

(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
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136750 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 15/00 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *H01L 31/0352* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055395
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 4 日(04.03.2014)
- (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 2013-043023 2013 年 3 月 5 日(05.03.2013) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 木本 賢治(KIMOTO, Kenji).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

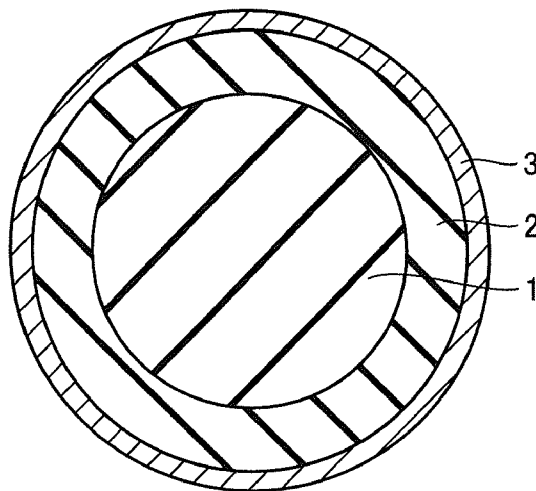
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CORE-SHELL PARTICLE, UP-CONVERSION LAYER, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: コアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子

図1



(57) Abstract: A core-shell particle comprising the following: a semiconductor core that contains both a semiconductor and an impurity that forms an intermediate band in the band gap of said semiconductor; and a first semiconductor shell provided on the surface of the semiconductor core. Also, an up-conversion layer and a photoelectric conversion element containing such core-shell particles.

(57) 要約: 半導体コアと半導体コアの表面上に設けられた第1半導体シェルとを備え、半導体コアは半導体と半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物とを含むコアシェル粒子、ならびにそれを含むアップコンバージョン層および光電変換素子である。



WO 2014/136750 A1

明 細 書

発明の名称：

コアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 太陽光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する太陽電池は、近年、特に、地球環境問題の観点から、次世代のエネルギー源としての期待が急激に高まっている。太陽電池には、結晶シリコン、アモルファスシリコン、化合物半導体または有機材料を用いたものなど様々な種類のものがあるが、現在主流となっているのは、結晶シリコンを用いた太陽電池である。

[0003] 太陽電池は、一般的には、単結晶または多結晶の結晶シリコンウエハの受光面に結晶シリコンウエハの導電型と反対の導電型となる不純物を拡散することによってp n接合を有する光電変換層を形成し、光電変換層の受光面と受光面の反対側の裏面とに電極を形成することによって作製されている。

[0004] また、光電変換層の受光面には電極を形成せず、光電変換層の裏面のみに電極を形成した太陽電池についても研究開発が進められている。

[0005] 従来の太陽電池においては、光電変換層のバンドギャップエネルギーよりも小さいエネルギーを有する光は光電変換層で吸収されないため、大きな光電変換ロスが生じていた。そのため、たとえば特許文献1には、複合粒子を含む波長変換層を備えた太陽電池が提案されている。

[0006] 特許文献1に記載の太陽電池の波長変換層に含まれている複合粒子は、半導体粒子と、半導体粒子とは組成の異なる無機化合物の粒子とを含み、無機化合物の粒子は、希土類元素とアルカリ金属元素とを含んでいる。そして、波長変換層は、希土類元素の種類を選択することによって、短波長側への波長変換（アップコンバージョン）を可能としている。これにより、特許文献

1 に記載の太陽電池は、光電変換に適さない長波長領域の光を光電変換可能な短波長領域の光に変換することによって、光電変換ロスを低減し、光電変換効率を向上することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 1 6 5 9 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 1 に記載のアップコンバージョンを可能とする波長変換層は、アップコンバージョン効率が非常に低かったため、実用化できないという問題があった。

[0009] 上記の事情に鑑みて、本発明の目的は、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換素子の光電変換効率を向上することが可能なコアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、半導体コアと、半導体コアの表面上に設けられた第 1 半導体シェルと、を備え、半導体コアは、半導体と、半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物とを含むコアシェル粒子である。このような構成とすることにより、半導体コアを構成する半導体に励起光が入射することによって、半導体コアにおいて、中間バンドと価電子帯とのエネルギー差に相当する波長の光、および、伝導帯と中間バンドとのエネルギー差に相当する波長の光を吸収して、価電子帯の電子が中間バンドを介して伝導帯に励起され、これによって生成された電子正孔対が第 1 半導体シェルに流出して再結合して第 1 半導体シェルのバンドギャップに相当する波長の光を発光することにより、アップコンバージョンさせることができる。

[0011] また、本発明は、上記のいずれかのコアシェル粒子を含むアップコンバー

ジョン層である。このような構成とすることにより、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換素子の光電変換効率を向上することが可能なアップコンバージョン層を提供することができる。

[0012] さらに、本発明は、光電変換層と、光電変換層の表面上に設けられた上記のアップコンバージョン層とを含む光電変換素子である。このような構成とすることにより、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換効率を向上することが可能な光電変換素子を提供することができる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換素子の光電変換効率を向上することが可能なコアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のコアシェル粒子の一例の模式的な断面図である。

[図2]本発明のコアシェル粒子の半導体コアと第1半導体シェルと第2半導体シェルとのバンドギャップの相関図の好ましい一例を示す図である。

[図3] (a) ~ (c) は、本発明のコアシェル粒子の製造方法の一例について図解する模式的な断面図である。

[図4]本発明のコアシェル粒子の第1半導体シェルの組成の変化による格子定数の変化とバンドギャップエネルギーの変化とを示す図である。

[図5]本発明の光電変換素子の一例の模式的な断面図である。

[図6]実施例の半導体コアの作製方法を図解する模式的な側面図である。

[図7] (a) ~ (c) は、実施例1の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図である。

[図8] (a) ~ (c) は、実施例2の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図である。

[図9] (a) ~ (c) は、実施例3の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図である。

[図10] (a) ~ (c) は、実施例4の太陽電池セルの製造方法を図解する模

式的な断面図である。

[図11] (a) ~ (c) は、実施例5の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図である。

[図12] 実施例6 ~ 9の太陽電池セルのアップコンバージョン層に用いられたコアシェル粒子の半導体コアのバンドギャップエネルギーと内部量子効率との関係を示す図である。

[図13] 本発明の光電変換モジュールの構成の一例の概略図である。

[図14] 本発明の太陽光発電システムの構成の一例の概略図である。

[図15] 図14に示す光電変換モジュールアレイの構成の一例の概略図である。

[図16] 本発明の大規模太陽光発電システムの構成の一例の概略図である。

[図17] 本発明の太陽光発電システムの構成の他の一例の概略図である。

[図18] 本発明の大規模太陽光発電システムの構成の他の一例の概略図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。また、本発明の実施の形態中に示される好ましい化合物の組成式は、当該化合物の典型的な組成を表わすものであって、ある物質に含まれる各元素の組成率が、当該組成式で表わされる各元素の組成率からそれぞれ $\pm 20\%$ 程度以下のずれを有する場合には、当該物質は当該組成式で表わされる化合物であるとみなすものとする。

[0016] <コアシェル粒子>

図1に、本発明のコアシェル粒子の一例の模式的な断面図を示す。図1に示すコアシェル粒子は、半導体コア1と、半導体コア1の表面上に設けられた第1半導体シェル2と、第1半導体シェル2の表面上に設けられた第2半導体シェル3とを備えている。

[0017] <半導体コア>

半導体コア1は、半導体と、当該半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物とを含むものが用いられる。これにより、半導体コア1を構成する半導体に励起光が入射することによって、半導体コア1において、中間バンドと価電子帯とのエネルギー差に相当する波長の光、および、伝導帯と中間バンドとのエネルギー差に相当する波長の光を吸収して、価電子帯の電子が中間バンドを介して伝導帯に励起され、これによって生成された電子正孔対が第1半導体シェル2に流出して再結合して第1半導体シェル2のバンドギャップに相当する波長の光を発光することにより、アップコンバージョンさせることができる。

[0018] 半導体コア1を構成する半導体は、銅（Cu）と、ガリウム（Ga）およびインジウム（In）の少なくとも一方と、硫黄（S）およびセレン（Se）の少なくとも一方とを含む半導体であることが好ましい。たとえば、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_{2-2y}\text{Se}_{2y}$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）の式で表わされる半導体であることが好ましく、特に、 CuGaS_2 の式で表わされる半導体であることがより好ましい。この場合には、励起光の入射により半導体コア1で励起した電子のアップコンバージョン効率をより向上させることができる。

[0019] また、半導体コア1を構成する半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物としては、炭素（C）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、錫（Sn）、チタン（Ti）、鉄（Fe）およびクロム（Cr）からなる群から選択された少なくとも1種を用いることが好ましい。この場合には、結晶欠陥が少ない半導体コア1を形成することができるため、励起光の入射により半導体コア1で効率的に電子を励起することができ、アップコンバージョン効率をより向上させることができる。

[0020] 半導体コア1の平均粒径は、半導体コア1の平均粒径は5 nm以上25 nm以下であることが好ましく、8 nm以上15 nm以下であることがより好ましい。半導体コア1の平均粒径が、5 nm以上25 nm以下である場合、特に8 nm以上15 nm以下である場合には、半導体コア1を構成する半導

体中に中間バンドを形成する不純物を導入しても、不純物原子が偏析するなどの異常を起こしにくいため、結晶欠陥の少ない半導体コア 1 を形成しやすい。そのため、励起光の入射により、半導体コア 1 で効率的に電子を励起することができるとともに、励起光の入射により半導体コア 1 で発生したキャリアをより多く第 1 半導体シェル 2 に流出させることができるため、アップコンバージョン効率をより向上させることができる。

[0021] 半導体コア 1 の平均粒径は、たとえば透過型電子顕微鏡を用いて算出することができる。より具体的には、本発明のコアシェル粒子を透過型電子顕微鏡の観察用のメッシュ上に分散し、分散されたコアシェル粒子の断面を適切な倍率で観察し、得られた観察画像中のコアシェル粒子の半導体コア 1 をランダムに 100 個選定し、その断面積の総和を求め、その総和を 100 で除した面積と同じ面積を有する円の直径に換算した値を、半導体コア 1 の平均粒径とする。

[0022] 半導体コア 1 中の中間バンドを形成する不純物の含有量は、半導体コア 1 の 0.2 原子%以上 10 原子%以下であることが好ましく、1 原子%以上 3 原子%以下であることがより好ましい。半導体コア 1 中の中間バンドを形成する不純物の含有量が 0.2 原子%以上 10 原子%以下である場合、特に 1 原子%以上 3 原子%以下である場合には、結晶欠陥の少ない半導体コア 1 を形成しやすいため、励起光の入射により、半導体コア 1 で効率的に電子を励起することができるとともに、励起光の入射により半導体コア 1 で発生したキャリアをより多く第 1 半導体シェル 2 に流出させることにより、アップコンバージョン効率をより向上させることができる。

[0023] <第 1 半導体シェル>

第 1 半導体シェル 2 は、直接遷移型半導体であることが好ましい。この場合には、励起光の入射により半導体コア 1 で励起した電子を第 1 半導体シェル 2 で正孔と再結合させるときに、第 1 半導体シェル 2 にて励起光よりも短い波長の光を効率的に発光させることができる。

[0024] 第 1 半導体シェル 2 のバンドギャップは、半導体コア 1 のバンドギャップ

よりも狭いことが好ましく、第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端の少なくとも一方がそれぞれ半導体コア1の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側に位置することがより好ましく、第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ半導体コア1の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側に位置することがさらに好ましい。この場合には、半導体コア1において発生したキャリアを第1半導体シェル2に流出させやすくなるとともに、第1半導体シェル2から半導体コア1にキャリアが逆流するのを効果的に抑止することができる。そのため、第1半導体シェル2においてより多くの光を発光させることができることから、本発明のコアシェル粒子を用いた光電変換素子の光電変換効率をより向上することが可能となる。

- [0025] 第1半導体シェル2は、Cuと、GaおよびInの少なくとも一方と、SおよびSeの少なくとも一方とを含む半導体であることが好ましい。たとえば、 $\text{CuGa}_{1-x_2}\text{In}_{x_2}\text{S}_{2-2y_2}\text{Se}_{2y_2}$ ($0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$) の式で表わされる半導体であることがより好ましく、 CuGaS_2 、 CuInS_2 、 $\text{CuGa}_{1-x_2}\text{In}_{x_2}\text{S}_2$ ($0 < x_2 < 1$)、および $\text{CuGaS}_{2-2y_2}\text{Se}_{2y_2}$ ($0 < y_2 < 1$) からなる群から選択された少なくとも1つの式で表わされる半導体であることが特に好ましい。これらの半導体は直接遷移型半導体であるため、発光効率が高い。また、特に、半導体コア1として、銅(Cu)と、ガリウム(Ga)およびインジウム(In)の少なくとも一方と、硫黄(S)およびセレン(Se)の少なくとも一方とを含む半導体を用いる場合には、半導体コア1と第1半導体シェル2との界面において格子不整合が起こりにくいため、界面におけるキャリア再結合を著しく抑制することができる。したがって、半導体コア1に励起光が入射することにより励起した電子を、第1半導体シェル2で正孔と再結合させることによって、励起光よりも短波長の光に効率的に変換して、光電変換素子の光電変換層に入射させることができるため、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることができる。なお、第1半導体シェル2には、半導体コア1のように中間バンドを形成する必要が

ないため、中間バンドを形成するための不純物の添加は不要である。

[0026] 半導体コア 1 を構成する半導体および第 1 半導体シェル 2 が、それぞれ、 $\text{CuGa}_{1-x_1}\text{In}_{x_1}\text{S}_{2-2y_1}\text{Se}_{2y_1}$ ($0 \leq x_1 \leq 1$, $0 \leq y_1 \leq 1$) および $\text{CuGa}_{1-x_2}\text{In}_{x_2}\text{S}_{2-2y_2}\text{Se}_{2y_2}$ ($0 \leq x_2 \leq 1$, $0 \leq y_2 \leq 1$) の式で表わされる半導体である場合には、第 1 半導体シェル 2 は、半導体コア 1 を構成する半導体よりも In および / または Se の含有比率 (原子%) が高い ($x_2 > x_1$ および / または $y_2 > y_1$) ことが好ましい。この場合には、第 1 半導体シェル 2 のバンドギャップが半導体コア 1 を構成する半導体のバンドギャップよりも狭くなり、かつ第 1 半導体シェル 2 の伝導帯下端および価電子帯上端の一方または両方がそれぞれ半導体コア 1 を構成する半導体の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側に位置するため、半導体コア 1 で発生したキャリアが第 1 半導体シェル 2 に流出しやすくなるとともに、第 1 半導体シェル 2 から半導体コア 1 へのキャリアの逆流もより効果的に抑止することができる。

[0027] 第 1 半導体シェル 2 は、半導体コア 1 の表面上に 4 nm 以上 50 nm 以下の厚さで形成されることが好ましく、5 nm 以上 15 nm 以下の厚さで形成されることがより好ましい。第 1 半導体シェル 2 が半導体コア 1 の表面上に 4 nm 以上 50 nm 以下の厚さで形成された場合、特に 5 nm 以上 15 nm 以下の厚さで形成された場合には、第 1 半導体シェル 2 でより多くの光を発光させることができるとともに、第 1 半導体シェル 2 からのキャリアの流出をより効率的に抑止することができる。

[0028] 第 1 半導体シェル 2 の厚さは、たとえば透過型電子顕微鏡を用いて測定することにより求めることができる。より具体的には、本発明のコアシェル粒子を透過型電子顕微鏡の観察用のメッシュ上に分散し、分散されたコアシェル粒子の断面を適切な倍率で観察し、得られた観察画像中のコアシェル粒子の第 1 半導体シェル 2 の厚さを測定することにより求めることができる。

[0029] <第 2 半導体シェル>

第 1 半導体シェル 2 の表面上には第 2 半導体シェル 3 がさらに設けられて

いることが好ましい。この場合には、第1半導体シェル2からの第2半導体シェル3側へのキャリアの流出を第2半導体シェル3で抑制することができるため、第1半導体シェル2でより多くの光を発光させることができる。

[0030] 第2半導体シェル3のバンドギャップは、第1半導体シェル2のバンドギャップよりも広いことが好ましく、第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端の少なくとも一方がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置することがより好ましく、第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置することがさらに好ましい。この場合には、第1半導体シェル2からのキャリアの流出を第2半導体シェル3でより効果的に抑えることができる。

[0031] 第1半導体シェル2が、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_{2-2y}\text{Se}_{2y}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) の式で表わされる半導体から構成される場合には、第2半導体シェル3は、亜鉛および硫黄を含む半導体であることが好ましい。たとえば、 ZnS_x ($x \leq 1$) または $\text{Zn}(\text{S}, \text{O}, \text{OH})$ の式で表わされる半導体であることが好ましい。この場合には、第2半導体シェル3のバンドギャップが第1半導体シェル2のバンドギャップよりも広くなり、第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置するため、第1半導体シェル2に流入したキャリアの第2半導体シェル3からの流出をより効果的に抑えることができる。

[0032] 第2半導体シェル3は、第1半導体シェル2の表面上に4 nm以上50 nm以下の厚さで形成されることが好ましく、5 nm以上15 nm以下の厚さで形成されることがより好ましい。第2半導体シェル3が第1半導体シェル2の表面上に4 nm以上50 nm以下の厚さで形成された場合、特に5 nm以上15 nm以下の厚さで形成された場合には、第1半導体シェル2からのキャリアの流出を第2半導体シェル3でより効果的に抑えることができる。

[0033] 第2半導体シェル3の厚さは、たとえば透過型電子顕微鏡を用いて測定することにより求めることができる。より具体的には、本発明のコアシェル粒子を透過型電子顕微鏡の観察用のメッシュ上に分散し、分散されたコアシェル粒子の断面を適切な倍率で観察し、得られた観察画像中のコアシェル粒子の第2半導体シェル3の厚さを測定することにより求めることができる。

[0034] <波長変換機構>

図2に、本発明のコアシェル粒子の半導体コア1と第1半導体シェル2と第2半導体シェル3とのバンドギャップの相関図の好ましい一例を示す。ここで、第1半導体シェル2のバンドギャップ2aは、半導体コア1を構成する半導体のバンドギャップ1aよりも狭く、かつ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ半導体コア1を構成する半導体の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド4a側に位置している。また、第2半導体シェル3のバンドギャップ3aは、第1半導体シェル2のバンドギャップ2aよりも広く、かつ第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド4a側とは反対側に位置している。

[0035] 図2に示すバンドギャップの相関関係を有するコアシェル粒子において、半導体コア1を構成する半導体のバンドギャップよりも小さいエネルギーを有する励起光5が半導体コア1に入射した場合には、励起光5のエネルギーを吸収することによって励起された半導体コア1を構成する半導体中の電子は、まず、半導体コア1を構成する半導体の価電子帯に正孔を放出して、半導体コア1を構成する半導体に添加された不純物によって形成された中間バンドに励起される。

[0036] 次に、励起光5がさらに半導体コア1に入射されると、中間バンドに位置する電子が励起光5からさらにエネルギーを吸収して、半導体コア1を構成する半導体の伝導帯まで励起される。

[0037] 半導体コア1を構成する半導体の伝導帯まで励起された電子および当該半導体の価電子帯の正孔は、それぞれ、半導体コア1に隣接する低バンドギャ

ップの第1半導体シェル2の伝導帯および価電子帯に流出する。そして、これらの流出した電子および正孔が、第1半導体シェル2で再結合することにより、第1半導体シェル2のバンドギャップエネルギーに相当するエネルギーを有する光6が、第1半導体シェル2から放出される。このように、第1半導体シェル2から発光した光6の波長は、半導体コア1に入射された励起光5の波長よりも短くなる。

[0038] また、図2に示すように、第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端が、それぞれ、半導体コア1を構成する半導体および第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド4a側に位置する場合には、第1半導体シェル2に流入したキャリアの流出を効果的に抑えることができるため、第1半導体シェル2においてより多くの光6を発光させることができる。これにより、図2に示すバンドギャップの相関関係を有するコアシェル粒子を光電変換素子に用いた場合には、光電変換素子の光電変換層では吸収できないような長波長の光を、コアシェル粒子によって、光電変換素子の光電変換層で吸収可能な短波長の光により多く変換して、光電変換層に吸収させることができるため、光電変換素子の光電変換効率を向上することができる。なお、第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端の少なくとも一方が、それぞれ、半導体コア1を構成する半導体の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド4a側に位置する場合は、第1半導体シェル2に流入したキャリア（電子および正孔の少なくとも一方）の流出（半導体コア1への逆流）を効果的に抑えることができるため、第1半導体シェル2においてより多くの光6を発光させることができる。

[0039] また、図2に示すように、第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置する場合には、第1半導体シェル2からのキャリアの流出を第2半導体シェル3でより効果的に抑えることができるため、第1半導体シェル2においてより多くの光6を発光させることができる。これにより、図2に示すバンドギャップの相間関係を有するコアシェル粒

子を光電変換素子に用いた場合には、光電変換素子の光電変換層では吸収できないような長波長の光を、コアシェル粒子によって、光電変換素子の光電変換層で吸収可能な短波長の光により多く変換して、光電変換層に吸収させることができるため、光電変換素子の光電変換効率を向上することができる。なお、第2半導体シェル3の伝導帯下端および価電子帯上端の少なくとも一方がそれぞれ第1半導体シェル2の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置する場合にも、第1半導体シェル2から第2半導体シェル3方向へのキャリア（電子および正孔の少なくとも一方）の流出を効果的に抑えることができるため、第1半導体シェル2においてより多くの光6を発光させることができる。

[0040] <コアシェル粒子の製造方法>

以下、図3（a）～図3（c）の模式的断面図を参照して、本発明のコアシェル粒子の製造方法の一例について説明する。まず、図3（a）に示すように、半導体コア1を作製する。ここで、半導体コア1は、たとえば、半導体コア1を構成する半導体および不純物の原料粉末を所定の液相中で反応させ、精製することによって沈殿させた、沈殿物として得ることができる。

[0041] 次に、図3（b）に示すように、半導体コア1の表面を第1半導体シェル2で被覆する。第1半導体シェル2による半導体コア1の表面の被覆は、たとえば、第1半導体シェル2の原料粉末を所定の液相中で反応させた液を、上記の半導体コア1の沈殿物の分散液に加え、その後精製して沈殿させることにより行なうことができる。すなわち、この沈殿物が、半導体コア1の表面が第1半導体シェル2で被覆された粒子となる。

[0042] 図4に、第1半導体シェル2が $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_{2-2y}\text{Se}_{2y}$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）の式で表わされる半導体から構成されるとき第1半導体シェル2の組成の変化による格子定数とバンドギャップエネルギーとの変化を示す。図4に示すように、第1半導体シェル2の組成を CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 CuInS_2 および CuInSe_2 と変化させることによって、第1半導体シェル2のバンドギャップエネルギーを、 CuGaS_2 （2.43 eV）から

V)、 CuGaSe_2 (1.68 eV)、 CuInS_2 (1.53 eV) および CuInSe_2 (1.04 eV) と順次小さくしていくことができる。

[0043] なお、図4の斜線部分が、第1半導体シェル2が $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_{2-2y}\text{Se}_{2y}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) の式で表わされる半導体から構成されるときに、第1半導体シェル2が取り得る格子定数とバンドギャップエネルギーの範囲を示している。

[0044] 次に、図3(c)に示すように、第1半導体シェル2の表面を第2半導体シェル3で被覆する。第2半導体シェル3による第1半導体シェル2の表面の被覆は、たとえば、第2半導体シェル3の原料粉末を所定の液相中で反応させた液を、上記の半導体コア1の表面が第1半導体シェル2で被覆された粒子の分散液に加え、その後精製して沈殿させることにより行なうことができる。すなわち、この沈殿物が、半導体コア1の表面が第1半導体シェル2で被覆され、第1半導体シェル2の表面が第2半導体シェル3で被覆された本発明のコアシェル粒子の一例となる。

[0045] <アップコンバージョン層および光電変換素子>

図5に、本発明の光電変換素子の一例の模式的な断面図を示す。図5に示すように、本発明の光電変換素子の一例は、光電変換層7と、光電変換層7の受光面側に設けられた受光面側電極8と、光電変換層7の裏面側に設けられた裏面側電極11と、光電変換層7と裏面側電極11との間に設けられたアップコンバージョン層10とを備えている。裏面側電極11は、アップコンバージョン層10に設けられた開口部等を通じて光電変換層7と電氣的に接続されている。

[0046] ここで、アップコンバージョン層10は、たとえば、上記のようにして製造された本発明のコアシェル粒子を所定の液中で分散させた分散液を作製し、当該分散液を光電変換層7の裏面側に塗布して乾燥させることによって形成することができる。ここで、アップコンバージョン層10の厚さは、0.5 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上3 μm 以下であることがより好ましい。アップコンバージョン層10の厚さが0.5 μm 以

上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下である場合には、アップコンバージョン層 10 に入射する光をほとんどアップコンバージョン層 10 で吸収することができるため、効果的にアップコンバージョンすることができる。

[0047] 図 5 に示す光電変換素子の受光面側から光電変換層 7 に光が入射した際に、光電変換層 7 に吸収されない長波長の光は、光電変換層 7 を透過して、アップコンバージョン層 10 に入射する。そして、アップコンバージョン層 10 に入射した光は、上述のように、本発明のコアシェル粒子の半導体コア 1 を構成する半導体中の価電子帯の電子を、中間バンドを介して伝導帯に励起し、第 1 半導体シェル 2 で正孔と再結合させることによって、アップコンバージョン層 10 から、より短波長の光が発生する。そして、アップコンバージョン層 10 から発生した光は、光電変換層 7 の裏面側に設けられた裏面側電極 11 で反射され、光電変換層 7 に戻される。アップコンバージョン層 10 から発生した光は、光電変換層 7 に再度入射する際には、本発明のコアシェル粒子によって短波長の光に変換されているため、光電変換層 7 で吸収することができ、電気エネルギーに変換される。特に、本発明の光電変換素子のアップコンバージョン層 10 には、上述のように、アップコンバージョン効率を向上させた本発明のコアシェル粒子が用いられているため、アップコンバージョン層 10 に入射した長波長の光をより効率的に短波長の光に変換することができる。そのため、本発明の光電変換素子は、光電変換効率を向上することが可能となる。

[0048] 光電変換層 7 の受光面側の表面にはテクスチャ構造等の反射防止構造または光閉じ込め構造を形成することが好ましい。また、光電変換層 7 としては、たとえば、単結晶シリコン、多結晶シリコン、水素化アモルファスシリコン、CIGS（銅、インジウム、ガリウムおよびセレンの化合物）、CZTS（ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ）、GaAs（ガリウムヒ素）、またはCdTe（カドミウムテルル）などを用いることができるが、本発明のコアシェル粒子の第 1 半導体シェル 2 のバンドギャップが光電変換層 7 のバンドギャップ以上の

広さとなるように光電変換層 7 の材質が決定されることが好ましい。

[0049] <光電変換モジュール>

図 1 3 に、本発明の光電変換素子を用いた本発明の光電変換モジュールの構成の一例の概略を示す。図 1 3 を参照して、本発明の光電変換モジュール 1 0 0 0 は、複数の光電変換素子 1 0 0 1 と、カバー 1 0 0 2 と、出力端子 1 0 1 3, 1 0 1 4 とを備えている。本発明の光電変換素子は高い変換効率を有するため、これを備える本発明の光電変換モジュールおよび太陽光発電システムも高い変換効率を有することができる。

[0050] 複数の光電変換素子 1 0 0 1 はアレイ状に配列され直列に接続されている。図 1 3 には光電変換素子 1 0 0 1 を直列に接続する配列を図示しているが、配列および接続方式はこれに限定されず、並列に接続して配列してもよく、直列と並列とを組み合わせた配列としてもよい。複数の光電変換素子 1 0 0 1 の各々には、本発明の光電変換素子が用いられる。なお、光電変換モジュール 1 0 0 0 に含まれる光電変換素子 1 0 0 1 の数は 2 以上の任意の整数とすることができる。

[0051] カバー 1 0 0 2 は耐候性のカバーから構成されており、複数の光電変換素子 1 0 0 1 を覆う。カバー 1 0 0 2 は、たとえば、光電変換素子 1 0 0 1 の受光面側に設けられた透明基材（たとえばガラス等）と、光電変換素子 1 0 0 1 の受光面側とは反対の裏面側に設けられた裏面基材（たとえば、ガラス、樹脂シート等）と、透明基材と裏面基材との間の隙間を埋める封止材（たとえば E V A（エチレンビニルアセテート）等）を含む。

[0052] 出力端子 1 0 1 3 は、直列に接続された複数の光電変換素子 1 0 0 1 の一方端に配置される光電変換素子 1 0 0 1 に接続される。

[0053] 出力端子 1 0 1 4 は、直列に接続された複数の光電変換素子 1 0 0 1 の他方端に配置される光電変換素子 1 0 0 1 に接続される。

[0054] <太陽光発電システム>

太陽光発電システムは、光電変換モジュールが出力する電力を適宜変換して、商用電力系統または電気機器等に供給する装置である。

[0055] 図14に、本発明の光電変換素子を用いた本発明の太陽光発電システムの構成の一例の概略を示す。図14を参照して、本発明の太陽光発電システム2000は、光電変換モジュールアレイ2001と、接続箱2002と、パワーコンディショナ2003と、分電盤2004と、電力メータ2005とを備える。後述するように光電変換モジュールアレイ2001は複数の本発明の光電変換モジュール1000から構成されている。本発明の光電変換素子は高い変換効率を有するため、これを備える本発明の太陽光発電システムも高い変換効率を有することができる。

[0056] 太陽光発電システム2000には、一般に「ホーム・エネルギー・マネジメント・システム（HEMS：Home Energy Management System）」、「ビルディング・エネルギー・マネジメント・システム（BEMS：Building Energy Management System）」等と呼ばれる機能を付加することができる。これにより、太陽光発電システム2000の発電量の監視、太陽光発電システム2000に接続される各電気機器類の消費電力量の監視・制御等を行うことで、エネルギー消費量を削減することができる。

[0057] 接続箱2002は光電変換モジュールアレイ2001に接続される。パワーコンディショナ2003は接続箱2002に接続される。分電盤2004はパワーコンディショナ2003および電気機器類2011に接続される。電力メータ2005は分電盤2004および商用電力系統に接続される。

[0058] また、図17に示すように、パワーコンディショナ2003には蓄電池5001が接続されてもよい。この場合、日照量の変動による出力変動を抑制することができるとともに、日照のない時間帯であっても蓄電池5001に蓄電された電力を電気機器類2011または商用電力系統へ供給することができる。また、蓄電池5001は、パワーコンディショナ2003に内蔵されてもよい。

[0059] <動作>

本発明の太陽光発電システム2000は、たとえば以下のように動作する。光電変換モジュールアレイ2001は、太陽光を電気に変換して直流電力

を発電し、直流電力を接続箱 2002 へ供給する。

[0060] 接続箱 2002 は光電変換モジュールアレイ 2001 が発電した直流電力を受け、直流電力をパワーコンディショナ 2003 へ供給する。

[0061] パワーコンディショナ 2003 は接続箱 2002 から受けた直流電力を交流電力に変換して分電盤 2004 へ供給する。なお、接続箱 2002 から受けた直流電力の一部を交流電力に変換せずに、直流電力のまま分電盤 2004 へ供給してもよい。また、蓄電池 5001 を備える場合は、パワーコンディショナ 2003 は接続箱 2002 から受けた電力の一部または全部を蓄電池 5001 に供給して蓄電してもよいし、また、蓄電池 5001 から電力の供給を受けることもできる。

[0062] 分電盤 2004 はパワーコンディショナ 2003 から受けた電力および電力メータ 2005 を介して受けた商用電力の少なくともいずれかを電気機器類 2011 へ供給する。また分電盤 2004 はパワーコンディショナ 2003 から受けた交流電力が電気機器類 2011 の消費電力よりも多いとき、パワーコンディショナ 2003 から受けた交流電力を電気機器類 2011 へ供給する。そして余った交流電力を電力メータ 2005 を介して商用電力系統へ供給する。

[0063] また分電盤 2004 はパワーコンディショナ 2003 から受けた交流電力が電気機器類 2011 の消費電力よりも少ないとき、商用電力系統から受けた交流電力およびパワーコンディショナ 2003 から受けた交流電力を電気機器類 2011 へ供給する。

[0064] 電力メータ 2005 は、商用電力系統から分電盤 2004 へ向かう方向の電力を計測するとともに、分電盤 2004 から商用電力系統へ向かう方向の電力を計測する。

[0065] <光電変換モジュールアレイ>

光電変換モジュールアレイ 2001 について説明する。図 15 に、図 14 に示す光電変換モジュールアレイ 2001 の構成の一例の概略を示す。図 15 を参照して、光電変換モジュールアレイ 2001 は、複数の光電変換モジ

ジュール１０００と出力端子２０１３，２０１４とを含む。

[0066] 複数の光電変換モジュール１０００はアレイ状に配列され直列に接続されている。図１５には光電変換モジュール１０００を直列に接続する配列を示しているが、配列および接続方式はこれに限定されず、並列に接続して配列してもよいし、直列と並列とを組み合わせた配列としてもよい。なお光電変換モジュールアレイ２００１に含まれる光電変換モジュール１０００の数は２以上の任意の整数とすることができる。

[0067] 出力端子２０１３は、直列に接続された複数の光電変換モジュール１０００の一方端に位置する光電変換モジュール１０００に接続される。

[0068] 出力端子２０１４は、直列に接続された複数の光電変換モジュール１０００の他方端に位置する光電変換モジュール１０００に接続される。

[0069] なお以上の説明はあくまでも一例であり、本発明の太陽光発電システムは、少なくとも１つの本発明の光電変換素子を備える限り、上記の説明に限定されず如何なる構成もとれるものとする。

[0070] <大規模太陽光発電システム>

大規模太陽光発電システムは、上述した太陽光発電システムよりも大規模な太陽光発電システムである。後述する本発明の大規模太陽光発電システムも、本発明の光電変換素子を備えるものである。

[0071] 図１６に、本発明の大規模太陽光発電システムの構成の一例の概略を示す。図１６を参照して、本発明の大規模太陽光発電システム４０００は、複数のサブシステム４００１と、複数のパワーコンディショナ４００３と、変圧器４００４とを備える。太陽光発電システム４０００は、図１４に示す本発明の太陽光発電システム２０００よりも大規模な太陽光発電システムである。本発明の光電変換素子は高い変換効率を有するため、これを備える本発明の太陽光発電システムも高い変換効率を有することができる。

[0072] 複数のパワーコンディショナ４００３は、それぞれサブシステム４００１に接続される。太陽光発電システム４０００において、パワーコンディショナ４００３およびそれに接続されるサブシステム４００１の数は２以上の任

意の整数とすることができる。

[0073] 変圧器4004は、複数のパワーコンディショナ4003および商用電力系統に接続される。

[0074] 複数のサブシステム4001の各々は、複数のモジュールシステム3000から構成される。サブシステム4001内のモジュールシステム3000の数は2以上の任意の整数とすることができる。

[0075] 複数のモジュールシステム3000の各々は、複数の光電変換モジュールアレイ2001と、複数の接続箱3002と、集電箱3004とを含む。モジュールシステム3000内の接続箱3002およびそれに接続される光電変換モジュールアレイ2001の数は2以上の任意の整数とすることができる。

[0076] 集電箱3004は複数の接続箱3002に接続される。またパワーコンディショナ4003はサブシステム4001内の複数の集電箱3004に接続される。

[0077] <動作>

太陽光発電システム4000は以下のように動作する。モジュールシステム3000の複数の光電変換モジュールアレイ2001は、太陽光を電気に変換して直流電力を発電し、直流電力を接続箱3002を介して集電箱3004へ供給する。サブシステム4001内の複数の集電箱3004は、直流電力をパワーコンディショナ4003へ供給する。さらに複数のパワーコンディショナ4003は、直流電力を交流電力に変換して、交流電力を変圧器4004へ供給する。

[0078] 変圧器4004は複数のパワーコンディショナ4003から受けた交流電力の電圧レベルを変換して商用電力系統へ供給する。

[0079] <変形例>

また、図18に示すように、本発明の大規模太陽光発電システム4000においては、パワーコンディショナ4003には蓄電池5001が接続されてもよい。この場合、日照量の変動による出力変動を抑制することができる。

とともに、日照のない時間帯であっても蓄電池5001に蓄電された電力を商用電力系統へ供給することができる。蓄電池5001は、パワーコンディショナ4003に内蔵されてもよい。

[0080] なお太陽光発電システム4000は本発明の光電変換素子を備えるものであればよく、太陽光発電システム4000に含まれる全ての光電変換素子が本発明の光電変換素子でなくても構わない。たとえば、あるサブシステム4001に含まれる光電変換素子の全てが本発明の光電変換素子であり、別のサブシステム4001に含まれる光電変換素子の一部若しくは全部が、本発明の光電変換素子でない場合もあり得るものとする。蓄電池5001はパワーコンディショナ4003に内蔵されてもよい。

[0081] 以下、本発明のコアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子のより具体的な一例について実施例の欄で説明するが、本発明は、実施例の構成に限定されないことは言うまでもない。

実施例

[0082] <半導体コアの作製>

まず、図6の模式的側面図に示すように、アルゴン雰囲気中で、フラスコ26に、0.5mmol（ミリモル）のCuCl、0.47mmolのGaCl₃、1mmolのS、0.03molのビス（2，4－ペンタンジオナト）すず（IV）ジクロリド、および濃度70%のオレイルアミン15mlを入れて、半導体コア作製の溶液20を作製した。

[0083] 次に、フラスコ26をマントルヒーター24に設置し、冷却器21を介してシュレンクライン（図示せず）に接続した。このとき、フラスコ26中には、大気が入らないようにした。

[0084] 次に、シュレンクラインに接続された真空ポンプと窒素ガス供給管とを用いて、フラスコ26の真空引きと窒素雰囲気への置換とを交互に3回繰り返した。

[0085] 次に、マグネチックスターラー23にて溶液20を攪拌しながら、温度計22を見ながら、溶液20の温度が130℃となるまでマントルヒーター2

4を用いて昇温し、その状態で、1時間保持した。

[0086] 次に、マントルヒーター24を用いて、溶液20の温度を2.5℃/分程度の昇温速度でゆっくりと265℃まで昇温し、その状態で、1.5時間保持した。これにより、溶液20中で半導体コア1が成長した。その後、フラスコ26をウォーターバス（図示せず）に浸漬して、急冷した。

[0087] 次に、フラスコ26に、オレイルアミン1ml、トルエンおよびエタノールをこの順に加え、遠心分離し、上澄み液を捨てることにより、精製を行なった。この精製を3回繰り返した。これにより、CuGaS₂の式で表わされる半導体と当該半導体のバンドギャップに中間バンドを形成する不純物であるSnとからなるCuGaS₂:Snの式で表わされる半導体コアが沈殿物として得られた。このようにして得られた半導体コアの平均粒径を透過型電子顕微鏡を用いて算出したところ、11nmであることが確認された。

[0088] <第1半導体シェルの作製>

まず、アルゴン雰囲気中で、0.5mmolのCuCl、0.5mmolのGaCl₃および1mmolのSを、濃度70%のオレイルアミン15ml中に溶解させることによって、第1半導体シェル作製用の溶液を作製した。

[0089] 次に、上記のようにして沈殿物として得られた半導体コアにオレイルアミンを加えることによって、オレイルアミン中に半導体コアを分散させた分散液Aを作製し、分散液Aをシリンジに移した。

[0090] 次に、分散液Aをフラスコに入れて、当該フラスコをマントルヒーターに設置し、シュレンクラインに接続した。次に、シュレンクラインに接続された真空ポンプと窒素ガス供給管とを用いて、フラスコの真空引きと窒素雰囲気への置換とを交互に3回繰り返した。

[0091] 次に、上記のようにして作製した第1半導体シェル作製用の溶液を、マントルヒーターによって265℃に加熱された分散液Aが入ったフラスコ内に滴下し、その後、フラスコ内の溶液の温度を室温（25℃）に戻した。

[0092] 次に、フラスコに、オレイルアミン1ml、トルエンおよびエタノールをこの順に加えて、遠心分離し、上澄み液を捨てることにより、精製を行なっ

た。この精製を3回繰り返した。これにより、 $\text{CuGaS}_2:\text{Sn}$ の式で表わされる半導体コアの表面に CuGaS_2 の式で表わされる第1半導体シェルが形成された構造の粒子($\text{CuGaS}_2:\text{Sn}/\text{CuGaS}_2$)が沈殿物として得られた。このようにして得られた第1半導体シェルの厚さを透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、8 nmであることが確認された。

[0093] なお、(i) GaCl_3 の少なくとも一部の InCl_3 等への置換、(ii) Sの少なくとも一部のSeへの置換、ならびに(iii) 上記の(i)および(ii)の双方のいずれか1つを行なうことによって、第1半導体シェルのバンドギャップを半導体コアのバンドギャップよりも狭くすることができる。すなわち、 CuGaS_2 のGaの一部がInに置換した場合には、第1半導体シェルの伝導帯の下端を半導体コアの中間バンド側にシフトさせることができ、 CuGaS_2 のSの一部がSeに置換した場合には、第1半導体シェルの価電子帯の上端を半導体コアの中間バンド側にシフトさせることができる。これにより、励起光の照射により半導体コアで発生したキャリアが第1半導体シェルに流出させることができるとともに、第1半導体シェルから半導体コアに逆流しにくくなるため、第1半導体シェルにおいてより多くの光を発光させることができる。

[0094] <第2半導体シェルの作製>

0.1 mol/lのステアリン酸亜鉛と、硫黄とを、オレイルアミンとオクタデセンとが4:1の体積比で混合された混合溶液に溶解することによって、第2半導体シェル作製用の溶液を作製した。

[0095] 次に、上記のようにして沈殿物として得られた $\text{CuGaS}_2:\text{Sn}$ の式で表わされる半導体コアの表面に CuGaS_2 の式で表わされる第1半導体シェルが形成された構造の粒子にオレイルアミンを加えることによって、オレイルアミン中に当該粒子を分散させた分散液Bを作製した。

[0096] 次に、分散液Bをフラスコに入れて、当該フラスコをマントルヒーターに設置し、マントルヒーターによって分散液Bを80℃に加熱して第2半導体シェル作製用の溶液をフラスコ内に滴下した。

[0097] 次に、マントルヒーターによってフラスコ内の溶液の温度を 210°C に加熱して、30分間保持し、その後、フラスコ内の溶液の温度を室温 (25°C) に戻した。

[0098] 次に、フラスコに、オレイルアミン 1 ml 、トルエンおよびエタノールをこの順に加えて、遠心分離し、上澄み液を捨てることにより、精製を行なった。この精製を3回繰り返した。これにより、 $\text{CuGaS}_2:\text{Sn}$ の式で表わされる半導体コアの表面に CuGaS_2 の式で表わされる第1半導体シェルが形成され、当該の第1半導体シェルの表面に ZnS の式で表わされる第2半導体シェルが形成された構造の実施例のコアシェル粒子 ($\text{CuGaS}_2:\text{Sn}/\text{CuGaS}_2/\text{ZnS}$) が沈殿物として得られた。このようにして得られた実施例のコアシェル粒子の第2半導体シェルの厚さを透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、 8 nm であることが確認された。

[0099] <実施例1の太陽電池セルの作製>

図7(a)～図7(c)に、実施例1の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図を示す。まず、図7(a)に示すように、光電変換層31の受光面側に設けられた第1キャリア収集電極33と、第1キャリア収集電極33上に設けられた受光面側電極35と、光電変換層31の裏面側に設けられた第2キャリア収集電極32と、第2キャリア収集電極32上に設けられた裏面側電極34とを備えたサンプルを用意した。図7(a)に示す状態の構造を有するサンプルをサンプルAとする。

[0100] ここで、光電変換層31の材質は、実施例のコアシェル粒子の第1半導体シェルのバンドギャップが光電変換層31のバンドギャップ以上の広さとなるように、 n 型多結晶シリコン基板の受光面側に p 型ドーパントを拡散して p 層を形成した構造のものが選定された。したがって、第1キャリアは正孔であり、第2キャリアは電子である。

[0101] 次に、上記のようにして作製した実施例のコアシェル粒子をトルエン中に分散させることによって分散液Cを作製し、光電変換層31の裏面側に分散液Cを塗布して乾燥させることによって、図7(b)に示すように、光電変

換層 31 の裏面側にアップコンバージョン層 10 を形成した。図 7 (b) に示す状態の構造を有するサンプルをサンプル B とする。

[0102] 次に、図 7 (c) に示すように、アップコンバージョン層 10 の裏面側に Ag 膜からなる反射金属膜 36 を形成することによって、実施例 1 の太陽電池セルを作製した。図 7 (c) に示す状態の構造を有するサンプルをサンプル C とする。

[0103] このように作製された実施例 1 の太陽電池セルにおいては、アップコンバージョン層 10 を透過する光、およびアップコンバージョン層 10 が反射金属膜 36 方向に放出した光を光電変換層 31 側に反射することができるため、光電変換効率を向上することができる。また、反射金属膜 36 は、裏面側電極 34 と導通していることから、寄生抵抗が小さくなり、実施例 1 の太陽電池セルの光電変換効率のさらなる向上を期待することができる。なお、反射金属膜 36 の材質としては、Ag 膜の代わりに Al 膜を用いてもよく、反射金属膜 36 の形成方法としては、スクリーン印刷法による金属ペーストの印刷後の焼成、または蒸着法などを用いることができる。

[0104] 上記のサンプル A～C の内部量子効率および短絡電流密度を算出し、これらの値の比較を行なった。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 における内部量子効率および短絡電流密度は、サンプル A の内部量子効率および短絡電流密度をそれぞれ 1 としたときの相対値で表わされている。

[0105] また、サンプル A～C の光電変換層 31 のバンドギャップエネルギーを 1.1 eV とし、実施例のコアシェル粒子の半導体コアのバンドギャップを 1.2 eV (実施例のコアシェル粒子の半導体コアを構成する半導体の価電子帯と不純物により形成された中間バンドとの間のバンドギャップエネルギー差、および実施例のコアシェル粒子の半導体コアを構成する半導体の伝導帯と不純物により形成された中間バンドとの間のバンドギャップエネルギー差をそれぞれ 0.6 eV) として、サンプル A～C の内部量子効率および短絡電流密度を算出した。

[0106]

[表1]

	サンプルA	サンプルB	サンプルC
内部量子効率	1	1.11	1.22
短絡電流密度	1	1.11	1.22

表1に示すように、実施例のコアシェル粒子を含むアップコンバージョン層10を形成することによって、内部量子効率および短絡電流密度がともに向上することが確認された。また、アップコンバージョン層10とともに反射金属膜36を形成することによって、内部量子効率および短絡電流密度がさらに向上することが確認された。

[0107] <実施例2の太陽電池セルの作製>

図8(a)～図8(c)に、実施例2の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図を示す。まず、図8(a)に示すように、プラズマCVD法により、n型シリコン基板41の受光面側の表面に厚さ3nm～10nmのノンドーピング型水素化アモルファスシリコン薄膜45および厚さ3nm～10nmのn型水素化アモルファスシリコン薄膜46をこの順序で積層するとともに、n型シリコン基板41の裏面側の表面に厚さ3nm～10nmのノンドーピング型水素化アモルファスシリコン薄膜42および厚さ3nm～10nmのp型水素化アモルファスシリコン薄膜43をこの順序で積層した。その後、スパッタリング法により、p型水素化アモルファスシリコン薄膜43およびp型水素化アモルファスシリコン薄膜46のそれぞれの表面に厚さ70～100nmのITO (Indium Tin Oxide) からなる透明導電膜44, 47を形成した。その後、透明導電膜44, 47上にスクリーン印刷法により銀ペーストを印刷して乾燥させた後に焼成することによって、透明導電膜44上に裏面側電極34を形成するとともに、透明導電膜47上に受光面側電極35を形成した。

[0108] 次に、図8(b)に示すように、透明導電膜44の表面上に分散液Cを塗布して乾燥させることによってアップコンバージョン層10を形成した。

[0109] 次に、図8（c）に示すように、アップコンバージョン層10上にAg膜からなる反射金属膜36を形成することによって、実施例2の太陽電池セルを作製した。このようにして作製された実施例2の太陽電池セルにおいても、アップコンバージョン層10を透過する光、およびアップコンバージョン層10が反射金属膜36方向に放出した光を光電変換層31側に反射することができるため、光電変換効率を向上することができる。

[0110] ＜実施例3の太陽電池セルの作製＞

図9（a）～図9（c）に、実施例3の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図を示す。まず、図9（a）に示すように、n型シリコン基板41の受光面および裏面に、それぞれ、p型不純物を拡散したp型不純物拡散層52およびn型不純物を拡散したn型不純物拡散層51を形成した。そして、p型不純物拡散層52およびn型不純物拡散層51に、それぞれ、受光面側電極35および裏面側電極34を形成した。

[0111] 次に、図9（b）に示すように、n型シリコン基板41の裏面側に分散液Cを塗布して乾燥させることによってアップコンバージョン層10を形成した。

[0112] 次に、図9（c）に示すように、アップコンバージョン層10上にAg膜からなる反射金属膜36を形成することによって、実施例3の太陽電池セルを作製した。このようにして作製された実施例3の太陽電池セルにおいても、アップコンバージョン層10を透過する光、およびアップコンバージョン層10が反射金属膜36方向に放出した光を光電変換層である、n型不純物拡散層51およびp型不純物拡散層52が形成されたn型シリコン基板41側に反射することができるため、光電変換効率を向上することができる。

[0113] ＜実施例4の太陽電池セルの作製＞

図10（a）～図10（c）に、実施例4の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図を示す。まず、図10（a）に示すように、n型シリコン基板41の受光面の一部および裏面の一部に、それぞれ、p型不純物を拡散したp型不純物拡散層52およびn型不純物を拡散したn型不純物拡散

層 5 1 を形成した。そして、p 型不純物拡散層 5 2 の一部および n 型不純物拡散層 5 1 の一部が露出するように n 型シリコン基板 4 1 の受光面および裏面にそれぞれパッシベーション膜 6 2, 6 1 を形成し、その後、n 型不純物拡散層 5 1 および p 型不純物拡散層 5 2 に接するように、裏面側電極 3 4 および受光面側電極 3 5 を形成した。

[0114] 次に、図 1 0 (b) に示すように、n 型シリコン基板 4 1 の裏面側に分散液 C を塗布して乾燥させることによってアップコンバージョン層 1 0 を形成した。

[0115] 次に、図 1 0 (c) に示すように、アップコンバージョン層 1 0 上に Ag 膜からなる反射金属膜 3 6 を形成することによって、実施例 4 の太陽電池セルを作製した。このようにして作製された実施例 4 の太陽電池セルにおいても、アップコンバージョン層 1 0 を透過する光、およびアップコンバージョン層 1 0 が反射金属膜 3 6 方向に放出した光を光電変換層である、n 型不純物拡散層 5 1 および p 型不純物拡散層 5 2 が形成された n 型シリコン基板 4 1 側に反射することができるため、光電変換効率を向上することができる。

[0116] <実施例 5 の太陽電池セルの作製>

図 1 1 (a) ~ 図 1 1 (c) に、実施例 5 の太陽電池セルの製造方法を図解する模式的な断面図を示す。まず、図 1 1 (a) に示すように、n 型シリコン基板 4 1 の裏面に、p 型不純物を拡散した p 型不純物拡散層 5 2 と、n 型不純物を拡散した n 型不純物拡散層 5 1 とを交互に形成した。そして、p 型不純物拡散層 5 2 の一部および n 型不純物拡散層 5 1 の一部が露出するように n 型シリコン基板 4 1 の裏面にパッシベーション膜 6 1 を形成するとともに、n 型シリコン基板 4 1 の受光面にパッシベーション膜 6 2 を形成した。その後、n 型不純物拡散層 5 1 および p 型不純物拡散層 5 2 に接するように、n 電極 7 1 および p 電極 7 2 を形成した。

[0117] 次に、図 1 1 (b) に示すように、n 型シリコン基板 4 1 の裏面側に分散液 C を塗布して乾燥させることによってアップコンバージョン層 1 0 を形成した。

[0118] 次に、図 1 1 (c) に示すように、アップコンバージョン層 1 0 上に Ag 膜からなる反射金属膜 3 6 を形成することによって、実施例 5 の太陽電池セルを作製した。このようにして作製された実施例 5 の太陽電池セルにおいても、アップコンバージョン層 1 0 を透過する光、およびアップコンバージョン層 1 0 が反射金属膜 3 6 方向に放出した光を光電変換層である n 型不純物拡散層 5 1 および p 型不純物拡散層 5 2 が形成された n 型シリコン基板 4 1 側に反射することができるため、光電変換効率を向上することができる。

[0119] <実施例 6～9 の太陽電池セルの作製>

図 7 (c) に示す構造の太陽電池セルの光電変換層 3 1 のバンドギャップエネルギーのみを変えて、実施例 6～9 の太陽電池セルを作製した。実施例 6～9 の太陽電池セルは、光電変換層 3 1 のバンドギャップエネルギーを、それぞれ、1. 1 eV (実施例 6)、1. 4 eV (実施例 7)、1. 7 eV (実施例 8) および 1. 9 eV (実施例 9) にして作製したものである。

[0120] そして、上記のようにして作製した実施例 6～9 の太陽電池セルについて、アップコンバージョン層 1 0 に用いられたコアシェル粒子の半導体コアのバンドギャップエネルギーを変化させたときの内部量子効率の変化について計算した。その結果を図 1 2 に示す。

[0121] なお、実施例 6～9 の太陽電池セルの内部量子効率については、基準太陽光として AM (エアマス) 1. 5 の太陽光を照射したと仮定して算出した。また、半導体コアの中間バンドは、半導体コアを構成する半導体のバンドギャップの中央に位置すると仮定した。また、半導体コアを構成する半導体のバンドギャップの価電子帯上端と中間バンドとの間、および中間バンドと半導体コアを構成する半導体のバンドギャップの伝導帯下端との間の上記の基準太陽光に対する吸収係数は同一であると仮定した。また、図 1 2 に示される内部量子効率は、実施例 6～9 の太陽電池セルについて、アップコンバージョン層 1 0 を形成しなかった場合を 1 としたときの相対値で表わされている。

[0122] 図 1 2 に示すように、実施例 6～9 のいずれの太陽電池セルにおいても、

アップコンバージョン層 10 の形成によって、内部量子効率が向上することが確認された。内部量子効率が增加すると、同じ割合で、短絡電流密度も増加するため、光電変換効率も向上する。

[0123] <まとめ>

本発明は、半導体コアと、半導体コアの表面上に設けられた第 1 半導体シェルと、を備え、半導体コアは、半導体と、半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物とを含むコアシェル粒子である。このような構成とすることにより、半導体コアを構成する半導体に励起光が入射することによって、半導体コアにおいて、中間バンドと価電子帯とのエネルギー差に相当する波長の光、および、伝導帯と中間バンドとのエネルギー差に相当する波長の光を吸収して、価電子帯の電子が中間バンドを介して伝導帯に励起され、これによって生成された電子正孔対が第 1 半導体シェルに流出して再結合して第 1 半導体シェルのバンドギャップに相当する波長の光を発光することにより、アップコンバージョンさせることができる。

[0124] ここで、本発明のコアシェル粒子において、第 1 半導体シェルは、直接遷移型半導体であることが好ましい。このような構成とすることにより、励起光の入射により半導体コアでアップコンバージョンさせた電子を第 1 半導体シェルで正孔と再結合させたときに励起光よりも短い波長の光を発光させることができる。

[0125] また、本発明のコアシェル粒子において、第 1 半導体シェルのバンドギャップは、半導体コアのバンドギャップよりも狭いことが好ましい。このような構成とすることにより、半導体コアにおいてアップコンバージョンにより発生したキャリアを第 1 半導体シェルに流出させやすくなるとともに、第 1 半導体シェルから半導体コアにキャリアが逆流するのを効果的に抑止することができる。そのため、第 1 半導体シェルにおいてより多くの光を発光させることができることから、本発明のコアシェル粒子を用いた光電変換素子の光電変換効率をより向上することが可能となる。

[0126] また、本発明のコアシェル粒子において、第 1 半導体シェルの伝導帯下端

および価電子帯上端が、それぞれ、半導体コアの伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側に位置することが好ましい。このような構成とすることにより、半導体コアにおいてアップコンバージョンにより発生したキャリアを第1半導体シェルに流出させやすくなるとともに、第1半導体シェルから半導体コアにキャリアが逆流するのを効果的に抑止することができる。そのため、第1半導体シェルにおいてより多くの光を発光させることができることから、本発明のコアシェル粒子を用いた光電変換素子の光電変換効率をより向上することが可能となる。

[0127] また、本発明のコアシェル粒子において、半導体コアの半導体は、銅と、ガリウムおよびインジウムの少なくとも一方と、硫黄およびセレンの少なくとも一方とを含み、半導体コアの不純物は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫、チタン、鉄およびクロムからなる群から選択された少なくとも1種を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、励起光の入射により半導体コアで効率的に電子を励起することができるため、アップコンバージョン効率をより向上させることができる。

[0128] また、本発明のコアシェル粒子において、第1半導体シェルは、銅と、ガリウムおよびインジウムの少なくとも一方と、硫黄およびセレンの少なくとも一方とを含むことが好ましい。このような構成とすることにより、半導体コアに励起光が入射して価電子帯から伝導帯に励起した電子を、第1半導体シェルで正孔と再結合させることによって、励起光よりも短波長の光に効率的に変換して、光電変換素子の光電変換層に入射させることができるため、光電変換素子の光電変換効率をより向上させることができる。

[0129] また、本発明のコアシェル粒子において、第1半導体シェルは、半導体コアよりもインジウムまたはセレンの含有比率が高いことが好ましい。このような構成とすることにより、第1半導体シェルのバンドギャップが半導体コアを構成する半導体のバンドギャップよりも狭くなり、かつ第1半導体シェルの伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ半導体コアを構成する半導体の伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側に位置するため、半導

体コアで発生したキャリアが第1半導体シェルに流出しやすくなるとともに、第1半導体シェルから半導体コアへのキャリアの逆流もより効果的に抑止することができる。

[0130] また、本発明のコアシェル粒子は、第1半導体シェルの表面上に設けられた第2半導体シェルをさらに備えていることが好ましい。このような構成とすることにより、第1半導体シェル外側（半導体コアと反対側）表面における表面準位の形成を抑制し、表面準位を介したキャリアの非発光再結合を抑制することができるため、第1半導体シェルでより多くの光を発光させることができる。

[0131] また、本発明のコアシェル粒子において、第2半導体シェルのバンドギャップは、第1半導体シェルのバンドギャップよりも広いことが好ましい。このような構成とすることにより、第1半導体シェルからのキャリアの流出を第2半導体シェルでより効果的に抑えることができる。

[0132] また、本発明のコアシェル粒子において、第2半導体シェルの伝導帯下端および価電子帯上端が、それぞれ、第1半導体シェルの伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置することが好ましい。このような構成とすることにより、第1半導体シェルからのキャリアの流出を第2半導体シェルでより効果的に抑えることができる。

[0133] また、本発明のコアシェル粒子において、第2半導体シェルは、亜鉛および硫黄を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、第2半導体シェルのバンドギャップが第1半導体シェルのバンドギャップよりも広くなり、第2半導体シェルの伝導帯下端および価電子帯上端がそれぞれ第1半導体シェルの伝導帯下端および価電子帯上端よりも中間バンド側とは反対側に位置するため、第1半導体シェルに流入したキャリアの第2半導体シェルからの流出をより効果的に抑えることができる。また、第1半導体シェルと第2半導体シェルとの界面における界面準位の形成を効果的に抑制することができるため、界面準位を介したキャリアの非発光再結合を抑制することができる。

[0134] また、本発明は、上記のいずれかのコアシェル粒子を含むアップコンバージョン層である。このような構成とすることにより、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換素子の光電変換効率を向上することが可能なアップコンバージョン層を提供することができる。

[0135] さらに、本発明は、光電変換層と、光電変換層の表面上に設けられた上記のアップコンバージョン層とを含む光電変換素子である。このような構成とすることにより、アップコンバージョン効率を向上させることができ、光電変換効率を向上することが可能な光電変換素子を提供することができる。

[0136] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の実施の形態および各実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0137] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明は、コアシェル粒子、アップコンバージョン層および光電変換素子に利用することができ、特に、太陽電池用のコアシェル粒子、太陽電池用のアップコンバージョン層、およびこれらを用いた太陽電池に好適に利用することができる。

符号の説明

[0139] 1 半導体コア、1 a 半導体コアを構成する半導体のバンドギャップ、
2 第1半導体シェル、2 a 第1半導体シェルのバンドギャップ、3 第2半導体シェル、3 a 第2半導体シェルのバンドギャップ、4 中間バンド、5 励起光、6 光、7 光電変換層、8 受光面側電極、10 アップコンバージョン層、11 裏面側電極、20 溶液、21 冷却器、22 温度計、23 マグネチックスターラー、24 マントルヒーター、26 フラスコ、31 光電変換層、32 第2キャリア収集電極、33 第1

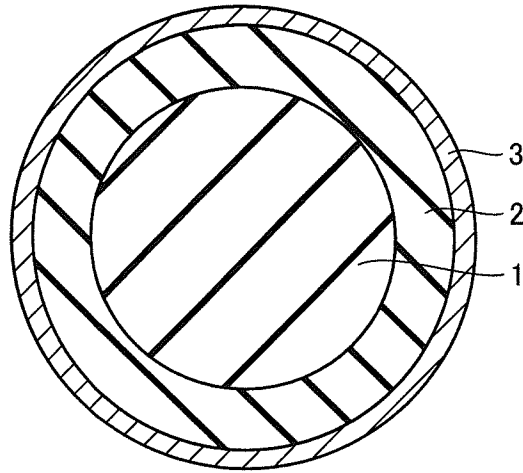
キャリア収集電極、34 裏面側電極、35 受光面側電極、36 反射金属膜、41 n型シリコン基板、42, 45 i型水素化アモルファスシリコン薄膜、43 p型水素化アモルファスシリコン薄膜、44, 47 透明導電膜、46 n型水素化アモルファスシリコン薄膜、51 n型不純物拡散層、52 p型不純物拡散層、61, 62 パッシベーション膜、71 n電極、72 p電極、1000 光電変換モジュール、1001 光電変換素子、1002 カバー、1013, 1014 出力端子、2000 太陽光発電システム、2001 光電変換モジュールアレイ、2002 接続箱、2003 パワーコンディショナ、2004 分電盤、2005 電力メータ、2011 電気機器類、2013, 2014 出力端子、3000 モジュールシステム、3002 接続箱、3004 集電箱、4000 太陽光発電システム、4001 サブシステム、4003 パワーコンディショナ、4004 変圧器、5001 蓄電池。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体コアと
- 前記半導体コアの表面上に設けられた第1半導体シェルと、を備え、
- 前記半導体コアは、半導体と、前記半導体のバンドギャップ中に中間バンドを形成する不純物とを含む、コアシェル粒子。
- [請求項2] 前記第1半導体シェルのバンドギャップは、前記半導体コアのバンドギャップよりも狭い、請求項1に記載のコアシェル粒子。
- [請求項3] 前記第1半導体シェルの表面上に設けられた第2半導体シェルをさらに備えた、請求項1または2に記載のコアシェル粒子。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか1項に記載のコアシェル粒子を含む、アップコンバージョン層。
- [請求項5] 光電変換層と、
- 前記光電変換層の表面上に設けられた請求項4に記載のアップコンバージョン層とを含む、光電変換素子。

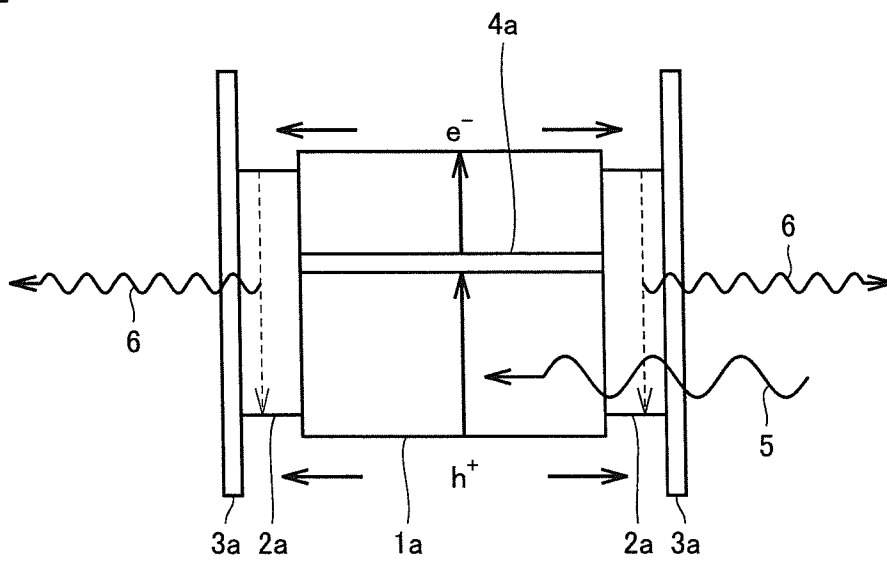
[図1]

図1



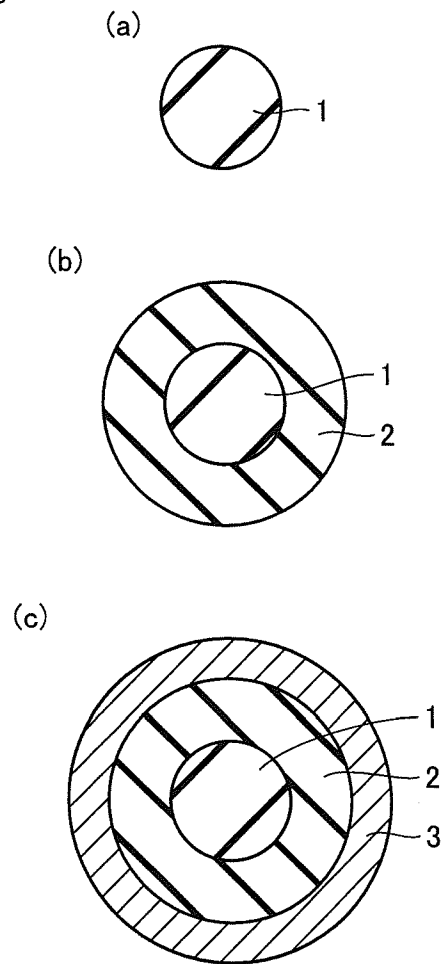
[図2]

図2



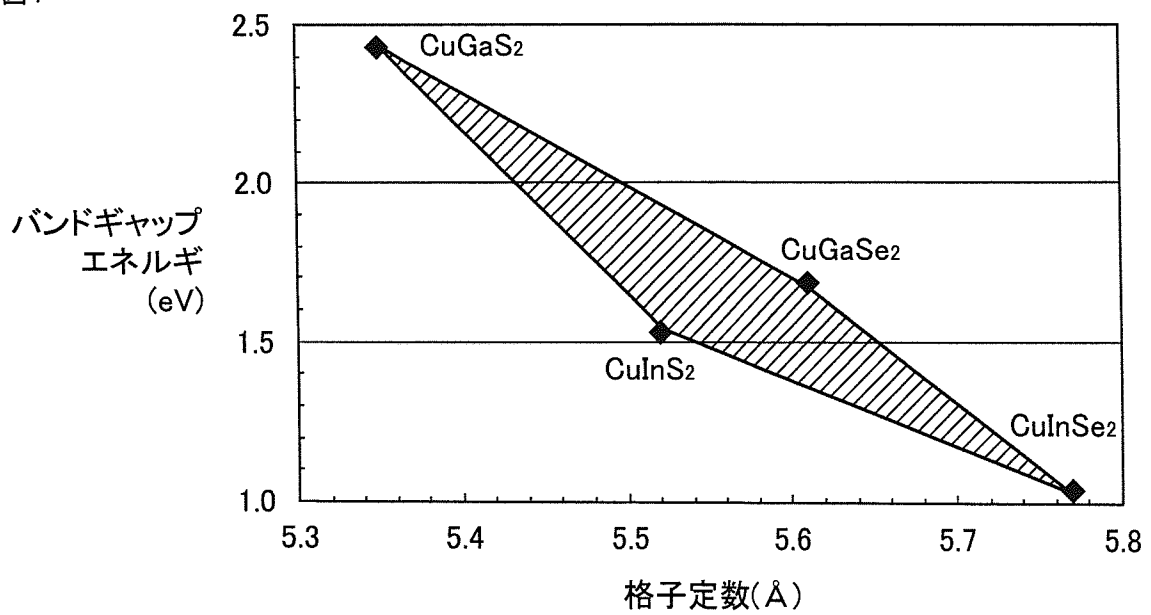
[図3]

図3



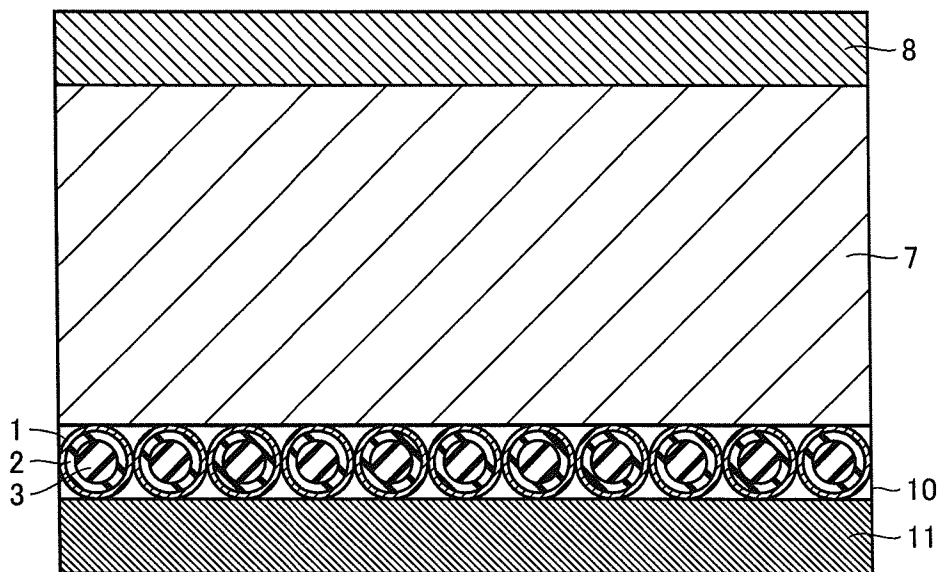
[図4]

図4



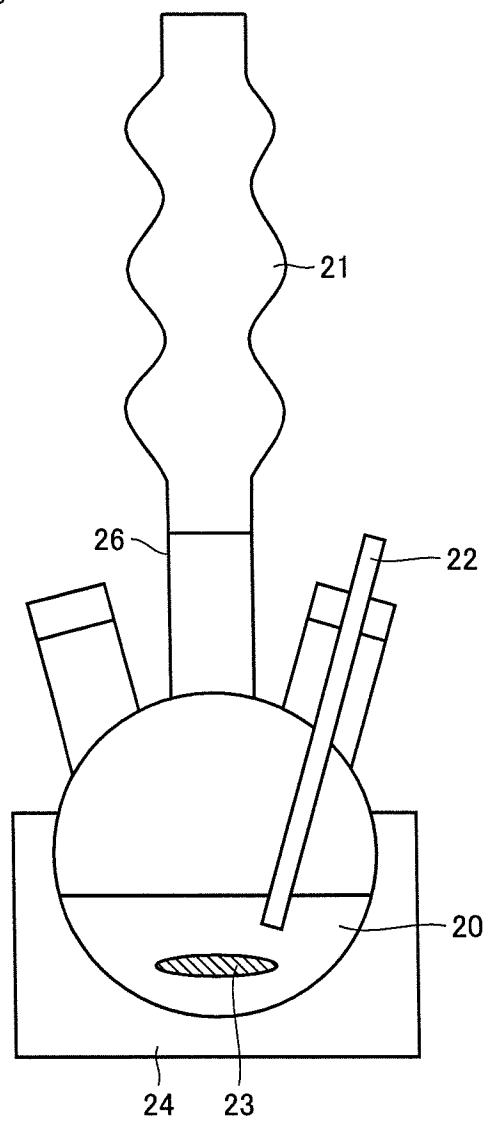
[図5]

図5



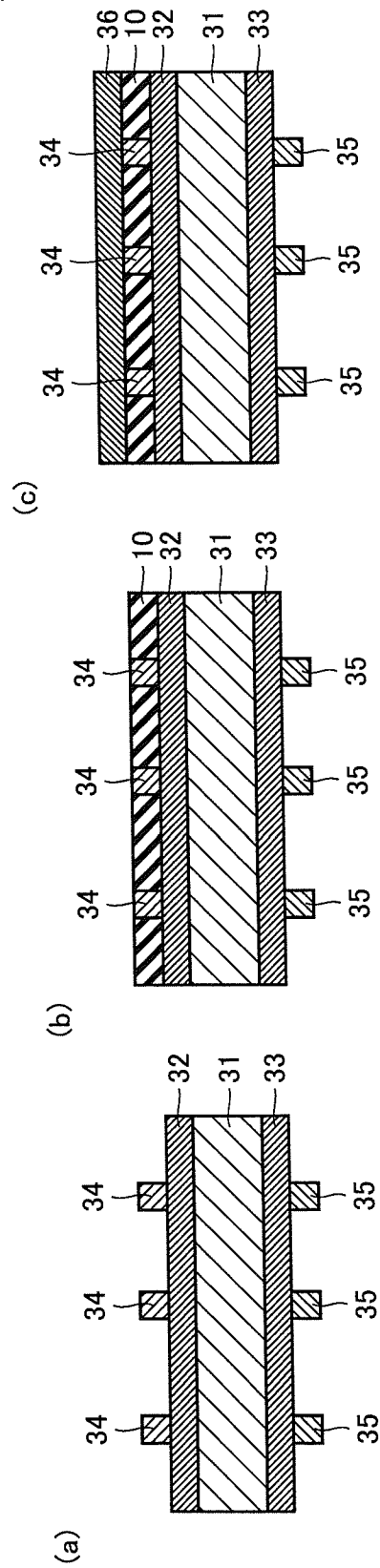
[図6]

図6



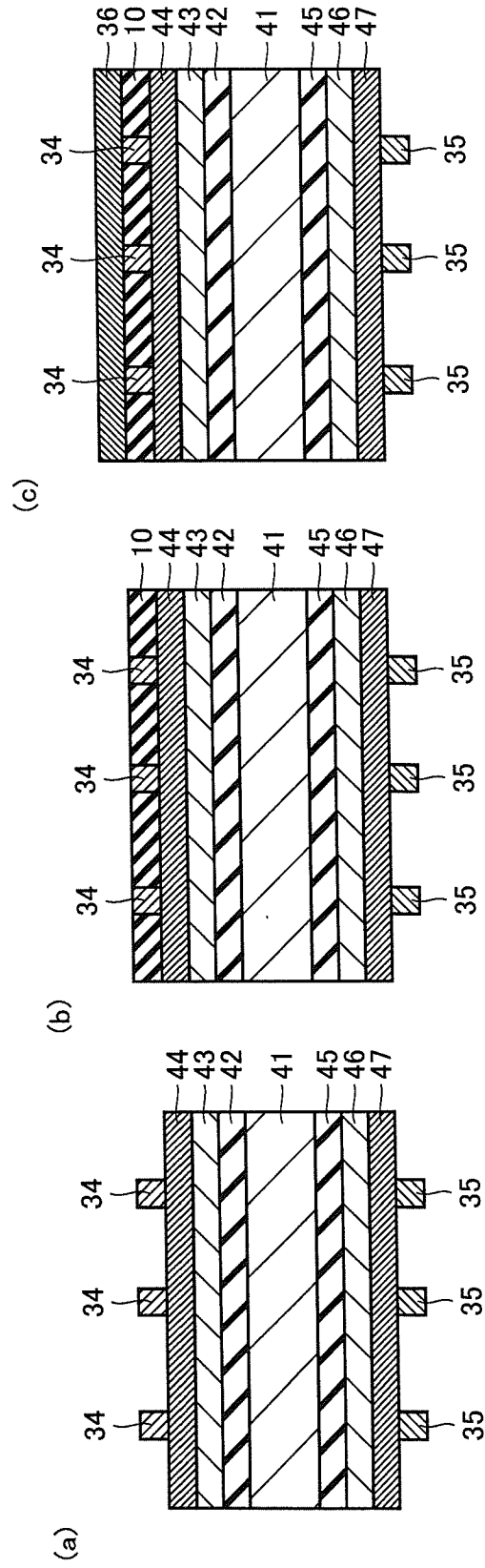
[図7]

図7



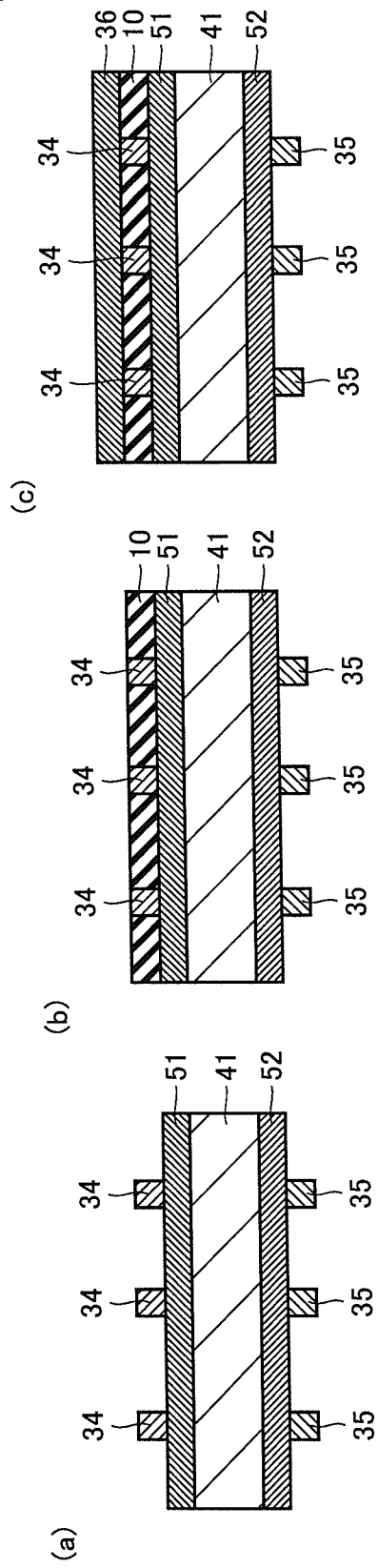
[図8]

図8



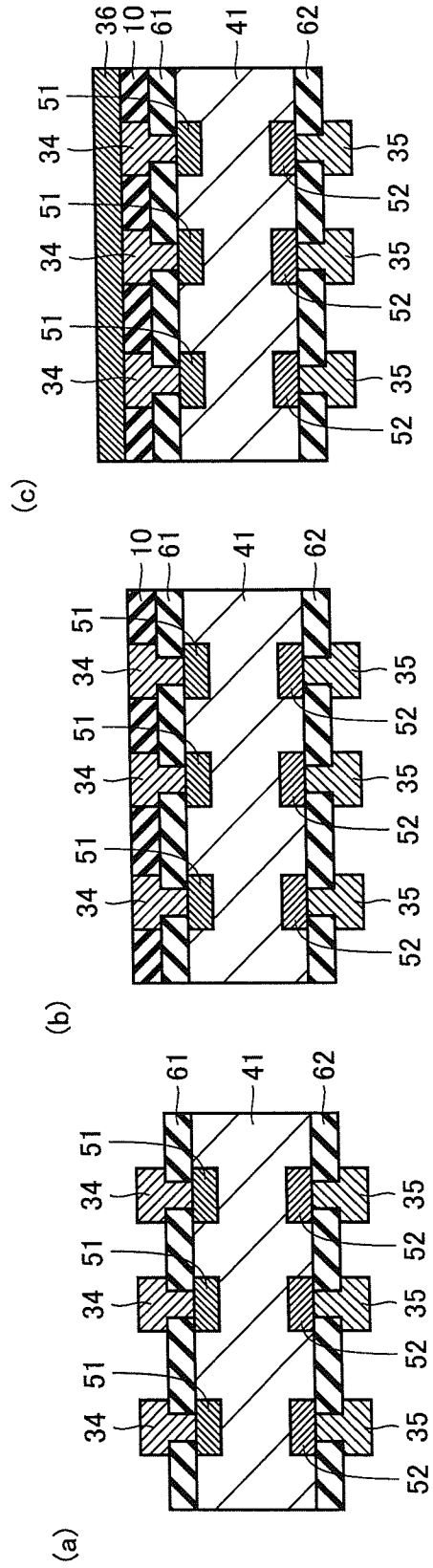
[図9]

図9



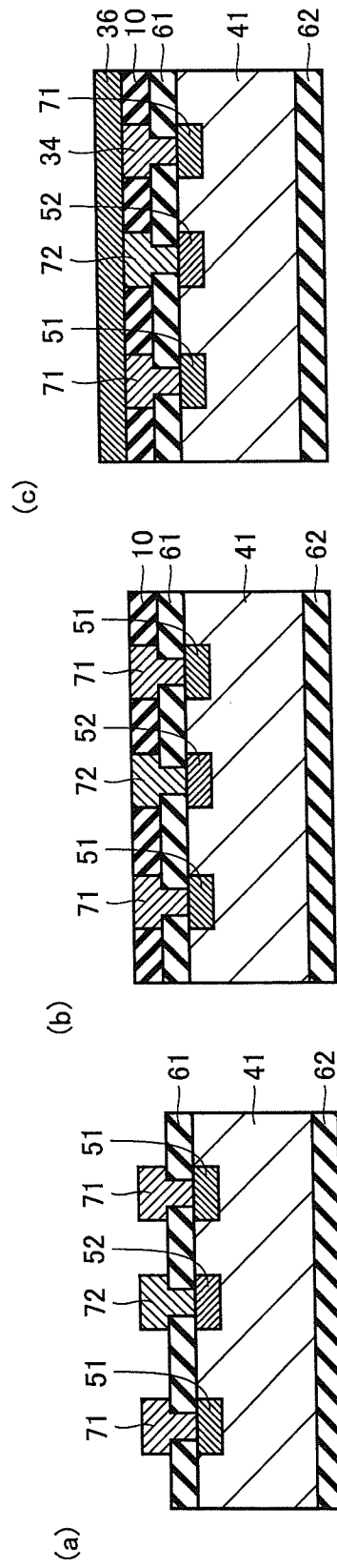
[図10]

図10



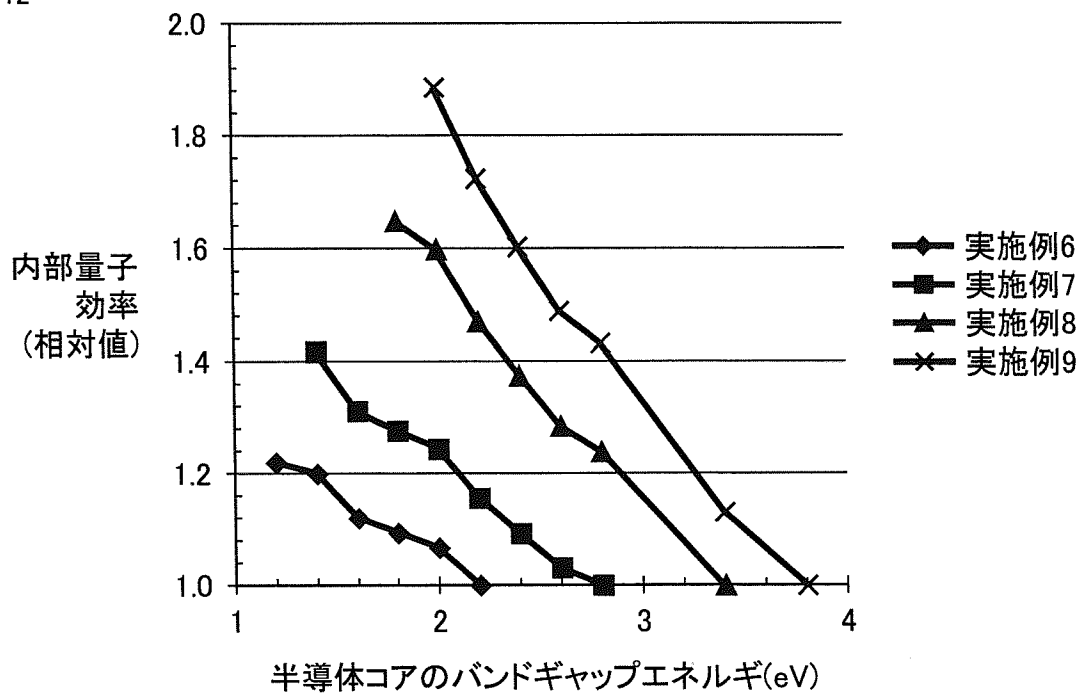
[図11]

図11



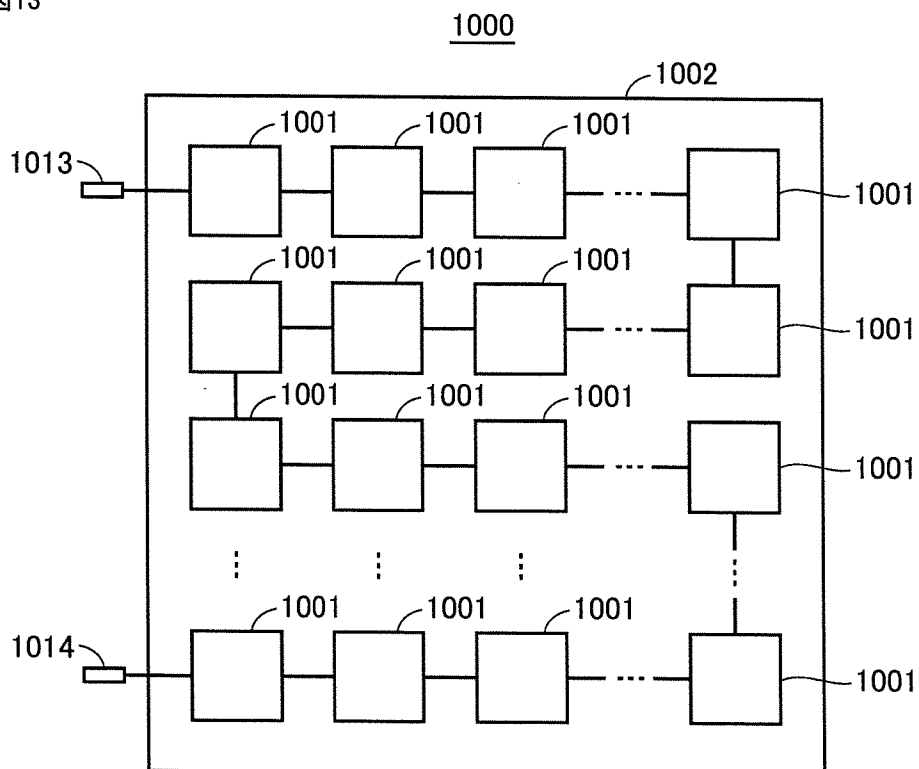
[図12]

図12



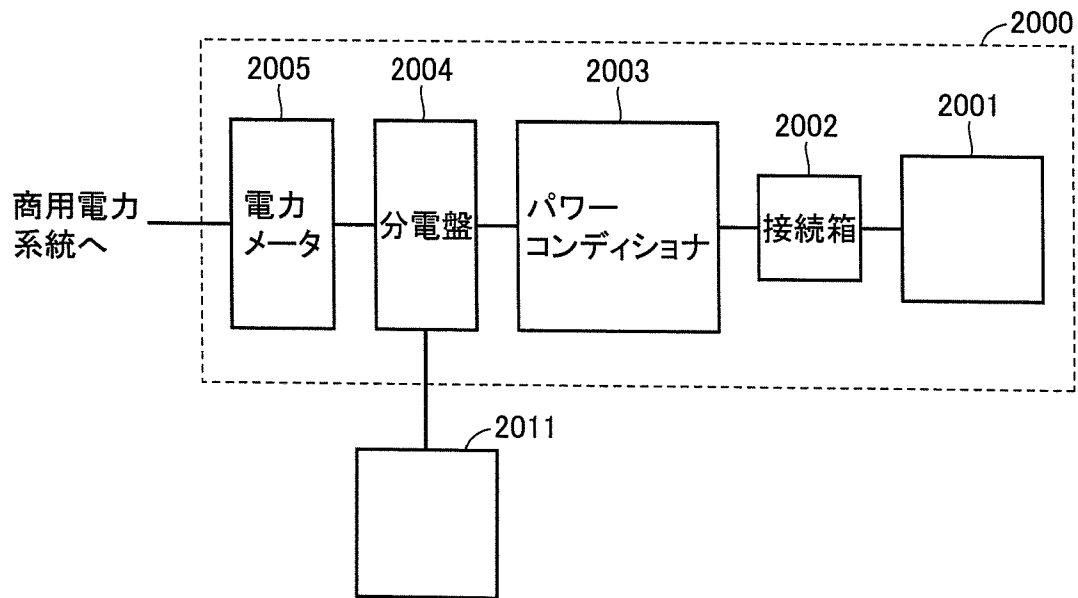
[図13]

図13



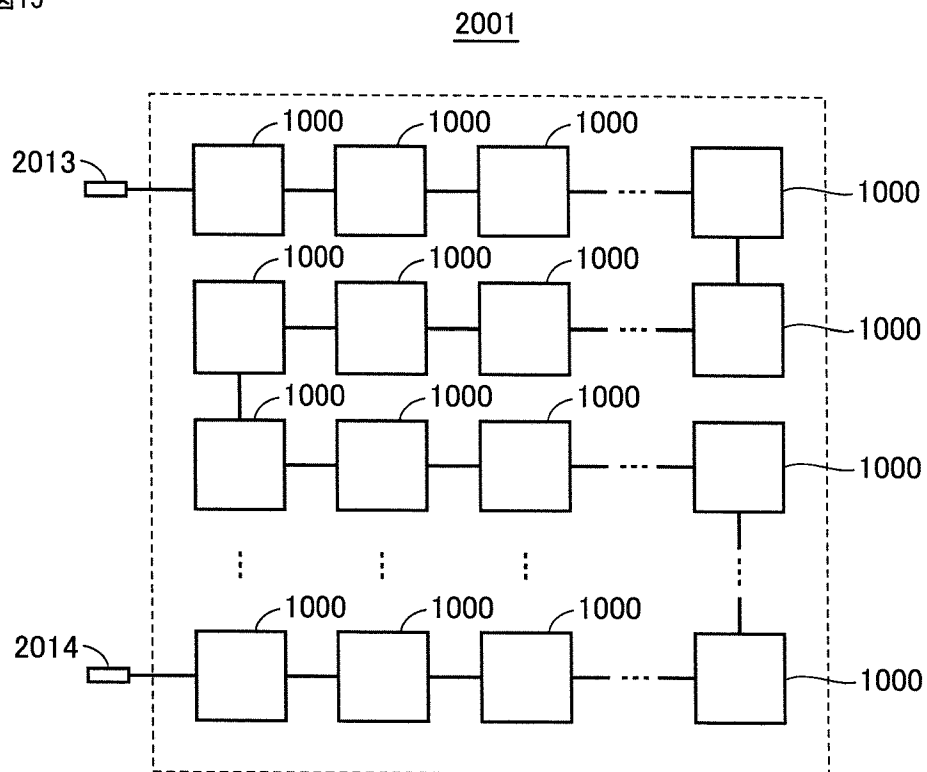
[図14]

図14



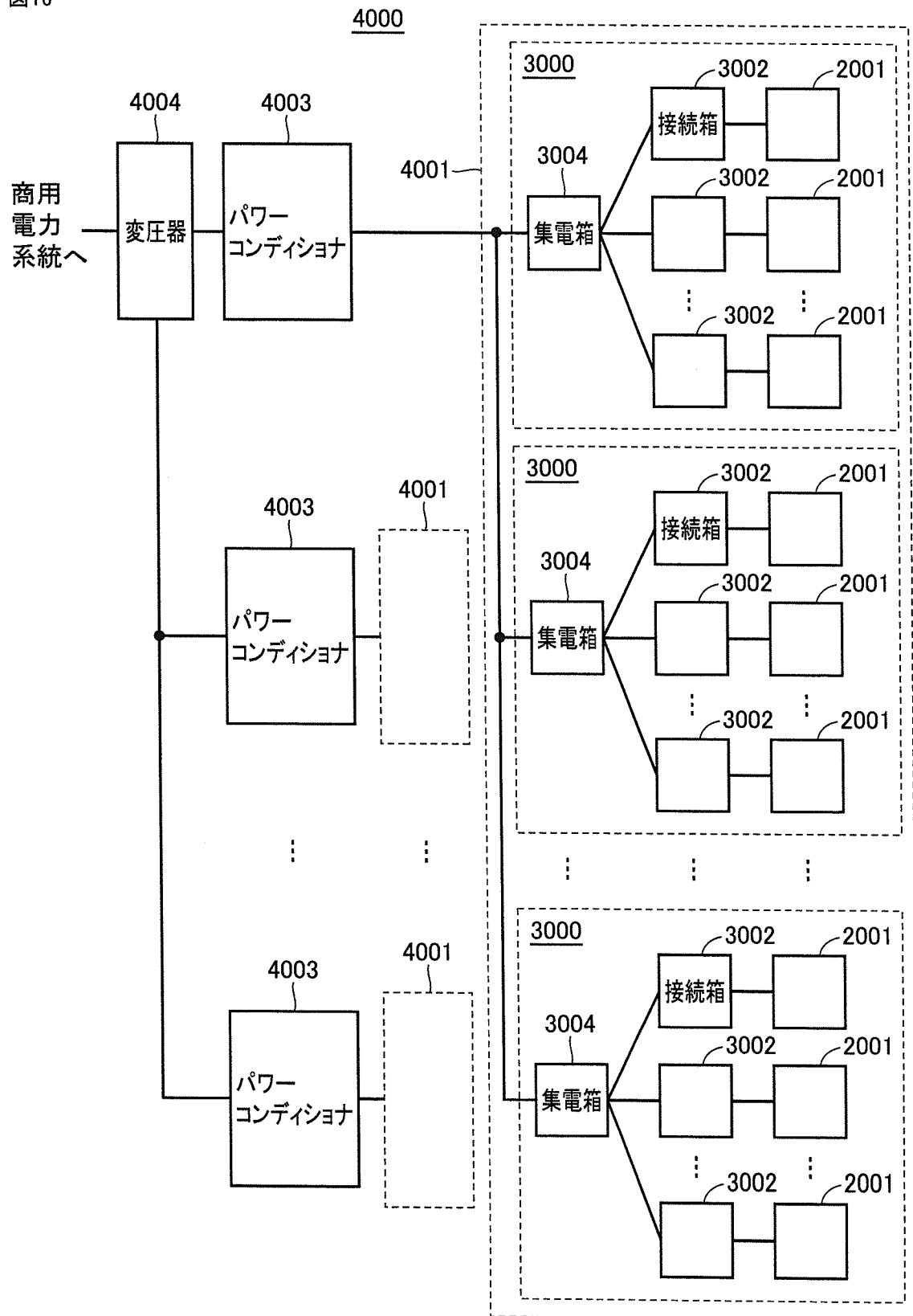
[図15]

図15



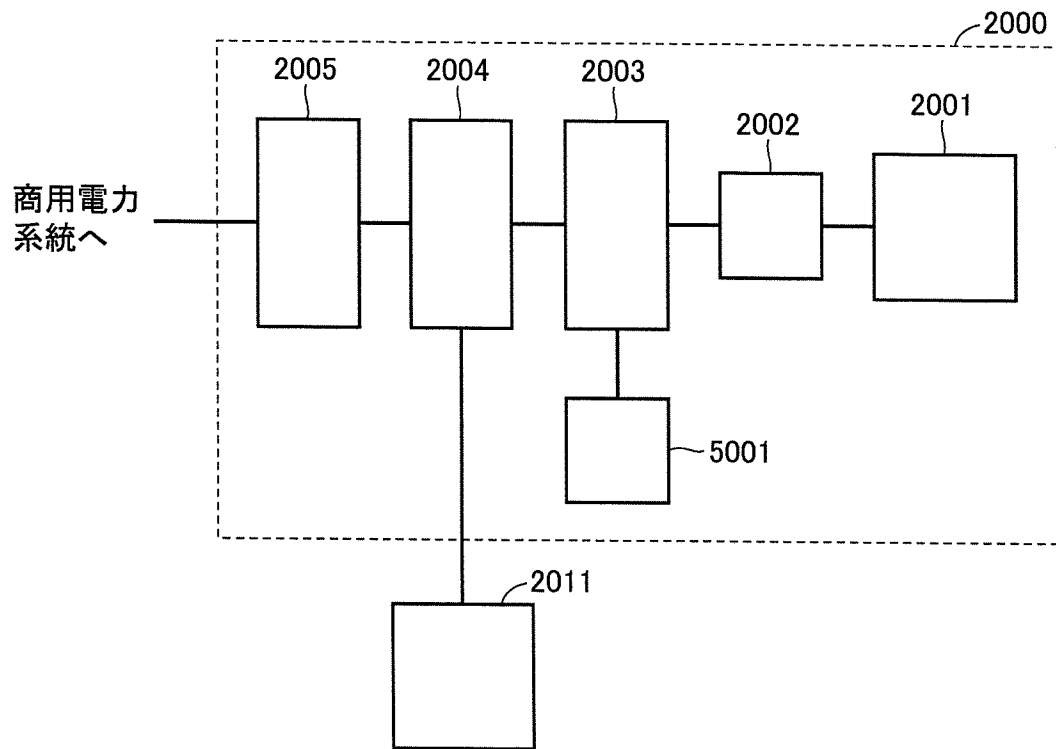
[図16]

図16



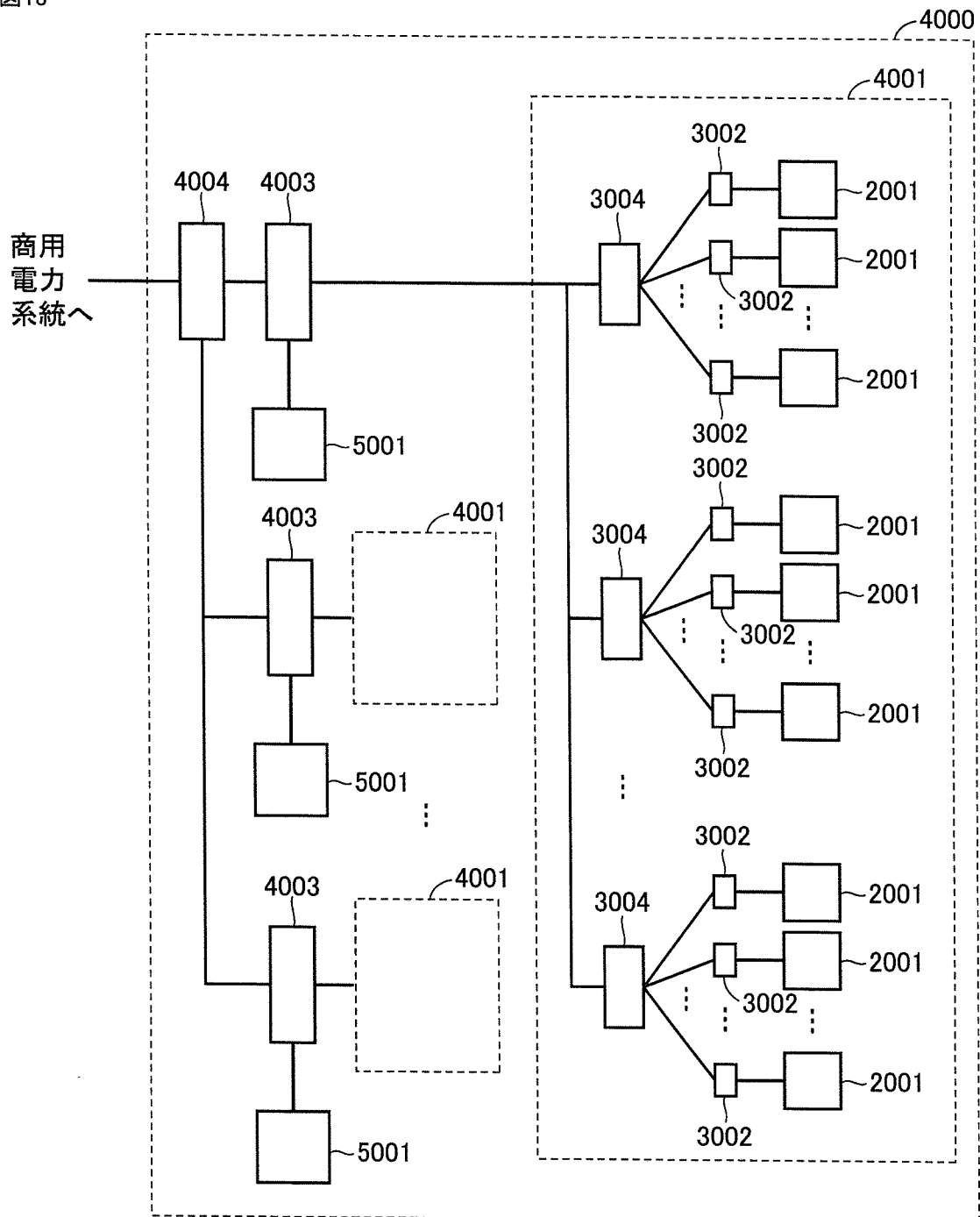
[図17]

図17



[図18]

図18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G15/00(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L31/0352(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)

C01G15/00, B82Y20/00, B82Y30/00, C09K11/08, H01L31/0352

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-046000 A (Toyota Motor Corp.), 04 March 2013 (04.03.2013), claims 1 to 10; paragraphs [0003], [0041] (Family: none)	1, 3-5 2
X A	JP 2012-019155 A (Toyota Motor Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1 to 7; paragraph [0054] (Family: none)	1, 4 2-3, 5
A	JP 2006-216560 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims 1 to 5, 19; paragraph [0041] & US 2006/0169971 A1 & US 2011/0017292 A1	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
21 April, 2014 (21.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055395

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 2010-106119 A (Sharp Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0018], [0031] to [0032]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2000-275692 A (Fujitsu Ltd.), 06 October 2000 (06.10.2000), entire text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2013-136498 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 July 2013 (11.07.2013), claims 1, 10 to 11; paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G15/00(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L31/0352(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. C01G15/00, B82Y20/00, B82Y30/00, C09K11/08, H01L31/0352

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

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
X A	JP 2013-046000 A（トヨタ自動車株式会社）2013.03.04, 請求項1－10、【0003】、【0041】（ファミリーなし）	1, 3-5 2
X A	JP 2012-019155 A（トヨタ自動車株式会社）2012.01.26, 請求項1－7、【0054】（ファミリーなし）	1, 4 2-3, 5
A	JP 2006-216560 A（三星電子株式会社）2006.08.17, 請求項1－5、19、【0041】 & US 2006/0169971 A1 & US 2011/0017292 A1	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

2 1 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

磯部 香

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 6 3 7

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
A	JP 2010-106119 A (シャープ株式会社) 2010. 05. 13, 【0018】、【0031】 － 【0032】、図 1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-275692 A (富士通株式会社) 2000. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2013-136498 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013. 07. 11, 請求項 1、1 0－1 1、【0018】－【0019】 (ファミリーなし)	1-5