

(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
2016年12月29日(29.12.2016)



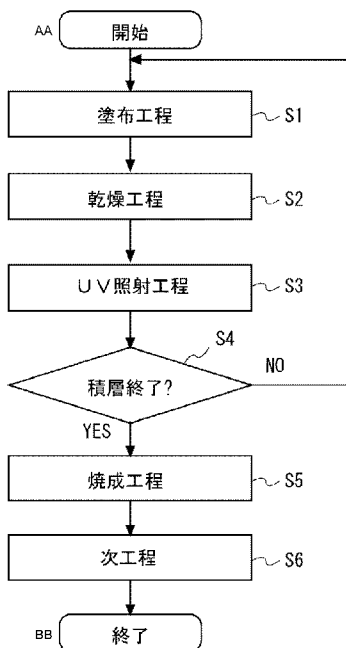
(10) 国際公開番号
WO 2016/208116 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 49/00 (2006.01) B05D 3/02 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) B05D 3/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002410
- (22) 国際出願日: 2016年5月17日(17.05.2016)
- (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 2015-127653 2015年6月25日(25.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本マイクロニクス (KA-BUSHIKI KAISHA NIHON MICRONICS) [JP/JP]; 〒1808508 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 友和(SAITO, Tomokazu); 〒1808508 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6番8号 株式会社日本マイクロニクス内 Tokyo (JP). 出羽 晴匡(DEWA, Harutada); 〒1808508 東京都武蔵野市吉祥寺本町2丁目6番8号 株式会社日本マイクロニクス内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目33番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 二次電池の製造方法



- S1 Coating step
- S2 Drying step
- S3 UV irradiation step
- S4 Lamination complete?
- S5 Baking step
- S6 Next step
- AA Start
- BB End

(57) Abstract: A secondary battery manufacturing method according to the present invention is a method for manufacturing a secondary battery which includes a charging layer that captures electrons by forming energy levels in a band gap by causing a photo-excited structural change in an n-type metal oxide semiconductor coated with an insulating material, the method comprising: a coating step (S1) of coating a coating liquid so as to form a coating film including components that will form the charging layer (18); a drying step (S2) of forming a post-drying coating film by drying the coating liquid coated in the coating step (S1); a UV irradiating step (S3) of irradiating the post-drying coating film that has passed through the drying step (S2) with ultraviolet light so as to form a post-UV irradiation coating film; and, after repeating a plurality of sets each including the coating step (S1), the drying step (S2), and the irradiating step (S3) to form a plurality of layers of the post-UV irradiation coating film, a baking step (S5) of baking the plurality of layers of the post-UV irradiation coating film.

(57) 要約: 本発明にかかること二次電池の製造方法は、絶縁性物質で覆われたn型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー順位を形成して電子を捕獲する充電層を有する二次電池の製造方法であって、充電層(18)となる成分が含まれる塗布膜を形成するため、塗布液を塗布する塗布工程(S1)と、塗布工程(S1)で塗布された塗布液を乾燥させて、乾燥後塗布膜を形成する乾燥工程(S2)と、乾燥工程(S2)を経た乾燥後塗布膜に紫外線を照射して、UV照射後塗布膜を形成するUV照射工程(S3)と、塗布工程(S1)、乾燥工程(S2)、及び照射工程(S3)を1セットとして、複数セット繰り返し、UV照射後塗布膜を複数層形成した後に、複数層のUV照射後塗布膜を焼成する焼成工程(S5)と、を備えたものである。

WO 2016/208116 A1

ロシア (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))

明 細 書

発明の名称：二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 紫外線照射による金属酸化物の光励起構造変化を利用した電池（以下、量子電池という）が、本出願の出願人により開発されている（特許文献1）。特許文献1に開示された二次電池は、全固体型でかつ充放電過程に化学反応を用いていない点で安全であり、また出力密度・電力密度の点でリチウムイオン電池を凌駕する技術として期待されている。特許文献1の二次電池は、基板上に、第1電極、n型金属酸化物半導体層、充電層、p型金属酸化物半導体層、及び第2電極が積層された構造を有している。

[0003] 特許文献1では、塗布熱分解法により充電層を形成している。具体的には、塗布工程、乾燥工程、焼成工程、紫外線照射工程の順で実施することで、充電層が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012/046325号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような電池では、充電層の体積を大きくすることで、充電容量を増加させることができると考えられる。このため、充電層の厚さをより厚くすることが望まれる。しかしながら、充電層を厚くすると充電層を均一に形成することが困難になってしまう。充電層が不均一になってしまうと、十分な電池性能を得ることができない恐れがある。さらには、生産性を高くするためには、各工程でのプロセス時間を短縮したり、工程数を減らしたりすることが望まれる。

[0006] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、高性能の二次電池を高い生産性で製造することができる二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様に係る二次電池の製造方法は、絶縁性物質で覆われたn型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー順位を形成して電子を捕獲する充電層を有する二次電池の製造方法であって、前記充電層となる成分が含まれる塗布膜を形成するため、塗布液を塗布する塗布工程と、前記塗布工程で塗布された塗布液を乾燥させて、乾燥後塗布膜を形成する乾燥工程と、前記乾燥工程を経た前記乾燥後塗布膜に紫外線を照射して、UV照射後塗布膜を形成する照射工程と、前記塗布工程、前記乾燥工程、及び前記照射工程を複数回繰り返して、各UV照射後塗布膜を複数層形成した後に、前記複数層の前記UV照射後塗布膜を焼成し、複数層の焼成後塗布膜を形成する焼成工程と、を備えたものである。これにより、高性能の二次電池を高い生産性で製造することができる。

[0008] 上記の製造方法において、前記複数層の前記UV照射後塗布膜を塗布する間に前記UV照射後塗布膜を焼成しないようにしてもよい。これにより、製造時間の短縮、及び設備使用時間の削減が可能となり、より生産性を向上することができる。

[0009] 上記の製造方法において、前記焼成工程での焼成温度が、前記乾燥工程での乾燥温度よりも高くなっていてもよい。これにより、乾燥工程において、電池性能に影響を及ぼす程度の温度まで上げる必要がなくなり、高い電池性能を維持することができる。

[0010] 上記の製造方法において、前記複数層の前記焼成後塗布膜に紫外線を照射して、充電層を形成してもよい。これにより、エネルギーの充電が可能な充電層を形成することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高性能の二次電池を高い生産性で製造することができる

二次電池の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、本発明による量子電池10の断面構造を示す図である。
- [図2]図2は、図1における充電層18の構造を詳細に説明する図である。
- [図3]図3は、充電層18の製造方法の工程を説明するフローチャートである。
- [図4]図4は、具体的な焼成時間の一例を示す表である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の実施形態の一例について図面を参照して説明する。以下の説明は、本発明の好適な実施形態を示すものであって、本発明の範囲が以下の実施形態に限定されるものではない。
- [0014] 本発明は、充電層に光励起構造変化技術を採用した新たな充電原理に基づく電池（以下、本明細書においては、量子電池とする）の製造方法に関するものである。量子電池は、充放電が可能な二次電池である。
- [0015] 光励起構造変化とは、光の照射により励起された物質の原子間距離が変化する現象である。例えば、酸化スズ等非晶質の金属酸化物であるn型金属酸化物半導体が光励起構造変化を生ずる性質を有している。光励起構造変化現象により、n型金属酸化物半導体のバンドギャップ内に新たなエネルギー準位が形成される。
- [0016] （電池の構造）
- 図1は、本発明による量子電池の断面構造を示す図である。図1において、量子電池10は、基板12上に、第1電極14、n型金属酸化物半導体層16、エネルギーを充電する充電層18、p型金属酸化物半導体層20、及び第2電極22がこの順序で積層された積層構造を有している。
- [0017] 基板12は、絶縁性の物質でも導電性の物質でもよい。例えば、基板12の材料としては、ガラス基板や高分子フィルムの樹脂シート、あるいは金属箔シート等を使用することが可能である。
- [0018] 第1電極14と第2電極22には、導電層が含まれていればよい。例えば

、第1電極としては、チタン (Ti) 等の金属電極を用いることができる。また、第2電極としては、クロム (Cr) 又は銅 (Cu) 等の金属電極を用いることができる。他の金属電極として、アルミニウム (Al) を含む銀 (Ag) 合金膜等がある。その形成方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、真空蒸着、化学蒸着等の気相成膜法を挙げることができる。また、金属電極は電解メッキ法、無電解メッキ法等により形成することができる。メッキに使用される金属としては、一般に銅、銅合金、ニッケル、アルミ、銀、金、亜鉛又はスズ等を使用することが可能である。

[0019] n型金属酸化物半導体層16の材料としては、二酸化チタン (TiO₂)、酸化スズ (SnO₂) 又は酸化亜鉛 (ZnO) 等を使用することが可能である。

[0020] 充電層18の材料としては、微粒子のn型金属酸化物半導体を使用することが可能である。n型金属酸化物半導体は、紫外線照射により光励起構造変化して、充電機能を備えた層となる。n型金属酸化物半導体は、シリコンの絶縁性被膜で覆われている。充電層18で使用可能なn型金属酸化物半導体材料としては、二酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛が好適である。二酸化チタン、酸化スズ、及び酸化亜鉛のうちいずれか2つを組み合わせた材料、あるいは3つを組み合わせた材料を使用することが可能である。

[0021] さらに、本実施形態では充電層18が複数の塗布膜18a~18cにより形成されている (つまり、充電層18が複数の塗布膜18a~18cの積層構造となっている)。ここでは、充電層18が3層の塗布膜18a~18cにより形成されている例を示しているが、2層又は4層以上の塗布膜が積層された積層構造であってもよい。

[0022] 充電層18上に形成したp型金属酸化物半導体層20は、上部の第2電極22からの充電層18に電子が注入されるのを防止するために設けられている。p型金属酸化物半導体層20の材料としては、酸化ニッケル (NiO)、及び銅アルミ酸化物 (CuAlO₂) 等を使用することが可能である。

[0023] なお、本実施形態における基板 1 2 上の積層順は、反対でもよい。すなわち、第 1 電極 1 4 を最上層、第 2 電極 2 2 を最下層にした積層構造であってもよい。次に実際に試作した例を示す。

[0024] (試作例)

基板 1 2 はガラスを用いて形成した。このガラスの基板 1 2 上に、第 1 電極 1 4 として、チタンの導電膜を、さらに第 1 電極 1 4 上に n 型金属酸化物半導体層 1 6 を二酸化チタン (TiO_2) を使用してスパッタリング法で形成した。p 型金属酸化物半導体層 2 0 は酸化ニッケルをスパッタリングにより形成し、第 2 電極 2 2 は、クロムの導電膜により形成した。

[0025] (充電層 1 8 の構造)

充電層 1 8 は、絶縁性物質で覆われた n 型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー順位を形成して電子を捕獲する。充電層 1 8 の構造について以下に詳細を説明する。

[0026] 図 2 は、図 1 における充電層 1 8 の構造を詳細に説明する図である。充電層 1 8 は、絶縁性被膜 2 8 としてシリコンを、n 型金属酸化物半導体 2 6 として二酸化チタンを使用しており、シリコンで覆われた二酸化チタンが充填された構造となっている。充電層 1 8 は、二酸化チタンが紫外線照射されて光励起構造変化により、エネルギーを蓄えることができる機能を有している。

[0027] 充電層 1 8 に使用される n 型金属酸化物半導体 2 6 の材料としては、二酸化チタン、酸化スズ、または酸化亜鉛であり、金属の脂肪酸酸塩を製造工程で分解して生成される。このため、金属の脂肪酸酸塩としては、酸化性雰囲気下で紫外線を照射すること、又は焼成することにより分解又は燃焼し、金属酸化物に変化するものが使用される。脂肪酸酸としては、例えば、脂肪酸モノカルボン酸や、脂肪酸ジカルボン酸、脂肪酸トリカルボン酸、脂肪酸テトラカルボン酸等の脂肪酸ポリカルボン酸が使用可能である。

[0028] より具体的には、飽和脂肪酸モノカルボン酸として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸

、ステアリン酸等が挙げられる。不飽和脂肪族モノカルボン酸としては、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、リノレン酸、オレイン酸等の高度不飽和モノカルボン酸が使用可能である。

[0029] また、脂肪族酸塩は、加熱により分解又は燃焼しやすく、溶剤溶解性が高く、分解又は燃焼後の膜が緻密であり、取り扱い易く安価であり、金属との塩の合成が容易である等の理由から、脂肪族酸と金属との塩が好ましい。

[0030] 絶縁性被膜 28 には、シリコンの他、無機絶縁物として鉱油、酸化マグネシウム (MgO)、二酸化ケイ素 (SiO₂) 等でもよく、絶縁性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアイミド、酢酸セルロースなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂でもよい。

[0031] (充電層 18 の製造方法)

図 3 は、充電層 18 の製造方法の工程を説明するフローチャートである。

[0032] まず、基板 12 上に第 1 電極 14 と n 型金属酸化物半導体層 16 を形成した基板を用意する。なお、第 1 電極 14 と n 型金属酸化物半導体層 16 は、上記したように、スパッタリング法等により形成することができる。そして、n 型金属酸化物半導体層 16 の上に、塗布液を塗布する (塗布工程: S1)。すなわち、充電層 18 となる成分が含まれる塗布膜 18a を形成するため、塗布液を塗布する。具体的には、脂肪酸チタンとシリコンオイルを溶媒に混合して攪拌し、塗布液を作製する。塗布液には、充電層となる成分が含まれていればよい。次に、用意した基板を回転させながらスピナーにより、塗布液を二酸化チタンを含む層上にスピコートする。基板の回転により、0.3~1 μm の薄い層 (塗布膜 18a) が形成される。この層は、具体的にはシリコンが被膜された二酸化チタンの金属塩がシリコン層中に埋められている構造と考えられ、空隙部は存在しない。なお、スピコート法に限らず、ディップコート法、ダイコート法、スリットコート法、グラビア

コート法、スプレーコート法、カーテンコート法などによって、n型金属酸化物半導体層16上に塗布膜を形成してもよい。なお、塗布工程S1の前に、紫外線照射などによって、n型金属酸化物半導体層16に対して表面処理を行ってもよい。

[0033] 塗布工程S1の後、基板12に塗布された塗布液を乾燥させる（乾燥工程：S2）。乾燥工程S2により塗布液が乾燥することで、塗布液中の溶媒が揮発して、流動的な塗布液が仮固めされた塗布膜18aとなる。よって、基板12のハンドリングを容易に行うことができる。例えば、基板12をホットプレート上に配置して、所定の温度で、所定時間加熱して、塗布膜中の溶媒を揮発させる。乾燥工程S2は、ハンドリングを容易にするため、塗布膜18aが仮固めできる温度、及び時間で実施すればよい。乾燥方法としては、ホットプレートに限らず、遠赤外線を用いた加熱乾燥や、真空処理による減圧乾燥、熱風循環による乾燥を用いることができる。乾燥工程S2は、溶媒を飛ばすために行われる。よって、乾燥温度は、200℃以下とすることが好ましい。乾燥工程S2の後、塗布膜18aは乾いているが、完全には固まっていない状態となっている。乾燥工程S2によって仮固めされた状態の塗布膜18aを乾燥後塗布膜とする。

[0034] 乾燥工程S2を経た塗布膜18a（乾燥後塗布膜）に紫外線（以下、UV光）を照射する（UV照射工程：S3）。UV光を照射することで、塗布膜18aの表面を硬化させることができる。例えば、UV照射工程S3では、1～5分程度の時間、塗布膜18aにUV光を照射している。こうすることで、塗布膜18aの表面を硬化することができる。UV照射工程S3によって表面が硬化した状態の塗布膜18aをUV照射後塗布膜とする。

[0035] UV照射工程S3の後、所定の層数の塗布膜（UV照射後塗布膜）の積層が終了しているか否かを判定する（S4）。所定の層数の積層が終了していない場合（S4：NO）、塗布工程S1に戻る。すなわち、所定の層数の塗布膜が形成されていない場合、塗布膜を積層する。ここでは、1層目の塗布膜18aの上に、2層目の塗布膜18bが形成される。上記と同様に、塗布

工程 S 1、乾燥工程 S 2、及び照射工程 S 3を行う。塗布工程 S 1、乾燥工程 S 2、及び、UV照射工程 S 3を1セットとして、このセットを複数セット繰り返し行って、所定の層数の塗布膜（UV照射後塗布膜）を形成する。ここでは、3層の塗布膜 18 a～18 cが積層される。

[0036] 所定の層数の積層が終了した場合（S 4：YES）、次の焼成工程（焼成工程：S 5）に移る。なお、塗布工程 S 1、乾燥工程 S 2、及びUV照射工程 S 3は、それぞれ同じ条件で繰り返し行われていてよいし、異なる条件で行われていてもよい。

[0037] 焼成工程 S 5では、塗布膜 18 a～18 c（UV照射後塗布膜）を焼成する。焼成工程 S 5において基板 12の温度を上げることで、塗布膜 18 a～18 c中の結合状態の構造を変化させることができる。例えば、基板 12を熱処理炉に配置して、大気中にて380℃～400℃、5～30分間、熱処理を行う。500℃以下で熱処理することで、脂肪酸の分子結合を切ることができる。なお、焼成工程 S 5での熱処理は、大気加熱処理に限らず、真空加熱やガス雰囲気中での加熱などであってもよい。焼成工程 S 5の焼成温度は、乾燥工程 S 2の乾燥温度よりも高温となる。すなわち、焼成工程 S 5では、基板 12を乾燥工程 S 2中の乾燥温度よりも高温にする。焼成工程 S 5によって焼成された塗布膜 18 a～18 cを焼成後塗布膜とする。

[0038] なお、焼成工程 S 5の後、次工程に移行する（次工程：S 6）。次工程 S 6では、例えば、塗布膜 18 a～18 c（焼成後塗布膜）に紫外線を照射する。この紫外線照射により、塗布膜 18 a～18 c（焼成後塗布膜）の二酸化チタンの原子間距離を変化させて光励起構造変化現象を生起させる。この結果、二酸化チタンのバンドギャップ内に新たなエネルギー準位が形成される。この新たなエネルギー準位に電子が捕獲されることによりエネルギーの充電が可能となる。

[0039] 例えば、低圧水銀ランプを用いて、紫外線を照度20～50 mW/cm²で2～4時間程度照射する。焼成後塗布膜 18 a～18 cの分子構造に変化が生じ、充電できる層となるまで、紫外線照射を繰り返し行う。このようにす

ることで、充電層 18 が形成される。

なお、紫外線光源としては、低圧水銀ランプに限らず、高圧水銀ランプ、キセノンランプを用いることができる。

[0040] 充電層 18 上に P 型金属酸化物半導体層 20 や第 2 電極 22 などを形成することができる。紫外線光源は、波長 405 nm 以下の光を出射するものであることが好ましい。次工程 S6 での紫外線の照射量は、UV 照射工程 S3 での照射量よりも高くなっている。

[0041] 充電層 18 が形成された後、上記したように、P 型金属酸化物半導体層 20、第 2 電極 22 を形成する。このようにして、量子電池 10 が完成する。

[0042] (効果)

本実施形態にかかる製造方法では、塗布工程 S1、乾燥工程 S2、及び UV 照射工程 S3 を 1 セットとして、このセットを繰り返し行い、所定の層数の UV 照射後塗布膜を積層する。したがって、充電層 18 を厚くすることができ、充電容量を向上することができる。

[0043] さらに、塗布膜を繰り返し積層する際において、本実施形態では、乾燥後塗布膜の表面に UV 照射工程 S3 を行った後、塗布工程 S1 を行っている。すなわち、UV 照射工程 S3 により UV 硬化（乾燥）された下層の UV 照射後塗布膜の上から、上層の塗布膜が成膜される。これにより、上層の塗布膜を成膜する際の、上層の塗布膜に対する下層の塗布膜の剥離、下層の塗布膜の溶解を低減させることができる。よって、上下の塗布膜の膜ムラを防ぐことができる。したがって、均一に UV 照射後塗布膜 18a~18c を積層することができ、高性能の量子電池 10 を製造することができる。

[0044] また、積層毎に UV 照射工程 S3 を行うことにより、乾燥後塗布膜 18a~18c の表面を UV 硬化している。UV 照射工程 S3 の前工程である乾燥工程 S2 で、塗布膜 18a~18c の表面を完全に乾燥させる必要がなくなる。よって、乾燥工程 S2 での温度を電池性能に影響を及ぼす程度の温度まで上げる必要がなくなり、高い電池性能を維持することができる。さらに、乾燥温度は焼成温度よりも低いため、乾燥工程 S2 での温度を電池性能に影響

響を及ぼす程度の温度まで上げる必要がなくなり、高い電池性能を維持することができる。例えば、本実施形態にかかる製造方法では、塗布膜中の結合状態の構造を変化させる焼成温度まで、基板12を繰り返し昇温する必要がなくなる。よって、本実施形態にかかる製造方法では、塗布膜が複数回焼成温度まで加熱されるのを防ぐことができる。これにより、量子電池10の電池性能の劣化を防ぐことができる。

[0045] また、本実施形態では、複数層のUV照射後塗布膜18a~18cを形成した後で、複数層のUV照射後塗布膜18a~18cを一括で焼成している。このようにすることで、製造時間を短縮することができる。例えば、1回の焼成工程S5が4時間であり、3層積層すると仮定する。3回の塗布工程S1の都度、4時間の焼成を行うとすると、焼成工程S5の合計時間は12時間(4時間×3)となる。本実施形態では、3回の塗布工程S1を実施した後、一括で焼成工程S5を実施しているため、焼成工程S5の時間は4時間となる。よって、本実施形態では、焼成時間を8時間短縮することができる。また、UV照射工程S3の時間は1~5分であり、焼成工程S5と比較して十分に短い。これにより、高性能の量子電池10を高い生産性で製造することができる。

[0046] もちろん、焼成工程S5を複数回行ってよい。例えば、1層目と2層目のUV照射後塗布膜を形成した後、第1の焼成工程S5を行い、3層目と4層目のUV照射後塗布膜を形成した後、第2の焼成工程S5を行うようにしてもよい。この場合も、各層のUV照射後塗布膜の形成には、塗布工程S1、乾燥工程S2、及びUV照射工程S3を行うことが好ましい。

[0047] 図4は、具体的な焼成時間の一例を示す表である。図4では、塗布工程S1毎に焼成を行った製法1と、塗布を複数回行った後、一括して焼成を行った製法2の焼成時間がそれぞれ示されている。

[0048] 2層の塗布膜を形成した場合において、塗布工程S1毎に焼成を行う製法1では、焼成時間の合計時間は8.5時間となる。一方、2層のUV照射後塗布膜を形成した場合において、一括して焼成を行う製法2では、焼成時間

は4.5時間となる。

[0049] 2層の塗布膜の形成を2セット繰り返す場合(2層×2)、製法1では焼成時間は、17時間となる。すなわち、合計4回焼成を行うため、製法1の2層の焼成時間(8.5時間)の2倍となる。一方、製法2では、2層のUV照射後塗布膜を一括焼成しているため、2回の焼成を行うこととなる。よって、焼成時間は、製法2の2層の焼成時間(4.5時間)の2倍、すなわち9時間となる。

[0050] 3層の塗布膜を形成した場合において、塗布工程S1毎に焼成を行う製法1では、焼成時間の合計時間は13時間となる。一方、3層のUV照射後塗布膜を形成した場合において、一括して焼成を行う製法2では、焼成時間は5時間となる。3層を一括して焼成する場合、充電層18の厚さが厚くなるため、2層の場合よりも、焼成時間が長くなる。

[0051] 3層の塗布膜の形成を2セット繰り返す場合(3層×2)、製法1では焼成時間は、26時間となる。すなわち、合計6回焼成を行うため、製法1の3層の焼成時間(13時間)の2倍となる。一方、製法2では、3層のUV照射後塗布膜を一括焼成しているため、2回の焼成を行うこととなる。よって、焼成時間は、製法2の3層の焼成時間(5時間)の2倍、すなわち10時間となる。

[0052] 製法2のように、複数のUV照射後塗布膜を形成した後、一括して複数のUV照射後塗布膜を焼成することで、製造時間を短縮することができる。よって、製法2によると生産性を向上させることができる。

[0053] もちろん、充電層18は、2層又は3層に限られるものではなく、4層以上有していてもよい。塗布膜を複数層、すなわち2層以上積層する場合に、上記の製法2は、適用可能である。塗布膜の積層毎に行われていた3~4時間の焼成工程S5を省略することができるため、製造時間の短縮、及び設備使用時間の削減が可能となる。また、製法2では、一括して複数のUV照射後塗布膜を焼成するため、工程数の削減も可能となる。よって、製法2では、生産性を向上することができ、量子電池の低コスト化に資することができる。

る。

[0054] 以上、本発明の実施形態の一例を説明したが、本発明はその目的と利点を損なうことのない適宜の変形を含み、更に、上記の実施形態による限定は受けない。

[0055] この出願は、2015年6月25日に出願された日本出願特願2015-127653を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

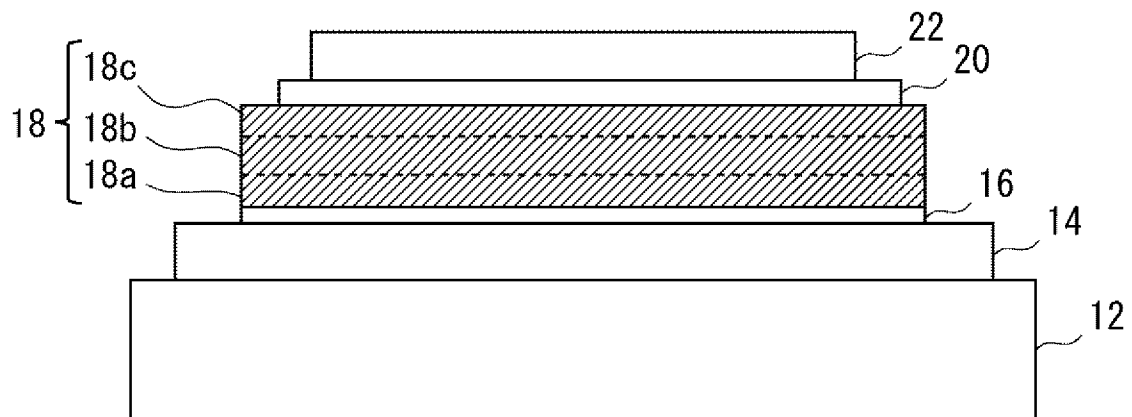
符号の説明

- [0056] 10 量子電池
12 基板
14 第1電極
16 n型金属酸化物半導体層
18 充電層
18a～18c 乾燥後塗布膜、UV照射後塗布膜、焼成後塗布膜
20 P型金属酸化物半導体層
22 第2電極

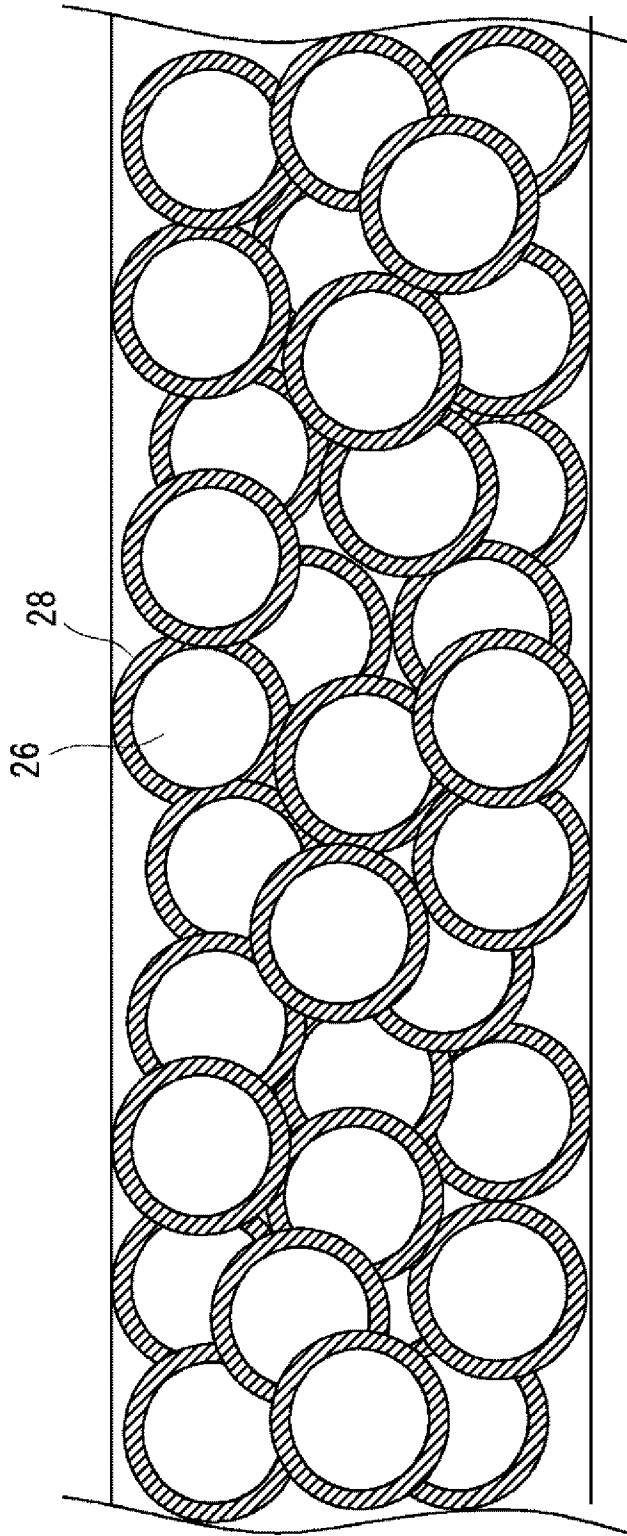
請求の範囲

- [請求項1] 絶縁性物質で覆われた n 型金属酸化物半導体を光励起構造変化させることによりバンドギャップ中にエネルギー順位を形成して電子を捕獲する充電層を有する二次電池の製造方法であって、
- 前記充電層となる成分が含まれる塗布膜を形成するため、塗布液を塗布する塗布工程と、
- 前記塗布工程で塗布された前記塗布液を乾燥させて、乾燥後塗布膜を形成する乾燥工程と、
- 前記乾燥後塗布膜に紫外線を照射して、UV 照射後塗布膜を形成する照射工程と、
- 前記塗布工程、前記乾燥工程、及び前記照射工程を 1 セットとして、複数セット繰り返して、前記 UV 照射後塗布膜を複数層形成した後に、前記複数層の前記 UV 照射後塗布膜を焼成して、複数層の焼成後塗布膜を形成する焼成工程と、を備えた二次電池の製造方法。
- [請求項2] 前記複数層の前記 UV 照射後塗布膜を形成する間に各 UV 照射後塗布膜を焼成しない請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項3] 前記焼成工程での焼成温度が、前記乾燥工程での乾燥温度よりも高くなっている請求項 1 又は 2 に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項4] 前記複数層の前記焼成後塗布膜に紫外線を照射して、前記充電層を形成する請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の二次電池の製造方法。

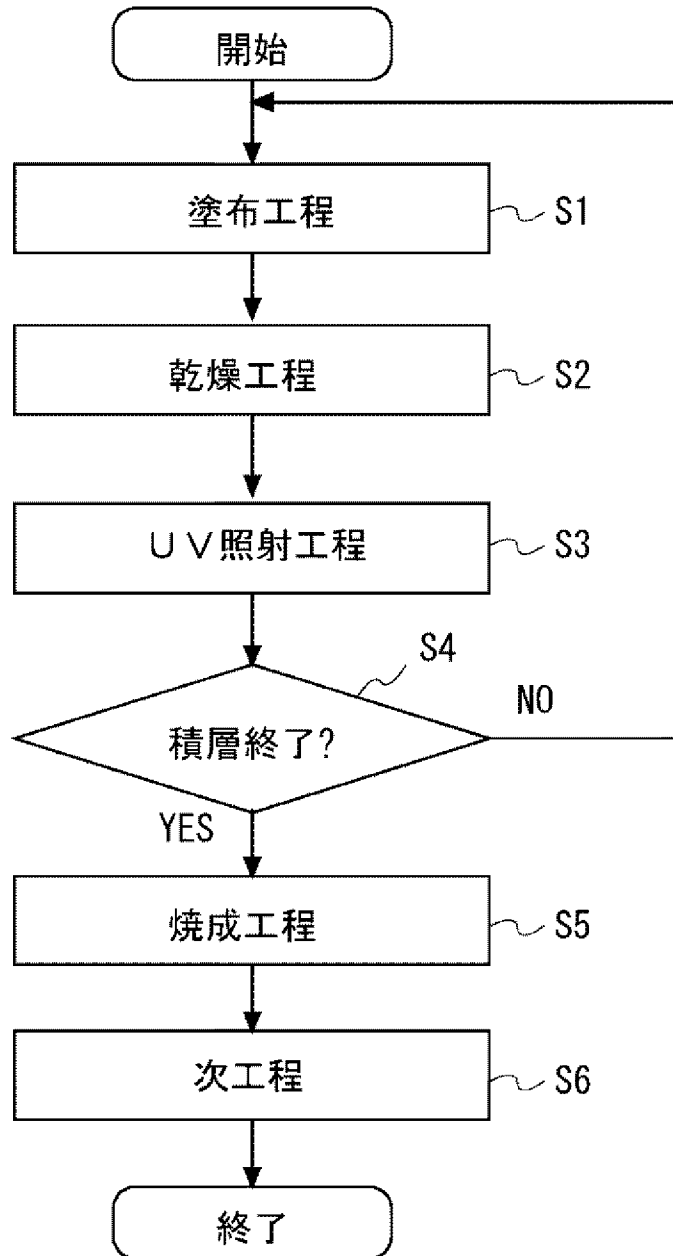
[図1]

10

[図2]



[図3]



[図4]

積層数	2層	2層×2	3層	3層×2
製法1	8.5hr	17hr	13hr	26hr
製法2	4.5hr	9hr	5hr	10hr

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/002410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L49/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D3/06(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)
H01L49/00, B05D1/36, B05D3/02, B05D3/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2012/046325 A1 (Guala Technology Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0023], [0034], [0039] to [0043]; fig. 1 to 11 & US 2013/0224596 A1 paragraphs [0032], [0043], [0048] to [0052]; fig. 1 to 11 & EP 2626909 A1	1-4
A	WO 2010/029751 A1 (Ulvac, Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0043], [0053]; fig. 1 to 10 & US 2011/0162710 A1 paragraphs [0244], [0303]; fig. 1 to 10 & EP 2328184 A1	1-4

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 15 July 2016 (15.07.16)	Date of mailing of the international search report 02 August 2016 (02.08.16)
--	---

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/JP2016/002410

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-23200 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraph [0036]; fig. 1 (Family: none)	1-4
P,A	JP 2016-28408 A (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 25 February 2016 (25.02.2016), paragraphs [0052] to [0063]; fig. 1 to 7 & US 2015/0270580 A1 paragraphs [0065] to [0076]; fig. 1 to 7 & EP 2924766 A3	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L49/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D3/06(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. H01L49/00, B05D1/36, B05D3/02, B05D3/06

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	WO 2012/046325 A1 (グエラテクノロジー株式会社) 2012.04.12, 段落 0023, 0034, 0039-0043, 図 1-11 & US 2013/0224596 A1, 段落 0032, 0043, 0048-0052, 図 1-11 & EP 2626909 A1	1-4
A	WO 2010/029751 A1 (株式会社アルバック) 2010.03.18, 段落 0043, 0053, 図 1-10 & US 2011/0162710 A1, 段落 0244, 0303, 図 1-10 & EP 2328184 A1	1-4

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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

15.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

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)

小山 満

5 F

9458

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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
A	JP 2011-23200 A (大日本印刷株式会社) 2011. 02. 03, 段落 0036, 図 1 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2016-28408 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2016. 02. 25, 段落 0052-0063, 図 1-7 & US 2015/0270580 A1, 段落 0065-0076, 図 1-7 & EP 2924766 A3	1-4