

(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
2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090101 A1

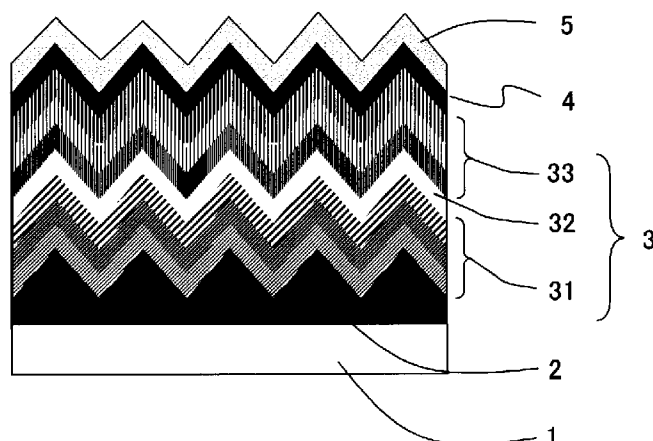
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050976
- (22) 国際出願日: 2010 年 1 月 26 日(26.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-026150 2009 年 2 月 6 日(06.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番
4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 口山 崇
(KUCHIYAMA Takashi) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府
摂津市鳥飼西 5 丁目 1-1 株式会社カネカ
内 Osaka (JP). 山本 憲治 (YAMAMOTO Kenji)
[JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5 丁目 1
-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 目黒 智巳
(MEGURO Tomomi) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津
市鳥飼西 5 丁目 1-1 株式会社カネカ内 Os-
aka (JP).
- (74) 代理人: 藤田 隆, 外(FUJITA Takashi et al.); 〒
5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 10 番
19 号 マークベストビル 3 階 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,
JP, 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, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, 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))

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 薄膜光電変換装置およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a thin film photoelectric conversion device wherein a highly transparent and highly durable transparent electrically conductive oxide layer is formed between the photoelectric conversion unit and the back surface electrode to improve photoelectric efficiency. A silicon-containing layer that has zinc oxide as the main component is introduced as the transparent electrically conductive oxide layer between the photoelectric conversion layer and the back surface electrode. With respect to zinc atoms, 2.0-8.0 atom% of silicon atoms is included. A highly transparent and highly durable transparent electrically conductive oxide layer can be formed, since the silicon is essentially tetravalent when seen in the Si2P_{1/2} peak in X-ray photoelectron spectroscopy of the transparent electrically conductive oxide.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/090101 A1



薄膜光電変換装置において、発電効率を向上するために、光電変換ユニットと裏面電極間に高透明かつ高耐久性の透明導電性酸化物層を形成する。光電変換ユニットと裏面電極の間に珪素を含有する酸化亜鉛を主成分とする層を透明導電性酸化物層として導入する。亜鉛原子に対して2.0～8.0at om%の珪素原子が含まれている。透明導電性酸化物のX線光電子分光Si 2P_{1/2}ピークから見て、珪素が実質4価であることで、高透明かつ高耐久性の透明導電性酸化物層を形成することができる。

明 細 書

発明の名称： 薄膜光電変換装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜光電変換装置の光電変換ユニットと裏面電極の間に好適な透明導電酸化物層を用いることで、光電変換ユニット内の光の取り込み効率を向上し、発生電流量向上を可能とする薄膜光電変換装置およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 薄膜太陽電池に代表される薄膜光電変換装置には、非晶質や薄膜多結晶シリコンのようにp型またはn型にドーピングしたシリコン半導体で真性シリコン（i型）半導体を挟んだp-i-n構造に形成された薄膜シリコン太陽電池や、銅ーインジウムーセレン（CIS型）や銅ーインジウムーガリウムーセレン（CIGS型）のような化合物半導体を用いたカルコパライト型薄膜太陽電池が広く研究開発が行われている他に、ワイドギャップ半導体を用いた太陽電池や有機薄膜太陽電池のような薄膜太陽電池など、非常に多くの種類が挙げられる。

[0003] このような薄膜光電変換装置においては、光電変換ユニットに入射した光をより有効に利用するため、光反射率の高い金属材料により構成される裏面電極層が形成される。光電変換ユニットに吸収されずに透過した光の大部分は、裏面電極層により反射され光電変換ユニットに再入射して、再び光電変換が行われる。

[0004] 裏面電極は、銀やアルミニウムなどの光反射率の高い金属材料により形成されることで、光電変換ユニットへの光の取り込み量を向上することが可能となるが、主にシリコン系半導体からなる光電変換ユニット上に銀やアルミニウムなどの裏面電極を直接形成しても、発電特性が向上しにくい。これは、裏面電極の微細構造に由来する寄生吸収によると考えられる。下記非特許文献1には、光電変換ユニット上に形成された裏面電極における寄生吸収に

より変換効率が低下することが記載されている。

[0005] また、裏面電極材料を構成する原子が光電変換ユニットに拡散することにより起因する性能低下の可能性もある。このような問題点を解消するために、光電変換ユニットと裏面電極との間に透明導電性酸化物層を設けることが提案されている。例えば下記特許文献1には、二層の透明導電性酸化物層、すなわち、上部透明層と、さらに光学特性を向上させるための酸化珪素などからなる低屈折率層を配置する技術が提案されている。

[0006] 上部透明層用の透明導電性酸化物材料として、インジウム錫複合酸化物（ITO）や酸化亜鉛（ZnO）などが挙げられる。

[0007] このような透明導電性酸化物層は、二重層であるため、製造設備が煩雑になりやすく、生産性とコストに課題がある。さらに、湿熱耐久性が悪いという課題がある。

[0008] なお、裏面電極の寄生吸収を抑制するものではないが、下記特許文献2には、光入射側の透明電極としてZnOに珪素等がドーピングされる技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2007-266095号公報

特許文献2：特開2002-217429号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：「Solar Energy Materials & Solar Cells」、第85巻、1～11ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、薄膜光電変換装置において、裏面電極に起因する寄生吸収を抑制し、その結果として光電変換層に取り込まれる光の量を増加し、発生電流量を向上できる技術を提供することを、解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決する為に、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、以下の構成を有するものである。
- [0013] 光入射側より透明導電性酸化物からなる透明電極層、少なくとも1つの薄膜光電変換ユニット、及び裏面電極が順に配置された薄膜光電変換装置において、上記薄膜光電変換ユニットと裏面電極の間に酸化亜鉛を主成分とする透明導電性酸化物層が形成されており、該透明導電性酸化物層には導電性添加物が添加され、且つ該導電性添加物の85 atom%以上が珪素原子からなり、且つ該透明導電性酸化物層中に亜鉛原子に対して2.0～8.0 atom%の珪素原子が含まれており、さらに透明導電性酸化物のX線光電子分光Si 2P_{1/2}ピークから見て、珪素が実質4価である薄膜光電変換装置。
- [0014] 本発明の薄膜光電変換装置において、透明導電性酸化物層の膜厚が100～1200 Åであることが好ましい。
- [0015] 本発明の薄膜光電変換装置において、透明導電性酸化物層の膜厚が100～800 Åであって、且つ85℃・85%相対湿度環境下における湿熱耐久性試験を実施した場合において、製膜直後と500時間経過後のシート抵抗変化が1.0～3.0倍である透明導電性酸化物層が光電変換ユニットと裏面電極間に配置されていることが好ましい。
- [0016] 本発明の薄膜光電変換装置は、非晶質シリコンを主成分とする薄膜光電変換ユニットと、結晶質シリコンを主成分とする薄膜光電変換ユニットとを有するもの（いわゆる多接合型）であってもよい。
- [0017] 本発明の薄膜光電変換装置の製造方法として、透明導電性酸化物層がマグネトロンスパッタリング法により製膜され、製膜時のパワー密度が1.5～15.0 W/cm²であり、さらに製膜時の圧力が0.5 Pa以下であることが好ましい。

発明の効果

- [0018] 本発明により、裏面電極の寄生吸収を抑制し、光電変換層への光の取り込み量を向上させることができる。本発明に係る透明導電性酸化物層は、高い

透明性と導電性を高いレベルでバランスさせることが可能となるものであり、結果として発電特性の向上が可能である。さらに、湿熱耐久性を向上させることが可能であり、変換効率・耐久性の両方に優れる薄膜光電変換装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本願発明に係る薄膜光電変換装置の模式的断面図である。

[図2]本願発明の実施例及び比較例の透明導電性酸化物のX線光電子分光スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明は「光入射側より透明導電性酸化物からなる透明電極層、少なくとも1つの薄膜光電変換ユニット、及び裏面電極が順に配置された薄膜光電変換装置において、上記薄膜光電変換ユニットと裏面電極の間に酸化亜鉛を主成分とする透明導電性酸化物層が形成されており、該透明導電性酸化物層には導電性添加物が添加され、且つ該導電性添加物の85atôm%以上が珪素原子からなり、且つ該透明導電性酸化物層中に亜鉛原子に対して2.0～8.0atôm%の珪素原子が含まれており、さらに透明導電性酸化物のX線光電子分光Si2P_{1/2}ピークから見て、珪素が実質4価である薄膜光電変換装置」に関するものである。

[0021] さらに当該変換装置の製造方法として、「透明導電性酸化物層がマグネトロンスパッタリング法により製膜され、製膜時のパワー密度が1.5～15.0W/cm²であり、さらに製膜時の圧力が0.5Pa以下である製造方法」に関するものである。

[0022] 以下、本発明に係る透明電極付き基板の代表的な態様を説明する。図1は本発明に係る薄膜光電変換装置の模式的断面図である。透明絶縁性基板上1に透明電極層2、p-i-n接合した薄膜シリコン光電変換層3が順に形成され、その上に透明導電性酸化物層4および裏面電極5が形成されている。光電変換層3は、第1の光電変換ユニット31（前方光電変換ユニット、トップセル）、導電性酸素化シリコン層（透明導電性中間層）32、第2の光

電変換ユニット 3 3（後方光電変換ユニット、ボトムセル）からなる。

- [0023] 上記基材 1 については、公知の透明材料を用いることができる。その中でもガラス、サファイヤを用いることが好ましい。ガラスの具体例としては、アルカリガラスやホウ珪酸ガラス、無アルカリガラスなどがあげられる。
- [0024] ガラスあるいはサファイヤを用いた基板の厚みは使用目的により任意に選択することができるが、取り扱いと重量のバランスを加味して、0.5 mm ～ 10.0 mm が好ましい範囲として例示できる。薄すぎると強度が不足するために、衝撃により割れやすい。また厚すぎると重量が重くなることと、機器の厚みに影響を及ぼすことから、ポータブル機器への利用は困難となる上、透明性とコストの面からも好ましくない。
- [0025] 透明電極層 2 には公知の透明電極材料を用いることができる。例えば、酸化インジウムや酸化錫およびその複合酸化物、酸化亜鉛などが挙げられる。薄膜シリコン太陽電池用の透明電極として使用する場合には、水素プラズマに対する耐性から、上記の中でも特にフッ素化酸化錫や酸化亜鉛が良好に使用される。
- [0026] 透明電極層 2 には、透明であることと高い導電性を有することが特に重要である。これらを両立する為に、透明電極材料の結晶性が高いことが好ましい。透明電極層 2 におけるシート抵抗は低いほど好ましいが、透明性とのバランス、その結果として性能の良い光電変換装置を製造できるという面から 5 ～ 30 $\Omega/\square$ が好ましい。
- [0027] 透明電極層 2 の製造方法は、透明性と導電性を達成可能な方法であればどのような手法でも構わないが、好ましくはウェットプロセスやドライプロセスなどの手法を採用することが出来る。例えば有機金属化合物と水との反応を利用した有機金属化学的気相堆積（MOCVD）などが、結晶性の良い透明電極層が形成できるので好ましい。
- [0028] さらに、透明導電性酸化物の結晶方位を制御して透明電極層 2 表面にテクスチャ形状を形成すると、光電変換層内での光閉じ込め効率を上げることができて、結果として発電特性を向上することが可能となるので好ましい。

- [0029] 薄膜シリコン光電変換層 3 としては例えば 1 ユニットが p-i-n 接合からなるシリコン半導体積層構造体を少なくとも 1 つ配置して構成することができる。用いられるシリコンの構造としては多結晶構造や非晶質構造のものを用いることができ、p-i-n で結晶構造が異なっても構わない。なお、非晶質あるいは結晶質のシリコン系材料としては、半導体を構成する主要元素としてシリコンのみを用いる場合だけでなく、炭素、酸素、窒素、ゲルマニウムなどの元素をも含む合金材料であってもよい。
- [0030] 各々の半導体層は、プラズマ CVD 法により好適に作製することができる。プラズマ CVD 法とは、シランガスをシリコン材料として用い、プラズマエネルギーを利用してシリコンを形成する方法であり、p 型層や n 型層の製膜は、それぞれジボランやホスフィンなどのガスを適量添加することで可能となる。
- [0031] さらに、上記光電変換ユニットを複数積み重ねることで発電性能を向上させることができる。光電変換ユニットを複数ユニット積層する場合、光入射側から順にバンドギャップが広い光電変換ユニットを設けると、各波長域の入射光を効率良く利用できるので、性能向上が期待できる。
- [0032] 例えば薄膜シリコン太陽電池の場合には、ワイドバンドギャップの第 1 の光電変換ユニットを光入射側に配置し、その上にナローバンドギャップの第 2 の光電変換ユニットを配置すればよい。この場合、第 1 の光電変換ユニットとして非晶質シリコンを主成分とする光電変換ユニット 31 を、第 2 の光電変換ユニットとして結晶質シリコンを主成分とする光電変換ユニット 33 を配置すればよい。さらに 3 つ以上の光電変換ユニットを配置してもかまわない。
- [0033] これら複数の光電変換ユニット間には、透明導電性中間層を形成し、光の反射と透過を選択的に行う層を設けることができる。これにより、上記の例では第 1 の光電変換ユニットに取り込まれる光をより多くすることができ、さらに透過した光で第 2 の光電変換ユニットの発電に寄与することができる。

- [0034] 透明電極層 2 と光電変換層 3 の間には電氣的なコンタクトの改善を目的とした層を設けることができる。この層としては、光電変換ユニットよりもバンドギャップの広い半導体層を用いると、透明電極層と光電変換層の界面付近での電子-正孔の再結合を抑制するので光電変換層で生成した電子-正孔を電極に効率よく取り出すことが可能となり、結果として変換効率を向上することが可能となり好ましい。このような半導体としては例えば p 型シリコンカーバイドなどが挙げられる。
- [0035] 透明導電性酸化物層 4 に、最低限の不純物濃度の原子以外に導電性添加物が添加される。ここで最低限の不純物濃度の原子とは、ターゲットの製造過程で意図せずに含有される原子や、スパッタリング製膜過程での装置由来による不純物原子や、薄膜光電変換装置の光電変換ユニットや裏面電極からの微量の原子拡散による原子であって、濃度として 0.1 atom% 以下のものをいう。導電性添加物は、透明導電性酸化物内でイオン化することで導電性を付与することができる添加物であり、例えば、珪素、アルミニウム、ガリウム等である。さらに、導電性添加物のうち 85 atom% 以上が珪素からなることが好ましい。この範囲で珪素を含有することで、導電性と透明性に優れる透明導電性酸化物層および湿熱耐久性に優れた薄膜光電変換装置を作製することができる。
- [0036] 本発明における透明導電性酸化物層 4 には、珪素原子が亜鉛原子に対して 2.0 ~ 8.0 atom% 含有される酸化亜鉛を用いる。さらに、珪素原子が 1.0 ~ 7.0 atom%、好ましくは 1.0 ~ 6.0 atom%、さらに好ましくは 1.0 ~ 4.5 atom% 含有されている。珪素原子を導入することで実用時の湿熱耐久性を向上することが可能である。ここでいう atom% とは、層あるいはターゲット中の亜鉛原子数に対する珪素原子数の割合のことである。
- [0037] 珪素原子を導入することで、結晶構造に適度な歪みを与え、残留応力のバランスをとることで、薄膜光電変換装置の湿熱耐久性を向上することが可能となると考えられる。

[0038] 珪素原子のドーピング量が上記下限値のいずれかより少ない場合は、湿熱耐久性向上の効果が低下し、一方、上記上限値のいずれかより珪素原子のドーピング量が多い場合は、導電性が著しく低下し抵抗が増すため、発電効率の低下の原因となるため好ましくない。珪素原子のドーピング量は、スパッタターゲットの原子組成比により制御することができる。

[0039] 珪素のドーピング量は各種元素分析法で検出することが可能であるが、例えば、二次イオン質量分析（SIMS）やX線光電子分光（XPS）などにより精度よく原子数をカウントすることができる。

[0040] 本発明における透明導電性酸化物層は、スパッタターゲットの原子組成と透明導電性酸化物層4の原子組成が等しくなることが、EDS（エネルギー分散型X線分析）などの元素分析からわかっている。スパッタターゲットの原子組成比の制御は、焼結体作成時に酸化亜鉛と珪素または酸化珪素を組成比に従って混練し、焼結することで実施可能である。

[0041] 透明導電性酸化物層4中の珪素は実質4価であることが好ましい。珪素が4価であることが及ぼす影響についての詳細は不明であるが、珪素が4価となることで安定な導電性キャリアが供給されることと、珪素の4価が安定酸化数であることが耐久性向上の原因となっていると推定される。また4価の方が、価電子がキャリアとしてすべて供給されていることから透明性にも優れていることが推定される。

[0042] このような珪素の酸化数はX線光電子分光（XPS）により検出可能である。X線源としては、一般的なものを任意に使用することができるが、広いエネルギー範囲を高分解能で測定可能であることからAl K α やMg K α を用いることが好ましい。XPSの通常の測定では入射X線により発生する光電子の運動エネルギーを検出するが、入射X線のエネルギー、例えばMg K α では約1254 eV、からの差をとり結合エネルギーで評価することが好ましい。Si 2P_{1/2}のピークに注目すると、Si 0価のピークは結合エネルギーが約100 eVに検出されることが予想される。この場合Si 3価のピークは約103 eVに、Si 4価のピークは約104 eVに検出される。

- [0043] ここでの「実質 4 価」とは、XPS で測定される $\text{Si } 2\text{P}_{1/2}$ の 4 価と 3 価のピーク比 ($\text{Si } 4^+ / \text{Si } 3^+$) が 0.5 以上であることをいう。この値をとることで珪素が安定酸化数となり、透明性と耐久性、特に湿熱耐久性に優れた透明導電性酸化物が得られる。このような比は、XPS で測定されるスペクトルの結合エネルギーが $98 \sim 108 \text{ eV}$ 付近においてベースラインを引き、そのベースラインから 103 eV 、 104 eV のピークの高さをとることで求めることができる（後記の図 2 参照）。
- [0044] 透明導電性酸化物層 4 は、マグネトロンスパッタリング法により容易に製膜可能である。マグネトロンスパッタリングに用いるターゲットとして、透明導電性酸化物層 4 と同組成の材料を用いる。アルゴンガスなどのキャリアガスを用いてこのターゲットをイオン化し、スパッタすることにより製膜を行う。キャリアガスには、アルゴンガスの他にも窒素などの不活性ガスを使用することができる。
- [0045] スパッタリングに用いる電源として、直流 (DC) 電源や低周波 (AC) 電源の他に、高周波電源を用いることができる。高周波電源には RF や VHF などの周波数があるが、どの周波数においても本発明の透明導電性酸化物層を好適に製膜することができる。製膜時のパワー密度は $1.5 \sim 15.0 \text{ W/cm}^2$ が好ましく、さらには $3.5 \sim 12.0 \text{ W/cm}^2$ 、その中でも特に $7.0 \sim 12.0 \text{ W/cm}^2$ が好ましい。
- [0046] これらの下限値よりパワー密度が低い場合は製膜速度が向上せず、また、結晶性の問題であると考えられるが、湿熱耐久性が良くないことがある。一方パワー密度がこれらの上限値より高い場合には、プラズマ中で生成する酸素イオンにより透明導電性酸化物層が再スパッタされるために、透明性・導電性の良くない透明電極付き基板が生じる可能性があるため好ましくない。さらに、電源の印加方式は、連続波でもパルス波でもよく、製膜装置による最適条件に応じて任意に決定できる。
- [0047] スパッタリング時の製膜室内の圧力は 0.5 Pa 以下であることが好ましい。製膜室内の圧力は、製膜室内に存在するキャリアガス原子（原子団・イ

オン状態を含む)の数に対応しており、これら原子は、ターゲットから飛来する透明導電性酸化物層4の構成原子(原子団・イオン状態を含む)の散乱源となる。本発明においては、製膜室内の圧力を0.5Pa以下とすることで、ターゲットから飛来する原子を、十分な運動エネルギーを持ったまま基板に付着させ、有効な透明導電性酸化物層4を形成することが可能となる。

[0048] スパッタリング時の基板の温度は、基板の軟化温度以下であればどのような温度でも可能であるが、特に、25℃以下であることが好ましい。基板温度を25℃以下とすることで、スパッタ粒子の運動エネルギーを急激に低下させ、結晶粒を密にすること、組成によっては非晶質に近い状態にすることが可能となる。これにより湿熱耐久性の向上が可能となる。

[0049] 太陽電池の裏面電極側に用いられる透明導電性酸化物層4の膜厚は、光学計算により設計されるが、100~1200Å、さらには250~1100Åが、より好ましくは300~1100Åが好ましく、特に400~1100Åが好ましい。膜厚が上記下限値のいずれかより薄い場合には、光学特性が悪くなるだけでなく、裏面電極の金属材料の光電変換ユニットへの拡散などが起こりやすくなり、結果として発電特性を悪くする原因となりうる。

[0050] 一方、膜厚が上記上限値のいずれかよりも厚い場合には、透明導電性酸化物層4の吸収ロスによる光学特性および性能の悪化が生じ得る。酸化亜鉛からなる透明導電性酸化物は、他の透明導電性酸化物に比べて透明性が高いことが特徴であるが、バンドギャップ付近(3.3eV付近)以上や自由電子反射・吸収の領域である1eV以下は光が吸収され、膜厚が厚くなるほど吸収量は大きくなる。

[0051] ここでいう光学特性とは、光電変換ユニット／透明導電性酸化物層の界面と透明導電性酸化物層／裏面電極の界面でそれぞれ反射される光の干渉に係る特性であり、必要な波長の光を光電変換ユニットに取り入れるために必要な特性である。なお、膜厚が厚い場合には、光学特性だけでなく、透明導電性酸化物層自体による光の吸収の影響が大きくなるため好ましくない。

[0052] なお、透明導電性酸化物層単膜の信頼性からは、膜厚は、100~800

Åが好ましい。

[0053] 本発明の透明導電性酸化物層 4 は湿熱耐久性の高さに特徴がある。湿熱耐久性の評価は $85^{\circ}\text{C} \cdot 85\% \text{RH}$ （相対湿度）の環境で行われる。これは、光電変換装置の想定される使用環境の中でも過酷な条件に対する加速試験として実施されるものである。薄膜シリコン系太陽電池を例にとると、湿熱耐久性試験で性能が低下する最も大きな原因は、光電変換ユニットと裏面電極間に設けられた透明導電性酸化物層にある。該層が酸化亜鉛からなる場合には、従来は、性能低下が特に顕著であった。

[0054] しかし、本発明の透明導電性酸化物層 4 では、製膜直後と湿熱耐久性試験 500 時間後とのシート抵抗の変化が 1.0 ~ 3.0 倍であることが可能であり、好ましくは 1.01 ~ 2.0 倍、さらには 1.02 ~ 1.8 倍、特に 1.03 ~ 1.40 となる効果も期待できる。シート抵抗変化が大きくなると、透明導電性酸化物層が抵抗となり、光電変換ユニットで生成されたキャリアが透明導電性酸化物層で熱を発生して消費されてしまい、発電に寄与しない。本発明の透明導電性酸化物層は、これを抑制し、長時間にわたり安定して発電することを可能にしたものである。

[0055] 湿熱耐久性の試験は、光電変換装置を裏面電極まで作製後に裏面電極のみ除去して実施したり、裏面電極作製前の状態で実施することも可能であるが、ガラスなどの基板上に透明導電性酸化物層 4 と同条件で製膜した、いわゆる単膜の状態でも実施可能である。

[0056] 裏面電極 5 としては、Al、Ag、Au、Cu、Pt および Cr から選ばれる少なくとも一つの材料からなる少なくとも一層の金属層をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。

[0057] 裏面電極 5 の膜厚は厚いほど良いが、2000 Å 以上あれば、良好な裏面電極となる。これより薄い場合には導電性が十分でなくなる可能性がある他、裏面電極として重要な光反射材料としての機能を十分に果たせなくなる可能性がある。一方、例えば 10000 Å と厚過ぎる場合には、コストの観点から好ましくない。

[0058] 本発明において、ドーピング量測定には走査電子顕微鏡 J S M - 6 3 9 0 - L A (日本電子社製)を用いた。透明導電性酸化物層の膜厚の測定には分光エリプソメーター V A S E (J. A ウーラム社製)を使用した。X線光電子分光 (X P S) は、X線源として M g K α (1254 eV)を用いて、S i 2 P_{1/2}ピークの結合エネルギーを、0価を約100 eVとして算出した。フィッティングは透明導電性酸化物層を C a u c h y モデルで計算により実施した。光電変換特性は、A M (エアマス) 1.5 のスペクトル分布を有するソーラシミュレータを用いて、擬似太陽光を25℃の下で100 mW / c m² のエネルギー密度で照射して出力特性を測定し、開放電圧 (V o c)、短絡電流密度 (J s c)、曲線因子 (F F)、発電効率 (E f f)、電圧-電流特性により評価した。

[0059] ここで、開放電圧 (V o c) とは、太陽電池の陽極・陰極間にきわめて高抵抗の電圧計を取り付けた (実質電流が0となるとみなすことができる) 場合、光を照射した時に生じる電圧である。短絡電流とは、電位をかけていない状態で光を照射した時に発生する電流であり、この短絡電流を単位面積あたりに換算したものが短絡電流密度 (J s c) である。曲線因子 (F F) は、(最適動作点 (出力が最高となる点) の出力) ÷ (短絡電流 × 開放電圧) により算出される。発電効率 (E f f) は、入射エネルギーに対する最大出力の割合である。いずれも、数値が大きいほうが好ましい。

実施例

[0060] 以下に、実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0061] (実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 10)

図1に示す薄膜光電変換装置を製作した。全ての実施例及び比較例において、透光性の基板1には、無アルカリガラス基板 (厚み1.1 mm) を使用した。透明電極層2には熱CVD法により作製したフッ素化酸化錫 (F : S n O₂) を用いた。この際の透明電極層2の膜厚は800 nm、シート抵抗は10 オーム / 口、ヘイズ値は15 ~ 20 %とした。

- [0062] この上に、高周波プラズマCVD装置を用いて、ボロンドープのp型シリコンカーバイド（SiC）層を10ナノメートル、ノンドープの非晶質シリコン光電変換層を200ナノメートル、リンドープのn型 μ c-Si層を20ナノメートルの膜厚で製膜した。これにより、p-i-n接合の非晶質シリコンからなる第1の光電変換ユニット31（トップセル）を形成した。
- [0063] 第1の光電変換ユニット31を形成した基板を大気中に取り出すことなく、プラズマCVD装置にて導電性酸素化シリコン層32を形成した。このときの製膜条件は、プラズマの励起周波数を13.56MHz、基板温度を150℃、反応室内圧力を666Paとした。プラズマCVD反応室内に導入される原料ガスとしてSiH₄、PH₃、CO₂、およびH₂を用いた。以上の条件で600Åの導電性酸素化シリコン層32を製膜した。
- [0064] 更に、ボロンドープのp型微結晶シリコン層を15ナノメートル、ノンドープの結晶質シリコン光電変換層を1500ナノメートル、リンドープのn型微結晶シリコン層を20ナノメートルの膜厚で、それぞれプラズマCVD法により製膜した。これにより、p-i-n接合の結晶質シリコンからなる第2の光電変換ユニット33（ボトムセル）を形成した。
- [0065] 結晶質シリコン光電変換ユニット形成済みの仕掛品を、高周波プラズマCVD装置から大気中に取り出した後、高周波マグネトロンスパッタリング装置の製膜室に導入し、第2の光電変換ユニット33の上に、透明導電性酸化物層4を製膜した。
- [0066] 透明導電性酸化物層4は、スパッタターゲット材料・製膜パワー密度を表1に示した条件で実施した。比較例5、6以外の比較例及び実施例7、8以外の実施例において、製膜圧力を0.2Pa、基板温度を150℃として、基板／ターゲット距離を60mmに設定して、表1に示す膜厚まで、製膜を実施した。スパッタターゲットには、酸化亜鉛に表1に示すドーピング量になるように二酸化珪素を混練し、高温焼結したものを、無酸素銅からなるバックングプレートにホットプレスにより接着したものをを用いた。
- [0067] 引き続き、真空蒸着装置を用いて、裏面金属電極層としてAg膜を250

ナノメートルの膜厚で製膜した。製膜中の真空度は 1×10^{-4} Pa 以下、製膜速度は 0.2 ± 0.02 ナノメートル/秒とした。

[0068] このようにして形成された薄膜光電変換装置の光電変換特性、具体的には、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、発電効率 (E_{ff}) を表 2 に示す。比較例 3 は薄膜光電変換装置としての機能を示さなかった。これは、透明導電性酸化物層の抵抗が非常に大きいために電流が流れなかったためだと考えられる。

[0069] 図 2 は、本願発明の実施例及び比較例の透明導電性酸化物の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを示す。横軸は結合エネルギーであり、シリコンの $2P$ 軌道に関する結合エネルギーを示す。縦軸は X 線の検出強度 (任意) を示す。図中の破線のグラフ (a) は比較例 5 の透明導電性酸化物層 4 の $Si\ 2P_{1/2}$ の結合エネルギーを示し、実線のグラフ (b) は実施例 5 の透明導電性酸化物層 4 の $Si\ 2P_{1/2}$ の結合エネルギーを示す。これらは、実施例と比較例の代表例である。破線のグラフ (a) では 103 eV のピークが非常に大きく、3 価の珪素が優勢であると推定できる。一方実線のグラフ (b) では 103 eV のピーク強度が減少し、 104 eV のピークが顕在化してきていることから、珪素の価数は 4 価が優勢となってきたと判断できる。

[0070] X 線光電子分光測定の結果を表 4 に示す。実施例の条件で製膜した透明導電性酸化物層は、4 価の珪素を示す約 104 eV の結合エネルギーのピークが比較的大きく、 $Si\ 2P_{1/2}$ の 4 価と 3 価のピーク比 (Si^{4+}/Si^{3+}) が 0.5 以上となった。一方比較例 2, 3, 5, 6, 7, 10 の透明導電性酸化物層は、3 価の珪素を示す約 103 eV のピークが優先し、 $Si\ 2P_{1/2}$ の 4 価と 3 価のピーク比 (Si^{4+}/Si^{3+}) が 0.5 未満となった。これらの結果より、珪素が 4 価になる製膜条件は、いくぶん不明確なところもあるが、「透明導電性酸化物層中に亜鉛原子に対して $2.0 \sim 8.0\text{ atom\%}$ の珪素原子が含まれていること」(各実施例と比較例 2, 7 との比較) と「製膜時の圧力が 0.5 Pa 以下であること」(実施例 7, 8 と比較例 6 との比較) であると考察される。

- [0071] 表2に示すように、実施例の透明導電性酸化物層では、短絡電流密度 (J_{sc})、曲線因子 (FF)、発電効率 (E_{ff}) は、いずれも比較例のものより高くなっており、性能が向上している。なお、開放電圧 (V_{oc}) については、実施例と比較例の間に有意な差がみられなかった。
- [0072] ピーク比 (Si^{4+}/Si^{3+}) が0.5未満である比較例2, 3, 5, 6, 7, 10のいずれにおいても、ピーク比 (Si^{4+}/Si^{3+}) が0.5以上である実施例より性能が低下している。
- [0073] なお、比較例1は導電性添加物に珪素を含まないため、比較例4は導電性添加物における珪素原子の比率が低いため、性能が低くなっていると考えられる。
- [0074] また、比較例8, 9は、透明導電性酸化物層の膜厚が大きすぎ又は小さすぎることが影響して、性能が低くなっていると考えられる。比較例8では膜厚が厚すぎることによる、透明導電性酸化物層4での吸収ロスと低い干渉効果の影響により、比較例9では低い干渉効果の影響と銀裏面電極の寄生吸収の影響によると考察される。
- [0075] 透明導電性酸化物層の湿熱耐久性試験は、各実施例における透明導電性酸化物層4と同条件の層を無アルカリガラス（商品名OA-10、日本電気硝子製）上に製膜し、 $85^{\circ}C \cdot 85\%RH$ の環境で500時間放置し、その前後のシート抵抗を比較することで実施した。その結果を表3に示す。比較例3の透明導電性酸化物層は、絶縁体となった為、シート抵抗の測定ができなかった。
- [0076] 表3に示すように、実施例と比較例を比較すると、比較例6, 8等の例外はあるが、一般に実施例の条件で製膜した透明導電性酸化物層は、比較例のものよりもシート抵抗の変化が小さく、耐久性に優れている。
- [0077] 比較例6では、実施例と比較して、太陽電池特性のうち、特に短絡電流が劣る結果となっている。これは透明導電性酸化物層4による吸収ロスの影響であると推測され、この原因として、 Si^{4+}/Si^{3+} 比が小さく、3価のシリコンによる吸収ロスが大きいことが考えられる。

[0078] 比較例 8 および 9 では、上記のように、透明導電性酸化物層 4 の膜厚によって太陽電池特性が低下している。

[0079] 表 1 ～ 4 から、4 価の珪素を含有する透明導電性酸化物層を用いることにより、特性が良く、耐久性に優れた薄膜光電変換装置が作製できることがわかった。

[0080] 以上の結果、光電変換ユニットと裏面電極間に珪素を含む酸化亜鉛透明導電性酸化物層を製膜することで、発電効率に優れる薄膜光電変換装置を作製できることがわかった。これは、透明導電性酸化物層の光透過率が向上することにより、光電変換ユニット内に取り込まれる光の量が多くなるためだと考えられる。光透過率が向上した理由は、透明導電性酸化物中のキャリア濃度が低下したためであると考えられる。さらに、85℃・85%RH環境下で湿熱耐久性試験を実施したところ、実施例の透明導電性酸化物層はシート抵抗の変化が小さく湿熱耐久性に優れることがわかった。

[0081]

[表1]

(表-1)

	ドーパント種	含有量 ／atom%	パワー密度 ／Wcm ⁻²	圧力 ／Pa	膜厚／Å
実施例1	Si	2.7	10.0	0.2	800
実施例2	Si	7.1	10.0	0.2	800
実施例3	Si	2.7	4.0	0.2	800
実施例4	Si	2.7	8.0	0.2	300
実施例5	Si	2.7	8.0	0.2	1000
実施例6	Si	7.1	8.0	0.2	200
実施例7	Si	2.7	8.0	0.4	300
実施例8	Si	2.7	8.0	0.4	1000
実施例9	Si	4.0	8.0	0.2	300
実施例10	Si	4.0	8.0	0.2	1000
実施例11	Al／Si	0.5／3.5	8.0	0.2	200
実施例12	Al／Si	0.5／3.5	8.0	0.2	800
比較例1	Al	2.7	8.0	0.2	800
比較例2	Si	1.4	8.0	0.2	800
比較例3	Si	18.4	8.0	0.2	800
比較例4	Al／Si	3.3／2.7	8.0	0.2	800
比較例5	Si	3.0	2.0	6.5	800
比較例6	Si	3.2	4.0	0.7	1200
比較例7	Si	8.7	8.0	0.2	800
比較例8	Si	2.7	8.0	0.2	1400
比較例9	Si	2.7	8.0	0.2	50
比較例10	Al／Si	3.5／0.5	8.0	0.2	800

[0082]

[表2]

(表-2)

	Jsc /mAcm ⁻²	Voc /mV	FF	Eff /%
実施例1	12.01	1413	0.752	12.76
実施例2	11.80	1394	0.754	12.40
実施例3	12.08	1416	0.740	12.66
実施例4	12.01	1365	0.748	12.26
実施例5	12.01	1413	0.750	12.73
実施例6	11.70	1409	0.728	12.01
実施例7	11.80	1410	0.751	12.50
実施例8	12.02	1411	0.752	12.76
実施例9	11.72	1414	0.730	12.10
実施例10	11.88	1415	0.735	12.36
実施例11	11.75	1418	0.746	12.43
実施例12	11.78	1419	0.742	12.41
比較例1	10.83	1425	0.638	9.85
比較例2	10.88	1416	0.650	10.01
比較例3	—	—	—	—
比較例4	10.80	1413	0.645	9.84
比較例5	11.30	1415	0.651	10.41
比較例6	10.21	1410	0.651	9.37
比較例7	9.78	1398	0.690	9.44
比較例8	10.90	1401	0.720	11.00
比較例9	10.22	1402	0.701	10.05
比較例10	11.70	1401	0.702	11.51

[0083]

[表3]

(表-3)

	製膜直後 ／ Ω ／ $\square$	試験後 ／ Ω ／ $\square$	シート抵抗 変化
実施例1	74	85	1. 15
実施例2	100	108	1. 08
実施例3	82	115	1. 41
実施例4	520	608	1. 17
実施例5	86	90	1. 05
実施例6	800	840	1. 05
実施例7	420	580	1. 38
実施例8	90	92	1. 02
実施例9	580	632	1. 09
実施例10	310	313	1. 01
実施例11	650	832	1. 28
実施例12	110	133	1. 21
比較例1	65	306	4. 70
比較例2	80	250	3. 12
比較例3	—	—	—
比較例4	100	232	3. 32
比較例5	90	305	3. 39
比較例6	550	590	1. 07
比較例7	1400	1960	1. 40
比較例8	65	66	1. 01
比較例9	3200	428800	134. 00
比較例10	68	220	3. 23

[0084]

[表4]

(表-4)

	Si ⁴⁺ /Si ³⁺ 比
実施例1	0.79
実施例2	0.81
実施例3	0.55
実施例4	0.65
実施例5	0.67
実施例6	0.90
実施例7	0.58
実施例8	0.67
実施例9	0.81
実施例10	0.88
実施例11	0.53
実施例12	0.58
比較例1	—
比較例2	0.46
比較例3	0.37
比較例4	0.80
比較例5	0.25
比較例6	0.47
比較例7	0.44
比較例8	0.70
比較例9	0.60
比較例10	0.38

符号の説明

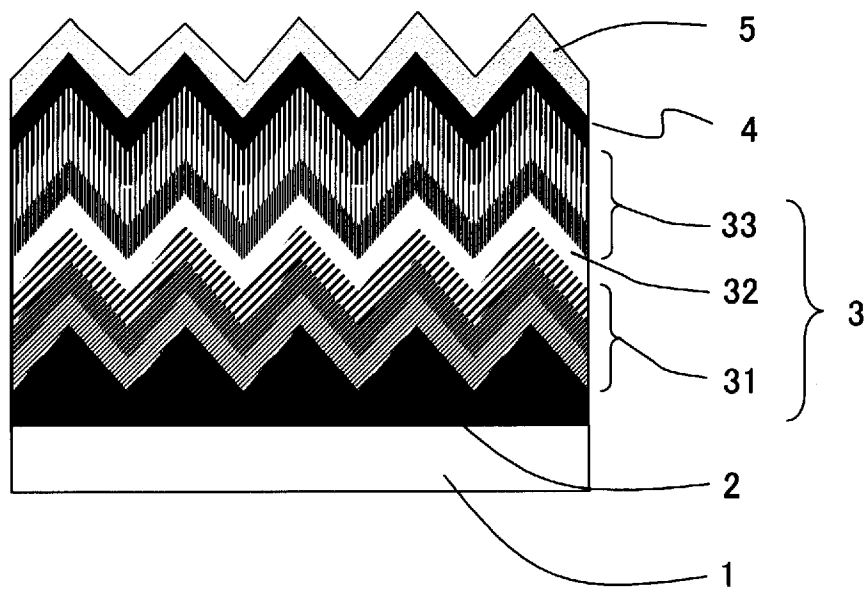
- [0085]
- 1 基板
 - 2 透明電極層
 - 3 光電変換層
 - 3 1 第1の光電変換ユニット
 - 3 2 導電性酸素化シリコン層
 - 3 3 第2の光電変換ユニット

- 4 透明導電性酸化物層
- 5 裏面電極

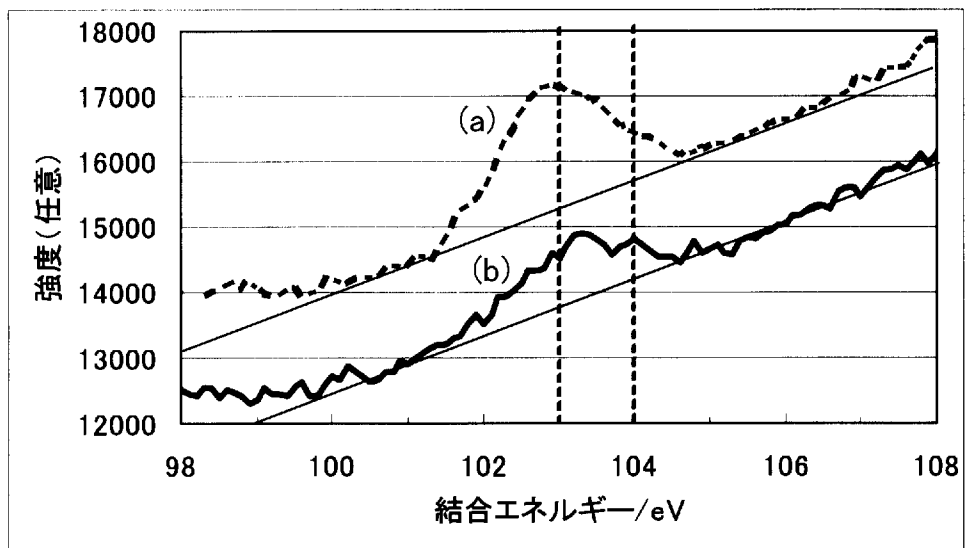
請求の範囲

- [請求項1] 光入射側より透明導電性酸化物からなる透明電極層、少なくとも1つの薄膜光電変換ユニット、及び裏面電極が順に配置された薄膜光電変換装置において、上記薄膜光電変換ユニットと裏面電極の間に酸化亜鉛を主成分とする透明導電性酸化物層が形成されており、該透明導電性酸化物層には導電性添加物が添加され、且つ該導電性添加物の85 atom%以上が珪素原子からなり、且つ該透明導電性酸化物層中に亜鉛原子に対して2.0～8.0 atom%の珪素原子が含まれており、さらに透明導電性酸化物のX線光電子分光Si 2P_{1/2}ピークから見て、珪素が実質4価である薄膜光電変換装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の透明導電性酸化物層の膜厚が100～1200 Åである請求項1に記載の薄膜光電変換装置。
- [請求項3] 透明導電性酸化物層の膜厚が100～800 Åであって、且つ85℃・85%相対湿度環境下における湿熱耐久性試験を実施した場合において、製膜直後と500時間経過後のシート抵抗変化が1.0～3.0倍である透明導電性酸化物層が光電変換ユニットと裏面電極間に配置されている請求項1に記載の薄膜光電変換装置。
- [請求項4] 非晶質シリコンを主成分とする薄膜光電変換ユニットと、結晶質シリコンを主成分とする薄膜光電変換ユニットとを有する請求項1～3のいずれかに記載の薄膜光電変換装置。
- [請求項5] 透明導電性酸化物層がマグネトロンスパッタリング法により製膜され、製膜時のパワー密度が1.5～15.0 W/cm²であり、さらに製膜時の圧力が0.5 Pa以下である請求項1～4のいずれかに記載の薄膜光電変換装置の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01B5/14(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)

H01L31/04, C23C14/08, H01B5/14

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-270868 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 September 2002 (20.09.2002), paragraphs [0017] to [0027]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 08-209338 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 August 1996 (13.08.1996), entire text (Family: none)	1-5
Y	JP 08-045352 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 February 1996 (16.02.1996), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
22 February, 2010 (22.02.10)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2010 (09.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-040429 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 64-033811 A (Gunze Ltd.), 03 February 1989 (03.02.1989), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2002-217429 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 August 2002 (02.08.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 08-111123 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), entire text & US 5736267 A & US 6146765 A	1-5
A	JP 07-288049 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 06-002130 A (Mitsubishi Materials Corp.), 11 January 1994 (11.01.1994), paragraphs [0022] to [0024] (Family: none)	1-5
A	JP 2004-292873 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2005-068543 A (Tadatsugu MINAMI), 17 March 2005 (17.03.2005), paragraphs [0002], [0015] (Family: none)	1-5
A	WO 2006/129410 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), entire text & EP 1887100 A1 & CN 101189358 A	1-5
P,Y	JP 2009-263709 A (Hitachi, Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claim 7; paragraphs [0031], [0036], [0044], [0045], [0051], [0055] to [0059]; table 2; fig. 5 (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	JP 2009-161389 A (Kanazawa Institute of Technology), 23 July 2009 (23.07.2009), claims 3, 6, 8; paragraphs [0002], [0019], [0023], [0024] (Family: none)	1-5
P,Y	JP 2009-170392 A (Kanazawa Institute of Technology), 30 July 2009 (30.07.2009), claims 3, 6, 8; paragraphs [0002], [0019], [0023], [0024] (Family: none)	1-5
P,Y	WO 2009/145152 A1 (Kaneka Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01B5/14(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. H01L31/04, C23C14/08, H01B5/14

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-270868 A（三洋電機株式会社）2002.09.20, 段落【0017】～【0027】、【図1】、【図2】 （ファミリーなし）	1 - 5
Y	JP 08-209338 A（積水化学工業株式会社）1996.08.13, 全文 （ファミリーなし）	1 - 5
Y	JP 08-045352 A（積水化学工業株式会社）1996.02.16, 全文 （ファミリーなし）	1 - 5

☒ 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 2 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 3 . 2 0 1 0

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）

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-040429 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.02.08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 64-033811 A (グンゼ株式会社) 1989.02.03, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2002-217429 A (三洋電機株式会社) 2002.08.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 08-111123 A (旭硝子株式会社) 1996.04.30, 全文 & US 5736267 A & US 6146765 A	1 - 5
A	JP 07-288049 A (積水化学工業株式会社) 1995.10.31, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 06-002130 A (三菱マテリアル株式会社) 1994.01.11, 段落【0022】～【0024】等 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2004-292873 A (住友重機械工業株式会社) 2004.10.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2005-068543 A (南 内嗣) 2005.03.17, 段落【0002】、【0015】等 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2006/129410 A1 (日鉱金属株式会社) 2006.12.07, 全文 & EP 1887100 A1 & CN 101189358 A	1 - 5
P, Y	JP 2009-263709 A (株式会社日立製作所) 2009.11.12, 【請求項7】、【0031】、【0036】、【0044】、【0045】、 【0051】、【0055】～【0059】、【表2】、【図5】等 (ファミリーなし)	1 - 5
P, Y	JP 2009-161389 A (学校法人金沢工業大学) 2009.07.23, 【請求項3】、【請求項6】、【請求項8】、段落【0002】、 【0019】、【0023】、【0024】等 (ファミリーなし)	1 - 5
P, Y	JP 2009-170392 A (学校法人金沢工業大学) 2009.07.30, 【請求項3】、【請求項6】、【請求項8】、段落【0002】、 【0019】、【0023】、【0024】等 (ファミリーなし)	1 - 5
P, Y	WO 2009/145152 A1 (株式会社カネカ) 2009.12.03, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5