

(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
2015年8月6日(06.08.2015)



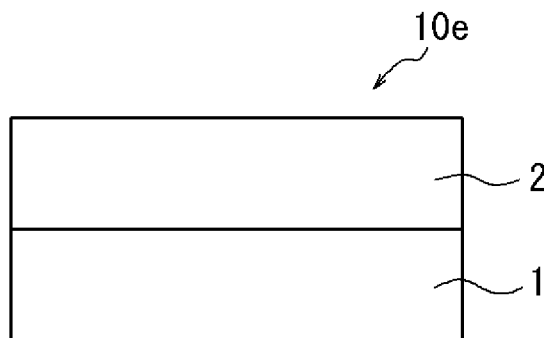
(10) 国際公開番号
WO 2015/115048 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000198
- (22) 国際出願日: 2015年1月19日(19.01.2015)
- (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 2014-017681 2014年1月31日(31.01.2014) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP). ペクセル・テクノロジー株式会社 (PECCELL TECHNOLOGIES, INC.) [JP/JP]; 〒2258502 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 吉原 明彦 (YOSHIWARA, Akihiko); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 児島 清茂 (KOJIMA, Kiyoshige); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 小島 陽広 (KOJIMA, Akihiro); 〒2258502 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジー株式会社内 Kanagawa (JP). 池上 和志 (IKEGAMI, Masashi); 〒2258502 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジー株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36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, 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, 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, ST, 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 (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: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, PHOTOELECTRODE FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS, TOUCH PANEL AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 透明導電膜、色素増感太陽電池用光電極及びタッチパネル並びに色素増感太陽電池

FIG. 1



(57) Abstract: A tin or niobium oxide layer (2) is formed on one surface of a layer (1) containing carbon nanotubes, the average diameter ($\overline{A_v}$) and the standard deviation (σ) of the diameters of which satisfy the relational expression $0.60 > 3\sigma/\overline{A_v} > 0.20$.

(57) 要約: 平均直径 ($\overline{A_v}$) と直径の標準偏差 (σ) が、 $0.60 > 3\sigma/\overline{A_v} > 0.20$ の関係を満たすカーボンナノチューブを含有する層 (1) の一方の面に、スズ又はニオブの酸化物層 (2) を形成する。

WO 2015/115048 A1

明 細 書

発明の名称：

透明導電膜、色素増感太陽電池用光電極及びタッチパネル並びに色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、透明性及び導電性に優れるとともに、色素増感太陽電池の光電極として用いた場合に、光電変換効率といった電池特性の向上を図ることができ透明導電膜に関するものである。

また、本発明は、上記の透明導電膜をそなえる色素増感太陽電池用光電極及びタッチパネル、並びに上記の色素増感太陽電池用光電極をそなえる色素増感太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 色素増感太陽電池の光電極やタッチパネルには、透明導電膜が使用されており、特に色素増感太陽電池の光電極における導電膜として使用される場合には、高い透明性と導電性を両立することが求められる。

[0003] このような透明導電膜としては、酸化インジウム及び酸化スズを主成分とするITO (Indium Tin Oxide) 薄膜が現在実用化されている。

しかし、近年、ITO薄膜への需要拡大から、資源枯渇問題の深刻化や原材料であるインジウム価格の高騰が問題となっている。

[0004] このため、インジウムを使用しない透明導電膜 (ITO代替材料) への関心が高まっている。かようなITO代替材料として、カーボンナノチューブ (以下、「CNT」とも言う) を含有させた透明導電膜が注目されている。

[0005] ここで、CNTを含有させた透明導電膜は、ITO薄膜に比べて製造コストが低く、また耐久性にも優れることから、ITO代替材料として有望と考えられている。

しかし、ITO薄膜に比べると、CNTを含有させた透明導電膜の透明性

や導電性は必ずしも十分なものとは言えず、この点で更なる改善が求められているのが現状である。

[0006] また、CNTを含有する透明導電膜を色素増感太陽電池の負極側で光電極の導電膜として用いる場合、CNTは電解液中の酸化体を還元する触媒としての機能を有することがある。このため、CNTにその機能が維持されると、電解質が還元されて逆電流が発生し、結果的に光電変換効率といった電池特性を低下させるとの懸念もあった。

[0007] このようなCNTを含有させた透明導電膜に関する技術として、例えば、特許文献1には、分子内にスルホン酸基を有する分散剤を含むCNT分散液で製膜し、次いで所定の金属アルコキシドでオーバーコート膜を形成してなる、導電性複合体が開示されている。

[0008] また、非特許文献1には、CNT透明導電膜に対して、チタンアルコキシド溶液を用いたゾルゲル法によりCNT表面にアモルファス酸化チタン層を製膜する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2012-160290号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：“Dye-sensitized solar cell with a titanium-oxide-modified carbon nanotube transparent electrode”，APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 021107 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、特許文献1の技術では、特定の分散剤を用いる必要があるため、製造面での制約が大きく、しかもCNT膜の透明性及び導電性は十分なものとは言えなかった。

[0012] また、非特許文献1の技術では、CNT表面に製膜するアモルファス酸化

チタン層の導電性が十分とは言えず、光電変換効率といった電池特性の改善効果も十分なものとは言えなかった。

[0013] 本発明は、上記の現状に鑑み開発されたものであって、透明性及び導電性に優れるとともに、色素増感太陽電池の光電極として用いた場合に、光電変換効率といった電池特性を向上することができる透明導電膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記の透明導電膜を用いて得ることができる色素増感太陽電池用光電極及びタッチパネル、並びに上記の色素増感太陽電池用光電極を用いて得ることができる色素増感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] 発明者らはまず、CNTを含有する透明導電膜の透明性及び導電性を高めるべく、この透明導電膜に含有させるCNTの特性について鋭意検討を行った。

その結果、透明導電膜に含有させるCNTとして、平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 (σ) が $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$ の関係を満足するCNTを用いることにより、透明導電膜の透明性及び導電性を大幅に向上できるとの知見を得た。

[0015] そこで、上記のCNTを含有する透明導電膜を光電極に用いて色素増感太陽電池を作製し、その光電変換効率を測定したところ、予想したほどには光電変換効率が向上しなかった。

この原因について、発明者らが詳しく検討を行ったところ、次のことが明らかとなった。

すなわち、上記のCNTでは、透明性や導電性だけでなく、触媒機能も増大する。従って、当該CNTを、色素増感太陽電池の光電極に用いた場合、電解液中の酸化体を還元する触媒として機能し、このCNTの触媒機能によって、電解質が還元され、逆電流の発生が生ずる。そのため、色素増感太陽電池の光電変換効率は予想したほどには向上しないということが突き止められた。

[0016] そこで、発明者らは、上記したような逆電流の発生を、保護膜の形成によって防止すべく、さらに検討を重ねた。

その結果、上記のCNTを含有する透明導電膜に設ける保護層としては、スズ又はニオブの酸化物層が最適であり、かような保護層を設けることにより、透明性や導電性の低下を招くことなく、CNTの触媒機能を不活性化して逆電流の発生を防止でき、結果的に、光電変換効率の一層の向上が図れるとの知見を得た。

本発明は、上記の知見に立脚するものである。

[0017] すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 (σ) が、 $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$ の関係を満たすカーボンナノチューブを含有する層 (1) の一方の面に、スズ又はニオブの酸化物層 (2) を形成してなる透明導電膜。

[0018] 2. 前記層 (1) が、金属ナノ構造体をさらに含有する前記1記載の透明導電膜。

[0019] 3. 前記カーボンナノチューブを含有する層 (1) の他方の面に、金属ナノ構造体を含有する層 (3) を形成してなる前記1記載の透明導電膜。

[0020] 4. 前記1～3いずれかに記載の透明導電膜をそなえる色素増感太陽電池用光電極。

[0021] 5. 前記1～3いずれかに記載の透明導電膜をそなえるタッチパネル。

[0022] 6. 前記4に記載の光電極をそなえる色素増感太陽電池。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、透明性や導電性に優れるとともに、色素増感太陽電池の光電極として用いた場合に逆電流の発生を有効に防止できる透明導電膜を得ることができる。

また、本発明の透明導電膜を適用することによって、光電変換効率といった電池特性を向上させた色素増感太陽電池を製造することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の一例となる透明導電膜の概略構成を示す図である。

[図2]本発明の他の一例となる透明導電膜の概略構成を示す図である。

[図3]色素増感太陽電池の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を具体的に説明する。まず、本発明の透明導電膜について説明する。

[0026] [透明導電膜]

本発明の透明導電膜は、図1に示すように、平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 (σ) が $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$ の関係を満たすCNTを含有する層(1) (以下、単にCNT層(1)とも言う)の一方の面に、スズ又はニオブの酸化物層(2)を形成してなるものである。

なお、図1中、符号1がCNT層(1)、2がスズ又はニオブの酸化物層(2)である。

[0027] そして、本発明では、上記したCNT層(1)に含有させるCNTとして、以下の特性を満足するCNTを用いることが重要である。

$$0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$$

CNT層(1)を構成するCNTは、その平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 (σ) が $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$ の関係を満足する必要がある。というのは、上記の関係を満足させることで、CNT層(1)において、優れた透明性や導電性が得られるからである。好ましくは $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.25$ 、より好ましくは $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.50$ である。

[0028] なお、「 3σ 」とは、CNTの直径の(標本)標準偏差 (σ) に3を乗じた直径分布を指す。そして、「平均直径 (A_v)」及び「直径の標準偏差 (σ)」は、それぞれ、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したCNT 100本の直径を測定して求めることができる(後述する平均長さも、同様の方法で長さの測定を行い、その平均値として求められる。)。また、CNTの「直径」とは、当該CNTの外径を意味する。さらに、本発明で使用するCNTとしては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸に取ってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通

常使用される。

[0029] また、本発明では、上記の特性に加え、以下の特性を満足するCNTを用いることが好適である。

平均直径 (Av) : 0.5 ~ 15 nm

CNTの平均直径 (Av) は、0.5 ~ 15 nmの範囲とすることが好ましい。というのは、CNTの平均直径 (Av) を上記の範囲とすることにより、CNT層 (1) において、透明性や導電性が一層向上するからである。より好ましくは1 ~ 10 nmの範囲である。

[0030] 平均長さ : 0.1 μm ~ 1 cm

CNTの平均長さは、0.1 μm ~ 1 cmの範囲とすることが好ましい。というのは、CNTの平均長さを上記の範囲とすることにより、CNT層 (1) において、透明性や導電性が一層向上するからである。より好ましくは0.1 μm ~ 1 mmの範囲である。

[0031] 比表面積 : 100 ~ 2500 m²/g

CNTの比表面積は、100 ~ 2500 m²/gの範囲とすることが好ましい。というのは、CNTの比表面積を上記の範囲とすることにより、CNT層 (1) において、透明性や導電性が一層向上するからである。より好ましくは400 ~ 1600 m²/gの範囲である。

なお、CNTの比表面積は、窒素ガス吸着法により求めることができる。

[0032] 質量密度 : 0.002 ~ 0.2 g/cm³

CNTの質量密度は、0.002 ~ 0.2 g/cm³の範囲とすることが好ましい。というのは、CNTの質量密度を上記の範囲とすることにより、CNT層 (1) において、透明性や導電性が一層向上するからである。なお、CNTの質量密度は、後述のCNTの製造方法により直接的に得られるCNT配向集合体として測定した値である。

[0033] また、CNTは、単層のものであっても、多層のものであってもよいが、導電性を向上させる観点から、単層から5層のものが好ましく、単層のものがより好ましい。

[0034] さらに、CNTは、表面にカルボキシル基等の官能基が導入されたものであってもよい。官能基の導入は、過酸化水素や硝酸等を用いる公知の酸化処理法により行うことができる。

[0035] 加えて、CNTは、複数の微小孔を有することが好ましい。CNTは、中でも、孔径が2 nmよりも小さいマイクロ孔を有するのが好ましく、その存在量は、下記の方法で求めたマイクロ孔容積で、好ましくは0.4 mL/g以上、より好ましくは0.43 mL/g以上、更に好ましくは0.45 mL/g以上であり、上限としては、通常、0.65 mL/g程度である。CNTが上記のようなマイクロ孔を有することは、導電性を向上させる観点から好ましい。なお、マイクロ孔容積は、例えば、CNTの調製方法及び調製条件を適宜変更することで調整することができる。

ここで、「マイクロ孔容積 (V_p)」は、CNTの液体窒素温度 (77 K) での窒素吸着等温線を測定し、相対圧 $P/P_0 = 0.19$ における窒素吸着量を V とし、式 (1) : $V_p = (V/22414) \times (M/\rho)$ より、算出することができる。なお、 P は吸着平衡時の測定圧力、 P_0 は測定時の液体窒素の飽和蒸気圧であり、式 (1) 中、 M は吸着質 (窒素) の分子量 28.010、 ρ は吸着質 (窒素) の 77 K における密度 0.808 g/cm³ である。マイクロ孔容積は、例えば、「BELSORP (登録商標) - mini」(日本ベル (株) 製) を使用して容易に求めることができる。

[0036] なお、以上の特性を有するCNTは、例えば、表面にCNT製造用触媒層を有する基材 (以下、「CNT製造用基材」ということがある。) 上に、原料化合物及びキャリアガスを供給して、化学的気相成長法 (CVD法) によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤を存在させることで、CNT製造用触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法 (スーパーグローブ法; WO2006/011655号パンフレット参照) において、基材表面への触媒層の形成をウェットプロセスにより行い、アセチレンを主成分とする原料ガス (例えば、アセチレンを50体積%以上含むガス) を用いることにより、効率的に製造することができる。

- [0037] また、上記したCNT層（1）の厚さは、透明性や導電性の観点からは、1 nm～0.1 mmの範囲とすることが好ましい。
- [0038] なお、CNT層（1）の形成に使用するCNT分散液の調製は特殊な方法とする必要はなく、常法に従えばよい。例えば、溶媒として水やアルコール等を用い、CNT及び必要に応じて結着剤、導電助剤、分散剤、界面活性剤等といったその他の成分を溶媒中で混合し、CNTを分散させることで、CNT分散液を得ることができる。ここに、CNT分散液中のCNTの含有量は0.001～10質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは0.001～5質量%の範囲である。
- [0039] 以上、CNT層（1）を構成するCNTの特性等について説明したが、本発明では、上記したCNT層（1）の一方の面に、スズ又はニオブの酸化物層（2）を形成することが重要である。
- [0040] すなわち、CNT層（1）では、透明性や導電性だけでなく、触媒機能も増大するので、かようなCNT層（1）からなる透明導電膜を色素増感太陽電池の光電極に適用した場合、CNTが触媒として機能して電解質が還元され、逆電流の発生が生ずる。
- そのため、透明性や導電性の低下を招くことなく、上記したような逆電流の発生を防止することが必要となるが、本発明では、CNT層（1）の一方の面（つまり、このCNT層（1）を色素増感太陽電池の光電極に適用した場合における電解質側の面）に、保護層としてスズ又はニオブの酸化物層（2）（以下、単に酸化物層（2）とも言う）を形成することにより、これを実現している。
- [0041] これにより、本発明の透明導電膜では、透明性や導電性の低下を招くことなく、逆電流の発生を防止することができ、この透明導電膜を用いた色素増感太陽電池では、光電変換効率が大きく向上する。
- [0042] この点、CNTの触媒機能を不活性化して、逆電流の発生を防止するという観点からは、酸化物層（2）の厚さは0.1 nm以上とすることが好ましい。より好ましくは1 nm以上である。

酸化物層（２）の厚さが３００nmを超えると、透明性や導電性の両立が難しくなる。

[0043] なお、スズ又はニオブの酸化物層（２）は、例えば、スズ又はニオブの一般的な金属アルコキシドを有機溶媒に溶解することによって調製した処理溶液を、スピコート、スプレー、バーコーターなど通常の方法で塗布し、ホットプレートやオープン等により５０～６００℃の温度範囲で基材の耐熱性に応じて適時加熱することで形成することができる。

[0044] ここで、スズ及びニオブの金属アルコキシドとしては、例えば、スズテトラメトキシド、スズテトラエトキシド、スズテトライソプロポキシド、スズビス（２－エチルヘキサネート）、ジアセトキシスズや、ニオブペンタメトキシド、ニオブペンタエトキシド、ニオブペンタイソプロポキシド、ニオブペンタブトキシド、ニオブペンタ（２－エチルヘキサノネート）等が挙げられる。これらの他、スズ及びニオブの金属アルコキシドであれば何れも制限なく用いることができる。これらのスズ及びニオブの金属アルコキシドは、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

また、溶媒としては、上記の金属アルコキシドを溶解できる種々の有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、例えば、*n*-ブタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール類、２－メトキシエタノール等のエタノール類等が挙げられる。これらの他、溶媒としては、スズ及びニオブの金属アルコキシドが可溶性な溶媒であれば、特に制限されることなく用いることができる。

[0045] さらに、スズ及びニオブの金属アルコキシドの濃度は、特に限定されるものではないが、通常、０．０００１～０．５mol/lの範囲とすることが好ましい。

[0046] 以上、本発明の透明導電膜の構成について説明したが、導電性の一層の向上を図るため、前記のCNT層（１）に金属ナノ構造体を含有させることもできる。

ここに、上記した金属ナノ構造体は、金属又は金属化合物からなる微小構

造体であり、ここでは導電体として用いられる。

金属ナノ構造体を構成する金属や金属化合物としては、導電性を有するものであれば特に限定されない。例えば、銅、銀、白金、金等の金属；酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物；アルミニウム亜鉛酸化物（AZO）、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）等の金属複合酸化物；等が挙げられる。

これらの中でも、優れた透明性及び導電性が得られやすいことから、金、銀、銅または白金が好ましい。

[0047] また、金属ナノ構造体としては、金属ナノ粒子、金属ナノワイヤ、金属ナノロッド、金属ナノシート等が挙げられる。

[0048] このうち、金属ナノ粒子は、ナノメートルスケールの平均粒子径を有する粒子状構造体である。金属ナノ粒子の平均粒子径（一次粒子の平均粒子径）は、特に限定されないが、好ましくは10～300nmである。平均粒子径が上記範囲内であることで、透明性及び導電性に優れる導電膜が得られ易くなる。

なお、金属ナノ粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて、無作為に選択された100個の金属ナノ粒子の粒子径を測定することで、算出することができる。また、以下に説明する他の金属ナノ構造体の大きさも、同様の方法により求めることができる。

[0049] 金属ナノ粒子は、例えば、有機錯体を多価アルコールで還元することで金属ナノ粒子を合成するポリオール法、還元剤を含む逆ミセル溶液と、金属塩を含む逆ミセル溶液を混合することで金属ナノ粒子を合成する逆ミセル法等の公知の方法を用いて得ることができる。

[0050] また、金属ナノワイヤは、ナノメートルスケールの平均直径を有し、アスペクト比（長さ／直径）が、10以上の線状の構造体である。金属ナノワイヤの平均直径は、特に限定されないが、好ましくは10～300nmである。また、金属ナノワイヤの平均長さは、特に限定されないが、好ましくは3μm以上である。

平均直径と平均長さが上記範囲内であることで、透明性及び導電性に優れた導電膜が得られ易くなる。

金属ナノワイヤは、例えば、前駆体表面にプローブの先端部から印加電圧又は電流を作用させ、プローブ先端部で金属ナノワイヤを引き出し、該金属ナノワイヤを連続的に形成する方法（特開2004-223693号公報）や、金属複合化ペプチド脂質からなるナノファイバを還元する方法（特開2002-266007号公報）等の公知の方法を用いて得ることができる。

[0051] 金属ナノロッドは、ナノメートルスケールの平均直径を有し、アスペクト比（長さ／直径）が、1以上10未満の円柱状構造体である。ナノロッドの平均直径は、特に限定されないが、好ましくは10～300nmである。また、ナノロッドの平均長さは、特に限定されないが、好ましくは10～3000nmである。

平均直径と平均長さが上記範囲内であることで、透明性及び導電性に優れた導電膜が得られ易くなる。

金属ナノロッドは、例えば、電解法、化学還元法、光還元法等の公知の方法を用いて得ることができる。

[0052] 金属ナノシートは、ナノメートルスケールの厚みを有するシート状構造体である。金属ナノシートの厚みは、特に限定されないが、好ましくは1～10nmである。また、金属ナノシートの大きさは、特に限定されないが、好ましくは一辺の長さが0.1～10 μ mである。厚みや一辺の長さが上記範囲内であることで、透明性及び導電性に優れた導電膜が得られ易くなる。

金属ナノシートは、層状化合物を剥離する方法、化学的気相成長法、水熱法等の公知の方法を用いて得ることができる。

[0053] これらの中でも、優れた透明性及び導電性が得られやすいことから、金属ナノワイヤを用いることが好ましい。

なお、金属ナノ構造体は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0054] また、CNT層（1）中に含有させる金属ナノ構造体の含有量は、特に限

定されないが、好ましくは $0.0001 \sim 0.05 \text{ mg/cm}^2$ の範囲である。

[0055] なお、金属ナノ構造体を含有するCNT層(1)の形成に使用する分散液の調製は常法に従えばよく、例えば、溶媒として水やアルコール等を用い、CNT、金属ナノ構造体及び必要に応じて結着剤、導電助剤、分散剤、界面活性剤等といったその他の成分を溶媒中で混合し、CNT及び金属ナノ構造体を分散させることで、このような分散液を得ることができる。ここに、当該分散液中の金属ナノ構造体の含有量は $0.001 \sim 20$ 質量%の範囲とすることが好ましい。

[0056] 加えて、本発明では、図2に示すように、前記CNT層(1)の他方の面に、さらに金属ナノ構造体を含有する層(3)を形成して、透明導電膜を構成することも可能である。図2中、符号3が金属ナノ構造体を含有する層(3)である。

この場合、金属ナノ構造体により導電性の向上が図れる。このような観点から、金属ナノ構造体を含有する層(3)の厚さは $30 \text{ nm} \sim 1 \text{ mm}$ の範囲とすることが好ましい。

また、金属ナノ構造体を含有する層(3)中の金属ナノ構造体の含有量は $0.0001 \sim 0.2 \text{ mg/cm}^2$ の範囲とすることが好ましい。

なお、本発明の効果を妨げない範囲であれば、金属ナノ構造体を含有する層(3)は、金属ナノ構造体以外の成分を含有してもよい。

[0057] 上記した金属ナノ構造体を含有する層(3)は、金属ナノ構造体を含有する分散液を調製し、これを基板等の基材に塗布・乾燥することで得ることができる。また、金属ナノ構造体の分散液の調整や塗布・乾燥条件については、常法に従えばよいが、当該分散液中の金属ナノ構造体の含有量は $0.0001 \sim 10$ 質量%の範囲とすることが好ましい。

[0058] [色素増感太陽電池用光電極及び色素増感太陽電池]

色素増感太陽電池は、通常、図3に示すような、光電極10、電解質層20及び対向電極30がこの順に並んでなる構造を有する。そして、色素増感

太陽電池は、光電極 10 中の増感色素が光を受けて励起されると、増感色素の電子が取り出され、取り出された電子が、光電極 10 から出て、外部の回路 40 を通って対向電極 30 に移動し、さらに電解質層 20 に移動するという仕組みとなっている。

なお、図 3 中、符号 10 a が光電極基板、10 b が多孔質半導体微粒子層、10 c が増感色素層、10 d 及び 30 a が支持体、10 e 及び 30 c が導電膜、30 b が触媒層である。

[0059] ここで、本発明の色素増感太陽電池用光電極は、光電極 10 の導電膜 10 e に、上記した透明導電膜を用いて得た色素増感太陽電池用光電極である。また、本発明の色素増感太陽電池は、かような色素増感太陽電池用光電極を用いて得た色素増感太陽電池である。

[0060] なお、上記した以外の構成については特に限定されず、従来公知のものを使用することができ、例えば、光電極の支持体 10 d 及び対向電極の支持体 30 a としては、透明樹脂基材やガラス基材を用いることができ、特に透明樹脂基材を用いることが好適である。

このような透明樹脂としては、シクロオレフィンポリマー (COP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、シンジオタクチックポリスチレン (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAR)、ポリスルホン (PSF)、ポリエステルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド (PEI)、透明ポリイミド (PI) 等の合成樹脂が挙げられる。

[0061] また、光電極の多孔質半導体微粒子層 10 b に用いる半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物の粒子が挙げられる。なお、多孔質半導体微粒子層は、プレス法、水熱分解法、泳動電着法、バインダーフリーコーティング法等により、形成することができる。

[0062] さらに、多孔質半導体微粒子層の表面に吸着されてなる増感色素層 10 c に用いる増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、キサントン色素、スクワリリウム色素、ポリメチン色素、クマリン

色素、リボフラビン色素、ペリレン色素等の有機色素；鉄、銅、ルテニウム等の金属のフタロシアニン錯体やポルフィリン錯体等の金属錯体色素；等が挙げられる。

なお、増感色素層は、例えば、増感色素の溶液中に多孔質半導体微粒子層を浸漬する方法や、増感色素の溶液を多孔質半導体微粒子層上に塗布する方法等により、形成することができる。

[0063] 次に、電解質層 20 は、通常、支持電解質、酸化還元対（酸化還元反応において可逆的に酸化体及び還元体の形で相互に変換しうる一対の化学種）、溶媒等を含有しており、支持電解質としては、リチウムイオン、イミダゾリウムイオン、4級アンモニウムイオン等の陽イオンを含む塩が挙げられる。

[0064] また、酸化還元対としては、酸化された増感色素を還元し得るものであれば、よく、塩素化合物－塩素、ヨウ素化合物－ヨウ素、臭素化合物－臭素、タリウムイオン（ III ）－タリウムイオン（ I ）、ルテニウムイオン（ III ）－ルテニウムイオン（ II ）、銅イオン（ II ）－銅イオン（ I ）、鉄イオン（ III ）－鉄イオン（ II ）、コバルトイオン（ III ）－コバルトイオン（ II ）、バナジウムイオン（ III ）－バナジウムイオン（ II ）、マンガン酸イオン－過マンガン酸イオン、フェリシアン化物－フェロシアン化物、キノン－ヒドロキノン、フマル酸－コハク酸等が挙げられる。

[0065] さらに、溶媒としては、太陽電池の電解質層の形成用溶媒であるアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、 N 、 N －ジメチルホルムアミド、エチルメチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、炭酸プロピレン等が挙げられる。

[0066] なお、電解質層は、その構成成分を含有する溶液（電解液）を光電極上に塗布したり、光電極と対向電極を有するセルを作製し、その隙間に電解液を注入することで形成することができる。

[0067] また、対向電極 30 の触媒層 30 b は、対向電極から電解質層に電子を渡すときの触媒として機能するものであり、通常、白金薄膜によって形成されるが、この白金薄膜に代えて、前記した特性を有する CNT の他、グラファ

イトやグラフェンなどのカーボン類や、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）などの導電性高分子などにより形成してもよい。触媒層の厚さとしては、通常、1 nm～0.1 μmが好適である。

さらに、対向電極の導電膜30cとしては、インジウム－スズ酸化物（ITO）やインジウム－亜鉛酸化物（IZO）等の複合金属酸化物からなる導電膜（好適厚さ：0.01～100 μm）を適用することができるが、これも、前記した特性を有するCNTの他、グラファイトやグラフェンなどのカーボン類や、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）などの導電性高分子などにより形成してもよい。導電膜の厚さとしては、通常、0.01～100 μmが好適である。

[0068] ここに、対向電極30の触媒層30b及び導電膜30cとして、それぞれ前記した特性を有するCNTを含有する触媒層及び導電膜を適用する場合、腐食等を防止して、耐久性を高めることができる。

また、これらの触媒層及び導電膜は、CNTを分散させたCNT分散液を塗布・乾燥することで形成でき、その塗布性は良好で、かつ加工性の精度も大幅に向上し、ロールツーロール方式での高速塗布・加工フィルムの製造も容易となるので、製造性が向上し、色素増感太陽電池の量産化の点で非常に有利となる。

特に、これらのCNTを含有する触媒層及び導電膜を1層として、これに導電膜と触媒層の機能を兼備させる場合には、製造性が一層向上するので、色素増感太陽電池の量産化の点でさらに有利になる。

[0069] 一方、CNTを含有する触媒層と導電膜を別々に設ける場合には、導電膜と触媒層の機能分離を図ることができるが、この場合に含有させるCNTの特性としては、以下のようにすることが好適である。なお、以下に示す特性以外については、前述したCNTの特性と同じにすればよい。

・触媒層に用いるCNT

平均長さ：0.1 μm～1 cm

比表面積：600～1600 m²/g

質量密度：0.002～0.1 g/cm³

・導電膜に用いるCNT

平均長さ：0.1 μm～1 cm

比表面積：400～1200 m²/g

質量密度：0.002～0.1 g/cm³

[0070] さらに、この場合には、CNTを含有する触媒層と導電膜の合計厚さを、前記した各層の最低厚さの合計値から100 μmの範囲とすることが好ましい。

というのは、これらのCNTを含有する触媒層と導電膜の合計厚さが100 μmを超えると貼りあわせ時の精度が悪くなり、一方、下限値未満になると導電性に劣る傾向があるからである。より好ましい上限値は10 μmである。

[0071] 加えて、上記のCNTを含有する触媒層（導電膜を兼ねる触媒層として機能する場合も含む）には、当該CNTを含有する触媒層に金属ナノ粒子を担持させることができ、これにより、触媒活性の一層の向上が期待できる。

[0072] ここに、この金属ナノ粒子としては、周期律表第6族～第14族の金属のナノ粒子が挙げられる。

周期律表第6族～第14族の金属としては、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb等が挙げられる。なかでも、汎用性の高い酸化還元触媒が得られることから、Fe、Co、Ni、Ag、W、Ru、Pt、Au、Pdが好ましい。

上記金属は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0073] また、触媒効果の向上の観点から、金属ナノ粒子の平均粒径は好ましくは0.5～15 nmであり、粒径の標準偏差は好ましくは1.5 nm以下である。

さらに、金属ナノ粒子の担持量は特に限定されないが、カーボンナノチュ

ーブ100質量部あたり、1質量部以上が好ましい。金属ナノ粒子の担持量が1質量部以上であることで、より優れた触媒活性が得られる。金属ナノ粒子の担持量は多ければ多いほど触媒活性は高くなると考えられるが、CNTの担持能や経済性を考慮すれば、金属ナノ粒子の担持量の上限は、CNT100質量部あたり、通常、30,000質量部以下とすることが好ましい。

[0074] なお、金属ナノ粒子をCNTに担持させる方法は特に限定されず、例えば、CNTの存在下で、金属前駆体を還元して金属ナノ粒子を生成させる公知の方法を利用して、金属ナノ粒子をCNTに担持させることができる。

具体的には、水やアルコール、CNT、及び分散剤を含有する分散液を調製し、次いで金属前駆体を添加後、溶媒を留去し、さらに水素気流下に加熱して金属前駆体を還元することで、生成した金属ナノ粒子がCNTに担持されてなる金属ナノ粒子担持体を効率よく得ることができる。ここで、分散液に添加する金属前駆体の添加量は、特に限定されないが、金属ナノ粒子がCNTに担持されてなる金属ナノ粒子担持体を効率よく得る観点から、金属前駆体を添加した後の分散液中の含有量が、好ましくは $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8}$ 質量%となるように添加するのが好適である。

[0075] [タッチパネル]

本発明のタッチパネルは、本発明の透明導電膜を用いて得られるものである。

ここで、タッチパネルとしては、表面型静電容量方式タッチパネル、投影型静電容量方式タッチパネル、抵抗膜式タッチパネルなどが挙げられる。

なお、本発明のタッチパネルは、本発明の透明導電膜を用いるものであるため、視認性、さらには耐久性に優れるものとなる。

実施例

[0076] (カーボンナノチューブの合成)

WO2006/011655号パンフレットの記載に従って、スーパーグロース法によってCNT配向集合体を得た。

得られたCNT配向集合体は、BET比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、質量密度

が 0.03 g/cm^3 、マイクロ孔容積が 0.44 mL/g であった。また、透過型電子顕微鏡を用い、無作為に100本のCNTの直径を測定した結果、平均直径(Av)が 3.3 nm 、直径分布(3σ)が 1.9 nm 、($3\sigma/\text{Av}$)が 0.58 であった。また、得られたCNT配向集合体は、主に単層CNTにより構成されていた。

[0077] (カーボンナノチューブ分散液(分散液1)の調製)

30 mL ガラス容器にN-メチルピロリドン(NMP)を入れ、さらに、上記のように合成したCNT: 0.0025 g を加えて混合し、投込み式超音波分散器を用いて60分間分散処理を行い、濃度が 50 ppm のカーボンナノチューブ分散液(分散液1)を得た。

[0078] (Agナノワイヤ分散液(分散液2)の調製)

30 mL ガラス容器に水 10 g 、エタノール 10 g を入れ、さらに、Agナノワイヤ(アルドリッチ社製、直径 100 nm) 0.1 g を加えて混合し、Agナノワイヤ分散液(分散液2)を得た。

[0079] (Agナノワイヤを含有するカーボンナノチューブ分散液(分散液3)の調整)

30 mL ガラス容器に、分散液1及び2を各 15 mL ずつ量りとり、マグネチックスターラーを用いて1時間攪拌することにより、Agナノワイヤを含有するカーボンナノチューブ分散液(分散液3)を得た。

[0080] 実施例1

(1) 透明導電膜の作製

ガラス基板上に、分散液2を、スプレーコートを用いて、塗布した。得られた塗膜を室温で2時間放置することで、Agナノワイヤを含有する層を形成した。なお、当該Agナノワイヤを含有する層中のAgナノワイヤの含有量は、 0.15 mg/cm^2 であった。さらにこの上に分散液1を、スプレーコートを用いて、塗布厚み 50 nm となるように塗布した。得られた塗膜を室温で3時間放置することで、CNTを含有する層を形成した。なお、CNTを含有する層中のCNTの含有量は、 0.006 mg/cm^2 であった。

ついで、CNTを含有する層の一方の面に、5%スズテトライソプロポキシド溶液を3000rpmで30秒間スピコートした。これを150℃に設定されたホットプレート上で加熱することにより、スズの酸化物層を形成し、透明導電膜を得た。

[0081] (2) 光電極の作製

上記のようにして得た透明導電膜上に、それぞれ低温成膜酸化チタンペースト（ペクセル・テクノロジーズ製）を塗布し、塗膜を乾燥後、ホットプレートを用いて150度で10分間加熱することにより多孔質酸化チタン電極を作製した。この酸化チタン電極を0.3mMのN719色素液に浸けた。このとき、十分な色素吸着を行うため、色素溶液は、電極一枚当たり、2mL以上を目安とした。

色素溶液を40℃に保ちながら色素を吸着させた。2時間後、シャーレから色素吸着済み酸化チタン膜を取り出し、アセトニトリル溶液にて洗浄して乾燥させた。

[0082] (3) 色素溶液の調製

ルテニウム錯体色素（N719、ソラロニクス社製）7.2mgを20mLのメスフラスコに入れた。tert-ブタノール10mLを混合し、攪拌した。その後、アセトニトリル8mLを加え、メスフラスコに栓をした後、超音波洗浄器による振動により、60分間攪拌した。溶液を常温に保ちながら、アセトニトリルを加え、全量を20mLとした。

[0083] (4) 色素増感太陽電池の作製

25μm厚の熱融着フィルム（SOLARONIX社製）の内側を直径9mmの円形状にくりぬき、このフィルムを白金電極上にセットした。電解液を滴下し、(2)で作製した光電極を上から重ね合わせ、みの虫クリップで両側を挟むことで色素増感太陽電池を作製した。

[0084] 実施例2

実施例1と同様にして作製したカーボンナノチューブを含有する層上に、5%ニオブペンタエトキシド溶液を3000rpmで30秒間スピコート

し、これを150℃に設定されたホットプレート上で加熱することにより、ニオブの酸化物層を形成した。

上記した以外については、実施例1と同様の構成として透明導電膜を作製した。また、この透明導電膜を用いて、実施例1と同様の構成として色素増感太陽電池を作製した。

[0085] 実施例3

ガラス基板上に、分散液3を、スプレーコートを用いて、塗布厚み50nmとなるように塗布した。得られた塗膜を室温で3時間放置することで、Agナノワイヤを含有するCNT層を形成した。

ついで、Agナノワイヤを含有するCNT層上に、5%スズテトライソプロポキシド溶液を3000rpmで30秒間スピコートした。これを150℃に設定されたホットプレート上で加熱することにより、スズの酸化物層を形成した。

上記した以外については、実施例1と同様の構成として透明導電膜を作製した。また、この透明導電膜を用いて、実施例1と同様の構成として色素増感太陽電池を作製した。

[0086] 実施例4

ガラス基板上に、分散液1を、スプレーコートを用いて、塗布厚み50nmとなるように塗布した。得られた塗膜を室温で3時間放置することで、CNTを含有する層を形成した。なお、CNTを含有する層中のCNTの含有量は、0.006mg/cm²であった。

ついで、CNTを含有する層上に、5%スズテトライソプロポキシド溶液を3000rpmで30秒間スピコートした。これを150℃に設定されたホットプレート上で加熱することにより、スズの酸化物層を形成した。

上記した以外については、実施例1と同様の構成として透明導電膜を作製した。また、この透明導電膜を用いて、実施例1と同様の構成として色素増感太陽電池を作製した。

[0087] 比較例1

実施例1と同様にして作製したカーボンナノチューブを含有する層上に、5%チタンテトライソプロポキシド溶液を3000rpmで30秒間スピコートし、これを150℃に設定されたホットプレート上で加熱することにより、チタンの酸化物層を形成した。

上記した以外については、実施例1と同様の構成として透明導電膜を作製した。また、この透明導電膜を用いて、実施例1と同様の構成として色素増感太陽電池を作製した。

[0088] 上記のようにして得られた各透明導電膜について、シート抵抗を、JISK 7194に準拠し、抵抗率計（三菱化学社製、ロレスタ（登録商標）GP）を用いて四端子四探針法にて測定した。

また、テープ剥離試験を行い、テープへの剥離率を目視で判定することにより密着性を評価した。その判定基準は以下の通りである。

○：剥離無し

×：剥離有り

これらの結果を表1に示す。

[0089] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
シート抵抗値 (Ω/\square)	50	55	45	65
密着性評価	○	○	○	×

[0090] 表1より、CNT層の上にスズ又はニオブの酸化物層を形成した実施例1～3の透明導電膜はいずれも、CNT層の上にチタンの酸化物層を形成した比較例1の透明導電膜と比較して、シート抵抗値が大幅に低下していることがわかる。加えて、実施例1～3の膜においては密着性も向上した。なお、透明性はほぼ同等であった。

[0091] また、上記のようにして得られた各色素増感太陽電池について、以下のよ

うにしてその電池特性を評価した。

すなわち、光源として、150Wキセノンランプ光源にAM1.5Gフィルタを装着した擬似太陽光照射装置（PEC-L11型、ペクセル・テクノロジー社製）光源を用いた。光量は、1万ルクスと10万ルクスにそれぞれ調整した。上記のようにして得られた色素増感太陽電池をソースメータ（2400型ソースメータ、Keithley社製）に接続した。

電流電圧特性は、1万ルクスと10万ルクスそれぞれの光照射下、バイアス電圧を、0Vから0.8Vまで0.01V単位で変化させながら出力電流を測定した。出力電流の測定は、各電圧ステップにおいて、電圧を変化後、0.05秒後から0.15秒後の値を積算することで行った。バイアス電圧を、逆方向に0.8Vから0Vまでステップさせる測定も行い、順方向と逆方向の測定の平均値を光電流とした。

上記の測定により、開放電圧（V）、曲線因子及びエネルギー変換効率（%）を算出した。これらの測定結果を表2に示す。

[0092]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
光量: 10万ルクス	短絡電流密度 (mA/cm ²)	1.98	1.97	2.18	1.70
	開放電圧 (V)	0.74	0.73	0.73	0.61
	形状因子	0.41	0.39	0.42	0.35
	エネルギー変換効率 (%)	0.60	0.56	0.67	0.36
光量: 1万ルクス	短絡電流密度 (mA/cm ²)	0.58	0.51	0.62	0.45
	開放電圧 (V)	0.71	0.75	0.70	0.63
	形状因子	0.71	0.61	0.71	0.55
	エネルギー変換効率 (%)	2.91	2.33	3.1	1.56

[0093] 表2より、実施例1～3の色素増感太陽電池ではいずれも、比較例1の色素増感太陽電池と比較して、1万ルクス、10万ルクスのいずれの光量の場合においても、エネルギー変換効率が大きく向上しており、逆電流の発生が有効に防止され、電池特性が大幅に向上していることがわかる。

なお、実施例4では、Agナノワイヤを用いずに透明導電膜および色素増感太陽電池を得たが、実施例1～3に比し若干性能は低下するものの、それらの実施例と同様の性能向上の傾向が認められた。

符号の説明

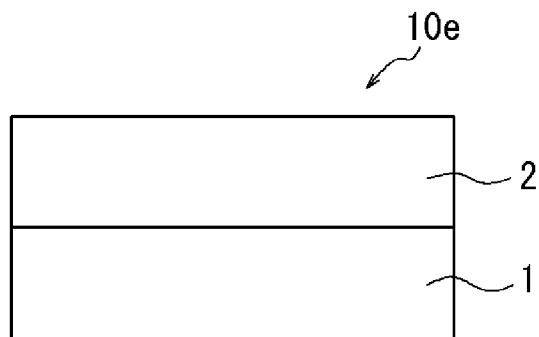
- [0094] 1 カーボンナノチューブを含有する層(1)
2 スズ又はニオブの酸化物層(2)

- 3 金属ナノ構造体を含有する層 (3)
- 10 光電極
 - 10a 光電極基板
 - 10b 多孔質半導体微粒子層
 - 10c 増感色素層
 - 10d 支持体
 - 10e 導電膜
- 20 電解質層
- 30 対向電極
 - 30a 支持体
 - 30b 触媒層
 - 30c 導電膜
- 40 外部の回路

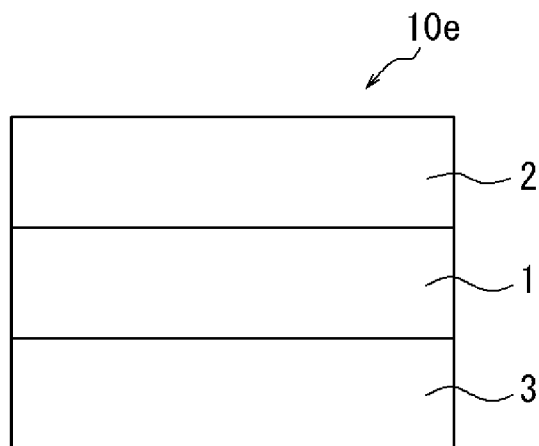
請求の範囲

- [請求項1] 平均直径 (A_v) と直径の標準偏差 (σ) が、 $0.60 > 3\sigma / A_v > 0.20$ の関係を満たすカーボンナノチューブを含有する層 (1) の一方の面に、スズ又はニオブの酸化物層 (2) を形成してなる透明導電膜。
- [請求項2] 前記層 (1) が、金属ナノ構造体をさらに含有する請求項 1 記載の透明導電膜。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブを含有する層 (1) の他方の面に、金属ナノ構造体を含有する層 (3) を形成してなる請求項 1 記載の透明導電膜。
- [請求項4] 請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の透明導電膜をそなえる色素増感太陽電池用光電極。
- [請求項5] 請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の透明導電膜をそなえるタッチパネル。
- [請求項6] 請求項 4 に記載の光電極をそなえる色素増感太陽電池。

[図1]

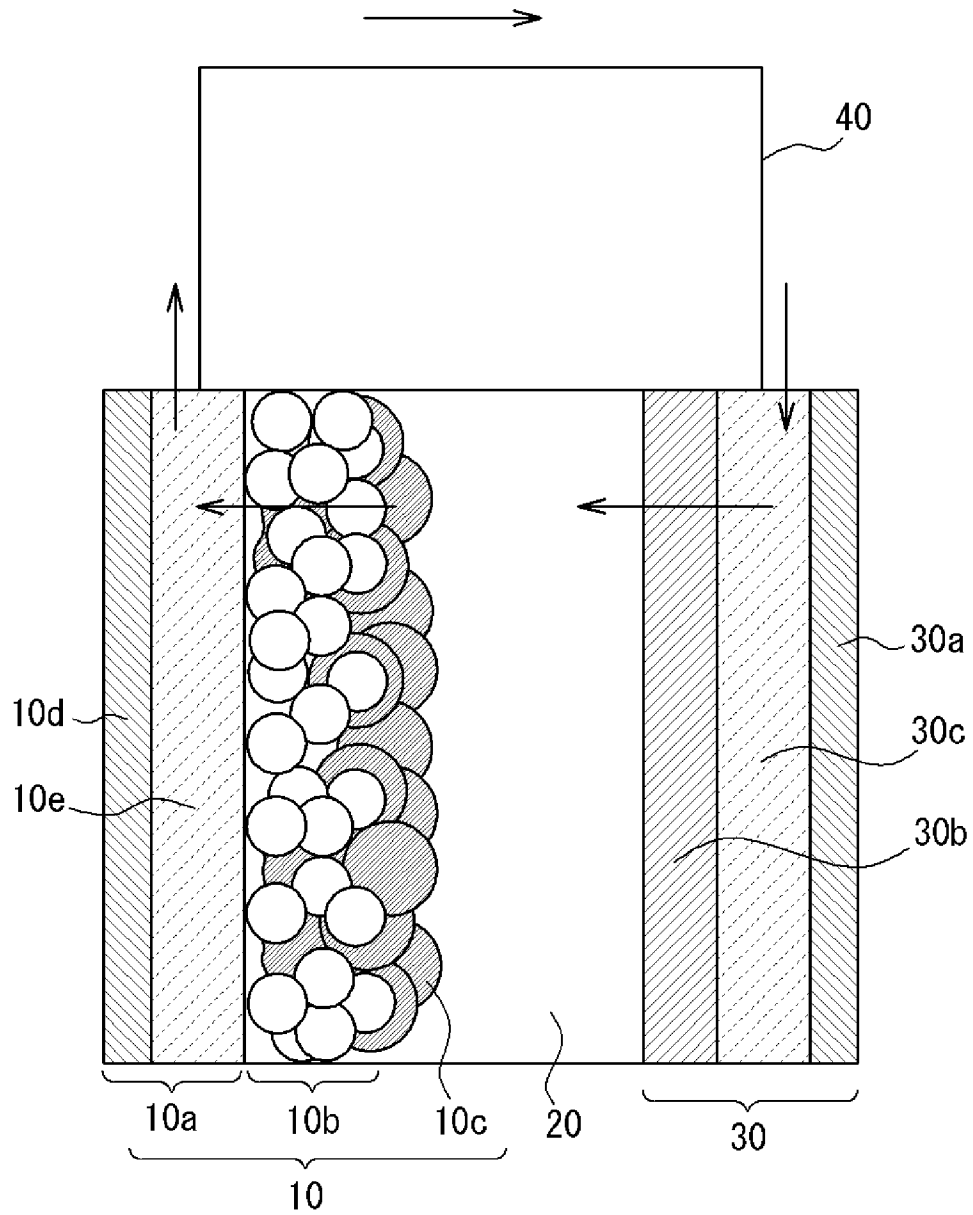
FIG. 1

[図2]

FIG. 2

[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/000198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B5/14(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i, H01L51/44(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)
H01B5/14, G06F3/041, H01G9/20, H01L51/44

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2009-301799 A (Sharp Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0002], [0009], [0032]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	WO 2013/080912 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0012], [0016] to [0018] & JP 5263463 B1 & US 2014/0353556 A1 & EP 2787044 A1 & CN 103946316 A & KR 10-2014-0105439 A	1-6
Y	JP 2009-70660 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0005] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	2-6

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 27 March 2015 (27.03.15)	Date of mailing of the international search report 07 April 2015 (07.04.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-525526 A (Cambrios Technologies Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0002], [0053] to [0061]; fig. 4B, 4C & WO 2008/131304 A1 & CN 101689568 A & KR 10-2010-0017128 A	2-6
Y	JP 2013-118127 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraphs [0008], [0011], [0019] (Family: none)	4-6
P,A	JP 2014-165094 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i, H01L51/44(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（IPC））
 Int.Cl. H01B5/14, G06F3/041, H01G9/20, H01L51/44

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 2009-301799 A（シャープ株式会社）2009.12.24, 【特許請求の範囲】，【0002】，【0009】，【0032】，図1（ファミリーなし）	1-6
Y	WO 2013/080912 A1（日本ゼオン株式会社）2013.06.06, [0012], [0016]-[0018] & JP 5263463 B1 & US 2014/0353556 A1 & EP 2787044 A1 & CN 103946316 A & KR 10-2014-0105439 A	1-6

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 27.03.2015	国際調査報告の発送日 07.04.2015
--------------------------	--------------------------

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） 井原 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	9 3 5 4
--	--	-----	---------

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 2009-70660 A (株式会社クラレ) 2009. 04. 02, 【特許請求の範囲】 , 【0005】 - 【0019】 , 図 1 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 2010-525526 A (カンブリオス テクノロジーズ コーポレイシ ョン) 2010. 07. 22, 【特許請求の範囲】 , 【0002】 , 【0053】 - 【0061】 , 図 4B, 4C & WO 2008/131304 A1 & CN 101689568 A & KR 10-2010-0017128 A	2-6
Y	JP 2013-118127 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 06. 13, 【特許請求の範囲】 , 【0008】 , 【0011】 , 【0019】 (ファミリーなし)	4-6
P, A	JP 2014-165094 A (日本ゼオン株式会社) 2014. 09. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6