

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6271311号
(P6271311)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.		F I			
C 2 5 B	9/00	(2006.01)	C 2 5 B	9/00	G
H O 1 L	31/076	(2012.01)	H O 1 L	31/06	5 1 O
H O 1 L	31/0687	(2012.01)	H O 1 L	31/06	3 1 O
C 2 5 B	1/00	(2006.01)	C 2 5 B	1/00	Z
C 2 5 B	3/04	(2006.01)	C 2 5 B	3/04	

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-59593 (P2014-59593)
 (22) 出願日 平成26年3月24日(2014.3.24)
 (65) 公開番号 特開2015-183218 (P2015-183218A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日(2015.10.22)
 審査請求日 平成28年8月25日(2016.8.25)

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (72) 発明者 工藤 由紀
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内
 (72) 発明者 御子柴 智
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内
 (72) 発明者 小野 昭彦
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、照射された光のエネルギーにより電荷分離を行う光起電力層とを備える第1積層体と、

イオン透過性を有する第3電極と、イオン透過性を有する第4電極と、前記第3電極と前記第4電極との間に設けられたイオン移動層とを備え、前記第3および第4電極の一方で酸化反応を生起し、前記第3および第4電極の他方で還元反応を生起する第2積層体と、

前記第1電極と前記第3電極とを電氣的に接続する第1接続部材と、

前記第2電極と前記第4電極とを電氣的に接続する第2接続部材と、

少なくとも前記第3電極が浸漬される第1電解液と、少なくとも前記第4電極が浸漬される第2電解液とを収容するための電解液槽とを具備し、

前記第1積層体は1 SUNの光が照射された際の光電流が10 mA / cm²以上であり、前記第2積層体の面積が前記第1積層体の面積より大きい、電気化学反応装置。

【請求項2】

第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、照射された光のエネルギーにより電荷分離を行う光起電力層とを備える第1積層体と、

イオン透過性を有する第3電極と、イオン透過性を有する第4電極と、前記第3電極と前記第4電極との間に設けられたイオン移動層とを備え、前記第3および第4電極の一方で酸化反応を生起し、前記第3および第4電極の他方で還元反応を生起する第2積層体と

10

20

前記第 1 電極と前記第 3 電極とを電氣的に接続する第 1 接続部材と、
前記第 2 電極と前記第 4 電極とを電氣的に接続する第 2 接続部材と、
少なくとも前記第 3 電極が浸漬される第 1 電解液と、少なくとも前記第 4 電極が浸漬される第 2 電解液とを収容するための電解液槽とを具備し、
前記第 1 積層体の前記光起電力層は、積層および接続された 3 つのシリコン系太陽電池、または積層および接続された 3 つの化合物半導体系太陽電池を有し、前記第 2 積層体の面積が前記第 1 積層体の面積より大きい、電気化学反応装置。

【請求項 3】

前記電解液槽は、前記第 1 電極および前記第 3 電極が浸漬される前記第 1 電解液を収容するための第 1 収容部と、前記第 2 電極および前記第 4 電極が浸漬される前記第 2 電解液を収容するための第 2 収容部とを備える、請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学反応装置。

10

【請求項 4】

前記電解液槽は、前記第 3 電極が浸漬される前記第 1 電解液を収容するための第 1 収容部と、前記第 4 電極が浸漬される前記第 2 電解液を収容するための第 2 収容部とを備え、前記第 1 積層体は前記電解液槽の外側に配置されている、請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学反応装置。

【請求項 5】

前記第 1 積層体は、保護層で被覆されていると共に、熱伝導部材を介して前記電解液槽と密着されている、請求項 4 に記載の電気化学反応装置。

20

【請求項 6】

前記第 3 および第 4 電極はイオン透過孔を有する、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電気化学反応装置。

【請求項 7】

前記第 2 積層体は、さらに前記第 3 および第 4 電極の一方に設けられた酸化触媒層と、前記第 3 および第 4 電極の他方に設けられた還元触媒層とを備える、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学反応装置。

【請求項 8】

さらに、前記照射光を前記第 1 積層体に集光するレンズを具備する、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電気化学反応装置。

30

【請求項 9】

前記第 2 積層体の面積は、前記第 1 積層体の面積に対して前記レンズの集光倍率以上である、請求項 8 に記載の電気化学反応装置。

【請求項 10】

前記第 2 積層体は、前記レンズにより集光された前記照射光の非照射領域に配置されている、請求項 8 または請求項 9 に記載の電気化学反応装置。

【請求項 11】

前記光起電力層は、p i n 接合型半導体および p n 接合型半導体の少なくとも一方を有する、請求項 1 に記載の電気化学反応装置。

40

【請求項 12】

前記第 3 および第 4 電極の一方で H₂O を酸化して O₂ と H⁺ を生成し、前記第 3 および第 4 電極の他方で C O₂ を還元して炭素化合物を生成する、請求項 1 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の電気化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電気化学反応装置に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、石油や石炭といった化石燃料の枯渇が懸念され、持続的に利用できる再生可能エネルギーへの期待が高まっている。再生可能エネルギーの1つとして、太陽光を利用した太陽電池や熱発電の開発が行われている。しかし、太陽電池は発生した電力(電気)を貯蔵する際に用いる蓄電池にコストを要したり、蓄電時にロスが発生するといった問題を有している。これに対し、太陽光を電気に変換するのではなく、水素(H_2)、一酸化炭素(CO)、メタノール(CH_3OH)、ギ酸($HCOOH$)等といった化学物質(化学エネルギー)に直接変換する技術が注目されている。太陽光を化学物質に変換してボンベやタンクに貯蔵する場合、太陽光を電気に変換して蓄電池に貯蔵する場合に比べて、エネルギーの貯蔵コストを低減することができ、また貯蔵ロスも少ないという利点がある。

【0003】

10

太陽光を電気化学的に化学物質へ変換する光電気化学反応装置としては、例えば二酸化炭素(CO_2)を還元する還元触媒を有する電極と、水(H_2O)を酸化する酸化触媒を有する電極とを備え、これら電極を CO_2 が溶解した水中に浸漬させる二電極方式の装置が知られている。これら電極は電線等を介して電氣的に接続される。酸化触媒を有する電極においては、光エネルギーにより H_2O を酸化して酸素($1/2O_2$)を得ると共に、電位を得る。還元触媒を有する電極においては、酸化反応を生起する電極から電位を得ることによって、 CO_2 を還元してギ酸($HCOOH$)等を生成する。このように、二電極方式の装置においては、 CO_2 の還元電位を2段階起により得ているため、太陽光から化学エネルギーへの変換効率が0.04%程度と非常に低い。

【0004】

20

また、一对の電極で光起電力層を挟持した積層体(シリコン太陽電池等)を用いた光電気化学反応装置の検討も進められている。光照射側の電極では、光エネルギーにより水($2H_2O$)を酸化して酸素(O_2)と水素イオン($4H^+$)を得る。反対側の電極では、光照射側電極で生成した水素イオン($4H^+$)と光起電力層に生じた電位(e^-)とを用いて、化学物質として水素($2H_2$)等を得る。この場合の太陽光から化学エネルギーへの変換効率は2.5%程度であり、光起電力層自体の電気エネルギーへの変換効率に比べて大幅に低下する。その原因としては、光照射側の電極で生成されたイオンが反対側の電極まで移動する距離が長いため、電位をロスしてしまうことが挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特開2011-094194号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】S. Y. Reece et al., SCIENCE vol. 334, pp. 645 - 648 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、太陽光から化学エネルギーへの変換効率を向上させた電気化学反応装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

実施形態の電気化学反応装置は、第1電極と、第2電極と、第1電極と第2電極との間に設けられ、照射された光のエネルギーにより電荷分離を行う光起電力層とを備える第1積層体と、イオン透過性を有する第3電極と、イオン透過性を有する第4電極と、第3電極と第4電極との間に設けられたイオン移動層とを備える第2積層体と、第1電極と第3電極とを電氣的に接続する第1接続部材と、第2電極と第4電極とを電氣的に接続する第2接続部材と、少なくとも第3電極が浸漬される第1電解液と少なくとも第4電極が浸漬される第2電解液とを収容するための電解液槽とを具備する。第3および第4電極の一方

50

で酸化反応が生起され、第3および第4電極の他方で還元反応が生起される。第1積層体は1 SUNの光が照射された際の光電流が10 mA / cm²以上であり、第2積層体は第1積層体の面積より大きい面積を有する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】第1の実施形態による光電気化学反応装置を示す断面図である。

【図2】図1に示す光電気化学反応装置の第1積層体を示す断面図である。

【図3】図1に示す光電気化学反応装置の第2積層体を示す断面図である。

【図4】図2に示す第1積層体の第1構成例を示す断面図である。

【図5】図2に示す第1積層体の第2構成例を示す断面図である。

10

【図6】図3に示す第2積層体の構成例を示す図である。

【図7】第1の実施形態による光電気化学反応装置の動作を説明するための図である。

【図8】比較例としての光電気化学反応装置を示す断面図である。

【図9】第2の実施形態による光電気化学反応装置を示す断面図である。

【図10】図9に示す光電気化学反応装置の第2積層体を示す断面図である。

【図11】第3の実施形態による光電気化学反応装置を示す断面図である。

【図12】第4の実施形態による光電気化学反応装置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、実施形態の光電気化学反応装置について、図面を参照して説明する。

20

【0011】

(第1の実施形態)

図1は第1の実施形態による光電気化学反応装置を示す図、図2は図1に示す光電気化学反応装置の第1積層体を示す図、図3は図1に示す光電気化学反応装置の第2積層体を示す図である。第1の実施形態による光電気化学反応装置1は、第1積層体2、第2積層体3、第1接続部材4、第2接続部材5、および電解液槽6を具備する。第1積層体2は図2に示すように、第1電極11と、第2電極21と、これら電極11、21間に設けられ、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層31とを備えている。

【0012】

第2積層体3は図3に示すように、第3電極41と、第4電極42と、これら電極41、42間に設けられたイオン移動層43とを備えている。第2積層体3において、第3電極41および第4電極42の一方で酸化反応が生起され、第3電極41および第4電極42の他方で還元反応が生起される。第1電極11と第3電極41とは、第1接続部材4により電氣的に接続されている。第2電極21と第3電極41とは、第2接続部材5により電氣的に接続されている。電解液槽6は、第1電解液61を収容する第1収容部62と、第2電解液63を収容する第2収容部64とを備えている。

30

【0013】

第1積層体2は、第1方向および第1方向と直交する第2方向に広がる平板形状を有し、例えば第2電極21を基材とし、その上に光起電力層31および第1電極11を順に形成することにより構成される。ここでは、光照射側を表面(上面)とし、光照射側の反対側を裏面(下面)として説明する。第1積層体2の具体的な構成例について、図4および図5を参照して説明する。図4は光起電力層31Aとしてシリコン系太陽電池を用いた光電気化学セル(第1積層体)2Aを示しており、図5は光起電力層31Bとして化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル(第1積層体)2Bを示している。

40

【0014】

図4に示す第1積層体2Aにおいて、第2電極21は導電性を有し、その形成材料としてCu、Al、Ti、Ni、Fe、Ag等の金属、それら金属を少なくとも1つ含むSUSのような合金、導電性樹脂、SiやGeのような半導体等が用いられる。第2電極21は基板22上に形成されており、これにより第1積層体2Aの機械的強度が保たれている。また、第2電極21自体を支持基材として使用し、第1積層体2Aの機械的強度を高め

50

ることできる。そのような場合には、第2電極21として金属板、合金板、樹脂板、半導体基板等が用いられる。第2電極21はイオン交換膜で構成してもよい。

【0015】

光起電力層31Aは、第2電極21の表面(上面)上に形成されている。光起電力層31Aは、反射層32、第1光起電力層33、第2光起電力層34、および第3光起電力層35で構成されている。反射層32は、第2電極21上に形成されており、下部側から順に形成された第1反射層32aおよび第2反射層32bを有している。第1反射層32aには、光反射性と導電性を有する、Ag、Au、Al、Cu等の金属、それら金属を少なくとも1つ含む合金等が用いられる。第2反射層32bは、光学的距離を調整して光反射性を高めるために設けられる。第2反射層32bは、後述する光起電力層31のn型半導体層と接合されるため、光透過性を有し、n型半導体層とオーミック接触が可能な材料で形成することが好ましい。第2反射層32bには、ITO(酸化インジウムスズ)、酸化亜鉛(ZnO)、FTO(フッ素ドープ酸化スズ)、AZO(アルミニウムドープ酸化亜鉛)、ATO(アンチモンドープ酸化スズ)等の透明導電性酸化物が用いられる。

10

【0016】

第1光起電力層33、第2光起電力層34、および第3光起電力層35は、それぞれpin接合半導体を使用した太陽電池であり、光の吸収波長が異なる。これらを平面状に積層することによって、光起電力層31Aで太陽光の幅広い波長の光を吸収することができ、太陽光のエネルギーをより効率よく利用することが可能となる。また、光起電力層33、34、35は直列に接続されているため、高い開放電圧を得ることができる。

20

【0017】

第1光起電力層33は、反射層32上に形成されており、下部側から順に形成されたn型のアモルファスシリコン(a-Si)層33a、真性(intrinsic)のアモルファスシリコンゲルマニウム(a-SiGe)層33b、およびp型の微結晶シリコン(μ c-Si)層33cを有している。a-SiGe層33bは、700nm程度の長波長領域の光を吸収する層である。第1光起電力層33においては、長波長領域の光エネルギーにより電荷分離が生じる。

【0018】

第2光起電力層34は、第1光起電力層33上に形成されており、下部側から順に形成されたn型のa-Si層34a、真性(intrinsic)のa-SiGe層34b、およびp型の μ c-Si層34cを有している。a-SiGe層34bは、600nm程度の中間波長領域の光を吸収する層である。第2光起電力層34においては、中間波長領域の光エネルギーにより電荷分離が生じる。

30

【0019】

第3光起電力層35は、第2光起電力層34上に形成されており、下部側から順に形成されたn型のa-Si層35a、真性(intrinsic)のa-Si層35b、およびp型の μ c-Si層35cを有している。a-Si層35bは、400nm程度の短波長領域の光を吸収する層である。第3光起電力層35においては、短波長領域の光エネルギーにより電荷分離が生じる。光起電力層31Aでは、各波長領域の光により電荷分離が生じる。すなわち、正孔が第1電極(陽極)11側(表面側)に、電子が第2電極(陰極)21側(裏面側)に分離することで、光起電力層31Aに起電力が発生する。

40

【0020】

第1電極11は、光起電力層31のp型半導体層(p型の μ c-Si層35c)上に形成されている。このため、第1電極11はp型半導体層とオーミック接触が可能な材料で形成することが好ましい。第1電極11には、Ag、Au、Al、Cu等の金属、それら金属を少なくとも1つ含む合金、ITO、ZnO、FTO、AZO、ATO等の透明導電性酸化物等が用いられる。第1電極11は、例えば金属と透明導電性酸化物とが積層された構造、金属とその他の導電性材料とが複合された構造、透明導電性酸化物とその他の導電性材料とが複合された構造等を有していてもよい。

【0021】

50

図4に示す第1積層体(シリコン系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aにおいて、照射光は第1電極11を通過して光起電力層31Aに到達する。光照射側(図4では上側)に配置される第1電極11は、照射光に対して光透過性を有している。光照射側の第1電極11の光透過性は、照射光の照射量の10%以上であることが好ましく、より好ましくは30%以上である。第1電極11は、光が透過する開口を有していてもよい。その場合の開口率は10%以上であることが好ましく、より好ましくは30%以上である。

【0022】

さらに、光透過性を保ちつつ導電性を高めるために、光照射側の第1電極11の少なくとも一部の上に、Ag、Au、Cu等の金属、それら金属を少なくとも1つ含む合金等からなる集電電極を設けてもよい。集電電極は光を透過する形状を有し、具体的な形状としては線状、格子状、八ニカム状等が挙げられる。光透過性を保つために、集電電極の面積は第1電極11の面積の30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

10

【0023】

図4では3つの光起電力層の積層構造を有する光起電力層31Aを例に説明したが、光起電力層31はこれに限らない。光起電力層31は、2つまたは4つ以上の光起電力層の積層構造を有していてもよい。積層構造の光起電力層31に代えて、1つの光起電力層31を用いてもよい。光起電力層31は、pin接合型半導体を使用した太陽電池に限らず、pn接合型半導体を使用した太陽電池であってもよい。半導体層はSiやGeに限らず、例えばGaAs、GaInP、AlGaInP、CdTe、CuInGaSe等の化合物半導体で構成してもよい。半導体層には、単結晶、多結晶、アモルファス等の種々の形態を適用することができる。第1電極11および第2電極21は、光起電力層31の全面に設けられていてもよいし、部分的に設けられていてもよい。

20

【0024】

次に、図5に示す第1積層体(光起電力層として化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Bについて説明する。図5に示す第1積層体2Bは、第1電極11、光起電力層31B、および第2電極21で構成される。第1積層体2Bにおける光起電力層31Bは、第1光起電力層321、バッファ層322、トンネル層323、第2光起電力層324、トンネル層325、および第3光起電力層326で構成されている。

【0025】

第1光起電力層321は、第2電極21上に形成されており、下部側から順に形成されたp型のGe層321aおよびn型のGe層321bを有している。第1光起電力層321(Ge層321b)上には、第2光起電力層324に用いられるGaInAsとの格子整合および電気的接合のために、GaInAsを含むバッファ層322およびトンネル層323が形成されている。

30

【0026】

第2光起電力層324は、トンネル層323上に形成されており、下部側から順に形成されたp型のGaInAs層324aおよびn型のGaInAs層324bを有している。第2光起電力層324(GaInAs層324b)上には、第3光起電力層326に用いられるGaInPとの格子整合および電気的接合のために、GaInPを含むトンネル層325が形成されている。第3光起電力層326は、トンネル層325上に形成されており、下部側から順に形成されたp型のGaInP層326aおよびn型のGaInP層326bを有している。

40

【0027】

図5に示す第1積層体(光起電力層として化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Bにおける光起電力層31Bは、図4に示す第1積層体(光起電力層としてシリコン半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aにおける光起電力層31とはp型とn型の積層方向が異なるため、起電力の極性が異なる。すなわち、照射された光により光起電力層31Bで電荷分離が生じると、電子が第1電極(陰極)11側(表面側)に、正孔が第2電極(陽極)21側(裏面側)に分離する。

【0028】

50

第2積層体3は、図1、図3および図6に示すように、第3電極41、第4電極42、およびイオン移動層43で構成されている。第3電極41は、第1接続部材4としての接続電極を介して、第1電極11と電氣的に接続されている。第4電極42は、第2接続部材5としての接続電極を介して、第2電極21と電氣的に接続されている。第3および第4電極41、42は、導電性を有する材料で形成されている。第3および第4電極41、42には、Cu、Al、Au、Ti、Ni、Fe、Co、Ag等の金属板、それら金属を少なくとも1つ含むSUSのような合金板、導電性樹脂板、SiやGeのような半導体基板等が用いられる。なお、図1では第1積層体2と第2積層体3との厚さが一致するように図示しているが、これらも両者の厚さは特に一致させる必要はなく、第1積層体2と第2積層体3の厚さや各接続電極4、5の厚さは異なってもよい。

10

【0029】

第3および第4電極41、42は、イオン透過性を有している。第3および第4電極41、42には、例えば機械的な強度を保ちつつ、イオンを移動させるイオン透過孔44が設けられている。イオン透過孔44の形状としては、例えば図6に示す細孔が挙げられる。イオン透過孔44としての細孔は、イオンが移動できる大きさを有していればよい。例えば、細孔の直径(円相当径)の下限値は、0.3nm以上であることが好ましい。円相当径とは、 $(4 \times \text{面積})^{1/2}$ で定義されるものである。

【0030】

細孔の形状は円形に限らず、楕円形、三角形、四角形等であってもよい。細孔の配置構成は四角格子状に限らず、三角格子状、ランダム等であってもよい。イオン透過孔44の形状は細孔に限らず、長穴、スリット等であってもよい。イオン透過孔44にイオン交換膜を充填してもよい。イオン交換膜としては、例えばナフィオンやフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタやセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。また、イオン透過孔44にガラスフィルタや寒天を充填してもよい。

20

【0031】

イオン移動層43は、例えば第1電解液61または第2電解液63やイオン交換膜等で構成される。第1電解液61または第2電解液63は、ガラスフィルタや寒天等に充填して使用してもよい。イオン交換膜としては、例えばナフィオンやフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタやセレミオンのようなアニオン交換膜を使用することができる。これら以外にも、第3電極41と第4電極42との間でイオンを移動させることが可能な材料であれば、イオン移動層43に適用することができる。

30

【0032】

第2積層体3においては、第3電極41および第4電極42の一方で酸化反応が生起され、第3電極41および第4電極42の他方で還元反応が生起される。図4に示す第1積層体(光起電力層としてシリコン半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aを使用した場合、正孔が第1電極11側(表面側)に分離すると共に、電子が第2電極21側(裏面側)に分離するため、第3電極41付近で酸化反応が生起され、第4電極42付近で還元反応が生起される。図5に示す第1積層体(光起電力層として化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Bを使用した場合、電子が第1電極11側(表面側)に分離すると共に、正孔が第2電極21側(裏面側)に分離するため、第4電極42付近で酸化反応が生起され、第3電極41付近で還元反応が生起される。

40

【0033】

電解液槽6は、第1電極11および第3電極41が浸漬される第1電解液61を収容する第1収容部62と、第2電極21および第4電極42が浸漬される第2電解液63を収容する第2収容部64とを備えている。すなわち、電解液槽6は第1積層体2および第2積層体3で2室に分離されている。第1電極11および第3電極41が露出する第1収容部62には第1電解液61を収容されており、第2電極21および第4電極42が露出する第2収容部64には第2電解液63を収容されている。第1および第2電解液61、63は、例えばH₂Oを含む溶液である。電解液槽6の上面には、例えばガラスやアクリル樹脂のような光透過率の高い材料からなる窓部65が設けられている。電解液槽6の内部

50

に窓部 65 から太陽光等を照射することによって、第 1 積層体 2 で主として光起電力が発生し、第 2 積層体 3 で主として酸化還元反応が生じる。

【0034】

第 1 および第 2 電解液 61、63 のうち、一方は例えば H_2O を含む溶液であり、他方は例えば CO_2 を含む溶液である。 CO_2 を含む溶液に代えて、 H_2O を含む溶液を用いてもよい。図 4 に示す第 1 積層体 2A を適用した場合、第 1 電解液 61 として H_2O を含む溶液が用いられ、第 2 電解液 63 として CO_2 を含む溶液が用いられる。図 5 に示す第 1 積層体 2B を適用した場合、第 1 電解液 61 として CO_2 を含む溶液が用いられ、第 2 電解液 63 として H_2O を含む溶液が用いられる。

【0035】

H_2O を含む溶液としては、任意の電解質を含む水溶液が用いられる。この溶液は H_2O の酸化反応を促進する水溶液であることが好ましい。電解質を含む水溶液としては、リン酸イオン (PO_4^{2-})、ホウ酸イオン (BO_3^{3-})、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、リチウムイオン (Li^+)、セシウムイオン (Cs^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、塩化物イオン (Cl^-)、炭酸水素イオン (HCO_3^-) 等を含む水溶液が挙げられる。

【0036】

CO_2 を含む溶液は、 CO_2 の吸収率が高い溶液であることが好ましく、 H_2O を含む溶液として $LiHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 、 $CsHCO_3$ 等の水溶液が挙げられる。 CO_2 を含む溶液には、メタノール、エタノール、アセトン等のアルコール類を用いてもよい。 H_2O を含む溶液と CO_2 を含む溶液とは、同じ溶液であってもよいが、 CO_2 を含む溶液は CO_2 の吸収量が高いことが好ましいため、 H_2O を含む溶液と別の溶液を用いてもよい。 CO_2 を含む溶液は、 CO_2 の還元電位を低下させ、イオン伝導性が高く、 CO_2 を吸収する CO_2 吸収剤を含む電解液であることが望ましい。

【0037】

上述した電解液としては、イミダゾリウムイオンやピリジニウムイオン等の陽イオンと、 BF_4^- や PF_6^- 等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態であるイオン液体もしくはその水溶液が挙げられる。他の電解液としては、エタノールアミン、イミダゾール、ピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンは、一級アミン、二級アミン、三級アミンのいずれでもかまわない。一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等が挙げられる。アミンの炭化水素は、アルコールやハロゲン等が置換していてもよい。アミンの炭化水素が置換されたものとしては、メタノールアミン、エタノールアミン、クロロメチルアミン等が挙げられる。また、不飽和結合が存在していてもかまわない。これら炭化水素は、二級アミン、三級アミンも同様である。二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等が挙げられる。置換した炭化水素は、異なってもかまわない。これは三級アミンでも同様である。例えば、炭化水素が異なるものとしては、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン等が挙げられる。三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエキサノールアミン、メチルジエチルアミン、メチルジプロピルアミン等が挙げられる。イオン液体の陽イオンとしては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾールイオン、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。イミダゾリウムイオンの 2 位が置換されていてもよい。イミダゾリウムイオンの 2 位が置換されたものとしては、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-ペンチ

10

20

30

40

50

ルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。ピリジニウムイオンとしては、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム、ペンチルピリジニウム、ヘキシルピリジニウム等が挙げられる。イミダゾリウムイオンおよびピリジニウムイオンは共に、アルキル基が置換されてもよく、不飽和結合が存在してもよい。アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド等が挙げられる。イオン液体のカチオンとアニオンとを炭化水素で連結した双生イオンでもよい。

10

【0038】

次に、第1の実施形態の光電気化学反応装置1の動作原理について図7を参照して説明する。ここでは、図4に示す第1積層体(光起電力層としてシリコン半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aを用いた場合の極性を例として動作を説明する。また、第2電極21および第4電極42が浸漬される第2電解液63として、 CO_2 が吸収された吸収液を用いた場合について説明する。なお、図5に示す第1積層体(光起電力層として化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Bを使用した場合には、極性が逆となるため、第1電解液61として CO_2 が吸収された吸収液が用いられる。

【0039】

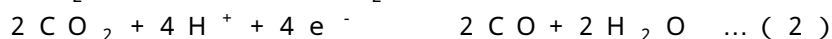
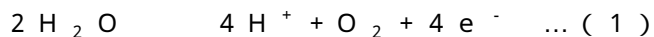
図1および図7に示すように、窓部65の上方から光が照射されると、照射光は第1電極11を通過して光起電力層31に到達する。光起電力層31は、光を吸収すると電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、光起電力層31を構成する第1光起電力層33、第2光起電力層34、および第3光起電力層35において、内蔵電位によりn型の半導体層側(第2電極21側)に電子が移動し、p型の半導体層側(第1電極11側)に電子の対として発生した正孔が移動することによって、電荷分離が生じる。これによって、光起電力層31に起電力が発生する。

20

【0040】

光起電力層31内で発生した正孔は、第1電極11に移動する。正孔は、接続電極4および第3電極41を介して、第3電極41付近で生起される酸化反応により生じた電子と結合する。一方、第2電極21に移動した電子は、接続電極5および第4電極42を介して、第4電極42付近で生起される還元反応に使用される。具体的には、第1電解液61に接する第3電極41付近では、下記の(1)式の反応が生じる。第2電解液63に接する第4電極42付近では、下記の(2)式の反応が生じる。

30



【0041】

第3電極41付近においては、(1)式に示すように、第1電解液61に含まれる H_2O が酸化されて(電子を失い) O_2 と H^+ が生成される。第3電極41側で生成された H^+ は、第3電極41に設けられたイオン透過孔44およびイオン移動層43を介して、第4電極42側に移動する。第4電極42付近においては、(2)式に示すように、第2電解液63に含まれる CO_2 が還元される(電子を得る)。具体的には、第2電解液63に含まれる CO_2 と第3電極41から第4電極42に移動した H^+ と第4電極42に移動した電子とが反応し、例えば CO と H_2O とが生成される。

40

【0042】

この際、光起電力層31は、第3電極41付近で生じる酸化反応の標準酸化還元電位と第4電極42付近で生じる還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、(1)式における酸化反応の標準酸化還元電位は1.23Vであり、(2)式における還元反応の標準酸化還元電位は-0.1Vである。このため、光起電力層31の開放電圧は1.33V以上が必要である。光起電力層31の開放電圧は、過電圧を含めた電位差以上であることが好ましい。具体的には、(1)式における酸化反応

50

および(2)式における還元反応の過電圧がそれぞれ0.2Vである場合、開放電圧は1.73V以上であることが望ましい。

【0043】

第4電極42付近においては、(2)式に示すCO₂からCOへの還元反応だけでなく、CO₂からギ酸(HCOOH)、メタン(CH₄)、エチレン(C₂H₄)、メタノール(CH₃OH)、エタノール(C₂H₅OH)等への還元反応を生じさせることができる。第2電解液63に用いたH₂Oの還元反応を生じさせ、H₂を発生させることも可能である。第2電解液63中の水分(H₂O)量を変えることによって、生成されるCO₂の還元物質を変えることができる。例えば、CO、HCOOH、CH₄、C₂H₄、CH₃OH、C₂H₅OH、H₂等の生成割合を変えることができる。第3電極41および第4電極42は、前述のように導電性の材料で構成されるため、第1積層体2から距離が遠い位置にも電子が移動でき、上述したように酸化反応と還元反応を生じさせることができる。

10

【0044】

第1の実施形態の光電気化学反応装置1において、例えば酸化反応が生じる第3電極41と還元反応が生じる第4電極42との間にはイオン移動層43が介在されているだけであり、第3電極41と第4電極42とが近接しているため、例えば第3電極41付近での酸化反応により生じた水素イオン(H⁺)の移動距離を短くすることができる。従って、電位のロスによる太陽光から化学エネルギーへの変換効率の低下を抑制することができる。すなわち、光起電力層31自体の太陽光から電気エネルギーへの変換効率に見合った太陽光から化学エネルギーへの変換効率を得ることが可能になる。

20

【0045】

実施形態との比較のために、図8に第2積層体を設けない場合の光電気化学セルの構造を示す。図8に示したように、光起電力層31で生成した正孔は、第1電極11付近での酸化反応により生じた電子と再結合する。第2電極21に移動した電子は、第2電極21付近での還元反応に使用される。第1電極11付近においては、(1)式に示したようにH₂Oが酸化されてO₂とH⁺が生成される。第1電極11側で生成されたH⁺は、イオン拡散(図中点線で示す)によりセルを迂回して第2電極21側へ移動し、(2)式に示したようにCO₂が還元される。

【0046】

上記したイオン拡散には限界があり、電解質や温度等に依存するものの、拡散限界電流密度は10mA/cm²程度である。このため、光起電力層31で発生した光電流が拡散限界電流密度に近づくと、イオン移動が抑制されてしまい、太陽光から化学エネルギーへの変換効率が制限されてしまう。1SUNの太陽光が照射された際の光電流は、光起電力層31が図4に示した3接合アモルファスシリコン系の場合に7~10mA/cm²程度、図5に示した3接合ガリウム砒素系の場合に10~14mA/cm²程度と拡散限界電流密度に近く、イオン移動が制限されてしまう条件に相当する。

30

【0047】

このような点に対して、図1ないし図7に示した光電気化学反応装置1においては、光起電力層31で発生した電荷が接続電極4、5を介して第3電極41および第4電極42に移動する。第3電極41、第4電極42、およびイオン移動層43から構成される第2積層体3の面積を、第1積層体2の面積より大きくすると、第2積層体3の電流密度を拡散限界電流密度より小さくすることができる。従って、拡散による制限を回避することができる。上述したように、光起電力層31の材料にも依存するが、3接合半導体の光電流は10mA/cm²前後である。このため、第2積層体3の面積は第1積層体2の面積以上とすることが好ましく、これによりイオン移動が制限されることによる太陽光から化学エネルギーへの変換効率の低下を抑制することができる。第2積層体3の面積は、第1積層体2の面積の2倍以上であることがより好ましく、さらに好ましくは4倍以上である。

40

【0048】

第1積層体2の面積は、電荷分離を生じさせることが可能な部位の面積で規定される。

50

すなわち、第1積層体2の積層方向をZ1軸、積層方向と垂直な方向をX1軸およびY1軸とし、X1-Y1平面に平行な平面P1に第1積層体2を投影したとき、第1積層体2の面積はその投影面積で規定される。第2積層体3の面積は、酸化還元反応を生起させることが可能な部位の面積で規定される。すなわち、第2積層体2の積層方向をZ2軸、積層方向と垂直な方向をX2軸およびY2軸とし、X2-Y2平面に平行な平面P2に第2積層体3を投影したとき、第2積層体3の面積はその投影面積で規定される。

【0049】

(第2の実施形態)

第2の実施形態による光電気化学反応装置について、図9および図10を参照して説明する。図9は第2の実施形態の光電気化学反応装置を示す図である。なお、第1の実施形態と同一部分には同一符号を付し、一部説明を省略する場合がある。図9に示す光電気化学反応装置1Sは、第2積層体3Sの第3電極41上に第1触媒層45が形成されている点と、第2積層体3Sの第4電極42上に第2触媒層46が形成されている点を除いて、第1の実施形態の光電気化学反応装置1と同一構成を有している。

10

【0050】

第2の実施形態の光電気化学反応装置1Sにおいて、第2積層体3Sは図10に示すように、第3電極41、イオン移動層43、第4電極42、第3電極41上に形成された第1触媒層45、および第4電極42上に第2触媒層46で構成されている。第1触媒層45は、第3電極41付近での化学反応性(還元反応性または酸化反応性)を高めるために設けられるものである。第2触媒層46は、第4電極42付近における化学反応性(酸化反応性または還元反応性)を高めるために設けられるものである。

20

【0051】

図4に示す第1積層体(光起電力層としてシリコン半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aを用いた場合、第1触媒層45には酸化反応を促進する触媒が用いられる。第3電極41付近では、 H_2O を酸化して O_2 と H^+ が生成される。このため、第1触媒層45は H_2O を酸化するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、 H_2O を酸化して O_2 と H^+ を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料としては、酸化マンガン(Mn-O)、酸化イリジウム(Ir-O)、酸化ニッケル(Ni-O)、酸化コバルト(Co-O)、酸化鉄(Fe-O)、酸化スズ(Sn-O)、酸化インジウム(In-O)、酸化ルテニウム(Ru-O)等の二元系金属酸化物、Ni-Co-O、Ni-Fe-O、La-Co-O、Ni-La-O、Sr-Fe-O等の三元系金属酸化物、Pb-Ru-Ir-O、La-Sr-Co-O等の四元系金属酸化物、もしくはRu錯体やFe錯体等の金属錯体が挙げられる。第1触媒層45の形状は薄膜状に限らず、島状、格子状、粒子状、ワイヤ状であってもよい。

30

【0052】

同様に、図4に示す第1積層体(光起電力層としてシリコン半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Aを用いた場合、第2触媒層46には還元反応を促進する材料が用いられる。第4電極42付近では、 CO_2 を還元して炭素化合物(例えば、 CO 、 $HCOOH$ 、 CH_4 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 、 C_2H_4)等が生成される。このため、第2触媒層46は CO_2 を還元するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、 CO_2 を還元して炭素化合物を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料としては、Au、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Zn等の金属、それら金属を少なくとも1つ含む合金、C、グラフェン、CNT(carbon nanotube)、フラーレン、ケッチエンブラック等の炭素材料、Ru錯体やRe錯体等の金属錯体が挙げられる。第2電解液63に H_2O を含む溶液を用いた場合、 H_2O を還元して H_2 を生成することもある。この場合、第2触媒層46は H_2O を還元するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、 H_2O を還元して H_2 を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料としては、Ni、Fe、Pt、Ti、Au、Ag、Zn、Pd、Ga、Mn、Cd等の金属、それら金属を少なくとも1つ含む合金、C、グラフェン、CNT(carbon nanotube)

40

50

、フラーレン、ケッチェンブラック等の炭素材料が挙げられる。第2触媒層46の形状は薄膜状に限らず、島状、格子状、粒子状、ワイヤ状であってもよい。

【0053】

図5に示す第1積層体(光起電力層として化合物半導体系太陽電池を用いた光電気化学セル)2Bを用いた場合、図4に示す第1積層体2Aと起電力の極性および酸化還元反応が反対となる。このため、第1触媒層45は還元反応を促進させる材料で構成され、第2触媒層46は酸化反応を促進させる材料で構成される。すなわち、上記した図4に示す第1積層体2Aを用いた場合に対して、第1触媒層45の材料と第2触媒層46の材料とを入れ替える。このように、光起電力層31の極性と、第1触媒層45および第2触媒層46の材料は任意である。光起電力層31の極性により第1触媒層45および第2触媒層46の酸化還元反応が決まり、その酸化還元反応に応じて材料を選択する。

10

【0054】

第1触媒層45および第2触媒層46の作製方法としては、スパッタ法や蒸着法等の薄膜形成法、触媒材料を分散させた溶液を用いた塗布法、電着法、第3電極41もしくは第4電極42自体の熱処理や電気化学処理による触媒形成法等を用いることができる。なお、第1触媒層45および第2触媒層46は、いずれか一方のみを形成してもよい。

【0055】

第2の実施形態の光電気化学反応装置1Sによれば、第3電極41上に形成された第1触媒層45、および第4電極42上に形成された第2触媒層46によって、第1の実施形態に比べて触媒の酸化還元反応の促進効果により酸化還元反応の過電圧を低減することができる。従って、光起電力層31で発生した起電力をより有効に利用することができる。第2の実施形態の光電気化学反応装置1Sによれば、太陽光から化学エネルギーへの変換効率を第1の実施形態より高めることが可能になる。

20

【0056】

(第3の実施形態)

第3の実施形態による光電気化学反応装置について、図11を参照して説明する。図11は第3の実施形態の光電気化学反応装置を示す図である。なお、第1および第2の実施形態と同一部分には同一符号を付し、一部説明を省略する場合がある。図11に示す光電気化学反応装置1Tは、電解液槽6の窓部65に太陽光等を集光するレンズ7を備えている点を除いて、第2の実施形態の光電気化学反応装置1Sと同一構成を有している。

30

【0057】

第3の実施形態の光電気化学反応装置1Tは、太陽光等を集光する第1レンズ71と、第1レンズ71で集光された光をさらに集光すると共に、照射面における光強度の面内分布を均一化する第2レンズ72とを備えている。第1レンズ71は、例えばフレネルレンズであり、レンズを分割して平面状に並べた形状を有する。第2レンズ72は、例えばロッドレンズである。第1および第2レンズ71、72の形成材料としては、ガラスやアクリルおよびポリカーボネート等の透明樹脂を用いることができる。

【0058】

太陽光等の照射光は、第1レンズ71および第2レンズ72により集光されて第1積層体2に照射される。第2積層体3Sは、光が照射されない非照射領域に配置することが好ましい。第1および第2レンズ71、72による集光倍率(集光比)をAとしたとき、第1積層体2で発生する光電流Iは、集光しない場合の光電流I₀に比べてA倍増加する。

40

$$I = A I_0$$

【0059】

第2積層体3におけるイオン拡散による電流には、前述したように制限がある。第2積層体3Sにおける実効的な電流密度を下げるために、第2積層体3Sの面積は第1積層体2の面積に対して集光倍率(A倍)以上に大きくすることが好ましい。これによって、第2積層体3Sで拡散限界電流の以下の電流密度でイオン移動を行うことができる。また、集光することで第1積層体2の温度が集光しない場合に比べて上昇するが、第1積層体2を溶液に浸漬させているため、第1積層体2の熱は速やかに溶液に伝達される。

50

【0060】

第3の実施形態の光電気化学反応装置1Tによれば、第1レンズ71および第2レンズ72で第1積層体2に照射光を集光すると共に、照射光の非照射領域に第2積層体3Sを配置しているため、光の利用効率の向上とイオンの移動効率の改善とを両立させることができる。さらに、第2積層体3Sの面積を第1積層体2の面積に対して集光倍率(A倍)以上にすることによって、イオン移動が制限されることによる太陽光から化学エネルギーへの変換効率の低下をより効果的に抑制することができる。従って、太陽光から化学エネルギーへの変換効率をより一層向上させることが可能になる。

【0061】

(第4の実施形態)

第4の実施形態による光電気化学反応装置について、図12を参照して説明する。図12は第4の実施形態の光電気化学反応装置を示す図である。なお、第1ないし第3の実施形態と同一部分には同一符号を付し、一部説明を省略する場合がある。図12に示す光電気化学反応装置80は、第1の積層体2を電解液槽6の外部に配置した点、およびそのための付随的な構成(配線や第1の積層体2の外部構成等)を除いて、第3の実施形態の光電気化学反応装置1Tと同一構成を有している。

【0062】

第4の実施形態の光電気化学モジュール80において、第1積層体2は電解液槽6の外部に配置されている。第1積層体2は、熱伝導部材81を介して電解液槽6と密着されており、さらに電解液槽6と密着されている部分を除いて保護シート82で被覆されている。第2積層体3Sは、電解液槽6内に配置されている。第1電極11は、第1接続部材4としての第1配線を介して第3電極41と電氣的に接続されている。第2電極21は、第2接続部材5としての第2配線を介して第4電極42と電氣的に接続されている。第1および第2配線には、絶縁層で被覆されたCuやCu合金からなる低抵抗な電流ケーブルを用いることが好ましい。図示しないが、第1および第2配線を介して熱を溶液に伝達するために、配線は電解液槽6に密着させ、また配線長はできるだけ短い方が好ましい。

【0063】

熱伝導部材81には、熱伝導率が高いことに加えて、第2電極21と電解液槽6とを電氣的に絶縁するように電気絶縁性を有する材料を用いることが好ましい。熱伝導部材81としては、炭素繊維からなる熱伝導シート、シリコン系樹脂からなる熱伝導グリースや熱伝導接着剤、アクリル系材料からなる熱伝導シート等を用いることが好ましい。保護シート82は、第1積層体2を水分等から保護するものである。保護シート82としては、フッ素系樹脂やポリエステル樹脂等からなる樹脂シート(太陽電池用フロントシート等)を用いることが好ましい。

【0064】

前述した第3の実施形態の光電気化学モジュール1Tにおいては、第1積層体2が溶液に浸漬されるため、溶液による第1積層体2の腐食が生じるおそれがある。これに対して、第4の実施形態の光電気化学モジュール80は、第1積層体2を電解液槽3の外部に配置していると共に、保護シート82で保護しているため、第1積層体2の腐食を防止することができる。ただし、集光により第1積層体2の温度が上昇するおそれがあるが、第1積層体2を熱伝導部材81を介して電解液槽6と密着させることによって、第1積層体2の過度な温度上昇を抑制することができる。

【0065】

第4の実施形態の光電気化学モジュール80においては、第1および第2の実施形態と同様に、第2積層体3の面積を第1積層体2の面積以上としている。また、第3の実施形態と同様に集光レンズ7を適用する場合には、第2積層体3の面積を第1積層体2の面積に対して集光倍率(A倍)以上にすることが好ましい。これらによって、第2積層体3におけるイオン移動が制限されることによる太陽光から化学エネルギーへの変換効率の低下を抑制することができる。すなわち、第4の実施形態の光電気化学モジュール80によれば、太陽光から化学エネルギーへの変換効率を向上させることが可能になる。

10

20

30

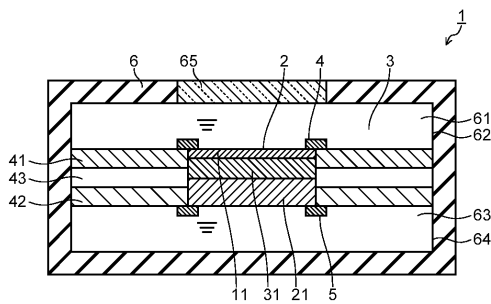
40

50

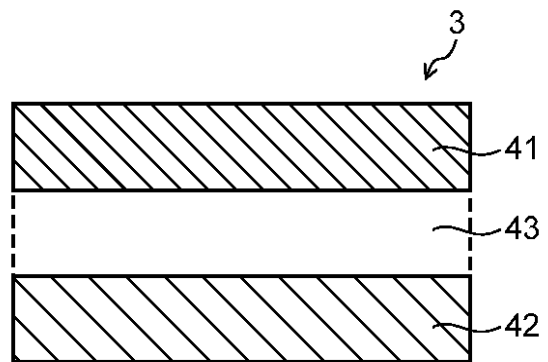
【 0 0 6 6 】

なお、第 1 ないし第 4 の実施形態の構成は、それぞれ組合せて適用することができ、また一部置き換えることも可能である。ここでは、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図するものではない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同時に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

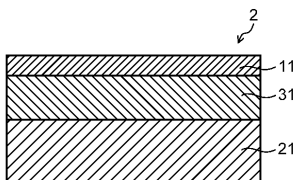
【 図 1 】



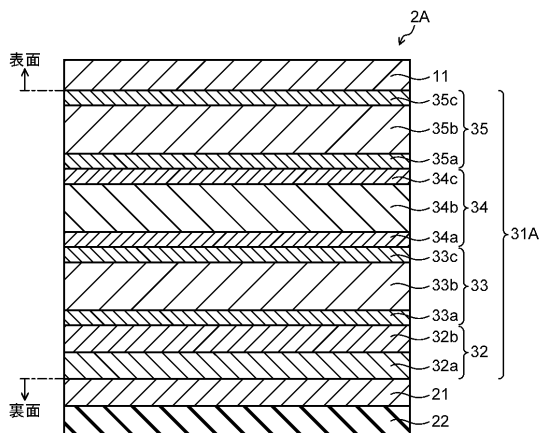
【 図 3 】



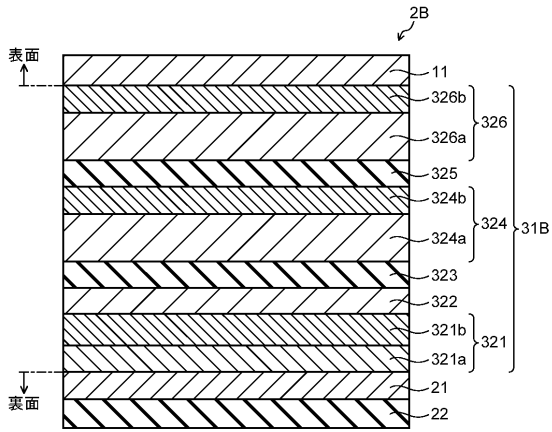
【 図 2 】



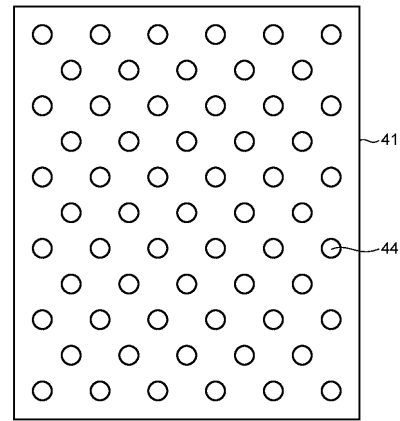
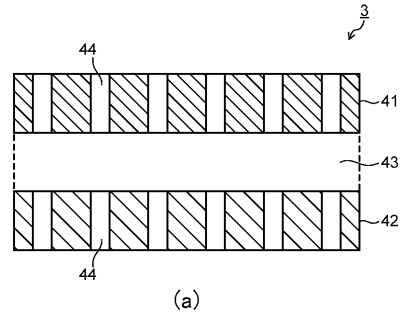
【 図 4 】



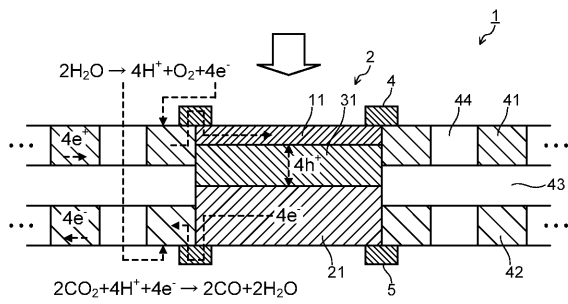
【 図 5 】



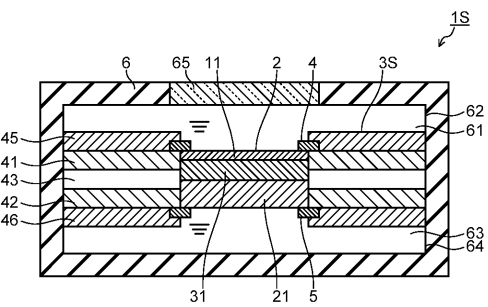
【 図 6 】



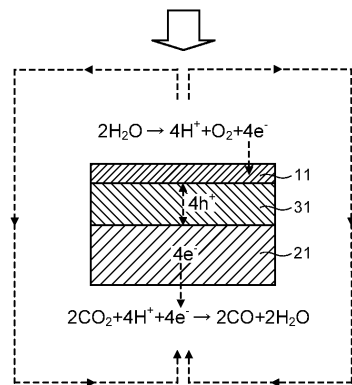
【 図 7 】



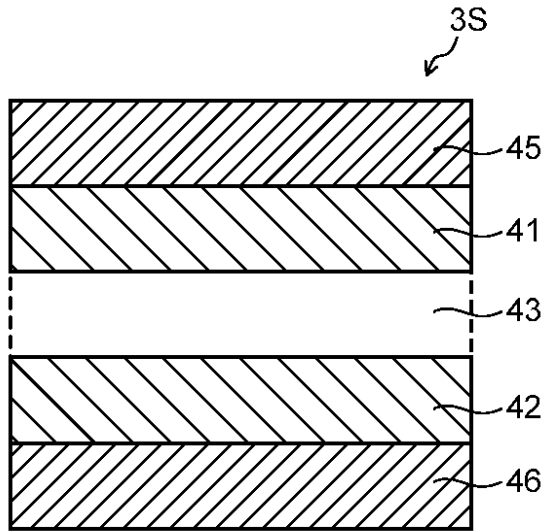
【 図 9 】



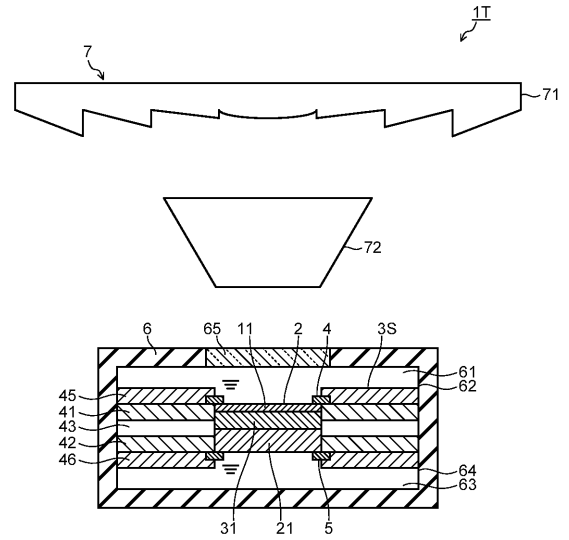
【 図 8 】



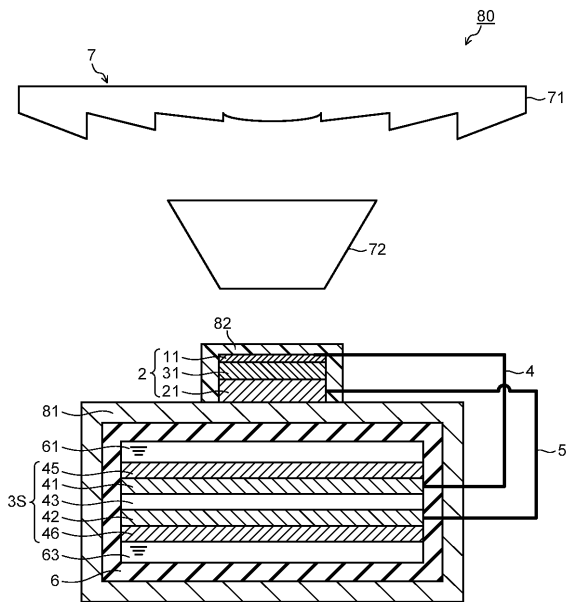
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

- (72)発明者 田村 淳
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 堤 栄史
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 北川 良太
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 黄 静君
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 菅野 義経
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 萩原 周治

- (56)参考文献 特表2007-526948(JP,A)
特開2012-112001(JP,A)
特開2003-288955(JP,A)
特開2012-036414(JP,A)
特開2005-133174(JP,A)
特開2012-107280(JP,A)
特開昭61-223190(JP,A)
特開平08-125210(JP,A)
特開2007-107085(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0073205(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/10 - 15/08
H01L 31/04 - 31/078