(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
2024年8月29日(29.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/176803 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) *H01L 31/0747* (2012.01)
H01L 31/0224 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/003815

(22) 国際出願日： 2024年2月6日(06.02.2024)

(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 2023-026205 2023年2月22日(22.02.2023) JP

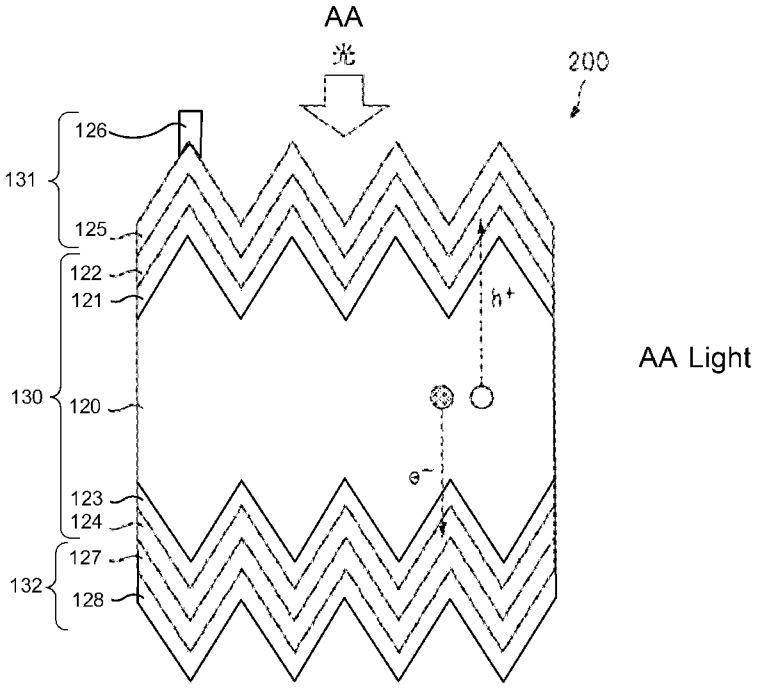
(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鯉田 崇(**KOIDA, Takashi**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 齋 均(**SAI, Hitoshi**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松井 卓矢(**MATSUI, Takuya**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人鷲田国際特許事務所(**WASHIDA & ASSOCIATES**); 〒1600023 東京

(54) **Title:** TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, SUBSTRATE HAVING TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称： 透明導電膜、透明導電膜付基板、および光電変換素子



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a transparent electrically conductive film which can be formed at a low temperature, has high transparency and high electrical conductivity, and has a low indium content or does not contain indium. This transparent electrically conductive film contains a metal oxide whose primary component is amorphous tin oxide. Among metal elements that constitute the metal oxide, the amount of Sn is

WO 2024/176803 A1

［続葉有］

都新宿区西新宿１－２３－７ 新宿ファーストウェスト８階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

85 atom% or more and the amount of In is 4 atom% or less. The transparent electrically conductive film has a resistivity of 2×10^{-3} Ω·cm or less.

(57) 要約：低温で成膜が可能であり、高い透明性および高い導電性を有し、さらにインジウム量が少ない、もしくはインジウムを含まない透明導電膜の提供を目的とする。当該透明導電膜は、非晶質の酸化錫が主成分である金属酸化物を含み、前記金属酸化物を構成する金属元素のうちＳｎの量が８５原子％以上であり、Ｉｎの量が４原子％以下であり、かつ比抵抗が２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

透明導電膜、透明導電膜付基板、および光電変換素子

技術分野

[0001]　本発明は、透明導電膜、透明導電膜付基板、および光電変換素子に関する。

背景技術

[0002]　ディスプレイや、太陽電池等といった光電子デバイスの受光側透明電極用の透明導電膜として、ＩＴＯ（スズドープ酸化インジウム）等のIn_2O_3系材料が広く知られている（例えば特許文献１）。In_2O_3系材料は、低温プロセスで成膜可能であり、かつ高い透明性および導電性を兼ね備える、という利点がある。

[0003]　しかしながら、インジウムは希少金属であり、非常に高価であることから、In_2O_3系材料を他の材料に置き換えることが検討されている。比較的安価で、かつ低温での成膜が可能な透明導電膜として、ＺｎＯ（酸化亜鉛）からなる膜が知られている（例えば特許文献２）。ただし、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜は、耐湿性や耐薬品性が低い。したがって、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜をＩＴＯ等からなる透明導電膜と置き換えることは困難であった。

[0004]　一方、透明性が高く、かつ安定性や耐薬品性に優れる透明導電膜として、ＦＴＯ（フッ素ドープ酸化スズ）やＡＴＯ（アンチモンドープ酸化スズ）等、SnO_2（二酸化スズ）を含む膜も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１７／０５７５５６号

特許文献2：特開２０１２－１１７９０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、ＦＴＯやＡＴＯは多結晶であり、高温で成膜を行い、結晶性を良好にすることで、その導電性が高まる。そのため、ＦＴＯ膜やＡＴＯ膜は、熱ＣＶＤ法によって５００℃程度で成膜したり、スパッタ法によって４００℃～５００℃で成膜したりする必要がある。しかしながら、４００℃を超える高温での成膜は、当該膜を積層する基板や光電子デバイスの各層に熱的ダメージを及ぼしやすい。したがって、ＦＴＯやＡＴＯを光電子デバイスの透明導電膜に使用することは困難であった。そのため、現状では、希少なインジウムを主成分とするIn_2O_3系の透明導電膜を使用せざるを得なかった。

[0007] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。本発明は、低温で成膜が可能であり、高い透明性および高い導電性を有し、さらにインジウム量が少ない、もしくはインジウムを含まない透明導電膜、ならびにこれを含む透明導電膜付基板および光電変換素子の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態は、非晶質の酸化錫が主成分である金属酸化物を含み、前記金属酸化物を構成する金属元素のうちＳｎの量が８５原子％以上であり、Ｉｎの量が４原子％以下であり、かつ比抵抗が2×10^{-3}Ω・ｃｍ以下である、透明導電膜を提供する。

[0009] 本発明の一実施形態は、基板と、前記基板上に配置された上記透明導電膜と、を含む、透明導電膜付基板も提供する。

[0010] さらに、本発明の一実施形態は、光電変換層と、前記光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第１電極と、前記光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第２電極と、を有し、前記第１電極および前記第２電極の少なくとも一方が、上記透明導電膜を含む、光電変換素子も提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低温で成膜が可能であり、かつ高い透明性および高い導電性を有し、さらにインジウム含有量が少ない、もしくはインジウムを含ま

ない透明導電膜が提供される。また、当該透明導電膜は、太陽電池等の各種光電変換素子に適用可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１Ａは、透明導電膜中のＳｎの価数と、消衰係数ｋとの相関性を説明するためのグラフであり、図１Ｂは、透明導電膜中のＳｎの価数と吸収係数αとの相関性を説明するためのグラフである。

[図2]図２は、透明導電膜の表面からの深さと、透明導電膜中の水素原子濃度との関係を示すグラフである。

[図3]図３は、本発明の一実施形態に係る透明導電膜を形成可能な反応性プラズマ堆積装置の模式図である。

[図4]図４は、Ｓｉヘテロ接合型太陽電池の構造を示す模式図である。

[図5]図５は、ペロブスカイト型太陽電池の構造を示す模式図である。

[図6]図６は、実施例１－１および１－２で作製した非晶質SnO_2膜、および参考例１で作製したａ－In_2O_3：Ｈ膜の波長毎の消衰係数ｋおよび屈折率ｎを示すグラフである。

[図7]図７Ａは、ＰＥＴ基板のみ、ＰＥＴ基板および透明導電膜（実施例１－３）、SiO_2付ＰＥＴ基板および透明導電膜（実施例１－４）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを示すグラフであり、図７Ｂは、ガラス基板のみ、ガラス基板および透明導電膜（実施例１－３、実施例１－４）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを示すグラフである。

[図8]図８は、実施例２－１、２－２、および参考例２で作製したフロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の外部量子効率スペクトルである。

[図9]図９は、実施例３－１、３－２、および参考例３で作製したリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の電流－電圧特性を示すグラフである。

[図10]図１０は、実施例３－２ａ、および参考例３で作製したリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の電流－電圧特性を示すグラフである。

[図11]図１１は、各実施例で作製したＳｉヘテロ接合型太陽電池の直列抵抗値を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、「～」で示す数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を含む数値範囲を意味する。

[0014] １．透明導電膜

本発明の透明導電膜は、非晶質の酸化錫が主成分である金属酸化物を含み、金属酸化物を構成する金属元素のうちＳｎの量が８５原子％以上であり、Ｉｎの量が４原子％以下であり、かつ比抵抗が２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下である。なお、本明細書において、透明導電膜中の酸化錫が「非晶質」であるとは、Ｘ線回折強度（ＸＲＤ強度）を測定したときに、非晶質由来のブロードなピークが支配的で結晶由来のピークが顕著に確認されないことをいう。つまり、透過電子顕微鏡像（ＴＥＭ像）を観察した時に非晶質構造が支配的で非晶質層の中に結晶質が点在する程度の微結晶性は有していてもよい。また、当該透明導電膜は、本発明の目的および効果を損なわない範囲で、上記金属酸化物以外の成分を一部に含んでいてもよく、例えばフッ素等がドープされていてもよいが、その８５質量％以上が上記金属酸化物であることが好ましく、上記金属酸化物からなることがより好ましい。

[0015] 上述のように、多結晶のＦＴＯ（SnO_2：Ｆ）やＡＴＯ（SnO_2：Ｓｂ）等については、高い透明性や高い導電性を有することが知られている。しかしながら、これらは低温での成膜が難しいことから、実用化が難しかった。これに対し、本発明者らが鋭意検討したところ、非晶質の酸化錫を主に含む膜は、低温で成膜できるだけでなく、透明性および導電性が非常に優れることが明らかとなった。その理由は、以下のように考えられる。

[0016] 酸化錫（特にSnO_2）の伝導帯は、主としてＳｎ５ｓ軌道から構成される。そして、当該Ｓｎ５ｓ軌道は、空間的な電子の広がりが大きく、球形のｓ軌道同士が重なっている。したがって、非晶質構造とすることでボンド角が揺らいだとしても、軌道同士の重なりは、結晶質の場合と比較してそれほど減少せず、電子の高い移動度が実現すると考えられる。実際、非晶質のSnO_2からなる膜における、電子の有効質量は０．３５m_0であり、結晶質のＳ

ｎＯ$_2$からなる膜の電子の有効質量と大きく変わらない。したがって、キャリア伝導路が非晶質構造の影響を受けにくく、非晶質の酸化錫（特にＳｎＯ$_2$）によって、結晶質のＳｎＯ$_2$と同様の高い透明性および高い導電性が実現されると考えられる。

[0017] なお、本発明の透明導電膜は、耐湿性が良好であるという利点も有する。

[0018] ここで、透明導電膜の高い透明性および高い導電性を実現する観点で、金属酸化物を構成する全金属元素に対して、８５原子％以上がＳｎであればよいが、Ｓｎの量は９０原子％以上がより好ましく、９５原子％以上がさらに好ましい。また、金属酸化物は、本発明の目的および効果を損なわない範囲で、Ｓｎ以外の金属元素を含んでいてもよいが、その総量は、金属酸化物を構成する全金属元素に対して１５原子％以下が好ましく、１０原子％以下がより好ましく、５原子％以下がさらに好ましい。

[0019] 金属酸化物が含む、Ｓｎ以外の金属元素の例には、Ｉｎ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｂ、Ｇａ、Ｂａ、Ｍｏ、Ｐｂ、Ｒｂ、Ｒｅ、Ｓｂ、Ｗ、Ｃｅ、Ｃｓ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｈｏ、Ｌａ、Ｌｕ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｓｍ、Ｔｂ、Ｖ、Ｙ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ等が含まれ、中でもＺｎ、Ｃｄ、Ｂ、Ｇａ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｅが好ましい。金属酸化物は、これらを１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。金属酸化物が、Ｓｎ以外の金属元素をさらに含むと、透明導電膜を成膜するための材料の加工性が良好になったり、金属元素の種類によっては、透明導電膜の密度や透明性や導電性がさらに良好になったりする。

[0020] ただし、金属酸化物を構成する金属元素の総量に対して、Ｉｎの量は、４原子％以下であり、３原子％以下が好ましく、０．０９原子％以下が好ましく、実質的に含まないことがより好ましい。Ｉｎの量が少ないほど、透明導電膜のコストを低減できる。また、金属酸化物（透明導電膜）が、特定化学物質であるＩｎを含むと、当該透明導電膜を取り扱う作業全般が規制の対象となる。これに対し、金属酸化物がＩｎを含まない場合等には、規制対象とならず、作業性が向上するという利点もある。金属酸化物を構成する各金属

元素の量は、透明導電膜の組成をＩＣＰ分析法で確認すること等によって特定可能である。

[0021] また、透明導電膜（金属酸化物）では、Ｓｎが主に４価（Sn^{4+}）の状態で含まれていることが好ましい。Ｓｎは、Sn^{4+}およびSn^{2+}の混合原子価を取りうるが、透明導電膜中のSn^{2+}の量が増えると、アクセプター型の欠陥が増える。その結果、キャリア濃度および移動度が共に低下し、後述の表１に示すように、比抵抗が増加する傾向にある。透明導電膜中のＳｎの価数を直接測定することは難しいが、Ｓｎの価数と、透明導電膜の波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における消衰係数ｋあるいは吸収係数αとの間には相関性がある。そこで、透明導電膜の消衰係数ｋあるいは吸収係数αを確認することで、透明導電膜中のＳｎの価数を評価できる。図１Ａに、Sn^{4+}量とSn^{2+}量との比率を変化させたときの、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下における消衰係数ｋを示す。図１Ｂに、Sn^{4+}量とSn^{2+}量との比率を変化させたときの、波長４００ｎｍ以上６００ｎｍ以下における吸収係数αを示す。

[0022] 図１Ａに示すように、Sn^{4+}を主に含む透明導電膜では、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲で、消衰係数ｋが非常に小さい。これに対し、透明導電膜中のSn^{2+}の割合が多くなると、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における消衰係数ｋが大きくなる。そこで、透明導電膜の波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における、消衰係数ｋの最大値（最大消衰係数）は、０．０３３以下が好ましく、０．０２５以下がより好ましく、０．０１７以下がさらに好ましい。波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における最大消衰係数が０．０３３以下である場合には、透明導電膜中の４価のＳｎ量が十分に多いといえ、高い透明性や高い導電性がさらに実現されやすくなる。なお、当該消衰係数ｋは、分光エリプソメトリー装置により、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下の光の反射光を測定し、入射光と反射光の偏光状態の変化から求めることが可能である。

[0023] 一方、図１Ｂに示すように、Sn^{4+}を主に含む透明導電膜では、波長４２

０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲における、吸収係数αが非常に小さい。これに対し、透明導電膜中のＳｎ$^{2+}$の割合が多くなると、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における吸収係数αが大きくなる。透明導電膜の波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における、吸収係数αの最大値（最大吸収係数）は、１×１０^{4}ｃｍ$^{-1}$以下が好ましく、７．５×１０^{3}ｃｍ$^{-1}$以下がより好ましく、５×１０^{3}ｃｍ$^{-1}$以下がさらに好ましい。波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における最大吸収係数αが１×１０^{4}ｃｍ$^{-1}$以下である場合には、透明導電膜中の４価のＳｎ量が十分に多いといえ、高い透明性や高い導電性がさらに実現されやすくなる。なお当該吸収係数αは分光光度計により、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下の光の透過率と反射率を測定し、得られた吸収スペクトルから求めることが可能である。

[0024] なお、透明導電膜中の消衰係数ｋやあるいは吸収係数αを調整する方法は制限されないが、透明導電膜の成膜を、十分な量の酸素が存在する雰囲気で行ったり、製膜チャンバーに残存する水蒸気分圧を減少したり、２００℃以下程度で加熱製膜することで、調整できる。

[0025] ここで、透明導電膜の比抵抗は、２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であればよいが、１．５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下が好ましく、１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下がより好ましい。透明導電膜の比抵抗が、２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であると、例えば光電変換素子の透明電極等、様々な用途に当該透明導電膜を使用可能となる。上記比抵抗は、ロレスタ（低抵抗率計）によって特定可能である。

[0026] なお、本発明者らの鋭意検討によれば、透明導電膜の比抵抗を低めるうえで、透明導電膜の膜密度は高いほどが好ましいことも明らかとなった。後述の実施例１－１に示す方法と同様の方法で、以下の４つの試料を作製した。このときの組成、膜密度、および比抵抗を下記表１に示す。なお、平均組成はラザフォード後方散乱分析（ＲＢＳ）法で分析し、比抵抗はロレスタ（低抵抗率計）により測定した。さらに、膜密度は、ＲＢＳ法により決定した面密度と分光エリプソメトリーで決定した膜厚から算出した。

[0027]

[表1]

試料	平均組成（原子%）			膜密度	比抵抗
	Sn	O	Ar	（g/cm^3）	（Ω･cm）
1	33.5	66.5	－	6.3	2.0×10^{-3}
2	33.5	66.5	－	6.6	1.2×10^{-3}
3	33.6	66.4	－	6.7	9.1×10^{-4}
4	44.7	55.2	0.1	5.5	2.2×10^{5}

表１に示すように、透明導電膜の膜密度が高まるにつれて、比抵抗が低下する。そして、当該結果を鑑みると、透明導電膜の比抵抗を２．０×１０$^{-3}$以下にする観点では、ラザフォード後方散乱分析（ＲＢＳ）法により分析される膜密度を、５．６ｇ／ｃｍ^{3}以上とすることが好ましく、膜密度は６．３ｇ／ｃｍ^{3}以上がより好ましく、６．４ｇ／ｃｍ^{3}以上がさらに好ましいといえる。なお、Ｘ線反射（ＸＲＲ）法でも膜密度を算出することが可能である。ただし、ＸＲＲ法では膜組成を仮定して膜密度を算出する。したがって、ＲＢＳ法およびＸＲＲ法のどちらが真値に近いかは、薄膜でかつ膜密度が既知の標準試料が存在しないため、未だ明らかになっていない。そのため、上記結果は真値から誤差を含んだ値とも考えられるが、透明導電膜の膜密度が高い方が好ましいことは明らかであり、ＲＢＳ法で膜密度を測定する場合には、上記値以上であることが好ましいといえる。

[0028] さらに、本発明者らの鋭意検討によって、透明導電膜の比抵抗を低めるうえで、透明導電膜中の二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）で測定される水素原子濃度を制御し、水素原子濃度を低く調整するほうが好ましいことも明らかとなった。水素原子濃度が低くなると、緻密な膜が形成され、膜密度の高い膜が得られるともいえる。

[0029] 後述の実施例１－１や１－２に示す方法と同様の方法で、以下の５つのＳｎＯ$_2$膜（透明導電膜）を作製した。これらの透明導電膜について、一方の表面から、ＳＩＭＳで水素原子濃度を測定したときの、透明導電膜の深さと水素原子濃度との関係を図２に示す。透明導電膜の表面や、透明導電膜と他の膜（ここではガラス基板）との界面では水素原子が蓄積しやすく、その内部

と比べ高濃度となることが図２から明らかである。また、ＳＩＭＳ分析ではスパッタ用イオンによる元素の押し込みが生じるため、深い方に広がったプロファイルとなる。そこで、これらの透明導電膜の内部（両方の表面（もしくは界面）からそれぞれ１０ｎｍ以上内側の領域）における水素原子の濃度を特定した。結果を下記表２に示す。また、各透明導電膜について、それぞれ比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定した。結果を下記表２に示す。

[0030] [表2]

試料		水素原子濃度（原子/cm^3）	比抵抗（Ω･cm）
1	アニールなし	6×10^{21}～9×10^{21}	2.0×10^{-3}
2	アニールあり	6×10^{21}～9×10^{21}	1.7×10^{-3}
3	アニールなし	3×10^{21}～5.5×10^{21}	1.2×10^{-3}
4	アニールあり	3×10^{21}～5.5×10^{21}	9.1×10^{-4}
5	アニールなし	2.5×10^{21}～3.5×10^{21}	9.5×10^{-4}

上記表に示すように、透明導電膜内部の水素原子濃度が低くなるにつれて、比抵抗が小さくなる。また、比抵抗を２．０×１０$^{-3}$以下にする観点では、透明導電膜の両表面からそれぞれ１０ｎｍ以上内側の領域における水素原子の濃度を、８×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下とすることが好ましく、７×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、６×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下がさらに好ましいといえる。

[0031] ここで、透明導電膜の厚みは、その用途に応じて適宜選択される。透明導電膜を、後述の光電変換素子の受光側または光出射側の透明電極として使用する場合には、１ｎｍ以上５０００ｎｍ以下が好ましく、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下がより好ましい。透明導電膜の厚みが当該範囲であると、透明電極に必要とされる、高い透明性および高い導電性が得られやすくなる。

[0032] 上記透明導電膜の製造方法は、上述の組成や比抵抗を満たすことが可能な限りにおいて、特に制限されず、例えば反応性プラズマ堆積法を利用した成膜法やスパッタ法で成膜可能である。以下、反応性プラズマ堆積法を利用した成膜法を説明するが、上記透明導電膜の製造方法は、当該方法に限定され

ない。後述の実施例では、マグネトロンスパッタ法により透明導電膜を形成する方法も示す。

[0033] 反応性プラズマ堆積法による成膜は、例えば図３の模式図に示す反応性プラズマ堆積装置１００によって行うことができる。ただし、反応性プラズマ堆積装置１００の構成は、当該構成に限定されない。

[0034] 当該反応性プラズマ堆積装置１００は、材料を所定の温度で保持するためのハース部１０と、プラズマビーム２１およびプラズマ２２を発生させるためのプラズマガン２０と、プラズマガン２０から発生したプラズマビーム２１をハース部１０内の材料に導くプラズマビームコントローラ３０と、これらを収容するチャンバー４０と、を有する。当該反応性プラズマ堆積法により、基板１上に上述の透明導電膜を形成する場合、ハース部１０に材料を収容し、所定の位置に基板１を設置する。また、チャンバー４０内部を、所定の雰囲気、かつ所定の圧力に調整する。そして、プラズマガン２０からプラズマビーム２１およびプラズマ２２を発生させる。プラズマガン２０から出射したプラズマビーム２１は、プラズマビームコントローラ３０によってハース部１０に導かれ、ハース部１０の材料に垂直に入射する。プラズマビーム２１の照射によって加熱された材料は昇華し、プラズマ２２中でイオン化する。そして、イオン化した材料１１は、活性化した状態で、基板１に到達する。これにより、基板１上に、上述の透明導電膜が形成される。

[0035] ここで、上記反応性プラズマ堆積法にて透明導電膜を成膜する場合、ハース部１０に収容する材料は、上述の透明導電膜の組成と略同様の組成を有する焼結体、透明導電膜を構成する金属、その金属の亜酸化物を含む金属酸化物からなる焼結体、そしてそれらの混合物が好ましい。当該焼結体は、非晶質であってもよく、結晶質であってもよい。当該焼結体は、SnO_2あるいはＳｎＯあるいはＳｎと、必要に応じて他の金属や金属酸化物とを混合し、これを常圧焼結法、ホットプレス法等、公知の方法で焼結することで得られる。

[0036] また、透明導電体（金属酸化物）中の酸化錫を非晶質とするためには、基

板１の温度を、３００℃以下に維持することが好ましい。基板１の温度を、特に意図的な加熱をしない場合、すなわち室温程度でもよい。また、意図的に冷却した０℃程度でもよい。

[0037] また、チャンバー内の圧力は、０．０１Ｐａ以上１０Ｐａ以下が成膜効率の観点で好ましく、０．１Ｐａ以上１Ｐａ以下がより好ましい。また、チャンバー４０内の雰囲気は、例えば窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気であってもよいが、Ｓｎを４価（Sn^{4+}）にしやすくするため、雰囲気中に酸素を導入することが好ましく、酸素分圧を０．０１Ｐａ以上１０Ｐａ以下することがより好ましく、０．１Ｐａ以上１Ｐａ以下とすることがさらに好ましい。酸素分圧を当該範囲にすると、上述の消衰係数や吸収係数を有する透明導電膜がさらに得られやすくなる。

[0038] また、上記反応性プラズマ堆積法による成膜後、２０℃以上４００℃以下、好ましくは１００℃以上３００℃以下で、熱処理をすることが好ましい。熱処理の時間は０．１秒以上２４時間以下が好ましく、０．１秒以上１時間以下がより好ましい。アニール処理を行うと、構造緩和が起こり、得られる透明導電膜が安定になりやすく、導電率がさらに低くなりやすい。

[0039] ２．透明導電膜付基板

本発明の透明導電膜付基板は、基板と、当該基板上に配置された上記透明導電膜と、を有していればよく、基板の形状や上記透明導電膜の厚さ等は特に制限されない。また、基板の全面に上記透明導電膜が配置されていてもよく、基板の一部領域のみに上記透明導電膜が配置されていてもよい。さらに、基板および上記透明導電膜以外の構成を含んでいてもよい。例えば基板と上記透明導電膜との間、もしくは上記透明導電膜上に、任意の層（例えば上記以外の導電膜や、バリア膜等）を有していてもよい。任意の層は、公知の層とすることができる。

[0040] 基板の材料は、ガラス等の無機材料であってもよいが、樹脂材料であってもよい。すなわち、基板は樹脂フィルムであってもよい。また基板は、複数層から構成されていてもよい。また基板の形状は特に制限されず、平板状で

あってもよく、立体的な形状を有していてもよい。さらに、基板の光透過性は、その用途に応じて適宜選択され、光透過性を有していてもよく、光透過性を有していなくてもよい。当該基板はフレキシブル性を有していてもよい。

[0041] 上述の透明導電膜は、高い透明性および導電性を有する。さらに上記透明導電膜は、比較的低い温度（例えば３００℃以下）で成膜可能である。したがって、基板として各種材料からなる基板を使用可能である。

[0042] 当該透明導電膜付基板の構造の例には、基板／バリア膜／上記透明金属膜を含む積層構造や、基板／上記以外の導電膜／上記透明導電膜を含む積層構造、基板／上記透明導電膜／上記以外の導電膜を含む積層構造等、様々な構造が含まれる。

[0043] 当該透明導電膜付基板の用途は、後述の光電変換素子に限定されず、その例には、各種光検出素子、ディスプレイ、ウェアラブルデバイス、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）、透明ヒータ、赤外線通信用デバイス、赤外線センサ、熱線反射材、電磁波遮断材、帯電防止剤等が含まれるが、これらに限定されない。

[0044] ３．光電変換素子

上述の透明導電膜は、光電変換層と、当該光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第１電極と、当該光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第２電極と、を有する光電変換素子の、第１電極および第２電極のいずれか一方、もしくは両方に使用可能である。なお、第１電極や第２電極は、複数層で構成されていてもよい。この場合、第１電極を構成するいずれかの層、もしくは第２電極を構成するいずれかの層が、上述の透明導電膜であればよい。またこのとき、２層以上が上述の透明導電膜であってもよい。なお、光電変換素子の種類によっては、第１電極層や第２電極層に相当する層を、電子輸送層、キャリア選択層、ｎ型バッファ層、（導電性を有する）キャップ層等と称する場合もあるが、上記透明導電膜は、これらの層にも使用可能である。

[0045] 本明細書において、「光電変換素子」とは、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子、または電気エネルギーを光エネルギーに変換する素子をいう。光電変換素子の例には、太陽電池、有機ＥＬ素子、発光ダイオード、レーザーダイオード等が含まれる。以下、光電変換素子が太陽電池である場合を説明するが、上述の透明導電膜は、有機ＥＬ素子等の光出射側の透明電極や金属電極にも使用可能である。

[0046] また、上記透明導電膜を使用可能な太陽電池の種類は特に制限されず、公知のあらゆる種類の太陽電池に使用可能である。以下、いくつかの太陽電池の構成を示すが、上述の透明導電膜を使用可能な太陽電池の構成はこれらに限定されない。

[0047] （Ｓｉヘテロ接合型太陽電池）

Ｓｉヘテロ接合型太陽電池の構造の一例を図４に示す。当該Ｓｉヘテロ接合型太陽電池（以下、単に「太陽電池」とも称する）２００は、光電変換層１３０が、第１電極１３１および第２電極１３２によって挟み込まれた構造を有する。なお、当該太陽電池２００では、第１電極１３１側から光が入射する。

[0048] 当該太陽電池２００では、第１電極１３１が、受光側透明電極１２５およびグリッド電極１２６で構成され、第２電極１３２が、裏側透明電極１２７および金属電極１２８で構成されている。上述の透明導電膜は、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７のいずれか一方、もしくは両方に使用可能である。なお、いずれか一方のみに上述の透明導電膜を使用する場合、他方は、例えばＩＴＯ等の公知の透明導電膜とすることができる。太陽電池２００のコストを低減する観点では、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７の両方に、上述の透明導電膜を使用することが好ましい。また、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７のいずれか一方、もしくは両方を、複数の導電膜の積層体としてもよく、この場合、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７を構成するいずれかの層に、上述の透明導電膜を使用すればよい。例えば、上述の透明導電膜とＩＴＯ膜との積層体を受

光側透明電極１２５または裏側透明電極１２７として使用してもよい。受光側透明電極１２５または裏側透明電極１２７の一部に上述の透明導電膜を使用することで、ＩＴＯ（特にＩｎ）の使用量を低減できるという利点がある。なお、グリッド電極１２６および金属電極１２８は、公知の太陽電池の電極と同様であり、Ａｇ、Ｃｕ、複合金属等から構成される電極である。また、金属電極１２８は、図４では全面に形成されているが、グリッド電極１２６のようにグリッド状でも良く、その場合は、第２電極１３２側から入射する光も発電に寄与する、両面受光型太陽電池とすることができる。

[0049] 一方、光電変換層１３０は、ｎ型単結晶シリコン層１２０が、ｐ型半導体層１２２およびｎ型半導体層１２４によって挟み込まれた構造を有する。ｎ型単結晶シリコン層１２０とｐ型半導体層１２２との間、およびｎ型単結晶シリコン層１２０とｎ型半導体層１２４との間には、それぞれｉ型半導体層１２１、１２３が配置されている。

[0050] 上記光電変換層１３０の各層の配置順序は逆であってもよく、ｎ型半導体層が受光面側に、ｐ型半導体層が裏面側に配置されていてもよい。図４に示すような、受光面側に、ｐ型半導体層１２２、ｉ型半導体層１２１、およびｎ型単結晶シリコン層１２０で構成されるｐ－ｉ－ｎジャンクション構造が配置される構造は、通常、フロントジャンクション型と称され、裏面側にｐ－ｉ－ｎジャンクション構造が配置される構造は、リアジャンクション型と称される。本発明の太陽電池は、フロントジャンクション型であってもよく、リアジャンクション型であってもよい。また、本明細書では、光電変換層１３０がｎ型単結晶シリコン層１２０を有する場合を例に説明するが、光電変換層１３０は、ｎ型単結晶シリコン層１２０をｐ型単結晶シリコン層に置き換えた構造であってもよい。さらに、ｐ型半導体層およびｎ型半導体層がそれぞれ裏面側に櫛歯状に配置された構造であってもよい。このとき、受光面側には、ｐ型半導体層またはｎ型半導体層のいずれかを配置してもよく、受光面側にはこれらを配置しなくてもよい。

[0051] 当該光電変換層１３０のｎ型単結晶シリコン層１２０は、公知の太陽電池

のｎ型単結晶シリコン層と同様であり、例えばリン（Ｐ）等のｎ型不純物が導入されたｎ型単結晶シリコンからなる層である。ここで、ｎ型単結晶シリコン層１２０の受光面側および裏面側の表面は、（１００）面で構成される平坦な面であってもよいが、いずれか一方の面、もしくは両面に、シリコン（１１１）ファセット面で構成されるランダムピラミッドテクスチャ構造が形成されていることが好ましく、両面にランダムピラミッドテクスチャ構造が形成されていることがより好ましい。ｎ型単結晶シリコン層１２０の受光面側および裏面側にそれぞれランダムピラミッドテクスチャ構造が形成されていると、ｎ型単結晶シリコン層１２０に入射する光が、その表面で反射され難く、さらに入射した光が、光閉じ込め効果によって出射し難い。したがって、太陽電池２００の光電変換効率が高まりやすくなる。

[0052] 一方、ｐ型半導体層１２２の例には、例えばボロン（Ｂ）等のｐ型不純物が導入された、ｐ型の水素を含む非晶質シリコン（本明細書において、「（ｐ）ａ－Ｓｉ：Ｈ」とも称する）からなる層が含まれる。ただし、上述の透明導電膜とｐ型半導体層１２２とを隣接して配置する場合、ｐ型半導体層１２２を、水素化非晶質シリコン層内にｐ型微結晶シリコンを含むｐ型微結晶シリコン（本明細書では「（ｐ）ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ」とも称する）層とすることが好ましい。あるいは、ｐ型半導体層１２２を、ｐ型微結晶シリコンの合金層、例えば中の水素化非晶質シリコン層に酸素を添加したｐ型微結晶シリコンオキサイド（本明細書では「（ｐ）ｎｃ－ＳｉＯ$_x$：Ｈ」とも称する）層としてもよい。微結晶シリコンオキサイドは、酸素濃度が高いほど透明性が増す。一方で、酸素濃度が高いほど電気伝導率が低下するため、適切な範囲の酸素濃度を選ぶ必要があり、ｘは、０．１以上１．５以下が好ましい。これらの層に含まれる微結晶シリコン相は、微小なシリコン結晶子からなり、その結晶サイズはナノメートルオーダーが好ましい。後述の実施例で詳しく示すように、上述の透明導電膜と、（ｐ）ａ－Ｓｉ：Ｈ膜とを隣接して配置すると、太陽電池２００の直列抵抗が大きくなることがある。その結果、透明電極（ここでは受光側透明電極１２５）としてＩＴＯ膜を使用した場合と

比較して、曲線因子の低下が見られることがある。これに対し、上述の透明導電膜と、（ｐ）ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ膜または（ｐ）ｎｃ－ＳｉＯ$_x$：Ｈ膜とを隣接して配置すると、直列抵抗が大きくならず、ＩＴＯを透明電極とした場合と遜色がない電気特性が得られる。このように良好な電気特性が得られる理由としては、（ｐ）ａ－Ｓｉ：Ｈに較べて（ｐ）ｎｃ－Ｓｉ：Ｈや（ｐ）ｎｃ－ＳｉＯ$_x$：Ｈ膜ではキャリア濃度を高めることができる。その結果、透明導電膜とｐ型層の界面に生じる空乏層厚さが小さくなり、トンネル効果によるキャリア移動が可能となって抵抗が低減されるためと考えられる。

[0053] また、ｎ型半導体層１２４の例には、例えばリン（Ｐ）等のｎ型不純物が導入された、水素を含む非晶質シリコン（本明細書において、「（ｎ）ａ－Ｓｉ：Ｈ」とも称する）からなる層が含まれる。ただし、上述の透明導電膜とｎ型半導体層１２４とを隣接して配置する場合、ｎ型半導体層１２４を、水素化非晶質シリコン層内にｎ型微結晶シリコンを含むｎ型微結晶シリコン（本明細書では「（ｎ）ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ」とも称する）層とすることが好ましい。あるいは、ｎ型半導体層１２４をｎ型微結晶シリコンの合金層、例えばｎ型微結晶シリコン中の水素化非晶質シリコン層に酸素を添加したｎ型微結晶シリコンオキサイド（本明細書では「（ｎ）ｎｃ－ＳｉＯ$_x$：Ｈ」とも称する）層としてもよい。微結晶シリコンオキサイドは、酸素濃度が高いほど透明性が増す。一方で、酸素濃度が高いほど電気伝導率が低下するため、適切な範囲の酸素濃度を選ぶ必要があり、ｘは、０．１以上１．５以下が好ましい。これらの層に含まれる微結晶シリコン相は、微小なシリコン結晶子からなり、その結晶サイズはナノメートルオーダーが好ましい。後述の実施例で詳しく示すように、上述の透明導電膜と、（ｎ）ａ－Ｓｉ：Ｈ膜とを隣接して配置した場合にも、太陽電池２００の直列抵抗が大きくなることがある。これに対し、上述の透明導電膜と、（ｎ）ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ膜または（ｎ）ｎｃ－ＳｉＯ$_x$：Ｈ膜とを隣接して配置すると、直列抵抗が大きくならず、ＩＴＯを透明電極とした場合と遜色がない電気特性が得られる。

[0054] また、ｉ型半導体層１２１、１２３は、公知の太陽電池のｉ型半導体層と

同様であり、例えば、水素を添加した真性非晶質シリコン（本明細書において、「（ｉ）ａ－Ｓｉ：Ｈ」とも称する）からなる層である。

[0055] 当該太陽電池２００では、グリッド電極１２６側から入射した光が、透明電極１２５や、ｐ型半導体層１２２、ｉ型半導体層１２１を介して、ｎ型単結晶シリコン層１２０に入射する。当該ｎ型単結晶シリコン層１２０に入射した光のうち、シリコンのバンドギャップより大きな光エネルギーによって、ｎ型結晶シリコンが励起され、電子正孔対が形成される。電子（e^-）は、金属電極１２８側に移動する。一方、正孔（h^+）は、グリッド電極１２６側に移動し、太陽電池２００が動作する。

[0056] 上記太陽電池２００の製造方法は特に制限されない。例えば公知の方法により、光電変換層１３０を形成し、当該光電変換層１３０上に、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７をそれぞれ形成する。受光側透明電極１２５または裏側透明電極１２７として、ＩＴＯ膜を形成する場合には、スパッタリング法等によって形成可能である。一方、受光側透明電極１２５や裏側透明電極１２７として、上述の透明導電膜を形成する場合、上述の反応性プラズマ堆積法等によって成膜可能である。上述のように、非晶質のSnO_2を含む透明導電膜は、比較的低温（例えば３００℃以下）で成膜可能である。したがって、光電変換層１３０上に積層しても、光電変換層１３０中の各層を劣化させ難い、という利点がある。なお、受光側透明電極１２５および裏側透明電極１２７の作製後、上述のグリッド電極１２６および金属電極１２８を公知の方法で作製する。

[0057] （ペロブスカイト型太陽電池）

上述の透明導電膜は、例えばペロブスカイト型太陽電池にも適用可能である。ペロブスカイト型太陽電池の構造の一例を図５に示す。当該ペロブスカイト型太陽電池４００は、基板／第１電極／第１バッファ層／光吸収（ハライド系ペロブスカイト材料）層／第２バッファ層／第２電極がこの順に積層された構造を有する。第１バッファ層と第２バッファ層は、いずれかが正孔輸送層として機能し、他方が電子輸送層として機能する。当該ペロブスカイ

ト型太陽電池が、より優れた変換効率を達成するためには、これらの層を具備することが望ましいが、実施形態においては必ずしも必須ではなく、これらのいずれか、または両方が具備されていなくても良い。また第１バッファ層および第２バッファ層の両方または一方は、異なる材料が積層された構造を有していてもよい。当該ペロブスカイト型太陽電池は、第２電極から光が入射してもよく基板側から光が入射してもよい。上述の透明導電膜は、当該ペロブスカイト型太陽電池の第１電極および第２電極のいずれか一方、または両方に使用可能である。

[0058] なお、第１電極や第２電極はそれぞれ、複数の導電膜の積層体であってもよく、この場合、いずれかの層に上記透明導電膜を使用すればよい。第１電極や第２電極が複数層の導電膜の積層体である場合、第１電極や第２電極は、上述の透明導電膜とＩＴＯ膜との２層構造としたり、上記透明導電膜／ＩＴＯ膜／上記透明導電膜の３層構造としたりしてもよい。従来の導電層や対極は、ＩＴＯ膜からなることが一般的であるが、一部に上述の透明導電膜を使用することで、ＩＴＯ（特にＩｎ）の使用量を低減できるという利点がある。

[0059] また、上述の透明導電膜は、比較的低温で成膜可能である。したがって、上記透明導電膜を導電層に用いる場合、基板として、ガラス板等の無機材料からなる基板だけでなく、樹脂からなる基板やフィルムを使用可能である。なお、当該ペロブスカイト型の各層の材料は、公知のペロブスカイト型太陽電池の各層の材料と同様である。

[0060] （その他の太陽電池）

上述のＳｉヘテロ接合型太陽電池やペロブスカイト太陽電池以外の太陽電池、例えばＴＯＰＣｏｎ（Ｔｕｎｎｅｌ Ｏｘｉｄｅ Ｐａｓｓｉｖａｔｅｄ Ｃｏｎｔａｃｔ）型の太陽電池や、ＣｄＴｅ太陽電池、$CuInSe_2$に代表されるＩ－ＩＩＩ－ＶＩ$_2$族化合物太陽電池、Cu_2ZnSnS_4に代表されるＩ$_2$－ＩＩ－ＩＶ－ＶＩ$_4$族化合物太陽電池、Cu_2SnS_3に代表されるＩ$_2$－ＩＶ－ＶＩ$_3$族化合物太陽電池、Cu_2Sに代表されるＩ$_2$－ＶＩ族化合

物太陽電池、ＳｎＳに代表されるＩＩ－ＶＩ族化合物太陽電池、上記ペロブスカイト型太陽電池とＳｉ系太陽電池等とを組み合わせた多接合構造の太陽電池等、いずれの構造の太陽電池の電極にも、上述の透明導電膜を使用可能である。なお、ここでのＴＯＰＣｏｎ型の太陽電池は、トンネル酸化膜上の半導体層の上に上述の透明導電膜を積層した構造を有する。いずれの態様においても、上述の透明導電膜を単層で電極として使用してもよく、ＩＴＯ膜等の公知の導電膜と上述の透明導電膜との積層体を電極として使用してもよい。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれによって何ら制限を受けない。

[0062] １．透明導電膜の作製

本発明の透明導電膜の光学的特性および導電性を、従来の透明導電膜（In_2O_3膜）の光学特性および導電性と以下の方法で比較し、評価した。

[0063] （実施例１－１）

以下の反応性プラズマ堆積法により、透明導電膜を作製した。

基板として、熱酸化膜（厚さ５０ｎｍ）付きＳｉ基板（寸法３０ｍｍ×３０ｍｍ）および無アルカリガラス基板（コーニング社製ＸＧ）（寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）を準備し、図３に示す反応性プラズマ堆積装置１００の所定の位置にそれぞれ固定した。また、透明導電膜の材料SnO_2焼結体を準備し、反応性プラズマ堆積装置１００のハース部１０内に収納した。チャンバー４０内での基板１の温度は非加熱（室温）とした。さらに、当該反応性プラズマ堆積装置１００のチャンバー４０内にＡｒとO_2ガスとを導入し、チャンバー４０内の圧力を０．４Ｐａ（酸素分圧０．３Ｐａ）に調整した。そして、プラズマガン２０からプラズマビーム２１を出射させ、プラズマビームコントローラ３０によって、プラズマビーム２１が材料に垂直に入射するように、プラズマビーム２１の位置を調整した。このとき、放電電流値は１５０ｍＡとした。当該条件で０．７分成膜を行い、厚み７０ｎｍの透明導電

膜（SnO_2膜）を得た。

[0064] 作製した透明導電膜について、下記条件でＸ線回折強度（ＸＲＤ強度）を測定したところ、ピークが確認されず、SnO_2が非晶質であることが確認された。

（測定条件）

装置：ＲＩＧＡＫＵ　ＳｍａｒｔＬａｂ

Ｘ線：Ｃｕ　Ｋα線

出力：９ｋＷ

[0065] さらに、作製した透明導電膜の組成をＩＣＰ分析法で確認したところ、構成する金属元素はＳｎのみであり、Ｉｎは定量下限以下であった。さらに、比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定したところ、１．２×10^{-3}Ω・ｃｍであった。

[0066] 熱酸化膜付きＳｉ基板上の当該透明導電膜について、分光エリプソメトリー装置により、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下の光の反射光を測定した。入射光と反射光の偏光状態の変化、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光の最大消衰係数ｋを確認したところ、当該範囲における最大消衰係数ｋは、０．０１８であった。さらに、透明導電膜の波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における屈折率ｎは２．０９～２．１７であった。

[0067] さらに、コーニング社製ＸＧガラス基板上に作製した当該透明導電膜について、分光光度計により、波長２２０ｎｍ以上２５００ｎｍ以下の光の透過スペクトル、反射スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光の最大吸収係数αを確認したところ、当該範囲における最大吸収係数αは、３２１９ｃｍ$^{-1}$であった。

[0068] また、上記透明導電膜を温度８５℃、湿度８５％の恒温恒湿槽に１０００時間投入後、比抵抗を上記と同様に測定したところ、１．１×10^{-3}Ω・ｃｍであり、耐湿性も優れることが確認された。また、比較として、ＦＴＯコートガラス基板（ＡＧＣファブリテック社製ｔｙｐｅ－ＶＵ）、比抵抗１．１×10^{-3}Ω・ｃｍについても、同様の試験を行ったところ、試験後の比抵

抗が１．１×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。つまり、上記透明導電膜（SnO_2膜）は、ＦＴＯ膜と比較して遜色のない耐湿性を有していることが確認された。

[0069] （実施例１－２）

実施例１－１と同様の反応性プラズマ堆積法により、基板上に厚み７０ｎｍの非晶質のSnO_2膜（透明導電膜）を作製し、当該透明導電膜を、窒素雰囲気下、２００℃で０．５時間アニール処理した。アニール処理後の透明導電膜の比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定したところ、９．１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0070] さらに、アニール処理後の熱酸化膜付きＳｉ基板上の当該透明導電膜について、分光エリプソメトリー装置により、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下の光の反射光を測定した。入射光と反射光の偏光状態の変化、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光の最大消衰係数ｋを確認したところ、当該範囲における最大消衰係数ｋは、０．０２１であった。さらに、透明導電膜の波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における屈折率ｎは２．０８～２．１６であった。コーニング社製ＸＧガラス基板上に作製した当該透明導電膜について、分光光度計により、波長２２０ｎｍ以上２５００ｎｍ以下の光の透過スペクトル、反射スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光の最大吸収係数αを確認したところ、当該範囲における最大吸収係数αは、５７４０ｃｍ$^{-1}$であった。

[0071] また、上記透明導電膜を温度８５℃、湿度８５％の恒温恒湿槽に１０００時間投入後、比抵抗を上記と同様に測定したところ、９．６×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであり、耐湿性も優れることが確認された。

[0072] （参考例１）

熱酸化膜（厚さ５０ｎｍ）付きＳｉ基板（寸法５０ｍｍ×５０ｍｍ）からなる基板上に、スパッタリング法により、非晶質の水素含有In_2O_3（ａ－In_2O_3：Ｈ）膜（透明導電膜）を作製した。当該ａ－In_2O_3：Ｈ膜の厚みは７０ｎｍとした。また、当該透明導電膜の比抵抗をロレスタ（低抵抗率

計）により測定したところ、５．４×１０$^{-4}$Ω・ｃｍであった。

[0073] 当該透明導電膜（ａ－Ｉｎ$_2$Ｏ$_3$：Ｈ膜）について、分光エリプソメトリー装置により、波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下の光の反射光を測定し、入射光と反射光の偏光状態の変化より当該範囲の消衰係数ｋを特定した。さらに、当該範囲の屈折率ｎも特定した。

[0074] （評価）

図６に、上記実施例１－１および１－２、ならびに参考例１で作製した各透明導電膜の波長２００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下における消衰係数ｋおよび屈折率ｎを示す。図６に示すように、実施例１－１および実施例１－２で作製した非晶質のＳｎＯ$_2$膜は、消衰係数ｋおよび屈折率ｎともに、参考例１の非晶質のＩｎ$_2$Ｏ$_3$：Ｈ膜と略同等であり、本発明の透明導電膜は優れた光学特性を有していた。また、上述のように、実施例１－１および実施例１－２で作製した透明導電膜の比抵抗は、１．２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であり、いずれも優れた導電性を示した。

[0075] （実施例１－３）

基板として、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタラート）基板（寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）および無アルカリガラス基板（コーニング社製ＸＧ）（寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）を準備した。実施例１－１と同様に反応性プラズマ堆積法により、基板上に厚み７０ｎｍの非晶質のＳｎＯ$_2$膜（透明導電膜）を作製した。得られた透明導電膜の比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定したところ、ＰＥＴ基板上では、１．２７×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであり、ガラス基板上では、１．３７×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0076] （実施例１－４）

基板として、ＳｉＯ$_2$付ＰＥＴ基板（寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）および無アルカリガラス基板（コーニング社製ＸＧ）（寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）を準備した。実施例１－１と同様に反応性プラズマ堆積法により、基板上に厚み７０ｎｍの非晶質のＳｎＯ$_2$膜（透明導電膜）を作製した。得られた透明導電膜の比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定したところ、Ｓｉ

O_2付ＰＥＴ基板１．３４×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであり、ガラス基板上では、１．３４×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

[0077] （評価）

それぞれの透明導電膜付基板について、波長２２０ｎｍ以上２５００ｎｍ以下の光の透過スペクトル、反射スペクトルを測定した。図７Ａに、ＰＥＴ基板のみ、ＰＥＴ基板および透明導電膜（実施例１－３）、ＳｉO_2付ＰＥＴ基板および透明導電膜（実施例１－４）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを示す。図７Ｂに、ガラス基板のみ、ガラス基板および透明導電膜（実施例１－３）、ガラス基板および透明導電膜（実施例１－４）の透過スペクトルおよび反射スペクトルを示す。図７Ａおよび図７Ｂに示すように、ＰＥＴ基板上や、ＳｉO_2付ＰＥＴ基板上に、反応性プラズマ堆積法によって、基板にダメージを与えることなく、所望の透明導電膜（ａ－ＳｎO_2膜）を形成することが可能であった。また、上述のように、実施例１－１および実施例１－２で作製した透明導電膜の比抵抗は、１．３７×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であり、いずれも優れた導電性を示した。

[0078] （実施例１－５～実施例１－９）

透明導電膜の材料を、以下の表３に示す酸化金属の焼結体とした以外は、実施例１－１と同様に透明導電膜を得た。得られた透明導電膜の比抵抗を合わせて表３に示す。さらに、当該透明導電膜を窒素雰囲気下、２５０℃で０．５時間アニール処理したときの比抵抗も表３に示す。

[0079] （実施例１－１０）

透明導電膜の材料を、以下の表３に示す酸化金属の焼結体とした以外は、実施例１－１と同様に透明導電膜を得た。得られた透明導電膜の比抵抗を合わせて表３に示す。さらに、当該透明導電膜を窒素雰囲気下、２００℃で０．５時間アニール処理したときの比抵抗も表３に示す。

[0080]

[表3]

	SnO_2 (質量%)	ZnO (質量%)	In_2O_3 (質量%)	Ga_2O_3 (質量%)	WO_3 (質量%)	構成金属元素中のSn以外の元素の量（原子%）	比抵抗（Ω·cm）（アニール無）	比抵抗（Ω·cm）（アニール有）
実施例1-5	100	0	0	0	0	0	1.31×10^{-3}	9.32×10^{-4}
実施例1-6	98.84	1.16	0	0	0	3	1.62×10^{-3}	8.73×10^{-4}
実施例1-7	96.46	0	3.54	0	0	3	2.00×10^{-3}	1.15×10^{-3}
実施例1-8	98.11	0	0	1.89	0	3	1.52×10^{-3}	9.24×10^{-4}
実施例1-9	95.46	0	0	0	4.54	3	3.72×10^{-3}（参考例）	1.77×10^{-3}
実施例1-10	90.11	0	0	9.89	0	15	2.10×10^{-3}（参考例）	1.40×10^{-3}

[0081] （評価）

上記表３に示されるように、金属酸化物を構成する金属元素として、Ｓｎ以外の元素（Ｚｎ、ＩｎまたはＧａ）を３原子％含む場合にも、比抵抗を２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下とできた。また、いずれの透明導電膜においても、アニールによって、比抵抗がより小さくなった（実施例１－５～１－８）。なお、金属酸化物を構成する金属元素として、Ｗを３原子％含む場合には、アニール無しでは、比抵抗が２×１０$^{-3}$を超えたが、アニールによって、比抵抗を２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下とできた。

[0082] また同様に、金属酸化物を構成する金属元素として、Ｓｎ以外の元素（Ｇａ）を１５原子％含む場合には、アニール無しでは、比抵抗が２×１０$^{-3}$を超えたが、アニールによって、比抵抗を２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下とできた（実施例１－１０）。

[0083] ２．太陽電池の作製（フロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の作製）

本発明の透明導電膜を、受光側透明電極および／または裏側透明電極に用

い、フロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を作製した。当該太陽電池の外部量子効率と、ＩＴＯ膜を受光側透明電極および裏側透明電極に用いた、従来型のＳｉヘテロ接合型太陽電池の外部量子効率とを比較し、評価を行った。

[0084] （実施例２－１）

・光電変換層の準備

両表面が（１００）面である、厚み２８０μｍ、かつ比抵抗が２Ωｃｍであるｎ型単結晶シリコン基板を準備した。当該ｎ型単結晶シリコン基板の表面を、ＫＯＨを主成分とする溶液でウェットエッチングし、ｎ型単結晶シリコン基板の両面に（１１１）ファセット面からなるランダムテクスチャ構造を形成した。

続いて、希フッ酸により、ｎ型単結晶シリコン基板の両面の自然酸化膜を除去した。そして、ｎ型単結晶シリコン基板の裏面側に、ｉ型のａ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み５ｎｍ程度）およびｎ型のａ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み７ｎｍ程度）をプラズマ支援化学気相堆積法（ＰＥＣＶＤ）法で作製した。さらに、ｎ型単結晶シリコン基板の受光面側にｉ型のａ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み５ｎｍ程度）およびｐ型のａ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み５ｎｍ程度）をＰＥＣＶＤ法で作製した。これにより、受光面側から、ｐ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｎ型単結晶シリコン層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｎ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層がこの順に積層された光電変換層を得た。

[0085] ・第１電極および第２電極の作製

上記光電変換層の両面に、上述の実施例１－１と同様の方法で、非晶質SnO_2膜からなる透明電極を形成した。これらの厚みは、それぞれ７５ｎｍとした。さらに、受光面側の透明導電膜（受光側透明電極）上に、スパッタリング法により、Ａｇからなるグリッド電極（幅１００μｍ、厚み２μｍ）を作製した。裏面側の透明導電膜（裏側透明電極上）には、スパッタリング法により、Ａｇからなる金属電極を全面に形成した。その後、１６０℃にてアニール処理を行って、フロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を

得た。

[0086] （実施例２－２）

受光面側の透明電極を非晶質SnO_2膜（厚み７５ｎｍ）とし、裏面側の透明電極をＩＴＯ膜（厚み７５ｎｍ、スパッタリング法で作製）とした以外は、上記実施例２－１と同様にフロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を得た。

[0087] （参考例２）

受光面側および裏面側の透明電極を、それぞれＩＴＯ膜（厚み７５ｎｍ、スパッタリング法で作製）とした以外は、上記実施例２－１と同様にフロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を得た。

[0088] （評価）

実施例２－１および２－２、ならびに参考例２で得られたフロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の外部量子効率スペクトルを図８に示す。図８に示すように、受光面側／裏面側の透明電極を非晶質SnO_2膜／非晶質SnO_2膜とした実施例２－１の太陽電池や、受光面側／裏面側の透明電極を非晶質SnO_2膜／ＩＴＯ膜とした実施例２－２の太陽電池の外部量子効率は、従来型（参考例２）の太陽電池の外部量子効率と比較して遜色がなかった。

[0089] ３．太陽電池の作製（リアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の作製）

本発明の透明導電膜を、受光側透明電極および／または裏側透明電極に用いたリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を作製した。当該太陽電池の電流－電圧特性と、ＩＴＯ膜を受光側透明電極および裏側透明電極に用いた、従来型のリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の電流－電圧特性とを比較し、評価を行った。

[0090] 併せて、本発明の透明導電膜（ａ－SnO_2膜）に隣接する半導体層の種類を変更したリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池も作製し、当該太陽電池の電流－電圧特性と、従来型のリアジャンクションＳｉヘテロ接合型

太陽電池の電流－電圧特性との比較も行った。

[0091] （実施例３－１）

光電変換層を受光面側から、ｎ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｎ型単結晶シリコン層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｐ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層とした以外は、実施例２－１と同様の工程を行い、リアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を作製した。

[0092] （実施例３－２）

受光面側の透明電極を非晶質SnO_2膜（厚み７５ｎｍ）とし、裏面側の透明電極をＩＴＯ膜（厚み７５ｎｍ、スパッタリング法で作製）とした以外は、上記実施例３－１と同様に、リアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を得た。

[0093] （参考例３）

受光面側および裏面側の透明電極を、それぞれＩＴＯ膜（厚み７５ｎｍ、スパッタリング法で作製）とした以外は、実施例３－１と同様にリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を得た。

[0094] （実施例３－２ａ）

光電変換層のｎ型ａ－Ｓｉ：Ｈ膜を、ｎ型ｎｃ－ＳｉＯｘ：Ｈ膜（厚み１０ｎｍ）に変更した以外は、実施例３－２と同様に、リアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池を得た。

[0095] （評価）

実施例３－１および３－２、ならびに参考例３で得られたリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の電流－電圧特性を図９に示す。本発明の透明導電膜を受光側透明電極および／または裏側透明電極に用いた実施例３－１および実施例３－２の太陽電池では、良好な電流－電圧特性を示したものの、従来型の太陽電池(参考例３)と比較すると、直列抵抗の増加に伴い、曲線因子（ＦＦ）が低下した。

[0096] そこで、本発明の透明導電膜と隣接するｎ型半導体層を、ａ－Ｓｉ：Ｈ層からｎ型ｎｃ－ＳｉＯｘ：Ｈ層に変更した太陽電池（実施例３－２ａ）につ

いて、同様の評価を行った。実施例３－２ａの太陽電池の電流－電圧特性および参考例３の太陽電池の電流－電圧特性を図１０に示す。図１０に示すように、本発明の透明導電膜（ａ－ＳｎＯ$_2$膜）と隣接する層が、ｎ型ｎｃ－ＳｉＯｘ：Ｈ層である場合には、曲線因子（ＦＦ）が低下せず、従来型の太陽電池（参考例３）に非常に近い電流－電圧特性が得られた。

[0097] ４．コンタクト抵抗評価サンプルの作製

上述の結果を受け、曲線因子（ＦＦ）の低下要因を明らかにするため、ｎ型およびｐ型コンタクト構造のコンタクト抵抗をＴＬＭ（transmission line measurement）法にて評価した。ｎ型およびｐ型コンタクト抵抗評価サンプルは、それぞれ、リアジャンクションおよびフロントジャンクション型Ｓｉヘテロ接合型太陽電池の光入射側と全く同一の層構造とした。すなわち、ｎ型コンタクト抵抗評価サンプルは、Ａｇ／透明導電膜／ｎ型半導体層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｎ型結晶シリコン層で構成され、当該ｎ型コンタクト抵抗評価サンプルによって、リアジャンクション型Ｓｉヘテロ接合型太陽電池の光入射側ｎ型コンタクト構造の直列抵抗を評価した。また、ｐ型コンタクト抵抗評価サンプルは、Ａｇ／透明導電膜／ｐ型半導体層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｐ型結晶シリコン層で構成され、当該ｐ型コンタクト抵抗評価サンプルによって、フロントジャンクション型Ｓｉヘテロ接合型太陽電池の光入射側ｐ型コンタクト構造の直列抵抗を評価した。コンタクト抵抗評価サンプルと太陽電池との相違点は、電極となるＡｇ／透明導電膜の積層部が短冊形状にパターン化されている点、およびｐ型コンタクト抵抗評価サンプルではｐ型結晶シリコンを用いる点の２つである。フロントジャンクションＳｉヘテロ型太陽電池（実施例２－２の構成）のｐ型コンタクト構造について、本発明の透明導電膜（ａ－ＳｎＯ$_2$膜）に隣接する半導体層の種類を変更したコンタクト抵抗評価サンプル(下記の実施例２－２ａ)を作製し、コンタクト抵抗値を評価した。さらに、従来型のＩＴＯ膜を用いた太陽電池（参考例２および３）のｐ型コンタクト構造についても、ＩＴＯ膜に隣接する半導体層の種類を変更したコンタクト抵抗評価サンプル（下記の参考例２ａおよび３ａ）を

作製し、そのコンタクト抵抗値を確認した。

[0098] （実施例２－２ａ）

光電変換層のｐ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層を、ｐ型ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み２０ｎｍ）に変更した以外は、実施例２－２と同様の構造を持つ、ｐ型コンタクト抵抗評価サンプルを得た。

[0099] （参考例２ａ）

光電変換層のｐ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層を、ｐ型ｎｃ－Ｓｉ：Ｈ層（厚み２０ｎｍ）に変更した以外は、参考例２と同様の構造を持つ、ｐ型コンタクト抵抗評価サンプルを得た。

[0100] （参考例３ａ）

光電変換層のｎ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層を、ｎ型ｎｃ－ＳｉＯｘ：Ｈ層（厚み１０ｎｍ）に変更した以外は、参考例３と同様の構造を持つ、ｎ型コンタクト抵抗評価サンプルを得た。

[0101] （評価）

実施例３－２ａ、参考例３ａ、実施例３－２、および参考例３で作製したリアジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の光入射側のコンタクト構造に相当する、各ｎ型コンタクト構造（Ａｇ／透明導電膜／ｎ型半導体層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｎ型結晶シリコン層）のコンタクト抵抗値を図１１に示す。同様に、実施例２－２ａ、参考例２ａ、実施例２－２、および参考例２で得られたフロントジャンクションＳｉヘテロ接合型太陽電池の光入射側のコンタクト構造に相当する、各ｐ型コンタクト構造（Ａｇ／透明導電膜／ｐ型半導体層／ｉ型ａ－Ｓｉ：Ｈ層／ｐ型結晶シリコン層）のコンタクト抵抗値も図１１に示す。図１１から明らかなように、フロントジャンクション型（光入射側がｐ型コンタクト）、リアジャンクション型（光入射側がｎ型コンタクト）のいずれの構成においても、本発明の透明導電膜（ａ－SnO_2膜）に隣接する半導体層を、ａ－Ｓｉ：Ｈ層からｎｃ－Ｓｉ：Ｈ層またはｎｃ－SiO_x：Ｈに変更することで、直列抵抗値が格段に低下した（実施例３－２ａおよび実施例２－２ａ）。また、このような構成とすることで、従来型

の太陽電池（参考例３および参考例２）と同等、もしくは従来型より低い直列抵抗値とすることができた。

[0102] ５．マグネトロンスパッタ法による透明導電膜の作製（実施例）

ＲＦマグネトロンスパッタ法により、以下の方法で透明導電膜を作製した。まず、基板として無アルカリガラス基板（コーニング社製ＸＧ）（寸法５０ｍｍ×５０ｍｍ）を準備した。さらに、ターゲットとして３インチφのSnO_2焼結体を準備し、基板温度を非加熱（室温）とした。スパッタ装置内にＡｒガスとO_2ガスとを導入し、酸素流量比０．２５％あるいは０．３７５％とし、チャンバー圧力を０．５Ｐａとした。そして、スパッタ投入電力１００Ｗにて、それぞれ２０分成膜を行い、厚み７０ｎｍの透明導電膜（SnO_2膜）を得た。得られた透明導電膜を、窒素雰囲気下、２００℃で０．５時間アニール処理した。

[0103] 作製した透明導電膜について、実施例１－１と同様に、Ｘ線回折強度（ＸＲＤ強度）を測定したところ、いずれの薄膜もルチル構造のSnO_2に起因した回折ピークがわずかに観察されたが、非晶質が支配的な構造であることが確認された。また、透明導電膜の比抵抗をロレスタ（低抵抗率計）により測定したところ、酸素流量比０．２５％で作製した透明導電膜のアニール処理前の比抵抗は４．７×10^{-3}Ω・ｃｍであり、アニール処理後の比抵抗は２．０×10^{-3}Ω・ｃｍであった。一方、酸素流量比０．３７５％で作製した透明導電膜のアニール処理前の比抵抗は７．０×10^{-3}Ω・ｃｍであり、アニール処理後の比抵抗は１．９×10^{-3}Ω・ｃｍであった。また、作製した透明導電膜の組成を実施例１－１と同様にＩＣＰ分析法で確認したところ、構成する金属元素はＳｎのみであり、Ｉｎは定量下限以下であった。つまり、マグネトロンスパッタ法により透明導電膜（SnO_2膜）を形成し、アニール処理を行うことで、非晶質の酸化錫が主成分である金属酸化物（金属元素のうち、Ｓｎが８５原子％以上、かつＩｎが４原子％以下である）を含み、かつ比抵抗が２×10^{-3}Ω・ｃｍ以下である、透明導電膜が得られた。

[0104] なお、アニール処理を実施した各透明導電膜について、分光光度計により

、波長２２０ｎｍ以上２５００ｎｍ以下の光の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定した。そして、得られた反射スペクトルから、波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光の最大吸収係数αを確認したところ、酸素流量比０．２５％で作製した透明導電膜の最大吸収係数αは、１０５９ｃｍ$^{-1}$であり、酸素流量比０．３７５％で作製した透明導電膜の最大吸収係数αは２５８５ｃｍ$^{-1}$であった。

[0105] ６．透明導電膜付き基板作製Ａ

（実施例ａ１）

基板として、ＰＩ（ポリイミド）基板（厚さ１２５μｍ、寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）を準備した。そして、当該ＰＩ基板上に、実施例１－１と同様の条件にて、反応性プラズマ堆積法により、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を作製した。得られた透明導電膜のシート抵抗はロレスタ（低抵抗率計）により測定した。このときの膜厚、シート抵抗、および比抵抗をそれぞれ表４に示す。なお、表４には記載しないが、透明導電膜の組成を実施例１－１と同様にＩＣＰ分析法で確認したところ、構成する金属元素はＳｎのみであり、Ｉｎは定量下限以下であった。

[0106] （実施例ａ２）

実施例（ａ１）で作製した透明導電膜付基板を、２５０℃で０．５時間アニール処理した。このときのシート抵抗、および比抵抗を表４に示す。

[0107] （実施例ａ３、ａ５、ａ７、およびａ９）

ＰＩ基板上に、反応性プラズマ堆積法により、In_2O_3系透明導電膜の一つであるＣｅとＨとを添加したIn_2O_3：Ｃｅ，Ｈ透明導電膜を堆積した。その後、実施例ａ１と同様に非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を作製した。各透明導電膜の膜厚、シート抵抗、および比抵抗を表４に示す。なお、表４に示す比抵抗は、各透明導電膜の電気特性が膜厚方向に均一であると仮定した場合の比抵抗（参考データ）である。また表４には記載しないが、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を構成する金属元素はＳｎのみであり、Ｉｎは定量下限以下であった。さらに、表４には記載しないが、非晶質

SnO_2を主成分とする透明導電膜のみの比抵抗が、$2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$以下であることは、実施例ａ１の比抵抗から明らかである。

[0108] （実施例ａ４、ａ６、ａ８、およびａ１０）

上記実施例ａ３、ａ５、ａ７、およびａ９で作製した透明導電膜付基板を、それぞれ２５０℃で０．５時間アニール処理した。このときのシート抵抗、および比抵抗を表４に示す。

[0109] [表4]

	In_2O_3:Ce,H層（nm）	SnO_2層（nm）	合計膜厚（nm）	アニール処理の有無	シート抵抗（Ω/□）	比抵抗（Ωcm）
実施例a1	0	150	150	無	82	1.2E-03
実施例a2				有	58	8.7E-04
実施例a3	86	52	138	無	46	6.3E-04（参考）
実施例a4				有	27	3.8E-04（参考）
実施例a5	109	24	132	無	42	5.6E-04（参考）
実施例a6				有	20	2.7E-04（参考）
実施例a7	116	17	132	無	40	5.3E-04（参考）
実施例a8				有	18	2.3E-04（参考）
実施例a9	128	7	135	無	33	4.4E-04（参考）
実施例a10				有	14	1.9E-04（参考）

[0110] （結果）

上記表４に示すように、In_2O_3：Ｃｅ，Ｈ透明導電膜の上に非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を積層した場合、In_2O_3：Ｃｅ，Ｈ透明導電膜の割合を増加させることにより、透明導電膜付基板のシート抵抗が単調に減少した（実施例ａ３～ａ１０）。つまり、公知の透明導電膜（In_2O_3：Ｃｅ，Ｈ膜）を有する基板に、さらに本発明の透明導電膜（非晶質SnO_2膜）を積層することで、非常に有用な透明導電膜付基板が得られることが確認された。

[0111] ７．透明導電膜付基板の作製Ｂ

（実施例ｂ１、ｂ３、ｂ５、およびｂ７）

基板として、ＰＩ（ポリイミド）基板（厚さ１２５μｍ、寸法１００ｍｍ×１００ｍｍ）を準備した。その後、実施例１－１と同様の条件にて、反応性プラズマ堆積法により、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を作製した。次いで、当該透明導電膜（非晶質SnO_2）上に、実施例ａ３と同様に、反応性プラズマ堆積法によりIn_2O_3：Ｃｅ，Ｈ透明導電膜を堆積した。さらに実施例１－１と同様の条件にて、反応性プラズマ堆積法により、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を作製した。各透明導電膜の膜厚、シート抵抗、および比抵抗を表５に示す。なお、表５に示す比抵抗は、各透明導電膜の電気特性が膜厚方向に均一であると仮定した場合の比抵抗（参考データ）である。また、表５には記載しないが、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を構成する金属元素はＳｎのみであり、Ｉｎは定量下限以下であった。さらに、表５には記載しないが、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜のみの比抵抗が、$2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$以下であることは、上述の実施例ａ１の比抵抗から明らかである。

[0112] （実施例ｂ２、ｂ４、ｂ６、およびｂ８）

実施例ｂ１、ｂ３、ｂ５、およびｂ７で作製した透明導電膜付基板を、２５０℃で０．５時間アニール処理した。このときのシート抵抗、および比抵抗を表５に示す。

[0113]

[表5]

	SnO_2層（nm）	In_2O_3:Ce,H層（nm）	SnO_2層（nm）	合計膜厚（nm）	アニール処理の有無	シート抵抗（Ω/□）	比抵抗（Ωcm）
実施例b1	43.8	39.5	45.2	129	無	67	8.6E-04（参考）
実施例b2					有	53	6.8E-04（参考）
実施例b3	23.7	88.5	25.8	138	無	39	5.4E-04（参考）
実施例b4					有	26	3.5E-04（参考）
実施例b5	18.9	98.6	17.5	135	無	40	5.4E-04（参考）
実施例b6					有	22	2.9E-04（参考）
実施例b7	9.2	122.9	7.4	140	無	32	4.5E-04（参考）
実施例b8					有	18	2.6E-04（参考）

[0114] （結果）

上記表５に示すように、非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜／In_2O_3：Ce，H膜／非晶質SnO_2を主成分とする透明導電膜を積層した場合、In_2O_3：Ce，H膜の割合を増加させることにより、透明導電膜付基板のシート抵抗が単調に減少した。つまり、本発明の透明導電膜（非晶質SnO_2膜）と、公知の透明導電膜（In_2O_3：Ce，H膜）とを積層することで、非常に有用な透明導電膜付基板が得られることが確認された。

[0115] 本出願は、２０２３年２月２２日出願の特願２０２３－０２６２０５号に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明によれば、低温で成膜が可能であり、かつ高い透明性および高い導電性を有し、さらにインジウム含有量が少ない透明導電膜が提供される。当該透明導電膜は、従来のＩＴＯ膜と代替可能な膜として、各種デバイスに適用可能である。

符号の説明

[0117] １　基板

１０　ハース部

１１　材料

２０　プラズマガン

２１　プラズマビーム

２２　プラズマ

３０　プラズマコントローラ

４０　チャンバー

１００　反応性プラズマ堆積装置

１２０　ｎ型単結晶シリコン層

１２１、１２３　ｉ型半導体層

１２２　ｐ型半導体層

１２４　ｎ型半導体層

１２５　受光側透明電極

１２６　グリッド電極

１２７　裏側透明電極

１２８　金属電極

１３０　光電変換層

１３１　第１電極

１３２　第２電極

２００　ＳｉヘテロＩＢＣ型太陽電池

４００　ペロブスカイト型太陽電池

請求の範囲

[請求項1] 非晶質の酸化錫が主成分である金属酸化物を含み、

前記金属酸化物を構成する金属元素のうちＳｎの量が８５原子％以上であり、Ｉｎの量が４原子％以下であり、かつ

比抵抗が２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下である、透明導電膜。

[請求項2] 波長４２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下における、最大吸収係数が１×１０^{4}ｃｍ$^{-1}$以下である、

請求項１に記載の透明導電膜。

[請求項3] Ｉｎ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｂ、Ｇａ、Ｂａ、Ｍｏ、Ｐｂ、Ｒｂ、Ｒｅ、Ｓｂ、Ｗ、Ｃｅ、Ｃｓ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｇｅ、Ｈｆ、Ｈｏ、Ｌａ、Ｌｕ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｓｍ、Ｔｂ、Ｖ、Ｙ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｓｉからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む、

請求項１に記載の透明導電膜。

[請求項4] 二次イオン質量分析法で測定される、両表面からそれぞれ１０ｎｍ以上内側の領域における水素原子の濃度が、８×１０^{21}原子／ｃｍ^{3}以下である、

請求項１に記載の透明導電膜。

[請求項5] 基板と、

前記基板上に配置された、請求項１～４のいずれか一項に記載の透明導電膜と、

を含む、透明導電膜付基板。

[請求項6] 前記基板が、樹脂フィルムである。

請求項５に記載の透明導電膜付基板。

[請求項7] 光電変換層と、

前記光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第１電極と、

前記光電変換層に隣接して配置された、少なくとも一層の導電膜を含む第２電極と、

を有し、

前記第１電極および前記第２電極の少なくとも一方が、請求項１～４のいずれか一項に記載の透明導電膜を含む、

光電変換素子。

[請求項8] 前記光電変換素子が太陽電池であり、

前記光電変換層が、ｎ型またはｐ型にドープされた単結晶シリコン層と、前記単結晶シリコン層の一方の側に配置されたｐ型半導体層と、前記単結晶シリコン層の他方の側または同じ側に配置されたｎ型半導体層と、を含む、

請求項７に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記ｐ型半導体層が、ｐ型微結晶シリコン層またはその合金層である、および／または前記ｎ型半導体層が、ｎ型微結晶シリコン層またはその合金層であり、

前記透明導電膜が、前記ｐ型微結晶シリコン層またはその合金層および／または前記ｎ型微結晶シリコン層またはその合金層に隣接して配置されている、

請求項８に記載の光電変換素子。

[図1]

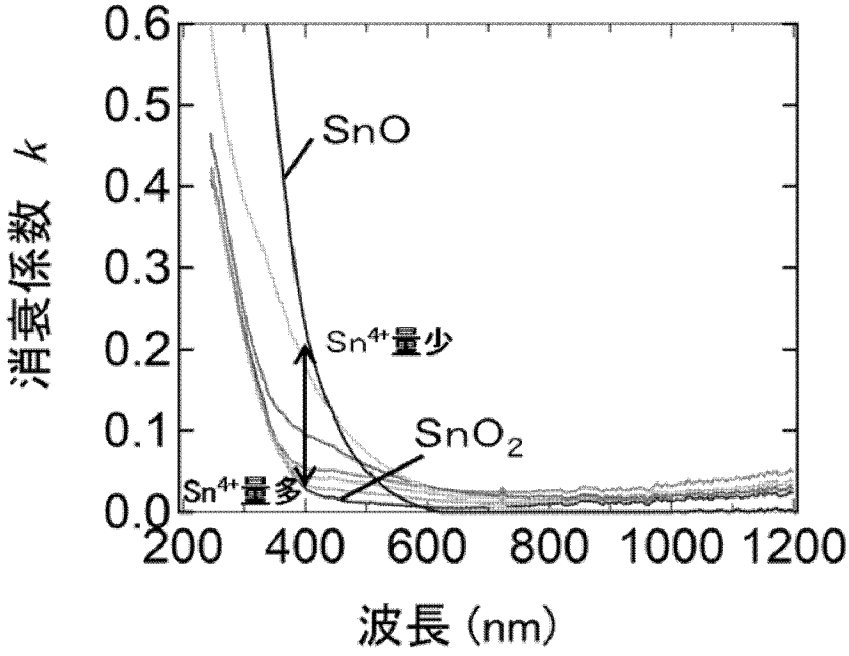

消衰係数 k
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
SnO
Sn4+量少
SnO2
Sn4+量多
200 400 600 800 1000 1200
波長 (nm)

図1A

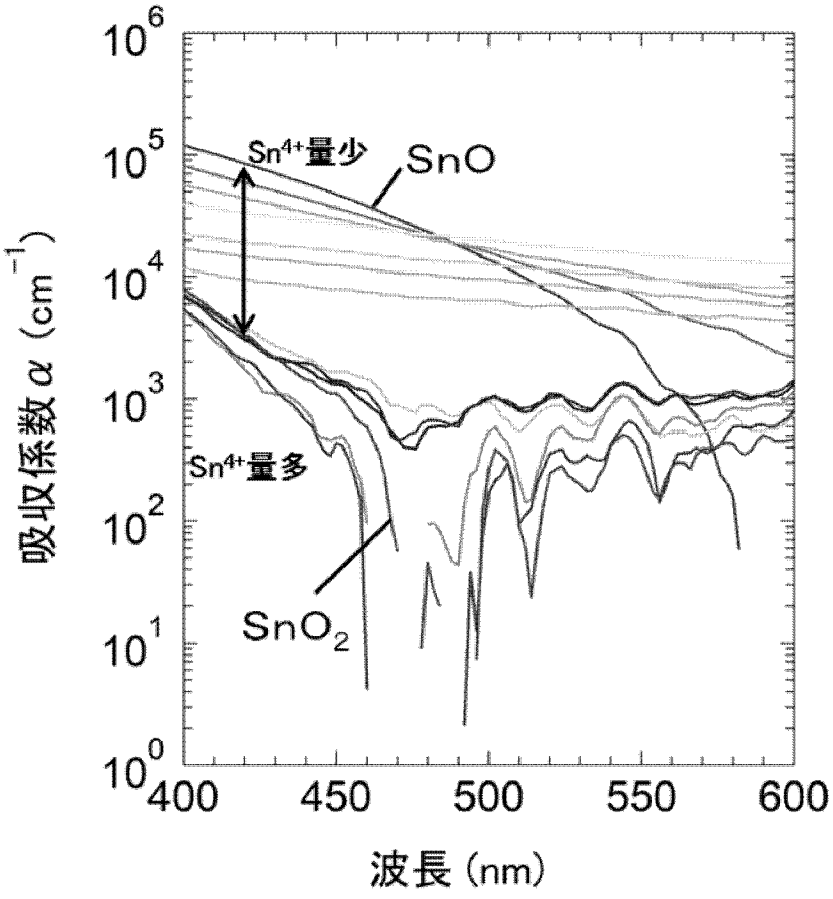
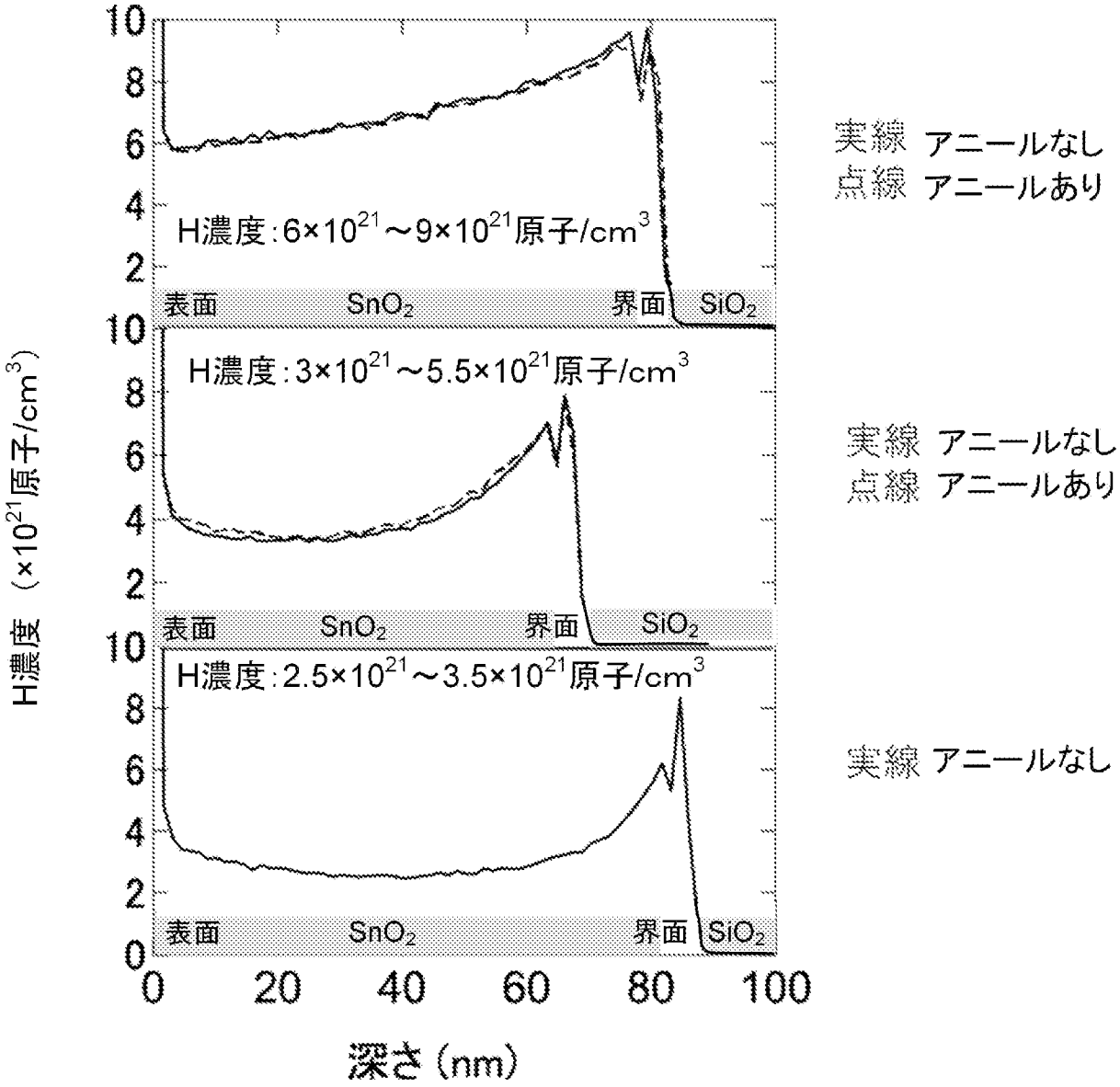
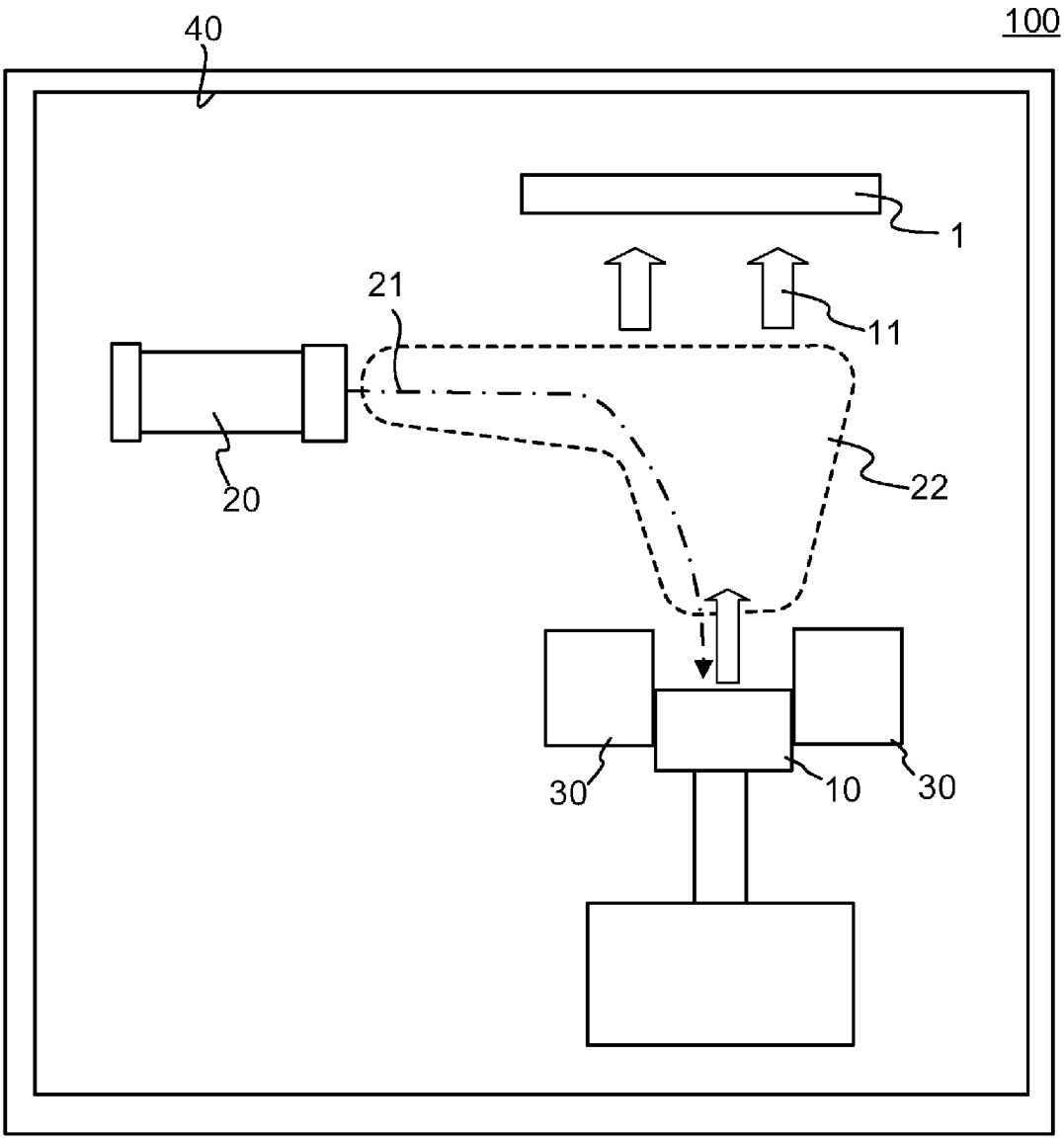

吸収係数 α (cm−1)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
Sn4+量少
SnO
Sn4+量多
SnO2
400 450 500 550 600
波長 (nm)

図1B

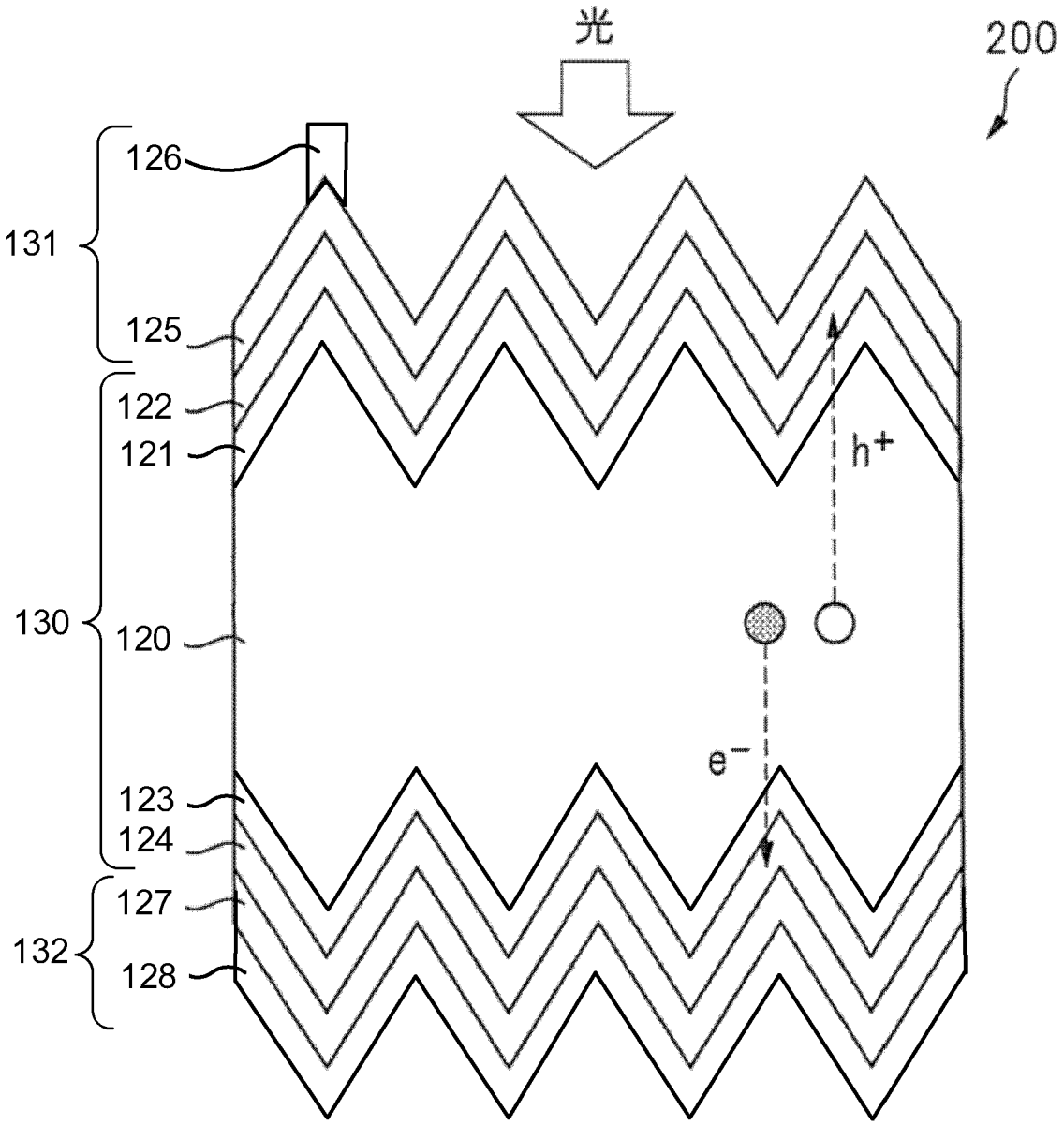
[図2]


H濃度（×10^21原子/cm^3）
H濃度:6×10^21～9×10^21原子/cm^3
H濃度:3×10^21～5.5×10^21原子/cm^3
H濃度:2.5×10^21～3.5×10^21原子/cm^3
表面
SnO2
界面
SiO2
深さ（nm）
0
20
40
60
80
100
実線 アニールなし
点線 アニールあり
実線 アニールなし
点線 アニールあり
実線 アニールなし

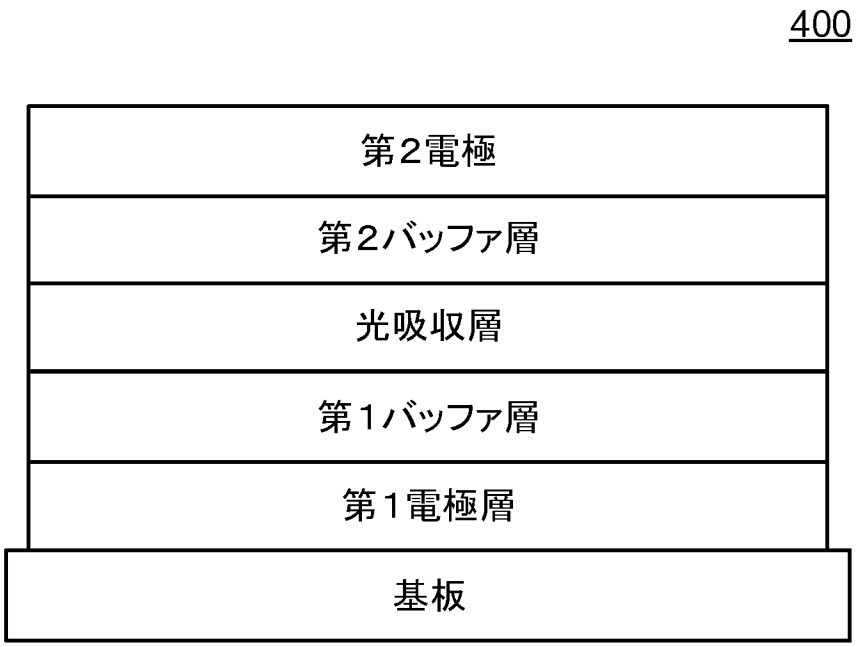
[図3]



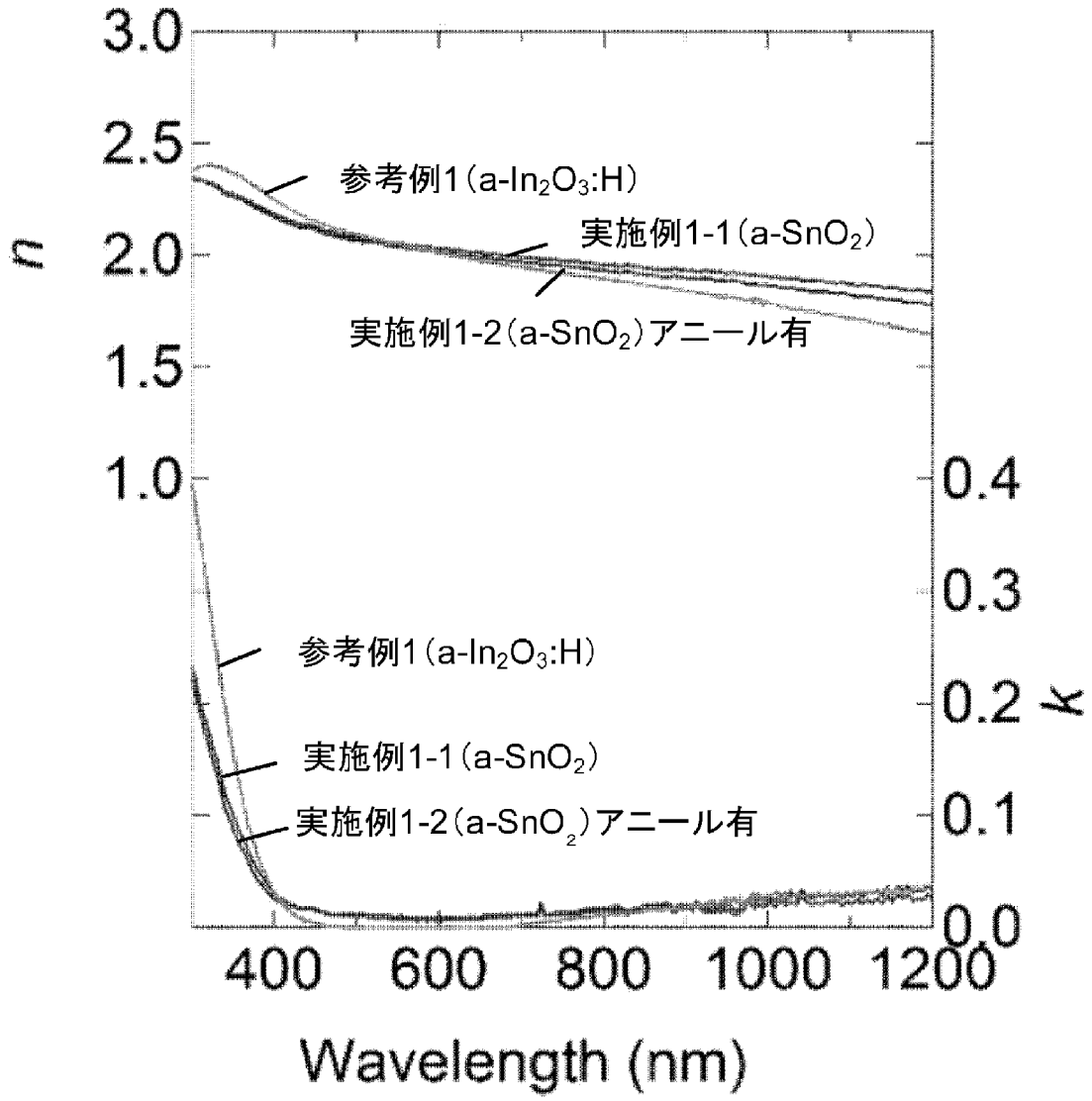
[図4]



[図5]



[図6]


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
n
参考例1（a-In2O3:H）
実施例1-1（a-SnO2）
実施例1-2（a-SnO2）アニール有
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
k
参考例1（a-In2O3:H）
実施例1-1（a-SnO2）
実施例1-2（a-SnO2）アニール有
400
600
800
1000
1200
Wavelength (nm)

[図7]

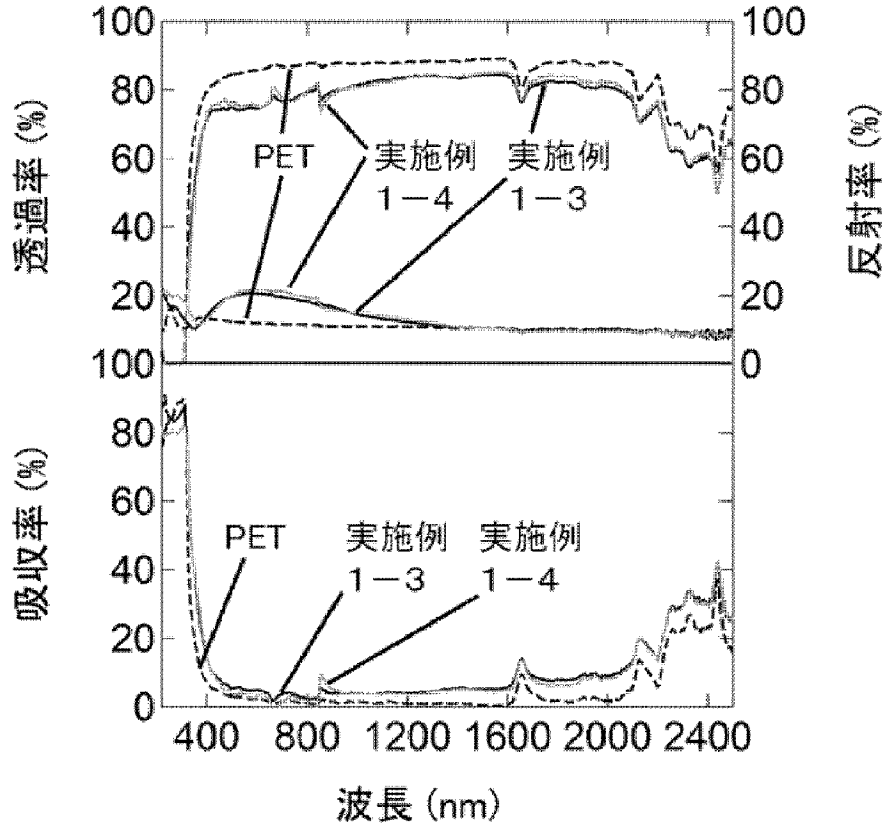

透過率（%）
反射率（%）
吸収率（%）
PET
実施例
1－4
実施例
1－3
波長（nm）
400
800
1200
1600
2000
2400

図7A

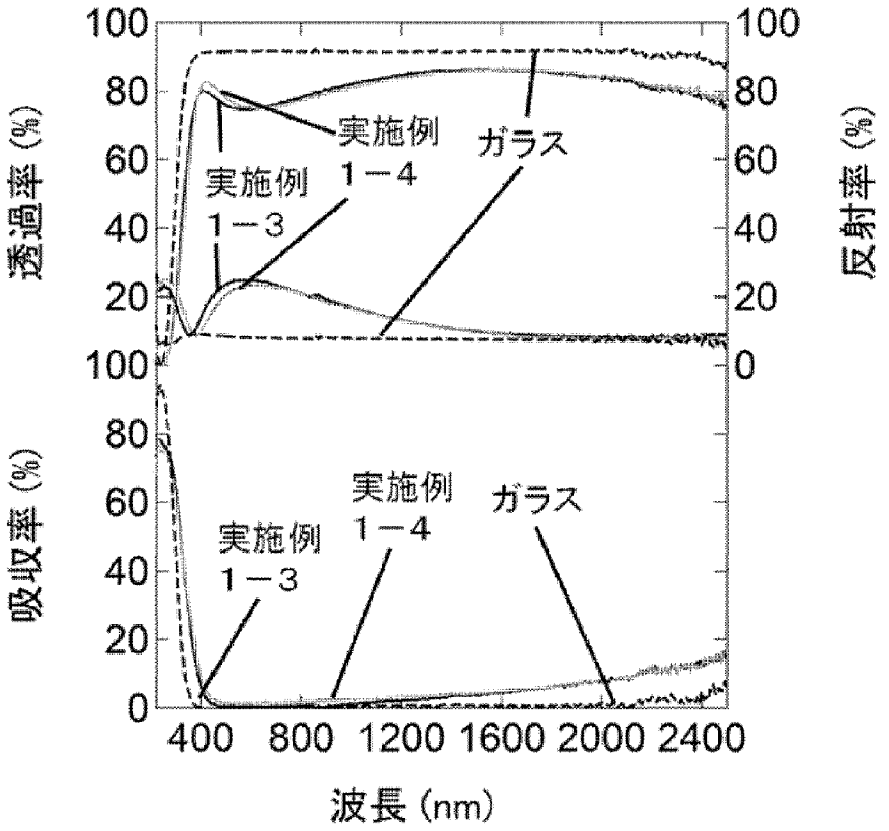
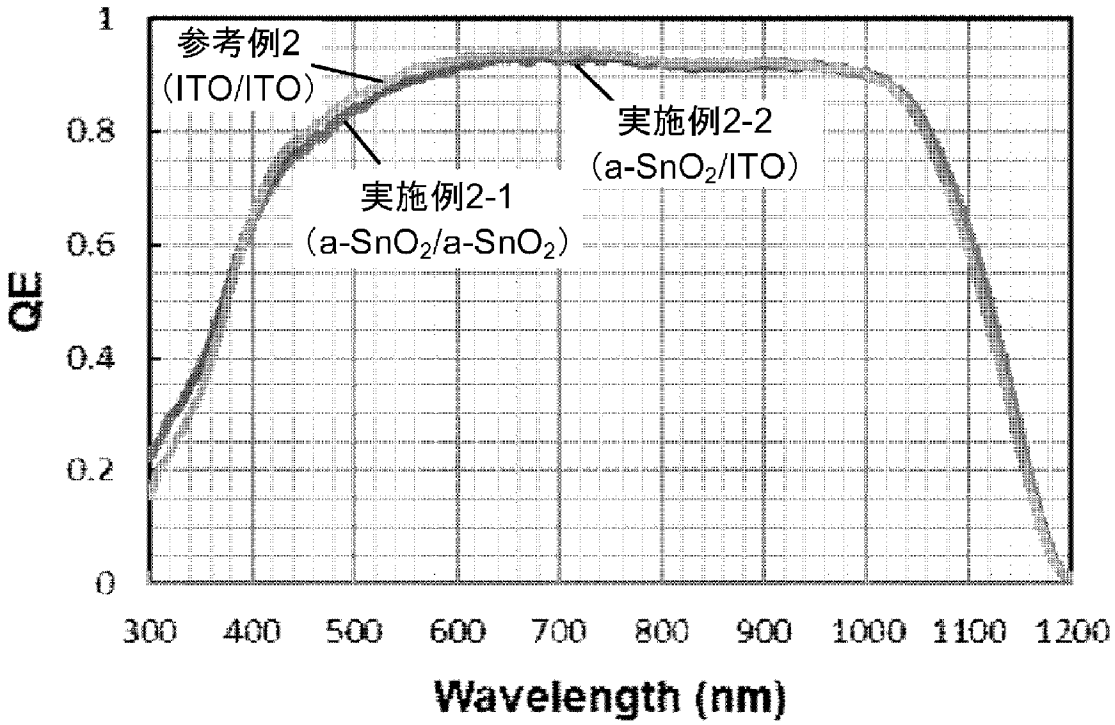
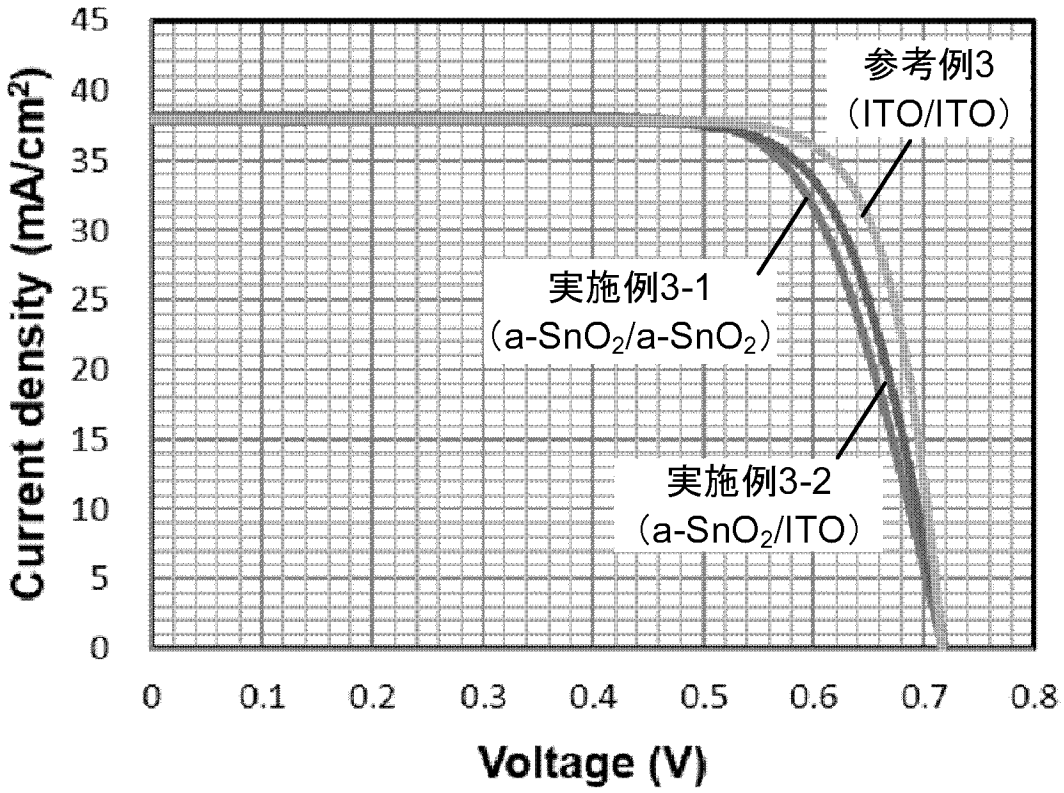

透過率（%）
反射率（%）
吸収率（%）
実施例
1－3
実施例
1－4
ガラス
波長（nm）
400
800
1200
1600
2000
2400

図7B

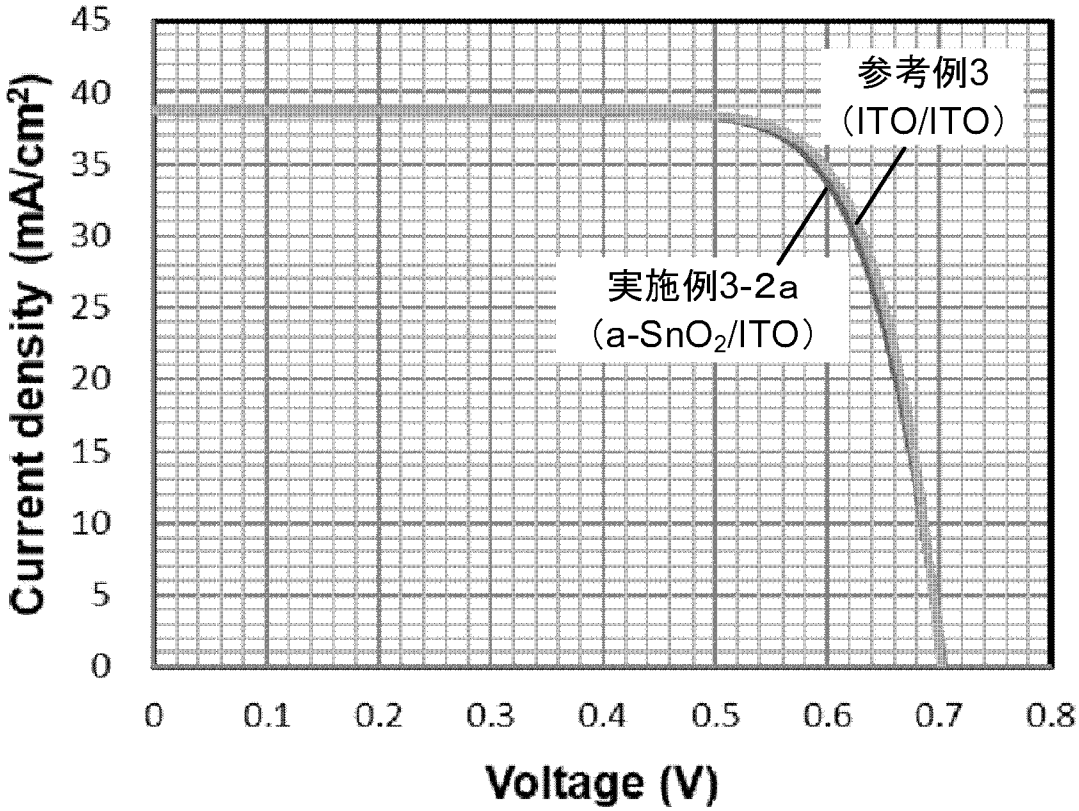
[図8]


参考例2
(ITO/ITO)
実施例2-2
(a-SnO2/ITO)
実施例2-1
(a-SnO2/a-SnO2)
QE
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
Wavelength (nm)

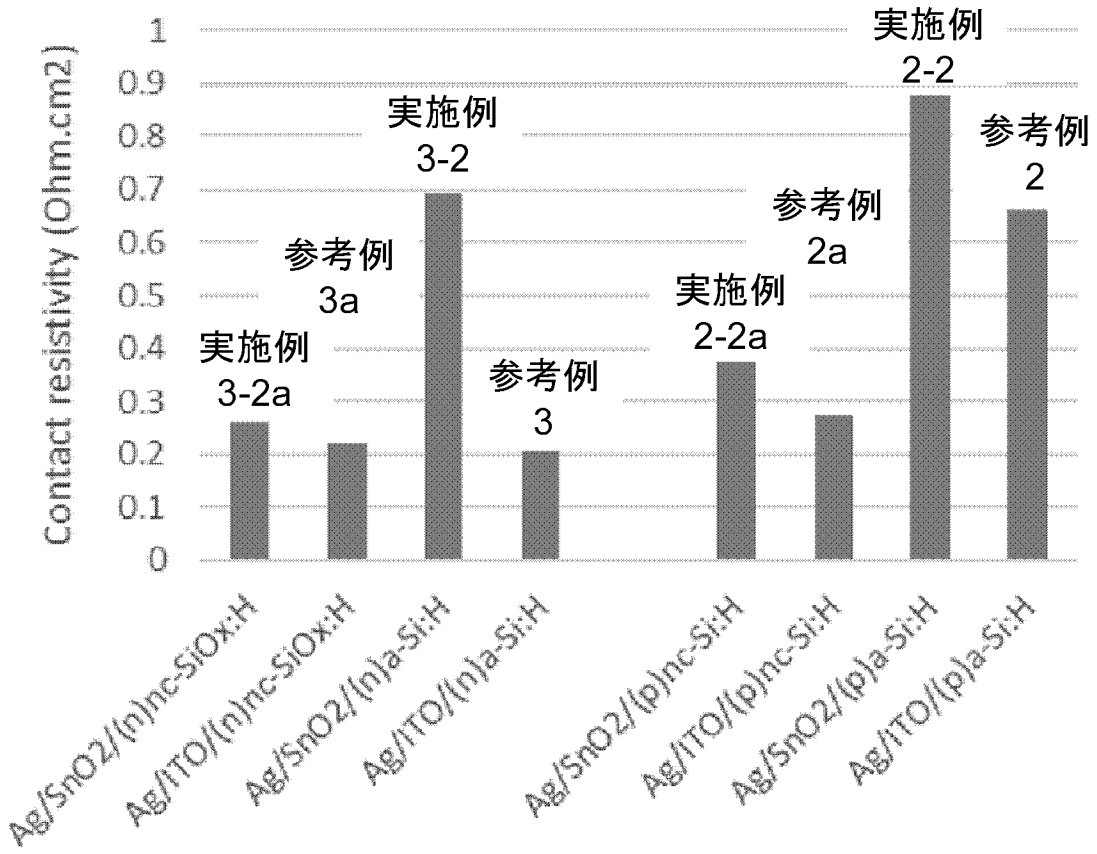
[図9]


Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
参考例3
（ITO/ITO）
実施例3-1
（a-SnO2/a-SnO2）
実施例3-2
（a-SnO2/ITO）

[図10]


Current density (mA/cm²)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
Voltage (V)
参考例3
（ITO/ITO）
実施例3-2a
（a-SnO2/ITO）

[図11]


Contact resistivity (Ohm.cm2)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
実施例 3-2a
参考例 3a
実施例 3-2
参考例 3
実施例 2-2a
参考例 2a
実施例 2-2
参考例 2
Ag/SnO2/(n)nc-SiOx:H
Ag/ITO/(n)nc-SiOx:H
Ag/SnO2/(n)a-Si:H
Ag/ITO/(n)a-Si:H
Ag/SnO2/(p)nc-Si:H
Ag/ITO/(p)nc-Si:H
Ag/SnO2/(p)a-Si:H
Ag/ITO/(p)a-Si:H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/003815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 5/14(2006.01)i; ***H01L 31/0224***(2006.01)i; ***H01L 31/0747***(2012.01)i
FI: H01B5/14 A; H01L31/04 266; H01L31/06 455

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)

H01B5/14; H01L31/0224; H01L31/0747

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2007-314364 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 06 December 2007 (2007-12-06) paragraphs [0049], [0068], [0073]	1-6
Y		7-9
X	JP 2000-256059 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 September 2000 (2000-09-19) paragraphs [0003]-[0007], [0019], [0021], [0049]-[0051]	1-6
Y		7-9
Y	JP 2019-9402 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0054]-[0056], fig. 1	7-9
Y	WO 2019/188716 A1 (KANEKA CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0031]-[0038], fig. 2	7-9

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
03 April 2024	**16 April 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/003815

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-167238 A (PANASONIC CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraphs [0034]-[0036], fig. 1	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/003815

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-314364 A	06 December 2007	(Family: none)	
JP 2000-256059 A	19 September 2000	(Family: none)	
JP 2019-9402 A	17 January 2019	(Family: none)	
WO 2019/188716 A1	03 October 2019	(Family: none)	
JP 2020-167238 A	08 October 2020	US 2020/0313010 A1 paragraphs [0041]-[0043], fig. 1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/003815

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 5/14(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 31/0747(2012.01)i
FI: H01B5/14 A; H01L31/04 266; H01L31/06 455

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））

H01B5/14; H01L31/0224; H01L31/0747

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 2007-314364 A (住友金属鉱山株式会社) 06.12.2007 (2007-12-06) [0049],[0068],[0073]	1-6
Y		7-9
X	JP 2000-256059 A (出光興産株式会社) 19.09.2000 (2000-09-19) [0003]-[0007],[0019],[0021],[0049]-[0051]	1-6
Y		7-9
Y	JP 2019-9402 A (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 17.01.2019 (2019-01-17) [0054]-[0056], 図1	7-9
Y	WO 2019/188716 A1 (株式会社カネカ) 03.10.2019 (2019-10-03) [0031]-[0038], 図2	7-9
Y	JP 2020-167238 A (パナソニック株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) [0034]-[0036], 図1	7-9

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
03.04.2024	16.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中嶋　久雄 5G 1790

電話番号 03-3581-1101 内線 3524

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/003815

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-314364 A	06.12.2007	（ファミリーなし）	
JP 2000-256059 A	19.09.2000	（ファミリーなし）	
JP 2019-9402 A	17.01.2019	（ファミリーなし）	
WO 2019/188716 A1	03.10.2019	（ファミリーなし）	
JP 2020-167238 A	08.10.2020	US 2020/0313010 A1 [0041]-[0043], 図1	