(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-109380
(P2012-109380A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 31/04	***(2006.01)***	H01L 31/04	M	5F151
		H01L 31/04	H	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 27 頁）

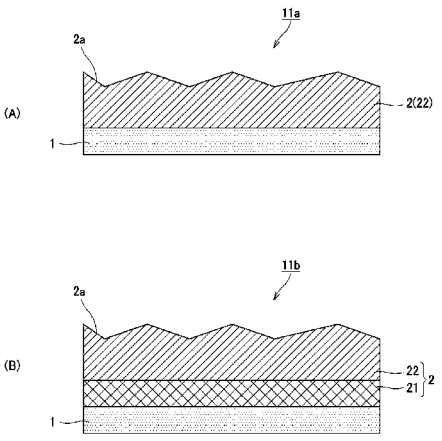
(21)出願番号　特願2010-256721 (P2010-256721)
(22)出願日　平成22年11月17日 (2010.11.17)

(71)出願人　000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋５丁目１１番３号
(74)代理人　100067736
弁理士　小池　晃
(74)代理人　100096677
弁理士　伊賀　誠司
(74)代理人　100106781
弁理士　藤井　稔也
(74)代理人　100113424
弁理士　野口　信博
(74)代理人　100150898
弁理士　祐成　篤哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面電極付透明導電基板の製造方法及び薄膜太陽電池の製造方法

(57)【要約】
【課題】　光電変換効率の高い表面電極付透明導電基板の製造方法及び薄膜太陽電池の製造方法を提供する。
【解決手段】　透光性ガラス基板１上に、スパッタリング法により、表面凹凸構造２ａが形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜としての凹凸膜２２が表面電極２として形成された表面電極付透明導電基板１１ａを、７×１０$^{-3}$～１×１０$^{-6}$Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施す。結果として、より光閉じ込め効果の高い表面電極２を提供することが可能となり、より光電変換効率の高い薄膜太陽電池１０を得ることができる。
【選択図】　図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
透光性基板上に、スパッタリング法により、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜を有する表面電極が形成された表面電極付透明導電基板を、７×１０$^{-3}$～１×１０$^{-6}$Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施すことを特徴とする表面電極付透明導電基板の製造方法。
【請求項２】
前記表面電極は、前記透光性基板上に、スパッタリング法により、酸化インジウム系の透明導電膜と、前記表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜とが順に積層されたものであることを特徴とする請求項１記載の表面電極付透明導電基板の製造方法。
【請求項３】
前記表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜が、Ａｌ、Ｇａ、Ｂ、Ｉｎ、Ｆ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆから選ばれる少なくとも１種をドープした酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項１又は２記載の表面電極付透明導電基板の製造方法。
【請求項４】
前記酸化インジウム系の透明導電膜が、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｇａから選ばれる少なくとも１種をドープした酸化インジウムからなることを特徴とする請求項２又は３記載の表面電極付透明導電基板の製造方法。
【請求項５】
透光性基板上に、表面電極と、光電変換半導体層と、裏面電極とを順に形成する薄膜太陽電池の製造方法において、
前記透光性基板上に、スパッタリング法により、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜を有する前記表面電極が形成された表面電極付透明導電基板を、７×１０$^{-3}$～１×１０$^{-6}$Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施すことを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。
【請求項６】
前記表面電極は、前記透光性基板上に、スパッタリング法により、酸化インジウム系の透明導電膜と、前記表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜とが順に積層されたものであることを特徴とする請求項５記載の薄膜太陽電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、透光性基板上に透明導電膜からなる表面電極膜を形成した表面電極付透明導電基板の製造方法及び薄膜太陽電池の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ガラス基板等の透光性基板側から光を入射させて発電を行う薄膜太陽電池では、透光性基板上に、光入射側の電極（以下、「表面電極」と称する。）が形成された透明導電ガラス基板が利用される。表面電極は、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウムなどの透明導電性膜が単独に、又は積層して形成される。また、薄膜太陽電池では、多結晶シリコン、微結晶シリコンのような結晶質シリコン薄膜やアモルファスシリコン薄膜が利用されている。この薄膜太陽電池の開発は、精力的に行なわれており、主に、安価な基板上に低温プロセスで良質のシリコン薄膜を形成することによる低コスト化と高性能化との両立の実現が目的とされている。
【０００３】
上述した薄膜太陽電池の一つとして、透光性基板上に、透明導電膜からなる表面電極と、ｐ型半導体層、ｉ型半導体層、ｎ型半導体層が順に積層された光電変換半導体層と、光反射性金属電極を含む裏面電極とを順次形成した構造を有するものが知られている。この

薄膜太陽電池では、光電変換作用が主としてこのｉ型半導体層内で生じるため、ｉ型半導体層が薄いと光吸収係数が小さい長波長領域の光が十分に吸収されない。つまり、光電変換量は、本質的にｉ型半導体層の膜厚によって制約を受ける。そこで、ｉ型半導体層を含む光電変換半導体層に入射した光をより有効に利用するために、光入射側の表面電極に表面凹凸構造を設けて光を光電変換半導体層内へ散乱させ、さらに裏面電極で反射した光を乱反射させる工夫がなされている。

【０００４】

このような薄膜太陽電池では、一般に、その光入射側の表面電極として、ガラス基板にフッ素ドープした酸化錫薄膜を熱ＣＶＤ法に基づく原料ガスの熱分解により成膜する方法（例えば、特許文献１参照。）により表面凹凸構造が形成されている。

【０００５】

しかし、表面凹凸構造を有する酸化錫膜は、５００℃以上の高温プロセスを要するなどの理由によりコストが高い。また、膜の比抵抗が高いため、膜厚を厚くすると、透過率が下がり、光電変換効率が下がってしまう。

【０００６】

そこで、酸化錫膜又はＳｎをドープした酸化インジウム（ＩＴＯ）膜からなる下地電極上に、Ａｌをドープした酸化亜鉛（ＡＺＯ）膜、又はＧａをドープした酸化亜鉛（ＧＺＯ）膜をスパッタリングにより形成し、エッチングされ易い酸化亜鉛膜をエッチングすることで、表面凹凸構造を有する表面電極を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献２参照。）。また、近赤外域の光透過性に優れたＴｉをドープした酸化インジウム（ＩＴｉＯ）膜からなる下地電極上に、成膜時にアーキングやパーティクルの発生が少ないＡｌとＧａをドープした酸化亜鉛（ＧＡＺＯ）膜をスパッタリングにより形成し、特許文献２の技術と同様に酸化亜鉛膜をエッチングすることで表面凹凸構造を有する表面電極を形成する方法も提案されている（例えば、特許文献３参照。）。

【０００７】

しかしながら、エッチングにより表面凹凸構造を形成する手法では、凹凸膜に鋭利な突起ができやすく、良好な光電変換半導体層が得難く、光電変換効率が上がらない。加えて、エッチング後の洗浄が不十分であると、半導体層に欠陥が発生し易く、この欠陥を防止するには複雑な洗浄工程を経る必要があり、量産性に乏しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特表平２－５０３６１５号公報

【特許文献２】特開２０００－２９４８１２号公報

【特許文献３】特開２０１０－３４２３２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みて提案されたものであり、光電変換効率の高い表面電極付透明導電基板の製造方法及び薄膜太陽電池の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本件発明者らは、鋭意検討を行った結果、透光性ガラス基板上にスパッタリングにより形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜からなる凹凸膜を、所定の真空度で熱処理を行うことにより、透明導電膜の導電率が増加するとともに、光閉じ込め効果の指標であるヘイズ値（散乱透過率／全光線透過率）までもが増加することを見出した。

【００１１】

すなわち、本発明に係る表面電極付透明導電基板の製造方法は、透光性基板上に、スパッタリング法により、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜を有する表面電極が形成された表面電極付透明導電基板を、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの

真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施す。
【００１２】
また、本発明に係る薄膜太陽電池の製造方法は、透光性基板上に、表面電極と、光電変換半導体層と、裏面電極とを順に形成する薄膜太陽電池の製造方法において、透光性基板上に、スパッタリング法により、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜を有する表面電極が形成された表面電極付透明導電基板を、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施す。
【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、透光性基板上に、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜を成膜した後に、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施すことによって、より高いヘイズ率を実現することができる。結果として、より光閉じ込め効果の高い表面電極を提供することができ、より光電変換効率の高い薄膜太陽電池を得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】本発明の一実施の形態に係る薄膜太陽電池の構成例を示す断面図である。
【図２】本発明の一実施の形態に係る薄膜太陽電池用の表面電極付透明導電基板の構成例を示す断面図であり、（Ａ）は、透光性ガラス基板上に、表面電極として表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜が形成されている断面図であり、（Ｂ）は、透光性ガラス基板上に、表面電極として酸化インジウム系の透明導電膜と、表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜とが順に積層されている断面図である。
【図３】真空下での熱処理前後のヘイズ率の関係を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施の形態」と称する）について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。
１．薄膜太陽電池
１－１．表面電極付透明導電基板
１－２．光電変換半導体層
１－３．裏面電極
２．薄膜太陽電池の製造方法
２－１．表面電極付透明導電基板
２－２．光電変換半導体層
２－３．裏面電極
３．実施例
【００１６】
＜１．薄膜太陽電池＞
図１は、本実施の形態に係る薄膜太陽電池の構成例を示す断面図である。薄膜太陽電池１０は、透光性ガラス基板１上に、表面電極２と、光電変換半導体層３と、裏面電極４とが順に積層された構造を有する。薄膜太陽電池１０に対して、光電変換されるべき光は、矢印に示すように透光性ガラス基板１側から入射される。
【００１７】
＜１－１．表面電極付透明導電基板＞
本実施の形態に係る表面電極付透明導電基板（透明導電凹凸膜）は、透光性ガラス基板１上に、表面電極２が形成されている。表面電極付透明導電基板としては、例えば、図２（Ａ）に示す表面電極付透明導電基板１１ａや、図２（Ｂ）に示す表面電極付透明導電基板１１ｂが挙げられる。
【００１８】
表面電極付透明導電基板１１ａは、透光性ガラス基板１上に、スパッタリング法により

、表面電極２として、凹凸膜２２としての表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜が形成されている。表面電極付透明導電基板１１ｂは、透光性ガラス基板１上に、表面電極２として、スパッタリング法により、下地膜２１としての酸化インジウム系の透明導電膜と、凹凸膜２２としての表面に凹凸構造が形成された酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜との順で積層された積層膜が形成されている。以下、表面電極付透明導電基板１１ａ及び表面電極付透明導電基板１１ｂをまとめて、単に「表面電極付透明導電基板１１」とも呼ぶ。

【００１９】

（透光性ガラス基板）

透光性ガラス基板１は、太陽光のスペクトルが透過可能なように、３５０～１２００ｎｍの波長域にて高い透過率を有することが望ましい。また、屋外環境下での使用を考慮して、電気的、化学的、物理的に安定であることが望ましい。このような透光性ガラス基板１としては、ソーダライムシリケートガラス、ボレートガラス、低アルカリ含有ガラス、石英ガラス、その他の各種ガラスなどを例示することができる。

【００２０】

なお、透光性ガラス基板１は、ガラスからその上面に成膜される透明導電膜からなる表面電極へのイオンの拡散を防止し、ガラス基板の種類や表面状態による膜の電気特性への影響を最小限度に抑えるために、酸化シリコン膜などのアルカリバリヤ膜をガラス基板上に施しても構わない。

【００２１】

（表面電極）

表面電極２は、図１に示すように、表面凹凸構造２ａを有する表面電極である。表面電極２は、透光性ガラス基板１と同様に３５０～１２００ｎｍの波長の光に対して８０％以上の高い透過率を有することが望ましい。また、表面電極２は、後に詳述する真空下での熱処理後のシート抵抗（表面抵抗）が１０Ω/□以下であることが望ましく、表面電極２のヘイズ率が１５％以上、より好ましくは２０％以上であることが望ましい。また、ヘイズ率の上限は、５０％未満が望ましい。ヘイズ率が５０％を超えると、シリコンからなる発電層での再結合や欠陥の増大により、発電効率が落ちてしまう。

【００２２】

表面電極２は、例えば、図２（Ａ）に示すように、凹凸膜２２単体で構成することができる。また、表面電極２は、例えば、図２（Ｂ）に示すように、下地膜２１と、凹凸膜２２との順で積層された積層体で構成することができる。下地膜２１は、後に詳述するように、酸化インジウム系の透明導電膜であるため、酸化亜鉛系の透明導電膜よりも体積抵抗率が小さい。そのため、図２（Ｂ）に示す表面電極２のように、透光性ガラス基板１と凹凸膜２２との間に、下地膜２１を位置させることにより、同じ抵抗率であれば、図２（Ａ）に示すように表面電極２を凹凸膜２２単体で構成するよりも、凹凸膜２２の厚さを薄くすることができる。結果として、図２（Ｂ）に示す表面電極２は、全体としての厚さが薄くなり、透光性の面で有利となる。

【００２３】

表面凹凸構造２ａの凹凸の程度は、表面凹凸を示す指標であるヘイズ率が２０％以上であることが好ましく、また、算術平均粗さ（Ｒａ）が４０～１２０ｎｍであることが好ましい。このようなヘイズ率及び算術平均粗さ（Ｒａ）の表面凹凸構造２ａを有する表面電極２によれば、光閉じ込め効果が高くなり、薄膜太陽電池１０の光電変換効率を向上させることができる。

【００２４】

（下地膜）

下地膜２１は、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｇａから選ばれる少なくとも１種をドープした酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜である。本明細書において、アモルファス質とは、Ｘ線解析における回折ピーク強度が結晶質の回折ピーク強度の２０％以下のものをいう。このような酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜として、例えば、Ｔｉをドープし

た酸化インジウム（ＩＴｉＯ）膜を用いることができる。ＩＴｉＯ膜は、近赤外域の光の透過率が高く、アモルファス質の膜を容易に形成することができ、また、その上に形成される酸化亜鉛系結晶の成長を助長させることができる。ＩＴｉＯ膜において、Ｔｉをドープする量は、０．５～２．０質量％とすることが好ましい。

【００２５】

また、酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜として、例えば、Ｓｎ、Ｇａをドープした酸化インジウム（ＩＴＧＯ）膜を用いてもよい。ＩＴＧＯ膜も、アモルファス質の膜を容易に形成することができ、また、その上に形成される酸化亜鉛系結晶の成長を助長させることができる。ＩＴＧＯ膜において、Ｓｎ、Ｇａをドープする量は、３．０～１５質量％とすることが好ましい。

【００２６】

さらに、酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜として、例えば、Ｔｉ、Ｓｎをドープした酸化インジウム（ＩＴｉＴＯ）膜を用いてもよい。ＩＴｉＴＯ膜は、ＩＴｉＯ膜に比べて、酸化亜鉛系結晶の成長をより一層助長させることができる。ＩＴｉＴＯ膜において、Ｔｉ、Ｓｎをドープする量は、０．０１～２．０質量％とすることが好ましい。

【００２７】

下地膜２１の膜厚は、２００～５００ｎｍであることが好ましく、より好ましくは３００～４００ｎｍである。膜厚が２００ｎｍを下回ると、下地膜２１によるヘイズ率増加の効果が著しく小さくなってしまう。また、膜厚が５００ｎｍを上回ると、透過率が減少し、ヘイズ率増加による光閉じ込め効果を相殺してしまう。

【００２８】

（凹凸膜）

凹凸膜２２は、Ａｌ、Ｇａ、Ｂ、Ｉｎ、Ｆ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆから選ばれる少なくとも１種をドープした酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜である。このような酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜としては、例えば、ＡｌとＧａとを共にドープした酸化亜鉛（ＧＡＺＯ）膜、Ａｌをドープした酸化亜鉛（ＡＺＯ）膜、Ｇａをドープした酸化亜鉛（ＧＺＯ）膜が挙げられる。これらの酸化亜鉛膜の中でも、ＧＡＺＯ膜が、スパッタリングによる成膜の際にアーキングが発生し難いため、より好ましい。ＧＡＺＯ膜において、ＡｌとＧａをドープする量は、０．１～０．５質量％とすることが好ましい。また、ＧＺＯ膜において、Ｇａをドープする量は、０．２～６．０質量％とすることが好ましい。

【００２９】

凹凸膜２２の膜厚は、３００～２０００ｎｍであることが好ましく、より好ましくは４００～１６００ｎｍである。膜厚が３００ｎｍよりも小さいと、凹凸が大きくならず、表面電極２のヘイズ率が１０％を下回ることがある。また、膜厚が２０００ｎｍを超えると、透過率が著しく低下する。

【００３０】

＜１－２．光電変換半導体層＞

光電変換半導体層３は、表面電極２上に、ｐ型半導体層３１と、ｉ型半導体層３２と、ｎ型半導体層３３とが順に積層されている。なお、ｐ型半導体層３１とｎ型半導体層３３とは、その順番が逆でも良いが、通常、太陽電池では光の入射側にｐ型半導体層が配置される。

【００３１】

ｐ型半導体層３１は、例えば不純物原子としてＢ（ボロン）をドープした微結晶シリコンの薄膜からなる。また、微結晶シリコンの代わりに、多結晶シリコン、非晶質シリコン、シリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの材料を用いてもよい。また、不純物原子は、Ｂに限られず、アルミニウムなどを用いてもよい。

【００３２】

ｉ型半導体層３２は、例えば、ドープされていない微結晶シリコンの薄膜からなる。また、微結晶シリコンの代わりに、多結晶シリコン、非晶質シリコン、シリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの材料を用いてもよい。また、微量の不純物を含む弱ｐ型半

導体、又は弱ｎ型半導体で光電変換機能を十分に備えたシリコン系の薄膜材料を用いてもよい。

【００３３】

ｎ型半導体層３３は、例えば、不純物原子としてＰ（リン）がドープされたｎ型微結晶シリコンからなる。また、微結晶シリコンの代わりに、多結晶シリコン、非晶質シリコン、シリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの材料を用いてもよい。また、不純物原子は、Ｐに限られず、Ｎ（窒素）などを用いてもよい。

【００３４】

＜１－３．裏面電極＞

裏面電極４は、ｎ型半導体層３３上に、透明導電性酸化膜４１と光反射性金属電極４２とが順に形成されている。

【００３５】

透明導電性酸化膜４１は、必ずしも必要とされないが、ｎ型半導体層３３と光反射性金属電極４２との付着性を高めることで、光反射性金属電極４２の反射効率を高め、且つｎ型半導体層３３を化学変化から保護する機能を有している。

【００３６】

透明導電性酸化膜４１は、酸化亜鉛膜、酸化インジウム膜、酸化錫膜などから選択される少なくとも１種で形成される。特に酸化亜鉛膜においてはＡｌ、Ｇａのうち、少なくとも１種類を、酸化インジウム膜においてはＳｎ、Ｔｉ、Ｗ、Ｃｅ、Ｇａ、Ｍｏのうち、少なくとも１種類をドープすることで導電性を高めることが好ましい。また、ｎ型半導体層３３に隣接する透明導電性酸化膜４１の比抵抗は、１．５×１０$^{-3}$Ωｃｍ以下であることが好ましい。

【００３７】

＜２．薄膜太陽電池の製造方法＞

次に、上述した本実施の形態に係る薄膜太陽電池１０の製造方法について説明する。薄膜太陽電池１０は、図１に示すように、透光性ガラス基板１上に、表面電極２と、光電変換半導体層３と、裏面電極４とを順に形成する。先ず、薄膜太陽電池１０を構成する表面電極付透明導電基板１１の製造方法について説明する。

【００３８】

＜２－１．表面電極付透明導電基板＞

図２（Ａ）に示す表面電極付透明導電基板１１ａの製造方法では、例えば、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中において、高ガス圧環境下で、スパッタリング法により、透光性ガラス基板１上に、表面電極２としての凹凸膜２２を形成する。

【００３９】

凹凸膜２２を成膜する際のガス圧は、１～１０Ｐａとするのが好ましい。ガス圧が１０Ｐａよりも高いと、ヘイズ率が上昇するのと引き換えに成膜レートが極端に低下してしまう。ガス圧が１Ｐａよりも低いと、膜表面への凹凸形状の生成が起りにくくなり、ヘイズ率が極端に低下してしまう。

【００４０】

また、凹凸膜２２のスパッタリングを行う際の基板温度は、３００℃以上とするが、３００～５５０℃とするのが好ましい。基板温度の上限は、透光性ガラス基板１の軟化点以下であれば最大８００℃まで適用可能である。一般の太陽電池用途の透光性ガラス基板の場合、軟化点は６００～６５０℃のものが多く、これらを用いる場合、５５０℃を超えると軟化点温度に近づくため、基板の強度が低下し、結果として製造歩留まりを低下させることができる。

【００４１】

図２（Ｂ）に示す表面電極付透明導電基板１１ｂの製造方法では、まず、透光性ガラス基板１の温度を２０～７０℃の範囲に保持し、導入ガスとして例えばアルゴンと酸素との混合ガスを用い、スパッタリング法により、下地膜２１を形成する。透光性ガラス基板１の温度を２０℃より低くしても、酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜を得るこ

とができるが、スパッタリング装置内に透光性ガラス基板を冷却する機構を設ける必要があり、コスト増となり好ましくない。また、透光性ガラス基板１の温度が７０℃を超えると、酸化インジウム系のアモルファス質透明導電膜を得ることが困難となる。

【００４２】

次に、下地膜２１上に凹凸膜２２を形成する。表面電極付透明導電基板１１ｂにおける凹凸膜２２は、上述した表面電極付透明導電基板１１ａと同様にして、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中において、高ガス圧環境下で、スパッタリングにより下地膜２１上に成膜することができる。

【００４３】

次に、得られた表面電極付透明導電基板１１を、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの真空度の環境下で、２５０～５５０℃で熱処理を施す。このような圧力と温度で熱処理を行うことで、酸化亜鉛結晶中にある不安定な酸素結合が取り除かれてキャリアが生成して、表面電極２を構成する透明導電膜の導電率が増加し、より高いヘイズ率を実現できる。

【００４４】

表面電極付透明導電基板１１の熱処理では、例えば、真空ポンプを用い、試料である表面電極付透明導電基板１１を基板ホルダーに固定した後、真空チャンバー内に配置し、表面電極付透明導電基板１１を加熱する。加熱方法としては、例えば、ランプヒーターにより加熱する方法が挙げられる。

【００４５】

表面電極付透明導電基板１１を熱処理する際の真空度が7×10^{-3}Ｐａ未満の場合には、十分な還元効果が得られず、結果として余剰な酸素結合部分が残留してしまう。そのため、表面電極２のシート抵抗が１０Ω/□を上回るとともに、表面電極２のヘイズ率が向上しない。熱処理時の真空度が1×10^{-6}Ｐａを超える場合には、シート抵抗が１０Ω/□を上回るとともに、表面電極２のヘイズ率が向上しない。また、表面電極付透明導電基板１１を熱処理する際の真空度が1×10^{-6}Ｐａ超える場合には、排気時間が極端に長くなり、生産性が悪く、工業的には適用が困難となる。

【００４６】

表面電極付透明導電基板１１を熱処理する際の加熱温度が２５０℃未満の場合には、十分な還元効果が得られなくなり、結果として余剰な酸素結合部分が残留し、シート抵抗が１０Ω/□を上回るとともに、表面電極２のヘイズ率が向上しない。加熱温度が５５０℃を超えると、膜が過剰に還元されてシート抵抗が１０Ω/□を上回ってしまい、表面電極２のヘイズ率が向上しない。

【００４７】

熱処理における加熱時間は、加熱温度によって異なり、適宜調整することができる。例えば、加熱温度が２５０℃の場合には３０分以上とし、加熱温度が５５０℃の場合には５分以上とする。

【００４８】

このように、本実施の形態に係る表面電極付透明導電基板の製造方法では、透光性ガラス基板１上に、表面電極２として、凹凸膜２２、又は、下地膜２１と凹凸膜２２とを成膜した後に、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施す。これにより、より高いヘイズ率を実現することができ、結果として、より光閉じ込め効果の高い表面電極２を提供することができる。

【００４９】

図３は、真空下での熱処理（真空アニール処理）前後のヘイズ率の関係を示すグラフである。具体的に、図３は、初期ヘイズ値の異なる表面電極付透明導電基板１１を用意し、1×10^{-4}Ｐａの真空度で、２５０℃又は５００℃の熱処理温度で、熱処理した際の効果の結果を示すグラフである。この表面電極付透明導電基板１１は、透光性ガラス基板１と、下地膜２１としてのＩＴｉＴＯ膜と、凹凸膜２２としてのＧＡＺＯ膜とが順に積層されている。グラフの横軸は、熱処理前の表面電極付透明導電基板１１のヘイズ率を示し、グラフの縦軸は、熱処理後の表面電極付透明導電基板１１のヘイズ率を示す。図３のグラ

フ中の破線は、熱処理前後のヘイズ率の改善比を説明するための基準線である。熱処理の効果がなかった場合、この破線の上に測定点が存在することになる。

【００５０】

図３に示す結果によれば、表面電極付透明導電基板１１に対する熱処理は、ヘイズ率を高める効果があるものの、熱処理前（初期）にヘイズがない表面電極付透明導電基板１１に対してはヘイズ率を高める効果がないことが分かる。また、熱処理の温度を２５０℃とした場合よりも、熱処理の温度を５００℃とした場合の方が、表面電極付透明導電基板１１のヘイズ率を高める効果が大きいことが分かる。

【００５１】

＜２－２．光電変換半導体層＞

次に、表面電極付透明導電基板１１における表面電極２上に、例えば、下地温度を４００℃以下に設定したプラズマＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法を用いて、光電変換半導体層３を形成する。このプラズマＣＶＤ法は、一般によく知られている平行平板型のＲＦプラズマＣＶＤを用いてもよいし、周波数１５０ＭＨｚ以下のＲＦ帯からＶＨＦ帯までの高周波電源を利用するプラズマＣＶＤ法でもよい。

【００５２】

光電変換半導体層３は、ｐ型半導体層３１と、ｉ型半導体層３２と、ｎ型半導体層３３とを順に積層して形成される。なお、必要に応じて、各半導体層に、パルスレーザ光を照射（レーザアニール）し、結晶化分率やキャリア濃度の制御を行なってもよい。

【００５３】

＜２－３．裏面電極＞

次に、光電変換半導体層３上に裏面電極４を形成する。裏面電極４は、透明導電性酸化膜４１と、光反射性金属電極４２とを順に積層して形成される。

【００５４】

透明導電性酸化膜４１は、真空蒸着、スパッタなどの方法によって形成され、ＺｎＯ、ＩＴＯ等の金属酸化物で形成することが好ましい。

【００５５】

光反射性金属電極４２は、真空蒸着、スパッタなどの方法によって形成され、Ａｇ、Ａｕ、Ａｌ、Ｃｕ及びＰｔの中から選択される１種、又は、これらを含む合金で形成することが好ましい。例えば、光反射性の高いＡｇを１００～３３０℃、より好ましくは２００～３００℃の温度で真空蒸着によって形成することが好ましい。

【００５６】

以上のように、本実施の形態に係る薄膜太陽電池１０の製造方法では、透光性ガラス基板１上に、表面電極２として、凹凸膜２２、又は、下地膜２１と凹凸膜２２とを成膜した後に、7×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施すことにより、表面電極付透明導電基板１１を製造する。これにより、エッチング手法を用いなくても良好な凹凸からなる表面電極２を形成することができ、より高いヘイズ率を実現することができる。結果として、より光閉じ込め効果の高い表面電極２を提供することができ、より光電変換効率の高い薄膜太陽電池１０を得ることができる。

【実施例】

【００５７】

以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【００５８】

（実施例１）

以下の製造条件により、酸化インジウム系の透明導電膜からなる下地膜と酸化亜鉛系の結晶質透明導電膜からなる凹凸膜との積層構造による表面電極付透明導電基板を作製した。

【００５９】

先ず、透光性ガラス基板１としてソーダライムシリケートガラス基板を用い、このガラ

ス基板上に、表面電極２として、下地膜２１と凹凸膜２２とを順に形成した。下地膜２１としては、酸化インジウムに酸化チタンを１質量％、酸化錫を０．０１質量％ドープしたＩＴｉＴＯ膜を用い、凹凸膜２２としては、酸化亜鉛に酸化ガリウム０．５８質量％、酸化アルミニウム０．３２質量％をドープしたＧＡＺＯ膜を用いた。

【００６０】

成膜は、ＤＣマグネトロンスパッタ法を用いた。使用したターゲットは、φ６インチサイズで、基板とターゲットとの間隔を６０ｍｍとした。

【００６１】

ソーダライムシリケートガラス基板の温度を２５℃に設定し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（アルゴン：酸素＝９９：１）を用い、スパッタリング法により、膜厚が２００ｎｍとなるようにＩＴｉＴＯ膜を成膜した。次に、ソーダライムシリケートガラス基板の温度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が１２００ｎｍとなるようにＧＡＺＯ膜を形成した。

【００６２】

表面電極の全光透過率は、日本分光製Ｖ－６７０を用いて測定した。表面電極のシート抵抗は、表面抵抗計ロレスタＡＰ（三菱化学（株）製、ＭＣＰ－Ｔ４００）を用いて測定した。表面電極のヘイズ値は、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製、ＨＲ－２００）を用いて測定した。成膜直後の表面電極は、シート抵抗が９．７Ω／□、全光透過率が８３．４％、ヘイズ値が１４．７％であった。

【００６３】

真空下での熱処理の方法について説明する。真空ポンプとして、ＵＬＶＡＣ社製クライオポンプＣＲＹＯ－Ｕ１０ＰＵを用い、試料をＳＵＳ製の基板ホルダーに固定した後、真空チャンバー内に配置した。始めは、基板の加熱を行わずに、真空ポンプとチャンバーとをつなぐメインバルブを全開のままで真空引きを開始し、1×10^{-5}Ｐａに到達した時点で基板の加熱を開始した。加熱方法は、ランプヒーターによりＳＵＳホルダーの背面側から加熱して２５０℃になるよう制御した。加熱開始と同時に真空度が低下するが、このときからメインバルブの開閉度の調整により真空度を7×10^{-3}Ｐａになるように制御を開始し、基板温度と真空度が安定したところから１時間熱処理を行った。熱処理が終了したら、ランプヒーターの電源を落として、１００℃以下まで基板温度が低下するまで放置したのち、真空を割って試料を取り出した。

【００６４】

その結果、真空での熱処理後に、シート抵抗値が８．６Ω/□、全光透過率が８３．２％、ヘイズ率が１９．１％となり、シート抵抗とヘイズ率が改善した。全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００６５】

（実施例２～４）

実施例２では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例２）、４５０℃（実施例３）、５５０℃（実施例４）としたこと以外は、実施例１と同様に熱処理を行った。

【００６６】

実施例２では、熱処理後にシート抵抗値が８．４Ω/□、全光透過率が８３．１％、ヘイズ率が２０．１％となった。実施例３では、熱処理後にシート抵抗値が７．７Ω/□、全光透過率が８３．０％、ヘイズ率が２１．０％となった。実施例４では、熱処理後にシート抵抗値が７．３Ω/□、全光透過率が８２．８％、ヘイズ率が２２．０％となった。実施例２～４では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００６７】

（実施例５）

実施例５では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する

際に、真空チャンバー内の真空度を１×１０$^{-6}$Ｐａとしたこと以外は、実施例１と同様にして、熱処理を行った。

【００６８】

実施例５では、熱処理後にシート抵抗値が７．３Ω/□、全光透過率が８２．８％、ヘイズ率が２２．９％となった。実施例５では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００６９】

（実施例６～８）

実施例６～８では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した透明表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例６）、４５０℃（実施例７）、５５０℃（実施例８）としたこと以外は、実施例５と同様に熱処理を行った。

【００７０】

実施例６では、熱処理後にシート抵抗値が６．７Ω/□、全光透過率が８２．７％、ヘイズ率が２４．１％となった。実施例７では、熱処理後にシート抵抗値が６．５Ω/□、全光透過率が８２．６％、ヘイズ率が２２．９％となった。実施例８では、熱処理後にシート抵抗値が６．１Ω/□、全光透過率が８２．４％、ヘイズ率が２６．４％となった。実施例６～８では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００７１】

（比較例１）

比較例１では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を１×１０$^{-2}$Ｐａとしたこと以外は、実施例１と同様にして、熱処理を行った。

【００７２】

比較例１では、熱処理後にシート抵抗値が１０．５Ω/□、全光透過率が８３．５％、ヘイズ率が１４．７％となった。比較例１では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【００７３】

（比較例２～４）

比較例２～４では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例２）、４５０℃（比較例３）、５５０℃（比較例４）としたこと以外は、比較例１と同様に熱処理を行った。

【００７４】

比較例２では、熱処理後にシート抵抗値が１０．１Ω/□、全光透過率が８３．５％、ヘイズ率が１５．４％となった。比較例３では、熱処理後にシート抵抗値が１０．０Ω/□、全光透過率が８３．４％、ヘイズ率が１４．７％となった。比較例４では、熱処理後にシート抵抗値が１０．７Ω/□、全光透過率が８３．６％、ヘイズ率が１６．９％となった。

【００７５】

比較例２、３では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。比較例４では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【００７６】

（比較例５、６）

比較例５、６では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例５）、６００℃（比較例６）としたこと以外は、実施例１と同様に熱処理を行った。

【００７７】

比較例５では、熱処理後にシート抵抗値が１２．３Ω/□、全光透過率が８４．１％、ヘイズ率が１３．２％となった。比較例５では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【００７８】
比較例６では、熱処理後にシート抵抗値が１１．５Ω/□、全光透過率が８３．９％、ヘイズ率が１７．６％となった。比較例６では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【００７９】
（比較例７、８）
比較例７、８では、実施例１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例７）、６００℃（比較例８）としたこと以外は、実施例５と同様に熱処理を行った。

【００８０】
比較例７では、熱処理後にシート抵抗値が１１．５Ω/□、全光透過率が８３．７％、ヘイズ率が１４．６％となった。比較例７では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【００８１】
比較例８では、熱処理後にシート抵抗値が１７．８Ω/□、全光透過率が８３．４％、ヘイズ率が１９．４％となった。比較例８では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【００８２】
【表１】

	膜構成	膜厚	成膜後			真空度	熱処理温度	熱処理後			熱処理後の改善比		
			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ	表面抵抗	全光透過率	ヘイズ
		(nm)	(Ω/□)	(%)	(%)	(Pa)	(℃)	(Ω/□)	(%)	(%)	前/後	後/前	後/前
実施例1	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	250	8.6	83.2	19.1	1.13	1.00	1.30
実施例2	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	350	8.4	83.1	20.1	1.16	1.00	1.37
実施例3	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	450	7.7	83.0	21.0	1.26	0.99	1.43
実施例4	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	550	7.3	82.8	22.0	1.34	0.99	1.50
実施例5	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	250	7.3	82.8	22.9	1.33	0.99	1.56
実施例6	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	350	6.7	82.7	24.1	1.45	0.99	1.64
実施例7	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	450	6.5	82.6	22.9	1.49	0.99	1.56
実施例8	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	550	6.1	82.4	26.4	1.59	0.99	1.79
比較例1	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-2}	250	10.5	83.5	14.7	0.92	1.00	1.00
比較例2	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-2}	350	10.1	83.5	15.4	0.96	1.00	1.05
比較例3	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-2}	450	10.0	83.4	14.7	0.97	1.00	1.00
比較例4	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-2}	550	10.7	83.6	16.9	0.91	1.00	1.15
比較例5	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	200	12.3	84.1	13.2	0.79	1.01	0.90
比較例6	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	7.0×10^{-3}	600	11.5	83.9	17.6	0.84	1.01	1.20
比較例7	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	200	11.5	83.7	14.6	0.85	1.00	0.99
比較例8	GAZO/ITiTO/Glass	1200	9.7	83.4	14.7	1.0×10^{-6}	600	17.8	83.4	19.4	0.54	1.00	1.32

【００８３】
（実施例９）
実施例９では、下地膜２１として、酸化インジウムに酸化チタンを１質量％ドープしたＩＴｉＯ膜を用い、凹凸膜２２としては、酸化亜鉛に酸化ガリウム０．５８質量％、酸化アルミニウム０．３２質量％をドープしたＧＡＺＯ膜を用いた。

【００８４】
実施例９では、ソーダライムシリケートガラス基板の温度を２５℃に設定し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（アルゴン：酸素＝９９：１）を用い、スパッタリング法により、膜厚が２５０ｎｍとなるようにＩＴｉＯ膜を成膜した。次に、ソーダライムシ

リケートガラス基板の温度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が１２５０ｎｍとなるようにＧＡＺＯ膜を形成した。

【００８５】

このようにして得られたガラス基板上に製作した表面電極を真空チャンバー内で２５０℃に加熱しながら、同時に真空度が7×10^{-3}Ｐａになるように１時間保持して熱処理を行った。

【００８６】

実施例９では、熱処理後に、シート抵抗値が８．９Ω/□、全光透過率が８３．８％、ヘイズ率が１７．８％となった、実施例９では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００８７】

（実施例１０～１２）

実施例１０～１２では、実施例９と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例１０）、４５０℃（実施例１１）、５５０℃（実施例１２）としたこと以外は、実施例９と同様に熱処理を行った。

【００８８】

実施例１０では、熱処理後にシート抵抗値が８．５Ω/□、全光透過率が８３．７％、ヘイズ率が１８．６％となった。実施例１１では、熱処理後にシート抵抗値が８．４Ω/□、全光透過率が８３．６％、ヘイズ率が１９．５％となった。実施例１２では、熱処理後にシート抵抗値が７．６Ω/□、全光透過率が８３．４％、ヘイズ率が２０．４％となった。

【００８９】

実施例１０～１２では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００９０】

（実施例１３）

実施例１３では、熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-6}Ｐａとしたこと以外は、実施例９と同様にして、熱処理を行った。

【００９１】

実施例１３では、熱処理後にシート抵抗値が７．８Ω/□、全光透過率が８３．５％、ヘイズ率が２１．３％となった。実施例１３では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００９２】

（実施例１４～１６）

実施例１４～１６では、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例１４）、４５０℃（実施例１５）、５５０℃（実施例１６）としたこと以外は、実施例１３と同様に熱処理を行った。

【００９３】

実施例１４では、熱処理後にシート抵抗値が７．１Ω/□、全光透過率が８３．３％、ヘイズ率が２２．４％となった。実施例１５では、熱処理後にシート抵抗値が６．９Ω/□、全光透過率が８３．２％、ヘイズ率が２１．３％となった。実施例１６では、熱処理後にシート抵抗値が６．４Ω/□、全光透過率が８３．１％、ヘイズ率が２４．５％となった。実施例１４～１６では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理前後で殆ど変化しなかった。

【００９４】

（比較例９）

比較例９では、実施例９と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-2}Ｐａとしたこと以外は、実施例９と同様にして、熱処理を行った。

【００９５】
比較例９では、熱処理後にシート抵抗値が１０．１Ω/□、全光透過率が８４．０％、ヘイズ率が１４．８％となった。比較例９では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【００９６】
（比較例１０～１２）
比較例１０～１２では、実施例９と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例１０）、４５０℃（比較例１１）、５５０℃（比較例１２）としたこと以外は、比較例９と同様に熱処理を行った。
【００９７】
比較例１０では、熱処理後にシート抵抗値が１０．６Ω/□、全光透過率が８４．１％、ヘイズ率が１５．５％となった。比較例１１では、熱処理後にシート抵抗値が１０．１Ω/□、全光透過率が８４．０％、ヘイズ率が１５．３％となった。比較例１０、１１では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【００９８】
比較例１２では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８３．９％、ヘイズ率が１７．０％となった。比較例１２では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。
【００９９】
（比較例１３、１４）
比較例１３、１４では、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例１３）、６００℃（比較例１４）としたこと以外は、実施例９と同様に熱処理を行った。
【０１００】
比較例１３では、熱処理後にシート抵抗値が１２．１Ω/□、全光透過率が８４．６％、ヘイズ率が１４．７％となった。比較例１４では、熱処理後にシート抵抗値が２０．５Ω/□、全光透過率が８４．４％、ヘイズ率が１５．２％となった。比較例１３、１４では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１０１】
（比較例１５、１６）
比較例１５、１６では、実施例９と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例１５）、６００℃（比較例１６）としたこと以外は、実施例１３と同様に熱処理を行った。
【０１０２】
比較例１５では、熱処理後にシート抵抗値が１１．４Ω/□、全光透過率が８４．２％、ヘイズ率が１６．０％となった。比較例１５では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１０３】
比較例１６では、熱処理後にシート抵抗値が１５．４Ω/□、全光透過率が８４．０％、ヘイズ率が２１．３％となった。比較例１６では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。
【０１０４】

【表２】

	膜構成	膜厚	成膜後			真空度	熱処理温度	熱処理後			熱処理後の改善比		
			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ	表面抵抗	全光透過率	ヘイズ
		(nm)	(Ω/□)	(%)	(%)	(Pa)	(℃)	(Ω/□)	(%)	(%)	前/後	後/前	後/前
実施例9	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	250	8.9	83.8	17.8	1.09	1.00	1.20
実施例10	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	350	8.5	83.7	18.6	1.14	1.00	1.26
実施例11	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	450	8.4	83.6	19.5	1.15	1.00	1.32
実施例12	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	550	7.6	83.4	20.4	1.27	0.99	1.38
実施例13	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	250	7.8	83.5	21.3	1.25	1.00	1.44
実施例14	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	350	7.1	83.3	22.4	1.36	0.99	1.51
実施例15	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	450	6.9	83.2	21.3	1.40	0.99	1.44
実施例16	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	550	6.4	83.1	24.5	1.51	0.99	1.66
比較例9	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-2}	250	10.1	84.0	14.8	0.96	1.00	1.00
比較例10	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-2}	350	10.6	84.1	15.5	0.91	1.00	1.05
比較例11	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-2}	450	10.1	84.0	15.3	0.96	1.00	1.03
比較例12	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-2}	550	10.2	83.9	17.0	0.95	1.00	1.15
比較例13	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	200	12.1	84.6	14.7	0.80	1.01	0.99
比較例14	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	7.0×10^{-3}	600	20.5	84.4	15.2	0.47	1.01	1.03
比較例15	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	200	11.4	84.2	16.0	0.85	1.00	1.08
比較例16	GAZO/ITiO/Glass	1250	9.7	83.9	14.8	1.0×10^{-6}	600	15.4	84.0	21.3	0.63	1.00	1.44

【０１０５】
（実施例１７）
実施例１７では、下地膜２１として、酸化ガリウムを３．４質量％、酸化錫を１０質量％ドープしたＩＴＧＯ膜を用い、凹凸膜２２として、酸化亜鉛に酸化ガリウム０．５８質量％、酸化アルミニウム０．３２質量％をドープしたＧＡＺＯ膜を用いた。
【０１０６】
ソーダライムシリケートガラス基板の温度を２５℃に設定し、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（アルゴン：酸素＝９９：１）を用い、スパッタリング法により、膜厚が１５０ｎｍとなるようにＩＴｉＯ膜を成膜した。次に、ソーダライムシリケートガラス基板の温度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が１１５０ｎｍとなるようにＧＡＺＯ膜を形成した。
【０１０７】
このようにして得られたガラス基板上に製作した表面電極を真空チャンバー内で２５０℃に加熱しながら、同時に真空度が7×10^{-3}Ｐａになるように１時間保持して熱処理を行った。
【０１０８】
実施例１７では、熱処理後に、シート抵抗値が８．５Ω/□、全光透過率が８２．２％、ヘイズ率が１８．３％となった。実施例１７では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。
【０１０９】
（実施例１８～２０）
実施例１８～２０では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例１８）、４５０℃（実施例１９）、５５０℃（実施例２０）としたこと以外は、実施例１７と同様に熱処理を行った。
【０１１０】

実施例１８では、熱処理後にシート抵抗値が８．３Ω/□、全光透過率が８２．２％、ヘイズ率が１９．２％となった。実施例１９では、熱処理後にシート抵抗値が７．６Ω/□、全光透過率が８２．０％、ヘイズ率が２０．１％となった。実施例２０では、熱処理後にシート抵抗値が７．４Ω/□、全光透過率が８１．９％、ヘイズ率が２１．０％となった。実施例１８～２０では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１１１】

（実施例２１）

実施例２１では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-6}Ｐａとしたこと以外は、実施例１７と同様にして、熱処理を行った。

【０１１２】

実施例２１では、熱処理後にシート抵抗値が７．２Ω/□、全光透過率が８１．９％、ヘイズ率が２１．９％となった。実施例２１では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１１３】

（実施例２２～２４）

実施例２２～２４では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例２２）、４５０℃（実施例２３）、５５０℃（実施例２４）としたこと以外は、実施例２１と同様に熱処理を行った。

【０１１４】

実施例２２では、熱処理後にシート抵抗値が６．９Ω/□、全光透過率が８１．８％、ヘイズ率が２３．０％となった。実施例２３では、熱処理後にシート抵抗値が６．６Ω/□、全光透過率が８１．７％、ヘイズ率が２１．９％となった。実施例２４では、熱処理後にシート抵抗値が６．０Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が２５．２％となった。実施例２２～２４では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１１５】

（比較例１７）

比較例１７では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-2}Ｐａとしたこと以外は、実施例１７と同様にして、熱処理を行った。

【０１１６】

比較例１７では、熱処理後にシート抵抗値が１０．７Ω/□、全光透過率が８２．６％、ヘイズ率が１４．６％となり、シート抵抗とヘイズ率の改善効果は見られなかった。

【０１１７】

（比較例１８～２０）

比較例１８～２０では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例１８）、４５０℃（比較例１９）、５５０℃（比較例２０）で熱処理したこと以外は、比較例１７と同様に熱処理を行った。

【０１１８】

比較例１８では、熱処理後にシート抵抗値が１０．１Ω/□、全光透過率が８２．５％、ヘイズ率が１５．３％となった。比較例１９では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８４．０％、ヘイズ率が１４．６％となった。比較例２０では、熱処理後にシート抵抗値が１０．４Ω/□、全光透過率が８２．６％、ヘイズ率が１６．８％となった。比較例１８～２０では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１１９】

（比較例２１、２２）
比較例２１、２２では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例２１）、６００℃（比較例２２）としたこと以外は、実施例１７と同様に熱処理を行った。
【０１２０】
比較例２１では、熱処理後にシート抵抗値が１１．５Ω/□、全光透過率が８３．２％、ヘイズ率が１６．２％となった。比較例２２では、熱処理後にシート抵抗値が１４．４Ω/□、全光透過率が８２．９％、ヘイズ率が１４．３％となった。比較例２１、２２では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１２１】
（比較例２３、２４）
比較例２３、２４では、実施例１７と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例２３）、６００℃（比較例２４）としたこと以外は、実施例２１と同様に熱処理を行った。
【０１２２】
比較例２３では、熱処理後にシート抵抗値が１０．７Ω/□、全光透過率が８２．８％、ヘイズ率が１５．８％となった。比較例２３では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１２３】
比較例２４では、熱処理後にシート抵抗値が２５．７Ω/□、全光透過率が８２．５％、ヘイズ率が２１．０％となった。比較例２４では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。
【０１２４】
【表３】

	膜構成	膜厚	成膜後			真空度	熱処理温度	熱処理後			熱処理後の改善比		
			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ	表面抵抗	全光透過率	ヘイズ
		(nm)	(Ω/□)	(%)	(%)	(Pa)	(℃)	(Ω/□)	(%)	(%)	前/後	後/前	後/前
実施例17	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	250	8.5	82.2	18.3	1.18	1.00	1.25
実施例18	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	350	8.3	82.2	19.2	1.20	1.00	1.31
実施例19	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	450	7.6	82.0	20.1	1.32	0.99	1.38
実施例20	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	550	7.4	81.9	21.0	1.35	0.99	1.44
実施例21	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	250	7.2	81.9	21.9	1.38	0.99	1.50
実施例22	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	350	6.9	81.8	23.0	1.45	0.99	1.58
実施例23	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	450	6.6	81.7	21.9	1.51	0.99	1.50
実施例24	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	550	6.0	81.4	25.2	1.66	0.99	1.73
比較例17	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-2}	250	10.7	82.6	14.6	0.94	1.00	1.00
比較例18	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-2}	350	10.1	82.5	15.3	0.99	1.00	1.05
比較例19	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-2}	450	10.2	82.5	14.6	0.98	1.00	1.00
比較例20	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-2}	550	10.4	82.6	16.8	0.96	1.00	1.15
比較例21	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	200	11.5	83.2	16.2	0.87	1.01	1.11
比較例22	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	7.0×10^{-3}	600	14.4	82.9	14.3	0.69	1.01	0.98
比較例23	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	200	10.7	82.8	15.8	0.93	1.00	1.08
比較例24	GAZO/ITGO/Glass	1150	10.0	82.5	14.6	1.0×10^{-6}	600	25.7	82.5	21.0	0.39	1.00	1.44

【０１２５】
（実施例２５）
実施例２５では、下地膜２１を用いず、凹凸膜２２として、酸化亜鉛に酸化アルミニウム２．０質量％をドープしたＡＺＯ膜を用いた。ソーダライムシリケートガラス基板の温

度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が２４００ｎｍとなるようにＡＺＯ膜を形成した。得られたガラス基板上に製作した表面電極を真空チャンバー内で２５０℃に加熱しながら、同時に真空度が7×10^{-3}Ｐａになるように１時間保持して熱処理を行った。

【０１２６】

実施例２５では、熱処理後に、シート抵抗値が８．８Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が１７．１％となった。実施例２５では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１２７】

（実施例２６～２８）

実施例２６～２８では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例２６）、４５０℃（実施例２７）、５５０℃（実施例２８）としたこと以外は、実施例２５と同様に熱処理を行った。

【０１２８】

実施例２６では、熱処理後にシート抵抗値が８．７Ω/□、全光透過率が８１．２％、ヘイズ率が１８．０％となった。実施例２７では、熱処理後にシート抵抗値が８．５Ω/□、全光透過率が８１．１％、ヘイズ率が１８．８％となった。実施例２８では、熱処理後にシート抵抗値が８．４Ω/□、全光透過率が８１．０％、ヘイズ率が１９．７％となった。実施例２６～２８では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率は殆ど変化しなかった。

【０１２９】

（実施例２９）

実施例２９では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-6}Ｐａとしたこと以外は、実施例２５と同様にして、熱処理を行った。

【０１３０】

実施例２９では、熱処理後にシート抵抗値が８．１Ω/□、全光透過率が８０．９％、ヘイズ率が２０．６％となった。実施例２９では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１３１】

（実施例３０～３２）

実施例３０～３２では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例３０）、４５０℃（実施例３１）、５５０℃（実施例３２）としたこと以外は、実施例２９と同様に熱処理を行った。

【０１３２】

実施例３０では、熱処理後にシート抵抗値が７．６Ω/□、全光透過率が８０．８％、ヘイズ率が２１．６％となった。実施例３１では、熱処理後にシート抵抗値が７．３Ω/□、全光透過率が８０．７％、ヘイズ率が２０．６％となった。実施例３２では、熱処理後にシート抵抗値が６．８Ω/□、全光透過率が８０．５％、ヘイズ率が２３．６％となった。実施例３０～３２では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１３３】

（比較例２５）

比較例２５では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-2}Ｐａとしたこと以外は、実施例２５と同様にして、熱処理を行った。

【０１３４】

比較例２５では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８１．３％

、ヘイズ率が１４．９％となった。比較例２５では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１３５】

（比較例２６～２８）

比較例２６～２８では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例２６）、４５０℃（比較例２７）、５５０℃（比較例２８）としたこと以外は、比較例２５と同様に熱処理を行った。

【０１３６】

比較例２６では、熱処理後にシート抵抗値が１１．０Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が１５．６％となった。比較例２７では、熱処理後にシート抵抗値が１０．６Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が１４．９％となった。比較例２８では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が１７．１％となった。比較例２６～２８では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１３７】

（比較例２９、３０）

比較例２９、３０では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例２９）、６００℃（比較例３０）としたこと以外は、実施例２５と同様に熱処理を行った。

【０１３８】

比較例２９では、熱処理後にシート抵抗値が１２．１Ω/□、全光透過率が８１．９％、ヘイズ率が１６．２％となった。比較例３０では、熱処理後にシート抵抗値が５６．８Ω/□、全光透過率が８１．８％、ヘイズ率が１４．３％となった。比較例２９、３０では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１３９】

（比較例３１、３２）

比較例３１、３２では、実施例２５と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例３１）、６００℃（比較例３２）としたこと以外は、実施例２９と同様に熱処理を行った。

【０１４０】

比較例３１では、熱処理後にシート抵抗値が１１．３Ω/□、全光透過率が８１．５％、ヘイズ率が１６．１％となった。比較例３１では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１４１】

比較例３２では、熱処理後にシート抵抗値が４５．２Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が２１．５％となった。比較例３２では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【０１４２】

【表４】

	膜構成	膜厚 (nm)	成膜後 表面抵抗 (Ω/□)	成膜後 全光透過率 (%)	成膜後 ヘイズ (%)	真空度 (Pa)	熱処理温度 (℃)	熱処理後 表面抵抗 (Ω/□)	熱処理後 全光透過率 (%)	熱処理後 ヘイズ (%)	熱処理後の改善比 表面抵抗 前/後	熱処理後の改善比 全光透過率 後/前	熱処理後の改善比 ヘイズ 後/前
実施例25	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	250	8.8	81.3	17.1	1.14	1.00	1.15
実施例26	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	350	8.7	81.2	18.0	1.15	1.00	1.21
実施例27	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	450	8.5	81.1	18.8	1.18	1.00	1.27
実施例28	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	550	8.4	81.0	19.7	1.19	1.00	1.32
実施例29	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	250	8.1	80.9	20.6	1.24	1.00	1.38
実施例30	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	350	7.6	80.8	21.6	1.32	0.99	1.45
実施例31	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	450	7.3	80.7	20.6	1.37	0.99	1.38
実施例32	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	550	6.8	80.5	23.6	1.47	0.99	1.59
比較例25	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-2}	250	10.2	81.3	14.9	0.98	1.00	1.00
比較例26	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-2}	350	11.0	81.4	15.6	0.91	1.00	1.05
比較例27	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-2}	450	10.6	81.4	14.9	0.94	1.00	1.00
比較例28	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-2}	550	10.2	81.3	17.1	0.98	1.00	1.15
比較例29	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	200	12.1	81.9	16.2	0.83	1.01	1.09
比較例30	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	7.0×10^{-3}	600	56.8	81.8	14.3	0.18	1.01	0.96
比較例31	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	200	11.3	81.5	16.1	0.89	1.00	1.08
比較例32	AZO/Glass	2400	10.0	81.3	14.9	1.0×10^{-6}	600	45.2	81.3	21.5	0.22	1.00	1.44

【０１４３】

（実施例３３）

実施例３３では、下地膜２１を用いず、凹凸膜２２として、酸化亜鉛に酸化ガリウム０．５８質量％、酸化アルミニウム０．３２質量％をドープしたＧＡＺＯ膜を用いた。ソーダライムシリケートガラス基板の温度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が２１００ｎｍとなるようにＡＺＯ膜を形成した。得られた表面電極を真空チャンバー内で２５０℃に加熱しながら、同時に真空度が７×１０$^{-3}$ Ｐａになるように１時間保持して熱処理を行った。

【０１４４】

実施例３３では、熱処理後に、シート抵抗値が８．７Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が１６．８％となった。実施例３３では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１４５】

（実施例３４～３６）

実施例３４～３６では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例３４）、４５０℃（実施例３５）、５５０℃（実施例３６）としたこと以外は、実施例３３と同様に熱処理を行った。

【０１４６】

実施例３４では、熱処理後にシート抵抗値が８．７Ω/□、全光透過率が８１．１％、ヘイズ率が１７．６％となった。実施例３５では、熱処理後にシート抵抗値が８．５Ω/□、全光透過率が８１．１％、ヘイズ率が１８．５％となった。実施例３６では、熱処理後にシート抵抗値が８．４Ω/□、全光透過率が８１．０％、ヘイズ率が１９．３％となった。実施例３４～３６では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１４７】

（実施例３７）
実施例３７では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を１×１０$^{-6}$Ｐａとしたこと以外は、実施例３３と同様にして、熱処理を行った。
【０１４８】
実施例３７では、熱処理後にシート抵抗値が８．２Ω/□、全光透過率が８１．０％、ヘイズ率が２０．１％となった。実施例３７では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。
【０１４９】
（実施例３８～４０）
実施例３８～４０では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例３８）、４５０℃（実施例３９）、５５０℃（実施例４０）としたこと以外は、実施例３７と同様に熱処理を行った。
【０１５０】
実施例３８では、熱処理後にシート抵抗値が７．８Ω/□、全光透過率が８０．９％、ヘイズ率が２１．２％となった。実施例３９では、熱処理後にシート抵抗値が７．２Ω/□、全光透過率が８０．７％、ヘイズ率が２０．１％となった。実施例４０では、熱処理後にシート抵抗値が６．８Ω/□、全光透過率が８０．６％、ヘイズ率が２３．２％となった。実施例３８～４０では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後殆ど変化しなかった。
【０１５１】
（比較例３３）
比較例３３では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を１×１０$^{-2}$Ｐａとしたこと以外は、実施例３３と同様にして、熱処理を行った。
【０１５２】
比較例３３では、熱処理後にシート抵抗値が１０．６Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が１４．６％となった。比較例３３では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１５３】
（比較例３４～３６）
比較例３４～３６では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例３４）、４５０℃（比較例３５）、５５０℃（比較例３６）としたこと以外は、比較例３３と同様に熱処理を行った。
【０１５４】
比較例３４では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が１５．３％となった。比較例３５では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が１４．６％となった。比較例３６では、熱処理後にシート抵抗値が１０．６Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が１６．８％となった。比較例３４～３６では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。
【０１５５】
（比較例３７、３８）
比較例３７、３８では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例３７）、６００℃（比較例３８）としたこと以外は、実施例３３と同様に熱処理を行った。
【０１５６】
比較例３７では、熱処理後にシート抵抗値が１２．１Ω/□、全光透過率が８１．９％

、ヘイズ率が１６．２％となった。比較例３８では、熱処理後にシート抵抗値が２２．３Ω/□、全光透過率が８１．７％、ヘイズ率が１４．３％となった。比較例３７、３８では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１５７】

（比較例３９、４０）

比較例３９、４０では、実施例３３と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例３９）、６００℃（比較例４０）としたこと以外は、実施例３７と同様に熱処理を行った。

【０１５８】

比較例３９では、熱処理後にシート抵抗値が１１．８Ω/□、全光透過率が８１．６％、ヘイズ率が１５．８％となった。比較例３９では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１５９】

比較例４０では、熱処理後にシート抵抗値が１５．３Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が２１．０％となった。比較例４０では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【０１６０】

【表５】

	膜構成	膜厚	成膜後			真空度	熱処理温度	熱処理後			熱処理後の改善比		
			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ	表面抵抗	全光透過率	ヘイズ
		(nm)	(Ω/□)	(%)	(%)	(Pa)	(℃)	(Ω/□)	(%)	(%)	前/後	後/前	後/前
実施例33	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	250	8.7	81.3	16.8	1.14	1.00	1.15
実施例34	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	350	8.7	81.1	17.6	1.14	1.00	1.21
実施例35	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	450	8.5	81.1	18.5	1.16	1.00	1.27
実施例36	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	550	8.4	81.0	19.3	1.17	1.00	1.32
実施例37	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	250	8.2	81.0	20.1	1.20	1.00	1.38
実施例38	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	350	7.8	80.9	21.2	1.28	0.99	1.45
実施例39	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	450	7.2	80.7	20.1	1.37	0.99	1.38
実施例40	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	550	6.8	80.6	23.2	1.45	0.99	1.59
比較例33	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-2}	250	10.6	81.4	14.6	0.94	1.00	1.00
比較例34	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-2}	350	10.2	81.3	15.3	0.97	1.00	1.05
比較例35	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-2}	450	10.2	81.3	14.6	0.97	1.00	1.00
比較例36	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-2}	550	10.6	81.4	16.8	0.94	1.00	1.15
比較例37	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	200	12.1	81.9	16.2	0.82	1.01	1.11
比較例38	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	7.0×10^{-3}	600	22.3	81.7	14.3	0.44	1.01	0.98
比較例39	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	200	11.8	81.6	15.8	0.84	1.00	1.08
比較例40	GAZO/Glass	2100	9.9	81.3	14.6	1.0×10^{-6}	600	15.3	81.3	21.0	0.65	1.00	1.44

【０１６１】

（実施例４１）

実施例４１では、下地膜２１を用いず、凹凸膜２２として、酸化亜鉛に酸化ガリウム３．４質量％をドープしたＧＺＯ膜を用いた。ソーダライムシリケートガラス基板の温度を３００℃に設定し、スパッタパワーＤＣ４００Ｗ、導入ガスをアルゴンガス１００％とし、ガス圧を７Ｐａに調整し、総膜厚が２２００ｎｍとなるようにＡＺＯ膜を形成した。得られた表面電極を真空チャンバー内で２５０℃に加熱しながら、同時に真空度が7×10^{-3}Ｐａになるように１時間保持して熱処理を行った。

【０１６２】

実施例４１では、熱処理後に、シート抵抗値が９．２Ω/□、全光透過率が８１．２％

、ヘイズ率が１７．２％となった。実施例４１では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１６３】

（実施例４２～４４）

実施例４２～４４では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例４２）、４５０℃（実施例４３）、５５０℃（実施例４４）としたこと以外は、実施例４１と同様に熱処理を行った。

【０１６４】

実施例４２では、熱処理後にシート抵抗値が９．０Ω/□、全光透過率が８１．２％、ヘイズ率が１８．１％となった。実施例４３では、熱処理後にシート抵抗値が８．７Ω/□、全光透過率が８１．１％、ヘイズ率が１８．９％となった。実施例４４では、熱処理後にシート抵抗値が８．４Ω/□、全光透過率が８１．０％、ヘイズ率が１９．８％となった。実施例４２～４４では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１６５】

（実施例４５）

実施例４５では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-6}Ｐａとしたこと以外は、実施例４１と同様に熱処理を行った。

【０１６６】

実施例４５では、熱処理後にシート抵抗値が７．９Ω/□、全光透過率が８０．９％、ヘイズ率が２０．６％となった。実施例４５では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１６７】

（実施例４６～４８）

実施例４６～４８では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（実施例４６）、４５０℃（実施例４７）、５５０℃（実施例４８）としたこと以外は、実施例４５と同様に熱処理を行った。

【０１６８】

実施例４６では、熱処理後にシート抵抗値が７．８Ω/□、全光透過率が８０．９％、ヘイズ率が２１．７％となった。実施例４７では、熱処理後にシート抵抗値が７．１Ω/□、全光透過率が８０．７％、ヘイズ率が２０．６％となった。実施例４８では、熱処理後にシート抵抗値が６．９Ω/□、全光透過率が８０．６％、ヘイズ率が２３．７％となった。実施例４６～４８では、シート抵抗とヘイズ率が改善し、全光透過率が熱処理の前後で殆ど変化しなかった。

【０１６９】

（比較例４１）

比較例４１では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を熱処理する際に、真空チャンバー内の真空度を1×10^{-2}Ｐａとしたこと以外は、実施例４１と同様にして、熱処理を行った。

【０１７０】

比較例４１では、熱処理後にシート抵抗値が１１．０Ω/□、全光透過率が８１．４％、ヘイズ率が１４．８％となった。比較例４１では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１７１】

（比較例４２～４４）

比較例４２～４４では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を３５０℃（比較例４２）、４５０℃（比較例

４３）、５５０℃（比較例４４）としたこと以外は、比較例４１と同様に熱処理を行った。

【０１７２】

比較例４２では、熱処理後にシート抵抗値が１０．３Ω/□、全光透過率が８１．２％、ヘイズ率が１５．４％となった。比較例４３では、熱処理後にシート抵抗値が１０．２Ω/□、全光透過率が８１．２％、ヘイズ率が１４．３％となった。比較例４４では、熱処理後にシート抵抗値が１０．４Ω/□、全光透過率が８１．１％、ヘイズ率が１６．９％となった。比較例４２～４４では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１７３】

（比較例４５、４６）

比較例４５、４６では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例４５）、６００℃（比較例４６）としたこと以外は、実施例４１と同様に熱処理を行った。

【０１７４】

比較例４５では、熱処理後にシート抵抗値が１２．１Ω/□、全光透過率が８１．９％、ヘイズ率が１５．２％となった。比較例４６では、熱処理後にシート抵抗値が２６．７Ω/□、全光透過率が８１．７％、ヘイズ率が１４．２％となった。比較例４５、４６では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１７５】

（比較例４７、４８）

比較例４７、４８では、実施例４１と同様な手順でガラス基板上に製作した表面電極を、真空チャンバー内で熱処理する際の温度を２００℃（比較例４７）、６００℃（比較例４８）としたこと以外は、実施例４５と同様に熱処理を行った。

【０１７６】

比較例４７では、熱処理後にシート抵抗値が１１．８Ω/□、全光透過率が８１．５％、ヘイズ率が１５．９％となった。比較例４７では、シート抵抗とヘイズ率の改善効果が見られなかった。

【０１７７】

比較例４８では、熱処理後にシート抵抗値が１６．３Ω/□、全光透過率が８１．３％、ヘイズ率が２１．２％となった。比較例４８では、シート抵抗の改善効果が見られなかった。

【０１７８】

【表６】

	膜構成	膜厚	成膜後			真空度	熱処理温度	熱処理後			熱処理後の改善比		
			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ			表面抵抗	全光透過率	ヘイズ	表面抵抗	全光透過率	ヘイズ
		(nm)	(Ω/□)	(%)	(%)	(Pa)	(℃)	(Ω/□)	(%)	(%)	前/後	後/前	後/前
実施例41	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	250	9.2	81.2	17.2	1.05	1.00	1.17
実施例42	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	350	9.0	81.2	18.1	1.08	1.00	1.23
実施例43	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	450	8.7	81.1	18.9	1.11	1.00	1.29
実施例44	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	550	8.4	81.0	19.8	1.15	1.00	1.35
実施例45	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	250	7.9	80.9	20.6	1.22	1.00	1.40
実施例46	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	350	7.8	80.9	21.7	1.24	1.00	1.47
実施例47	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	450	7.1	80.7	20.6	1.36	0.99	1.40
実施例48	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	550	6.9	80.6	23.7	1.41	0.99	1.61
比較例41	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-2}	250	11.0	81.4	14.8	0.88	1.00	1.01
比較例42	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-2}	350	10.3	81.2	15.4	0.94	1.00	1.05
比較例43	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-2}	450	10.2	81.2	14.3	0.95	1.00	0.97
比較例44	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-2}	550	10.4	81.1	16.9	0.93	1.00	1.15
比較例45	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	200	12.1	81.9	15.2	0.80	1.01	1.03
比較例46	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	7.0×10^{-3}	600	26.7	81.7	14.2	0.36	1.01	0.97
比較例47	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	200	11.8	81.5	15.9	0.82	1.00	1.08
比較例48	GZO/Glass	2200	9.7	81.2	14.7	1.0×10^{-6}	600	16.3	81.3	21.2	0.60	1.00	1.44

【０１７９】

表１～６に示すように、実施例１～４８では、表面電極付透明導電基板を７×１０$^{-3}$～１×１０$^{-6}$Ｐａの真空度で、２５０～５５０℃で熱処理を施すことにより、シート抵抗とヘイズ率とを改善することができた。また、実施例１～４８では、熱処理の前後で１．２５倍以上ヘイズ率を向上させることができた。さらに、実施例１～４８で得られた表面電極（透明導電膜）の透明度については、若干低下傾向にあるが、実用上問題のない範囲であることが確認された。

【０１８０】

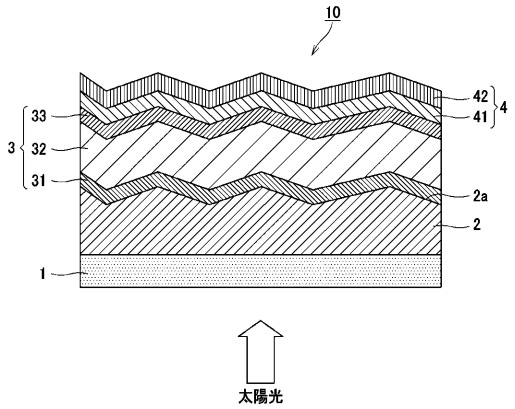
一方、比較例１～４８では、熱処理時の真空度が、７×１０$^{-3}$Ｐａ未満又は１×１０$^{-6}$Ｐａを超えているため、表面抵抗やヘイズ率の改善が見られなかった。また、比較例１～４８では、熱処理温度が、２５０℃未満又は５５０℃を超えているため、シート抵抗とヘイズ率とを改善することができなかった。

【符号の説明】

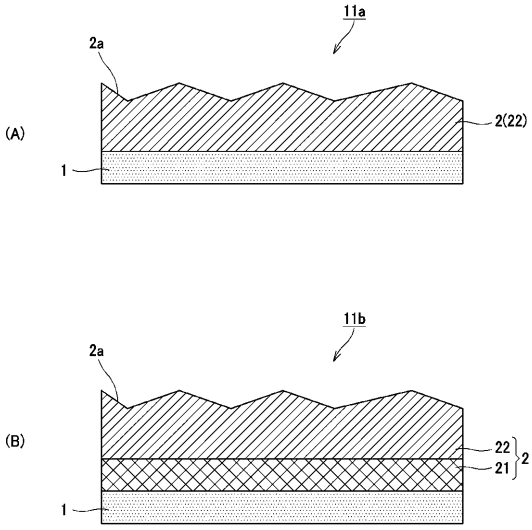
【０１８１】

１　透光性ガラス基板、２　表面電極、２ａ　表面凹凸構造、２１　下地膜、２２　凹凸膜、３　光電変換半導体層、１１　表面電極付透明導電基板、３１　ｐ型半導体層、３２　ｉ型半導体層、３３　ｎ型半導体層、４　裏面電極、４１　透明導電性酸化物、４２　光反射性金属電極

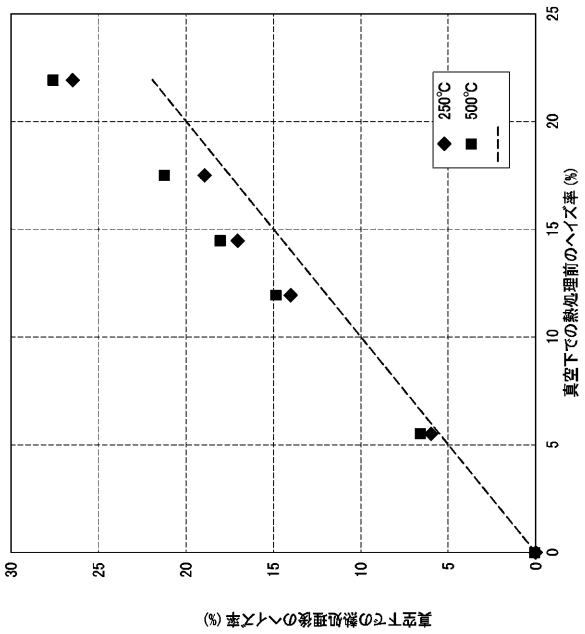
【図１】


10
42
41
4
33
32
31
3
2a
2
1
太陽光

【図２】


11a
2a
2(22)
(A)
1
11b
2a
22
21
2
(B)
1

【図３】


250℃
500℃
真空下での熱処理前のヘイズ率 (%)
真空下での熱処理後のヘイズ率 (%)
0
5
10
15
20
25
30

フロントページの続き

(72)発明者　山野辺　康徳
東京都青梅市末広町１－６－１　住友金属鉱山株式会社青梅事業所内
(72)発明者　松村　文彦
東京都青梅市末広町１－６－１　住友金属鉱山株式会社青梅事業所内

Ｆターム(参考) 5F151 AA03　AA04　AA05　AA07　CB27　DA04　FA02　FA19　GA03