

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2014 年 11 月 13 日 (13.II.2014)

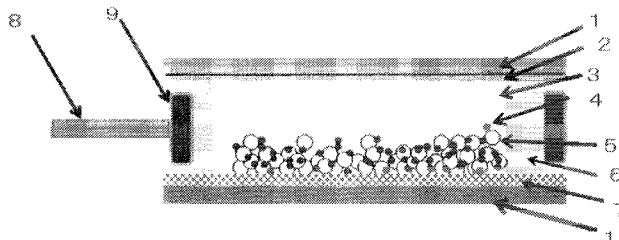
W O I P C T

(10) 国際公開番号
W O 2014/181792 A 1

- (51) 国際特許分類 : H01G 9/20 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/062240
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 7 日 (07.05.2014)
- (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 2013-100094 2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 株式会社昭和 (SHOWA CO., LTD.) [JP/JP];
〒6300142 奈良県生駒市北田原町 2 4 4 3 - 1
Nara (JP).
- (72) 発明者 : 高安 輝樹 (AKAYASU, Teruki); 〒
6300142 奈良県生駒市北田原町 2 4 4 3 - 1
株式会社昭和内 Nara (JP).
- (74) 代理人 : 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAE-
GUS A & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市
中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka
(JP)-
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

- (54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL HAVING HIGH DURABILITY AND HIGH CONVERSION EFFICIENCY
- (54) 発明の名称 : 高耐久性、高変換効率を有する色素増感型太陽電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a dye-sensitized solar cell having a high photoelectric conversion efficiency and good durability. The dye-sensitized solar cell, in which a photoelectrode and a counter electrode are disposed to face each other through an electrolyte layer, is characterized in that (1) the photoelectrode is a titanium metal material or a titanium alloy material on which is formed a semiconductor layer containing a dye sensitizer, (2) the counter electrode is a titanium metal material or a titanium alloy material on which an electrochemical reduction catalyst layer is coated, and (3) a photo-irradiation means is disposed between the photoelectrode and the counter electrode.

(57) 要約 : 光電変換効率が高く、耐久性が良好な色素増感型太陽電池を提供する。光電極と対極とが電解質層を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、(1) 光電極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであり、(2) 対極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、電気化学的還元触媒層がコーティングされたものであり、(3) 当該光電極と対極との間に、光照射手段が配置されているものである、ことを特徴とする色素増感型太陽電池。



明 細 書

発 明 の 名 称 ： 高 耐 久 性 、 高 変 換 効 率 を 有 す る 色 素 増 感 型 太 陽 電 池
技 術 分 野

[0001] 本 発 明 は 、 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 に 関 す る 。

背 景 技 術

[0002] 太 陽 電 池 と し て は 、 単 結 晶 、 多 結 晶 又 は ア モ ル フ ァ ス の シ リ コ ン 型 太 陽 電 池 、 CIGS、 CdTe、 GaAs等 の 化 合 物 半 導 体 太 陽 電 池 、 有 機 薄 膜 太 陽 電 池 、 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 等 、 多 種 類 の も の が あ る 。

[0003] 現 在 、 シ リ コ ン 型 太 陽 電 池 が 主 流 と な っ て い る 。 し か し な が ら 、 シ リ コ ン 型 太 陽 電 池 は 、 高 純 度 の シ リ コ ン 材 料 が 必 要 で あ る 。 ま た 、 シ リ コ ン 型 太 陽 電 池 は 、 高 温 及 び 高 真 空 下 で 製 造 す る 必 要 が あ り 、 製 造 コ ス ト が 高 い と い う 点 に つ い て は 改 善 の 余 地 が あ る 。

[0004] こ う し た 中 、 近 年 、 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 が 注 目 を 集 め て い る 。 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 は 、 そ の 構 造 が 簡 単 で あ る こ と か ら 容 易 に 作 製 で き 、 ま た 構 成 材 料 は 豊 富 で あ る 。 ま た 、 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 は 、 安 価 で 作 製 で き 、 高 い 光 電 変 換 効 率 を 有 す る 。 そ の た め 、 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 は 、 次 世 代 太 陽 電 池 と し て 注 目 さ れ て い る 。

[0005] 色 素 増 感 型 太 陽 電 池 は 、 光 電 極 と 対 極 と の 間 に 、 可 逆 な 電 気 化 学 的 酸 化 還 元 特 性 を 有 す る 電 解 液 を 注 入 後 、 光 電 極 と 対 極 と を 封 止 及 び 結 線 す る と い う 簡 便 な 手 法 に よ り 、 構 築 で き る 。

[0006] 光 電 極 は 、 従 来 以 下 の 手 法 に よ り 作 製 さ れ る も の で あ る 。 先 ず 、 ITO(Ind iu m Tin Oxide)、 FTO(F luorine Tin Oxide)等 の 透 明 導 電 膜 を 形 成 さ せ た ガ ラ ス 基 板 の 表 面 に 、 酸 化 チ タ ン 微 粒 子 を 含 む ペ ー ス ト 剤 を コ ー テ ィ ン グ す る 。 次 い で 、 得 ら れ た コ ー テ ィ ン グ 物 を 400 ～ 500 ℃ の 温 度 で 熱 処 理 す る こ と に よ り 、 多 孔 質 状 の 酸 化 チ タ ン 層 を 有 す る 電 極 を 作 製 す る 。 次 い で 、 ル テ ニ ウ ム 系 色 素 、 イ ン ド リ ン 系 色 素 等 の 色 素 増 感 剤 を 含 む 有 機 溶 液 中 に 、 得 ら れ た 電 極 を 浸 漬 す る こ と に よ り 、 多 孔 質 状 の 酸 化 チ タ ン の 表 面 に 色 素 増 感 剤 が 吸 着 し

た光電極を作製する。

[0007] 次に、対極は、スパッタリング等の手法により、透明導電膜を形成させたガラス基板に、電気化学的還元作用を発揮する触媒層（例えば白金層）を形成させることにより作製されるものである。

[0008] しかしながら、従来の色素増感型太陽電池では、光電極及び対極を構成する透明導電膜は電気抵抗が比較的に大きい。そのため、酸化チタンのコーティング面積（透明導電膜の面積）を大きくすると、得られた色素増感型太陽電池の光電変換効率が著しく低下するという点については改善の余地がある。また、多孔質状の酸化チタン層（酸化チタン焼結体）を作製する際の加熱処理により、透明導電膜の電気抵抗が大きくなる。そのため、色素増感型太陽電池の光電変換効率の低下を招くという点についても改善の余地がある。

[0009] こうした中、光電極の基板として金属チタンを用いる技術が検討されている。この技術は、従来の透明導電膜を形成させたガラス基板と比較して電気抵抗値が低く、色素増感型太陽電池に用いる電解液に含まれるヨウ素等に対して耐腐食性を有する。

[0010] 例えば、特許文献1には、色素増感剤を吸着した多孔質チタニア膜である半導体膜と、半導体膜を担持する電極と、電極に対向して設置された対向電極と、電極及び対向電極の間で電荷輸送を担う電解質層とを備える色素増感型太陽電池が開示されている。その色素増感型太陽電池では、色素増感剤が吸着した多孔質チタニア膜を担持する電極として金属基板を用い、対向電極として開口部を有する導電性膜を用い、更に対向電極側は受光面である。また、金属基板はチタン等からなり、導電性膜は白金等である。また、開口部は、メッシュ形状又はストライプ形状である。しかしながら、この色素増感型太陽電池では、対向電極側から光照射が必要であり、電極の多孔質チタニア膜に吸着された色素には、着色した電解液を通じて光が到達する。そのため、光が減衰し、得られた色素増感型太陽電池の光電変換効率が低下する点については改善の余地がある。

[0011] そこで、本発明者は新たな色素増感型太陽電池を開発した（特許文献2）

。本発明者が開発した色素増感型太陽電池は、光電極と対極とが電解質層を介して対向配置されており、⁽¹⁾光電極は、開口部を有するチタン材上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであり、⁽²⁾光電極のチタン材上に、集光装置が配置されており、⁽³⁾開口部を有するチタン材に、ファイバー部材又はガラスロッド材が埋め込まれている構成を成している。この色素増感型太陽電池では、光電極上のチタニア層に吸着された色素に、着色した電解液を通じないで光が到達できる。その結果、得られた色素増感型太陽電池の光電変換効率が低い。更に、色素増感型太陽電池は、電極（光電極及び対極）の面積が大きい場合であっても、高い光電変換効率を好適に維持できる。しかしながら、開口部を有するチタン材をファイバー部材又はガラスロッド材で完全に封止するには改善が必要であった。そのため、低コストで、揮発性の高い電解液の漏出を防ぐことができる高耐久性の色素増感型太陽電池を作製するには、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[001 2] 特許文献 1 :特開2010—55935号公報

特許文献 2 :特許第5161967号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 3] 本発明は、光電変換効率が低く、耐久性が良好な色素増感型太陽電池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

[0014] 本発明者は、従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討をした処、特定の構造を備える色素増感型太陽電池が上記目的を達成できることを見出した。

[001 5] 即ち、本発明は、下記の色素増感型太陽電池である。

[001 6] 項 1. 光電極と対極とが電解質層を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、

(1) 光電極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであり、

(2) 対極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、電気化学的還元触媒層がコーティングされたものであり、

(3) 当該光電極と対極との間に、光照射手段が配置されているものである、

ことを特徴とする色素増感型太陽電池。

[0017] 項2. 前記半導体層が、酸化チタンから構成されるものである、項1に記載の色素増感型太陽電池。

[0018] 項3. 前記電気化学的還元触媒層が、白金触媒層である、項1又は2に記載の色素増感型太陽電池。

[0019] 項4. 前記光照射手段が、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものである、項1〜3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

[0020] 項5. 前記光照射手段が、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものであって、

前記色素増感型太陽電池内に、当該伝送された光を発光させる部材が配置されているものである、項1〜4のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

[0021] 項6. 前記光照射手段が、LED又は有機ELを用いるものである、項1〜3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

[0022] 項7. 前記光電極が、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものである、項1〜6のいずれかに記載の色素増感型太陽電池：

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、及び

(2) 工程(1)で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有する電解液

を用いて、火花放電発生電圧以上にて陽極酸化を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

[0023] 項 8. 前記光電極が、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものである、項 1～6 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池：

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

(2) 工程 (1) で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、陽極酸化を行う工程、及び

(3) 工程 (2) で得られた、陽極酸化処理を施した金属チタン材料又はチタン合金材料を、酸化性雰囲気中で加熱処理を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

[0024] 項 9. 前記チタン窒化物を形成する工程が、PVD処理、CVD処理、溶射処理、アンモニアガス雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択された1種の処理方法により行うものである、項 7 又は 8 記載の色素増感型太陽電池。

[0025] 項 10. 前記窒素ガス雰囲気下での加熱処理が、酸素トラップ剤の存在下で実施するものである、項 9 の製造方法。

発明の効果

[0026] 本発明の色素増感型太陽電池は、光電変換効率が高く、耐久性が良好である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] 本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図 (断面図) である。

[図2] 本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図 (断面図) である。

[図3] 本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図 (正面図) であ

る。

[図4] 実施例の色素増感型太陽電池の電流－電圧特性を示したものである。

[図5] 本発明の色素増感型太陽電池を使用した一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に本発明を詳細に説明する。尚、本明細書では、金属チタン材料及びチタン合金材料を単にチタン材料と記すこともある。

[0029] 本発明の色素増感型太陽電池は、

光電極と対極とが電解質層を介して対向配置されており、

(1) 光電極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであり、

(2) 対極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、電気化学的還元触媒層がコーティングされたものであり、

(3) 当該光電極と対極との間に、光照射手段が配置されているものである、
ことを特徴とする。

[0030] 本発明の色素増感型太陽電池は、光透過性のないチタン材料からなる光電極及び対極で構成される。光照射手段による光照射が、それら光電極と対極との間から実施される。その結果、本発明の色素増感型太陽電池は、光閉じ込め効果に基づく高い光電変換効率を発現することができる。

[0031] また、本発明の色素増感型太陽電池は、光照射手段により、色素増感剤の劣化を招く紫外線等の光を除いた光照射方法を採用できる。更に、色素増感型太陽電池の封止手段を安価に行うことができる。その結果、本発明の色素増感型太陽電池は、耐久性が良好である。

[0032] また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の開口部を有するチタン材料の開口部を、ファイバー部材又はガラスロッド材で封止する必要がない。その結果、本発明の色素増感型太陽電池は、揮発性の高い電解液の漏出を防ぐことができ、耐久性が良好である。

[0033] (1) 光電極

色素増感型太陽電池は、光電極と対極とが電解質層を介して対向配置されている。光電極は、金属チタン材料又はチタン合金材料（以下「チタン材料」とも記す、光電極基板）上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものである。

[0034] 光電極基板

光電極基板は、チタン材料自体を用いることも可能である。チタン材料は基材となる。

[0035] 金属チタン材料とは、チタンそのものである。チタン合金材料を使用する場合、その種類については、特に限定されない。当該チタン合金としては、Ti-6Al-4V、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo、Ti-0.5Pd等が挙げられる。

[0036] また、光電極基板は、色素増感剤の光励起に伴う電子が半導体層から光電極基板に移行する際に電解液層への電子の漏出を防ぐ等という理由から、チタン材料に対して、下記表面処理方法A又はBを施し、チタン材料の表面にアナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成させたものを使用することが好ましい。アナターゼ型酸化チタンの皮膜は半導体層となる。

[0037] 本発明の色素増感型太陽電池は、光電極基板が、チタン材料上に色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであるため、光電変換効率が高い。

[0038] 光電極基板の厚みは、通常0.01～10mm程度、好ましくは0.01～5mm程度、より好ましくは0.05～1mm程度である。

[0039] 表面処理方法A

光電極基板は、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものであることが好ましい。

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、及び

(2) 工程(1)で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有する電解液

を用いて、火花放電発生電圧以上にて陽極酸化を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

[0040] 表面処理方法 B

光電極基板は、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものであることが好ましい。

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

(2) 工程 (1) で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、陽極酸化を行う工程、及び

(3) 工程 (2) で得られた、陽極酸化処理を施した金属チタン材料又はチタン合金材料を、酸化性雰囲気中で加熱処理を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

[0041] 表面処理方法 A 及び B の工程 (1)

チタン材料の表面にチタン窒化物を形成する工程 (工程 (1)) では、チタン材料の表面にチタン窒化物の層を、通常0.1〜100 μm 程度形成することができる。チタン窒化物の層は、好ましくは0.5〜50 μm 程度であり、より好ましくは1〜10 μm 程度である。

[0042] チタン材料の表面にチタン窒化物を形成させる手段については、特に限定されない。例えば、チタン材料の表面にチタン窒化物を物理的又は化学的に付着させる方法や、チタン材料の表面上でチタンと窒素とを反応させてチタン窒化物を形成させる方法が挙げられる。

[0043] チタン窒化物を形成する工程は、PVD処理 (物理気相蒸着)、CVD処理 (化学気相蒸着)、溶射処理 (吹きつけによる被膜形成)、アンモニアガス雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択された1種の処理方法により行うものであることが好ましい。

[0044] PVD処理としては、イオンプレーティング、スパッタリング等が挙げられる

。CVD処理としては、熱CVD処理、プラズマCVD処理、レーザーCVD処理等が挙げられる。溶射処理としては、フレイム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、レーザー溶射等が挙げられる。

[0045] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の加熱温度は、500℃程度以上が好ましく、750～1050℃程度がより好ましく、750℃～950℃程度が更に好ましい。窒素ガス雰囲気下で、通常500℃程度以上（好ましくは750℃程度以上）でチタン材料を加熱する方法が好ましい。

[0046] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理は、酸素トラップ剤の存在下で行われることが好ましい。

[0047] 特に、酸素トラップ剤の存在下、窒素ガス雰囲気下での加熱処理を行って、チタン窒化物を形成することが好ましい。

[0048] チタン材料の加熱処理で用いられる酸素トラップ剤は、チタン材料よりも酸素に対する親和性が高い物質又は気体が挙げられる。例えば、カーボン材料、金属粉末、水素ガス等が好ましい材料である。これらの酸素トラップ剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0049] カーボン材料としては、特に制限されず、例えば黒鉛質系カーボン、非晶質カーボン、これらの中間的結晶構造を持つカーボン等が挙げられる。カーボン材料は、平板状、箔状、粉末状等如何なる形状のものでもよい。取扱い性やチタン材料の加熱処理中の熱歪を防止できるという理由から、平板状のカーボン材料を使用することが好ましい。

[0050] 金属粉末としては、特に制限されず、例えばチタン、チタン合金、クロム、クロム合金、モリブデン、モリブデン合金、バナジウム、バナジウム合金、タンタル、タンタル合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金、ジルコニウム合金、シリコン、シリコン合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属粉末が挙げられる。酸素親和性が高いという理由から、チタン、チタン合金、クロム、クロム合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属粉末を使用することが好ましい。最も好ましい金属粉末は、微粒子状のチタン、チタン合金の金属粉末である。前記金属粉末を

1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0051] 金属粉末の平均粒子径は、好ましくは0.1〜1000 μm 程度であり、より好ましくは0.1〜100 μm 程度であり、更に好ましくは0.1〜10 μm 程度である。

[0052] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気中での酸素トラップ剤を使用する条件を、酸素トラップ剤の種類や形状に応じて適時設定することができる。例えば、酸素トラップ剤としてカーボン材料や金属粉末を使用する場合であれば、チタン材料にカーボン材料や金属粉末を接触させ、チタン材料の表面をカーボン材料や金属粉末で覆い、チタン材料をアンモニアガス又は窒素ガス雰囲気中で加熱処理する方法が挙げられる。また酸素トラップ剤として水素ガスを使用する場合であれば、アンモニアガス、窒素ガス雰囲気下に水素ガスを導入した状態で、チタン材料を加熱処理する方法が挙げられる。

[0053] アンモニアガス、窒素ガス、又はアンモニアガス及び窒素ガスの混合ガス雰囲気下で加熱処理を行うことができる。簡便性、経済性、安全性を考慮すると、窒素ガスを用いるのが最も好ましい。

[0054] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の反応気圧としては、0.01〜100 MPa程度、好ましくは0.1〜10 MPa程度、更に好ましくは0.1〜1 MPa程度である。窒素ガス雰囲気下での加熱処理が好ましい。

[0055] アンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下での加熱処理の加熱時間は、1分〜12時間程度が好ましく、10分〜8時間程度がより好ましく、1時間〜6時間程度が更に好ましい。この時間で、チタン材料を加熱処理することが好ましい。

[0056] チタン材料をアンモニアガス又は窒素ガス雰囲気下で加熱処理する方法では、チタン材料の表面にチタン窒化物を効率よく形成するために、ロータリ-式真空ポンプや必要に応じてメカニカルプースターポンプ、油拡散ポンプを用いて加熱処理する炉内を減圧し、加熱処理する炉内（窒化炉内）に残留する酸素濃度を減少させておくことが好ましい。加熱処理する炉内の真空度を、好ましくは10Pa程度以下、より好ましくは1Pa程度以下、更に好ましくは0.1 Pa程度以下まで減圧することで、チタン材料表面にチタン窒化物を効率よく形成できる。

- [0057] 前記減圧された炉内に、アンモニアガス、窒素ガス又はアンモニアガス及び窒素ガスの混合ガスを炉内に供給して、炉内を復圧し、チタン材料を加熱処理することにより、チタン材料の表面にチタン窒化物を効率よく形成できる。本炉を用いた加熱処理の加熱温度、加熱時間等については、前記した条件と同じ条件でよい。ガス組成としては、簡便性、経済性、安全性を考慮すると、窒素ガスを用いることが最も好ましい。
- [0058] また、加熱処理する炉内に残留する酸素濃度を減少させる減圧処理と、窒素ガス等を炉内に供給する復圧処理とを、交互に繰り返すこと（数回）で、チタン材料の表面にチタン窒化物をより効率良く形成できる。更に、酸素トラップ剤の存在下で減圧処理、アンモニアガス、窒素ガス等のガス雰囲気下での加熱処理を行うことにより、チタン材料の表面にチタン窒化物をより効率良く形成できる。
- [0059] チタン材料の表面に形成されるチタン窒化物の種類については、特に制限されない。例えば、 TiN 、 Ti_2N 、 $\alpha\text{-TiN}_{0.3}$ 、 $\eta\text{-Ti}_3\text{N}_{2-x}$ 、 $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$ （但し、 x は0以上3未満の数値を示す）、これらの混在物、及びアモルファス状チタン窒化物等が挙げられる。これらの中で好ましくは、 TiN 、 Ti_2N 、及びこれらの混在物、更に好ましくは TiN 、及び TiN と Ti_2N の混在物、特に好ましくは TiN が例示される。
- [0060] 本発明では、上記チタン窒化物を形成する手段として、上記方法の内、1つの方法を単独で行ってもよく、また2種以上の方法を任意に組み合わせて行ってもよい。上記チタン窒化物を形成する方法の中で、簡便性、量産性、或いは製造コスト等の観点から、好ましくは、窒素ガス雰囲気下でのチタン材料の加熱処理である。
- [0061] 表面処理方法Aの工程（2）
- 表面処理方法Aでは、表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を、チタンに対してエッチング作用を有する電解液を用いて、火花放電発生電圧以上にて陽極酸化を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する（工程（2））。表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極

基板を製造できる。陽極酸化処理を行うことにより、アナターゼ型の酸化チタン皮膜を好適に形成できる。アナターゼ型の酸化チタンの皮膜を形成することにより、高い光電変換効率を好適に発揮することができる。

[0062] 火花放電発生電圧以上の電圧を印加する方法により表面処理としては、チタン材料に対してエッチング作用を有する電解液が好ましい。電解液は、チタンに対してエッチング作用を有する無機酸及び/又は有機酸を含むことが好ましい。電解液は、更に過酸化水素を含有するものであることが好ましい。放電発生電圧以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行うことが好ましい。

[0063] 電解液として、チタン材料に対してエッチング作用を有する無機酸及び/又は該作用を有する有機酸が含有されている水溶液を用いることが好ましい。チタン材料に対してエッチング作用を有する無機酸としては、硫酸、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、王水等が挙げられる。また、チタンに対してエッチング作用を有する有機酸としては、例えば、シユウ酸、ギ酸、クエン酸、トリクロル酢酸等が挙げられる。これらの酸は、1種単独で使用してもよく、また有機酸、無機酸の別を問わず、これらの酸を2種以上任意に組み合わせ使用しても良い。

[0064] 2種以上の酸を含有する電解液の好ましい態様の一例として、硫酸に必要な応じてリン酸を含有する水溶液が挙げられる。当該電解液における上記酸の配合割合については、使用する酸の種類、陽極酸化条件等によって異なるが、通常、上記酸の総量で0.01〜10M、好ましくは0.1〜10M、更に好ましくは1〜10Mとなる割合を挙げることができる。例えば、硫酸及びリン酸を含有する電解液の場合であれば、硫酸1〜8M及びリン酸0.1〜2Mの割合で含有する電解液を例示できる。

[0065] 当該電解液は、上記有機酸及び/又は無機酸に加えて、過酸化水素を含有しているものが望ましい。電解液中に過酸化水素が含まれていることにより、一層効率的にアナターゼ型酸化チタンの皮膜を調製することが可能になる。電解液に過酸化水素を配合する場合、その配合割合については、特に制

限されないが、例えば0.01〜5M、好ましくは0.01〜1M、更に好ましくは0.1〜1Mとなる割合が例示される。

[0066] 陽極酸化で使用する電解液の好ましい態様の一例として、硫酸1〜8M、リン酸0.1〜2M及び過酸化水素0.1〜1Mの割合で含有する水溶液が挙げられる。

[0067] 上記電解液中にチタン材料を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加できるように一定電流印加し陽極酸化を行うことにより、アナターゼ型の酸化チタンの皮膜が得られる。火花放電発生電圧以上の電圧としては、通常100V以上、好ましくは150V以上が例示される。

[0068] 陽極酸化は、例えば、上記の火花放電発生電圧まで一定の割合にて電圧を上昇させ、火花放電発生電圧以上の電圧にて、一定時間定電圧を印加することにより行うことができる。火花放電発生電圧まで電圧を上昇させる速度としては、通常0.01〜1V/秒、好ましくは0.05〜0.5V/秒、更に好ましくは0.1〜0.5V/秒に設定される。また、火花放電発生電圧以上の電圧を印加する時間としては、通常1分以上、好ましくは1〜60分間、更に好ましくは10〜30分間に設定される。

[0069] 火花放電による陽極酸化は、電圧を制御する代わりに、電流を制御することにより行うこともできる。陽極酸化において、電流密度は、0.1A/dm²以上であればよいが、経済性、簡便性、性能面の観点から1A/dm²から10A/dm²がこの好ましい。

[0070] 上記方法によれば、膜厚が1〜100μm程度のアナターゼ型酸化チタンを含む皮膜を得ることができる。

[0071] 表面処理方法Bの工程(2)

表面処理方法Bでは、表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、陽極酸化を行い(工程(2))、次いで陽極酸化処理を施したチタン材料を、酸化性雰囲気中で加熱処理を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する(工程(3))。表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板を製造

できる。

[0072] 電解液は、チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも１種の酸やこれらの塩化合物を含有することが好ましい。表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を、チタンにエッチング性を有しない電解液中で、陽極酸化を行うことにより、チタン材料の表面に非晶質（アモルファス）なチタンの酸化皮膜を形成することができる。

[0073] チタンに対してエッチング作用を有しない電解液としては、無機酸、有機酸及びこれらの塩よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物（以下「無機酸等」とも記す）を含有する電解液であることが好ましい。前記無機酸等を含有する電解液は、リン酸、リン酸塩等の希薄な水溶液であることが好ましい。

[0074] 表面処理方法Ｂの陽極酸化を行う工程（２）だけでは、火花放電が発生しない条件であり、通常、アナターゼ型酸化チタン等の結晶性酸化チタンは形成されない。次工程の酸化性雰囲気下での加熱処理では、非晶質な酸化チタンからアナターゼ型酸化チタンを形成することができる。そのため、チタン材料の表面に非晶質なチタンの酸化皮膜が効果的に形成されるという理由から、表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を陽極酸化することが好ましい。

[0075] チタンに対してエッチング作用を有しない電解液としては、無機酸（リン酸等）、有機酸及びこれらの塩（リン酸塩等）よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物（無機酸等）を含有する電解液であることが好ましい。

[0076] チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸としては、簡便性、経済性、安全性等を考慮し、リン酸、炭酸等が好ましい。チタンに対してエッチング作用を有しない有機酸としては、酢酸、アジピン酸、乳酸等が好ましい。またこれらの酸の塩である、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、アジピン酸カリウム、乳酸

ナトリウム等を用いることもできる。

[0077] その他、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム等の電解質を含有する電解液を用いることが好ましい。

[0078] チタンに対してエッチング作用を有しない電解液としては、無機酸（リン酸等）、有機酸及びこれらの塩（リン酸塩等）よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物（無機酸等）を含有する電解液であることが好ましい。前記無機酸等としては、リン酸及びリン酸塩が最も好ましい。

[0079] 電解液は、無機酸等の希薄な水溶液であることが好ましい。電解液中の無機酸等の濃度は、経済性等の理由から、1重量%程度の範囲であることが好ましい。例えば、リン酸が含まれる電解液では、0.01〜10重量%程度の濃度範囲が好ましく、0.1〜10重量%程度の濃度範囲がより好ましく、1〜3重量%程度の濃度範囲が更に好ましい。

[0080] これらの酸は、1種単独で使用してもよく、また有機酸、無機酸の別を問わず、これらの酸を2種以上任意に組み合わせて使用してもよい。2種以上の酸を含有する電解液の好ましい態様の一例として、リン酸塩及びリン酸を含有する水溶液が挙げられる。当該電解液における上記酸の配合割合については、使用する酸及び酸の塩の種類、陽極酸化条件等によって異なるが、通常、上記酸の総量で0.01〜10重量%、好ましくは0.1〜10重量%、更に好ましくは1〜3重量%となる割合を挙げることができる。

[0081] チタンに対してエッチング作用を有しない無機酸等を含有する希薄な電解液中に、前記チタン窒化物を形成する工程で得られた表面にチタン窒化物が形成されたチタン材料を浸漬する。次いで、好ましくは10〜300 V程度の電圧を印加することにより陽極酸化を行う。50〜300 V程度の電圧で陽極酸化を行うことがより好ましく、50〜200 V程度の電圧で陽極酸化を行うことが更に好ましい。

[0082] 陽極酸化の処理温度は、簡便性、経済性、安全性等の理由から、0〜80℃程度が好ましい。10〜50℃程度の温度で陽極酸化を行うことがより好ましく、2

0〜30℃程度の温度で陽極酸化を行うことが更に好ましい。

[0083] 陽極酸化の処理時間は、1秒〜1時間程度が好ましい。10秒〜30分程度の時間で陽極酸化を行うことがより好ましく、5分〜20分程度の時間で陽極酸化を行うことが更に好ましい。

[0084] 表面処理方法Bの工程 (3)

次に、表面にチタンの酸化皮膜が形成されたチタン材料を、酸化性雰囲気中で加熱処理を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する (工程 (3))。

[0085] 金属チタン材料等に単に酸化性雰囲気中で加熱処理するだけでは、ルチル型酸化チタンは形成されるが、アナターゼ型酸化チタンは十分に形成されない。

[0086] チタン窒化物が形成され、チタンの酸化皮膜 (非晶質な酸化チタン膜) が形成されたチタン材料 (陽極酸化処理後のチタン材料) を、酸化性雰囲気中で加熱処理 (大気酸化処理等) することにより、結晶性の酸化チタンにおいて光触媒特性、光電変換特性に優れたアナターゼ型酸化チタン皮膜を形成することができる。その結果、加熱処理後のチタン材料は光電変換特性に優れる。

[0087] 加熱処理を行う酸化性雰囲気として、大気酸化雰囲気、酸素ガスと窒素ガスを混合させた任意な酸素ガス濃度の雰囲気、酸素ガス雰囲気等から選択されたものであればよいが、簡便性、経済性、安全性等という理由から、大気酸化雰囲気化での加熱処理が好ましい。

[0088] 酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、非晶質な酸化チタンからアナターゼ型酸化チタンに効率よく変化するという理由から、300℃程度以上が好ましい。酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、アナターゼ型酸化チタンからルチル型酸化チタンに相転移しないようにする理由から、800℃程度以下が好ましい。アナターゼ型酸化チタンに比べて、ルチル型酸化チタンは、光電変換特性が良くないからである。酸化性雰囲気中で加熱処理の温度は、300〜800℃程度がより好ましく、300〜700℃程度が更に好ましく、400〜700℃程度が特に

好ましい。

[0089] 加熱処理を行う反応気圧としては、0.01〜10MPa程度、好ましくは0.01〜5MPa程度、更に好ましくは0.1〜1MPa程度である。

[0090] 加熱処理を行う加熱時間は、1分〜12時間程度が好ましく、10分〜8時間程度がより好ましく、1時間〜6時間程度が更に好ましい。

[0091] 結晶性の酸化チタン皮膜は、アナターゼ型の酸化チタン皮膜であることが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型酸化チタンを色素増感型太陽電池の光電極に用いることに比べて、開放電圧値が向上するために、光電変換特性も高い。本発明の陽極酸化後の加熱処理により、光触媒活性が高いアナターゼ型酸化チタンの量が多い皮膜を形成することができる。

[0092] 加熱処理により、チタン材料の表面に活性の高いアナターゼ型酸化チタンが多量に形成された光電変換素子用材料を調製することができる。高い変換効率を達成する光電変換素子用材料に使用することも可能である。

[0093] 上記方法によれば、膜厚が1〜100 μ m程度のアナターゼ型酸化チタンを含む皮膜を得ることができる。

[0094] チタン材料の表面にチタン窒化物を形成させ、チタン窒化物の形成後、酸化性雰囲気中での加熱処理前に、リン酸等のチタンに対してエッチング性を有しない希薄な酸性水溶液、リン酸等の塩の水溶液等の電解液中で陽極酸化を行う工程を組み込むことにより、良好な光電変換素子用材料を製造できる。

[0095] チタン材料は、それらの材料表面にアナターゼ型酸化チタン（皮膜）が形成されるので、次世代太陽電池として注目されている色素増感型太陽電池の光電極基板等の光電変換素子用材料として用いることができる。

[0096] 半導体層

光電極は、チタン材料上に色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものである。

[0097] 前記表面処理方法A及びBにより調製されるアナターゼ型酸化チタンの皮膜が半導体層を形成しても良い。更に、酸化チタン等の微粒子を含むベース

ト剤を塗布後、酸化性雰囲気下での加熱処理する工程により、半導体層を形成することができる。

[0098] 前記表面処理を施したチタン材料の表面に半導体層を形成させることが好ましい。半導体層は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、酸化タングステン等の金属酸化物から構成されるものが好ましい。

[0099] これらの金属酸化物は、1種単独または2種以上組み合わせてもよい。金属酸化物の中でも酸化チタンが好ましい。半導体層は、前記金属酸化物の中でも、光電極の開放電圧を決定する半導体のフラットバンドポテンシャルと電解質の酸化還元電位の差が大きいことや色素増感剤から半導体への電子注入が効率的に進行する等という理由から、酸化チタンから構成されるものが好ましい。

[01 00] 酸化チタン微粒子の平均粒径は、0.1〜3000nm 程度が好ましく、1〜1000nm 程度がより好ましく、10〜500nm 程度が更に好ましい。

[01 01] ペースト剤は、例えば、酸化チタン微粒子を溶剤中に分散させることにより調製できる。溶剤としては、ポリエチレングリコールが好ましい。ペースト剤中における酸化チタン微粒子の含有量は特に限定されず、焼結体が好適に形成されるよう適宜調節すればよい。

[01 02] ペースト剤を前記チタン材料上に塗布する方法としては、特に限定されず、例えば、スクリーンプリント、インクジェット、ロールコート、ドクタープレート、スプレーコート等が挙げられる。

[01 03] ペースト剤を塗布した後の塗膜の厚みは、特に限定されず、目的とする厚みの酸化チタン焼結体が形成されるよう適宜設定すればよい。

[01 04] 半導体層として、前記酸化チタン焼結体と前記酸化チタン膜との積層体が得られる。

[01 05] 熱処理の温度は、100〜600℃程度が好ましく、400〜500℃程度がより好ましい。特に、400〜500℃程度の温度で熱処理することにより、酸化チタン微粒子同士を好適に焼結させることができる。熱処理の時間は、熱処理温度等に応じて適宜設定すればよい。前記熱処理は、酸化性雰囲気中（例えば空気

中等の酸素が存在する雰囲気中)で行われる。

[0 1 0 6] 色素増感剤

光電極は、チタン材料上に色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものである。

[0 1 0 7] 前記の手法にて半導体層を形成させた光電極を、色素増感剤を含む溶液にて浸漬させることにより色素増感剤を酸化チタン(半導体層)に吸着させることができる。

[0 1 0 8] 色素増感剤としては、近赤外光領域、可視光領域に光吸収を持つ色素であれば特に限定されるものではない。色素増感剤の中でも、レッドダイ (N719)、ブラックダイ (N749) 等のルテニウム金属錯体 ; 銅フタロシアニン等のルテニウム以外の金属錯体 ; エオシン、ローダンミン、メロシリニン、インドリン等の有機錯体等が好ましい。これらの色素増感剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせでの使用ができる。色素増感剤の中でも、ルテニウム錯体が最も好ましい。

[0 1 0 9] 色素増感剤を酸化チタン層に吸着させる手法としては、色素増感剤を含む溶液中に、酸化チタン層等の半導体層を浸漬する方法がある。色素増感剤を、半導体層に、付着(化学吸着、物理吸着又は堆積等)させることができる。

[0 1 1 0] 色素増感剤を付着させる量は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、半導体層の面積等に応じて適宜設定すればよい。

[0 1 1 1] (2) 対極

色素増感型太陽電池では、対極は、金属チタン材料又はチタン合金材料(チタン材料)上に、電気化学的還元触媒層がコーティングされたものである。

[0 1 1 2] 電気化学的還元触媒層としては、白金触媒層、炭素層、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)層、金層、銀層、銅層、アルミニウム層、ロジウム層、インジウム層等を用いることができる。電気化学的還元触媒層は、水素過電圧が低いために電解層中の電子を失った電解質に電子注入がされ易

い等という理由から、白金触媒層であることが好ましい。

[01 13] チタン材料は、前述のチタン材料を用いることができる。電解質層として液体状の電解質層を採用する場合、対極としてのチタンは、該電解質層に含まれる腐食性が強いハロゲン族化合物であるヨウ素等による腐食のおそれがない。

[01 14] 白金触媒層の厚みは、0.001 ～ 2 μm 程度が好ましい。

[01 15] また、光反射がされやすいように鏡面処理を施したチタン、チタン合金が好ましい。

[01 16] 白金触媒層のコーティングは、電解メッキ、PVD処理、CVD処理等から選択した手法を採用すればよい。

[01 17] 対極を構成する材料には、更に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の金属；炭素；ITO、FTO等の導電性金属酸化物等が含まれていても良い。

[01 18] 電解質層として液体状の電解質層を採用する場合、前記金属、金属酸化物等を支持体とし、それに前記酸化還元種の反応（可逆な電気化学的酸化還元反応）における触媒作用がある膜を形成したものが好ましい。

[01 19] （ 3 ） 電解質 m

電解質層は、光励起され、半導体層へ電子注入を果たした色素増感剤に、電子を供給でき、色素増感剤を還元できる層であれば良い。電解質層は、更に、電子を失った電解質に、対極の白金触媒層から電子を供給される層であればよい。

[0 120] 電解質層の厚み、すなわち光電極と対極との距離は、1～3000 μm が好ましく、10～1000 μm がより好ましく、10～1000 μm が更に好ましい。

[0 12 1] 電解質層としては、液体状、ゲル状又は固体状のものから選択すればよい。

[0 122] 液体状の電解質層としては、酸化還元種を含む非水系電解液等があげられる。酸化還元種としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム等のヨウ化物塩とヨウ素の組み合わせ、臭化リチウ

ム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム等の臭化物塩と臭素の組み合わせが好ましい。夫々1種単独又は2種類以上の併用でもよい。またDM PII (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide)、TBP (tert-ブチルピリジン)等を添加してもよい。

[01 23] 溶媒としては、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピオン等があげられる。これらの溶媒は、1種単独又は2種を組み合わせ使用してもよい。

[01 24] ゲル状の電解質層としては、上記非水系電解液を高分子化合物等にてゲル化したものが挙げられる。

[01 25] 固体状電解質層としては、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料で構成された、太陽電池の電解質として公知のものをを用いることができる。固体状電解質としては、太陽電池の電解質層として公知のもの、例えばポリカルバゾール、トリフェニルアミン等のホール輸送剤；テトラニトロフルオルレノン等の電子輸送剤；ポリロール等の導電性ポリマー；ヨウ化銅、チオシアン酸銅等のP型半導体が挙げられる。

[01 26] 前記ゲル状又は固体状の電解質層を用いる場合、電解液が漏れるという問題がない点で有利である。

[01 27] セパレータ (スペーザー) 及び封止材

色素増感型太陽電池では、光電極と対極との接触を防ぐためにセパレータ (スペーザー) を設置することが好ましい。

[01 28] セパレータを設置させた箇所から後述の光照射手段により光照射を行うことにより、照射された光は、光透過性を全く有しない光電極と対極に包まれる。その結果、光閉じ込みによる色素増感型太陽電池の変換効率を向上させることができる。

[01 29] また対極の光反射率を高めるために鏡面処理した材料を用いることにより、さらに変換効率は向上する。

[01 30] セパレータとしては、電池分野で通常使われる公知のセパレータを用いることができる。セパレータとして、アイオノマー系樹脂フィルム、ポリイミ

ド系樹脂フィルム、アクリル系uv硬化樹脂、ガラス材、シラン変性ポリマー、ポリイミド系テープ等を用いることができる。

[01 31] セパレータの厚み及び面積についても、特に限定されず、目的とする太陽電池の規模等に応じて適宜設定すればよい。

[01 32] 封止材として、アクリル系uv硬化樹脂、アイオノマー系樹脂フィルム、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ホットメルト系樹脂、シリコーン系エラストマー、ブチルゴム系エラストマー、ガラス材等を用いることができる。アクリル系uv硬化樹脂としては、スリーボンド製のTB3017Bを用いることができる。光電極及び対極の両極間を封止することができる。

[01 33] 光照射手段として、光伝送部材（光ファイバー）及び光発光部材を用いる場合、セパレータ（スペーザー）及び封止材は、集光装置から伝送される光を色素増感型太陽電池内に誘導し易く、それに伴い変換効率が向上する等いう理由から、透明度の高い材料が好ましい。セパレータとしてアクリル系uv硬化樹脂、ガラス材等が好ましく、封止材としてアクリル系uv樹脂、アクリル系樹脂、ガラス材等が好ましい。

[01 34] （４）光照射手段

色素増感型太陽電池では、光電極と対極との間に、光照射手段が配置されている。

[01 35] 光照射手段は、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものであることが好ましい。

[01 36] 光照射手段は、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものであって、前記色素増感型太陽電池内に、当該伝送された光を発光させる部材が配置されているものであることが好ましい。

[01 37] 色素増感型太陽電池内に配置された光を発光させる部材は、光ファイバーであって、当該光ファイバーが、透明性材料により被覆されたものであるこ

とが好ましい。

[0 1 3 8] 光照射手段は、LED又は有機ELを用いるものであることが好ましい。

[0 1 3 9] 集光装置から効率よく太陽光又は室内光を取り込んだ光ファイバー材により光を光電極と対極間から照射することができる。

[0 1 4 0] 集光装置

集光装置は、太陽光等の光を集光し、それを光電極に伝送するための装置である。集光装置は、集光装置としては、太陽光や室内光を効率よく集光できるものあればよく、シリコン系太陽電池等で使用されている公知の集光装置を用いることができる。

[0 1 4 1] 集光装置として、太陽光等を集光するための集光部及び集光した太陽光等を光電極に伝送するための伝送部を有する集光装置を好適に用いることができる。

[0 1 4 2] 集光部としては、例えば、集光レンズ、反射板、プリズム等が挙げられる。

[0 1 4 3] 集光部として、集光レンズを用いる場合、光入射面および光放出面を有するレンズを用いることができる。例えば、前記レンズが凸レンズである場合には、太陽光等の光は光入射面を通過した後、集光され、凸レンズの光放出面から放出され、太陽光等の総てを光電極に集光させることができる。なお、本発明の集光レンズは、太陽光等の光を集光すれば、凸レンズだけでなく、他の形状（例えば、凹レンズ）であってもよい。

[0 1 4 4] 前記集光レンズは、公知のレンズを用いることができる。例えば、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート樹脂、ガラス等を用いることができる。

[0 1 4 5] 集光部として、反射板を用いる場合、射板によって反射した太陽光等が（伝送部を有する場合は伝送部を経由して）光電極に到達できるように、反射板を設置すればよい。反射板は、公知の反射板を用いることができる。例えば、銀、アルミニウム等の金属を蒸着したもの、当該金属を含有する金属板、等を使用することができる。

- [0146] 集光部として、プリズムを用いる場合、透明材料で形成される三角形のプリズムを用い、プリズムの一面に光電極（伝送部を有する場合は伝送部）を設けることができる。このものによって、受光面からプリズム内に入射した太陽光等は、受光面での屈折により（伝送部を有する場合は伝送部を経由して）前記光電極に到達することができる。また、受光面で屈折した太陽光等が前記光電極に到達できなかったとしても、もう一方の受光面と全反射して前記光電極に到達することができる。プリズムは、公知のプリズムを用いることができる。例えば、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の透明材料を使用することができる。
- [0147] なお、集光部として、反射板とプリズムとを併せて用いることができる。この場合、プリズムの各面は受光面、反射面（反射板）、光電極（伝送部を有する場合は伝送部）との設置面となる。
- [0148] 集光装置は、前記集光部と前記伝送部とが連結していればよく、具体的構成は公知の集光装置の構成を採用すればよい。連結方法については、公知の方法を用いることができる。例えば、前記集光部と前記伝送部とを直接連結させてもよく、あるいは、前記集光部と前記伝送部とをケーシング（内部表面が反射面又は屈折面）、ライトパイプ等を介して固定してもよい。いずれにしても、前記集光部によって集光された太陽光等の光を効率よく光電極に運ぶことができれば、前記集光部と前記伝送部は直接連結されていても、上記ケーシング等を用いて間接的に連結されていてもよい。前記集光部の形状及び大きさや、前記伝送部として光ファイバーを用いる場合の光ファイバーの直径及び数については、太陽電池の規模等に応じて適宜設定すればよい。
- [0149] 集光装置と光ファイバーの間に凸レンズを設置する光収差を利用することやUVカットフィルター等を設置することにより、紫外線が色素増感型太陽電池に誘導されず紫外線照射による色素の劣化を未然に防止することも可能である。また太陽光が直接光照射された際の熱エネルギーに伴う電解液の揮発の影響を抑えることが可能となる。

また、集光装置から効率よく照射された太陽光等を反射させ、色素が吸着した酸化チタン層に光が効率よく当たるように、鏡面処理した対極が好ましい。鏡面処理については、公知の方法によって、行うことができる。なお、前記鏡面処理は、太陽電池として光電変換効率が、当該鏡面処理によって低下しない程度に行えばよい。

[01 50] 光を伝送させる部材及び光を発光させる部材

光を伝送させる部材（光伝送部材）は、セパレータ（スペーサー、封止材）と連結して配置される。連結方法については、公知の方法を用いることができる。

[01 51] 光伝送部材は、色素増感型太陽電池内に、伝送された光を発光させる部材（光発光部材）が配置されているものであることが好ましい。

[01 52] 光伝送部材としては、光ファイバーを好適に用いることができる。光ファイバーとしては、気相軸付け法（VAD法）、モディファイ気相（MCVD法）、CVD、プラズマ法等にて合成された石英系ファイバー、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、重水素化ポリメチルメタクリレート等のプラスチックファイバー群から選択されたものを使用してコア部及びクラッド部を作製したものが挙げられる。

[01 53] プラスチック光ファイバー等の光ファイバー部材は耐溶剤性が劣るものがある。そこで、光ファイバー部材が電解液に使用されている溶剤に侵されることを防ぐために、ガラスロッド材等を電解質層と光ファイバー部との間に設置することが好ましい。ガラスロッド材を中間に設置することにより、光ファイバーから色素増感型太陽電池に導入される光が乱反射し、色素増感型太陽電池の変換効率は向上される。

[01 54] 光電極と対極との極間距離は、可能な限り少ない方がよい。光ファイバーを用いる場合、細い光ファイバー素線を用いることが好ましい。

[01 55] 光ファイバー素線の光は単品では弱い傾向があるために、複数の光ファイバー素線を集光し、発光できる素材を併用することが好ましい。光ファイバー素線の光量が弱くなるのを防ぐために光ファイバーにて色素増感型太陽電

池の導入される光を集光させ発光させる部材を用いることが好ましい。

[01 56] 光を発光させる部材（光発光部材、図 1 の 9）は、セパレータ（スペーサー、封止材）と連結して配置される。連結方法については、公知の方法を用いることができる。

[01 57] 光発光部材は、色素増感型太陽電池内に、光伝送部材によって伝送された光を色素増感型太陽電池内に発光させる部材である。

[01 58] 光発光部材としては、片面に反射シートを付設したアクリル材やガラス材を導光板として端部から集光装置から光ファイバー等にて伝送された光を面発光する部材等を使用することができる。上記の面発光する部材を使用することにより、光ファイバーから色素増感型太陽電池に導入される光が乱反射し、色素増感型太陽電池の変換効率は向上される。

[01 59] 光電極と対極との極間距離は、可能な限り少ない方がよい。光発光部材は、薄いものを用いることが好ましい。

[01 60] 光伝送部材及び光発光部材としては、光ファイバー以外に、LED材や有機EL材を用いて光照射することも可能である。

[01 61] （５）色素増感型太陽電池のきほち法

本発明の色素増感型太陽電池は、公知の方法に従って製造できる。例えば、光電極及び対極にスペーサーを介して対向配置させ、光電極及び対極間に電解質層を封入した後、スペーサー上に、光伝送部材及び／又は光発光部材を設置することにより得られる。また、光伝送部材及び／又は光発光部材を、色素増感型太陽電池内に配置することにより得られる。

[01 62] 電解質層の封入方法は限定的ではなく、例えば、前記光電極の前記半導体層側に前記対極を積層した後、注入口を設け、この注入口から電解質層を構成する材料を注入する方法が挙げられる。この注入口は、前記材料の注入を完了した後に、所定の部材や樹脂により塞げばよい。また、前記材料の注入の際、前記電解質層がゲル状の場合には加熱により液化すればよい。また、前記電解質層が固体状の場合には、例えば、固体電解質を溶解可能な溶媒を用いて固体電解質を溶解した液を調製し注入口に注入した後、溶媒を除去す

ればよい。

[01 63] 色素増感型太陽電池では、光電極と対極との間に、光照射手段が配置されている。本発明の色素増感型太陽電池は、光電変換効率が高い次世代太陽電池である。本発明の色素増感型太陽電池は、複数の電池を併設したモジュールの形態を有することができる。

[01 64] 図 1 は、本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図（断面図）である。図 1 の色素増感型太陽電池は、光電極と対極とが電解質層を介して対向配置された色素増感型太陽電池である。光電極は、金属チタン材料又はチタン合金材料（1）上に、色素増感剤（4）を含有する半導体層（5、例えば多孔質酸化チタン、及び 7、例えば陽極酸化された酸化チタンの層）が形成されたものである。対極は、金属チタン材料又はチタン合金材料（1）上に、電気化学的還元触媒層（2、例えば白金層）がコーティングされたものである。当該光電極と対極との間に、光照射手段（例えば、光ファイバー（8）及び発光部材（9））が配置されている。色素増感型太陽電池の電解質（3）は、封止剤（6、例えば封止材＋セパレータ（スペーザー））により封止されている。光電極は、金属チタン材料をガス窒化処理した後に陽極酸化処理（表面処理方法 A）、ガス窒化処理した後に陽極酸化処理した後に酸化性雰囲気下での加熱処理（表面処理方法 B）を行って得られたものが好ましい。対極は、金属チタン材料に白金を蒸着したものが好ましい。光照射手段として光ファイバーが好ましい。伝送した光を集光させ発光させる形態を有している。

[01 65] 図 2 は、本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図（断面図）である。図 2 の色素増感型太陽電池は、光電極と対極とが電解質層を介して対向配置された色素増感型太陽電池である。光照射手段は、図 1 の光ファイバー（8）及び発光部材（9）に替えて、LED（10）が配置されている。また、色素増感型太陽電池の電解質（3）は、ガラス板（11、セパレータ（スペーザー）として用いている）及び封止剤（6）により封止されている。

[01 66] 図 3 は、本発明の色素増感型太陽電池の一実施形態を示す概略図（正面図）である。

[01 67] 図 4 は、実施例の色素増感型太陽電池（図 3 及び 4）の電流－電圧特性を示したものである。

[01 68] 図 5 は、本発明の色素増感型太陽電池を使用した一実施形態を示す概略図である。光（12、太陽光、室内光等）を、集光装置（13）で集光し、光ファイバー（14）を通じて、色素増感型太陽電池（15）に伝送する。

実施例

[01 69] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[01 70] ま 肺 Ⅰ

（１）陽極酸化処理したチタン板の作製

金属チタン板（チタン材料、光電極基板）を、トリクロロエチレンを用いて脱脂処理した後、窒化炉（NVF-600-PC、中日本炉工業製）を使用して、脱脂処理した金属チタン板の表面にチタン窒化物を形成した。

[01 71] 先ず、窒化炉内に設置した平板状のカーボン材により、金属チタン板を挟んだ。次いで、酸素を取り除くために窒化炉を1Pa以下まで減圧処理した後、窒化炉に99.99%以上の高純度の窒素ガスを導入して0.1MPa（大気圧）まで復圧させた。次いで、窒化炉を2時間かけて950℃まで昇温した。次いで、この950℃の窒化炉において、1時間加熱処理を行い、金属チタン板の表面にチタン窒化物を形成した。

[01 72] 表面にチタン窒化物を形成させた金属チタン板を、1.5M硫酸、0.05Mリン酸、0.3M過酸化水素にて電流密度4A/dm²にて30分間陽極酸化処理を実施した。アナターゼ型酸化チタンの皮膜（半導体層）を形成できた。

[01 73] （２）光電極の作製

上記表面処理した金属チタン板を光電極として用いて、色素増感型太陽電池を作製した。

[01 74] 先ず、上記表面処理した金属チタン板を16mmX25mmX 1mm（厚さ）の大きさ

に調製した。次いで、金属チタン板の検体面を洗浄した。次いで、金属チタン板に対して、チタニア材料（PST-18NR/PST-400C の混合物、日揮触媒化成製）を、塗布面積が 0.02cm^2 （ $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ ）になるように、スキージ法にてコーティングした（半導体層）。次いで、金属チタン板を、 450°C で 1 時間焼成した。次いで、ルテニウム系色素 N719（Solaronix 製、色素増感剤）を、tert-ブタノール（t-BuOH）及びアセトニトリル（ CH_3CN ）を含む混合溶液に希釈し、色素溶液を調製した。混合液は、t-BuOH : CH_3CN = 1 : 1 の混合割合である。ルテニウム系色素の濃度は 0.3mM である。焼成後の金属チタン板を、本色素溶液に 40°C にて 14 時間浸漬し、光電極材料を得た。

[01 75] （３）色素増感型太陽電池の作製

対極としては、金属チタンに、白金を電子ビーム蒸着した材料を用いた（電気化学的還元触媒層、白金触媒層）。白金の蒸着厚さは 200nm であり、材料の大きさは $16\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ （厚さ）である。

[01 76] 光電極と対極との隙間にセパレータを設置した。セパレータとしては、ガラス材（厚さ 1mm ）のものを使用した。

[01 77] 次いで、 0.01M I_2 （ヨウ素）、 0.02M LiI （ヨウ化リチウム）、 0.24M DMPII（1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide）、 1.0M TBP（tert-ブチルピリジン）をアセトニトリル中に溶解させて、電解液を調製した。調製した電解液を、光電極と対極との隙間に入れた（電解質層）。

[01 78] 次いで、アクリル系 UV 硬化樹脂 TB3017B（スリーボンド製、封止材）を用いて、両極間を封止し、色素増感型太陽電池を作製した。次いで、光電極と対極間に LED（発光面 $1.6\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ ）を設置した（図 2 及び 3）。図 2 は作製した色素増感型太陽電池の断面図を示し、図 3 は作製した色素増感型太陽電池の正面図（透過図）を示している。

[01 79] （４）色素増感型太陽電池の評価試験

光電極と対極間に LED（発光面 $1.6\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ ）を設置した実施例の色素増感型太陽電池にて光照射を実施した。得られた電流－電位曲線を図 4 に示す。本実施例の色素増感型太陽電池は、光電変換特性を有していることが確認さ

れた。

符号の説明

- [0180] 1 金属チタン材料又はチタン合金材料
- 2 電気化学的還元触媒層 (白金層)
- 3 電解質
- 4 色素増感剤
- 5 半導体層 (多孔質酸化チタン)
- 6 封止剤 (封止材 + スペース)
- 7 陽極酸化層 (酸化チタン)
- 8 光ファイバー
- 9 発光部材
- 10 LED
- 11 ガラス板
- 12 光
- 13 集光装置
- 14 光ファイバー
- 15 色素増感型太陽電池

請求の範囲

- [請求項1] 光電極と対極とが電解質層を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、
- (1) 光電極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、色素増感剤を含有する半導体層が形成されたものであり、
- (2) 対極が、金属チタン材料又はチタン合金材料上に、電気化学的還元触媒層がコーティングされたものであり、
- (3) 当該光電極と対極との間に、光照射手段が配置されているものである、
- ことを特徴とする色素増感型太陽電池。
- [請求項2] 前記半導体層が、酸化チタンから構成されるものである、請求項1に記載の色素増感型太陽電池。
- [請求項3] 前記電気化学的還元触媒層が、白金触媒層である、請求項1又は2に記載の色素増感型太陽電池。
- [請求項4] 前記光照射手段が、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものである、請求項1～3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。
- [請求項5] 前記光照射手段が、太陽光又は室内光を集光装置にて集光し、光ファイバーによって当該集光した光を色素増感型太陽電池に伝送するものであって、
- 前記色素増感型太陽電池内に、当該伝送された光を発光させる部材が配置されているものである、請求項1～4のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。
- [請求項6] 前記光照射手段が、LED又は有機ELを用いるものである、請求項1～3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。
- [請求項7] 前記光電極が、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものである、請求項1～6のいずれかに記載の色素増感型太陽電池：

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、及び

(2) 工程 (1) で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有する電解液を用いて、火花放電発生電圧以上にて陽極酸化を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

[請求項8]

前記光電極が、以下の方法により製造される、表面にアナターゼ型酸化チタンを有する半導体層を有する光電極基板からなるものである、請求項 1～6 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池：

(1) 金属チタン材料又はチタン合金材料の表面にチタン窒化物を形成する工程、

(2) 工程 (1) で得られた、表面にチタン窒化物が形成された金属チタン材料又はチタン合金材料を、チタンに対してエッチング作用を有しない電解液中で、陽極酸化を行う工程、及び

(3) 工程 (2) で得られた、陽極酸化処理を施した金属チタン材料又はチタン合金材料を、酸化性雰囲気中で加熱処理を行い、アナターゼ型酸化チタンの皮膜を形成する工程。

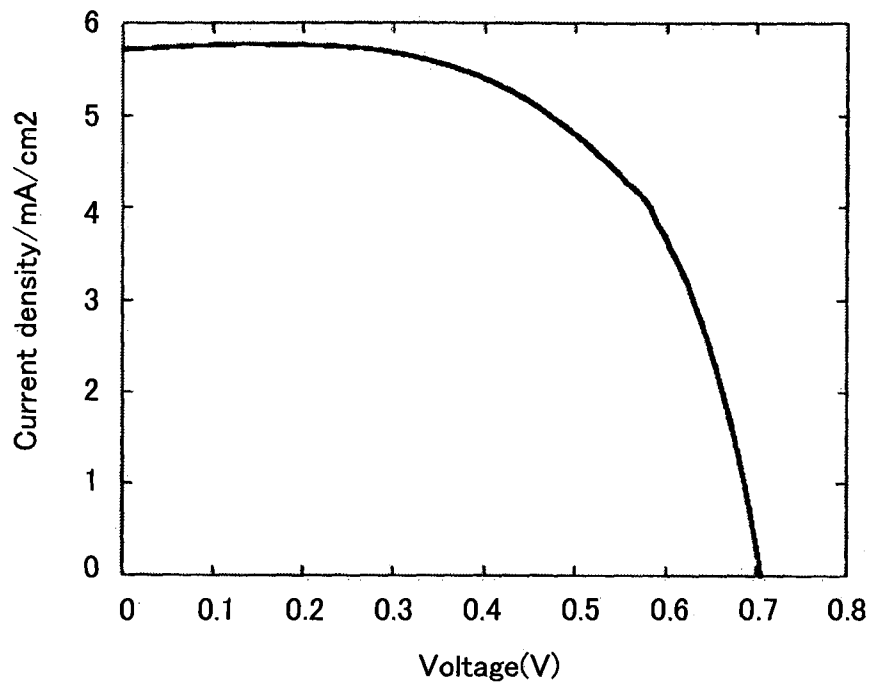
[請求項9]

前記チタン窒化物を形成する工程が、PVD処理、CVD処理、溶射処理、アンモニアガス雰囲気下での加熱処理及び窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択された1種の処理方法により行うものである、請求項 7 又は 8 記載の色素増感型太陽電池。

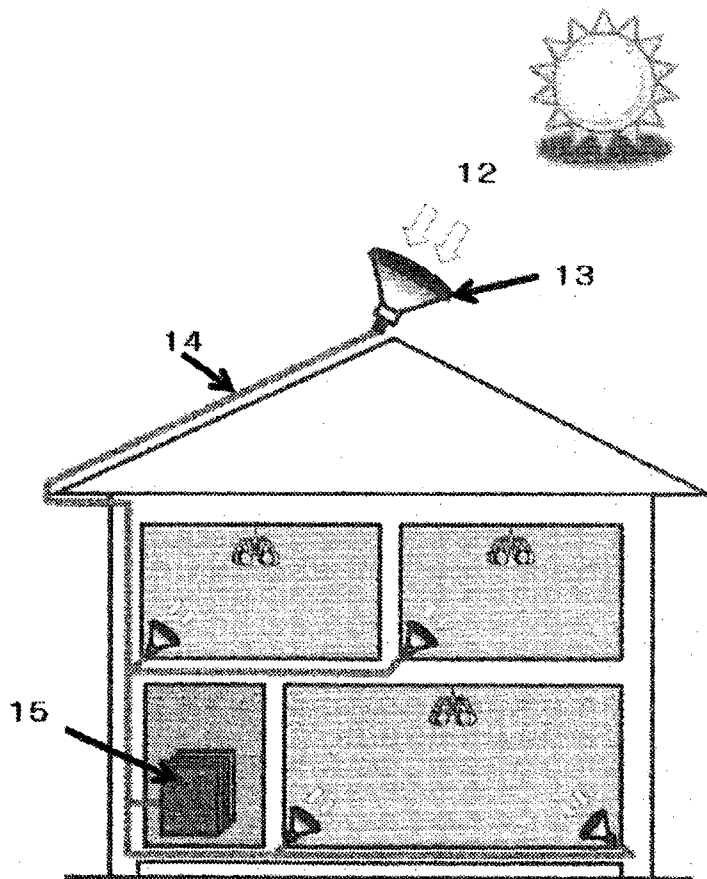
[請求項10]

前記窒素ガス雰囲気下での加熱処理が、酸素トラップ剤の存在下で実施するものである、請求項 9 の製造方法。

[図 4]



[図 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H 0 1 G 9 / 2 0 (2 0 0 6 . 0 1) ± f H 0 1 L 5 1 / 4 4 (2 0 0 6 . 0 1) 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)

H 0 1 G 9 / 2 0 , H 0 1 L 5 1 / 4 4 , H 0 1 M 1 4 / 0 0 , H 0 1 L 3 1 / 0 4

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	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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	J P 2 0 0 4 - 7 9 3 3 3 A (T o s h i b a Corp .) , 1 1 March 2 0 0 4 (1 1 . 0 3 . 2 0 0 4) , claims ; paragraphs [0 0 2 3] , [0 0 4 4] t o [0 0 4 7] , [0 0 7 3] ; fig . 4 , 8 (Family : none)	1 - 1 0
Y	J P 2 0 0 9 - 1 6 1 7 4 A (F u j i k u r a Ltd .) , 2 2 January 2 0 0 9 (2 2 . 0 1 . 2 0 0 9) , claims ; paragraph [0 0 5 4] (F a m i l y : none)	1 - 1 0
Y	J P 2 0 1 2 - 1 8 6 0 3 2 A (F u j i k u r a Ltd .) , 2 7 September 2 0 1 2 (2 7 . 0 9 . 2 0 1 2) , claims ; paragraph [0 1 1 3] (F a m i l y : none)	1 - 1 0



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

2 7 May , 2 0 1 4 (2 7 . 0 5 . 1 4)

Date of mailing of the international search report

1 0 June , 2 0 1 4 (1 0 . 0 6 . 1 4)

Name and mailing address of the ISA/

Japan e Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ JP2 014/ 062240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J P 2005-240139 A (Showa Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims (Family: none)	7-10
Y	WO 2010/090226 A1 (Showa Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraphs [0048] to [0069] & US 2011/0284072 A1 & EP 2395597 A1 & CN 101981752 A & KR 10-2011-0112862 A	7-1
		o

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. H01G9/20 (2006. 01) i, H01L5 1/44 (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))

IntCl. H01G9/20, H01L5 1/44, H01M14/00, H01L3 1/04

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 -
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 1
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 1
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 9 1

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-79333 A (株式会社東芝) 2004. 03. 11, 【特許請求の範囲】、【0 0 2 3】、【0 0 4 4】—【0 0 4 7】、【0 0 7 3】、【図 4】、【図 8】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2009-16174 A (株式会社フジクラ) 2009. 01. 22, 【特許請求の範囲】、【0 5 4】 (ファミリーなし)	1—10
Y	JP 2012-186032 A (株式会社フジクラ) 2012. 09. 27, 【特許請求の範囲】、【1 1 3】 (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
- 「Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

ヨ本 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)

前田 寛之

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

4 X

2 9 3 0

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 2005-240139 A (株式会社昭和) 2005. 09. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-10
Y	wo 2010/090226 A1 (株式会社昭和) 2010. 08. 12, 請求の範囲、[0048] - [0069] & US 2011/0284072 AI & EP 2395597 AI & CN 10198 1752 A & KR 10-2011-01 12862 A	7-10