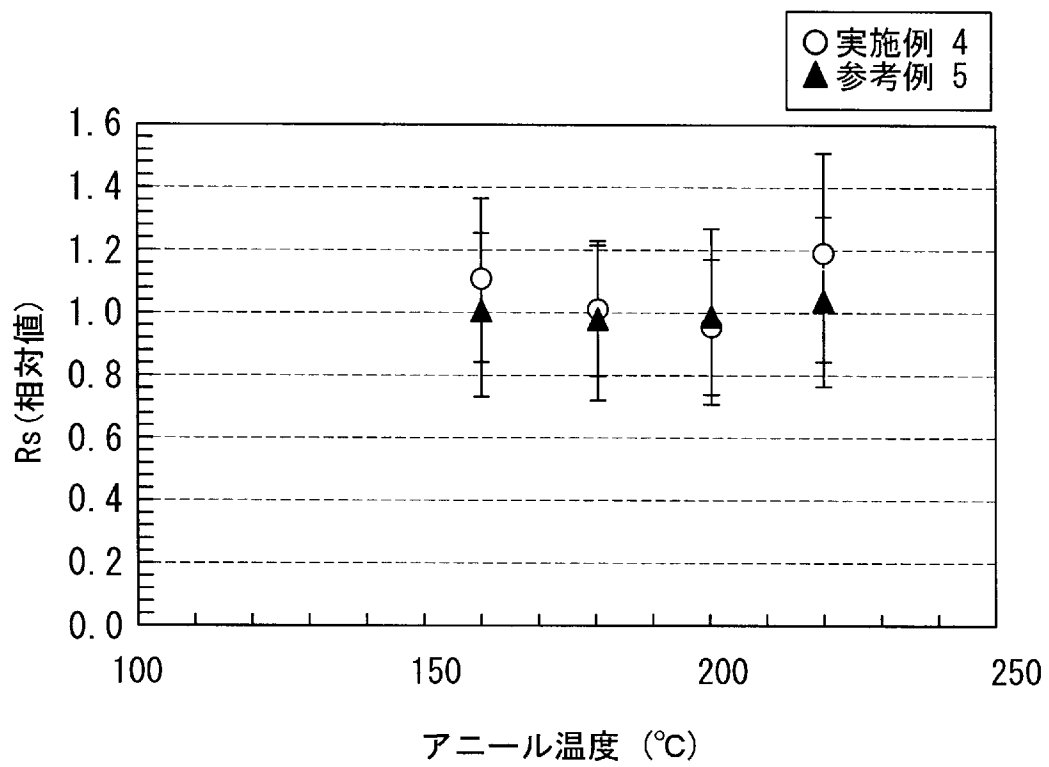
[図20]



[図21]



[図22]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070548

## 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, C23C14/00-14/58, H01B5/14

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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<br>Y    | JP 2007-258537 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>04 October 2007 (04.10.2007),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                                                           | 1<br>2, 3             |
| X<br>Y    | JP 2009-246030 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>22 October 2009 (22.10.2009),<br>entire text; all drawings<br>& US 2010/0269897 A1 & EP 2190029 A1<br>& WO 2009/119129 A1 & KR 10-2010-0021673 A<br>& AU 2009230536 A & CN 101779295 A | 1<br>2, 3             |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 November, 2011 (22.11.11)Date of mailing of the international search report  
06 December, 2011 (06.12.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070548

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 2002-237606 A (Canon Inc.),<br>23 August 2002 (23.08.2002),<br>entire text; all drawings<br>& US 2003/0019519 A1 & EP 1342274 A<br>& WO 2002/047175 A2 & AU 2313302 A<br>& CN 1470078 A | 2                     |
| Y         | JP 2004-190052 A (Hokkaido Electric Power Co.,<br>Inc.),<br>08 July 2004 (08.07.2004),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                      | 2                     |
| Y         | JP 2010-141198 A (Mitsubishi Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>24 June 2010 (24.06.2010),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                      | 3                     |
| Y         | JP 2004-335733 A (National Institute of<br>Advanced Industrial Science and Technology),<br>25 November 2004 (25.11.2004),<br>paragraph [0025]<br>(Family: none)                            | 3                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070548

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions in claims 1 and 4 have a common technical feature which is relevant to "method for production of photoelectric conversion device wherein a first transparent electrode layer, a photoelectric conversion layer, a second transparent electrode layer, a rear surface electrode layer composed of a metal film are laminated in this order on a substrate".

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-3

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070548

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2007-258537 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 4 October 2007 (04.10.2007), fig. 1 and explanation thereof, and so on). The following two inventions (invention groups) are involved in claims.

(Invention 1) the inventions in claims 1-3:

Production method whereby a second transparent electrode layer is formed in a film-forming chamber in which the partial pressure of vapor is controlled to 0.6 % or less

(Invention 2) the invention in claim 4:

Production method whereby a rear surface electrode layer is film-formed at 40°C to 110°C (inclusive), and then annealed at 160°C to 220°C (inclusive).

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04 - 31/078  
C23C14/00 - 14/58  
H01B5/14

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2007-258537 A (三菱重工業株式会社) 2007.10.04,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                                                | 1<br>2, 3      |
| X<br>Y          | JP 2009-246030 A (三菱重工業株式会社) 2009.10.22,<br>全文, 全図<br>& US 2010/0269897 A1 & EP 2190029 A1 & WO 2009/119129 A1<br>& KR 10-2010-0021673 A & AU 2009230536 A & CN 101779295 A | 1<br>2, 3      |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

加藤 万里子

2 K

3 1 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                 |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2002-237606 A (キヤノン株式会社) 2002. 08. 23,<br>全文, 全図<br>& US 2003/0019519 A1 & EP 1342274 A & WO 2002/047175 A2<br>& AU 2313302 A & CN 1470078 A | 2              |
| Y                     | JP 2004-190052 A (北海道電力株式会社) 2004. 07. 08,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                  | 2              |
| Y                     | JP 2010-141198 A (三菱重工業株式会社) 2010. 06. 24,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                  | 3              |
| Y                     | JP 2004-335733 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 11. 25,<br>[0025] (ファミリーなし)                                                                            | 3              |

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1および4に係る発明は、「基板上に、第1透明電極層と、光電変換層と、第2透明電極層と、金属膜からなる裏面電極層と、が順に積層される光電変換装置の製造方法」であるという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（JP 2007-258537 A（三菱重工業株式会社）、2007.10.04、図1及びその説明等）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。そして、請求の範囲には、以下に示す2の発明（群）が含まれる。

（発明1）請求項1－3に係る発明：水蒸気分圧を0.6%以下に制御した製膜室内で第2透明電極層を形成する製造方法

（発明2）請求項4に係る発明：裏面電極層を、40℃以上110℃以下で製膜した後、160℃以上220℃以下でアニール処理する製造方法

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1-3

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。