

(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 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

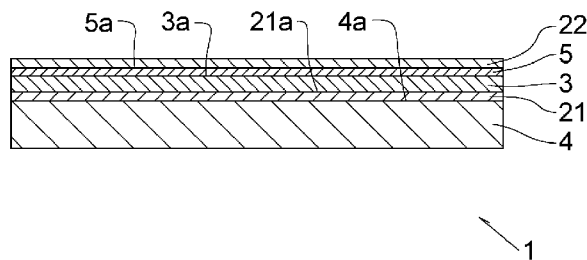
WO 2012/165092 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061344
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012)
- (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 2011-124770 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東
電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1
番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 太一
(WATANABE Taichi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木
市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
Osaka (JP). 西井 洸人 (NISHII Hiroto) [JP/JP]; 〒
5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
日東電工株式会社内 Osaka (JP). 細川 和人
(HOSOKAWA Kazuhito) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府
茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会
社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大中 実, 外(OHNAKA Minoru et al.); 〒
5420081 大阪府大阪市中央区南船場 2 丁目 3 番
6 号 第一住建長堀橋駅前ビル 4 階 Osaka (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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池の製造方法

[図1]



(57) Abstract: This method for manufacturing a solar cell has: a step of forming, on one surface of a first electrode layer (21), a light absorbing layer (3) that contains a chalcopyrite compound; and a step of forming a second electrode layer (22) on one surface of the light absorbing layer (3). An alkali metal element obtained by means of reduction reaction of an alkali compound is added into the light absorbing layer (3). Chalcopyrite solar cells having high photoelectric conversion efficiency can be manufactured with excellent repeatability by means of this manufacturing method.

(57) 要約: 本発明の太陽電池の製造方法は、第 1 電極層 21 の一方面にカルコパイライト化合物を含む光吸収層 3 を形成する工程と、前記光吸収層 3 の一方面に第 2 電極層 22 を形成する工程と、を有し、アルカリ化合物の還元反応によって得られたアルカリ金属元素を前記光吸収層 3 中に添加する。本発明の製造方法によれば、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく製造できる。



WO 2012/165092 A1

明 細 書

発明の名称：太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カルコパイライト化合物を含む太陽電池（以下、「カルコパイライト系太陽電池」という）の製造方法に関し、さらに詳しくは、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく製造できる製造方法に関する。

背景技術

[0002] カルコパイライト系太陽電池は、Cu、In、Ga、Se、Sなどからなるカルコパイライト化合物を含む光吸収層を有する太陽電池である。カルコパイライト系太陽電池は、別名、CIGS（Cu（In，Ga）Se）系薄膜太陽電池、CIGS太陽電池、又はⅠ-ⅢⅤ族系などとも称されている。

[0003] 従来、カルコパイライト系太陽電池は、その基板として青板ガラスが用いられている。その理由としては、青板ガラスとCIGS膜の線熱膨張係数が近似していることや、光吸収層の形成時に、青板ガラス中に含まれるNa元素が光吸収層の中に熱拡散することが挙げられる。Na元素が光吸収層中に拡散して添加されることにより、キャリア濃度が向上すると考えられ、その結果、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を得ることができる。そのため、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく製造するためには、光吸収層への不純物の少ないNa元素の添加が重要である。

[0004] 光吸収層へのNa元素の添加方法として、NaFなどのハロゲン化物を用いた方法が知られている（特許文献1）。しかしながら、この方法では、フッ素などの不純物が光吸収層に悪影響を及ぼすという問題がある。このため、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく製造できない。さらに、NaFは潮解性を有するので、その取り扱いが難しいと

いう問題もある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-197941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく製造できる製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の太陽電池の製造方法は、第1電極層の一方面にカルコパイライト化合物を含む光吸収層を形成する工程と、前記光吸収層の一方面に第2電極層を形成する工程と、を有し、アルカリ化合物の還元反応によって得られたアルカリ金属元素を前記光吸収層中に添加する。

[0008] 本発明の製造方法によれば、アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成できる。このアルカリ金属元素は、アルカリ化合物の還元反応によって得られたものであるため、本発明によれば、不純物を含まず且つアルカリ金属元素を略均一に含む光吸収層を形成できる。かかる光吸収層を有する太陽電池は、高い光電変換効率を有する。

[0009] 本発明の好ましい製造方法は、前記第1電極層の一方面に、アルカリ化合物の還元反応によって得られたアルカリ金属元素と、カルコパイライト化合物とを同時に共蒸着することにより、アルカリ金属元素が添加された前記光吸収層を形成する。

[0010] 本発明の他の好ましい製造方法は、前記アルカリ化合物が、クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、ケイ酸塩及びジルコン酸塩の群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩である。

本発明の他の好ましい製造方法は、前記アルカリ金属元素が、前記アルカ

り化合物を、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン及びこれらの中の少なくとも1つを含む合金の群から選ばれる少なくとも1種の還元剤で還元することにより得られる。

本発明の他の好ましい製造方法は、前記光吸収層が、少なくともCu、In、及びSeを真空蒸着することにより形成される。

[0011] 本発明の他の好ましい製造方法は、前記光吸収層中の前記アルカリ金属元素の含有量が、0.005～5〔原子数%〕である。

本発明の他の好ましい製造方法は、前記アルカリ金属元素が、Na、K及びLiの群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

本発明の他の好ましい製造方法は、前記光吸収層を形成する前に、前記第1電極層を基板の一方面に形成する工程を有し、前記基板が、可とう性を有する金属基板又は樹脂基板である。

発明の効果

[0012] 本発明の太陽電池の製造方法によれば、高い光電変換効率を有するカルコパイライト系太陽電池を再現性よく得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]太陽電池の一例を示す概略断面図。

[図2]アルカリ金属元素の生成装置の一例を示す平面図。

[図3]図2のⅠⅠⅠ－ⅠⅠⅠ線断面図。

[図4]アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成するための装置の一例を示す概略図。

[図5]アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成するための装置の変形例を示す概略図。

[図6]各実施例において、Na元素をCIGS膜へ添加した時期と基板の温度変化を示すグラフ図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について、図面を参照しつつ説明する。

なお、本明細書において、「AAA～BBB」という記載は、「AAA以

上BBB以下」を意味する。

[0015] [カルコパイライト系太陽電池の構造]

図1は、本発明の製造方法により得られる太陽電池の構成例を示す概略断面図である。

本発明の製造方法により作製される、薄膜のカルコパイライト系太陽電池1は、第1電極層21と、第1電極層21の一方面21aに設けられた光吸収層3と、光吸収層3の一方面3aに設けられた第2電極層22と、を有する。前記第1電極層21は、基板4の一方面4aに設けられている。前記光吸収層3と第2電極層22の層間には、バッファ層5が設けられている。また、必要に応じて、前記第1電極層21と光吸収層3の間又は第1電極層21と基板4の間の少なくとも何れか一方の間に、前記基板由来の不純物の拡散を抑制するためのバリア層（図示せず）を形成してもよい。

なお、各層の一方面21a, 3a, 4aは、図1において、各層の上向きの面を指しているが、各層の下向きの面であってもよい（これは、図面の表示向きの違いに過ぎない）。

[0016] 本発明の製造方法で作製される太陽電池1は、第1電極層21と第2電極層22の間に光吸収層3を有している限り、図示した構造に限定されない。例えば、第1電極層21が基板の機能も有する場合には、前記基板4を有しない太陽電池1であってもよい。さらに、本発明の製造方法で作製される太陽電池1は、前記バッファ層5を有しないものでもよい。或いは、前記太陽電池1は、前記各層4, 21, 3, 5, 22の層間から選ばれる1つの層間又は2つ以上の層間に、任意の他の層が設けられていてもよい。

[0017] 前記基板4としては、特に限定されず、ガラス基板、金属基板、樹脂基板などが挙げられる。

前記ガラス基板としては、アルカリ金属元素の含有量が極めて低い低アルカリガラス（高歪点ガラス）、アルカリ金属元素を含まない無アルカリガラス、青板ガラスなどが挙げられる。ガラス基板から光吸収層へアルカリ金属元素が拡散しないことから（アルカリ金属元素の添加量を正確に制御できる

ことから)、低アルカリガラス又は無アルカリガラスを用いることが好ましい。

[0018] 前記金属基板としては、ステンレス基板、アルミニウム基板などが挙げられる。金属基板は、導電性を有することが好ましい。前記樹脂基板としては、ポリイミドシートなどの耐熱性に優れた樹脂シートが挙げられる。なお、基板から不純物が熱拡散することにより、太陽電池に悪影響を及ぼす場合は、上述のバリア層を形成してもよい。

ロールツーロール方式で太陽電池を連続的に且つ高速で製造できるようになることから、可とう性を有する基板4を用いることが好ましい。なお、可とう性を有する基板4は、フレキシブル基板とも呼ばれ、ロールに巻き取り可能な基板である。前記金属基板や樹脂基板は、その厚みにもよるが、一般に、可とう性を有する。

[0019] 前記第1電極層21は、基板4の一方面4aに形成される。第1電極層21の形成材料は特に限定されないが、例えば、モリブデン、チタン、クロムなどの高耐腐性を有する高融点金属が好ましい。

第1電極層21の厚みは特に限定されないが、通常、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ である。

[0020] 前記基板由来の不純物を抑制するため、基板4と第1電極層21の間などにバリア層を形成する場合、そのバリア層の形成材料は特に限定されないが、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、Crなどを用いることができる。前記バリア層の厚みは特に限定されないが、通常、 $0.01\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ である。

[0021] 光吸収層3は、第1電極層21の一方面21a側に形成される、カルコパイライト系のp型光吸収層である。

[0022] 本発明の方法で形成される光吸収層3は、カルコパイライト化合物とアルカリ金属元素を含んでいる。

前記カルコパイライト化合物は、元素周期律表のⅠb族金属、Ⅲb族金属及びⅤb族元素からなる、カルコパイライト型構造を成す化合物の総

称である。カルコパイライト化合物としては、 CuInSe_2 、 CuGaSe_2 、 CuAlSe_2 、 Cu(In, Ga)Se_2 、 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 、 Cu(In, Al)Se_2 、 $\text{Cu(In, Al)(S, Se)}_2$ 、 CuInS_2 、 CuGaS_2 、 CuAlS_2 、 AgInS_2 、 CuGaSe_2 、 AgInSe_2 、 AgGaSe_2 、 CuInTe_2 、 CuGaTe_2 、 AgInTe_2 、 AgGaTe_2 などが挙げられる。本発明で形成される光吸収層は、カルコパイライト化合物として少なくともCu、In、及びSeを含んでいることが好ましい。

[0023] 前記アルカリ金属元素としては、Na、K、Liなどが挙げられる。本発明の方法によって、前記光吸収層3に、Na、K及びLiの群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属元素が添加されており、好ましくはNa元素が少なくとも添加されている。

前記光吸収層3の厚みは特に限定されないが、通常、 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。

[0024] 前記バッファ層5は、光吸収層3の一方面3aに形成される。バッファ層5の形成材料は特に限定されないが、例えば、CdS、ZnMgO、ZnO、ZnS、Zn(OH)₂、In₂O₃、In₂S₃、及び、これらの混晶であるZn(O, S, OH)などが挙げられる。バッファ層5は、1層でもよいし、2層以上でもよい。

バッファ層5の厚みは特に限定されないが、通常、 $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$ である。

[0025] 第2電極層22は、バッファ層5の一方面5aに形成される。第2電極層22の形成材料は特に限定されないが、例えば、ZnOなどの酸化亜鉛系、ITOなどが挙げられる。前記形成材料として酸化亜鉛系材料を用いる場合には、これにIII族元素(Al、Ga、Bなど)をドーパントとして添加することによって、低抵抗な第2電極層22を形成できる。

第2電極層22の厚みは特に限定されないが、通常、 $0.05\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ である。

[0026] [カルコパイライト系太陽電池の製造方法]

本発明の製造方法は、第1電極層の一方面にカルコパイライト化合物を含む光吸収層を形成する工程と、前記光吸収層の一方面に第2電極層を形成する工程と、前記光吸収層中にアルカリ金属元素を添加する工程と、を有する。本発明の製造方法の主たる特徴は、そのアルカリ金属元素として、アルカリ化合物の還元反応によって得られた元素を用いる点にある。

[0027] 本発明の製造方法によれば、Na（ナトリウム）などのアルカリ金属元素を含む光吸収層を有する太陽電池を形成できる。

アルカリ化合物の還元反応によれば、不純物を含まない、アルカリ金属元素のみを添加できる。かかる還元反応によって得られたアルカリ金属元素を、光吸収層中に添加することにより、不純物を含まず且つアルカリ金属元素がカルコパイライト化合物中に略均一に分散した光吸収層を形成できる。

[0028] また、アルカリ金属元素を光吸収層中へ添加するための制御は、一般に困難であるが、本発明によれば、アルカリ化合物の還元反応によるアルカリ金属元素を用いるので、その添加の制御も容易である。よって、本発明によれば、所定量のアルカリ金属元素を含む光吸収層を再現性よく形成できる。

以下、具体的に説明する。

[0029] (第1電極層の形成工程)

本工程は、基板の一方面に第1電極層を形成する工程である。

基板は、上記例示の中から適宜選択して使用できる。特に、ロールツーロール方式又はステッピングロール方式によって太陽電池を製造できることから、長尺状で且つ可とう性を有する基板を用いることが好ましい。なお、長尺状とは、縦方向（幅方向と直交する方向）の長さが幅方向の長さに対して十分に長い帯形状をいい、例えば、縦方向の長さが幅方向の長さの10倍以上、好ましくは30倍以上である。

[0030] 前記基板の一方面に、モリブデンなどの電極層の形成材料を積層することにより、基板に第1電極層を形成できる。

第1電極層は、従来公知の方法で形成できる。第1電極層の形成方法とし

ては、例えば、スパッタ法、蒸着法、インクジェット法などが挙げられる。

なお、基板が第1電極層の機能も有する場合には、本工程を行う必要はなく、その基板を第1電極層として利用できる。

[0031] 前記基板由来の不純物が熱拡散することにより、太陽電池に悪影響を及ぼすおそれがある場合には、基板上又は第1電極層上に、バリア層を形成してもよい。このバリア層の形成材料は、特に限定されず、例えば、上述したようなC rなどが挙げられる。前記バリア層は、従来公知の方法で形成できる。このバリア層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、蒸着法、C V D法、ゾル・ゲル法、液相析出法などが挙げられる。

[0032] (光吸収層の形成工程)

本工程は、アルカリ金属元素を含む光吸収層を形成する工程である。

光吸収層の形成工程においては、第1電極層の形成工程を経た基板の第1電極層の一方面に、アルカリ金属元素とカルコパイライト化合物を共蒸着させることにより、アルカリ金属元素を含む光吸収層を形成する。光吸収層は、従来公知の方法で形成できる。光吸収層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、セレン化／硫化法、スパッタ法などが挙げられる。

アルカリ金属元素は、アルカリ化合物の還元反応によって得られる。

[0033] 具体的には、前記アルカリ化合物及び還元剤を適当な容器内に混入し且つこれを加熱すると、還元反応によってアルカリ金属元素が生じる。このアルカリ金属元素を光吸収層の形成時にカルコパイライト化合物と共蒸着することにより、アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成できる。

前記アルカリ金属元素は、1種以上のアルカリ化合物と1種以上の還元剤とからなる混合物を還元反応させることにより得られる。なお、アルカリ化合物及び還元剤は、それぞれ2種以上用いてもよいが、通常、それぞれ1種の成分が用いられる。

[0034] 前記アルカリ化合物としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩などが挙げられる。反応性に優れていることから、アルカリ化合物として、クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオ

ブ酸塩、タンタル酸塩、ケイ酸塩及びジルコン酸塩の群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩を用いることが好ましい。特に、クロム酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ニオブ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム及びジルコン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも1種のナトリウム塩を用いることがより好ましい。

[0035] 前記還元剤は、前記アルカリ化合物を還元してアルカリ金属元素を生成できることを条件として特に限定されず、例えば、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン、及びこれらの少なくとも1つを含む合金などが挙げられる。還元剤は、これらから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。なお、前記合金としては、亜鉛とアルミニウムを含む合金、亜鉛と鉄を含む合金、亜鉛と鉄とジルコニウムを含む合金、亜鉛と鉄とチタンを含む合金などが挙げられる。

[0036] アルカリ化合物と還元剤が接触し易くなるので、前記アルカリ化合物及び還元剤は、それぞれ粉状であることが好ましい。以下、アルカリ化合物及び還元剤を併せて「両成分」という場合がある。

粉状の両成分の平均粒子径は、それぞれ1 mm未満であり、好ましくは500 μ m未満、より好ましくは約10 μ m～125 μ mである。平均粒子径が10 μ m未満である場合には、粉状の両成分を製造する際にその取り扱いが困難であり、さらに、両成分を容器内で安定的に保持させることが難い。中でも、平均粒子径が10 μ m未満の粉状の還元剤は、自然発火するおそれがあり、その取り扱いが特に困難である。一方、平均粒子径が1 mm以上である場合には、容器内で両成分が接触し難く、還元反応が十分に生じないおそれがある。

なお、前記平均粒子径は、粒子径・粒度分布測定装置（日機装（株）製）を用いて測定した値である。

[0037] 前記アルカリ化合物と還元剤の配合比は、適宜設計できる。もっとも、還元剤に対して過剰なアルカリ化合物の使用は、実質的な利点がない。一方、

還元剤が過剰である場合には、アルカリ化合物との反応に寄与しない余剰の還元剤が、ガス（このガスは、還元反応中に生じるかもしれない）を吸収するという利点がある。このような点を考慮すると、前記アルカリ化合物と還元剤の配合比は、アルカリ化合物：還元剤＝１０：１～１：１０（質量比）であることが好ましい。

[0038] 前記両成分は、還元反応させるため、適当な容器に混入される。

前記両成分は、前記粉状のままで使用できるが、そのペレットを予備成形してもよい。両成分をそれぞれペレットとすることにより、両成分間の接触を更に促進できる上、両成分の容器への投入作業を容易に行えるという利点がある。

前記容器の材質や形状は特に限定されない。もっとも、前記容器は、少なくとも室温から反応温度までの温度範囲に耐えうる耐熱性を有し、さらに、アルカリ化合物、還元剤及び反応生成物に対して化学的に不活性である必要がある。また、前記容器は、その機械的抵抗の変化又は形状変化などが起こらないようなものが使用される。

[0039] このような容器の形成材料としては、例えば、金属、合金、セラミックス、グラファイト、窒化ホウ素（ＢＮ）などが挙げられる。

前記金属又は合金は、加工や成形が容易であるので、容器の形成材料として好ましい。また、前記金属、合金、グラファイト又は窒化ホウ素を用いて容器を形成した場合、容器壁に単に電流が通過するだけで両成分をアルカリ金属元素の気化温度まで加熱できるという利点がある。容器の形成材料である前記金属又は合金のうち、特に好ましい金属又は合金は、モリブデン、タantal、タングステン、ニッケル、鉄、ニッケルクロム合金である。

[0040] 図２及び図３は、アルカリ金属元素を生成する装置の一例を示す。

生成装置６は、前記両成分が格納された容器６０と、この容器を加熱するための加熱手段（図示せず）と、を有する。

容器６０は、例えば、２枚の金属板６１、６２を接合することによって形成されている。この金属板６１、６２は、例えば、上記のような金属又は合

金などから形成されている。

第1の金属板61の略中央部に、凹部63が形成されている。この凹部63の上方開口を塞ぐように、第1の金属板61の上に第2の金属板62が重ねられ、凹部63を除く第1の金属板61の内面と第2の金属板62の内面が固着されている。従って、凹部63を除いて、第1の金属板61と第2の金属板62は、気密状に密着している。前記第1の金属板61の内面と第2の金属板62の内面の固着方法は特に限定されず、例えば、連続的な溶接、スポット的な溶接、折り曲げ加工のような機械的な固着などが挙げられる。

[0041] この第1の金属板61の凹部63と第2の金属板62によって区画された中空部64に、前記アルカリ化合物と還元剤が混入されている。図3において、両成分を無数の点集合で表わしている。

さらに、第2の金属板62には、前記凹部63に対応する領域に、複数の貫通孔65が所定間隔を開けて設けられている。

前記空間64の周囲には、第1の金属板61と第2の金属板62とが固着された部分である、一对の側方延出部66、67が延在している。金属板61、62（容器壁）に通電することによって容器60が加熱される場合には、この一对の側方延出部66、67に電気端子（図示せず）が接続される。

生成装置3の容器60を加熱することによって、両成分が反応し、気化したアルカリ金属元素が貫通孔65から容器60外へと放出される。

[0042] 図4は、前記生成装置6を用いた、アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成するための装置の一例を示す。

図4において、この例の装置7は、第1電極層を有する長尺状の基板71を用いたロールツーロール方式（ステッピングロール方式を含む）による連続的な形成装置である。ただし、本発明の製造方法は、ロールツーロール方式に限定されるものではない。

[0043] 装置7は、第1チャンバー721と、第2チャンバー722と、第1チャンバー721内の所定位置に配置された第1ロール73、ドラム74及び第2ロール75と、第2チャンバー722内に設けられた前記生成装置6及び

シャッター 7 6 と、第 2 チャンバー 7 2 2 内に設けられたカルコパイライト化合物用のセル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 及びシャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d と、を有する。前記第 1 チャンバー 7 2 1 と第 2 チャンバー 7 2 2 は、区画壁を介して区切られているが、第 1 チャンバー 7 2 1 と第 2 チャンバー 7 2 2 は、開口 7 7 を通じて部分的に連通されている。前記第 1 ロール 7 3、ドラム 7 4 及び第 2 ロール 7 5 は、前記第 1 チャンバー 7 2 1 内に配置されているが、ドラム 7 4 の一部分は、前記開口 7 7 から第 2 チャンバー 7 2 2 側に露出している。ドラム 7 4 には、加熱装置（図示せず）が具備されている。前記生成装置 6 及びシャッター 7 6 は、前記開口 7 7 に対向するように、前記第 2 チャンバー 7 2 2 内に配置されている。

[0044] 前記第 2 チャンバー 7 2 2 内には、複数のセル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d と、各セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d に対応して独立して設けられた複数のシャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d と、が設けられている。前記セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 及びシャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d は、前記開口 7 7 に対向するように、配置されている。

[0045] 各セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 内には、光吸収層の形成材料がそれぞれ入れられている。光吸収層の形成材料は、上述したカルコパイライト化合物を生じ且つ p 型光吸収層を形成できるものであれば特に限定されず、例えば、Cu、Ag などの I b 族金属、Al、Ga、In などの III b 族金属、Se、S、Te などの V I b 族元素、及びこれらの中から選ばれる元素を含む化合物などが挙げられる。各セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 内には、前記 I b 族金属、III b 族金属、V I b 族元素及びこれらの元素を含む化合物の中から選ばれる 1 種、又は 2 種以上の混合物が入れている。例えば、セル 8 a に Ga、セル 8 b に In、セル 8 c に Cu、セル 8 d に Se が入れられる。前記各セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d に入れる形成材料の選択、加熱温度や、前記各シャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d の開閉時間の調整などによって、様々な組成の光吸収層を形成できる。

ドラム 7 4 に備え付けられている加熱装置により、光吸収層の形成時に前

記基板 7 1 を加熱してもよい。加熱温度は、好ましくは、300℃～800℃であり、より好ましくは、400℃～700℃である。

[0046] 第2チャンバー722内は、真空状態とされている。ここで、本明細書において、真空とは、真空度10Pa以下を意味する。

前記第1ロール73に巻かれた基板71は、前記ドラム74の周面を走行した後、前記第2ロール75に巻き取られる。図4において、基板71の走行方向を実線矢印で示している。

[0047] 前記生成装置6の容器60を加熱することによって、容器60内のアルカリ化合物及び還元剤が加熱されて還元反応を生じる。アルカリ化合物の還元によって生じたアルカリ金属元素は、気化し、容器60の貫通孔65から第2チャンバー722中に放出され、光吸収層にアルカリ金属元素が添加されていく。前記シャッター76を開閉することにより、基板71の、アルカリ金属の導入箇所を調整することもできる。

アルカリ金属の光吸収層への添加量は、容器の加熱温度の制御などによるアルカリ金属元素の気化量の調整や、シャッターの開閉時間の調整などによって、制御できる。

[0048] 容器60の加熱方法は、特に限定されず、上述のように容器壁に通電して容器60を加熱してもよいし、或いは、別途のヒーター（赤外線ランプなど）を用いて容器60を加熱してもよい。

また、前記容器60の加熱温度は、両成分が還元反応を生じる温度に設定されるが、通常、400℃～800℃であり、好ましくは、500℃～700℃である。

[0049] 生産性を上げるために、図5に示す装置7'を使用してもよい。

この変形例に係る装置7'は、図4に示す装置7と比較して、以下の点が異なっている。第1チャンバー721には、2つの開口77、77が間隔を開けて設けられ、各開口77、77に対応して第2チャンバー722と第3チャンバー723が設けられている。第2チャンバー722及び第3チャンバー723内には、図4に示す装置7と同様に、生成装置6と、生成装置6

に対応して設けられたシャッター 7 6 と、複数のセル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d と、各セル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d に対応して独立して設けられた複数のシャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d と、がそれぞれ配置されている。

[0050] 第 1 チャンバー 7 2 1 内には、第 2 チャンバー 7 2 2 の開口 7 7 から基板 7 1 を露出させるための、第 1 ロール 7 3、ドラム 7 4 及び第 2 ロール 7 5 と、第 3 チャンバー 7 2 3 の開口 7 7 に基材 7 1 を露出させるための、ドラム 7 8 及び第 3 ロール 7 9 と、が配置されている。

前記第 1 ロール 7 3 に巻かれた基板 7 1 は、前記ドラム 7 4 の周面を走行した後、前記第 2 ロール 7 5 を経由して、前記ドラム 7 8 の周面を走行した後、第 3 ロール 7 9 に巻き取られる。

前記装置 7' においては、第 2 チャンバー 7 2 2 にて、基板 7 1 にアルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成でき、その後、第 3 チャンバー 7 2 3 にて、前記第 2 チャンバー 7 2 2 内で形成された前記光吸収層の上に、アルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成できる。

[0051] さらに、必要に応じて、第 4 チャンバーなどのようにチャンバーを複数設けた装置を用いることもできる。

2 以上の蒸着用のチャンバーを有する装置の場合、共蒸着によってアルカリ金属元素の添加量が十分な光吸収層を形成できれば、その全てのチャンバーを用いてアルカリ金属元素とカルコパイライト化合物を共蒸着すべき必要性はない。従って、例えば、アルカリ金属元素の生成装置 6、カルコパイライト化合物のセル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 及びシャッター 7 6, 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d が設けられた 1 つ又は 2 以上のチャンバーと、カルコパイライト化合物のセル 8 a, 8 b, 8 c, 8 d 及びシャッター 8 6 a, 8 6 b, 8 6 c, 8 6 d のみが設けられた他の 1 つ又は 2 以上のチャンバーと、を備える装置を用いることも可能である。

[0052] 光吸収層の形成時、上述のように、基板 7 1 が加熱されている。この基板 7 1 の熱によって、共蒸着されたアルカリ金属元素が光吸収層中に熱拡散し

ていく。よって、アルカリ金属元素が添加された光吸収層が得られる。このように光吸収層の形成時に基板 7 1 が加熱されるが、この熱を利用してアルカリ金属元素を光吸収層に拡散させることができる。もし、光吸収層の形成時の熱だけでアルカリ金属元素が十分に光吸収層中に拡散しない場合には、光吸収層が形成された後に引き続いて加熱してもよい。

[0053] 得られた光吸収層中のアルカリ金属元素の含有量は、特に限定されないが、好ましくは 0.005～5 [原子数%] である。アルカリ金属元素の含有量が前記範囲外であると、得られる太陽電池の光電変換効率が低くなるおそれがある。

[0054] 共蒸着後、アルカリ金属元素の拡散が不十分である場合には、基板 7 1 などを加熱することにより、それを光吸収層中に熱拡散させることができる。

アルカリ金属元素を熱拡散させるための基板 7 1 の加熱温度は、好ましくは、300℃～800℃であり、より好ましくは、400℃～700℃である。また、同基板 7 1 の加熱時間は、好ましくは、3分～180分であり、より好ましくは、10分～30分である。

[0055] アルカリ金属元素の熱拡散のための加熱手段は、前記基板 7 1 を加熱することが簡便であるが、加熱手段はこれに限られず、他の手段を用いてもよい。

[0056] (バッファ層の形成工程)

本工程は、光吸収層の一方面にバッファ層を形成する工程である。

バッファ層は、従来公知の方法で形成できる。バッファ層の形成方法としては、例えば、溶液成長法 (CBD法)、スパッタ法、有機金属気相成長法 (MOCVD法) などが挙げられる。

例えば、バッファ層の形成材料の前駆物質を含む溶液に、前記光吸収層を有する基板を浸漬し、溶液を加熱して前記溶液と光吸収層の一方面の間で化学反応を進行させることにより、バッファ層を形成できる (CBD法)。

[0057] (第2電極層の形成工程)

本工程は、バッファ層の一方面に第2電極層を形成する工程である。

第2電極層は、従来公知の方法で形成できる。第2電極層の形成方法としては、例えば、スパッタ法（DC、RF）、蒸着法、有機金属気相成長法（MOCVD法）などが挙げられる。

以上の工程を経て、本発明の太陽電池が得られる。

ただし、本発明の太陽電池の製造方法は、上記各工程以外に、他の工程を有していてもよい。

実施例

[0058] 以下、本発明の実施例及び比較例を示し、本発明をさらに詳述する。ただし、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0059] [実施例1]

（バリア層の形成）

縦×横＝20mm×20mm、厚み50μmのSUSを基板として用いた。その一方面に、スパッタ装置（（株）アルバック製）を用いて、Arガス、スパッタ圧力が0.1Pa、DC電力、スパッタレート50nm/minの条件下で、厚み0.3μmのクロム膜（バリア層）を形成した。

[0060] （第1電極層の形成）

前記バリア層の一方面に、スパッタ装置（（株）アルバック製）を用いて、Arガス、スパッタ圧力が1Pa、DC電力、スパッタレート60nm/minの条件下で、厚み0.3μmのモリブデン膜（第1電極層）を形成した。

[0061] （光吸収層の形成）

真空蒸着装置のチャンバー内に、Gaを入れたセル、Inを入れたセル、Cuを入れたセル、Seを入れたセルをそれぞれ蒸着源として順に配置した。このチャンバー内を、真空度 1×10^{-4} Paとし、基板の昇温速度550℃/hにて基板を550℃に加熱した。前記各蒸着源をCuが1100℃、Inが780℃、Gaが950℃、Seが140℃となるように加熱して各元素を同時に蒸発させることにより、前記第1電極層の一方面にカルコパイライト化合物からなるCIGS膜（光吸収層）を形成した。なお、CIGS膜

の形成時間は、60分で完了した。

[0062] 他方では、図2及び図3に示すような、アルカリ金属元素の生成装置の容器（容器材質：タングステン）に、10mgのモリブデン酸ナトリウム（ Na_2MoO_4 ）と、16mgのAl及びZnの合金（ Zr_3Al_2 ）と、を混入した。この容器を、前記CIGS膜の製膜前に、前記真空蒸着装置のチャンバー内に配置しておいた。

そして、前記CIGS膜の製膜開始10分後から3分20秒間、蒸着レート6nm/minで、前記容器から気化させたNa元素と前記カルコパイライト化合物を共蒸着した。

このようにしてアルカリ金属元素が添加された光吸収層を形成した。

[0063] 形成された光吸収層を走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ、その膜厚は2μmであった。エネルギー分散型X線分析方法を用いて前記光吸収層のカルコパイライト化合物の組成を測定したところ、Cu:In:Ga:Se=23:20:7:50[原子数%]であった。

[0064] （バッファ層及び第2電極層の形成）

酢酸カドミウム（ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ）0.001mol/l、チオ尿素（ NH_2CSNH_2 ）0.005mol/l、酢酸アンモニウム0.01mol/l、及び、アンモニア0.4mol/lを室温にて混合した。前記混合した溶液に前記光吸収層を形成した基板を浸漬し、これを80℃に加熱したウォーターバスを用いて、室温から80℃まで15分間、加熱することにより、前記光吸収層の一方面に、CdS膜（第1バッファ層）を形成した（CBD法）。形成されたCdS膜をエリプソメトリという方法で測定したところ、その膜厚は約70nmであった。その第1バッファ層の一方面に、スパッタ装置（（株）アルバック製）を用いて、ZnOターゲット、Arガス、スパッタ圧力が0.2Pa、RF電力、スパッタレート20nm/minの条件下で、厚み80nmのZnO膜（第2バッファ層）を形成した。最後に、その第2のバッファ層の一方面に、スパッタ装置（（株）アルバック製）を用いて、ITOターゲット（ In_2O_3 、90[原子数%]、 SnO_2 、

10 [原子数%])、Arガス、Arガス流量の1/10のO₂ガス、スパッタ圧力が0.3 Pa、RF電力、スパッタレート20 nm/minの条件下で、厚み200 nmのITO膜（第2電極層）を形成した。このようにして実施例1の太陽電池を作製した。

[0065] [実施例2]

光吸収層の形成において、CIGS膜の製膜開始30分後から3分20秒間、蒸着レート6 nm/minで、Na元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例1と同様にして、実施例2の太陽電池を作製した。

[0066] [実施例3]

光吸収層の形成において、CIGS膜の製膜開始50分後から3分20秒間、蒸着レート6 nm/minで、Na元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例1と同様にして、実施例3の太陽電池を作製した。

[0067] [実施例4]

光吸収層の形成において、CIGS膜の製膜開始と同時から前記CIGS膜の製膜完了までの間（つまり、60分間）、蒸着レート0.33 nm/minで、Na元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例1と同様にして、実施例4の太陽電池を作製した。

[0068] 図6は、実施例1乃至4における、経過時間に伴う基板の温度変化と、CIGS膜の形成期間と、を示すグラフ図であって、そのCIGS膜の形成過程において、どの時期にNa元素を添加したかについても図示したものである。図6において、Na元素がCIGS膜に添加された時期を斜線で示し、基板の温度変化を太点線で示している。

[0069] [実施例5]

光吸収層の形成において、モリブデン酸ナトリウムに変えて、8 mgのクロム酸ナトリウム（Na₂CrO₄）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例5の太陽電池を作製した。

[0070] [実施例 6]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始 30 分後から 3 分 20 秒間、蒸着レート 6 nm/min で、Na 元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 6 の太陽電池を作製した。

[0071] [実施例 7]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始 50 分後から 3 分 20 秒間、蒸着レート 6 nm/min で、Na 元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 7 の太陽電池を作製した。

[0072] [実施例 8]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始と同時から前記 C I G S 膜の製膜完了までの間（つまり、60 分間）、蒸着レート 0.33 nm/min で、Na 元素とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 8 の太陽電池を作製した。

[0073] [比較例 1]

光吸収層の形成工程を下記のようにして行ったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして太陽電池を作製した。

実施例 1 と同様に、Ga セル、In セル、Cu セル及び Se セルが順に配置された真空蒸着装置のチャンバー内に、Na F を入れたセルを追加して順に配置した。Ga セル、In セル、Cu セル及び Se を実施例 1 と同じ条件で加熱することにより、厚み $2 \mu\text{m}$ の C I G S 膜（光吸収層）を第 1 電極層上に形成した。なお、C I G S 膜の形成時間は、60 分で完了した。

そして、前記 C I G S 膜の製膜開始 10 分後から 3 分 20 秒間、蒸着レート 6 nm/min で、Na F と前記カルコパイライト化合物を共蒸着した。

事後、実施例 1 と同様にしてバッファ層などを順次形成することにより、比較例 1 の太陽電池を作製した。

[0074] [比較例 2]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始 30 分後から 3 分 20 秒間、蒸着レート 6 nm/min で、前記 Na F とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 2 の太陽電池を作製した。

[0075] [比較例 3]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始 50 分後から 3 分 20 秒間、蒸着レート 6 nm/min で、前記 Na F とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 3 の太陽電池を作製した。

[0076] [比較例 4]

光吸収層の形成において、C I G S 膜の製膜開始と同時から前記 C I G S 膜の製膜完了までの間（つまり、60 分間）、蒸着レート 0.33 nm/min で、前記 Na F とカルコパイライト化合物を共蒸着した。これ以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 4 の太陽電池を作製した。

[0077] [光吸収層中のアルカリ金属元素の含有量の測定]

実施例 1 乃至 8 及び比較例 1 乃至 4 の光吸収層中に含まれる、アルカリ金属元素 (Na) の量をそれぞれ測定した。その結果を表 1 に示す。

なお、アルカリ金属元素の含有量は、2 次イオン質量分析方法に基づいて測定した。

[0078] [太陽電池の光電変換効率の測定]

実施例 1 乃至 8 及び比較例 1 乃至 4 の太陽電池の光電変換効率をそれぞれ測定した。その結果を表 1 に示す。

なお、光電変換効率の測定は、各太陽電池に Air Mass (AM) = 1.5、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を当て、I V 計測システム（山下電装（株）製）を用いて測定した。

[0079]

[表1]

	Naの出所	Naの含有量[原子数%]	光電変換効率[%]	向上率[%]
実施例1	還元反応	0.25	11.8	13.5
実施例2	還元反応	0.24	11.6	11.5
実施例3	還元反応	0.25	11.8	12.4
実施例4	還元反応	0.26	11.4	12.9
実施例5	還元反応	0.25	12.0	15.4
実施例6	還元反応	0.24	11.9	14.4
実施例7	還元反応	0.25	12.2	16.2
実施例8	還元反応	0.26	11.6	14.9
比較例1	NaF	0.24	10.4	—
比較例2	NaF	0.25	10.4	—
比較例3	NaF	0.24	10.5	—
比較例4	NaF	0.26	10.1	—

[0080] なお、表1の向上率は、Naの添加タイミングが同じときの光電変換効率の向上率を表す。

例えば、実施例1の向上率は、式： $\{(\text{実施例1の光電変換効率} - \text{比較例1の光電変換効率}) / \text{比較例1の光電変換効率}\} \times 100$ で求められ、実施例2の向上率は、 $\{(\text{実施例2の光電変換効率} - \text{比較例2の光電変換効率}) / \text{比較例2の光電変換効率}\} \times 100$ で求められる。実施例3及び4の各向上率も、対応する比較例3及び4の光電変換効率を用いて、この式に準拠して求められる。

また、実施例5の向上率は、式： $\{(\text{実施例5の光電変換効率} - \text{比較例1の光電変換効率}) / \text{比較例1の光電変換効率}\} \times 100$ で求められ、実施例6の向上率は、 $\{(\text{実施例6の光電変換効率} - \text{比較例2の光電変換効率}) / \text{比較例2の光電変換効率}\} \times 100$ で求められる。実施例7及び8の各向上率も、対応する比較例3及び4の光電変換効率を用いて、この式に準拠して求められる。

[0081] [評価]

光吸収層の蒸着中に、アルカリ化合物の還元反応によって得られたNa元素を共蒸着する方法により、Na元素を添加した実施例1及至8の太陽電池

は、高い光電変換効率を有していた。

特に、アルカリ化合物としてクロム酸塩を用いた実施例 5 乃至 8 の太陽電池は、モリブデン酸塩を用いた実施例 1 乃至 4 の太陽電池よりも光電変換効率が向上した。

クロム酸塩の方が優れている理由を、本発明者は、次のように推定する。

クロム酸塩は、モリブデン酸塩に比して還元剤に対する反応性が高いため、生成装置の容器内において、クロム酸塩の酸化還元反応が均一且つ円滑に進む。このため、Na 元素が CIS 膜中に均一且つ一定量添加された光吸収層が得られ得る。従って、光電変換効率に優れた太陽電池を製造できると推定される。

[0082] 一方、フッ化ナトリウムを用いて Na 元素を光吸収層に添加した比較例 1 乃至 4 の太陽電池は、光電変換効率が低かった。この原因は、フッ化ナトリウムのフッ素が光吸収層中に含まれ、この不純物が光吸収層に悪影響を及ぼしたためと考えられる。

符号の説明

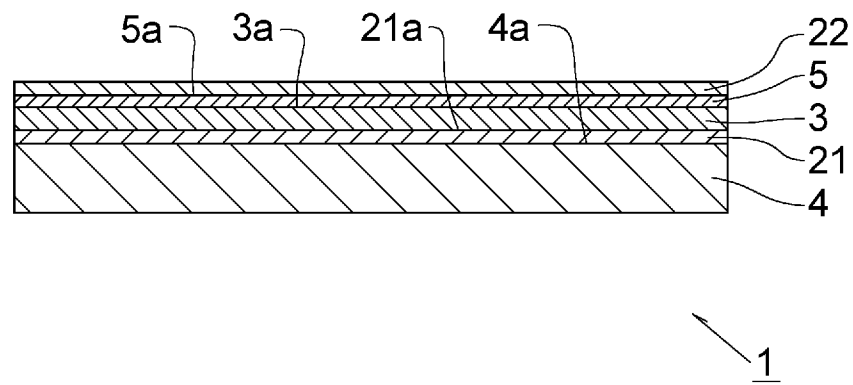
[0083] 1…カルコパイライト系太陽電池、21…第1電極層、22…第2電極層、3…光吸収層、4…基板、5…バッファ層、6…アルカリ金属元素の生成装置、60…容器

請求の範囲

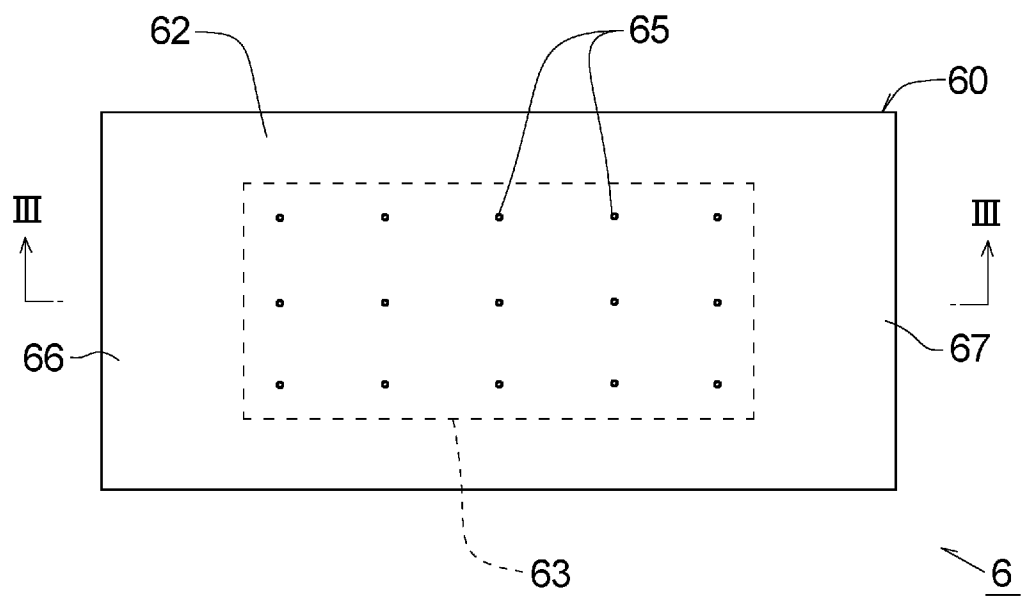
- [請求項1] 第1電極層の一方面にカルコパイライト化合物を含む光吸収層を形成する工程と、
前記光吸収層の一方面に第2電極層を形成する工程と、を有し、
アルカリ化合物の還元反応によって得られたアルカリ金属元素を前記光吸収層中に添加することを特徴とする、太陽電池の製造方法。
- [請求項2] 前記第1電極層の一方面に、カルコパイライト化合物と、アルカリ化合物の還元反応によって得られたアルカリ金属元素とを同時に共蒸着することにより、アルカリ金属元素が添加された前記光吸収層を形成する、請求項1に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ化合物が、クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、ケイ酸塩及びジルコン酸塩の群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属塩である、請求項1または2に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ金属元素が、前記アルカリ化合物を、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン及びこれらの中の少なくとも1つを含む合金の群から選ばれる少なくとも1種の還元剤で還元することにより得られる、請求項1～3のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項5] 前記光吸収層が、少なくともCu、In、及びSeを真空蒸着することにより形成される、請求項1～4のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項6] 前記光吸収層中の前記アルカリ金属元素の含有量が、0.005～5〔原子数%〕である、請求項1～5のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。
- [請求項7] 前記アルカリ金属元素が、Na、K及びLiの群から選ばれる少なくとも1種の元素である、請求項1～6のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項8] 前記光吸収層を形成する前に、前記第 1 電極層を基板の一方面に形成する工程を有し、前記基板が、可とう性を有する金属基板又は樹脂基板である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

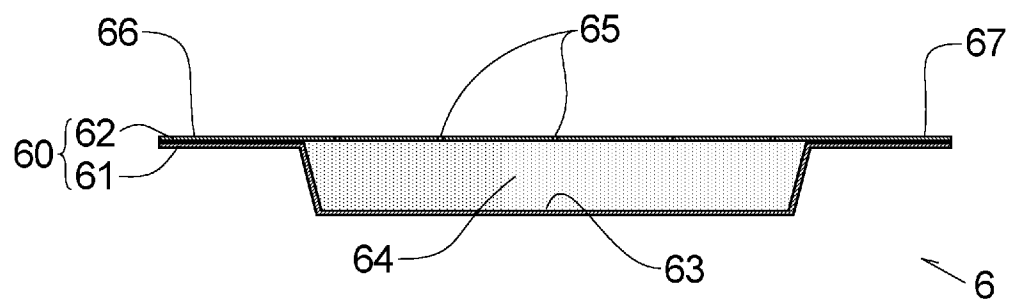
[図1]



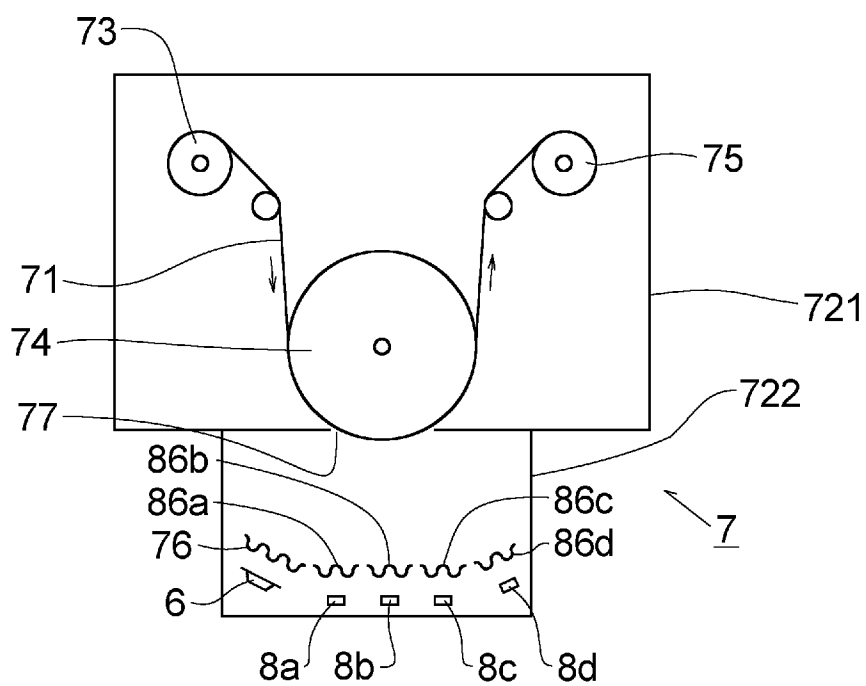
[図2]



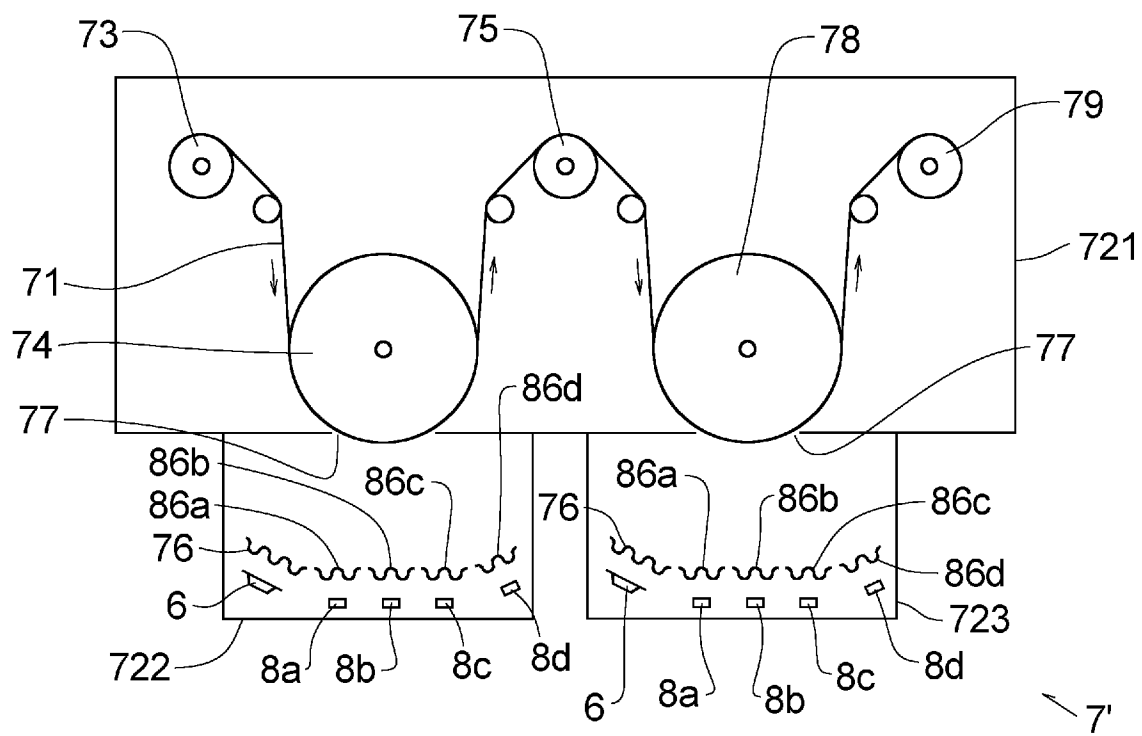
[図3]



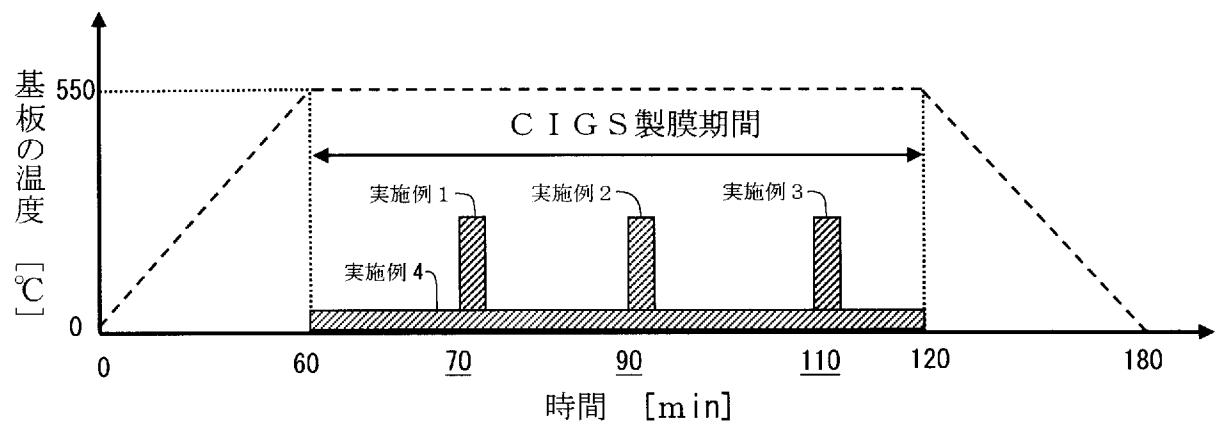
[図4]



[図5]



[図6]



N a の添加時期と基板の温度

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04-31/078, C23C14/06, C23C14/24

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)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	F. Kessler et al, "Approaches to flexible CIGS thin-films solar cells", Thin Solid Films, Volumes 480-481, 2005, Pages 491-498	1-8
Y	M. Lammer et al, "Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se ₂ deposition", Thin Solid Films, Volume 387, 2001, Pages 33-36	1-8
Y	JP 2008-522024 A (Saes Getters S.p.A.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0003] to [0005] & US 2007/0267434 A1 & EP 1817787 A1 & WO 2006/057021 A1 & KR 10-2007-0098819 A & CN 101069257 A & IT MI20042279 A1	1-8

☒ 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
18 May, 2012 (18.05.12)Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-257509 A (Hitachi Metals, Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraph [0011] (Family: none)	1-8
A	JP 08-102546 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 April 1996 (16.04.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	WO 2011/055537 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text; all drawings & KR 10-2011-0113213 A & TW 201126002 A	1-8
A	WO 2009/116626 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text; all drawings & US 2011/0023963 A1 & EP 2259330 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04-31/078, C23C14/06, C23C14/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII)

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	F. Kessler et al, "Approaches to flexible CIGS thin-films solar cells", Thin Solid Films, Volumes 480-481, 2005, Pages 491-498	1-8
Y	M. Lammer et al, "Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se ₂ deposition", Thin Solid Films, Volume 387, 2001, Pages 33-36	1-8

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

眞壁 隆一

2 K

4 6 4 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 2008-522024 A (サエス ゲッターズ ソチエタ ペル アツィ オニ) 2008.06.26, 【0003】 - 【0005】 & US 2007/0267434 A1 & EP 1817787 A1 & WO 2006/057021 A1 & KR 10-2007-0098819 A & CN 101069257 A & IT MI20042279 A1	1-8
Y	JP 2006-257509 A (日立金属株式会社) 2006.09.28, 【0011】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 08-102546 A (松下電器産業株式会社) 1996.04.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/055537 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2011.05.12, 全文全図 & KR 10-2011-0113213 A & TW 201126002 A	1-8
A	WO 2009/116626 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.09.24, 全文全図 & US 2011/0023963 A1 & EP 2259330 A1	1-8