

(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3月11日(11.03.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/026985 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/30 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065328
- (22) 国際出願日: 2009年9月2日(02.09.2009)
- (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 2008-227389 2008年9月4日(04.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP). TOTO株式会社(TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 佳文(MASUDA, Yoshitake) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市中村区大字下志段味穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 加藤 一実(KATO, Kazumi) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋

市守山区大字下志段味穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 曾根 ▼崎▲ 修司(SONEZAKI, Shuji) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 中村 雅子(NAKAMURA, Masako) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 戸次 允(BEKKI, Makoto) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP).

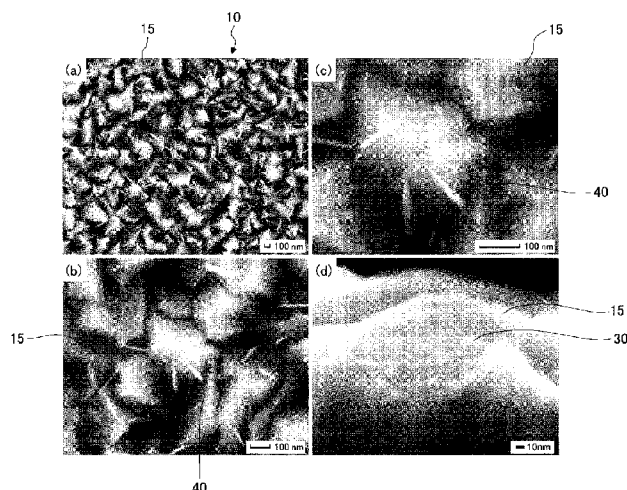
- (74) 代理人: 伊東 忠彦(ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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,

[続葉有]

(54) Title: TIN OXIDE MATERIAL, SURFACE-TREATED SUBSTRATE, METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED SUBSTRATE, ELECTRODE FOR SENSOR, AND SENSOR

(54) 発明の名称: 酸化スズ材料、表面処理された基板、表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極およびセンサ

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a tin oxide material which can be used as, for example, an electrode for a sensor. The tin oxide material comprises at least one of SnO and SnO₂. When the tin oxide material is applied on a surface to be treated, nano-level projections and depressions are formed on the surface by tin oxide nano-crystals, wherein the tin oxide nano-crystals have an average length of 3 to 50 nm.

(57) 要約: 例えばセンサの電極として使用可能な酸化スズ材料は、SnOとSnO₂の少なくとも一方を含み、被処理表面上に形成された状態で表面が酸化スズのナノ結晶によりナノレベルの凹凸を発現し、前記酸化スズのナノ結晶の平均長さは3nm～50nmである。



SY, 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))

明 細 書

発明の名称：

酸化スズ材料、表面処理された基板、表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極およびセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、酸化スズ材料、表面処理された基板、そのような表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極、およびそのような電極を有するセンサに関する。

背景技術

[0002] ダイオキシシンやビスフェノールAを検知する分子センサ、DNAセンサ、溶液センサ等の各種センサにおいては、検出対象に対して高い感度を示す電極（または検出部）の開発が求められている。

[0003] 一般のセンサ電極は、検出対象物質を電極表面に特異吸着させ、これにより生じる電流値などの微小な物性値の変化を検出することにより、検出対象物質を定量的に検出する構造となっている。このため、センサの感度は、この検出対象物質の電極表面への吸着の度合いに大きく依存する。

[0004] 一方、従来より、酸化亜鉛は、特定の物質に対して良好な特異吸着性を示すことが知られている。また、電極表面を酸化亜鉛で表面処理することにより、センサの感度を向上させる技術が報告されている（非特許文献1）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Matt Law et al., NatureMaterials, vol.4, "Nanowire dye-sensitized solar cells", June 2005年

非特許文献2：M. K. Nazeeruddin et al., "Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂Electrodes", M. Journal of the American Chemical Society, 1

15, pp. 6382-6390, 1993

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、前述の非特許文献 1 のように、センサの高感度化を図るため、電極表面を酸化亜鉛で改質した場合、検出対象物質に対する特異吸着性は向上するものの、同時に非検出対象物質の吸着性も向上してしまう。従って、そのような電極をセンサに使用した場合、好ましくない非検出対象物質の吸着により、センサ電極の信号対ノイズ比（S/N 比）が低下してしまい、センサの感度が低下してしまう可能性がある。
- [0007] また、センサの感度を高めるため、例えば、前述のような酸化亜鉛の多孔質膜を表面に設けることにより、センサ電極の表面積を大きくしようとすると、多孔質膜自身の電気抵抗の影響で電極全体の電気抵抗が増大し、検出対象の検出時に適正な電流検出ができなくなってしまうという問題が生じる。
- [0008] 本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、センサの電極として使用した際に適正な電流検出が可能であり、S/N 比が高く、高い感度が得られる酸化スズ材料、表面処理された基板、表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極およびセンサ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

- [0009] 本発明の一観点によれば、 SnO と SnO_2 の少なくとも一方を含み、被処理表面上に形成された状態で表面が酸化スズのナノ結晶によりナノレベルの凹凸を発現し、前記酸化スズのナノ結晶の平均長さは $3\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ である酸化スズ材料が提供される。
- [0010] 本発明の一観点によれば、基板と、該基板の表面に設置けられた酸化スズのナノ結晶を有し、前記酸化スズのナノ結晶は、 $3\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の平均長さを有する表面処理された基板が提供される。
- [0011] 本発明の一観点によれば、上記の如き表面処理された基板を備えるセンサ用の電極が提供される。
- [0012] 本発明の一観点によれば、上記の如き電極を有し、分子センサ、DNA セ

ンサ、溶液センサおよびガスセンサからなる群から選定された1つのセンサが提供される。

- [0013] 本発明の一観点によれば、表面処理された基板の製造方法であって、基板を準備するステップと、液体中にスズ化合物を添加して、スズイオンを含む溶液を調製するステップと、前記スズイオンを含む溶液中に前記基板を浸漬し、前記基板の処理表面に酸化スズのナノ結晶を析出させるステップを有する表面処理された基板の製造方法が提供される。

発明の効果

- [0014] 本発明では、センサの電極として使用した際に、適正な電流検出が可能であり、S/N比が高く、高い感度を得られる酸化スズ材料、表面処理された基板、表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極およびセンサを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の一実施例による酸化スズ材料のSEM写真の一例である。
- [図2]本発明の一実施例による酸化スズ材料の形成方法を示すフローチャートである。
- [図3]基板を溶液中に浸漬させて、被処理表面に酸化スズのナノ結晶を析出させる際の、基板の状態を模式的に示した図である。
- [図4]本発明の一実施例による酸化スズ材料のX線回折結果を示した図である。
- [図5]表面処理を実施していないFTO基板の表面SEM写真である。
- [図6]表面処理されたFTO基板の断面TEM写真である。
- [図7]表面処理FTO基板と未表面処理FTO基板のUV-Visスペクトルを示した図である。
- [図8]表面処理領域上に9個の穴を有するテープが配置されたFTO基板の模式的な上面図である。
- [図9]浸漬時間を変化させた際に得られる表面処理FTO基板の表面SEM写真である。

[図10]浸漬時間を変化させた際に得られる表面処理F T O基板の表面S E M写真である。

[図11]酸化スズのナノ結晶の平均長さと、蛍光強度の関係を示したグラフである。

[図12]出力0.7 mWの赤色レーザを照射した際の、酸化スズのナノ結晶の平均長さと、光電流の関係を示したグラフである。

[図13]出力9.7 mWの赤色レーザを照射した際の、酸化スズのナノ結晶の平均長さと、光電流の関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の各実施例についてより詳しく説明する。

実施例

[0017] 一般に、センサの感度を高める場合、センサの電極（検出部）には、（i）検出対象物質に対して高い特異吸着性を有すること、および（i i）反応サイトができるだけ増加するような構造にすることが望ましい。

[0018] このうち特性（i）については、従来より酸化亜鉛が所定の検出対象物質に対して高い特異吸着性を有することが知られており、そのため、酸化亜鉛で表面が改質された材料を使用することが提案されている。しかしながら、酸化亜鉛には、検出対象物質に限らず、非検出対象物質に対しても高い吸着性を有するという特性がある。従って、酸化亜鉛膜が表面に設けられた電極をセンサに使用した場合、検出対象物質と非検出対象物質の双方が酸化亜鉛に捕獲されてしまい、これにより電極のS/N比が低下し、結果的にセンサの感度を十分に高めることはできなくなる可能性がある。

[0019] 一方、特性（i i）については、基板材料の表面に、特異吸着性を有する材料からなる多孔質コーティング膜を設けて、電極の表面積を高めることにより反応サイトを増加させ、センサの感度を向上させることが考えられる。しかしながら、そのような多孔質コーティング膜は、特に厚くなると、電気抵抗が有意に大きくなる。従って、仮に基板材料が導電性であっても、そのようなコーティング膜を設けることにより、電極全体の電気抵抗が上昇し

てしまう。そのような電極の電気抵抗の上昇は、センサの測定効率の低下やセンサの感度の低下につながる可能性がある。

[0020] これに対して、本発明の一実施例による酸化スズ材料は、基板などの表面に形成された状態で表面に多数の酸化スズのナノ結晶が形成された構造を有する。このような構造により、前述の特性（i）、（ii）の両方が満足されるため、本実施例による材料を例えばセンサの電極に使用した場合、適正な電流検出が可能である上、従来の電極に比べて有意に高い感度を有する電極を得ることができる。

[0021] より具体的に説明すると、本実施例では、特性（i）については、検出対象物質を捕獲する物質として、酸化亜鉛の代わりに酸化スズを使用することにより、非検出対象物質に対する吸着性を抑制する。なお、本願発明者らが実施した実験結果などによると、酸化スズは、酸化亜鉛に比べて検出対象物質に対する特異吸着性が幾分劣る傾向にあるものの、酸化亜鉛に比べて非検出対象物質に対する吸着性が有意に低く、酸化亜鉛に比べて検出対象物質に対する特異吸着性が幾分劣る点を考慮しても酸化亜鉛を超える有意性を有することが確認された。

[0022] また、本実施例の酸化スズ材料は、基板などの表面に形成された状態で表面に酸化スズのナノ結晶により生じたナノレベルの凹凸が多数形成されており、表面に凹凸が多数形成されている分だけ表面積を大きくすることができる。ここで、ナノレベルとは、0.1 nm～1000 nmのレベルを言い、より狭義には1 nm～100 nmのレベルを言う。従って、このようなナノレベルの凹凸が多数形成された構造により、前述の特性（ii）が満たされる。また、このような基板の表面のナノレベルの凹凸は、酸化物のような高電気抵抗物質または半導体物質を、いわゆる「膜」として設けることにより形成されるものではない。すなわち、本実施例では、基板の表面のナノレベルの凹凸は、酸化スズのナノオーダーの結晶を基板表面全体に分散させることにより形成されたものであり、酸化スズは、「膜」として基板表面全体を被覆してはいない。ここで、ナノオーダーとは、0.1 nm～1000 nm

のオーダーを言い、より狭義には1 nm～100 nmのオーダーを言う。従って、本実施例では、表面処理により材料全体の電気抵抗が増加するという問題を有意に抑制することができる。これにより、本実施例では、適正な電流検出が可能となり、測定効率が高く、高い感度を有するセンサ用の材料を提供することができる。

[0023] なお本願明細書において、「酸化スズ」とは、 SnO と SnO_2 の一方または両方を含む材料を指す。

[0024] 以下、図面を参照して、本実施例による酸化スズ材料の構成をより詳しく説明する。図1は、本発明の一実施例による酸化スズ材料のSEM写真を示す。図1において、(a)～(c)は、倍率の異なる表面SEM写真であり、(d)は、本実施例による酸化スズ材料の電極表面の断面SEM写真である。

[0025] 本実施例による材料は、基板10と、基板10の表面（以下、基板表面と言う）上に設けられた多数の酸化スズのナノ結晶とを有する。図1(a)において、写真全体にわたって、比較的寸法の揃った多角形状の結晶15で構成されている部分が基板表面である。図1(a)の例では、多角形状の結晶15の寸法は、100 nm～300 nm程度である。また、図1(b)及び図1(c)に示されているように、基板表面を構成する多角形状結晶15の表面に、付着しているように見える白っぽい糸状の物質が、酸化スズのナノ結晶30である。図1(b)及び図1(c)の写真の方向からは、明確ではないが、酸化スズのナノ結晶30は、それぞれが細長い板状の形態を有し、その単独の長さは、10 nm～30 nm程度である。

[0026] なお、図1(d)に示すように、酸化スズのナノ結晶30は、基板表面を構成する多角形状の結晶15の表面に多数形成されている。これにより、基板表面、すなわち、基板表面を構成する多角形状の結晶15の表面には、ナノレベルの極めて微細な凹凸が多数形成される。

[0027] ここで、本実施例の場合、酸化スズのナノ結晶30は、一般的な膜としての形態ではなく、基板表面に分散された、多数の微小析出物として存在して

いる。酸化スズのナノ結晶 30 のこのような構造により、本実施例の材料は、電気抵抗の著しい上昇を抑制することができるとともに、材料表面の表面積を有意に上昇させることができる。

[0028] また、図 1 (b) 及び図 (c) においては、基板表面には、図 1 (d) に示す酸化スズのナノ結晶 30 の他に、複数の短冊状析出物 40 が形成されている。この短冊状析出物 40 は、酸化スズで構成されており、異なる方向から見た場合、板状にも見える。従って、以降この短冊状析出物 40 を、短冊シート状酸化スズ結晶 40 と称することにする。なお、表面処理条件によっては、この短冊シート状酸化スズ結晶 40 は形成されない場合もある。

[0029] このように本実施例では、酸化亜鉛よりも非検出対象物質に対する吸着性の弱い酸化スズを、ナノ結晶の状態で基板表面に設けることにより、基板表面にナノレベルの微小な凹凸を多数形成することができる。また、材料表面の表面積が有意に上昇するとともに、材料の電気抵抗の顕著な上昇が抑制され、材料をセンサの電極に使用した場合には電極により適正な電流検出が可能で、高感度のセンサ電極用材料を得ることができる。

[0030] さらに酸化スズのナノ結晶は、基板表面上で直接核生成により成長させることができる。従って、本実施例では、基板と酸化スズのナノ結晶の間に、シード層や中間層のような第 3 の物質を介在させなくても良い。

[0031] このような本実施例による酸化スズ材料は、例えば分子センサ、DNA センサ、溶液センサおよびガスセンサ等の電極（または検出部）に使用することができる。本実施例による酸化スズ材料を、そのようなセンサの電極に使用した場合、酸化スズのナノ結晶により生じた表面凹凸による表面積の増加と、酸化スズ自体の非検出物質に対する低特異吸着特性とにより、S/N 比の高い高感度なセンサを得ることができる。

[0032] この他、本実施例による酸化スズ材料は、ガスセンサ、色素増感型太陽電池、フィルタおよび触媒等にも使用することができる。

[0033] なお、本実施例において、酸化スズのナノ結晶が設けられる基板は、特に限定されず、いかなる材料、形態、構造の基板または被処理表面であっても

良い。例えば、本実施例による酸化スズ材料を分子センサ等の電極に使用する場合、基板は透明材料で構成されるが、例えばガスセンサの検出部などといったその他の用途に使用する場合、基板は不透明材料で構成されても良い。同様に、基板（または、被処理表面）は導電性材料で構成されても、非導電性材料で構成されても良い。例えば、基板の材質は、ガラス、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、シリコン、インジウムスズ酸化物（ITO）等であっても良い。また、基板の材質は高分子フィルム、紙、ゴムなど、熱に弱い材料であっても良い。なお、基板の材質が酸化スズを含む場合、ナノ結晶と基板の双方に酸化スズが含まれるため、ナノ結晶の基板への密着性をより向上させることができる。

[0034] 基板の形態は、平板状の他、粒子状、繊維状等であっても良く、その他の複雑な形状のものであっても良い。基板の表面状態も、特に限定されない。基板表面は、例えば親水性または疎水性になっていても良い。

[0035] また、本実施例において、酸化スズのナノ結晶30の寸法は、特に限定されない。酸化スズのナノ結晶30の平均長さは、例えば、約1nm～100nmの範囲であっても良い。同様に、本実施例において、短冊シート状酸化スズ結晶40の平均長さは、特に限定されない。短冊シート状酸化スズ結晶40の平均長さは、例えば、約10nm～1000nmの範囲であっても良い。

[0036] なお、本願明細書において、酸化スズのナノ結晶30の「平均長さ」は、SEM写真において、典型的な寸法の酸化スズのナノ結晶30の長さの10点の平均として求めた。同様に、短冊シート状酸化スズ結晶40の「平均長さ」は、SEM写真において、典型的な寸法の短冊シート状酸化スズ結晶40の長さの10点の平均として求めた。

[0037] 本発明の一実施例による酸化スズ材料の形成方法

次に、図2を参照して、前述のような特性を有する本実施例による酸化スズ材料の形成方法について説明する。図2は、本発明の一実施例による酸化スズ材料の形成工程、すなわち、本実施例における表面処理された基板の製

造方法を示したフローチャートである。

- [0038] まず、ステップS 1 1 0において、酸化スズのナノ結晶を設けるための基板を準備する。前述のように、基板は、特に限定されず、いかなる材料、形態、構造であっても良い。通常の場合、基板表面は、アセトン、エタノール等の有機溶媒による洗浄や紫外線照射等により清浄化される。
- [0039] なお、基板は、被表面処理領域を除き、マスキングテープ等でマスキングされても良い。
- [0040] 次に、ステップS 1 2 0において、ステップS 1 1 0で準備した基板に酸化スズのナノ結晶を析出させるための溶液を調製する。溶液は、取扱上の容易性から、水溶液であることが好ましいが、酸化スズが析出する系であれば、有機溶媒等の非水溶媒であっても良い。また、溶液は、水熱反応を利用するものであっても良い。
- [0041] この例では、溶液が水溶液の場合を例にとって説明する。この場合、水溶液にスズ化合物を添加して、スズイオンを含む溶液を調製する。スズ化合物は、何価のスズを含んでも良く、スズは2価であっても、4価であっても良い。スズ化合物としては、例えば SnF_4 （フッ化スズ）、 SnCl_4 （四塩化スズ）、 SnCl_2 （二塩化スズ）、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ二水和物）、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ五水和物）、 SnBr_2 （臭化スズ）、 SnI_2 （ヨウ化スズ）、 SnI_4 （ヨウ化スズ）、酢酸スズ、シュウ酸スズ、ステアリン酸スズ、硫酸スズ、酒石酸スズ、テトラフルオロホウ酸スズ、トリフルオロメタンスルホン酸スズ、およびスズメトキシドなどのスズ金属アルコキシドを使用することができる。本実施例では、スズ化合物は、 SnF_4 （フッ化スズ）、 SnCl_4 （四塩化スズ）や SnCl_2 （二塩化スズ）、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ二水和物）、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ五水和物）、 SnBr_2 （臭化スズ）、 SnI_2 （ヨウ化スズ）、 SnI_4 （ヨウ化スズ）、酢酸スズ、シュウ酸スズ、ステアリン酸スズ、硫酸スズ、酒石酸スズ、テトラフルオロホウ酸スズ、トリフルオロメタンスルホン酸スズ、およびスズ金属アルコキシドからなる群から選定された、少なくとも一つの

化合物を含む。

[0042] 溶液中に含まれるスズイオンの濃度は、特に限定されない。スズイオンの濃度は、例えば、0.1 mM～100 mMの範囲であっても良い。スズイオンの濃度が100 mMよりも大きくなると、析出反応の時間が有意に短くなるため、その分制御が比較的難しくなる。また、スズイオンの濃度が0.1 mMよりも小さくなると、析出反応の時間が有意に長くなる。ただし、スズイオンの濃度が0.1 mM～100 mMの範囲以外の場合であっても、得られる酸化スズのナノ結晶の特性に大きな変化は生じないので、0.1 mM～100 mMの範囲以外のスズイオンの濃度を採用しても良い。

[0043] 次に、ステップS130において、ステップS110で準備した基板を容器（または、チャンバ）101内のステップS120で調製した溶液に浸漬させて、基板上に酸化スズのナノ結晶を析出成長させる。図3は、スズイオンを含む溶液60中に基板10が浸漬された状態を模式的に示す。基板10は、酸化スズで表面処理される被表面処理面70と、その反対側の非処理面80とを有する。

[0044] ここで、基板10を容器101内の溶液60に浸漬する際には、基板10の被表面処理面70が「下向き」になるような向きで浸漬することが好ましい。基板10の被表面処理面70を「上向き」にした場合、析出後に溶液中に浮遊した酸化スズが基板10の被表面処理面70に滞留して、以後の酸化スズの析出、成長を妨害する恐れがあるからである。なお、「下向き」とは、基板10の被表面処理面70が、溶液60の液面90と平行、且つ、下向きの状態の他、図3に示すように、基板10の被表面処理面70が溶液60の液面90に対して90°以外の角度で傾斜し、且つ、下向きの状態をも含む。基板10の被表面処理面70が「下向き」の場合、浮遊性の酸化スズは被表面処理面70に滞留せず、溶液60の底部に向かって落下して沈殿物を形成する。

[0045] 処理の際の溶液の温度および処理時間は、特に限定されないが、温度が低い場合はより長い時間基板を浸漬保持する必要がある。処理温度は、例えば

室温～99℃の範囲で設定可能であり、例えば90℃である。また、処理時間は、特に限定されないが、例えば1分～24時間の範囲に設定可能であり、例えば、20分である。

[0046] 浸漬処理後、基板を溶液から取り出し、水洗する。その後、マスキング処理を行っていた場合は、マスキング材が除去される。

[0047] 以上の工程により、酸化スズのナノ結晶が表面に析出した基板10を得ることができる。酸化スズのナノ結晶の寸法は、処理条件により変化するが、例えば、1nm～100nm程度である。また、前述のように、酸化スズのナノ結晶と同時に存在し得る短冊シート状酸化スズ結晶の寸法（全長）は、処理条件により変化するが、例えば、10nm～300nm程度である。

[0048] このように、本実施例では、酸化スズナノ結晶の形成または発現に、高温の処理を必要としない。従って、基板材料の選択の自由度が広がり、熱に弱い材料も基板に使用することが可能である。

[0049] 実施例1：

上記ステップS110、S120およびS130の具体例を以下に説明する。

[0050] まず、ステップS110では、表面清浄化のため、FTO基板（縦26mm×横50mm×厚さ1.1mm、9.3～9.7Ω/□、旭硝子社製）に、紫外線（UV）照射を行った。UV照射には、セン特殊光源製低圧水銀ランプ（PL16-110）を用いた。この光源での光の主波長は、184.9nmおよび253.7nmであり、照射時間は10分とした。

[0051] なお、UV照射時間により、FTO基板表面の接触角は変化（低下）する。例えば、初期状態でのFTO基板表面は、水に対する接触角が96°であり疎水性表面であるのに対し、30秒のUV照射により接触角は70°となった。また、1分、2分、3分および4分のUV照射により、接触角はそれぞれ54°、30°、14°および5°に変化した。5分以上のUV照射では、FTO表面の接触角は測定限界以下のほぼ0°の超親水性を示した。

[0052] 次に、FTO基板の表面処理領域に、マスキングテープを設置し、マスキ

ング処理を行った。ここでは、UV照射を実施したFTO基板表面のうち、FTO基板の横幅の両端のそれぞれの側から14mm内側の領域まで、およびUV照射を実施していない表面側を、非表面処理領域（すなわち、マスキング領域）とした。

[0053] 次に、ステップS120では、表面処理用の溶液を調製した。溶液は、蒸留水に SnF_2 （質量数156.71g、純度90.0%、和光純化学社製）を5mMの濃度で添加して調製した。

[0054] 次に、ステップS130では、前述のようにマスキングしたFTO基板を、溶液表面に対して約 45° の傾きとなるように、溶液中に完全に浸漬した。なお、この際には、被表面処理領域が下側となるようにして、FTO基板を溶液中に完全に浸漬した。溶液の温度は 90°C であり、浸漬時間は20分であった。

[0055] その後、FTO基板を溶液から取り出し流水で洗浄した。なお、FTO基板と酸化スズナノ結晶との密着性は極めて良好であり、流水による処理においても、ナノ結晶の脱落は生じなかった。

[0056] 最後に、マスキングテープを除去して、所定の領域に酸化スズが設置されたFTO基板を得た。

[0057] 表面処理された基板の評価1：X線回折測定

次に、表面処理されたFTO基板10のXRD測定を行った。図4は、本発明の一実施例による酸化スズ材料のX線回折結果を示した図である。図4中、a, b, c1, c2のいずれにおいても縦軸は強度（任意単位）で示し、横軸は 2θ （ $^\circ$ ）（ $\text{CuK}\alpha$ ）を示す。ここで、 $\text{CuK}\alpha$ は、X線発生源のターゲットにCu（銅）を用いて、その $\text{K}\alpha$ 線を使用して測定を行ったことを表す。測定装置には、リガク社製RINT-2100Vを使用した。測定結果を図4中aで示す。 $2\theta = 26.5^\circ$ 、 33.8° 、 37.9° 、 42.6° 、 51.6° 、 54.6° 、 61.7° 、 65.8° 、 71.0° 、 78.6° 、 80.9° 、 89.5° 、 90.6° および 93.0° に回折ピークが観察された。このピーク位置は、酸化スズ（ SnO および

SnO₂)の回折ピーク位置と一致する。なお、本実施例では、FTO基板10とナノ結晶の双方に酸化スズが含まれており、図4のaで得られたピークがいずれのものに起因するかは不明である。そこで、前述の酸化スズによる表面処理を実施した際に、FTO基板10に付着せず脱落して溶液中に沈殿した粒子を遠心分離器（モデル8920、クボタ社製）で回収し、この粒子を用いて再度XRD測定を行った。なお、遠心分離器の回転速度は4000rpmとし、遠心分離処理時間は10分間とした。

[0058] 図4中bは、このようにして回収された粒子の測定結果を示す。2θ=18.3°、29.9°、33.3°、37.2°、44.0°、48.1°、50.8°および57.5°で回折ピークが観察された。これらのピーク位置は、SnOのピークに相当する。また、2θ=27°、34°、38°、52°および57.5°の位置でも回折ピークが観察された。これらのピーク位置は、SnO₂のピークに相当する。従って、本実施例では、SnOとSnO₂の両方を含むナノ結晶が得られたと予想される。

[0059] なお、SnO₂の回折ピークはSnOの回折ピークよりもブロード、すなわち、緩やかであった。このことから、SnO₂析出物は、SnO析出物に比べて結晶子サイズが小さく、結晶性が低いと考えられる。

[0060] 一般的に、結晶サイズdは、回折角θ、入射X線の波長λ（1.54051Å）、および半値幅βを用いて、以下のように表される（シェラーの式）。

$$d = k \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{式(1)}$$

ここで、kは0.9である。

[0061] この式(1)を用いて、SnOの(200)面に垂直な方向の結晶子サイズを求めると、図4中c1で示すようにd=24.2nmとなった。同様に、SnO₂の(211)面に垂直な方向の結晶子サイズを求めると、図4中c2で示すようにd=2.9nmとなった。このことから、本実施例では、S

n O析出物およびS n O₂析出物は、いずれも結晶質であることが確認された。

[0062] また、S n O₂の(2 1 1)回折ピークに対するS n Oの(2 0 0)回折ピークの強度の比(高さ強度比)は、0. 5 3 7であった。また、S n O₂の(2 1 1)回折ピークに対するS n Oの(2 0 0)回折ピークの積分強度の比は、4. 6 5であった。回折ピークの高さ強度の比および積分強度の比は、物質の存在量と相関があり、これらの結果は、試料中ではS n OよりもS n O₂が多く含まれていることを示している。

[0063] 表面処理された基板の評価2：SEM観察結果

図1は、上記の如く得られた表面処理されたFTO基板10の表面のSEM写真に相当する。図1中、(a)～(c)は倍率の異なる表面SEM写真であり、(d)は断面SEM写真である。また、図5は、比較のため、表面処理を実施していないFTO基板の表面SEM写真を示す。

[0064] 図1(a)～(d)から、FTO基板10の表面には、酸化スズのナノ結晶が均一に形成されていることが確認された。特に、図1(d)の写真中央部分から、FTO基板10の表面には、酸化スズのナノ結晶により、5 nm～10 nm前後の凹凸が形成されていることが確認された。また、FTO基板10の表面には、短冊シート状酸化スズ結晶が、全面に分散して存在する様子も観察された。短冊シート状酸化スズ結晶は、幅が10 nm～20 nm、長さが100 nm、厚さが5 nm程度であり、アスペクト比は5～10程度であった。

[0065] 図6は、表面処理されたFTO基板10の表面と垂直な方向に沿った断面のTEM写真を示す。図6において、黒っぽく見えるのがFTO基板10である。FTO基板10の表面には、平坦な面と鋭利な角を有する多結晶面が混在している。また、このFTO基板10の表面には、ナノオーダーの寸法の酸化スズのナノ結晶30が観察された。この酸化スズのナノ結晶30は、約10 nmの大きさであり、丸みを帯びた形態であった。また、この酸化スズのナノ結晶30の一部には格子像が観察され、格子間隔は約0. 33 nm

～0.37nmであった。酸化スズのナノ結晶30の格子間隔は、 SnO_2 の(110)面の格子間隔と一致した。

[0066] 表面処理基板の評価3：光学特性測定

次に、酸化スズで表面処理されたFTO基板10の光学特性について評価した。

[0067] まず、FTO基板10の目視観察の結果、酸化スズで表面処理された領域は、表面処理されていない領域と同様の色および光沢を示し、両領域の境界は不明瞭であった。このことから、本実施例による酸化スズの表面処理では、基板の色を変化させずに表面処理を施すことができることが確認された。

[0068] 次に、FTO基板10の表面において、表面処理された領域と、表面処理されていない領域のそれぞれにおいて、透過率を評価した。測定には、UV-VIS紫外可視分光光度計(UV-VIS-NMR V670、ジャスコ社製)を使用した。図7は、表面処理されたFTO基板(表面処理FTO基板)10と表面処理されていないFTO基板(未表面処理FTO基板)の両表面領域のUV-VISスペクトルを示す。図7において、縦軸は透過率(%)を示し、横軸は波長(nm)を示し、実線は酸化スズで表面処理された領域での結果を示し、破線は未表面処理領域での結果を示す。図7から、表面処理FTO基板と未表面処理FTO基板の両表面領域の透過特性は、ほとんど一致しており、酸化スズで表面処理を行っても、FTO基板10の透過率はほとんど低下しないことが確認された。特に、可視光域において散乱が十分に抑制されていることから、表面処理によって析出した酸化スズのナノ結晶30のサイズは、可視光波長以下のサイズ(すなわち300nm以下)であることが確認された。

[0069] 一般に、色素増感型太陽電池や色素増感型センサでは、光励起によりデバイスが駆動するため、電極には、高い可視光透過率が要求される。図7の結果から、本実施例により形成された材料は、このような高い可視光透過率が必要なデバイスに使用できることが確認された。

[0070] 次に、得られた表面処理基板を用いて、以下の方法で、蛍光強度の評価を

行った。

[0071] 酸化スズで処理されたF T O基板の表面処理領域上に、3段にわたって合計9つの穴（3個×3段）の開いたポリ塩化ビニル（P V C）製テープ（厚さ0.1mm）を配置した。図8は、表面処理領域上に9個の穴を有するテープが配置されたF T O基板105の模式的な上面図を示す。F T O基板105は、上記F T O基板10に相当し、中央側の既表面処理領域125と、両端側の未表面処理領域130とを有する。既表面処理領域125上に配置されたテープ110は9個の穴120を有し、これらの穴120は図8に示すように上段、中断、下段に各3個ずつ、ピッチM=5mmで設けられている。また、各段のピッチNは、5mmである。各穴の直径は、3mmである。図8の例では、Mは穴120の水平方向のピッチであり、Nは穴120垂直方向のピッチである。

[0072] 次に、色素標識DNAであるssDNA-Cy5（cy5-DP53-t: Cy5-GCGGCATGAACCTGAGGCCCATCCT）を水に溶解させて、色素濃度が1μMおよび100nMの溶液を調製した（以下、それぞれをA液およびB液という）。また、色素を含まないDNAであるssDNA（lambda-gt10: TTGAGCAAGTTTCAGCCTGGTTAAG）を水に溶解させて、DNA濃度が1μMの溶液（以下、C液という）を調製した。

[0073] 上記3種類の溶液をピペットで採取し（採取量0.1ml）、前述のテープ110に設けられた各穴120に滴下した。この際、上段の3個の穴120にはA液を滴下し、中断の3個の穴120にはB液を滴下し、下段の3個の穴120にはC液を滴下した。

[0074] 次に、このF T O基板105を95℃で10分間大気乾燥させた後、硫酸ドデシルナトリウム（SDS、NaC₁₂H₂₅SO₄）溶液を用いて15分間ずつ3回リンスし、その後さらに超純水にて3回リンスした。その後、F T O基板105を純水中で2分間煮沸し、4℃の無水エタノールに1分間浸漬した後、エアブローにて乾燥させた。

[0075] このようにして得た F T O 1 0 5 基板に、励起光 6 3 3 n m の H e / N e レーザ（タイフーントリオスキャナ、G E ヘルスケア U K 社）を照射し、各穴 1 2 0 からの蛍光特性を評価した。

[0076] 表 1 は、F T O 基板 1 0 5 から得られた蛍光の強度を示す。

[0077] [表1]

溶液	蛍光強度(任意単位)		蛍光強度の比 ((1)/(2))
	(1)実施例1	(2)未表面処理 FTO基板	
A液	4.5×10^6	2.8×10^5	16
B液	3.2×10^6	2.0×10^5	16
C液	7.0×10^4	2.5×10^5	3

この表 1 は、比較のため、未表面処理の F T O 基板で得られた結果を同時に示す。また、右端の欄には、未表面処理 F T O 基板における蛍光強度に対する表面処理 F T O 基板 1 0 5 の蛍光強度の比を示す。この表 1 に示す結果から、A 液で色素吸着を行った表面処理 F T O 基板 1 0 5 からは、同様の色素吸着を行った未表面処理 F T O 基板に対して、1 6 倍の強度の蛍光が検出されることが確認された。また、B 液で色素吸着を行った表面処理 F T O 基板 1 0 5 からは、同様の色素吸着を行った未表面処理 F T O 基板と比較すると 1 6 倍の強度の蛍光が検出されることが確認された。これは、F T O 基板の色素吸着量が、酸化スズによる表面処理により 1 6 倍向上したことを示している。すなわち、表面処理により、F T O 基板 1 0 5 の表面積が増加し、これに伴い、色素吸着量が向上することが確認された。

[0078] 色素増感型太陽電池や色素増感型センサにおいては、高効率化のため、高い色素吸着特性が要求されている。本実施例による材料は、これらのデバイスに有意に適用することができることが確認された。

[0079] 次に、前述のようにして得られた表面処理FTO基板105を用いて、以下の方法で光電流の評価を行った。

[0080] 表面処理FTO基板105に、出力パワーが0.7mWの赤色レーザ励起光（波長632nm）、または、出力パワーが97mWの赤色レーザ励起光（波長650nm）を照射し、得られる光電流値を測定した。

[0081] 表2は、このような光電流値の測定結果を示す。

[0082] [表2]

溶液	0.7mWレーザ(632nm)			97mWレーザ(650nm)		
	光電流(A)	IPCE(%)	S/N比	光電流(A)	IPCE(%)	S/N比
A液	1.42×10^{-7}	4.0	14	5.5×10^{-6}	1.1	29
B液	5.14×10^{-8}	1.5		1.4×10^{-6}	0.3	
C液	9.79×10^{-9}	0.3		1.9×10^{-7}	0.04	

なお表2において、IPCEは、以下の式から算出される光電変換効率を示す。

$$\text{IPCE}(\%) = 1250 I_{sc} (\mu\text{A}/\text{cm}^2) / \lambda (\text{nm}) \\ / P_{in} (\text{W}/\text{m}^2) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

ここで、 I_{sc} は電流密度、 λ は波長、 P_{in} は励起光照射強度である。上記の式(2)は、例えば非特許文献2にて報告されている。

[0083] この表2に示すように、A液およびB液で色素吸着を行った表面処理FTO基板105では、出力パワーが0.7mWのレーザの照射下において、4.0%および1.5%の光電変換効率(IPCE)が得られた。一方、C液でDNA吸着を行った表面処理FTO基板105では、0.3%の光電変換効率を得られた。同様に、出力パワーが97mWのレーザの照射下においては、A液、B液およびC液を用いた際、それぞれ1.1%、0.3%、0.04%の光電変換効率を得られた。

[0084] なお、表2のS/N比の欄には、C液で得られた光電流値に対するA液で得られた光電流値の比、すなわち、信号対ノイズ比を示した。この表2から、出力パワーが0.7mWのレーザの照射下において、信号対ノイズ比は14であり、出力パワーが97mWのレーザの照射下では、信号対ノイズ比は29であることが確認された。

[0085] このように、本実施例による表面処理基板では、信号対ノイズ比は、十分に大きく、本実施例の材料は、高感度センサ用の電極として使用可能であることが確認された。

[0086] 実施例2：

次に、本発明の他の実施例として、上記実施例と同様の方法で、表面処理されたFTO基板を作製した。ただし、本実施例では、溶液へのFTO基板の浸漬時間を変化させて表面処理を行った。

[0087] 図9及び図10は、溶液中への異なる浸漬時間で表面処理されたFTO基板の表面SEM写真を示す。図9中、(a)、(b)は、5分の浸漬時間で表面処理されたFTO基板を示し、図9中(c)、(d)は、10分の浸漬時間で表面処理されたFTO基板を示し、図9中(e)、(f)は、上記実施例と同様に20分の浸漬時間で表面処理されたFTO基板を示す。また、図10中(a)、(b)は、30分の浸漬時間で表面処理されたFTO基板

を示し、図10中(c)、(d)は、1時間の浸漬時間で表面処理されたFTO基板を示し、図10中(e)、(f)は、2時間の浸漬時間で表面処理されたFTO基板を示す。

[0088] 図9及び図10からもわかるように、FTO基板の溶液中への浸漬時間の増加とともに、酸化スズナノ結晶の平均長さが増大する傾向にあることが確認された。すなわち、FTO基板の溶液中への浸漬時間が5分、10分、20分、30分、1時間および2時間と増加するとともに、FTO基板表面の酸化スズナノ結晶の平均長さはそれぞれ3nm、5nm、10nm、20nm、50nmおよび100nmに成長した。また、短冊シート状酸化スズ結晶の平均長さも増加し、浸漬時間1時間のものでは平均長さが100nm～150nm程度にまで成長した。なお、浸漬時間が5分間以下の場合、短冊シート状酸化スズ結晶の発現は確認されなかった。

[0089] 次に、このように浸漬時間を変化させて作製した各表面処理FTO基板を用いて、前述の方法により、蛍光強度の評価試験を行った。

[0090] 図11は、表面処理FTO基板に析出した酸化スズのナノ結晶の平均長さと、A液およびB液を滴下した際の蛍光強度の関係を示す。図11中、縦軸は蛍光強度（任意単位）を示し、横軸はナノ結晶平均長さ（nm）を示す。なお、C液を滴下した実験では、蛍光強度がほとんど得られなかったため、その場合の実験結果は図11には示していない。溶液中の色素濃度に関わらず、ナノ結晶の平均長さの増加とともに蛍光強度が増加することが確認された。

[0091] 図11の結果は、ナノ結晶の平均長さが増加するとともに、FTO基板表面の微細な凹凸が顕著となり、FTO基板の表面積が増加するためFTO基板に吸着される色素量が増加し、これにより蛍光強度が向上することを示している。

[0092] 次に、浸漬時間を変化させて作製した表面処理FTO基板に対して、出力パワーの実測値が0.7mW（波長632nm）および97mW（波長650nm）の赤色レーザを照射し、FTO基板から生じる光電流値を測定した

結果を、それぞれ図 1 2 および図 1 3 に示す。図 1 2 および 1 3 において、縦軸は F T O 基板から生じる光電流 (A) を示し、横軸はナノ結晶の平均長さ (nm) を示す。

[0093] 図 1 2 および図 1 3 から、いずれの出力パワーの実測値のレーザを照射した場合も、光電流値は酸化スズのナノ結晶の平均長さが 1 0 nm (浸漬時間 2 0 分) の表面処理 F T O 基板において、最大値を示した (すなわち、A 液での測定値)。

[0094] 前述の蛍光強度の測定では、図 1 1 に示すように、酸化スズナノ結晶の平均長さが増加するほど蛍光強度は増加した。しかしながら、光電流値の測定の結果は、この傾向と一致せず、図 1 2 および図 1 3 に示すように、酸化スズのナノ結晶の平均長さが 1 0 nm のところで最大値を示した。これは、光電流は、表面処理 F T O 基板への色素吸着量のみには依存するのではなく、表面処理 F T O 基板の導電性にも大きく影響されることを示している。すなわち、F T O 基板の溶液への浸漬時間が増加し、酸化スズナノ結晶の平均長さが増加すると、色素吸着量は増加するものの、F T O 基板とナノ結晶を合わせた材料全体の電気抵抗が上昇し、結果的に光電流が低下してしまうものと考えられる。

[0095] 従って、分子センサ等のセンサの電極に、本実施例の材料を使用する場合、ナノ結晶の平均長さが 1 0 nm 程度の酸化スズを設けることが最も有効であると考えられる。ただし、図 1 2 および図 1 3 に示すように、酸化スズのナノ結晶の平均長さが 3 nm および 5 0 nm 程度の場合においても光電流の絶対値は十分に大きいことから、ナノ結晶の平均長さは 1 0 nm 程度に限定されず、ナノ結晶の平均長さが 3 nm ~ 5 0 nm の酸化スズナノ結晶を設けた表面処理基板もセンサ電極として十分に使用可能であることが確認された。

[0096] また、短冊シート状酸化スズ結晶の平均長さが約 1 0 nm ~ 1 0 0 0 nm の範囲であれば、短冊シート状酸化スズ結晶を合成可能であり、且つ、このような範囲の短冊シート状酸化スズ結晶を設けた表面処理基板であればセン

サ電極としての所望の性能が期待されるため、センサ電極として十分使用可能である。

[0097] 本出願は、2008年9月4日に日本国特許庁に出願された特願2008-227389に基づくものであり、その出願を優先権主張するものであり、その出願の全ての内容を参照することにより包含するものである。

[0098] 以上、開示の酸化スズ材料、表面処理された基板、表面処理された基板の製造方法、センサ用の電極およびセンサを実施例により説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変形及び改良が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明による酸化スズ材料は、例えば分子センサ、DNAセンサ、溶液センサおよびガスセンサ等の電極に使用することができる。また、本発明による酸化スズ材料は、色素増感型太陽電池の電極、フィルタおよび触媒等にも使用することができる。

符号の説明

- [0100] 10 基板
 - 15 基板表面を構成する多角形状の結晶
 - 30 酸化スズのナノ結晶
 - 40 短冊シート状酸化スズ結晶
 - 60 溶液
 - 70 被表面処理面
 - 80 非処理面
 - 90 液面
 - 105 FTO基板
 - 110 テープ
 - 120 穴
 - 125 表面処理領域
 - 130 未表面処理領域

請求の範囲

- [請求項1] SnO と SnO_2 の少なくとも一方を含み、
被処理表面上に形成された状態で表面が酸化スズのナノ結晶により
ナノレベルの凹凸を発現し、
前記酸化スズのナノ結晶の平均長さは 3 nm ～ 50 nm である、
酸化スズ材料。
- [請求項2] 基板と、
該基板の表面に設けられた酸化スズのナノ結晶を有し、
前記酸化スズのナノ結晶は、 3 nm ～ 50 nm の平均長さを有する
表面処理された基板。
- [請求項3] 前記基板の表面に、短冊シート状の酸化スズ結晶を有する請求項2
に記載の表面処理された基板。
- [請求項4] 前記短冊シート状の酸化スズ結晶は、 10 nm ～ 1000 nm の平
均長さを有する請求項3に記載の表面処理された基板。
- [請求項5] 前記基板は、透明基板である請求項2乃至4のいずれか一つに記載
の表面処理された基板。
- [請求項6] 前記基板は、導電性基板である請求項2乃至5のいずれか一つに記
載の表面処理された基板。
- [請求項7] 前記基板は、フッ素がドーピングされた酸化スズ基板である請求項2乃
至4のいずれか一つに記載の表面処理された基板。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれか一つに記載の表面処理された基板で形成
されたセンサ用の電極。
- [請求項9] 請求項8に記載の電極を有し、
分子センサ、DNAセンサ、溶液センサおよびガスセンサからなる
群から選定された1つのセンサ。
- [請求項10] 表面処理された基板の製造方法であって、
基板を準備するステップと、
液体中にスズ化合物を添加して、スズイオンを含む溶液を調製する

ステップと、

前記スズイオンを含む溶液中に前記基板を浸漬し、前記基板の処理表面に酸化スズのナノ結晶を析出させるステップ

を有する、表面処理された基板の製造方法。

[請求項11] 前記酸化スズのナノ結晶は、 $3\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の平均長さを有する請求項10に記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項12] 前記溶液中に前記基板を浸漬するステップは、前記基板の処理表面に短冊シート状の酸化スズ結晶をさらに析出させる請求項10または11に記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項13] 前記短冊シート状の酸化スズ結晶は、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の平均長さを有する請求項12に記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項14] 前記基板は、透明基板である請求項10乃至13のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項15] 前記基板は、導電性基板である請求項10乃至14のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項16] 前記基板は、フッ素がドーピングされた酸化スズ基板である請求項10乃至13のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

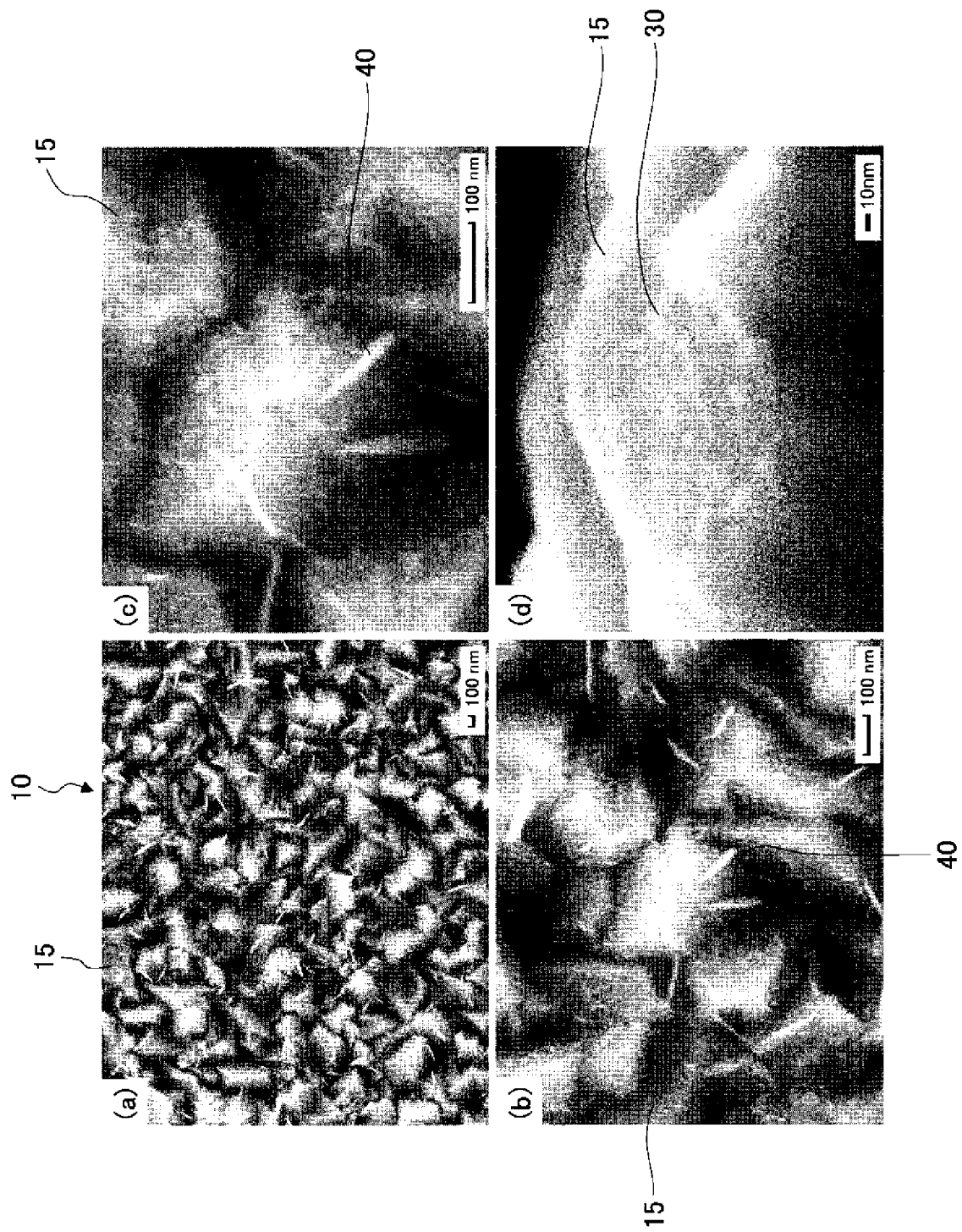
[請求項17] 前記基板は、前記処理表面とは反対側の非処理表面を有し、
前記溶液中に前記基板を浸漬するステップは、容器内の前記溶液に対して前記基板を前記溶液の液面側から、前記非処理表面、前記処理表面の順となるように、前記溶液中に浸漬する請求項10乃至16のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

[請求項18] 前記液体は水溶液である請求項10乃至17のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

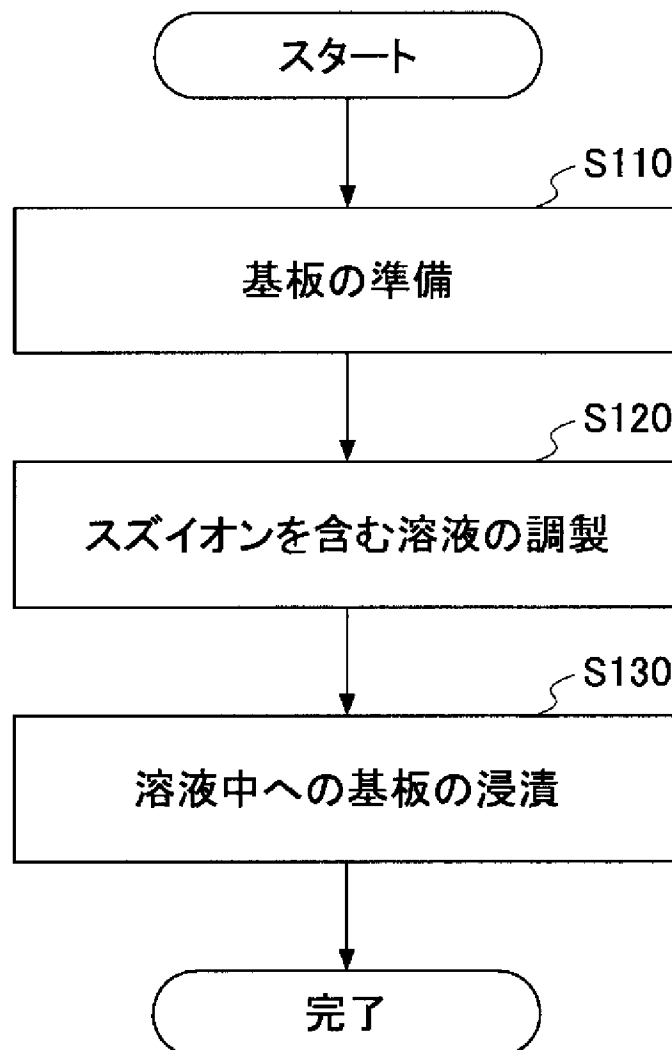
[請求項19] 前記スズ化合物は、 SnF_4 （フッ化スズ）、 SnCl_4 （四塩化スズ）や SnCl_2 （二塩化スズ）、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ二水和物）、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （塩化スズ五水和物）、 SnBr_2 （臭化スズ）、 SnI_2 （ヨウ化スズ）、 SnI_4 （ヨウ化スズ）、

酢酸スズ、シュウ酸スズ、ステアリン酸スズ、硫酸スズ、酒石酸スズ、テトラフルオロホウ酸スズ、トリフルオロメタンスルホン酸スズ、およびスズ金属アルコキシドからなる群から選定された、少なくとも一つの化合物を含む請求項 10 乃至 18 のいずれか一つに記載の表面処理された基板の製造方法。

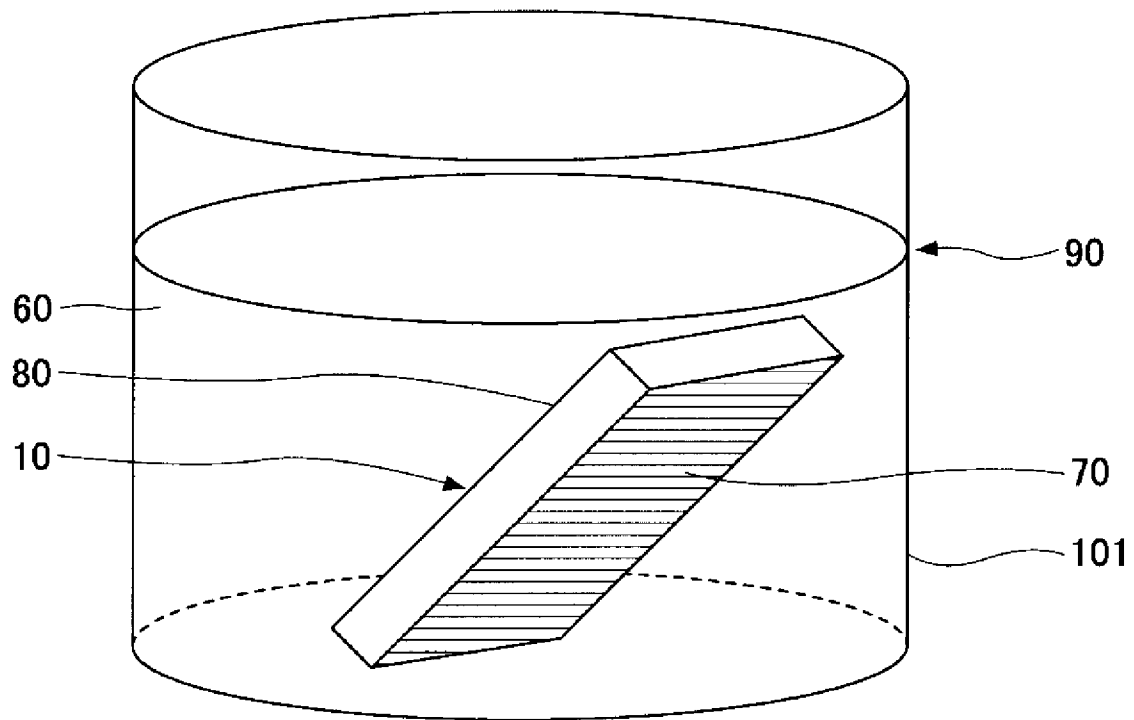
[図1]



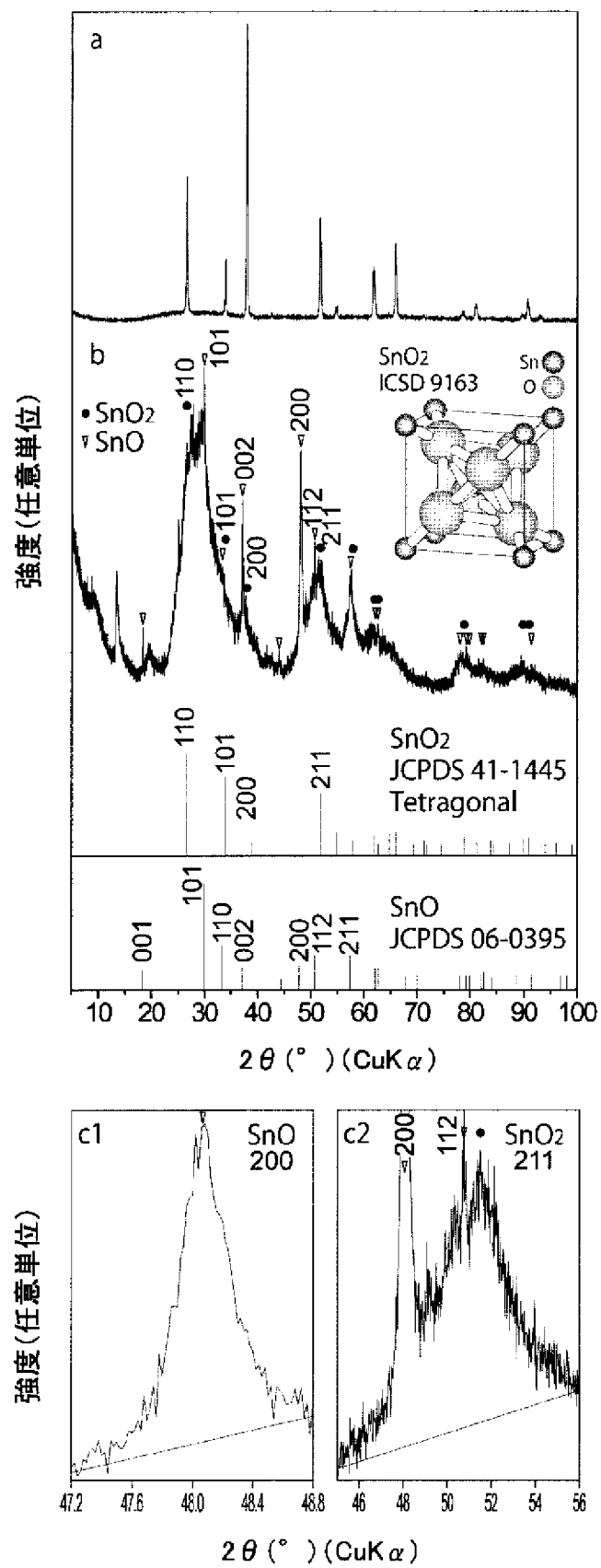
[図2]



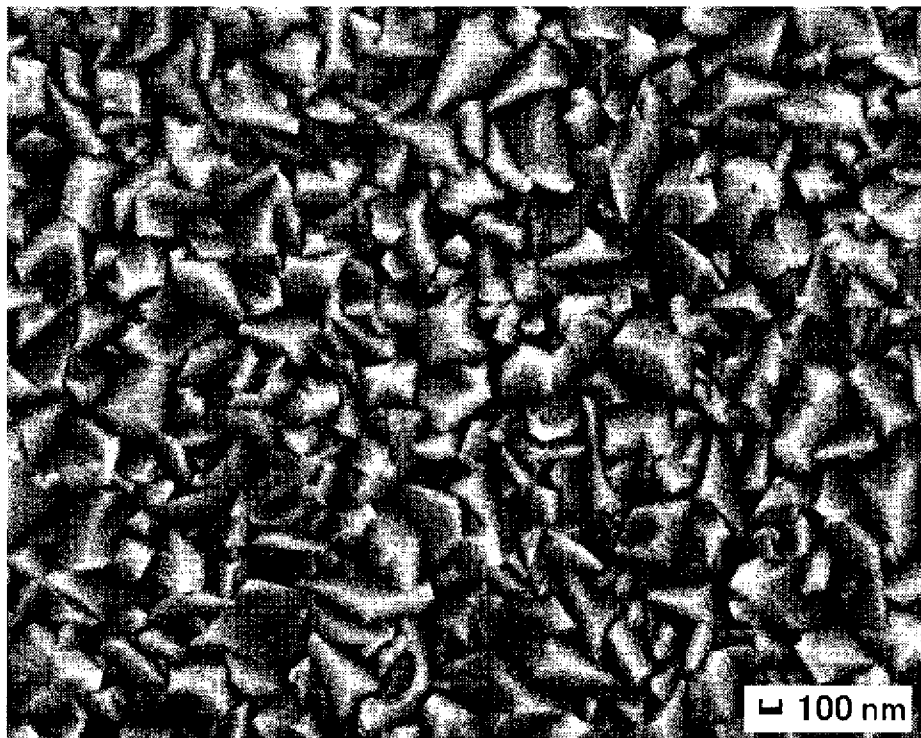
[図3]



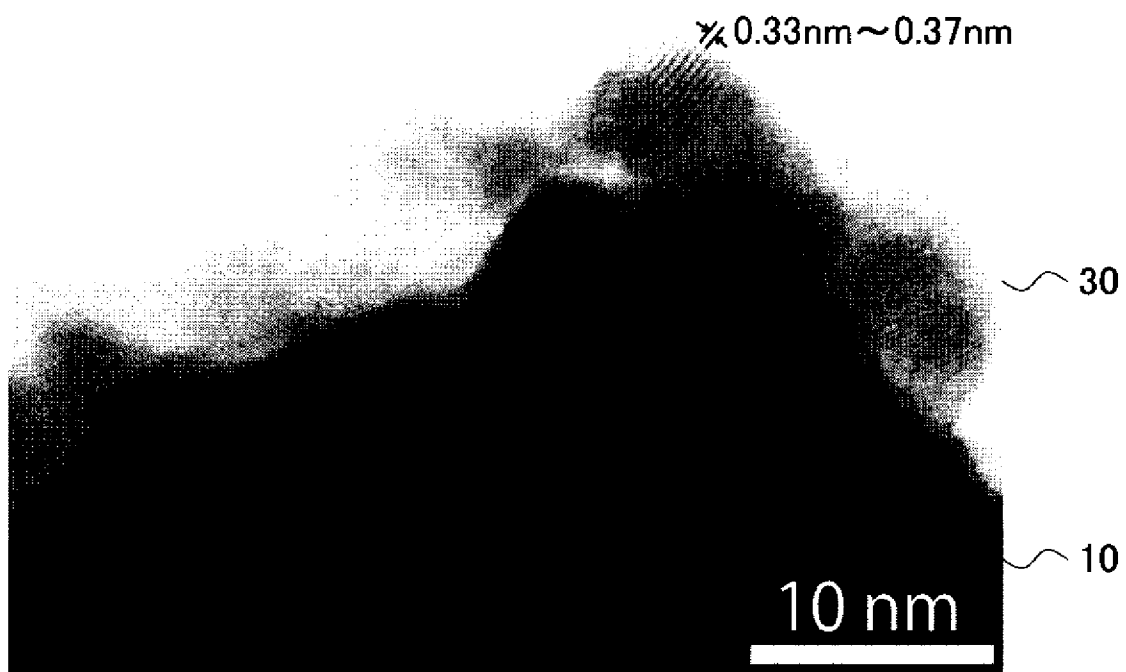
[図4]



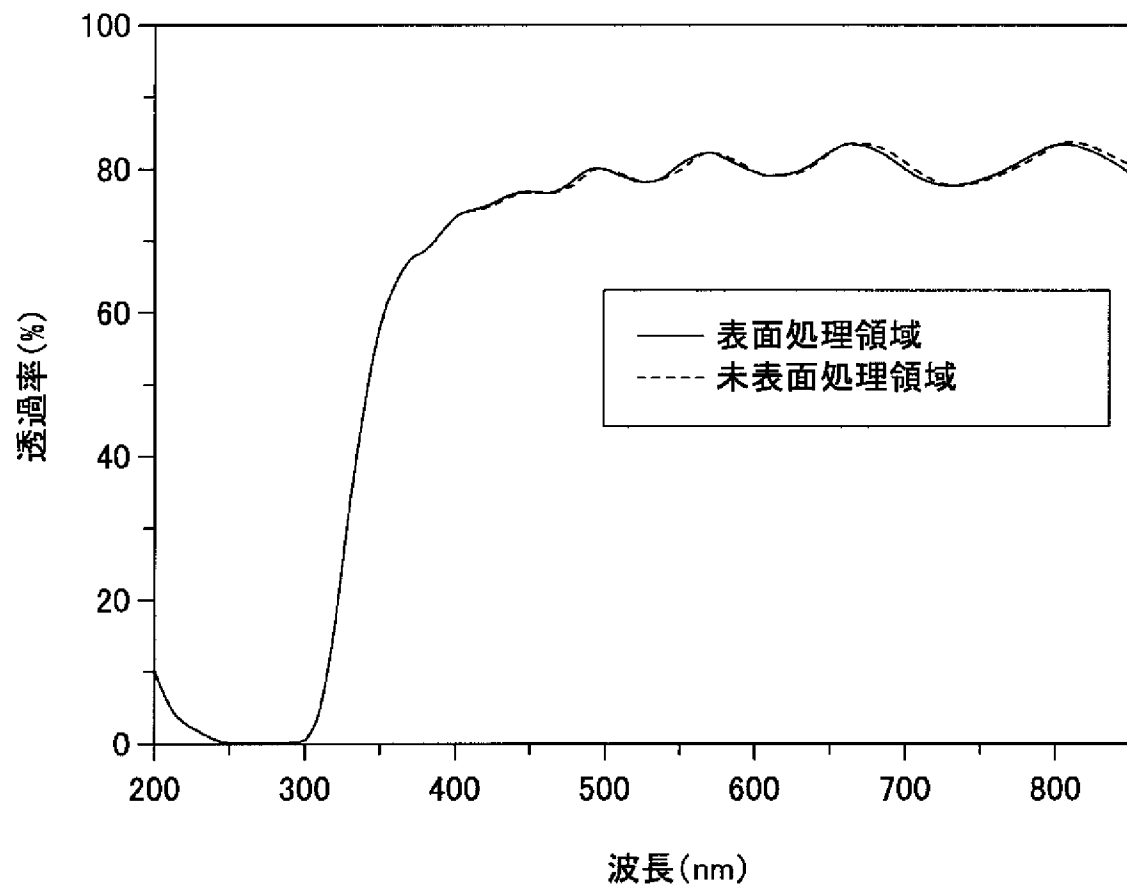
[図5]



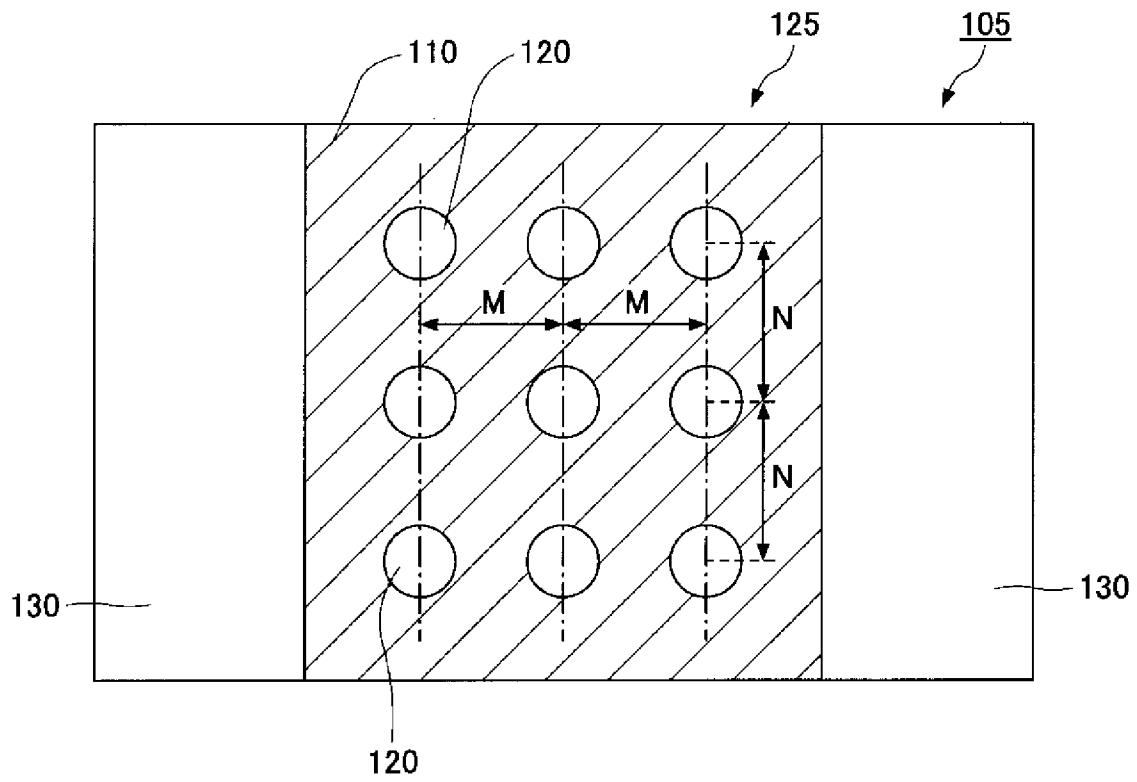
[図6]



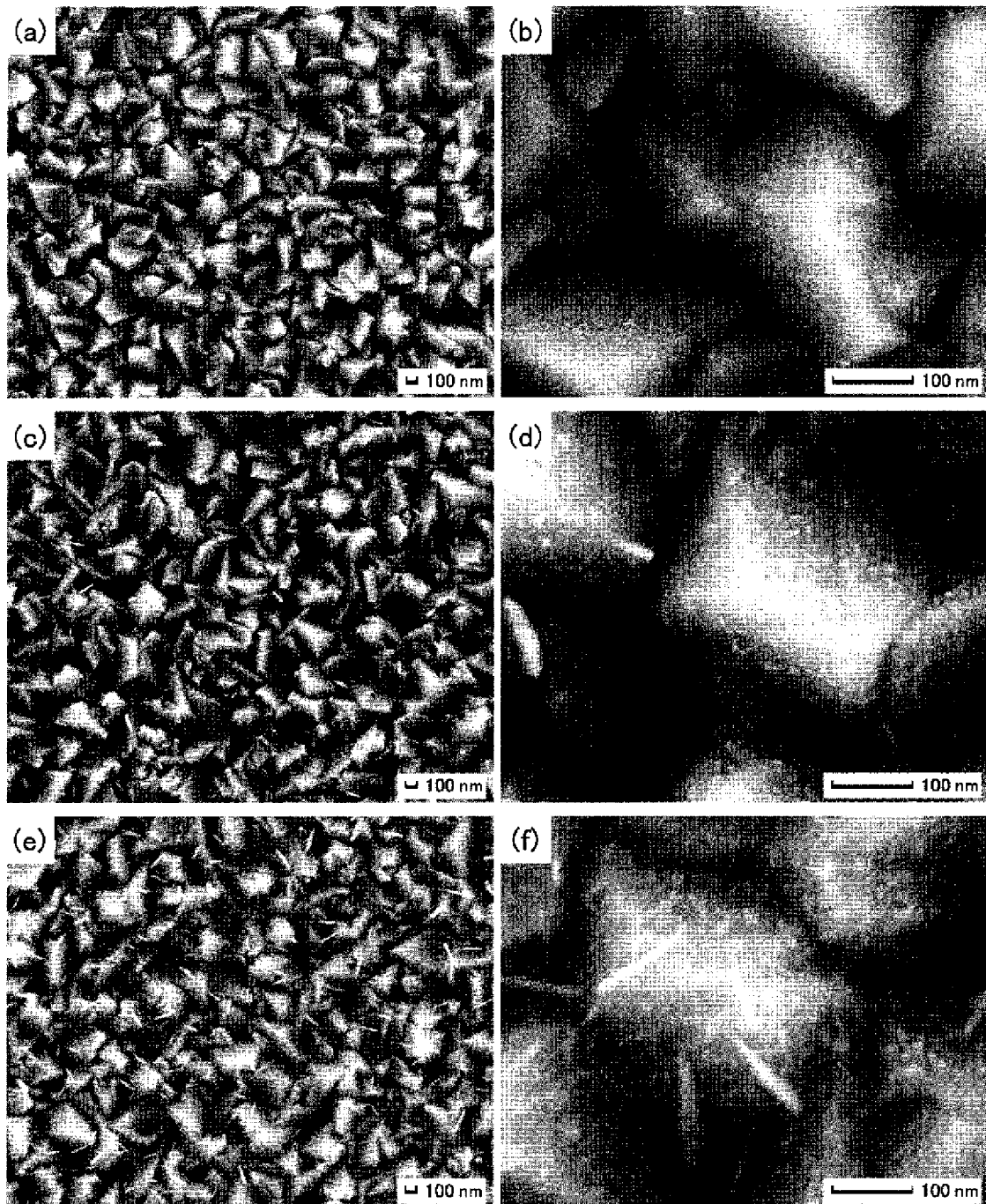
[図7]



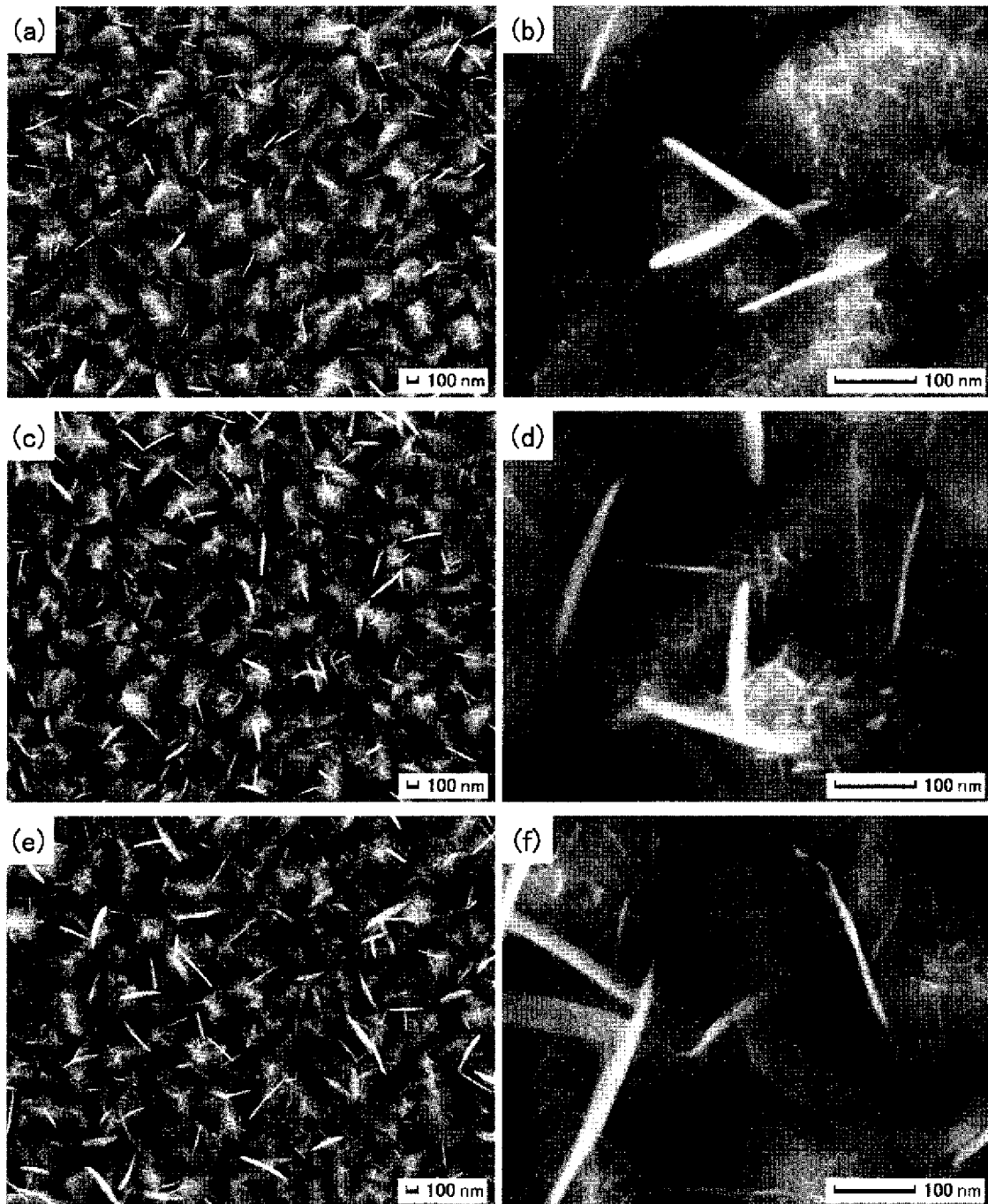
[図8]



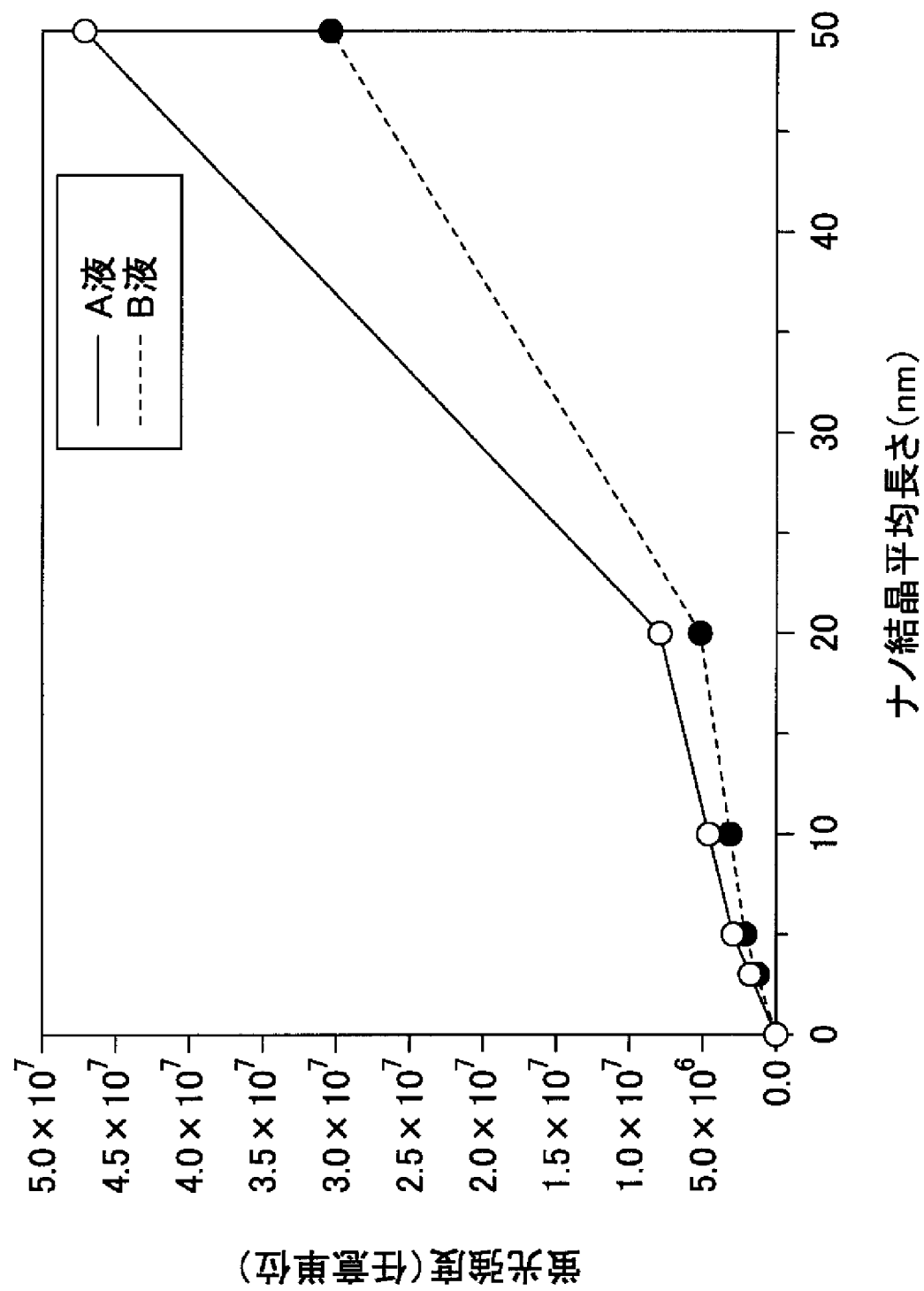
[図9]



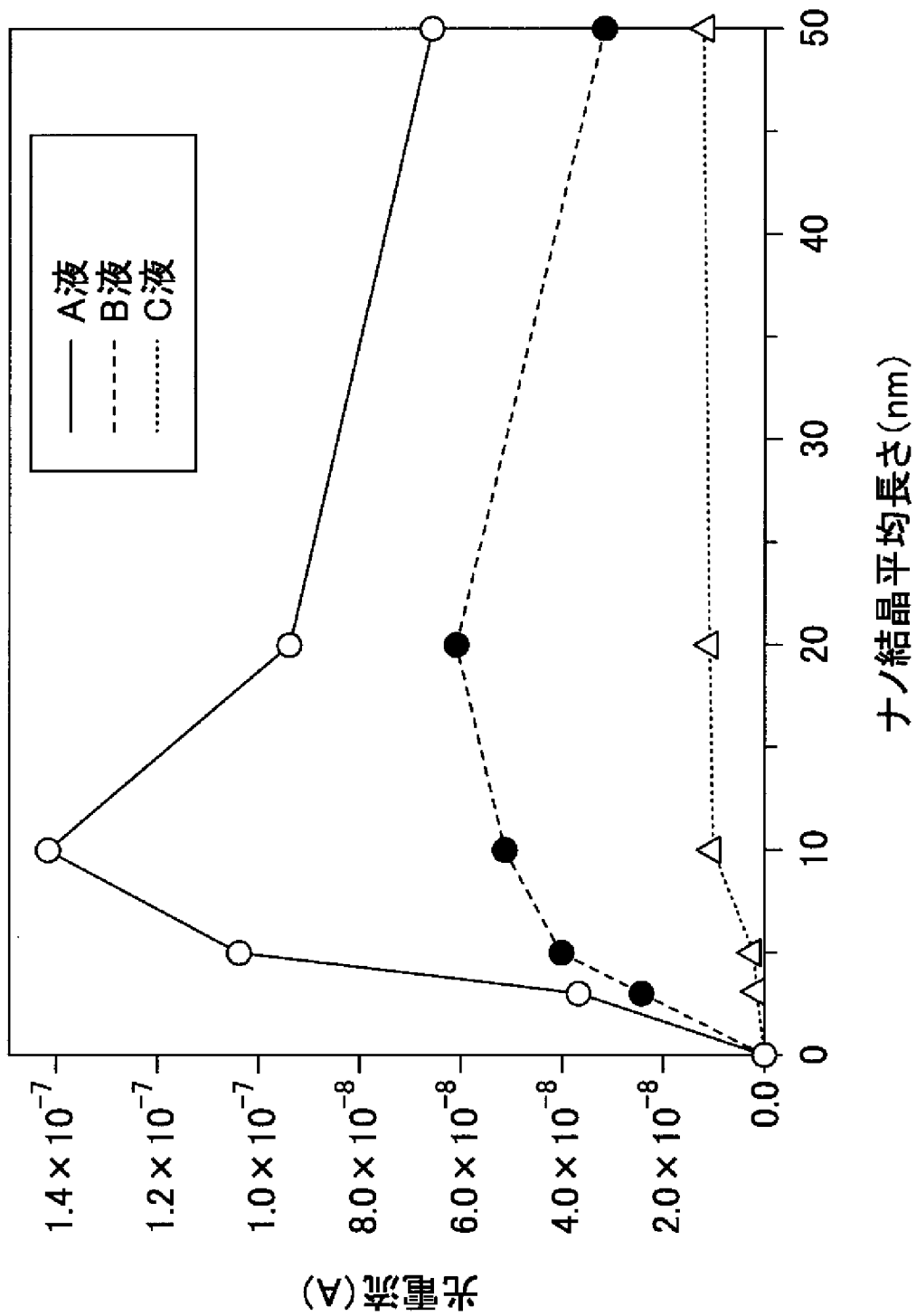
[図10]



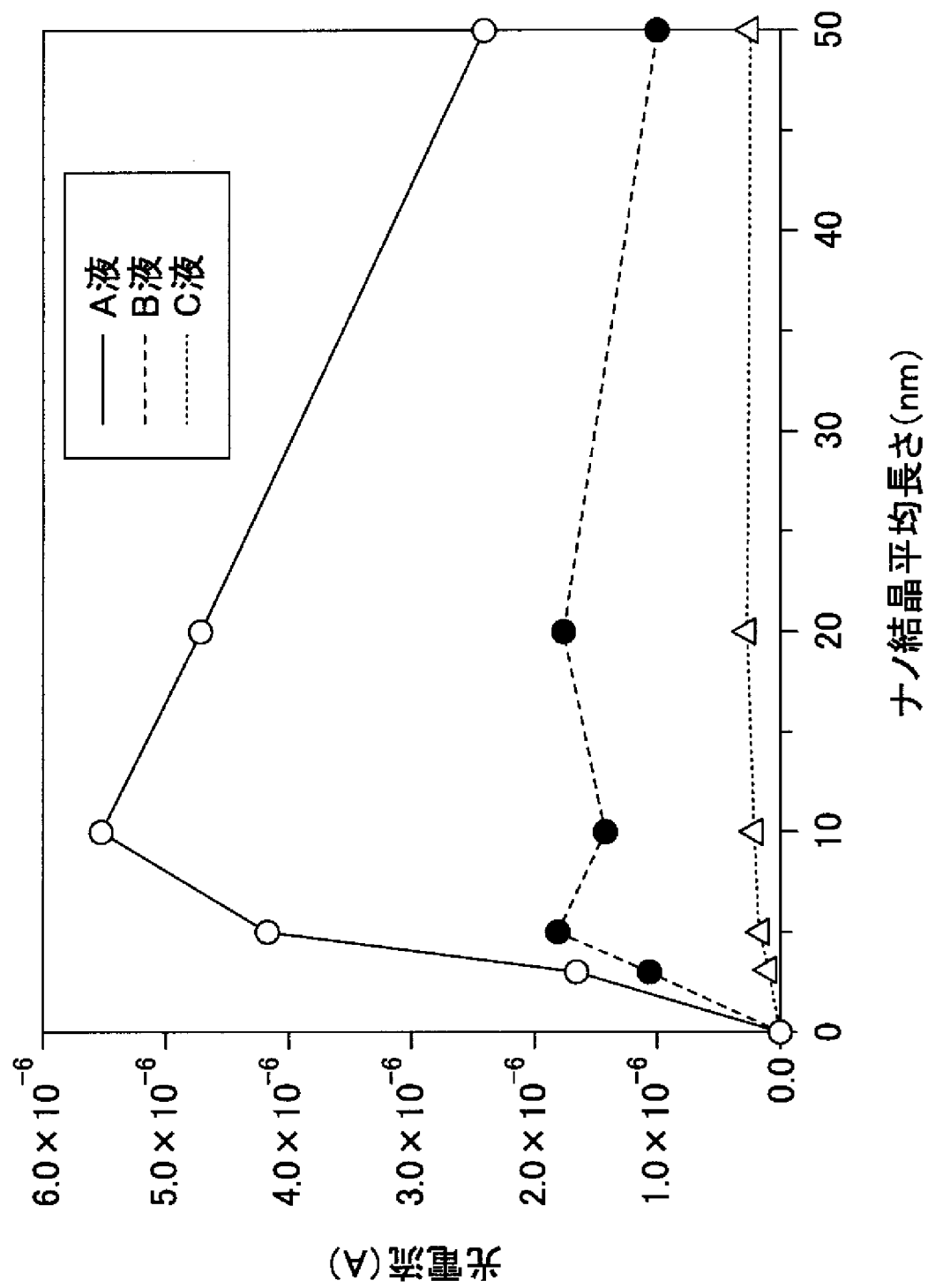
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/30 (2006.01) i, C23C26/00 (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)

G01N27/30, C23C26/00

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

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 2006-038564 A (New Cosmos Electric Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0024] to [0026]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-2, 8-9 3-7, 10-19
X Y	Hirotoishi Ohgi (et al.), Evolution of Nanoscale SnO ₂ Grains, Flakes, and Plates into Versatile Particles and Films through Crystal Growth in Aqueous Solutions, Crystal Growth & Design, 2005.06, Vol. 5, No. 3, p. 1079-1083	1-5, 10-14, 17-19 6-9, 15-16



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

18 November, 2009 (18.11.09)

Date of mailing of the international search report

01 December, 2009 (01.12.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065328

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 2008-122411 A (TOTO Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), paragraphs [0044], [0051] to [0053], [0090]; fig. 10 & EP 1947452 A1 & WO 2007/037341 A1 & CN 101317087 A	6-9, 15-16
A	JP 2007-333676 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-19
A	Yoshitake MASUDA (et al.), "FTO Kiban Jo eno Anatase TiO ₂ -maku no Suiyoeiki Gosei to Keitai Seigyo", Abstracts of Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Heisei 19 Nendo Shunki Taikai, 05 June 2007 (05.06.2007), page 209	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. G01N27/30(2006.01)i, C23C26/00(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 (I P C)) Int.Cl. G01N27/30, C23C26/00			
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 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 0 9 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 9 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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
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 2006-038564 A (新コスモス電機株式会社) 2006.02.09, 段落【0024】—【0026】, 図1—3 (ファミリーなし)	1-2, 8-9 — 3-7, 10-19	
X — Y	Hirotohi Ohgi (外4名), Evolution of Nanoscale SnO ₂ Grains, Flakes, and Plates into Versatile Particles and Films through Crystal Growth in Aqueous Solutions, Crystal Growth & Design, 2005.06, Vol. 5, No. 3, p. 1079-1083	1-5, 10-14, 17-19 — 6-9, 15-16	
☒ 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 8 . 1 1 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 0 1 . 1 2 . 2 0 0 9	
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) 大竹 秀紀 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2	

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 2008-122411 A (TOTO株式会社) 2008.05.29, 段落【0044】、【0051】－【0053】、【0090】、図10 & EP 1947452 A1 & WO 2007/037341 A1 & CN 101317087 A	6-9, 15-16
A	JP 2007-333676 A (日本特殊陶業株式会社) 2007.12.27, 全文全図 (ファミリーなし)	1-19
A	増田佳丈 (外1名), FT0 基板上へのアナターゼ TiO ₂ 膜の水溶液合成と形態制御, 粉体粉末冶金協会講演概要集平成十九年度春季大会, 2007.06.05, p. 209	1-19