

(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7月13日(13.07.2023)



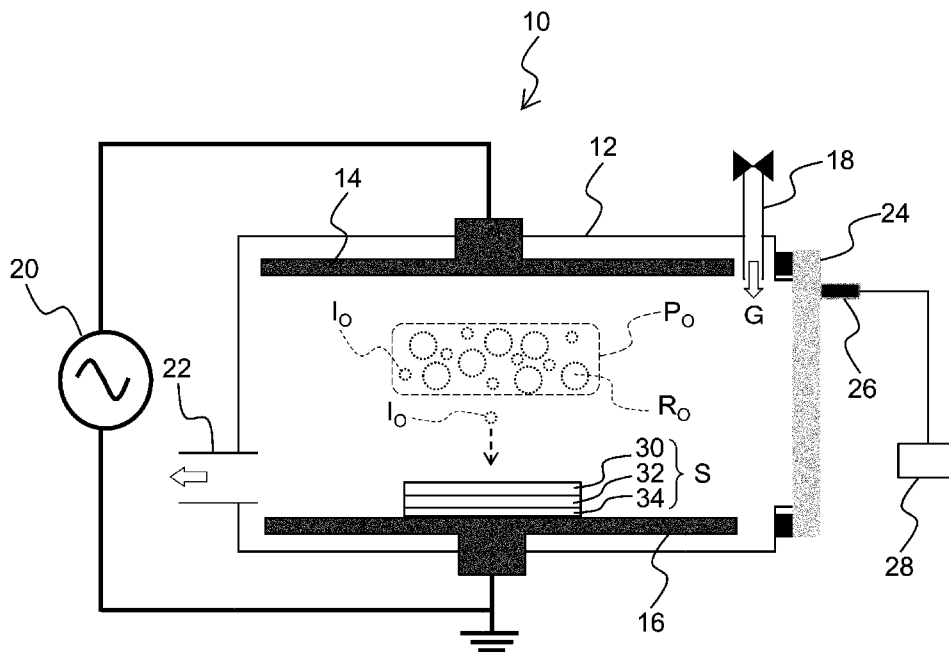
(10) 国際公開番号

WO 2023/132259 A1

- (51) 国際特許分類:
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/40* (2023.01)
H05H 1/46 (2006.01) *H10K 30/85* (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047340
- (22) 国際出願日: 2022年12月22日(22.12.2022)
- (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 2022-000890 2022年1月6日(06.01.2022) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 晃平 (YAMAMOTO Kohei); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 村上 拓郎(MURAKAMI Takurou); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 吉田 郵司(YOSHIDA Yuuji); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(54) Title: METHOD FOR TREATING SURFACE OF METAL OXIDE, METHOD FOR MANUFACTURING PEROVSKITE SOLAR CELL, AND METAL OXIDE SURFACE TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 金属酸化物の表面処理方法、ペロブスカイト太陽電池の製造方法、および金属酸化物表面処理装置



(57) Abstract: In order to treat, in a short time, the surface of a metal oxide used in an electron transport layer or the like of a Perovskite solar cell, this method for treating the surface of a metal oxide 30 is provided with an oxygen plasma generation step for supplying high-frequency electric power having a frequency of 1-40 kHz to



WO 2023/132259 A1

(74) 代理人: 芝 哲 央, 外 (SHIBA Tetsuo et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

generate an oxygen plasma P_O , and a metal oxide surface modification step for irradiating the surface of the metal oxide 30 with oxygen ions I_O in the oxygen plasma P_O to modify the surface of the metal oxide 30.

(57) 要約: ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層などに使用される金属酸化物の表面を短時間で処理する。金属酸化物 30 の表面処理方法は、周波数 1 kHz 以上 40 kHz 以下の高周波電力を供給して、酸素プラズマ P_O を生成する酸素プラズマ生成工程と、金属酸化物 30 の表面に酸素プラズマ P_O 中の酸素イオン I_O を照射して、金属酸化物 30 の表面を改質する金属酸化物表面改質工程を備えている。

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物の表面処理方法、ペロブスカイト太陽電池の製造方法、および金属酸化物表面処理装置

技術分野

[0001] 本願は、酸素プラズマ中の酸素イオンを用いて、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層などに使用される金属酸化物の表面を処理する方法に関する。また、本願は、この金属酸化物の表面を処理する方法を含むペロブスカイト太陽電池の製造方法に関する。また、本願は、この金属酸化物の表面を処理する方法を行うのに適した金属酸化物表面処理装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、透明電極層、電子輸送層、ペロブスカイト結晶層、正孔輸送層、および電極層をこの順序で備えるペロブスカイト太陽電池が注目されている。ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層を構成する金属酸化物とペロブスカイト結晶層との密着性を向上させるため、および界面抵抗を下げるため、金属酸化物の表面の改質処理が行われている。特許文献1には、アルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスプラズマを用いて、ITO基板の表面を改質処理する方法が記載されている。

[0003] 特許文献1では、2分間かけてITO基板表面の改質処理を行っている。一方、プラズマ処理装置が不要なオゾンのUV照射によって、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層を構成する金属酸化物の表面を改質する方法も知られている。しかし、このオゾンのUV照射によっても、金属酸化物の表面の改質に約20分間要する。ペロブスカイト太陽電池の量産時のコストダウンのためには、金属酸化物の表面処理速度の向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-284059号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願は、このような事情に鑑みてなされたものであり、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層などとして使用される金属酸化物の表面を短時間で処理することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本願の金属酸化物の表面処理方法は、周波数1kHz以上40kHz以下の高周波電力を供給して、酸素プラズマを生成する酸素プラズマ生成工程と、金属酸化物の表面に酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、金属酸化物の表面を改質する金属酸化物表面改質工程と、を有する。

[0007] 本願のペロブスカイト太陽電池の製造方法は、透明電極層、電子輸送層または正孔輸送層である金属酸化物層と、発電層であるペロブスカイト結晶層と、正孔輸送層または電子輸送層と、上部電極層とを、この順序で備え、金属酸化物層の表面にペロブスカイト結晶層が形成されているペロブスカイト太陽電池の製造方法であって、周波数1kHz以上40kHz以下の高周波電力を印加して、酸素プラズマを生成する酸素プラズマ生成工程と、透明電極層および金属酸化物層を備える被処理体の金属酸化物層の表面に、酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、金属酸化物層の表面を改質する金属酸化物層表面改質工程と、金属酸化物層表面改質工程によって改質された金属酸化物層の表面に、ペロブスカイト結晶層を形成するペロブスカイト結晶層形成工程と、を有する。

[0008] 本願の一態様の金属酸化物表面処理装置は、処理容器と、処理容器内に設けられた上部電極と、接地されるように処理容器内に設けられ、透明電極層および金属酸化物層が積層されている被処理体の金属酸化物層が露出するように被処理体が設置される下部電極と、酸素ガスを処理容器内に導入するガス供給部と、ガス供給部から上部電極と下部電極との間に導入された酸素ガスから酸素プラズマが生成するように、上部電極と下部電極との間に電力を供給する周波数1kHz以上40kHz以下の高周波電源と、を有する。

[0009] 本願の他の態様の金属酸化物表面処理装置は、誘電体処理容器と、誘電体処理容器の周囲に設けられた誘導コイルと、誘電体処理容器内に設けられ、透明電極層および金属酸化物層が積層されている被処理体の金属酸化物層が露出するように被処理体が設置される電極と、酸素ガスを誘電体処理容器内に導入するガス供給部と、ガス供給部から誘電体処理容器内に導入された酸素ガスから酸素プラズマが生成するように、誘導コイルに電力を供給する周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電源と、を有する。

発明の効果

[0010] 本願の金属酸化物の表面処理方法は、周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電力による酸素プラズマの酸素イオンを金属酸化物の表面に照射する。このため、本願の金属酸化物の表面処理方法によれば、金属酸化物の表面を短時間で処理できる。また、本願のペロブスカイト太陽電池の製造方法は、周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電力による酸素プラズマの酸素イオンを金属酸化物層の表面に照射する過程を備えている。このため、本願のペロブスカイト太陽電池の製造方法によれば、ペロブスカイト太陽電池を短時間で製造できる。本願の金属酸化物表面処理装置は、周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電力による酸素プラズマの酸素イオンを金属酸化物層の表面に照射するように構成されている。このため、本願の金属酸化物表面処理装置によれば、金属酸化物層の表面を短時間で処理できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施形態の金属酸化物表面処理装置の断面模式図。
[図2]実施形態のペロブスカイト太陽電池の断面模式図。
[図3]参考例の酸素プラズマの発光分光分析チャート。
[図4]実施例2の原子間力顕微鏡像。
[図5]実施例2のペロブスカイト太陽電池の光照射時間と光電変換効率の関係を示すグラフ。
[図6]実施例2のペロブスカイト太陽電池の断面模式図。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を適宜参照しながら、本願の金属酸化物の表面処理方法、本願のペロブスカイト太陽電池の製造方法、および本願の金属酸化物表面処理装置について、実施形態と実施例に基づいて説明する。なお、本願の金属酸化物の表面処理方法は、本願のペロブスカイト太陽電池の製造方法の一部として説明される。また、図面上の金属酸化物表面処理装置およびペロブスカイト太陽電池は、その構成を模式的に表したものであるから、実物の金属酸化物表面処理装置およびペロブスカイト太陽電池の寸法比と一致していない。同一部材には同一符号を付与することがあり、重複説明は適宜省略する。

[0013] 図1は、本願の実施形態の金属酸化物表面処理装置10（以下単に「表面処理装置10」ということがある）の断面を模式的に示している。表面処理装置10は、処理容器12と、上部電極14と、下部電極16と、ガス供給部18と、高周波電源20と、排気口22と、観察窓24と、発光検出部26と、記録部28とを備えている。表面処理装置10は、被処理体Sの電子輸送層を構成する金属酸化物30の表面を、後述する酸素プラズマ中の酸素イオンによって処理する。本願において、金属酸化物の金属とは、Al、Si、原子番号21のScから原子番号33のAsまで、原子番号38のYから原子番号51のSbまで、および原子番号57のLaから原子番号84のPoまでをいう。

[0014] 処理容器12は、導体材料、例えばアルミニウム合金から構成されており、接地されている。上部電極14は、処理容器12内に設けられており、導電性材料、例えば炭素から構成されている。下部電極16は、上部電極14と対向するように処理容器12内に設けられている。下部電極16は、導電性材料、例えば炭素から構成されており、接地されている。被処理体Sは下部電極16上に設置される。被処理体Sは、ペロブスカイト太陽電池Cの構成部材の透明電極層32と、透明電極層32の上に形成された電子輸送層である金属酸化物30の層とを備えている。本実施形態では、ガラスから構成されている基板34上に透明電極層32と金属酸化物30の層とが積層されている。そして、金属酸化物30の層が露出するように、被処理体Sが下部

電極 16 上に設置される。

- [0015] ガス供給部 18 は、処理容器 12 に接続されており、処理容器 12 内に酸素ガス G を導入する。高周波電源 20 は、上部電極 14 および下部電極 16 に電氣的に接続されている。高周波電源 20 は、上部電極 14 と下部電極 16 との間に周波数 1 kHz 以上 40 kHz 以下の電圧を印加、すなわち電力を供給する。高周波電源 20 から上部電極 14 と下部電極 16 との間に電力が供給されると、ガス供給部 18 から上部電極 14 と下部電極 16 との間に導入された酸素ガス G がプラズマ化され、酸素プラズマ P_o が生成する。
- [0016] 高周波電力の周波数を 40 kHz 以下とすることで、酸素プラズマ P_o、すなわち酸素ラジカル R_o と酸素イオン I_o を効率よく生成できる。また、高周波電力の周波数を 1 kHz 以上とすることで、酸素ガス G のプラズマ化が可能となる。なお、酸素プラズマとは、酸素ガスを 90 vol% 以上含むガスから生成するプラズマである。酸素プラズマは、酸素ガスを 95 vol% 以上含むガスから生成するプラズマであることが好ましく、酸素ガスを 99 vol% 以上含むガスから生成するプラズマであることがより好ましく、実質的に酸素ガスのみから構成されるガスから生成するプラズマであることがさらに好ましい。
- [0017] 実質的に酸素のみから構成される酸素ガスとは、不可避免的な不純物以外の不純物を含まない酸素ガスである。例えば、市販の酸素ガスボンベから供給される酸素ガスは、実質的に酸素のみから構成される酸素ガスである。表面処理装置 10 では、下部電極 16 が接地されているので、酸素プラズマ P_o 中の酸素イオン I_o は、酸素ラジカル R_o と比べて、かなり速く金属酸化物 30 の表面に到達する。金属酸化物 30 の表面に到達した酸素イオン I_o によって、金属酸化物 30 の表面が改質される。
- [0018] 排気口 22 は、排気ポンプ（不図示）によって、金属酸化物 30 の表面が酸素イオンで処理されたときに生成する物質および酸素ラジカルなどを処理容器 12 の外に排出する。排気ポンプとしては、例えば、ドライポンプ、ロータリーポンプ、または高真空を生じるターボ分子ポンプが挙げられる。一

一般的に高真空の方がプラズマの平均自由行程が増え、プラズマ生成効率が上がるため、ターボ分子ポンプの使用が好ましい。

[0019] 観察窓 24 は、処理容器 12 内を外から観察するための窓であり、例えば石英から構成されている。発光検出部 26 は処理容器 12 内の発光を検出する。本実施形態では、発光検出部 26 は光ファイバーである。記録部 28 は、発光検出部 26 に接続され、処理容器 12 内の発光を解析し、記録する。本実施形態では、記録部 28 は、光の種類と強度などを解析するソフトウェアを搭載したコンピューターである。

[0020] 金属酸化物表面処理装置は、本実施形態では、容量結合型プラズマ方式の金属酸化物表面処理装置であったが、これに代えて、誘導結合型プラズマ方式の金属酸化物表面処理装置であってもよい。誘導結合型プラズマ方式の金属酸化物表面処理装置は、誘電体処理容器と、誘電体処理容器の周囲に設けられた誘導コイルと、誘電体処理容器内に設けられ、透明電極層および金属酸化物層が積層されている被処理体の金属酸化物層が露出するように被処理体が設置される電極と、酸素ガスを誘電体処理容器内に導入するガス供給部と、ガス供給部から誘電体処理容器内に導入された酸素ガスから酸素プラズマが生成するように、誘導コイルに電力を供給する周波数 1 kHz 以上 40 kHz 以下の高周波電源と、を備えている。

[0021] 表面処理装置 10 を用いたペロブスカイト太陽電池 C の製造方法について以下で説明する。図 2 は、ペロブスカイト太陽電池 C の断面を模式的に示している。ペロブスカイト太陽電池 C は、基板 34 と、透明電極層 32 と、電子輸送層である金属酸化物 30 の層と、発電層であるペロブスカイト結晶層 36 と、正孔輸送層 38 と、上部電極層 40 とを、この順序で備えている。そして、金属酸化物 30 の層の表面にペロブスカイト結晶層 36 が形成されている。

[0022] ペロブスカイト太陽電池 C は、これらの構成部材以外に、基板 34 の光入射側に設けられた拡散防止膜、電子輸送層である金属酸化物 30 の層とペロブスカイト結晶層 36 との界面に設けられた界面修飾膜もしくは補助層、ペ

ロブスカイト結晶層36と正孔輸送層38との界面に設けられた界面修飾膜もしくは補助層、または、ペロブスカイト太陽電池Cを大気中の水分から保護する封止材および水分ゲッター材を備えていてもよい。また、ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池Cでの電子輸送層と正孔輸送層とが入れ替わった逆型構造太陽電池であってもよい。この逆型構造太陽電池では、正孔輸送層が金属酸化物30の層であり、この金属酸化物30の層上にペロブスカイト結晶層36が形成された構造が採用されることができる。

[0023] 本実施形態では、基板34がガラス基板であり、透明電極層32がFTO (Fluorine-doped tin oxide) 層であり、金属酸化物30の層がナノ粒子から構成される酸化スズ (SnO_2) 層であり、ペロブスカイト結晶層36が $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.89}\text{MA}_{0.11})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.89}\text{Br}_{0.11})_3$ 層 (FAはformamidinium、MAはMethylamine (以下同じ)) であり、正孔輸送層38がSpiro-OMeTAD (2, 2', 7, 7'-Tetrakis [N, N-di (4-methoxyphenyl) amino] -9, 9'-spirobifluorene) 層であり、上部電極層40が金層である。

[0024] 本願の実施形態のペロブスカイト太陽電池Cの製造方法は、透明電極層と、電子輸送層である金属酸化物層と、発電層であるペロブスカイト結晶層と、正孔輸送層と、上部電極層とを、この順序で備え、前記金属酸化物層の表面に前記ペロブスカイト結晶層が形成されているペロブスカイト太陽電池の製造方法である。本願の他の実施形態のペロブスカイト太陽電池の製造方法は、透明電極層と、正孔輸送層である金属酸化物層と、発電層であるペロブスカイト結晶層と、電子輸送層と、上部電極層とを、この順序で備え、前記金属酸化物層の表面に前記ペロブスカイト結晶層が形成されているペロブスカイト太陽電池の製造方法である。

[0025] 各実施形態のペロブスカイト太陽電池の製造方法は、酸素プラズマ生成工程と、金属酸化物層表面改質工程と、ペロブスカイト結晶層形成工程とを備えている。金属酸化物30としては、酸化スズ以外に、酸化チタンおよび酸

化ニッケルなどが挙げられる。ペロブスカイト結晶層36を構成するペロブスカイト結晶としては、 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.89}\text{MA}_{0.11})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.89}\text{Br}_{0.11})_3$ 以外に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ および $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ などが挙げられる。なお、各実施形態のペロブスカイト太陽電池の製造方法では、表面処理装置10を使用してもよいし、他のプラズマ処理装置を使用してもよい。

[0026] 酸素プラズマ生成工程では、周波数1kHz以上40kHz以下の高周波電力を印加して、酸素プラズマを生成する。より具体的には、事前に酸素プラズマによって処理容器12内を洗浄した後、被処理体Sを下部電極16上に設置し、ガス供給部18に接続された酸素ポンプから上部電極14と下部電極16との間に酸素ガスGを導入し、処理容器12内の圧力を50Pa以上1200Pa以下にして、高周波電源20から上部電極14と下部電極16との間に、周波数1kHz以上40kHz以下で電力10W以上1000W以下の高周波電力を供給する。電力を100W以上1000W以下とすることで酸素イオンが効率的に生成される。

[0027] この高周波電力の供給によって、酸素ガスGがプラズマ化されて、酸素プラズマ P_o が生成する。酸素プラズマ P_o が生成している処理容器12内の圧力を1Pa以上200Pa以下に維持し、金属酸化物層表面改質工程を行う。圧力を1Pa以上200Pa以下とすることで酸素イオンが効率的に生成される。後述する実施例では、処理容器12内の圧力が500Pa以下のときに、酸素イオン I_o を含む酸素プラズマ P_o が生成した。しかし、この上限圧力は、表面処理装置、被処理体、および処理容器内に供給される酸素ガスの濃度などによって変化する。したがって、酸素イオン I_o を含む酸素プラズマ P_o が生成できれば、処理容器12内の圧力は特に制限されない。

[0028] 金属酸化物層表面改質工程では、被処理体Sの金属酸化物30の層の表面に、酸素プラズマ P_o 中の酸素イオン I_o を照射して、金属酸化物30の層の表面を改質する。なお、酸素ラジカル R_o は、帯電していないので、上部電極14と下部電極16との間で浮遊しており、金属酸化物30の表面に、ほと

んど照射されない。改質後の金属酸化物30の表面は、改質前の金属酸化物30の表面と比べて、形状がほぼ同じで仕事関数大きい。

[0029] また、酸素イオン O_2 によって金属酸化物30の表面を改質するので、酸素ガスを90vol%未満しか含まない酸素ガスと他のガスとの混合ガスから生成したプラズマでの金属酸化物30の表面改質と比べて、処理時間が短縮できる。例えば、酸素ガスを90vol%以上含むガスから生成するプラズマを用いる本実施形態の金属酸化物層表面改質工程では、40秒間未満で表面改質することができるのに対して、処理時間は、酸素ガスおよびアルゴンガスを等量含む混合ガスのプラズマを用いる金属酸化物表面改質では2分以上、オゾンのUV照射による金属酸化物表面改質では20分以上要する。

[0030] 本願の実施形態の金属酸化物の表面処理方法は、上記の酸素プラズマ生成工程と、上記の金属酸化物表面改質工程とを備えている。金属酸化物表面改質工程では、金属酸化物の表面に酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、金属酸化物の表面を改質する。なお、この金属酸化物の表面処理方法は、表面が改質された金属酸化物の製造方法でもある。ペロブスカイト結晶層形成工程では、金属酸化物層表面改質工程によって改質された金属酸化物層の表面に、ペロブスカイト結晶層を形成する。例えば、改質された金属酸化物層の表面に、ペロブスカイト結晶の前駆体を塗布し、乾燥させることによって、改質された金属酸化物層の表面にペロブスカイト結晶層が形成されることができる。

[0031] ペロブスカイト太陽電池Cを製造するための他の工程は、例えば以下のように行える。スパインコーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレー製膜法、ダイコート法、グラビア印刷法、またはスクリーン印刷法などを用いて、ガラス製の基板34上に透明電極層32を、透明電極層32上に金属酸化物30を、ペロブスカイト結晶層36上に正孔輸送層38を、正孔輸送層38上に上部電極層40を、それぞれ形成する。金属酸化物30の層上にペロブスカイト結晶層36を形成するときにもこれらの方法が採用でき

る。なお、逆型構造太陽電池の場合も同様であり、これらの方法を用いて、ガラス製の基板34上に透明電極層32を、透明電極層32上に正孔輸送層である金属酸化物30の層を、金属酸化物30の層上にペロブスカイト結晶層36を、ペロブスカイト結晶層36上に電子輸送層を、電子輸送層上に上部電極層40を、それぞれ形成する。

実施例

[0032] 参考例

金属酸化物表面処理装置として、図1に示すような構造を備えるプラズマ処理装置（diener社、FEMTO（高周波電源の周波数40kHz、最大電力100W））を使用した。なお、排気口22にはドライポンプ（アネスト岩田社、ISP-50）を、ガス供給部18には酸素ボンベ（酸素ガスの濃度99.5vol%）をそれぞれ接続した。処理容器12内に酸素ガスGを導入し、処理容器12内の圧力が100Pa~1000Paの10通りとなるように酸素プラズマP₀を生成させた。このときの発光分光分析チャートを図3に示す。

[0033] 図3に示すように、圧力が100Paおよび200Paのときには、酸素イオン（O₂⁺とO⁺）および酸素ラジカル（O₂^{*}）に由来する発光が観察され、圧力が300Pa、400Pa、および500Paのときには、酸素イオン（O₂⁺）および酸素ラジカル（O₂^{*}）に由来する発光が観察され、圧力が600Pa以上のときには、酸素イオン（O₂⁺とO⁺）に由来する発光が観察されず、酸素ラジカル（O₂^{*}）に由来する発光だけが観察された。すなわち、圧力が低いほど、より具体的には圧力が200Pa以下で、酸素イオンが効率的に生成することがわかった。なお、圧力が1Pa以上であれば酸素プラズマが生成する。

[0034] 実施例1：酸素イオンでの酸化スズの表面処理

参考例のプラズマ処理装置を用いて酸化スズの表面処理を行った。まず、FTO付きガラス（日本板硝子社、NSG TEC 10）のFTO面に、酸化スズ（IV）の15質量%水分散液（Alfa Aesar社）を滴下

およびスピンコーティングし、150℃で1時間乾燥させて、ガラス基板と、透明電極層であるFTO層と、電子輸送層である酸化スズ層とがこの順序で積層されている被処理体を得た。

[0035] つぎに、酸化スズが上部電極と対向するように、この被処理体を下部電極に設置した。大気中の水分および窒素を除去するため、真空排気により処理容器内の圧力を20Pa以下にした。プラズマ発生のため、酸素ガスを処理容器内に導入し、処理容器内の圧力を100Paに保ち、上部電極と下部電極との間に100Wの高周波電力を供給して、30秒間、プラズマクリーニングを行った。

[0036] そして、この被処理体に含まれている溶媒を除去するため、この被処理体を150℃で1時間加熱した。つぎに、酸素ガスを処理容器内に導入し、処理容器内の圧力を100Paに保ち、上部電極と下部電極との間に100Wの高周波電力を供給し、酸素ガスをプラズマ化して酸素プラズマを生成させた。この酸素プラズマは、参考例と比べて、酸素ラジカルおよび酸素イオンを含んでいる。そして、酸素プラズマ中の酸素イオンを用いて、酸化スズの表面処理を30秒間行った。

[0037] 比較例1：オゾンでの酸化スズの表面処理

卓上型表面処理装置（セン特殊光源株式会社、SSP16-110）を用いて、実施例1と同じ被処理体の酸化スズの表面処理を行った。まず、この被処理体を150℃で1時間加熱した。つぎに、卓上型表面処理装置にこの被処理体を設置した。そして、UV光源の電源を入れ、UV照射によって生成したオゾンによって、酸化スズの表面処理を20分間行った。

[0038] 比較例2：酸素ラジカルでの酸化スズの表面処理

実施例1の酸素プラズマ生成時の圧力を1000Paに、表面処理時間を50秒間に変更した点を除いて、実施例1と同様にして、酸化スズの表面処理を行った。圧力が1000Paでの酸素プラズマは、参考例と比べて、酸素ラジカルのみを含んでいる。実施例1と比べて処理容器内の圧力が高いため、酸素ラジカルが重力によって速く降下し、被処理体に照射されて、酸化

スズの表面が改質される。

[0039] 実施例 2 : 酸化スズの表面処理の評価

(1) 酸化スズの仕事関数

UPS (紫外光電子分光法) により、表面処理前 (未処理)、ならびに実施例 1、比較例 1、および比較例 2 の表面処理後の酸化スズの表面の仕事関数を算出した。表面処理前、ならびに実施例 1、比較例 1、および比較例 2 の表面処理後の酸化スズの表面の仕事関数は、それぞれ 3.79 eV、4.12 eV、4.06 eV、および 4.04 eV であった。表面処理によって酸化スズの表面の仕事関数が大きくなった。また、実施例 1 では、比較例 1 および比較例 2 と比べて、表面処理後の酸化スズの表面の仕事関数が大きかった。酸素イオンによって酸化スズの酸素欠陥を効率的に修復させた効果である。

[0040] ペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト結晶層の伝導帯の準位は、ペロブスカイトの材料に依存するものの、おおむね 3.5 eV ~ 4.5 eV の間にある。ペロブスカイト結晶と金属酸化物との界面抵抗を下げて電子の取り出し効率を向上させるためには、金属酸化物の仕事関数をペロブスカイト結晶層の伝導帯の準位に近づける、または金属酸化物の仕事関数がペロブスカイト結晶層の伝導帯の準位よりも 0.2 eV 程度高いことが好ましい。実施例 1 の表面処理後の酸化スズの仕事関数は 4.12 eV であったから、この酸化スズからペロブスカイト結晶への電子の取り出し効率は高い。

[0041] (2) 酸化スズの表面粗さ

プラズマによる酸化スズの表面形状へのダメージがないか、AFM (原子間力顕微鏡) (エスアイアイ・ナノテクノロジー社、E-sweep) により酸化スズの表面を観察し、RMS (二乗平均平方根粗さ) を評価した。表面処理前、ならびに実施例 1、比較例 1、および比較例 2 の表面処理後の酸化スズの表面の原子間力顕微鏡像を図 4 に示す。図 4 に示すように、表面処理前後で酸化スズの表面の形状はほとんど変わらなかった。また、表面処理

前、ならびに実施例1、比較例1、および比較例2の表面処理後の酸化スズの表面のRMSは、それぞれ13.71nm、13.63nm、14.32nm、および12.72nmであった。これら同程度のRMSからも、酸化スズの表面形状が変化するようなダメージを表面処理によって受けていないことがわかった。

[0042] (3) 太陽電池特性

DMF 560 μ LとDMSO 140 μ Lの混合液に、FAI 123mg、PbI₂ 382mg、MABr 14mg、PbBr₂ 36mg、およびCsIのDMSO溶液(1.5M) 29 μ Lをそれぞれ溶解して、Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})₃の前駆体溶液を調製した。実施例1、比較例1、および比較例2でそれぞれ得られた被処理体の酸化スズの表面にこの前駆体溶液を1000rpmで10秒間スピコートした後、少量のクロロベンゼンを6000rpmで20秒間さらにスピコートして、均一なペロブスカイト前駆体薄膜を得た。つぎに、ホットプレートにより100°Cで1時間加熱して、Cs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})₃層を形成した。

[0043] クロロベンゼン0.7mLにSpiro-OMeTAD 61mgとLiTFSI 10mgを溶かし、4-tert-ブチルピリジン22 μ Lを添加して、Spiro-OMeTAD前駆体溶液を得た。上記で得たそれぞれのCs_{0.05}(FA_{0.89}MA_{0.11})_{0.95}Pb(I_{0.89}Br_{0.11})₃層の表面に、このSpiro-OMeTAD前駆体溶液を3000rpmで30秒間スピコートした。つぎに、65°Cで10分間乾燥させて、Spiro-OMeTAD層を形成した。これらのSpiro-OMeTAD層の表面に、真空蒸着機を用いて厚さ50nmの金層を蒸着し、太陽電池部材を得た。

[0044] ガラス板50の表面の中央に酸化カルシウム52を担持し、周辺に直径10 μ mのガラス球を含む紫外線硬化型接着剤54を厚み0.05mm、幅0.2mmでスペーサーとして塗布して、封止部材を得た。窒素雰囲気、この太陽電池部材にこの封止部材を重ね、紫外線を照射して接着剤54を硬化

させ、実施例1、比較例1、および比較例2で得られた被処理体からペロブスカイト太陽電池をそれぞれ製造した。図6は、これらのペロブスカイト太陽電池の断面を模式的に示している。

[0045] これらのペロブスカイト太陽電池の特性を評価した。ソーラーシミュレータ（分光計器株式会社製、OTENTO-SUN）を用いて、これらのペロブスカイト太陽電池にAM1.5の擬似太陽光（強度 $1000\text{W}/\text{m}^2$ ）を照射した。ソースメータ（ケースレーインstruments社製、Keithley 2400（以下同じ））により電流-電圧の関係をプロットした曲線から、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、および光電変換効率を求めた。その結果を表1に示す。

[0046] [表1]

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
短絡電流密度 (mA/cm^2)	23.60	22.94	20.42
開放電圧 (V)	1.09	1.03	1.08
曲線因子 (%)	0.65	0.70	0.61
光電変換効率 (%)	16.88	16.59	13.53

[0047] 表1に示すように、実施例1で得られた被処理体から製造したペロブスカイト太陽電池は、比較例1で得られた被処理体から製造したペロブスカイト太陽電池と比べて、開放電圧が大きかった。酸素イオンによる酸化スズの表面処理により、酸化スズの表面の仕事関数をより大きくした効果である。

[0048] また、実施例1、比較例1、および比較例2で得られた被処理体からそれぞれ製造したペロブスカイト太陽電池の光耐久性を評価した。小型光照射環境試験システム（ESPEC社製）を用いて、 25°C 、湿度30%で、これらのペロブスカイト太陽電池にAM1.5の擬似太陽光（強度 $1000\text{W}/\text{m}^2$ ）を照射し続けた。所定時間ごとにソースメータで電流-電圧の関係をプロットした曲線から光電変換効率を求め、求められた光電変換効率と初期の光電変換効率との比を算出した。その結果を図5に示す。図5に示すように、実施例1で得られた被処理体から製造したペロブスカイト太陽電池は、他のペロブスカイト太陽電池と比べて、光耐久性が高かった。実施例1の酸化

スズの表面処理によって酸化スズの表面の酸素欠損が修復できており、可視光領域を中心とした光耐久性が向上したからである。

[0049] 実施例 3：酸素イオンでの酸化チタンの表面処理

チタンジイソプロポキシドアセチルアセトナート溶液（アルドリッチ社）を、このチタン化合物の濃度が 6 質量%となるようにエタノールで希釈して酸化チタン前駆体液を得た。400℃の環境下で、FTO付きガラス（日本板硝子社、NSG TEC 10）のFTO面にエアブラシを用いてこの酸化チタン前駆体液を噴霧し、500℃で10分間乾燥させて、ガラス基板と、FTO層と、順型構造ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として用いられる酸化チタンの層とがこの順序で積層されている被処理体を得た。実施例 1 と同様にしてこの被処理体の酸化チタンの表面を酸素イオンで処理した。

[0050] 比較例 3：オゾンでの酸化チタンの表面処理

実施例 3 と同様にして酸化チタンの層を備える被処理体を得て、比較例 1 と同様にしてこの被処理体の酸化チタンの表面をオゾン処理した。

[0051] 比較例 4：酸素ラジカルでの酸化チタンの表面処理

実施例 3 と同様にして酸化チタンの層を備える被処理体を得て、比較例 2 と同様にしてこの被処理体の酸化チタンの表面を酸素ラジカル処理した。

[0052] 実施例 4：酸化チタンの表面処理の評価

実施例 2（1）と同様にして、表面処理前（未処理）、ならびに実施例 3、比較例 3、および比較例 4 の表面処理後の酸化チタンの表面の仕事関数を算出した。表面処理前、ならびに実施例 2、比較例 3、および比較例 4 の表面処理後の酸化チタンの表面の仕事関数は、それぞれ 3.87 eV、4.12 eV、4.27 eV、および 4.34 eVであった。表面処理によって酸化チタンの表面の仕事関数が大きくなった。また、実施例 3 では、比較例 3 および比較例 4 と比べて、表面処理後の酸化チタンの表面の仕事関数が大きかった。酸素イオンによって酸化チタンの酸素欠陥を効率的に修復させた効果である。実施例 2（1）と同様の理由により、実施例 3 の表面処理後の酸

化チタンの仕事関数は4.12 eVであったから、この酸化チタンからペロブスカイト結晶への電子の取り出し効率は高い。

[0053] 実施例5：酸素イオンでの酸化ニッケルの表面処理

逆型構造ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層として用いられる酸化ニッケルの表面処理を行った。まず、FTO付きガラス（日本板硝子社、NSG TEC 10）のFTO面に、酸化ニッケル（II）の2.5質量%エタノール分散液（AVANTAMA社）を滴下およびスピコーティングし、150℃で1時間乾燥させて、ガラス基板と、FTO層と、酸化ニッケル層とがこの順序で積層されている被処理体を得た。

[0054] 比較例5：オゾンでの酸化ニッケルの表面処理

実施例5と同様にして酸化ニッケルの層を備える被処理体を得て、比較例1と同様にしてこの被処理体の酸化ニッケルの表面をオゾン処理した。

[0055] 比較例6：酸素ラジカルでの酸化ニッケルの表面処理

実施例5と同様にして酸化ニッケルの層を備える被処理体を得て、比較例2と同様にしてこの被処理体の酸化ニッケルの表面を酸素ラジカル処理した。

[0056] 実施例6：酸化ニッケルの表面処理の評価

実施例2（1）と同様にして、表面処理前（未処理）、ならびに実施例5、比較例5、および比較例6の表面処理後の酸化ニッケルの表面の仕事関数を算出した。表面処理前、ならびに実施例5、比較例5、および比較例6の表面処理後の酸化ニッケルの表面の仕事関数は、それぞれ5.16 eV、5.43 eV、5.59 eV、および5.52 eVであった。表面処理によって酸化ニッケルの表面の仕事関数が大きくなった。

[0057] ペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト結晶層の価電子帯の準位は、ペロブスカイトの材料に依存するものの、おおむね4.5 eV～6.0 eVの間にあり、汎用されるペロブスカイト結晶では5.5 eV付近にある。ペロブスカイト結晶と金属酸化物との界面抵抗を下げて正孔の取り出し効率を向上させるためには、金属酸化物の仕事関数をペロブスカイト結晶

層の価電子帯の準位に近づけることが好ましい。実施例5の表面処理後の酸化ニッケルの仕事関数は5.43 eVであったから、この酸化ニッケルからペロブスカイト結晶への正孔の取り出し効率は高い。

符号の説明

- [0058] 10 表面処理装置
- 12 処理容器
- 14 上部電極
- 16 下部電極
- 18 ガス供給部
- 20 高周波電源
- 22 排気口
- 24 観察窓
- 26 発光検出部
- 28 記録部
- 30 金属酸化物
- 32 透明電極層
- 34 基板
- 36 ペロブスカイト結晶層
- 38 正孔輸送層
- 40 上部電極層
- 50 ガラス板
- 52 酸化カルシウム
- 54 紫外線硬化型接着剤
- C ペロブスカイト太陽電池
- S 被処理体
- P。酸素プラズマ
- R。酸素ラジカル
- I。酸素イオン

G 酸素ガス

請求の範囲

- [請求項1] 周波数 1 k H z 以上 4 0 k H z 以下の高周波電力を供給して、酸素プラズマを生成する酸素プラズマ生成工程と、
金属酸化物の表面に前記酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、前記金属酸化物の表面を改質する金属酸化物表面改質工程と、
を有する金属酸化物の表面処理方法。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の金属酸化物の表面処理方法において、
前記金属酸化物が、酸化スズ、酸化チタン、または酸化ニッケルである金属酸化物の表面処理方法。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の金属酸化物の表面処理方法において、
前記酸素プラズマ生成工程と前記金属酸化物表面改質工程が、1 P a 以上 2 0 0 P a 以下の圧力雰囲気で行われる金属酸化物の表面処理方法。
- [請求項4] 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の金属酸化物の表面処理方法において、
前記高周波電力が 5 0 W 以上 1 0 0 0 W 以下である金属酸化物の表面処理方法。
- [請求項5] 透明電極層と、電子輸送層である金属酸化物層と、発電層であるペロブスカイト結晶層と、正孔輸送層と、上部電極層とをこの順序で備え、前記金属酸化物層の表面に前記ペロブスカイト結晶層が形成されているペロブスカイト太陽電池の製造方法であって、
周波数 1 k H z 以上 4 0 k H z 以下の高周波電力を印加して、酸素プラズマを生成する酸素プラズマ生成工程と、
前記透明電極層および前記金属酸化物層を備える被処理体の前記金属酸化物層の表面に、前記酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、前記金属酸化物層の表面を改質する金属酸化物層表面改質工程と、
前記金属酸化物層表面改質工程によって改質された前記金属酸化物層の表面に、前記ペロブスカイト結晶層を形成するペロブスカイト結

晶層形成工程と、

を有するペロブスカイト太陽電池の製造方法。

[請求項6]

透明電極層と、正孔輸送層である金属酸化物層と、発電層であるペロブスカイト結晶層、電子輸送層と、上部電極層とをこの順序で備え、前記金属酸化物層の表面に前記ペロブスカイト結晶層が形成されているペロブスカイト太陽電池の製造方法であって、

周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電力を印加して、酸素プラズマを生成する酸素プラズマ生成工程と、

前記透明電極層および前記金属酸化物層を備える被処理体の前記金属酸化物層の表面に、前記酸素プラズマ中の酸素イオンを照射して、前記金属酸化物層の表面を改質する金属酸化物層表面改質工程と、

前記金属酸化物層表面改質工程によって改質された前記金属酸化物層の表面に、前記ペロブスカイト結晶層を形成するペロブスカイト結晶層形成工程と、

を有するペロブスカイト太陽電池の製造方法。

[請求項7]

処理容器と、

前記処理容器内に設けられた上部電極と、

接地されるように前記処理容器内に設けられ、透明電極層と金属酸化物層が積層されている被処理体の前記金属酸化物層が露出するように前記被処理体が設置される下部電極と、

酸素ガスを前記処理容器内に導入するガス供給部と、

前記ガス供給部から前記上部電極と前記下部電極との間に導入された酸素ガスから酸素プラズマが生成するように、前記上部電極と前記下部電極との間に電力を供給する周波数1 kHz以上40 kHz以下の高周波電源と、

を有する金属酸化物表面処理装置。

[請求項8]

誘電体処理容器と、

前記誘電体処理容器の周囲に設けられた誘導コイルと、

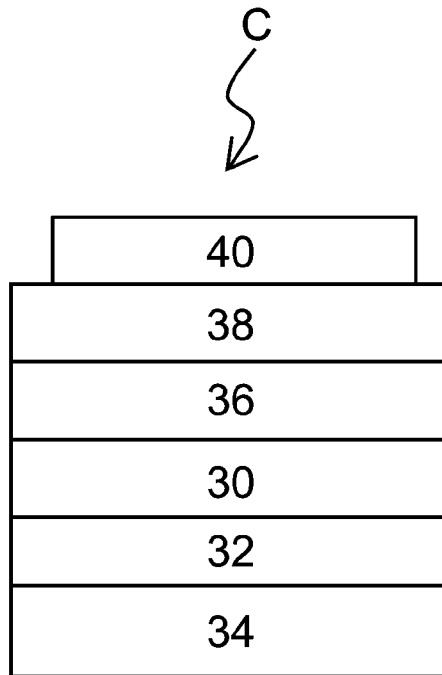
前記誘電体処理容器内に設けられ、透明電極層および金属酸化物層が積層されている被処理体の前記金属酸化物層が露出するように前記被処理体が設置される電極と、

酸素ガスを前記誘電体処理容器内に導入するガス供給部と、

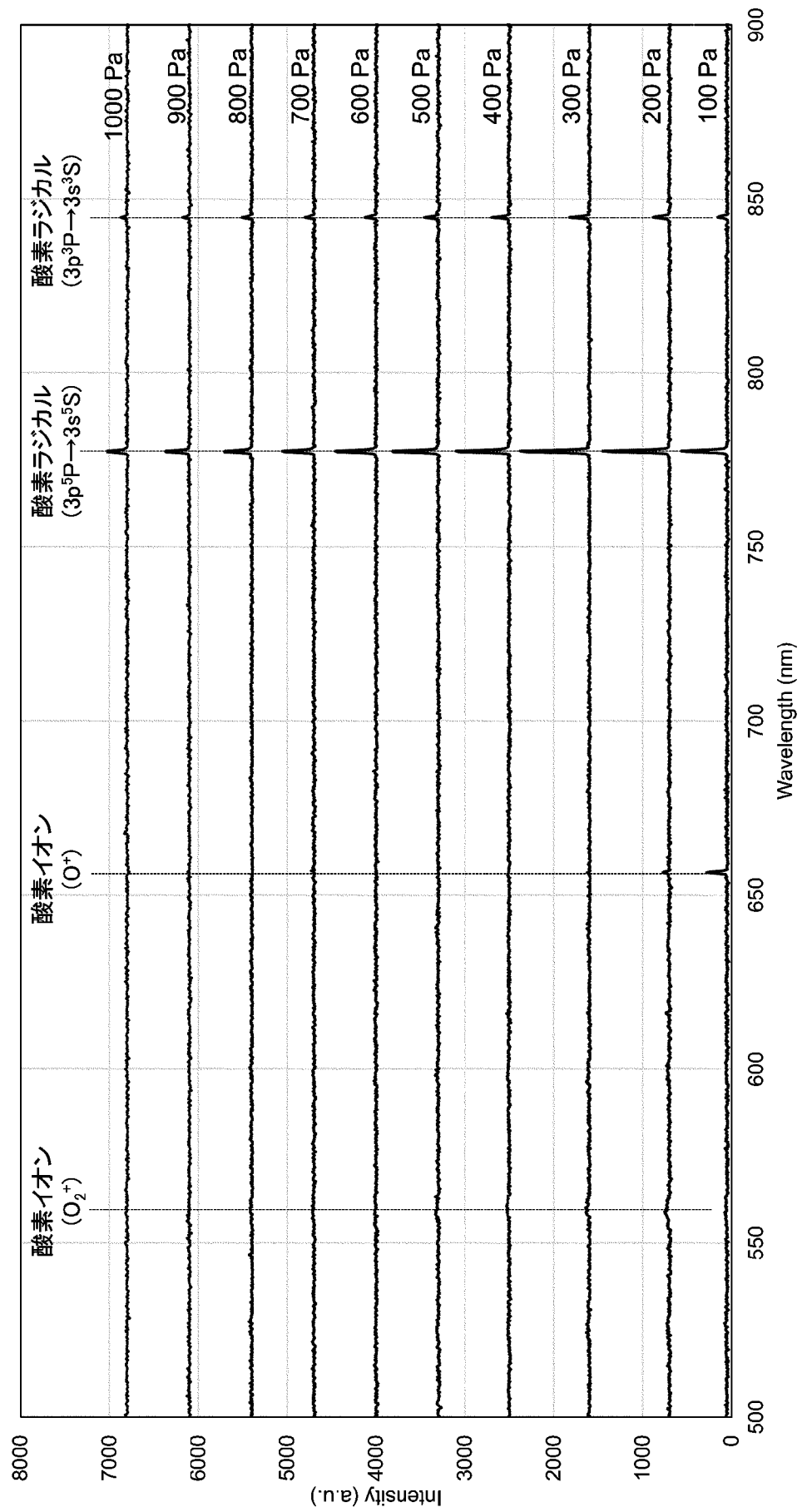
前記ガス供給部から前記誘電体処理容器内に導入された酸素ガスから酸素プラズマが生成するように、前記誘導コイルに電力を供給する周波数 1 k H z 以上 4 0 k H z 以下の高周波電源と、

を有する金属酸化物表面処理装置。

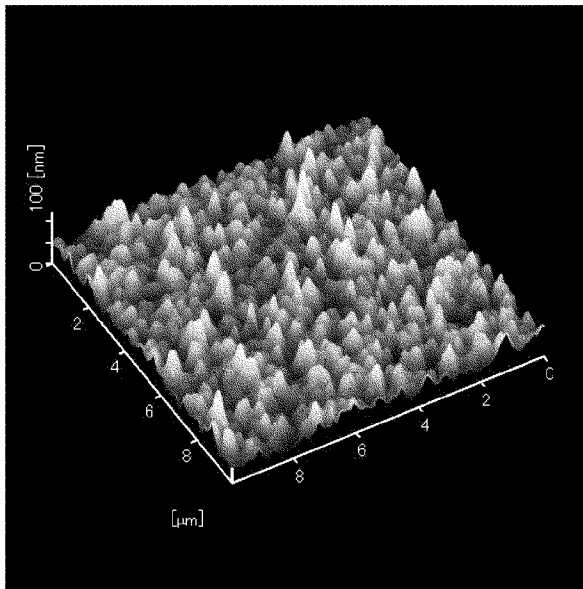
[図2]



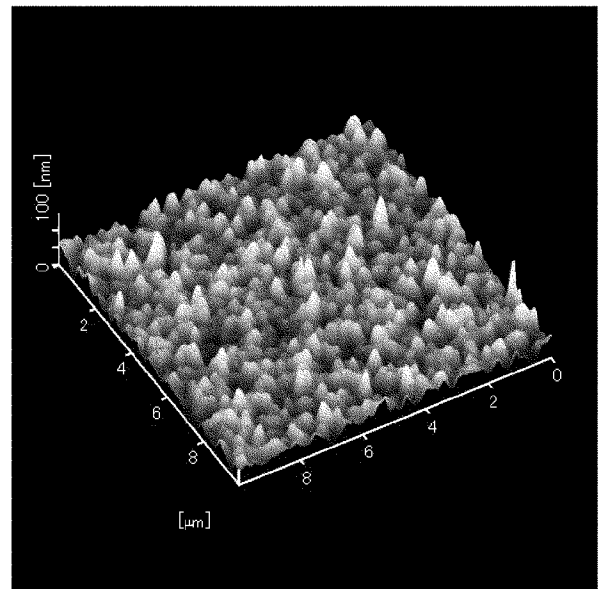
[図3]



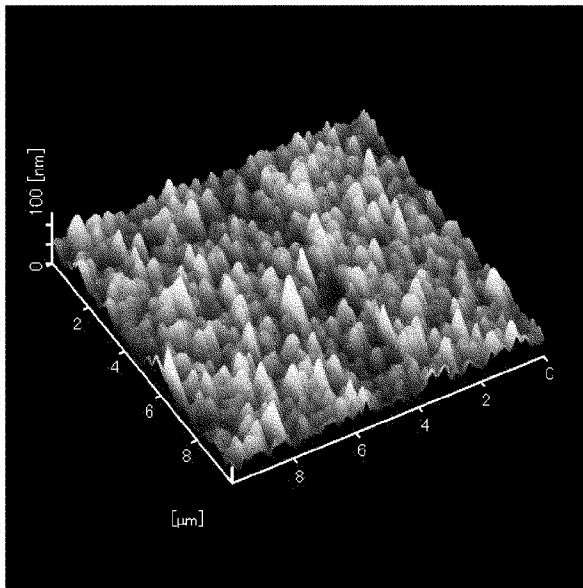
[図4]



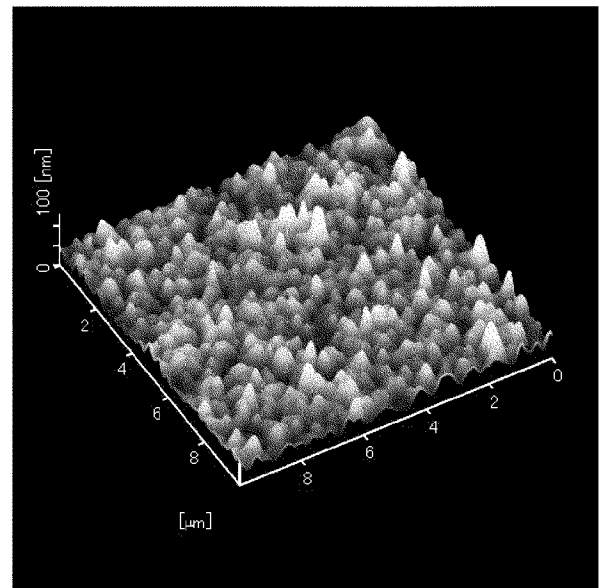
未処理



実施例1

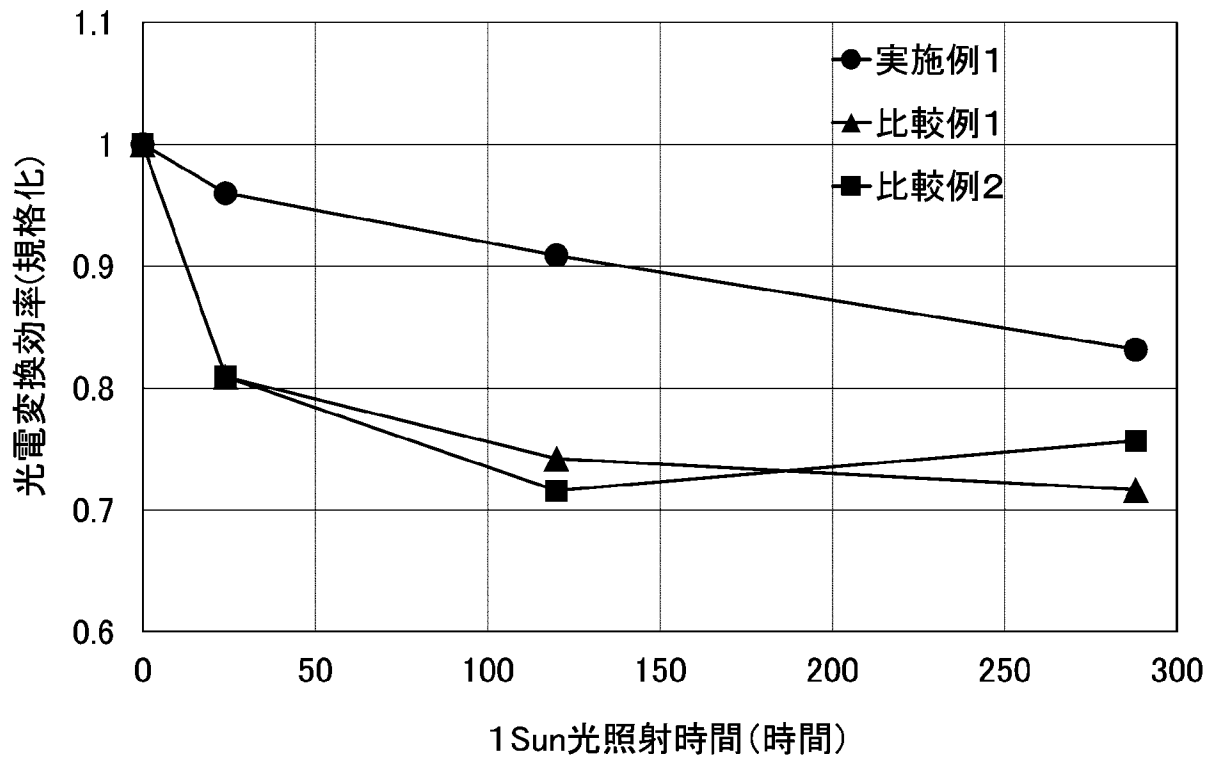


比較例1

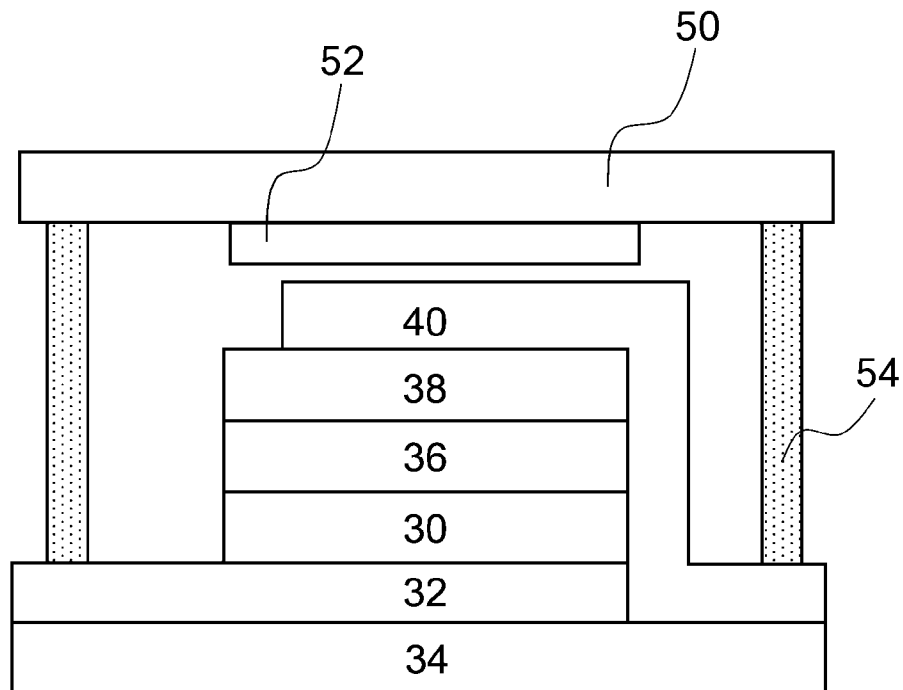


比較例2

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H10K 30/50</i> (2023.01)i; <i>H05H 1/46</i> (2006.01)i; <i>H10K 30/40</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/85</i> (2023.01)i FI: H10K30/50; H10K30/85; H05H1/46 L; H05H1/46 M; H10K30/40		
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) H10K30/00-30/89; H05H1/00-1/54		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-159347 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 10 July 2008 (2008-07-10) paragraphs [0004]-[0008], [0025]-[0033], [0048], fig. 3-4	1-8
Y	JP 2013-534057 A (CORNING INCORPORATED) 29 August 2013 (2013-08-29) paragraphs [0026]-[0030], [0066]-[0067]	1-8
Y	JP 2010-37648 A (UNIVERSITY OF TOKYO) 18 February 2010 (2010-02-18) paragraphs [0057]-[0058]	3-4
Y	JP 2008-205254 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INCORPORATED) 04 September 2008 (2008-09-04) paragraphs [0033], [0057]	3-4
Y	CN 111540835 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 August 2020 (2020-08-14) claim 5, paragraphs [0007]-[0018], fig. 1, 3-4	1-5, 7-8
Y	CN 109841740 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 04 June 2019 (2019-06-04) paragraphs [0006]-[0033], [0040]-[0042], fig. 1	6-8
<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 20 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047340

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108054282 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18 May 2018 (2018-05-18) paragraphs [0007]-[0015], fig. 1	6-8
Y	JP 2013-191423 A (TOSHIBA CORPORATION) 26 September 2013 (2013-09-26) paragraphs [0004]-[0010], fig. 1	8
Y	JP 2009-224596 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 01 October 2009 (2009-10-01) paragraphs [0003], [0018]-[0026], fig. 1	8
A	JP 2001-284060 A (HONDA MOTOR COMPANY, LIMITED) 12 October 2001 (2001-10-12)	1-8
A	US 2012/0132272 A1 (STEIRER, K. Xerxes) 31 May 2012 (2012-05-31)	1-8
A	CN 112397654 A (XI'AN JIAOTONG-LIVERPOOL UNIVERSITY) 23 February 2021 (2021-02-23)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047340

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-159347 A	10 July 2008	(Family: none)	
JP 2013-534057 A	29 August 2013	US 2013/0089968 A1 paragraphs [0025]-[0029], [0077]-[0078] EP 2589069 A2 TW 201203358 A CN 102986020 A KR 10-2013-0029110 A	
JP 2010-37648 A	18 February 2010	WO 2010/005019 A1 paragraphs [0058]-[0059]	
JP 2008-205254 A	04 September 2008	(Family: none)	
CN 111540835 A	14 August 2020	(Family: none)	
CN 109841740 A	04 June 2019	(Family: none)	
CN 108054282 A	18 May 2018	(Family: none)	
JP 2013-191423 A	26 September 2013	(Family: none)	
JP 2009-224596 A	01 October 2009	US 2009/0229522 A1 paragraphs [0004], [0025]- [0033], fig. 1	
JP 2001-284060 A	12 October 2001	(Family: none)	
US 2012/0132272 A1	31 May 2012	(Family: none)	
CN 112397654 A	23 February 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H10K 30/50(2023.01)i; H05H 1/46(2006.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/85(2023.01)i FI: H10K30/50; H10K30/85; H05H1/46 L; H05H1/46 M; H10K30/40</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H10K30/00-30/89; H05H1/00-1/54</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-159347 A (セイコーエプソン株式会社) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 段落[0004]-[0008], [0025]-[0033], [0048], 図3-4</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-534057 A (コーニング インコーポレイテッド) 29.08.2013 (2013 - 08 - 29) 段落[0026]-[0030], [0066]-[0067]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-37648 A (国立大学法人 東京大学) 18.02.2010 (2010 - 02 - 18) 段落[0057]-[0058]</td> <td>3-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-205254 A (株式会社豊田中央研究所) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04) 段落[0033], [0057]</td> <td>3-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111540835 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14.08.2020 (2020 - 08 - 14) 請求項5, 段落[0007]-[0018], 図1, 3-4</td> <td>1-5, 7-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109841740 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 04.06.2019 (2019 - 06 - 04) 段落[0006]-[0033], [0040]-[0042], 図1</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108054282 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18.05.2018 (2018 - 05 - 18) 段落[0007]-[0015], 図1</td> <td>6-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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</p>			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 2008-159347 A (セイコーエプソン株式会社) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 段落[0004]-[0008], [0025]-[0033], [0048], 図3-4	1-8	Y	JP 2013-534057 A (コーニング インコーポレイテッド) 29.08.2013 (2013 - 08 - 29) 段落[0026]-[0030], [0066]-[0067]	1-8	Y	JP 2010-37648 A (国立大学法人 東京大学) 18.02.2010 (2010 - 02 - 18) 段落[0057]-[0058]	3-4	Y	JP 2008-205254 A (株式会社豊田中央研究所) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04) 段落[0033], [0057]	3-4	Y	CN 111540835 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14.08.2020 (2020 - 08 - 14) 請求項5, 段落[0007]-[0018], 図1, 3-4	1-5, 7-8	Y	CN 109841740 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 04.06.2019 (2019 - 06 - 04) 段落[0006]-[0033], [0040]-[0042], 図1	6-8	Y	CN 108054282 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18.05.2018 (2018 - 05 - 18) 段落[0007]-[0015], 図1	6-8
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 2008-159347 A (セイコーエプソン株式会社) 10.07.2008 (2008 - 07 - 10) 段落[0004]-[0008], [0025]-[0033], [0048], 図3-4	1-8																								
Y	JP 2013-534057 A (コーニング インコーポレイテッド) 29.08.2013 (2013 - 08 - 29) 段落[0026]-[0030], [0066]-[0067]	1-8																								
Y	JP 2010-37648 A (国立大学法人 東京大学) 18.02.2010 (2010 - 02 - 18) 段落[0057]-[0058]	3-4																								
Y	JP 2008-205254 A (株式会社豊田中央研究所) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04) 段落[0033], [0057]	3-4																								
Y	CN 111540835 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14.08.2020 (2020 - 08 - 14) 請求項5, 段落[0007]-[0018], 図1, 3-4	1-5, 7-8																								
Y	CN 109841740 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 04.06.2019 (2019 - 06 - 04) 段落[0006]-[0033], [0040]-[0042], 図1	6-8																								
Y	CN 108054282 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18.05.2018 (2018 - 05 - 18) 段落[0007]-[0015], 図1	6-8																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.02.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.03.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>原 俊文 2K 2547</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3255</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2013-191423 A (株式会社東芝) 26.09.2013 (2013 - 09 - 26) 段落[0004]-[0010], 図1	8
Y	JP 2009-224596 A (東京エレクトロン株式会社) 01.10.2009 (2009 - 10 - 01) 段落[0003], [0018]-[0026], 図1	8
A	JP 2001-284060 A (本田技研工業株式会社) 12.10.2001 (2001 - 10 - 12)	1-8
A	US 2012/0132272 A1 (STEIRER, K. Xerxes) 31.05.2012 (2012 - 05 - 31)	1-8
A	CN 112397654 A (XI'AN JIAOTONG-LIVERPOOL UNIVERSITY) 23.02.2021 (2021 - 02 - 23)	1-8

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/JP2022/047340

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-159347 A	10.07.2008	(ファミリーなし)	
JP 2013-534057 A	29.08.2013	US 2013/0089968 A1 段落[0025]-[0029], [0077]- [0078] EP 2589069 A2 TW 201203358 A CN 102986020 A KR 10-2013-0029110 A	
JP 2010-37648 A	18.02.2010	WO 2010/005019 A1 段落[0058]-[0059]	
JP 2008-205254 A	04.09.2008	(ファミリーなし)	
CN 111540835 A	14.08.2020	(ファミリーなし)	
CN 109841740 A	04.06.2019	(ファミリーなし)	
CN 108054282 A	18.05.2018	(ファミリーなし)	
JP 2013-191423 A	26.09.2013	(ファミリーなし)	
JP 2009-224596 A	01.10.2009	US 2009/0229522 A1 段落[0004], [0025]-[0033], 図1	
JP 2001-284060 A	12.10.2001	(ファミリーなし)	
US 2012/0132272 A1	31.05.2012	(ファミリーなし)	
CN 112397654 A	23.02.2021	(ファミリーなし)	