

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 28 日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/086264 A2

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/12 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069547
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 30 日(30.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-283321 2010 年 12 月 20 日(20.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西中 浩之
(NISHINAKA, Hiroyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami
Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中
之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 第 17 条(2)(a)に基づく宣言; 要約なし; 国際
調査機関により点検されていない発明の名称。

(54) Title: SUBSTRATE WITH TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電膜付き基体

(57) Abstract:

(57) 要約:



WO 2012/086264 A2

明 細 書

発明の名称：透明導電膜付き基体

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子などに用いられる透明導電膜付き基体に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー問題や、環境問題が盛んに取り上げられている。これらの問題の解決策の一つとして、光電変換素子が注目を集めている。光電変換素子は、太陽光を利用してクリーンなエネルギーを供給することができる。光電変換素子の中でも、省資源化に対応し得る薄膜太陽電池が盛んに開発されている。

[0003] 薄膜太陽電池は、ガラス基板などの基体上に、酸化スズ (SnO_2) や酸化亜鉛 (ZnO) 等の透明導電膜を形成する。そして、透明導電膜上に、光電変換層、透明導電膜、並びに導電膜をこの順に積層する。従来の薄膜太陽電池は、光電変換層としてアモルファスシリコンを用いていたため、短波長側に光電変換感度があった。しかし、近年の薄膜太陽電池は、アモルファスシリコンに加えて、アモルファスシリコンゲルマニウムや微結晶シリコンを積層する。このため、長波長側にも光電変換感度があり、太陽光をより効率的に利用することができる。

[0004] 薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させるための手法として、透明導電膜の表面に凹凸を形成する技術がある。透明導電膜の表面に凹凸を形成することにより、薄膜太陽電池に入射した光を光電変換層内に閉じ込めることができ、光電変換効率を向上させることができる。

[0005] また、光電変換効率を向上させるための別の手法として、透明導電膜の透過率を高めることによって、光電変換層に入射する光を取り込みやすくすることも行なわれている。その他にも、透明導電膜の導電性を高めることによって、光電変換層で発生した電流をロスなく外部に取り出すことも行なわれている。

[0006] 長波長側の光の閉じ込め効果を大きくするためには、透明導電膜の表面に形成する凹凸のピッチを大きくする必要がある。透明導電膜を構成する材料に酸化スズを用いる場合は、透明導電膜の膜厚を厚くすることによって、自然形成される結晶粒径を大きくし、透明導電膜の表面に形成される凹凸を大きくする。

[0007] しかしながら、酸化スズからなる透明導電膜は、その抵抗を下げるために多くの自由電子を含ませる必要がある。このため、透明導電膜は、長波長側の光を吸収しやすく、また短波長側の光も僅かに吸収することになり、透過率が減少する。

[0008] 要するに、酸化スズからなる透明導電膜は、その膜厚を厚くすることによって光閉じ込め効果を向上させることはできるが、光の透過率は減少させることになり、結果として光電変換効率を高めることはできなかった。

[0009] この問題を解決するための試みとして、特開平3-125481号公報（特許文献1）には、1.0 μm の厚みの第1層と0.2 μm の厚みの第2層とを積層した2層構造の透明導電膜が開示されている。特許文献1に開示される透明導電膜は、第1層を結晶粒径の大きな結晶で構成し、第2層を結晶粒径の小さな結晶で構成している。これにより第1層で長波長の光を散乱させるとともに、第2層で短波長の光を散乱する。これにより長波長側の光も短波長側の光も光電変換層に閉じ込める。

[0010] また、特開2009-140930号公報（特許文献2）には、基体上に酸化物からなる不連続な小山部を形成し、その上に連続層からなる透明導電膜を形成している。この透明導電膜は、膜厚を厚くすることなく、長波長側の光と短波長側の光とを散乱させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平3-125481号公報

特許文献2：特開2009-140930号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 特許文献1においては、第1層および第2層のいずれも酸化スズで構成されるため、第1層の表面形状は、自然形成されたものと同等となる。そこで、第1層を構成する結晶の粒径を大きくすると、膜厚が厚くなり、透明導電膜の光の吸収量が上昇するため、光電変換効率を低下させることになる。
- [0013] また、特許文献2に開示される小山部の形成方法では、基体の洗浄状態や材質、濡れ性や成膜時の温度によって小山部の形成が制限されてしまう。このため、小山部の被覆率や粒径、高さなどを制御しにくい。
- [0014] 本発明は、上記のような現状に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、太陽電池の光電変換層にて吸収される波長領域において、高い光閉じ込め効果を有する凹凸形状を備え、かつ低抵抗で高透過率な透明導電膜付き基体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の透明導電膜付き基体は、基体と、該基体上に成膜された透明導電膜とを有し、該透明導電膜は、基体側から順に、第1の透明性酸化物薄膜および第2の透明性酸化物薄膜を有し、第2の透明性酸化物薄膜は、導電性を有し、かつ第1の透明性酸化物薄膜とは結晶構造が異なり、基体と第1の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度は、基体と第2の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度と異なることを特徴とする。
- [0016] 上記基体と第1の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度は、基体と第2の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度より大きいことが好ましい。透明導電膜は、その平均膜厚が200nm以上1500nm以下であることが好ましい。第1の透明性酸化物薄膜は、酸化亜鉛であることが好ましく、第2の透明性酸化物薄膜は、酸化スズであることが好ましい。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、太陽電池の光電変換層にて吸収される波長領域において、高い光閉じ込め効果を有する凹凸形状を備え、かつ低抵抗で高透過率な透明導電膜付き基体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の透明導電膜付き基体の構成を示す模式的な断面図である。

[図2]本発明の透明導電膜付き基体を製造するために用いるスプレー装置の構成を示す模式的な断面図である。

[図3]実施例1で作製した透明導電膜の表面をAFMで観察したときの画像である。

[図4]実施例1で作製した第1の透明性酸化物薄膜の表面をAFMで観察したときの画像である。

[図5]比較例1で作製した透明導電膜の表面をAFMで観察したときの画像である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の透明導電膜付き基体について図面を用いて説明する。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものである。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜に変更されており、実際の寸法関係を表わすものではない。

[0020] <透明導電膜付き基体>

図1は、本発明の透明導電膜付き基体の構成を示す模式的な断面図である。本発明の透明導電膜付き基体は、図1に示されるように、基体11と、該基体11上に成膜された透明導電膜14とを有する。透明導電膜14は、基体11側から順に、第1の透明性酸化物薄膜12および第2の透明性酸化物薄膜13を有する。第2の透明性酸化物薄膜13は、導電性を有し、かつ第1の透明性酸化物薄膜12とは結晶構造が異なる。基体11と第1の透明性酸化物薄膜12の結晶粒表面とのなす角度は、基体11と第2の透明性酸化物薄膜13の結晶粒表面とのなす角度と異なる。

[0021] このように第1の透明性酸化物薄膜12と第2の透明性酸化物薄膜13との結晶構造が異なることによって、それぞれの結晶粒表面のなす角度を異ならしめることができる。これにより太陽電池の光電変換層に吸収される波長

領域において、長波長側の光と短波長側の光との双方を反射することができる。このため、本発明の透明導電膜付き基体を用いた光電変換素子は、高い光閉じ込め効果を有する凹凸形状を備え、かつ低抵抗で高透過率な透明導電性酸化物薄膜付き基体となる。

[0022] 上記の基体 11 と第 1 の透明性酸化物薄膜 12 の結晶粒表面とのなす角度は、基体 11 と第 2 の透明性酸化物薄膜 13 の結晶粒表面とのなす角度より大きいことが好ましい。これにより第 1 の透明性酸化物薄膜 12 で長波長の光を散乱しつつ、角度の大きい第 2 の透明性酸化物薄膜 13 で短波長の光を散乱することができる。これにより太陽電池の光電変換層にて吸収される波長領域において、高い光閉じ込め効果を有する凹凸形状を備えた透明導電膜付き基体となる。

[0023] 上記のような特徴を有する本発明の透明導電膜付き基体は、薄膜型の光電変換素子に用いたときに、高い光電変換効率を有する光電変換素子を作製することができる。

[0024] <基体>

本発明の透明導電膜付き基体に用いられる基体 11 としては、従来公知のものを用いることができ、たとえばガラス、プラスチック、金属などを用いることができる。基体 11 として、ナトリウムなどのアルカリ金属を含むソーダライムガラスを用いる場合は、基体 11 から透明導電膜 14 にアルカリ成分が拡散することを防止するために、基体 11 と透明導電膜 14 との間にアルカリバリア層を設けることが好ましい。このようなアルカリバリア層を構成する材料としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどを用いることができる。

[0025] さらに、基体 11 とアルカリバリア層もしくは第 1 の透明性酸化物薄膜との屈折率の差を軽減するための屈折率調整層を設けてもよい。屈折率調整層は、透過光の反射または吸収を制御するという観点から、20 nm 以上 100 nm 以下の厚みであることが好ましい。

[0026] このようなアルカリバリア層および屈折率調整層は、従来公知の成膜方法

によって成膜することができ、たとえば常圧CVD法、スプレー熱分解法、ミストCVD法、ゾルゲル法などを用いて成膜することができる。

[0027] <透明導電膜>

本発明において、透明導電膜14は、第1の透明性酸化物薄膜12と第2の透明性酸化物薄膜13とを積層させたものである。本発明に用いられる透明導電膜14は、2層構造であって、かつそれぞれを構成する結晶粒の大きさが異なることを特徴とする。

[0028] 上記の透明導電膜14は、その平均膜厚が200nm以上1500nm以下であることが好ましい。これにより光の散乱性と透過性とを高度に両立させることができる。透明導電膜14の平均膜厚が200nm未満であると、光の散乱性を十分に得ることができない。1500nmを超えると、光の透過性が低下することがある。以下において、透明導電膜14を構成する各層を説明する。

[0029] <第1の透明性酸化物薄膜>

本発明において、第1の透明性酸化物薄膜12は、基体11上に形成されるものであって、結晶性の酸化物からなるものである。このような第1の透明性酸化物薄膜12は、50nm以上1000nm以下の層厚を有することが好ましい。50nm未満であると、光を十分に散乱することができず、1000nmを超えると、第1の透明性酸化物薄膜12の透光性が低下するため好ましくない。

[0030] 上記の第1の透明性酸化物薄膜12は、結晶粒径の大きな結晶からなることが好ましく、より好ましくは、200nm以上5000nm以下の結晶粒径の結晶からなることである。このような結晶粒径の結晶からなる第1の透明性酸化物薄膜は、長波長の光を散乱しやすくすることができる。

[0031] 一般に、同一の結晶材料を用いて、大きな結晶粒と小さな結晶粒とを合わせた薄膜を得ようとする、大きな結晶粒を形成するとき、薄膜の厚みが厚くなりやすい。このため、本発明では、薄い膜厚で大きな結晶粒を形成することができる結晶構造の材料で第1の透明性酸化物薄膜を形成する。これ

により薄膜であって、かつ大きな結晶粒からなる第１の透明性酸化物薄膜を形成することができる。

[0032] つまり、第１の透明性酸化物薄膜を構成する大きな結晶粒によって長波長の光を散乱させる。そして、第２の透明性酸化物薄膜を構成する小さな結晶粒によって短波長の光を散乱させる。これらの散乱の組合せにより、広範囲の波長領域の光を散乱させることができる透明導電膜を得ることができる。

[0033] 上記第１の透明性酸化物薄膜１２は、第２の透明性酸化物薄膜１３と結晶構造が異なるものであれば、特に限定されることなく用いることができ、たとえば酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化マグネシウム、または酸化チタンなどを用いることができる。中でも、第１の透明性酸化物薄膜１２は、酸化亜鉛からなることが好ましく、導電性を有することが好ましい。これにより光電変換層で発生した電流をロスなく外部に取り出すことができる。

[0034] 上記の第１の透明性酸化物薄膜１２を製造する方法としては、特に限定することなくいかなる製造方法をも用いることができ、たとえば常圧ＣＶＤ法、スプレー熱分解法、ミストＣＶＤ法、スパッタリング法などを挙げることができる。

[0035] <第２の透明性酸化物薄膜>

本発明において、第２の透明性酸化物薄膜１３は、第１の透明性酸化物薄膜１２上に形成されるものであって、かつ導電性を有し、結晶性の酸化物からなるものである。かかる第２の透明性酸化物薄膜１３は、第２の透明性酸化物薄膜１３と結晶構造が異なるものであれば、特に限定されることなく用いることができるが、第１の透明性酸化物薄膜１２とは異なる波長の光を散乱させるという観点から、第１の透明性酸化物薄膜１２を構成する材料とは異なるものを用いることが好ましい。第２の透明性酸化物薄膜１３を構成する材料としては、たとえば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化チタンなどを挙げることができる。中でも、第２の透明性酸化物薄膜１３は、酸化スズからなることが好ましい。

[0036] このような第２の透明性酸化物薄膜１３は、導電性を発現させるために、

ドーパントを添加することが好ましい。ドーパントとしては、第2の透明性酸化物薄膜13を構成する材料によって異なる。たとえば酸化スズに対しては、フッ素やアンチモン等をドーパントとして用いることが好ましく、酸化亜鉛に対しては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等をドーパントとして用いることが好ましく、酸化インジウムに対しては、スズ等をドーパントとして用いることが好ましく、酸化チタンに対してはニオブ等をドーパントとして用いることが好ましい。

[0037] 第2の透明性酸化物薄膜13は、第1の透明性酸化物薄膜12を構成する結晶粒よりも結晶粒が小さいものを用いることが好ましく、より好ましくは、10nm以上500nm以下の結晶粒径の結晶からなることである。これにより第1の透明性酸化物薄膜12で散乱させる光の波長よりも狭い波長の光を散乱させることができ、もって透明導電膜の散乱させる光の波長領域を広げることができる。

[0038] 第2の透明性酸化物薄膜13を製造する方法としては、上記の第1の透明性酸化物薄膜12の製造方法と同様のものを用いることができ、たとえば常圧CVD法、スプレー熱分解法、ミストCVD法、スパッタリング法等を用いることができる。以下においては、スプレー熱分解法を用いて透明導電膜を成膜する方法を図2を参照して説明する。

[0039] 図2は、本発明の透明導電膜付き基体を製造するためのスプレー熱分解装置を示す模式的な断面図である。本発明の透明導電膜付き基体を製造するためのスプレー熱分解装置は、図2に示されるように、成膜材料を含む成膜溶液21と、該成膜溶液を流すための配管部と、該配管部を通して流れた成膜溶液を基体23に噴射するためのスプレー部22と、該基体23を加熱するための基体加熱部24とからなるものである。

[0040] このようなスプレー熱分解装置は、基体23を走査させるか、またはスプレー部22を走査させることによって、基体23上の全面に透明導電膜を成膜する。なお、スプレー熱分解装置は、図2に示される形態に限られず、たとえば基体23の上面に多数のスプレー部を配列させたものを用いてスプレ

一してもよい。この場合は、必ずしも基体およびスプレー部を走査しなくてもよい。

実施例

[0041] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0042] (実施例 1)

本実施例では、図 2 に示されるスプレー熱分解装置を用いて、基体 1 1 上にアルカリバリア層、第 1 の透明性酸化物薄膜 1 2、および第 2 の透明性酸化物薄膜 1 3 をこの順に成膜することによって透明導電膜 1 4 を成膜した。

[0043] まず、ソーダライムガラスからなる基体 2 3 をホットプレート（基体加熱部 2 4）によって 4 5 0℃まで昇温した。そして、基体 2 3 に対し、アルミニウムアセチルアセトナートをメタノールと水との混合液に溶解させたアルカリ溶液を圧縮空気ですプレー噴射した。このようにして、基体上に酸化アルミニウムからなるアルカリバリア層を成膜した。

[0044] 次に、基体 2 3 の温度を 4 5 0℃に保持したまま、上記のアルカリバリア層上に成膜溶液を 6 0 秒間圧縮空気ですプレー噴射した。かかる成膜溶液としては、酢酸亜鉛を水と酢酸との混合液に溶解させたものを用いた。このようにして、アルカリバリア層上に酸化亜鉛からなる第 1 の透明性酸化物薄膜を成膜した。

[0045] 次に、基体を 5 0 0℃に昇温してから、上記の第 1 の透明性酸化物薄膜上に成膜溶液を 4 0 秒間圧縮空気ですプレー噴射した。成膜溶液としては、第 2 塩化スズおよびフッ化アンモニウムを、水と塩酸とメタノールとの混合溶液に溶解させたものを用いた。このようにして、第 1 の透明性酸化物薄膜上に、フッ素ドーブした酸化スズからなる第 2 の透明性酸化物薄膜を成膜した。以上のようにして、本実施例の透明導電膜付き基体を作製した。

[0046] 実施例 1 において、第 1 の透明性酸化物薄膜の表面形状と、第 2 の透明性酸化物薄膜の表面形状とを対比するために、上記と同様の方法で第 1 の透明性酸化物薄膜を成膜した後に、第 2 の透明性酸化物薄膜を成膜しないサンプ

ルを作製した。そして、かかるサンプルの表面、および透明導電膜の表面を原子間力顕微鏡（A F M : Atomic Force Microscope）によって観察した。

[0047] 図3は、第2の透明性酸化物薄膜の表面をA F Mで観察したときの観察画像であり、図4は、第1の透明性酸化物薄膜の表面をA F Mで観察したときの観察画像である。図3および図4に示される表面形状の観察画像を対比すると、第2の透明性酸化物薄膜は、第1の透明性酸化物薄膜の表面凹凸の結晶粒の周期を保ったまま、その上に小さな第2の透明性酸化物の結晶粒が積層された形状となっていることが確認できた。したがって、実施例1で作製された透明導電膜は、その断面が図1の断面図のようになっていることを確認した。

[0048] （実施例2）

実施例1に対し、第1の透明性酸化物薄膜を成膜するときのスプレー噴射時間を変えたことが異なる他は実施例1と同様にして、本実施例の透明導電膜付き基体を作製した。すなわち、本実施例においては、スプレー噴射時間を40秒に変えて、アルカリバリア層上に第1の透明性酸化物薄膜を成膜した。

[0049] （比較例1）

実施例1に対し、アルカリバリア層上に第1の透明性酸化物薄膜を成膜することなく、第2の透明性酸化物薄膜を成膜したことが異なる他は実施例1と同様にして、比較例1の透明導電膜付き基体を作製した。

[0050] このようにして作製した比較例1の透明導電膜付き基体の表面をA F Mで観察した。その結果を図5に示す。図5は、比較例1で作製した透明導電膜の表面をA F Mで観察したときの画像である。本比較例の基体と第2の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度は、実施例1の基体と第1の透明性酸化物薄膜の結晶粒表面とのなす角度よりも大きくなっていた。

[0051] （比較例2）

実施例1に対し、アルカリバリア層上に第1の透明性酸化物薄膜を成膜することなく、第2の透明性酸化物薄膜を成膜したこと、および第2の透明性

酸化物薄膜の成膜時間を120秒にしたことが異なる他は、実施例1と同様に比較例2の透明導電膜付き基体を作製した。

[0052] <評価結果>

上記の実施例1～2および比較例1～2の透明導電膜付き基体において、第1の透明性酸化物薄膜および第2の透明性酸化物薄膜の膜厚を触針式表面形状測定器（製品名：DEKTA K（株式会社アルバック製））によって測定した。また、透明導電膜のシート抵抗（ $\Omega/\square$ ）を4探針抵抗測定器（製品名：ロレスタGP（三菱化学アナリテック株式会社製））によって測定した。さらに、各実施例および各比較例で作製した透明導電膜付き基体に対し、400～800nmの可視光領域の波長の光のヘイズ率（%）および透過率（%）をヘイズメーター（製品名：分光式測色TC-1800H（有限会社東京電色製））によって測定した。なお、ヘイズ率は、（拡散透過率／全透過率） $\times 100$ で定義される値である。これらの測定の結果を以下の表1に示す。

[0053]

[表1]

	ヘイズ率 (%)	透過率 (%)	シート抵抗 ($\Omega/\square$)	成膜膜厚(nm)		
				第1の透明性 酸化物薄膜	第2の透明性 酸化物薄膜	合計膜厚
実施例1	30	83	7.5	250	490	740
実施例2	18	83	7.5	160	470	630
比較例1	3	84	9	-	580	580
比較例2	20	78	3	-	1500	1500

[0054] (実施例1および2の考察)

実施例1および2に示される結果から、結晶構造の異なる透明導電膜を2層積層することにより、低抵抗であって、かつ高透過率を有するとともに、光電変換層に吸収される波長領域における光散乱性が高い透明導電膜が付いた基体を作製し得ることが明らかとなった。

[0055] (実施例2の考察)

実施例1および2との対比から、第1の透明性酸化物薄膜の厚みを薄くすることにより、第1の透明性酸化物薄膜の結晶粒を小さくし、透明導電膜付

き基体のヘイズ率を低下し得ることが明らかとなった。

[0056] (比較例 1 の考察)

比較例 1 のように、第 1 の透明性酸化物薄膜を成膜しない場合、太陽光の長波長側の光を十分に反射することができなくなるため、ヘイズ率を十分に得ることができなかった。

[0057] (比較例 2 の考察)

比較例 2 のように、第 2 の透明性酸化物薄膜の成膜時間を 120 秒にすることにより、第 2 の透明性酸化物薄膜の膜厚が厚くなり、その表面に形成される凹凸を大きくすることができたが、その一方で、膜厚が厚くなったことに起因して透過率が低下した。

[0058] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0059] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

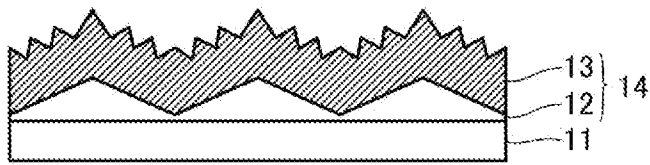
符号の説明

[0060] 11, 23 基体、12 第 1 の透明性酸化物薄膜、13 第 2 の透明性酸化物薄膜、14 透明導電膜、21 成膜溶液、22 スプレー部、24 基体加熱部。

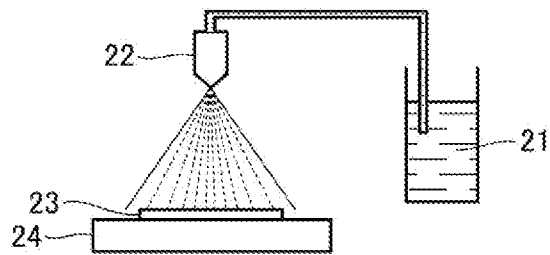
請求の範囲

- [請求項1] 基体（１１）と、
 前記基体（１１）上に成膜された透明導電膜（１４）とを有し、
 前記透明導電膜（１４）は、前記基体（１１）側から順に、第１の
透明性酸化物薄膜（１２）および第２の透明性酸化物薄膜（１３）を
有し、
 前記第２の透明性酸化物薄膜（１３）は、前記第１の透明性酸化物
薄膜（１２）とは結晶構造が異なり、
 前記基体（１１）と前記第１の透明性酸化物薄膜（１２）の結晶粒
表面とのなす角度は、前記基体（１１）と前記第２の透明性酸化物薄
膜（１３）の結晶粒表面とのなす角度と異なる、透明導電膜付き基体
。
- [請求項2] 前記基体（１１）と前記第１の透明性酸化物薄膜（１２）の結晶粒
表面とのなす角度は、前記基体（１１）と前記第２の透明性酸化物薄
膜（１３）の結晶粒表面とのなす角度より大きい、請求項１に記載の
透明導電膜付き基体。
- [請求項3] 前記透明導電膜（１４）は、その平均膜厚が２００ｎｍ以上１５０
０ｎｍ以下である、請求項１に記載の透明導電膜付き基体。
- [請求項4] 前記第１の透明性酸化物薄膜（１２）は、酸化亜鉛からなる、請求
項１に記載の透明導電膜付き基体。
- [請求項5] 前記第２の透明性酸化物薄膜（１３）は、酸化スズからなる、請求
項１に記載の透明導電膜付き基体。

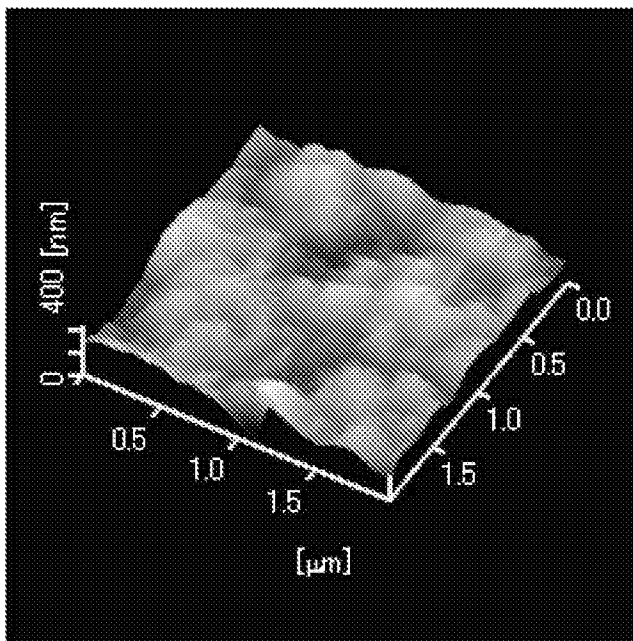
[図1]



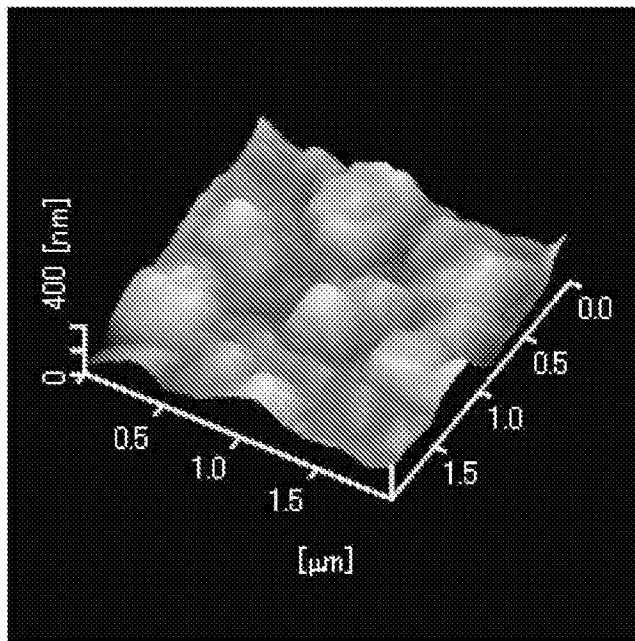
[図2]



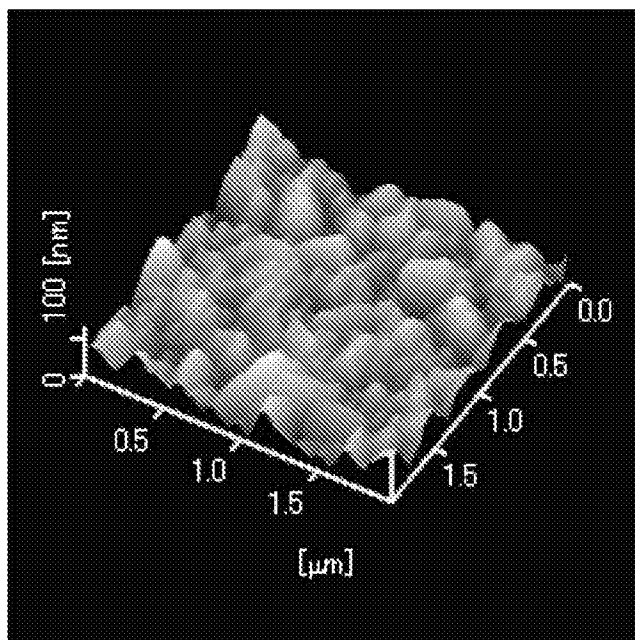
[図3]



[図4]



[図5]



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

DECLARATION OF NON-ESTABLISHMENT OF INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 17(2)(a), Rules 13ter.1(c) and 39)

Applicant's or agent's file reference 911625W001	IMPORTANT DECLARATION	Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 25 October 2011 (25.10.2011)
International application No. PCT/JP2011/069547	International filing date (<i>day/month/year</i>) 30 August 2011 (30.08.2011)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 20 December 2010 (20.12.2010)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C23C18/12(2006.01) i, H01B5/14(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i		
Applicant Sharp Corp.		

This International Searching Authority hereby declares, according to Article 17(2)(a), that **no international search report will be established** on the international application for the reasons indicated below.

1. ☐ The subject matter of the international application relates to:
 - a. ☐ scientific theories.
 - b. ☐ mathematical theories.
 - c. ☐ plant varieties.
 - d. ☐ animal varieties.
 - e. ☐ essentially biological processes for the production of plants and animals, other than microbiological processes and the products of such processes.
 - f. ☐ schemes, rules or methods of doing business.
 - g. ☐ schemes, rules or methods of performing purely mental acts.
 - h. ☐ schemes, rules or methods of playing games.
 - i. ☐ methods for treatment of the human body by surgery or therapy.
 - j. ☐ methods for treatment of the animal body by surgery or therapy.
 - k. ☐ diagnostic methods practised on the human or animal body.
 - l. ☐ mere presentations of information.
 - m. ☐ computer programs for which this International Searching Authority is not equipped to search prior art.
2. ☒ The failure of the following parts of the international application to comply with prescribed requirements prevents a meaningful search from being carried out:

☐ the description
 ☒ the claims
 ☐ the drawings
3. ☐ A meaningful search could not be carried out without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.
☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.
☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rule 13ter.1(a) or (b).

4. Further comments:

The wording "angle" in claims is remarkably unclear. The angle formed by two planes depends on the position and the observation direction. However, the position and the observation direction are not specified in claims. Therefore, it is unclear what is specified.

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

特許協力条約

P C T

国際調査報告を作成しない旨の決定

(法第8条第2項、法施行規則第42条、第50条の3第7項)
〔P C T17条(2)(a)、P C T規則13の3.1(c)及び(d)、39〕

出願人又は代理人 の書類記号 911625W001	重要決定	発送日 (日.月.年) 25.10.2011
国際出願番号 P C T / J P 2 0 1 1 / 0 6 9 5 4 7	国際出願日 (日.月.年) 30.08.2011	優先日 (日.月.年) 20.12.2010
国際特許分類 (I P C) Int.Cl. C23C18/12(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i		
出願人 (氏名又は名称) シャープ株式会社		

この出願については、法第8条第2項（P C T17条(2)(a)）の規定に基づき、次の理由により国際調査報告を作成しない旨の決定をする。

1. ☐ この国際出願は、次の事項を内容としている。
- a. ☐ 科学の理論
 - b. ☐ 数学の理論
 - c. ☐ 植物の品種
 - d. ☐ 動物の品種
 - e. ☐ 植物及び動物の生産の本質的に生物学的な方法（微生物学的方法による生産物及び微生物学的方法を除く。）
 - f. ☐ 事業活動に関する計画、法則又は方法
 - g. ☐ 純粋に精神的な行為の遂行に関する計画、法則又は方法
 - h. ☐ 遊戯に関する計画、法則又は方法
 - i. ☐ 人の身体の手術又は治療による処置方法
 - j. ☐ 動物の身体の手術又は治療による処置方法
 - k. ☐ 人又は動物の身体の診断方法
 - l. ☐ 情報の単なる提示
 - m. ☐ この国際調査機関が先行技術を調査できないコンピューター・プログラム
2. ☒ この国際出願の次の部分が所定の要件を満たしていないので、有効な国際調査をすることができない。
- ☐ 明細書 ☒ 請求の範囲 ☐ 図面
3. ☐ 入手可能な配列表が存在せず、有意義な調査を行うことができなかった。
- 出願人は所定の期間内に、
- ☐ 実施細則の附属書Cに定める基準を満たす紙形式の配列表を提出しなかったため、国際調査機関は、認められた形式及び方法で配列表を入手することができなかった。
 - ☐ 実施細則の附属書Cに定める基準を満たす電子形式の配列表を提出しなかったため、国際調査機関は、認められた形式及び方法で配列表を入手することができなかった。
 - ☐ P C T規則13の3.1(a)又は(b)に基づく命令に応じた、要求された配列表の遅延提出手数料を支払わなかった。
4. 附記
- 請求項における「角度」に関する記載が著しく不明確である。2つの面がなす角度は位置と観察する方向に依存する。しかし、請求項においてはこれらが特定されていない。したがって、何を特定しているのか不明である。

名称及びあて名 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) 市枝 信之 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4 E	3 5 4 8
--	--	-----	---------

様式P C T / I S A / 2 0 3 (2009年7月)