

(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  
2011年3月10日(10.03.2011)

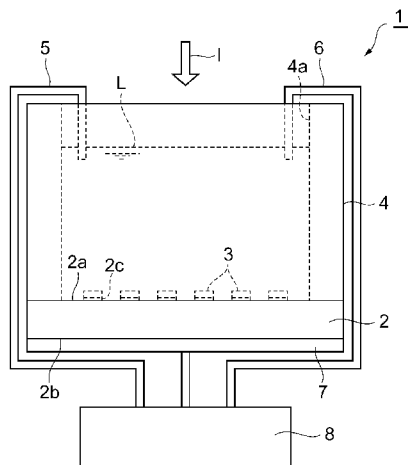
(10) 国際公開番号  
WO 2011/027830 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)  
G01J 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065052
- (22) 国際出願日: 2010年9月2日(02.09.2010)
- (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 2009-205959 2009年9月7日(07.09.2009) JP  
特願 2010-053093 2010年3月10日(10.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(National University Corporation Hokkaido University) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三澤 弘明(MISAWA Hiroaki), 西島 喜明(NISHIJIMA Yoshiaki), 上野 貢生(UENO Kosei), 村越 敬(MURAKOSHI Kei).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, LIGHT DETECTING DEVICE, AND LIGHT DETECTING METHOD

(54) 発明の名称: 光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion device, which can be manufactured by simple manufacturing steps, is capable of performing photoelectric conversion in a wide wavelength region, and has a high photoelectric conversion ratio also in the infrared wavelength region. A light detecting device and a light detecting method are also disclosed. The photoelectric conversion device (1) is provided with: a substrate (2) which contains a single crystalline titanium oxide; an adhering layer (2c) formed on the surface (2a) of the substrate (2); a metal fine structural bodies (3), which are disposed on the surface of the adhering layer (2c) at predetermined intervals in the predetermined direction, and each of which has a volume of 1,000-3,000,000 nm<sup>3</sup>; a container (4), which contains an electrolyte solution (L) in a region where the metal fine structural bodies (3) are disposed on the surface (2a) of the substrate (2); a conductive layer (7) formed on the rear surface (2b) of the substrate (2); and a counter electrode (5) in contact with the electrolyte solution (L) in the container (4). The metal fine structural bodies (3) are adhered on the substrate (2) with the adhering layer (2c) therebetween, and on the interface between the substrate (2) and the metal fine structural bodies (3), Schottky barriers are formed, and light in the infrared region is photoelectrically converted by means of plasmon resonance phenomenon.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/027830 A1



---

簡易な製造工程によって製造が可能であり、広い波長領域において光電変換が可能で、かつ赤外波長領域においても高い光電変換効率を有する光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法を提供することを目的とする。この光電変換装置1は、単結晶酸化チタンを含む基板2と、基板2の表面2a上に形成された密着層2cと、密着層2cの表面上に所定の間隔で所定方向に沿って配置された体積が $1,000\text{nm}^3$ 以上 $3,000,000\text{nm}^3$ 以下の金属微細構造体3と、基板2の表面2a上の金属微細構造体3の配置領域に電解質溶液Lを収容する容器4と、基板2の裏面2bに形成された導電層7と、容器4内の電解質溶液Lに接触する対電極5と、を備え、金属微細構造体3は、密着層2cを介して基板2に付着されており、基板2の金属微細構造体3との界面には、ショットキーバリアが形成されており、プラズモン共鳴現象によって赤外領域の光に対して光電変換を行う。

## 明 細 書

**発明の名称**：光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、光電変換装置の一種としてシリコン太陽電池が広く用いられている。このシリコン太陽電池の光電変換効率の理論的な限界は約30%であり、効率の高いエネルギー変換とは言えない。これは、(i)シリコンのバンド端（波長1100nm相当）より長波長の近赤外光は光電変換に寄与しない、(ii)1100nmより短波長の光は、シリコンが吸収してもエネルギー緩和によってその大部分が光電変換に利用されず熱に変化してしまう、という問題に起因する。これらの2つの問題を克服するためには、太陽光スペクトルの全波長領域のエネルギーを有効利用できる光電変換システムを構築する必要がある。

[0003] これまで、太陽エネルギーの有効利用を図るために、色素増感太陽電池や、異なるバンドギャップを有する半導体を積層させたタンデム型太陽電池などが開発されている。また、透明電極上に酸化チタンの微粒子を堆積させ、その上に金属微粒子を塗布して吸着させた光電変換デバイスが知られており（下記非特許文献1参照）、これにより可視光領域での光電変換が実現されている。

[0004] さらに、特許文献2には、酸化チタンの色素増感太陽電池に白金やパラジウムの微粒子をつけて、ルテニウム錯体からなる色素の吸収率を増大させて光電変換効率を増加させることが開示されている。

[0005] 一方、酸化チタン微粒子と銀、金微粒子を用いた系についてもさまざまな検討がなされている。非特許文献1には、酸化チタン微粒子と金ナノ粒子を用いて、酸化チタン微粒子への電子移動反応を誘起して、可視光領域の光電変換を実現することが記載されている。非特許文献2には、酸化チタンと銀ナノ微粒子を用いて、可視光でプラズモンバンドに対応した光触媒作用、光

電流が観測されることが記載されている。非特許文献3においては、金をドーピングしたアナターゼ型TiO<sub>2</sub>微粒子中で表面起電力（SPV）や表面光電流（SPC）測定を行うことによって、電荷分離、再結合過程が解析されている。特許文献1には、微細な突起構造（例えば、角錐状、棒状、楔状、樹状、球状）を持った金属表面に光を照射することで、プラズモン共鳴により照射光が金属に吸収されるプラズモン吸収が起き、よりエネルギーの高い状態になった電子が半導体層に引き抜かれることで光電変換が行われることが開示されている。

- [0006] また、シリコンなどの半導体基板を用いた太陽電池においては、基本的に半導体のPN接合を持つ太陽電池に金ナノ微粒子やナノ構造を配置し、バンド端での効率的な光電変換について検討されている（非特許文献7、非特許文献8、非特許文献9）。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-073794号公報  
特許文献2：特開2001-035551号公報  
特許文献3：特開2002-231324号公報

### 非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Yang Tian and Tetsu Tatsuma, “Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Gold Nanoparticles”, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (20) 7632-7637  
非特許文献2：Jianguo Yu, Gaopeng Dai and Baibiao Huang, “Fabrication and Characterization of Visible light Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays”, J. Phys. Chem C2009, 113, 16394-16401  
非特許文献3：Ping Wang, Teng-Feng Xie, Hai-Yan Li, Liang Peng, Yu Zhang, Tong-Shun Wu, Shan Pang, Yun-Feng Zhao, and De-Jun Wang, “Synthesis and Plasmon-Induced Charge-Transfer Properties of Monodisperse Go

Id-Doped Titania Microspheres” , Chem. Eur. J. 2009, 15, 4366–4372

非特許文献4 : Y. H. Su, W. H. Lai, L. G. TEOH, M. H. Hon and J. L. Huang, “Layer-by-layer Au nanoparticles as a schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell” , Appl. Phys. A2007, 88, 173–178

非特許文献5 : Tsuyoshi Akiyama, Kenta Aiba, Kazuko Hoashi, Meng Wang, Kosuke Sugawa and Sunao Yamada, “Enormous enhancement in photocurrent generation using electrochemically fabricated gold nanostructures” , Chem. Commun. , 2010, 46, 306–308

非特許文献6 : Stacey D. Standridge, George C. Schatz, and Joseph T. Hupp, “Distance Dependence of Plasmon-Enhanced Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells” , J. Am. Chem. Soc. , 2009, 131, 8407–8409

非特許文献7 : R. H. Franken, R. L. Stolk, H. Li, C. H. M. van der Werf, J. K. Rath and R. E. I. Schropp, “Understanding light trapping by light scattering textured back electrodes in thin film n-i-p-type silicon solar cells” , J. Appl. Phys. 2007102, 014503-1-7

非特許文献8 : M. J. Mendes, A. Luque, I. Tobias and A. Marti, “Plasmonic light enhancement in the near-infrared of metallic nanospheroids for a application in intermediate band solar cells” , Appl. Phys. Lett. 2009 95, 071105-1-3

非特許文献9 : Y. A. Akimov, W. S. Koh and K. Ostrikov, “Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle Plasmon modes” , Opt. Express 2009, 17, 10195–10205

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 上述した有機太陽電池や色素増感太陽電池は、基本的にプラズモン共鳴に基づく増強光電場を用いて色素の励起効率を向上させて、有機太陽電池や色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるものである。しかしながら、使

用する色素の吸収波長帯によって光電変換可能な波長域が限定されてしまい、近赤外における光電変換は現時点で実現されていない（非特許文献4、非特許文献5、非特許文献6）。また、上述した特許文献1～3、非特許文献1～3、7～9に記載された技術でも、赤外波長領域の光電変換は実現できていなかった。このように、従来は太陽光スペクルの赤外波長領域は太陽電池として有効活用できていないという課題があった。一方で、タンデム型太陽電池においては積層構造の製造工程が複雑化するという問題がある。

[0010] そこで、本発明は、かかる課題に鑑みて為されたものであり、簡易な製造工程によって製造が可能であり、広い波長領域において光電変換が可能で、かつ赤外波長領域においても高い光電変換効率を有する光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、様々な波長の光を捕集するような光電変換の検討に際して、金属微粒子が基板上で一定の規則で配列された構造を採用し、金属構造体と結晶性の高い酸化チタン基板とが金属薄膜からなる密着層を介して強固に付着させることで、広い波長領域において光電変換が可能で、かつ赤外領域においても高い光電変換効率を有する光電変換システムが実現されることを見出した。

[0012] 上記課題を解決するため、本発明の光電変換装置は、単結晶酸化チタンを含む基板と、基板の表面上に形成された金属薄膜である密着層と、密着層の表面上に所定の間隔で所定方向に沿って配置された体積が $1,000\text{nm}^3$ 以上 $3,000,000\text{nm}^3$ 以下の金属構造体と、基板の表面上の金属構造体の配置領域に電解質溶液を収容する容器と、基板の裏面に形成された導電層と、容器内の電解質溶液に接触する対電極と、を備え、金属構造体は、密着層を介して基板に付着されており、基板の金属構造体との界面には、ショットキーバリアが形成されており、プラズモン共鳴現象によって赤外領域の光に対して光電変換を行う。

[0013] このような光電変換装置によれば、結晶性の高い酸化チタンを含む基板と

、その基板の表面上に金属薄膜からなる密着層を介して所定の間隔で所定方向に沿って配置されたナノサイズの金属構造体に向けて光を入射することで、金属構造体においてプラズモン共鳴が誘起され、金属構造体と基板との界面において形成された強い近接場光が電子励起を誘起し、それに伴って基板に電子が注入される。そして、注入された電子が基板から導電層を介して外部に取り出された後、対電極を通じて電解質溶液に戻されることにより、光電変換装置を介して循環する光強度に応じた光電流が生成される。ここで、金属構造体と共鳴する光の波長領域は、基板表面上の金属構造体の配置間隔及びサイズによって様々に制御可能であり、その波長範囲も容易に広げることができる。特に、基板上で一定の規則で配列された金属構造体の構造を採用し、その金属構造体と結晶性の高い酸化チタン基板とを密着層を介して強固に付着させることで、金属構造体と基板との接合界面における密着度が向上する。その結果、様々な波長の光が空間的及び時間的に金属構造体と酸化チタン基板との接合界面に閉じ込められることで、広い波長領域の光に対して光電変換を可能にし、従来の技術では実現できなかった赤外波長領域においても光電変換を実現することができる。さらには、基板上に金属構造体を形成するという比較的簡易な製造工程によって製造が可能になる。

[0014] 或いは、本発明の光検出装置は、上述した光電変換装置と、導電層及び対電極に接続された電気計測器と、を備える。

[0015] また、本発明の光検出方法は、所定の間隔で所定方向に沿って体積が $1,000\text{ nm}^3$ 以上 $3,000,000\text{ nm}^3$ 以下の金属構造体が、金属薄膜である密着層を介して付着されることにより配置された単結晶酸化チタンを含む基板の表面上に、電解質溶液を収容した状態で光を照射させるステップと、電解質溶液に接触する対電極と、基板の裏面に形成された導電層との間に生成される光電流を検出するステップと、を備え、基板の金属構造体との界面には、ショットキーバリアが形成されており、プラズモン共鳴現象によって赤外領域の光に対して光電変換を行う。

[0016] このような光検出装置又は光検出方法によれば、外部から基板表面に向け

て照射された光の強度を電気計測器によって検出される光電流によって計測することができ、従来に比して赤外光領域を含む広い波長領域の光を感度よく検出することが可能になる。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、簡易な製造工程によって製造が可能であり、広い波長領域において光電変換が可能で、かつ赤外波長領域においても高光電変換効率での光電変換が可能な光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の好適な一実施形態に係る光電変換装置1の正面図である。
- [図2]図1の基板2の表面の電子顕微鏡写真を示す図である。
- [図3]図1の光電変換装置1のプラズモン共鳴スペクトルを示すグラフである。
- [図4]図1の光電変換装置1の電流電圧特性を示すグラフである。
- [図5]無偏光条件下での図1の光電変換装置1の光電変換効率の波長依存性を示すグラフである。
- [図6]偏光照射条件下における図1の光電変換装置1の光電変換効率の波長依存性を示すグラフである。
- [図7]金属微細構造体3の配置間隔を変化させた場合の基板2の表面の電子顕微鏡写真を示す図である。
- [図8]金属微細構造体3の配置間隔を変化させた場合の光電変換装置1のプラズモン共鳴スペクトルを示すグラフである。
- [図9]金属微細構造体3の配置間隔を変化させた場合の光電変換装置1の光電変換効率の波長依存性を示すグラフである。
- [図10]図1の光電変換装置1の電流電圧特性の温度依存性を示すグラフである。
- [図11]本発明の他の実施形態に係る光電変換装置101の正面図である。
- [図12]図11の基板102の表面の電子顕微鏡写真を示す図である。



[図13] 図11の光電変換装置101のプラズモン共鳴スペクトルを示すグラフである。

[図14] 図11の光電変換装置101に連続白色光を照射した場合の電流電位特性を示すグラフである。

[図15] 図11の光電変換装置101に二価の酸化鉄と三価の酸化鉄とを様々な濃度条件下で添加した場合の開放起電力の測定結果を示すグラフである。

[図16] 図11の光電変換装置101に二価の酸化鉄と三価の酸化鉄とを様々な濃度条件下で添加した場合の開放起電力の測定結果を示すグラフである。

[図17] 図11の光電変換装置101の光電変換効率の波長依存性を示すグラフである。

[図18] 図1及び図11に示す光電変換装置1, 101における光電流励起のメカニズムを説明するためのエネルギーダイアグラムである。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照しつつ本発明に係る光電変換装置及びそれを含む光検出装置の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、各図面は説明用のために作成されたものであり、説明の対象部位を特に強調するように描かれている。そのため、図面における各部材の寸法比率は、必ずしも実際のものとは一致しない。

[0020] 図1は、本発明の好適な一実施形態に係る光電変換装置1の正面図である。この光電変換装置1は、様々な波長の入射光を捕集して、その光を局在化させて増幅させることが可能な光アンテナとしての機能を有する金属微細構造を利用することにより、広範囲の波長領域の光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換システムである。この光電変換装置1は、例えば、太陽電池や赤外CCDカメラに代表される光センサに応用することができる。

[0021] 同図に示すように、光電変換装置1は、酸化チタン( $TiO_2$ )を含む基板2と、基板2上に密着層2cを介して配列された複数の金属微細構造体3と、基板2とともに電解質溶液Lを収容する容器4と、電解質溶液L中に挿入

された対電極 5 及び参照電極 6 とを有している。また、基板 2 の裏面、対電極 5、及び参照電極 6 には、電気計測機 8 が電氣的に接続されている。

[0022] 基板 2 は、結晶性の高いルチル型単結晶酸化チタンから成り、その基板の(001)面である表面 2 a 上の中央部には金属微細構造体 3 が配列され、裏面 2 b 側のほぼ全面には導電層 7 が形成されている。この基板 2 は、水素還元雰囲気下の 900 度の温度で約 2 時間アニール処理が施され、表面 2 a が鏡面研磨された例えば 10mm×10mm のサイズを有する半導体基板である。なお、基板 2 の表面 2 a 上の金属微細構造体 3 の配置領域には、クロム、チタン等の金属薄膜である密着層 2 c が形成され、金属微細構造体 3 は、この密着層 2 c を介して基板の表面 2 a に付着されることにより、基板 2 との密着度が增强されている。この場合、金属微細構造体 3 の配置領域は、例えば、2.5mm×2.5mm のサイズに設定されている。基板 2 に積層された導電層 7 は、例えば InGa 合金から成り、基板 2 の裏面 2 b 側とオーミックコンタクトを取るために裏面 2 b に塗布されることにより形成される。なお、基板 2 はバルク状のルチル型単結晶酸化チタンに限定されるものではなく、単結晶酸化チタンの集合体である、結晶性の高い薄膜状の酸化チタンからなる基板であっても良い。結晶性の高い薄膜状の酸化チタンからなる基板は、工業的量产に適用しやすい点で好適である。

[0023] この基板 2 上に配列される複数の金属微細構造体 3 は、金、銀、銅、白金等の金属材料から成り、そのサイズや形状により様々な波長の入射光に対してプラズモン共鳴吸収性を有する。このプラズモン共鳴吸収性とは、入射光と共鳴してその光を局在化して電場を增强させ、いわゆる局在表面プラズモンと言われる現象を引き起こす性質である。なお、金属微細構造体 3 としては、金属以外の材料を上記の金属材料でメッキした構造体であってもよい。

[0024] 図 2 には、図 1 の基板 2 の表面の電子顕微鏡写真を示す。同図に示すように、金属微細構造体 3 は、基板 2 の表面 2 a 上において、X 軸方向、及び X 軸方向に対して垂直な Y 軸方向に沿って、一定間隔で 2 次元的に配列されている。また、金属微細構造体 3 は、一定のサイズ、例えば、X 軸方向に沿っ

た長さ210nm、Y軸方向に沿った幅90nm、表面2 aからの高さ40nmのサイズを有し、隣接する面が全て直角に交わる略直方体の形状に形成されている。「サイズが一定」とは、各金属微細構造体3の表面2 aの上方から見たときの面積、各金属微細構造体3の体積、及び各金属微細構造体3の表面2 aからの高さがそれぞれほぼ一定であることを意味し、「面積が一定」とは面積の変動率が5%以下、好ましくは2%以下であり、「体積が一定」とは体積の変動率が5%以下、好ましくは3%以下であり、「高さが一定」とは、高さの変動率が10%以下、好ましくは5%以下であることを意味する。

[0025] ここで、金属微細構造体3の表面2 aの上方から見た面の各頂点は必ずしも直角である必要はなく、丸みを帯びた形状であっても良いし、頂点が削られた形状であってもよい。ただし、各頂点は全て一様な形状を有していることが望ましい。さらに言えば、金属微細構造体3の形状は直方体には限定されず、2つに切断したときに切断した2つの金属微細構造がそれぞれ同一の形状を持つような切断面が存在する形状であればよい。

[0026] また、金属微細構造体3のサイズは所定のサイズには限定されないが、プラズモン共鳴吸収を有効に生じさせるためには、体積相当径で1nm~1000nmであることが望ましく、10nm~500nmであることがさらに望ましい。具体的には、面積が100nm<sup>2</sup>~30000nm<sup>2</sup>程度であり、体積が1000nm<sup>3</sup>~3000000nm<sup>3</sup>程度であり、高さが5nm~300nm、さらには10nm~100nm程度であることが望ましい。

[0027] また、上述したように金属微細構造体3は一定の間隔で配列されている。この「一定の間隔」とは、隣接する構造体との距離の変動率が5%以下であることを意味している。

[0028] 図1に戻って、上記構成を有する基板2の表面2 aの端部には、基板2とともに電解質溶液Lを収容するための容器4が、金属微細構造体3の配置領域を取り囲むように接合されている。このような容器4に塩化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化鉄、過塩素酸カリウム、フェリシアン化カリウム、又はフェロセンカルボン酸等を含む電解質溶液Lが収容されることにより、表面2 aの金属微細構造体3の配置領域上の空間が電解質溶

液Lによって満たされる。

[0029] さらに、容器4の電解質溶液L中には、上部の開口端4 aから対電極5及び参照電極6が挿入されている。対電極5の材料としては、白金(Pt)、参照電極6としては、飽和カロメル電極(SCE)が挙げられる。なお、TiO<sub>2</sub>半導体作用電極として機能する基板2は、直径2mmの窓を有する遮光性を有する電極ホルダー(図示せず)に導入されており、これによって、表面2 a上の金属微細構造体3の配置領域のみに電解質溶液Lが接触し、外部から光が照射されるように構成されている。

[0030] 次に、光電変換装置1の基板2への金属微細構造体3の形成方法について説明する。

[0031] まず、基板2の表面2 aにポジ型電子リソグラフィ用レジスト溶液をスピコート(回転)塗布した後、ベイクング(加熱)を行い、レジスト溶液を除去し、レジスト薄膜を基板2上に形成する。このとき、金属微細構造体3の微細化を実現するためには、基板2上に形成するレジスト薄膜の膜厚はマイクロメートル以下、例えば、200nm程度以下であることが望ましい。これは、レジストの膜厚を200nm以上にすると、電子ビームで描画露光を行う際に、厚いレジスト膜全体を電子線で露光しなければならず、電子線の加速電圧を極端に高くする必要がある。極端に高い加速電圧では描画の空間分解能がかえって低下してしまうので、金属微細構造体3を精密に描画する空間分解能を達成するためには、200nm以下の膜厚が適当である。

[0032] そして、形成したレジスト薄膜に、例えば、電子ビーム露光装置によって所定のパターンを描画する。この所定のパターンとは、所望の金属微細構造体3の配置パターンをトレースしたものである。電子ビームの加速電圧を大きくすれば加工(描画)の空間分解能が向上する。一方、露光のドーズレートを大きくすれば露光時間が長くなり、露光時間が長くなれば露光最中の試料自身の振動(例えば、実験室の空調ノイズや装置自身の極めて微細な振動ノイズなど)が無視できなくなり、加工形状端の「ぼやけ」などが発生してしまい、加工分解能の低下につながるおそれがある。従って、電子ビームの

加速電圧及び露光のドーズレートは適切な関係の値に設定される。

- [0033] その後、電子線露光描画を行ったレジスト薄膜の現像、リンス、乾燥を行う。この現像の時間は、適宜適切な時間が設定される。
- [0034] さらに、基板 2 上に、密着層 2 c となるクロム或いはチタン、次に金属微細構造体 3 の材料となるプラズモン共鳴吸収性を有する金属を順にスパッタリングにより成膜する。クロム層或いはチタン層は厚さが 2nm 程度であり、基板 2 と金などの金属材料との付着性を高めうる。金属微細構造体 3 となる金属の膜厚は 10nm~100nm である。
- [0035] そして、基板 2 上から余分なレジスト材料を除去（剥離）して、複数の金属微細構造体 3 を作製する。この工程におけるレジスト除去は「リフトオフ」と呼ばれる。このリフトオフでは、例えば、基板 2 をレジストリムーバと呼ばれる薬剤に浸し、超音波洗浄することにより、余分なレジストを除去する。ここでは、常温で超音波洗浄を行っても、余分なレジストが除去しきれない場合があるので、65° C~70° C に加熱しながらこの超音波洗浄を行うことにより、余分なレジストを除去することが好ましい。
- [0036] 上述した光電変換装置 1 は、基板 2 に形成された導電層 7、対電極 5、及び参照電極 6 に電氣的に接続された電気計測機 8 を用意することで、外部から基板 2 の表面 2 a に向けて入射する入射光 I を検出する光検出装置として用いることもできる。
- [0037] このような光検出装置を用いて入射光 I を検出しようとする際には、容器 4 内の基板 2 の表面 2 a 上の空間に電解質溶液 L を収容した状態で、外部から入射光 I を、基板 2 の表面 2 a に向けて照射させる。そして、電気計測機 8 によって、3 端子方式を用いた光電気化学測定を実行させることで、対電極 5 と導電層 7 との間を循環して生成される光電流が検出される。
- [0038] 以上説明した光電変換装置 1 によれば、結晶性の高い酸化チタンを含む基板 2 と、その基板 2 の表面 2 a 上に金属薄膜からなる密着層 2 c を介して所定間隔で所定方向に沿って配置されたナノサイズの金属微細構造体 3 に向けて入射光 I を入射することで、金属微細構造体 3 においてプラズモン共鳴が

誘起され、金属微細構造体3と基板2との界面において形成された強い近接場光が電子励起を誘起し、それに伴って基板2に電子が注入される。すなわち、金属には自由電子が存在するが、その自由電子が入射した光の振動電場によって揺さぶられることにより自由電子の集団運動が誘起され、その結果、金属微細構造体3がエネルギーを獲得する。このとき、金属微細構造体3は、パラボリックアンテナのように分子などに比べて面積が広いので、光と効率よく共鳴し、共鳴現象をある空間に局在化させるだけでなく、ある程度の時間光を閉じ込めることができる。一般には光はナノ構造を数10a (アト) secで通過してしまいが、このプラズモンの位相緩和時間は、10f (フェムト) sec以上も持続する。これにより、微弱な光を増幅して有効利用するのみならず、金属ナノ構造がエネルギーを獲得するので、金属からの電子移動による半導体基板への電子注入が可能になる。また、可視光の光だけでなく赤外光の光でも電子移動が可能になり、金属ナノ構造の設計により、例えば太陽光発電に利用する場合に、太陽光の広い波長域の光を有効利用できる。

[0039] そして、注入された電子が基板2から導電層7を介して外部に取り出された後、対電極5を通じて電解質溶液Lに戻されることにより、光電変換装置1を介して循環する光強度に応じた光電流が生成される。ここで、金属微細構造体3と共鳴する光の波長領域は、基板表面2a上の金属微細構造体3の配置間隔及びサイズによって様々に制御可能であり、その波長範囲も容易に広くすることができる。特に、基板2上で一定の規則で配列された金属微細構造体3と結晶性の高い酸化チタン基板2とを密着層2cを介して強固に付着させることで、金属微細構造体3と基板2との接合界面における密着度が向上する。その結果、様々な波長の光が空間的及び時間的に金属微細構造体3と酸化チタン基板2との接合界面に閉じ込められることで、広い波長領域の光に対して光電変換を可能にし、従来技術では実現できなかった赤外波長領域においても光電変換を実現することができる。さらには、基板2上に金属微細構造体3を電子線リソグラフィ/リフトオフ法によって形成するという比較的簡易な製造工程によって製造が可能になる。

- [0040] 以下、アルゴン脱気条件下においてハロゲンランプ及びバンドパスフィルタ（半値幅10nm）を用いて単色光を基板2に照射した場合の、光電変換装置1に関する各種測定結果を示す。
- [0041] 図3は、入射光Iの波長に対する吸光特性を示すグラフである。この結果が示すように、長さ210nm、幅90nm、高さ40nmのサイズの金属微細構造体3に関しては、Y軸方向の電子振動に基づいて誘起されたプラズモン共鳴バンド（中心波長：700nm）と、X軸方向のプラズモン共鳴バンド（中心波長：1100nm）の2つが観測されている。
- [0042] また、図4には、電解質溶液Lとして塩化カリウム水溶液を用いた場合に3電極方式で光電気化学測定を実施した結果を示している。この結果により、波長が750nm及び1100nmの近赤外光を照射しても、参照電極6に対する0～0.1Vの印加電圧でほぼ一定の光電流が観測された。
- [0043] さらに、図5は、入射光Iの波長と光電変換効率との関係を示すグラフである。この光電変換効率（IPCE（%））は、流れる電子数（電流）の入射した光子数（入射光強度）に対する割合から求められる。これにより、図3において観測されたプラズモン共鳴バンドに対応して、波長700nmと波長1100nmにピークを有する光電流アクションスペクトルが観測された（無偏光条件）。なお、金属微細構造体無しの基板2で同様な測定を行ったところ、450nm以下でしか光電流は観測されないことが確認された。つまり、一般にTiO<sub>2</sub>基板は、そのバンドギャップが約3.2eVの紫外域にあり、紫外光（波長400nm以下）でのみしか光電変換できない。また、従来色素増感太陽電池によっても可視域の光が光電変換されるのみである。これに対して、本実施形態では、従来光電変換装置では達成されなかった赤外領域、特に1100nmの近赤外領域で光電変換が実現される。
- [0044] 一方、図6には、入射光Iを偏光照射条件で入射させて、図5と同様な測定を行った結果を示す。この結果から、横方向（Y軸方向）のプラズモンを誘起するための偏光照射条件では、横方向のプラズモン共鳴バンドと対応した波長域のみで光電流が観測され、縦方向（X軸方向）のプラズモンを誘起

するための偏光照射条件では、縦方向のプラズモン共鳴バンドと対応した波長域において選択的に光電流が観測されることがわかる。つまり、プラズモン共鳴がアンテナのように光を捕集して、酸化チタンへの電子注入が行われていることが明らかになった。

[0045] 次に、図8及び図9には、基板2上の金属微細構造体3の配置間隔を様々に変更した場合の光電変換装置1に関する測定結果を示している。ここでは、金属微細構造体3のサイズは125nm×125nm×40nmで一定とし、図7(a)～(c)に示すように、構造間距離を275nm、175nm、75nmと変化させた。

[0046] 図8は、入射光Iの波長に対する吸光特性を示すグラフである。この結果が示すように、基板2の表面2a上方から見た形状が正方形の金属微細構造体3では、縦横の長さ比が同じ為に、プラズモン共鳴スペクトルは800-900nm付近に一つのバンドしか観測されていないが、金属微細構造体3の密度を高くすると、入射光Iと金属微細構造体3との共鳴効率が高くなっていることがわかる。また、図9に示す光電流アクションスペクトルにおいても、金属微細構造体3の密度を高くすると光電変換効率が高くなること、また、プラズモン共鳴バンドの波長と密接に相関関係があることが示されている。この測定結果は、金属微細構造体3の構造設計次第で光電変換効率を向上させることが可能になることを示している。

[0047] また、図10には、波長750nmの入射光Iを照射した場合の印加電圧-光電流特性の温度依存性を示す。この測定結果より、光電変換装置1においては、動作温度が高くなるほど光電変換効率が上昇することが示されている。従来の一般的なシリコン太陽電池では、動作温度が高いと効率が減少する場合があった。これは、高温において禁制帯幅（シリコンの場合1.2eV）が減少することで出力電圧が低下することに起因する。一方、本実施形態では、温度上昇が金属から酸化チタンへの電子注入、又は電解質溶液中の電子供与体分子から金属への電子移動速度を増加させているものと想定される。

[0048] 次に、本発明の他の実施形態について説明する。図11は、本発明の他の実施形態に係る光電変換装置101の正面図である。この光電変換装置10



1は、本発明を可視光領域から近赤外光領域まで光電変換を可能にした2極式の光電変換装置である太陽電池として適用した例である。この光電変換装置101と光電変換装置1との主な相違点は、光電変換装置101が参照電極を含まない2極式である太陽電池としての構成を採用した点と、対電極の材料及び形状が異なる点である。

[0049] 同図に示す光電変換装置101は、基板102として0.05wt%でニオブ(Nb)をドーピングしたルチル型単結晶酸化チタン基板を有しており、その基板102の(001)面である表面102a上の中央部には密着層102cを介して金属微細構造体103が配列され、裏面102b側のほぼ全面には導電層107が形成されている。この基板102は、表面102aが10mm×10mmのサイズを有し、基板2と同様な加工方法により、表面102a上の2.5mm×2.5mmの中央領域に金属微細構造体103が形成されている。詳細には、基板102の表面102a上の金属微細構造体103の配置領域には、金属薄膜である密着層102cが形成され、金属微細構造体103は、この密着層102cを介して基板の表面102aに付着されることにより、基板102との密着度が増強されている。基板102に積層された導電層107は、例えばInGa合金から成り、導電層7と同様にして裏面102bに塗布されることにより形成される。

[0050] 図12には、図11の基板102の表面の電子顕微鏡写真を示す。同図に示すように、基板102の表面102a上において一定間隔で2次元的に配列された金属微細構造体103は、X軸方向に沿った幅110nm、Y軸方向に沿った長さ240nm、表面102aからの高さ40nmのサイズを有している。このような構造の金属微細構造体103が形成された基板102は、表面102aに入射する入射光Iの波長に対する水中における吸光特性として、図13に示すような特性を有する。すなわち、X軸方向の電子振動に基づいて誘起されたプラズモン共鳴バンド(中心波長:650nm)と、Y軸方向のプラズモン共鳴バンド(中心波長:1000nm)の2つが観測される。

[0051] また、光電変換装置101は、上記構成の基板102の表面102aの金

属微細構造体 103 に対向するように設けられた対電極である透明電極板 105 と、側壁部 104 a 及び基台部 104 b から成り、基板 102 及び電解質溶液 L を收容する容器 104 とを備えている。

[0052] この透明電極板 105 は、酸化インジウム錫 (ITO) やフッ素添加酸化錫 (FTO) 等から成る平板状の透明電極であり、入射光 I を可視光領域から近赤外光領域を含む広い波長領域で透過させる性質を有する。透明電極板 105 は、筒状部材である側壁部 104 a を挟んで、平板状の部材である基台部 104 b とほぼ平行になるように配置されている。

[0053] そして、基板 102 は、基台部 104 b の透明電極板 105 側の面 104 c 上に載置されることにより、透明電極板 105 及び容器 104 によって形成される閉空間に收容される。このとき、基板 102 の金属微細構造体 103 と透明電極板 105 とは、所定間隔 (例えば、5mm) を空けるように配置される。ただし、この金属微細構造体 103 と透明電極板 105 との間隔は一例であり、溶液抵抗によって引き起こされる電圧降下の軽減、及び発電効率の向上の観点から、より短く設定してもよい。

[0054] さらに、この容器 104 内には、透明電極板 105 と接触するまで電解質溶液 L が導入されている。これにより、基板 102 の金属微細構造体 103 の配置領域と透明電極板 105 との間の空間が電解質溶液 L によって満たされる。

[0055] このような透明電極板 105 には、銀などの金属ペーストを用いて導線 106 A が接続され、基板 102 の導電層 107 には導線 106 B が接続される。この導線 106 B は、基台部 104 b に形成された貫通孔 104 d を通って導電層 107 から外部に延びている。これらの導線 106 A, 106 B が二極式の光電気化学測定を行う電気化学アナライザー 108 に接続されることにより、光電変換装置 101 は、電気化学アナライザー 108 を含む光検出装置として応用することができる。ここで、この電気化学アナライザーに代えて電流電圧計、半導体パラメーターアナライザー等を使用してもよい。

- [0056] なお、TiO<sub>2</sub>半導体作用電極として機能する基板102は、直径2mmの窓を有する遮光性を有する電極ホルダー（図示せず）に導入されており、これによって、表面102a上の金属微細構造体103の配置領域のみに電解質溶液Lが接触し、外部から光が照射されるように構成されている。
- [0057] 図14には、上記構成の光電変換装置101に電気化学アナライザー108を接続し、透明電極板105に向けて外部から波長領域500~1300nmの連続白色光を照射した場合の電流電位特性（I-V曲線）の測定結果を示している。この結果から、光電変換装置101では、開回路電圧V<sub>OC</sub>が0.37V、短絡電流密度J<sub>SC</sub>が78 μA/cm<sup>2</sup>が得られ、太陽電池として有効に機能していることが分かった。
- [0058] ここで、電池としての起電力は支持電解質水溶液中の電子ドナーやアクセプターの種類およびその濃度比によって大きく異なることが一般的に知られている。そこで、光電変換装置101において二価および三価の酸化鉄で電子ドナー・アクセプター系を構築し、濃度条件の最適化を行った。図15には、二価の酸化鉄と三価の酸化鉄とを1:1のモル比で支持電解質水溶液に添加し、様々な濃度条件下で開放起電力の測定を行った結果を示している。この結果から、鉄イオン濃度が1.0×10<sup>-3</sup>Mときに約380mVの最大起電力が得られることが分かった。これは、酸化鉄の価電子帯とドナーの酸化還元電位によって決定される起電力と対応している。ドナー・アクセプター分子が少ないときには、陰極におけるアクセプター分子の逆反応が進行しないため、高い起電力を得ることができないが、10<sup>-7</sup>M程度以上アクセプター分子を添加したところから急激に起電力が大きくなっていることが判明した。さらに鉄イオン濃度を増加させると、10<sup>-3</sup>M程度以上の濃度で鉄イオンを添加すると起電力が低下していくことも判明した。
- [0059] さらに、図16には、二価の酸化鉄と三価の酸化鉄の総濃度を1.0×10<sup>-3</sup>Mで固定し、そのモル比を変化させながら開放起電力の測定を行った結果を示している。この結果から、二価鉄イオンのモル比が0.5~0.6程度のときに起電力は極大値を示すことが分かった。これは、光起電力が、ドナー・アクセプ

ター分子と酸化チタンの価電子帯とのエネルギー差によってのみ決定されるのではなく、陰極におけるアクセプター分子の還元反応も起電力に大きく関与していることを示している。

[0060] 以上説明した光電変換装置 101 によれば、光電変換装置 1 による効果に加えて、紫外光、可視光、および赤外光を用いて光電変換が可能であり、太陽光の全波長を電気的なエネルギーに変換可能な太陽電池を実現することができる。また、二極式を採用することで小型かつ薄型のデバイスを実現することができる。さらに、平板状の透明電極板 105 を対電極として用いることで、基板表面における光電変換可能な波長範囲を広げることができる。その結果、対極による光吸収、反射および散乱による入射光の損失を軽減することができる。

[0061] 図 17 には、光電変換装置 101 における入射光 I の波長と光電変換効率との関係を示すグラフである。これにより、図 13 において観測されたプラズモン共鳴バンドに対応して光電流アクションスペクトルが観測された。また、この結果から、光電変換装置 101 は、紫外光、可視光、および赤外光に対して常温で効率的な光電変換を実現することが分かった。

[0062] このように、光電変換装置 101 は、紫外、可視および赤外光を用いて光電変換が可能であり、太陽光の全波長を電気的なエネルギーに変換可能な全波長対応型太陽電池を構築できる。従って、赤外光は人間の皮膚に対しても透過率が高いことから、光電変換装置 101 では、一度体内に埋め込めば半永久的に発電が可能にされるとともに、体内の健康状態をモニターする機器として埋め込み型にすることも可能にされる。その結果、本実施形態は、在宅診断やテーラーメイド医療における次世代の科学技術への要求にも応える発明となっている。なお、本実施形態は、チタン、金、酸素、塩化カリウム等のいずれもすでに医療上安全性が保障されている元素で構成されているのも特徴の一つである。

[0063] ここで、図 18 には、光電変換装置 1, 101 における金 (Au) からなる金属微細構造体 3, 103 と基板 2, 102 との間における光電流励起の

メカニズムを説明するためのエネルギーダイアグラムを示している。同図に示すように、基板 2, 102 側の金属微細構造体 3, 103 との接合界面には、ショットキーバリアが形成されている。例えば、金属微細構造体 3, 103 に対して 700nm より短波長の光が入射することによって局在化表面プラズモン (LSP: Localized Surface Plasmon) が励起されると、d バンドから s p 伝導帯バンドへのバンド間遷移が引き起こされる。そして、励起された電子と電子ホールとのペアが基板 2, 102 と金属微細構造体 3, 103 との間の界面付近に生じ、ホールは基板 2, 102 の表面状態に捕捉される。金 (Au) の d バンドの状態密度はフェルミレベルから 1.8eV 程度下がることが知られているので、700nm~1300nm の波長の光によって引き起こされる d バンドから s p 伝導帯バンドへのバンド間遷移の確率は極めて低いと考えられる。しかしながら、プラズモン増強効果によって局在的に強められた非常に強い光近接場が、金属微細構造体 3, 103 から基板 2, 102 への電子輸送の結果として近赤外波長における電子励起を助長する。このプラズモン増強効果は、金属微細構造体 3, 103 の端部 (特に、金属微細構造体 3, 103 と基板 2, 102 との間の界面) における空間的及び時間的閉じ込めによって得られる。ここで、同図に示すように、基板 2, 102 上に金属微細構造体 3, 103 を配置することにより、金属微細構造体 3, 103 のフラットバンド電位が正シフトし、1eV の光照射によっても励起電子が基板 2, 102 の伝導帯バンドに移動し、ホールは水酸化物や水分子の多電子酸化を介して光電流が生成されるものと考えられる。なお、酸化チタンウェハ上に配置された金のナノ構造の電位が正シフトをすることは、次の 2 つの文献に説明されている。

「Nakato, Y.; Shioji, M.; Tsubomura, H. “Photoeffects on the Potentials of Thin Metal-Films on a n-TiO<sub>2</sub> Crystal Wafer – The Mechanism of Semiconductor Photocatalysts.” Chem. Phys. Lett. 1982, 90, 453-456.」

;

「Nakato, Y.; Tsubomura, H. “Structures and Functions of Thin Metal

Layers on Semiconductor Electrodes.” J. Photochem. 1985, 29, 257-286 .」

[0064] なお、本発明は、前述した実施形態に限定されるものではない。例えば、本実施形態の光電変換装置 1 は 3 極を有しているが、参照電極 6 を含まない 2 極で動作させることも可能である。

[0065] ここで、対電極（陰極）は、基板の表面上の金属構造体に対向するように設けられた平板状の透明電極であることが好ましい。このような対電極（陰極）を備えれば、基板表面における光電変換可能な波長範囲を広げることができる。その結果、対極による光吸収、反射および散乱による入射光の損失を軽減することができる。

[0066] また、容器内の電解質溶液中に挿入された参照電極をさらに備えていてもよい。こうすれば、三電極方式によっても広い波長領域における光電変換を実現することができる。

[0067] また、金属構造体は、表面上において第 1 の方向及び第 1 の方向に垂直な第 2 の方向に沿って、2 次的に配列されている、ことが好ましい。この場合、金属構造体の配列密度を調整することによって容易に光電変換効率および波長感度を制御することができる。

### 産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、赤外光でも光電変換が可能となることから、太陽光の広い波長を損失少なくエネルギー変換する太陽電池に応用することが可能である。また、赤外光を電気的に検出する常温で動作可能な赤外 CCD カメラ等の光センサにも応用可能である。太陽電池として応用した場合は、人間の体内に埋め込んで半永久的に発電を可能にすることもでき、体内の健康状態をモニターする測定機器に埋め込み型にするなどの用途も考えられる。

### 符号の説明

[0069] 1, 101…光電変換装置、2, 102…基板、2a, 102a…表面、2b, 102b…裏面、2c, 102c…密着層、3, 103…金属微細構造体、4, 104…容器、5, 105…対電極、7, 107…導電層、8,

108…電気計測機、I…入射光、L…電解質溶液。

## 請求の範囲

- [請求項1] 単結晶酸化チタンを含む基板と、  
前記基板の表面上に形成された金属薄膜である密着層と、  
前記密着層の表面上に所定の間隔で所定方向に沿って配置された体積が $1,000\text{nm}^3$ 以上 $3,000,000\text{nm}^3$ 以下の金属構造体と、  
前記基板の表面上の前記金属構造体の配置領域に電解質溶液を収容する容器と、  
前記基板の裏面に形成された導電層と、  
前記容器内の前記電解質溶液に接触する対電極と、  
を備え、  
前記金属構造体は、前記密着層を介して前記基板に付着されており、  
、  
前記基板の金属構造体との界面には、ショットキーバリアが形成されており、  
プラズモン共鳴現象によって赤外領域の光に対して光電変換を行う、  
、  
ことを特徴とする光電変換装置。
- [請求項2] 前記対電極は、前記基板の表面上の前記金属構造体に対向するように設けられた平板状の透明電極である、  
ことを特徴とする請求項1記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記容器内の前記電解質溶液中に挿入された参照電極をさらに備える、  
ことを特徴とする請求項1又は2記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記金属構造体は、前記表面上において第1の方向及び前記第1の方向に垂直な第2の方向に沿って、2次元的に配列されている、  
ことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換装置。  
。
- [請求項5] 請求項1記載の光電変換装置と、



前記導電層及び前記対電極に接続された電気計測器と、  
を備えることを特徴とする光検出装置。

[請求項6]

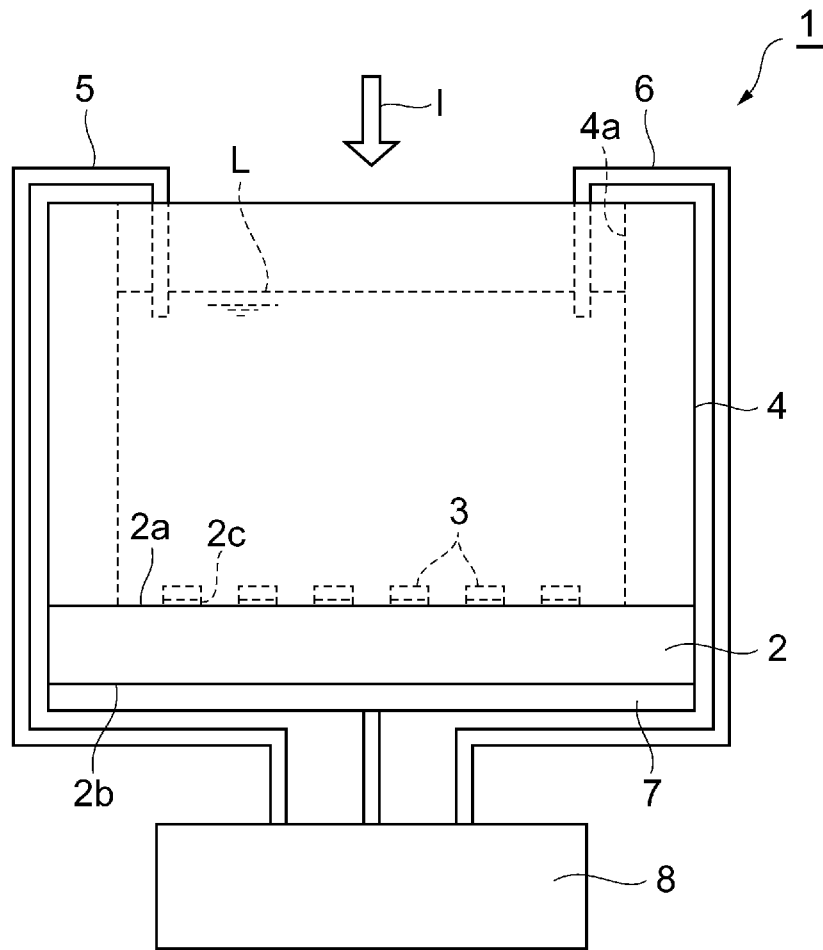
所定の間隔で所定方向に沿って体積が $1,000\text{nm}^3$ 以上 $3,000,000\text{nm}^3$ 以下の金属構造体が、金属薄膜である密着層を介して付着されることにより配置された単結晶酸化チタンを含む基板の表面上に、電解質溶液を収容した状態で光を照射させるステップと、

前記電解質溶液に接触する対電極と、前記基板の裏面に形成された導電層との間に生成される光電流を検出するステップと、  
を備え、

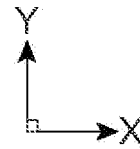
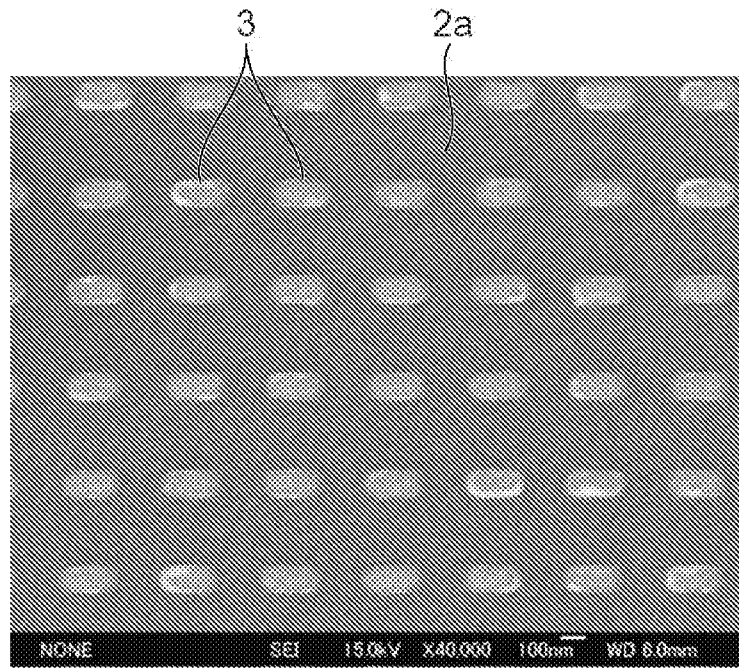
前記基板の金属構造体との界面には、ショットキーバリアが形成されており、

プラズモン共鳴現象によって赤外領域の光に対して光電変換を行うことを特徴とする光検出方法。

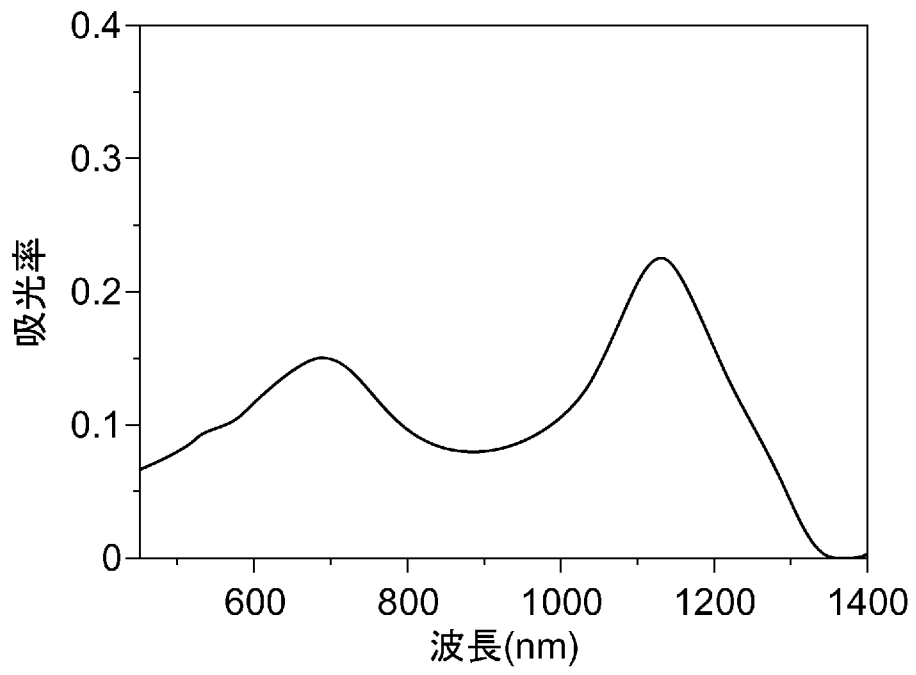
[図1]



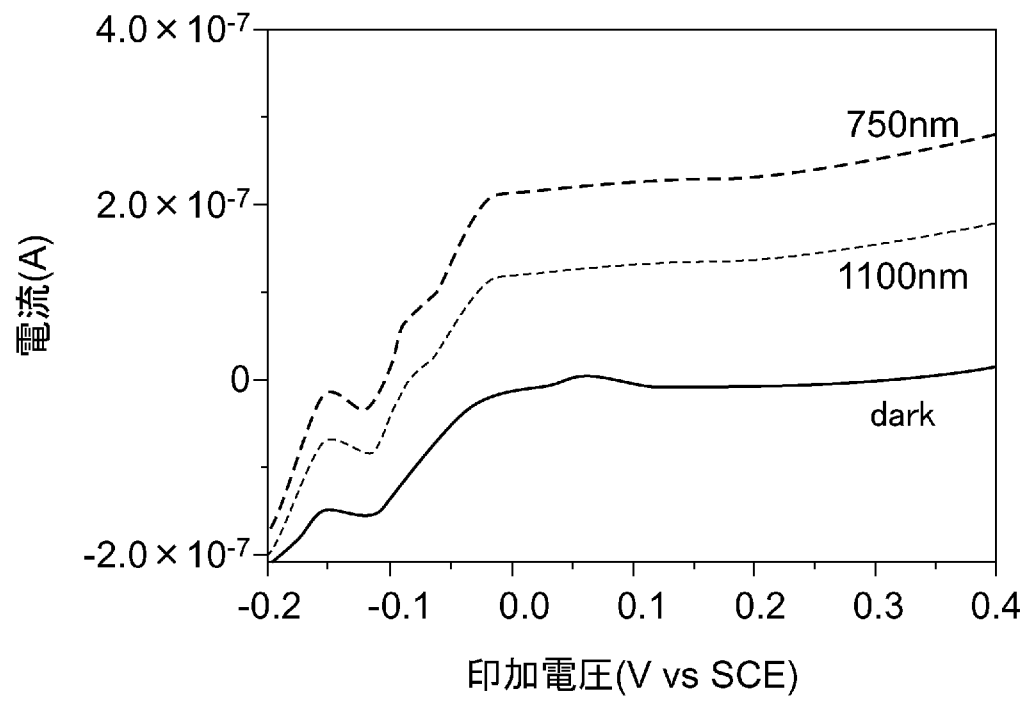
[図2]



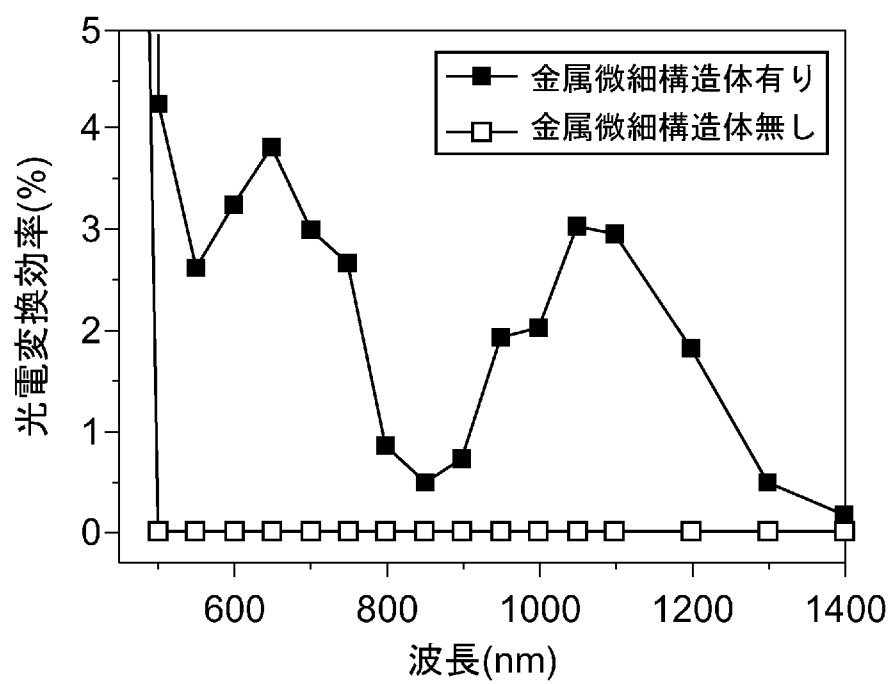
[図3]



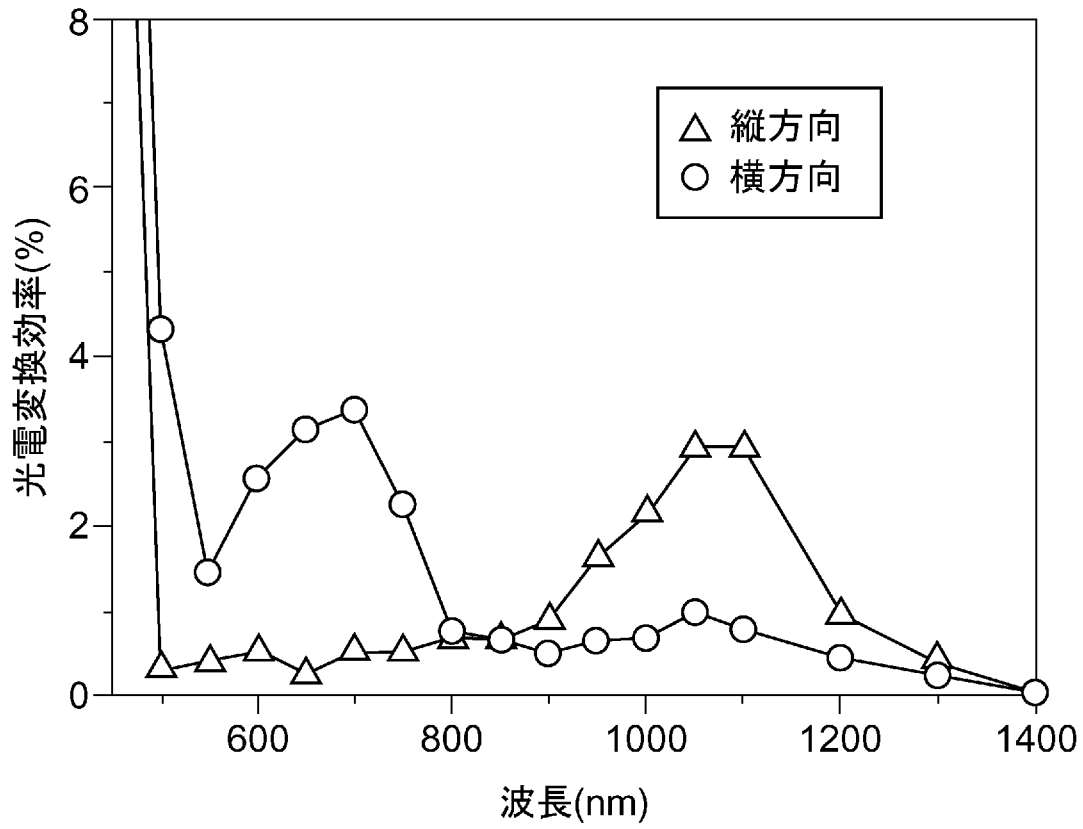
[図4]



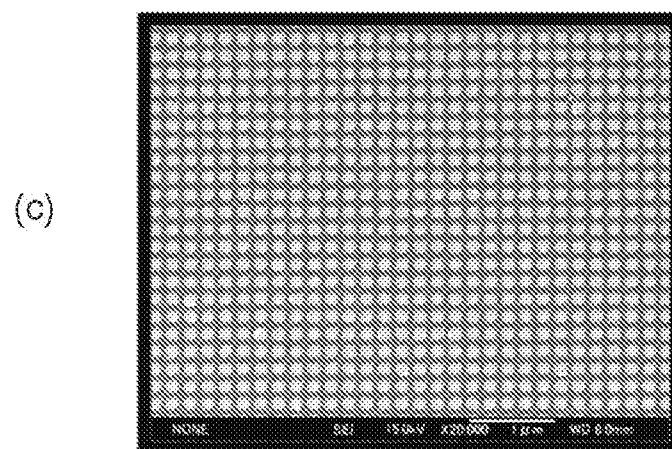
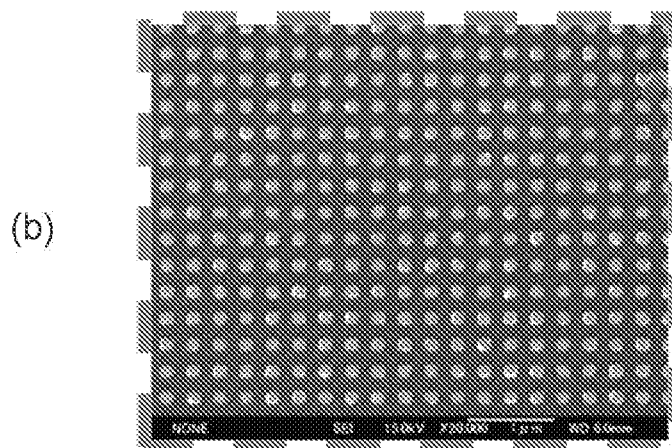
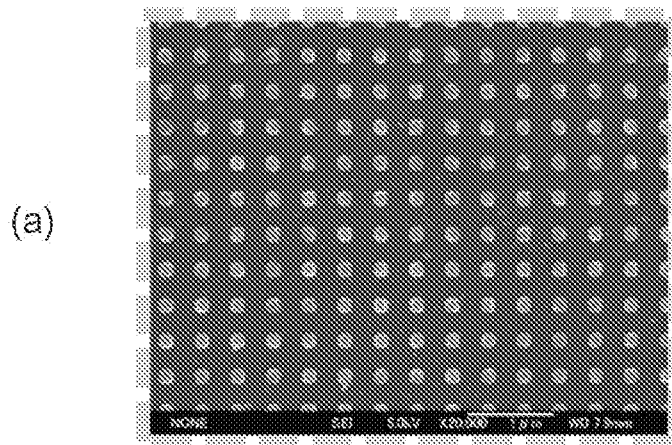
[図5]



[図6]

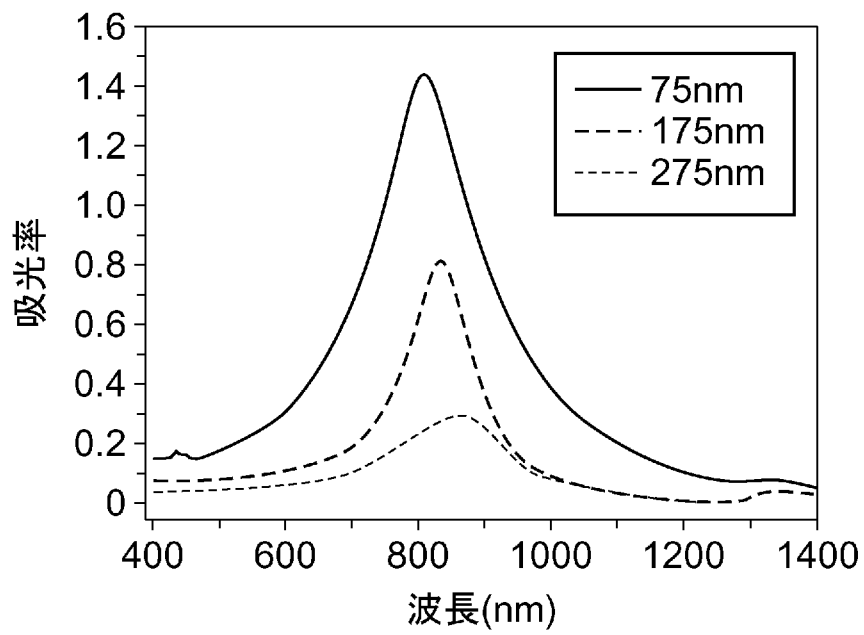


[図7]

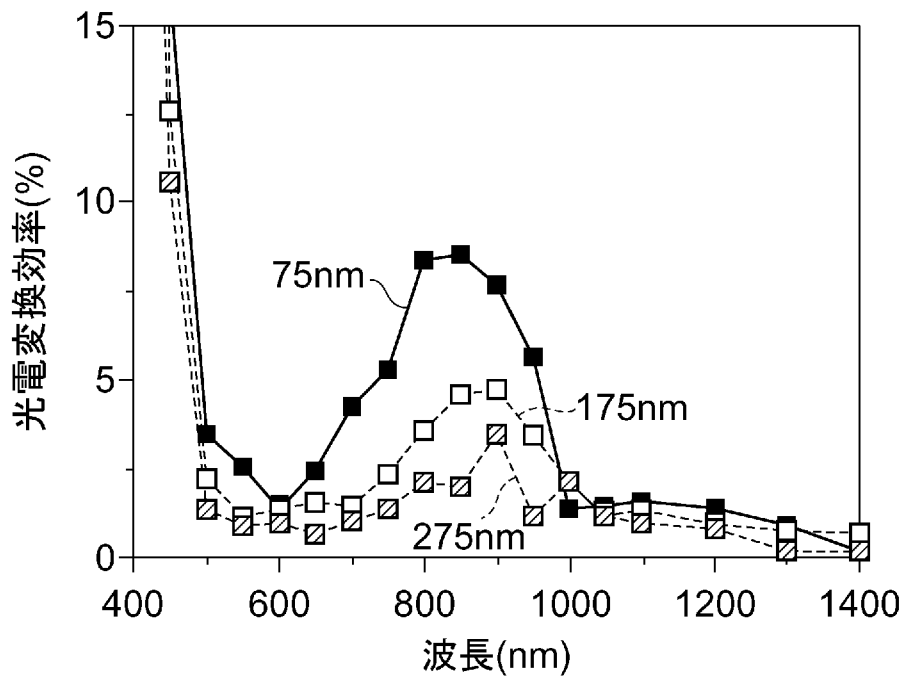




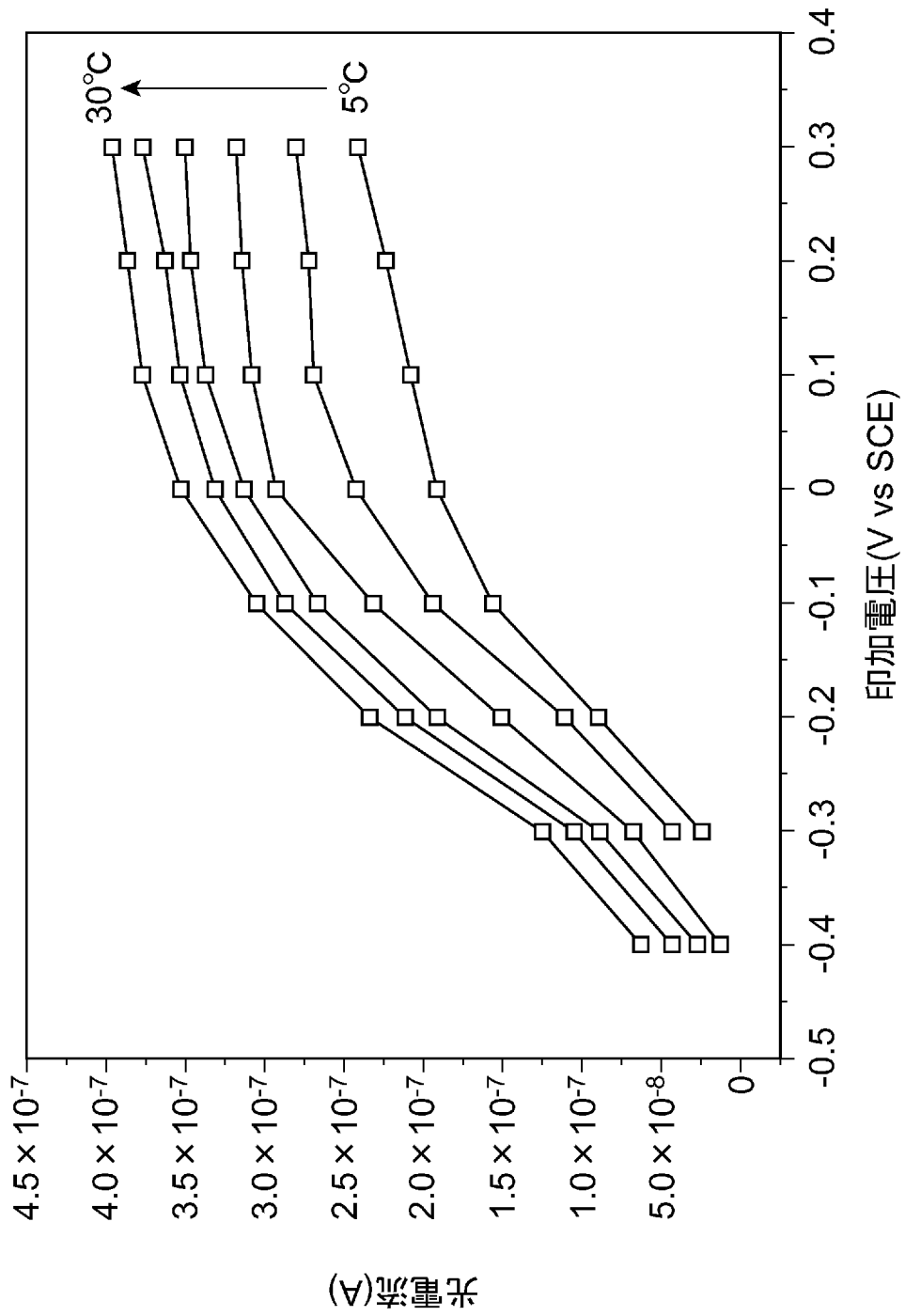
[図8]



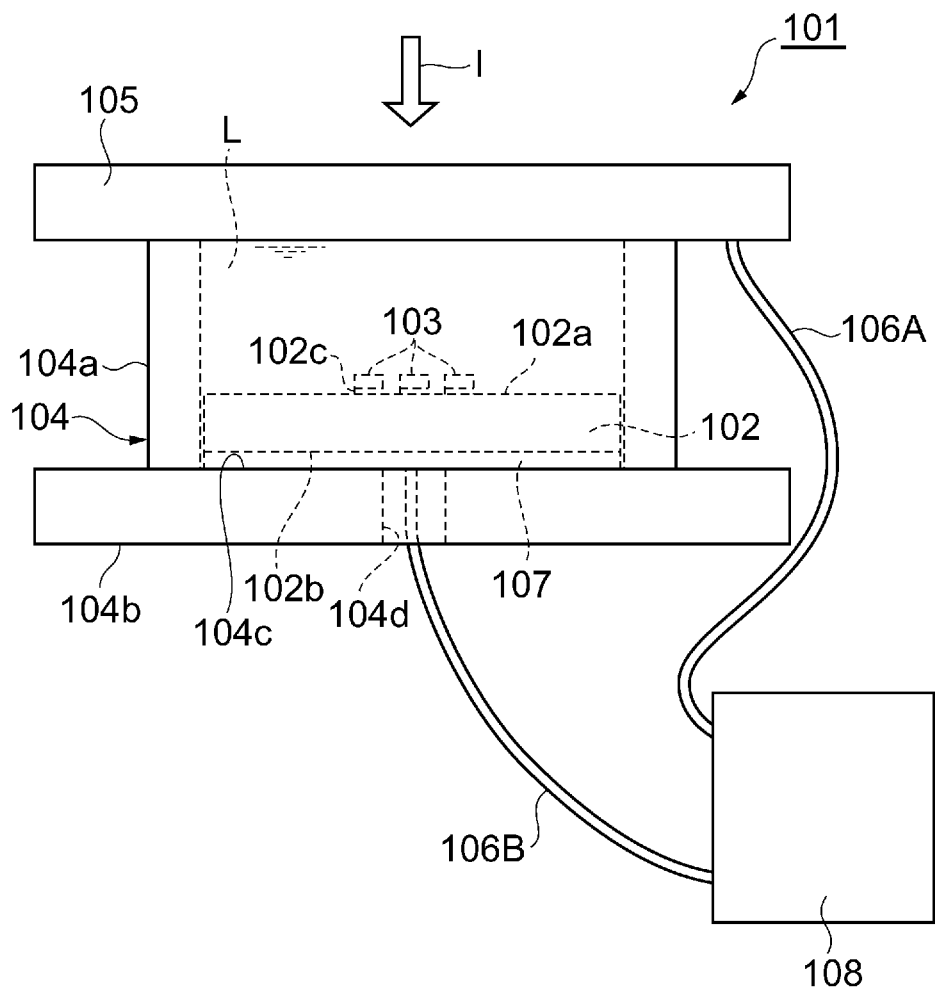
[図9]



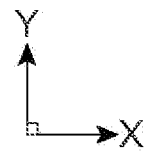
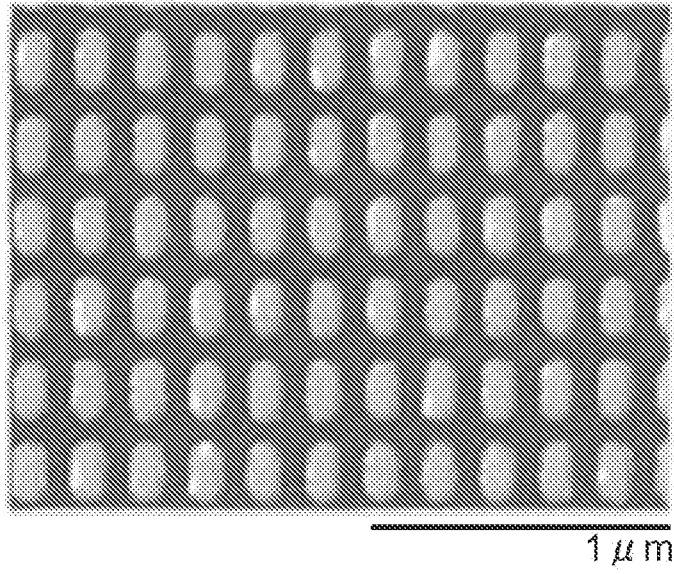
[図10]



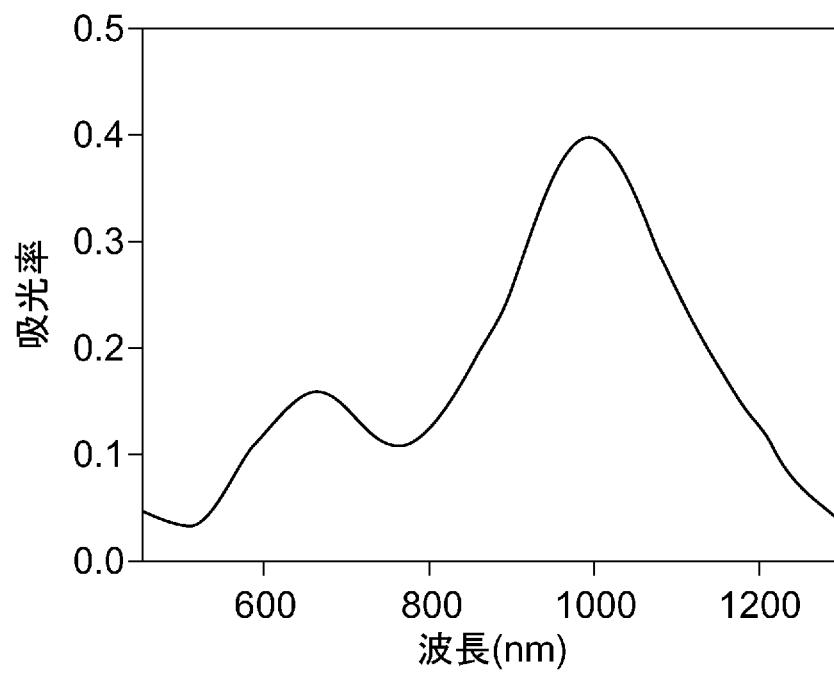
[図11]



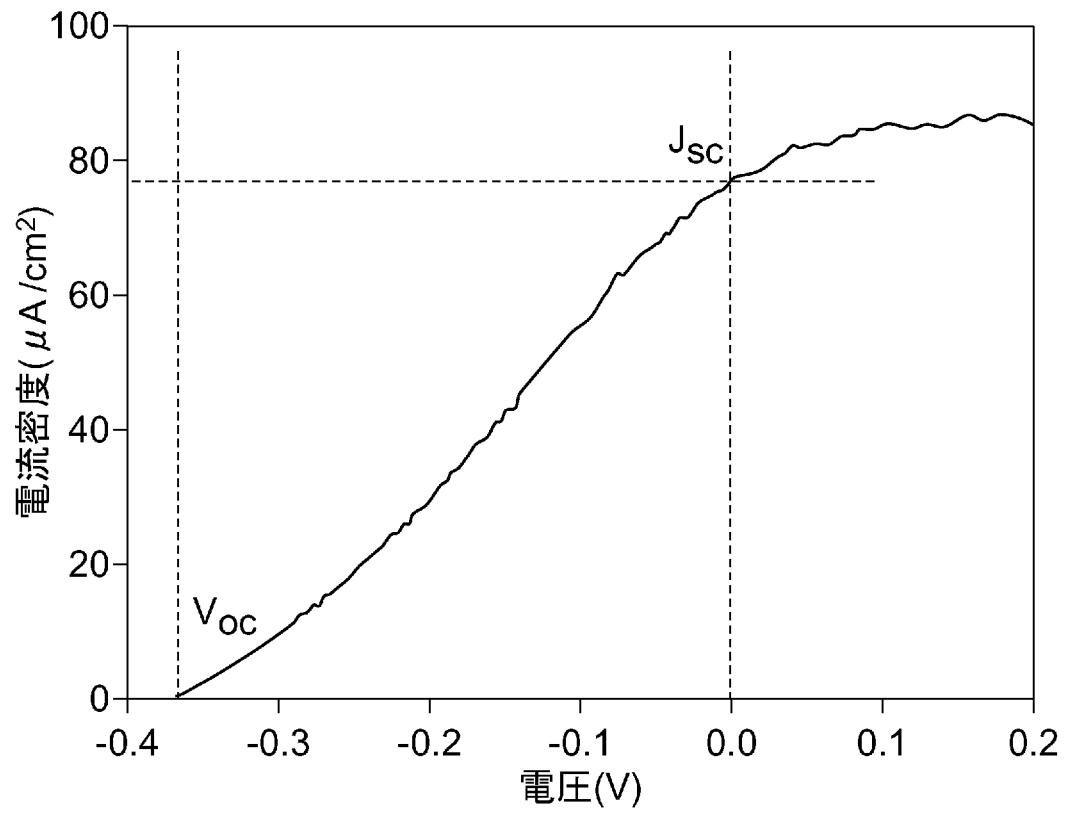
[図12]



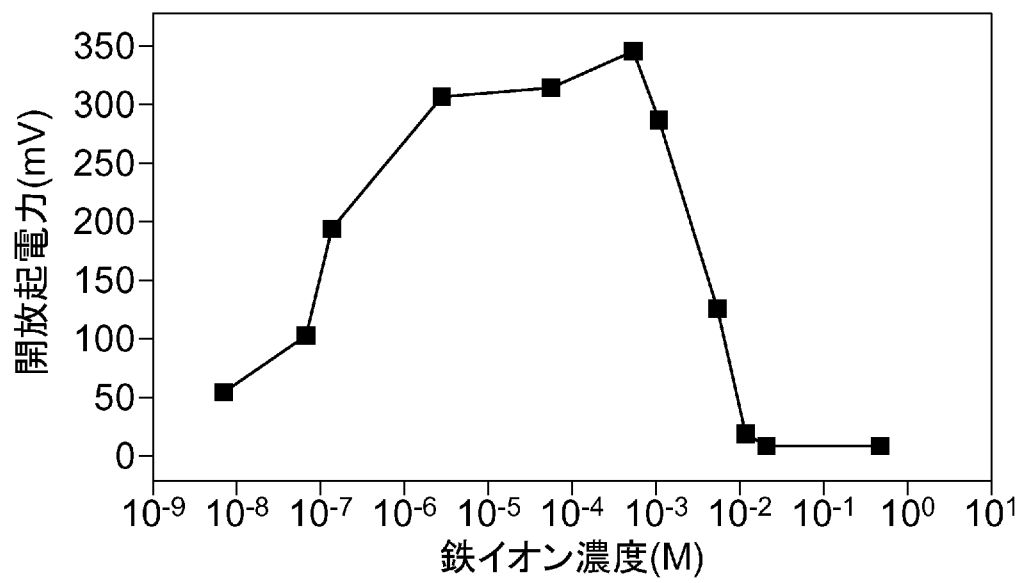
[図13]



[図14]

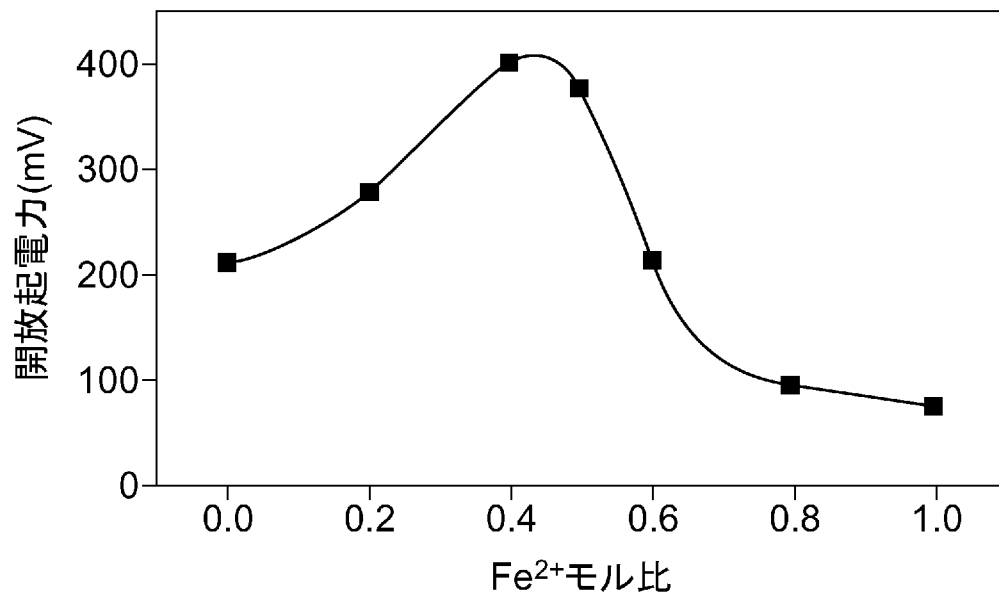


[図15]

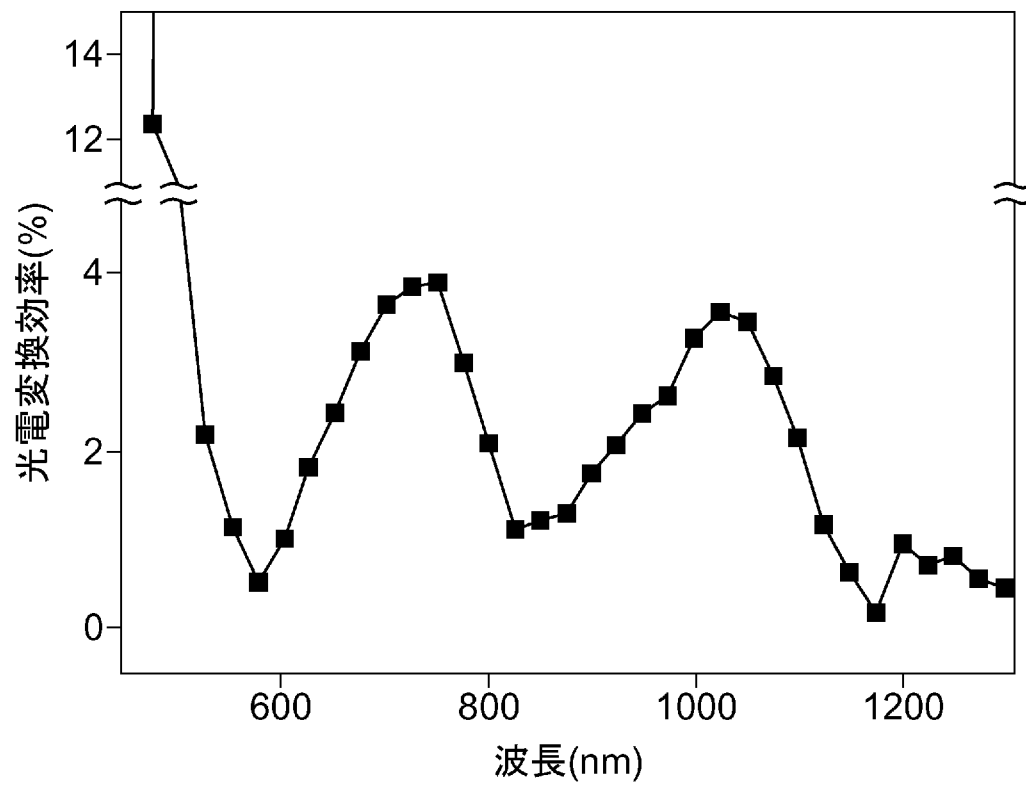




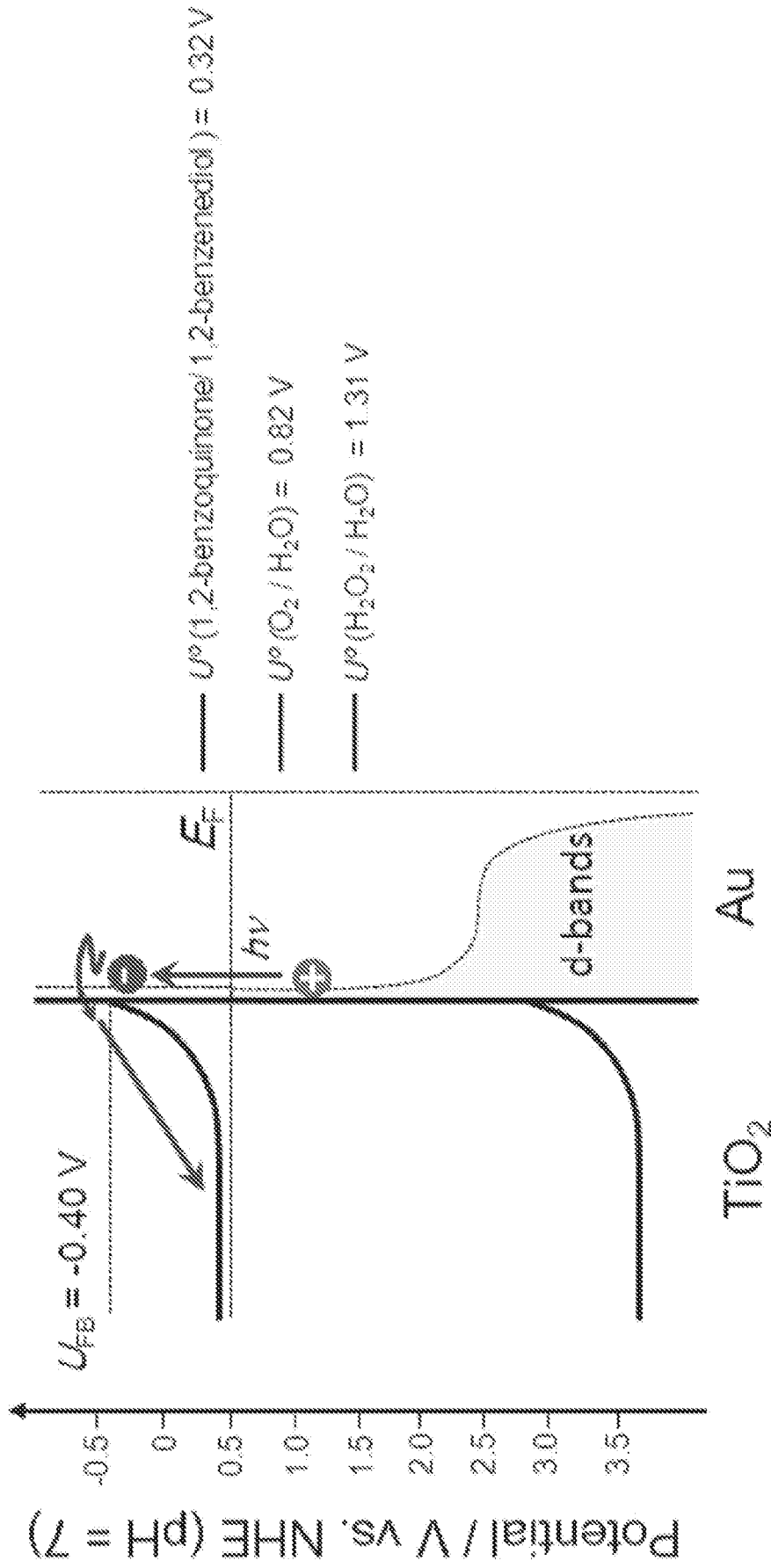
[図16]



[図17]



[圖18]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-231324 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 16 August 2002 (16.08.2002), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2004-103521 A (Sony Corp.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims & US 2006/0065300 A1      & EP 1538679 A1 & WO 2004/025738 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, G01J1/02(2006.01)i, H01L31/04(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 (IPC))  
 Int.Cl. H01M14/00, G01J1/02, H01L31/04

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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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
A	JP 10-340742 A (科学技術振興事業団) 1998. 12. 22, 【特許請求の範囲】 & US 6127624 A & EP 883197 A2	1-6
A	JP 2009-70768 A (株式会社日本触媒) 2009. 04. 02, 【特許請求の範囲】 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 8-264821 A (工業技術院長) 1996. 10. 11, 【特許請求の範囲】 & US 5685919 A	1-6

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 21. 10. 2010	国際調査報告の発送日 02. 11. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X 2930

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
A	JP 2002-231324 A (住友金属鉱山株式会社) 2002. 08. 16, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2004-103521 A (ソニー株式会社) 2004. 04. 02, 【特許請求の範囲】 & US 2006/0065300 A1 & EP 1538679 A1 & WO 2004/025738 A1	1 - 6