

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月2日(02.04.2009)

PCT

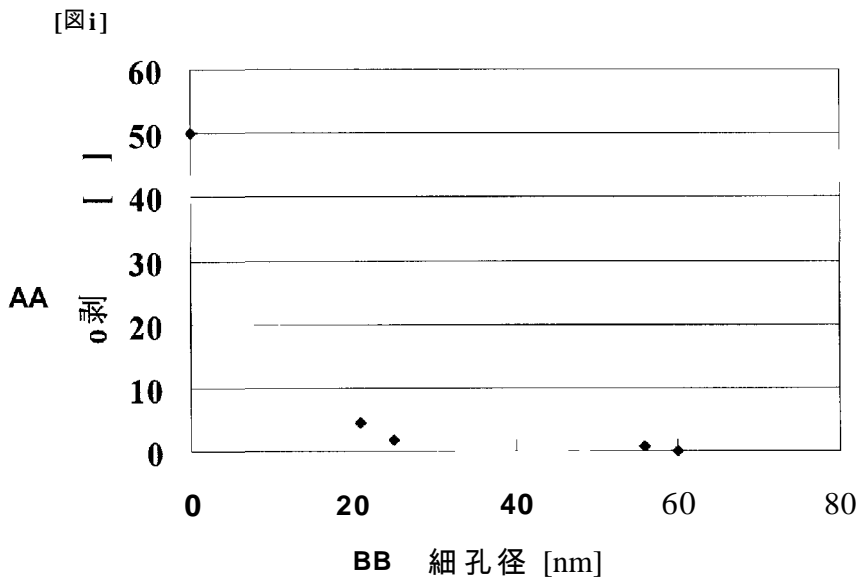
(10)
WO 2009/041658 A1

- (51) 国際特許分類:
HOIL 31/04 (2006 01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067557
- (22) 国際出願日: 2008年9月26日(26 09 2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権子ータ:
特願2007-255657 2007年9月28日(28 09 2007) JP
特願2008-088957 2008年3月30日(30 03 2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP], 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30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): 矢後 栄郎 (YAGO, Haruo) [JP/JP], 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP) 青野 成彦 (AONO, Naruhiko) [JP/JP], 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP) 細谷 陽一 (HOSOYA, Youichi) [JP/JP], 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP) 佐藤 忠伸 (SATO, Tadanobu) [JP/JP], 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP)
- (74) 代理人: 飯田 敏三 (IIDA, Toshizo), 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP)
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, C, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FOR SOLAR CELL AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池用基板および太陽電池



AA Mo SEPARATION RATIO [%]
BB PORE DIAMETER [nm]

(57) Abstract: Disclosed is a substrate for solar cells having an anodic oxide coating film on a metal substrate, wherein the diameters of pores formed in the surface of the anodic oxide coating film is within the range of 10-600 nm. Also disclosed is a solar cell using such a substrate for solar cells.

(57) 要約: 金属基板上に陽極酸化皮膜を有する太陽電池用基板であって、前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が10nm~600nmである太陽電池

[続葉有]

WO 2009/041658 A1



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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -X-ラシT (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

太陽電池用基板および太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜太陽電池用基板として上層との密着性および好適な耐電圧特性に優れたフレキシブルな太陽電池用基板およびそれを用いた太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 薄膜太陽電池用基板としてはガラス基板が主に使用されている。但し、ガラス基板は割れやすく取り扱いに十分な注意が必要であると共に、フレキシブル性に欠けることから適用範囲が限定されていた。最近では、住宅等の建造物用の電力供給源として太陽電池が注目を集めており、十分な供給電力を確保する上で太陽電池の大型化が不可欠であり、太陽電池の面積化を図る上で基板の軽量化が望まれている。

しかしながら、軽量化を目的として、ガラス基板を薄くすると一層割れやすくなってしまうことから、割れにくくフレキシブルであり、しかもガラス基板よりも軽量化を図ることのできる基板材料の開発が要望されている。

[0003] また、ガラス基板の価格は、太陽電池の光電変換層材料の価格に比べると比較的に高く、太陽電池の普及を促すために安価な基板材料が望まれている。そのような基板材料として金属を使った場合には、その上に構成する太陽電池材料との間を絶縁するのが困難であり、また、樹脂を用いた場合には、太陽電池を形成するために必要な 400°C を超えるような高温に耐えられない問題があった。

[0004] さらに、金属基板を用いた場合には、金属基板と光電変換層を形成する半導体層との熱膨張係数が異なるために、半導体層が剥がれやすいという問題があった。これに対応するために、特開 $2006-8070$ 号公報では金属基板上に、 $\text{SiO}_2:40\sim 60$ wt%、 $\text{B}_2\text{O}_3:15\sim 30$ wt%、 $\text{Na}_2\text{O}:2\sim 10$ wt%、 $\text{TiO}_2:8\sim 10$ %を含有するガラス層を設けている。また、特開 $2006-29505$ 号公報では金属上にゾルゲル法で第一の絶縁層を形成し、さらに別の絶縁材料で第二の絶縁層を形成することで、残ったピンホール部分も絶縁している。しかし、十分な耐電圧が得られないという問題が

あった。また、特開2000-349320号公報では陽極酸化膜の厚さが0.5 μm以上で絶縁膜を形成しているが、絶縁層を片側にのみ付けると、熱膨張係数の違いから太陽電池製膜中に形状が曲がってしまうとしご問題があった。

発明の開示

[000] 本発明は上記事情に着目してなされたものであって、ガラス基板よりも軽呈かつ高熱伝導性で割れにくく、光電変換層が剥がれにくい、可撓性を有する絶縁性に優れた太陽電池用基板、並びにこれを用いた好適な耐電圧特性を有する太陽電池を提供することを課題とする。

[000] 本発明によれば、以下の手段が提供される。

(1) 金属基板上に陽極酸化皮膜を有する太陽電池用基板であって、前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が10nm ~ 100nmであることを特徴とする太陽電池用基板。

(2) 前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が25 ~ 600nmである、(1)項に記載の太陽電池用基板。

(3) 前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が60 ~ 600nmである、(1)又は(2)項に記載の太陽電池用基板。

(4) 前記金属基板が、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、マグネシウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選択される少なくとも1つの金属を含有する基板である、(1) ~ (3)のいずれか1項に記載の太陽電池用基板。

(5) 前記金属基板がアルミニウム基板である、(1) ~ (4)のいずれか1項に記載の太陽電池用基板。

(6) 前記陽極酸化皮膜に形成された細孔の構造がランダムである、(1) ~ (5)のいずれか1項に記載の太陽電池用基板。

(7) 前記陽極酸化皮膜が、前記金属基板の端面および両面に形成されている、(1) ~ (6)のいずれか1項に記載の太陽電池用基板。

[000] (8) (1) ~ (7)のいずれか1項に記載の太陽電池用基板上に光電変換層を設けた太陽電池であって、前記光電変換層が、I_b族元素とIII_b族元素とV_b族元素とからなる半導体層を含む、太陽電池。

(9) 前記半導体層が、銅(Cu)、銀(Ag)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、イオウ(S)、セレン(Se)及びテルル(Te)からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有してなる層である、(8)項に記載の太陽電池。

(10)(1)～(7)のいずれか1項に記載の太陽電池用某板上に光電変換層を設けた太陽電池であって、前記光電変換層として、IVb族元素からなる半導体層、IIIb族元素とVb族元素とからなる半導体層、IIb族元素とVIb族元素とからなる半導体層、Ib族元素からなる層、IIb族元素からなる層、IVb族元素からなる層、及び／又はVIb族元素からなる層を含む、太陽電池。

[0008] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図1は、実施例1における剥離率評価の結果である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の太陽電池用某板は、金属某板上に陽極酸化皮膜を有するものであり、陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が10nm～600nmであることを特徴とする。良好な密着性の観点から、表面における細孔の直径は、好ましくは25nm～600nmであり、さらに好ましくは60nm～600nmである。

本発明によれば、陽極酸化を用いて金属某板表面に絶縁性の酸化膜を形成することで、絶縁性を持ったフレキシブル某板が得られ、これを用いることで安価な太陽電池を提供することができる。また、本発明の太陽電池用某板は、密着性に優れ、光電変換層が剥がれにくい。

[0011] 金属某板としては、陽極酸化により金属某板表面上に生成する金属酸化膜が絶縁体である材料を利用することができる。通常、金属酸化膜は、金属と比べると熱膨張係数が小さく、半導体のそれと近い。したがって、金属某板表面に形成する酸化膜が、光電変換層を形成する材料とほぼ同じ熱膨張係数を持つのが好ましい。具体的には、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)及びタンタル(Ta)等、並びにそれらの合金が挙げられる。コストや太陽電池に要求される特性の観点から、アルミニウムが最も好ましい。

- [0012] 成分が銅 (Cu)、銀 (Ag)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、イオウ (S)、セレン (Se) 及びテルル (Te) などのI-III-VI族半導体を用いて銅-インジウム-ガリウム-セレン系 (CIGS系) の太陽電池を構成することを考えると、ソーダライムガラスの熱膨張係数、CIGSの熱膨張係数 $g \times 10^{-6} / K$ に対し、裏面電極層 M_0 の熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} / K$ と小刮。また、ステンレス某板の熱膨張係数は $10 \times 10^{-6} / K$ である。これに対し、陽極酸化アルミニウム某板では、陽極酸化膜 (アルミナ) の熱膨張係数は $7.5 \times 10^{-6} / K$ であり、アルミナの熱膨張係数はステンレスよりも M_0 に近い。したがって、陽極酸化アルミニウム某板を用いた場合、ステンレス某板よりも成膜中の熱による歪が小刮。これにより、丸まったり、カールしたり、膜剥がれが発生するのを防ぐことができる。
- [0013] アルミニウムの熱膨張係数は $22 \times 10^{-6} / K$ であり、アルミナである陽極酸化膜とアルミニウムの熱膨張の差があるため、陽極酸化膜は、アルミニウム某板の両面にほぼ等しい厚さで形成されていることがより好ましい。一方の面上に形成された陽極酸化皮膜の厚みと、他方の面上に形成された陽極酸化皮膜の厚みとの膜厚差を小さくすることにより、両面の熱歪の大きさを等しくし、反りや丸まりや、膜剥がれが発生するのを防ぐことができる。某板の片面に光電変換層が形成されることを考慮すると、光電変換層が形成されない面の陽極酸化膜 (アルミナ) は熱歪のバランスのために厚めにするのがより好ましい。光電変換層の厚さが $3 \mu m$ ぐらいあることを考慮し、背面側の厚さを光電変換層の形成される側の絶縁膜より厚くするのが良い。一方の面上に形成された陽極酸化皮膜の厚みと、他方の面上に形成された陽極酸化皮膜と光電変換層を合わせた厚みとの膜厚差が、およそ $0.001 \sim 5 \mu m$ であることが好ましい。さらには $0.01 \sim 3 \mu m$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu m$ がより好ましい。
- [0014] 両面の陽極酸化方法としては例えば、片面に絶縁材料を塗布して、片面ずつ両面を陽極酸化する方法、両面を同時に陽極酸化する方法を用いる。
- [0015] また、金属板に酸化膜を形成する時、端面にも酸化膜を形成し、金属部分を完全に覆うことが好ましい。これにより、某板上に光電変換層を形成するときに原料となる化学物質と化学反応を起こしたり、某板を構成する材料が、光電変換部分の形成層に混入するのを防ぎ、太陽電池の光電変換効率を損なったり、変換効率が時間的に

早く劣化するのを防ぐ(特に、CIGSの気相成長時に、セレン又はイオウとアルミニウムとが反応するのを防ぐ。)

[0016] また、金属某板(例えばアルミニウム某板)の表面を粗面化することにより、酸化アルミナ層の表面にも凹凸ができ、アルミナ上に形成する導電性層(金属・半導体)との密着を良くし、特に、熱膨張係数の異なる(大きい)金属層の膜剥がれを防止する。凹凸を作る方法としては、陽極酸化処理をする前の金属表面を機械研磨、化学研磨、電気研磨およびそれらの組合せによって実現することができる。

[0017] また、陽極酸化膜にできる孔径と細孔の密度によっても凹凸を作ることができる。凹凸を作る方法としては、陽極酸化処理をする前の金属表面を機械研磨、化学研磨、電気研磨およびそれらの組合せによって研磨した後、表面を陽極酸化することで実現することができる。具体的には、本発明では、細孔の大きさとしては、細孔の直径(孔径)10nm ~600nmである。これは、陽極酸化アルミ表面に凹構造があると裏面電極として M_0 などの金属を蒸着した場合に、金属部分が食い込み、接触面積が大きくなるので密着強度が増す。細孔が小さいと、金属を蒸着した時、細孔の中に金属が入らず穴をふさいだ構造になるため、接触面積は大きくなり、密着性の効果が小さくなる。 M_0 蒸着表面の凹凸は小さくなり、 M_0 とCIGS層の密着性への寄与が小さくなる。逆に、孔径を大きくすると、 M_0 /アルミナ層、 M_0 /CIGS層の境界での表面積が増え、密着性が増すが、例えば、CIGSを主とする光電変換層の場合、 M_0 表面の凹凸が影響してCIGSの結晶性の劣化、結晶方位の不ぞろい、欠陥の増加等の発電効率低下につながる現象が発生してしまう。

[0018] 細孔の部分に N_a 化合物を埋め込むことにより、肯板ガラスでない、金属某板であっても N_a を光吸収層に供給することができ、CIGS型の太陽電池の場合に発電効率を向上させることができる。

[0019] このようにして、陽極酸化膜を付与したアルミニウム某板に、成分がCu、Ag、In、Ga、S、Se、TeなどのIb族元素とIIb族元素とVIb族元素とからなる半導体(I-III-VI族半導体)からなるカルコパイライト系の銅-インジウム-セレン系化合物(CIS)、銅-インジウム-ガリウム-セレン系化合物(CIGS)や、CdTe等のIIb族元素とVIb族元素とからなる半導体(II-VI族半導体)、Si等のIVb族元素からなる半導体(IV族半

導体)、GaAs等のIIIb族元素とVb族元素とからなる半導体(III-V族半導体)を含んだ光電変換層を形成し、太陽電池を得る。なお、本明細書における元素の族の記載は、短周期型周期表に某づくものである。

[0020] 陽極酸化を行うときには電解液が収容された電界層の中にアルミニウム某板を配置し、アルミニウム某板と電極間に電圧を印加し通電することで陽極酸化を行う。このとき、電極がアルミニウム某板の片側にあるときは片側の陽極酸化膜が厚くなるので片側ずつ2度陽極酸化を行うことで、両側の陽極酸化を行うことができる。例えば、特開2001-140100、特開2000-17499記載の装置を用いることができる。電極をアルミニウム某板の両側に配置すると両側を同時に陽極酸化でき、両側に印加する電圧あるいは、それぞれの電極とアルミニウム某板との距離によって通電する電流を制御したり、あるいは、アルミニウム基板の表裏側のそれぞれの電解液の濃度・温度・成分等を調整することで両側の陽極酸化層の厚さや質を調整することができる。

[0021] 特に、陽極酸化表面の粗さを小さくしたい場合、また、マイクロポアの制御をしたい場合、従来公知の陽極酸化方法を用いることができるが、上述した自己規則化法と同一の条件で行われるのが好ましい。電解電圧の好ましい範囲は1.0V～4.0Vである。

[0022] また、直流電圧を一定としつつ、断続的に電流のオンおよびオフを繰り返す方法、直流電圧を断続的に変化させつつ、電流のオンおよびオフを繰り返す方法も好適に用いることができる。これらの方法によれば、陽極酸化皮膜に微細なマイクロポアが生成するため、特に電着処理により封孔処理する際に、均一性が向上する点で、好ましい。規則性を下げたい場合はこの条件である必要はなく、陽極酸化の処理中に電圧、電流、溶液濃度、溶液温度、溶液の種別を積極的に変化させても良い。

[0023] 本陽極酸化皮膜を低温で行うと、マイクロポアの配列が規則的になり、また、ポア径が均一になる。

本発明においては、本陽極酸化処理を比較的高温で行うことにより、マイクロポアの配列を乱し、また、ポア径のばらつきを所定の範囲にすることが容易となる。また、処理時間によっても、ポア径のばらつきを制御することができる。

[0024] 本発明の太陽電池を製造する方法の具体例は、上記に記載の鏡面仕上げを施し

たアルミニウム板に以下の条件で木陽極酸化する条件が例示できる。

1) 温度範囲 $5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、濃度範囲 $0.1\text{mol/L} \sim 0.2\text{mol/L}$ である硫酸水溶液を電解液として、電圧 $10\text{V} \sim 30\text{V}$ の範囲の電圧で、処理時間 $1\text{分} \sim 30\text{分}$ の範囲で陽極酸化処理を施す。平均ポア径 $10 \sim 30\text{nm}$ 、平均ポア周期 $40 \sim 70\text{nm}$ のマイクロポアが形成される。

2) 温度範囲 $5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、濃度範囲 $0.4\text{mol/L} \sim 0.6\text{mol/L}$ である催酸水溶液を電解液として、電圧 $30\text{V} \sim 120\text{V}$ の範囲の電圧で、処理時間 $5\text{分} \sim 2\text{時間}$ の範囲で陽極酸化処理を施す。平均ポア径 $40\text{nm} \sim 70\text{nm}$ 、平均ポア周期 $120\text{nm} \sim 180\text{nm}$ のマイクロポアが形成される。

3) 温度範囲 $5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、濃度範囲 $0.01\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ であるコハク酸水溶液を電解液として電圧 $120\text{V} \sim 240\text{V}$ の範囲の電圧で、処理時間 $0.5 \sim 12\text{時間}$ の範囲で陽極酸化処理を施す。平均ポア径 $100\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 、平均ポア周期 $300\text{nm} \sim 600\text{nm}$ のマイクロポアが形成される。

上記の混酸を作製することによって、 $10 \sim 150\text{nm}$ の任意のポア周期に変えてくる。

ポア径は、燐酸に侵蝕することによって、ポア周期までの任意の大きさに拡大できる。

[0025] <マイクロポアの沖値>

マイクロポアの平均ポア径、平均ポア周期を、SEM表面写真を画像解析することにより側定する。

[0026] 平均ポア径、平均ポア周期の側定方法

ポア径に応じてFE-SEM(Field Emission Type Scanning Electron Microscope)にて $1 \sim 15$ 万倍に調整して撮影したSEM写真(傾斜 0°)より、隣接したポアの中心間隔を 30 箇所側定し、その平均値を平均ポア周期とする。

ポア径はポアの輪郭を透明なOHPシートに概ね 100 個、写し取った後、市販画像解析ソフト(商品名 Image Factory Asahi-Hi-Tech co. Ltd製)にて等価円直径に近似して、得られた値を平均ポア径とした。画像解析ソフトは同様の機能を有するものであれば、代替使用することかできる。しかし、2値化を行う際の閾値設定の任意性を極力排除するろ、OHPシート等の透明シートに写した形状を画像解析対象とすることか好ましい。

[0027] 本発明の太陽電池用基板は、金属某板上に絶縁層が設けられたフレキシブルな太陽電池用基板であって、絶縁性に優れ、かつ、該絶縁層とその上に形成される層との密着性に優れる。この基板を用いた本発明の太陽電池は、軽呈かつフレキシブルであり、低コストで製造することができ、光電変換層または裏面電極が剥がれにくく、好適な耐電圧特性を有している。

[0028] 本発明の太陽電池は、安価で軽呈な陽極酸化アルミニウム基板を用いることにより、軽呈かつ高熱伝導性で、割れにくく可撓性を有する。また、両面に陽極酸化膜を設けた基板を用いることにより、熱歪が両面で相殺され、基板のカーブや丸まりなどの変形を防ぐことができる。また、基板表面に形成された凹凸構造により、基板と金属電極との密着性を向上させ、膜剥がれを防ぐことができる。また、金属基板の両面及び端面に陽極酸化層を設け、細孔を他の絶縁材料で埋めることにより、絶縁性の確保だけでなく、太陽電池成膜中の金属基板の化学反応を防ぐことができる。

また、従来、表面粗さが小さいと密着性も小さいが、陽極酸化によってできた細孔により、その上に成膜する金属層との接触面積が増えて、密着性が向上する。表面粗さが大きいと光電変換層の結晶性が劣化し、変換効率の低下を招くが、比較的、表面粗さが小さくすむため、光電変換層の結晶性が向上し、変換効率が低下しない。このようにして結晶性の良い成膜と強い密着性を両立できる。また、細孔構造がランダム構造である場合には、周期構造ができにくくなり、光学的な波長依存特性が出にくくなる。

実施例

[0029] 以下、本発明を実施例に基き更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下の実施例では、住友軽金属(株)製 FS003材、面積3cm角のアルミニウム材を使用した。

[0030] 実施例1

3cm角のアルミニウム基板を硫酸(濃度170g/l)、温度35°C、直流電圧13Vで陽極酸化を行い平均細孔径21nm、平均隣接細孔中心間距離45nmの陽極酸化アルミナ基板を作製した。一部の基板は、浸漬時間を変えて、細孔径を25nmにした。

また、シュウ酸 濃度 0.5M)、温度 16°C、直流電圧 4.0V で陽極酸化を行い平均細孔径 56nm、平均隣接細孔中心間距離 150nm の陽極酸化アルミナ基板を作製した。一部の基板は、浸漬時間を変えて、細孔径を 60nm にした。

陽極酸化アルミナの膜厚は、すべて 3 μm 以上の膜厚にし、アルミニウム基板両面を均等に陽極酸化した。

その後、120°C の基板温度で M_0 をスパッタ成膜し、520°C に昇温し、室温に下げた。その際に、アルミニウム、アルミナ、 M_0 の熱膨張率が異なることに起因する応力がかかり密着性の弱い M_0 膜が剥離することを利用し、剥離率の評価を実施した。結果を図 1 に示す。

図 1 から明らかなように、細孔を施すことで剥離率が小さくなることがわかった。細孔径 25nm 以上になると、剥離率が 2% 以下にまで小さくなる。これは、細孔内部および、壁面に一部 M_0 が成膜されることで、アルミナと M_0 層の接触面積が増え、密着性が向上したことによると考えられる。

さらに、60nm 以上になると、剥離率がゼロになり、より強固な密着性をえることができた。

[0031] 実施例 2

実施例 1 と同様の条件で基板の片面に厚さ 10 μm の陽極酸化膜を設けた後、スパッタ法によって膜厚 0.4 μm の M_0 薄膜を形成し、支持体サンプルを作製したところ、陽極酸化層にひび割れ、剥がれが生じた。

[0032] 実施例 3

基板として、実施例 1 で用いたシュウ酸細孔径 60nm の条件で基板の両面に陽極酸化膜を形成した陽極酸化アルミニウム基板を用いた。この陽極酸化アルミニウム基板上に、RF スパッタリング (高周波スパッタリング) によって、 M_0 層を形成した後、RF スパッタリングによって、 NaF 層を形成し、更に RF スパッタリングによって、 M_0 層を形成した。このようにして堆積した $M_0/NaF/M_0$ 多層膜の厚みは約 1.0 μm の厚さであった。前記 M_0 上に $CuInGaSe_2$ 薄膜を真空容器内部で堆積した。 $CuInGaSe_2$ 薄膜の堆積は、真空容器内部に $CuInGaSe_2$ の主成分である Cu の蒸着源、 In の蒸着源、 Ga の蒸着源、および Se の蒸着源を用意し、真空度約 10^{-7} Torr のもとで、 Cu 、

In、Ga、およびSeの蒸着源ルツボを加熱し、各元素を蒸発させた。その際、ルツボの温度は適宜調節した。CuInGaSe₂薄膜は、以下に示すように2層構成とした。すなわち、1層目はInとGaの合計の原子組成に対してCuの原子組成が過剰になるように膜を形成し、続く2層目はCuの原子組成に対してInとGaの合計の原子組成が過剰になるように膜を形成した2層構造である。基板温度は550°Cで一定とした。1層目を約2 μm蒸着した。この際、原子組成比はCu/(In+Ga) = 約1.0~1.2であった。次に2層目を約1 μm蒸着し、最終的な原子組成比がCu/(In+Ga) = 0.8~0.9になるよう蒸着した。

[0033] 次に、窓層として、複層の半導体膜を形成した。まず、約50nmの厚さのCdS膜を化学析出法により堆積した。化学析出法は、硝酸Cd、チオ尿素およびアンモニアを含む水溶液を約80°Cに温め、上記光吸収層をこの水溶液に浸漬することにより行った。さらに、CdS膜の上に約80nmの厚さのZnO膜をMOCVD法で形成した。

次に、MOCVD法により、透明導電膜として、約200nmの厚さのAl添加ZnO膜を堆積した。

最後に、取り出し電極として、Alを蒸着法で形成し、太陽電池を作製した。

[0034] 得られた太陽電池について、Air Mass (AM) = 1.5、100mW/cm²の擬似太陽光を用いて太陽電池特性を評価したところ、変換効率10.0%が得られた。この結果から、本発明の陽極酸化アルミニウム基板を用いて太陽電池を形成しても、十分な光電変換効率を示すことがわかった。

[0035] 実施例4

基板として、実施例3と同様の条件で基板の両面に陽極酸化膜を形成した陽極酸化アルミニウム基板を用いた。この陽極酸化アルミニウム基板上に、RFスパッタリング（高周波スパッタリング）によって、M₀層を形成した後、RFスパッタリングによって、NaF層を形成し、更にRFスパッタリングによって、M₀層を形成した。このようにして堆積したM₀/NaF/M₀多層膜の厚みは約1.0 μmの厚さであった。

前記M₀上にCuInGaSe₂薄膜を真空容器内部で堆積した。初めに、Ga/(In+Ga)原子組成比が約0.30になるように、In、Ga、Seの各蒸発源からの蒸着レートを制御して、基板温度400°CでIn、Ga、およびSeからなる薄膜を堆積させた。次に、Cu

、Seの各蒸発源から蒸着レートを制御して、基板温度550°CでCu、Seからなる膜を堆積させた。最後にIn、Ga、Seの各蒸発源から蒸着レートを制御して、基板温度550°CでIn、Ga、Seからなる薄膜を堆積させた。このようにして得られたCuInGaSe₂膜の厚みは約2.0 μmであった。

[0036] 次に、窓層として、複層の半導体膜を形成した。まず、約50nmの厚さのCdS膜を化学析出法により堆積した。化学析出法は、硝酸Cd、チオ尿素およびアンモニアを含む水溶液を約80°Cに温め、上記光吸収層をこの水溶液に浸漬することにより行った。さらに、CdS膜の上に約80nmの厚さのZnO膜をMOCVD法で形成した。

次に、MOCVD法により、透明導電膜として、約200nmの厚さのAl添加ZnO膜を堆積した。

最後に、取り出し電極として、Alを蒸着法で形成し、太陽電池を作製した。

[0037] 得られた太陽電池について、Air Mass (AM) = 1.5、100mW/cm²の擬似太陽光を用いて太陽電池特性を評価したところ、変換効率10.2%が得られた。この結果から、本発明の陽極酸化アルミニウム基板を用いて太陽電池を形成しても、十分な光電変換効率を示すことがわかった。

[0038] 実施例5

基板として、実施例3と同様の条件で基板の両面に陽極酸化膜を形成した陽極酸化アルミニウム基板を用いた。この陽極酸化アルミニウム基板上に、RFスパッタリング（高周波スパッタリング）によって、M₀層を形成した後、RFスパッタリングによって、NaF層を形成し、更にRFスパッタリングによって、M₀層を形成した。このようにして堆積したM₀/NaF/M₀多層膜の厚みは約1.0 μmの厚さであった。

前記M₀上に、スパッタ法によりCu-Ga合金とIn金属をターゲットして、Cu-Ga膜とIn膜の積層膜を形成した。ここで、Cu-Ga合金のGa含有率は30原子%である。スパッタ法は、Arガス雰囲気中で行った。

次に、このCu-Ga膜とIn膜を積層した基板を電気炉の中に入れて、1体積%のH₂Seガスを含んだ雰囲気中で約520°Cに加熱して熱処理を行った。この処理によって、CuInGaSe₂薄膜が形成された。得られた、CuInGaSe₂膜の厚みは約2.0 μmであった。

[0039] 次に、窓層として、複層の半導体膜を形成した。まず、約50nmの厚さのcds膜を化学析出法により堆積した。化学析出法は、硝酸cd、チオ尿素およびアンモニアを含む水溶液を約80℃に温め、上記光吸収層をこの水溶液に浸漬することにより行った。さらに、cds膜の上に約80nmの厚さのzn₀膜をMOcVD法で形成した。

次に、MOcVD法により、透明導電膜として、約200nmの厚さのAl添加zn₀膜を堆積した。

最後に、取り出し電極として、Alを蒸着法で形成し、太陽電池を作製した。

[0040] 得られた太陽電池について、Air Mass (AM) = 1.5、100mw / om²の擬似太陽光を用いて太陽電池特性を評価したところ、変換効率9.7%が得られた。この結果から、本発明の陽極酸化アルミニウム基板を用いて太陽電池を形成しても、十分な光電変換効率を示すことがわかった。

産業上の利用の可^青巨吐

[0041] 本発明の太陽電池用基板は、絶縁性に優れ、かつ、該絶縁層とその上に形成される層との密着性に優れる。したがって、本発明の太陽電池用基板は、太陽電池に好適に用いることができる。

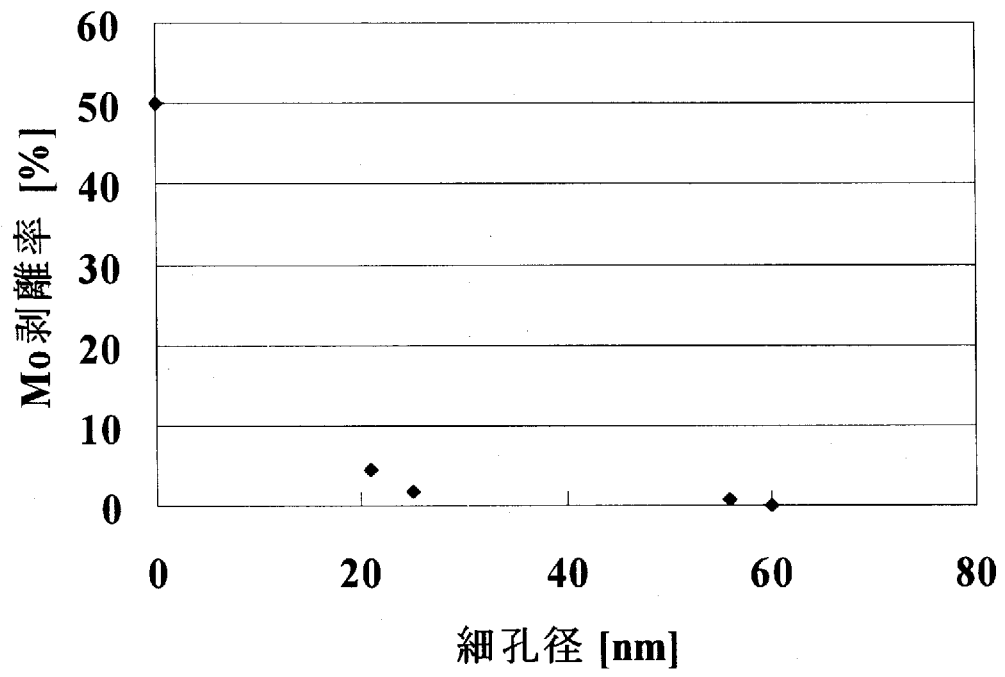
[0042] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0043] 本願は、2007年9月28日に日本国で特許出願された特願2007-255657、及び2008年3月30日に日本国で特許出願された特願2008-88957に某づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

- [1] 金属某板上に陽極酸化皮膜を有する太陽電池用某板であって、前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が10nm～600nmであることを特徴とする太陽電池用某板。
- [2] 前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が25～600nmである、請求項1記載の太陽電池用某板。
- [3] 前記陽極酸化皮膜の表面に形成された細孔の直径が60～600nmである、請求項1又は2に記載の太陽電池用某板。
- [4] 前記金属某板が、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、マグネシウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選択される少なくとも1つの金属を含有する某板である、請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池用某板。
- [5] 前記金属某板がアルミニウム某板である、請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池用某板。
- [6] 前記陽極酸化皮膜に形成された細孔の構造がランダムである、請求項1～5のいずれか1項に記載の太陽電池用某板。
- [7] 前記陽極酸化皮膜が、前記金属某板の端面および両面に形成されている、請求項1～6のいずれか1項に記載の太陽電池用某板。
- [8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の太陽電池用某板上に光電変換層を設けた太陽電池であって、前記光電変換層が、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなる半導体層を含む、太陽電池。
- [9] 前記半導体層が、銅(Cu)、銀(Ag)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、イオウ(S)、セレン(Se)及びテルル(Te)からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有してなる層である、請求項8記載の太陽電池。
- [10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の太陽電池用某板上に光電変換層を設けた太陽電池であって、前記光電変換層として、IVb族元素からなる半導体層、IIIb族元素とVb族元素とからなる半導体層、IIb族元素とVIb族元素とからなる半導体層、Ib族元素からなる層、IIb族元素からなる層、IVb族元素からなる層、及び／又はVIb族元素からなる層を含む、太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067557

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 document search (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	1996-2008	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2008	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994 -2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus (JDream1)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-286432 A (Toshiba Corp.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1 - 10
X	JP 2007-030146 A (Fujifilm Corp.), 08 February, 2007 (08.02.07), Full text; all drawings & US 2006/0234396 A1 & EP 1715085 A2	1 - 10
A	JP 2006-136782 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 01 June, 2006 (01.06.06), Par. No. [0067] (Family: none)	1 - 10



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
20 October, 2008 (20.10.08)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/JP2008/067557

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 2007-250376 A (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.), 27 September, 2007 (27.09.07), Par. No. [0025] ; table 1; Fig. 2 (Family: none)	1-10
A	JP 62-089369 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 April, 1987 (23.04.87), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 63-250866 A (Showa Aluminum Corp.), 18 October, 1988 (18.10.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	WO 2003/007386 A1 (Mid-West Research Institute) , 23 January, 2003 (23.01.03), Full text; all drawings & US 2005/0074915 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067557

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 technical feature common to all the claims is a substrate for solar cells defined in claim 1.

The international search, however, has revealed that the invention of claim 1 is not novel since it is disclosed in JP 2000-286432 A and JP 2007-030146 A.

Consequently, such a substrate for solar cells is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

The inventions of claims 1-10 therefore do not satisfy the requirement of unity of invention.

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.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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.

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)) IntCl 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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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) WPI JSTPlus(jDream11)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-286432 A (株式会社東芝) 2000. 10. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2007-030146 A (富士フイルム株式会社) 2007. 02. 08, 全文, 全図 & US 2006/0234396 A1 & EP 1715085 A2	1-10
A	JP 2006-136782 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006. 06. 01, [0067] (ファミリーなし)	1-10
旺 C欄の続きにも文献が列挙されている。 汀 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	「IA」 特に関連のある文献でなく、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) 「IO」 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	の日後に公表された文献 「IT」 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 「& J」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 20. 10. 2008	国際調査報告の発送日 28. 10. 2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 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) 加藤 万里子 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 3106

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2007-250376 A (日本製箔株式会社) 2007.09.27, [0025], [表 1], 図 2 (7 アミリーなし)	1-10
A	JP 62-089369 A (松下電器産業株式会社) 1987.04.23, 全文, 全図 (7 アミリーなし)	1-10
A	JP 63-250866 A (昭和アルミニウム株式会社) 1988. 10. 18, 全文, 全図 (7 アミリーなし)	1-10
A	WO 2003/007386 A1 (Mid-West Research Institute) 2003. 01. 23, 全文, 全図 & US 2005/0074915 A1	1-10

第II欄 請求の範囲の一部の調査かてきないときの昔見 (第1ページの2の続き)

怯第8条第3項 (PCT 17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. **r** 請求の範囲 _____ 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. **v** 請求の範囲 _____ は、有青義な国際調査をすることかて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. **r** 請求の範囲 _____ 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 発明の早一性が欠如しているときの青見 (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この国際調査機関は⁵めた。

企ての請求の範囲に共通する事項は、請求の範囲1で規定された太陽電池用某板である。

しかしながら、調査の結果、請求の範囲1に係る発明は、JP 2000-286432 A や JP 2007-030146 A に記載されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、このような太陽電池用某板は、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。

よって、請求の範囲1-10に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. **r** 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ため、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. **洋** 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の範囲について調査することかてきたため、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. **テ** 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の範囲のみについて作成した。
4. **r** 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の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する庄青

- ☐ 追加調査手数料片及び、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。
- ☐ 追加調査手数料片の納付はあったが、異議申立てはなかった。