

(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
2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060280 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) C09D 185/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074852
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)
- (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 2010-247994 2010 年 11 月 5 日(05.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 出口 直幹 (DEGUCHI, Naoki) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 別当温 (BETTOU, Atsushi) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 真木 伸一郎 (MAKI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, 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: METAL OXIDE SEMICONDUCTOR PARTICLE DISPERSION

(54) 発明の名称: 金属酸化物半導体粒子分散体

(57) Abstract: Disclosed are: a metal oxide semiconductor particle dispersion containing an amine compound, an organic titanate having an alkoxy group and/or a diketone group, titanium oxide particles, and a solvent; a metal oxide semiconductor electrode including an electroconductive base material and a film formed on the electroconductive base material by using said metal oxide semiconductor particle dispersion; and a photoelectric conversion element including said metal oxide semiconductor electrode, a sensitizing dye, an electrolyte, and an electroconductive opposing electrode.

(57) 要約: アミン化合物と、アルコキシ基およびジケトナート基のうちの少なくとも一つを有する有機チタネートと、酸化チタン粒子と、溶剤とを含む金属酸化物半導体粒子分散体: 導電性基材と、該金属酸化物半導体粒子分散体を用いて該導電性基材上に形成された膜とを備える金属酸化物半導体電極: ならびに該金属酸化物半導体電極、増感色素、電解質、及び導電性対極を具備する光電変換素子を開示する。



WO 2012/060280 A1

明 細 書

発明の名称：金属酸化物半導体粒子分散体

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子を作成する際に好適に用いられる金属酸化物半導体粒子分散体、それを用いた金属酸化物半導体電極および光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 太陽光発電では、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅などの化合物太陽電池が実用化、もしくは研究開発対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

[0003] こうした状況の中で、色素によって増感された半導体微多孔質体を用いた光電変換電極および光電変換セル、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された（特許文献1および非特許文献1）。提案された電池は、ルテニウム錯体等の増感色素によって分光増感された酸化チタン多孔質層を作用電極とし、ヨウ素を主体とする電解質および対電極から成る色素増感型の光電変換セルである。この方式の第一の利点は、酸化チタン等の安価な酸化物半導体を用いるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は、用いられるルテニウム錯体が可視光域に幅広く吸収を有していることから、比較的高い変換効率が得られる点である。

[0004] 高い変換効率を有する色素増感型光電変換セルを作成するために、酸化チタン多孔質層に水熱合成による酸化チタンゾルを利用する方法がしばしば用いられるが、これには製造上の問題点が多い。水熱合成による製造方法は、オートクレーブを用い水溶剤中200℃近くの高温高压状態を必要とするの

で、大量生産には量産性、品質の再現性、製造時の安全性、コスト面等で課題を持っている。さらに、オートクレーブ中で水溶剤に対する酸化チタン含有比が10%未満の低濃度でなければ微粒子化しないので、ペーストとして使用するためには濃縮工程をも必要とする。また、濃縮を行ったとしても、成膜可能な粘度を維持するために酸化チタン含有比は20%前後に留まり、性能の良好な光電変換電極を得るには複数回の印刷を行う必要があるなど、生産性を低下させていた。

[0005] このような課題を克服するため、酸化チタン微粒子と酸化チタン前駆体を混合する手法（特許文献2）や、二酸化チタンとポリビニルブチラール樹脂を二本ロールで処理する手法（特許文献3）が提案されている。しかし、上記水熱合成による手法に比べて分散粒子が微細化されておらず、光電変換特性が劣るため、性能が良好な光電変換電極を安価に提供することは困難であった。さらに、金属原子錯体を単独で添加して酸化チタン粒子の分散処理を行う技術も提案されているが、さらなる改良が望まれていた（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許4927721号明細書

特許文献2：特開2002-75477号公報

特許文献3：特開2007-115602号公報

特許文献4：特開2005-203360号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Nature（第353巻、第737～740頁、1991年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、比較的安価な材料で生産される金属酸化物半導体電極の性能を向上させることである。さらには、同電極を用いることで高性能の光

電変換素子を安価に提供することである。また、本発明が解決しようとする課題は、酸化チタンの分散性を向上させることにより、高い酸化チタン濃度でも低粘度な分散体を提供することである。さらに、その分散体を用いた、光電変換効率の高い電極と光電変換素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、アミン化合物と、アルコキシ基およびジケトナート基のうちの少なくとも一つを有する有機チタネートと、溶剤とを含む金属酸化物半導体粒子分散体に関する。

また、本発明は、導電性基材と、上記本発明に係る金属酸化物半導体粒子分散体を用いて該導電性基材上に形成された膜とを備える金属酸化物半導体電極に関する。

さらに、本発明は、前記金属酸化物半導体電極、増感色素、電解質、及び導電性対極を具備する光電変換素子に関する。

発明の効果

[0010] 本発明は、比較的安価な材料を用いた、穏和な条件での分散処理でも、分散粒子の微細化が可能となるため、金属酸化物半導体粒子分散体中の酸化チタン粒子の高濃度化と、分散体の安定性を高めることができる。その結果、当該金属酸化物半導体粒子分散体を用いた、安価でかつ優れた光電変換性能を有する金属酸化物半導体電極、および光電変換素子を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明に係る金属酸化物半導体粒子分散体は、処理金属酸化物半導体粒子分散体ともいい、すなわち酸化チタン分散体である（以下の記載において、単に「分散体」とも記す。）。この分散体は、分散処理剤として金属原子錯体等の有機チタネート及びアミン化合物を併用し、溶剤中で酸化チタン粒子を分散することにより、良好な機能を発現する。ここで、分散処理剤とは、金属酸化物半導体粒子の溶剤中での分散を助け、分散を促進させる助剤をいい、分散剤ということもできる。

[0012] 1. 金属酸化物半導体粒子分散体

(酸化チタン粒子)

酸化チタン（二酸化チタン）粒子は、その材料費が比較的安価であること、種々の粒径の材料を入手可能であること、特性が安定しており取り扱いが容易であること、結晶表面に水酸基を持っており色素吸着が強固に起こること、可視域に吸収が少なく増感色素の太陽光吸収の妨げにならないこと等の点から、色素増感太陽電池用の光電変換材料としては最も有用である。また、結晶構造には、ルチル型（正方晶高温型）、アナターゼ型（正方晶低温型）、ブルッカイト型（斜方晶）が知られているが、アナターゼ型（正方晶低温型）がもっとも好適である。

酸化チタンの一次粒子径は、特に限定はされないが、平均一次粒子径が3～40 nmであることが好ましい。平均一次粒子径が3 nmより小さいと、膜内の空隙が著しく小さくなるため、色素溶液が浸透しなくなる等の問題が生じる恐れがある。一方、40 nmより大きくなると、比表面積を十分に大きくできなくなる恐れがある。ここでいう平均一次粒子径は、次のように定めることができる。すなわち、酸化チタン粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）で撮影した画像から、任意の粒子100個を選び、個々の粒子の短軸径と長軸径の平均値を粒子の粒径（d）とする。個々の粒子を、粒径（d）を有する球とみなして、それぞれ粒子の体積（V）を求める。この作業を100個の粒子について行い、下記式（A）を用いて算出した値を、平均一次粒子径とする。

$$\text{式 (A)} : MV = \Sigma (V \cdot d) / \Sigma (V)$$

[0013] （有機チタネート）

有機チタネートは、金属酸化物半導体粒子分散体に用いる金属酸化物半導体粒子、すなわち酸化チタン粒子の表面に吸着し、分散を良好に行わせるための分散処理剤として機能し得る成分である。さらには、この分散体を導電性基材に塗布して電極層の作成を行った後、焼成後あるいは非焼成時においてもこれが高い密着性と変換効率を与えることができる成分である。

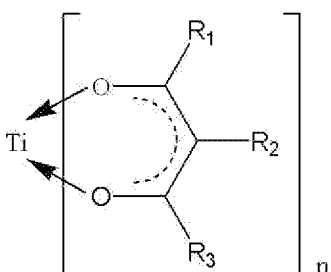
[0014] 有機チタネートは、Ti（IV）とアルコール性水酸基および／またはジ

ケトナート基によって形成される $Ti-O-C$ 結合を含む構造を備えるアルコキシチタンまたは有機チタンキレート（金属原子錯体）である。

[0015] すなわち、有機チタネートは下記一般式（1 a）で示される部分構造を有する金属原子錯体であることが好ましい。

一般式（1 a）

[化1]



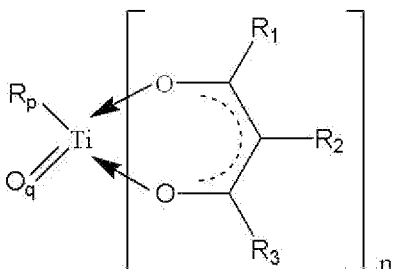
式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を示す。矢印は酸素原子からTiへの配位結合またはイオン結合を示す。破線はジケトナート化合物構造中の非局在結合を示す。 n は0～4の整数であり、ジケトナート化合物の配位数を示す。

上記式（1 a）において、 n は1～3の整数であることが好ましい。

[0016] これを全体構造で示すと、有機チタネートとしては、次の一般式（1 b）で示される化合物を用いることが好ましい。

一般式（1 b）

[化2]



式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を示す。矢印は酸素原子からTiへの配位結合またはイオン結合を示す。破線はジケトナート化合物構造中の非局在結合を示す。 n は0～4の整数であり、ジケトナート化合物の配位数を示す。 R は、アルコキシ基を示す。 p は、0～4の整

数を示す。Oは、酸素原子を示す。qは、0または1の整数を示す。qが0の場合、 $p + n = 4$ である。qが1の場合、 $p + n = 2$ である。

[0017] 以下の記載において、有機チタネートを金属原子錯体とも記載し、一般式(1a)または(1b)で示される化合物を、「金属原子錯体(1)」とも記載する。

金属原子錯体(1)は、複数の配位子を含んでいてもよい。この複数の配位子を含む例が、一般式(1b)においてp、qおよびnのいずれか二つ以上が0ではない化合物として示される。

より具体的には、後述する実施例で使用した表8-1および表8-2に示された化合物が、金属原子錯体(1)の好ましい例として挙げられる。表中、「Ti(acac)₄」は、一般式(1b)においてp=0、q=0、n=4の化合物であり、「Ti(OⁿBu)₄」および「Ti(OⁱPr)₄」は、p=4、q=0、n=0の化合物であり、「Ti(acac)₂(OⁿBu)₂」、「Ti(acac)₂(OⁱPr)₂」、「Ti(L₂)₂(OⁿBu)₂」および「Ti(L₄)₂(OⁱPr)₂」は、p=2、q=0、n=2の化合物であり、「Ti(L₃)(OⁱPr)₃」および「Ti(L₅)(OⁱPr)₃」は、p=1、q=0、n=3の化合物であり、「Ti=O(L₁)₂」および「Ti=O(L₂)₂」は、p=0、q=1、n=2の化合物である。

[0018] 上記式(1b)においてアルコキシ基は、炭素数1~20のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1~8のアルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ジイソプロポキシ基等のプロポキシ基、またはn-ブトキシ基等のブトキシ基であることが最も好ましい。

[0019] 上記式(1a)および(1b)において1価の置換基の代表例としては、ハロゲン基、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、あるけにアルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアン酸基、イソチオシアン酸基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールオキシ基、モノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アル

キルカルボニル基またはアルケニルカルボニル基（アシル基）、アルキルカルボニルオキシ基またはアルケニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニル基、スルホン酸アミド基、スルホン酸エステル基、フタルイミドメチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。以下の例示化合物についても、これらに限定されることはない。

[0020] ハロゲン基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0021] アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0022] アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、o-、m-、およびp-トリル基、キシリル基、o-、m-、およびp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ビナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオーターナフタレニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等が挙げられる。

[0023] 複素環基としては、チエニル基、ベンゾ [b] チエニル基、ナフト [2, 3

ーb] チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基等が挙げられる。

[0024] アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソペンチルオキシ基等が挙げられる。

[0025] アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、イソプロピルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、イソペンチルチオ基等が挙げられる。

[0026] アリールチオ基としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、9-アンスリルチオ基、9-フェナントリルチオ基等が挙げられる。

[0027] モノアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘ

プチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、オクタデシルアミノ基、イソプロピルアミノ基、イソブチルアミノ基、イソペンチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、*sec*-ペンチルアミノ基、*tert*-ペンチルアミノ基、*tert*-オクチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、シクロブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、シクロヘプチルアミノ基、シクロオクチルアミノ基、シクロドデシルアミノ基、1-アダマンタミノ基、2-アダマンタミノ基等が挙げられる。

[0028] ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジオクタデシルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

[0029] アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、クォーターフェニリルオキシ基、*o*-、*m*-、および *p*-トリルオキシ基、キシリルオキシ基、*o*-、*m*-、および *p*-クメニルオキシ基、メシチルオキシ基、ペンタレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ナフチルオキシ基、ピナフタレニルオキシ基、ターナフタレニルオキシ基、クォーターナフタレニルオキシ基、アズレニルオキシ基、ヘプタレニルオキシ基、ビフェニレニルオキシ基、インダセニルオキシ基、フルオランテニルオキシ基、アセナフチレニルオキシ基、アセアントリレニルオキシ基、フェナレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、アントリルオキシ基、ビアントラセニルオキシ基、ターアントラセニルオキシ基、クォーターアントラセニルオキシ基、アントラキノリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、

トリフェニレニルオキシ基、ピレニルオキシ基、クリセニルオキシ基、ナフタセニルオキシ基、プレイアデニルオキシ基、ピセニルオキシ基、ペリレニルオキシ基、ペンタフェニルオキシ基、ペンタセニルオキシ基、テトラフェニレニルオキシ基、ヘキサフェニルオキシ基、ヘキサセニルオキシ基、ルビセニルオキシ基、コロネニルオキシ基、トリナフチレニルオキシ基、ヘプタフェニルオキシ基、ヘプタセニルオキシ基、ピラントレニルオキシ基、オバレニルオキシ基等が挙げられる。

[0030] モノアリールアミノ基としては、N-アリールアミノ基、アニリノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、o-トルイジノ基、m-トルイジノ基、p-トルイジノ基、2-ビフェニルアミノ基、3-ビフェニルアミノ基、4-ビフェニルアミノ基、1-フルオレンアミノ基、2-フルオレンアミノ基、2-チアゾールアミノ基、p-ターフェニルアミノ基等が挙げられる。

[0031] ジアリールアミノ基としては、ジアリールアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-フェニル-1-ナフチルアミノ基、N-フェニル-2-ナフチルアミノ基等が挙げられる。

[0032] アルキルカルボニル基またはアルケニルカルボニル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、オレオイル基等が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基またはアルケニルカルボニルオキシ基は、上記アルキルカルボニル基またはアルケニルカルボニル基に由来する基が挙げられる。

[0033] アリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、シンナモイル基、3-フロイル基、2-テノイル基、ニコチノイル基、イソニコ

チノイル基、9-アンスロイル基、5-ナフタセノイル基等が挙げられる。

スルホン酸エステル基としては、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基等が挙げられる。

[0034] 前記の1価の置換基は、さらに置換されても良い。このとき1価の置換基にさらに置換する基としては、前記の1価の置換基、または、二重結合を有する基が挙げられる。

[0035] ここで、二重結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、2-メチルアリル基、クロチル基、イソクロチル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロキシ基等が挙げられる。

なかでも $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアルコキシ基のなかから選択されることが好ましい。アルキル基またはアルコキシ基の炭素数は、特に限定はされないが、1~10であることが好ましく、1~4であることが特に好ましい。置換基は、ハロゲン基であることが好ましく、フッ素であることが特に好ましい。

[0036] これらの金属原子錯体が、後述するアミン化合物とともに、同一溶剤中で分散処理剤として機能することにより、酸化チタン粒子と共にペーストもしくは分散溶液、すなわち金属酸化物半導体粒子分散体を作る。この分散体を成膜後、加熱により焼結して酸化チタン多孔質層を形成し、さらに増感色素を連結することによって、可視光および／又は近赤外光領域までの光電変換が可能となる。金属原子錯体の存在は、さらに、成膜後の密着性を向上させる。

酸化チタン多孔質層表面が増感色素によって増感されるためには、その電導帯が増感色素の光励起順位から電子を受け取りやすい位置に存在することが望ましい。

本発明において金属原子錯体は、複数の種類を選択して組み合わせることができる。

[0037] 酸化チタン粒子と、これらの金属原子錯体とを接触させることにより、金属原子錯体は酸化チタン粒子表面に吸着して酸化チタン粒子-金属原子錯体

複合体となり、これを焼成することにより酸化チタン粒子表面に新たな同種金属酸化物層が形成されるものと考えられる。新たに形成された金属酸化物層は、酸化チタン粒子同士の結合を促進し、粒子間の電子の移動が行いやすくなるため、低温焼成プロセスであっても比較的高い性能の金属酸化物半導体電極を得ることができると考えられる。

[0038] これら金属原子錯体は、アヅマックス株式会社などで購入も可能であるが、たとえば無機元素のハロゲン化物とアルコール類、カルボン酸類、遊離の状態のベータージケトン類等とを反応させることで得ることもできる。

[0039] (アミン化合物)

本発明におけるアミン化合物とは、分子内に少なくとも第一級アミノ基、第二級アミノ基、又は、第三級アミノ基を有する化合物である。例えば、

エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、アリルアミン、アニリン等の第一級アミン化合物；

ジエチルアミン、ジ*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ2-エチルヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジアリルアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、*N*-メチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ジフェニルアミン、2,4-ジメチルジフェニルアミン、3-メトキシジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、3-ヒドロキシジフェニルアミン、3,3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ピペリジン等の第二級アミン化合物；

トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアリルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、*N,N*-ジメチルエタノ-

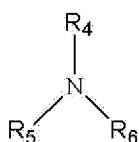
ルアミン、トリエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N－メチルーN，N－ジエタノールアミン、N，N－ジブチルエタノールアミン、トリフェニルアミン、4－メチルトリフェニルアミン、4，4－ジメチルトリフェニルアミン、ジフェニルエチルアミン、ジフェニルベンジルアミン、N，N－ジフェニル－p－アニシジン等の第三級アミン化合物；

ピリジン、2－ピコリン、ピラジン、2－ピリジンメタノール、ピロリジン、1，4－ビス（3－アミノプロピル）ピペラジン、1－（2－ヒドロキシエチル）ピペラジン、2－ピペコリン、1，5，7－トリアザビシクロ〔4．4．0〕デカー5－エン、7－メチルー1，5，7－トリアザビシクロ〔4．4．0〕デカー5－エン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカー7－エン、6－ジブチルアミノ－1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカー7－エン、1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノナー5－エン等の環状アミン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0040] 好ましくは、下記一般式（2）で示されるアミン化合物を用いることができる。

一般式（2）

[化3]



式中、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基を表す。

[0041] $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アリール基、およびアルキルカルボニル基としては上記金属原子錯体（1）中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ で表したものと同様の基を挙げることができる。

$\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ が置換基によって置換されている場合、1または複数の置換基で

置換されていてもよく、 $R_4 \sim R_6$ 上の、Nが結合していない任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、例えばモノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基のようなアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。ここでいうアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニル基としては、上記金属原子錯体(1)中の $R_1 \sim R_3$ で表したものと同様の基を挙げることができる。また、これらの置換基はさらに置換されても良い。

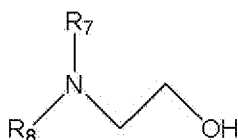
[0042] 上記一般式(2)で示されるアミン化合物としては、特に限定されないが、 $R_4 \sim R_6$ のうち少なくとも一つは、ヒドロキシ基で置換されたアルキル基である化合物が好ましい。

[0043] ヒドロキシ基で置換されたアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基、ヒドロキシ n -ブチル基、ヒドロキシイソブチル基、ヒドロキシ sec -ブチル基、ヒドロキシ $tert$ -ブチル基、ヒドロキシ n -アミル基、ヒドロキシ sec -アミル基、ヒドロキシ $tert$ -アミル基、ヒドロキシイソアミル基、ヒドロキシ n -ヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシ n -ヘプチル基、ヒドロキシ n -オクチル基、ヒドロキシ 2 -エチルヘキシル基、ヒドロキシノニル基、ヒドロキシイソノニル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシイソデシル基、ヒドロキシウンデシル基、ヒドロキシラウリル基、ヒドロキシトリデシル基、ヒドロキシイソトリデシル基、ヒドロキシミリスチル基、ヒドロキシセチル基、ヒドロキシイソセチル基、ヒドロキシステアリル基、ヒドロキシイソステアリル基等があるが、特にヒドロキシエチル基が好ましい。

[0044] ヒドロキシエチル基を含むアミン化合物として、下記一般式(3)で示されるアミン化合物を好ましく用いることができる。

一般式(3)

[化4]



上記アミン化合物において、 R_7 および R_8 は、それぞれ独立に、水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基を表す。

[0045] R_7 および R_8 におけるアルキル基およびアリール基としては上記金属原子錯体(1)中の $R_1 \sim R_3$ で表したものと同様の基を挙げることができる。

R_7 および R_8 が置換基によって置換されている場合、1または複数の置換基で置換されていてもよく、 R_7 および R_8 上の、Nが結合していない任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、上述した $R_4 \sim R_6$ が含むうる置換基と同様の基が挙げられ、これらの置換基はさらに置換されても良い。

[0046] 好ましい一実施形態において、前記一般式(3)の R_7 及び R_8 はメチル基である。

別の好ましい一実施形態において、前記一般式(3)の R_7 及び R_8 はヒドロキシエチル基である。

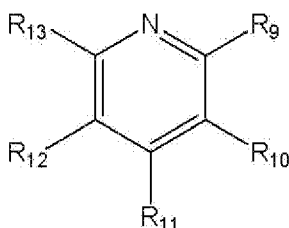
すなわち、上記一般式(3)で示されるアミン化合物としては、特に限定されないが、N,N-ジメチルエタノールアミンおよびトリエタノールアミンが好ましい。

[0047] 別の好ましい一実施形態において、前記アミン化合物は、置換基を有しても良い含窒素芳香族複素環化合物である。すなわち、アミン化合物として、含窒素芳香族複素環化合物を用いることも好ましい。ここで、含窒素芳香族複素環化合物とは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン類に代表される窒素原子を芳香環の構成原子とする化合物を指す。

[0048] さらに、含窒素芳香族複素環化合物として、下記一般式(4)で示されるアミン化合物を用いることも好ましい。

一般式(4)

[化5]



一般式（４）において、 $R_9 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基、無置換もしくは置換基を有するアルキルアミノ基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、 N -アルキルカルバモイル基、アルコキシカルボニル基を表す。

[0049] $R_9 \sim R_{13}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基、およびアルキルカルボニル基としては上記金属原子錯体（１）中の $R_1 \sim R_3$ で表したものと同様の基を挙げることができる。 N -アルキルカルバモイル基としては、 N -メチルカルバモイル基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0050] $R_9 \sim R_{13}$ が置換基によって置換されている場合、１または複数の置換基で置換されていてもよく、 $R_9 \sim R_{13}$ 上の、 N が結合していない任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、上述した $R_4 \sim R_6$ が含むうる置換基と同様の基が挙げられ、これらの置換基はさらに置換されても良い。

[0051] 一般式（４）で示されるアミン化合物としては、特に限定されないが、 $R_9 \sim R_{13}$ がすべて水素原子である化合物が好ましい。

[0052] 本発明において、アミン化合物は複数の種類を選択して組み合わせることができる。

本発明においてアミン化合物は、金属原子錯体の配位子となるのではなく、酸化チタン粒子表面に吸着していると考えられ、吸着することにより、分散効果を発揮するものと考えられる。各種アミン化合物を溶剤中に完全ないしは一部溶解させ、その溶液中に酸化チタン粒子を添加、混合することで、

アミン化合物の酸化チタン粒子表面への吸着が進むものと思われる。そして、酸化チタン粒子表面に吸着したアミン化合物の極性により、酸化チタン粒子表面の溶剤に対する濡れが促進され、酸化チタン粒子同士の凝集が解しやすくなるものと思われる。更に、上述の金属原子錯体を併用することにより、相乗効果で分散が進むため、金属原子錯体を単独で添加して分散処理を実施したときよりも、分散状態の安定性が増すだけでなく、分散体中における酸化チタン粒子の高濃度化も可能となる。

すなわち、金属原子錯体とアミン化合物とを併用することにより、酸化チタン粒子を高濃度で良好に分散させることができる。ここで、酸化チタン粒子の分散性の向上は光電変換効率を向上させる。分散体の高濃度化は、金属酸化物半導体電極の膜厚増加を可能とし、膜厚増加による光電変換効率の向上をもたらす。

[0053] 上記の金属原子錯体及びアミン化合物は、分散処理剤として分散体中に含まれるものであり、両者は合計で、処理前の酸化チタン粒子全体に対して0.01重量%～100重量%の範囲で、すなわち配合する酸化チタン粒子の重量1に対し0.0001～1の範囲で用いられることが好ましい。金属原子錯体及びアミン化合物の処理による分散性向上や低温焼成による変換効率向上等の効果を十分に発揮させるために、この配合量は0.01重量%以上であることが好ましい。一方で、100重量%を越える場合は、これら分散処理剤が金属酸化物半導体表面の処理に対して過剰となるので、分散体中に単独に存在する分散処理剤が増加し、成膜時に密着性が低下するなど、膜質を悪化させる点で好ましくないことがある。酸化チタン粒子の重量を1として、金属原子錯体及びアミン化合物は合計で、より好ましくは0.001以上、さらに好ましくは0.01以上、最も好ましくは0.1以上の量で用いられ、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.6以下、最も好ましくは0.4以下の量で用いられる。

[0054] また、アミン化合物は金属原子錯体全体に対して0.1重量%～30重量%の範囲で、すなわち配合する金属原子錯体の重量1に対し0.001～0

． 3 の範囲で用いられることが好ましい。アミン化合物による分散性向上や酸化チタン粒子の高濃度化等の効果を十分に発揮させるために、この配合量は 0.1 重量%以上であることが好ましい。一方、金属原子錯体に対するアミン化合物の量が多すぎると、酸化チタン粒子表面へ多くのアミン化合物が付着するため、成膜後の酸化チタン半導体電極の伝導帯準位が変化したり、電子トラップが形成したりするなどの影響が発現する場合があるので、30 重量%以下であることが好ましい。金属原子錯体の重量を 1 としてアミン化合物は、より好ましくは 0.005 以上、さらに好ましくは 0.01 以上、最も好ましくは 0.03 以上の量で用いられ、より好ましくは 0.25 以下、さらに好ましくは 0.2 以下、最も好ましくは 0.16 以下の量で用いられる。

[0055] (溶剤)

金属酸化物半導体粒子分散体の作成に用いることのできる溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、ターピネオールなどのアルコール系溶剤；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶剤；炭酸ジエチル、炭酸プロピレン等の炭酸エステル系溶剤；ヘキサン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン、水等を用いることができるがこれに限らない。また、二種類以上の溶剤を混合して用いても良い。

[0056] 成膜後の揮発分の環境への影響等の点から、アルコール系溶剤を単独で、又は他の溶媒と併用して用いることがさらに望ましい。また、分散処理剤の加水分解が起こらないようにするために、使用する溶剤中の含水率は、10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下、より好ましくは 1 重量%以下である

ことが好ましい。溶剤中の含水率は、例えば、京都電子工業社製カールフィッシャー水分計MKC-610型等の水分計により測定することができる。また、測定スクリーン印刷等の用途にこの分散体を用いる場合、溶剤の沸点が100℃より高い方が、版乾き等が起こりにくいので望ましい。

アルコール系溶剤としては、上記に加えて、炭素数1～30のアルコールを用いることが好ましく、炭素数4～10のアルコールを用いることがより好ましく、炭素数6～8のアルコールを用いることが更に好ましい。また、アルコールは、脂肪族アルコールであることが好ましく、直鎖アルコールであることが好ましく、モノアルコールであることが好ましい。これらのアルコール系溶剤に、イソホロン（テルペン系モノケトン）などのケトン系溶媒を混合して使用することも好ましい。

[0057] (分散体の作成)

金属酸化物半導体粒子分散体は、例えば、酸化チタン粒子と、金属原子錯体と、アミン化合物と、を溶剤に分散し、該分散体に、必要に応じてバインダー成分を混合することにより製造することができる。各成分の添加順序等については、これに限定されるわけではない。又、必要に応じて混合の途中または混合後に更に溶剤を追加してもかまわない。分散処理は例えばジルコニア製ビーズを使用し、ペイントシェーカーやミルで行うのが一般的であるがこれに限らない。

[0058] 分散体全体に対し酸化チタンは、好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上の量で用いられる。25重量%未満では、金属酸化物半導体電極に最適な数ミクロンから十数ミクロンの厚みに成膜するために重ね印刷を必要とする点で、好ましくないことがある。また、分散性を容易にする観点から酸化チタンは、分散体中に好ましくは75重量%以下、より好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは60重量%以下の量で用いられる。

[0059] 分散体全体に対しアミン化合物は、好ましくは、0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.2重量%以上の量で

用いられ、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1.5重量%以下の量で用いられる。

分散体全体に対し金属原子錯体(1)は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上の量で用いられ、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下の量で用いられる。

分散体全体に対し溶媒は、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上の量で用いられ、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下の量で用いられる。

[0060] 分散体の目標とする粘度(山一電機社製超音波振動式粘度計を使用した25℃での値)は、これを利用した成膜方法によって異なる。たとえばスqueegeeを利用した成膜方法であれば0.001~1000 mPa・s程度、スクリーン印刷を利用した成膜方法用であれば0.1~350 mPa・s程度が目安であるが、これに限られない。インクジェット印刷方式を利用する分散体は0.02 mPa・s以下が望ましいが、これに限られない。粘度は、酸化チタン粒子、金属原子錯体、アミン化合物溶液の量比を変えたり、分散度合いを変えたり、適切なバインダー樹脂などの増粘成分を添加したりすることで調節できる。

[0061] 任意成分として添加されるバインダー樹脂としては、セルロース系、ポリエチレングリコール系、アクリル系、ウレタン系、ポリオール系、ポリエチレン系、ポリアミド系などが挙げられるが、ペーストの適切な粘度、成膜性、および成膜後の金属酸化物半導体電極としての特性を得られるものであればこれらに限られない。バインダー樹脂を配合する場合は、分散体中に、0.1重量%以上60重量%未満の範囲で用いられることが好ましく、0.1重量%以上20重量%未満の範囲で用いられることがより好ましい。また、0.1重量%以上10重量%未満の範囲でバインダー樹脂を配合してもよい。0.1重量%未満では、粘度を変化させたり、成膜性を向上させたりする効果が認められなくなる等の点で好ましくないことがある。また、60重量

%以上では、分散体としての粘度が上がりすぎたり、成膜しづらくなったりする点で好ましくないことがある。さらに、分散体は、必要に応じて添加剤を含むことができる。分散体の保存安定性、乾燥性、基板密着性、成膜適正等の性質を向上させる目的で、種々の添加剤を加えることができる。

[0062] 2. 金属酸化物半導体電極

本発明に係る金属酸化物半導体電極は、金属酸化物半導体粒子分散体を成膜して得られるものであって、導電性基材と、該分散体を用いて該導電性基材上に形成された膜とを備える。例えば、金属酸化物半導体粒子分散体を導電性基材上に塗布後、乾燥または焼結することにより形成する。分散体を導電性基材上に塗布する方法としては、スピンコーターによる塗布方法やスクリーン印刷法、スキージーを用いた塗布方法、ディップ法、吹き付け法、ローラー法等が用いられるが、これらに限られない。

塗布された分散体は、乾燥又は焼成後、該分散体中の揮発成分が除去され、導電性基材上に、分散体からなる膜又は金属酸化物多孔質体を形成する。

[0063] (導電性基材)

金属酸化物半導体粒子分散体を塗布する導電性基材としては、特に限定されないが、非導電性の基材本体の表面に導電性膜を形成したもの、または基材自体が導電性を有するものであればよい。具体的には、ITO（インジウムスズ酸化物）や酸化スズ（フッ素等がドーパされた物を含む）、酸化亜鉛等の導電性及び透明性の良好な金属酸化物層が表面に積層された透明基材や、後述する電解質と反応することのない、例えばTi（チタン）などの金属、あるいは表面に導電層を形成した酸化物、あるいは炭素材料であっても良い。

導電性表面を有する電極に用いられる透明基材としては、太陽光の可視から近赤外領域に対して光吸収が少ない材料であれば特に限定されない。石英、並ガラス、BK7、鉛ガラス等のガラス基材、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラート、ポリプロピレン、テトラアセ

チルセルロース、シンジオクタチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリエーテルイミド、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ、塩化ビニル等の樹脂基材を用いることができる。但し、光電変換素子を構成する上で、金属酸化物半導体粒子分散体を塗布する導電性基材と後述する導電性対極のうち、少なくとも一方は、光透過性を有する透明の導電性基材である必要があり、そのため、少なくとも一方は表面に透明導電膜が形成された透明基材であることが好ましい。

[0064] 金属酸化物半導体電極を作成する場合、乾燥又は焼成の条件としては、例えば400℃から500℃の温度で1時間の熱エネルギーを与える方法が一般的であるが、導電性基材の電導面に密着性を有し、太陽光照射時に良好な起電力が得られる乾燥又は焼成方法であるなら、これに限られない。

[0065] 特に、本発明の金属酸化物半導体粒子分散体は、導電性基材が樹脂である場合に、耐熱性の低い樹脂が融解しない250℃以下、さらには200℃以下の加熱条件でも良好な起電力を与えることが可能である。

[0066] 金属酸化物半導体粒子分散体を用いた膜が透明導電膜付き樹脂基材上に形成されてなる金属酸化物半導体電極は、室温～250℃の乾燥処理でも高い変換効率を与えることができるが、さらに加熱の前後または加熱と同時に、金属酸化物半導体電極に加圧処理、超音波溶着処理、マイクロ波照射処理、紫外光照射処理、オゾン処理、フラッシュアニール処理、レーザーアニール処理、放電プラズマ焼結処理またはエキシマーランプ処理などの追加処理を加えることにより、変換効率及び膜の密着性を上げることができる。加熱と同時に電極に紫外光の照射を行った場合、効果的に粒子表面の有機成分が減少する。この場合、変換効率は、加熱による温度が高いほど高い値が得られる。UV-オゾン処理でも同様に有機物を減少させ、変換効率を向上させることができる。

[0067] 導電性基材上に形成される、分散体からなる膜又は金属酸化物多孔質層の膜厚（乾燥又は焼成後の厚み）は、有効な変換効率を得る観点から3 μm以

上であることが好ましく、成膜性の観点から $50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。膜厚が大きすぎると、成膜時に割れや剥がれが生じる等作成が困難になるとともに、金属酸化物多孔質体表層と電導面との距離が増えるために発生電荷が導電面に有効に伝えられなくなるので、良好な変換効率を得にくくなる。この膜厚は、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0068] 3. 光電変換素子

本発明に係る光電変換素子は、上記金属酸化物半導体電極、増感色素（光電変換用増感色素）、電解質、及び導電性対極を備える。金属酸化物半導体電極は、その膜（又は金属酸化物多孔質体）表面に増感色素が吸着され（これを光電変換電極ともいう。）、電解質を介して導電性対極を組み合わせることによって光電変換素子を形成する。

[0069] （増感色素）

増感色素すなわち光電変換用増感色素は、金属酸化物半導体電極が光電変換できない波長領域の光を吸収して、励起された電子を金属酸化物半導体の荷電子帯へ注入する役割を有している。ソラロニクス社等から得ることができるルテニウム色素（N719色素等）等が代表例であるが、希少元素を用いる点で資源枯渇、コスト面で懸念があり、近年これに代わる有機系の増感色素が多く開発されている。クマリン系、シアニン系、ロダニン系、スクワリリウム系、ジケトピロロピロール系、フェニレンビニレン系、フルオレン系色素、メロシアニン系色素等がこれに該当し、これらも本発明における増感色素として用いることができる。これらの有機色素の中には、鮮やかな赤色や青色を呈するものがあり、意匠性を重視した用途に応じて選択して用いることができるという利点もある。これら有機系色素では、三菱製紙株式会社のメロシアニン系色素がよく知られており、同社よりD77、D102、D131、D149、D358などを入手することができる。光電変換用増感色素として、2種以上の色素を混合して用いても良い。

[0070] 増感色素は、任意の溶剤に溶解させ、該溶液に金属酸化物半導体電極を浸漬等することにより、該電極の膜（又は金属酸化物多孔質体）表面に付着させることができる。

増感色素の溶液を作るための溶剤は、増感色素を溶解させ、金属酸化物層に色素吸着の仲立ちを行える溶剤である必要がある。増感色素を溶解させるために必要に応じて加熱してもよいし、溶解助剤の添加および不溶分のろ過を行っても良い。溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；炭酸ジエチル、炭酸プロピレン等の炭酸エステル系溶剤；ヘキサン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン、水等を用いることができるが、これらに限られない。溶剤は二種類以上の溶剤を混合して用いても良い。

[0071] （光電変換電極）

光電変換電極は、導電性基材と、上記金属酸化物半導体粒子分散体を用いて該導電性基材上に形成された膜（又は金属酸化物多孔質体）と、たとえば上記のようにして該膜（又は金属酸化物多孔質体）の表面に吸着された増感色素と、を備える。

[0072] （電解質及び電解質層）

上記金属酸化物半導体電極と導電性対極の間に、これらの極と接触して設けられる電解質は、電解質層として設けられることが好ましい。電解質層は、電解質、媒体、および添加物から構成されることが好ましい。電解質としては、 I_2 とヨウ化物（例として LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 MgI_2 、 CaI_2 、 CuI 、テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨ-

ダイド、イミダゾリウムヨード等)の混合物、 Br_2 と臭化物(例として LiBr 等)の混合物、Inorg. Chem. 1996, 35, 1168–1178に記載の熔融塩等を用いることができるがこの限りではない。この中でも、 I_2 とヨウ化物の組み合わせとして LiI 、ピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨード等を混合した電解質が好ましいが、この組み合わせ方に限られない。

好ましい電解質濃度は、媒体中 I_2 が 0.01 M 以上 0.5 M 以下であり、ヨウ化物の混合物が 0.1 M 以上 1.5 M 以下である。

[0073] 電解質層に用いられる媒体は、良好なイオン電導性を発現できる化合物であることが望ましい。溶液状の媒体としては、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類；メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物；ジメチルスルホキシド、スルホランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

[0074] 固体状(ゲル状を含む)の媒体を用いる目的で、ポリマーを含ませることもできる。この場合、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーを前記溶液状媒体中に添加したり、エチレン性不飽和基を有する多官能性モノマーを前記溶液状媒体中で重合させたりして媒体を固体状にすることができる。

[0075] 電解質層としてはこの他、Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583–585記載の

2, 2', 7, 7' -テトラキス (N, N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン) 9, 9' -スピロビフルオレンのような正孔輸送材料を用いることができる。

[0076] 電解質層には、光電変換素子の電氣的出力を向上させたり、耐久性を向上させたりする働きをする添加物を添加することができる。電氣的出力を向上させる添加物として、4-*t*-ブチルピリジン、2-ピコリン、2, 6-ルチジン、シクロデキストリン等が挙げられる。耐久性を向上させる添加物として、MgI等が挙げられる。

[0077] (導電性対極)

電導性対極は、光電変換素子の正極として機能するものである。対極に用いる導電性の材料としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、金属酸化物（ITO（インジウム-スズ酸化物）、FTO（（フッ素ドープ酸化スズ）、酸化亜鉛等）、または炭素等が挙げられる。

[0078] (光電変換素子の組み立て)

前記の光電変換電極と導電性対極を、電解質又は電解質層を介して組み合わせることによって光電変換セルを形成する。必要に応じて、電解質又は電解質層の漏れや揮発を防ぐために、光電変換セルの周囲に封止を行う。封止には、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、ガラスフリット等を封止材料として用いることができる。光電変換セルは、必要に応じて、小面積の光電変換セルを連結させて作る。光電変換セルを直列に組み合わせることによって、起電圧を高くすることができる。

実施例

[0079] 以下、実施例に基づき本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、使用した溶剤の含水量は、いずれも試薬レベルで1重量%未満であった。実施例中、部は重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。acacとは、アセチルアセトナート残基（ $-\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$ ）を表す。

[0080] (1) 実施例 1 ～ 1 2 2 及び比較例 1

1-ヘキサノール 50.75 部に、一般式 (1 b) で示される金属原子錯体としてチタンオキサイドアセチルアセトナート ($\text{TiO}(\text{acac})_2$) (一般式 (1 b) において、 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $n=2$) を 8 部、アミン化合物を 1.25 部、石原産業社製酸化チタン ST-01 (平均粒子径 7 nm) を 40 部加え、ジルコニアビーズと混合し、ペイントシェーカーを用いて分散することで金属酸化物半導体粒子分散体を得た。粘度は、山一電機社製超音波振動式粘度計を使用し、25℃での値を用いた。表 1 ～ 5 に、分散処理剤として用いたアミン化合物と、該分散体の粘度を示す。なお、比較例 1 として、アミン化合物を用いず、1-ヘキサノール 52 部として分散処理を行って得られた分散体の粘度も示す。

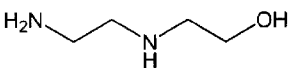
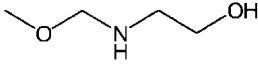
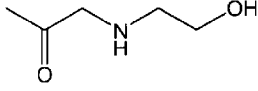
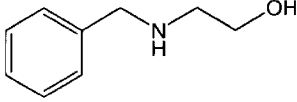
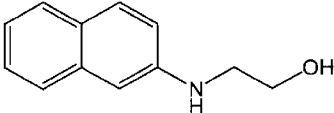
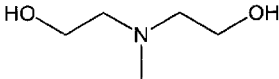
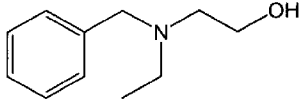
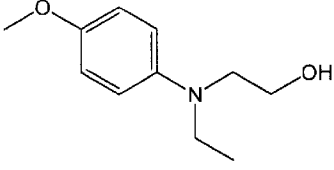
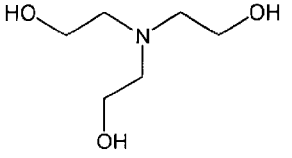
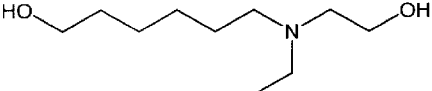
[0081] 表 1

[表1-1]

	アミン化合物	粘度(mPa·s)
実施例1	<chem>NCCO</chem>	121.5
実施例2	<chem>CNCCO</chem>	113.6
実施例3	<chem>CN(C)CCO</chem>	63.9
実施例4	<chem>CCN(C)CCO</chem>	91.4
実施例5	<chem>CCN(CC)CCO</chem>	93.5
実施例6	<chem>CCN(CC)CCCO</chem>	102.4
実施例7	<chem>CCCNCCO</chem>	123.5
実施例8	<chem>CC(C)CCNCCO</chem>	119.7
実施例9	<chem>CCCCCCNCCO</chem>	158.3
実施例10	<chem>OCCNCCO</chem>	90.6
実施例11	<chem>OCCNCCO</chem>	118.2

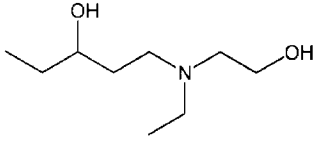
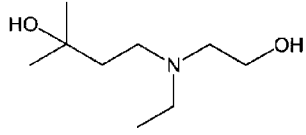
[0082]

[表1-2]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例12		162.4
実施例13		152.6
実施例14		190.8
実施例15		174.1
実施例16		167.5
実施例17		94.8
実施例18		123.5
実施例19		174.6
実施例20		88
実施例21		122.4

[0083]

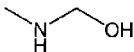
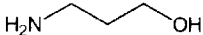
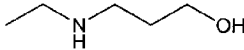
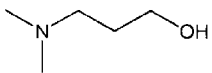
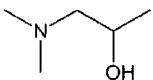
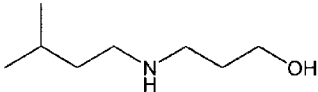
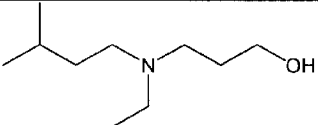
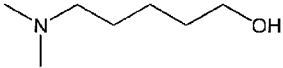
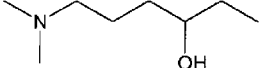
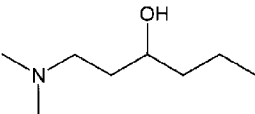
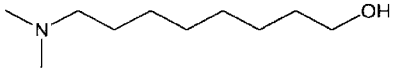
[表1-3]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例22		131.9
実施例23		146.7
比較例1	なし	(測定不能)

[0084] 実施例1～23は、アミン化合物として、一般式(3)で示される化合物を用いて金属酸化物半導体粒子分散体を作製し、粘度測定したものである。比較例1と比べて、実施例1～23の分散体では、粘度が低くなっていることがわかる。比較例1ではゲル化してしまい、高粘度となりすぎて、使用した粘度計では測定ができなかった。この粘度計の測定上限値は350 mPa・sであるため、64,000 Pa・s程度まで測定可能な高粘度測定用の粘度計(ブルックフィールドアナログ粘度計HBT高粘度用、ブルックフィールド社製)で確認したところ100 Pa・sよりも粘度が高いことが判明した。

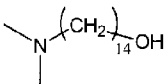
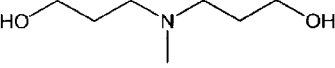
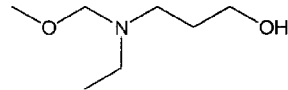
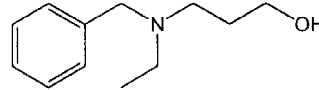
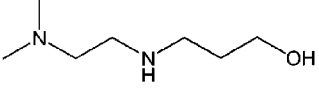
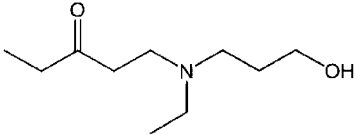
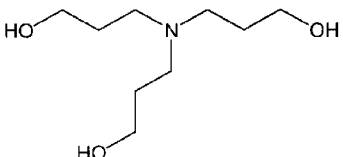
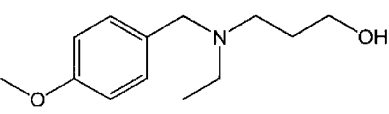
[0085] 表2

[表2-1]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例24		284.8
実施例25		174.2
実施例26		166.4
実施例27		124.1
実施例28		95.4
実施例29		234.8
実施例30		192.4
実施例31		224.5
実施例32		213.3
実施例33		123.5
実施例34		167.9

[0086]

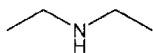
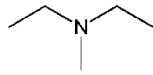
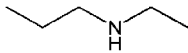
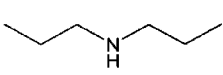
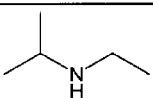
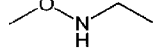
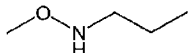
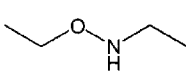
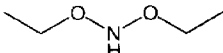
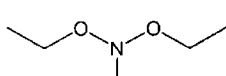
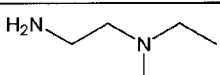
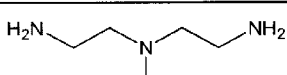
[表2-2]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例35		185.4
実施例36		124.7
実施例37		246.8
実施例38		267.3
実施例39		157.8
実施例40		192.4
実施例41		134.1
実施例42		181.1

[0087] 実施例24～42はアミン化合物として、一般式(2)の $R_4 \sim R_6$ のうちの少なくともひとつがヒドロキシ基で置換されたアルキル基である化合物を用いて金属酸化物半導体粒子分散体を作製し、粘度測定したものである。比較例1と比べて、実施例24～42の分散体では、粘度が低くなっていることがわかる。

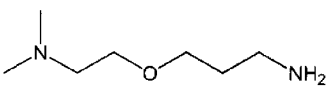
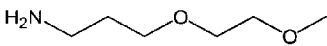
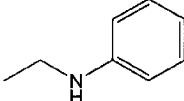
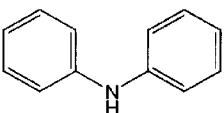
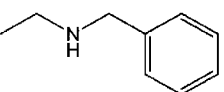
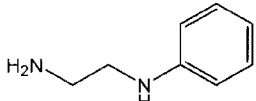
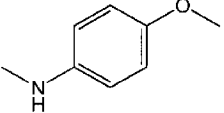
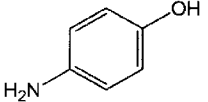
[0088] 表3

[表3-1]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例43		213
実施例44		278
実施例45		256
実施例46		294
実施例47		302
実施例48		283
実施例49		226
実施例50		293
実施例51		224
実施例52		209
実施例53		261
実施例54		283
実施例55		274

[0089]

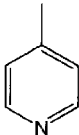
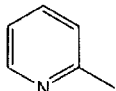
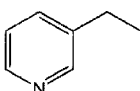
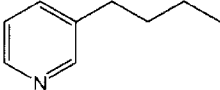
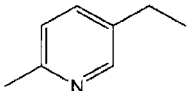
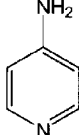
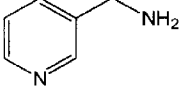
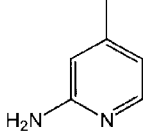
[表3-2]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例56		223
実施例57		219
実施例58		256
実施例59		325
実施例60		302
実施例61		282
実施例62		297
実施例63		277

[0090] 実施例43～63は、アミン化合物として、一般式(2)の化合物を用いて金属酸化物半導体粒子分散体を作製し、粘度測定したものである。比較例1と比べると、実施例43～63の分散体では、粘度が低くなっていることがわかる。

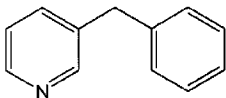
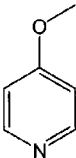
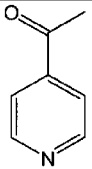
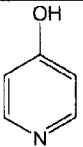
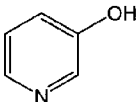
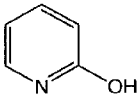
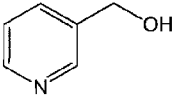
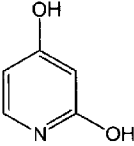
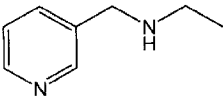
[0091] 表4

[表4-1]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例64		69.8
実施例65		74.4
実施例66		76.3
実施例67		93.6
実施例68		106
実施例69		98.6
実施例70		124
実施例71		89.6
実施例72		113

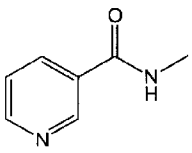
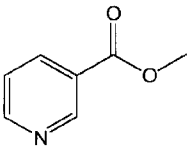
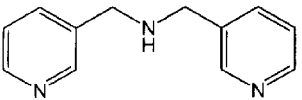
[0092]

[表4-2]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例73		141
実施例74		133
実施例75		142
実施例76		137
実施例77		128
実施例78		144
実施例79		96.1
実施例80		139
実施例81		102

[0093]

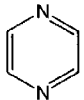
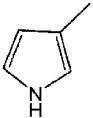
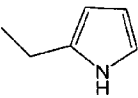
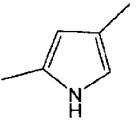
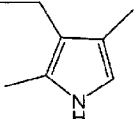
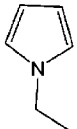
[表4-3]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例82		118
実施例83		92.1
実施例84		106

[0094] 実施例64～84は、アミン化合物として、一般式(4)の化合物群を用いて金属酸化物半導体粒子分散体を作製し、粘度測定したものである。比較例1と比べると、実施例64～84の分散体では、粘度が低くなっていることがわかる。

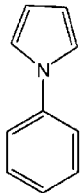
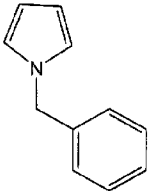
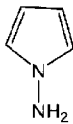
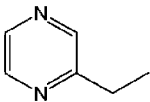
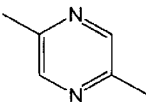
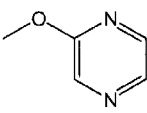
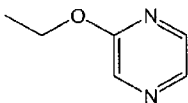
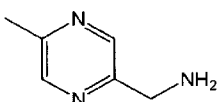
[0095] 表5

[表5-1]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例85		129
実施例86		92.7
実施例87		102
実施例88		138
実施例89		142
実施例90		148
実施例91		185
実施例92		193
実施例93		243

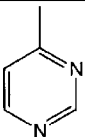
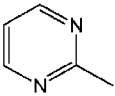
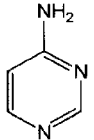
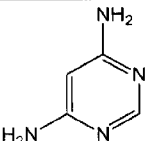
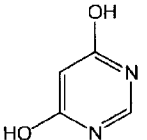
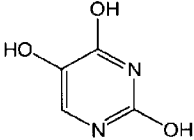
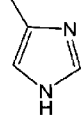
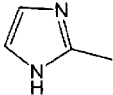
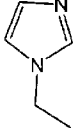
[0096]

[表5-2]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例94		302
実施例95		298
実施例96		221
実施例97		124
実施例98		116
実施例99		131
実施例100		136
実施例101		125

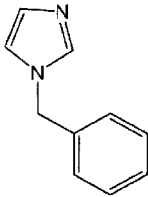
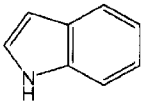
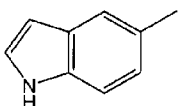
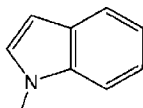
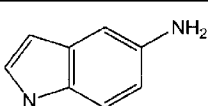
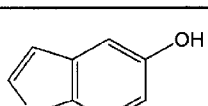
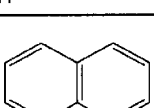
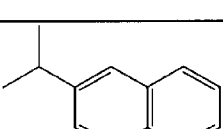
[0097]

[表5-3]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例102		118
実施例103		175
実施例104		118
実施例105		127
実施例106		98.4
実施例107		108
実施例108		124
実施例109		258
実施例110		162

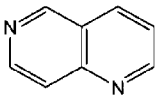
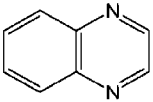
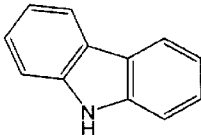
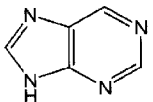
[0098]

[表5-4]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例111		184
実施例112		117
実施例113		129
実施例114		211
実施例115		113
実施例116		124
実施例117		91.4
実施例118		145

[0099]

[表5-5]

	アミン化合物	粘度(mPa・s)
実施例119		101
実施例120		106
実施例121		137
実施例122		97.5

[0100] 実施例85～122は、アミン化合物として、置換基を有しても良い含窒素芳香族複素環化合物を用いて金属酸化物半導体粒子分散体を作製し、粘度測定したものである。比較例1と比べると、実施例85～122の分散体では、粘度が低くなっていることがわかる。

[0101] これら実施例1～122と比較例1の結果より、アミン化合物を用いると分散体の粘度が低下しており、アミン化合物が分散剤として機能していることがわかった。また、粘度の低下の効果は、一般式(2)の $R_4 \sim R_6$ のうち少なくともひとつがヒドロキシ基で置換されたアルキル基である化合物か、もしくは、置換基を有しても良い含窒素芳香族複素環化合物を用いた場合が大きく、さらに、一般式(3)で示される化合物、もしくは、一般式(4)で示される化合物を用いた場合が特に大きかった。

[0102] 以上のように、アミン化合物を使用することで、酸化チタンの分散性が向上したため、比較例1に比べて金属酸化物半導体粒子分散体の粘度が低下した。これにより、分散体中の酸化チタン濃度の増加も可能となる。また、本発明においてアミン化合物としては、一般式(2)の $R_4 \sim R_6$ のうち少なくともひとつがヒドロキシ基で置換されたアルキル基である化合物か、もしくは、置換基を有しても良い含窒素芳香族複素環化合物が好適であることがわ

かる。さらに、それら化合物群の中でも、一般式（３）で示される化合物、もしくは、一般式（４）で示される化合物がより好適であることがわかる。

[0103] （２）実施例１２３

（スクリーン印刷用ペーストの調製）

１－オクタノール４４．７５部に、金属原子錯体としてチタンアセチルオキサイドアセトナート（ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ）を９部、実施例３記載のアミン化合物を１．２５部、石原産業社製酸化チタンＳＴ－０１（平均粒子径７ｎｍ）を４５部加え、ジルコニアビーズと混合し、ペイントシェーカーを用いて分散し、金属酸化物半導体粒子分散体を得た。該分散体の粘度を山一電機社製超音波振動式粘度計により測定したところ、 $82.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。その後、該分散体７０．３７部に対して、エチルセルロース（ハーキュレス社製Ｎ－４）１４．８１部と１－オクタノール１４．８１部を溶解混練して、スクリーン印刷用ペーストを調製した。調製後の粘度は、東機産業社製コーンプレートタイプ（Ｅ型）ＴＶ２２型粘度計を用いて測定したところ、 25°C 、 0.3 rpm で $210 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

[0104] （金属酸化物半導体電極の作製）

上記スクリーン印刷用ペーストを、 1 cm 角のパターンを形成したステンレス製メッシュスクリーン（＃１８０）を用いてＦＴＯ膜付きのガラス基板（旭ガラス社製 タイプＵ－ＴＣＯ）上に塗布、乾燥後、 470°C で１時間焼成して成膜することで、導電性透明基板上に 1 cm 角の金属酸化物多孔質体が形成された金属酸化物半導体電極を得た。該金属酸化物多孔質体の膜厚を、Ｖｅeco社製触針式表面形状測定器ＤＥＫＴＡＫ６Ｍを用いて測定したところ、 $9.4 \mu\text{m}$ であった。

[0105] （増感色素の吸着）

ｔ－ブチルアルコールとアセトニトリルの１：１混合液に増感色素（Ｒｕ錯体；ソラロニクス社製：Ｎ７１９） $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ を溶解し、さらにメンブランフィルターで不溶分を除去した。この色素溶液に前記金属酸化物半導体電極を浸し、 40°C で２時間放置した。着色した電極表面を、使用溶剤で洗

浄した後乾燥させることで、増感色素の吸着した光電変換電極を得た。

[0106] (電解質溶液の調整)

下記処方で電解質溶液を得た。

溶剤 3-メトキシアセトニトリル

LiI : 0.1 M

I₂ : 0.05 M

4-tert-ブチルピリジン : 0.5 M

1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨード : 0.6 M

[0107] (光電変換素子の組み立て)

導電性対極には、FTO膜付きのガラス基板（旭ガラス社製 タイプU-T CO）の導電層上に、スパッタリング法により200 nmの白金層を積層したものを用いた。また、樹脂フィルム製スペーサーとして、三井・デュポンポリケミカル社製「ハイミラン」フィルム（25 μm厚）を準備し、前記光電変換電極と導電性対極とをスペーサーを介して対向させ、内部に上記の電解質溶液を充填して電解液層を形成することで、光電変換素子を完成させた。

[0108] (変換効率の測定)

ORIEL社製ソーラーシュミレーター（#8116）とエアマスフィルターとを組み合わせ、光量計で1-SUNの光量に調整して測定用光源とし、光電変換素子の試験サンプルに光照射をしながら、KEITHLEY社製2400型ソースメータを使用してI-Vカーブ特性を測定した。変換効率ηは、I-Vカーブ特性測定から得られたV_{oc}（開放電圧値）、J_{sc}（短絡電流値）、FF（フィルファクター値）を用いて下式により算出した。

[0109] [数1]

$$\eta (\%) = \frac{V_{oc} (V) \times J_{sc} (mA) \times FF}{100 (mW/cm^2) \times 1 (cm^2)} \times 100$$

[0110] その結果、V_{oc}=0.72 V、J_{sc}=15.73 mA/cm²、FF=

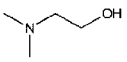
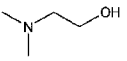
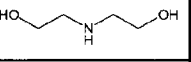
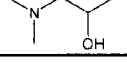
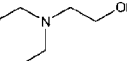
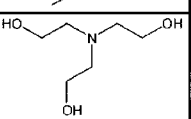
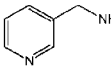
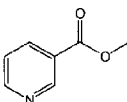
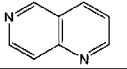
0.64、 $\eta = 7.25\%$ を得た。

[0111] (3) 実施例124～133及び比較例2、3

分散助剤であるアミン化合物の種類、金属酸化物半導体粒子分散体の組成、およびスクリーン印刷用ペーストの調製組成を変更して金属酸化物半導体電極を作製した以外は、実施例123と同様にして光電変換素子の性能を測定した。使用したアミン化合物、分散体の組成および粘度（山一電機社製超音波振動式粘度計を使用し、25℃での値）を表6に、また、ペースト調製（組成）、粘度（東機産業社製コーンプレートタイプ（E型）TV22型粘度計により測定、25℃での値）、金属酸化物半導体電極の膜厚及び光電変換効率を表7に示した。なお、参考のため、表中には実施例123も記載している。

[0112]

[表6]

	酸化チタン 石原産業社製 ST-01	TiO(acac) ₂	アミン化合物		1-ヘキサノール	粘度 mPa・s (振動式)
			構造式	添加量		
実施例 123	45部	9部		1.25部	44.75部	82.4
実施例 124	40部	8部		1.25部	50.75部	63.9
実施例 125	42部	8.4部		1.25部	48.35部	95.8
実施例 126	41部	8.2部		1.25部	49.55部	96.7
実施例 127	41部	8.2部		1.25部	49.55部	97
実施例 128	44部	8.8部		1.25部	45.95部	94.5
実施例 129	43部	8.6部		1.25部	47.15部	86.4
実施例 130	41部	8.2部		1.25部	49.55部	90.8
実施例 131	40部	8部		1.25部	50.75部	92.1
実施例 132	40部	8部		1.25部	50.75部	92.7
実施例 133	42部	8.4部		1.25部	48.35部	98.8
比較例 2	40部	8部	なし	0部	52部	350 <
比較例 3	31部	6.2部	なし	0部	62.8部	88.2

[0113]

[表7]

	ペースト調製			処方指標 Resin/TiO ₂ (%)	粘度 E型0.3rpm (Pa.s)	膜厚 (μ m)	光電変換効率			
	分散体	エチルセルロース N-4	1-オクタノール				Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
実施例123	70.37部	14.81部	14.81部	47	210	9.4	15.73	0.72	0.64	7.25
実施例124	69.95部	15.03部	15.03部	54	192	6.7	12.28	0.74	0.67	6.09
実施例125	71.79部	14.11部	14.11部	47	238	8.2	14.44	0.73	0.65	6.85
実施例126	72.29部	13.86部	13.86部	47	242	7.9	14.31	0.73	0.65	6.79
実施例127	72.28部	13.86部	13.86部	47	248	7.6	13.80	0.73	0.66	6.65
実施例128	70.84部	14.58部	14.58部	47	231	9	15.45	0.72	0.64	7.12
実施例129	71.31部	14.34部	14.34部	47	217	8.8	14.92	0.73	0.65	7.08
実施例130	72.28部	13.86部	13.86部	47	220	7.2	13.57	0.73	0.66	6.54
実施例131	72.77部	13.62部	13.62部	47	227	7	13.47	0.73	0.66	6.49
実施例132	72.77部	13.62部	13.62部	47	231	6.9	13.35	0.74	0.67	6.62
実施例133	71.79部	14.11部	14.11部	47	246	8.4	14.79	0.72	0.65	6.92
比較例2	75.38部	12.31部	12.31部	41	285	9.6	8.70	0.72	0.61	3.82
比較例3	76.79部	11.61部	11.61部	49	211	5.4	11.41	0.75	0.66	5.65

[0114] 表7中、処方指標Resin/TiO₂は、エチルセルロース（ハーキュレス社製N-4）の重量と、ペーストの調製に用いた金属酸化物半導体粒子分散体中の酸化チタンの重量との比（＝（エチルセルロース重量／酸化チタン重量）×100）である。

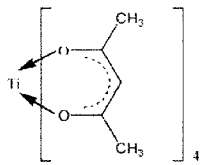
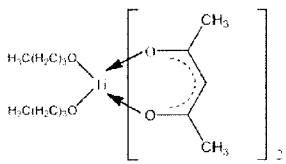
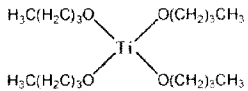
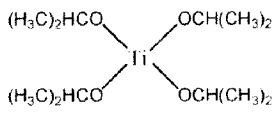
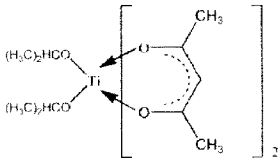
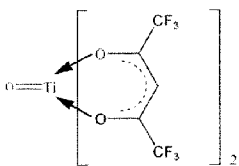
[0115] アミン化合物を用いることで金属酸化物半導体粒子分散体の分散性が向上し、該分散体中における酸化チタン濃度を向上させることができ、ペースト調製後、スクリーン印刷により作製した金属酸化物半導体電極の膜厚増加も可能となる。これにより、金属酸化物半導体電極の比表面積が増加し、より多くの増感色素を吸着できるため、光電変換効率を増加させることができる。一方で、比較例2に示したように、アミン化合物を用いずに分散体を作製し、ペースト調製後、スクリーン印刷により作製した金属酸化物半導体電極では、膜厚は十分であるが（酸化チタン濃度が高いため）、酸化チタン粒子の分散状態が不十分であるため、その光電変換性能は低いものであった。また、比較例3に示したように、アミン化合物を用いず、酸化チタン粒子の分散状態を十分なものとするため、酸化チタン濃度を低下させて作製した金属酸化物半導体粒子分散体では、ペースト調製後、スクリーン印刷により作製した金属酸化物半導体電極の膜厚が低く、高い光電変換性能を達成することができなかった。

[0116] (4) 実施例 134 ~ 144

金属酸化物半導体粒子分散体を作成する際に、添加する金属原子錯体の種類を変更した以外は実施例 123 と同様にして金属酸化物半導体電極を作製し、光電変換素子の性能を測定した。添加した金属原子錯体、金属酸化物半導体粒子分散体の粘度（山一電機社製超音波振動式粘度計を使用し、25℃での値）、金属酸化物半導体電極の膜厚、光電変換効率を表 8 に示した。

[0117] 表 8

[表8-1]

実施例	金属原子錯体	構造式	粘度 mPa·s (振動式)	膜厚 (μm)	光電変換効率			
					J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
134	Ti(acac) ₄		89.5	9	15.60	0.72	0.64	7.19
135	Ti(acac) ₂ (OnBu) ₂		92.6	9.3	14.94	0.72	0.65	6.99
136	Ti(OnBu) ₄		95.5	9.6	15.52	0.72	0.64	7.15
137	Ti(OiPr) ₄		90.4	9.2	15.49	0.71	0.64	7.04
138	Ti(acac) ₂ (OiPr) ₂		94.6	9.2	14.83	0.72	0.65	6.94
139	Ti=O(L1) ₂		109.6	9.3	14.53	0.72	0.65	6.8

[0118] [表8-2]

実施例	金属原子錯体	構造式	粘度 mPa・s (振動式)	膜厚 (μm)	光電変換効率			
					Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
140	Ti=O(L2)2		102.4	9.5	14.57	0.72	0.65	6.82
141	Ti(L2)2(OnBu)2		98.1	9.7	14.82	0.71	0.65	6.84
142	Ti(L3)(OiPr)3		93.3	9.6	15.45	0.71	0.64	7.02
143	Ti(L4)2(OiPr)2		106.2	9	14.14	0.72	0.66	6.72
144	Ti(L5)(OiPr)3		96.2	9.2	14.66	0.72	0.65	6.86

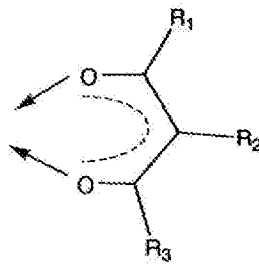
[0119] 表8より、金属原子錯体（有機チタネート）の種類を変更しても、本発明の効果が十分に達成されることが認められる。

[0120] 表8中、iPrはイソプロピル基、nBuはノルマルブチル基を示す。

また、表8中における一般式（1a）または（1b）で示される金属原子錯体の配位子を下記一般式（5）で表し、その場合のacacおよびL1～L5を表9で示す。

[0121] 一般式（5）

[化6]



(矢印は酸素原子から金属原子への配位結合またはイオン結合を示す。破線はジケトナート化合物構造中の非局在結合を示す。)

[0122] [表9]

配位子 の記号 →	acac	L1	L2	L3	L4	L5
R1	-CH ₃	-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₂ CH=CH ₂	-OEt	-OCH ₂ CH ₂ OC(=O)CCH ₃ =CH ₂
R2	-H	-H	-H	-H	-H	-H
R3	-CH ₃	-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃

[0123] 以上のように、金属酸化物半導体粒子分散体を作製する際に、分散処理剤として金属原子錯体及びアミン化合物を併用し、溶剤中で酸化チタン粒子を分散することにより、その分散性を向上でき、該分散体中の酸化チタン濃度の増加、ひいては金属酸化物半導体電極の膜厚増加も可能となる。金属酸化物半導体電極の膜厚増加は、良好な光電変換性能の発現と電極作製時の印刷回数の削減につながる。

[0124] (5) 実施例 1 4 5 ~ 1 6 1

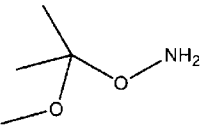
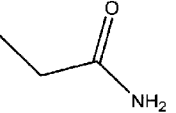
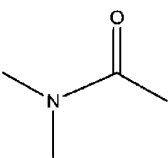
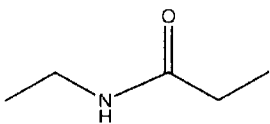
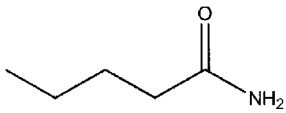
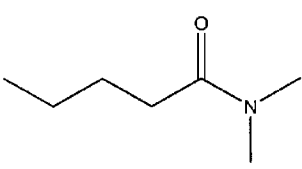
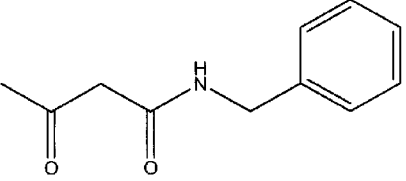
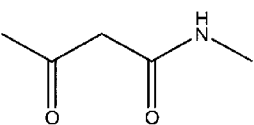
1-ヘキサノール 50.75 部に、チタンオキサイドアセチルアセトナート ($\text{TiO}(\text{acac})_2$) を 8 部、アミン化合物を 1.25 部、石原産業社製酸化チタン ST-01 (平均粒子径 7 nm) を 40 部加え、ジルコニアビーズと混合し、ペイントシェーカーを用いて分散することで金属酸化物半導体粒子分散体を得た。粘度は、山一電機社製超音波振動式粘度計を使用し、25℃での値を用いた。表 10 に分散処理剤として用いたアミン化合物と、分散体の粘度を示す。

実施例 1 4 5 ~ 1 5 2 は一般式 (2) のアミン化合物を用いた実施例、実

実施例 153～154 は一般式 (3) のアミン化合物を用いた実施例、実施例 155～161 は一般式 (4) のアミン化合物を用いた実施例をそれぞれ示す。

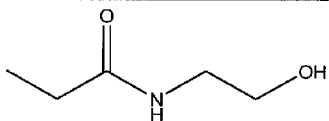
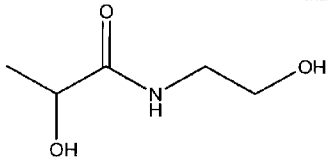
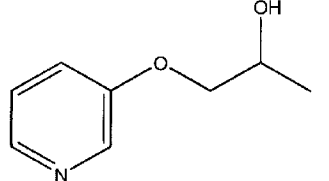
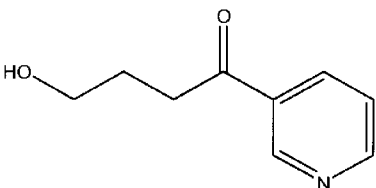
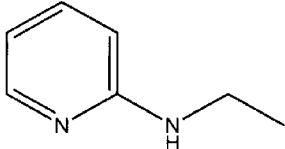
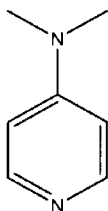
[0125] 表 10

[表10-1]

	アミン化合物	粘度 (mPa・s)
実施例145		266
実施例146		223
実施例147		298
実施例148		239
実施例149		267
実施例150		306
実施例151		281
実施例152		210

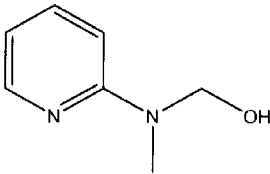
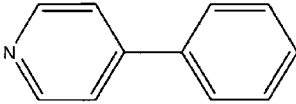
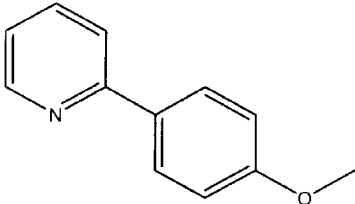
[0126]

[表10-2]

	アミン化合物	粘度 (mPa·s)
実施例153		173
実施例154		111
実施例155		102
実施例156		95
実施例157		133
実施例158		149

[0127]

[表10-3]

	アミン化合物	粘度 (mPa・s)
実施例159		93
実施例160		124
実施例161		121

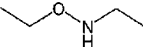
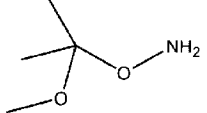
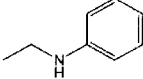
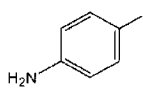
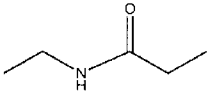
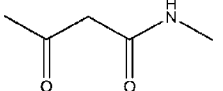
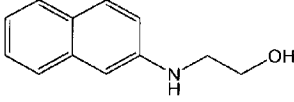
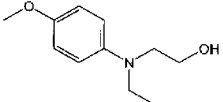
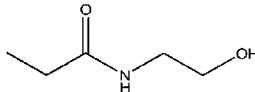
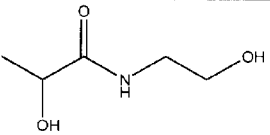
[0128] 以上のように、アミン化合物を使用することで、酸化チタンの分散性が向上したため、比較例1に比べて金属酸化物半導体粒子分散体の粘度が低下した。これにより、分散体中の酸化チタン濃度の増加も可能となる。

[0129] (6) 実施例161～183

分散助剤であるアミン化合物の種類、金属酸化物半導体粒子分散体の組成、およびスクリーン印刷用ペーストの組成を変更して金属酸化物半導体電極を作製した以外は、実施例123と同様にして光電変換素子の性能を測定した。使用したアミン化合物、分散体の組成と粘度（山一電機社製超音波振動式粘度計を使用し、25℃での値）を表11に、また、ペーストの調製組成、粘度（東機産業社製コーンプレートタイプ（E型）TV22型粘度計により測定、25℃での値）、金属酸化物半導体電極の膜厚及び光電変換効率を表12に示した。

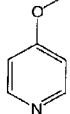
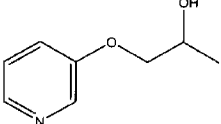
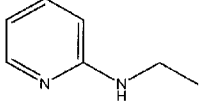
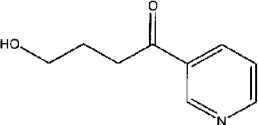
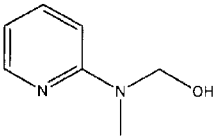
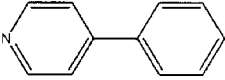
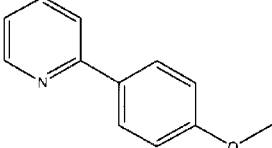
[0130] 表11

[表11-1]

	酸化チタン 石原産業社 製 ST-01	TiO(acac) ₂	アミン化合物		1-ヘキサノール	粘度 mPa・s (振動式)
			構造式	添加量		
実施例 162	35部	7部		1.25部	56.75部	118.6
実施例 163	34部	6.8部		1.25部	57.95部	108.1
実施例 164	35部	7部		1.25部	56.75部	114.2
実施例 165	34部	6.8部		1.25部	57.95部	117.5
実施例 166	35部	7部		1.25部	56.75部	119.4
実施例 167	36部	7.2部		1.25部	55.55部	118.3
実施例 168	38部	7.6部		1.25部	50.75部	127.5
実施例 169	38部	7.6部		1.25部	53.15部	134.2
実施例 170	38部	7.6部		1.25部	53.15部	125.1
実施例 171	40部	8部		1.25部	50.75部	122
実施例 172	42部	8.4部		1.25部	48.35部	116.3

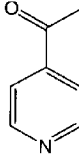
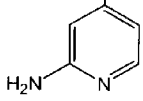
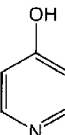
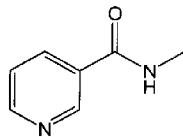
[0131]

[表11-2]

	酸化チタン 石原産業社 製 ST-01	TiO(acac) ₂	アミン化合物		1-ヘキサノール	粘度 mPa・s (振動式)
			構造式	添加量		
実施例 173	39部	7.8部		1.25部	51.95部	114.9
実施例 174	41部	8.2部		1.25部	49.55部	127.4
実施例 175	39部	7.8部		1.25部	51.95部	115.2
実施例 176	40部	8部		1.25部	50.75部	124
実施例 177	42部	8.4部		1.25部	48.35部	123.1
実施例 178	40部	8部		1.25部	50.75部	124
実施例 179	40部	8部		1.25部	50.75部	121

[0132]

[表11-3]

	酸化チタン 石原産業社 製 ST-01	TiO(acac) ₂	アミン化合物		1-ヘキサノール	粘度 mPa・s (振動式)
			構造式	添加量		
実施例 180	42部	8.4部		1.25部	48.35部	125.8
実施例 181	40部	8部		1.25部	50.75部	126
実施例 182	39部	7.8部		1.25部	51.95部	117.7
実施例 183	41部	8.2部		1.25部	49.55部	136.5

[0133] [表12]

	ペースト調製			処方指標 Resin/TiO ₂ (%)	粘度 E型 0.3rpm (Pa.s)	膜厚 (μm)	光電変換効率			
	分散体	エチルセルロース N-4	1-オクタノール				Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
実施例162	75.24部	12.38部	12.38部	47	214	5.8	12.18	0.74	0.66	5.95
実施例163	75.78部	12.11部	12.11部	47	227	5.6	11.90	0.74	0.67	5.9
実施例164	75.24部	12.38部	12.38部	47	210	5.9	12.27	0.73	0.66	5.91
実施例165	75.78部	12.11部	12.11部	47	236	5.7	11.72	0.74	0.67	5.81
実施例166	75.24部	12.38部	12.38部	47	221	5.8	12.68	0.73	0.66	6.11
実施例167	74.72部	12.64部	12.64部	47	218	6.1	12.84	0.72	0.65	6.01
実施例168	73.68部	13.16部	13.16部	47	236	6.4	13.33	0.73	0.66	6.42
実施例169	73.68部	13.16部	13.16部	47	243	6.5	13.22	0.73	0.66	6.37
実施例170	73.68部	13.16部	13.16部	47	234	6.4	13.05	0.73	0.65	6.19
実施例171	72.77部	13.62部	13.62部	47	248	7.4	13.26	0.72	0.64	6.11
実施例172	71.79部	14.11部	14.11部	47	263	8.7	14.39	0.72	0.64	6.63
実施例173	73.17部	13.41部	13.41部	47	224	6.6	12.41	0.73	0.66	5.98
実施例174	72.28部	13.86部	13.86部	47	264	8.6	13.51	0.71	0.64	6.14
実施例175	73.17部	13.41部	13.41部	47	230	6.7	12.86	0.73	0.65	6.1
実施例176	72.77部	13.62部	13.62部	47	256	7.4	13.44	0.71	0.66	6.3
実施例177	71.69部	14.11部	14.11部	47	251	8.8	14.27	0.72	0.65	6.68
実施例178	72.7部	13.62部	13.62部	47	252	7.3	13.35	0.72	0.65	6.25
実施例179	72.7部	13.62部	13.62部	47	247	7.2	12.83	0.73	0.66	6.18
実施例180	71.69部	14.11部	14.11部	47	261	8.7	14.56	0.72	0.64	6.71
実施例181	72.68部	13.66部	13.66部	47	260	7.6	13.27	0.72	0.65	6.21
実施例182	73.17部	13.41部	13.41部	47	239	6.8	12.58	0.73	0.66	6.06
実施例183	72.28部	13.86部	13.86部	47	273	8.7	13.64	0.71	0.64	6.2

[0134] 表12中、処方指標 Resin/TiO₂は、表7の重量比と同じである。
アミン化合物を用いることで金属酸化物半導体粒子分散体の分散性が向上

し、該分散体中における酸化チタン濃度を向上させることができ、ペースト調製後、スクリーン印刷により作製した金属酸化物半導体電極の膜厚増加も可能となる。これにより、金属酸化物半導体電極の比表面積が増加し、より多くの増感色素を吸着できるため、光電変換効率を増加させることができる。

[0135] 本願の開示は、2010年11月5日に出願された特願2010-247994号に記載の主題と関連しており、それらのすべての開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。したがって、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

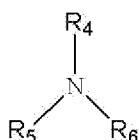
請求の範囲

[請求項1] アミン化合物と、アルコキシ基およびジケトナート基のうちの少なくとも一つを有する有機チタネートと、溶剤とを含む金属酸化物半導体粒子分散体。

[請求項2] アミン化合物が、下記一般式（2）で示される化合物である、請求項1記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

一般式（2）

[化1]



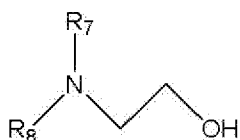
〔式中、 $R_4 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基を表す。〕

[請求項3] $R_4 \sim R_6$ のうち少なくとも一つはヒドロキシ基で置換されたアルキル基である、請求項2記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

[請求項4] アミン化合物が、一般式（3）で示される化合物である、請求項2記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

一般式（3）

[化2]



〔式中、 R_7 および R_8 は、それぞれ独立に水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基を表す。〕

[請求項5] R_7 及び R_8 がメチル基である、請求項4記載の金属酸化物半導体

粒子分散体。

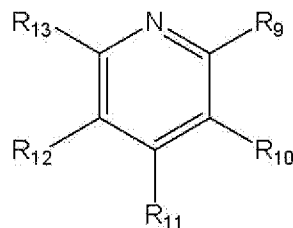
[請求項6] R_7 及び R_8 がヒドロキシエチル基である、請求項4記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

[請求項7] アミン化合物が、置換基を有しても良い含窒素芳香族複素環化合物である、請求項1記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

[請求項8] アミン化合物が、一般式(4)で示される化合物である、請求項7記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

一般式(4)

[化3]



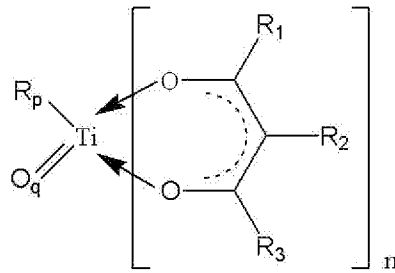
(式中、 $R_9 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基、無置換もしくは置換基を有するアルキルアミノ基、無置換もしくは置換基を有するアリール基、無置換もしくは置換基を有するアルキルカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、N-アルキルカルバモイル基、アルコキシカルボニル基を表す。)

[請求項9] $R_9 \sim R_{13}$ が、全て水素原子である、請求項8に記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

[請求項10] 前記有機チタネートが、下記一般式(1b)で示される化合物である、請求項1記載の金属酸化物半導体粒子分散体。

一般式(1b)

[化4]



(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を示す。矢印は酸素原子からTiへの配位結合またはイオン結合を示す。破線はジケトナート化合物構造中の非局在結合を示す。 n は0～4の整数であり、ジケトナート化合物の配位数を示す。 R は、アルコキシ基を示す。 p は、0～4の整数を示す。 O は、酸素原子を示す。 q は、0または1の整数を示す。 q が0の場合、 $p + n = 4$ である。 q が1の場合、 $p + n = 2$ である。)

[請求項11]

導電性基材と、

請求項1～10のいずれか1項に記載の金属酸化物半導体粒子分散体を用いて該導電性基材上に形成された膜と、

を備える金属酸化物半導体電極。

[請求項12]

請求項11に記載の金属酸化物半導体電極、増感色素、電解質、及び導電性対極を具備する光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, C01G23/047(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i,
H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, C01G23/047, C09D185/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X A	JP 2007-44657 A (Mie-Ken), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraph [0017] (Family: none)	1-4, 6, 11-12 5, 7-10
X Y A	JP 2002-231326 A (NEC Corp.), 16 August 2002 (16.08.2002), claims; paragraphs [0064] to [0065] (Family: none)	1-2, 11-12 3-4, 6 5, 7-10
Y	JP 2009-65216 A (Seiko Epson Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraphs [0129] to [0141] (Family: none)	3-4, 6



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
17 November, 2011 (17.11.11)

Date of mailing of the international search report
29 November, 2011 (29.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074852

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order that a group of inventions set forth in claims comply with the requirement of unity, it is required that a special technical feature for so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept is present, but the inventions set forth in claims 1-12 are considered to be linked with one another by only the matter set forth in claim 1.

However, the above-said matter cannot be a special technical feature, since the matter is disclosed in the prior art documents, for example, JP 2007-44657 A (Mie-Ken), 22 February 2007 (22.02.2007) and JP 2002-231326 A (NEC Corp.), 16 August 2002 (16.08.2002).

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074852

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, there is no special technical feature among a group of inventions in claims 1-12 for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions in claims 1-12 does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, C01G23/047(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00, C01G23/047, C09D185/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X A	JP 2007-44657 A (三重県) 2007.02.22, 【特許請求の範囲】、【0 0 1 7】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 11-12 5, 7-10
X Y A	JP 2002-231326 A (日本電気株式会社) 2002.08.16, 【特許請求の範囲】、【0 0 6 4】 - 【0 0 6 5】 (ファミリーなし)	1-2, 11-12 3-4, 6 5, 7-10
Y	JP 2009-65216 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.03.26, 【0 1 2 9】 - 【0 1 4 1】 (ファミリーなし)	3-4, 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

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 1

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)

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

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲の請求項1-12に係る一群の発明は、請求項1に記載されている事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 2007-44657 A（三重県）2007.02.22 や JP 2002-231326 A（日本電気株式会社）2002.08.16 に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求項1-12に係る一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求項1-12に係る一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。