

(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  
2023年12月14日(14.12.2023)



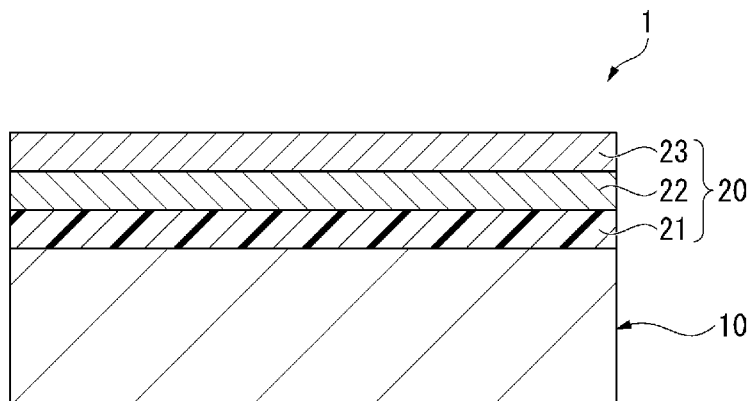
(10) 国際公開番号

WO 2023/238391 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/44* (2006.01)    *H01L 31/0216* (2014.01)  
*H01L 51/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2022/023471
- (22) 国際出願日:                    2022年6月10日(10.06.2022)
- (25) 国際出願の言語:                    日本語
- (26) 国際公開の言語:                    日本語
- (71) 出願人: 株式会社東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝エネルギーシステムズ株式会社 (TOSHIBA ENERGY SYSTEMS & SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 内藤 勝之 (NAITO Katsuyuki); 〒2100024 神奈川県川崎市川崎区日進町1-53 興和川崎東口ビル4階 UT東芝株式会社内 Kanagawa (JP). 戸張 智博 (TOBARI Tomohiro); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 東芝エネルギーシステムズ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人志賀国際特許事務所 (SHIGA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: SOLAR CELL AND METHOD FOR FABRICATING SAME

(54) 発明の名称: 太陽電池およびその製造方法



(57) Abstract: A solar cell (1) according an embodiment comprises a flexible solar cell sheet (10) and a layered body (20) provided on the light receiving surface of the flexible solar cell sheet (10). The layered body (20) includes, in the following order: a base material (21) disposed on the light receiving surface of the flexible solar cell sheet (10) and having a negative zeta potential in water with a pH of seven; an underlayer (22) disposed on the base material (21) and having a positive zeta potential in water with a pH of seven; and a photocatalytic layer (23) that is disposed on the underlayer (22), includes a photocatalytic material, and has a negative or zero zeta potential in water with a pH of seven.

(57) 要約: 実施形態の太陽電池(1)は、フレキシブル太陽電池シート(10)と、フレキシブル太陽電池シート(10)の受光面上に設けられた積層体(20)と、を備える。積層体(20)は、フレキシブル太陽電池シート(10)の受光面上に配置され、pH7の水中で負のゼータ電位を有する基材(21)と、基材(21)上に配置され、pH7の水中で正のゼータ電位を有する下地層(22)と、下地層(22)上に配置され、光触媒材料を含み、pH7の水中で負もしくはゼロのゼータ電位を有する光触媒層(23)と、を順に含む。

WO 2023/238391 A1

ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：太陽電池およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、太陽電池およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、環境保護及び地球温暖化の防止のために、太陽光発電を利用した太陽電池への期待が高まっている。

[0003] 従来の太陽電池は、基板や保護膜として比較的厚い（例えば、数mm程度）ガラス板などが使用されていた。そのため、太陽電池自体の重量が重く、耐荷重による制約によって設置可能な場所や設備が限られていた。

[0004] そこで近年注目されているのが、薄膜太陽電池である。薄膜太陽電池としては、Si薄膜を用いた薄膜シリコン太陽電池や、銅-インジウム-ガリウム-セレン（CIGS）系薄膜を用いたCIGS系太陽電池、銅-インジウム-硫黄（CIS）系薄膜を用いたCIS系太陽電池などが研究されており、これら太陽電池はいずれも、高い変換効率が期待できる太陽電池として注目されている。

[0005] また、上記のような薄膜太陽電池は、樹脂フィルムや金属薄膜上に形成できることから、フレキシブル薄膜太陽電池とも呼ばれている。フレキシブル薄膜太陽電池は、軽量で、且つ、可撓性に優れるため、従来の太陽電池よりも設置場所の制約が少なく、例えば、大型設備の屋根上や曲面を有する場所などに自由に設置することができる。

[0006] また、電池セル表面の汚染対策の観点から、受光面に光触媒を含む保護カバーを設けた薄膜太陽電池も検討されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2011/111558号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記のような従来の薄膜太陽電池は、軽量である点で非常に優れる一方、耐候性および耐火性が不十分であり、長時間の利用に耐えうる耐久性が望まれていた。

また、薄膜太陽電池の表面に、汚染対策のために光触媒層を設けた場合、当該光触媒層に隣接する他の層（特に有機膜など）が光触媒によって劣化してしまう問題があった。

さらに、薄膜太陽電池上に、求められる特性に応じた層を積層した場合、各層が剥離しやすいという問題もあった。

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、耐候性および耐火性に優れ、表面が汚れにくく、かつ、剥がれにくい太陽電池およびその製造方法を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0010] 実施形態の太陽電池は、フレキシブル太陽電池シートと、前記フレキシブル太陽電池シートの受光面上に設けられた積層体と、を備える。前記積層体は、基材と、下地層と、光触媒層と、を順に含む。前記基材は、前記フレキシブル太陽電池シートの前記受光面上に配置され、 $pH 7$ の水中で負のゼータ電位を有する。前記下地層は、前記基材上に配置され、 $pH 7$ の水中で正のゼータ電位を有する。前記光触媒層は、前記下地層上に配置され、光触媒材料を含有し、 $pH 7$ の水中で負もしくはゼロのゼータ電位を有する。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]第1実施形態の太陽電池を示す断面図。

[図2]第2実施形態の太陽電池を示す断面図。

[図3]実施例1の積層体を示す断面図。

[図4]実施例2の積層体を示す断面図。

[図5]実施例3の積層体を示す断面図。

[図6]実施例4の太陽電池を示す断面図。

[図7]実施例5の太陽電池を示す断面図。

[図8]実施例6の太陽電池を示す断面図。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、実施形態の太陽電池およびその製造方法を、図面を参照して説明する。以下の説明では、同一又は類似の機能を有する構成に同一の符号を付す。そして、それら構成の重複する説明は省略する場合がある。図面は模式的又は概念的なものであり、各部分の厚みと幅との関係、部分間の大きさの比率等は、必ずしも現実のものと同じとは限らない。

[0013] [第1実施形態]

第1実施形態は、光透過性を有するフレキシブル薄膜太陽電池に関する。

以下、本実施形態のフレキシブル薄膜太陽電池（以下、単に太陽電池と称する場合がある）の構成について説明する。

[0014] 図1は、第1実施形態に係る太陽電池1の断面概念図を示す。図1に示すように、本実施形態に係る太陽電池1は、フレキシブル太陽電池シート10と、フレキシブル太陽電池シート10の受光面上に設けられた積層体20と、を備える。積層体20は、基材21と、下地層22と、光触媒層23と、を順に含む。なお、本明細書でいう「受光面」とは、フレキシブル太陽電池シート10の表面のうち、太陽光が入射される側の表面を意味する。図1の太陽電池1の場合、フレキシブル太陽電池シート10の上側の表面が「受光面」である。

以下、積層体20の詳細について説明する。なお、フレキシブル太陽電池シート10については、後に詳述する。

[0015] <積層体>

フレキシブル太陽電池シート10の受光面上には、耐候性、耐火性、および汚染を防止するために、基材21と下地層22と光触媒層23とを含む積層体20が設けられる。

[0016] (基材)

基材21は、フレキシブル太陽電池シート10の受光面上に配置される。基材21は、耐候性および耐火性の観点から、ハロゲン元素を有する樹脂を

含んでよく、ハロゲン元素を有する樹脂のみから構成されてもよい。基材 21 を構成する樹脂としては、難燃性の樹脂であることが好ましい。UL 94 規格の等級「V-0」以上の難燃性を有する樹脂を用いることがより好ましく、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびポリカーボネート（PC）が挙げられる。これら樹脂を基材 21 として用いることで、可撓性に優れ、かつ、優れた耐候性と耐火性を有する太陽電池を得ることができる。なお、基材 21 は、複数の樹脂を組み合わせた複合樹脂であってもよい。

[0017] 基材 21 は、pH 7 の水中で負のゼータ電位を有する。基材 21 として、ゼータ電位が負である材料を用いることで、正のゼータ電位を有する下地層 22 との結合力（耐剥離性）を高めることができ、基材 21 と下地層 22 との剥離を防止することができる。

ここで「pH 7 の水中」と規定したのは、通常の大気中での使用を想定しているためであり、例えば、結露や雨水に濡れた場合を想定している。ゼータ電位は、pH を変えると多少は変動するが、急激には変化しにくい。基材 21 は、pH 4 ~ 7 の範囲内で、負であることが好ましい。なお、ハロゲン元素やカルボニル基を有するポリマーは、負の極性が外側にあるためゼータ電位が負になりやすいことが知られている。

[0018] 基材 21 の膜厚は、特に限定されないが、取り扱い上の観点から、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲としてよい。好ましくは、30 ~ 80  $\mu\text{m}$  である。

[0019] （下地層）

下地層 22 は、基材 21 上に配置される。下地層 22 は、pH 7 の水中で正のゼータ電位を有する。これにより、ゼータ電位が負である基材 21 および光触媒層 23 それぞれとの結合力を高めることができる。もし、下地層 22 がない場合、ゼータ電位が負もしくはゼロ（中性）である光触媒層 23 とゼータ電位が負である基材 21 とが反発するため、光触媒層 23 は剥離しやすくなる。つまり、積層体 20 を構成する各要素の剥離を防止し、より安定した耐久性を得るためには、基材 21 と光触媒層 23 との間に、これらとが

ゼータ電位が異なる下地層 2 2 を設けることが効果的である。また、光触媒層 2 3 と基材 2 1 との間に下地層 2 2 を設けることで、光触媒層 2 3 と基材 2 1 との直接の接触を回避できるため、光触媒作用による基材 2 1 の劣化を防ぐことができる。下地層 2 2 は、pH 4 ~ 7 の範囲内で、正であることが好ましい。

[0020] 下地層 2 2 は、無機化合物を含むことが好ましい。無機化合物としては、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物などの無機酸化物、もしくは、窒化ケイ素等の無機窒化物が挙げられる。下地層 2 2 としてこれら無機化合物を用いることで、光触媒作用による基材 2 1 の劣化を防ぎ、かつ、下地層 2 3 のゼータ電位を正に調整することができる。これら無機化合物の中でも、アルミニウム酸化物および窒化ケイ素が好ましい。アルミニウム酸化物および窒化ケイ素は、広い pH 範囲でゼータ電位が正であり、かつ、外部からの水分の侵入を防止する作用を有する。そのため、下地層 2 2 の材料としてより好適である。つまり、アルミニウム酸化物もしくは窒化ケイ素を含む下地層 2 2 を設けることで、水蒸気を透過させにくくなり、太陽電池の光電変換層 1 3 (図 2 参照) の劣化を防止することができる。これらの膜を積層膜や複合膜として用いてもよい。なお、下地層 2 2 としてアルミニウム酸化物の膜 (AlO<sub>x</sub>膜) を用いる場合、AlO<sub>x</sub>膜は化学当量から外れていてもよいしアルキル基が含まれていてもよい。

[0021] アルミニウム酸化物としては、アルミナ水和物を使用することができる。アルミナ水和物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (0 < x ≤ 3) で表わされる水和物であり、種々の形態がある。中でも、ペーサイト (x = 1) もしくは擬ペーサイト (1 < x < 2) であることが好ましい。ペーサイトおよび擬ペーサイトは、塗布乾燥により容易に丈夫な塗布膜を形成でき、かつ、pH 7 の水中で正に帯電しやすい。

[0022] 下地層 2 2 は、前述の無機化合物と有機ポリマーの積層構造、または前述の無機化合物と無機酸化物との積層構造であってもよい。これらの場合、有機ポリマーまたは無機酸化物は、無機化合物との間に挟まれた構造が好まし

い。これにより下地層 22 は、pH 7 で正に帯電しやすい形態とできる。有機ポリマーや無機酸化物は pH 7 で負に帯電しやすいと、積層構造が安定化するとともに、バリア性能も向上しやすい。

[0023] 下地層 23 の膜厚は、特に限定されないが、均一性の観点から、0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲としてよい。好ましくは、0.2 ~ 2  $\mu\text{m}$  である。

[0024] (光触媒層)

光触媒層 23 は、光触媒材料を含有し、下地層 22 上に配置される。光触媒層 23 は、光触媒層 23 に含まれる光触媒材料は、光触媒作用を高める観点から、酸化チタンもしくは酸化タングステンが挙げられる。

[0025] 本実施形態における「光触媒作用」とは、アンモニア、アルデヒド類等の有害物質の分解、抗菌作用、抗ウイルス作用、また汚れが付着しにくい防汚作用をいう。酸化チタンおよび酸化タングステンは、この光触媒作用に優れることから、好適に用いられる。耐紫外線に対しては、酸化チタンがより有効であるため、太陽電池 1 の使用環境が屋外である場合には、酸化チタンを用いることがより好ましい。

[0026] なお、光触媒層 23 は、酸化チタンもしくは酸化タングステンのみから構成されてもよいが、これら材料が積層されたり、複合されたりしてもよい。また、光触媒層 23 は、助触媒材料をさらに含んでもよい。

[0027] 光触媒層 23 は、pH 7 の水中で負もしくはゼロのゼータ電位を有する。基材 21 として、ゼータ電位が負もしくはゼロである光触媒材料を用いることで、正のゼータ電位を有する下地層 22 との結合力（耐剥離性）を高めることができ、光触媒層 23 と下地層 22 との剥離を防止することができる。なお、「ゼロのゼータ電位」とは、光触媒材料が電氣的に中性である状態を意味する。光触媒層 23 は、pH 4 ~ 7 の範囲内で、負もしくはゼロであることが好ましい。

[0028] 光触媒層 23 に助触媒材料をさらに含む場合は、助触媒材料は、正のゼータ電位を有することが好ましい。正のゼータ電位を有する助触媒材料は、例えば、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、これらの複合酸化物等が挙げられる

- 。
- [0029] 光触媒層 2 3 が、異なるゼータ電位を有する光触媒材料と助触媒材料とを含むことにより、光触媒層 2 3 の光触媒活性が上がる傾向がある。これは、助触媒材料のゼータ電位が正に帯電していると、ゼータ電位が負もしくはゼロの光触媒材料との結合が強くなるためである。また、下地層 2 2 はゼータ電位が正に帯電しているため、ゼータ電位が正に帯電している助触媒材料が下地層 2 2 と反発することで、光触媒材料と結合しやすくなり、結果、光触媒活性を向上できる。
- [0030] 光触媒材料として、4 nm～200 nm の体積平均粒子径を有する光触媒粒子を使用することができる。体積平均粒子径がこの範囲内であると、分散液の安定性、下地層 2 2 に塗布する際の加工性、及び光触媒機能が良好となる傾向がある。体積平均粒子径はより好ましくは 10 nm から 100 nm であり、さらに好ましくは 20 nm から 50 nm である。
- [0031] 光触媒層 2 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  は、0.1～1.0  $\mu\text{m}$  としてもよい。太陽電池の効率を高めるには、太陽電池（セル）表面での反射率を低減することが有効である。当該反射率を低減させる方法として、例えば、セル表面に反射防止膜を設ける方法があるが、セル表面に凹凸を付与する方法も有効である。セル表面に凹凸を付与することで、太陽光の反射を抑制でき、より多くの太陽光をセル内に取り込むことができる。この効果を十分に得るためには、光触媒層 2 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  は、0.1～1.0  $\mu\text{m}$  とするとよい。光触媒層 2 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が小さすぎると、太陽光の反射抑制効果を十分に得られないおそれがある。一方、光触媒層 2 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が大きすぎると、セル表面に付着した汚染が取れなくなるおそれがある。これらのことから、光触媒層 2 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  は、0.2～0.8  $\mu\text{m}$  とすることがより好ましい。光触媒層 2 3 の表面に凹凸を形成するためには、光触媒層 2 3 の下方に設ける基材 2 1 にあらかじめサンドブラスト等で凹凸をつけることが好ましい。予め基材 2 1 に凹凸を設けておくことで、基材 2 1 の上方に設ける光触媒層 2 3 の表面

も付随的に凹凸が設けられることとなる。

[0032] 上記と同様の観点から、光触媒層23の表面の最大高さ $R_{max}$ は、1～10 $\mu\text{m}$ としてもよい。光触媒層23の表面の最大高さ $R_{max}$ を当該範囲内とすることで、太陽光の反射を抑制でき、より多くの太陽光をセル内に取り込むことができる。光触媒層23の表面の最大高さ $R_{max}$ は、2～8 $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

[0033] 光触媒層23の表面の算術平均粗さ $R_a$ および最大高さ $R_{max}$ は、以下の方法により求めることができる。

[0034] 算術表面粗さ $R_a$ および最大高さ $R_{max}$ はいずれも、ダイヤモンド針を接触させて掃引する触針走査法で測定することができる。

[0035] まず、粗さ曲線（長さ4mm程度）からその平均線の方に基準長さ（0.8mm）を抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方をX軸、縦倍率の方をY軸と設定する。粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したとき、以下の式（1）によって求められる値をマイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）で表したものを算術平均粗さ $R_a$ とする。

[0036] [数1]

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots (1)$$

[0037] また、粗さ曲線（長さ4mm程度）から傷等の欠陥部分を除いた基準長さ（0.8mm）を抜き取り、この抜き取り部分の平均線に平行な2直線で抜き取り部分をはさんだとき、2直線の間隔を断面曲線の縦倍率の方に計測して、その値をマイクロメートル単位（ $\mu\text{m}$ ）で表したものを抜き取り部分の最大高さ $R_{max}$ とする。つまり、抜き取り部分のうち、縦倍率の方（Y軸方向）における最も高い部分と最も低い部分の高さの差を最大高さ $R_{max}$ とする。

[0038] 光触媒層23の膜厚は、特に限定されないが、活性の観点から、20～1000nmの範囲としてよい。好ましくは、40～800nmである。

[0039] 以上、第1実施形態に係る積層体20について説明した。

ここで、本実施形態における基材 2 1、下地層 2 2 および光触媒層 2 3 のゼータ電位は、「ゼータサイザーナノ Z S」（マルバーン社製）を用い、電気泳動光散乱法（E L S）により測定できる。具体的には、平板ゼータ電位測定用セルによって、トレーサー粒子としてポリスチレンラテックスを用いて測定する。

[0040] 基材 2 1、下地層 2 2 および光触媒層 2 3 のゼータ電位を測定するときの pH は、純水に希塩酸と希水酸化カリウム水溶液を添加することで調整できる。

[0041] また、用いる材料が粉末状（例えば、光触媒材料や助触媒材料など）である場合も同様に、測定対象物のゼータ電位は、「ゼータサイザーナノ Z S」（マルバーン社製）を用い、電気泳動光散乱法（E L S）により測定できる。このとき用いるセルは、キャピラリーセルとする。

[0042] 用いる材料が粉末状である場合、ゼータ電位を測定するときの pH は、例えば、光触媒材料（もしくは助触媒材料）を分散させた純水に希塩酸と希水酸化カリウム水溶液を添加することで調整できる。

[0043] 以上、本実施形態に係る積層体 2 0 の詳細を説明した。

[0044] 図 1 に示すように、第 1 実施形態の太陽電池 1 は、フレキシブル太陽電池シート 1 0 上に上記の積層体 2 0 が設けられた構成を有する。本実施形態では、フレキシブル太陽電池シート 1 0 の形態は特に限定されず、種々の太陽電池が適用可能である。つまり、太陽電池の種類や形態が制限されることなく、上記の積層体 2 0 を設けることができる。

[0045] 以上説明した第 1 実施形態の太陽電池 1 によれば、基材 2 1 のゼータ電位が負に帯電し、下地層 2 2 のゼータ電位が正に帯電し、かつ光触媒層 2 3 のゼータ電位が負もしくはゼロに帯電することにより、各層の間が強固に固定され、剥離等が起きにくい。

また、第 1 実施形態の太陽電池 1 は、フレキシブル太陽電池シート 1 側から順に、基材 2 1、下地層 2 2 および光触媒層 2 3 を有するため、光触媒材料による基材 2 1（例えば樹脂）の劣化を防ぎながら、耐候性および耐火性

を高めることができる。そのため、屋外での長時間の利用にも耐えうる太陽電池を提供することができる。

[0046] また、第1実施形態の太陽電池1を構成する積層体20の全体形状は、シート状（フィルム状）であることが好ましい。これにより、可撓性に優れたフレキシブル薄膜太陽電池を得ることができる。

[0047] また、第1実施形態の積層体20を構成する各層の形成方法は、特に限定されず、CVD法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法、ゾルゲル法等で形成されてよい。中でも、CVD（Chemical Vapor Deposition）法は、水蒸気バリア性の高い層を形成できる点で好ましい。また、下地層22および光触媒層23は、粒子分散液やゾルゲル法の前駆体液を塗布することにより形成されてもよい。これにより、安価でかつ安定して積層体20を構成する各層を製造することができる。なお、粒子分散液を用いる場合、溶媒として、水、もしくは水-アルコール混合液が適用可能である。溶媒として水を用いた水分散液の場合は、分散液に界面活性材を加えてもよい。

[0048] [第2実施形態]

次に、第1実施形態の積層体20が設けられるフレキシブル太陽電池シートの好ましい形態を説明する。

[0049] 図2は、第2実施形態に係る太陽電池1Aの断面概念図を示す。図2に示すように、本実施形態に係る太陽電池1Aは、フレキシブル太陽電池シート10Aと、フレキシブル太陽電池シート10Aの受光面上に設けられた積層体20と、を備える。

[0050] <フレキシブル太陽電池シート>

フレキシブル太陽電池シート10Aは、受光面とは反対側から順に、基板11と、第1電極12と、光電変換層13と、第2電極14と、を備える。なお、第1電極12と光電変換層13との間や、光電変換層13と第2電極14との間には、図示しない中間層（例えば、正孔輸送層および電子注入層など）が含まれていてもよい。また、第2電極14上（つまり、第2電極1

4と積層体20との間)に、図示しない保護層または他の基板が設けられていてもよい。

以下、フレキシブル太陽電池シート（以下、太陽電池シートとも称する）10Aについて詳述する。

[0051] (基板)

基板11としては、特に限定されないが、可撓性を確保するために、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリカーボネート（PC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリイミド、アクリル等の樹脂を用いることが好ましい。基板1の厚みは、例えば、50 $\mu$ m～200 $\mu$ mである。

[0052] (第1電極)

第1電極12は、基板11と光電変換層13の間に設けられる。第1電極12は金属膜であってもよいし、透明電極であってもよい。透明電極の場合には積層膜であることが好ましい。例えば、光電変換層13側の第1層としてSnを主成分とする酸化物透明導電膜を設け、基板11側の第2層として、第1層よりも低抵抗な透明導電膜を設けることが好ましい。積層膜が好ましい理由は、第1層であるSnを主成分とする酸化物透明導電膜の抵抗率が、第2層と比較して高いため、第1層を単独で用いると、抵抗成分による発電損失が大きいためである。

[0053] 第1層としては、SnO<sub>2</sub>など、Snを主成分とする酸化物が好ましい。必要に応じて、第1層に添加物が含まれてもよい。添加物は限定されないが、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Ti、Cu、Sb、Nb、FおよびTaなどが挙げられる。

[0054] 第2層としては、例えば、酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxide：ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（Al-doped Zinc Oxide：AZO）、ボロンドープ酸化亜鉛（Boron-doped Zinc Oxide：BZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（Galli

um-doped Zinc Oxide:GZO)、インジウムドーパ酸化亜鉛 (Indium-doped Zinc Oxide:IZO)、チタンドーパ酸化インジウム (Titanium-doped Indium Oxide:ITiO) や酸化インジウムガリウム亜鉛 (Indium Gallium Zinc Oxide:IGZO)、水素ドーパ酸化インジウム (Hydrogen-doped Indium Oxide:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などを用いることができ、特に限定されない。透明導電膜は、積層膜であってもよく、上記酸化物の他に酸化スズなどの膜が積層膜に含まれていてもよい。また、第1電極12は、透明導電膜、金属膜を積層したものをを用いることもできる。金属膜を4nm~20nmの厚さにすることにより透明電極として用いることができる。透明導電膜については先述したとおりだが、金属膜としては、Al、Ag、ステンレス、Mo、AuやWの膜など特に限定されない。

[0055] 第1電極12は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で形成される。第1電極12の厚みは、用いる材料に応じて適宜決定されてよいが、例えば、50nm~250nmであることが好ましい。

[0056] (光電変換層)

光電変換層13は、入射した太陽光により起電するものであれば特に限定されないが、ペロブスカイト構造を有する材料 (ペロブスカイト系化合物) を用いることができる。好ましくは、ハロゲン元素を有するペロブスカイト系化合物である。

[0057] ペロブスカイト構造は、例えばイオンA1、イオンA2、およびイオンXからなり、A1A2X<sub>3</sub>と表すことができる。イオンA2がイオンA1に比べて小さい場合にペロブスカイト構造を有する場合がある。ペロブスカイト構造は、例えば立方晶系の単位格子をもつ。立方晶の各頂点にイオンA1が配置され、体心にイオンA2が配置される。体心のイオンA2を中心として立方晶の各面心にイオンXが配置される。

[0058]  $A_2X_6$ 八面体の向きは、イオンA1との相互作用によって、歪みやすい。対称性の低下により、モット転移が生じ、イオンMに局在していた価電子がバンドとして広がることができる。イオンA1は、 $CH_3NH_3$ であることが好ましい。イオンA2は、PbおよびSnの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンXは、Cl、Br、およびIの少なくともいずれかであることが好ましい。イオンA1、イオンA2、およびイオンXを構成する材料のそれぞれは、単一の材料であっても混合された材料であっても良い。光電変換層13の厚さは、例えば、200nm~800nmである。

[0059] 光電変換層を形成する際は、材料を溶媒に溶解し、電極（または中間層）上に塗布する塗布法を採用するとよい。用いる溶媒としては、例えば、不飽和炭化水素系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、エーテル類等が挙げられる。不飽和炭化水素系溶媒としては、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン、メシチレン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒としては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化飽和炭化水素系溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、クロロヘキサン、ブromoヘキサン、クロロシクロヘキサン等が挙げられる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。ハロゲン系の芳香族溶剤を用いることが、より好ましい。さらにDMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、2-プロパノール、 $\gamma$ -ブチロラクトンを用いることもできる。これらの溶剤を単独、もしくは混合して使用することが可能である。材料を溶解できる溶媒であれば特に制約されない。

[0060] 溶液を塗布し、光電変換層を形成する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレー法、スクリーン印刷、グラビア印刷法、フレキ

ソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア・オフセット印刷、ディスペンサー塗布、ノズルコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、メニスカス塗布法等が挙げられる。これらの塗布法を単独で、もしくは組み合わせで用いることができる。

[0061] (第2電極)

第2電極14は、透明導電材料を含むことが好ましい。本実施形態の第2電極14は、第1電極12と同様の材料を用いることができる。第2電極14は、第1電極12と同様に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等で形成される。

[0062] 以上、第2実施形態に係る太陽電池1Aを説明した。

第2実施形態に係る太陽電池1Aによれば、第1実施形態と同様に、耐候性および耐火性に優れ、耐久性の高いフレキシブル薄膜太陽電池を提供できる。

[0063] なお、第2実施形態に係る太陽電池シート10Aを構成する各層の構成、厚みおよび組成などは、上記効果を阻害しない範囲内で、適宜変更されても構わない。

[0064] また、上述したように、太陽電池シート10Aと積層体20の間には保護膜等が設けられてもよいし、太陽電池シート10Aと積層体20とが直接接触されてもよい。つまり、図2に示すように、太陽電池1Aは、基材21と第2電極14とが接するように構成されても構わない。

[0065] 以上説明した少なくともひとつの実施形態によれば、太陽電池は、フレキシブル太陽電池シートと、フレキシブル太陽電池シートの受光面上に設けられた積層体と、をもつ。積層体は、フレキシブル太陽電池シートの受光面上に配置され、pH7の水中で負のゼータ電位を有する基材と、基材上に配置され、pH7の水中で正のゼータ電位を有する下地層と、下地層上に配置され、光触媒材料を含有し、pH7の水中で負もしくはゼロのゼータ電位を有する光触媒層と、を順に含む。このような構成によれば、耐候性および耐火性に優れ、表面が汚れにくく、かつ、剥がれにくい太陽電池を提供できる。

## 実施例

[0066] 以下、実施例によって本実施形態をより具体的に説明するが、実施例での条件は本実施形態の実施可能性および効果を確認するために採用した例に過ぎず、本実施形態はこの条件例に限定されるものではない。本実施形態は、本実施形態の要旨を逸脱せず、本実施形態の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0067] (実施例1)

図3に示す構造を有する積層体30を作成する。

まず、基材31として、厚さ50 $\mu$ mのポリ塩化ビニル(PVC)フィルムを準備し、この基材31表面に、サンドブラスト法で、算術平均粗さRaが0.2 $\mu$ m、最大高さRmaxが3 $\mu$ mの凹凸をつける。

次いで、このPVCフィルムからなる基材31上に、トリイソプロポキシアルミニウムのイソプロパノール溶液を塗布し、さらに80 $^{\circ}$ Cで加熱乾燥することで100nmのAlO<sub>x</sub>膜32を作成する。AlO<sub>x</sub>膜32のpH7の水中でのゼータ電位は正である。

次に、AlO<sub>x</sub>膜32上に、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)のDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)溶液を塗布し、膜厚100nmのポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜33を積層する。

さらにPVDF膜33の上にAlO<sub>x</sub>膜34を作成し、AlO<sub>x</sub>膜32、PVDF膜33およびAlO<sub>x</sub>膜34からなる下地層35を作成する。

下地層35の上に、テトラエトキシチタンのエタノール溶液を塗布し、厚さ40nmのTiO<sub>x</sub>からなる光触媒層36を成膜し、積層体30を作成する。TiO<sub>x</sub>のpH7のゼータ電位は若干負である。

得られる積層体30について、UL94V試験(垂直燃焼性試験)によって耐火性を評価すると、燃焼時間は5~7秒であり、優れた耐火性を示す。

[0068] (実施例2)

図4に示す構造を有する積層体40を作成する。

まず、基材41として、厚さ60 $\mu$ mのポリカーボネート(PC)フィル

ムを準備し、この基材41表面に、サンドブラスト法で、算術平均粗さ $R_a$ が $0.3\mu\text{m}$ 、最大高さ $R_{\text{max}}$ が $5\mu\text{m}$ の凹凸をつける。

次いで、このPCフィルムからなる基材41上に、CVD法で厚さ $200\text{nm}$ の窒化ケイ素膜42を作成する。窒化ケイ素膜42のpH7の水中のゼータ電位は正である。

次に、窒化ケイ素膜42上に、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)のDMF溶液を塗布し、膜厚 $100\text{nm}$ のポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜43を積層する。

さらにPVDF膜43の上に窒化ケイ素膜44を作成し、窒化ケイ素膜42、PVDF膜43および窒化ケイ素膜44からなる下地層45を作成する。

下地層45の上に、アナターゼ型の酸化チタンの微粒子(平均径 $8\text{nm}$ )を含む分散液を塗布し、厚さ $80\text{nm}$ の光触媒層46を成膜し、積層体40を作成する。酸化チタン微粒子からなる光触媒層46のpH7の水中のゼータ電位は0から若干正である。

得られる積層体40について、UL94V試験によって耐火性を評価すると、燃焼時間は8~10秒であり、耐火性に優れる。

#### [0069] (実施例3)

図5に示す構造を有する積層体50を作成する。

まず、基材51として、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルムを準備し、この基材51表面に、サンドブラスト法で、算術表面粗さ $R_a$ が $0.1\mu\text{m}$ 、最大高さ $R_{\text{max}}$ が $1\mu\text{m}$ の凹凸をつける。

次いで、このPVDFフィルムからなる基材51上に、CVD法で厚さ $200\text{nm}$ の窒化ケイ素膜52を作成する。

次に、窒化ケイ素膜52上に、テトラエトキシシランのエタノール溶液を塗布し、膜厚 $80\text{nm}$ の $\text{SiO}_x$ 膜53を積層する。

さらに $\text{SiO}_x$ 膜53の上に窒化ケイ素膜54を作成し、窒化ケイ素膜52、 $\text{SiO}_x$ 膜53および窒化ケイ素膜54からなる下地層55を作成する。

。

下地層 55 の上に、酸化タングステン微粒子（平均径 10 nm）を含む分散液を塗布し、厚さ 50 nm の酸化タングステン層 56 を作成し、さらに、酸化タングステン層 56 の上にアナターゼ型の酸化チタン微粒子（平均径 8 nm）を含む分散液を塗布し、厚さ 70 nm の酸化チタン層 57 を成膜し、酸化タングステン層 56 と酸化チタン層 57 とからなる光触媒層 58 を形成し、積層体 50 を得る。

得られる積層体 50 について、UL 94 V 試験によって耐火性を評価すると、燃焼時間は 4 ~ 6 秒であり、耐火性に優れる。

#### [0070]（実施例 4）

図 6 に示す太陽電池（太陽電池セル）60 を作成する。

実施例 2 で得られた積層体 40 の PC フィルム（基材 41）上に、酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxide: ITO）（200 nm）の透明電極（第 2 電極）61 をスパッタで作成する。この透明電極 61 の上に C60-PCBM のトルエン溶液をバーコーターで塗布して乾燥させ、電子注入層 62 を形成する。

次に、電子注入層 62 上に、ヨウ化鉛とメチルアンモニウムヨウ化物を溶媒に溶解させた溶液を塗布し、その後、乾燥させて光電変換層 63 を作製する。次いで、光電変換層 63 の上に、2, 2', 7, 7' -Tetrakis [N, N-di (4-methoxyphenyl) amino] -9, 9' -spirobifluorene（以下、Spiro-OMeTAD という）の溶液を塗布し、その後乾燥させて正孔輸送層 64 を作製する。

次に、絶縁性セラミックス膜が反対面（受光面とは反対側の面）に形成されたステンレス箔電極（第 1 電極）65 の受光側の表面に、当該表面を希塩酸で処理して表面酸化膜を除去してから、酸化グラフェンの水溶液をバーコーターで塗布して酸化グラフェン膜を形成させる。次いで、酸化グラフェン膜を 90 °C で 20 分乾燥した後、110 °C の水和ヒドラジン蒸気で 1 時間処理し、酸化グラフェンの炭素原子の一部が窒素原子に置換された 2 層 N-グ

ラフエン膜からなる遮蔽層66を形成する。

N-グラフェン膜からなる遮蔽層66の上に、ソルビトールを含有したポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT・PSS)の水溶液を塗布し、100℃で30分乾燥して、PEDOT・PSSを含む接着層67(50nm厚)を形成させる。

その後、接着層67と正孔輸送層64を貼り合わせて太陽電池セル60を得る。

得られた太陽電池60は、1SUNの太陽光に対して10~12%のエネルギー変換効率を示し、室外で一か月放置しても効率の劣化は3%未満である。またUL94V試験によって耐火性を評価すると、燃焼時間は5~8秒であり、耐火性にも優れる。

[0071] (実施例5)

図7に示す太陽電池(太陽電池セル)70を作成する。

実施例3で得られた積層体50のPVDFフィルム(基材51)上に、ITO(200nm)の透明電極(第2電極)71をスパッタで作成する。この透明電極71の上に、スパッタで酸化スズからなる電子注入層72を形成する。

次に、電子注入層72上に、ヨウ化鉛とメチルアンモニウムヨウ化物を溶媒に溶解させた溶液を塗布し、その後乾燥させて、光電変換層73を作製する。次いで、光電変換層73の上に、Spiro-OMeTADの溶液を塗布し、その後乾燥させて正孔輸送層74を作製する。

次に、正孔輸送層74の上に、ITOの対向透明電極(第1電極)75をスパッタで作成する。ITOの対向透明電極75の表面を透明ポリイミドで封止して樹脂層(基板)76を形成させて、光透過性を有する太陽電池70を作成する。

得られる太陽電池70は、1SUNの太陽光に対して8~10%のエネルギー変換効率を示し、室外で一か月放置しても効率の劣化は3%未満である。またUL94V試験によって耐火性を評価すると、燃焼時間は3~5秒で

あり、耐火性にも優れる。

[0072] (実施例6)

図8に示す太陽電池(太陽電池セル)80を作成する。

まず、厚さ100 $\mu$ mのPVCの基板81上に、ITO(200nm)の透明電極(第2電極)82をスパッタで作成する。この透明電極82の上に、スパッタで酸化スズの電子注入層83を形成する。

次に、電子注入層83上に、ヨウ化鉛とメチルアンモニウムヨウ化物を溶媒に溶解させた溶液を塗布し、その後乾燥させて、光電変換層84を作製する。次いで、光電変換層84の上に、Spiro-OMeTADの溶液を塗布し、その後乾燥させて正孔輸送層85を作製する。

次に、正孔輸送層85の上に、スパッタでモリブデン(Mo)の対向電極(第1電極)86を作成する。Moの対向電極86の表面を透明ポリイミドで封止して樹脂層(基板)87を形成させる。

PVCの基板81の透明電極82とは反対側(つまり受光側)の表面上に、実施例1で得られた積層体30を貼り付けて太陽電池80を作成する。

得られた太陽電池80は、1SUNの太陽光に対して12~15%のエネルギー変換効率を示し、室外で一か月放置しても効率の劣化は3%未満である。またUL94V試験によって耐火性を評価すると、燃焼時間は3~5秒であり、耐火性にも優れる。

### 符号の説明

- [0073] 1, 1A, 60, 70, 80…太陽電池、  
10…フレキシブル太陽電池シート、  
11…基板、  
12…第1電極、  
13, 63, 73, 84…光電変換層、  
14…第2電極、  
20, 30, 40, 50…積層体、  
21, 31, 41, 51…基材、

2 2, 3 5, 4 5, 5 5…下地層、  
2 3, 3 6, 4 6, 5 8…光触媒層、  
3 2, 3 4…A l O x膜、  
3 3, 4 3…P V D F膜、  
4 2, 4 4, 5 2, 5 4…窒化ケイ素膜、  
5 3…S i O x膜、  
5 6…酸化タンゲステン層、  
5 7…酸化チタン層、  
6 1, 7 1, 8 2…透明電極（第2電極）、  
6 2, 7 2, 8 3…電子注入層、  
6 4, 7 4, 8 5…正孔輸送層、  
6 5…ステンレス箔電極（第1電極）、  
6 6…遮蔽層、  
6 7…接着層、  
7 5…対向透明電極（第1電極）  
7 6, 8 7…樹脂層（基板）、  
8 1…基板  
8 6…対向電極（第1電極）。

## 請求の範囲

- [請求項1] フレキシブル太陽電池シートと、  
前記フレキシブル太陽電池シートの受光面上に設けられた積層体と、  
、  
を備え、  
前記積層体は、  
前記フレキシブル太陽電池シートの前記受光面上に配置され、 $pH 7$  の水中で負のゼータ電位を有する基材と、  
前記基材上に配置され、 $pH 7$  の水中で正のゼータ電位を有する下地層と、  
前記下地層上に配置され、光触媒材料を含有し、 $pH 7$  の水中で負もしくはゼロのゼータ電位を有する光触媒層と、  
を順に含む、太陽電池。
- [請求項2] 前記積層体の形状がフィルム状である、請求項 1 に記載の太陽電池。
- [請求項3] 前記基材は、樹脂を含む、請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。
- [請求項4] 前記基材は、ハロゲン元素を有する樹脂を含む、請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。
- [請求項5] 前記樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンもしくはポリフッ化ビニリデンである、請求項 4 に記載の太陽電池。
- [請求項6] 前記樹脂は、ポリカーボネートである、請求項 3 に記載の太陽電池。
- [請求項7] 前記下地層は、無機化合物を含む、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の太陽電池。
- [請求項8] 前記無機化合物は、酸化アルミニウムもしくは窒化ケイ素である、請求項 7 に記載の太陽電池。
- [請求項9] 前記下地層は、前記無機化合物に挟持された有機ポリマーもしくは無機酸化物を有する請求項 7 または 8 に記載の太陽電池。

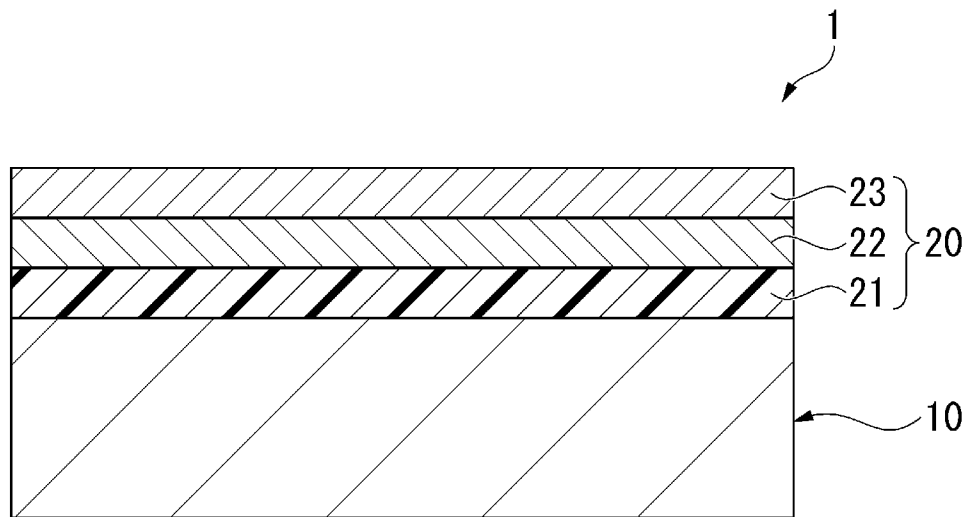
- [請求項10] 前記有機ポリマーもしくは前記無機酸化物が、pH 7 の水中で負のゼータ電位を有する請求項 9 に記載の太陽電池。
- [請求項11] 前記光触媒層は、酸化チタンもしくは酸化タングステンを含む、請求項 1 ～ 1 0 の何れか一項に記載の太陽電池。
- [請求項12] 前記光触媒層の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ～ 1 1 の何れか一項に記載の太陽電池。
- [請求項13] 前記光触媒層の表面の最大高さ  $R_{max}$  が、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ～ 1 2 の何れか一項に記載の太陽電池。
- [請求項14] 前記フレキシブル太陽電池シートは、前記受光面とは反対側から順に、  
基板と、  
第 1 電極と、  
光電変換層と、  
第 2 電極と、  
を備え、  
前記光電変換層は、ハロゲン元素を有するペロブスカイト化合物を含む、請求項 1 から 1 3 の何れか一項に記載の太陽電池。
- [請求項15] 前記第 2 電極は、透明導電材料を含む、請求項 1 4 に記載の太陽電池。
- [請求項16] 前記基材と前記第 2 電極とが接している、請求項 1 4 または 1 5 に記載の太陽電池。
- [請求項17] 請求項 1 に記載の太陽電池を製造する方法であって、  
前記光触媒層および／もしくは前記下地層を、粒子分散液を塗布することにより形成する、太陽電池の製造方法。
- [請求項18] 請求項 1 に記載の太陽電池を製造する方法であって、  
前記光触媒層および／もしくは前記下地層を、ゾルゲル法の前駆体液を塗布することにより形成する、太陽電池の製造方法。
- [請求項19] 請求項 1 に記載の太陽電池を製造する方法であって、

前記光触媒層および／もしくは前記下地層を、スパッタにより形成する、太陽電池の製造方法。

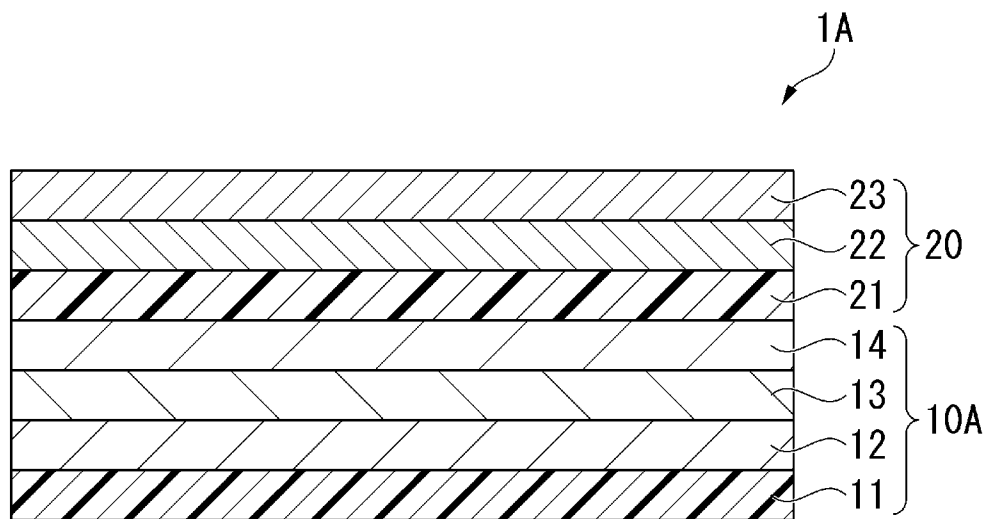
[請求項20]

請求項14に記載の太陽電池を製造する方法であって、  
前記下地層とは反対側の前記基材上に前記第2電極を形成する、太陽電池の製造方法。

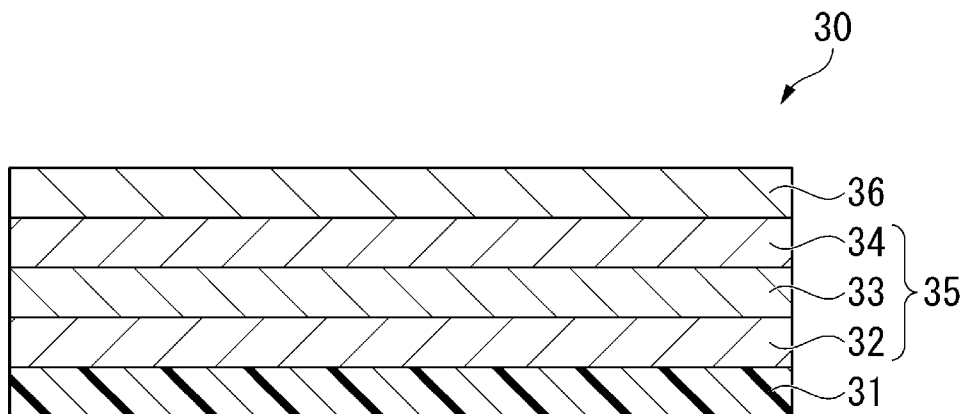
[図1]



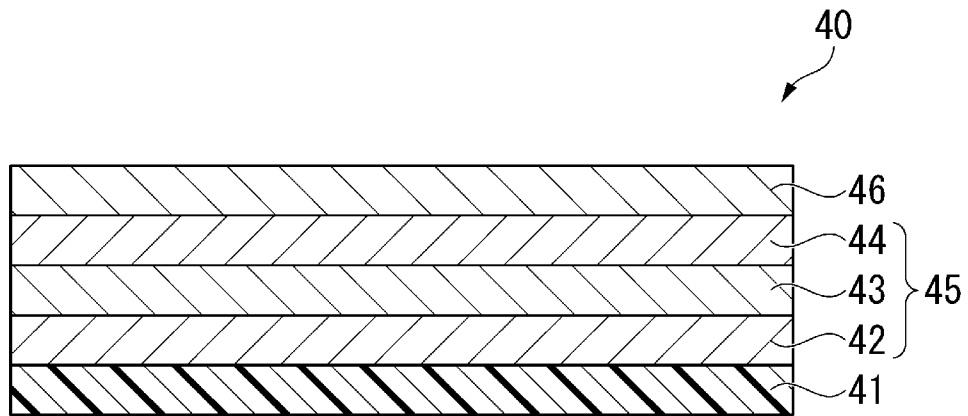
[図2]



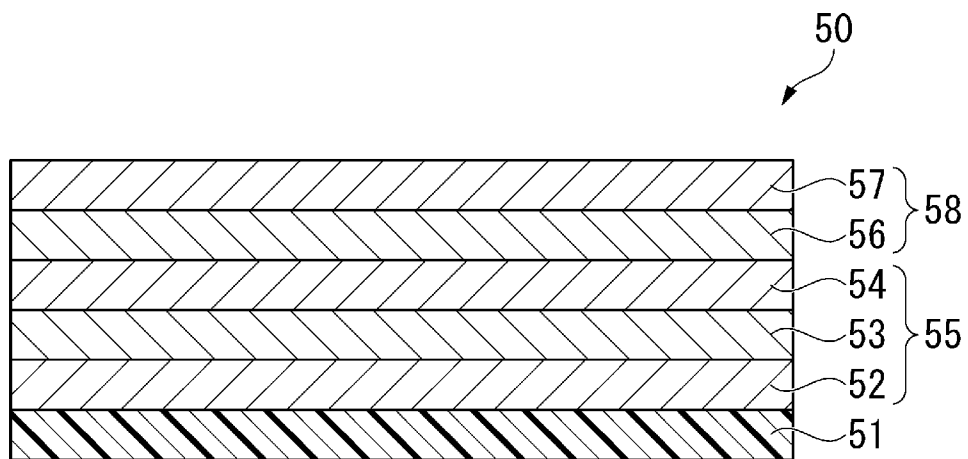
[図3]



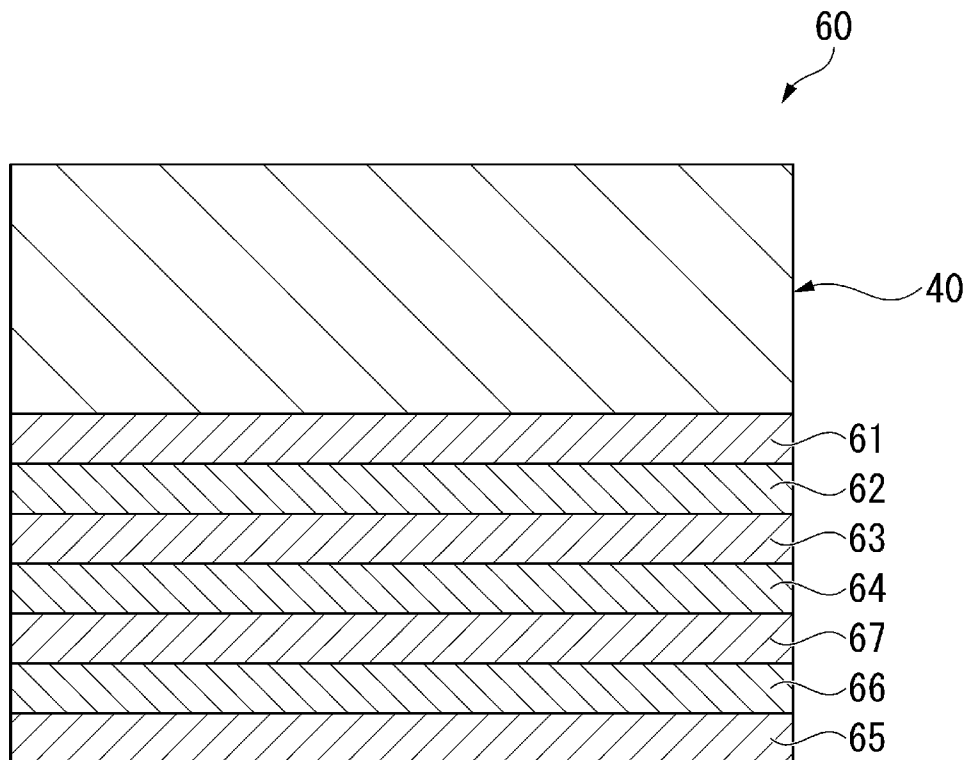
[図4]



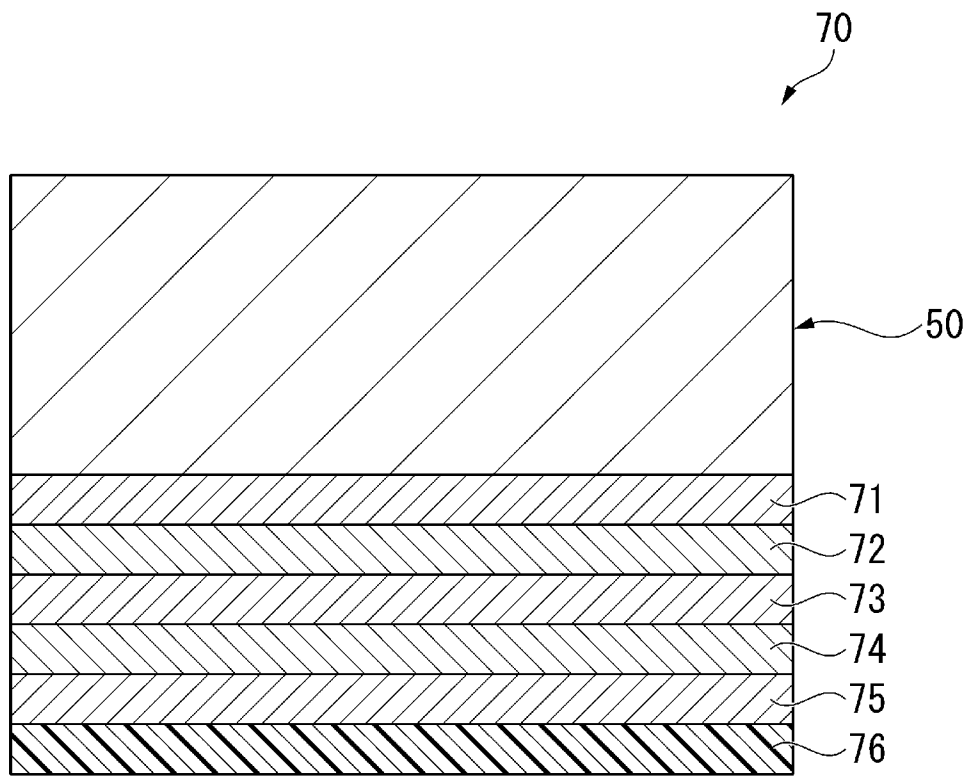
[図5]



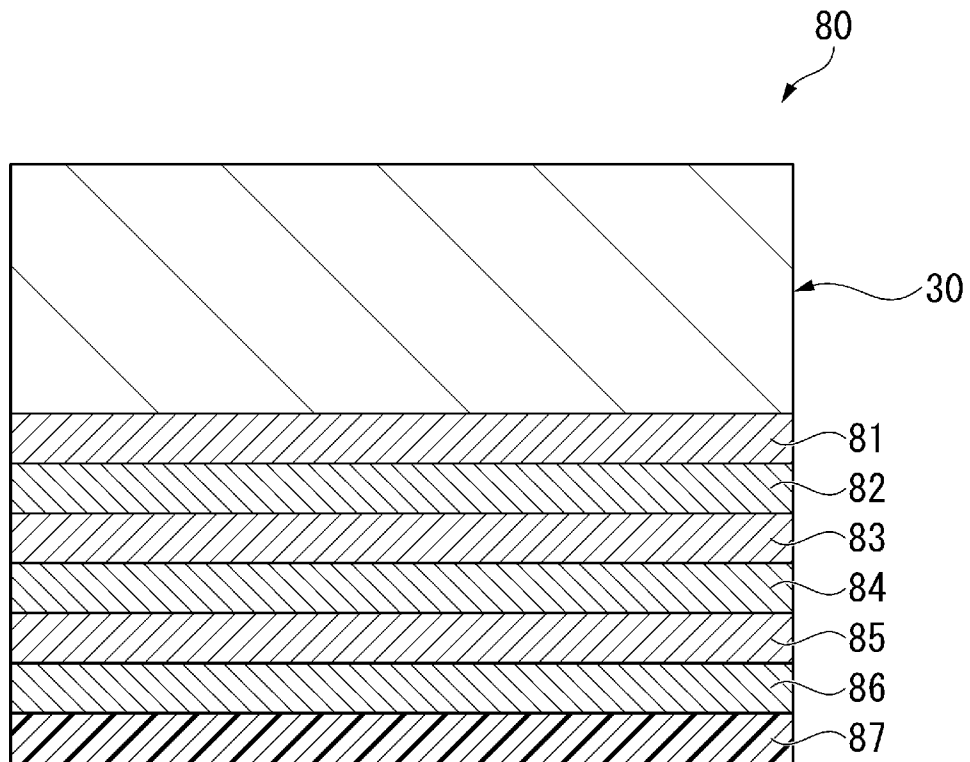
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023471

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 51/44</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/46</i> (2006.01)i; <i>H01L 31/0216</i> (2014.01)i FI: H01L31/04 160; H01L31/04 112Z; H01L31/04 240		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/42-51/48; H01L31/02-31/078		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-103990 A (TOSHIBA CORP) 27 June 2019 (2019-06-27) paragraphs [0010]-[0033], [0035]-[0048], [0076]-[0077], fig. 1-2	1-20
Y	WO 2019/239810 A1 (FUJIFILM CORP) 19 December 2019 (2019-12-19) paragraph [0083]	1-20
Y	JP 2000-31509 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 28 January 2000 (2000-01-28) paragraphs [0004]-[0005], [0012]-[0015], [0026], fig. 1-2	1-20
Y	JP 2000-208791 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 28 July 2000 (2000-07-28) paragraphs [0007]-[0010], [0018], [0020]-[0021], [0028], fig. 1-2	1-20
Y	CN 203827248 U (YANTAI SITANPU FINE CONSTRUCTION CO., LTD.) 10 September 2014 (2014-09-10) paragraphs [0020]-[0021], fig. 3	1-20
Y	JP 2003-234483 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 22 August 2003 (2003-08-22) paragraphs [0045]-[0055], fig. 3	9-16, 20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>21 July 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>02 August 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023471

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-316837 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 31 October 2002 (2002-10-31) paragraphs [0014]-[0017], [0032], fig. 1	12-16, 20
A	JP 2005-306617 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 04 November 2005 (2005-11-04) entire text, all drawings	1-20
A	JP 2001-328201 A (TOSHIBA LIGHTING & TECHNOLOGY CORP) 27 November 2001 (2001-11-27) entire text, all drawings	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/023471**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-103990	A	27 June 2019	CN	109954488	A	
WO	2019/239810	A1	19 December 2019	(Family: none)			
JP	2000-31509	A	28 January 2000	(Family: none)			
JP	2000-208791	A	28 July 2000	(Family: none)			
CN	203827248	U	10 September 2014	(Family: none)			
JP	2003-234483	A	22 August 2003	(Family: none)			
JP	2002-316837	A	31 October 2002	(Family: none)			
JP	2005-306617	A	04 November 2005	(Family: none)			
JP	2001-328201	A	27 November 2001	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 51/44(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i; H01L 31/0216(2014.01)i FI: H01L31/04 160; H01L31/04 112Z; H01L31/04 240		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L51/42-51/48; H01L31/02-31/078 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2019-103990 A (株式会社東芝) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) [0010]-[0033], [0035]-[0048], [0076]-[0077], 図1-2	1-20
Y	WO 2019/239810 A1 (富士フイルム株式会社) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) [0083]	1-20
Y	JP 2000-31509 A (大日本印刷株式会社) 28.01.2000 (2000 - 01 - 28) [0004]-[0005], [0012]-[0015], [0026], 図1-2	1-20
Y	JP 2000-208791 A (大日本印刷株式会社) 28.07.2000 (2000 - 07 - 28) [0007]-[0010], [0018], [0020]-[0021], [0028], 図1-2	1-20
Y	CN 203827248 U (YANTAI SITANPU FINE CONSTRUCTION CO., LTD.) 10.09.2014 (2014 - 09 - 10) [0020]-[0021], 図3	1-20
Y	JP 2003-234483 A (凸版印刷株式会社) 22.08.2003 (2003 - 08 - 22) [0045]-[0055], 図3	9-16, 20
Y	JP 2002-316837 A (日本板硝子株式会社) 31.10.2002 (2002 - 10 - 31) [0014]-[0017], [0032], 図1	12-16, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	21.07.2022	国際調査報告の発送日 02.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  原 俊文 2K 2547  電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

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
A	JP 2005-306617 A (松下電器産業株式会社) 04.11.2005 (2005 - 11 - 04) 全文全図	1-20
A	JP 2001-328201 A (東芝ライテック株式会社) 27.11.2001 (2001 - 11 - 27) 全文全図	1-20

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/023471

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-103990	A	27.06.2019	CN	109954488	A	
WO	2019/239810	A1	19.12.2019	(ファミリーなし)			
JP	2000-31509	A	28.01.2000	(ファミリーなし)			
JP	2000-208791	A	28.07.2000	(ファミリーなし)			
CN	203827248	U	10.09.2014	(ファミリーなし)			
JP	2003-234483	A	22.08.2003	(ファミリーなし)			
JP	2002-316837	A	31.10.2002	(ファミリーなし)			
JP	2005-306617	A	04.11.2005	(ファミリーなし)			
JP	2001-328201	A	27.11.2001	(ファミリーなし)			