

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/083884

発行日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(43) 国際公開日 平成28年6月5日(2014.6.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
H 0 1 L 51/42 (2006.01)	H 0 1 L 31/04	D 5 F 1 5 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2013-535617 (P2013-535617)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/069158	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成25年7月12日 (2013.7.12)	(72) 発明者	佐々木 拓 日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-258997 (P2012-258997)	(72) 発明者	堀木 麻由美 日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成24年11月27日 (2012.11.27)	Fターム(参考)	4F100 AA21B AK25B AT00A BA02 DE01B EJ48B EJ54B GB41 HB31B 5F151 AA11 FA02 GA05
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-64759 (P2013-64759)		
(32) 優先日	平成25年3月26日 (2013.3.26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質酸化チタン積層体の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能な多孔質酸化チタン積層体の製造方法、及び、該多孔質酸化チタン積層体を用いた色素増感太陽電池を提供することを目的とする。

本発明は、酸化チタン微粒子と、(メタ)アクリル樹脂と、有機溶媒とを含有する酸化チタンペーストを基材上に印刷し、該基材上に酸化チタンペースト層を形成する工程と、前記酸化チタンペースト層を焼成する工程と、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程とを有する多孔質酸化チタン積層体の製造方法であって、前記酸化チタン微粒子は、平均粒子径が5~50nmであり、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程において、紫外線照射の積算光量を100J/cm²以上とする多孔質酸化チタン積層体の製造方法である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化チタン微粒子と、(メタ)アクリル樹脂と、有機溶媒とを含有する酸化チタンペーストを基材上に印刷し、該基材上に酸化チタンペースト層を形成する工程と、前記酸化チタンペースト層を焼成する工程と、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程とを有する多孔質酸化チタン積層体の製造方法であって、前記酸化チタン微粒子は、平均粒子径が5～50nmであり、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程において、紫外線照射の積算光量を100J/cm²以上とすることを特徴とする多孔質酸化チタン積層体の製造方法。

【請求項 2】

(メタ)アクリル樹脂は、ポリイソブチルメタクリレートであることを特徴とする請求項1記載の多孔質酸化チタン積層体の製造方法。

【請求項 3】

有機溶媒は、沸点が100～300であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質酸化チタン積層体の製造方法。

【請求項 4】

請求項1、2又は3記載の多孔質酸化チタン積層体の製造方法を用いて製造された多孔質酸化チタン積層体を用いてなることを特徴とする色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能な多孔質酸化チタン積層体の製造方法、及び、該多孔質酸化チタン積層体を用いた色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

化石燃料の枯渇問題や地球温暖化問題を背景に、クリーンエネルギー源としての太陽電池が、近年大変注目されてきており、研究開発が盛んに行われるようになってきている。従来、実用化されてきたのは、単結晶Si、多結晶Si、アモルファスSi等に代表されるシリコン系太陽電池であるが、高価であることや原料Siの不足問題等が表面化することにつれて、次世代太陽電池への要求が高まりつつある。

【0003】

これに対応する太陽電池として有機系太陽電池が近年注目を浴びており、その中でも特に色素増感太陽電池が注目されている。色素増感太陽電池は、比較的容易に製造でき、原材料が安く、かつ高い光電変換効率を得られるため、次世代太陽電池の有力候補と考えられている。色素増感太陽電池においては、従来、電極材料として酸化チタンを層状に形成したものが用いられている。この酸化チタン層は、1)増感色素の吸着、2)励起した増感色素からの電子注入受け入れ、3)導電層への電子輸送、4)ヨウ化物イオンから色素への電子移動(還元)反応場の提供、並びに、5)光散乱及び光閉じこめ等の役割を持っており、太陽電池の性能を決めるもっとも重要な因子の一つである。

【0004】

このうち、「1)増感色素の吸着」については、光電変換効率を向上させるため、より多くの増感色素を吸着させることが必要となる。従って、酸化チタン層は多孔質状であることが求められ、その表面積をできるだけ大きくし、不純物をなるべく少なくすることが求められる。通常、このような多孔質の酸化チタン層を形成する方法としては、酸化チタン粒子と有機バインダとを含有するペーストを基材上に印刷し、溶剤を揮発させた後、更に高温焼成処理にて有機バインダを消失させる方法が用いられている。これにより、酸化チタン粒子同士が焼結しつつ、多数の微細な空隙が層中に存在する多孔質膜を得ることが出来る。

10

20

30

40

50

【0005】

このような酸化チタン粒子を含有するペーストに使用される有機バインダとしては、酸化チタン粒子の分散保持性やペーストの粘度等の印刷性の観点からエチルセルロースが一般的に使用されている。しかしながら、エチルセルロースを完全に消失させるためには、500を超えるような高温焼成処理が必要であり、近年更なるコストダウンのためにニーズが高まっている樹脂基材を用いることができないという問題があった。また、低温焼成処理を行った場合は、酸化チタン粒子表面に有機バインダの残渣が残ってしまうため増感色素を吸着することが出来ず、光電変換効率が著しく低下するという問題もあった。

【0006】

これに対して、例えば、特許文献1には、有機バインダの含有量を低減させたペーストを用いて低温での焼成処理を行うことが開示されている。しかしながら、特許文献1に記載のペーストは粘度が低く、印刷時の形状保持が困難であり、膜厚の不均一化や端部形状の崩壊、また、微細配線状に印刷した際には配線同士の合着が起こるといった問題があった。

10

【0007】

更に、有機バインダとしてエチルセルロースを使用する場合、溶媒としては低級アルコールや、低級アルコールとテルピネオール等の高粘度溶媒との混合溶媒が用いられるが、ペースト印刷時には、長い間外気に曝されたり、版やスキージといった装置から強いせん断等の外力を受けたりするため、印刷前に分散媒が揮発して粘度が高くなることで印刷性が変化してしまうことがあり、安定した生産が難しいという問題も新たに生じていた。

一方、色素増感太陽電池では、光電変換効率の向上のため、可能な限り多くの増感色素を担持させることが好ましいが、従来の有機バインダを含有するペーストを用いた場合、十分な量の増感色素を担持できなかつたり、増感色素の担持に長期間を要したりするという問題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第4801899号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能な多孔質酸化チタン積層体の製造方法、及び、該多孔質酸化チタン積層体を用いた色素増感太陽電池を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、酸化チタン微粒子と、(メタ)アクリル樹脂と、有機溶媒とを含有する酸化チタンペーストを基材上に印刷し、該基材上に酸化チタンペースト層を形成する工程と、前記酸化チタンペースト層を焼成する工程と、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程とを有する多孔質酸化チタン積層体の製造方法であって、前記酸化チタン微粒子は、平均粒子径が5~50nmであり、前記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程において、紫外線照射の積算光量を100J/cm²以上とする多孔質酸化チタン積層体の製造方法である。

40

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明者らは、鋭意検討の結果、酸化チタン微粒子と(メタ)アクリル樹脂と有機溶媒とを含有する酸化チタンペーストを用いた多孔質酸化チタン積層体の製造方法において、酸化チタンペースト層を焼成した後に紫外線を照射する工程を行うことで、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能となることから、例えば、色素増感太陽電池の材料として用いた場合に、高い光電変換効率を実現できることを見出した。

50

また、このような多孔質酸化チタン積層体を用いて得られる色素増感太陽電池は、短時間で増感色素を十分に吸着させることが可能となることも見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

本発明の多孔質酸化チタン積層体の製造方法は、酸化チタンペーストを基材上に印刷し、該基材上に酸化チタンペースト層を形成する工程を有する。

上記酸化チタンペーストを基材上に印刷する方法としては特に限定されないが、スクリーン印刷法を用いることが好ましい。

また、基材が柔軟性を有する場合はロールトゥロール方式による連続印刷工程を用いることで量産性及び生産コストの観点で大きな利点となる。

10

【0013】

上記スクリーン印刷法による工程におけるスクリーン版の目開きの大きさ、スキージアタック角、スキージ速度、スキージ押圧力等については、適宜設定することが好ましい。

【0014】

上記酸化チタンペーストを基材上に印刷する工程において、上記基材としては、例えば、色素増感太陽電池用途に使用する場合は、透明導電層を形成した透明基板の該透明導電層上に塗工することによって行う。

【0015】

上記透明基板としては、透明な基板であれば特に限定されないが、珪酸塩ガラス等のガラス基板等が挙げられる。また、上記ガラス基板は、化学的、熱的に強化させたものを用いてもよい。更に、光透過性を確保できれば、種々のプラスチック基板等を使用してもよい。

20

上記透明基板の厚さは、0.1～10mmが好ましく、0.3～5mmがより好ましい。

【0016】

上記透明導電層としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物からなる層や金属等の導電性材料からなる層が挙げられる。上記導電性金属酸化物としては、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 等が挙げられる。

【0017】

上記酸化チタンペーストは、酸化チタン微粒子を含有する。酸化チタンは、バンドギャップが広く、資源も比較的豊富にあるという理由から、好適に使用することができる。

30

【0018】

上記酸化チタン微粒子としては、例えば、通常ルチル型の酸化チタン微粒子、アナターゼ型の酸化チタン微粒子、ブルッカイト型の酸化チタン微粒子及びこれら結晶性酸化チタンを修飾した酸化チタン微粒子等を用いることができる。

【0019】

上記酸化チタン微粒子の平均粒子径は、下限が5nm、上限が50nmであり、好ましい下限は10nm、好ましい上限は25nmである。上記範囲内とすることで、得られる多孔質酸化チタン層が十分な比表面積を有するものとなる。また、電子と正孔の再結合を防ぐことができる。また、粒子径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよい。

40

【0020】

上記酸化チタン微粒子の添加量の好ましい下限は酸化チタンペーストに対して5重量%、好ましい上限は75重量%である。上記添加量が5重量%未満であると、十分な厚みの多孔質酸化チタン層を得ることができないことがあり、75重量%を超えると、ペーストの粘度が上昇して平滑に印刷できないことがある。より好ましい下限は10重量%、より好ましい上限は50重量%である。更に好ましい下限は20重量%、更に好ましい上限は35重量%である。

【0021】

上記酸化チタンペーストは、(メタ)アクリル樹脂を含有する。上記(メタ)アクリル樹脂は、低温分解性に優れることから、低温焼成を行う場合でも有機残渣量が少ない酸化チ

50

タンペーストとすることができる。また、(メタ)アクリル樹脂は低粘度特性であることから、作業環境において溶媒揮発が起きても粘度特性の変化を大幅に抑えることができるため、安定した印刷を行うことができる。

【0022】

上記(メタ)アクリル樹脂としては300程度の低温で分解するものであれば特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、n-ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート及びポリオキシアルキレン構造を有する(メタ)アクリルモノマーからなる群より選択される少なくとも1種からなる重合体が好適に用いられる。ここで、例えば(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。なかでも、少ない樹脂の量で高い粘度を得ることができることから、ガラス転移温度(Tg)が高く、かつ、低温脱脂性に優れるメチルメタクリレートの重合体であるポリイソブチルメタクリレート(イソブチルメタクリレート重合体)が好適である。

10

【0023】

上記(メタ)アクリル樹脂のポリスチレン換算による重量平均分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は500000である。上記重量平均分子量が5000未満であると、十分な粘度を発現することができないために印刷用途に適さないことがあり、500000を超えると、上記酸化チタンペーストの粘着力が高くなり、延糸が発生したりし、印刷性が低下することがある。上記重量平均分子量のより好ましい上限は100000であり、更に好ましい上限は50000である。なお、ポリスチレン換算による重量平均分子量の測定は、カラムとして例えばカラムLF-804(SHOKO社製)を用いてGPC測定を行うことで得ることができる。

20

【0024】

上記酸化チタンペーストにおける(メタ)アクリル樹脂の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は10重量%、好ましい上限は50重量%である。上記(メタ)アクリル樹脂の含有量が10重量%未満であると、酸化チタンペーストに十分な粘度が得られず、印刷性が低下することがあり、50重量%を超えると、酸化チタンペーストの粘度、粘着力が高くなりすぎて印刷性が悪くなることがある。

30

なお、上記(メタ)アクリル樹脂は、上記酸化チタン微粒子よりも少ない含有量であることが好ましい。上記(メタ)アクリル樹脂が、上記酸化チタン微粒子よりも多くなると、加熱後の(メタ)アクリル樹脂残留量が多くなることがある。

【0025】

上記酸化チタンペーストは、上記(メタ)アクリル樹脂に加えて、低温焼成でも不純物が残らない程度の範囲内において他の少量のバインダ樹脂を添加してもよい。上記バインダ樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリエチレングリコール、ポリスチレン、ポリ乳酸等が挙げられる。

40

【0026】

上記酸化チタンペーストは、有機溶媒を含有する。上記有機溶媒としては、(メタ)アクリル樹脂の溶解性に優れ、極性が高いものが好ましく、例えば、-テレピネオール、-テレピネオール等のテルペン系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、ジオール、トリオール等の多価アルコール系溶剤、上記アルコール系溶媒/炭化水素等の混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等のヘテロ化合物等が挙げられる。なかでも、テルペン系溶剤が好ましい。

【0027】

上記有機溶媒は、沸点が100~300であることが好ましい。上記有機溶媒の沸点が100未満であると、得られる酸化チタンペーストは、印刷中に乾燥しやすく、長時間の連続印刷に用いる場合には不具合が生じることがある。上記沸点が300を超えると

50

、得られる酸化チタンペーストは、印刷後の乾燥工程における乾燥性が低下する。なお、上記沸点は、常圧における沸点を意味する。

【0028】

上記有機溶媒の含有量の好ましい下限は55重量%、好ましい上限は74重量%である。上記有機溶媒の含有量が55重量%未満であると、得られる酸化チタンペーストは、粘度が高くなり、印刷性が悪くなることがある。上記有機溶媒の含有量が74重量%を超えると、得られる酸化チタンペーストの粘度が低くなりすぎて印刷性が悪くなることがある。より好ましい下限は60重量%、より好ましい上限は70重量%である。

【0029】

上記酸化チタンペーストは、光酸発生剤を含有することが好ましい。上記光酸発生剤を含有することで、後述する紫外線による酸化分解に加えて、光酸発生剤からの酸による有機物分解という2つの作用が起こるため、残渣分解を更に効果的に行うことができる。

10

【0030】

上記光酸発生剤としては、光が照射されると酸を発生するものであれば特に限定されない。上記光酸発生剤としては、例えば、酸化合物と光吸収化合物とがエステル結合した化合物等が挙げられる。上記光酸発生剤の具体例としては、ミドリ化学社製の商品名「TPS-105」(CAS No. 66003-78-9)、「TPS-109」(CAS No. 144317-44-2)、「MDS-105」(CAS No. 116808-67-4)、「MDS-205」(CAS No. 81416-37-7)、「DTS-105」(CAS No. 111281-12-0)、「NDS-105」(CAS No. 195057-83-1)、「NDS-165」(CAS No. 316821-98-4)等のスルホニウム塩化合物、「DPI-105」(CAS No. 66003-76-7)、「DPI-106」(CAS No. 214534-44-8)、「DPI-109」(CAS No. 194999-82-1)、「DPI-201」(CAS No. 6293-66-9)、「BI-105」(CAS No. 154557-16-1)、「MPI-105」(CAS No. 115298-63-0)、「MPI-106」(CAS No. 260061-46-9)、「MPI-109」(CAS No. 260061-47-0)、「BBI-105」(CAS No. 84563-54-2)、「BBI-106」(CAS No. 185195-30-6)、「BBI-109」(CAS No. 194999-85-4)、「BBI-110」(CAS No. 213740-80-8)、「BBI-201」(CAS No. 142342-33-4)等のヨードニウム塩化合物、ミドリ化学社製の商品名「NAI-106」(ナフタルイミドカンファスルホン酸塩、CAS No. 83697-56-7)、「NAI-100」(CAS No. 83697-53-4)、「NAI-1002」(CAS No. 76656-48-9)、「NAI-1004」(CAS No. 83697-60-3)、「NAI-101」(CAS No. 5551-72-4)、「NAI-105」(CAS No. 85342-62-7)、「NAI-109」(CAS No. 171417-91-7)、「NI-101」(CAS No. 131526-99-3)、「NI-105」(CAS No. 85342-63-8)、「NDI-101」(CAS No. 141714-82-1)、「NDI-105」(CAS No. 133710-62-0)、「NDI-106」(CAS No. 210218-57-8)、「NDI-109」(CAS No. 307531-76-6)、「PAI-01」(CAS No. 17512-88-8)、「PAI-101」(CAS No. 82424-53-1)、「PAI-106」(CAS No. 202419-88-3)、「PAI-1001」(CAS No. 193222-02-5)、「SI-101」(CAS No. 55048-39-0)、「SI-105」(CAS No. 34684-40-7)、「SI-106」(CAS No. 179419-32-0)、「SI-109」(CAS No. 252937-66-9)、「PI-105」(CAS No. 41580-58-9)、「PI-106」(CAS No. 83697-51-2)、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名「PAG-121」、「CGI1397」、「CGI1325」、「CGI1380

20

30

40

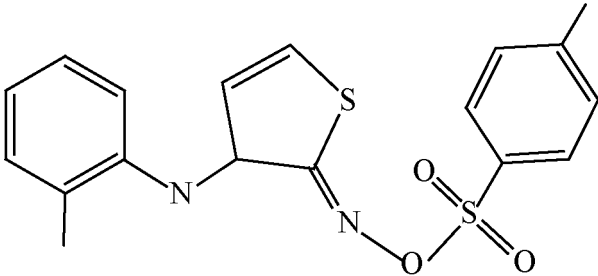
50

」、**「CGI1311」**、**「CGI263」**、**「CGI268」**等のスルホン酸エステル系化合物、ミドリ化学社製の商品名**「DTS200」**(CAS No. 203573-06-2)、ローディアジャパン社製の商品名**「RHODORSIL PHOTOINITIATOR-2074」**(CAS No. 178233-72-2)等のBF₄⁻を対イオンとする化合物等が挙げられる。光酸発生剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

なかでも、下記式(1)に示す構造を有する光酸発生剤を用いることが好ましい。

【0031】

【化1】



(1)

10

【0032】

上記光酸発生剤の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.0025重量%、好ましい上限は2.5重量%である。上記光酸発生剤の含有量が0.0025重量%未満であると、光酸発生剤を添加することによる有機物分解効果が不充分となることがあり、2.5重量%を超えると、例えば、上記光吸収化合物の割合も多くなり、悪影響を及ぼすことがある。より好ましい下限は0.025重量%、より好ましい上限は1.25重量%である。

20

【0033】

上記酸化チタンペーストは、粘度の好ましい下限が15 Pa·s、好ましい上限が50 Pa·sである。上記粘度が15 Pa·s未満であると、印刷時の形状保持が困難となることがある。上記粘度が50 Pa·sを超えると、得られる酸化チタンペーストが塗工性に劣るものとなることがある。上記粘度のより好ましい下限は17.5 Pa·s、より好ましい上限は45 Pa·sである。

30

なお、上記粘度は、E型粘度計を用いて25、10 rpmせん断時における動粘度を測定したものである。

【0034】

上記酸化チタンペーストは、チキソ比の好ましい下限が2である。上記チキソ比が2未満であると、印刷後の形状保持が難しく、膜厚の不均一化や端部形状の崩壊、また、微細配線状に印刷した際には配線同士の合着が起こることがある。上記チキソ比のより好ましい下限は2.25、好ましい上限は5である。なお、上記チキソ比は、E型粘度計を用いて25、0.5 rpmせん断時の動粘度を5 rpmせん断時の動粘度で割ることによって求めることができる。

40

【0035】

上記酸化チタンペーストは、常温、大気雰囲気下において、スキージ操作を25回繰り返した場合の粘度変化率が105%以下であることが好ましい。上記粘度変化率が105%を超えると、印刷性が変化してしまうことがあり、安定した生産が難しくなる。

なお、上記粘度変化率は、酸化チタンペーストをガラス上に乗せ、ゴム製スキージを用いてガラス表面に酸化チタンペーストを薄く延ばし、また擦り取るという操作を25回繰り返した前後の粘度の比率であり、粘度は、E型粘度計を用いて25、10 rpmせん断時における動粘度を測定したものである。

【0036】

上記酸化チタンペーストは、大気雰囲気下において25 から300 まで10 /分の昇温速度で加熱した後の(メタ)アクリル樹脂及び有機溶媒の含有量が1重量%以下であ

50

ることが好ましい。

上記酸化チタンペーストは、加熱後の表面不純物が少ないことから、微粒子間の結合（ネッキング）が起こりやすく、その結果、粒子間抵抗を低減することが可能となることから、色素増感太陽電池の材料として用いた場合に、高い光電変換効率を実現することができる。

上記含有量が1重量%を超えると、酸化チタン微粒子表面に不純物が残ってしまうため増感色素を吸着することが出来ない。なお、上記含有量は、酸化チタン微粒子に対する含有量である。

【0037】

上記酸化チタンペーストは、印刷性に優れるだけでなく、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を好適に製造することが可能となる。

また、上記酸化チタンペーストは、スクリーン版の洗浄に一般的に使用される有機溶剤との相溶性に優れ、使用後に十分に洗浄除去することができることから、スクリーン版の目詰まりを低減することができ、スクリーン印刷を安定して長期間行うことが可能となる。更に、上記酸化チタンペーストは、色素増感太陽電池の材料として用いた場合、短時間で増感色素を十分に吸着させることが可能となり、得られる色素増感太陽電池は、高い光電変換効率を実現することができる。

【0038】

上記酸化チタンペーストを製造する方法としては、酸化チタン微粒子と、（メタ）アクリル樹脂と、有機溶媒とを混合する混合工程を有する方法を用いることができる。上記混合の手段としては、例えば、2本ロールミル、3本ロールミル、ビーズミル、ボールミル、ディスパー、プラネタリーミキサー、自転公転式攪拌装置、ニーダー、押し出し機、ミックスローター、スターラー等を用いて混合する方法等が挙げられる。

【0039】

本発明の多孔質酸化チタン積層体の製造方法は、上記酸化チタンペースト層を焼成する工程を有する。

【0040】

上記酸化チタンペースト層の焼成は、塗工する基板の種類等により、温度、時間、雰囲気等を適宜調整することができる。

例えば、大気下又は不活性ガス雰囲気下、50～800 程度の範囲内で、10秒～12時間程度行うことが好ましい。

また、乾燥及び焼成は、単一の温度で1回又は温度を変化させて2回以上行ってもよい。

【0041】

本発明の多孔質酸化チタン積層体の製造方法は、上記焼成後の酸化チタンペースト層に紫外線を照射する工程を有する。このような工程を行うことで、酸化チタンの触媒活性効果により、酸化チタンペースト層中の微量の有機残渣を酸化分解することができる。その結果、例えば、色素増感太陽電池等に使用する場合に、更なる性能の向上に寄与することができる。また、このような紫外線照射工程の効果は、有機バインダとして（メタ）アクリル樹脂を用いた場合に特に顕著に発現される。加えて、本発明では、平均粒子径の小さい酸化チタン粒子を用いることで、有機バインダとの接触面積を増加させることができる。その結果、酸化チタンの触媒活性効果を更に高めることができる。

【0042】

上記紫外線を照射する工程において、紫外線照射の積算光量は100 J/cm²以上である。上記積算光量が100 J/cm²未満であると、有機残渣の除去を充分に行うことができない。上記積算光量の好ましい下限は150 J/cm²であり、好ましい上限は10000 J/cm²である。

なお、積算光量は照射強度（mW/cm²）×照射時間（秒）にて簡易的に算出することができる。

【0043】

また、上記紫外線を照射する工程において、紫外線の照射強度は0.5～1000 mW/

10

20

30

40

50

cm^2 であることが好ましい。

更に、紫外線の照射時間は1秒～300分間であることが好ましく、より好ましくは1秒～60分間照射である。照射強度が小さすぎたり、照射時間が短すぎたりすると、有機残渣の除去が部分的にしか進行しないため十分な効果を得ることが出来ず照射強度が大きすぎたり、照射時間が長すぎたりすると、透明基板の紫外線劣化や熱的劣化を及ぼすことがある。

【0044】

上記紫外線を照射する方法としては特に限定されず、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、水銀-キセノンランプ等を用いる方法が挙げられる。

【0045】

上記紫外線を照射する工程では、上記焼成後の酸化チタンペースト層の表側（基材と反対側）及び裏側（基材側）の両方から紫外線を照射することが好ましい。これにより、酸化チタンペースト層の内部まで十分に紫外線を照射することができる。その結果、少ない積算光量でも十分に、紫外線照射の効果を得ることができ、製造工程全体の時間短縮に繋げることが可能となる。なお、表側からの照射、及び、裏側からの照射は、同時に行ってもよく、複数回に分けて順次行ってもよい。

【0046】

本発明では、上記紫外線を照射する工程を行った後、更にパルス幅の小さいパルス白色光を照射する工程を行うことが好ましい。上記パルス白色光を照射することで、酸化チタンペースト層における酸化チタン粒子間の表面の溶融による緻密化が起こり、その結果、表面抵抗を低下させることが可能となる。

【0047】

上記パルス光は、パルス幅が0.1～10msであることが好ましい。これにより、瞬間的に強力な光エネルギーを照射することができる。

【0048】

上記パルス光の積算光量としては特に限定されないが、 4 J/cm^2 以上であることが好ましい。これにより、粒子間の融合に十分なエネルギーを加えることが出来る。より好ましくは、 $15\sim 40\text{ J/cm}^2$ である。更に、照射回数は1～5回であることが望ましい。

【0049】

上記パルス光を照射するための手段としては、ハロゲンフラッシュランプ、キセノンフラッシュランプ、LEDフラッシュランプ等が挙げられるが、特にキセノンフラッシュランプを用いることが好ましい。

【0050】

本発明の多孔質酸化チタン積層体の製造方法では、上述した工程を行うことで、上記基材上に多孔質酸化チタン層が形成された多孔質酸化チタン積層体を得られる。

このようにして得られた多孔質酸化チタン積層体に増感色素を吸着させる工程を行い、対向電極と対向させて設置し、これらの電極の間に電解質層を形成することで、色素増感太陽電池セルを製造することができる。このようにして得られた色素増感太陽電池は、高い光電変換効率を達成することができる。上記増感色素を吸着する方法としては、例えば、増感色素を含むアルコール溶液に、上記多孔質酸化チタン積層体を浸漬した後、アルコールを乾燥除去する方法等が挙げられる。

【0051】

上記増感色素としては、ルテニウム-トリス、ルテニウム-ビス型のルテニウム色素、フタロシアニンやポルフィリン、シアニジン色素、メロシアニン色素、ローダミン色素、キサントン系色素、トリフェニルメタン色素等の有機色素が挙げられる。

【発明の効果】

【0052】

本発明によれば、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能な多孔質酸化チタン積層体の製造方法、及び、該多孔質酸化チタン積層体を

10

20

30

40

50

用いた色素増感太陽電池を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0053】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0054】

(実施例1)

(酸化チタンペーストの作製)

平均粒子径が20nmの酸化チタン微粒子、有機バインダとしてイソブチルメタクリレート重合体(重量平均分子量50000)、有機溶媒として α -テルピネオール(沸点219)を用い、表1の組成となるようにビーズミルを用いて均一に混合することにより酸化チタンペーストを作製した。

10

【0055】

(多孔質酸化チタン層の形成)

得られた酸化チタンペーストを、25mm角のFTO透明電極形成済みガラス基板上に、5mm角の正形状に印刷し、300℃で1時間焼成した。

その後、更に高圧水銀ランプ(セン特殊光源社製、HLR100T-2)を用いて、紫外線をガラス基板とは逆側(表側)から照射強度100mW/cm²で30分間照射することにより多孔質酸化チタン層を得た。なお、得られた多孔質酸化チタン層の厚みが10μmとなるよう、印刷条件の微調整を行った。

20

【0056】

(色素増感太陽電池の作製)

得られた多孔質酸化チタン層付き基板を、Ru錯体色素(N719)のアセトニトリル:t-ブタノール=1:1溶液(濃度0.3mM)中に1日浸漬することにより、多孔質酸化チタン層表面に増感色素を吸着させた。

次に、この基板上に、一方向を除いて多孔質酸化チタン層を取り囲むように厚さ30μmのハイミラン社製フィルムを載せ、更にその上から白金電極を蒸着したガラス基板を乗せ、その隙間にヨウ化リチウム及びヨウ素のアセトニトリル溶液を注入、封止することで色素増感太陽電池を得た。

30

【0057】

(実施例2~8)

実施例1において、表1に示すように、有機バインダ、有機溶媒の量、焼成温度、紫外線照射時間、積算光量を変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

なお、有機溶媒としては、 α -テルピネオール(沸点219)のほか、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール(PD-9、沸点264)を用いた。

【0058】

(実施例9)

(多孔質酸化チタン層の形成)において、高圧水銀ランプ(セン特殊光源社製、HLR100T-2)を用いて、紫外線をガラス基板とは逆側(表側)から照射強度100mW/cm²で15分間照射した後、更にガラス基板側(裏側)から照射強度100mW/cm²で15分間照射した以外は、実施例7と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

40

【0059】

(実施例10)

(多孔質酸化チタン層の形成)において、高圧水銀ランプ(セン特殊光源社製、HLR100T-2)を用いて、紫外線をガラス基板とは逆側(表側)から照射強度100mW/cm²で30分間照射した後、更にガラス基板側(裏側)から照射強度100mW/cm²で30分間照射した以外は、実施例7と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

50

【 0 0 6 0 】

(実施例 1 1、 1 2)

(酸化チタンペーストの作製) において、表 1 に示す平均粒子径を有する酸化チタン微粒子を用いた以外は、実施例 7 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 3、 1 4)

(酸化チタンペーストの作製) において、表 1 に示す平均粒子径を有する酸化チタン微粒子を用いた以外は、実施例 8 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

10

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 5 ~ 2 0)

実施例 1 において、表 1 に示すように、有機バインダ、有機溶媒の量、光酸発生剤の量、焼成温度、紫外線照射時間、積算光量を変更した以外は、実施例 7 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。なお、光酸発生剤としては、上記式 (1) に示す構造を有するものを用いた。

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 1 ~ 2 9)

(多孔質酸化チタン層の形成) において、高圧水銀ランプを用いて、紫外線をガラス基板とは逆側 (表側) から照射強度 100 mW/cm^2 で 30 分間照射を行った後、キセノンフラッシュランプ (アルテック社製、S i n t e r o n 2 0 0 0) を用いて、表 1 に示す光量、照射時間、照射回数の条件で、パルス光を照射した以外は、実施例 7 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

20

【 0 0 6 4 】

【表 1】

実施例	有機バインダ	ペーパースト組成比(重量%)					焼成温度 (°C)	照射強度 (mW/cm ²)	紫外線 照射時間 (分)	紫外線照射方法	積算光量 (J/cm ²)	ハルス光照射		
		酸化チタン 微粒子	平均 粒子径 (nm)	有機 バインダ	有機溶媒 γ-ブタジ ネオール	有機溶媒 FD-9						光酸 発生剤	積算光量 (J/cm ²)	照射時間 (msec)
実施例1	イソブチル メタクリレート 重合体	25	20	10	65	-	-	300	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例2								300	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例3								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例4								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例5								300	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例6								300	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例7								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例8								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例9								150	100	30	表側からのみ +裏側から15分間	180	-	-
実施例10								150	100	60	表側からのみ +裏側から30分間	360	-	-
実施例11								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例12								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例13								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例14								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例15								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例16								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例17								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例18								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例19								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例20								150	100	60	表側からのみ	360	-	-
実施例21								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例22								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例23								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例24								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例25								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例26								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例27								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例28								150	100	30	表側からのみ	180	-	-
実施例29								150	100	30	表側からのみ	180	-	-

10

20

30

40

【0065】

(比較例1~3)

実施例1において、有機バインダとしてイソブチルメタクリレート重合体に代えて、エチルセルロース(和光純薬工業社製、45%エトキシ、10cP)を用い、表2に示すように焼成温度、紫外線照射時間、積算光量を変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

【0066】

(比較例4~12)

50

実施例 1 において、表 2 に示すように、有機バインダ、有機溶媒の量、焼成温度、紫外線照射時間、積算光量を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

【0067】

(比較例 13)

(多孔質酸化チタン層の形成)において、高圧水銀ランプ(セン特殊光源社製、HLR100T-2)を用いて、紫外線をガラス基板とは逆側(表側)から照射強度 100 mW/cm^2 で7.5分間照射した後、更にガラス基板側(裏側)から照射強度 100 mW/cm^2 で7.5分間照射した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

10

【0068】

(比較例 14、15)

(酸化チタンペーストの作製)において、表 2 に示す平均粒子径を有する酸化チタン微粒子を用いた以外は、実施例 7 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

【0069】

(比較例 16、17)

(酸化チタンペーストの作製)において、表 2 に示す平均粒子径を有する酸化チタン微粒子を用いた以外は、実施例 8 と同様にして、多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池を得た。

20

【0070】

【表 2】

比較例	有機ハインダ	ペー스트組成比(重量%)					焼成温度 (°C)	照射強度 (mW/cm ²)	紫外線 照射時間 (分)	紫外線照射方法	積算光量 (J/cm ²)	パルス光照射		
		酸化チタン 微粒子	平均 粒子径 (nm)	有機 ハインダ	有機溶媒 α-テールピ ネオール	有機溶媒 PD-9						光酸 発生剤	光量 (J/cm ²)	照射時間 (msec)
比較例1	エチル セルロース	25	10	65	-	-	300	100	30	表側からのみ	180	-	-	-
比較例2							300	100	60	表側からのみ	360	-	-	-
比較例3							300	100	600	表側からのみ	3600	-	-	-
比較例4	イソブチル メタクリレート 重合体	20	10	65	-	-	300	100	15	表側からのみ	90	-	-	-
比較例5							150	100	15	表側からのみ	90	-	-	-
比較例6							300	100	15	表側からのみ	90	-	-	-
比較例7	イソブチル メタクリレート 重合体	25	2.5	5	67.5	-	150	100	15	表側からのみ	90	-	-	-
比較例8							300	0	0	表側からのみ	0	-	-	-
比較例9							150	0	0	表側からのみ	0	-	-	-
比較例10	エチルセルロース	25	2.5	5	67.5	-	300	0	0	表側からのみ	0	-	-	-
比較例11							150	0	0	表側からのみ	0	-	-	-
比較例12							300	0	0	表側からのみ	0	-	-	-
比較例13	イソブチル メタクリレート 重合体	2	2.5	5	67.5	-	150	100	15	表側から7.5分間 +裏側から7.5分間	90	-	-	-
比較例14							150	100	30	表側からのみ	180	-	-	-
比較例15							150	100	30	表側からのみ	180	-	-	-
比較例16							150	100	60	表側からのみ	360	-	-	-
比較例17							150	100	60	表側からのみ	360	-	-	-

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

< 評価 >

実施例及び比較例で得られた多孔質酸化チタン層、色素増感太陽電池について以下の評価を行った。結果を表3に示した。

【0072】

(1) 多孔質酸化チタン層の有機残渣量変化測定

得られた多孔質酸化チタン層について、X線光電子分析法装置（アルバックファイ社製、PHI5000）を用いて、表面から100nmをスパッタリングし表面汚染層を除去した後、薄膜表面の炭素ピークを測定した。得られた測定値と紫外線照射前の測定値とを比較することにより、膜中に残留する有機残渣量の相対評価を行った。

紫外線照射前の炭素ピークのピーク強度に対して、ピーク強度が100%以下で50%を超える場合を「×」、50%以下で25%を超える場合を「○」、25%以下で10%を超える場合を「△」、10%以下である場合を「□」とした。

10

【0073】

(2) 多孔質酸化チタン層の色素吸着量測定

（色素増感太陽電池の作製）において、得られた増感色素を吸着させた多孔質酸化チタン層を、水酸化カリウム溶液中に浸漬することで増感色素を脱着させ、その脱着液の吸光スペクトルを分光光度計（U-3000、日立製作所社製）を用いて測定することで、色素吸着量を測定した。なお、酸化チタンペースト及び焼成条件が同じである場合における〔（紫外線を照射した場合の色素吸着量 / 紫外線を照射しなかった場合の色素吸着量）× 100〕を相対変化率として算出した。

20

【0074】

(3) 焼結性評価

各実施例及び比較例と同様の形成方法により10cm角の多孔質酸化チタン層を形成し、鉛筆硬度試験（JIS K 5600）を行うことで酸化チタン微粒子同士の焼結度合いを測定した。

【0075】

(4) 色素増感太陽電池の性能評価

得られた色素増感太陽電池の電極間に、電源（236モデル、KEYTHLEY社製）を接続し、100mW/cm²の強度のソーラーシミュレータ（山下電装社製）を用いて、色素増感太陽電池の光電変換効率を測定した。酸化チタンペースト及び焼成条件が同じである場合における〔（紫外線を照射した場合の光電変換効率 / 紫外線を照射しなかった場合の光電変換効率）× 100〕を相対変化率として算出した。

30

【0076】

【表 3】

	膜中有機残渣量変化		色素吸着量		焼結性評価		光電変換効率	
	相対評価	ピーク強度比 (%)	測定値 ($\times 10^{-9}$ mol/cm ²)	相対変化率 (%)	表面抵抗 ($\times 10^9$ Ω /cm ²)	鉛筆硬度	測定値 (%)	相対変化率 (%)
実施例1	◎	3.02	4.88	116	-	-	7.92	129
実施例2	◎	2.74	5.14	122	-	-	7.98	130
実施例3	○	8.69	2.23	2069	-	-	4.05	2830
実施例4	○	7.06	2.48	2297	-	-	4.39	3070
実施例5	◎	2.66	6.59	135	-	-	8.79	135
実施例6	◎	1.88	6.83	140	-	-	8.98	138
実施例7	○	8.21	3.10	2693	1350	F	4.56	3040
実施例8	○	5.93	3.33	2899	-	-	4.68	3100
実施例9	◎	3.79	3.36	2921	-	-	5.07	3358
実施例10	◎	2.11	3.53	3069	-	-	5.14	3404
実施例11	◎	4.81	3.29	-	-	-	4.51	-
実施例12	○	9.22	2.77	-	-	-	3.68	-
実施例13	◎	3.69	3.51	-	-	-	4.81	-
実施例14	○	7.89	2.80	-	-	-	3.96	-
実施例15	◎	4.94	3.29	-	-	-	4.87	-
実施例16	○	7.33	3.21	-	-	-	4.67	-
実施例17	◎	4.61	3.28	-	-	-	4.70	-
実施例18	◎	4.46	3.45	-	-	-	5.04	-
実施例19	○	5.10	3.37	-	-	-	4.71	-
実施例20	◎	3.89	3.40	-	-	-	4.76	-
実施例21	-	-	-	-	8.20	H	6.34	-
実施例22	-	-	-	-	36.74	H	5.72	-
実施例23	-	-	-	-	12.04	2H	6.23	-
実施例24	-	-	-	-	187.00	F	4.79	-
実施例25	-	-	-	-	21.66	3H	5.94	-
実施例26	-	-	-	-	4.99	2H	6.88	-
実施例27	-	-	-	-	7.11	2H	6.76	-
実施例28	-	-	-	-	5.71	2H	6.59	-
実施例29	-	-	-	-	622.00	F	4.67	-
比較例1	×	39.65	1.06	94	-	-	1.54	100
比較例2	×	30.11	1.20	106	-	-	1.54	100
比較例3	△	23.87	1.37	121	-	-	1.68	109
比較例4	×	28.44	4.55	108	-	-	7.00	114
比較例5	△	14.89	1.04	967	-	-	2.27	1587
比較例6	×	26.24	5.71	117	-	-	7.23	111
比較例7	△	13.24	0.92	799	-	-	1.88	1244
比較例8	×	40.32	4.21	100	-	-	6.14	100
比較例9	×	69.41	1.08×10^{-3}	100	-	-	1.43×10^{-3}	100
比較例10	×	38.74	4.88	100	-	-	6.51	100
比較例11	×	66.98	1.15×10^{-3}	100	-	-	1.51×10^{-3}	100
比較例12	×	46.11	1.13	100	-	-	1.54	100
比較例13	△	10.45	1.02	887	-	-	2.34	1549
比較例14	凝集多数の為、膜形成及び評価不可							
比較例15	△	19.22	1.93	-	-	-	2.48	-
比較例16	凝集多数の為、膜形成及び評価不可							
比較例17	△	14.26	1.98	-	-	-	2.73	-

【産業上の利用可能性】

【0077】

10

20

30

40

50

本発明によれば、低温焼成でも空孔率が高く不純物が少ない多孔質酸化チタン層を製造することが可能な多孔質酸化チタン積層体の製造方法、及び、該多孔質酸化チタン積層体を用いた色素増感太陽電池を提供できる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/069158
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B9/00(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C03C17/25 (2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/078, 51/42-51/48, H01M12/00-16/00, C04B38/00-38/10, C01G1/00-23/08, B05D1/00-7/26, C03C17/25, C09D11/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 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.
X Y	JP 2006-172722 A (Gakko Hojin Toin Gakuen et al.), 29 June 2006 (29.06.2006), claims 1 to 2, 6 to 7; paragraphs [0006], [0020], [0022] to [0023] (Family: none)	4 1-4
Y	JP 2004-059358 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraphs [0005], [0013], [0017] (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 03 September, 2013 (03.09.13)		Date of mailing of the international search report 24 September, 2013 (24.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-118158 A (Samsung Yokohama Research Institute), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1, 8; paragraphs [0047], [0057] to [0058] (Family: none)	1-4
Y	JP 2011-530783 A (Dongjin Semichem Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims 1, 3; paragraphs [0004] to [0006], [0009] & EP 2317563 A2 & WO 2010/016735 A2 & KR 10-2010-0018961 A & CN 102105997 A	1-4
A	JP 2012-521622 A (Bangor University), 13 September 2012 (13.09.2012), paragraphs [0010] to [0011], [0020] to [0021], [0025], [0027] & US 2012/0115271 A1 & EP 2411989 A1 & WO 2010/130476 A1 & CN 102365695 A	1-4
A	JP 2003-308893 A (Bridgestone Corp.), 31 October 2003 (31.10.2003), claims 1, 6, 8, 15; paragraph [0009] (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 9 1 5 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C03C17/25(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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. B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/078, 51/42-51/48, H01M12/00-16/00, C04B38/00-38/10, C01G1/00-23/08, B05D1/00-7/26, C03C17/25, C09D11/00			
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	
X Y	JP 2006-172722 A (学校法人桐蔭学園 他1名) 2006.06.29, [請求項1] - [請求項2], [請求項6] - [請求項7], [0006], [0020], [0022] - [0023] (ファミリーなし)	4 1-4	
Y	JP 2004-059358 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.02.26, [0005], [0013], [0017] (ファミリーなし)	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 03.09.2013		国際調査報告の発送日 24.09.2013	
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) 宮崎 大輔	4 S 4 6 7 6
		電話番号 03-3581-1101	内線 3474

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 9 1 5 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-118158 A (株式会社サムスン横浜研究所) 2010.05.27, [請求項1], [請求項8], [0047], [0057] - [0058] (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2011-530783 A (東進セミケム株式会社) 2011.12.22, [請求項1], [請求項3], [0004] - [0006], [0009] & EP 2317563 A2 & WO 2010/016735 A2 & KR 10-2010-0018961 A & CN 102105997 A	1-4
A	JP 2012-521622 A (バンガー ユニバーシティ) 2012.09.13, [0010] - [0011], [0020] - [0021], [0025], [0027] & US 2012/0115271 A1 & EP 2411989 A1 & WO 2010/130476 A1 & CN 102365695 A	1-4
A	JP 2003-308893 A (株式会社ブリヂストン) 2003.10.31, [請求項1], [請求項6], [請求項8], [請求項15], [0009] (ファミリーなし)	1-4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。