

(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 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/033032 A1

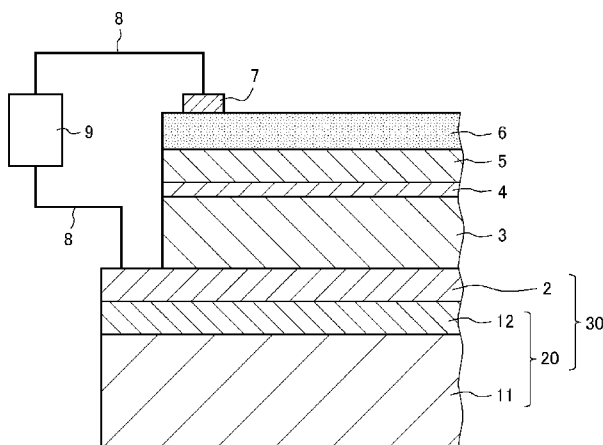
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070117
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 5 日(05.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-200491 2010 年 9 月 8 日(08.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 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): 松尾 正一 (MATSUO Shoichi) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 西田 義勝 (NISHIDA Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 守田 芳和 (MORITA Yoshikazu) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 藤井 孝浩 (FUJII Takahiro) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小松 高 (KOMATSU Takashi); 〒1620065 東京都新宿区住吉町 8-10 ライオンズマンション市ヶ谷 601 号 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, 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, 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), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE SUBSTRATE FOR CIGS SOLAR BATTERY AND BATTERY

(54) 発明の名称: C I G S 太陽電池用電極基板および電池

【図2】



(57) Abstract: [Problem] To provide an electrode substrate with which it is possible to inexpensively obtain a lightweight, flexible CIGS solar battery. [Solution] Provided is an electrode substrate (30) for a CIGS solar battery, in which an Mo film (bottom electrode layer (2)) is formed on a Cu coating layer (12) of a Cu-coated steel sheet (20), the Cu coating layer (12) having an average thickness of 0.1 μ m or greater. The Cu-coated steel sheet (20) is, for instance, a Cu-plated steel sheet or a Cu-clad steel sheet. The sheet thickness of the Cu-coated steel sheet (20), including the Cu coating layer (12), is 0.02 to 2.00 mm, for instance. A variety of types of steel are appropriate as the steel that is a base material (11) of the Cu-coated steel sheet (20), and examples are ordinary steel and ferrite stainless steel.

(57) 要約: 【課題】C I G S 太陽電池の軽量化、フレキシブル化および低コスト化をもたらすことのできる電極基板を提供する。【解決手段】平均厚さ 0.1 μ m 以上の Cu 被覆層 12 を有する Cu 被覆鋼板 20 の、

当該 Cu 被覆層 12 上に Mo 皮膜 (下部電極層 2) を形成した C I G S 太陽電池用電極基板 30 が提供される。ここで、Cu 被覆鋼板 20 としては、Cuめっき鋼板や Cu クラッド鋼板などが例示される。Cu 被覆鋼板 20 の Cu 被覆層 12 を含む板厚は例えば 0.02 ~ 2.00 mm である。Cu 被覆鋼板 20 の基材 11 である鋼としては、種々の鋼種が適用対象となるが、例えば普通鋼やフェライト系ステンレス鋼を挙げることができる。

WO 2012/033032 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：C I G S太陽電池用電極基板および電池

技術分野

[0001] 本発明は、C I G S太陽電池のセルを搭載するための、金属Mo下部電極層を表面に備えた電極基板、およびその電極基板を用いたC I G S太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] C I G S太陽電池は、カルコパイライト型の化合物層を光吸収層（光電変換層）とし、酸化亜鉛（ZnO）を窓層とする構造の太陽電池である。C I G S太陽電池に適用されるカルコパイライト型化合物は、Cu、In、Ga、Seを基本成分とし、バンドギャップ制御のためにS（硫黄）が添加される場合もある。組成式は $Cu(In_x, Ga_{(1-x)})(Se_y, S_{(1-y)})_2$ 、 $x=0\sim 1$ 、 $y=0\sim 1$ で表される。本明細書ではこの種の化合物からなる層を「Cu(In, Ga)Se₂型化合物層」と呼び、単に「C I G S層」と呼ぶこともある。

[0003] 図1に、従来一般的なC I G S太陽電池の断面構造を模式的に例示する。基板1の表面に金属Moからなる下部電極層2が形成されている。基板1としては一般にソーダライムガラスが適用される。下部電極層2の表面上に光吸収層としてC I G S層3が形成されている。さらにその上に、CdSからなるバッファ層4を介して、窓層である酸化亜鉛層5、およびITO（酸化インジウム錫）などからなる透光性導電層6が形成されている。透光性導電層6の一部表面に金属からなる上部電極層7が設けられている。下部電極層2と上部電極層7にそれぞれ導線8が接続され、負荷9に電力が供給される。

[0004] 本明細書では、C I G S層3から透光性導電層6までの積層構造部分を「太陽電池セル」と呼び、下部電極層6を表面に形成するための基板部分（図1の例では基板1の部分）を単に「基板」と呼ぶ。また、太陽電池セルを表

面に形成するための、上記基板と下部電極層 6 を合わせた積層構造部分を「電極基板」と呼ぶ。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 9 - 4 9 3 8 9 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 6 6 2 6 号

特許文献3：特開 2 0 0 4 - 3 2 7 8 4 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来一般的な C I G S 太陽電池では、上述のように基板 1 としてソーダライムガラスが用いられているため、基板の薄肉化（軽量化）を図ることが難しい。また、ソーダライムガラスは柔軟性に劣るため、太陽電池のフレキシブル化を図ることも困難である。そこで、C I G S 太陽電池の軽量化やフレキシブル化に対応しうる基板材料として、ポリマーフィルムや、T i、ステンレス鋼などの金属箔体の適用が検討されている。

[0007] しかしながら、ポリマーフィルムは熱に弱いことから、C I G S 層を形成させるための加熱処理に十分耐えられないという問題がある（特許文献 1）。耐熱性の良好なポリイミドフィルムを C I G S 太陽電池の基板に適用する技術も知られているが（特許文献 2）、この場合でも 5 0 0 °C 以上の加熱を伴うような工程の採用は容易ではなく、C I G S 層の成膜方法および成膜条件に対する制約が大きい。

[0008] 一方、ステンレス鋼や普通鋼等の鋼材を基板に用いると、F e、C r などの鋼成分元素が高温成膜の際に C I G S 層へと拡散する現象が起こる。C I G S 層中に浸入したこれらの不純物元素は光電変換効率を低下させる要因となることから、鋼材を基板に用いることは高性能の C I G S 太陽電池を得る上で一般的に不利となる。T i の箔体を基材に用いる場合には、上記のような不純物元素の悪影響は回避される。ただし、T i の箔体は材料コストが高

いため、C I G S太陽電池の基板として広く採用することには無理がある。

[0009] 本発明は、C I G S太陽電池の軽量化、フレキシブル化および低コスト化をもたらすことのできる実用的な技術を提供しようというものである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らの詳細な研究の結果、基板材料として鋼材を用いた場合であっても、下部電極層と鋼素地との間に金属C u層を介在させることにより、光電変換効率を低下させるF e、C rなどの不純物元素が高温成膜中に鋼素地からC I G S層へ拡散する現象を回避できることが明らかとなった。そして、C u層を介在させる手段として、C u被覆鋼板を基材に使用すれば、安価でかつ優れた拡散防止効果が得られることがわかった。また、C u被覆層は、その表面に例えばスパッタリング法により形成される金属M o皮膜（下部電極層）とも馴染みが良く、密着性において問題ないことが確認された。さらに、箔状のC u被覆鋼板を採用すれば、高強度を兼ね備えたフレキシブル基板が実現できる。本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。

[0011] すなわち本発明では、平均厚さ0.1 μ m以上（例えば0.1～20.0 μ m）のC u被覆層を有するC u被覆鋼板を用いたC I G S太陽電池用電極基板が提供される。当該C u被覆層上にはM o皮膜が形成されている。ここで、C u被覆鋼板としては、C uめっき鋼板やC uクラッド鋼板などが例示される。C u被覆鋼板の、C u被覆層を含む板厚は例えば0.02～2.00 mmである。

[0012] C u被覆鋼板の基材である鋼としては、種々の鋼種が適用対象となるが、例えば普通鋼やフェライト系ステンレス鋼を挙げることができる。その具体的な成分組成を例示すると以下ようになる。

[0013] [普通鋼]

質量%で、C : 0.001～0.15%、S i : 0.001～0.1%、M n : 0.005～0.6%、P : 0.001～0.05%、S : 0.001～0.5%、A l : 0.001～0.5%、N i : 0.001～1.0%、C r : 0.001～1.0%、C u : 0～0.1%、T i : 0～0.5%、N b : 0～0.5%

、N：0～0.05%、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼。

[0014] [フェライト系ステンレス鋼]

質量%で、C：0.0001～0.15%、Si：0.001～1.2%、Mn：0.001～1.2%、P：0.001～0.04%、S：0.0005～0.03%、Ni：0～0.6%、Cr：11.5～32.0%、Mo：0～2.5%、Cu：0～1.0%、Nb：0～1.0%、Ti：0～1.0%、Al：0～0.2%、N：0～0.025%、B：0～0.01%、V：0～0.5%、W：0～0.3%、Ca、Mg、Y、REM（希土類元素）の合計：0～0.1%、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼。

[0015] ここで、下限が0%である元素は任意元素であり、「0%」は通常の製鋼工程における分析値が測定限界以下である場合を意味する。

[0016] 基材としてステンレス鋼を採用し、Cu被覆層を電気Cuめっき法により形成する場合には、基材とCu被覆層の間に下地めっきとしてNiめっき層を介在させることがめっき密着性等の観点から望ましい。

[0017] また本発明では、上記の電極基板のMo皮膜上に、Cu(In, Ga)Se₂型化合物層を有するCIGS太陽電池が提供される。

発明の効果

[0018] 本発明では、CIGS太陽電池の基板としてCu被覆鋼板を適用した。そのCu被覆層の存在により、CIGS層成膜の高温加熱時に鋼成分であるFeやCrがCIGS層中に拡散する現象が抑止され、優れた光電変換効率が維持される。また、CuはCIGS層の主成分でもあり、Moからなる下部電極層との馴染みも良好である。Cu層自体も導電性があり集電体としても機能する。成膜時には500℃以上の高温加熱が可能であり、ポリマーフィルムを基材に使用する場合と比べ、成膜条件の自由度が大幅に拡大する。また、箔状のCu被覆鋼板を使用することでフレキシブル化が可能となる。基材コストもTi箔など他の適用可能な金属箔と比べ大幅に低減される。したがって本発明は、CIGS太陽電池の軽量化、フレキシブル化および低コスト化に寄与するものである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]従来一般的なC I G S太陽電池の断面構造を模式的に例示した図。

[図2]本発明の電極基板を用いたC I G S太陽電池の断面構造を模式的に例示した図。

[図3]N iめっき層が介在するC u被覆鋼板を構成部材に持つ本発明の電極基板を用いたC I G S太陽電池の断面構造を模式的に例示した図。

発明を実施するための形態

[0020] 図2に、本発明の電極基板を用いたC I G S太陽電池の断面構造を模式的に例示する。図1に示した従来一般的なC I G S太陽電池と大きく相違する点は、ソーダライムガラスからなる基板1（図1）の代わりに、C u被覆鋼板20を採用したことにある。C u被覆鋼板20は、鋼基材11の表面にC u被覆層12を有している。そして、そのC u被覆層12に表面上に例えばスパッタリング法などにより金属M oからなる下部電極層2が形成され、本発明の電極基板30が構築されている。C u被覆層12を後述の所定厚さ以上とすることにより、C I G S層3を成膜する際の高温加熱時に鋼基材11から鋼成分元素のF eやC rなどがC I G S層3中に拡散することが防止される。すなわち、基板に鋼材を用いたことによる弊害（C I G S層中への不純物混入による光電変換効率の低下）が抑止されるのである。これは、そのような高温加熱温度域（概ね500～600℃）において、F eやC rは、C u中に固溶しにくいためであると考えられる。また、C uはC I G S層3の主成分元素の1つであるから、C u被覆層12の存在がC I G S層3の性能低下を引き起こすことはない。さらに、C u被覆層12はM oからなる下部電極層2との接合性が良好であるとともに、M oとC uはほとんど相互拡散しないためM o皮膜（下部電極層2）の導電性がC uによって阻害されることもない。C u被覆層12自体も導電性に優れ、集電体として機能する。

[0021] C u被覆鋼板20の板厚は例えば0.02～2.00mm程度とすればよい。特にフレキシブル化を重視するためには、C u被覆鋼板20は0.02～0.50mmとすることが望ましい。

[0022] 図3に、Niめっき層が介在するCu被覆鋼板を構成部材に持つ本発明の電極基板を用いたCIGS太陽電池の断面構造を模式的に例示する。この電極基板30は、Cu被覆鋼板20のCu被覆層上に下部電極層2を有する点で、図2のものと基本構造は同様であるが、鋼基材11とCu被覆層12の間にNiめっき層13が介在している。このNiめっき層13は、Cu被覆層12の密着性を確保するための下地処理層である。鋼基材11がステンレス鋼である場合には、電気Cuめっき法でステンレス鋼表面に直接Cuめっきを施すと、めっき密着性に劣ることがあるので、下地処理としてNiめっきを施すことが有利となる。この場合でも、Cu被覆層12の厚さを所定以上とすることによって、高温成膜時のFe等の拡散は十分に抑止できる。

[0023] [Cu被覆層]

発明者らの詳細な検討によれば、Cu被覆層は、平均厚さ0.1 μ m以上とする必要がある。平均厚さがそれより薄いCu被覆を施すと、鋼基材の表面全体を完全にCu被覆層で覆い尽くすことが難しくなる場合がある。その場合にはCIGS層成膜の高温加熱時に鋼基材中のFeやCrの拡散を安定して抑止することが難しくなる。Cu被覆層の平均厚さは0.2 μ m以上とすることがより好ましい。一方、Cu被覆層が過剰に厚くなるとコスト増となる。本用途ではCu被覆層の平均厚さは20.0 μ m以下とすればよい。10.0 μ m以下あるいは5.0 μ m以下に管理してもよい。Cu被覆後にCu被覆鋼板を圧延して箔体とする場合は、圧延後のCu被覆層厚さが上記所定の平均厚さとなるようにする。

[0024] Cu被覆層を形成させるための手法として、Cuめっき法や、クラッド接合法が挙げられる。Cuめっき法としては、公知の各種Cuめっき技術、例えば電気めっき、化学めっき、気相めっき等を用いることができる。化学めっきとしては無電解めっき、気相めっきとしてはスパッタリング、イオンプレーティングが挙げられる。これらのなかで、電気Cuめっき法は比較的高速かつ経済的にめっき層を形成することができ、めっき厚さのコントロールも容易であることから、大量生産には適している。

[0025] 電気Cuめっき；

公知の種々の電気Cuめっき法を採用することができる。例えば、陰極電流効率：95～100%の硫酸銅、硫酸からなる硫酸浴を用い、浴温：25～60℃、電流密度：0.1～1.0 kA/m²の条件下で通電時間を変化させることにより、必要厚みのCu被覆層を形成させればよい。Cuめっき後に所定の厚さの箔に圧延する場合は、後工程での圧延率に応じて、Cu被覆層の目標膜厚から逆算した厚さのCuめっき層を形成させる必要がある。

[0026] [Ni下地めっき層]

電気Cuめっきを施す場合は、前処理として電気Niめっき（Niストライクめっき）を施すことができる。特に鋼基材がステンレス鋼である場合には、Cuめっきの密着性を改善するために電気Niめっきが極めて有効である。例えば、陰極電流効率：15～25%の塩化ニッケル、塩酸からなる全塩化物浴を用い、浴温：25～40℃、電流密度：0.2～1.5 kA/m²の条件下で通電時間を変化させることにより、必要厚みのNiめっき層を形成させればよい。全硫酸浴を使用することもできる。

[0027] [鋼基材]

Cu被覆鋼板の鋼基材としては、熱膨張係数がCICS層と比較的近い普通鋼や、フェライト系ステンレス鋼が好適な対象となる。ステンレス鋼は耐食性に優れるため、高い耐久性・信頼性が重視される用途においては好適である。規格鋼種としては、普通鋼の場合、例えばJIS G3141：2009に規定される冷延鋼板（鋼帯を含む）を素材とするものが適用できる。また、ステンレス鋼の場合、例えばJIS G4305：2005に規定されるフェライト系の化学組成を有する鋼板（鋼帯を含む）が適用できる。具体的な化学組成範囲は前述のとおりである。

[0028] [Mo皮膜]

Cu被覆鋼板のCu被覆層の表面上に、下部電極層としてMo皮膜を形成することにより、電極基板が得られる。Mo皮膜形成手法は、スパッタリング法等、公知の手法が適用できる。この下部電極層の厚さは0.2～3.0 μ

m程度とすればよい。

[0029] 〔太陽電池セルの構築〕

上記のMo皮膜（下部電極層）の表面上に、CIGS層、バッファ層、酸化亜鉛層、透光性導電層を順次形成することにより太陽電池セルが構築される。これら各層の形成方法としては従来公知の手法が適用可能である。例えばCIGS層の形成は、Mo皮膜上にCu、In、Ga、Seを同時あるいは順次蒸着し、加熱拡散によりCIGS層を合成する手法が採用できる。加熱温度は500～600℃の高温とすることが可能である。通常、この温度範囲でCIGS層の合成に最適な条件を見出すことができる。

実施例

[0030] 鋼基材として、以下の化学組成を有する普通鋼冷延鋼板およびSUS430鋼板を用意した。

[0031] 普通鋼冷延鋼板； 質量％で、C：0.003％、Al：0.038％、Si：0.003％、Mn：0.12％、P：0.012％、S：0.122％、Ni：0.02％、Cr：0.02％、Cu：0.01％、Ti：0.073％、N：0.0023％、残部Feおよび不可避的不純物

SUS430鋼板； 質量％で、C：0.01％、Si：0.52％、Mn：0.19％、Ni：0.10％、Cr：18.4％、残部Feおよび不可避的不純物

[0032] これら鋼板を鋼基材として、電気Cuめっき法によりCu被覆層を形成させ、Cu被覆鋼板を得た。その際、Cu被覆層の平均厚さを種々に調整した。ただし、SUS430鋼板についてはCu被覆層と鋼基材との密着性付与のため、電気Cuめっきに先立ち、平均厚さ0.3μmの電気Niめっきを施した。これらのCu被覆鋼板のCu被覆層の表面上に、下部電極層としてRFスパッタリング法により平均厚さ1μmのMo皮膜を形成し、電極基板を得た。また、Cu被覆層を形成していない上記の鋼基材のままの鋼板表面上に、同様の手法で平均厚さ1μmのMo皮膜を形成した電極基板も用意した。各試料における基板種およびCu被覆層の平均厚さは表1中に示してある

。

[0033] 各電極基板のMo皮膜上に、以下に示す方法で太陽電池セルを構築した。

まず、電極基板温度を約550℃とした状態でCu、In、Ga、金属Seを同時に蒸着することにより、厚さ2μmのCIGS層を形成した。

次に、CIGS層表面の電池セル部となる部分のみが露出するようマスクした状態でケミカル・バス・デポジション法（CBD法）により厚さ約0.1μmのCdSバッファ層を形成し、その上に、スパッタ法により厚さ0.1μmの酸化亜鉛（ZnO）層および厚さ0.1μmのITO透光性導電層を順次形成した。太陽電池セルの大きさは5mm×5mmである。

[0034] このようにして構築した太陽電池セルのITO透光性導電層の一部表面のみが露出するようにマスクした状態で、その露出部分に上部電極層となるAuを蒸着法により形成し、CIGS太陽電池を得た。

[0035] 上記の方法により作製したCIGS太陽電池に、山下電装社製「ソーラーシミュレーター；YSS-100」を用いてAM1.5、100mW/cm²の模擬太陽光を照射しながら、KEITHLEY社製「2400型ソースメータ」によりI-V特性を測定して、短絡電流密度J_{sc}、開放電圧V_{oc}、形状因子FFの値を得た。これらの値から下記（1）式により光電変換効率ηの値を求めた。

$$\text{光電変換効率 } \eta (\%) = \text{短絡電流密度 } J_{sc} (\text{mA/cm}^2) \times \text{開放電圧 } V_{oc} (\text{V}) \times \{ \text{形状因子 } FF / \text{入射光 } 100 (\text{mW/cm}^2) \} \times 100 \dots$$

(1)

[0036] Cu層を設けていない普通鋼冷延鋼板を基板に用いたCIGS太陽電池（試験No.1）の光電変換効率η₀を標準として、η₀に対する各CIGS太陽電池の光電変換効率ηの比率η/η₀の値（「変換効率比」という）を求めた。その結果を表1に示す。

[0037]

[表1]

表1

試験No.	基板種	Cu被覆層 平均厚さ (μm)	変換効率比	区分
1	普通鋼冷延鋼板	0	1.00 (標準)	比較例
2	普通鋼冷延鋼板	0.05	0.95	比較例
3	SUS430鋼板	0	0.96	比較例
4	SUS430鋼板	0.05	0.95	比較例
5	普通鋼冷延鋼板	0.1	1.68	本発明例
6	普通鋼冷延鋼板	0.2	1.72	本発明例
7	普通鋼冷延鋼板	1.0	1.78	本発明例
8	普通鋼冷延鋼板	3.0	1.85	本発明例
9	普通鋼冷延鋼板	5.0	1.79	本発明例
10	普通鋼冷延鋼板	8.0	1.82	本発明例
11	普通鋼冷延鋼板	10.0	1.80	本発明例
12	SUS430鋼板	0.1	1.70	本発明例
13	SUS430鋼板	0.2	1.75	本発明例
14	SUS430鋼板	1.0	1.77	本発明例
15	SUS430鋼板	3.0	1.79	本発明例
16	SUS430鋼板	5.0	1.81	本発明例
17	SUS430鋼板	8.0	1.77	本発明例
18	SUS430鋼板	10.0	1.76	本発明例

[0038] 表1からわかるように、平均厚さ0.1 μm 以上のCu被覆層有する鋼板を基板に用いることによって、CIGS太陽電池の光電変換効率は大幅に向上することが確認された。

符号の説明

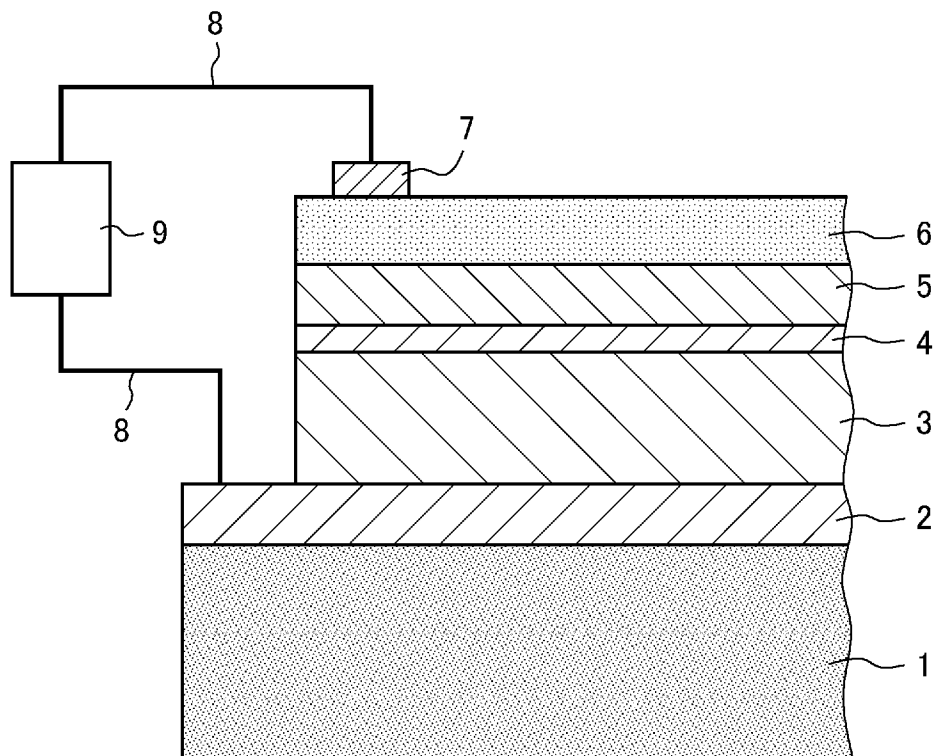
- [0039]
- 1 基板
 - 2 下部電極層
 - 3 CIGS層
 - 4 バッファ層
 - 5 酸化亜鉛層
 - 6 透光性導電層

- 7 上部電極層
- 8 導線
- 9 負荷
- 1 1 鋼基材
- 1 2 C u 被覆層
- 1 3 N i めっき層
- 2 0 C u 被覆鋼板
- 3 0 電極基板

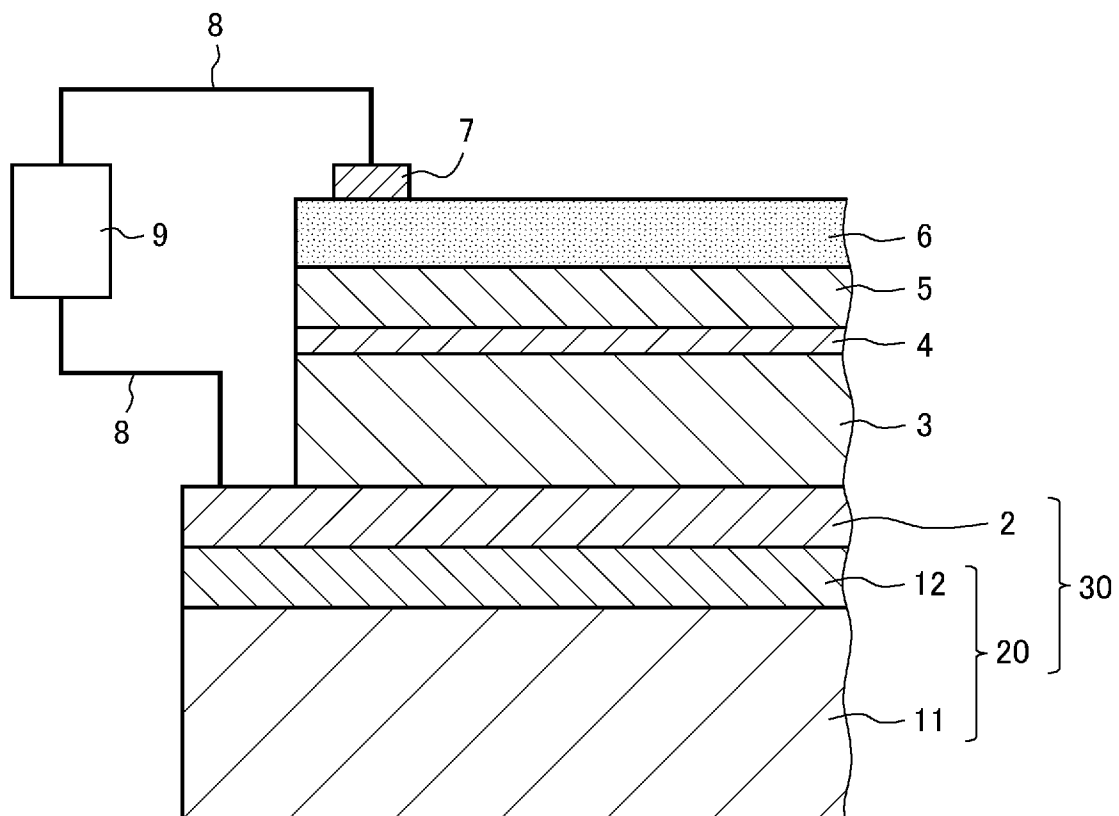
請求の範囲

- [請求項1] 平均厚さ0.1 μm 以上のCu被覆層を有するCu被覆鋼板の、当該Cu被覆層上にMo皮膜を形成したCIGS太陽電池用電極基板。
- [請求項2] 前記Cu被覆鋼板は、質量%で、C：0.001～0.15%、Si：0.001～0.1%、Mn：0.005～0.6%、P：0.001～0.05%、S：0.001～0.5%、Al：0.001～0.5%、Ni：0.001～1.0%、Cr：0.001～1.0%、Cu：0～0.1%、Ti：0～0.5%、Nb：0～0.5%、N：0～0.05%、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼を基材とするものである請求項1に記載のCIGS太陽電池用電極基板。
- [請求項3] 前記Cu被覆鋼板は、質量%で、C：0.0001～0.15%、Si：0.001～1.2%、Mn：0.001～1.2%、P：0.001～0.04%、S：0.0005～0.03%、Ni：0～0.6%、Cr：11.5～32.0%、Mo：0～2.5%、Cu：0～1.0%、Nb：0～1.0%、Ti：0～1.0%、Al：0～0.2%、N：0～0.025%、B：0～0.01%、V：0～0.5%、W：0～0.3%、Ca、Mg、Y、REM（希土類元素）の合計：0～0.1%、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼を芯材とするものである請求項1に記載のCIGS太陽電池用電極基板。
- [請求項4] 前記Cu被覆層は電気Cuめっき法により形成されたものであり、基材とCu被覆層の間にNiめっき層が介在する請求項3に記載のCIGS太陽電池用電極基板。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の電極基板上に、Cu(In, Ga)Se₂型化合物層を有するCIGS太陽電池。

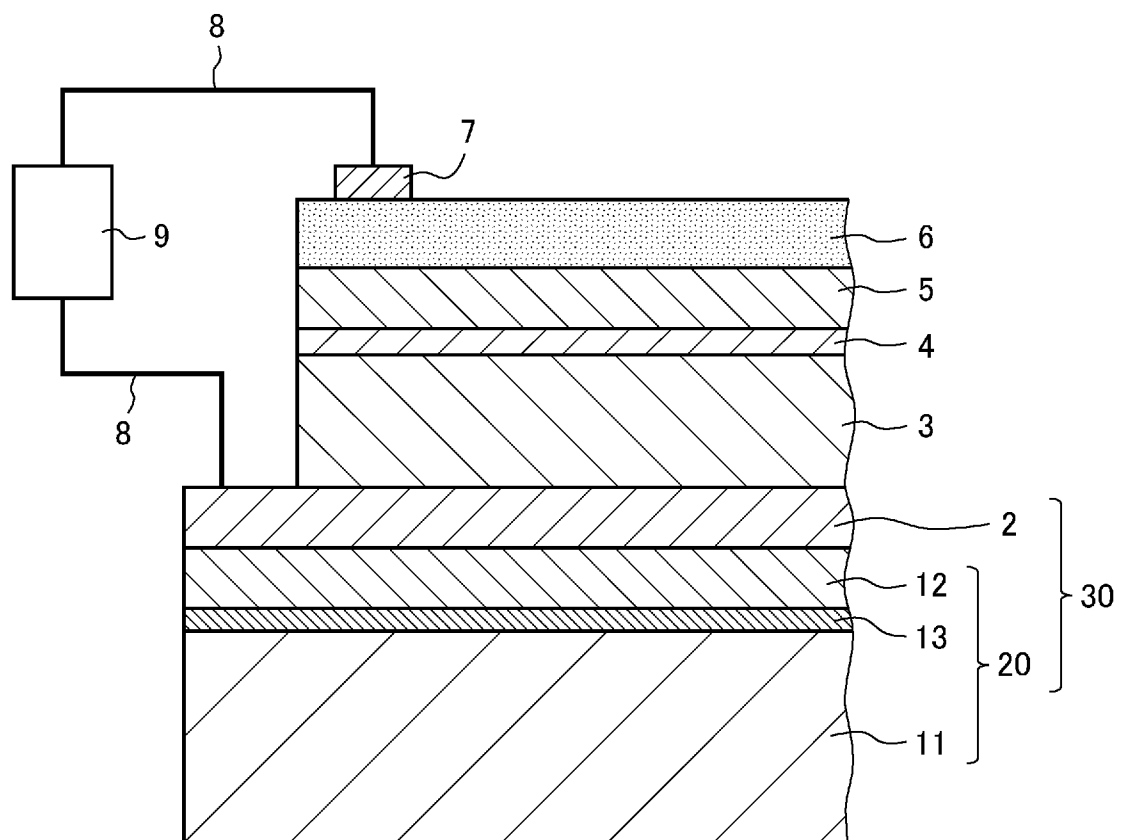
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070117

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2010-183070 A (Kagoshima University), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2004-327849 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

☐

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
29 November, 2011 (29.11.11)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2011 (06.12.11)

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2010-183070 A（国立大学法人 鹿児島大学）2010.08.19, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2004-327849 A（松下電器産業株式会社）2004.11.18, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-5

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

29.11.2011

国際調査報告の発送日

06.12.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

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）

瀬川 勝久

2K

9120

電話番号 03-3581-1101 内線 3255