

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/101057 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C09B 47/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052869
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010)
- (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 2009-052887 2009 年 3 月 6 日(06.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬川 浩司 (SEGAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1538904 東京都目黒区駒場四丁目 6 番 1 号 国立大学法人東京大学先端科学技術研究センター内 Tokyo (JP). 中崎 城太郎 (NAKAZAKI, Jotaro) [JP/JP]; 〒1538904 東京都目黒区駒場四丁目 6 番 1 号 国立大学法人東京大学先端科学技術研究センター内 Tokyo (JP). 内田 聡 (UCHIDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1538904 東京都目黒区駒場四丁目 6 番 1 号 国立大学法人東京大学先端科学技術研究センター内 Tokyo (JP). 坂井 久 (SAKAI, Hisashi)

[JP/JP]; 〒5278555 滋賀県東近江市蛇溝町 1 1 6 6-6 京セラ株式会社滋賀八日市工場内 Shiga (JP).

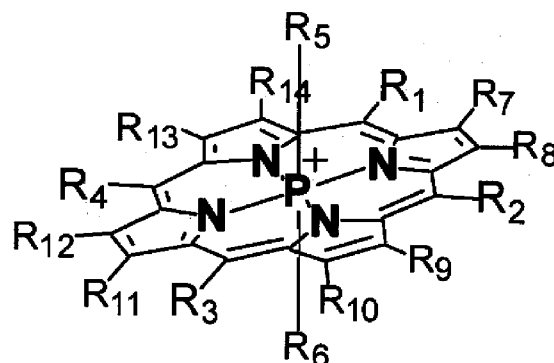
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND DYE

(54) 発明の名称: 光電変換装置および色素



(I)

(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion device (X1) which comprises a first photoelectric conversion body that contains an electron transport material (14), a dye (13) that is positioned on top of the electron transport material (14) and contains a pentavalent phosphorus porphyrin represented by general formula 1, and a hole transport material (15) that is positioned on top of the dye (13).

(57) 要約: 光電変換装置 X 1 は、電子輸送材料 1 4 と、電子輸送材料 1 4 上に位置し、下記一般式 1 で表される 5 価リンボルフィリンを有する色素 1 3 と、色素 1 3 上に位置する正孔輸送材料 1 5 と、を有する第 1 の光電変換体を備える。

WO 2010/101057 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換装置および色素

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換装置およびそれに好適に用いることが可能な色素に関するものである。

背景技術

[0002] 光電変換装置の一つである色素増感太陽電池は、製造過程において高温処理や真空装置を必要としない。そのため、低コスト化に有利であると考えられ、近年急速に研究開発が進められている。

[0003] 一般的な色素増感太陽電池は、光作用極と導電性ガラス対極とを具備する。光作用極は、例えば、導電性ガラス基板上に、20nm程度の粒径の微粒子を焼結して得られる多孔質酸化チタン層を設け、この多孔質酸化チタン層の粒子表面に色素を単分子吸着させることによって構成される。また、導電性ガラス対極は、例えば、白金をガラス表面にスパッタで被着することにより構成される。そして、導電性ガラス対極と光作用極との間を、ヨウ素／ヨウ化物レドックス対を含む電荷輸送機能を有する電解質溶液で満たし、この電解質溶液を封止することによって、色素増感太陽電池が構成される。

[0004] このような色素増感太陽電池の光作用極に吸着される色素には、例えば有機色素が用いられている。有機色素としては、ポルフィリン骨格を有するものが提案されている（例えば特許文献1、2参照）。

[0005] しかしながら色素増感太陽電池は、光電変換効率をさらに向上させることが求められている。

先行技術文献

特許文献

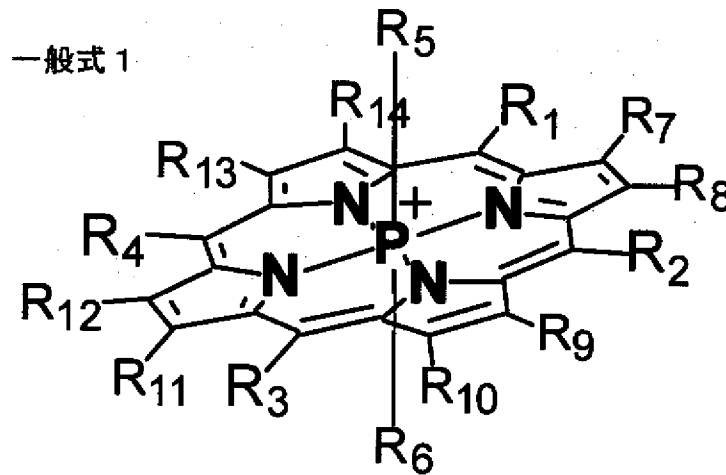
[0006] 特許文献1：特開2006-100047号公報

特許文献2：特許第2917471号公報

発明の概要

[0007] 本発明の一実施形態にかかる光電変換装置は、電子輸送材料と、前記電子輸送材料上に位置する下記一般式 1 で表される 5 価リンポルフィリンを含む色素と、前記色素上に位置する正孔輸送材料と、を有する第 1 の光電変換体を備える。（式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は任意の置換基である。）

[0008] [化1]



[0009] 本発明の一実施形態にかかる色素は、上記一般式 1 で表され、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも 1 つが電子供与性の置換基を有するフェニル基である 5 価リンポルフィリンを含む。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 本発明の第 1 の実施形態に係る光電変換装置を示す断面図である。

[図2] 本発明の第 2 の実施形態に係る光電変換装置を示す断面図である。

[図3] 本発明の実施例に係る色素の吸収スペクトルを示す特性図である。

[図4] 本発明の実施例に係る光電変換装置の I P C E スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、図面において同一部材には同一符号を付すものとする。

[0012] << 第 1 の実施形態 >>

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る光電変換装置を示す断面図である。本発明の第 1 の実施形態に係る光電変換装置 X 1 は、導電性基板 11 と、

金属酸化物 14 と、色素 13 と、電解質 15 と、透明電極 16 と、透光性被覆体 17 と、を備えている。この構成において、電子輸送材料は金属酸化物 14 であり、正孔輸送材料は電解質 15 である。そして、色素 13 は、金属酸化物 14 に付着されており、電子輸送材料である金属酸化物 14 と正孔輸送材料である電解質 15 との間に配されている。この電子輸送材料である金属酸化物 14 と色素 13 と正孔輸送材料である電解質 15 とで第 1 の光電変換体 12 を構成している。なお、電子輸送材料とは、色素 13 からの電子を受け取り、外部回路へ電子を輸送する機能を有するものである。また、正孔輸送材料とは、色素 13 からの正孔を受け取り、外部回路へ正孔を輸送する機能（または、外部回路からの電子を色素 13 へ注入する機能）を有するものである。

[0013] 次に、本実施の形態に係る光電変換装置 X 1 の光電変換作用について説明する。光電変換装置 X 1 は、図 1 中、矢印 L より光が入射されると、色素 13 が光を吸収し、色素 13 が励起状態になり、電子が色素 13 の LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : 最低空軌道) 準位まで励起される。そして、LUMO 準位に励起された電子は、酸化チタン等の金属酸化物 14 の伝導帯 (コンダクションバンド) 準位に高速に移動する。金属酸化物 14 の伝導帯準位に移動した電子は、金属酸化物の粒子間を効率よく移動し、導電性基板 11 に到達する。次に、導電性基板 11 に到達した電子は、導電性基板 11 と透明電極 16 との間に電氣的に接続されている負荷 (図示なし) を介して、透明電極 16 に移動する。次いで、第 1 の透明電極 16 に移動した電子は、透明電極 16 上に形成された触媒 (図示なし) において電解質 15 の一部を還元する。触媒の材質としては、例えば、プラチナ、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム等の貴金属やカーボン、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) 等の有機導電材料が挙げられる。そして、還元された電解質 15 は、色素 13 近傍まで拡散すると、色素上で酸化反応が起こり、色素の HOMO 準位に電子移動を起こす。上記したような電子が循環することにより、光電変換が起きる。

[0014] 本実施の形態に係る光電変換装置 X 1 の各部材について詳細に説明する。

[0015] <導電性基板>

導電性基板 11 は、第 1 の光電変換体 12 の支持体であるとともに、第 1 の光電変換体 12 より電流を取り出す機能を有している。導電性基板 11 としては、例えば、金属基板、基材に導電性部材を含有させた基板、または絶縁基板 11a の上面に導電膜 11b を形成した基板等が挙げられる。

[0016] 上記の金属基板の材質としては、例えば、チタン、ステンレス、アルミニウム、銀、銅、ニッケル等の金属、またはこれら金属の合金が挙げられる。

[0017] 上記の、基材に導電性部材を含有させた基板に用いられる基材としては絶縁材料が用いられ、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ポリイミド、ポリカーボネート等の有機樹脂材料、または、青板ガラス、ソーダガラス、硼珪酸ガラス、セラミックス等の無機材料等が挙げられる。また、このような基材に含有される導電性部材としては、例えば、上記した金属基板の材質からなる金属の微粒子や微細線等、またはカーボン（炭素）の微粒子や微細線等が挙げられる。

[0018] 上記の、絶縁基板 11a の上面に導電膜 11b が形成された基板としては、上述した基材と同等の材質で構成された絶縁基板 11a 上に、導電膜 11b を、例えば CVD 法により形成したものが挙げられる。このような導電膜 11b としては、金属薄膜、透明導電膜、または一対のチタン層間に ITO 層を挟んでなる積層導電膜等がある。上記の金属薄膜としては、例えば、チタン、ステンレス、アルミニウム、銀、銅およびニッケル等がある。また、上記の透明導電膜としては、例えば、ITO（錫ドープ酸化インジウム、FTO（フッ素ドープ酸化錫）、および、アルミニウムがドープされた酸化亜鉛等がある。

[0019] また、導電性基板 11 は、光電変換装置 X 1 に入射される光を反射する特性を有する構成とすれば、光電変換に寄与する第 1 の光電変換体 12 に光を再入射させることができるため、光電変換効率を高めることができる。このような光の反射特性を有する導電性基板 11 としては、例えば、銀またはア

ルミニウムの金属基板が挙げられる。また、導電膜 11b を有する導電性基板 11 では、銀または一対のチタン層間に銀層を挟んでなる積層導電膜等がよく、このような導電膜 11b は、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、または電解析出法等で形成できる。

[0020] 導電性基板 11 の厚みは 0.01 mm ~ 5 mm、好ましくは 0.02 mm ~ 3 mm がよい。また、導電膜 11b の厚みは 0.001 μ m ~ 10 μ m、好ましくは 0.05 μ m ~ 2 μ m がよい。

[0021] 一方、導電性基板 11 が透光性を有する材質で構成されている場合は、図 1 中の矢印 L で示した方向とは反対の方向から入射される光も入射可能となり、光電変換装置 X1 の受光領域を広げることができる。他方、導電性基板 11 が透光性を有する材質で構成されている場合は、導電性基板 11 の裏面（図 1 中の導電性基板の下面）に光の反射特性が高いアルミニウムや銀等を成膜して光の反射特性を高めると、光電変換に寄与する第 1 の光電変換体 12 に光を再入射させることができるため、光電変換効率を高めることができる。

[0022] また、導電性基板 11 の光が入射される上面（第 1 の光電変換体 12 が配されている表面）に入射される光の波長オーダーの凹凸を設ければ、光閉じ込め効果を付与することができるため、光電変換効率を高めることができる。

[0023] <電子輸送材料>

電子輸送材料は、色素からの電荷（電子）を輸送する機能を有し、導電体、半導体、電解質等が用いられる。本実施の形態では半導体材料からなる金属酸化物 14 が電子輸送材料として機能する。

[0024] 半導体材料からなる金属酸化物 14 の多孔性表面に色素 13 が付着されている。そして、色素 13 が光を吸収して励起された電子を金属酸化物 14 に移動させることにより、光電変換が効率よく行われる。金属酸化物 14 の厚みは、例えば、0.1 μ m ~ 50 μ m がよい。さらに、この金属酸化物 14 の厚みは、光の透過率を過度に低減することなく、光電変換効率を高めると

いう観点から、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ がより好適である。

[0025] 金属酸化物14は、チタン(Ti)の酸化物である酸化チタン(TiO_2)、錫(Sn)の酸化物である酸化錫(SnO_2)、または亜鉛の酸化物である酸化亜鉛(ZnO)より成るn型半導体で構成されている。このような半導体の性質を有する酸化物は、後に詳述する色素13のLUMOのエネルギー準位より低い伝導帯を有し、かつ比較的格子欠陥が少ないことから、該欠陥において電子がトラップされにくいため、光電変換装置X1の光電変換効率を高めることができる。とりわけ、酸化チタン(TiO_2)は、格子欠陥が他の金属酸化物(SnO_2 、 ZnO)に比べ少ないという観点から最も好適である。

[0026] 金属酸化物14は、色素13が付着される表面積を広げて、より多くの色素を付着するという観点から、多孔質体で構成されるのが好ましい。このような多孔質体は、気孔率が20%~80%、より好適には40%~60%がよい。また、金属酸化物14は、例えば、微粒子もしくは針状体、管状体、または柱状体のような微細な線状体の集合体で形成されており、その平均粒径もしくは平均線径は5nm~500nmとするのがよく、さらに、微粒子または線状体同士の接合面積の増大および材料作製の簡易化という観点から、10nm~200nmが好適である。さらに、金属酸化物14をこのような多孔質体で構成すれば、表面が凹凸形状になるため、光閉じ込め効果を高めることができる。

[0027] 次に、金属酸化物14の形成方法の一例について説明する。なお、以下では、酸化チタンで形成される金属酸化物14について説明する。まず、酸化チタンのアナターゼ粉末にアセチルアセトンを添加した後、脱イオン水とともに混練し、界面活性剤で安定化させた酸化チタンのペーストを作製する。次に、このペーストを、例えば、ドクターブレード法によって、導電性基板11上に塗布し、大気中において300℃~600℃の温度で、10分~60分加熱処理することにより、金属酸化物14を形成することができる。

[0028] また、導電性基板11が耐熱性の低い材質、例えば有機樹脂材料で構成す

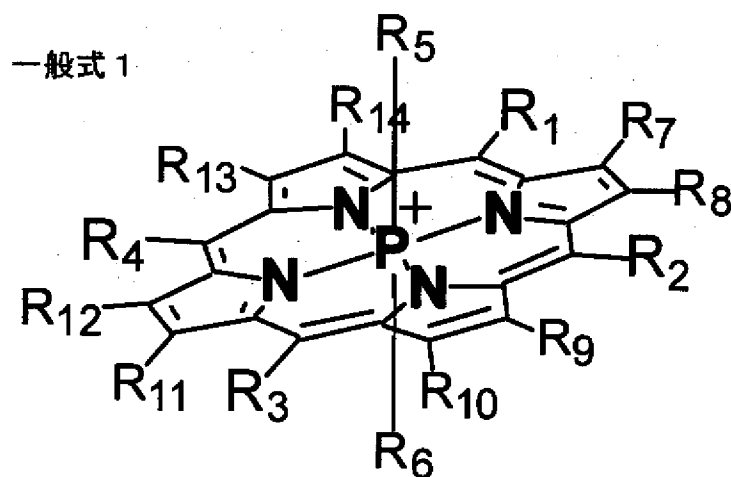
る場合、金属酸化物 14 は、例えば、電析法、泳動電着法、水熱合成法等の比較的低温で形成可能な方法を用いるのがよく、加えて、後処理としてマイクロ波処理、CVD/UV 処理等を行なうとよい。

[0029] <色素>

色素 13 は、光電変換装置 X 1 に入射される光を吸収し、色素の HOMO に位置する電子が、色素の LUMO の位置に励起され、該 LUMO より金属酸化物 14 に当該電子を移動させる機能を有している。

[0030] 色素 13 は、下記一般式 1 に示す 5 価リンポルフィリンを含む。

[0031] [化2]



[0032] なお、一般式 1 において、R 1 ~ R 14 は任意の置換基である。一般式 1 に示す 5 価リンポルフィリンは、同形で中心金属が異なるポルフィリンに比べ、より強いカチオン性を有するため、HOMO-LUMO エネルギー準位ギャップが狭くなり、より長波長の波長領域に対しても光吸収を示す。その結果、一般式 1 に示す 5 価リンポルフィリンを用いることにより、光電変換装置の長波長感度を高めることができる。また、貴金属を含んでいないことにより、材料の低コスト化が実現する。

[0033] 一般式 1 において、R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 つが、電子供与性の置換基を有するフェニル基であることが好ましい。この場合、これらの置換基からリンポルフィリン中心への電荷移動遷移の寄与がある。そのため、400 ~

700 nmに吸収波長領域を有していた従来のポルフィリン誘導体を有する色素に比べ、より長波長領域の光をも吸収することができ、光電変換装置X1の光電変換効率を高めることができる。

[0034] 特に、このような電子供与性の置換基を有するフェニル基は、（ジアルキルアミノ）フェニル基、アミノフェニル基またはヒドロキシフェニル基であることが好ましい。この場合、吸収波長範囲が800 nm以上まで拡大した光吸収を示し、光電変換装置X1の光電変換効率をより高めることができる。

[0035] なお、一般式1はカチオンであるため、色素13は対イオンとして、例えば、塩化物イオンやヨウ化物イオン等の任意のアニオンを有する。

[0036] 次に、色素13と金属酸化物14と電解質15の組み合わせによる光電変換作用について説明する。なお、色素13は、一般式1において、 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ パラ（ジメチルアミノ）フェニル基、 $R_5 = R_6 =$ カルボキシフェニルオキシ基、 $R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = R_{11} = R_{12} = R_{13} = R_{14} = H$ で説明する。光を吸収した色素13は、電子をHOMO準位（ -5.59 eV ）からLUMO準位（ -4.11 eV ）に励起させる。金属酸化物14の伝導帯（コンダクションバンド）は、 TiO_2 が -4.2 eV 、 ZnO が -4.4 eV 、 SnO_2 が -4.8 eV である。このように、色素13のLUMO準位は、上述した金属酸化物14の伝導帯よりもエネルギー準位が高いため、上記LUMO準位の電子が上記金属酸化物14の伝導帯に移動しやすくなる。加えて、色素13のHOMO準位（ -5.59 eV ）が、電解質15の酸化還元電位よりも低ければ、電解質15から色素13のHOMO準位に電子移動しやすくなる。なお、電解質15の酸化還元電位は、例えば、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化リチウム、およびヨウ素をメトキシプロピオニトリルに溶解してなるヨウ素レドックスの場合、 -5.1 eV である。

[0037] また、一般式1における置換基 $R_1 \sim R_{14}$ は、水素、ハロゲン、ジターシャルブチルフェニル基、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基、カル

ボキシフェニル基、カルボメトキシフェニル基、スチリルカルボキシル基、チオシアナート基、シアノ基、シアノアクリレート基、スルホン酸基、スルホニル基、ヒドロキサム酸基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、メルカプト基、アリール基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホン酸エステル基、スルホン酸アミド基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、カルボニル基、シリル基、シロキシ基、ターシャルブチル基、ホスホリル基等の任意の置換基である。

[0038] また、色素 13 は、電荷移動遷移の寄与により長波長に吸収を示すように、置換基 R1 ~ R4 の少なくとも 1 つが強い電子供与性を示すものであることが好ましい。このような電子供与性置換基としては、例えば、（ジメチルアミノ）フェニル基、（ジエチルアミノ）フェニル基などの（ジアルキルアミノ）フェニル基、アミノフェニル基、ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。

[0039] また、色素 13 は、金属酸化物 14 に効率良く付着されるように、置換基 R1 ~ R14 の少なくとも 1 つが付着性の高い置換基であることが好ましい。このような付着性の高い置換基としては、例えば、カルボキシル基、カルボキシフェニル基、スルホ基、スルホフェニル基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ホスホリル基等が挙げられる。また、付着性の高い置換基は、色素 13 から金属酸化物 14 への電子移動が効率良く進むという観点から、カルボキシフェニル基が好適である。

[0040] 特に一般式 1 の R5 および R6 の少なくとも 1 つがカルボキシル基を有することが好ましい。この場合、ポルフィリン環の共鳴部位と金属酸化物 14 との距離をより短くする事ができるため、色素 13 から金属酸化物 14 への電子移動をより高めることができる。

[0041] 次に、一般式 1 で示される色素 13 の合成方法の一例について説明する。プロピオン酸とオクタン酸が 1 : 1 の比で混合された溶媒に、パラ（ジメチルアミノ）ベンズアルデヒドとピロールを加えて 2 時間加熱し、冷却後に生

成した沈殿物を洗浄してテトラキス〔パラ（ジメチルアミノ）フェニル〕ポルフィリンを得る。このテトラキス〔パラ（ジメチルアミノ）フェニル〕ポルフィリンと三塩化リンを乾燥ピリジンに分散させ、加熱後、液体を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで分離精製することにより、5価リンポルフィリン・ジクロロ化物を得る。この5価リンポルフィリン・ジクロロ化物をパラヒドロキシ安息香酸と乾燥ピリジンと混合し、加熱した後、カラムクロマトグラフィーで分離精製することにより、一般式1で $R_1=R_2=R_3=R_4$ =パラ（ジメチルアミノ）フェニル基、 $R_5=R_6$ =カルボキシフェニルオキシ基、 $R_7=R_8=R_9=R_{10}=R_{11}=R_{12}=R_{13}=R_{14}=H$ の色素13を得ることができる。

[0042] 次に、色素13を金属酸化物14に付着させる方法を説明する。色素13の付着方法としては、例えば、金属酸化物14を形成した導電性基板11を色素13が溶解された溶液に浸漬する方法、あるいは金属酸化物14を形成した導電性基板11を封止剤等により周囲を封止した後、封止剤の注入口より色素13を溶解した溶液を注入して該溶液を封止された内部で循環させ金属酸化物14に色素13を付着させる方法が挙げられる。また、前者において、色素13を溶解した溶液に浸漬する際は、溶液および雰囲気温度は特に限定されるものではなく、例えば、雰囲気は大気圧下とし、温度は室温とすればよく、浸漬時間は色素13の種類、溶媒の種類、溶液の濃度、温度等により適宜調整することができる。なお、色素13を溶解させるために用いる溶媒は、トルエン等の芳香族炭化水素、エタノールなどのアルコール類、アセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等の窒素化合物等を1種または2種以上混合したものが挙げられる。このとき、溶液中の色素13の濃度は $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度が好ましい。また、この溶液は、色素13の凝集を抑制すべく、添加剤として弱塩基性化合物であるターシャルブチルピリジン等、あるいは弱酸性化合物であるデオキシコール酸等を含んでもよい。

[0043] <正孔輸送材料>

正孔輸送材料は、色素からの電荷（正孔）を輸送する機能を有し、導電体、半導体、電解質等が用いられる。本実施の形態では電解質 15 が正孔輸送材料として機能する。電解質 15 としては、例えば、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、熔融塩等が挙げられる。

[0044] 液体電解質としては、例えば、第四級アンモニウム塩および Li 塩等を炭酸プロピレン、アセトニトリル等の溶媒に溶解させたものを用いることができる。また、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ素をメトキシプロピオニトリル等の溶媒に溶解させたものを用いることができる。

[0045] 固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミンもしくはポリエチレン等の高分子鎖に、スルホンイミダゾリウム塩、テトラシアノキノジメタン塩、ジシアノキノジイミン塩等を有するものが挙げられる。

[0046] ゲル電解質は、大別して化学ゲルと物理ゲルとに分けられる。化学ゲルは架橋反応等により化学結合でゲルを形成しているものであり、物理ゲルは、物理的な相互作用により室温付近でゲル化しているものである。ゲル電解質としては、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはそれらの混合物に対し、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等のホストポリマーを混入して重合させたゲル電解質が好ましい。なお、ゲル電解質や固体電解質を使用する場合には、低粘度の前駆体をナノ粒子に含有させ、加熱、紫外線照射、電子線照射等の手段で二次元、三次元の架橋反応を起こさせることによってゲル化または固体化させることができる。

[0047] 熔融塩としては、例えば、ヨウ化物の熔融塩を用いることができる。ヨウ化物の熔融塩としては、イミダゾリウム塩、第 4 級アンモニウム塩、イソオキサゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、ピロリジニウム塩、ピリジニウム塩等のヨウ化物が挙げられる。また、上述のヨウ

化物の溶融塩の具体例としては、例えば、1, 1-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、ピロリジニウムアイオダイド等を挙げることができる。

[0048] また、正孔輸送材料として用いられる導電体や半導体としては、例えば、一価の銅を含む化合物半導体、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等が挙げられ、とりわけ、一価の銅を含む半導体がよい。一価の銅を含む化合物半導体としては、例えば、CuI、CuInSe₂、Cu₂O、CuSCN、CuS、CuInS₂、CuAlSe₂が挙げられ、製造が簡便という観点から、CuIが好適である。

[0049] <透明電極>

透明電極16は、電解質15と電荷のやりとりが可能な導電性を有するとともに、光電変換に寄与する光が透過可能な透光性を有している。透明電極16としては、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）膜、不純物ドープの酸化インジウム（In₂O₃）膜、不純物ドープの酸化亜鉛（ZnO）膜、フッ素ドープの二酸化錫膜等、あるいはこれらを積層してなる積層膜が挙げられる。上述した透明電極16の成膜方法は、成膜する材料に応じて種々選択できるものであり、例えば、低温成長のスパッタリング法、低温スプレー熱分解法、熱CVD法、溶液成長法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、ディップコート法、ゾル・ゲル法等がある。なお、透明電極16は、その表面に入射光の波長オーダーの凹凸を形成すると、光閉じ込め効果を持たせることができる。また、透明電極16では、真空蒸着法やスパッタリング法等で形成したAu、Pd、Al等の薄い金属膜でもよい。電解質15と電荷のやりとりを効率良く行うために、透明電極16上に触媒（図示なし）を

形成する。触媒の材質としては、例えば、プラチナ、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム等の貴金属やカーボン、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）等の有機導電材料が挙げられる。

[0050] <透光性被覆体>

透光性被覆体 17 は、光電変換に寄与する光が透過可能な透光性を有して成り、透明電極 16 等を外部から保護する機能を有する。このような透光性被覆体 17 としては、例えば、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂シリコンポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ポリイミド、ポリカーボネート等の樹脂シート、白板ガラス、ソーダガラス、硼珪酸ガラス、セラミックス等の無機質シート、または有機および無機素材を組み合わせるハイブリッドシート等が挙げられる。この透光性被覆体 17 の厚みは $0.1\ \mu\text{m} \sim 6\ \text{mm}$ 、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 4\ \text{mm}$ がよい。

[0051] なお、光電変換装置 X 1 は、吸収する光の波長が異なる複数種の色素 13 を用いてよい。このような形態であれば、より広範囲な波長領域における光を光電変換することが可能となり、光電変換効率が向上する。また、複数の光電変換装置 X 1 を積層させ、それぞれの光電変換装置 X 1 に用いられている色素 13 を、光電変換装置 X 1 同士で互いに異なる吸収特性を有する関係とした形態であっても、より広範囲な波長領域における光を光電変換することが可能となり、光電変換効率が向上する。

[0052] このような光電変換装置 X 1 は、該光電変換装置 X 1 を発電手段として用い、この発電手段からの発電電力を負荷へ供給するように成すことによって、光発電装置とすることができる。この光発電装置は、例えば、光電変換装置 X 1 を 1 つ以上（複数であれば、直列、並列または直並列に）接続したものを発電手段として用い、この発電手段から直接に直流負荷へ発電電力を供給する機構を有するものである。また、光発電装置は、光電変換装置 X 1 から出力された直流電力をインバータ等の電力変換手段を介して適当な交流電力に変換した後、この発電電力を商用電源系統や各種の電気機器等の交流負

荷に供給する機構を有していてもよい。さらに、このような光発電装置は、日当たりのよい建物に設置することにより、各種態様の太陽光発電システムとして利用することも可能である。

[0053] <<第2の実施形態>>

図2は、本発明の第2の実施形態に係る光電変換装置を示す断面図である。本発明の第2の実施形態に係る光電変換装置X2は、第1の光電変換体12の電解質15側に、半導体層を有する第2の光電変換体18を有する点で、本発明の第1の実施形態に係る光電変換装置X1と相違する。また、この第2の光電変換体18は、透明電極16と中間層19との間に介在した状態で配されている。図2の第2の実施形態において、図1の第1の実施形態と同じ構成要素には同じ符号を付している。

[0054] 第2の光電変換体18は、入射される光を吸収した後、当該光を電気に変換する光電変換機能を有しており、特に、第1の光電変換体12で光電変換される光と異なる波長の光における光電変換作用に優れているものが好ましい。第2の光電変換体18の半導体層としては、例えば、シリコン系の薄膜半導体層、CIGS (CuInGaSe) 等の化合物半導体系、有機薄膜系の薄膜半導体層等が挙げられる。シリコン系としては、例えば、アモルファスシリコン系、ナノサイズ結晶を含むアモルファスシリコン系、微結晶シリコン系などがよく、特に短波長感度を有し、かつ光劣化が小さいという観点から、アモルファスシリコン系が好ましい。なお、アモルファスシリコン系とは、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコンナイトライド等の合金系も含む。また、これら薄膜半導体層を複数層で構成した場合、その接合層は、例えば、pin接合型、pn接合型、ショットキー接合型、ヘテロ接合型等で構成されるような内部電界を生じるものがよい。

[0055] 中間層19は第1の光電変換体12と第2の光電変換体18とを電氣的に接続する機能を有し、透光性の導電性材料から成る。中間層19の材料としては、金属、導電性酸化物及び導電性ポリマーのうちの少なくとも一つを含むことがよい。

- [0056] 中間層 19 が金属の場合、透光性を高めるため、多数の金属から成る島状部から構成されていることが好ましい。このような金属の材質としては、白金、パラジウムなどの白金族元素、または銀、アルミニウム、チタン、鉄、銅、インジウム、クロム、イリジウムなどの金属から成る。
- [0057] 中間層 19 が導電性酸化物の場合、その材質としては、スズドープ酸化インジウム、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、ニオブドープ酸化チタンなど、透明電極としての機能を有することができる酸化物がよい。
- [0058] 中間層 19 が導電性ポリマーの場合、その材質は、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）（ポリスチレンスルホナートやトルエンスルホナート等をドーピングしてもよい）、ポリビニルカルバゾール、チオフェンなどがよい。
- [0059] 次に、アモルファスシリコン系の薄膜半導体層について詳述する。薄膜半導体層は、例えば、プラズマCVD法によって連続堆積したp-i-n接合の水素化アモルファスシリコン系半導体膜が好適である。この半導体膜は、透明電極 16 側にp型半導体膜を設けたp-i-n接合とするとよいが、逆接合のn-i-p接合でも構わない。なお、一導電型シリコン系半導体層と逆導電型シリコン系半導体層とは、それぞれp型半導体とn型半導体と、もしくはn型半導体とp型半導体とからなるものを意味する。また実質的に真性であるシリコン系半導体層はi型半導体を意味する。ここで、i型半導体膜がアモルファス（非晶質）であれば、p型半導体膜およびn型半導体膜は少なくともいずれかが微結晶を有するもの、または水素化アモルファスシリコン（a-Si:H）合金系の膜を用いるとよい。また、薄膜半導体層は、光入射側のp型半導体膜に水素化アモルファスシリコンカーバイドを用いると、透光性を高めて光の侵入ロスが少なくなるので、より好ましい。また、薄膜半導体層は、プラズマCVD法以外の他の成膜法として触媒CVD法を用いて成膜してもよい。また、プラズマCVD法と触媒CVD法とを組み合わせると、成

膜した半導体膜における光劣化が抑制できるため、信頼性を高めることができる。

[0060] 次に、第2の光電変換体18の製造方法の一例について説明する。p型の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜は、原料ガスとしてSiH₄+H₂ガスおよびB₂H₆(H₂で500ppmに希釈したもの)ガスを用い、これらのガスの流量をそれぞれ最適化して成膜する。この膜厚は、十分な内部電界を形成しつつ、光の損失を低減するという観点から50Å~200Åの範囲がよい。i型の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜は、原料ガスとしてSiH₄+H₂ガスを用い、これらのガスの流量を最適化して成膜する。この膜厚は、十分な光電流を得るとともに、第1の光電変換体12の発電に寄与する光を透過させるという観点から、500Å~5000Å(0.05μm~0.5μm)が好適である。続いて、n型の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜は、原料ガスとしてSiH₄+H₂ガスおよびPH₃(H₂で1000ppmに希釈したもの)ガスを用い、これらのガスの流量をそれぞれ最適化して成膜する。この膜厚は、十分な内部電界を形成しつつ、光の損失を低減するという観点から50Å~200Åの範囲がよい。なお、成膜時の透光性被覆体17および透明電極16の温度は、p型、i型、およびn型膜のいずれも150℃~300℃の範囲がよい。また、このような薄膜半導体層を含んでなる第2の光電変換体18は、300nm~700nmの波長の光を吸収しやすく、色素13が吸収しやすい光の波長領域700nm~1100nmに比べて、短波長側の光でもって光電変換を行う。

[0061] このように、光電変換装置X2では、光の入射側に第2の光電変換体18が配置され、この第2の光電変換体18の下方に第1の光電変換体12を有した構造であるため、まず、上述した短波長側の波長領域の光を第2の光電変換体18で吸収した後に、この第2の光電変換体18を透過する長波長側の波長領域の光を第1の光電変換体12が吸収する。それゆえ、光電変換装置X2では、より広範囲な波長領域における光電変換が可能となるため、光

電変換効率を高めることができる。加えて、光電変換装置×2では、紫外に近い波長の光を吸収する第2の光電変換体18を光の入射側に配置しているため、紫外光による色素13の劣化を低減することができる。

[0062] なお、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を施すことは何等差し支えない。例えば、本実施形態において、電子輸送材料および正孔輸送材料として示した材料は、それぞれ電荷輸送材料の一例として電子および正孔を輸送する材料として示したにすぎず、それぞれ逆の電荷を輸送するものであっても構わない。また、導電性基板11が透明な場合、導電性基板11から光を入射させても構わない。また、第2の実施形態に係る光電変換装置×2では、第1の光電変換体12の電解質15上に、第2の光電変換体18を有する例、すなわち、正孔輸送材料における色素13とは反対側の位置に第2の光電変換体18を積層した例を示したが、電子輸送材料における色素13とは反対側の位置に第2の光電変換体18を積層してもよい。また、本発明の光電変換装置は、いわゆる色素増感太陽電池に限定されるものではなく、いわゆる有機薄膜太陽電池としても適用できる。また、本発明の色素は、本実施形態で示したように、光電変換装置への応用に適しているが、それに限定されず、その広帯域の光吸収性および酸・塩基に対する応答性（電荷移動錯体）を利用して、遮光材料、指示薬などに適用することができる。

実施例

[0063] 以下、本発明の実施例について説明する。

[0064] （色素の作製）

プロピオン酸とオクタン酸が1：1の比で混合された溶媒に、パラ（ジメチルアミノ）ベンズアルデヒドとピロールを加えて2時間加熱し、冷却後に生成した沈殿物を洗浄してテトラキス〔パラ（ジメチルアミノ）フェニル〕ポルフィリンを得た。このテトラキス〔パラ（ジメチルアミノ）フェニル〕ポルフィリンと三塩化リンを乾燥ピリジンに分散させ、加熱後、液体を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで分離精製することにより、5価リンポル

フィリン・ジクロロ化物を得た。この5価リンポルフィリン・ジクロロ化物をパラヒドロキシ安息香酸と乾燥ピリジンと混合・加熱した後、カラムクロマトグラフィで分離精製することにより、一般式1で示された色素13を作製した。なお、本実施例においては、一般式1において、 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$ パラ（ジメチルアミノ）フェニル基、 $R_5 = R_6 =$ カルボキシフェニルオキシ基、 $R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = R_{11} = R_{12} = R_{13} = R_{14} = H$ の構造を有している。また、対イオンは塩化物イオンである。得られた色素の溶液の吸収スペクトルを図3に示す。

[0065] （金属酸化物の作製）

まず、導電性基板11として、表面抵抗値が $10\ \Omega/\square$ （スクエア）の $15\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ サイズのスズドープ酸化錫膜付ガラス基板を準備した。次いで、この導電性基板11上に金属酸化物14である多孔質酸化チタン膜を形成した。多孔質酸化チタン膜の製造方法は、SOLARONIXS社製チタニアペーストTi-Nanoxide T/SPを、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ サイズかつ300メッシュのスクリーンを用い、スクリーン印刷法で導電性基板11上に塗布し、 120°C で3分間乾燥させる操作を10回繰り返した後、導電性基板11を 500°C で30分間焼成し、多孔質酸化チタン膜を形成した。なお、多孔質酸化チタン膜の膜厚は、触針式膜厚計で計測したところ $18\ \mu\text{m}$ であった。

[0066] 次に、上述したように合成した色素13をメタノールに溶解させて0.3 mMに調製した。次いで、この色素13を含有する溶液に、多孔質酸化チタン膜を形成した導電性基板11を 50°C で60分間浸漬した後、該導電性基板11を室温でメタノールにて洗浄することで、色素13が付着した金属酸化物14を作製した。

[0067] （光電変換セルの作製）

まず、直径が約 0.7 mm の電解液注入孔を2つ有するスズドープ酸化錫膜付きガラス基板上に膜厚が約 1 nm の白金を成膜した透明電極16を作製した。次いで、この対向電極16の周囲に厚みが約 $30\ \mu\text{m}$ のアイオノマ

一樹脂を貼付け、該アイオノマー樹脂を介して透明電極 16 に色素 13 が付着した金属酸化物 14 を接着した。このアイオノマー樹脂は、金属酸化物 14 と透明電極 16 とで挟まれた領域を外部から封止するものである。次いで、電解質として、2.0M のヨウ化リチウム、0.025M のヨウ素をベンゾニトリルに溶解してなる電解質溶液を作製し、該電解質溶液を上記電解液注入孔より内部に注入することによって、光電変換セルを作製した。

[0068] (光電変換セルの特性評価)

作製した光電変換セルに対し、山下電装社製ソーラーシミュレーター YS S-80 を用いて、擬似太陽光源 (AM1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) を照射し、光電変換セルの電流電圧特性を測定した。また、分光計器社製ハイパーモノライト SM250E システムを用い、ケースレー社ピコアンメータで計測された電流値から算出した分光感度特性評価の結果を図 4 に示した。

[0069] 図 4 に示す結果から、実施例の光電変換セルは、広い波長領域、特に 1000nm 以上まで広がる分光感度を示した。

符号の説明

[0070] X1、X2：光電変換装置

11：導電性基板

11a：絶縁基板

11b：導電膜

12：第 1 の光電変換体

13：色素

14：金属酸化物（電子輸送材料）

15：電解質（正孔輸送材料）

16：透明電極

17：透光性被覆体

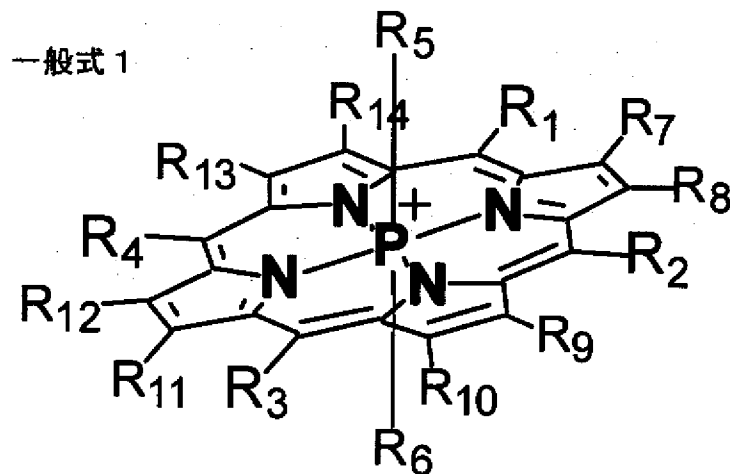
18：第 2 の光電変換体

19：中間層

請求の範囲

- [請求項1] 電子輸送材料と、
前記電子輸送材料上に位置し、下記一般式 1 で表される 5 価リンポ
ルフィリンを有する、色素と、
前記色素上に位置する正孔輸送材料と、
を有する第 1 の光電変換体、を備える光電変換装置。

[化3]



(式中、R 1 ~ R 1 4 は任意の置換基である。)

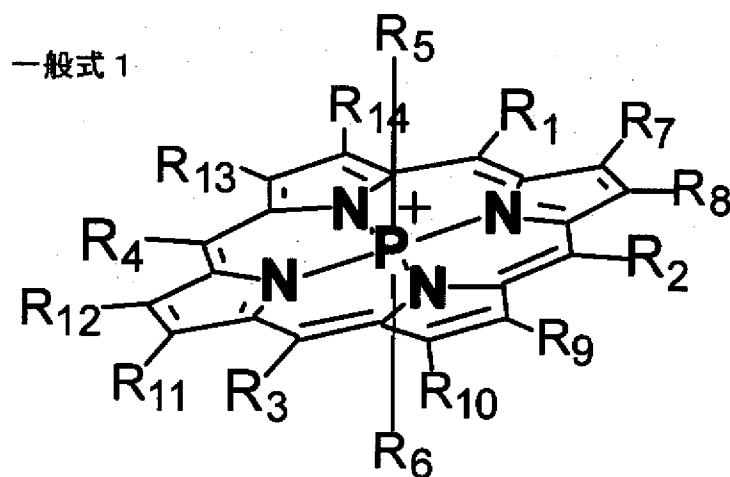
- [請求項2] 前記一般式 1 の R 1 ~ R 4 の少なくとも 1 つが電子供与性の置換基を有するフェニル基である、請求項 1 に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記フェニル基は、(ジアルキルアミノ) フェニル基、アミノフェニル基またはヒドロキシフェニル基である、請求項 2 に記載の光電変換装置。
- [請求項4] 前記電子輸送材料は酸化物半導体を有し、前記色素が前記酸化物半導体に付着している、請求項 1 に記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記一般式 1 の R 5 および R 6 の少なくとも 1 つがカルボキシル基を有する、請求項 4 に記載の光電変換装置。
- [請求項6] 前記第 1 の光電変換体上に位置し、半導体層を有する第 2 の光電変換体、をさらに備える請求項 1 に記載の光電変換装置。

[請求項7] 前記第2の光電変換体はアモルファスシリコン層を有する、請求項6に記載の光電変換装置。

[請求項8] 下記一般式1で表される5価リンポルフィリンを含む有する、色素であって、

R1～R4の少なくとも1つが電子供与性の置換基を有するフェニル基である、色素。

[化4]

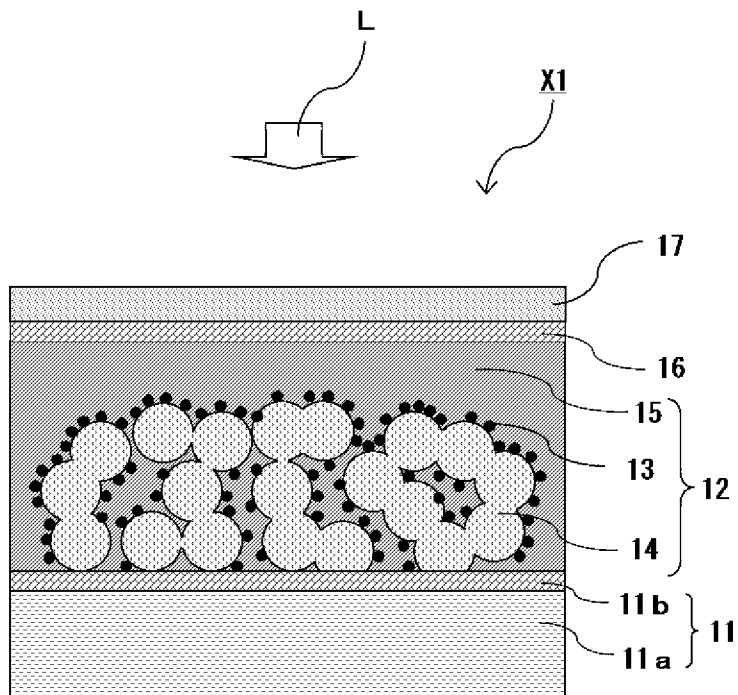


(式中、R1～R14は任意の置換基である。)

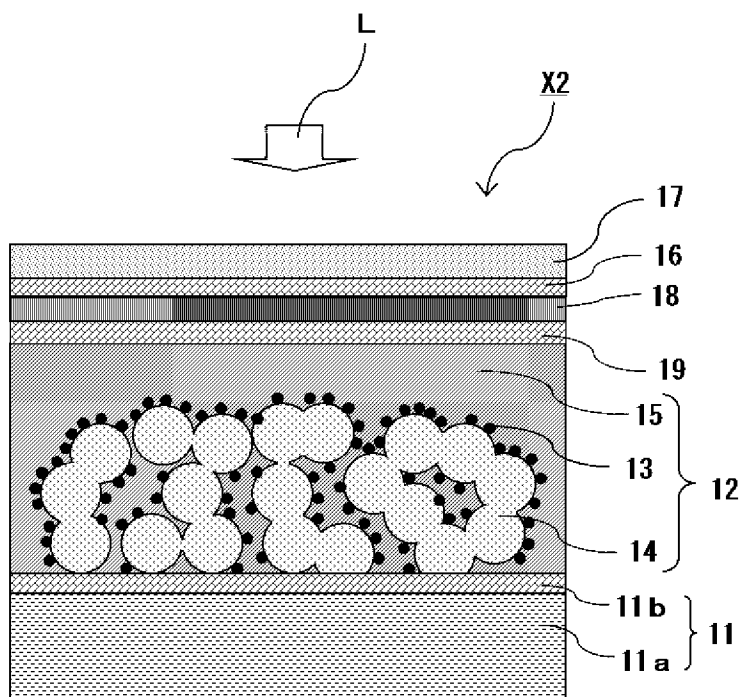
[請求項9] 前記フェニル基は、(ジアルキルアミノ)フェニル基、アミノフェニル基またはヒドロキシフェニル基である、請求項8に記載の色素。

[請求項10] 前記一般式1のR5およびR6の少なくとも1つがカルボキシル基を有する、請求項8に記載の色素。

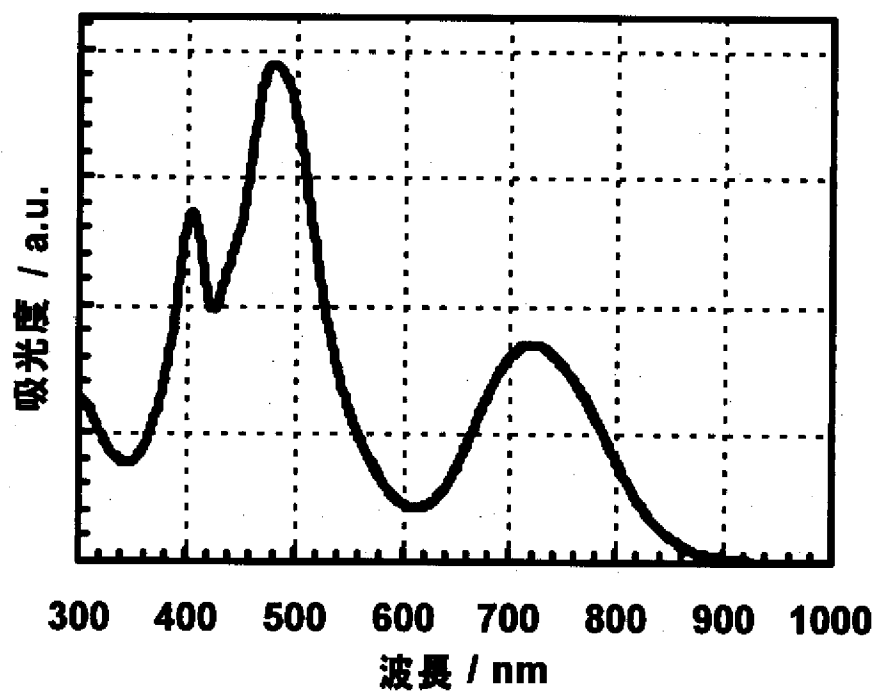
[図1]



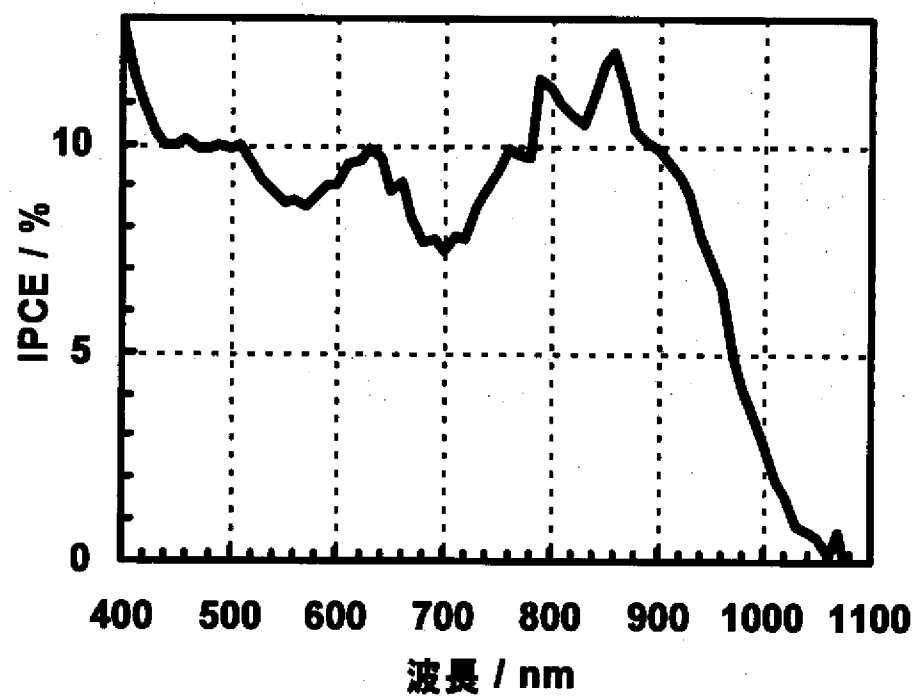
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i, H01L31/04(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)

H01M14/00, C09B47/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

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

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-296166 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 November 1997 (18.11.1997), paragraphs [0005] to [0007], [0012] (Family: none)	8 1-7, 9, 10
X A	JP 5-247073 A (Takeo SHIMIZU), 24 September 1993 (24.09.1993), overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	8 1-7, 9, 10
A	JP 2002-63949 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 February 2002 (28.02.2002), overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May, 2010 (10.05.10)

Date of mailing of the international search report

25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052869

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 2007-55978 A (National University Corporation Gunma University), 08 March 2007 (08.03.2007), overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	1-10
P,A	JP 2009-132657 A (Sharp Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims 4 to 6 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, C09B47/00(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 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00, C09B47/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

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 A	JP 9-296166 A (出光興産株式会社) 1997. 11. 18, 【0005】 - 【0007】、【0012】等 (ファミリーなし)	8 1-7, 9, 10
X A	JP 5-247073 A (清水 剛夫) 1993. 09. 24, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	8 1-7, 9, 10
A	JP 2002-63949 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 02. 28, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

佐武 紀子

4 X

4 4 9 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2007-55978 A (国立大学法人群馬大学) 2007. 03. 08, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2009-132657 A (シャープ株式会社) 2009. 06. 18, 請求項 4 - 6 等 (ファミリーなし)	1-10