

(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10月11日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/137497 A1

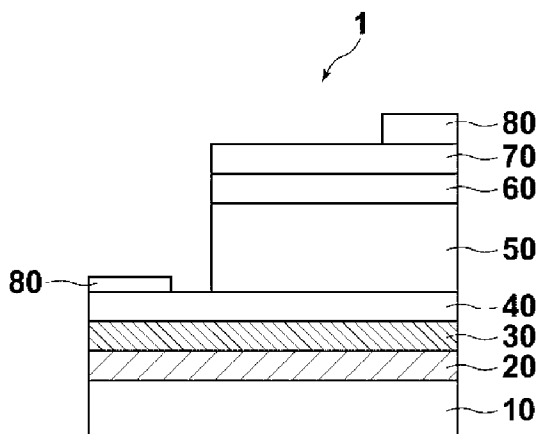
- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01) C23C 22/05 (2006.01)  
C23C 22/02 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)  
C23C 22/03 (2006.01) C25D 11/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002354
- (22) 国際出願日: 2012年4月4日(04.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-083336 2011年4月5日(05.04.2011) JP  
特願 2011-212194 2011年9月28日(28.09.2011) JP  
特願 2011-212195 2011年9月28日(28.09.2011) JP  
特願 2011-212197 2011年9月28日(28.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士  
フィルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26  
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): 佐藤 圭吾  
(SATO, Keigo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上  
郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会  
社内 Kanagawa (JP). 祐谷 重徳(YUUYA, Shigenori)
- [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島  
577番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa  
(JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et  
al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-  
18-3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特  
許事務所 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.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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),

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT HAVING MOLYBDENUM ELECTRODE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: モリブデン電極付光電変換素子用基板および光電変換素子並びに太陽電池

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a substrate for a photoelectric conversion element in which it is possible to efficiently diffuse alkali metal ions in a photoelectric conversion semiconductor layer, and in which the photoelectric conversion efficiency of the photoelectric conversion element is increased. [Solution] A substrate for a photoelectric conversion element is made comprising an alkali metal silicate layer (30), which includes sodium silicate and lithium silicate or potassium silicate on a substrate (10), or alternatively is made comprising an alkali metal silicate layer (30) (not containing alkali earth metals) which includes silicon, an alkali metal and at least one kind among group-13 elements other than aluminium and group-15 elements other than nitrogen, and is formed on a substrate (10) by means of a liquid phase method.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/137497 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

【課題】光電変換素子用基板を、アルカリ金属イオンを光電変換半導体層に対して効率よく拡散することが可能であって、光電変換素子の光電変換効率を高くすることができるものとする。【解決手段】光電変換素子用基板を、基板(10)上にケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムを含むアルカリ金属ケイ酸塩層(30)を有するものとする。あるいは、基板(10)上に、アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素のうち少なくとも1種と、ケイ素と、アルカリ金属を含み、液相法によって形成されたアルカリ金属ケイ酸塩層(但し、アルカリ土類金属を含まない)(30)を有するものとする。

## 明 細 書

発明の名称：

### モリブデン電極付光電変換素子用基板および光電変換素子並びに太陽電池 技術分野

[0001] 本発明は、モリブデン電極付光電変換素子用基板および太陽電池等の用途に好適な光電変換素子、並びに太陽電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] 下部電極（裏面電極）と光吸収により電流を発生する光電変換層と上部電極（透明電極）との積層構造を基板上に有する光電変換素子が、太陽電池等の用途に使用されている。従来、太陽電池においては、バルクの単結晶Si又は多結晶Si、あるいは薄膜のアモルファスSiを用いたSi系太陽電池が主流であったが、近年Siに依存しない化合物半導体系太陽電池の研究開発がなされている。化合物半導体系太陽電池として、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなるCIS（Cu-In-Se）系あるいはCIGS（Cu-In-Ga-Se）系等の薄膜系が光吸収率が高く、光電変換効率が高いことが知られている。

[0003] CIS系あるいはCIGS系等の光電変換素子においては、アルカリ金属、好ましくはNaを光電変換層に拡散させることで、光電変換層の結晶性が良くなり、光電変換効率が向上することが知られている（特許文献1および2）。従来は、Naを含むソーダライムガラス基板を用いて、光電変換層にNaを拡散させることがなされている。

[0004] しかしながら、金属基板、高分子基板、セラミックス基板などを太陽電池基板として用いた場合には、基板からナトリウムを供給することができないため、変換効率が上がらないという問題がある。そこで、ナトリウムを含まない基板を用いる場合には、アルカリ供給層を液相法で設けたり、ナトリウムをCIGSとの共蒸着で導入したり、あるいは電極としてMo-Naを設けること等が行われている。例えば、特許文献3には液相塗布により、アル

カリ金属ケイ酸塩、詳細にはナトリウムケイ酸塩を塗布することが開示されている。また、特許文献4には陽極酸化基板を水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、ナトリウムをドーピングすることが開示されている。さらに特許文献5にはステンレス基板にゾルゲル法で酸化ケイ素膜を形成するとともに、さらにNaを含む材料で絶縁層を形成することが記載されている。

[0005] ところで、ナトリウム以外のアルカリ金属であるリチウムやカリウム、セシウムは、ナトリウムに比べて、CIGSへ添加できる量が少なく、また、添加しても光電変換効率向上の効果が低いことが知られている（非特許文献1および2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第2922465号公報  
特許文献2：特開平11-312817号公報  
特許文献3：特開2009-267332号公報  
特許文献4：特開2010-232427号公報  
特許文献5：特開2004-158511号公報

#### 非特許文献

- [0007] 非特許文献1：ThinSolid Films, 第361巻, p.9-p.16 (2000)  
非特許文献2：M. A. contreras, et. al著, 「ConferenceRecord of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference」, 2000年, p.359-p.362, 表題「Onthe role of Na and modifications to CIGS absorber materials using high MFprecursor layers」

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記のように、従来、光電変換半導体層を形成する際に、ナトリウム供給層からナトリウムが光電変換半導体層に拡散することによって発電効率が向上するという知見がごく一般的なものであったが、ナトリウム供給層を設け

ても想定している以上には発電効率が高くなることがわかった。その原因は、ナトリウムが電極のモリブデンと反応するために不純物が生成していること、集積化された太陽電池の製造工程では電極成膜後のスクライブ実施後に、水洗を行う必要が出てくるが、この水洗によってナトリウムが溶出し、ロスにつながっていることが判明した。なお、ナトリウムとモリブデンの反応は、スパッタエネルギーが反応の駆動力と推定され、主に、アルカリ金属ケイ酸塩層上にモリブデンをスパッタする際に起こる。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、アルカリ金属イオンを光電変換半導体層に対して効率よく拡散することが可能であって、光電変換素子の光電変換効率を高くすることができる光電変換素子用基板、並びに光電変換素子、さらには太陽電池を提供することを目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第一の態様のモリブデン電極付光電変換素子用基板は、基板上に、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムとを含むアルカリ金属ケイ酸塩層が積層された光電変換素子用基板と、アルカリ金属ケイ酸塩層上に積層されたモリブデン電極とからなることを特徴とするものである。

第一の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層のケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比は0.001以上1以下であることが好ましい。

第一の態様におけるケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比と、ケイ素に対するナトリウムのモル比との和は1以下であることが好ましい。

第一の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層はホウ素またはリンを含むことが好ましい。

[0011] 第一の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層の厚さは2  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

第一の態様における基板は金属基板であることが好ましい。

金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜が形成されていることが好ましい。

金属基板はアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることが好ましい。

陽極酸化アルミニウム皮膜はポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜であって、該ポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜が圧縮応力を有することが好ましい。

本発明の光電変換素子は、上記第一の態様の光電変換素子用基板上に形成されたものとすることができる。

[0012] 本発明の第二の態様の光電変換素子用基板は、基板上に、アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素のうち少なくとも1種と、ケイ素と、アルカリ金属を含み、液相法によって形成されたアルカリ金属ケイ酸塩層（但し、アルカリ土類金属を含まない）を有し、このアルカリ金属ケイ酸塩層上に積層されたモリブデン電極とからなることを特徴とするものである。

アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素はホウ素またはリンであることが好ましい。

[0013] 第二の態様におけるアルカリ金属はナトリウムであることが好ましい。

第二の態様におけるアルカリ金属はリチウムまたはカリウムと、ナトリウムとの2種を含むことがより好ましい。

ケイ素に対する、前記アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素の合計のモル比は0.15以下であることがより好ましい。

[0014] 第二の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層の厚さは2 $\mu$ m以下であることが好ましい。

第二の態様における基板は金属基板であることがより好ましい。

金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜を形成したものであることがさらに好ましい。

金属基板はアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることがより好ましい。

本発明の光電変換素子は、上記第二の態様の光電変換素子用基板上に形成

されたものとすることができる。

[0015] 本発明の光電変換素子は、別の側面からすれば、基板上にモリブデン電極と光電変換半導体層と上部電極とが順次積層された光電変換素子であって、光電変換半導体層の主成分がI b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体であり、光電変換半導体層中に、リチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンとを含むことを特徴とするものである。

光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンのそれぞれの含有量は $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

[0016] 光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンは、基板とモリブデン電極との間に形成されたアルカリ供給層から供給されたものであることが好ましい。

光電変換半導体層の主成分は、Cu及びAgからなる群より選択された少なくとも1種のI b 族元素と、Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種のIII b 族元素と、S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種のVI b 族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることが好ましい。

[0017] 上記基板は金属基板であることが好ましい。

金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜が形成されていることが好ましい。

金属基板はアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることが好ましい。

陽極酸化アルミニウム皮膜はポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜であって、ポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜が圧縮応力を有することが好ましい。

本発明の太陽電池は、上記の光電変換素子を備えたものとすることができる。

## 発明の効果

- [0018] 本発明の第一の態様の光電変換素子用基板は、アルカリ金属ケイ酸塩（但し、アルカリ金属はナトリウム以外）と、ケイ酸ナトリウムとを含むアルカリ金属ケイ酸塩層を有し、ナトリウムと別のアルカリ金属を併用することによって、アルカリ金属ケイ酸塩層上にモリブデンからなる電極を形成しても、ナトリウムとモリブデンとが反応して不純物が生成したり、水洗によってナトリウムが溶出したりすることが抑制されるので、アルカリ金属ケイ酸塩層のナトリウムを効率よく光電変換半導体層に拡散することができ、光電変換素子の発電効率を向上させることが可能である。
- [0019] ナトリウムと別のアルカリ金属を併用することによって、このような効果が得られるその作用機序は必ずしも明らかではないが、ナトリウムに比べると別のアルカリ金属、とりわけリチウムやカリウムは吸湿性が低く、アルカリ金属ケイ酸塩層にリチウムやカリウムが含まれることによって、アルカリ金属ケイ酸塩層の含まれる水分が絶対的に減る結果、水分に起因して生じる酸化反応が起こりにくくなるために、不純物の生成が抑制され、また、水洗によるナトリウム溶出が軽減されるものと推測される。
- [0020] 本発明の第二の態様の光電変換素子用基板は、アルカリ金属ケイ酸塩層にアルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素のうち少なくとも1種を含むので、アルカリ金属ケイ酸塩層上にモリブデンからなる電極を形成しても、ナトリウムとモリブデンとが反応して異物が生成されたり、水洗によってアルカリ金属が溶出したりすることが抑制されるので、アルカリ金属ケイ酸塩層のアルカリ金属を効率よく光電変換半導体層に拡散することができ、光電変換素子の発電効率を向上させることが可能である。
- [0021] アルカリ金属ケイ酸塩層がアルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素のうち少なくとも1種を含有することによって、このような効果が得られるその作用機序は必ずしも明らかではないが、次のようなメカニズムが推定される。ケイ素、アルカリ金属および酸素だけからなるアルカリ金属ケイ酸塩層の場合、アルカリ金属イオンはガラス中に固溶しているが、

アルカリ金属イオンは1価であるため、ケイ素-酸素からなるガラスネットワークを形成しない。このため、アルカリ金属は酸素との相互作用が不充分で、ガラス中から遊離し、表面に偏析しやすい。アルカリ金属イオンが表面に偏析すると、電極を設ける際の、高いエネルギーを有するスパッタモリブデンと反応し、異物が生成するという問題が発生する。

[0022] 一方、アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素の酸化物は、ケイ酸ガラス中に固溶し、単一相のガラスを形成することが知られているが、本発明のアルカリ金属ケイ酸塩層においても、アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素を添加することにより、これらの元素のイオンはケイ素-酸素からなるガラスネットワークに取り込まれて均一なガラスを形成する。詳細は必ずしも明らかではないが、ガラスのミクロな構造が変化し、ガラス中でのアルカリ金属イオンの安定性が向上したために、アルカリ金属イオンの遊離が抑制され、アルカリ金属イオンの表面への偏析が起こらず、モリブデンスパッタに際する異物の生成が防止できるものと推定される。また、アルカリ金属イオンの表面への偏析が抑制されるために、水洗によるアルカリ金属イオン溶出も軽減されるものと推測される。

[0023] 本発明の光電変換素子は光電変換半導体層中にナトリウムイオン以外に、リチウムイオンまたはカリウムイオンを含むことによって、光電変換素子の発電効率を向上させることが可能である。ナトリウムイオンにリチウムイオンまたはカリウムイオンを組み合わせることによって特性が向上する作用機序は必ずしも明らかではない。しかし、光電変換半導体層中の元素分析によれば、ナトリウムイオンに加えてリチウムイオンまたはカリウムイオンを含む光電変換半導体層と、ナトリウムイオンのみを含む光電変換半導体層では、光電変換半導体層中に含まれるナトリウムの量はほぼ同等である。このことから、光電変換半導体層の物性、特性に与える影響は明確ではないものの、リチウムイオンまたはカリウムイオンの存在が光電変換効率の向上に寄与していることが推測される。このことは本発明者によって初めて見出されたものである。

## 図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明のモリブデン電極付光電変換素子用基板を用いた光電変換素子の一実施の形態を示す概略断面図である。

[図2]本発明の別の態様のモリブデン電極付光電変換素子用基板を用いた光電変換素子の一実施の形態を示す概略断面図である。

[図3]第一の態様における実施例4、比較例1および5のCIGS結晶の電子顕微鏡写真である。

[図4]第二の態様における実施例9および比較例1のMo表面の光学顕微鏡写真である。

## 発明を実施するための形態

[0025] 本発明の第一の態様の光電変換素子用基板について詳細に説明する。

第一の態様の光電変換素子用基板におけるアルカリ金属ケイ酸塩層は、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムとを含むものである。ケイ酸リチウムとケイ酸カリウムはその両方を含むものであってもよい。

[0026] アルカリ金属ケイ酸塩層のケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比は0.001以上1以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以上1以下、さらに好ましくは0.02以上1以下、特に好ましくは0.05以上0.5以下が望ましい。ケイ素はアルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる全ケイ素（ケイ酸ナトリウム由来のケイ素も含む）であり、ケイ酸リチウムとケイ酸カリウムの両方を含む場合には、ケイ酸リチウム由来、ケイ酸カリウム由来、およびケイ酸ナトリウム由来のケイ素に対するリチウムとカリウムの和のモル比を意味する。ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比が1よりも大きくなるとリチウムまたはカリウムが多くなりすぎて、ケイ酸塩として固化しにくくなる。一方で、ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比が0.001未満では、リチウムまたはカリウムが少なすぎて添加効果が得られず、光電変換素子の光電変換効率が高くない。

[0027] アルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる全ケイ素に対するリチウムまたはカリ

ウムのモル比と、アルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる全ケイ素に対するナトリウムのモル比との和は1以下であることが好ましく、より好ましくは0.8以下であることが望ましい。リチウムまたはカリウムが含まれないと絶縁性が低くなるほか、一般的に裏面電極に用いられているモリブデンを成膜した際に不純物を形成するため、発電効率が低くなる。これはナトリウムの吸水性が高いためであると推定される。一方で、リチウムまたはカリウムだけでは発電効率を上げることはできない。また、ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比と、ケイ素に対するナトリウムのモル比との和が1より大きくなると、ケイ酸塩として固化しにくく、またケイ素の量が少ないために基板との密着性が低下する。

[0028] ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムの製法は、湿式法、乾式法などが知られており、酸化ケイ素を、それぞれ水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムで溶解するなどの手法によって作製することができる。また、種々のモル比のアルカリ金属ケイ酸塩が市販されており、これを利用することもできる。

[0029] ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムとしては、種々のモル比のケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムが市販されている。ケイ素とアルカリ金属の割合を示す指標として、 $SiO_2/A_2O$  (A:アルカリ金属)のモル比がしばしば用いられている。例えば、ケイ酸リチウムとしては、日産化学工業株式会社のリチウムシリケート35、リチウムシリケート45、リチウムシリケート75などがある。ケイ酸カリウムとしては、1号ケイ酸カリウム、2号ケイ酸カリウムなどが市販されている。

[0030] ケイ酸ナトリウムとしては、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、1号ケイ酸ナトリウム、2号ケイ酸ナトリウム、3号ケイ酸ナトリウム、4号ケイ酸ナトリウムなどが知られ、ケイ素のモル比を数十まで高めた高モルケイ酸ナトリウムも市販されている。

[0031] 上記のケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムを、それぞれ水と任意の比率で混合することにより、任意の濃度の溶液を得ることができ

る。ケイ素に対するリチウムまたはカリウムの比率は、これらのアルカリ金属ケイ酸塩の混合により変化させることができるほか、各種のケイ酸ナトリウムを任意の比率で混合することによって変化させることができる。水の添加量を変更することにより塗布液の粘度を調整し、適切な塗布条件を定めることができる。塗布液を基板上に塗布する方法としては特に限定はなく、例えば、ドクターブレード法、ワイヤーバー法、グラビア法、スプレー法、ディップコート法、スピコート法、キャピラリーコート法等の手法を用いることができる。

[0032] なお、アルカリ金属ケイ酸塩層のケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムおよびケイ酸ナトリウムは、作製時の供給源が必ずしもケイ酸リチウム、ケイ酸カリウムおよびケイ酸ナトリウムである必要はない。例えばアルカリ金属ケイ酸塩層がケイ酸リチウムとケイ酸ナトリウムを含む場合には、ケイ酸リチウムと水酸化ナトリウムあるいは、水酸化リチウムとケイ酸ナトリウムとを、アルカリ金属ケイ酸塩層がケイ酸カリウムとケイ酸ナトリウムを含む場合には、水酸化カリウムとケイ酸ナトリウムあるいは、ケイ酸カリウムと水酸化ナトリウムとを、それぞれ水と任意の比率で混合することによっても、ケイ酸リチウムとケイ酸ナトリウムあるいはケイ酸カリウムとケイ酸ナトリウムを含むアルカリ金属ケイ酸塩層を作製することができる。また、供給源として、それぞれ、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩を添加してもよい。例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物などが用いられる。

[0033] ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム以外のアルカリ金属ケイ酸塩の塗布液は、所望のアルカリ金属の硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物などを、ケイ酸ナトリウム溶液に対して添加することによって簡便に得ることができる。

[0034] アルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、ホウ素を含む化合物、またはリンを含む化合物を添加してもよい。これらを添加することにより、さらにM<sub>o</sub>成膜適性と発電効率を向上させることができる。詳細は必ずしも明らかではないが

、ホウ素またはリンが、アルカリ金属ケイ酸塩に添加されることによって、ガラスのミクロな構造が変化し、ガラス中でのアルカリ金属イオンの安定性が向上するために、アルカリ金属イオンの遊離が抑制され、Mo成膜適性が向上し、発電効率が向上するものと推定される。

[0035] ホウ素源としては、ホウ酸、四ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩が好ましく挙げられる。

リン源としては、リン酸、ペルオキシリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ニリン酸、三リン酸、ポリリン酸、シクロ-三リン酸、シクロ-四リン酸、二ホスホン酸、およびこれらの塩、などがあり、例えば、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素リチウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウムなどが好ましく挙げられる。

[0036] 塗布液を基板上に塗布した後、熱処理を行うことによりアルカリ金属ケイ酸塩層を作製することができる。熱重量分析、および昇温脱ガス分析の手法を用いて発明者らが脱水温度を測定したところ、脱水は200℃～300℃程度で起こることがわかった。200℃よりも低温では、塗布液を十分に乾燥させることができず、耐水性の高いアルカリ金属ケイ酸塩層が形成されないため、好ましくない。また、300℃以下の熱処理では、アルカリ金属ケイ酸塩層の残留水分が多く、大気中の二酸化炭素などと反応して表面に炭酸塩などの不純物が形成したり、Mo電極スパッタ時にモリブデン酸ナトリウムなどが生成したり、といった問題が発生する。したがって、熱処理温度は、200℃以上が好ましく、300℃以上がさらに好ましく、400℃以上が特に好ましい。

[0037] このようなより高温での熱処理を実施することから、第一の態様で用いられる基板は、アルミニウムと異種金属を複合し、アルミニウム表面に陽極酸化皮膜を形成したクラッド基板を用いることが好ましい。クラッド基板につ

いては後述するが、400℃以上の高温でも、陽極酸化皮膜のクラックなどが発生せず、高い耐熱性を有していることが知られている。また、基板をあらかじめ300℃以上で熱処理することによって陽極酸化皮膜に圧縮応力を付与することができ、さらに耐熱性を向上させ、絶縁性の長期信頼性を確保できることが知られている。この処理をアルカリ金属ケイ酸塩層の塗布後に実施することにより、アルカリ金属ケイ酸塩層の脱水に必要な熱処理と、陽極酸化皮膜の圧縮応力化に必要な熱処理を兼ねることが可能である。

一方で、600℃を超える温度では、アルカリ金属ケイ酸塩のガラス転移温度を超えるため好ましくない。

[0038] 熱処理後のアルカリ金属ケイ酸塩層の厚さは0.01~2μm、好ましくは0.05~1.5μm、さらには0.1~1μmであることが好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩層の厚さが2μmよりも厚くなると、熱処理時のアルカリ金属ケイ酸塩の収縮量が大きくなってクラックが発生しやすくなるため、好ましくない。

[0039] 次に、本発明の第二の態様の光電変換素子用基板について詳細に説明する。第二の態様の光電変換素子用基板におけるアルカリ金属ケイ酸塩層は、アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素（以下、単に13族元素または15族元素ともいう）のうち少なくとも1種と、ケイ素と、アルカリ金属を含み、液相法によって形成されたことを特徴とする。

13族元素または15族元素は、ホウ素またはリンであることが好ましい。

また、アルカリ金属はナトリウムであることが好ましく、リチウムとナトリウム、またはカリウムとナトリウムのように、ナトリウムと、リチウムまたはカリウムの2種を含むことがより好ましい。

[0040] アルカリ金属ケイ酸塩層のケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比は0.001以上1以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以上1以下、さらに好ましくは0.02以上1以下、特に好ましくは0.05以上0.5以下が望ましい。ケイ素はアルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる

全ケイ素（ケイ酸ナトリウム由来のケイ素も含む）であり、ケイ酸リチウムとケイ酸カリウムの両方を含む場合には、ケイ酸リチウム由来、ケイ酸カリウム由来、およびケイ酸ナトリウム由来のケイ素に対するリチウムとカリウムの和のモル比を意味する。ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比が1よりも大きくなるとリチウムまたはカリウムが多くなりすぎて、ケイ酸塩として固化しにくくなる。一方で、ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比が0.001未満では、リチウムまたはカリウムが少なすぎて添加効果が得られず、光電変換素子の光電変換効率が高くない。

[0041] アルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる全ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比と、アルカリ金属ケイ酸塩層に含まれる全ケイ素に対するナトリウムのモル比との和は1以下であることが好ましく、より好ましくは0.8以下であることが望ましい。リチウムまたはカリウムが含まれないと絶縁性が低くなるほか、一般的に裏面電極に用いられているモリブデンを成膜した際に不純物を形成するため、発電効率が低くなる。これはナトリウムの吸水性が高いためであると推定される。一方で、リチウムまたはカリウムだけでは発電効率を上げることはできない。また、ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比と、ケイ素に対するナトリウムのモル比との和が1より大きくなると、ケイ酸塩として固化しにくく、またケイ素の量が少ないために基板との密着性が低下する。

[0042] 第二の態様のアルカリ金属ケイ酸塩層は、13族元素または15族元素を含んでおり、これらの元素はケイ素-酸素からなるガラスネットワークに取り込まれて均一なガラスを形成する。これによって、ガラスのミクロな構造が変化し、ガラス中でのアルカリ金属イオンの安定性が向上したために、アルカリ金属イオンの遊離が抑制され、アルカリ金属イオンの表面への偏析が起こらなくなるものと推定される。従って、アルカリ金属ケイ酸塩層は、13族元素または15族元素と、ケイ素と、アルカリ金属が単一層として形成されるものであり、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩層の表面に13族元素または15族元素を含む層が形成されているようなものは含まない。

[0043] なお、アルカリ金属ケイ酸塩層にアルカリ土類金属が含まれると、沈殿を形成しやすく、アルカリ金属ケイ酸塩層形成時の塗布液の安定性が悪くなる。従って、第二の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層はアルカリ土類金属は含まない。

[0044] アルカリ金属ケイ酸塩層に含まれるケイ素に対する13族元素または15族元素のモル比（13族元素または15族元素を複数種類含む場合には複数種類の合計のモル比）は、0.001以上0.15以下が好ましく、0.002以上0.10以下がより好ましく、0.005以上0.08以下がさらに好ましく、0.01以上0.05以下が特に好ましい。0.001未満では、13族元素または15族元素のうち少なくとも1種類以上が実質的に含まれないことになり、アルカリ金属ケイ酸塩層の表面に異物が析出しやすくなるほか、絶縁性が低くなったり、一般的に裏面電極に用いられているモリブデンを成膜した際に異物を形成しやすくなったりするため、発電効率が低くなる。一方で、13族元素または15族元素のうち少なくとも1種類以上のモル比が0.15より大きくなると、沈殿が生成して均一な塗布液が得られない場合があるほか、塗布できたとしても、ガラスとして固化しにくく、またケイ素の量が少ないために基板との密着性が低下する。

[0045] ケイ素源およびアルカリ金属源としては、第一の態様における光電変換素子用基板で記載したものと同様のものを利用することもできる。

[0046] アルミニウムを除く13族元素または窒素を除く15族元素は、ホウ素、ガリウム、インジウム、タリウム、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスである。

ホウ素源、リン源としては、第一の態様における光電変換素子用基板で記載したものと同様のものを利用することもできる。

[0047] ガリウム源、インジウム源、タリウム源としては、ガリウム、インジウム、タリウムの硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物などが挙げられる。

ヒ素源、アンチモン源、ビスマス源としては、ヒ素、アンチモン、ビスマスのオキソ酸やオキソ酸塩などがあり、例えば、亜ヒ酸、アンチモン酸ナト

リウム、ビスマス酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0048] 上記のケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、13族元素源または15族元素源を、それぞれ水と任意の比率で混合することにより、第二の態様におけるアルカリ金属ケイ酸塩層の塗布液を得ることができる。水の添加量を変更することにより塗布液の粘度を調整し、適切な塗布条件を定めることができる。塗布液を基板上に塗布する方法としては特に限定はなく、例えば、ドクターブレード法、ワイヤーバー法、グラビア法、スプレー法、ディップコート法、スピコート法、キャピラリーコート法等の手法を用いることができる。

[0049] 塗布液を基板上に塗布した後の熱処理の温度条件は、第一の態様における光電変換素子用基板と同様の条件で行えばよい。また、用いる基板も、第一の態様における光電変換素子用基板と同様のものを用いることができる。

さらに、熱処理後のアルカリ金属ケイ酸塩層の厚さも、第一の態様における光電変換素子用基板と同様とすることが好ましい。

[0050] 本発明の第一の態様の光電変換素子用基板を用いた光電変換素子について説明する。なお、第一の態様の光電変換素子用基板、第二の態様の光電変換素子用基板いずれを用いても、光電変換素子としての構成は同じである。図1は、光電変換素子の一実施の形態を示す概略断面図である。なお、視認しやすくするため、各構成要素の縮尺等は実際のものとは適宜異ならせてある。光電変換素子1は、図1に示すように、基板10上に、陽極酸化により形成された陽極酸化膜20と、アルカリ金属ケイ酸塩層30と、モリブデン電極40と、光吸収により正孔・電子対を発生する光電変換半導体層50と、バッファ層60と、透光性導電層（透明電極）70と、上部電極（グリッド電極）80とが順次積層された構成となっている。なお、図1では基板10上に、陽極酸化により形成された陽極酸化膜20と、アルカリ金属ケイ酸塩層30とが形成された光電変換素子を示しているが、図2に示すように、基板10上に、アルカリ金属ケイ酸塩層30が形成された態様であってもよい（なお、図2において、図1中の構成要素と同等の構成要素には同番号を付

している)。

- [0051] 基板10としては、セラミックス基板(無アルカリガラス、石英ガラス、アルミナなど)、金属基板(ステンレス、チタン箔、シリコンなど)、高分子基板(ポリイミドなど)を問わず用いることができる。耐熱性・軽量性の観点からは、特に金属基板が好ましい。とりわけ、陽極酸化により金属基板表面上に生成する金属酸化膜が絶縁体となる材料を利用することができる。具体的には、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、銅(Cu)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)の中から選ばれる少なくとも1つの金属を含有する基板、あるいは上記金属の合金が好ましい。とりわけ、アルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材が陽極酸化の形成が簡易であること、耐久性が高いという観点からより好ましい。両面をアルミニウム板で挟んだ一体化したクラッド材の場合、アルミニウムと酸化膜( $Al_2O_3$ )との熱膨張係数差に起因した基板の反り、及びこれによる膜剥がれ等を抑制することができるため、より好ましい。
- [0052] 基板は、必要に応じて洗浄処理・研磨平滑化処理等、例えば付着している圧延油を除く脱脂工程、アルミニウム板の表面のスマットを溶解するデスマット処理工程、アルミニウム板の表面を粗面化する粗面化処理工程が施されたものを用いることが好ましい。
- [0053] 陽極酸化により形成された陽極酸化膜20は、陽極酸化により複数の細孔を有する絶縁性酸化膜が形成されたものであり、これによって高い絶縁性が確保される。陽極酸化は基板10を陽極とし陰極と共に電解質に浸漬させ、陽極陰極間に電圧を印加することで実施することができる。陰極としてはカーボンやアルミニウム等が使用される。
- [0054] 陽極酸化条件は使用する電解質の種類にもより、特に制限されない。条件としては例えば、電解質濃度0.1~2mol/L、液温5~80℃、電流密度0.005~0.60A/cm<sup>2</sup>、電圧1~200V、電解時間3~5000分の範囲にあれば適当である。電解質としては特に制限されず、硫酸、リ

ン酸、クロム酸、シュウ酸、マロン酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、およびアミドスルホン酸等の酸を、1種又は2種以上含む酸性電解液が好ましく用いられる。かかる電解質を用いる場合、電解質濃度0.2~1 mol/L、液温10~80℃、電流密度0.05~0.30 A/cm<sup>2</sup>、および電圧30~150 Vが好ましい。

[0055] 陽極酸化膜はバリア層部分とポーラス層部分からなり、ポーラス層部分が室温で圧縮歪みを有するものであることが好ましい。一般にはバリア層は圧縮応力、ポーラス層は引張応力を有しているため、数μm以上の厚膜においては、陽極酸化膜全体が引張応力になることが知られている。一方、前述のクラッド材を用い、例えば後述の加熱処理を実施した場合、圧縮応力を有するポーラス層を作製することができる。そのため、数μm以上の厚膜にしても、陽極酸化膜全体を圧縮応力とすることができ、成膜時の熱膨張差によるクラックの発生がなく、また、室温付近での長期信頼性に優れた絶縁性膜とすることができる。

[0056] この場合、上記圧縮歪みの大きさは、0.01%以上であることが好ましく、0.05%以上であることがさらに好ましく、0.10%以上であることが特に好ましい。また、0.25%以下であることが好ましい。

圧縮歪みが0.01%未満では、圧縮歪みではあるものの、不充分であり、耐クラック性の効果が得られない。そのため、最終製品形態において曲げ歪みを受けたり、長期にわたって温度サイクルを経たり、外部から衝撃、または応力を受けたりした場合に、絶縁層として形成された陽極酸化膜にクラックが生じて、絶縁性の低下にいたる。

[0057] 一方、圧縮歪みが大きすぎると、陽極酸化膜が剥離したり、陽極酸化膜に強い圧縮歪みが加わることにより、クラックが発生したり、陽極酸化膜が盛り上がり平坦性が低下したり、剥離したりするため、絶縁性が決定的に低下する。そのため、圧縮歪みは0.25%以下であることが好ましい。

なお、陽極酸化膜のヤング率は、50~150 GPa程度であることが知られており、したがって、上記圧縮応力の大きさは、5~300 MPa程度

が好ましい。

[0058] 陽極酸化処理の後、加熱処理を実施してもよい。加熱処理を実施することによって、陽極酸化膜に圧縮応力が付与され、耐クラック性が高まる。よって、耐熱性、絶縁信頼性が向上し、絶縁層つき金属基板としてさらに好適に用いることができるようになる。加熱処理温度は、150℃以上が好ましい。前述のクラッド材を用いた場合、300℃以上での熱処理が好ましい。あらかじめ熱処理を実施しておくことにより、多孔質陽極酸化膜に含まれる水分量を減少させることができ、絶縁性を向上させることができる。

[0059] 従来のアルミニウムのみからなる基板においては、300℃以上での加熱処理を実施すると、アルミニウムが軟化して基板としての機能を喪失したり、アルミニウムと陽極酸化膜の熱膨張率の差によって、陽極酸化膜にクラックが発生して絶縁性を喪失したり、といった問題があったが、アルミニウムと異種金属のクラッド材を用いることによって、300℃以上の温度での加熱が可能になる。

[0060] 陽極酸化膜は水溶液中で形成される酸化被膜であり、固体内部に水分を保持していることが、例えば、「Chemistry Letters Vol. 34, No. 9, (2005) p1286」に記載されているように知られている。この文献と同様の陽極酸化膜の固体NMR測定から、100℃以上で熱処理した場合、陽極酸化膜の固体内部の水分量(OH基)が減少することが認められ、特に200℃以上で顕著である。従って、加熱によりAl-OとAl-OHの結合状態が変化し、応力緩和(アニール効果)が生じているものと推定される。

[0061] また、発明者らによる陽極酸化膜の脱水量測定から、大部分の脱水は、室温~300℃程度までで起こることが明らかになっている。陽極酸化膜を絶縁膜として用いようとする場合、含まれる水分量が多いほど、絶縁性が低下するため、300℃以上で熱処理を行うことは、絶縁性を向上させる観点でも極めて有効である。アルミニウムと異種金属のクラッド材を基材として用い、300℃以上の熱処理と組み合わせることによって、アニール効果を効

果的に発現させ、従来技術ではなしえない高い圧縮歪みと、少ない含水量を実現できる。これによって、さらに絶縁信頼性の高い光電変換素子用基板を提供することが可能となる。

[0062] 電気絶縁性の観点からは、陽極酸化膜は厚さが3～50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。3  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有することによって、絶縁性および室温で圧縮応力を有することによる成膜時の耐熱性、さらに長期の信頼性の両立を図ることができる。

膜厚は、好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0063] 膜厚が極端に薄い場合、電気絶縁性とハンドリング時の機械衝撃による損傷を防止することができない虞がある。また、絶縁性、耐熱性が急激に低下するとともに、経時劣化も大きくなる。これは、膜厚が薄いことにより、陽極酸化膜表面の凹凸の影響が相対的に大きくなり、クラックの起点となってクラックが入りやすくなったり、アルミニウム中に含まれる金属不純物に由来する陽極酸化膜中の金属析出物、金属間化合物、金属酸化物、空隙の影響が相対的に大きくなって絶縁性が低下したり、陽極酸化膜が外部から衝撃、または応力を受けたときに破断してクラックが入りやすくなったりするためである。結果として、陽極酸化膜が3  $\mu\text{m}$ を下回ると、絶縁性が低下するため、可撓性耐熱基板としての用途、またはロールトゥロールでの製造には向かなくなる。

[0064] また、膜厚が過度に厚い場合には、可撓性が低下する上、陽極酸化に要するコストおよび時間がかかるため好ましくない。また、曲げ耐性や熱歪み耐性が低下する。曲げ耐性が低下する原因は、陽極酸化膜が曲げられた際に、表面とアルミニウム界面での引張応力の大きさが異なるため、断面方向での応力分布が大きくなり、局所的な応力集中が起こりやすくなるためであると推定される。熱歪み耐性が低下する原因は、基材の熱膨張により陽極酸化膜に引張応力がかかった際に、アルミニウムとの界面ほど大きな応力がかかり、断面方向での応力分布が大きくなり、局所的な応力集中が起こりやすくな

るためであると推定される。結果として、陽極酸化膜が $50\mu\text{m}$ を超えると、曲げ耐性や熱歪み耐性が低下するため、可撓性耐熱基板としての用途、またはロールトゥロールでの製造には向かなくなる。また、絶縁信頼性も低下する。

[0065] モリブデン電極40の膜厚は制限されず、 $200\sim 1000\text{nm}$ 程度が好ましい。

[0066] 光電変換半導体層50は化合物半導体系光電変換半導体層であり、主成分（主成分とは20質量%以上の成分を意味）としては特に制限されず、高光電変換効率が得られることから、カルコゲン化合物半導体、カルコパイライト構造の化合物半導体、欠陥スタナイト型構造の化合物半導体を好適に用いることができる。

[0067] カルコゲン化合物（S、Se、Teを含む化合物）としては、

II-VI化合物： $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ など、

I-III-VI<sub>2</sub>族化合物： $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ など

、  
I-III<sub>3</sub>-VI<sub>5</sub>族化合物： $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ などを好ましく挙げるができる。

[0068] カルコパイライト型構造および欠陥スタナイト型構造の化合物半導体としては、

I-III-VI<sub>2</sub>族化合物： $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ など

、  
I-III<sub>3</sub>-VI<sub>5</sub>族化合物： $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ などを好ましく挙げるができる。

ただし、上の記載において、 $(\text{In}, \text{Ga})$ 、 $(\text{S}, \text{Se})$ は、それぞれ、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)$ 、 $(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)$ （ただし、 $x=0\sim 1$ 、 $y=0\sim 1$ ）を示

す。

[0069] 光電変換半導体層の成膜方法としては特に制限されない。例えば、Cu, In, (Ga), Sを含むC I (G) S系の光電変換半導体層の成膜では、セレン化法や多元蒸着法等の方法を用いて成膜することができる。

光電変換半導体層50の膜厚は特に制限されず、1.0~3.0 $\mu$ mが好ましく、1.5~2.0 $\mu$ mが特に好ましい。

[0070] バッファ層60は特に制限されないが、CdS、ZnS、Zn(S, O)及び/又はZn(S, O, OH)、SnS、Sn(S, O)及び/又はSn(S, O, OH)、InS、In(S, O)及び/又はIn(S, O, OH)等の、Cd, Zn, Sn, Inからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属硫化物を含むことが好ましい。バッファ層40の膜厚は、10nm~2 $\mu$ mが好ましく、15~200nmがより好ましい。

[0071] 透光性導電層(透明電極)70は、光を取り込むと共に、下部電極40と対になって、光電変換層50で生成された電流が流れる電極として機能する層である。透光性導電層70の組成としては特に制限されず、ZnO:Al等のn-ZnO等が好ましい。透光性導電層70の膜厚は特に制限されず、50nm~2 $\mu$ mが好ましい。

上部電極(グリッド電極)80としては特に制限されず、Al等が挙げられる。上部電極80膜厚は特に制限されず、0.1~3 $\mu$ mが好ましい。

[0072] 本発明の光電変換素子は、別の側面からすれば、光電変換半導体層の主成分がIb族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなる少なくとも1種のカルコパイライト構造の化合物半導体であって、光電変換半導体層中に、リチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンとを含むものである。リチウムイオンとカリウムイオンはその両方を含んでもよい。

[0073] 光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオン、カリウムイオンおよびナトリウムイオンのそれぞれの含有量は $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。より好ましくは、ナトリウムイオンの含有量は $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>~ $1 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>、より好ましくは $2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>

／ $\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、さらには $5 \times 10^{18} \text{ atoms} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ が好ましい。リチウムイオンまたはカリウムイオンの含有量は $1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 、さらには $1 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ が好ましい。

[0074] 光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオンまたはカリウムイオンとナトリウムイオンは、光電変換半導体層の成膜時に共蒸着してもよいし、あらかじめMo電極上にNaF、LiF、KFなどのフッ化物などを蒸着しておいてもよい。また、NaやLi、Kを含むMo膜上に光電変換半導体層を成膜したり、光電変換半導体層を製膜した後に、NaやLi、Kを含む化合物を堆積させてポストアニールしてもよい。あるいは、上記第一の態様のモリブデン電極付光電変換素子基板、第二の態様のモリブデン電極付光電変換素子基板を用い、アルカリ供給層30からモリブデン電極40を透過して拡散させることによってもよい。

[0075] 本発明の光電変換素子用基板は、太陽電池等に好ましく使用することができる。光電変換素子1に対して必要に応じて、カバーガラス、保護フィルム等を取り付けて、太陽電池とすることができる。

以下、本発明の光電変換素子用基板を実施例によりさらに詳細に説明する。

### 第一の態様の実施例

[0076] (基板の準備)

基板として3cm角の無アルカリガラス基板(実施例1、7および32で使用)、SUS430基板(厚さ100 $\mu\text{m}$ 、実施例2、5、8、25、27、比較例1、5、6、8で使用)、陽極酸化アルミ基板(上記以外の実施例および比較例2、3、4、7で使用)を準備した。陽極酸化アルミ基板は、次の手法で作製した。厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウムと厚さ100 $\mu\text{m}$ のSUS430からなるクラッド材を、シュウ酸電解液を用いて40Vの定電圧条件で陽極酸化し、10 $\mu\text{m}$ の陽極酸化アルミが表面に形成された基板を作

製した。

[0077] (塗布液の準備と実施例および比較例)

リチウム供給源（日産化学製、商品名：リチウムシリケート45、リチウムシリケート75、水酸化リチウム）、カリウム供給源（富士化学製、商品名：1Kケイ酸カリ、2Kケイ酸カリ）、ナトリウム供給源（昭和化学製、商品名：1号ケイ酸ナトリウム、3号ケイ酸ナトリウム、および、東曹産業製、商品名：4号ケイ酸ナトリウム、高モルケイ酸ソーダ、水酸化ナトリウム）、水をそれぞれ表1および3に示す質量比で、さらにホウ素供給源としてホウ素あるいは四ホウ酸ナトリウム、リン酸源としてリン酸を加えたものを表2に示す質量比で混合し、塗布液を調液した。基板上に塗布液を滴下し、スピコートにてアルカリ金属ケイ酸塩層を形成した。その後、基板に対して450℃で30分間熱処理を行った。熱処理後、DCスパッタにて、基板上にMoを厚さ800nm形成した。

[0078] (Mo成膜性評価)

上記で形成したアルカリ金属ケイ酸塩層上のMo表面の不純物量を、光学顕微鏡を用いて表面を観察し、異物の量を観察した。実施例9および比較例1の顕微鏡写真を図3に示す。実施例9では異物は観察されなかったが、比較例1では1mm四方あたり10000個以上の異物が観察された。他の実施例、比較例についても同様に顕微鏡観察を実施し、1mm四方あたりの異物の個数に応じ、以下の基準で評価し表1～3に示した。

AA：異物が観察されなかった

A：異物が1個以上10個未満

B：異物が10個以上100個未満

C：異物が10000個以上

[0079] (太陽電池の作製)

このMo電極上にCIGS太陽電池を成膜した。なお、本実施例では、蒸着源として高純度銅とインジウム（純度99.9999%）、高純度Ga（純度99.999%）、高純度Se（純度99.999%）の粒状原材料を

用いた。基板温度モニターとして、クロメル-アルメル熱電対を用いた。主真空チャンバーを $1.0 \times 10^{-6}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)まで真空排気した後、各蒸発源からの蒸着レートを制御して、最高基板温度 $530^{\circ}\text{C}$ の製膜条件で、膜厚約 $1.8 \mu\text{m}$ のCIGS薄膜を製膜した。続いてバッファ層として、CdS薄膜を $90 \text{ nm}$ 程度溶液成長法で堆積し、その上に、透明導電膜のZnO:Al膜をDCスパッタ法で厚さ $0.6 \mu\text{m}$ で形成した。最後に上部電極として、Alグリッド電極を蒸着法で形成し太陽電池セルを作製した。

[0080] (発電効率の測定)

作製した太陽電池セル(面積 $0.5 \text{ cm}^2$ )に、Air Mass (AM) = 1.5、 $100 \text{ mW/cm}^2$ の擬似太陽光を照射して、エネルギー変換効率を測定した。実施例、比較例の光電変換素子について、それぞれ、8個のサンプルを作製した。各光電変換素子について上記条件で光電変換効率を測定し、その中での最高値を各実施例、比較例の光電変換素子の変換効率とした。また、変動係数(8セルの標準偏差を、平均値で割った値)をセルの効率ばらつきとして評価した。

[0081] (ナトリウム濃度の測定)

実施例および比較例の光電変換素子について、光電変換層(CIGS層)のナトリウム濃度を測定した。このナトリウム濃度の測定は、SIMS(二次イオン質量分析計)を用いた。測定のための一次イオン種は $\text{Cs}^+$ とし、加速電圧は $5.0 \text{ kV}$ とした。光電変換層(CIGS層)中のナトリウム濃度は厚さ方向に分布を持つが、積分し平均値を導出し、この平均値をナトリウム濃度の評価に用いた。

[0082] 塗布液の処方とともにMo成膜適性、ナトリウム濃度、発電効率の測定結果を表1、2および3に、実施例および比較例で用いたナトリウム供給源、リチウム供給源、カリウム供給源の質量比を表4、5および6に示す。表1、2および3のモル比はこの質量比からモル比に換算したものである(なお、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムは固体)。なお、表1中のモル比の和は、ケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比およびケイ素に対する

ナトリウムのモル比の小数点以下3桁をまるめる前の数値で計算したものである。

[0083] [表1]

	ナトリウム供給源		リチウム供給源		カリウム供給源		水 添加量 [g]	モル比			Mo 成膜 適性	Na蒸度 [atms/cm <sup>2</sup> ]	Li蒸度 または K蒸度 [atms/cm <sup>2</sup> ]	発電 効率 (%)	変動 係数 (%)
	種類	添加 量 [g]	種類	添加 量 [g]	種類	添加 量 [g]		Li/Si or K/Si	Na/Si	両者 の和					
実施例 1	3号	10	リチウムシリケート45	5			9	0.12	0.50	0.61	A	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.1	32
実施例 2	3号	10	リチウムシリケート45	10			10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.1	36
実施例 3	4号	8	リチウムシリケート45	2			3.333	0.08	0.42	0.50	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.5	35
実施例 4	4号	8	リチウムシリケート45	2			2	0.08	0.42	0.50	AA	3 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.5	36
実施例 5	1号	4	リチウムシリケート45	4			4	0.16	0.58	0.73	A	3 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.2	37
実施例 6	1号	2	リチウムシリケート45	4			3	0.23	0.43	0.66	A	3 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.3	36
実施例 7	1号	1	リチウムシリケート45	6			2	0.34	0.21	0.55	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.2	39
実施例 8	1号	1	リチウムシリケート45	10			1	0.22	0.14	0.36	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.1	40
実施例 9	3号	4	リチウムシリケート45	8			3	0.16	0.28	0.43	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.2	37
実施例 10	4号	8			2号	2	2	0.10	0.42	0.52	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.4	38
実施例 11	水酸化 ナトリウム	0.32	リチウムシリケート45	3			1	0.45	0.80	1.25	A	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	12.6	39
実施例 12	4号	10	水酸化リチウム	0.24				0.25	0.51	0.76	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.8	38
実施例 13	4号	10	水酸化リチウム	1.2				1.26	0.51	1.77	A	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	11.8	39
実施例 14	3号	10	リチウムシリケート45	1			7	0.03	0.62	0.65	AA	3 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.4	39
実施例 15	3号	10	リチウムシリケート45	0.2			10	0.01	0.66	0.66	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13	37
実施例 16	4号	10	水酸化リチウム	0.72				0.75	0.51	1.26	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	12.5	37
実施例 17	4号	5			1号	5	3.3	0.53	0.23	0.77	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.4	39
実施例 18	4号	4			2号	6	2	0.31	0.22	0.53	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.7	38
実施例 19	4号	4			2号	0.2	2	0.02	0.49	0.51	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.5	39
実施例 20	4号	10			2号	0.2	2	0.01	0.50	0.51	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.1	37
実施例 21	4号	1			1号	5	3.3	0.84	0.07	0.91	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.4	36
実施例 22	高モル	10			水酸化 カリウム	1.7	3.3	1.22	0.07	1.29	A	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	11.7	37

[0084]

[表2]

	ナトリウム 供給源/ 3号 添加量 [g]	リチウム 供給源/ リチウム シリケート 45 添加量 [g]	カリウム 供給源/ 2号 添加量 [g]	ホウ酸 添加量 [g]	四ホウ酸 ナトリウム 添加量 [g]	リン酸 添加量 [g]	水	モル比			Mo 成膜 適性	Na濃度 [atms/cm <sup>3</sup> ]	Li濃度 または K濃度 [atms/cm <sup>3</sup> ]	発電 効率 (%)	変動 係数 (%)
								Li/Si or K/Si	Na/Si	両者 の和					
実施例 23	10	10		0.4			10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.5	6
実施例 24	10	10		0.1			10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.9	3
実施例 25	10	10			0.2		10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.2	4
実施例 26	10	10				0.25	10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.9	4
実施例 27	10	10				0.05	10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.5	6
実施例 28	16		4			0.25	5	0.1	0.42	0.52	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.3	4
実施例 29	16		4	0.2			10	0.1	0.42	0.52	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.2	5
実施例 30	10	10		0.001			10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.2	23
実施例 31	10	10		0.006			10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14	19
実施例 32	10	10				0.001	10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	13.4	21
実施例 33	10	10				0.01	10	0.18	0.39	0.58	AA	2 × 10 <sup>19</sup>	1 × 10 <sup>18</sup>	14.1	18

[0085]

[表3]

比較例	ナトリウム供給源		リチウム供給源		カリウム供給源		水 添加量 [g]	モル比			Mo 成膜 適性	Na濃度 [atms/cm <sup>3</sup> ]	Li濃度 または K濃度 [atms/cm <sup>3</sup> ]	発電 効率 (%)	変動 係数 (%)
	種類	添加 量 [g]	種類	添加 量 [g]	種類	添加 量 [g]		Li/Si or K/Si	Na/Si	両者 の和					
比較例 1			リチウムシリケート45	0.75			0.25	0.45	—	0.45	AA	1 × 10 <sup>18</sup>	10.4	43	
比較例 2			リチウムシリケート75	1				0.57	—	0.57	AA	1 × 10 <sup>18</sup>	10.5	47	
比較例 3					1号			0.98	—	0.98	AA	1 × 10 <sup>18</sup>	10.3	55	
比較例 4					2号			0.55	—	0.55	AA	1 × 10 <sup>18</sup>	10.9	51	
比較例 5	1号	1					1	—	0.89	0.89	C	2 × 10 <sup>19</sup>	10.4	47	
比較例 6	3号	7.5					2.5	—	0.67	0.67	C	1 × 10 <sup>19</sup>	10.3	42	
比較例 7	4号	1						—	0.51	0.51	C	8 × 10 <sup>18</sup>	9.8	43	
比較例 8	高モル	1						—	0.07	0.07	B	7 × 10 <sup>18</sup>	10.1	49	

[0086] [表4]

ナトリウム供給源の種類	質量比		
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	水分
1号	37.0%	17.0%	46.0%
3号	29.0%	10.0%	61.0%
4号	23.9%	6.3%	69.8%
高モル	14.8%	0.6%	84.7%

[0087] [表5]

リチウム供給源の種類	質量比		
	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	水分
リチウムシリケート45	20.1%	2.3%	77.7%
リチウムシリケート75	20.5%	1.4%	78.1%

[0088] [表6]

カリウム供給源の種類	質量比		
	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	水分
1号	28.7%	22.0%	49.3%
2号	20.9%	9.0%	70.1%

[0089] 表1に示すように、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムとを含むアルカリ金属ケイ酸塩層を設けた実施例1～10は、ケイ酸ナトリウムのみからなるアルカリ金属ケイ酸塩層である比較例5～8に比較して、倍近い発電効率が得られた。これらはいずれも、ナトリウム濃度はほぼ同等程度であり、CIGSへのナトリウム拡散は充分になされていると考えられるが、比較例5～8のMoは不純物のピーク比が高く、これに起因して発電効率が低かったと考えられる。

[0090] 一方で、ケイ酸リチウムのみからなるアルカリ金属ケイ酸塩層である比較例1および2、ケイ酸カリウムのみからなるアルカリ金属ケイ酸塩層である比較例3および4ではMoの成膜適性はよかったものの、ケイ酸ナトリウムを含まないために発電効率は実施例に比べて平均して30%近く低かった。アルカリ金属ケイ酸塩層にナトリウムが存在しないため、ナトリウムがCIGSに拡散されず、効率が向上しなかったものと考えられる。このことから、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムを併用することによって、大きく発電効率を上げることができるとわかる。

[0091] 実施例11はケイ酸ナトリウムに代えてナトリウム供給源として水酸化ナトリウムを用い、ケイ酸リチウムを併用したものである。また、実施例12、13はケイ酸リチウムに代えてリチウム供給源として水酸化リチウムを用い、ケイ酸ナトリウムを併用したものである。この場合でも、得られたアル

カリ金属ケイ酸塩は、本発明であるケイ酸ナトリウムとケイ酸リチウムの混合物になる。ただし、実施例 11 は、実施例 1 から 10 に比べると、成膜適性、発電効率がやや低かった。これは、ケイ素に対するリチウムのモル比とケイ素に対するナトリウムのモル比との和が 1 よりも大きいためと考えられる。また、実施例 13 は、実施例 1 から 10 に比べると、発電効率がやや劣った。これは、ケイ素に対するリチウムのモル比が 1 よりも大きいため考えられる。

[0092] 図 2 は実施例 4、比較例 1 および 5 の C I G S 結晶の電子顕微鏡写真である。この 3 つの C I G S 結晶の電子顕微鏡写真から明らかなように、本発明の光電変換素子用基板である実施例 4 では、比較例 1 よりも C I G S 結晶の粒径が大きくなり、アルカリ添加効果が確認された。比較例 5 も粒径が大きく、アルカリ添加効果がみられるが、変換効率が低いのは、Mo 成膜適性が低く、Mo / C I G S 界面に不純物が形成されているためであると推定される。

[0093] 実施例 14 ~ 19 はナトリウム供給源、リチウム供給源、カリウム供給源の添加量を変えたものである。これらの実施例からケイ素に対するリチウムまたはカリウムのモル比は 1 以下の範囲で、ケイ素に対するリチウムのモル比とケイ素に対するナトリウムのモル比との和も 1 以下の範囲で、より良好な発電効率を示していることがわかる。

表 2 に示す実施例 23 ~ 33 はアルカリ金属ケイ酸塩層がさらにホウ素あるいはリンを含むものであるが、一見すると、ホウ素あるいはリンを含まない実施例に比べて発電効率には大きな差はないように見えるが、変動係数が小さいため、作製したセル全てが高い発電効率を有するものとなっており、作製したセル全体の発電効率が上昇していることがわかる。

[0094] 表 3 に示すように、Na イオンを含まず、Li イオンまたは K イオンのみを含む比較例 1 ~ 4 では発電効率は低かった。一方で、表 1 や 2 に示すように、Na イオンに加えて Li イオンまたは K イオンを含む実施例では発電効率は顕著に大きくなった。Li イオンまたは K イオンを含まず Na イオンの

みを含む比較例5と、同じNaイオン濃度を有しLiイオンまたはKイオンを含む実施例を比べると、LiイオンまたはKイオンはNaイオンに比べて含有量が低く、LiイオンまたはKイオンは微量であるにもかかわらず、LiイオンまたはKイオンの存在が光電変換効率の向上に大きく寄与していることがわかる。

## 第二の態様の実施例

### [0095] (基板の準備)

基板として3cm角のガラス基板、SUS430基板(厚さ100 $\mu$ m)、陽極酸化アルミ基板を準備した。陽極酸化アルミ基板は、次の手法で作製した。厚さ30 $\mu$ mのアルミニウムと厚さ50 $\mu$ mのSUS430からなるクラッド材のそれぞれを、シュウ酸電解液を用いて40Vの定電圧条件で陽極酸化し、10 $\mu$ mの陽極酸化アルミが表面に形成された基板を作製した。

### [0096] (アルカリ金属ケイ酸塩層およびMo電極の形成)

ケイ酸リチウム(日産化学製:リチウムシリケート45(SiO<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>O:水=20.1%:2.3%:77.7%))、ケイ酸カリウム(富士化学製:2号ケイ酸カリ(SiO<sub>2</sub>:K<sub>2</sub>O:水=20.9%:9.0%:70.1%))、ケイ酸ナトリウム(昭和化学製:3号ケイ酸ナトリウム(SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:水=29.0%:10.0%:61.0%))、ホウ酸、四ホウ酸ナトリウム10水和物、リン酸(85%溶液)、水をそれぞれ表7および8に示す質量比で混合し、塗布液を調液した。基板上に塗布液を滴下し、ピンコートにてアルカリ金属ケイ酸塩層を形成した。その後、基板に対して450°Cで30分間熱処理を行った。熱処理後、DCスパッタにて、基板上にMoを厚さ800nm形成した。

なお、比較例3は塗布液が固化したため、塗布することができなかった。

### [0097] (Moの表面性評価)

上記で形成したアルカリ金属ケイ酸塩層上のMo表面の不純物量を、光学顕微鏡を用いて表面を観察し、異物の量を観察した。実施例9および比較例1の顕微鏡写真を図4に示す。実施例9では異物は観察されなかったが、比

較例 1 では 1 mm 四方あたり 10000 個以上の異物が観察された。他の実施例、比較例についても同様に顕微鏡観察を実施し、1 mm 四方あたりの異物の個数に応じ、以下の基準で評価し表 1 および 2 に示した。

AA : 異物が観察されなかった

A : 異物が 1 個以上 10 個未満

B : 異物が 10 個以上 100 個未満

C : 異物が 10000 個以上

[0098] (太陽電池の作製)

Mo 電極上に CIS 太陽電池を成膜した。なお、本実施例では、蒸着源として高純度銅とインジウム (純度 99.9999%)、高純度 Ga (純度 99.999%)、高純度 Se (純度 99.999%) の粒状原材料を用いた。基板温度モニターとして、クロメル-アルメル熱電対を用いた。主真空チャンバーを  $10^{-6}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) まで真空排気した後、各蒸発源からの蒸着レートを制御して、最高基板温度 530°C の製膜条件で、膜厚約 1.8  $\mu$ m の CIS 薄膜を製膜した。続いてバッファ層として、CdS 薄膜を 90 nm 程度溶液成長法で堆積し、その上に、透明導電膜の ZnO:Al 膜を DC スパッタ法で厚さ 0.6  $\mu$ m で形成した。最後に上部電極として、Al グリッド電極を蒸着法で形成し太陽電池セルを作製した。

[0099] (発電効率の測定)

作製した太陽電池セル (面積 0.5 cm<sup>2</sup>) に、Air Mass (AM) = 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> の擬似太陽光を照射して、エネルギー変換効率を測定した。実施例、比較例の太陽電池セルについて、それぞれ、8 個のサンプルを作製した。各太陽電池セルについて上記条件で光電変換効率を測定し、その中での最高値および変動係数 (8 セルの標準偏差を、平均値で割った値) を各実施例、比較例の太陽電池セルの変換効率およびばらつきとして評価した。

[0100] 塗布液の処方とともに Mo 表面性評価として異物個数、発電効率の測定結果を表 7 および 8 に示す。表 7 および 8 のモル比は質量比からモル比に換算

したものである。

[0101] [表7]

実施例	基板	ナトリウム供給源		リチウム供給源		カリウム供給源		ホウ素・リン供給源		水		モル比 添加イオン /Si	異物 個数	セル効率	
		種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]			変動係数 (%)	最高値 (%)
実施例 1	ガラス	3号	20						ホウ酸	0.4	10	0.0667	AA	10	13.5
実施例 2	ガラス	3号	20						ホウ酸	0.1	10	0.0167	AA	9	13.7
実施例 3	ガラス	3号	20						四ホウ酸ナトリウム 10水和物	0.2	10	0.0109	AA	9	13.3
実施例 4	陽極酸化 アルミ	3号	20						リン酸	0.25	10	0.0224	AA	9	13.4
実施例 5	ガラス	3号	20						リン酸	0.05	10	0.0045	A	13	13.4
実施例 6	陽極酸化 アルミ	3号	20						ホウ酸	0.001	10	0.0002	B	37	13.3
実施例 7	陽極酸化 アルミ	3号	20						ホウ酸	0.01	10	0.0017	A	20	13.5
実施例 8	陽極酸化 アルミ	3号	20						リン酸	0.001	10	0.0001	B	28	13.4
実施例 9	陽極酸化 アルミ	3号	20						リン酸	0.02	10	0.0018	A	22	13.5
実施例 10	ガラス	3号	10	リチウム シリケート45	10				ホウ酸	0.4	10	0.0788	AA	6	14.5
実施例 11	陽極酸化 アルミ	3号	10	リチウム シリケート45	10				ホウ酸	0.1	10	0.0197	AA	3	14.9
実施例 12	SUS	3号	10	リチウム シリケート45	10				四ホウ酸ナトリウム 10水和物	0.2	10	0.0128	AA	4	14.2
実施例 13	陽極酸化 アルミ	3号	10	リチウム シリケート45	10				リン酸	0.25	10	0.0265	AA	4	13.9
実施例 14	SUS	3号	10	リチウム シリケート45	10				リン酸	0.05	10	0.0053	AA	6	14.5
実施例 15	ガラス	3号	16			2号	4		リン酸	0.25	5	0.0238	AA	4	14.3
実施例 16	ガラス	3号	16			2号	4		ホウ酸	0.2	10	0.0468	AA	5	14.2

[0102]

[表8]

	基板	ナトリウム供給源		リチウム供給源		カリウム供給源		ホウ素・リン供給源		水		モル比添加イオン /Si	異物個数	セル効率	
		種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]			変動係数 (%)	最高値 (%)
実施例 17	陽極酸化アルミ	3号	10	リチウムシリケート45	10			ホウ酸	0.001	10	0.0002	B	23	14.2	
実施例 18	陽極酸化アルミ	3号	10	リチウムシリケート45	10			ホウ酸	0.006	10	0.0012	A	19	14.0	
実施例 19	陽極酸化アルミ	3号	10	リチウムシリケート45	10			リン酸	0.001	10	0.0001	B	21	14.0	
実施例 20	陽極酸化アルミ	3号	10	リチウムシリケート45	10			リン酸	0.01	10	0.0011	A	18	14.1	
比較例 1	ガラス	3号	15							5	0.0000	C	42	8.3	
比較例 2	ガラス	3号	10	リチウムシリケート45	10					6.7	0.0000	C	36	13.1	
比較例 3	—	3号	10	リチウムシリケート45	10			リン酸	1.5	10	0.1590				

[0103] 表7および8に示すように、ホウ素またはリンを添加した実施例1～20では、添加をしていない比較例1および2と比べて、M○表面の異物を大幅に抑制することができた。比較例1および2ではM○表面の異物密度が高く、M○下部電極と上部電極との局所ショートが発生したり、異物近傍におけるM○電極・CIGS光電変換層の界面抵抗が高くなったりしたために、これらに起因して発電効率が低く、ばらつきが大きかったものと考えられる。

[0104] また、実施例10～16では、実施例1～5よりもさらにMoの表面性が向上し、発電効率が高く、ばらつきもさらに小さくなった。このことから、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムを併用することによって、さらに発電効率を上げることができることがわかる。なお、実施例6～9は実施例4においてホウ素またはリンのモル比を低減したもの、実施例17～20は実施例11または13においてホウ素またはリンのモル比を低減したものであるが、これらの比較から、異物の低減のためにはケイ素の対するモル比が0.002以上であることがより好ましいことがわかる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、ケイ酸リチウムまたはケイ酸カリウムと、ケイ酸ナトリウムとを含むアルカリ金属ケイ酸塩層が積層された光電変換素子用基板と、
- 前記アルカリ金属ケイ酸塩層上に積層されたモリブデン電極とからなることを特徴とするモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項2] 前記アルカリ金属ケイ酸塩層のケイ素に対する前記リチウムまたは前記カリウムのモル比が0.001以上1以下であることを特徴とする請求項1記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項3] 前記ケイ素に対する前記リチウムまたは前記カリウムのモル比と、前記ケイ素に対する前記ナトリウムのモル比との和が1以下であることを特徴とする請求項2記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項4] 前記アルカリ金属ケイ酸塩層がホウ素またはリンを含むことを特徴とする請求項1、2または3記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項5] 前記アルカリ金属ケイ酸塩層の厚さが2  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項6] 前記基板が金属基板であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項7] 前記金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜を形成したものであることを特徴とする請求項6記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項8] 前記金属基板がアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることを特徴とする請求項7記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。
- [請求項9] 前記陽極酸化アルミニウム皮膜がポーラス型陽極酸化アルミニウム

皮膜であって、該ポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜が圧縮応力を有することを特徴とする請求項 8 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項10] 基板上に、アルミニウムを除く 13 族元素または窒素を除く 15 族元素のうち少なくとも 1 種と、ケイ素と、アルカリ金属を含み、液相法によって形成されたアルカリ金属ケイ酸塩層（但し、アルカリ土類金属を含まない）を有し、該アルカリ金属ケイ酸塩層上に積層されたモリブデン電極とからなることを特徴とするモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項11] 前記アルミニウムを除く 13 族元素または窒素を除く 15 族元素がホウ素またはリンであることを特徴とする請求項 10 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項12] 前記アルカリ金属がナトリウムであることを特徴とする請求項 10 または 11 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項13] 前記アルカリ金属がリチウムまたはカリウムと、ナトリウムとの 2 種を含むことを特徴とする請求項 10、11 または 12 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項14] 前記ケイ素に対する、前記アルミニウムを除く 13 族元素または窒素を除く 15 族元素の合計のモル比が、0.15 以下であることを特徴とする請求項 10～13 いずれか 1 項記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項15] 前記アルカリ金属ケイ酸塩層の厚さが 2  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 10～14 いずれか 1 項記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項16] 前記基板が金属基板であることを特徴とする請求項 10～15 いずれか 1 項記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項17] 前記金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜を形成したもので

あることを特徴とする請求項 16 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項18] 前記金属基板がアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることを特徴とする請求項 17 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項19] 前記陽極酸化アルミニウム皮膜がポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜であって、該ポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜が圧縮応力を有することを特徴とする請求項 18 記載のモリブデン電極付光電変換素子用基板。

[請求項20] 請求項 1 ~ 19 いずれか 1 項記載の光電変換素子用基板上に形成されたものであることを特徴とする光電変換素子。

[請求項21] 基板上にモリブデン電極と光電変換半導体層と上部電極とが順次積層された光電変換素子であって、前記光電変換半導体層の主成分がI b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とからなる少なくとも 1 種のカルコパイライト構造の化合物半導体であり、前記光電変換半導体層中に、リチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンとを含むことを特徴とする光電変換素子。

[請求項22] 前記光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンのそれぞれの含有量が  $1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  以上であることを特徴とする請求項 21 記載の光電変換素子。

[請求項23] 前記光電変換半導体層中に含まれるリチウムイオンまたはカリウムイオンと、ナトリウムイオンが、前記基板とモリブデン電極との間に形成されたアルカリ供給層から供給されたものであることを特徴とする請求項 21 または 22 記載の光電変換素子。

[請求項24] 前記光電変換半導体層の主成分が、  
Cu 及び Ag からなる群より選択された少なくとも 1 種のI b 族元素と、

Al, Ga及びInからなる群より選択された少なくとも1種のIIb族元素と、

S, Se, 及びTeからなる群から選択された少なくとも1種のVIb族元素とからなる少なくとも1種の化合物半導体であることを特徴とする請求項21、22または23記載の光電変換素子。

[請求項25] 前記基板が金属基板であることを特徴とする請求項21～24いずれか1項記載の光電変換素子。

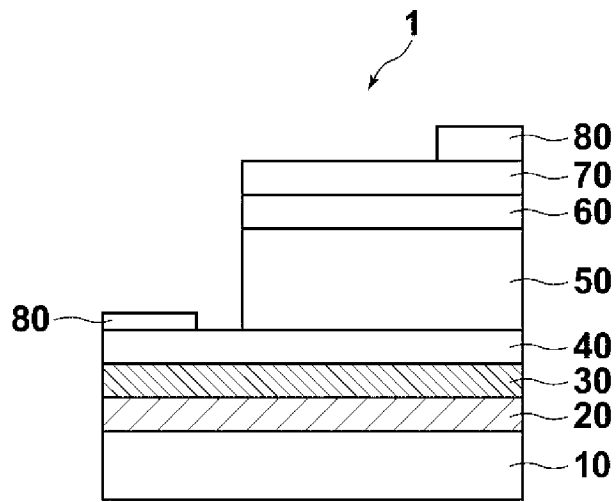
[請求項26] 前記金属基板の表面に陽極酸化アルミニウム皮膜を形成したものであることを特徴とする請求項25記載の光電変換素子。

[請求項27] 前記金属基板がアルミニウム、ステンレスまたは鉄鋼板の片面あるいは両面をアルミニウム板で一体化したクラッド材であることを特徴とする請求項26記載の光電変換素子。

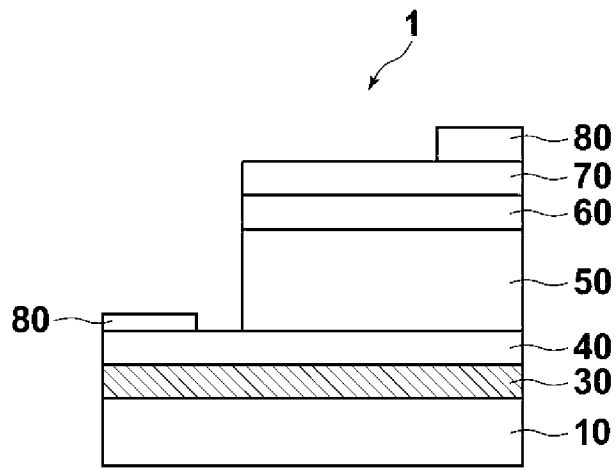
[請求項28] 前記陽極酸化アルミニウム皮膜がポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜であって、該ポーラス型陽極酸化アルミニウム皮膜が圧縮応力を有することを特徴とする請求項27記載の光電変換素子。

[請求項29] 請求項21～28いずれか1項記載の光電変換素子を備えたことを特徴とする太陽電池。

[図1]



[図2]

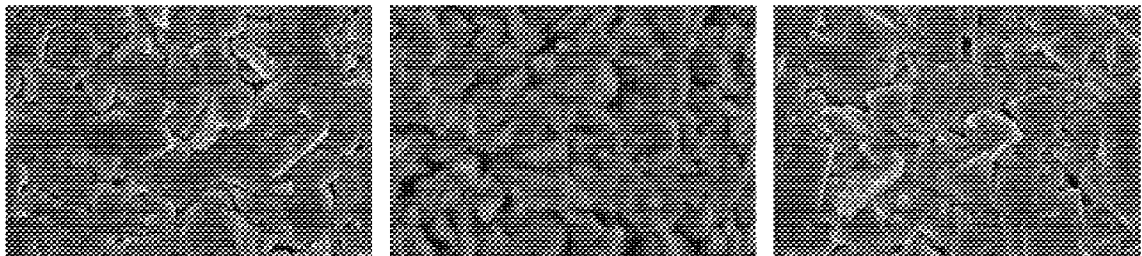


[図3]

実施例4

比較例1

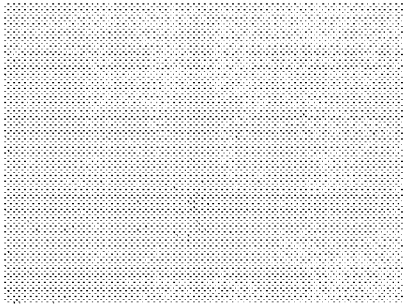
比較例5



1μm

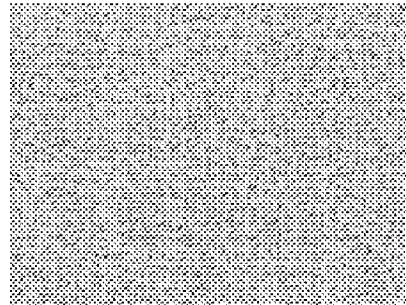
[図4]

実施例9



↔  
10um

比較例1



↔  
10um

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002354

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, C23C22/02(2006.01)i, C23C22/03(2006.01)i, C23C22/05(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i, C25D11/18(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, C23C22/02, C23C22/03, C23C22/05, C23C28/04, C25D11/18

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-239129 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0035] to [0114]; fig. 1A to 4 & US 2010/0236606 A1	1, 4-21, 23-29 2-3, 22
Y A	JP 2009-267332 A (Fujifilm Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0144] to [0146], [0199] & JP 2009-267334 A & US 2010/0218827 A1 & EP 2197039 A1 & WO 2009/041657 A1	1, 4-21, 23-29 2-3, 22
Y	JP 61-19796 A (Fujikura Electric Wire Corp.), 28 January 1986 (28.01.1986), page 4, upper left column, line 16 to upper right column, line 8 (Family: none)	9, 19, 28

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 July, 2012 (20.07.12)

Date of mailing of the international search report  
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002354

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-47860 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-29
A	JP 8-222750 A (Siemens AG.), 30 August 1996 (30.08.1996), entire text; all drawings & JP 2007-266626 A                      & US 5626688 A & EP 715358 A2                              & DE 4442824 C	1-29
A	JP 10-74966 A (Kabushiki Kaisha Moririka), 17 March 1998 (17.03.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-29
A	JP 2010-251694 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text; all drawings & WO 2010/110467 A1                      & TW 201114052 A & CN 102365752 A                              & KR 10-2012-0001740 A	1-29

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, C23C22/02(2006.01)i, C23C22/03(2006.01)i, C23C22/05(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i, C25D11/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04, C23C22/02, C23C22/03, C23C22/05, C23C28/04, C25D11/18

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2010-239129 A (富士フイルム株式会社) 2010. 10. 21, 【0035】 - 【0114】 , 図 1A-4 & US 2010/0236606 A1	1, 4-21, 23-29 2-3, 22
Y A	JP 2009-267332 A (富士フイルム株式会社) 2009. 11. 12, 【0144】 - 【0146】 , 【0199】 & JP 2009-267334 A & US 2010/0218827 A1 & EP 2197039 A1 & WO 2009/041657 A1	1, 4-21, 23-29 2-3, 22

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2012

国際調査報告の発送日

31.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	2 K	9 2 1 5
堀部 修平		
電話番号 03-3581-1101 内線 3255		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 61-19796 A (藤倉電線株式会社) 1986. 01. 28, 4 ページ左上欄 16 行-右上欄 8 行 (ファミリーなし)	9, 19, 28
A	JP 2004-47860 A (松下電器産業株式会社) 2004. 02. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 8-222750 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 1996. 08. 30, 全文, 全図 & JP 2007-266626 A & US 5626688 A & EP 715358 A2 & DE 4442824 C	1-29
A	JP 10-74966 A (株式会社モリリカ) 1998. 03. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2010-251694 A (富士フイルム株式会社) 2010. 11. 04, 全文, 全図 & WO 2010/110467 A1 & TW 201114052 A & CN 102365752 A & KR 10-2012-0001740 A	1-29