

(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
2017年8月24日(24.08.2017)

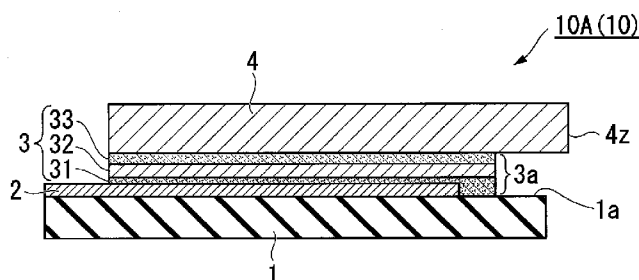


(10) 国際公開番号
WO 2017/142074 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005959
- (22) 国際出願日: 2017年2月17日(17.02.2017)
- (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 2016-029952 2016年2月19日(19.02.2016) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤沼 尚洋(FUJINUMA Naohiro); 〒3004292 茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 安西 純一郎(ANZAI Junichiro); 〒3004292 茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 佐伯 義文, 外(SAEKI Yoshifumi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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: SOLID JUNCTION-TYPE PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 固体接合型光電変換素子、及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a solid junction-type photoelectric transducer having, in the order given, the following: a substrate; a first conductive layer; a power-generating layer comprising a perovskite layer; and a conductive material comprising a second conductive layer. The conductive material is autonomous.

(57) 要約: 基材と、第一導電層と、ペロブスカイト層を含む発電層と、第二導電層を含む導電材と、をこの順に備えた固体接合型光電変換素子であって、導電材が自立性を有する、固体接合型光電変換素子。



WO 2017/142074 A1

明 細 書

発明の名称： 固体接合型光電変換素子、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体接合型光電変換素子、及びその製造方法に関する。

本願は、2016年2月19日に、日本に出願された特願2016-029952号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、ペロブスカイト化合物を含む発電層を備えた固体接合型光電変換素子が高い光電変換効率を示すことが報告され（非特許文献1）、新たな光電変換素子として注目を集めている。この報告を皮切りに、更なる光電変換効率の向上が相次いで報告されている（例えば、非特許文献2）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：“Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites” Science, 2012, 338, p643-647.

非特許文献2：“Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells” Nature Materials 2014, 13, p897-903.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の固体接合型光電変換素子の積層構造を示す断面図を図3に示す。この積層構造を形成する一般的なプロセスは、スパッタ法等の物理蒸着法によって基材101上に第一導電層102を形成し、スピコート法等の塗工法によってペロブスカイト層を含む発電層103を形成し、物理蒸着法や印刷法等によって第二導電層104を形成する、という一連の成膜プロセスを有する。この成膜プロセスにおいて、第二導電層104を形成する際に、発電層103の厚さ方向に貫通するクラックが生じていた場合、第二導電層10

4の一部がクラックに侵入して、第一導電層102側へ延びる導電性突起が形成される。この導電性突起の先端が第一導電層102又はN型半導体層131に到達すると、第二導電層104と第一導電層102とが短絡してリーク電流が発生する、という問題が生じる。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、リーク電流が発生し難い固体接合型光電変換素子、及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] [1] 基材と、第一導電層と、ペロブスカイト層を含む発電層と、第二導電層を含む導電材と、をこの順に備えた固体接合型光電変換素子であって、前記導電材が自立性を有する、固体接合型光電変換素子。

[2] 前記導電材の厚さが1 μm 以上である、[1]に記載の固体接合型光電変換素子。

[3] 前記第二導電層は金属箔である、[1]又は[2]に記載の固体接合型光電変換素子。

[4] 前記導電材は、前記第二導電層と支持材を備えた積層体である、[1]又は[2]に記載の固体接合型光電変換素子。

[5] 前記第二導電層は、金属、金属酸化物、カーボン材料及び有機高分子材料から選ばれる1つ以上からなる、[4]に記載の固体接合型光電変換素子。

[6] 前記発電層は、前記導電材側の面から前記第一導電層側へ伸びるクラックを1つ以上有し、前記導電材は、前記発電層に密着し、且つ前記クラックを跨いでいる、[1]～[5]の何れか一項に記載の固体接合型光電変換素子。

[7] 第一導電層と、ペロブスカイト層を含む発電層と、第二導電層を含む導電材と、をこの順に備えた固体接合型光電変換素子の製造方法において、基材上に、前記第一導電層と、前記発電層と、をこの順に形成する工程と、前記発電層の上に、前記導電材を張付ける工程と、を有する、固体接合型光電変換素子の製造方法。

[8] 前記導電材を張付ける工程において、前記発電層の上に、前記導電材を載せた後、プレスすることにより張付ける、[7] に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

[9] 前記第二導電層は金属箔である、[7] 又は [8] に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

[1 0] 前記導電材は、前記第二導電層と支持材を備えた積層体である、[7] 又は [8] に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

[1 1] 前記第二導電層は、金属、金属酸化物、カーボン材料及び有機高分子材料から選ばれる1つ以上からなる、[1 0] に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の固体接合型光電変換素子においては、外部から応力が加わって、撓みや歪みが生じた場合にもリーク電流が発生し難い。

本発明の固体接合型光電変換素子の製造方法によれば、リーク電流が発生し難い固体接合型光電変換素子を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の固体接合型光電変換素子の第一実施形態の断面図である。

[図2]本発明の固体接合型光電変換素子の第二実施形態の断面図である。

[図3]従来の固体接合型光電変換素子モジュールの断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、好適な実施の形態に基づき、図面を参照して本発明を説明するが、本発明はかかる実施形態に限定されない。

[0010] 本明細書において、「膜」と「層」は特に明記しない限り区別しない。また、固体接合型の光電変換素子を単に「光電変換素子」といい、有機無機ペロブスカイト化合物を単に「ペロブスカイト化合物」ということがある。

[0011] 《固体接合型光電変換素子》

本発明にかかる固体接合型光電変換素子は、図1及び図2に示すように、基材1、第一導電層2、ペロブスカイト層32を含む発電層3、及び第二導

電層を含む導電材4、を順に備えた固体接合型光電変換素子であり、導電材4は自立性を有する。

[0012] ここで、自立性を有するとは、単独の導電材4を膜（平面形状部材）として取り扱うことができるということを意味する。

導電材4が自立性を有するか否かは、次の方法によって判定される。その判定方法は、例えば、平面視で1mm×2mmの矩形の膜（導電材4）を用意し、その膜の長手方向の半分(1mm×1mm)の平面を水平な台の端部に接して固定し、膜の残り半分の平面を台の端部から台の外へ水平に突出させる。この際、台の端部は直線の辺であり、この辺に対して、突出した膜の短手方向の辺（先端の辺）が略平行となる。このように突出させた膜の突出部を平面視した総面積のうち、90%以上が、10秒以上、欠落することなく維持されるか否かを目視等にて観察する方法が挙げられる。

導電材が自立性を有する場合は、上記判定方法において、突出部の総面積のうち90%以上が10秒以上維持される。

導電材が自立性を有しない場合は、上記判定方法において、自重により、突出部の総面積のうち10%超が10秒以内に欠落する。

[0013] 導電材4の厚さが1μm以上であると、導電材4が自立性を有しやすく、リーク電流を防止ししやすいので好ましい。より好ましくは2μm以上である。

具体的には、導電材4の厚さは1μm～200μmが好ましく、2μm～100μmがより好ましい。200μm以下であると、光電変換素子の薄型化が容易になる。

導電材4が高い自立性を有し、製造時の取り扱いが容易になり、リーク電流の発生を容易に防止できる観点から、導電材4の厚さT（単位：μm）と、導電材4の平面視の面積S（単位：cm²）とのS/Tで表される比（単位：cm²/μm）は、例えば、1～1000が好ましく、1～500がより好ましく、1～100がさらに好ましい。

なお、本願明細書において厚さは、固体接合型光電変換素子の厚さ方向の

断面を電子顕微鏡で観察し、測定対象の任意の10箇所の厚さを測定し、各厚さの算術平均値として求められる。

[0014] 図1及び図2に示すように、導電材4は自立性を有するので、発電層3の端部からはみ出した導電材4の端部4zは、重力によってほとんど下垂しておらず、発電層3の側面3aに接触していない。

一方、図3に示す従来の光電変換素子100においては、第二導電層104が発電層の側面103a及び基材の表面101aにも成膜されている。この相違は、製造方法に由来する。

[0015] 図1及び図2に図示していないが、発電層3において、第二導電層側の表面から第一導電層側へ伸びるクラック（ひび割れ）が1つ以上ある場合においても、発電層3の表面に密着する導電材4は前記クラックを跨いでいる。ここで、「跨いでいる」とは、導電材4がクラックの内部を充填しておらず、導電材4がクラックの開口部に蓋をしている状態をいう。

ここで、前記クラックの深さは、深いほどリーク電流が発生するリスクが高まり、例えば、発電層3のN型半導体層31を除く厚さ（100%）（すなわち、ペロブスカイト層32とP型半導体層33の合計の厚さ）に対して、30%以上の深さに到達しているクラックが実質的なリスクを有するといえる。なお、前記クラックの深さは、発電層3の断面を電子顕微鏡によって観察することによって調べることができる。

[0016] [第一実施形態]

本発明の第一実施形態の固体接合型光電変換素子10A（10）は、図1に示すように、発電層3の上に導電材4を構成する金属箔を備える。この金属箔が第二導電層であり、且つ導電材4は、第二導電層からなる。

[0017] 金属箔の厚さは、例えば1 μ m～500 μ mが好ましく、2 μ m～200 μ mがより好ましく、5 μ m～100 μ mがさらに好ましい。

上記厚さの範囲の下限値以上であると、光電変換素子に応力が加わり、発電層3にクラックがあった場合においても、金属箔の一部がクラックに侵入し難いので、リーク電流の発生を防ぐことができる。

上記厚さの範囲の上限値以下であると、光電変換素子に応力が加わった場合に、金属箔が割れたり剥離したりすることを防止できる。

[0018] 前記金属箔の種類は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル及びクロムからなる群から選択される何れか1種以上の金属が好適である。

[0019] 本実施形態においては導電材4の全体が金属箔である場合を説明したが、導電材4の全体が導電性高分子によって構成されていてもよい。

導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)、ポリチエニレンビニレン、ポリフルオレン、ポリアニリン、ポリアセン、グラフェン等の公知の導電性高分子が挙げられる。

[0020] [第二実施形態]

本発明の第二実施形態の固体接合型光電変換素子10B(10)は、図2に示すように、発電層3の上に導電材4を備える。導電材4は、第二導電層4aと支持材4bを備えた積層体である。

[0021] 前記積層体の厚さは、例えば1 μ m~500 μ mが好ましく、2 μ m~200 μ mがより好ましく、5 μ m~100 μ mがさらに好ましい。

上記厚さの範囲の下限値以上であると、光電変換素子に応力が加わり、発電層3にクラックがあった場合においても、第二導電層4aを十分に支持することができ、第二導電層4aの一部がクラックに侵入し難いので、リーク電流の発生を防ぐことができる。

上記厚さの範囲の上限値以下であると、光電変換素子に応力が加わった場合に、第二導電層4aが割れたり剥離したりすることを防止できる。

[0022] 第二導電層4aの厚さは特に限定されず、例えば10nm以上5 μ m未満が好ましく、10nm~1 μ mがより好ましく、50nm~500nmがさらに好ましい。

上記厚さの範囲の下限値以上であると、光電変換素子に応力が加わり、発

電層 3 にクラックがあった場合においても、第二導電層 4 a の一部がクラックに侵入し難いので、リーク電流の発生を防ぐことができる。また、第二導電層 4 a の抵抗が過度に高まることを防止し、光電変換素子の内部抵抗を低減することができる。

上記厚さの範囲の上限値以下であると、光電変換素子に応力が加わった場合に、第二導電層 4 a が割れたり剥離したりすることを防止できる。

[0023] 第二導電層 4 a の材料は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル及びクロムからなる群から選択される何れか 1 種以上の金属が好適である。

また、第二導電層 4 a の材料としては、例えば、金属酸化物、グラファイト等のカーボン材料、導電性高分子等の有機高分子材料が挙げられる。

第二導電層 4 a の材料は 1 種でもよいし、2 種以上でもよい。

[0024] 支持材 4 b の形状としては、平板状又はフィルム状であることが好ましい。

支持材 4 b の厚さは、第二導電層 4 a と合わせた厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上となる厚さが好ましく、例えば $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

上記厚さの範囲の下限値以上であると、第二導電層 4 a をより安定に支持することができる。

上記厚さの範囲の上限値以下であると、光電変換素子の全体に可撓性を付与する場合に有利である。

[0025] 支持材 4 b は透明であることが好ましい。支持材 4 b の材料は絶縁材料であってもよいし、導電材料であってもよいが、絶縁材料であることが好ましい。導電材 4 の導電性は第二導電層 4 a により確保することができる。支持材 4 b の好適な材料は、後述する基板 1 の好適な材料と同じである。

[0026] 以下、その他の構成について説明する。

<基材 1>

基材 1 の種類は特に制限されず、例えば従来の太陽電池の光電極に使用さ

れる透明基材が挙げられる。前記透明基材としては、例えばガラス又は合成樹脂からなる基板、合成樹脂製の可撓性を有するフィルム等が挙げられる。

[0027] 前記透明基材の材料が合成樹脂である場合、その合成樹脂としては、例えば、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂、特にポリエチレンナフタレート（PEN）やポリエチレンテレフタレート（PET）が、薄く、軽く、かつフレキシブルな太陽電池を製造する観点から好ましい。

[0028] 基材1の厚みと材料の組み合わせは特に限定されず、例えば1mm～10mm厚のガラス基板、0.01mm～3mm厚の樹脂フィルム等が挙げられる。

[0029] <第一導電層2>

第一導電層2の材料は特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル及びクロムからなる群から選択される何れか1種以上の金属が好適である。

第一導電層2の厚みは特に限定されず、例えば、10nm～100nmが好ましい。

[0030] <発電層3>

発電層3は、第一導電層2の上に、任意で設置されるN型半導体層（ブロック層）31、ペロブスカイト層（光吸収層）32、任意で設置されるP型半導体層33の順に積層されてなる。

N型半導体層31は必須の構成ではないが、N型半導体層31が第一導電層2とペロブスカイト層32の間に配置されていることが好ましい。

P型半導体層33は必須の構成ではないが、P型半導体層33が導電材4とペロブスカイト層32の間に配置されていることが好ましい。

N型半導体層31及びP型半導体層33の少なくとも一方が配置されると、起電力の損失が防止され、光電変換効率が向上する。

N型半導体層31及びP型半導体層33は、上記効果を得る観点から、非

多孔性の緻密層であることが好ましい。

[0031] 発電層 3 を構成する上記の各層の相対的な順序が維持される限り、本発明の趣旨を損なわない範囲で、発電層 3 の何れかの層の上又は下に他の層が挿入されても構わない。光電変換素子の内部抵抗を減らし、光電変換効率を高める観点から、ペロブスカイト層 3 2 の表面に P 型半導体層 3 3 が形成され、P 型半導体層 3 3 の表面に導電材 4 が形成されていることが好ましい。

[0032] <N 型半導体層 3 1 >

N 型半導体層 3 1 を構成する N 型半導体は、特に限定されず、例えば、ZnO、TiO₂、SnO、IGZO、SrTiO₃等の電子伝導性に優れた酸化物半導体が挙げられる。中でも特に TiO₂ が電子伝導性に優れるので好ましい。

N 型半導体層 3 1 を構成する N 型半導体の種類は、1 種類でもよく、2 種類以上でもよい。

[0033] N 型半導体層 3 1 の層数は、1 層であってもよく、2 層以上であってもよい。

N 型半導体層 3 1 の合計の厚みは特に限定されないが、例えば 1 nm ~ 1 μm 程度が挙げられる。1 nm 以上であると上記損失を防止する効果が充分に得られ、1 μm 以下であると内部抵抗を低く抑えることができる。

[0034] <ペロブスカイト層 3 2 >

ペロブスカイト層 3 2 は、ペロブスカイト化合物を含む層であり、ペロブスカイト化合物のみから形成されていてもよいし、層内の一部又は全部に下地層（不図示）を含んでいてもよい。前記下地層はペロブスカイト層 3 2 を構造的に支持する層である。

[0035] ペロブスカイト層 3 2 の厚さは特に限定されず、例えば、10 nm ~ 10 μm が好ましく、50 nm ~ 1 μm がより好ましく、100 nm ~ 0.5 μm がさらに好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、ペロブスカイト層 3 2 における光の吸収効率が高まり、より優れた光電変換効率を得られる。

上記範囲の上限値以下であると、ペロブスカイト層32内で発生した光電子が第一導電層2に到達する効率が高まり、より優れた光電変換効率が得られる。

ペロブスカイト層32内に含まれていてもよい前記下地層の厚さは特に限定されず、ペロブスカイト層32の総厚さに対して、例えば、20~100%が好ましく、30~80%がより好ましい。ここで前記下地層の厚さは、N型半導体層31の表面からの厚さである。

[0036] ペロブスカイト化合物の種類は、特に限定されず、公知の太陽電池に使用されるペロブスカイト化合物が適用可能であり、結晶構造を有し、典型的な化合物半導体と同様にバンドギャップ励起による光吸収を示すものが好ましい。例えば、公知のペロブスカイト化合物である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は、色素増感太陽電池の増感色素と比べて、単位厚さ当たりの吸光係数(cm^{-1})が1桁高いことが知られている。

[0037] 前記下地層の材料は、N型半導体及び/又は絶縁体であることが好ましい。

前記下地層は、多孔質膜であってもよく、非多孔質の緻密膜であってもよく、多孔質膜であることが好ましい。前記下地層の多孔質構造によって、ペロブスカイト化合物が担持されていることが好ましい。前記下地層が緻密膜である場合にも、前記緻密膜にペロブスカイト化合物が含まれることが好ましい。前記緻密膜は、N型半導体によって形成されていることが好ましい。

[0038] 前記下地層を構成することが可能な前記N型半導体の種類は特に限定されず、公知のN型半導体が適用可能であり、例えば、従来色素増感太陽電池の光電極を構成する酸化物半導体が挙げられる。具体的には、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO , SnO_2)、IGZO、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)等の電子伝導性に優れた酸化物半導体が例示できる。また、5価の元素がドーピングされたSi、Cd、ZnSなどの化合物半導体も適用できる場合がある。これらのうち、特に酸化チタンが電子伝導性に優れるので好ましい。

前記下地層を形成するN型半導体は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0039] 前記下地層を構成することが可能な前記絶縁体の種類は特に制限されず、公知の絶縁体が適用可能であり、例えば、従来の半導体デバイスの絶縁層を構成する酸化物が挙げられる。具体的には、二酸化ジルコニウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム(AlO , Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ニッケル(NiO)等が例示できる。これらのうち、特に酸化アルミニウム(III)(Al_2O_3)が好ましい。

前記下地層を形成する絶縁体は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0040] <P型半導体層33>

ペロブスカイト層32の表面に形成されたP型半導体層33は、P型半導体によって構成されている。ホール(正孔)を有するP型半導体層33がペロブスカイト層32と導電材4の間に配置されていると、逆電流の発生を抑制することができ、導電材4からペロブスカイト層32へ電子が移動する効率が高められる。この結果、光電変換効率及び電圧が高められる。

[0041] 前記P型半導体の種類は特に限定されず、有機材料であってもよく、無機材料であってもよく、例えば、公知の太陽電池の正孔輸送層のP型半導体が適用できる。前記有機材料として、例えば、2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene(略称: spiro-OMeTAD)、Poly(3-hexylthiophene)(略称: P3HT)、polytriarylamine(略称: PTAA)などが挙げられる。

前記無機材料としては、例えば、 CuI 、 $CuSCN$ 、 CuO 、 Cu_2O 等の銅化合物や NiO などのニッケル化合物などが挙げられる。

[0042] P型半導体層33の厚さは特に限定されず、例えば、 1nm ~ 1000nm が好ましく、 5nm ~ 500nm がより好ましく、 30nm ~ 500nm がさらに好ましい。

上記範囲の下限値以上であると、高い起電力を得ることができる。

上記範囲の上限値以下であると、内部抵抗をより低減することができる。

[0043] 《固体接合型光電変換素子 10 の発電》

ペロブスカイト層 32 が光を吸収すると、層内で光電子及び正孔が発生する。光電子は N 型半導体層 31 に受容され、第一導電層 2 が構成する作用極（正極）に移動する。一方、正孔は P 型半導体層 33 を介して導電材 4 が構成する対極（負極）に移動する。

光電変換素子 10 によって発電された電流は、第一導電層 2 及び導電材 4 に接続された引出電極を介して外部回路へ取り出され得る。

[0044] 《固体接合型光電変換素子の製造方法》

本発明の固体接合型光電変換素子の製造方法は、基材 1 上に、第一導電層 2 と、発電層 3 と、をこの順に形成する工程と、発電層 3 の上に、第二導電層を含む導電材 4 を張付ける工程と、を有する。

発電層 3 の上に導電材 4 を張付ける方法としては、例えば、発電層 3 の上に載置した導電材 4 をプレスする方法が好ましい。プレスと同時に加熱してもよい。

張付ける導電材 4 の平面視の面積は、発電層 3 の平面視の面積よりも大きいことが好ましい。このサイズであると、発電層 3 を余すことなく容易に張付けることができる。

[0045] 以下、各工程を詳細に説明する。

<基材 1 の準備>

基材 1 は常法により作製可能であり、市販品を使用してもよい。

[0046] <第一導電層 2 の形成>

基材 1 の表面に、第一導電層 2 を形成する方法は特に限定されず、例えば、スパッタ法、蒸着法等の公知の成膜方法が適用できる。

[0047] <N 型半導体層 31 の形成>

第一導電層 2 の上に N 型半導体層 31 を形成する。

N 型半導体層 31 の形成方法は特に限定されず、所望の厚みで N 型半導体からなる緻密層を形成可能な公知方法として、例えば、スパッタ法、蒸着法

、N型半導体の前駆体を含む分散液を塗布するゾルゲル法等が挙げられる。

[0048] N型半導体の前駆体としては、例えば、四塩化チタン ($TiCl_4$)、ペルオキシチタン酸 (PTA) や、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド (TTIP) 等のチタンアルコキシド、亜鉛アルコキシド、アルコキシシラン、ジルコニウムアルコキシド等の金属アルコキシドが挙げられる。

[0049] <ペロブスカイト層32の形成>

ペロブスカイト層32を支持する前記下地層を形成する場合、その方法は特に限定されず、例えば、従来色素増感太陽電池の増感色素を担持する半導体層の形成方法が適用できる。具体例として、例えば、N型半導体又は絶縁体からなる微粒子及びバインダーを含むペーストをドクターブレード法でN型半導体層31の表面に塗布し、乾燥し、焼成することによって、微粒子からなる多孔質の下地層を形成することができる。また、微粒子をN型半導体層31の表面に吹き付けることによって、前記微粒子からなる多孔質又は非多孔質の下地層を成膜することができる。

[0050] 前記微粒子の吹き付け方法は、特に限定されず、公知方法が適用可能であり、例えば、エアロゾルデポジション法 (AD法)、静電力により微粒子を加速する静電微粒子コーティング法 (静電スプレー法)、コールドスプレー法等が挙げられる。これらの方法のうち、吹き付ける微粒子の速度の調整が容易であり、形成する下地層の膜質や厚さの調整が容易であり、低温で成膜できることから、AD法が好ましい。

[0051] 前記下地層の内部にペロブスカイト化合物を含有させる方法は、特に限定されず、例えば、形成した下地層にペロブスカイト化合物又はその前駆体を含む溶液を含浸させる方法、予めペロブスカイト化合物が付着した材料を使用して前記下地層を形成する方法、等が挙げられる。上記2つの方法を併用してもよい。

[0052] 前記微粒子にペロブスカイト化合物を付着させる方法としては、ペロブスカイト化合物又はペロブスカイト化合物の前駆体を溶解した原料溶液に、前記微粒子を浸漬し、さらに溶媒を乾燥することによって、結晶化したペロブ

スカイト化合物が付着した原料粒子を得る方法が挙げられる。

[0053] 前記下地層の表面にさらにペロブスカイト化合物を含む層（アップパー層）を形成してもよい。前記アップパー層を形成する方法は、特に限定されず、例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、ペロブスカイト化合物又はペロブスカイト化合物の前駆体を溶解した原料溶液を前記下地層の表面に塗布し、前記下地層の内部に前記原料溶液を含浸させるとともに、前記下地層の表面に所望の厚みの前記原料溶液からなる溶液層がある状態で、溶媒を乾燥する方法である。

[0054] 前記下地層に塗布した前記原料溶液の少なくとも一部は前記下地層の多孔質膜内に浸透し、溶媒の乾燥とともに結晶化が進行し、多孔質膜内にペロブスカイト化合物が付着及び堆積する。また、充分量の前記原料溶液を塗布することにより、多孔質膜内に浸透しなかった前記原料溶液は、溶媒の乾燥とともに前記下地層の表面にペロブスカイト化合物からなる前記アップパー層を形成する。前記アップパー層を構成するペロブスカイト化合物と前記下地層内部のペロブスカイト化合物は、一体的に形成されており、ペロブスカイト層 32 を一体的に構成する。

[0055] 本実施形態で使用するペロブスカイト化合物は、光吸収により起電力を発生させ得るものであれば特に限定されず、公知のペロブスカイト化合物が適用可能である。なかでも、ペロブスカイト型の結晶を形成可能であり、単一の化合物内に有機成分及び無機成分を有する下記組成式（1）：



で表されるペロブスカイト化合物が好ましい。

[0056] 組成式（1）において、Aは有機カチオンを表し、Bは金属カチオンを表し、Xはハロゲンイオンを表す。ペロブスカイト結晶構造において、Bサイトは、Xサイトに対して八面体配位をとることができる。Bサイトの金属カチオンと、Xサイトのハロゲンイオンの原子軌道とが混成し、光電変換に関わる価電子帯と伝導帯が形成される、と考えられる。

[0057] 組成式（1）のBで表される金属カチオンを構成する金属は特に限定され

ず、例えばCu、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Ge、Sn、Pb、Euが挙げられる。なかでも、Xサイトのハロゲンイオンの原子軌道との混成により伝導性の高いバンドを容易に形成することが可能な、Pb及びSnが好ましい。

Bサイトを構成する金属カチオンは1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0058] 組成式(1)のXで表されるハロゲンイオンを構成するハロゲンは特に限定されず、例えばF、Cl、Br、Iが挙げられる。なかでも、Bサイトの金属カチオンとの混成軌道により伝導性の高いバンドを容易に形成することが可能な、Cl、Br及びIが好ましい。

Xサイトを構成するハロゲンイオンは1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0059] 組成式(1)のAで表される有機カチオンを構成する有機基は特に限定されず、例えばアルキルアンモニウム誘導体、ホルムアミジニウム誘導体が挙げられる。

Aサイトを構成する有機カチオンは1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0060] 前記アルキルアンモニウム誘導体がなす有機カチオンとして、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、tert-ブチルアンモニウム、ペンチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、オクチルアンモニウム、フェニルアンモニウム等の、炭素数1~6のアルキル基を有する1級又は2級のアンモニウムが挙げられる。なかでも、ペロブスカイト結晶が容易に得られる、メチルアンモニウムが好ましい。

[0061] 前記ホルムアミジニウム誘導体がなす有機カチオンとして、例えば、ホルムアミジニウム、メチルホルムアミジニウム、ジメチルホルムアミジニウム、トリメチルホルムアミジニウム、テトラメチルホルムアミジニウムが挙げられる。なかでも、ペロブスカイト結晶が容易に得られる、ホルムアミジニ

ウムが好ましい。

- [0062] 組成式(1)で表される好適なペロブスカイト化合物として、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-h}\text{Cl}_h$ (hは0~3を表す。)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-j}\text{Br}_j$ (jは0~3を表す。)等の下記組成式(2)：
- $$\text{RNH}_3\text{PbX}_3 \quad \dots \quad (2)$$

で表されるアルキルアミノ鉛ハロゲン化物が挙げられる。組成式(2)において、Rはアルキル基を表し、Xはハロゲンイオンを表す。この組成式を有するペロブスカイト化合物は、その吸収波長域が広く、太陽光の広い波長範囲を吸収できるので、優れた光電変換効率を得られる。

- [0063] 組成式(2)のRで表されるアルキル基は、炭素数1~6の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の飽和又は不飽和アルキル基であることが好ましく、炭素数1~6の直鎖状飽和アルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基又はn-プロピル基であることがさらに好ましい。これらの好適なアルキル基であると、ペロブスカイト結晶が容易に得られる。

- [0064] ペロブスカイト層32の形成において、前記原料溶液に含まれる前記前駆体としては、例えば、前述したBサイトの金属イオン及びXサイトのハロゲンイオンが含有されたハロゲン化物(BX)、前述したAサイトの有機カチオン及びXサイトのハロゲンイオンが含有されたハロゲン化物(AX)、が挙げられる。

ハロゲン化物(AX)及びハロゲン化物(BX)が含まれた単一の原料溶液を前記下地層に塗布してもよいし、各ハロゲン化物が個別に含まれた2つの原料溶液を順に前記下地層に塗布してもよい。

- [0065] 前記原料溶液の溶媒は、原料を溶解し、前記下地層を損なわない溶媒であれば特に限定されず、例えば、エステル、ケトン、エーテル、アルコール、グリコールエーテル、アミド、ニトリル、カーボネート、ハロゲン化炭化水素、炭化水素、スルホン、スルホキシド、ホルムアミド等の化合物が挙げられる。

- [0066] 一例として、ハロゲン化アルキルアミンとハロゲン化鉛を、 γ -ブチロラク

トン（GBL）及びジメチルスルホキシド（DMSO）の混合溶媒に溶かし、その溶液を前記下地層に塗布して乾かすことによって、前記組成式（2）で表されるペロブスカイト化合物からなるペロブスカイト結晶が得られる。さらに、非特許文献2に記載されているように、ペロブスカイト結晶の上に、そのペロブスカイト結晶を溶解せず、GBLやDMSOと混和する溶媒、例えばトルエン、クロロホルムなどを塗布した後、100℃程度でアニーリングする処理を加えてもよい。この追加処理によって、ペロブスカイト結晶の安定性が向上し、光電変換効率が高まる場合がある。

[0067] 前記原料溶液中の原料の濃度は特に限定されず、十分に溶解され、多孔質膜内に前記原料溶液が浸透可能な程度の粘度を呈する濃度であることが好ましい。

[0068] 前記下地層に塗布する前記原料溶液の塗布量は特に限定されず、例えば、多孔質膜内の全体又は少なくとも一部に浸透するとともに、多孔質膜の表面に厚さ1nm～1μm程度の前記アップー層が形成される程度の塗布量が好ましい。

[0069] 前記下地層に対する前記原料溶液の塗布方法は特に限定されず、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピコーティング法、ディップ法、ダイコート法等の公知方法を適用できる。

[0070] 前記下地層に塗布した前記原料溶液を乾燥する方法は特に限定されず、自然乾燥、減圧乾燥、温風乾燥等の公知方法を適用できる。

前記下地層に塗布した前記原料溶液の乾燥温度は、ペロブスカイト化合物の結晶化が十分に進行する温度であればよく、例えば40～150℃の範囲が挙げられる。

[0071] <P型半導体層33の形成>

P型半導体層33の形成方法は特に限定されず、例えば、ペロブスカイト層32を構成するペロブスカイト化合物を溶解しにくい溶媒に、P型半導体を溶解又は分散した溶液を調製し、この溶液をペロブスカイト層32の表面に塗布し、乾かすことにより、P型半導体層33を得る方法が挙げられる。

以上の工程により、N型半導体層31、ペロブスカイト層32及びP型半導体層33をこの順で備える発電層3を形成することができる。

実施例

[0072] [実施例1]

ITOからなる透明導電層が表面に形成された透明樹脂基板（PEN基板）を準備した。このITO層の一部を、塩酸を用いてエッチングした。このエッチングの目的は、PEN基板表面の全体に形成されたITO層のうち、発電層を形成する領域および引出配線に必要な領域のみを残し、その他の不要な領域を除去することである。

続いて、1Mの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が溶解したDMF溶液をPEN基板上にスピコートし、100℃で90分加熱乾燥させることでペロブスカイト層（発電層）を形成した。

その後、厚さ10 μm の自立性を有する金箔（Au箔）をペロブスカイト層の上に載置し、金箔とPEN基板をクリップではさむことによって、金箔を発電層に圧着させた。

以上の方法で作製した20個の固体接合型光電変換素子について、リーク電流が発生する頻度（リーク頻度）を以下の方法で評価した。その結果、16個が合格であり、4個が不合格であった。つまり、作製した20個の固体接合型光電変換素子のうち、4個でリーク電流が発生したので、リーク頻度は20%であった。

[0073] 各光電変換素子のリーク頻度を評価するために、暗状態時の電流-電圧特性をソースメーターにて測定した。具体的には、並列抵抗 R_{sh} を測定することで評価した。ここで、暗状態での R_{sh} を「0V付近の(電流の電圧に対する傾き)=(電圧の変位)/(電流の変位)」と定義した。この定義において、 R_{sh} が小さくなればなるほど、リーク電流が流れやすいことを意味する。そこで R_{sh} が1000以下であった光電変換素子を、リーク電流が発生した不良品であると評価した。

[0074] [実施例2～5]

Au箔に代えて、厚さが50 μmの自立性を有するTi箔、Al箔又はAg箔を使用した以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製して、評価した。その結果を表1に示す。

[0075] [実施例6～9]

Au箔に代えて、厚さ125 μmのPENフィルムの表面に、厚さが0.1 μmのAu層、Ti層、Al層、Ag層が形成された自立性を有する導電材を使用した以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製して、評価した。その結果を表1に示す。

[0076] [比較例1～4]

導電材を発電層の上に載置する実施例の方法に代えて、物理蒸着法によって発電層の上に、厚さ100 nmのAu膜、Ti膜、Al膜又はAg膜からなる第二導電層を形成し、比較例の固体接合型光電変換素子を作製した。ここで、第二導電層を形成する厚さ100 nmの金属膜を単独で取り扱った場合、前述の判定方法において何れも自立性を有しない。

作成した比較例の固体接合型光電変換素子について、実施例と同様の方法でリーク頻度を調べた。その結果を表1に示す。

[0077] [表1]

	導電材		導電層の形成方法	リーク頻度(%)
	導電層	支持材		
実施例1	Au箔(50 μm)	無し	載置後にプレス	20
実施例2	Ti箔(50 μm)	無し	載置後にプレス	10
実施例3	Al箔(50 μm)	無し	載置後にプレス	15
実施例5	Ag箔(50 μm)	無し	載置後にプレス	10
実施例6	Au	PEN(125 μm)	載置後にプレス	5
実施例7	Ti	PEN(125 μm)	載置後にプレス	10
実施例8	Al	PEN(125 μm)	載置後にプレス	5
実施例9	Ag	PEN(125 μm)	載置後にプレス	10
比較例1	Au(100nm)	無し	物理蒸着	65
比較例2	Ti(100nm)	無し	物理蒸着	80
比較例3	Al(100nm)	無し	物理蒸着	50
比較例4	Ag(100nm)	無し	物理蒸着	60

[0078] 以上の結果から、本発明にかかる固体接合型光電変換素子はリーク電流が

発生し難く、歩留り良く製造されることが明らかである。

なお、実施例の一部においてリーク電流が発生した原因の詳細は未解明であるが、PEN基板上に成膜されたITOのラフネスや、プレス（圧着）条件が一因であると推測される。

[0079] 以上で説明した各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはない。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の固体接合型光電変換素子においては、外部から応力が加わって、撓みや歪みが生じた場合にもリーク電流が発生し難い。

本発明の固体接合型光電変換素子の製造方法によれば、リーク電流が発生し難い固体接合型光電変換素子を簡便に製造することができる。

符号の説明

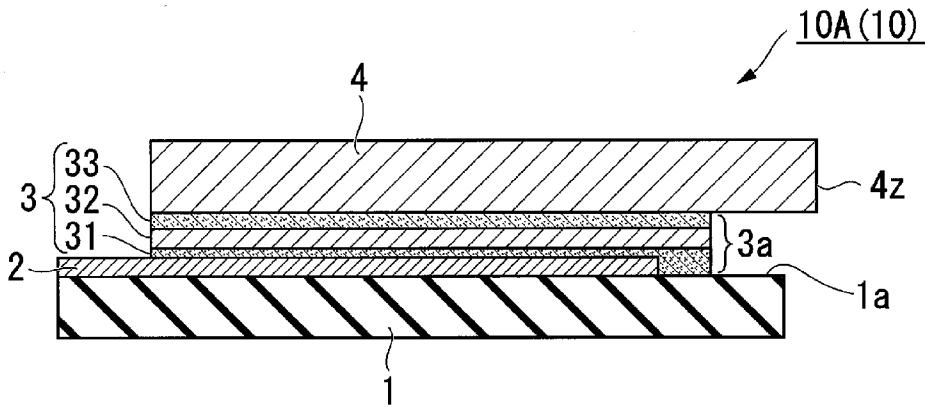
[0081] 1…基材、2…第一導電層、3…発電層、3 a…発電層の側面、4…導電材、4 a…第二導電層、4 b…支持材、1 0…固体接合型光電変換素子、3 1…N型半導体層、3 2…ペロブスカイト層、3 3…P型半導体層、1 0 0…比較例の固体接合型光電変換素子、1 0 1…基材、1 0 1 a…基材の表面、1 0 2…第一導電層、1 0 3…発電層、1 0 3 a…発電層の側面、1 0 4…第二導電層、1 3 1…N型半導体層、1 3 2…ペロブスカイト層、1 3 3…P型半導体層

請求の範囲

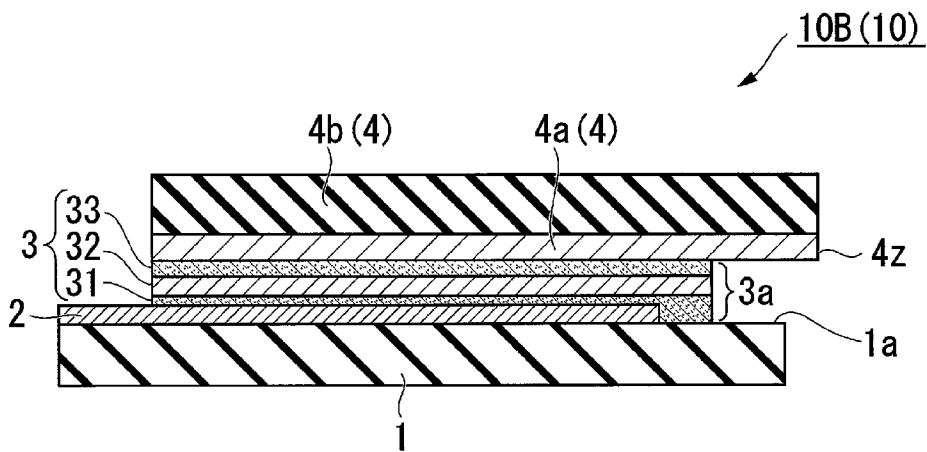
- [請求項1] 基材と、第一導電層と、ペロブスカイト層を含む発電層と、第二導電層を含む導電材と、をこの順に備えた固体接合型光電変換素子であって、
前記導電材が自立性を有する、固体接合型光電変換素子。
- [請求項2] 前記導電材の厚さが1 μm 以上である、請求項1に記載の固体接合型光電変換素子。
- [請求項3] 前記第二導電層は金属箔である、請求項1又は2に記載の固体接合型光電変換素子。
- [請求項4] 前記導電材は、前記第二導電層と支持材を備えた積層体である、請求項1又は2に記載の固体接合型光電変換素子。
- [請求項5] 前記第二導電層は、金属、金属酸化物、カーボン材料及び有機高分子材料から選ばれる1つ以上からなる、請求項4に記載の固体接合型光電変換素子。
- [請求項6] 前記発電層は、前記導電材側の面から前記第一導電層側へ伸びるクラックを1つ以上有し、
前記導電材は、前記発電層に密着し、且つ前記クラックを跨いでいる、請求項1～5の何れか一項に記載の固体接合型光電変換素子。
- [請求項7] 第一導電層と、ペロブスカイト層を含む発電層と、第二導電層を含む導電材と、をこの順に備えた固体接合型光電変換素子の製造方法において、
基材上に、前記第一導電層と、前記発電層と、をこの順に形成する工程と、
前記発電層の上に、前記導電材を張付ける工程と、
を有する、固体接合型光電変換素子の製造方法。
- [請求項8] 前記導電材を張付ける工程において、前記発電層の上に、前記導電材を載せた後、プレスすることにより張付ける、請求項7に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

- [請求項9] 前記第二導電層は金属箔である、請求項7又は8に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。
- [請求項10] 前記導電材は、前記第二導電層と支持材を備えた積層体である、請求項7又は8に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。
- [請求項11] 前記第二導電層は、金属、金属酸化物、カーボン材料及び有機高分子材料から選ばれる1つ以上からなる、請求項10に記載の固体接合型光電変換素子の製造方法。

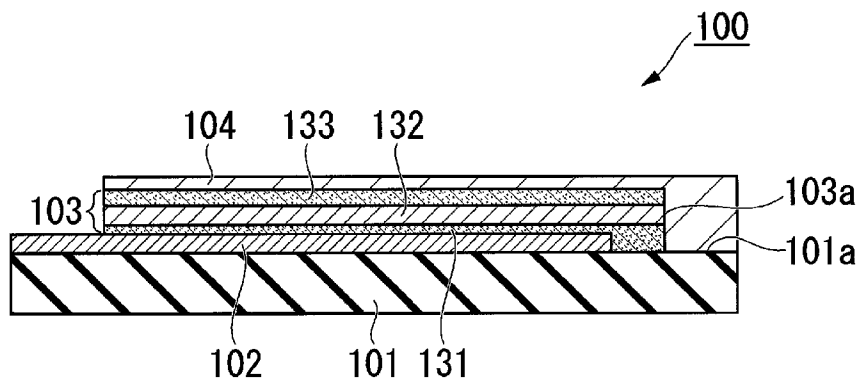
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/005959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/44(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)
H01L51/44

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 2014-229747 A (Peccell Technologies, Inc.), 08 December 2014 (08.12.2014), paragraphs [0085] to [0091] (Family: none)	1-2, 4-7, 10-11 1-3, 6-9
Y A	JP 2011-142217 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), paragraphs [0103] to [0106] & US 2012/0298174 A1 paragraphs [0151] to [0157] & WO 2011/083636 A1	1-3, 6-9 4-5, 10-11
A	JP 2014-236065 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 December 2014 (15.12.2014), entire 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 16 March 2017 (16.03.17)	Date of mailing of the international search report 28 March 2017 (28.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005959

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 2006-237165 A (Sharp Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2012/053373 A1 (Lintec Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text; all drawings & TW 201229191 A	1-11
A	JP 2013-225447 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), entire text; all drawings & US 9029885 B2 & WO 2013/161129 A1 & TW 201347256 A	1-11
A	JP 2012-124336 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/44(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. H01L51/44		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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
X	JP 2014-229747 A (ペクセル・テクノロジーズ株式会社) 2014. 12. 08, [0085] - [0091] (ファミリーなし)	1-2、4-7、10-11
Y		1-3、6-9
Y	JP 2011-142217 A (大日本印刷株式会社) 2011. 07. 21, [0103] - [0106]	1-3、6-9
A	& US 2012/0298174 A1; [0151]-[0157] & WO 2011/083636 A1	4-5、10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 16.03.2017	国際調査報告の発送日 28.03.2017	
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） 森江 健蔵 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4466

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
		— 1 1
A	JP 2014-236065 A (三井化学株式会社) 2014. 12. 15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 2006-237165 A (シャープ株式会社) 2006. 09. 07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	WO 2012/053373 A1 (リンテック株式会社) 2012. 04. 26, 全文、全図 & TW 201229191 A	1 — 1 1
A	JP 2013-225447 A (三井金属鉱業株式会社) 2013. 10. 31, 全文、全図 & US 9029885 B2 & WO 2013/161129 A1 & TW 201347256 A	1 — 1 1
A	JP 2012-124336 A (大日本印刷株式会社) 2012. 06. 28, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 — 1 1