

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年4月24日 (24.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/047641 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 1/22 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)

研究所内 Ibaraki (JP). 高田 佳明 (TAKATA, Yoshiaki)
[JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山 1002 番地
14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069750

(22) 国際出願日: 2007年10月10日 (10.10.2007)

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(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 2006-277228
2006年10月11日 (11.10.2006) JP
特願 2007-035650 2007年2月16日 (16.02.2007) JP
特願 2007-258311 2007年10月2日 (02.10.2007) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マ
テリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手
町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

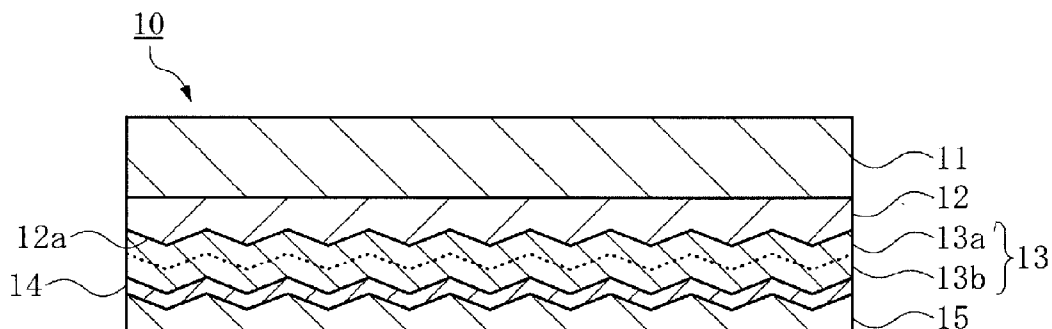
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 年治
(HAYASHI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那
珂市向山 1002 番地 14 三菱マテリアル株式会
社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 和彦 (YAMASAKI,
Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山
1002 番地 14 三菱マテリアル株式会社 中央

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: COMPOSITION FOR ELECTRODE FORMATION AND METHOD FOR FORMING ELECTRODE BY USING THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 電極形成用組成物及び該組成物を用いた電極の形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a composition for electrode formation, wherein metal nanoparticles are dispersed in a dispersion medium. The composition contains one or more organic polymers selected from the group consisting of polyvinylpyrrolidones, copolymers of polyvinylpyrrolidones, polyvinyl alcohols and cellulose ethers.

(57) 要約: この電極形成用組成物は、金属ナノ粒子が分散媒に分散した電極形成用組成物であって、前記組成物中にポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの共重合体、ポリビニルアルコール及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の有機高分子を含む。

WO 2008/047641 A1

明 細 書

電極形成用組成物及び該組成物を用いた電極の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極形成用組成物とこの組成物を用いて電極を形成する方法、前記方法により得られた太陽電池用電極、電子ペーパー用電極並びに太陽電池、電子ペーパーに関するものである。

本願は、2006年10月11日に日本国に出願された特願2006-277228号、2007年2月16日に日本国に出願された特願2007-35650号、及び2007年10月2日に日本国に出願された特願2007-258311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] 現在、環境保護の立場から、クリーンなエネルギーの研究開発が進められている。中でも太陽電池は、その資源である太陽光が無限であること、無公害であることなどから注目を集めている。従来、太陽電池による太陽光発電には、単結晶又は多結晶シリコンが多く用いられてきた。しかし太陽電池に使用するこれらのシリコンでは、結晶の成長に多くのエネルギーと時間とを要し、かつ、続く製造工程においても複雑な工程が必要となるため、量産効率が上がり難く、低価格の太陽電池を提供することが困難であった。

[0003] 一方、アモルファスシリコンなどの半導体を用いた、いわゆる薄膜半導体太陽電池（以下、薄膜太陽電池という。）は、ガラス又はステンレススチールなどの安価な基板上に、光電変換層である半導体層を必要なだけ形成すればよい。従って、この薄膜太陽電池は、薄型で軽量、製造コストの安さ、大面積化が容易であることなどから、今後の太陽電池の主流になると考えられている。

[0004] しかし、薄膜太陽電池は、その変換効率が結晶シリコンを用いた太陽電池に比べて低く、これまで本格的に使用されてこなかった。そこで薄膜太陽電池の性能を改善するために、現在様々な工夫がなされている。

[0005] その一つが、光電変換層の裏面側、つまり本発明の利用分野の一つである薄膜太

陽電池の裏面電極からの光の反射特性を高めることである。これによって、光電変換層で吸収されなかった太陽光を、再び光電変換層に戻し、従来吸収されていなかった太陽光を有効に利用することが可能となる。

[0006] 中でも、エネルギーの低い長波長領域の光を光電変換層に効率的に吸収させるためには、裏面電極に数十ナノメートルからミクロンサイズの凹凸形状を有する表面構造、いわゆるテクスチャ構造を形成させることが大変効果的である。光電変換層で吸収されきれずに裏面電極に到達した光は、このテクスチャ構造を持つ裏面電極で散乱反射され、方向を変えて再び光電変換層に入っていく。この散乱により光路長が伸びるとともに、全反射条件により光が効果的に太陽電池内に閉じ込められる。この光閉じ込め効果と称される効果により、光電変換層での光吸収が促進されて太陽電池の変換効率が向上する。光閉じ込め効果は、太陽電池の高効率化技術として今や必須の技術となっている。

[0007] 図5に示すように、透光性基板側から光を入射させるスーパーストレート型太陽電池110では、通常、基板111－透明電極112－アモルファスSi層113aと微結晶Si層113bからなる光電変換層113－裏面電極115の順で形成された構造をとっており、光の散乱と光閉じ込め効果を発現させるために、一般的にこの光入射側の透明電極112、例えば SnO_2 といった材料にテクスチャ構造112aを形成させて光散乱を生じさせることで、光閉じ込め効果を発現させている。なお、このスーパーストレート型太陽電池では、光電変換層113の表面パッシベーション、裏面電極115とのオーミックコンタクト、並びに増反射光学設計のために、光電変換層113と裏面電極115の間に透明導電膜114が形成される。

[0008] 一方、図6に示すように、光電変換層の表面から光を入射させるサブストレート型太陽電池20では、通常、基板121－裏面電極122－アモルファスSi層123aと微結晶Si層123bからなる光電変換層123－透明電極124の順で形成された構造をとっており、一般的にこの裏面電極122にテクスチャ構造122aを形成させて光散乱を生じさせることで、光閉じ込め効果を発現させている。

[0009] このサブストレート型太陽電池のテクスチャ構造を有する裏面電極を形成する方法として、蒸着中に加熱することで金属膜を多結晶化する方法（例えば、特許文献1参

照。)、金属電極を蒸着・熱処理後、スパッタエッチングする方法(例えば、特許文献2参照。)、蒸着中の加熱で局所的な銀の凝集を促し、凹凸を持つ半連続膜を形成させた後に、低温で銀を蒸着することで連続膜を形成する方法(例えば、特許文献3参照。)、基材を加熱しながらAl-Siの合金などを蒸着することで凹凸膜を形成し、その上に反射率の高い金属膜を蒸着する方法(例えば、特許文献4参照。)、更に、Ag-Al合金を蒸着することで凹凸膜を形成する方法(例えば、特許文献5参照。)等がそれぞれ提案されている。

特許文献1:特開平03-99477号公報(第6頁左上欄19行目～第6頁右上欄3行目)

特許文献2:特開平03-99478号公報(特許請求の範囲(1))

特許文献3:特開平04-218977号公報(請求項2、段落[0019]～段落[0020]、第1図)

特許文献4:特開平04-334069号公報(段落[0014])

特許文献5:特開2005-2387号公報(段落[0062])

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来のスーパーストレート型太陽電池のテクスチャ構造を有する裏面電極を形成する方法では、真空成膜法を基本としており、真空プロセスが必要であることからプロセスの制約又は製造設備のランニングコスト等に関して大きな問題があった。また、導電性を有するペーストを用いて塗布、焼成することにより裏面電極115を形成することも検討されている。しかし、従来知られている導電性を有するペーストとしては、フレーク状の銀粒子にアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などのバインダ、溶剤、硬化剤、触媒などを添加混合して得られる銀ペースト等である。そのため、このような一般的な導電性を有するペーストを用いて得られた塗膜は、基材との密着性を有してはいるが、比抵抗(体積抵抗率)は $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーと、金属銀の比抵抗 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の10～100倍になっており、十分な導電性が得られていない問題があった。また、透明導電膜114と裏面電極115との界面に空気層などの空間(隙間)が形成されてしまうおそれがあった。透明

導電膜114と裏面電極115との界面にこのような空間が形成されると、到達した光が空間内に閉じ込められ、散乱による減衰と金属への光吸収が起こってしまうため、主として600nm以上の光の吸収損失となって、変換効率の低下が著しくなる。

- [0011] また、従来のサブストレート型太陽電池のテクスチャ構造を有する裏面電極を形成する方法では、上記特許文献1～5に示されるように真空成膜法を基本としている。このため、真空プロセスが必要であることからプロセスの制約又は製造設備のランニングコスト等に関して大きな問題があった。
- [0012] また、近年、次世代の表示デバイスとして期待されている電子ペーパーの研究開発が盛んである。電子ペーパーは、紙のような扱いやすさを兼ね備えた表示デバイスの総称であり、図7に示すように、基材131に透明導電膜132を介して動作層133が形成され、この動作層133の界面に電極層134が接合された構造を有するものが知られている。
- [0013] しかしながら、従来の銀ペーストのような導電性を有するペーストを用いて動作層133表面に電極層134を形成する場合、焼成による焼結の過程で動作層133と電極層134との接合界面に凹凸(空間)が発生してしまう問題があった。このため、従来の導電性を有するペーストを用いて形成した電極層では、発生した凹凸によって電界集中が起こり、電界集中が生じている箇所と生じていない箇所とで動作に違いが生じるため、電子ペーパーには適してはいなかった。
- [0014] 本発明の目的は、スーパーストレート型太陽電池の裏面電極を形成する際の成膜時に真空プロセスを必要とせず、透明導電膜と裏面電極との接合界面に細かな空気層などの空間を形成させない制御をすることが可能な、電極を形成するために好適な組成物と、この組成物を用いて電極を形成する方法、前記方法により得られた太陽電池用電極、太陽電池を提供することにある。
- [0015] 本発明の別の目的は、サブストレート型太陽電池の裏面電極を形成する際の成膜時に真空プロセスを必要とせず、良好なテクスチャ構造を形成でき、更にはこのテクスチャ構造の平均表面粗さ及び形状を制御することが可能な、電極を形成するために好適な組成物と、この組成物を用いて電極を形成する方法、前記方法により得られた太陽電池用電極、太陽電池を提供することにある。

[0016] 本発明の更に別の目的は、電子ペーパーの電極層を形成する際に、動作層との接合界面を平滑にすることが可能な、電極形成用組成物と、この組成物を用いて電極を形成する方法、前記方法により得られた電子ペーパー用電極、電子ペーパーを提供することにある。

[0017] 本発明の更に別の目的は、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものの反射率に近い反射率と、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗とを有し、かつ密着性に優れた電極を得ることができる、電極形成用組成物と、この組成物を用いて電極を形成する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の第1の態様は、金属ナノ粒子が分散媒に分散した電極形成用組成物であって、前記組成物中にポリビニルピロリドン(以下、PVPという。)、PVPの共重合体、ポリビニルアルコール(以下、PVAという。)及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子を含むことを特徴とする電極形成用組成物である。

[0019] 前記有機高分子の含有率は、金属ナノ粒子の0.1～20質量%であってもよい。

[0020] 前記金属ナノ粒子は、75質量%以上の銀ナノ粒子を含有していてもよい。

[0021] 前記金属ナノ粒子は、炭素骨格が炭素数1～3である有機分子主鎖の保護剤で化学修飾されていてもよい。

[0022] 前記金属ナノ粒子は、一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で70%以上含有していてもよい。

[0023] 前記金属ナノ粒子は、75質量%以上の銀ナノ粒子を含有し、かつ、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンからなる群より選ばれた1種の粒子又は2種以上の混合組成又は合金組成からなる粒子を更に含有し、金属ナノ粒子に含まれる銀ナノ粒子以外の粒子の含有量が0.02質量%以上25質量%未満であってもよい。

[0024] 前記分散媒は、アルコール類、或いはアルコール含有水溶液であってもよい。

[0025] 前記電形成用組成物は、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコ

ーンオイルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加物を更に含んでもよい。

[0026] 前記金属酸化物は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む酸化物或いは複合酸化物であってもよい。

[0027] 前記金属水酸化物は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む水酸化物であってもよい。

[0028] 前記有機金属化合物は、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン及び錫の金属石鹸、金属錯体或いは金属アルコキシドであってもよい。

[0029] 本発明の第2の態様は、前述したいずれかの電極形成用組成物を基材上に湿式塗工法で塗工して成膜する工程と、上面に成膜された基材を130～400℃で焼成する工程とを含む電極の形成方法である。

[0030] 請前記基材上面に形成した焼成後の電極の厚さは、0.1～2.0 μm の範囲内であってもよい。

[0031] 前記基材上面に形成した電極の平均表面粗さは、10～100nmの範囲内であってもよい。

[0032] 前記基材は、シリコン、ガラス、透明導電材料を含むセラミックス、高分子材料又は金属からなる基板のいずれか、或いはシリコン、ガラス、透明導電材料を含むセラミックス、高分子材料及び金属からなる群より選ばれた2種以上の積層体であってもよい。

[0033] 前記基材は、太陽電池素子又は透明電極付き太陽電池素子のいずれかであってもよい。

[0034] 前記湿式塗工法は、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかであってもよい。

- [0035] 本発明の第3の態様は、前述したいずれかの電極の形成方法により得られた太陽電池用電極である。
- [0036] 本発明の第4の態様は、前述したいずれかの電極の形成方法により得られた電子ペーパー用電極である。
- [0037] 前記太陽電池用電極は、基板、裏面電極、光電変換層及び透明電極から少なくとも構成され、基板、裏面電極、光電変換層及び透明電極の順で形成されたサブストレート型構造を有する太陽電池の裏面電極であってもよい。
- [0038] 前記太陽電池用電極は、基板、透明電極、光電変換層及び裏面電極から少なくとも構成され、基板、透明電極、光電変換層及び裏面電極の順で形成されたスーパーストレート型構造を有する太陽電池の裏面電極であってもよい。
- [0039] 本発明の第5の態様は、前述したいずれかの太陽電池用電極を含む太陽電池である。
- [0040] 本発明の第6の態様は、前述したいずれかの電子ペーパー用電極を含む電子ペーパーである。

発明の効果

- [0041] 本発明の電極形成用組成物は、スーパーストレート型太陽電池の裏面電極を形成する際の成膜時に、真空プロセスを必要とせず、透明導電膜と裏面電極との接合界面に細かな空気層などの空間を形成させない制御をすることができる。また、サブストレート型太陽電池の裏面電極を形成する際の成膜時に真空プロセスを必要とせず、良好なテクスチャ構造を形成でき、更にはこのテクスチャ構造の平均表面粗さ及び形状を制御することができる。また、電子ペーパーの電極層を形成する際に、動作層との接合界面を平滑にすることができる。更に、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものの反射率に近い反射率と、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗とを有し、かつ密着性に優れた電極を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0042] [図1A]本発明に係るスーパーストレート型太陽電池の製造工程の一実施形態を示す断面図である。

[図1B]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図1C]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図1D]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図2A]本発明に係るサブストレート型太陽電池の製造工程の一実施例を示す断面図である。

[図2B]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図2C]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図2D]同実施形態の製造方法を示す断面図である。

[図3]本発明に係る電子ペーパーを示す断面図である。

[図4]実施例1～7及び比較例1～3で得られた塗膜における拡散反射率を示すグラフである。

[図5]従来のスーパーストレート型太陽電池を示す断面図である。

[図6]従来のサブストレート型太陽電池を示す断面図である。

[図7]従来の電子ペーパーを示す断面図である。

符号の説明

- [0043]
- 10 スーパーストレート型太陽電池
 - 11 基材
 - 12 透明電極
 - 12a テクスチャ構造
 - 13 光電変換層
 - 13a アモルファスSi
 - 13b 微結晶Si
 - 14 透明導電膜
 - 15 裏面電極
 - 20 サブストレート型太陽電池
 - 21 基材
 - 22 裏面電極
 - 22a テクスチャ構造

23 光電変換層

23a アモルファスSi

23b 微結晶Si

24 透明電極

25 封止材

30 電子ペーパー

31 基材

32 透明導電膜

33 動作層

34 電極層

発明を実施するための最良の形態

[0044] 次に本発明を実施するための最良の形態を説明する。

[0045] 本発明の電極形成用組成物は、金属ナノ粒子が分散媒に分散した組成物である。本発明の組成物では、この組成物中にPVP、PVPの共重合体、PVA及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子を含むことを特徴とする。組成物中に窒素や酸素を含む上記種類からなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子を所望の割合で含むことで、この組成物を用いてスーパーストレート型太陽電池の裏面電極を形成すると、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長を制御することができる。粒成長を抑制する方向で制御すれば、透明導電膜と裏面電極との接合界面の裏面電極側に凹凸が発生せず、空気層などの空間を形成させないようにすることができる。

[0046] また、この組成物を用いてサブストレート型太陽電池の裏面電極を形成すると、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長の抑制効果を与えるので、良好なテクスチャ構造を有する電極を形成することができる。この場合、テクスチャ構造の平均表面粗さ及び形状を制御することができる。なおかつ、この組成物を用いた電極は基材との密着性に優れる。

[0047] 本発明の組成物を用いた電極の形成では、成膜時に真空プロセスを必要としないため、プロセスの制約が小さく、また製造設備のランニングコストを大幅に低減するこ

とができる。

[0048] また、この組成物を用いて電子ペーパーの電極層を形成すると、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長を制御することができる。粒成長を抑制する方向で制御すれば、動作層との接合界面を平滑にすることができる。

[0049] 更に、この組成物を用いて電極を形成すると、従来のエポキシ樹脂やウレタン樹脂のような一般的なバインダを添加した場合ほどではないが、実用上十分な密着性を有し、かつ組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものの反射率に近い反射率と、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗とを有する電極が得られる。

[0050] 例えば、PVPのような複素環を有する有機高分子を組成物中に添加すると、その組成物を用いて形成した塗膜の表面粗さを低下させる効果を有する。そのため、上記有機高分子の添加割合を調整することで、所望の表面粗さを有する塗膜表面を形成することができる。有機高分子の含有率は金属ナノ粒子の0.1～20質量%の範囲内で選択される。このうち、添加する種類にもよるが有機高分子の含有率は概ね0.2～10.0質量%の範囲内がより好ましい。有機高分子の含有率を金属ナノ粒子の0.1～20質量%の範囲内としたのは、0.1質量%未満では焼結を抑制する効果が得られず、また、形成した膜と基材との密着性が十分に得られないためであり、20質量%を越えると比抵抗及び反射率が低下する不具合を生じるためである。具体的には、PVPの共重合体としては、PVP-メタクリレート共重合体、PVP-スチレン共重合体、PVP-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。またセルロースエーテルとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

[0051] 上記PVP等の有機高分子が含まれない組成物を用いて電極を形成すると、形成した電極の表面粗さが大きくなる。しかし、電極表面の凹凸形状には光電変換効率を最適化する条件があるとされており、単に表面粗さが大きいだけでは、光電変換効率に優れた電極表面を形成することはできない。本発明の組成物のように、PVP等の種類、濃度等を調整することで、最適化された表面粗さの表面を形成することが可能となる。

- [0052] 上記金属ナノ粒子は75質量%以上、好ましくは80質量%以上の銀ナノ粒子を含有する。銀ナノ粒子の含有量を全ての金属ナノ粒子100質量%に対して75質量%以上の範囲としたのは、75質量%未満ではこの組成物を用いて形成された電極の反射率が低下してしまうからである。
- [0053] 上記金属ナノ粒子は炭素骨格が炭素数1～3の有機分子主鎖の保護剤で化学修飾されることが好適である。基材上に組成物を塗布した後、焼成すると、金属ナノ粒子の表面を保護していた保護剤中の有機分子が脱離し又は分解し、或いは離脱しかつ分解することにより、実質的に電極の導電性及び反射率に悪影響を及ぼす有機物残渣を含有しない金属を主成分とする電極が得られるためである。金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を1～3の範囲としたのは、炭素数が4以上であると焼成時の熱により保護剤が脱離或いは分解(分離・燃焼)し難く、上記電極内に電極の導電性及び反射率に悪影響を及ぼす有機残渣が多に残るからである。
- [0054] 更に保護剤、即ち金属ナノ粒子表面に化学修飾している保護分子は、水酸基(—OH)又はカルボニル基(—C=O)のいずれか一方又は双方を含有する。水酸基(—OH)が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。カルボニル基(—C=O)が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、上記と同様に組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。
- [0055] 金属ナノ粒子は一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で70%以上、好ましくは75%以上含有する。一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子の含有量を、数平均で全ての金属ナノ粒子100%に対して70%以上の範囲としたのは、70%未満では金属ナノ粒子の比表面積が増大して保護剤の占める割合が大きくなり、焼成時の熱により脱離或いは分解(分離・燃焼)し易い有機分子であっても、この有機分子の占める割合が多いため、電極内に有機残渣が多に残るからである。この残渣が変質又は劣化して電極の導電性及び反射率が低下したり、或いは金属ナノ粒子の粒度分布が広くなり電極の密度が低下し易くなって、電極の導電性及び反

射率が低下してしまう更に上記金属ナノ粒子の一次粒径を10～50nmの範囲内としたのは、統計的手法より一次粒径が10～50nmの範囲内にある金属ナノ粒子が経時安定性(経年安定性)と相関しているからである。

[0056] また、上記金属ナノ粒子は75質量%以上の銀ナノ粒子を含有し、かつ、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンからなる群より選ばれた1種の粒子又は2種以上の混合組成又は合金組成からなる金属ナノ粒子を更に含有することが好適である。この銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子は全ての金属ナノ粒子100質量%に対して0.02質量%以上かつ25質量%未満とすることが好ましく、0.03質量%～20質量%とすることが更に好ましい。銀ナノ粒子以外の粒子の含有量を全ての金属ナノ粒子100質量%に対して0.02質量%以上かつ25質量%未満の範囲としたのは、0.02質量%未満では特に大きな問題はないけれども、0.02質量%以上かつ25質量%未満の範囲内においては、耐候性試験(温度100℃かつ湿度50%の恒温恒湿槽に1000時間保持する試験)後の電極の導電性及び反射率が耐候性試験前と比べて悪化しないという特徴があるからである。また、25質量%以上では焼成直後の電極の導電性及び反射率が低下し、しかも耐候性試験後の電極が耐候性試験前の電極より導電性及び反射率が低下してしまうからである。

[0057] また、組成物は、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコンオイルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加物を更に含むことができる。組成物に上記種類の添加物を1種又は2種以上更に含ませることで、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長の更なる抑制効果を与えるので、目的に応じた表面形状を作成することが可能となる。添加物の添加割合は組成物に対して0.1～20質量%の範囲内が好ましい。このうち、1～5質量%の範囲内が特に好ましい。添加物の添加割合が下限値未満では粒成長の抑制効果が得られず、添加物の含有割合が上限値を越えると比抵抗の著しい上昇という不具合を生じる。なお、本発明でいう金属酸化物には、金属元素の酸化物だけでなく、半金属元素の酸化物をも含む。また、本発明でいう金属水酸化物には、金属元素の水酸化物だけでなく、半金属元素の水酸化物をも含む。同様に、本発明でいう有機金属化合物には、金属元素だけでなく半金属元素

を構成要素として含む。

[0058] 前述した有機高分子及び上記種類の添加物の双方が含まれない組成物を用いて電極を形成すると、形成した電極の表面粗さが大きくなる。しかし、電極表面の凹凸形状には光電変換効率を最適化する条件があるとされており、単に表面粗さが大きいだけでは、光電変換効率に優れた電極表面を形成することはできない。本発明の組成物のように、有機高分子及び添加物の種類、濃度等を調整することで、最適化された凹凸形状を形成することが可能となる。

[0059] 添加物として使用する金属酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む酸化物或いは複合酸化物が好適である。複合酸化物とは具体的には酸化インジウム－酸化錫系複合酸化物(Indium Tin Oxide:ITO)、酸化アンチモン－酸化錫系複合酸化物(Antimony Tin Oxide:ATO)、酸化インジウム－酸化亜鉛系複合酸化物(Indium Zinc Oxide:IZO)等である。

[0060] 添加物として使用する金属水酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む水酸化物が好適である。

[0061] 添加物として使用する有機金属化合物としては、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン及び錫の金属石鹸、金属錯体或いは金属アルコキシドが好適である。例えば、金属石鹸は、酢酸クロム、ギ酸マンガン、クエン酸鉄、ギ酸コバルト、酢酸ニッケル、クエン酸銀、酢酸銅、クエン酸銅、酢酸錫、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酢酸モリブデン等が挙げられる。また金属錯体はアセチルアセトン亜鉛錯体、アセチルアセトンクロム錯体、アセチルアセトンニッケル錯体等が挙げられる。また金属アルコキシドはチタニウムイソプロポキシド、メチルシリケート、イソアナトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0062] 添加物として使用するシリコーンオイルとしては、ストレートシリコーンオイル並びに変性シリコーンオイルの双方を用いることができる。変性シリコーンオイルは更にポリ

シロキサン鎖の一部に有機基を導入したもの(側鎖型)、ポリシロキサンの両末端に有機基を導入したもの(両末端型)、ポリシロキサンの両末端のうちのどちらか一方に有機基を導入したもの(片末端型)並びにポリシロキサンの側鎖の一部と両末端に有機基を導入したもの(側鎖両末端型)を用いることができる。変性シリコーンオイルには反応性シリコーンオイルと非反応性シリコーンオイルとがあるが、その双方の種類ともに本発明の添加物として使用することができる。なお、反応性シリコーンオイルとは、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシ変性、カルビノール変性、メルカプト変性、並びに異種官能基変性(エポキシ基、アミノ基、ポリエーテル基)を示し、非反応性シリコーンオイルとは、ポリエーテル変性、メチルスチリル基変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、フッ素変性、並びに親水特殊変性を示す。

[0063] また電極形成用組成物中の金属ナノ粒子の含有量は、金属ナノ粒子及び分散媒からなる分散体100質量%に対して2.5～95.0質量%含有することが好ましく、3.5～90.0質量%含有することが更に好ましい。金属ナノ粒子の含有量を金属ナノ粒子及び分散媒からなる分散体100質量%に対して2.5～95.0質量%の範囲としたのは、2.5質量%未満では特に焼成後の電極の特性には影響はないけれども、必要な厚さの電極を得ることが難しく、95.0質量%を越えると組成物の湿式塗工時にインク或いはペーストとしての必要な流動性を失ってしまうからである。

[0064] また本発明の電極形成用組成物を構成する分散媒は、全ての分散媒100質量%に対して、1質量%以上、好ましくは2質量%以上の水と、2質量%以上、好ましくは3質量%以上のアルコール類とを含有することが好適である。例えば、分散媒が水及びアルコール類のみからなる場合、水を2質量%含有するときはアルコール類を98質量%含有し、アルコール類を2質量%含有するときは水を98質量%含有する。水の含有量を全ての分散媒100質量%に対して1質量%以上の範囲が好適であるとしたのは、1質量%未満では、組成物を湿式塗工法により塗工して得られた膜を低温で焼結し難く、また焼成後の電極の導電性と反射率が低下してしまうからである。アルコール類の含有量を全ての分散媒100質量%に対して2質量%以上の範囲が好適であるとしたのは、2質量%未満では、上記と同様に組成物を湿式塗工法により塗工して得られた膜を低温で焼結し難く、また焼成後の電極の導電性と反射率が低下

してしまうからである。分散媒に用いる上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、イソボニルヘキサノール及びエリトリールからなる群より選ばれた1種又は2種以上を用いることが好ましい。

[0065] アルコール類の添加は、基材との濡れ性の改善のためであり、基材の種類に合わせて水とアルコール類の混合割合を自由に変えることができる。

[0066] 上記電極形成用組成物を製造する方法は以下の通りである。

[0067] (a) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を3とする場合

まず硝酸銀を脱イオン水等の水に溶解して金属塩水溶液を調製する。一方、クエン酸ナトリウムを脱イオン水等の水に溶解させて得られた濃度10～40%のクエン酸ナトリウム水溶液に、窒素ガス等の不活性ガスの気流中で粒状又は粉状の硫酸第一鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第一鉄イオンを3:2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製する。次に上記不活性ガス気流中で上記還元剤水溶液を撹拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合する。ここで、金属塩水溶液の添加量は還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が30～60℃に保持されるようにすることが好ましい。また上記両水溶液の混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価数に対する、還元剤水溶液中のクエン酸イオンと第一鉄イオンのモル比がいずれも3倍モルとなるようにする。金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の撹拌を更に10～300分間続けて金属コロイドからなる分散液を調製する。この分散液を室温で放置し、沈降した金属ナノ粒子の凝集物をデカンテーションや遠心分離法等により分離する。その後、この分離物に脱イオン水等の水を加えて分散体とし、限外ろ過により脱塩処理する。更に引き続いてアルコール類で置換洗浄して、金属(銀)の含有量を2.5～50質量%にする。その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して粗粒子を分離することにより、銀ナノ粒子が一次粒径10～50nmの範囲内の銀ナノ粒子を数平均で70%以上含有するように調製する。即ち数平均で全ての銀ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmの範囲内の

銀ナノ粒子の占める割合が70%以上になるように調整する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が3である分散体を得られる。

- [0068] 続いて、得られた分散体を分散体100質量%に対する最終的な金属含有量(銀含有量)が2.5~95質量%の範囲内となるように調整する。また、分散媒をアルコール類含有水溶液とする場合には、溶媒の水及びアルコール類をそれぞれ1%以上及び2%以上にそれぞれ調整することが好ましい。次に、この分散体にPVP、PVPの共重合体及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子を加える。有機高分子の含有率は金属ナノ粒子の0.1~20質量%の範囲内となるように調整する。これにより炭素骨格の炭素数が3である有機分子主鎖の保護剤で化学修飾された銀ナノ粒子が分散媒に分散し、PVP、PVPの共重合体及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子が含まれた電極形成用組成物を得られる。また、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコンオイルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加物を更に含ませてもよい。添加物を更に含ませる場合、有機高分子と上記添加物を併せた含有量は、得られる組成物100質量%に対して0.1~20質量%の範囲内となるように調整する。

- [0069] (b) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を2とする場合

還元剤水溶液を調製するときに用いたクエン酸ナトリウムをりんご酸ナトリウムに替えること以外は上記(a)と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が2である分散体を得られる。

- [0070] (c) 銀ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を1とする場合

還元剤水溶液を調製するときに用いたクエン酸ナトリウムをグリコール酸ナトリウムに替えること以外は上記(a)と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子を化学修飾する有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が1である分散体を得られる。

- [0071] (d) 銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素

骨格の炭素数を3とする場合

銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を構成する金属としては、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンが挙げられる。金属塩水溶液を調製するときに用いた硝酸銀を、塩化金酸、塩化白金酸、硝酸パラジウム、三塩化ルテニウム、塩化ニッケル、硝酸第一銅、二塩化錫、硝酸インジウム、塩化亜鉛、硫酸鉄、硫酸クロム又は硫酸マンガンに替えること以外は上記(a)と同様にして分散体を調製する。これにより銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が3である分散体を得られる。

[0072] なお、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数を1や2とする場合、金属塩水溶液を調製するときに用いた硝酸銀を、上記種類の金属塩に替えること以外は上記(b)や上記(c)と同様にして分散体を調製する。これにより、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤の有機分子主鎖の炭素骨格の炭素数が1や2である分散体を得られる。

[0073] 金属ナノ粒子として、銀ナノ粒子とともに、銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を含有させる場合には、例えば、上記(a)の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体を第1分散体とし、上記(d)の方法で製造した銀ナノ粒子以外の金属ナノ粒子を含む分散体を第2分散体とすると、75質量%以上の第1分散体と25質量%未満の第2分散体とを第1及び第2分散体の合計含有量が100質量%となるように混合する。なお、第1分散体は、上記(a)の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体に留まらず、上記(b)の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体や上記(c)の方法で製造した銀ナノ粒子を含む分散体を使用しても良い。

[0074] このように製造された電極形成用組成物を用いて電極を形成する方法を説明する。

[0075] 先ず上記電極形成用組成物を基材上に湿式塗工法で塗工して成膜する。上記基材は、シリコン、ガラス、透明導電材料を含むセラミックス、高分子材料又は金属からなる基板のいずれか、或いはシリコン、ガラス、透明導電材料を含むセラミックス、高分子材料及び金属からなる群より選ばれた2種以上の積層体を使用することができる。また透明導電膜のいずれか1種を少なくとも含む基材や、透明導電膜を表面に成

膜した基材を用いてもよい。透明導電膜としては、酸化インジウム系、酸化スズ系、酸化亜鉛系が挙げられる。酸化インジウム系としては、酸化インジウム、ITO、IZOが挙げられる。酸化錫系としては、ネサ(酸化錫 SnO_2)、ATO、フッ素ドープ酸化錫が挙げられる。酸化亜鉛系としては、酸化亜鉛、AZO(アルミドープ酸化亜鉛)、ガリウムドープ酸化亜鉛が挙げられる。基材は太陽電池素子又は透明電極付き太陽電池素子のいずれかであることが好ましい。透明電極としては、ITO、ATO、ネサ、IZO、AZO等などが挙げられる。更に、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)のような誘電体薄膜が基材表面に形成されていてもよい。高分子基板としては、ポリイミドやPET(ポリエチレンテレフタレート)等の有機ポリマーにより形成された基板が挙げられる。上記分散体は太陽電池素子の光電変換半導体層の表面や、透明電極付き太陽電池素子の透明電極の表面に塗布される。

[0076] 更に上記湿式塗工法は、スプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかであることが特に好ましいが、これに限られるものではなく、あらゆる方法を利用できる。

[0077] スプレーコーティング法は分散体を圧縮エアにより霧状にして基材に塗布したり、或いは分散体自体を加圧し霧状にして基材に塗布する方法である。ディスペンサコーティング法は例えば分散体を注射器に入れこの注射器のピストンを押すことにより注射器先端の微細ノズルから分散体を吐出させて基材に塗布する方法である。

[0078] スピコーティング法は分散体を回転している基材上に滴下し、この滴下した分散体をその遠心力により基材周縁に拡げる方法である。ナイフコーティング法はナイフの先端と所定の隙間をあけた基材を水平方向に移動可能に設け、このナイフより上流側の基材上に分散体を供給して基材を下流側に向って水平移動させる方法である。

[0079] スリットコーティング法は分散体を狭いスリットから流出させて基材上に塗布する方法である。インクジェットコーティング法は市販のインクジェットプリンタのインクカートリッジに分散体を充填し、基材上にインクジェット印刷する方法である。

- [0080] スクリーン印刷法は、パターン指示材として紗を用い、その上に作られた版画像を通して分散体を基材に転移させる方法である。オフセット印刷法は、版に付けた分散体を直接基材に付着させず、版から一度ゴムシートに転写させ、ゴムシートから改めて基材に転移させる、インクの撥水性を利用した印刷方法である。
- [0081] ダイコーティング法は、ダイ内に供給された分散体をマニホールドで分配させてスリットより薄膜上に押し出し、走行する基材の表面を塗工する方法である。ダイコーティング法には、スロットコート方式やスライドコート方式、カーテンコート方式がある。
- [0082] 次に上面に成膜された基材を大気中若しくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で130～400℃、好ましくは170～400℃の温度に、5分間～1時間、好ましくは15～40分間保持して焼成する。ここで、基材上に形成された電極形成用組成物の膜の焼成温度を130～400℃の範囲としたのは、130℃未満では金属ナノ粒子同士の焼結が不十分になるとともに保護剤の焼成時の熱により脱離或いは分解(分離・燃焼)し難いため、焼成後の電極内に有機残渣が多く残るからである。この残渣が変質又は劣化して導電性及び反射率が低下してしまい、400℃を越えると低温プロセスという生産上のメリットを生かせない。即ち製造コストが増大し生産性が低下してしまう。特にアモルファスシリコン、微結晶シリコン、或いはこれらを用いたハイブリッド型シリコン太陽電池における光電変換の光波長域に影響を及ぼしてしまう。更に基材上に形成された電極形成用組成物の膜の焼成時間を5分間～1時間の範囲としたのは、5分間未満では金属ナノ粒子同士の焼結が不十分になるとともに保護剤の焼成時の熱により脱離或いは分解(分離・燃焼)し難いため、焼成後の電極内に有機残渣が多く残るからである。この残渣が変質又は劣化して電極の導電性及び反射率が低下してしまい、1時間を越えると特性には影響しないけれども、必要以上に製造コストが増大して生産性が低下してしまう。
- [0083] また、基板上面に形成した焼成後の厚さは0.1～2.0 μm 、好ましくは0.3～1.5 μm の範囲内となるように、成膜時に調整する。ここで、基材上に形成された電極形成用組成物を焼成後の厚さが0.1～2.0 μm の範囲となるようにしたのは、0.1 μm 未満では太陽電池に必要な電極の表面抵抗値が不十分となり、2.0 μm を越えると特性上の不具合はないけれども、材料の使用量が必要以上に多くなって材料が無

駄になるからである。

- [0084] 上記電極形成用組成物では、一次粒径10～50nmとサイズの比較的大きい金属ナノ粒子を多く含むため、金属ナノ粒子の比表面積が減少し、保護剤の占める割合が小さくなる。この結果、上記組成物を用いて電極を形成すると、上記保護剤が焼成時の熱により脱離し又は分解し、或いは離脱しかつ分解することにより、実質的に電気伝導に悪影響を与える有機物を含有しない電極が得られる。
- [0085] 上記条件で焼成することにより、基材上に導電性塗膜からなる電極を形成することができる。形成した導電性塗膜は、密着性に優れ、また、基材との接合界面に細かな空気層などの空間を形成させないため、スーパーストレート型太陽電池の裏面電極とした場合に、太陽電池の変換効率の低下を抑制することができる。
- [0086] また、形成した導電性塗膜は、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長を制御することが可能になり、サブストレート型太陽電池の裏面電極とした場合に、良好なテクスチャ構造を有する。また、使用する組成物中の添加物の種類及び添加量によって、テクスチャ構造の平均表面粗さ及び形状を制御した塗膜を得ることができる。基材上面に形成した導電性塗膜からなる電極は、平均表面粗さが10～100nmの範囲内となっていることが好ましい。平均表面粗さが上記範囲内であれば、サブストレート型太陽電池を構成する裏面電極が有するテクスチャ構造に適した範囲となる。形成した導電性塗膜は、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗が得られる。また、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものの反射率に近い優れた反射率が得られる。
- [0087] また、形成した導電性塗膜は、電子ペーパーの電極層とした場合、動作層との接合界面を平滑にすることができるので、電界集中を生じず、電子ペーパーに適する。
- [0088] このように、本発明の電極の形成方法は、上記電極形成用組成物を基材上に湿式塗工して成膜し、成膜した基材を焼成する簡易な工程で電極を形成することができる。このように、成膜時に真空プロセスを必要としないため、プロセスの制約が小さく、また製造設備のランニングコストを大幅に低減することができる。
- [0089] 本発明の電極形成用組成物を用いて形成したスーパーストレート型太陽電池について説明する。

- [0090] まず、図1Aに示すように、基材11の上に、透明導電膜をスパッタ法、蒸着法或いは噴霧熱分解法（例えば、塩化錫溶液のスプレー噴霧による熱分解法：ネサガラス）により形成して透明電極12とする。基材としてはガラスのような透光性基板11が挙げられる。この透明導電膜は光の散乱と光閉じ込め効果を発現させるために、その表層がテクスチャ構造12aとなるように形成される。透明導電膜の材質としては、ネサガラス(SnO_2 系)が一般的である。
- [0091] 次いで、図1Bに示すように、テクスチャ構造12aを有する透明電極12の上に、光電変換層13を形成する。この光電変換層13はプラズマCVD法により形成される。透明電極12のテクスチャ構造12aは、この光電変換層13にも反映される。なお、本実施の形態では、光電変換層13をアモルファスシリコン13aと微結晶シリコン13bをPIN接合積層膜としたが、アモルファスシリコン13aのみでもよいし、微結晶シリコン13bのみでも良い。このアモルファスシリコン13aと微結晶シリコン13bとのPIN接合積層膜から光電変換層13が形成された太陽電池は、ハイブリッド型或いはタンデム型と呼ばれる。
- [0092] 次に、図1Cに示すように、光電変換層13の上に、光電変換層の表面パッシベーション、裏面電極15とのオーミックコンタクト、並びに増反射光学設計のために、透明導電膜14をスパッタ法、蒸着法或いはMOCVD法により形成する。
- [0093] 最後に、図1Dに示すように、透明導電膜14の上に、本発明の電極形成用組成物を塗布、焼成して裏面電極15を形成することにより、透光性基板側から光を入射させるスーパーストレート型太陽電池10が得られる。このスーパーストレート型太陽電池10では基材11が受光面となる。形成した裏面電極15は、透明導電膜14との密着性に優れ、また、透明導電膜14との接合界面に細かな空気層などの空間を形成させないため、変換効率の低下を抑制したスーパーストレート型太陽電池とすることができる。
- 本発明の電極形成用組成物を用いて形成したサブストレート型太陽電池について説明する。
- [0094] まず、図2Aに示すように、基材21の上に、本発明の電極形成用組成物を塗布、焼成して裏面電極22を形成する。基材21としては、ガラスや有機フィルムなどが挙

げられる。形成した裏面電極22は、金属ナノ粒子間の焼結による粒成長の抑制効果が与えられるため、その表層には光の散乱と光閉じ込め効果を効果的に発現させることが可能なテクスチャ構造22aを形成することができる。

[0095] 次いで、図2Bに示すように、テクスチャ構造22aを有する裏面電極22の上に、光電変換層23を形成する。この光電変換層23は、前述したスーパーストレート型太陽電池の光電変換層13と同様にプラズマCVD法により形成され、裏面電極22のテクスチャ構造22aが反映される。

[0096] 次に、図2Cに示すように、透明導電膜をスパッタ法、蒸着法或いは噴霧熱分解法により形成して透明電極24とする。透明導電膜の材質としては、ネサガラス(SnO_2 系)が一般的である。

[0097] 最後に、図2Dに示すように、透明電極24の上に、封止材を形成することにより、サブストレート型太陽電池20が得られる。このサブストレート型太陽電池20では封止材が受光面となる。

[0098] 本発明の電極形成用組成物を用いて形成した電子ペーパーについて説明する。

[0099] 本実施の形態では、図3に示すように、電子ペーパー30は、基材31に透明導電膜32を介して動作層33が形成され、この動作層33の界面に電極層34が接合された構造を有する。基材31としては、ガラス、有機高分子フィルム、プラスチックフィルム、或いはシリカ薄膜が形成された有機高分子フィルムなどが挙げられる。透明導電膜32はスパッタ法により形成される。透明導電膜の材質としては、酸化インジウム系、酸化スズ系、酸化亜鉛系が挙げられる。酸化インジウム系としては、酸化インジウム、ITO、IZOが挙げられる。酸化錫系としては、ネサ(酸化錫 SnO_2)、ATO、フッ素ドープ酸化錫が挙げられる。酸化亜鉛系としては、酸化亜鉛、AZO(アルミドープ酸化亜鉛)、ガリウムドープ酸化亜鉛が挙げられる。動作層33は、マイクロカプセル電気泳動型、電子粉流体型、コレステリック液晶型、有機ELといった様々な方式が提案されている。電極層34は、本発明の電極形成用組成物を塗布、焼成することで形成される。このように形成した電極層34は、動作層33との接合界面を平滑にすることができるので、電界集中を生じず、電子ペーパーに適する。

実施例

[0100] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0101] <実施例1～7、比較例1～3>

まず、硝酸銀を脱イオン水に溶解して濃度が25質量%の金属塩水溶液を調製した。また、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解して濃度が26質量%のクエン酸ナトリウム水溶液を調製した。このクエン酸ナトリウム水溶液に、35℃に保持された窒素ガス気流中で粒状の硫酸第1鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第1鉄イオンを3:2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製した。

[0102] 次に、上記窒素ガス気流を35℃に保持した状態で、マグネチックスターラーの攪拌子を還元剤水溶液中に入れ、攪拌子を100rpmの回転速度で回転させて、上記還元剤水溶液を攪拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合した。ここで、還元剤水溶液への金属塩水溶液の添加量は、還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が40℃に保持されるようにした。また上記還元剤水溶液と金属塩水溶液との混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価数に対する、還元剤水溶液のクエン酸イオンと第1鉄イオンのモル比がいずれも3倍モルとなるようにした。

[0103] 還元剤水溶液への金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の攪拌を更に15分間続けることにより、混合液内部に金属粒子を生じさせ、金属粒子が分散した金属粒子分散液を得た。金属粒子分散液のpHは5.5であり、分散液中の金属粒子の化学量論的生成量は5g/リットルであった。

[0104] 得られた分散液は室温で放置することにより、分散液中の金属粒子を沈降させ、沈降した金属粒子の凝集物をデカンテーションにより分離した。分離した金属凝集物に脱イオン水を加えて分散体とし、限外濾過により脱塩処理した後、更にメタノールで置換洗浄することにより、金属の含有量を50質量%にした。

[0105] その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して、粒径が100nmを越える比較的大きな金属粒子を分離することにより、一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち、数平均で全ての金属ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nm範囲内の金属ナノ粒子の占める

割合が71%になるように調整した。得られた金属ナノ粒子は銀ナノ粒子からなり、この銀ナノ粒子には、炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤が化学修飾されていた。

[0106] 次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させた。更にこの分散液に次の表1に示す添加物を表1に示す割合となるように加えることで、実施例1～7及び比較例1～3の塗布試験用組成物をそれぞれ得た。

[0107] <実施例8>

実施例1～7と同様にして銀ナノ粒子が一次粒径10～50nmの銀ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち数平均で全ての銀ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmの銀ナノ粒子の占める割合が71%になるように、遠心分離機により調整して第1分散体を得た。一方、実施例1の硝酸銀を硝酸パラジウムに代え、実施例1～7と同様にしてエタノールで置換洗浄された分散体を、パラジウムナノ粒子が一次粒径10～50nmのパラジウムナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち数平均で全てのパラジウムナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmのパラジウムナノ粒子の占める割合が71%になるように、遠心分離機により調整して第2分散体を得た。次に第1分散体77質量%と第2分散体23質量%とを調整した。この分散体を実施例8で使用し、実施例1～7と同様の評価を行った。次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させた。更にこの分散液に次の表1に示す通り、PVPを表1に示す割合10.0質量%となるように加えることで調整した。また分散体中の銀ナノ粒子及びパラジウムナノ粒子は炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤でそれぞれ化学修飾された。更に銀ナノ粒子及びパラジウムナノ粒子を化学修飾している保護剤は水酸基及びカルボニル基を含有した。

[0108] <実施例9>

実施例1～7と同様にして銀ナノ粒子が一次粒径10～50nmの銀ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち数平均で全ての銀ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmの銀ナノ粒子の占める割合が71%になるように、遠心分離機

により調整して第1分散体を得た。一方、実施例1の硝酸銀を三塩化ルテニウムに代え、実施例1～7と同様にしてエタノールで置換洗浄された分散体を、ルテニウムナノ粒子が一次粒径10～50nmのルテニウムナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち数平均で全てのルテニウムナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmのルテニウムナノ粒子の占める割合が72%になるように、遠心分離機により調整して第2分散体を得た。次に第1分散体77質量%と第2分散体23質量%とを調整した。この分散体を実施例9で使用し、実施例1～7と同様の評価を行った。次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させた。更にこの分散液に次の表1に示す通り、PVPを表1に示す割合10.0質量%となるように加えることで調整した。また分散体中の銀ナノ粒子及びルテニウムナノ粒子は炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤でそれぞれ化学修飾された。更に銀ナノ粒子及びルテニウムナノ粒子を化学修飾している保護剤は水酸基及びカルボニル基を含有した。

[0109] <比較試験1>

実施例1～9及び比較例1～3で得られた塗布試験用組成物を次の表1に示す基材上に600nmの膜厚となるようにスピンコーティング法或いはスプレーコーティング法で塗布した。その後、次の表1に示す熱処理条件で大気中焼成することにより、基材上に導電性塗膜を形成した。形成した導電性塗膜について、基材への密着性及び塗膜の反射率についてそれぞれ評価した。また、形成した導電性塗膜の比抵抗を求めた。

[0110] 基材への密着性評価は、JIS K 5600-5-6(クロスカット法)に準拠した方法により行い、定性的に評価した。具体的には、塗膜に著しい剥離が生じない場合、即ち、剥離分類が0～2の範囲内の場合に「良好」と評価付けし、それ以外を「不良」と評価付けした。塗膜の反射率評価は、紫外可視分光光度計と積分球の組み合わせにより、塗膜の拡散反射率を測定した。その測定結果を図4に示す。また、この測定結果をもとに相対的に評価した。具体的には、塗布試験用組成物中に添加物を加えていない比較例1の拡散反射率を基準値とし、この基準値よりも拡散反射率が向上する場合に「良好」と評価付けし、基準値とほぼ同じ値の場合に「同等」と評価付けし、

基準値よりも悪化する場合に「不良」と評価付けした。塗膜の比抵抗は、四探針法により塗膜の表面抵抗を測定し、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) により塗膜の膜厚を測定し、それぞれ測定した表面抵抗と膜厚とから計算により求めた。その結果を表1にそれぞれ示す。

[0111] [表1]

	金属ナノ粒子	添加物		基材	熱処理条件	密着性	反射率	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]
		種類	含有量[質量%]					
実施例1	銀ナノ粒子	PVP	10.0	ポリイミド	200℃×20分	良好	良好	3×10^{-6}
実施例2	銀ナノ粒子	PVP-メタクリレート共重合体	0.2	ガラス	230℃×20分	良好	良好	6×10^{-6}
実施例3	銀ナノ粒子	PVP-メタクリレート共重合体	0.5	ポリイミド	230℃×20分	良好	良好	6×10^{-6}
実施例4	銀ナノ粒子	PVP-メタクリレート共重合体	1.0	アルミ	230℃×20分	良好	良好	9×10^{-6}
実施例5	銀ナノ粒子	メチルセルロース	0.5	ITO	230℃×20分	良好	良好	4×10^{-6}
実施例6	銀ナノ粒子	ヒドロキシ プロピルメチルセルロース	10.0	ITO	230℃×20分	良好	良好	6×10^{-6}
実施例7	銀ナノ粒子	ヒドロキシ プロピルメチルセルロース	20.0	ITO	230℃×20分	良好	良好	8×10^{-6}
実施例8	銀ナノ粒子、パラ ジウムナノ粒子	PVP	10.0	ポリイミド	200℃×20分	良好	同等	9×10^{-6}
実施例9	銀ナノ粒子、ルテ ニウムナノ粒子	PVP	10.0	ポリイミド	200℃×20分	良好	同等	8×10^{-6}
比較例1	銀ナノ粒子	なし	—	ソーダガラス	200℃×20分	不良	基準値	3×10^{-6}
比較例2	銀ナノ粒子	ウレタン系エマルジョン樹脂	1.0	ソーダガラス	200℃×20分	良好	不良	5×10^{-5}
比較例3	銀ナノ粒子	水溶性アクリルポリマー樹脂	1.0	ソーダガラス	200℃×20分	良好	不良	4×10^{-5}

図4より明らかなように、組成物中に添加物を加えていない比較例1や、組成物中にウレタンやアクリル等の樹脂が添加された比較例2及び3に比べて、本発明の組成物中にPVP、PVPの共重合体又はセルロースエーテルが添加された実施例1～7では、測定した全ての波長で高い拡散反射率となっていた。

[0112] 表1より明らかなように、組成物中に添加物を加えていない比較例1では、基材との密着性が『不良』に劣る結果となった。また、組成物中にウレタンやアクリル等の樹脂が添加された比較例2及び3では、基材との密着性及び塗膜の比抵抗は優れた結果が得られていたが、塗膜の反射率に劣ることが確認された。

[0113] 一方、組成物中にPVP、PVPの共重合体又はセルロースエーテルのいずれかを

添加した実施例1～9では、どのような種類の基材に対しても優れた密着性を示していた。また、実施例1～7では優れた反射率が、実施例8及び9では基準値と同等の反射率がそれぞれ得られており、組成物中に添加する種類によっては添加物を加えても反射率が低下しないことが判った。更に、金属銀の比抵抗に近い比抵抗が得られており、本発明の組成物を用いて形成した塗膜は高い導電性を有していることが確認された。

[0114] このような性質を有する塗膜は太陽電池用電極の用途に好適である。

[0115] <実施例10～21、比較例4>

先ず、次の表2に示す金属ナノ粒子を形成する種類の金属塩を脱イオン水に溶解して金属塩水溶液を調製した。また、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解して濃度が26質量%のクエン酸ナトリウム水溶液を調製した。このクエン酸ナトリウム水溶液に、35℃に保持された窒素ガス気流中で粒状の硫酸第1鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第1鉄イオンを3:2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製した。

[0116] 次いで、上記窒素ガス気流を35℃に保持した状態で、マグネチックスターラーの攪拌子を還元剤水溶液中に入れ、攪拌子を100rpmの回転速度で回転させて、上記還元剤水溶液を攪拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合した。ここで、還元剤水溶液への金属塩水溶液の添加量は、還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が40℃に保持されるようにした。また上記還元剤水溶液と金属塩水溶液との混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価数に対する、還元剤水溶液のクエン酸イオンと第1鉄イオンのモル比がいずれも3倍モルとなるようにした。還元剤水溶液への金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の攪拌を更に15分間続けることにより、混合液内部に金属粒子を生じさせ、金属粒子が分散した金属粒子分散液を得た。金属粒子分散液のpHは5.5であり、分散液中の金属粒子の化学量論的生成量は5g/リットルであった。

[0117] 得られた分散液は室温で放置することにより、分散液中の金属粒子を沈降させ、沈降した金属粒子の凝集物をデカンテーションにより分離した。分離した金属凝集物に脱イオン水を加えて分散体とし、限外濾過により脱塩処理した後、更にメタノールで

置換洗浄することにより、金属の含有量を50質量%にした。その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して、粒径が100nmを越える比較的大きな金属粒子を分離することにより、一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち、数平均で全ての金属ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nm範囲内の金属ナノ粒子の占める割合が71%になるように調整した。得られた金属ナノ粒子は、炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤が化学修飾されていた。

[0118] 次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させ、更にこの分散液に次の表2に示す添加物を表2に示す割合となるように加えることで、実施例10～21及び比較例4の塗布試験用組成物をそれぞれ得た。

[0119] <比較試験2>

実施例10～21及び比較例4で得られた塗布試験用組成物を次の表2に示す基材上に $10^2 \sim 2 \times 10^3$ nmの膜厚となるように様々な成膜方法で塗布した。その後、次の表2に示す熱処理条件で焼成することにより、基材上に導電性塗膜を形成した。

[0120] 形成した導電性塗膜について、比抵抗、反射率、塗膜厚さ及び平均表面粗さをそれぞれ求めた。塗膜の比抵抗は、四探針法により塗膜の表面抵抗を測定し、SEMにより塗膜の膜厚を測定し、それぞれ測定した表面抵抗と膜厚とから計算により求めた。塗膜の反射率評価は、紫外可視分光光度計と積分球の組み合わせにより、波長800nmにおける塗膜の拡散反射率を測定した。塗膜厚さはSEMによる断面観察により測定した。平均表面粗さは、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)によって得られた表面形状に関する評価値をJIS B0601に従って評価することで得た。その結果を表3にそれぞれ示す。

[0121] [表2]

	金属ナノ粒子	添加物	成膜方法	基材	熱処理		
					温度[°C]	時間[分]	雰囲気
実施例10	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 5質量%	スプレーコーティング	Si	200	20	大気
実施例11	Ag 97質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	スプレーコーティング	Al	200	20	大気
実施例12	Ag 90質量% Au 5質量%	PVP-ジメチルアミノエチル メタクリレート 5質量%	スプレーコーティング	ITO	200	20	大気
実施例13	Ag 73質量% Pd 24質量%	メチルセルロース 3質量%	スプレーコーティング	ITO	200	20	大気
実施例14	Ag 95質量% Ru 2質量%	ヒドロキシプロピルメチル セルロース 3質量%	スプレーコーティング	PZT	200	20	大気
実施例15	Ag 92質量% Cu 5質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	N ₂
実施例16	Ag 96.8質量% Sn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	大気
実施例17	Ag 96.8質量% In 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	大気
実施例18	Ag 96.8質量% Zn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	オフセット印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例19	Ag 96.8質量% Fe 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	オフセット印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例20	Ag 96.8質量% Cr 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	スクリーン印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例21	Ag 96.8質量% Mn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量%	スクリーン印刷	ポリイミド	320	20	大気
比較例4	Ag 100質量%	なし	スプレーコーティング	ポリイミド	200	20	大気

[0122] [表3]

	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	反射率 (800nm) [%R]	塗膜厚さ [nm]	平均表面粗さ [nm]
実施例10	3.1×10^{-6}	95	1.0×10^2	10
実施例11	3.5×10^{-6}	95	5.0×10^2	30
実施例12	5.1×10^{-6}	90	1.0×10^3	15
実施例13	8.2×10^{-6}	92	1.1×10^3	40
実施例14	6.7×10^{-6}	92	1.0×10^3	30
実施例15	4.5×10^{-6}	94	1.2×10^3	40
実施例16	3.2×10^{-6}	94	1.0×10^3	40
実施例17	3.7×10^{-6}	94	1.0×10^3	40
実施例18	3.2×10^{-6}	93	1.9×10^3	30
実施例19	3.5×10^{-6}	94	1.8×10^3	30
実施例20	3.6×10^{-6}	94	2.0×10^3	20
実施例21	3.4×10^{-6}	92	2.0×10^3	15
比較例 4	2.5×10^{-6}	94	1.0×10^2	110

表3より明らかなように、実施例10～21の組成物を用いて形成した導電性塗膜と、比較例4の組成物を用いて形成した導電性塗膜とを比較すると、比抵抗及び反射率は同等であった。しかし、塗膜の平均表面粗さは比較例4が110nmであるのに対し、実施例10～21が10～40nmの範囲内と、サブストレート型太陽電池を構成する裏面電極が有するテクスチャ構造に適した範囲の表面粗さが得られていることが確認できた。

[0123] <実施例22～58、比較例5～8>

先ず、次の表4～表6に示す金属ナノ粒子を形成する種類の金属塩を脱イオン水に溶解して金属塩水溶液を調製した。また、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解して濃度が26質量%のクエン酸ナトリウム水溶液を調製した。このクエン酸ナトリウム水溶液に、35℃に保持された窒素ガス気流中で粒状の硫酸第1鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第1鉄イオンを3:2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製した。

[0124] 次いで、上記窒素ガス気流を35℃に保持した状態で、マグネチックスターラーの攪拌子を還元剤水溶液中に入れ、攪拌子を100rpmの回転速度で回転させて、上記

還元剤水溶液を攪拌しながら、この還元剤水溶液に上記金属塩水溶液を滴下して混合した。ここで、還元剤水溶液への金属塩水溶液の添加量は、還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が40℃に保持されるようにした。また上記還元剤水溶液と金属塩水溶液との混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価数に対する、還元剤水溶液のクエン酸イオンと第1鉄イオンのモル比がいずれも3倍モルとなるようにした。還元剤水溶液への金属塩水溶液の滴下が終了した後、混合液の攪拌を更に15分間続けることにより、混合液内部に金属粒子を生じさせ、金属粒子が分散した金属粒子分散液を得た。金属粒子分散液のpHは5.5であり、分散液中の金属粒子の化学量論的生成量は5g/リットルであった。

[0125] 得られた分散液は室温で放置することにより、分散液中の金属粒子を沈降させ、沈降した金属粒子の凝集物をデカンテーションにより分離した。分離した金属凝集物に脱イオン水を加えて分散体とし、限外濾過により脱塩処理した後、更にメタノールで置換洗浄することにより、金属の含有量を50質量%にした。その後、遠心分離機を用いこの遠心分離機の遠心力を調整して、粒径が100nmを越える比較的大きな金属粒子を分離することにより、一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち、数平均で全ての金属ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nm範囲内の金属ナノ粒子の占める割合が71%になるように調整した。得られた金属ナノ粒子は、炭素骨格が炭素数3の有機分子主鎖の保護剤が化学修飾されていた。

[0126] 次に、得られた金属ナノ粒子10重量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90重量部に添加混合することにより分散させた。更にこの分散液に次の表4～表6に示す添加物を表4～表6に示す割合となるように加えることで、実施例22～58及び比較例5～8の塗布試験用組成物をそれぞれ得た。

[0127] <比較試験3>

実施例22～58及び比較例5～8で得られた塗布試験用組成物を次の表4～表6に示す基材上に $10^2 \sim 2 \times 10^3$ nmの膜厚となるように様々な成膜方法で塗布した後、次の表4～表6に示す熱処理条件で焼成することにより、基材上に導電性塗膜を

形成した。

[0128] 形成した導電性塗膜について、基材への密着性、比抵抗、反射率、塗膜厚さ及び平均表面粗さをそれぞれ求めた。基材への密着性評価は、JIS K 5600-5-6(クロスカット法)に準拠した方法により行い、定性的に評価した。具体的には、塗膜に著しい剥離が生じない場合、即ち、剥離分類が0～2の範囲内の場合に「良好」と評価付けし、それ以外を「不良」と評価付けした。塗膜の比抵抗は、四探針法により塗膜の表面抵抗を測定し、SEMにより塗膜の膜厚を測定し、それぞれ測定した表面抵抗と膜厚とから計算により求めた。塗膜の反射率評価は、紫外可視分光光度計と積分球の組み合わせにより、波長800nmにおける塗膜の拡散反射率を測定した。塗膜厚さはSEMによる断面観察により測定した。平均表面粗さは、AFMによって得られた表面形状に関する評価値をJIS B0601に従って評価することで得た。その結果を表7及び表8にそれぞれ示す。

[0129] [表4]

	金属ナノ粒子	添加物	成膜方法	基材	熱処理		
					温度[℃]	時間[分]	雰囲気
実施例22	Ag 94質量%	PVP (MW360000) 5質量% 酢酸ニッケル 1質量%	スプレーコーティング	Si	200	20	大気
実施例23	Ag 96質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸銅 1質量%	スプレーコーティング	Al	200	20	大気
実施例24	Ag 89質量% Au 5質量%	PVP-ジメチルアミノエチル メタクリレート 5質量% 酢酸亜鉛 1質量%	スプレーコーティング	ITO	200	20	大気
実施例25	Ag 72質量% Pd 24質量%	メチルセルロース 3質量% 酢酸モリブデン 1質量%	スプレーコーティング	ITO	200	20	大気
実施例26	Ag 94質量% Ru 2質量%	ヒドロキシプロピルメチル セルロース 3質量% 酢酸スズ 1質量%	スプレーコーティング	PZT	200	20	大気
実施例27	Ag 91質量% Cu 5質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸スズ 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	N ₂
実施例28	Ag 95.8質量% Sn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸スズ 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	大気
実施例29	Ag 95.8質量% In 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸スズ 1質量%	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	大気
実施例30	Ag 95.8質量% Zn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸スズ 1質量%	オフセット印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例31	Ag 95.8質量% Fe 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸亜鉛 1質量%	オフセット印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例32	Ag 96.7質量% Cr 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸ニッケル 0.1質量%	スクリーン印刷	ポリイミド	320	20	大気
実施例33	Ag 96.7質量% Mn 0.2質量%	PVP (MW360000) 2質量% PVA (MW 16000) 1質量% 酢酸ニッケル 0.1質量%	スクリーン印刷	ポリイミド	320	20	大気

[0130] [表5]

	金属ナノ粒子	添加物	成膜方法	基材	熱処理		
					温度[°C]	時間[分]	雰囲気
実施例34	Ag 90質量%	PVP (MW360000) 9質量% Al ₂ O ₃ 1質量%	ナイフコーティング	ガラス	400	60	大気
実施例35	Ag 99質量%	PVP (MW360000) 0.9質量% SiO ₂ 0.1質量%	スリットコーティング	ガラス	400	60	大気
実施例36	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% TiO ₂ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例37	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% Cr ₂ O ₃ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例38	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% MnO ₂ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例39	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% Fe ₂ O ₃ 0.5質量% Co ₃ O ₄ 0.5質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例40	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% Ag ₂ O 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例41	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% Cu(OH) ₂ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	A r
実施例42	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% ZnO 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例43	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% MoO ₂ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例44	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% SnO ₂ 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例45	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% ITO 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例46	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% ATO 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例47	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% メチルシリケート 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例48	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% チタニウムイソプロポキシド 1質量%	スピンコーティング	ポリイミド	320	20	大気

[0131] [表6]

	金属ナノ粒子	添加物	成膜方法	基材	熱処理		
					温度[°C]	時間[分]	雰囲気
実施例49	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% 酢酸クロム 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例50	Ag 95.9質量%	PVP (MW360000) 4質量% 酢酸マンガン 0.1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例51	Ag 95.9質量%	PVP (MW360000) 4質量% クエン酸鉄 0.1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例52	Ag 95.9質量%	PVP (MW360000) 4質量% 酢酸コバルト 0.1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例53	Ag 95質量%	PVA (MW 16000) 4質量% 酢酸ニッケル 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例54	Ag 95質量%	PVP (MW360000) 4質量% クエン酸鉄 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例55	Ag 95質量%	PVA (MW 16000) 4質量% 酢酸銅 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	N ₂
実施例56	Ag 95質量%	PVA (MW 16000) 4質量% 酢酸亜鉛 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例57	Ag 95質量%	PVA (MW 16000) 4質量% 酢酸モリブデン 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
実施例58	Ag 95質量%	PVA (MW 16000) 4質量% 酢酸錫 1質量%	スピコーティング	ポリイミド	320	20	大気
比較例 5	Ag 100質量%	なし	スプレーコーティング	ポリイミド	200	20	大気
比較例 6	Ag 95質量% Au 5質量%	なし	スプレーコーティング	ITO	200	20	大気
比較例 7	Ag 95質量% Cu 5質量%	なし	ディスペンサー コーティング	PET	130	20	N ₂
比較例 8	Ag 99.8質量% Mn 0.2質量%	なし	スクリーン印刷	ポリイミド	320	20	大気

[0132] [表7]

	密着性	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	反射率 (800nm) [%R]	塗膜厚さ [nm]	平均表面粗さ [nm]
実施例22	良好	3.1×10^{-6}	95	1.0×10^2	10
実施例23	良好	3.5×10^{-6}	95	5.0×10^2	30
実施例24	良好	5.1×10^{-6}	90	1.0×10^3	15
実施例25	良好	8.2×10^{-6}	92	1.1×10^3	40
実施例26	良好	6.7×10^{-6}	92	1.0×10^3	30
実施例27	良好	4.5×10^{-6}	94	1.2×10^3	40
実施例28	良好	3.2×10^{-6}	94	1.0×10^3	40
実施例29	良好	3.7×10^{-6}	94	1.0×10^3	40
実施例30	良好	3.2×10^{-6}	93	1.9×10^3	30
実施例31	良好	3.5×10^{-6}	94	1.8×10^3	30
実施例32	良好	3.6×10^{-6}	94	2.0×10^3	20
実施例33	良好	3.4×10^{-6}	92	2.0×10^3	15
実施例34	良好	2.1×10^{-6}	88	2.0×10^3	90
実施例35	良好	2.5×10^{-6}	86	1.9×10^3	100
実施例36	良好	4.2×10^{-6}	83	1.0×10^3	70
実施例37	良好	4.1×10^{-6}	85	1.1×10^3	90
実施例38	良好	3.9×10^{-6}	88	1.0×10^3	80
実施例39	良好	5.2×10^{-6}	82	1.2×10^3	90
実施例40	良好	3.2×10^{-6}	94	1.2×10^3	30

[0133] [表8]

	密着性	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	反射率 (800nm) [%R]	塗膜厚さ [nm]	平均表面粗さ [nm]
実施例 41	良好	5.5×10^{-6}	80	1.0×10^3	50
実施例 42	良好	4.9×10^{-6}	85	1.0×10^3	60
実施例 43	良好	5.2×10^{-6}	81	1.0×10^3	50
実施例 44	良好	4.9×10^{-6}	82	1.0×10^3	70
実施例 45	良好	4.8×10^{-6}	85	1.1×10^3	80
実施例 46	良好	5.1×10^{-6}	84	1.0×10^3	70
実施例 47	良好	3.5×10^{-6}	85	1.1×10^3	60
実施例 48	良好	3.2×10^{-6}	82	1.0×10^3	60
実施例 49	良好	3.3×10^{-6}	80	1.1×10^3	70
実施例 50	良好	3.7×10^{-6}	88	1.0×10^3	70
実施例 51	良好	3.2×10^{-6}	90	1.0×10^3	50
実施例 52	良好	2.5×10^{-6}	91	1.2×10^3	30
実施例 53	良好	4.1×10^{-6}	86	1.1×10^3	50
実施例 54	良好	3.7×10^{-6}	88	1.0×10^3	40
実施例 55	良好	4.5×10^{-6}	85	1.0×10^3	60
実施例 56	良好	3.4×10^{-6}	82	1.0×10^3	50
実施例 57	良好	3.2×10^{-6}	83	1.1×10^3	70
実施例 58	良好	4.2×10^{-6}	84	1.0×10^3	50
比較例 5	不良	2.5×10^{-6}	94	1.0×10^3	110
比較例 6	不良	4.9×10^{-6}	89	1.0×10^3	105
比較例 7	不良	4.3×10^{-6}	92	1.2×10^3	110
比較例 8	不良	3.2×10^{-6}	89	2.0×10^3	110

表8より明らかなように、組成物中に添加物を加えていない比較例5～8では、基材との密着性が『不良』と、密着性に劣る結果となった。一方、表7及び表8より明らかなように、実施例22～58の組成物を用いて形成した導電性塗膜は、基材と良好な密着性を有していた。また、実施例22～58では、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものが有する比抵抗に近い比抵抗が得られており、本発明の組成物を用いて形成した塗膜は高い導電性を有していることが確認された。また、組成物中に含まれる金属ナノ粒子を構成する金属そのものの反射率に近い優れた反射率が

得られており、添加物を加えても反射率が低下しないことが判った。更に、塗膜の平均表面粗さも10～100nmの範囲内と、サブストレート型太陽電池を構成する裏面電極が有するテクスチャ構造に適した範囲の面粗さが得られていることが確認できた。

産業上の利用可能性

- [0134] 本発明により、電極形成用組成物とこの組成物を用いて電極を形成する方法、前記方法により得られた太陽電池用電極、電子ペーパー用電極並びに太陽電池、電子ペーパーを提供できるから、産業上極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 金属ナノ粒子が分散媒に分散した電極形成用組成物であって、
前記組成物中にポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの共重合体、ポリビニルアルコール及びセルロースエーテルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機高分子を含む
ことを特徴とする電極形成用組成物。
- [2] 有機高分子の含有率が金属ナノ粒子の0.1～20質量%である請求項1記載の電極形成用組成物。
- [3] 金属ナノ粒子が75質量%以上の銀ナノ粒子を含有する請求項1記載の電極形成用組成物。
- [4] 金属ナノ粒子は炭素骨格が炭素数1～3である有機分子主鎖の保護剤で化学修飾されている請求項1記載の電極形成用組成物。
- [5] 金属ナノ粒子が一次粒径10～50nmの範囲内の金属ナノ粒子を数平均で70%以上含有する請求項1記載の電極形成用組成物。
- [6] 金属ナノ粒子が75質量%以上の銀ナノ粒子を含有し、かつ、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロム及びマンガンからなる群より選ばれた1種の粒子又は2種以上の混合組成又は合金組成からなる粒子を更に含有し、
前記金属ナノ粒子に含まれる銀ナノ粒子以外の粒子の含有量が0.02質量%以上25質量%未満である請求項1記載の電極形成用組成物。
- [7] 分散媒がアルコール類、或いはアルコール含有水溶液である請求項1記載の電極形成用組成物。
- [8] 金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物及びシリコンオイルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の添加物を更に含む請求項1記載の電極形成用組成物。
- [9] 金属酸化物がアルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む酸化物或いは複合酸化物である請求項8記載の電極形成用組

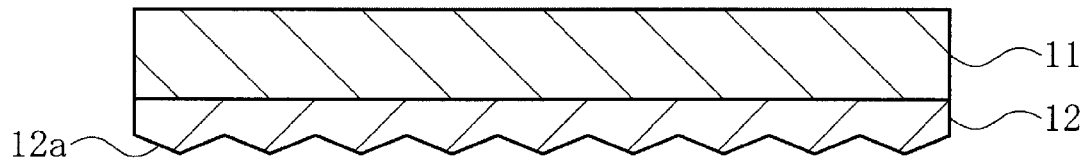
成物。

- [10] 金属水酸化物がアルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む水酸化物である請求項8記載の電極形成用組成物。
- [11] 有機金属化合物がシリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン及び錫の金属石鹸、金属錯体或いは金属アルコキシドである請求項8記載の電極形成用組成物。
- [12] 請求項1記載の電極形成用組成物を基材上に湿式塗工法で塗工して成膜する工程と、
前記上面に成膜された基材を130～400℃で焼成する工程と
を含む電極の形成方法。
- [13] 基材上面に形成した焼成後の電極の厚さが0.1～2.0 μm の範囲内である請求項12記載の電極の形成方法。
- [14] 基材上面に形成した電極の平均表面粗さが10～100nmの範囲内である請求項12記載の電極の形成方法。
- [15] 基材がシリコン、ガラス、透明導電材料を含むセラミックス、高分子材料又は金属からなる基板のいずれか、或いは前記シリコン、前記ガラス、前記透明導電材料を含むセラミックス、前記高分子材料及び前記金属からなる群より選ばれた2種以上の積層体である請求項12記載の電極の形成方法。
- [16] 基材が太陽電池素子又は透明電極付き太陽電池素子のいずれかである請求項12記載の電極の形成方法。
- [17] 湿式塗工法がスプレーコーティング法、ディスペンサコーティング法、スピンドコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法又はダイコーティング法のいずれかである請求項12記載の電極の形成方法。
- [18] 請求項12記載の形成方法により得られた太陽電池用電極。
- [19] 請求項12記載の形成方法により得られた電子ペーパー用電極。
- [20] 基板、裏面電極、光電変換層及び透明電極から少なくとも構成され、

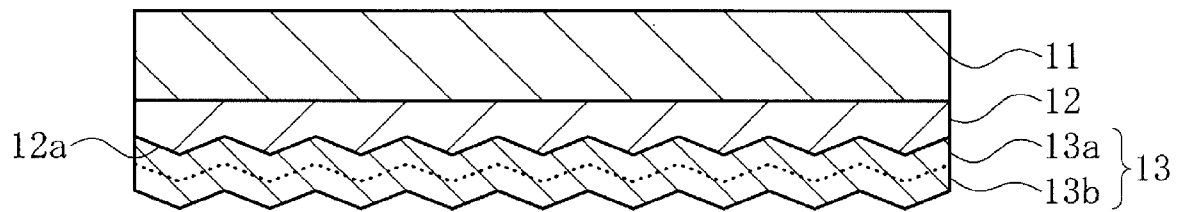
前記基板、前記裏面電極、前記光電変換層及び前記透明電極の順で形成されたサブストレート型構造を有する太陽電池の裏面電極である請求項18記載の太陽電池用電極。

- [21] 基板、透明電極、光電変換層及び裏面電極から少なくとも構成され、
前記基板、前記透明電極、前記光電変換層及び前記裏面電極の順で形成されたスーパーストレート型構造を有する太陽電池の裏面電極である請求項18記載の太陽電池用電極。
- [22] 請求項18記載の太陽電池用電極を含む太陽電池。
- [23] 請求項19記載の電子ペーパー用電極を含む電子ペーパー。

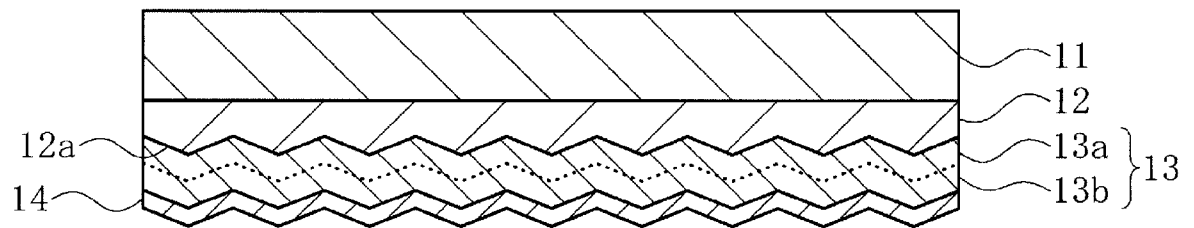
[図1A]



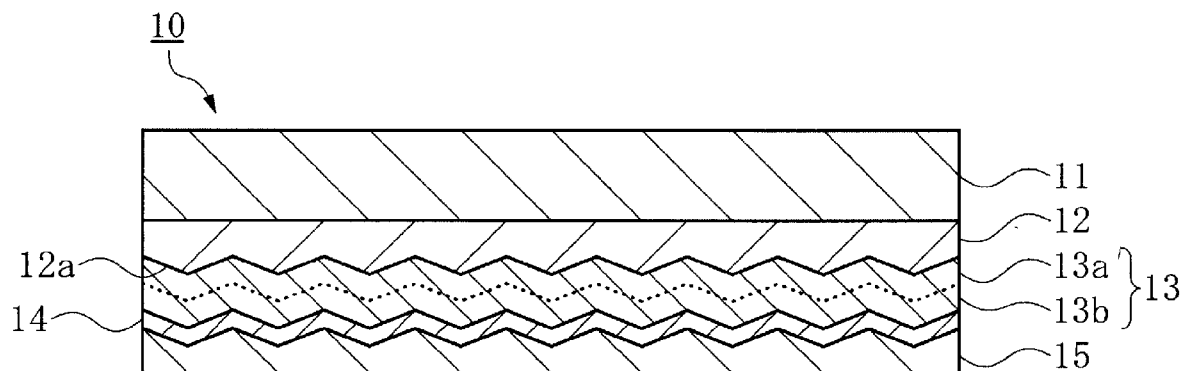
[図1B]



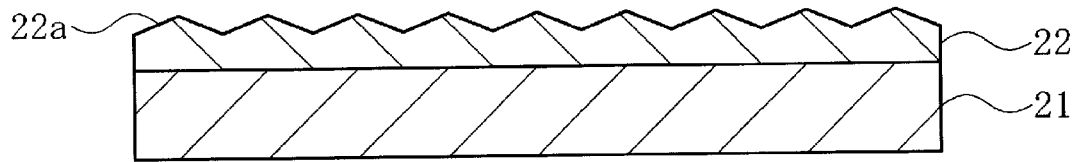
[図1C]



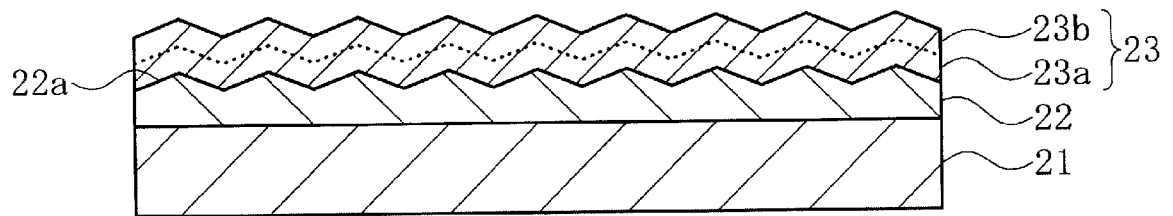
[図1D]



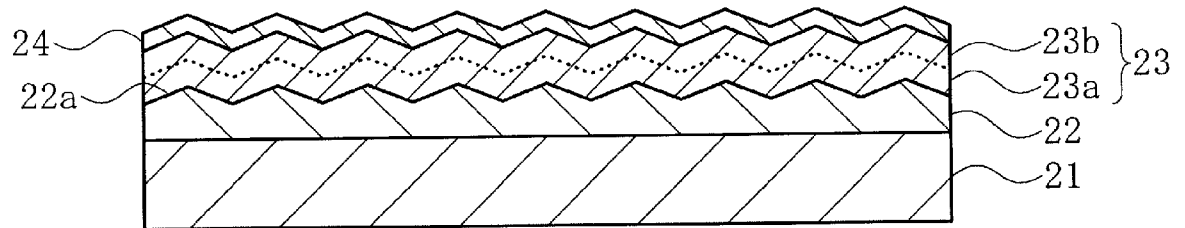
[図2A]



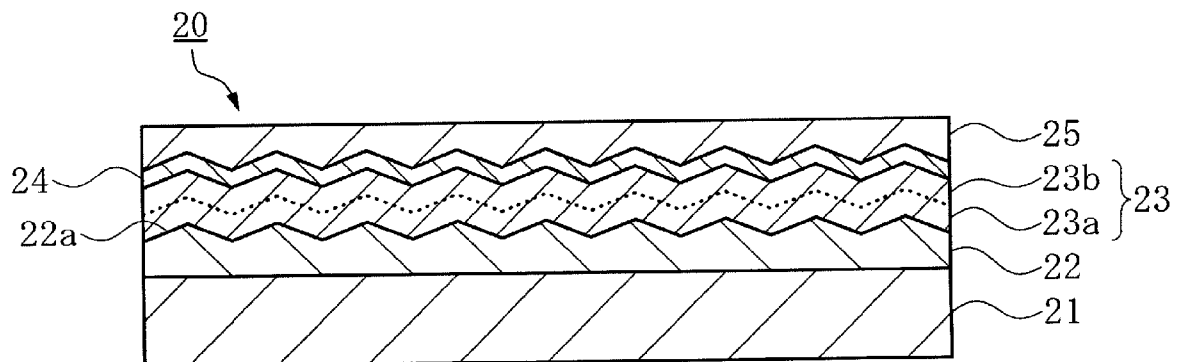
[図2B]



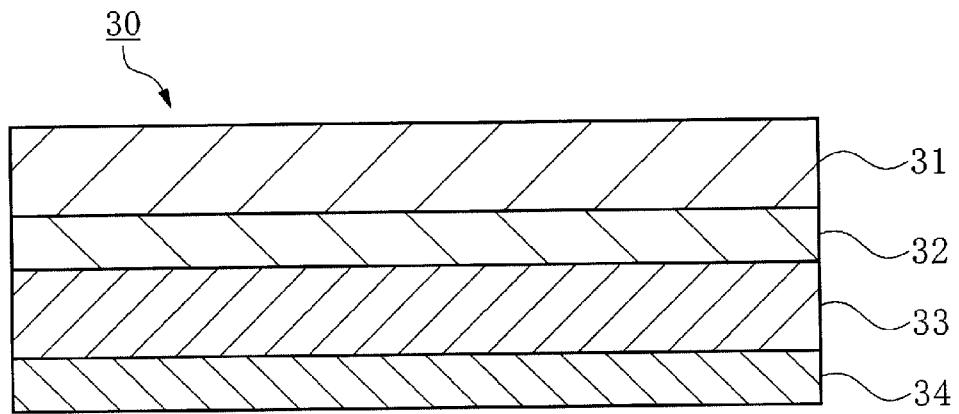
[図2C]



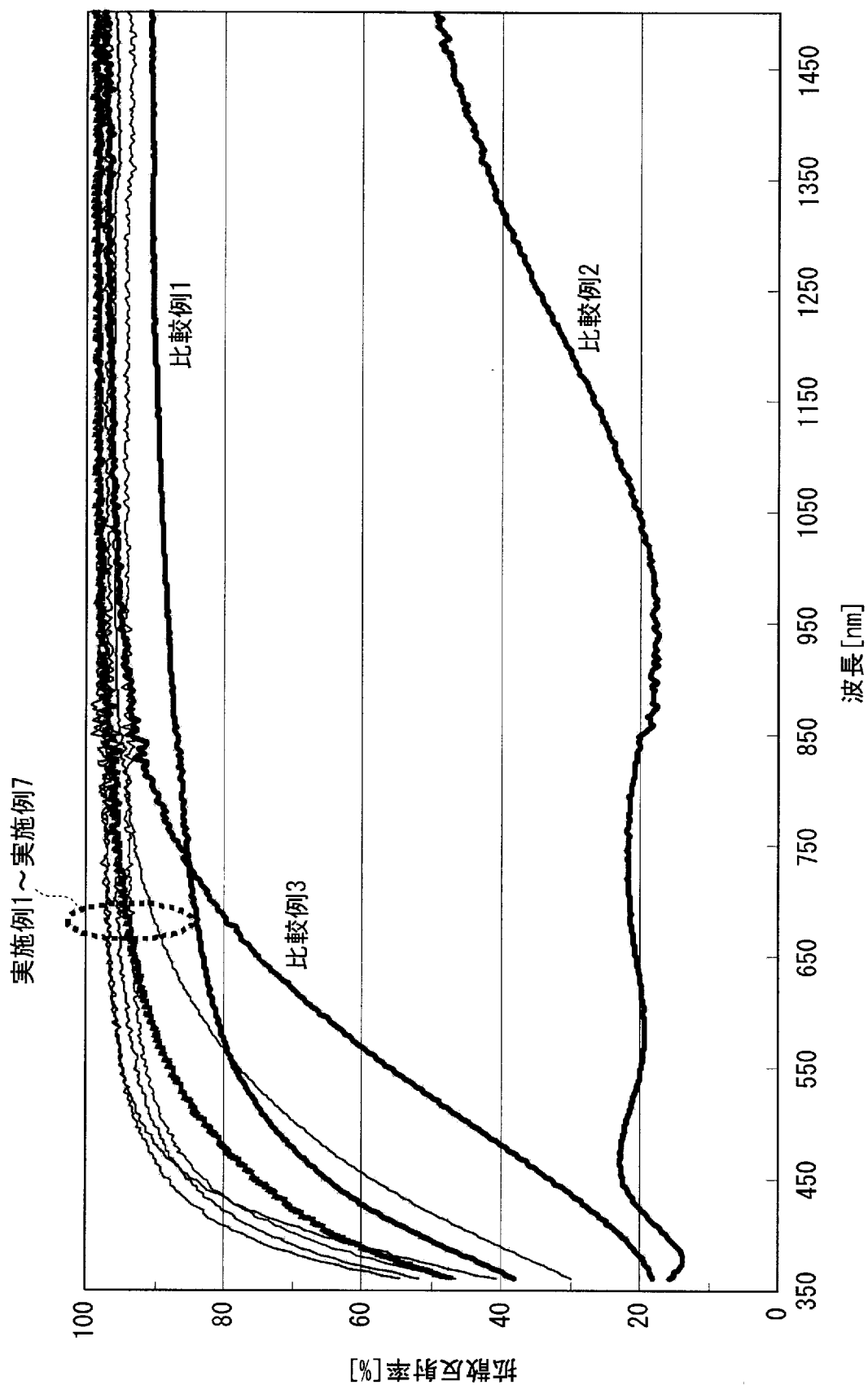
[図2D]



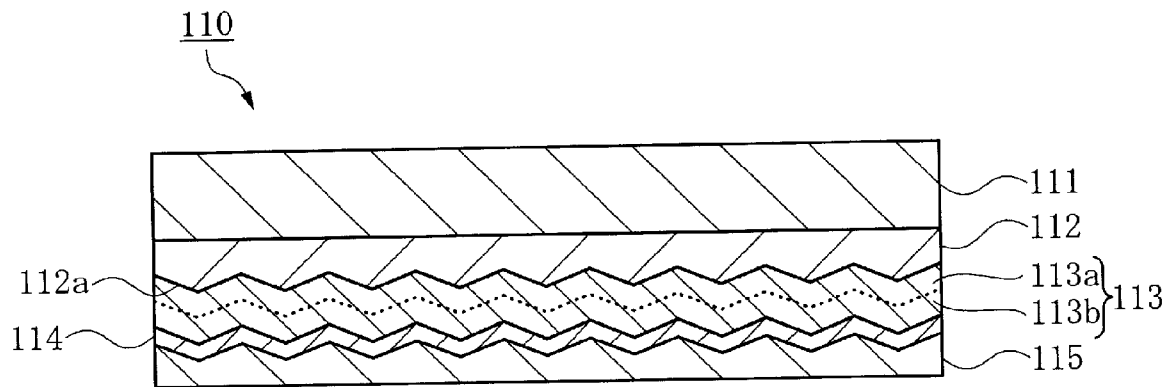
[図3]



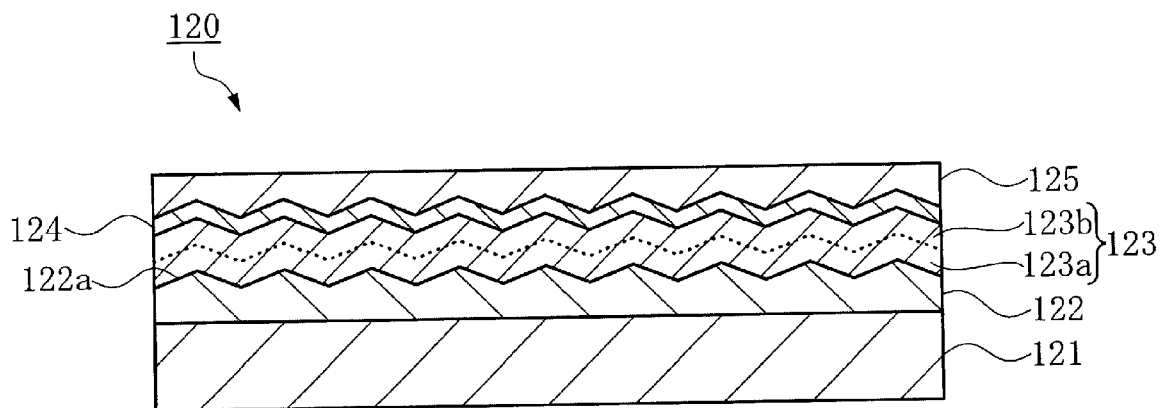
[図4]



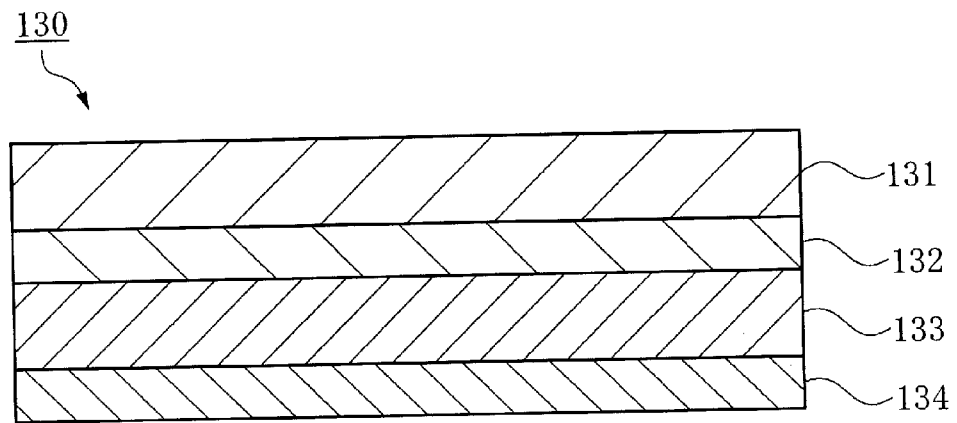
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, H01B1/00, H01L21/288, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 11-45619 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text & US 6117366 A	1,2
X	JP 10-188681 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claim 1; Par. No. [0006] & US 6136228 A	1,2
X	JP 2006-210301 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 August, 2006 (10.08.06), Par. No. [0085] & WO 2006/070747 A1	1,2

☒ 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
28 December, 2007 (28.12.07)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2008 (15.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-193594 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), Par. No. [0035] (Family: none)	1,2
X	JP 2004-182812 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims (Family: none)	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069750

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As stated on (extra sheet), there must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. This international application is considered to contain eight groups of inventions: the inventions of claims 1-2; the invention of claim 3; the invention of claim 4; the invention of claim 5; the invention of claim 6; the invention of claim 7; the inventions of claims 8-11; and the inventions of claims 12-23.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 2

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069750

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-23 is linked only by the technical feature defined in claim 1.

This technical feature, however, cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents listed below (Documents 1-4).

Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-23 as to form a single general inventive concept. Therefore, the group of inventions of claims 1-23 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of inventions defined in the claims of this international application and so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

Although the inventions of claims 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 12 refer to claim 1, claim 1 does not contain a special technical feature and thus there is no technical feature common to the inventions of claims 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 12. Consequently, claims 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 12 respectively define independent inventions which do not satisfy the requirement of unity of invention.

Therefore, the claims are considered to contain at least eight independent groups of inventions defined by claims 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 12; namely

- the inventions of claims 1-2;
- the invention of claim 3;
- the invention of claim 4;
- the invention of claim 5;
- the invention of claim 6;
- the invention of claim 7;
- the inventions of claims 8-11; and
- the inventions of claims 12-23.

Document 1: JP 11-45619 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), the full text, & US 6117366 A

Document 2: JP 10-188681 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), claim 1, paragraph 0006, & US 6136228 A

Document 3: JP 2006-210301 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 August, 2006 (10.08.06), paragraph 0085, & WO 2006/070747 A1

Document 4: JP 2006-193594 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), paragraph 0035

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, H01B1/00, H01L21/288, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 11-45619 A（三星電管株式会社）1999.02.16, 全文 & US 6117366 A	1, 2
X	JP 10-188681 A（触媒化成工業株式会社）1998.07.21, 請求項1、 段落0006 & US 6136228 A	1, 2
X	JP 2006-210301 A（三井金属鉱業株式会社）2006.08.10, 段落0085 & WO 2006/070747 A1	1, 2

☒ 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 8 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 0 8

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）

高木 康晴

4 X

9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 請求の範囲の番号
X	JP 2006-193594 A (バンドー化学株式会社) 2006. 07. 27, 段落 0 0 3 5 (ファミリーなし)	1 , 2
X	JP 2004-182812 A (石原産業株式会社) 2004. 07. 02, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 , 2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1～2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8～11、請求の範囲12～23に区分される8個の群の発明が記載されていると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1～2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第Ⅱ欄のつづき)

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲 1～23 に記載されている発明は、請求の範囲 1 の事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、下記先行技術文献（文献 1～4）等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ないことは明らかである。

そうすると、請求の範囲 1～23 に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないから、請求の範囲 1～23 に記載されている一群の発明は発明の単一性の要件を満たしていない。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

請求の範囲 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12 に係る発明は、請求の範囲 1 を引用するものであるが、請求の範囲 1 の事項に特別な技術的特徴がなく、それら請求の範囲 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12 に係る発明は、それらの間に共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範囲 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12 に係る発明は、単一性を満たさない独立の発明である。

そうすると、請求の範囲には、少なくとも請求の範囲 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12 に記載された独立する発明、すなわち、

請求の範囲 1～2、

請求の範囲 3、

請求の範囲 4、

請求の範囲 5、

請求の範囲 6、

請求の範囲 7、

請求の範囲 8～11、

請求の範囲 12～23

に区分される 8 個の群の発明が記載されていると認める。

記

文献 1 : JP 11-45619 A (三星電管株式会社) 1999.02.16, 全文 & US 6117366 A

文献 2 : JP 10-188681 A (触媒化成工業株式会社) 1998.07.21,

請求項 1、段落 0006 & US 6136228 A

文献 3 : JP 2006-210301 A (三井金属鉱業株式会社) 2006.08.10, 段落 0085
& WO 2006/070747 A1

文献 4 : JP 2006-193594 A (バンドー化学株式会社) 2006.07.27, 段落 0035