

(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 11 月 1 日(01.11.2012)



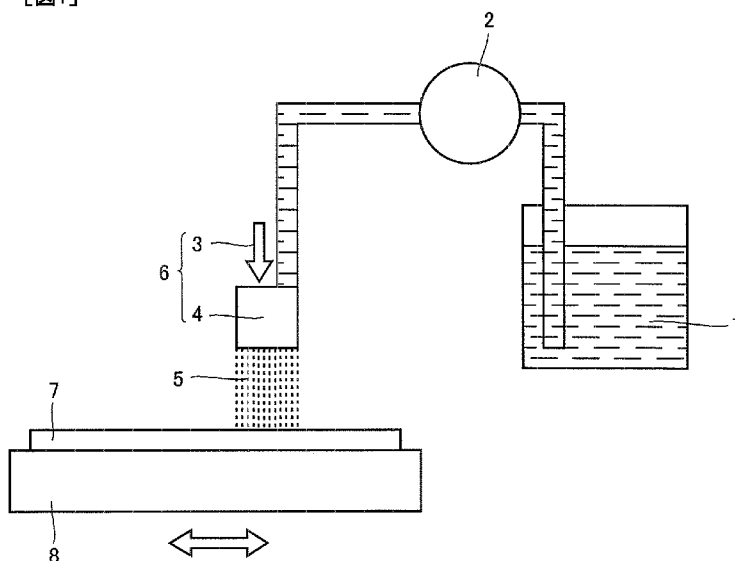
(10) 国際公開番号  
**WO 2012/147219 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C01G 19/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069550
- (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 2011-097068 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) 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): 高橋 大輔  
(TAKAHASHI, Daisuke). 今田 裕士 (IMADA,  
Hiroshi). 前田 真佑(MAEDA, Shinsuke).
- (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:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR FORMING SAME

(54) 発明の名称: 透明導電膜およびその成膜方法

[図1]



(57) Abstract: In this method, a transparent conductive film can be formed with a simple process, said transparent conductive film having excellent characteristics, i.e., high light transmissivity, high haze rate, and low sheet resistance. This method for forming a transparent conductive film is characterized in that the method includes a step of heating a transparent substrate (7) to 510°C or higher, and a step of forming a transparent conductive film on the transparent substrate (7) by spraying liquid droplets (5) of the film-forming raw material solution (1) to the transparent substrate (7), and that in the step of forming the transparent conductive film, the transparent conductive film is formed at a film-forming speed of 12 nm/sec or higher.

(57) 要約: 簡便なプロセスで透明導電膜を成膜することができ、該透明導電膜は、光透過率およびヘイズ率が高く、かつシート抵抗が低いという優れた性能を示す。本発明の透明導電膜の成膜方法は、透明基板(7)を510°C以上に加熱するステップと、該透明基板(7)に対し、成膜原料溶液(1)の液滴(5)を噴霧することに

より、透明基板(7)上に透明導電膜を成膜するステップとを含み、該透明導電膜を成膜するステップは、12 nm/sec以上の成膜速度で透明導電膜を成膜することを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：透明導電膜およびその成膜方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜およびその成膜方法に関し、より特定的には、薄膜太陽電池の透明基板上に設ける透明導電膜およびその成膜方法に関する。

### 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が様々な方面から模索されている。これらの問題の対策の1つとして、太陽光を利用してクリーンなエネルギーを供給し得る太陽電池が注目されている。中でも省資源で作製できる薄膜太陽電池が注目を集めている。

[0003] 薄膜太陽電池は、透明基板上に透明導電膜を形成した上で、その上にさらに光電変換層などを形成することによって作製される。しかし、薄膜太陽電池は、他の電源に比して数倍以上も発電コストが高く、しかも生産コストも高いというデメリットがある。これらのデメリットを解消するために、光電変換効率を高めるとともに、製造方法を簡略化する必要がある。

[0004] 製造方法を簡略化する方法として、たとえば特開平7-330336号公報（特許文献1）には、スプレー熱分解法を用いて、上記の透明導電膜を簡便に作製する方法が開示されている。特許文献1の方法によれば、ガラス基板上に下地層やバッファ層を形成することなく、透明導電膜を作製することができる。このため、2段階に分けて成膜する必要がなく、成膜方法を簡略化することができる。

[0005] ところで、薄膜太陽電池の光電変換効率を高めるためには、上記の透明導電膜のシート抵抗を低くする一方で、光透過率およびヘイズ率を高める必要がある。具体的には、透明導電膜のシート抵抗を $10\Omega/\square$ 以下とし、光透過率を80%以上とし、かつヘイズ率を7～15%とする必要がある。これらの3特性の調整を図るのは極めて難しく、たとえば透明導電膜の膜厚を厚

くすると、シート抵抗を下げることはできるが、光透過率も下がってしまう。

[0006] これらの特性を満たす材料として、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウムなどを透明導電膜に用いることが検討されている。中でも、酸化スズは、低価格で化学的にも安定性が高い材料であるため、薄膜太陽電池の透明導電膜に多用されている。たとえば国際公開第2008/117605号（特許文献2）には、所望の特性が得られるように配合した成膜原料溶液を高温に調整した上で、スプレー熱分解法によってフッ素ドープ酸化スズ（FTO）からなる透明導電膜を作製する方法が開示されている。

[0007] 特許文献2では、移動噴霧機構によって透明導電膜を成膜するため、結晶配向性に関係なく結晶性が高い透明導電膜を大面積で成膜することができる。ここで、特許文献2は、結晶配向性に関係なく透明導電膜を成膜することを開示しているが、一般的に結晶配向性と透明導電膜の表面形状とは相関関係がある。たとえばK.Murakami et al. Thin Solid Films 515 (2007) 8632-8636（非特許文献1）には、結晶配向性が揃った結晶粒同士が結合して巨大化すると、その表面凹凸の影響によってヘイズが高くなることが報告されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-330336号公報

特許文献2：国際公開第2008/117605号

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：K.Murakami et al. Thin Solid Films 515 (2007) 8632-8636

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 上記の特許文献2に開示される透明導電膜は、光透過率、ヘイズ率、およ

びシート抵抗の各特性が十分ではなく、さらなる性能の向上が求められている。その点、非特許文献1では、基板温度を高温にして結晶粒同士を結合させることにより、透明導電膜の結晶性がよく、光透過率が高い。しかも、透明導電膜の結晶粒のサイズが大きくなるため、ヘイズ率を高めることもできる。

[0011] したがって、特許文献2の成膜方法によって成膜される透明導電膜は、光透過率およびヘイズ率が高いという点では所望の特性を満たしていた。しかし、その反面、特許文献2では、透明導電膜を成膜するときの温度が高温であることに起因して、フッ素が蒸発してしまう。これにより透明導電膜中のキャリア密度が低下し、シート抵抗が増大してしまうという問題があった。

[0012] 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、ヘイズ率および光透過率が高く、かつシート抵抗が低い透明導電膜を提供すること、および該透明導電膜を簡便に成膜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

[0013] 本発明の透明導電膜の成膜方法は、透明基板を510℃以上に加熱するステップと、該透明基板に対し、成膜原料溶液の液滴を噴霧することにより、透明基板上に透明導電膜を成膜するステップとを含み、該透明導電膜を成膜するステップは、12nm/sec以上の成膜速度で透明導電膜を成膜することを特徴とする。上記の成膜原料溶液は、スズおよびフッ素の化合物を含むことが好ましい。

[0014] 本発明は、上記の成膜方法によって成膜された透明導電膜に関し、該透明導電膜のX線回折パターンにおいて、(301)面の回折ピーク強度は、(301)面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度よりも大きいことを特徴とする。

[0015] 上記の透明導電膜のX線回折パターンにおいて、(301)面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径は、(301)面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径よ

りも大きいことが好ましい。

## 発明の効果

[0016] 本発明は、上記のような構成を有することにより、簡便なプロセスで透明導電膜を成膜することができる。上記の成膜方法で成膜された透明導電膜は、光透過率およびヘイズ率が高く、かつシート抵抗が低いという優れた性能を示す。

## 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の透明導電膜の成膜方法を用いる成膜装置の模式的な断面図である。

[図2]各実施例および比較例の透明導電膜の結晶構造解析を行なったときのX線回折プロファイルである。

## 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の透明導電膜の成膜方法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。

[0019] <透明導電膜の成膜方法>

図1は、本発明の透明導電膜の成膜方法を用いる成膜装置の模式的な断面図である。本発明の透明導電膜の成膜方法は、典型的には図1に示される成膜装置を用いて成膜する。以下においては、図1の成膜装置を参照しつつ、本発明の透明導電膜の成膜方法を説明する。図1における成膜装置は、成膜材料を含む成膜原料溶液1と、成膜原料溶液1を搬送するための送液ポンプ2と、成膜原料溶液1を液滴5に代える液滴発生部6と、表面上に透明導電膜を成膜するための透明基板7と、透明基板7を加熱する加熱部8とを有する。上記液滴発生部6は、ノズルヘッド4にキャリアガス3が導入され、キャリアガスによって液滴5が透明基板7に噴き付けられる。

[0020] 本発明の透明導電膜の成膜方法は、透明基板7を510℃以上に加熱する

ステップと、該透明基板 7 に対し、成膜原料溶液 1 の液滴 5 を噴霧することにより、透明基板 7 上に透明導電膜を成膜するステップとを含む。上記の透明導電膜を成膜するステップは、 $12\text{ nm/sec}$ 以上の成膜速度で透明導電膜を成膜することを特徴とする。このような高速の成膜レートで成膜することにより、光透過率およびヘイズ率が高く、かつシート抵抗が低い透明導電膜を成膜することができる。以下において、上記各ステップを説明する。

[0021] <透明基板を加熱するステップ>

本発明の成膜方法は、透明基板 7 を  $510^{\circ}\text{C}$  以上に加熱するステップを含むことを特徴とする。このような温度に透明基板 7 を加熱することにより、成膜中に透明導電膜の内部にフッ素が取り込まれても、成膜中または成膜後の冷却過程で透明導電膜の結晶性を向上させるため、光透過率を向上させることができる。

[0022] 上記の透明基板 7 は、 $510^{\circ}\text{C}$  以上に加熱することが好ましく、より好ましくは  $530^{\circ}\text{C}$  以上である。透明基板 7 の温度が  $510^{\circ}\text{C}$  未満であると、噴霧された成膜原料溶液によって温度が低下することにより透明導電膜の結晶性が低下するため好ましくない。一方、上記の透明基板 7 の加熱温度の上限は、 $700^{\circ}\text{C}$  より低い温度であることが好ましい。透明基板の加熱温度が  $700^{\circ}\text{C}$  を超えると、成膜原料溶液からなる液滴が基板の表面まで到達しにくくなり、成膜レートが低下することになるため好ましくない。このように透明基板 7 の温度を調整するために、加熱部 8 の上面に透明基板 7 を配置する。以下においては、透明基板 7 および加熱部 8 を説明する。

[0023] (透明基板)

本発明において、透明基板 7 としては、光電変換層の吸収域において透明な材料であれば、いかなるものをも用いることができ、たとえばガラス基板、樹脂材料基板等を用いることができる。特に光電変換層の吸収領域の波長において透明性を示す材料であることが好ましく、このような材料として無アルカリガラスを用いることが好ましい。

[0024] (加熱部)

本発明において、加熱部 8 は、上記の透明基板を  $510^{\circ}\text{C}$  以上に加熱するために設けられる。加熱部 8 は、透明基板 7 を所定の温度まで加熱することができるものであれば、特に制限なく用いることができる。このような加熱部 8 は、ホットプレートにより直接伝導伝熱で加熱する方式、内部が加熱された炉による対流伝熱で加熱する方式、赤外ランプ等を照射する放射伝熱で加熱する方式のうちのいずれの加熱方式をも用いることができる。図 1 においては、ホットプレートによって透明基板を直接伝導伝熱で加熱方式を示している。

[0025] <透明導電膜を成膜するステップ>

上記の透明基板 7 に対し、成膜原料溶液 1 の液滴を噴霧することにより、透明基板 7 上に透明導電膜を成膜する。本ステップでは、 $12\text{ nm/sec}$  以上の成膜速度で透明導電膜を成膜することを特徴とする。このような高速の成膜レートで透明導電膜を成膜することにより、ドーパントが再蒸発することなく透明導電膜内に取り込まれ、透明導電膜のシート抵抗を低減させることができる。上記の成膜速度は、 $12\text{ nm/sec}$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $15\text{ nm/sec}$  以上である。一方、上記の透明基板 7 の成膜速度の上限は、 $30\text{ nm/sec}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $20\text{ nm/sec}$  以下である。 $20\text{ nm/sec}$  を超える成膜速度で透明導電膜を成膜すると、基板温度が低下すること等により結晶配向性といった膜質が劣化するという問題があるため好ましくない。

[0026] ここで、成膜原料溶液 1 から液滴 5 を形成する方法としては、成膜原料溶液 1 を  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上数十  $\mu\text{m}$  以下の平均粒子径の液滴 5 にするものであれば、どのような方法を用いてもよく、たとえばスプレー方式、超音波方式等を用いることができる。図 1 においては、成膜原料溶液 1 に高圧状態のガスを印加して微細スリットノズルから微細液滴にするスプレー方式の液滴発生部 6 を示している。

[0027] スプレー方式は、液体およびキャリアガスの 2 流体を混合して、スプレーノズル先端部から液滴を噴出す 2 流体スプレー方式を用いることが好ましい

。スプレー方式では、成膜原料溶液が透明基板の直前で液滴発生部を通して液滴となる。このため、スプレーノズル先端まで成膜原料溶液が搬送される。このとき液滴は、高圧のキャリアガスによって形成されることから、透明基板には液滴およびキャリアガスが噴き付けられる。

[0028] また、液滴の搬送方向に指向性を持たせるために、キャリアガスを用いてもよい。キャリアガスとしては、圧縮空気、 $N_2$ 、 $H_2$ 、水蒸気、 $O_2$ 、またはこれらの1種以上の混合物を用いることができる。

[0029] このようなスプレーノズルは、成膜原料溶液の種類やキャリアガス、成膜原料溶液の噴出時の印加圧力に耐え得る材料であれば、いかなる材料をも用いることができる。スプレーノズルは、たとえば金属および樹脂材料によって作製される。

[0030] 超音波方式は、溶液ボトルに取り付けられた液滴発生部6から成膜原料溶液1に超音波を印加することによって、透明基板7から液滴を発生させるものである。液滴自体には運動エネルギーがないため、キャリアガスによって液滴を搬送する。キャリアガスとしては、上述のスプレー方式に用いるものと同様のものを用いることができる。

[0031] 超音波霧化を用いて液滴を発生させる場合、超音波振動子によって液滴を発生させることが好ましい。超音波振動子は、比較的均一な平均粒子径の液滴を噴霧することができるため、液滴同士が凝集しにくくなるという利点がある。

[0032] (送液ポンプ)

図1に示される成膜装置において、送液ポンプ2は成膜原料溶液1をノズルヘッド4に供給するだけでなく、その供給量を調整する機能を有することが好ましい。

[0033] 図1における成膜装置を用いて透明導電膜を成膜する場合、透明導電膜は、透明基板7または液滴発生部6のいずれか一方もしくは両方を走査させることによって、透明基板7上の全面に成膜する。透明導電膜は、図1に示されるように、1つの液滴発生部6によって成膜されてもよいし、2以上の液

滴発生部 6 によって成膜されるものであってもよい。2 以上の液滴発生部を透明基板の上面の全面に配列して液滴噴霧する場合、必ずしも透明基板 7 および液滴発生部 6 のいずれも走査しなくてもよい。

[0034] (成膜原料溶液)

本発明で用いられる成膜原料溶液 1 は、亜鉛、スズ、インジウム、カドミウム、ストロンチウム等の無機材料の有機金属または金属ハロゲン系化合物からなる成膜材料を 1 種または 2 種以上溶媒に溶解させたものである。かかる成膜原料溶液 1 は、上記有機金属または金属ハロゲン系化合物を、0.1 ~ 3 mol/L の濃度で溶解させることが一般的であるが、この濃度に限定されない。上記の成膜原料溶液 1 としては、スズおよびフッ素の化合物を含むことが好ましく、スズを含む有機金属化合物を含み、かつドーパント剤としてフッ素の化合物を含むものを用いることがより好ましい。ここで、成膜原料溶液に含まれるフッ素の化合物としては、フッ化水素、フッ化アンモニウム等を挙げることができる。また、成膜原料溶液に含まれるスズとしては、四塩化スズ、二塩化スズ、ジブチルスズジアセテート、テトラブチルスズを挙げることができる。

[0035] また、成膜原料溶液に用いられる溶媒は、水、有機溶剤、またはこれらの混合液を用いることができる。ここでの有機溶剤としては、たとえばメタノール、エタノール、アセトン、イソプロピルアルコール等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0036] さらに、成膜原料溶液は、上記の溶媒および成膜材料に加え、さらに添加物を含んでもよい。このような添加物としては、ドーパント剤、界面活性剤、pH 調整剤等を挙げることができるが、これらの添加剤の 2 種以上を混合して用いることが好ましい。

[0037] ここで、ドーパント剤としては、Mg、Ga、Al、Te、Ag、Ge、Cu、Sr、B、Sb、F、As 等を含む材料を挙げることができ、界面活性剤としては、低級有機化合物等を挙げることができる。pH 調整剤としては、硝酸、酢酸、硫酸、フッ酸、過酸化水素、酪酸、塩酸、アンモニア等を

挙げることができる。

[0038] (透明導電膜)

上記の成膜方法によって成膜された透明導電膜の膜厚は、シート抵抗、ヘイズ率、透過率の仕様を満たすために、600 nm以上1200 nm以下の範囲となる。

[0039] このような透明導電膜のX線回折パターンにおいて、(301)面の回折ピーク強度は、(301)面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度よりも大きいことを特徴とする。(301)面からのピークが大きいということは、フッ素を十分に取り込んだ結晶粒でも結晶性が高いことを示唆しており、低抵抗化と光透過率およびヘイズ率の仕様を満たす透明導電膜となる。

[0040] さらに、上記の透明導電膜のX線回折パターンにおいて、(301)面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径は、(301)面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径よりも大きいことが好ましい。このことは、フッ素を十分に取り込んだ結晶粒が支配的に成長していることを示唆しており、より低抵抗で光透過率およびヘイズ率の仕様を満たす透明導電膜であることを意味する。

## 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、まず、成膜原料溶液1として、水200 mLに対し、塩化スズ・5水和物の濃度を0.9 mol/Lとし、フッ化アンモニウムの濃度を0.9 mol/Lとなるように溶解させた。さらにpH調整剤として35%塩酸を20 mL混合した。一方、加熱部8としてはホットプレートを用い、該ホットプレート上に、ガラス基板からなる透明基板7をセットした。そして、ホットプレートの温度を590℃に設定し、透明基板7の表面温度が513℃となるまで透明基板7を加熱した。なお、透明基板7の表面温度は、K熱電対によって測定した。

[0043] 上記の成膜原料溶液 1 を送液ポンプ 2 によってノズルヘッド 4 に送り出し、高圧気体で圧縮して液滴化するスプレー方式によって液滴を発生させた。ノズルヘッド 4 からガラス基板に液滴を到着させるために、200 L/分の流量の圧縮空気スプレーを噴出し方向に流した。そして、ガラス基板およびノズルヘッド 4 を固定したままで、搬送ステージを 3 mm/秒の速度で搬送させた。その後、ノズルヘッド 4 から透明基板 7 に向けて、ガラス基板に 12 mL/分の流量で成膜原料溶液の液滴を 75 秒間吹きつけることにより、ガラス基板上に  $\text{SnO}_2$  からなる透明導電膜を成膜した。なお、このときにガラス基板上に透明導電膜が成膜されている時間は 60 秒であった。

[0044] (実施例 2、比較例 2)

実施例 1 に対し、下記の表 1 に示すように、成膜原料溶液の供給速度を変更して成膜速度を代えたことが異なる他は、実施例 1 と同様の方法によって実施例 2 および比較例 2 の透明導電膜を成膜した。

[0045] (実施例 3、比較例 1)

実施例 1 に対し、下記の表 1 に示すように、成膜原料溶液の供給速度および成膜速度を代えたとともに、成膜時のステージを静止させて 60 秒間成膜した。これらのことが異なる他は、実施例 1 と同様の方法によって実施例 3 および比較例 1 の透明導電膜を成膜した。

[0046] (実施例 4)

実施例 3 に対し、下記の表 1 に示すように、基板温度、成膜原料溶液の供給速度および成膜速度を代えて 60 秒間成膜した。これらのことが異なる他は、実施例 3 と同様の方法によって実施例 4 の透明導電膜を成膜した。

[0047] (比較例 3)

実施例 1 に対し、下記の表 1 に示すように、成膜時の透明基板の温度を代えたことが異なる他は、実施例 1 と同様の方法によって比較例 3 の透明導電膜を成膜した。

[0048] (比較例 4)

実施例 3 に対し、下記の表 1 に示すように、成膜時の透明基板の温度を代

えたことが異なる他は、実施例 3 と同様の方法によって比較例 4 の透明導電膜を成膜した。

[0049] <評価結果>

各実施例および各比較例で作製した透明導電膜の膜厚を触針式表面形状測定器（製品名：DEK TAK（株式会社アルバック製））によって測定したところ、下記の表 1 に示される結果となった。ここで測定した膜厚を成膜時間で除することにより、成膜速度を算出した。また、透明導電膜のシート抵抗（ $\Omega/\square$ ）を低抵抗率計（製品名：ロレスター GP（三菱化学アナリティック株式会社製））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のヘイズ率（%）および透過率（%）を分光ヘイズメーター（製品名：TC-1800H（有限会社東京電色製））によって測定した。これらの測定結果を以下の表 1 に示す。

[0050] [表1]

|       | 成膜方法 | 基板温度<br>(°C) | 成膜溶液<br>供給速度<br>(ml/分) | 成膜速度<br>(nm/s) | 膜厚<br>(nm) | シート抵抗<br>( $\Omega/\square$ ) | ヘイズ率<br>(%) | 透過率<br>(%) |
|-------|------|--------------|------------------------|----------------|------------|-------------------------------|-------------|------------|
| 実施例 1 | スキャン | 513          | 30                     | 12.8           | 770        | 7.9                           | 11.6        | 82.6       |
| 実施例 2 | スキャン | 513          | 37                     | 15.5           | 930        | 5.7                           | 10.6        | 82.6       |
| 実施例 3 | 静止   | 513          | 39                     | 16.2           | 970        | 7.4                           | 11.6        | 83.0       |
| 実施例 4 | 静止   | 532          | 26                     | 16.0           | 960        | 7.5                           | 11.9        | 82.8       |
| 比較例 1 | 静止   | 513          | 28                     | 10.8           | 650        | 12.0                          | 6.5         | 84.6       |
| 比較例 2 | スキャン | 513          | 27                     | 10.4           | 630        | 13.4                          | 6.9         | 83.2       |
| 比較例 3 | スキャン | 495          | 46                     | 14.4           | 860        | 8.9                           | 5.3         | 81.1       |
| 比較例 4 | 静止   | 495          | 32                     | 11.7           | 710        | 8.8                           | 3.9         | 80.8       |

[0051] さらに、各実施例および比較例の透明導電膜に対し、Cu-K $\alpha$ （ $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ）を線源に用いて X 線回折による結晶構造解析を  $\theta - 2\theta$  法に行なった。その X 線回折プロファイルを図 2 に示す。図 2 は、各実施例および比較例の透明導電膜の結晶構造解析を行なったときの X 線回折プロファイルである。図 2 に示される X 線回折プロファイルに基づいて、各ピーク的位置（ $2\theta_B$ ）、強度およびその強度の半値幅（FWHM）、ならびに結晶粒のサイズ  $t$  を算出した。その結果を表 2 に示す。

[0052]

[表2]

|       | 面     | 2 $\theta$<br>(deg) | 強度   | FWHM<br>(deg) | サイズ<br>(nm) |
|-------|-------|---------------------|------|---------------|-------------|
| 実施例 1 | (110) | 26.52               | 155  | 0.46          | 18          |
|       | (101) | 33.82               | 241  | 0.32          | 26          |
|       | (200) | 37.92               | 112  | 0.3           | 28          |
|       | (211) | 51.72               | 1334 | 0.2           | 44          |
|       | (301) | 65.92               | 2279 | 0.2           | 47          |
| 実施例 2 | (110) | 26.54               | 101  | 0.38          | 21          |
|       | (101) | 33.84               | 210  | 0.26          | 32          |
|       | (200) | 37.88               | 63   | 0.24          | 35          |
|       | (211) | 51.72               | 1106 | 0.18          | 49          |
|       | (301) | 65.9                | 1752 | 0.18          | 53          |
| 実施例 3 | (110) | 26.58               | 133  | 0.36          | 23          |
|       | (101) | 33.8                | 92   | 0.32          | 26          |
|       | (200) | 37.96               | 937  | 0.2           | 42          |
|       | (211) | 51.72               | 418  | 0.2           | 44          |
|       | (301) | 65.94               | 1261 | 0.2           | 47          |
| 比較例 1 | (110) | 26.54               | 525  | 0.4           | 20          |
|       | (101) | 33.82               | 226  | 0.74          | 11          |
|       | (200) | 37.94               | 2978 | 0.2           | 42          |
|       | (211) | 51.72               | 583  | 0.24          | 37          |
|       | (301) | 65.92               | 1778 | 0.26          | 36          |

[0053] なお、結晶粒のサイズ  $t$  は、膜厚方向の結晶サイズを意味するものであり、以下のScherrerの式（１）に基づいて算出した。

$$[0054] \quad t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B \quad \cdots (1)$$

なお、上記式（１）中の各記号はそれぞれ、 $t$ ：結晶サイズ（nm）、 $\lambda$ ：線源波長（nm）、 $B$ ：半値幅（ラジアン）、 $\theta_B$ ：ピーク位置  $2\theta_B \times 1/2$ （deg）を示す。

[0055] <考察>

図２に示されるX線回析プロファイルから明らかなように、各実施例の透明導電膜は、（３０１）面が優先配向面となっている。一方、比較例の透明導電膜は（２００）面が優先配向面となっている。また、表２に示される結果から明らかなように、各実施例の透明導電膜は、（３０１）面配向した結晶が最大の結晶粒径となっているのに対し、比較例１においては（２００）面配向した結晶が膜中で最大の結晶粒径となっている。

- [0056] 表 1 に示される結果から明らかなように、実施例 1 ～ 3 の透明導電膜は、ヘイズ率および透過率が高く、かつシート抵抗が低いという性質を示す。これに対し、比較例 1 の透明導電膜は、透過率が高いが、ヘイズ率が低く、またシート抵抗が高いという性質を示す。
- [0057] 以上の結果から、 $12\text{ nm/s}$  以上の成膜速度で透明導電膜を成膜することにより、ヘイズ率および透過率が高く、かつシート抵抗が低い透明導電膜を成膜することができることが明らかとなった。この理由は、高速の成膜速度で成膜することによってフッ素の再蒸発を抑制し、(301) 面に配向した透明導電膜を優先して形成したことによるものと考えられる。
- [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。

### 産業上の利用可能性

- [0060] 本発明の成膜方法によって成膜される透明導電膜は、バッファ層および下地層を成膜しなくても、光透過率およびヘイズ率が高く、かつシート抵抗が低い透明導電膜を成膜することができる。このため、本発明の透明導電膜は、薄膜太陽電池、特に薄膜シリコン太陽電池用の透明電極として好適に使用することができる。

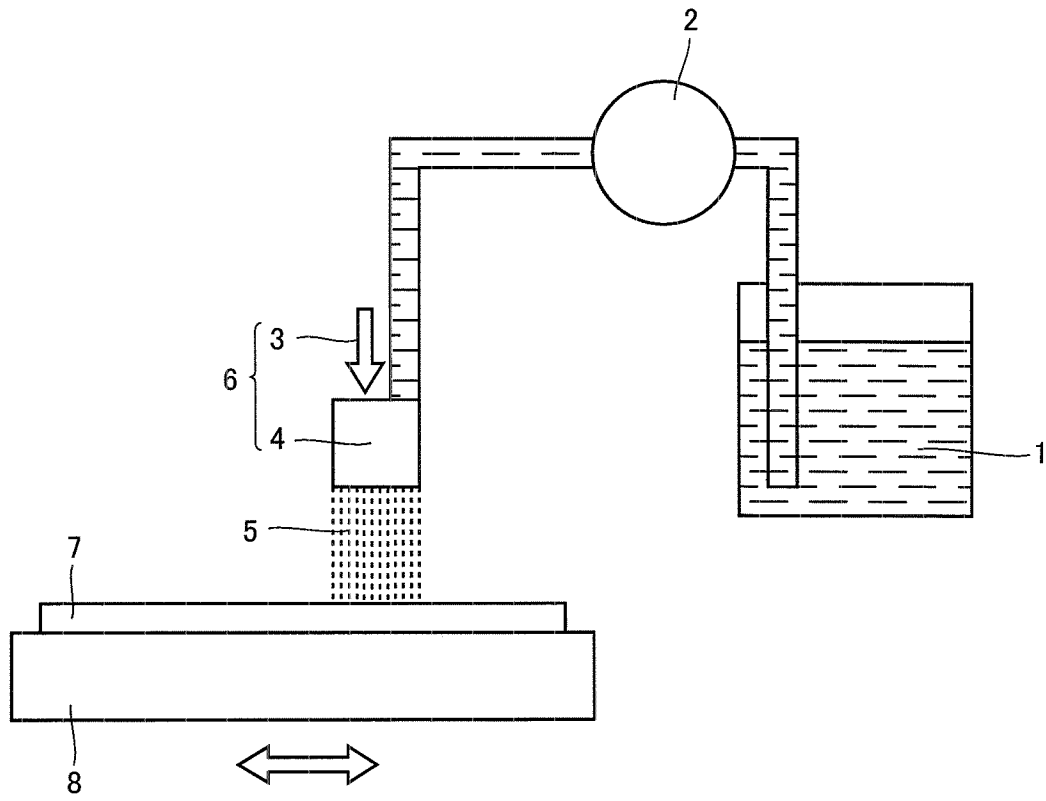
### 符号の説明

- [0061] 1 成膜原料溶液、2 送液ポンプ、3 キャリアガス、4 ノズルヘッド、5 液滴、6 液滴発生部、7 透明基板、8 加熱部。

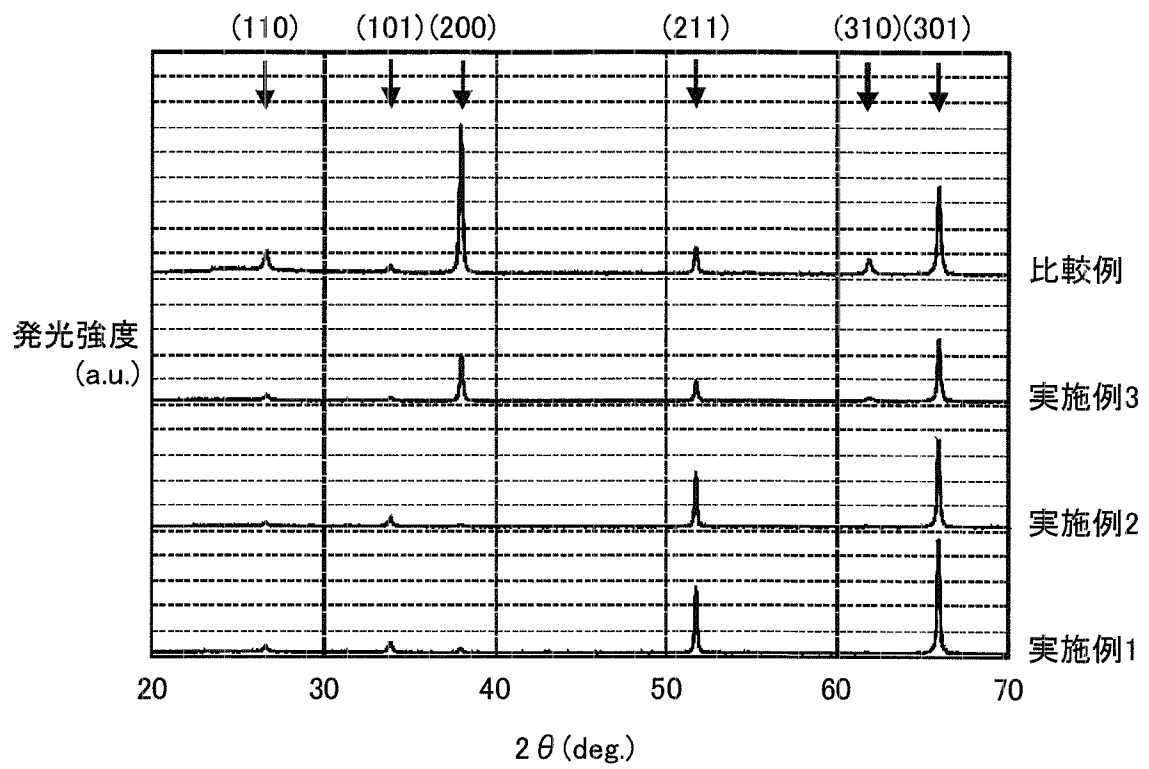
## 請求の範囲

- [請求項1] 透明基板（7）を510℃以上に加熱するステップと、  
前記透明基板（7）に対し、成膜原料溶液（1）の液滴（5）を噴霧することにより、前記透明基板（7）上に透明導電膜を成膜するステップとを含み、  
前記透明導電膜を成膜するステップは、12nm/sec以上の成膜速度で透明導電膜を成膜する、透明導電膜の成膜方法。
- [請求項2] 前記成膜原料溶液（1）は、スズおよびフッ素の化合物を含む、請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の成膜方法によって成膜された透明導電膜であって、  
前記透明導電膜のX線回折パターンにおいて、（301）面の回折ピーク強度は、（301）面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度よりも大きい、透明導電膜。
- [請求項4] 前記透明導電膜のX線回折パターンにおいて、（301）面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径は、（301）面以外のいずれの結晶面の回折ピーク強度の半値幅から算出した結晶粒の平均粒子径よりも大きい、請求項3に記載の透明導電膜。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069550

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G19/02 (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)

C01G19/02

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2000-44238 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.),<br>15 February 2000 (15.02.2000),<br>claims 1, 2, 4, 7; paragraphs [0001], [0012]<br>to [0014], [0016], [0017]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| X<br>A    | SOLIMAN et al., Effect of fluorine doping and<br>spraying technique on the properties of tin<br>oxide films, Renewable Energy, 2001, Vol. 23,<br>p.463-470, ISSN:0960-1481                  | 3, 4<br>1, 2          |
| A         | JP 59-45926 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.),<br>15 March 1984 (15.03.1984),<br>claims; page 2, lower left column, line 10 to<br>page 2, lower right column, line 1<br>& EP 103511 A1       | 1-4                   |

☒ 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  
24 November, 2011 (24.11.11)

Date of mailing of the international search report  
06 December, 2011 (06.12.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/069550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2002-146536 A (Japan Science and Technology Corp.),<br>22 May 2002 (22.05.2002),<br>claims<br>(Family: none)                                                        | 1-4                   |
| A         | JP 2007-290958 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>08 November 2007 (08.11.2007),<br>claims 1, 6, 7; paragraphs [0034], [0050],<br>[0070] to [0081]<br>(Family: none) | 1-4                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069550

## 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:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1 and 2

Document 1: JP 2000-44238 A

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.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G19/02 (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. C01G19/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

REGISTRY (STN), CAPlus (STN), JSTPlus (JDreamII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2000-44238 A (松下電池工業株式会社) 2000.02.15, 請求項 1, 2, 4, 7, 段落【0001】, 【0012】 - 【0014】, 【0016】, 【0017】 (ファミリーなし)                                      | 1-4            |
| X               | SOLIMAN et al., Effect of fluorine doping and spraying technique on the properties of tin oxide films, Renewable Energy, 2001, Vol. 23, p.463-470 | 3, 4           |
| A               | ISSN:0960-1481                                                                                                                                    | 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

相田 悟

4 G

3 9 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                        |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 59-45926 A (日本板硝子株式会社) 1984. 03. 15, 特許請求の範囲,<br>第 2 頁左下欄第 10 行-第 2 頁右下欄第 1 行<br>& EP 103511 A1     | 1-4            |
| A                     | JP 2002-146536 A (科学技術振興事業団) 2002. 05. 22, 特許請求の<br>範囲 (ファミリーなし)                                       | 1-4            |
| A                     | JP 2007-290958 A (大日本印刷株式会社) 2007. 11. 08, 請求項 1, 6,<br>7, 段落【0034】, 【0050】, 【0070】 - 【0081】 (ファミリーなし) | 1-4            |

## 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（PCT17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. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ 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. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ 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. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT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の国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1, 2

文献1: JP 2000-44238 A

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項について作成した。
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項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ため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項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ため、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項について作成した。

## 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。