

(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  
2014年9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/148011 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)  
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001411
- (22) 国際出願日: 2014年3月12日(12.03.2014)
- (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 2013-060350 2013年3月22日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 桜田 雄(SAKURADA, Yu); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外(HIROSE, Hajime et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城

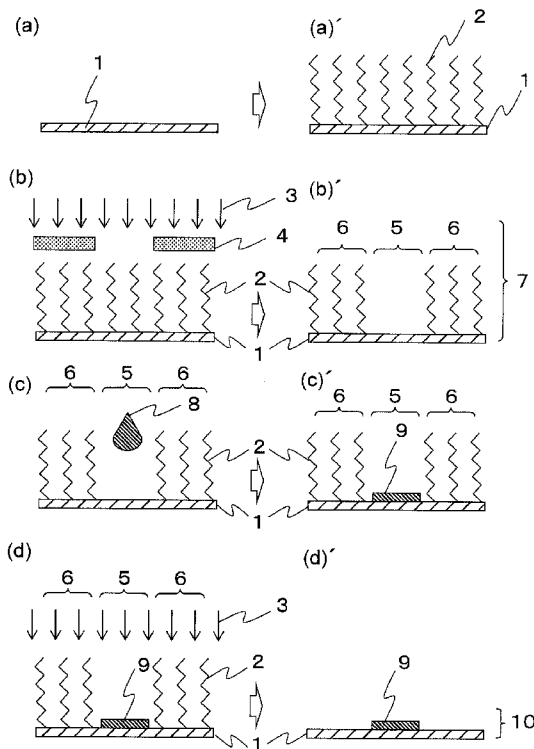
山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FILM FOR CATALYST TRANSFER FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME, METHOD FOR PRODUCING CATALYST TRANSFER FILM, AND ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER

(54) 発明の名称: 触媒転写フィルム用基材フィルム及びその製造方法、触媒転写フィルムの製造方法、触媒層付電解質膜



(57) Abstract: A substrate film for a catalyst transfer film (7) has a substrate film (1), and a catalyst layer (9) formed by a catalyst ink (8) on one surface of the substrate film (1), and is used for a catalyst transfer film (10) that transfers the catalyst layer (9) to a solid polymer electrolyte membrane (11). In order to form the catalyst layer (9) into a target pattern, a peripheral layer (2), which is formed on a peripheral area of a preset target area by a surface treatment material that has no affinity with the catalyst ink (8), is disposed on the substrate film for a catalyst transfer film (7).

(57) 要約: 基材フィルム(1)とこの基材フィルム(1)の一方面上に触媒インク(8)で形成された触媒層(9)とを有し、触媒層(9)を固体高分子電解質膜(11)に転写する触媒転写フィルム(10)において用いられる触媒転写フィルム用の基材フィルム(7)。触媒転写フィルム用の基材フィルム(7)には、触媒層(9)を目標のパターンに形成するために予め設定した目標エリアの周縁のエリアに、触媒インク(8)と親和性を有さない表面処理材で形成された周縁層(2)が設けられている。

WO 2014/148011 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

触媒転写フィルム用基材フィルム及びその製造方法、触媒転写フィルムの製造方法、触媒層付電解質膜

### 技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子形燃料電池に用いられる触媒転写フィルム用基材フィルム及びその製造方法、この触媒転写フィルム用基材フィルムに電極（アノードまたはカソード）用の触媒層が形成された触媒転写フィルムの製造方法、及び触媒層付電解質膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 燃料電池は水素などの燃料と空気などの酸化剤を電気化学的に反応させることにより燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出す発電方式である。この発電方式は、発電効率が高く、静粛性に優れ、大気汚染の原因となる $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、また地球温暖化の原因となる $\text{CO}_2$ の排出量が少ない等の利点から、新エネルギーとして期待されている。この燃料電池が適用されている例は、携帯電気機器の長時間電力供給、コジェネレーション用定置型発電温水供給機、燃料電池自動車等があり、用途も規模も多様である。

[0003] 燃料電池の種類は使用する電解質によって、固体高分子形、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形、アルカリ形等に分類され、それぞれ運転温度が大きく異なり、それに伴い発電規模や利用分野も異なる。

陽イオン交換膜を電解質膜として用いたものは、固体高分子形燃料電池と呼ばれ、燃料電池の中でも比較的低温での動作が可能であり、また、電解質膜の薄膜化により内部抵抗を低減できるため高出力化、コンパクト化が可能であり、車搭載源や家庭据置用電源等への使用が有望視されている。

[0004] 固体高分子形燃料電池は、触媒層付電解質膜（Catalyst Coated Membrane；CCM）と呼ばれる、固体高分子の電解質

膜の両面に一对の電極触媒層を配置させた接合体を、前記電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給し、前記電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成した一对のセパレータ板で挟持した電池である。この一对のセパレータ板で挟持した電池を単電池セルと呼ぶ。

[0005] 固体高分子形燃料電池は、出力密度の増大と燃料電池全体のコンパクト化を目的として、単電池セルを複数積層（スタック）して用いられる。スタックする枚数は、必要な電力により異なり、一般的な携帯電気機器のポータブル電源では数枚から10枚程度、コジェネレーション用定置型電気および温水供給機では60～90枚程度、自動車用途では250～400枚程度である。高出力化をするためにはスタック枚数を増やすことが必要となり、単電池セルのコストが燃料電池全体のコストに大きく影響する。プロセスコストの観点から、部品数が少なく組み立てが容易な触媒層付電解質膜構造が望まれている。

[0006] 触媒層付電解質膜の製造方法の一つとして、転写法と呼ばれる製造方法が注目されている。

この転写法においては、基材フィルム上に触媒層が形成された触媒転写フィルムを作製し、これを電解質膜の両面に触媒が対向する向きに配置してホットプレスを施す。これに続いて、基材フィルムのみを剥離することにより電解質膜上に触媒層を形成し、触媒層付電解質膜を製造する。

[0007] ところで、触媒層付電解質膜の触媒層の形状（パターン）は、使用用途により様々であり、所望の形状（パターン）の触媒層を形成することが求められている。

特許文献1、特許文献2では、触媒転写フィルムから触媒層を電解質膜に転写する際に、予め所望の形状の触媒層よりも一回り大きいサイズの触媒層が形成された触媒転写フィルムと電解質膜間に所定の開口部を有するマスク材を挟み、転写することにより、所望の形状の触媒層が形成された触媒層付電解質膜を製造している。

**先行技術文献**

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-77984号公報

特許文献2：特開2008-77986号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1、特許文献2では、触媒転写フィルム上に形成された触媒層は、最終的に電解質膜に転写される触媒層のサイズよりも一回り大きく、触媒層のロスが大きくなる。触媒層中には、白金等の貴金属触媒が含有されているため、触媒層のロスにより触媒層付電解質膜の製造コストが上がるという問題がある。

また、特許文献1、特許文献2では、マスク材を介してホットプレスを行うために、マスク材がホットプレスにより損傷する可能性があることから、触媒転写フィルムの基材フィルムに加え、マスク材も副資材となるという問題がある。

[0010] さらに、特許文献1、特許文献2では、ホットプレス時にマスク材と触媒層が重なるエリアに過剰な力が印加され、電解質膜に損傷を与える可能性があるという問題がある。また、マスク材と触媒層が重なるエリアへの過剰な力の印加を抑制するためにプレス圧力を弱めた場合に、転写不良が生じる可能性があるという問題がある。

本発明は、上記問題を考慮して成し遂げられたものであり、触媒のロス、副資材を抑制した触媒転写フィルム用基材フィルム及びその基材フィルムを用いた触媒転写フィルムを提供するとともに、ホットプレス時に固体高分子電解質膜の損傷を生じさせず、プレス圧力を弱めた場合の転写不良を生じさせない触媒層付電解質膜、並びにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記の課題を解決するために、以下の構成の触媒転写フィルム

用基材を採用した。

本発明の第一の態様は、基材フィルムと当該基材フィルムの一方面上に触媒インクで形成された触媒層とを有し、前記触媒層を固体高分子電解質膜に転写する触媒転写フィルムにおいて用いられる基材フィルムであって、前記触媒層を目標のパターンに形成するために予め設定した目標エリアの周縁のエリアに、前記触媒インクと親和性を有さない表面処理材で形成された周縁層を設けたことを特徴とする触媒転写フィルム用の基材フィルムとした。

[0012] 本発明の第二の態様は、前記表面処理材を、撥水性の表面処理材としてもよい。

本発明の第三の態様は、前記撥水性の表面処理材を、シランカップリング剤としてもよい。

本発明の第四の態様は、前記目標エリアの水接触角を15度以下とするとともに、前記被覆エリアの水接触角を100度以上としてもよい。

[0013] 本発明の第五の態様は、基材フィルムと当該基材フィルムの一方面上に触媒インクで形成された触媒層とを有し、前記触媒層を固体高分子電解質膜に転写する触媒転写フィルムにおいて用いられる基材フィルムを製造する方法であって、前記触媒インクと親和性を有さない表面処理材を前記基材フィルムの一方面的全面に塗膜した後、前記触媒層を目標のパターンに形成するために予め設定した目標エリアの上の表面処理材を除去する目標エリア形成工程を有することを特徴とする触媒転写フィルム用の基材フィルムの製造方法とした。

本発明の第六の態様は、前記第五の態様における前記目標エリア形成工程において、前記表面処理材を除去する方法を、前記目標のパターンと同じパターンがその表面に加工形成されたフォトマスクを介して、前記一方面に真空紫外光を照射する方法としてもよい。

[0014] 本発明の第七の態様は、前記第五又は第六に記載の基材フィルムの製造方法によって製造された基材フィルムと、触媒インクで形成された触媒層とを有する触媒転写フィルムの製造方法であって、前記目標エリアに前記触媒イ

ンクを滴下する触媒インク滴下工程を有する触媒転写フィルムの製造方法とした。

本発明の第八の態様は、前記第七の態様に記載の基材フィルムの製造方法においてさらに、前記目標エリアの周縁のエリア上の表面処理材を除去する除去工程を有してもよい。

本発明の第九の態様は、前記第八に記載の基材フィルムの製造方法における前記除去工程で前記表面処理材を除去する方法を、前記周縁エリアに真空紫外光を照射する方法としてもよい。

[0015] 本発明の第十の態様は、前記第七～第九のいずれか一つの態様に記載の触媒転写フィルムの製造方法によって製造された触媒転写フィルムを用いて、電極用の触媒層を固体高分子電解質膜に転写して製造された触媒層付電解質膜とした。

本発明の第十一の態様は、前記第十の態様に記載の触媒層付電解質膜であって、前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方向上に形成された前記触媒層の周縁部における最外側の位置と最内側の位置との間隔が、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下である触媒層付電解質膜とした。

## 発明の効果

[0016] 本発明による触媒転写フィルム用基材フィルムを用いた触媒転写フィルムによれば、副資材となるマスク材を使用することなく所望の形状の触媒層を転写形成できることから、生じる副資材の低減を図ることができる。

また触媒転写フィルムの製造中に、触媒層を形成する際に、触媒インクと親和性があるエリアに触媒インクを塗膜するのみで所望のパターンの触媒層を形成し、廃棄されるインクが無いから、触媒インクのロスが無くなり、製造コストの低減を図ることができる。

さらに、本発明の触媒転写フィルムを用いた触媒層付電解質膜の製造方法によれば、マスク材を介さずに触媒層の転写を行うことから、ホットプレス時に特定の部位への過剰な力の印加を抑制でき、固体高分子電解質膜の損傷を生じさせず、プレス圧力を弱めた場合の転写不良を生じさせることなく触

媒層を形成することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施形態による触媒転写フィルムの製造方法を工程順に説明するための模式図である。

[図2]本発明の実施形態に係る転写方法による触媒層付電解質膜の製造方法の概要を示す断面図である。

[図3]本発明の実施形態による触媒層付電解質膜を説明するための図である。

[図4]本発明の実施形態による触媒層付電解質膜の周縁部を説明するための、図3中のC部分の拡大図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の実施形態による触媒転写フィルムの製造方法を工程順に説明するための模式図である。

本実施形態に係る触媒転写フィルムの製造方法は、基材フィルム1上に、触媒インク8と親和性を有し、所望される電極用のパターン（以下「目標のパターン」という。）に触媒層9を形成するために予め設定される親水性エリア5を形成する目標エリア形成工程を有する。この工程を通じて親水性エリア5の周縁のエリアに、触媒インク8と親和性を有さない表面処理剤によって撥水性エリア6が形成される。加えて、本実施形態は、親水性エリア5上に触媒インク8を滴下する触媒インク滴下工程を有し、これによって触媒層9を形成する。さらに加えて、本実施形態は、撥水性エリア6上の表面処理剤を除去する除去工程を有する。上記した親水性エリアが本発明の目標エリアに、また撥水性エリアが本発明の周縁エリアに各々相当する。

[0019] まず、表面処理剤で、基材フィルム1の一方の全面を被覆する（図1（a））。本実施形態では表面処理剤としてシランカップリング剤が用いられる。基材フィルム1上は、シランカップリング剤の低表面エネルギーの官能基により撥水化処理される。このように撥水性の表面処理材を用いて周縁層を形成することにより、水溶性インクによる触媒層を精度よくパターンニング

できる。

基材フィルム1としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド（ナイロン）、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子フィルム等を挙げることができる。

[0020] 表面処理剤としては、触媒インク8と親和性がないものであり、且つ真空紫外光3で除去できるものであれば、特に限定されるものではないが、低表面エネルギーの官能基を有する点でシランカップリング剤が好ましい。またシランカップリング剤の中でも、結合が真空紫外光3で分解され易いフルオロアルキルシランが望ましい。

また、基材フィルム1上に表面処理剤を被覆する方法は、スプレーコーティング、スピニング、化学蒸着法、浸漬法等が挙げられ、特に限定されるものではない。

[0021] 次に、基材フィルム1の上方に、所定の形状の再利用可能なフォトマスク4を配置して、さらにそのフォトマスク4の上方から真空紫外光3が照射される（図1（b））。このフォトマスク4の表面には、上記目標のパターンと同じパターンが加工形成されるとともに、フォトマスク4は再利用可能とされている。このフォトマスク4を介して基材フィルム1の一方の表面に真空紫外光3が照射されることで、真空紫外光3が照射された表面上のシランカップリング剤のみが分解され、親水性エリア5が形成される（目標エリア形成工程）。また真空紫外光3が照射されない表面上のシランカップリング剤は分解されずにそのまま残り、この残ったエリアが撥水性エリア6を構成する。そして、撥水性エリア6上にはシランカップリング剤による周縁層2が形成されているので、撥水性エリア6の水接触角は親水性エリア5上の水接触角より大きくなり、水接触角が互いに異なる2つのエリアが形成される。このようにして、触媒転写フィルム用の基材フィルムを得ることができる（図1（b'））。

[0022] 真空紫外光の波長は、シランカップリング剤のSi-Cの結合が切断できる波長であれば、特に限定されるものではないが、Si-Cの結合が切断され易いことから172nmであることが望ましい。

また、親水性エリア5の水接触角を15度以下とするとともに前記撥水性エリア6の水接触角を100度以上とすると、水溶性インクで触媒層をより精度よくパターンニングできる。

[0023] また上記目標エリア形成工程は、基材フィルム1の全面上にシランカップリング剤を被覆する作業と、その後、目標のパターンに相当する部分のシランカップリング剤のみを除去する作業という、各々が比較的単純な2つの作業からなるので、製造時間を短縮できる。

次に、導電性の触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒とを含む触媒インク8を用意し、これを親水性エリア5に滴下する(図1(c)、触媒インク滴下工程)。こうして親水性エリア5上に塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去して触媒層9を形成する(図1(c'))。

[0024] 尚、本発明で用いる触媒インク8は、具体的には白金または白金と他の金属(例えばRu、Rh、Mo、Cr、Co、Fe等)とが適宜配合された合金の微粒子(平均粒径は10nm以下が望ましい)が表面に担持されたカーボンプラックなどの導電性炭素微粒子(平均粒径:20~100nm程度)と、パーフルオロスルホン酸樹脂溶液などの高分子溶液とを、シランカップリング剤と親和性が無い溶剤(水など)中で均一に混合して生成される。

[0025] 次に、真空紫外光3を触媒層9が形成された基材フィルム1上に照射し、基材フィルム1上に残った、前記表面処理剤で形成された周縁層2を分解・除去する(図1(d)、除去工程)。真空紫外光3は、上記のようにシランカップリング剤を分解し易いので好ましい。

以上の工程により、基材フィルム1上から全てのシランカップリング剤が除去され、触媒層9のみが残された触媒転写フィルム10を得る(図1(d'))。このようにして本実施形態に係る触媒転写フィルムの製造方法が構成される。

[0026] 図2は、本実施形態に係る触媒層付電解質膜の製造方法の概要を示す断面図である。

本実施形態に係る触媒層付電解質膜の製造方法では、上記のとおり得られた触媒転写フィルム10を固体高分子電解質膜11の両面に積層させた後に、プレス用熱盤12によってホットプレスを実施する。図2中、固体高分子電解質膜11の一方の面に積層された触媒転写フィルムが、アノード触媒転写フィルム101を構成するとともに、その触媒層がアノード触媒層91を構成する。また他方の面に積層された触媒転写フィルムが、カソード触媒転写フィルム102を構成するとともに、その触媒層がカソード触媒層92を構成する。ホットプレス後に触媒転写フィルム10と固体高分子電解質膜11との積層体から、2つの基材フィルム1、1を剥離し、2つの触媒層91、92を固体高分子電解質膜11に転写させ、触媒層付電解質膜を得ることができる。このようにして、本実施形態に係る触媒層付電解質膜の製造方法が構成される。

[0027] ホットプレス時の部材の構成は特に限定されるものではないが、アノード触媒層91が形成されたアノード触媒転写フィルム101とカソード触媒層92が形成されたカソード触媒転写フィルム102とが固体高分子電解質膜11の両面に正対するように配置し、アノード触媒層91とカソード触媒層92を同時に固体高分子電解質膜11に転写することが望ましい。また、ホットプレス時に触媒転写フィルム10と固体高分子電解質膜11との積層体と、プレス用熱盤12の間でホットプレス時に印加される力を均一にするために緩衝材を挿入すると、より高品質な触媒層付電解質膜を得ることができる。

本実施形態に係る触媒転写フィルムの製造方法にあつては、基材フィルム上に触媒インクと親和性が有るエリアと無いエリアがパターン形成され、この親和性が有るエリアに触媒インクを滴下し、この滴下した触媒インクのみを用いて触媒層を形成し、廃棄されるインクが無いから、触媒インクのロス無く、安価に触媒層付電解質膜を製造することができる。

[0028] また、本実施形態に係る触媒転写フィルムの製造方法にあっては、所望のパターンの触媒層を形成するために、再利用可能なフォトマスクを使用していることから、副資材を触媒転写フィルムに用いる基材フィルムのみを抑えて、触媒転写フィルムを製造することができる。

さらに、本実施形態に係る触媒転写フィルムを用いた触媒層付電解質膜の製造方法にあっては、触媒層転写の際、ホットプレス時に触媒層形成部位の周縁部に過剰な力が印加されることを防ぐことができ、電解質膜の損傷や、プレス圧力を弱めた場合の転写不良を抑制することができる。

[0029] 図3は、本発明の実施形態による触媒層付電解質膜を説明するために、触媒層付電解質膜の主面を正面視した上面図又は底面図である。本実施形態による触媒層付電解質膜は、固体高分子電解質膜11の一方面上にアノード触媒層91またはカソード触媒層92が形成されている。本実施形態に係る触媒層付電解質膜の製造方法により形成されたアノード触媒層91またはカソード触媒層92の周縁部93は、アノード触媒層91またはカソード触媒層92がフォトマスクの使用により、精度よくパターンニングされるので、従来の方法により形成された触媒層の周縁部と比べて、輪郭のはっきりした形状を有する。

[0030] 図4は、本発明の実施形態による触媒層付電解質膜の周縁部93を説明するための図3の一部拡大図である。アノード触媒層91またはカソード触媒層92の周縁部93においてはそれぞれの主面を正面視したとき、触媒層の一辺の端部の外方への張り出しが最も外側の位置と、外方への張り出しが最も内側の位置との間隔hが、 $2.0\mu\text{m}$ 以下に形成される。

周縁部93の最外側の位置と最内側の位置との間には、触媒層の理想とする形状の外周線が基準線94として設定されている。この基準線94から触媒層92の外側への長さが最大となる山頂が、図4中の上側の破線で示す周縁部93の最外側の位置である。また基準線94から触媒層92の内側への長さが最大となる谷底が図4中の下側の破線で示す周縁部93の最内側の位置である。すなわち、最大の山頂と最大の谷底との差が、最外側の位置と最

内側の位置との間隔 $h$ に相当する。この間隔 $h$ が $2.0\mu\text{m}$ 以下であるため、触媒層付電解質膜の触媒層の周囲の電解質膜上に燃料ガスを封止するためのガスケットを貼合する際、触媒層の周縁部とガスケットの端部との位置合わせが容易になり、触媒層とガスケットの重なりによる触媒層の面積の減少や電解質膜の露出を抑制することができる。

[0031] 一方、従来の方法により形成された触媒層の場合、その周縁部を上面から見たときの最大の山頂と最大の谷底との差が、 $2.0\mu\text{m}$ より大きくなるため、触媒層付電解質膜の触媒層の周囲の電解質膜上にガスケットを貼合する際、触媒層の周縁部とガスケットの端部との間に少なくとも $2.0\mu\text{m}$ より大きい電解質膜の露出部が形成され、触媒層とガスケットとの間のギャップを抑制することができない。

なお、最大の山頂と最大の谷底との差の測定法は特に限定されるものではないが、カメラ等により触媒層の周縁部を画像認識し、測長することにより算出することができる。具体的には、アノード触媒層91またはカソード触媒層92の周縁部（例えば、触媒層の一辺）を観察し、設定した基準線94と最外側の位置との間の間隔と、基準線94と最内側の位置との間の間隔とを各々測長し、基準線94からのこれら2つの間隔を足し合わせることで、最大の山頂と最大の谷底との差である間隔 $h$ を実測する。

## 実施例

[0032] 以下に、具体的な実施例により本発明の触媒転写フィルムの製造方法を説明する。尚、後述する実施例は本発明の1実施例であり、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

（表面処理剤を基板フィルムの一方面的全面に被覆する工程）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下PETフィルム）上に波長 $172\text{nm}$ の真空紫外光を照射し、PETフィルム表面にヒドロキシル基を形成した。続いて、PETフィルム上のヒドロキシル基と、加水分解されたシランカップリング剤とが反応するよう、フルオロアルキル系のシランカップリング剤であるフルオロメトキシシラン（商品名：KBM-7103、信越

化学工業製)と、ヒドロキシル基が形成されたPETフィルムを160℃に加温し、化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition法; CVD法)によりPETフィルム上にシランカップリング剤を形成した。

[0033] (親水性エリア上の表面処理剤を除去する工程)

50mm四方の開口部を有し、所定のパターンが表面に加工形成されたフォトマスクを介して、波長172nmの真空紫外光をシランカップリング剤が形成されたPETフィルム上に照射し、シランカップリング剤が分解され、かつ触媒インクと親和性がある親水性エリアと、シランカップリング剤が残存し、かつ触媒インクと親和性が無い撥水性エリアとの2つのエリアをパターン形成した。

[0034] (触媒層形成工程)

白金担持量が50%である白金担持カーボン触媒(商品名:TEC10E50E、田中貴金属工業製)と、20質量%高分子電解質溶液であるNafion(登録商標、デュポン社製)を、溶媒である水と混合した。続いて、遊星ボールミルで分散処理を行い、触媒インクを調整した。

調整した触媒インクを、パターン形成したPETフィルム上の触媒インクと親和性がある親水性エリアに滴下し、塗膜を形成した後、この塗膜を乾燥させ、触媒層を形成した。このとき、白金担持量はカソード触媒層が約0.5mg/cm<sup>2</sup>、アノード触媒層が約0.3mg/cm<sup>2</sup>となるように調製した。

[0035] (撥水性エリア上の表面処理剤を除去する除去工程)

触媒層が形成されたPETフィルム上に波長が172nmの真空紫外光を照射し、触媒層周縁部に形成された、触媒インクと親和性が無い撥水エリアのシランカップリング剤を分解・除去し、触媒転写フィルムとした。

次に、2枚の触媒転写フィルムをその両触媒層が正対するように、電解質膜の両面に配置した。電解質膜としては、Nafion211(デュポン社製)を用いた。続いて、130℃、6MPaの条件でホットプレスを行い、

PETフィルムのみを剥がし、触媒層付電解質膜とした。

[0036] 本実施例に係る触媒転写フィルムを用いることにより、触媒インクのロス無く、副資材を触媒転写フィルムの基材フィルムのみにより抑制した、触媒層付電解質膜を作製することができた。

作製した触媒層付電解質膜の触媒層の観察を行った所、転写不良は見られなかった。また、作製した触媒層付電解質膜の断面観察を行った所、触媒層形成部位、及び触媒層周縁部位の電解質膜に損傷は見られなかった。

### 産業上の利用可能性

[0037] 本発明は固体高分子形燃料電池、特に燃料電池自動車や家庭用燃料電池などにおける、固体高分子形燃料電池単セルやスタックに好適に活用することができる。

### 符号の説明

- [0038] 1…基材フィルム  
2…周縁層  
3…真空紫外光  
4…フォトマスク  
5…触媒インクと親和性の有るエリア（親水性エリア）  
6…触媒インクと親和性が無いエリア（撥水性エリア）  
7…触媒転写フィルム用基材フィルム  
8…触媒インク  
9…触媒層  
9 1…アノード触媒層  
9 2…カソード触媒層  
9 3…周縁部  
9 4…基準線  
1 0…触媒転写フィルム  
1 0 1…アノード触媒転写フィルム  
1 0 2…カソード触媒転写フィルム

1 1 …固体高分子電解質膜

1 2 …プレス用熱盤

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムと当該基材フィルムの一面上に触媒インクで形成された触媒層とを有し、前記触媒層を固体高分子電解質膜に転写する触媒転写フィルムにおいて用いられる基材フィルムであって、
- 前記触媒層を目標のパターンに形成するために予め設定した目標エリアの周縁のエリアに、前記触媒インクと親和性を有さない表面処理材で形成された周縁層を設けたことを特徴とする触媒転写フィルム用の基材フィルム。
- [請求項2] 前記表面処理材を、撥水性の表面処理材とすることを特徴とする請求項1に記載の触媒転写フィルム用の基材フィルム。
- [請求項3] 前記撥水性の表面処理材を、シランカップリング剤とすることを特徴とする請求項2に記載の触媒転写フィルム用の基材フィルム。
- [請求項4] 前記目標エリアの水接触角を15度以下とするとともに、前記周縁エリアの水接触角を100度以上とすることを特徴とする請求項2又は3に記載の触媒転写フィルム用の基材フィルム。
- [請求項5] 基材フィルムと当該基材フィルムの一面上に触媒インクで形成された触媒層とを有し、前記触媒層を固体高分子電解質膜に転写する触媒転写フィルムにおいて用いられる基材フィルムを製造する方法であって、
- 前記触媒インクと親和性を有さない表面処理材を前記基材フィルムの一方面的の全面に塗膜した後、前記触媒層を目標のパターンに形成するために予め設定した目標エリアの上の表面処理材を除去する目標エリア形成工程を有することを特徴とする触媒転写フィルム用の基材フィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記目標エリア形成工程において、前記表面処理材を除去する方法を、前記目標のパターンと同じパターンがその表面に加工形成されたフォトマスクを介して、前記一方面的に真空紫外光を照射する方法とすることを特徴とする請求項5に記載の触媒転写フィルム用の基材フィ

ルムの製造方法。

[請求項7] 請求項5又は6に記載の基材フィルムの製造方法によって製造された基材フィルムと、触媒インクで形成された触媒層とを有する触媒転写フィルムの製造方法であって、前記目標エリアに前記触媒インクを滴下する触媒インク滴下工程を有することを特徴とする触媒転写フィルムの製造方法。

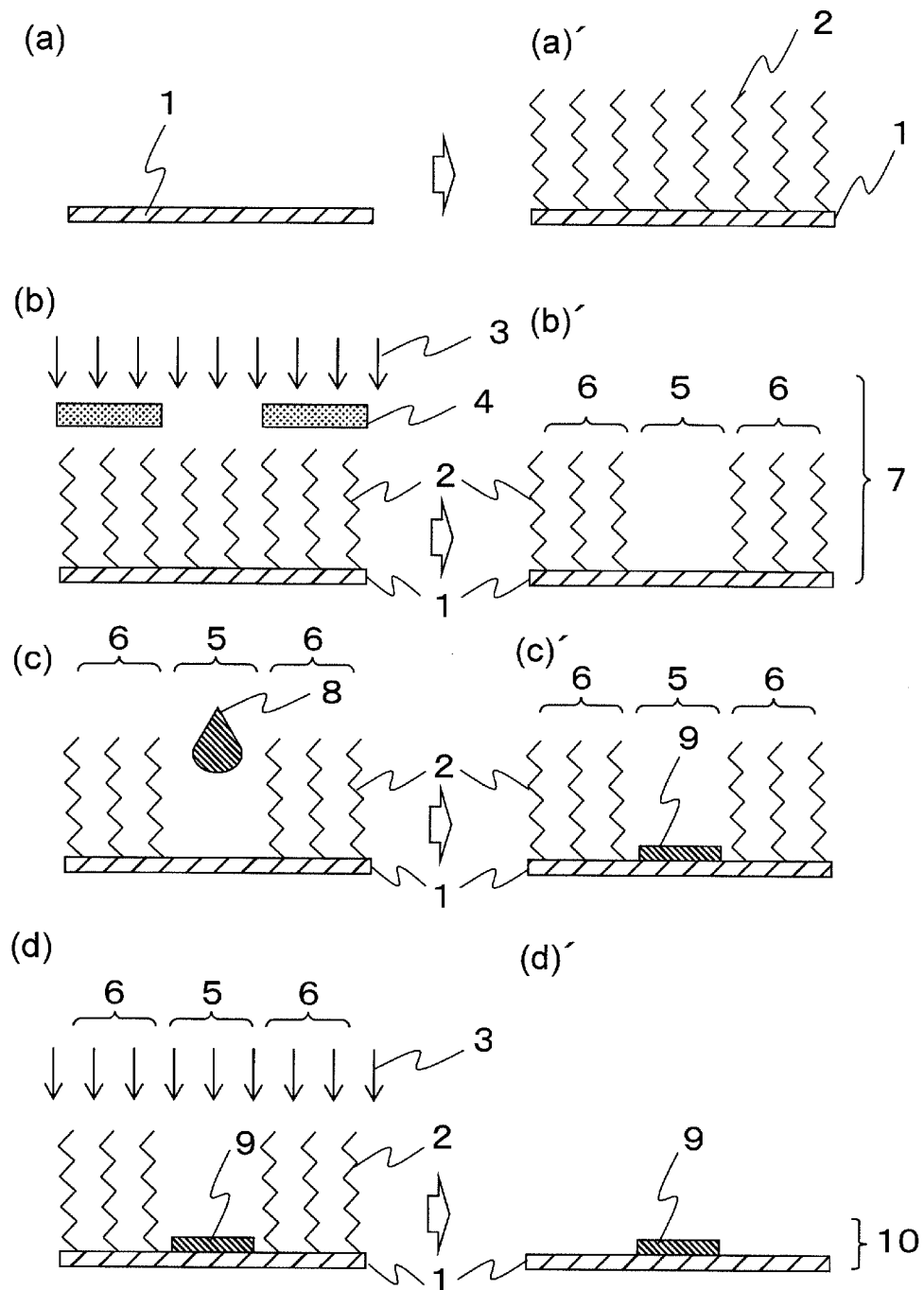
[請求項8] さらに、前記目標エリアの周縁のエリア上の表面処理材を除去する除去工程を有することを特徴とする請求項7に記載の触媒転写フィルムの製造方法。

[請求項9] 前記除去工程において前記表面処理材を除去する方法を、前記周縁エリアに真空紫外光を照射する方法とすることを特徴とする請求項8に記載の触媒転写フィルムの製造方法。

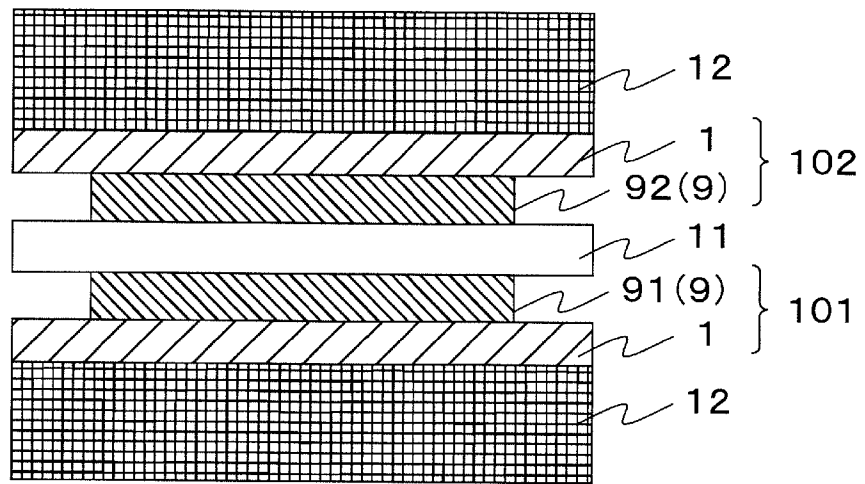
[請求項10] 請求項7～9のいずれか一項に記載の触媒転写フィルムの製造方法によって製造された触媒転写フィルムを用いて、電極用の触媒層を固体高分子電解質膜に転写して製造された触媒層付電解質膜。

[請求項11] 前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方面上に形成された前記触媒層の周縁部における最外側の位置と最内側の位置との間隔が、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載の触媒層付電解質膜。

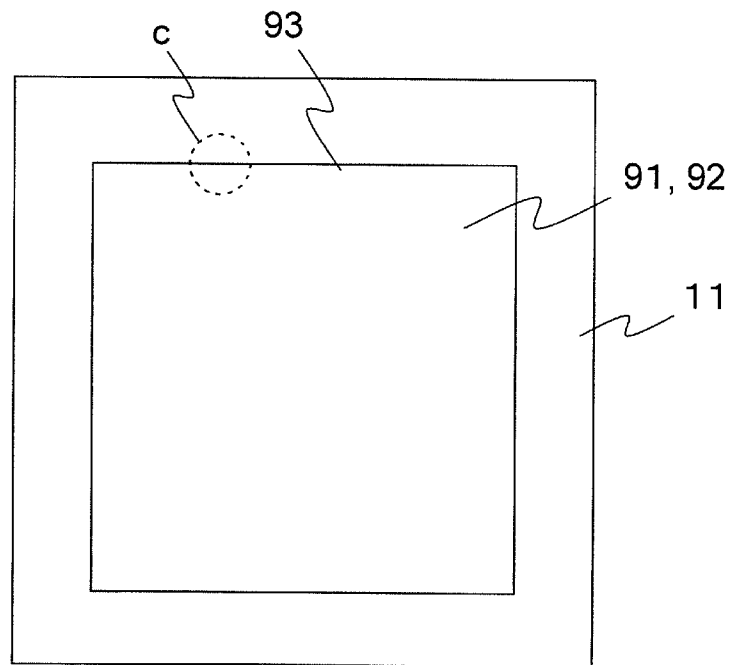
[図1]



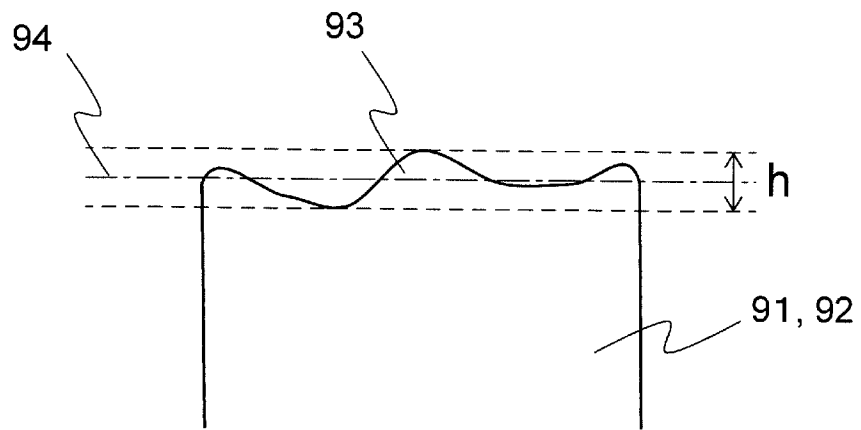
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/001411

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/88(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(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)  
H01M4/88, H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10

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 Koho	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	JP 2011-71000 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0013], [0029] to [0032] (Family: none)	1-11
Y	JP 10-96810 A (Sharp Corp.), 14 April 1998 (14.04.1998), paragraphs [0017] to [0025]; fig. 1 (Family: none)	1-11
Y	JP 2011-216647 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0010] to [0019], [0029] to [0031], [0068] to [0069]; fig. 1, 3 & US 2011/0244639 A1	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 March, 2014 (31.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001411

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 2008-78310 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), paragraphs [0010] to [0013], [0018] to [0020]; fig. 1 (Family: none)	1-11
X A	JP 2006-286430 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraphs [0024] to [0039]; fig. 1, 2 (Family: none)	10,11 1-9
A	JP 2010-86786 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0023] to [0037] (Family: none)	1-11
A	JP 2002-169303 A (Toto Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0027] to [0035]; fig. 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/88(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/88, H01M4/86, H01M8/02, H01M8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-71000 A（凸版印刷株式会社） 2011.04.07, 段落【0013】、【0029】－【0032】 （ファミリーなし）	1-11
Y	JP 10-96810 A（シャープ株式会社） 1998.04.14, 段落【0017】－【0025】、図1 （ファミリーなし）	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 31.03.2014	国際調査報告の発送日 08.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 知絵 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    4 4 9 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 2011-216647 A (大日本印刷株式会社) 2011.10.27, 段落【0010】－【0019】、【0029】－ 【0031】、【0068】－【0069】、図1、図3 & US 2011/0244639 A1	1-11
Y	JP 2008-78310 A (凸版印刷株式会社) 2008.04.03, 段落【0010】－【0013】、【0018】－ 【0020】、図1 (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 2006-286430 A (大日本印刷株式会社) 2006.10.19, 段落【0024】－【0039】、図1、図2 (ファミリーなし)	10, 11 1-9
A	JP 2010-86786 A (大日本印刷株式会社) 2010.04.15, 段落【0023】－【0037】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-169303 A (東陶機器株式会社) 2002.06.14, 段落【0027】－【0035】、図1 (ファミリーなし)	1-11