

(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
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/142308 A1

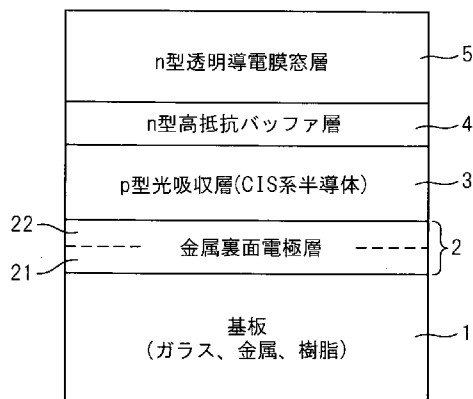
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059465
- (22) 国際出願日: 2009年5月18日(18.05.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-131269 2008年5月19日(19.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和シェル石油株式会社 (Showa Shell Sekiyu K.K.) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2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): 白間英樹 (HAKUMA, Hideki) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP). 田中良明 (TANAKA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP). 栗谷川悟 (KURIYAGAWA, Satoru) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, 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, 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.
- (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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD OF CIS THIN-FILM SOLAR CELL

(54) 発明の名称: CIS系薄膜太陽電池の製造方法

FIG. 1



- 1 substrate (glass, metal, resin)
- 2 metal back electrode layer
- 3 p-type light absorption layer (CIS semiconductor)
- 4 n-type high resistance buffer layer
- 5 n-type transparent conductive film window layer

(57) Abstract: Disclosed is a manufacturing method of a copper indium selenide (CIS) thin-film solar cell in which alkali elements are added to a light absorption layer easily and with superior controllability, and a high photoelectric conversion rate is achieved, wherein a back electrode layer (2) is formed on a substrate (1), a p-type CIS light absorption layer (3) is formed on the back electrode layer, and an n-type transparent conductive film (5) is formed on the p-type CIS light absorption layer (3). The back electrode layer (2) is formed with a first electrode layer (21) by using a back electrode material with an alkali metal mixed in, and is formed with a second electrode layer (22) by using a back electrode material which essentially does not include the alkali metal.

(57) 要約: 容易にかつ優れた制御性でアルカリ元素を光吸収層に添加して高い光電変換効率を達成するCIS系薄膜太陽電池を製造方法するために、基板(1)上に裏面電極層(2)を形成し、この裏面電極層上にp型CIS系光吸収層(3)を形成し、このp型CIS系光吸収層(3)上にn型透明導電膜(5)を形成する。このとき、裏面電極層(2)は、アルカリ金属を混入させた裏面電極材料を用いて第1の電極層(21)を形成し、前記アルカリ金属を実質的に含まない裏面電極材料を用いて第2の電極層(22)を形成することによって、構成される。



WO 2009/142308 A1

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, 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). 添付公開書類:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称 C I S系薄膜太陽電池の製造方法

技術分野

(0 0 0 1)

本発明は、C I S系薄膜太陽電池の製造方法に関し、特に高い光電変換効率を有するC I S系薄膜太陽電池を再現性よく製造することが可能な方法に関する。

背景技術

(0 0 0 2)

近年、p型光吸収層としてCu、In、Ga、Se、Sを含むカルコパイライト構造のI - I I I - V I ₂族化合物半導体を用いた、C I S系薄膜太陽電池が注目されている。このタイプの太陽電池は、製造コストが比較的安くしかも高い光電変換効率の達成が期待されるため、次世代型太陽電池の有力候補とみなされている。代表的な材料として、Cu (I n , G a) S e ₂、Cu (I n , G a) (S e , S) ₂、Cu I n S ₂等がある。

(0 0 0 3)

C I S系薄膜太陽電池は、ガラス基板上に金属の裏面電極層を形成し、その上にI - I I I - V I ₂族化合物半導体からなるp型の光吸収層を形成し、さらにバッファ層、窓層を形成して構成される。このようなC I S系薄膜太陽電池において、ガラス基板として青板ガラスを使用した場合、高い光電変換効率を達成できることが報告されている。これは、青板ガラス中に含まれるI a族元素のNaが、p型光吸収層の製膜過程でこの層の中に拡散して行き、キャリ

ア濃度に影響を与えるためであると考えられている。従って、C I S系薄膜太陽電池では、従来からp型光吸収層へのNaの導入制御がその光電変換効率を向上させる上で重要な課題である、と認識されている。

(0004)

p型光吸収層へのNaの導入制御については、大きく別けて二通りの方法がある。第1の方法は、青板ガラス基板に含まれるNaがC I S系p型光吸収層の製膜過程で拡散してp型光吸収層中に取り込まれることを利用し、その拡散量を制御する方法である（特許文献1参照）。第2の方法は、p型光吸収層の製膜工程中にNaの化合物を外部より添加する方法である。この場合、ガラス基板とp型光吸収層間にブロック層を設けてガラス基板からのNa拡散を抑えるか、あるいはNaを含有しないガラス基板を用いることにより、基板からのNa拡散がない状態を形成した上で、p型光吸収層にNaの化合物を添加する。これにより、p型光吸収層中のNa濃度を制御する（特許文献2、3および非特許文献1参照）。

(0005)

上記第1の方法は、ガラス基板として青板ガラスを使用することが前提になる。ところが、青板ガラスはその歪点が比較的 low、従って、光電変換効率を上げるために高い製膜温度、例えば550℃以上でp型光吸収層を形成するとガラス基板が変形するため、製膜温度を高くすることができない、という問題点を有している。高温での製膜処理を行うためには、ガラス基板として、低アルカリガラスである高歪点ガラスまたは無アルカリガラスを使用する必要があるが、これらのガラスは含有アルカリ濃度が低く、あるいはアルカリ成分を含まないため、p型光吸収層に十分なアルカリ成分を供給することができない。

(0 0 0 6)

第 2 の方法は、青板ガラスを用いる必要がないため、上記第 1 の方法が有する問題点を解決することができる。ところが、この方法では、均一にしかも再現性良くアルカリ元素を p 型光吸収層中に添加することは難しい。Na 等のアルカリ金属は単独では取り扱いが難しいので、p 型光吸収層にアルカリ元素を添加する場合、NaF 等の安定した化合物をスプレー法等で添加する方法や、Se 原料中に NaF を混入させる方法が採用されている。そのため、添加効率が悪く、また、NaF の場合では F が p 型光吸収層形成時に悪影響を及ぼすことがある。更に、スプレー法等で p 型光吸収層中に NaF を添加する方法では、添加される粒子径のばらつき、均一塗布が難しい等の問題点がある。

先行技術文献

特許文献

(0 0 0 7)

(特許文献 1) 特開平 10 - 74968 号公報

(特許文献 2) 特開平 8 - 222750 号公報

(特許文献 3) 特開平 8 - 102546 号公報

非特許文献

(0 0 0 8)

(非特許文献 1) 「The effect of substructure impurities on the electronic conductivity in CIS thin films」12th European photovoltaic solar energy conference J. Holz、F. Karg、H. von Philipsborn

発明の概要

発明が解決しようとする課題

(0009)

本発明は、C I S系薄膜太陽電池を製造する場合の上記の問題点を解決する目的でなされたもので、青板ガラスを使用せずに、しかも容易にかつ優れた制御性でアルカリ元素をp型光吸収層に添加して高い光電変換効率を達成することが可能な、C I S系薄膜太陽電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

(0010)

前記課題を解決するために、本発明の一態様では、基板上に裏面電極層を形成し、前記裏面電極層上にp型C I S系光吸収層を形成し、前記p型C I S系光吸収層上にn型透明導電膜を形成する、各ステップを備えるC I S系薄膜太陽電池の製造方法において、前記裏面電極層を形成するステップを、アルカリ金属を混入させた裏面電極材料を用いて第1の電極層を形成するステップと、前記アルカリ金属を実質的に含まない前記裏面電極材料を用いて第2の電極層を形成するステップ、とで構成する。

(0011)

前記方法において、前記第1の電極層と前記第2の電極層はスパッタ法、蒸着法またはイオンプレーティング法のいずれかで形成しても良い。

(0012)

また、前記基板は高歪点ガラス、無アルカリガラス、金属または樹脂のいずれかによって形成しても良い。

(0013)

また、前記裏面電極材料はMo、Ti、Crのいずれかであって

も良い。

(0014)

また、前記アルカリ金属はNa、K、Liのいずれかであっても良い。

(0015)

また、前記裏面電極材料がMoであり、前記アルカリ金属がNaの場合、前記第1の電極層は、Naを少なくとも0.3原子数%含むMoをターゲットまたは蒸着源として用いて形成しても良い。

(0016)

また、前記裏面電極材料がMoであり、前記アルカリ金属がNaの場合、前記第2の電極層は、0.01原子数%以下のNaを含むMoをターゲットまたは蒸着源として用いて形成しても良い。

(0017)

また、前記p型光吸収層はセレン化/硫化法、または多源同時蒸着法で形成しても良い。

(0018)

また、前記p型光吸収層を形成するステップと前記n型透明導電膜を形成するステップ間に、n型高抵抗バッファ層を形成するステップを含んでも良い。

発明の効果

(0019)

本発明の方法では、基板上に形成される裏面電極層がアルカリ元素を含んでおり、従って、p型光吸収層を製膜する場合にこのアルカリ元素が拡散してp型光吸収層中に取り込まれる。そのため、太陽電池を形成するための基板としてアルカリ元素を含む青板ガラスを使用する必要がなくなるので、高温加熱に耐える基板を使用して

p型光吸収層の製膜温度を上げることが可能となる。さらに、アルカリ元素は電極材料中に化合物の形でなく金属の形で添加されるので添加効率が高くなる。また、裏面電極層をスパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法等で形成することによって、アルカリ金属を電極層中に均一にしかも再現性良く添加することができる。この結果、高い品質を有するC I S系薄膜太陽電池を低コストで製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

(0 0 2 0)

図1は、本発明の一実施形態にかかる方法によって製造されたC I S系薄膜太陽電池の概略断面図である。

図2 A ~ 2 Cは、本発明の種々の実施形態にかかる金属裏面電極層の構造を説明するための概略断面図である。

図3は、本発明の一実施形態によって金属裏面電極層を形成する工程を説明するための図である。

発明を実施するための形態

(0 0 2 1)

図1は、本発明の一実施形態にかかるC I S系薄膜太陽電池の構造を示す概略断面図である。図において1はガラス基板であり、低アルカリガラスである高歪点ガラス又は無アルカリガラスが使用される。これらのガラス基板は従来の青板ガラスよりも歪点が50℃以上高いため、p型光吸収層製膜工程において処理温度を上げることが可能となり、高品質なp型光吸収層を形成することができる。なお、基板1として、ガラス以外にステンレス板等の金属基板、ポリイミド樹脂基板等を用いても良い。

(0022)

図1において、2は金属裏面電極層を示す。金属裏面電極層2は0.2～2 μ mの厚さを有し、モリブデン(Mo)またはチタン(Ti)、クロム(Cr)等の高耐蝕性でかつ高融点金属で形成される。層2は、これらの金属をターゲットとしてDCスパッタ法により基板1上に製膜される。層2は、電極材料、例えばMoのターゲット材料中にNa等のアルカリ金属を添加してDCスパッタを行う第1の段階と、電極材料のみをDCスパッタする第2の段階の、少なくとも2段階で形成される。図1の符号21は、Naを含むMoターゲットを使用して形成された層を示し、層22はNaを含まないMoターゲットを使用して形成された層を示す。これらの層21、22を含む金属裏面電極層2の形成方法については、図2および3を参照して後述する。

(0023)

図1において、3はp型CIS系光吸収層(以下、p型光吸収層)を示し、I-III-V₂族カルコパイライト構造の1～3 μ mの薄膜であり、例えば、CuInSe₂、Cu(InGa)Se₂、Cu(InGa)(SSe)₂等の多元化合物半導体薄膜が用いられる。p型光吸収層3の代表的な製法は、セレン化/硫化法と多源同時蒸着法の2種類がある。本実施形態のCIS系薄膜太陽電池では何れの製造方法を採用しても良い。セレン化/硫化法では、金属裏面電極層2上に、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)を含む積層構造または混晶の金属プリカーサー膜(Cu/In、Cu/Ga、Cu-Ga合金/In、Cu-Ga-In合金等)をスパッタ法あるいは蒸着法により形成した後、セレン化及び/又は硫黄含有雰囲気中で400℃程度以上の熱処理を行うことにより、セレン化/硫化されたp型光吸収層3を形成する。

(0024)

多源同時蒸着法では、500℃程度以上に加熱した、金属裏面電極層2を有するガラス基板1上に、Cu、In、Ga、Seを含む原料を適当な組合せで同時に蒸着することによって、p型光吸収層3を形成する。

(0025)

図1において、4はp型光吸収層3上に形成されるn型高抵抗バッファ層（以下、バッファ層）を示す。バッファ層4は、n型の導電性を有する、禁制帯幅が広く透明でかつ高抵抗の、膜厚10～50nm程度の極薄膜である。バッファ層4はCd、Zn、Inを含む化合物により構成され、代表的にはCdS、ZnO、ZnS、Zn(OH)₂、In₂O₃、In₂S₃、あるいはこれらの混晶であるZn(O、S、OH)で形成される。一般的には溶液成長法（CBD法）により製膜されるが、ドライプロセスとして有機金属気相成長法（MOCVD法）、原子層堆積法（ALD法）も適用可能である。CBD法とは、前駆体となる化学種を含む溶液に基材を浸し、溶液と基材表面との間で不均一反応を進行させることによって薄膜を基材上に析出させるものである。

(0026)

図1において、5はn型透明導電膜窓層（以下、窓層）であり、n型の導電性を有し、禁制帯幅が広く、透明でかつ低抵抗の膜厚0.05から2.5μmの透明導電膜である。代表的には酸化亜鉛系薄膜（ZnO）あるいはITO薄膜で形成される。ZnO膜の場合、III族元素（例えばAl、Ga、B）をドーパントとして添加することで低抵抗膜とする。窓層5はスパッタ法（DC、RF）、MOCVD法等で形成される。

(0027)

図2A～2Cは、図1に示す金属裏面電極層2の種々の構造を示す概略断面図である。以下に示す各実施形態では、金属裏面電極層2を形成する金属としてMoを用い、金属裏面電極層2中に添加するアルカリ金属としてNaを用いた場合について説明するが、本発明がこれらの材料に限定されるものでないことは明らかである。例えば、金属裏面電極の材料としては、Mo以外にTi、Cr等があり、添加するアルカリ金属としては、Na以外に、K、Li等がある。

(0028)

図2Aに示す実施形態では、MoにNaを添加したターゲット材料を用いて、例えばスパッタ法によりNaを含むMo層21をガラス基板1上に形成し、その後、Naを添加しないMoをターゲット材料に用いてNaを含まないMo層22を形成する。なお、Naを添加しないMoターゲットとは実質的にNaを含まないことを意味するが、実際は非常に低濃度、例えば1原子数ppm～100原子数ppm程度のNaを含んでいる。しかしながらこの程度のNa濃度はp型光吸収層に対して殆ど影響を及ぼさないので、本明細書ではNaを含まないMo層22として言及する。

(0029)

図2Bに示す実施形態では、ガラス基板1上にまずNaを含まないMo層23を形成し、その後、Naを含むMo層24を形成する。図2Cに示す実施形態では、ガラス基板1上にNaを含まないMo層25をまず形成し、その後Naを含むMo層26を形成し、更にNaを含まないMo層27を形成する。なお、図2A～2Cでは金属裏面電極層2を2層構造、3層構造で示しているが、更に多層の構造としても良いことは勿論である。重要なことは、アルカリ金属を含む層と含まない層の少なくとも2層で、金属裏面電極層2が

形成されることである。また、積層順についても特に限定されるものではない。

(0030)

図3は、図2Cに示す電極構造を製造するための工程を示す図である。図において100はスパッタ装置を示し、複数のターゲット102、104、106が設置される。ガラス基板1は、各ターゲット位置を順に移動するように構成されている。ガラス基板1はまずターゲット102の下方でMoのスパッタを受けることにより、ガラス基板1上にMo層25が形成される。ガラス基板1は次にターゲット104の下方まで運ばれてNaを含んだMoのスパッタを受け、Mo層25上にMo(Na)層26が形成される。その後、ターゲット106の下方まで運ばれてMoのスパッタを受け、Mo(Na)層26上にMo層27が形成される。

(0031)

以上のようにして3層構造の金属裏面電極2がガラス基板1上に形成されると、図示はしていないが、次にp型光吸収層3が電極2上に形成される。p型光吸収層3の形成は、同じスパッタ装置100内で行われても良いし、あるいは他のスパッタ装置を用いて行われても良い。さらに、セレン化/硫化法を使用して形成されても、また、Cu、In、Ga、Se等の多源同時蒸着法を使用して形成されても良い。これらの方法を使用したp型光吸収層3の形成方法は周知であるため、ここでは詳細に説明しない。

(0032)

図3では、金属裏面電極2を形成するためにスパッタ法を用いているが、本発明はスパッタ法に限定されるものではなく、蒸着法あるいはイオンプレーティング法等を採用することも可能である。これらの場合も、ターゲットまたは蒸着源として、Na金属を添加し

たM oと、N a金属を積極的に添加しないM oとを用いて、多段階で金属裏面電極2を形成する。

(0033)

以上に説明したように、金属裏面電極層2へのN aの添加は、M oに金属N aを添加したものをターゲットとして用いて行われるので、N aF等の化合物の形で添加する場合に比べて添加効率が向上し、さらにN a以外の元素を含まないので、取り込まれたN a以外の元素がp型光吸収層に悪影響を与えると言う事態が発生しない。また、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法を用いて電極層を形成するため、スプレー法で形成する場合とは異なり、所望の濃度のアルカリ金属を均一に含んだ電極層を容易に形成することができる。

(0034)

さらに、一定量のN aが添加されたM oターゲットとN aを実質的に含まないM oターゲットとを組み合わせると少なくとも二段階のスパッタ、蒸着、イオンプレーティングを行うため、電極層2に添加するN a量を自在に制御することができる。

(0035)

図2A～2Cに示すM o(N a)層21、24、26中のアルカリ元素は、金属裏面電極層2上にp型光吸収層3を製膜する場合の熱処理工程により、p型光吸収層3中に拡散して行き、p型光吸収層3のキャリア濃度を増加させて光電変換効率を向上させる。従って、CIS系薄膜太陽電池の製造後では、金属裏面電極層2は、これらの図に示す様に、アルカリ元素を含む層と含まない層とに明確に分離されていることはない。

(0036)

以下に、本発明の方法に従ってCIS系薄膜太陽電池を製造した

実験例 1 および 2 について、その効果と共に説明する。何れの実験例も表 1 に示すプロセス条件において実施された。

(0 0 3 7)

表 1 : プロセス条件

ガラス基板 1	高歪点ガラス (旭硝子製 PD200)
金属裏面電極層 2	Mo のスパッタによって形成する。膜厚 0.5 μm Na 組成については別記
p 型光吸収層 3	金属プリカーサー膜形成後、セレン化/硫化法を実施し、Cu(InGa)(SSe) ₂ を形成。 膜厚 1.5 μm、 Cu/III=0.9、Ga/III=0.3 セレン化=400℃×30分、H ₂ Se の体積濃度 5% 硫化=550℃×70分、H ₂ S の体積濃度 15%
n 型高抵抗バッファ層 4	CBD 法 Zn(O, S, OH) 膜厚 30 nm
n 型透明導電膜窓層	MOCVD 法 ZnO:B 膜厚 1.3 μm

(0 0 3 8)

また、金属裏面電極層 2 を形成する場合の、Mo ターゲット中への Na 濃度は表 2 に示す通りである。

(0 0 3 9)

表 2 : Mo ターゲット中の Na 濃度

高 Na ターゲット	0.1 原子数%、0.3 原子数%、 1 原子数%、3 原子数%
低 Na ターゲット (Na 無し)	1 原子数 ppm、10 原子数 ppm、 100 原子数 ppm

(0 0 4 0)

[実験例 1]

ガラス基板 1 上に高 Na 濃度 Mo 層 2 1、低 Na 濃度 Mo 層 2 2 の順で金属裏面電極を形成後、表 1 のプロセス条件に従って p 型光吸収層 3、n 型高抵抗バッファ層 4 及び n 型透明導電膜窓層 5 を形

成した。低NaターゲットのNa濃度は10原子数ppmに固定し、高Naターゲットの濃度を表2の4種類に設定し、高Na濃度Mo層21、低Na濃度Mo層22の膜厚を変化させた。この場合の実験結果を表3に示す。

(0041)

表3：実験例1

高Na濃度 [原子数%]	低Na膜厚 [μm]	高Na膜厚 [μm]	変換効率 [%]	CIS中の平均 Na濃度[原子数%]
0.1	0	0.5	13.7	0.06
0.1	0.1	0.4	12.8	0.04
0.1	0.2	0.3	11.8	0.02
0.1	0.3	0.2	9.7	0.01
0.1	0.4	0.1	6.1	0.01
0.3	0	0.5	15.0	0.18
0.3	0.1	0.4	15.9	0.12
0.3	0.2	0.3	14.5	0.07
0.3	0.3	0.2	12.1	0.03
0.3	0.4	0.1	7.9	0.01
1	0	0.5	11.6	0.68
1	0.1	0.4	14.5	0.38
1	0.2	0.3	16.1	0.24
1	0.3	0.2	15.2	0.10
1	0.4	0.1	10.7	0.03
3	0	0.5	剥離	-
3	0.1	0.4	2.7	1.05
3	0.2	0.3	10.1	0.71
3	0.3	0.2	15.2	0.28
3	0.4	0.1	14.5	0.08
-	0.5	0	4.6	0.00

(0042)

表3より明らかなように、Moの金属裏面電極層2を形成する場合に、Moターゲット中のNa濃度を制御することによって、14%以上の高い光電変換効率を有するCIS系薄膜太陽電池を得るこ

とができた。一方、低Na濃度のMo層22を形成することなく、高Na濃度のMo層21のみを形成した場合でも高い光電変換効率を得られる条件があるが（高Naターゲットの濃度が0.3原子数%の場合等）、この場合はターゲット中のNa量を再現性良く制御することが技術的にかなり難しく、製品の歩留まりを悪化させ、製造コストを上昇させる。従って、金属裏面電極層は、高Na濃度のMo層と、低Na濃度（Na無し）のMo層の少なくとも2層構造であることが好ましい。また、表3の光電変換効率から、高Na濃度Moターゲット中のNa濃度としては、0.3原子数%以上が望ましいことがわかる。

(0043)

[実験例2]

ガラス基板1上に高Na濃度Mo層21、低Na濃度Mo層22の順で金属裏面電極2を形成後、表1のプロセス条件に従ってp型光吸収層3、n型高抵抗バッファ層4及びn型透明導電膜窓層5を形成したCIS系薄膜太陽電池について、その光電変換効率を測定した。この場合、低Naターゲットの濃度として表2に示す3種類を選択し、高Naターゲットの濃度は1原子数%で固定し、高Na濃度Mo層21、低Na濃度Mo層22の膜厚を変化させた。この場合の実験結果を表4に示す。

(0 0 4 4)

表 4 : 実験例 2

低 Na 濃度 [原子数 p p m]	低 Na 膜厚 [μ m]	高 Na 膜厚 [μ m]	変換効率 [%]	CIS 中の平均 Na 濃度 [原子数 %]
1	0	0.5	11.6	0.68
1	0.1	0.4	15.0	0.36
1	0.2	0.3	15.9	0.23
1	0.3	0.2	14.8	0.09
1	0.4	0.1	10.5	0.03
10	0.1	0.4	14.5	0.38
10	0.2	0.3	16.1	0.24
10	0.3	0.2	15.2	0.10
10	0.4	0.1	10.7	0.03
100	0.1	0.4	14.3	0.39
100	0.2	0.3	15.7	0.26
100	0.3	0.2	15.4	0.11
100	0.4	0.1	11.1	0.04
-	0.5	0	4.6	0.00

(0 0 4 5)

表 4 より明らかのように、低 Na 濃度 Mo 層の膜厚と高 Na 濃度 Mo 層の膜厚を制御することによって、14% 以上の高い光電変換効率を有する CIS 系薄膜太陽電池を形成することができた。低 Na 濃度 Mo ターゲット中の Na 濃度としては、1 ~ 100 原子数 p p m (0.01 原子数%) で差がない。従って、低 Na 濃度ターゲット中の Na 濃度は 100 原子数 p p m 以下に抑えれば良い。

符号の説明

- 1 無アルカリまたは低アルカリのガラス基板
- 2 金属裏面電極層
- 3 p 型光吸収層

- 4 n型高抵抗バッファ層
- 5 n型透明導電膜窓層
- 21、24、26 Na含有Mo層
- 22、23、25、27 Mo層
- 100 スパッタ装置
- 102 Moターゲット
- 104 Na含有Moターゲット
- 106 Moターゲット

請 求 の 範 囲

請求項 1. 基板上に裏面電極層を形成し、

前記裏面電極層上に p 型 C I S 系光吸収層を形成し、

前記 p 型 C I S 系光吸収層上に n 型透明導電膜を形成する、各ステップを備える C I S 系薄膜太陽電池の製造方法において、

前記裏面電極層を形成するステップは、アルカリ金属を混入させた裏面電極材料を用いて第 1 の電極層を形成するステップと、前記アルカリ金属を実質的に含まない前記裏面電極材料を用いて第 2 の電極層を形成するステップとを備える、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 2. 請求項 1 に記載の方法において、前記基板は高歪点ガラス、無アルカリガラス、金属または樹脂のいずれかによって形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 3. 請求項 2 に記載の方法において、前記裏面電極材料は M o であり、前記アルカリ金属は N a である、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 4. 請求項 3 に記載の方法において、前記第 1 の電極層は、N a を少なくとも 0. 3 原子数%含む M o をターゲットまたは蒸着源として用いて形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 5. 請求項 3 に記載の方法において、前記第 2 の電極層は、0. 0 1 原子数%以下の N a を含む M o をターゲットまたは蒸着源として用いて形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 6 . 請求項 4 に記載の方法において、前記第 2 の電極層は、0 . 0 1 原子数 % 以下の Na を含む Mo をターゲットまたは蒸着源として用いて形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 7 . 請求項 1 に記載の方法において、前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層はスパッタ法、蒸着法またはイオンプレーティング法のいずれかで形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 8 . 請求項 1 に記載の方法において、前記裏面電極材料は Mo、Ti、Cr のいずれかである、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 9 . 請求項 1 に記載の方法において、前記アルカリ金属は Na、K、Li のいずれかである、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 1 0 . 請求項 1 に記載の方法において、前記 p 型光吸収層はセレン化 / 硫化法、または多源同時蒸着法で形成される、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

請求項 1 1 . 請求項 1 に記載の方法において、前記 p 型光吸収層を形成するステップと前記 n 型透明導電膜を形成するステップ間に、n 型高抵抗バッファ層を形成するステップを含む、C I S 系薄膜太陽電池の製造方法。

FIG.1

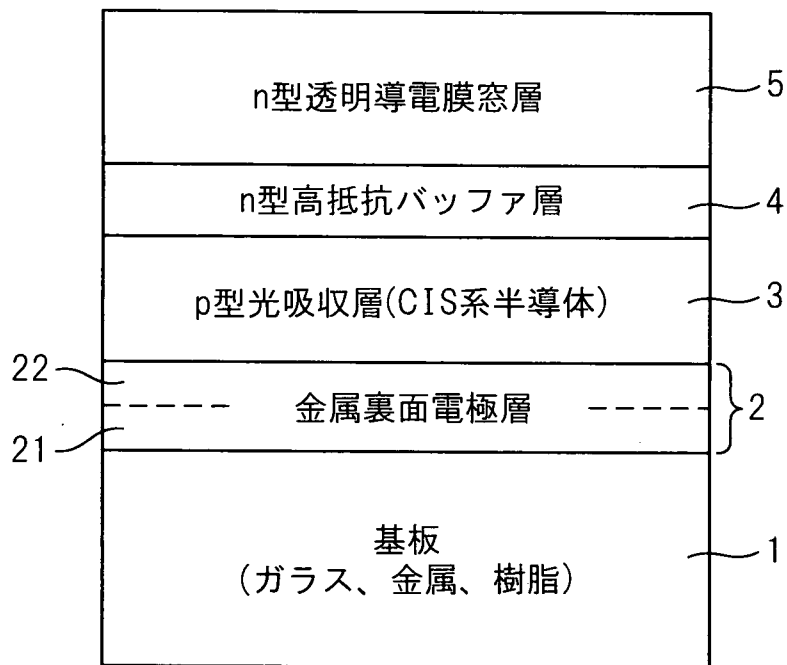


FIG.2A

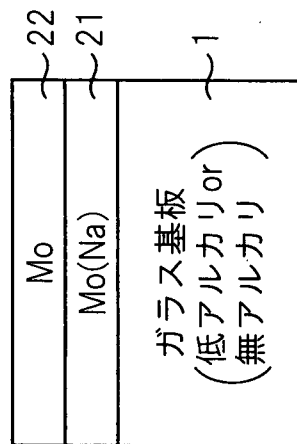


FIG.2B

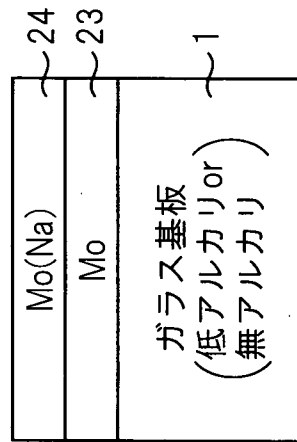


FIG.2C

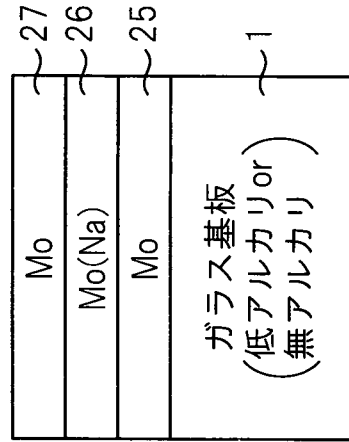
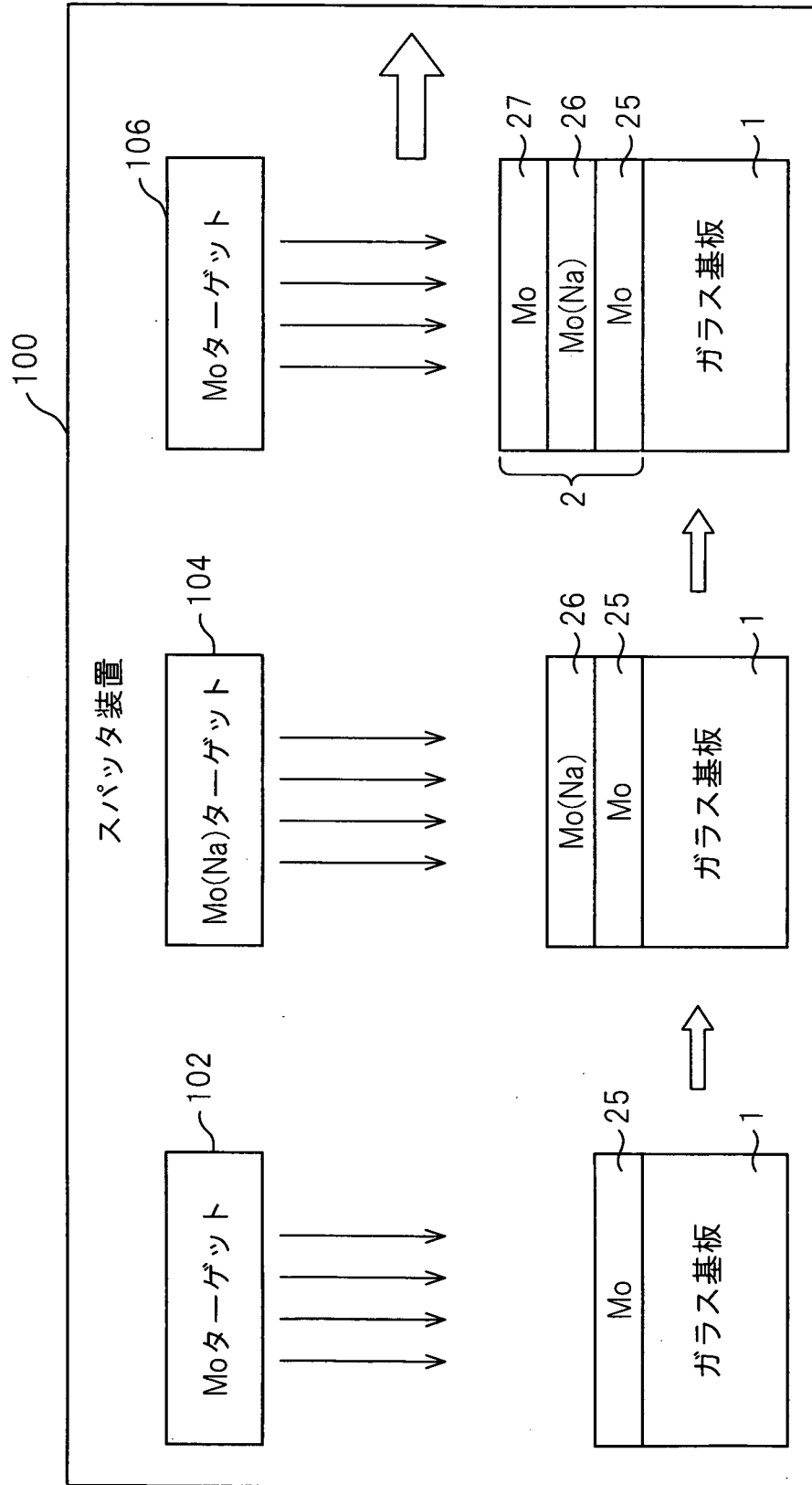


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/059465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2007-266626 A (Shell Solar GmbH), 11 October, 2007 (11.10.07), Par. No. [0014] & US 5626688 A & EP 715358 A2 & DE 4442824 C1	1-11
A	JP 2008-81794 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 April, 2008 (10.04.08), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2004-140307 A (Honda Motor Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 August, 2009 (11.08.09)	Date of mailing of the international search report 25 August, 2009 (25.08.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
A	JP 2007-266626 A(シェル ソーラー ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング), 2007.10.11, [0014] & US 5626688 A & EP 715358 A2 & DE 4442824 C1	1-11
A	JP 2008-81794 A(昭和電工株式会社), 2008.04.10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-140307 A(本田技研工業株式会社), 2004.05.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11

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、一般的な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

11.08.2009

国際調査報告の発送日

25.08.2009

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)

吉野 三寛

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

9010