

(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
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004494 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062597
- (22) 国際出願日: 2009 年 7 月 10 日(10.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 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): 藤井 孝浩 (FUJII Takahiro) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 西田 義勝 (NISHIDA Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 和泉 圭二 (IZUMI Keiji) [JP/JP]; 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小松 高 (KOMATSU Takashi); 〒1620065 東京都新宿区住吉町 8-10 ライオンマンション市ヶ谷 601 号 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

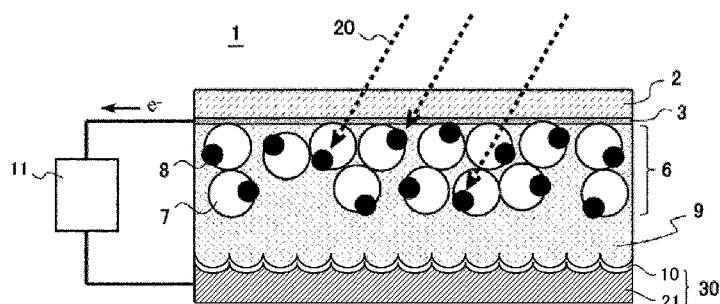
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING THE ELECTRODE MATERIAL, AND ELECTRODE

(54) 発明の名称: 色素増感型太陽電池の電極材料およびその製造方法並びに電極

[図5]



(57) Abstract: Disclosed is an electrode material for a dye-sensitized solar cell that can ensure good electric conductivity and high conversion efficiency and is cost-effective. Also disclosed is an electrode using the electrode material. The electrode material for a dye-sensitized solar cell is formed of a stainless steel sheet that has pitting corrosion-like concaves on the surface thereof. The pitting corrosion-like concaves have an average opening diameter (D) of 0.5 to 5 μm and have an area ratio of not less than 50%. Preferably, the stainless steel sheet comprising 17 to 32% by mass of Cr and 0.8 to 3% by mass of Mo is adopted. For example, a ferrite-based steel which comprises, for example, 17 to 32% by mass of Cr and 0.8 to 3% by mass of Mo among the steel types specified in JIS G 4305:2005 may be selected. The electrode for a dye-sensitized solar cell can be constructed by using the electrode material as a base material and forming a catalyst layer or a photoelectric conversion layer on the surface of the stainless steel sheet having the pitting corrosion-like concaves of the base material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/004494 A1



色素増感型太陽電池において、良好な電気伝導および高い変換効率が確保される安価な電極材料ならびにそれを用いた電極を提供する。表面に面積率50%以上の割合で平均開口径D：0.5～5 μ mの孔食状凹部を有するステンレス鋼板からなる色素増感型太陽電池の電極材料。そのステンレス鋼板はCrを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有する鋼種を採用することが好適である。例えば、JIS G 4305：2005に規定されるフェライト系鋼種において、Crを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有するものを選択することができる。この電極材料を基材として、その孔食状凹部を有するステンレス鋼板表面に触媒層または光電変換層を形成することにより、色素増感型太陽電池の電極が構成される。

明 細 書

発明の名称：

色素増感型太陽電池の電極材料およびその製造方法並びに電極

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感型太陽電池の電極を構成する材料であって、受光面と反対側に設けられる透明性が要求されない「対極」や「光電極」に使用する電極材料およびその製造方法、並びにその電極材料を用いた色素増感型太陽電池の電極に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は現在、シリコンを光電変換素子に用いたものが主流となっているが、これに替わるより経済的な次世代太陽電池として「色素増感型太陽電池」の実用化が研究されている。

[0003] 図１、図２に、従来の色素増感型太陽電池の構成を模式的に示す。図１は入射光側の電極に光電変換層を有するタイプ、図２は入射光側の電極が溶液中のイオンに電子を渡すための「対極」になっているタイプである。

[0004] 図１のタイプでは、透明基板２の表面に形成された光電極３と、基板４の表面に形成された対極５が向かい合って太陽電池１を構成している。このタイプの光電極３は光を透過する必要があることから、通常、ITO（インジウム－錫酸化物）、FTO（フッ素ドープ酸化錫）、TO（酸化錫）等の透明導電膜で構成される。透明基板２にはガラスなどが使用される。光電極３の表面には光電変換層６が形成されている。光電変換層６は比表面積の大きい TiO_2 粒子７からなる多孔質層であり、 TiO_2 粒子７の表面にはRu色素８が担持されている。光電変換層６と対極５の間にはヨウ化物イオンを含む電解質溶液９が満たされている。対極側は、基板４上に透明導電膜からなる対極５が設けられ、その上に白金等の貴金属からなる触媒層１０が形成されている。太陽電池１の外部には光電極３と対極５の間に負荷１１が導線で結ばれ、回路を形成している。

- [0005] 入射光 20 が Ru 色素 8 に到達すると、Ru 色素 8 は光を吸収して励起され、その電子が TiO₂ 粒子 7 へと注入される。励起状態になった Ru 色素 8 は電解質溶液 9 のヨウ化物イオン I⁻ から電子を受け取り、基底状態に戻る。I⁻ は酸化されて I₃⁻ となり、対極 5 へ拡散し、対極 5 から電子を受け取って I⁻ に戻る。これにより、電子は Ru 色素 8 → TiO₂ 粒子 7 → 光電極 3 → 負荷 11 → 対極 5 → 触媒層 10 → 電解質溶液 9 → Ru 色素 8 の経路で移動する。その結果、負荷 11 を作動させる電流が発生する。
- [0006] 図 2 のタイプでは、対極 5 が光を透過する ITO、FTO、TO 等の透明導電膜で構成され、他方の電極である光電極 3 の表面に光電変換層 6 が形成されている。この場合の光電極 3 は必ずしも透明である必要はない。電流が発生する原理は、基本的に図 1 のタイプと同じである。
- [0007] 特許文献 1 ～ 6 には、色素増感型太陽電池の電極に白金などの耐食性金属からなる導電膜を使用することが記載されている。また、対極を厚さ 1 mm の白金板で構成する例もある（特許文献 6）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献 1：特開平 11-273753 号公報
特許文献 2：特開 2004-311197 号公報
特許文献 3：特開 2006-147261 号公報
特許文献 4：特開 2007-48659 号公報
特許文献 5：特開 2004-165015 号公報
特許文献 6：特開 2005-235644 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 現状の色素増感型太陽電池の変換効率は、シリコン太陽電池と比較して低く、高効率化を図ることが大きな課題のひとつとなっている。色素増感型太陽電池の高効率化を狙った技術として、例えば特許文献 1 には電極対を複数

積層し、光の入射側から最も離れた対極を反射性の電極層とすることにより、変換効率を向上させるとともに単位面積当たりの電力供給量を増大させる技術が開示されている。すなわち入射光を複数の電極層において吸収させ、さらに反射性対極で反射した反射光を逆経路において吸収させることで、高効率化を図っている。

[0010] しかし、特許文献 1 の技術では反射性の電極層として電解質溶液に対する耐食性に優れる白金、金、銀、チタンなどの高価な金属あるいはそれらの合金が使用されるため材料コストが非常に高くなる欠点がある。特に白金は導電性が高くかつ触媒作用を呈することから対極材料として非常に有効であるが、極めて高価であるから、その使用量を必要最小限に低減することが強く望まれている。

[0011] また、特許文献 3 には樹脂製対極基板表面に 1 ～ 1 0 0 0 n m スケールの凹凸構造を有するチタン、タンタルなどの耐食金属材料膜をスパッタリング法により形成し、その表面に白金膜を形成する方法が開示されている。この方法によれば、対極と電解質溶液との接触面積が大きくなるので、表面抵抗が低減され、白金の膜厚を薄くしてもトータルでの電気抵抗の低下は緩和される。しかし、この方法によっても樹脂製基板を使用している以上、対極での通電は白金膜のみによって賄う必要があり、十分な導電性を確保するためには相当量の白金が依然として必要であり、より低コスト化が図れる構造が求められている。

[0012] このように、色素増感型太陽電池の電極には白金等の貴金属が相当量使用されているのが現状であり、高価な貴金属を使用することによるコストの増大を伴っている。白金や、カーボンブラックその他の材料で「膜」を形成するタイプの電極では、電極内での電気伝導性についても改善の余地がある。

[0013] 本発明はこのような現状に鑑み、色素増感型太陽電池のヨウ化物イオンを含む電解質溶液中で優れた耐食性を示す金属材料で構成され、良好な電気伝導および高い変換効率が確保される安価な電極材料ならびにそれを用いた電極を提供しようというものである。

課題を解決するための手段

- [0014] 上記目的を達成するために、発明者らは色素増感型太陽電池の光を透過させる必要のない側に用いる電極基板として種々の金属材料について検討を重ねた結果、表面に適正な大きさの半球状凹部を多数設けたステンレス鋼板が使用できることを見出した。特に適量のMoを含有する高Crフェライト系ステンレス鋼は電解質溶液に対する耐食性が良好であり、耐久性の高い色素増感型太陽電池を構築する上で有用である。
- [0015] すなわち本発明では、表面に面積率50%以上の割合で平均開口径D：0.5～5μmの孔食状凹部を有するステンレス鋼板からなる色素増感型太陽電池の電極材料が提供される。その孔食状凹部を有する表面は、例えば面粗さSRaが0.1～1.5μm、好ましくは0.3～1.5μmである。このステンレス鋼板はCrを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有する鋼種を採用することが好適である。例えば、JIS G4305：2005に規定されるフェライト系鋼種において、Crを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有するものを選択することができる。
- [0016] より具体的なステンレス鋼板としては、質量%で、C：0.15%以下、Si：1.2%以下、Mn：1.2%以下、Cr：17～32%、Mo：0.8～3%、N：0.025%以下、残部実質的にFeの組成を有し、フェライト相組織を呈しするものが挙げられるまた、上記元素の他にAl：5%以下、Ti：1%以下、Nb：1%以下、Cu：3%以下、Ni：5%以下の1種以上を含有するものを採用しても構わない。
- [0017] ここで、「残部実質的にFe」とは、本発明の効果を阻害しない限り、上記以外の元素の混入が許容されることを意味し、「残部がFeおよび不可避免的不純物からなる」場合が含まれる。「フェライト相組織」は、析出物や介在物を除いた金属マトリクスがフェライト相からなる金属組織をいう。「面積率50%以上の割合で」とは、鋼板表面を板厚方向に対して平行方向に見た観察領域の投影面積に占める、孔食状凹部が形成されている領域（すなわちピット未発生部分を除いた領域）の投影面積の割合が50%以上であるこ

とをいう。面粗さ $S R a$ は、表面粗さ曲線をサインカーブで近似した際の中心面（基準面）における平均粗さを意味し、触針式三次元表面粗さ計やレーザ顕微鏡などを用いて得た各点の高さを測定し、これらの測定値を三次元表面粗さ解析することにより得られる値である。その測定領域は例えば1辺が $40 \mu m$ 以上の矩形領域（例えば $50 \mu m \times 50 \mu m$ ）とすればよい。

[0018] 図3に、本発明のステンレス鋼材からなる電極材料の一例について、孔食状凹部を有する表面のSEM写真を例示する。個々の孔食状凹部は、円形状の開口部を有するピット（孔食）によって構成されている。円形状とは、鋼板表面を板厚方向に対して平行方向に見た場合に、開口部の輪郭において最も長い部分の径を「長径」と呼び、その長径に対して直角方向の最も長い部分の径を「短径」と呼ぶとき、長径／短径で表されるアスペクト比が2以下の形状をいう。ピット開口部の輪郭によって開口部の形状の全体像が明瞭にわかるピットも見られるが、複数のピット同士がつながって凹部を形成している部分では、全体像が輪郭に現れていないピットも存在する。しかし、そのようなピットでも、輪郭から全体像（すなわち円形状の開口部の形状）を比較的精度良く推定することができるピットも数多くある。

[0019] 平均開口径 D は以下のようにして定めることができる。すなわち、鋼板表面を板厚方向に対して平行方向に見た画像上に直線を引き、ピットの輪郭がその直線と交わるピットの中から、その輪郭に開口部の形状の全体像が現れているピット、またはその輪郭から開口部の形状の全体像が推定可能なピットを無作為に合計30個選び、各ピットについて前記直線に対して平行方向の最大径を測定し、それらの値を算術平均することによって求まる値を平均開口径 D とする。複数本の直線を引くことによって合計30個のピットを選択しても構わない。「無作為に合計30個選ぶ」ための方法としては、例えば前記直線に沿って開口部の形状の全体像が現れているピットおよび開口部の形状の全体像が推定可能なピットを全て拾い上げる手法で合計100個のピットを拾い上げ、その中からランダムに30個のピットを選ぶ方法が採用できる。

[0020] 図4に、板厚方向に平行な断面に現れる孔食状ピットの形態を模式的に表す。この断面内に現れる各ピットの開口部距離（図中D1～D5）は、前述した「各ピットの前記直線方向における最大径」を意味するわけではない。

[0021] また本発明では、上記の電極材料の製造方法として、上記の組成を有し、フェライト相組織を呈するステンレス鋼板に対して、 Fe^{3+} 濃度1～50 g/Lの塩化第二鉄水溶液中で、アノード電解時の電流密度を1.0～10.0 kA/m²、カソード電解時の電流密度を0.1～3.0 kA/m²とした1～20 Hzの交番電解を施すことにより、当該鋼板表面に面積率50%以上の割合で平均開口径D：0.5～5 μmの孔食状凹部を形成する色素増感型太陽電池の電極材料の製造方法が提供される。

[0022] さらに本発明では、上記の電極材料を基材として、その孔食状凹部を有するステンレス鋼板表面に触媒層または光電変換層を形成した色素増感型太陽電池の電極が提供される。この電極は光を透過させる必要のない側の電極である。

発明の効果

[0023] 本発明の色素増感型太陽電池の電極材料を用いると以下のようなメリットが得られる。

（1）凹部面積率および開口径の最適化により入射光の拡散反射効果による変換効率の向上が図れる。

（2）触媒層を形成する側の表面に設けられた多数の凹部による表面積の増大により、白金等の触媒担持量を低減でき、低コスト化が図れる。

（3）ステンレス鋼板をベースにしているので、ITO、FTO、TO等の透明導電膜と比べ導電性が高い。

（4）基板のステンレス鋼は、それ自体が色素増感型太陽電池に使用される電解液中で優れた耐食性を示すものであるため、触媒層の欠陥・表面疵の存在に対して強い。

（5）触媒層の欠陥・表面疵の存在に対して強いことから、触媒層の厚さ（白金等の触媒物質の使用量）を必要最小限にすることができ、コストが低減

される。

(6) ステンレス鋼板がベースであるため、この電極材料自体で基板の機能を有し、かつ従来一般的なガラス基板よりも強度が高い。

したがって、本発明は色素増感型太陽電池の普及に寄与するものである。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]従来の色素増感型太陽電池（入射光側の電極に光電変換層を有するタイプ）の構成を模式的に示した図。

[図2]従来の色素増感型太陽電池（入射光側の電極が対極であるタイプ）の構成を模式的に示した図。

[図3]本発明のステンレス鋼板からなる電極材料の孔食状凹部を有する表面形態を例示したSEM写真。

[図4]本発明のステンレス鋼板の板厚方向に平行な断面に現れる孔食状ピットの形態を模式的に示した図。

[図5]本発明の電極材料を使用した色素増感型太陽電池（入射光側の電極に光電変換層を有するタイプ）の構成を模式的に示した図。

[図6]本発明の電極材料を使用した色素増感型太陽電池（入射光側の電極が対極であるタイプ）の構成を模式的に示した図。

発明を実施するための形態

[0025] 図5、図6に、本発明の電極材料を使用した色素増感型太陽電池の構成例を模式的に示す。図5は、図1に示されるタイプの従来の色素増感型太陽電池において、基板4と対極5を、本発明の電極材料からなる対極30に変えたものである。この対極30は、ステンレス鋼板基板21と、その表面に設けられた触媒層10からなる。図6は、図2に示されるタイプの従来の色素増感型太陽電池において、基板4と光電極3を、本発明の電極材からなる光電極40に変えたものである。この光電極40は、ステンレス鋼板基板21からなる。図5、図6いずれのタイプでも、ステンレス鋼板基板21の電解質溶液9側の表面は、孔食状凹部を有する粗面化表面である。図5のタイプでは、この粗面化表面の上に触媒層10が形成されている。

[0026] 〔粗面化形態〕

発明者らの研究によれば、光を透過させる必要のない側の電極材料として表面に多数の孔食状凹部を形成したステンレス鋼板を使用した色素増感型太陽電池では、平滑面の電極材料の場合と比較して変換効率が高くなることを見出した。そして、変換効率に対しては、触媒担持量よりも、凹部の開口径および凹部の面積率（すなわち粗面化形態）の方がはるかに大きい影響を及ぼすことを見出した。

[0027] 詳細な検討の結果、前述の平均開口径 D が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である場合に変換効率の向上効果が大きいことがわかった。

[0028] そのメカニズムについては未だ未解明の部分も多いが、次のようなことが考えられる。透明電極側から入射した光はその一部が色素に吸収され、残りは反対側のステンレス鋼板基板を用いた電極へ達する。この時、ステンレス鋼板に形成された多数の凹部表面で光はあらゆる方向へ向けて拡散反射されるため、その反射光は、正反射だけの場合に比べると、より効率よく色素に吸収されると考えられる。しかしながら、実際には平均開口径 D が $0.5 \mu\text{m}$ 未満の非常に微細な凹部が形成されている場合、その変換効率は平滑面の場合と比較して逆に低下するという現象が起きることがわかった。

[0029] その原因は次のように推察される。増感色素として使用される Ru 色素は太陽光の可視光領域である $350 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲の光によって励起される性質がある。ところが、入射光を反射する電極の表面に、この波長より小さい開口の凹部が多数存在すると、定常波共鳴現象に起因して凹部内において光が吸収されるため反射光量が減少してしまう。このため変換効率は平滑な電極の場合よりもむしろ低下する。

[0030] 図5に示したように、対極となるステンレス鋼板基板の粗面化表面上には白金などの触媒層が形成される。そうすると、ステンレス鋼板基板の表面に形成されている孔食状凹部の内部の壁面に触媒物質がコーティングされるので、触媒を担持させた状態の電極表面においては凹部の開口径が基板より小さくなる。このため、波長が $350 \sim 800 \text{ nm}$ の光を反射させるためには

、基板のステンレス鋼板の段階において、平均開口径 D を 350 nm ($0.35\text{ }\mu\text{ m}$) よりも大きい $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上としておくことが有効となる。 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上とすることがより好ましい。

[0031] 一方、凹部の開口径が大きくなると、定常波共鳴による吸収は起きなくなり、十分な拡散反射光により上述した変換効率の向上効果が得られる。ところが、凹部の開口径が過剰に大きくなると、拡散反射自体の効果が減少してしまう。種々検討の結果、基板のステンレス鋼板の段階での平均開口径 D が $5\text{ }\mu\text{ m}$ を超えて大きくなると、実質的な変換効率の向上効果を得ることが難しくなる。したがって、ステンレス鋼板の平均開口径 D は $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下に規定される。

[0032] また、上記適正寸法の凹部による拡散反射の効果を得るためには、鋼板表面に占める凹部の面積率が高いほど望ましい。本発明では実用的な効果が得られる面積率としてその下限を 50% とした。また、この面積率が高いほど鋼板表面の実質的な表面積（実表面積）が増加することから、白金担持量の低減も同時に可能となる。

[0033] このような孔食状凹部を有する表面としては、面粗さ SRa が $0.1\sim1.5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあることが好ましい。 SRa を $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上とすることにより、拡散反射の効果をより一層効果的に得ることができる。 SRa は $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であることがより好ましい。ただし、電解粗面化によって SRa が $1.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の粗面化表面を得ることは容易ではない。

[0034] [交番電解処理]

以上のような特異な粗面化形態は、通常の焼鈍・酸洗仕上げ、 BA 焼鈍仕上げ、あるいはスキンプラス圧延仕上げなど、粗面化していない表面性状のステンレス鋼板に対して、塩化第二鉄溶液中での交番電解処理を施すことによって得ることができる。

[0035] 塩化第二鉄水溶液中の Fe^{3+} 濃度は $1\sim50\text{ g/L}$ とすることができる。 $10\sim40\text{ g/L}$ の範囲とすることがより好ましい。

[0036] アノード電解時の電流密度は $1.0\sim10.0\text{ kA/m}^2$ とすることができる

。アノード電流密度が低すぎると孔食（ピット）が生成せず、高すぎると電解液の分解反応が起きるため効率低下を招く。カソード電解時の電流密度は $0.1 \sim 3.0 \text{ kA/m}^2$ とすることができる。カソード電流密度が低すぎると孔食形成を促進する水素ガスが発生しにくくなり、高すぎると過剰の水素発生により生成した孔食の消失を招きやすい。また、交番電解のサイクルは生成するピットの大きさに影響し、本発明では $1 \sim 20 \text{ Hz}$ の範囲で調整すればよい。交番電解サイクルを小さくすると1サイクル当りの通電時間が長くなるので孔食のサイズを増大させることができ、逆に交番電解サイクルが大きくと孔食のサイズを小さくすることができる。電解液の温度は $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で調整することができる。電解時間は上記の粗面化形態が得られるように調整すればよい。通常 $10 \sim 300$ 秒の範囲で最適な条件を見出すことができる。

[0037] 〔基材のステンレス鋼〕

本願において「ステンレス鋼」は、Cr含有量が10.5質量%以上の鋼をいう（JIS G0203の番号4201）。特段に高耐食性を有する鋼種を採用しなくても、白金コーティング等により十分な膜厚の触媒層を形成させることにより、色素増感型太陽電池の電極基材として使用することが可能になる。ただし、白金コーティング等をできるだけ薄く施す場合には、そのコーティング層にピンホール等の欠陥が生じやすくなる。したがって、より信頼性の高い電極を構築するためには、裸のステンレス鋼板の状態（触媒層を形成していない状態）で、色素増感型太陽電池の電解質溶液に対して優れた耐久性を呈するステンレス鋼種を電極基材に使用することがより好ましい。種々検討の結果、Crを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有するステンレス鋼種は、色素増感型太陽電池のヨウ素イオンを含む電解質溶液に対して優れた耐久性を呈することがわかった。

[0038] 一般にステンレス鋼は塩化物イオン Cl^- を含む水溶液に対する耐食性において弱点を有するとされ、その耐食性を改善するにはCrの増量やMoの添加が有効であるとされる。例えば温水器に適したフェライト系のSUS44

4ではCr：17質量%以上、Mo：1.75質量%以上の含有量が確保されており、高耐食性オーステナイト系汎用鋼種であるSUS316でもCr：16質量%以上、Mo：2質量%以上の含有量が確保されている。しかし、ヨウ化物イオンに対するステンレス鋼の耐食性については意外にも報告が少ない。その理由として、ヨウ化物イオンに曝されるような環境は自然界や日常においてほとんど存在しないことが挙げられる。特に、溶媒が水ではなく、有機物質である場合のヨウ化物イオン含有電解質溶液に関し、ステンレス鋼の組成と耐食性の関係はほとんど把握されていない。裸の状態では汎用鋼種であるSUS430やSUS304が当該電解質溶液に対して激しく腐食することはわかっており、色素増感型太陽電池の電極用途へのステンレス鋼材料の適用は敬遠されてきた。このことが、詳細な検討を試みる動機付けをそぐ要因となっていた。

[0039] 発明者らは詳細な検討の結果、ステンレス鋼材料においてCr含有量を17質量%以上とし、かつMo含有量を0.8質量%以上としたとき、色素増感型太陽電池に適用されるヨウ化物含有電解質溶液中での溶解がほとんど生じない優れた耐食性が発現することを見出した。上記のように、用途が日常の温水環境である場合でも、それに十分耐え得る耐食性をステンレス鋼に付与するには、例えば1.75質量%以上という比較的多量のMoを添加する措置が必要である。これに比べると、有機溶媒中にヨウ化物イオンが存在する色素増感型太陽電池の電解質溶液に対する耐食性は、より少ないMo添加量範囲から顕著に改善されることが明らかになった。

[0040] したがって、本発明の電極材料としては、Crを17～32質量%、Moを0.8～3質量%の範囲で含有するステンレス鋼種を適用することがより望ましい。特に本発明では、オーステナイト系鋼種に比べ安価なフェライト系鋼種を採用することができる。そのような鋼として、具体的には、例えばJIS G4305：2005に規定されるSUS434、SUS436L、SUS444、SUS445J1、SUS445J2、SUS447J1、SUSXM27等の既存鋼種に相当し、特にCrを17～32質量%、Moを

0.8～3質量%の範囲で含有する組成のステンレス鋼を採用することができる。

[0041] Cr含有量が17%未満またはMo含有量が0.8%未満だと、色素増感型太陽電池に適用されるヨウ化物含有電解質溶液中において、当該材料の溶解がほとんど生じないような優れた耐食性を安定して得ることが難しくなる。より信頼性を向上させるには、Crは18%以上、Moは1%以上含有させることが好ましい。ただし、CrやMoの含有量が過剰に多くなると製造性を害する等の弊害が顕著になる。このため、Cr含有量は32%以下とすることが望ましく、30%以下が一層好ましい。またMo含有量は3%以下とすることが望ましく、2%以下が一層好ましい。

[0042] より具体的には、以下の(i)(ii)に示すようなフェライト系ステンレス鋼を採用することができる。

(i) 質量%で、C: 0.15%以下、Si: 1.2%以下、Mn: 1.2%以下、Cr: 17～32%、Mo: 0.8～3%、N: 0.025%以下、残部実質的にFe

(ii) 質量%で、C: 0.15%以下、Si: 1.2%以下、Mn: 1.2%以下、Cr: 17～32%、Mo: 0.8～3%、N: 0.025%以下であり、さらに、Al: 5%以下、Ti: 1%以下、Nb: 1%以下、Cu: 3%以下、Ni: 5%以下の1種以上を含有し、残部実質的にFe

[0043] 上記(ii)の場合において、各選択元素のより好ましい含有量範囲は、Al:

0.03

～5%、Ti: 0.05～0.4%、Nb: 0.05～0.8%、Cu: 0.4～3%、Ni: 0.4～5%である。

[0044] 残部に混入可能な元素としては、P: 0.04質量%以下、S: 0.03質量%以下、V: 0.5質量%以下、B: 0.1質量%以下、Ca: 0.1質量%以下、Mg: 0.1質量%以下、Y: 0.1質量%以下、REM(希土類元素): 0.1質量%以下などである。

残部はFeおよび不可避免的不純物に制限することもできる。

[0045] 〔電極〕

ステンレス鋼板の上記凹部が形成された側の表面に触媒層を設けることにより「対極」とすることができる。触媒物質としては、白金、パラジウムなどの触媒活性の高い遷移金属、カーボンブラック、ポルフィリンなどの有機金属錯体が挙げられる。白金を用いた触媒層を形成させる手法としては、スパッタコーティング、電気めっきなど、公知の手法が利用できるが、できるだけ薄く均一な白金膜を形成させるという点ではスパッタコーティングが適している。カーボンブラックの場合にはバインダーと混合したペーストを塗布、乾燥する方法などによって触媒層を形成できる。表面に触媒層を有するこの金属板は、色素増感型太陽電池の「対極」として、触媒層を形成した側の表面が電解質溶液に接触するような状態で使用される。一方、「光電極」とする場合にはステンレス鋼板の上記凹部が形成された側の表面に光電変換層を設ける。

実施例 1

[0046] 図5に示すタイプの電池セルを以下のようにして構成し、変換効率を調べた。

表1に示す組成のステンレス鋼を溶製し、一般的なステンレス鋼板製造工程により板厚0.2mmの冷延焼鈍鋼板（No.2D仕上）を製造した。各鋼とも不純物であるPの含有量は0.04質量%以下、Sの含有量は0.002質量%以下に抑えられている。

[0047] [表1]

表1

区分	鋼	化学組成（質量%）										
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	Ti	Al	N
発明 対象鋼	A	0.003	0.09	0.09	0.10	17.52	0.87	—	—	0.18	0.071	0.013
	B	0.006	0.20	0.13	0.11	22.14	1.12	0.02	0.20	0.20	0.074	0.012
	C	0.003	0.10	0.12	—	22.05	1.25	—	—	—	—	0.011
比較鋼	D	0.008	0.35	0.10	0.09	16.24	0.02	—	—	0.18	0.046	0.012
	E	0.009	0.10	0.14	0.11	17.55	0.50	0.02	0.39	—	0.054	0.012

[0048] 上記鋼板から切り出した試験片を Fe^{3+} 濃度 30 g/L、50°C の塩化第二

鉄水溶液中に浸漬し、アノード電解電流密度を 3 k A/m^2 、カソード電解電流密度を 0.3 k A/m^2 とし、種々の交番サイクルおよび電解時間で粗面化処理を施した。粗面化処理した表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、前述の手法により、孔食状凹部の平均開口径 D および孔食状凹部の面積率を測定した。また、粗面化表面について、走査型共焦点レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製；OLS1200）を用いて、 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の矩形領域の三次元表面プロファイルを測定した。そのプルファイルのデータから算出される三次元平均表面粗さ $S R a$ を求めた。

[0049] 粗面化表面にスパッタコーティングにより出力 50 W で白金を所定の時間コーティングして、白金の触媒層を形成し、電極用の供試材を得た。

各処理条件ならびに粗面化形態を表 2 中に示してある。

[0050] 次に、白金の触媒層を有する上記供試材を「対極」として用いて小型の電池セルを作製し、変換効率を測定した。実験は以下の手順で行った。

[0051] [1] $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の大きさのITO膜付きPENフィルム（ペクセルテクノロジーズ社製；PECF-IP）を用意した。そのフィルム表面の $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域に酸化チタンナノペースト（ペクセルテクノロジーズ社製；PECC-01-06）をドクターブレード法にて塗布し、乾燥させた。N719系ルテニウム錯体色素（同社製PECD-07）をアセトニトリル含有溶媒に分散させた液中に、前記乾燥後のフィルムを浸漬して色素を吸着させ、光電極を作製した。

[0052] [2] $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ のアイオノマー樹脂フィルム（商品名；ハイミラン）を用意した。このフィルムの中央に $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域を切り抜いて穴を明け、これをスペーサーとして、上記供試材（粗面化ステンレス鋼板基板に触媒層形成したもの）の触媒層の表面上に加熱融着し、スペーサー付き対極を作製した。

[0053] [3] 光電極とスペーサー付き対極とを、それぞれの $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域どうしが一致するように重ね合わせ、その $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域の間の隙間に電解質溶液（ペクセルテクノロジーズ社製；PECE-K01）を注入し

、その後、クリップで固定して電池セルを得た。

[0054] [4] 電池セルの各電極に I-V 特性計測装置（ペクセルテクノロジーズ社製；PECK2400-N）の各端子を接続し、ソーラーシミュレータ（ペクセルテクノロジーズ社製；PEC-L11）にて $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の擬似太陽光を照射した時の変換効率を測定した。

[0055] [5] 電池セル作製直後の変換効率を測定した後、セルをアルゴンガスパージしたグローブボックス内で室温にて 1000 h 保管した。その後再度 [4] の方法で変換効率を測定した。

[0056] 結果を表 2 に示す。ここで変換効率比とは、参考欄に記載したネサガラス（ITO（酸化錫）の透明導電膜をガラス基板上に蒸着したもの）に白金を 90 min スパッタコーティングした対極を使用した時の変換効率を 100 とした場合の比の値と定義する。

[0057] [表2]

表2

区分	No.	銅	電解条件		粗面化形態			白金 スパッタ 時間 (min)	変換効率比	
			サイクル (Hz)	電解 時間 (sec)	平均 開口径 D (μm)	凹部の 面積率 (%)	面粗さ SRa (μm)		セル作製 直後	1000h 経過後
本発明例	1	A	1	60	4.7	89	0.62	10	108	108
	2	A	5	60	3.5	91	0.58	10	108	108
	3	B	10	60	2.4	87	0.43	10	106	106
	4	C	15	80	1.3	95	0.38	10	110	110
	5	B	5	120	3.2	100	0.55	10	112	112
比較例	6	B	0.5	60	8.1	90	1.22	10	103	103
	7	B	22	60	0.3	88	0.08	10	87	87
	8	B	5	20	3.7	43	0.55	10	102	102
	9	D	10	60	1.2	86	0.42	10	105	78
	10	E	10	60	1.8	84	0.44	10	106	82
	11	B	(電解粗面化処理なし)					10	100	100
参考	12	(ネサガラス)						10	90	90
	13	(ネサガラス)						90	100	100

[0058] 表 2 からわかるように、本発明例のものはいずれも白金スパッタ時間が 10 min と短いにもかかわらず、変換効率比は 100 を超えており、 90 min

i nスパッタのネサガラスを対極に使用した場合よりも高い値を示し、経時劣化も認められない。10m i nスパッタのネサガラスでは変換効率比が90と低いことから、本発明のステンレス鋼板からなる電極材料を用いることによって白金の使用量の低減が可能となる。また、比較例N o. 11の電解なしの場合よりも変換効率が高いのは表面形状による拡散反射効果のためであると考えられる。

[0059] 一方、比較例N o. 6は孔食状凹部の平均開口径Dが大きいことため変換効率の向上効果が小さかった。N o. 7は平均開口径Dが小さすぎたことおよび面粗さS R aが小さすぎたことにより電解なし（N o. 11）よりも変換効率が低かった。N o. 8は孔食状凹部の面積率が低すぎたことにより変換効率の向上効果が小さかった。N o. 9およびN o. 10はステンレス鋼のM o含有量あるいはさらにC r含有量が低いことにより、電解液に対する耐食性が劣っており、1000h後の変換効率は著しく低下している。これは白金コーティング膜内のピンホールを介して電解液中へF eやC rなどの鋼中成分が溶出したことが原因と推察される。白金コーティングの膜厚を十分に増大させることによりこの問題を解消することが可能である。

実施例 2

[0060] 図6に示すタイプの電池セルを以下のようにして構成し、変換効率を調べた。

光電極の基板として、実施例1で対極に使用したのと同じ粗面化ステンレス鋼の板材および粗面化処理していないステンレス鋼の板材（いずれも白金の触媒層を形成していないもの）を用意した。対極の材料として、白金を1m i nスパッタコーティングしたI T O膜付きP E Nフィルムを用意した。実施例1と同様の手順で小型の電池セルを作製し、変換効率を測定した。ただし、前記[1]の工程ではI T O膜付きP E Nフィルムの代わりに上記ステンレス鋼基板を用い、光電極を作製した。光照射は対極側より行った。

[0061] 結果を表3に示す。ここで変換効率比とは、参考欄に記載した光電極にI T O膜付きP E Nフィルムを使用したときの変換効率を100とした場合の

比の値と定義する。

[0062] [表3]

表3

区分	No.	鋼	電解条件		粗面化形態			変換効率比	
			サイクル (Hz)	電解 時間 (sec)	平均 開口径 D (μ m)	凹部の 面積率 (%)	面粗さ SRa (μ m)	セル作製 直後	1000h 経過後
本発明例	21	A	1	60	4.7	89	0.62	135	135
	22	A	5	60	3.5	91	0.58	140	140
	23	B	10	60	2.4	87	0.43	154	154
	24	C	15	80	1.3	95	0.38	115	115
	25	B	5	120	3.2	100	0.55	130	130
比較例	26	B	0.5	60	8.1	90	1.22	103	103
	27	B	22	60	0.3	88	0.08	105	105
	28	B	5	20	3.7	43	0.55	102	102
	29	D	10	60	1.2	86	0.42	102	63
	30	E	10	60	1.8	84	0.44	103	74
	31	B	(電解粗面化処理なし)					102	102
参考	32	(ITO膜付きPENフィルム)					100	100	

[0063] 表3からわかるように、本発明例のものはいずれも変換効率比は100を超えており、ITO膜付きPENフィルムを光電極に使用した場合よりも高い値を示し、経時劣化も認められない。No. 29およびNo. 30はステンレス鋼のMo含有量あるいはさらにCr含有量が低いことにより、電解液に対する耐食性が劣っており、実施例1と同様に1000h後の変換効率は著しく低下している。本発明例のステンレス鋼を使用した場合（No. 21～25）は比較例（No. 26～31）のステンレス鋼板を使用した場合に比べて変換効率の向上効果が高い。これは、実施例1と同様に表面形状による拡散反射効果のためであると考えられる。

符号の説明

- [0064]
- 1 太陽電池
 - 2 透明基板
 - 3 光電極

- 4 基板
- 5 対極
- 6 光電変換層
- 7 TiO_2 粒子
- 8 Ru色素
- 9 電解質溶液
- 10 触媒層
- 11 負荷
- 20 入射光
- 21 ステンレス鋼板
- 30 本発明の電極材料からなる対極
- 40 本発明の電極材料からなる光電極

請求の範囲

- [請求項1] C r を 1 7 ～ 3 2 質量%、M o を 0. 8 ～ 3 質量%の範囲で含有し、表面に面積率 5 0 %以上の割合で平均開口径 D : 0. 5 ～ 5 μ m の孔食状凹部を有するステンレス鋼板からなる色素増感型太陽電池の電極材料。
- [請求項2] 前記ステンレス鋼板は J I S G 4 3 0 5 に規定されるフェライト系鋼種において、C r を 1 7 ～ 3 2 質量%、M o を 0. 8 ～ 3 質量%の範囲で含有するものである請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池の電極材料。
- [請求項3] 質量%で、C : 0. 1 5 %以下、S i : 1. 2 %以下、M n : 1. 2 %以下、C r : 1 7 ～ 3 2 %、M o : 0. 8 ～ 3 %、N : 0. 0 2 5 %以下、残部実質的に F e の組成を有し、フェライト相組織を呈し、表面に面積率 5 0 %以上の割合で平均開口径 D : 0. 5 ～ 5 μ m の孔食状凹部を有するステンレス鋼板からなる色素増感型太陽電池の電極材料。
- [請求項4] 前記ステンレス鋼板は、さらに質量%で、A l : 5 %以下、T i : 1 %以下、N b : 1 %以下、C u : 3 %以下、N i : 5 %以下の 1 種以上を含有するものである請求項 3 に記載の色素増感型太陽電池の電極材料。
- [請求項5] 前記ステンレス鋼板の孔食状凹部を有する表面は、面粗さ S R a が 0. 1 ～ 1. 5 μ m である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池の電極材料。
- [請求項6] 質量%で、C : 0. 1 5 %以下、S i : 1. 2 %以下、M n : 1. 2 %以下、C r : 1 7 ～ 3 2 %、M o : 0. 8 ～ 3 %、N : 0. 0 2 5 %以下、残部実質的に F e の組成を有し、フェライト相組織を呈するステンレス鋼板に対して、F e ³⁺濃度 1 ～ 5 0 g / L の塩化第二鉄水溶液中で、アノード電解時の電流密度を 1. 0 ～ 1 0. 0 k A / m²、カソード電解時の電流密度を 0. 1 ～ 3. 0 k A / m²とした 1 ～ 2 0 H

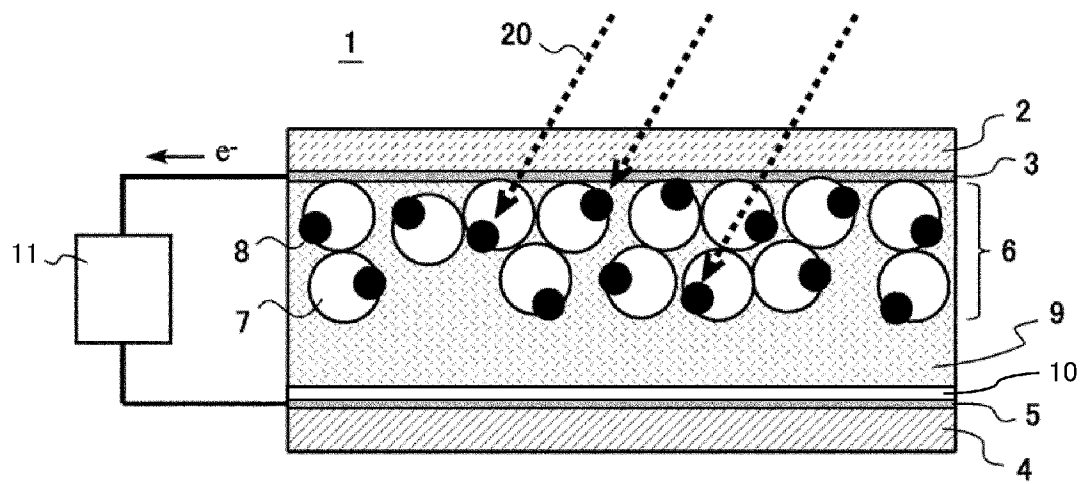
z の交番電解を施すことにより、当該鋼板表面に面積率 50 % 以上の割合で平均開口径 $D : 0.5 \sim 5 \mu m$ の孔食状凹部を形成する色素増感型太陽電池の電極材料の製造方法。

[請求項7] 前記ステンレス鋼板として、さらに質量%で、Al : 5 % 以下、Ti : 1 % 以下、Nb : 1 % 以下、Cu : 3 % 以下、Ni : 5 % 以下の 1 種以上を含有するものを用いる請求項 6 に記載の色素増感型太陽電池の電極材料の製造方法。

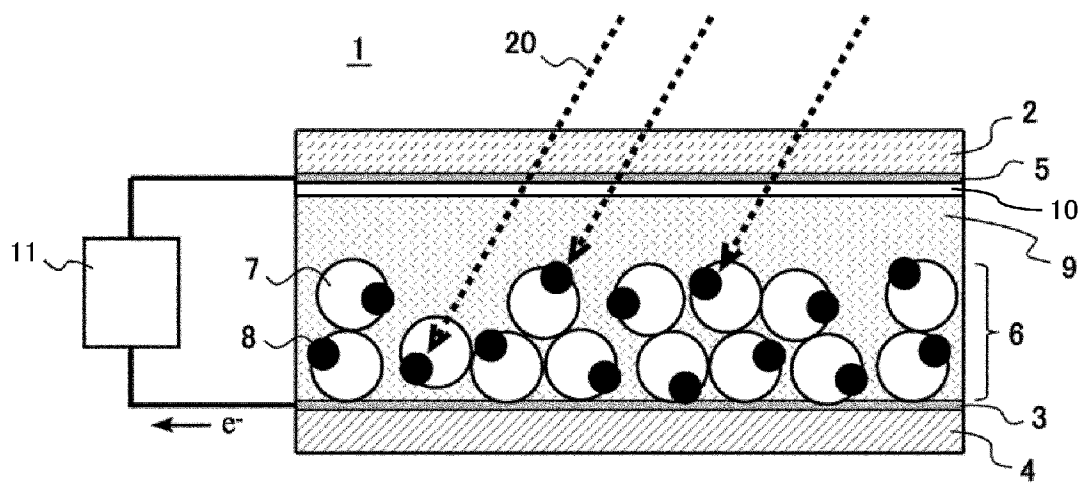
[請求項8] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電極材料を基材として、その孔食状凹部を有するステンレス鋼板表面に触媒層または光電変換層を形成した色素増感型太陽電池の電極。

[請求項9] 触媒層は白金めっきを施すことによって形成されたものである請求項 8 に記載の色素増感型太陽電池の電極。

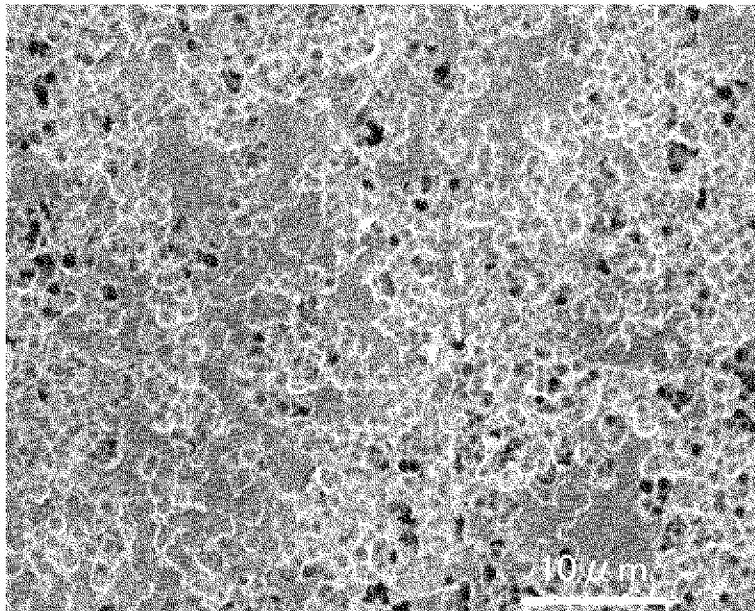
[図1]



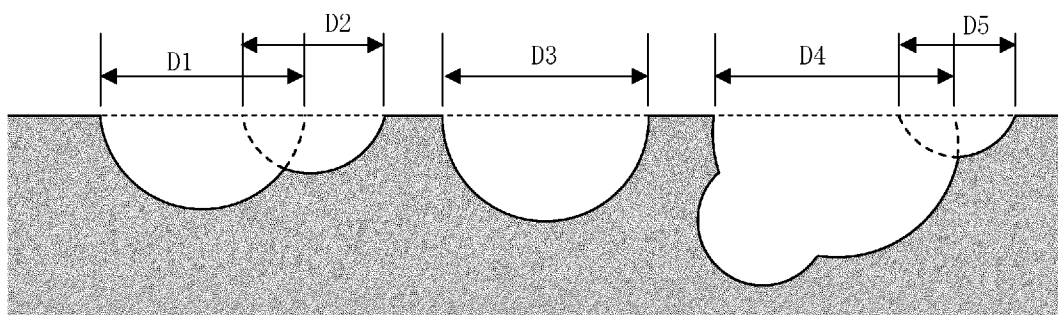
[図2]



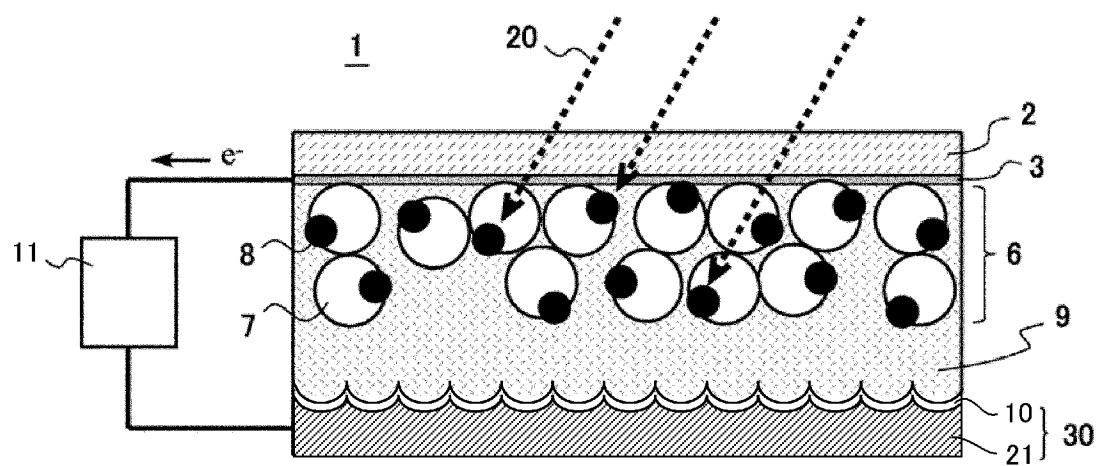
[図3]



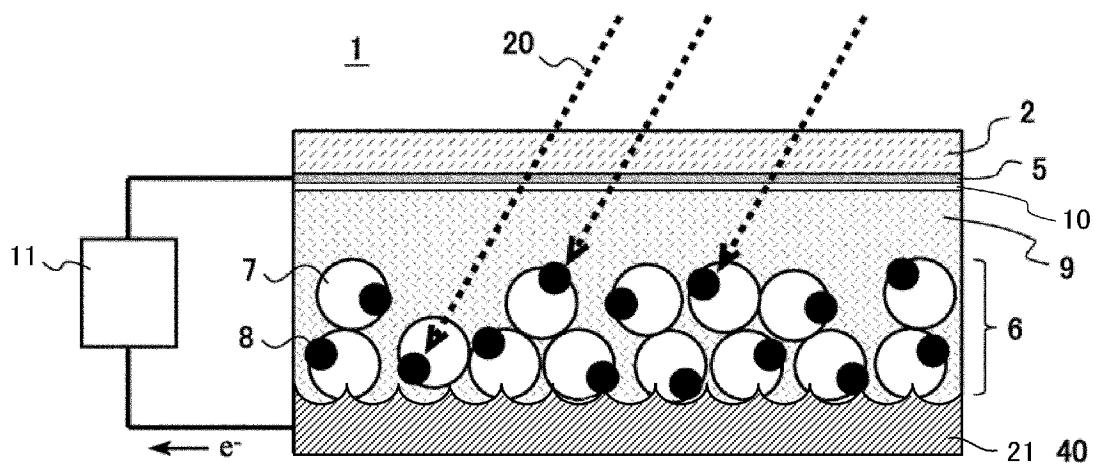
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(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, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 2009-26532 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 05 February, 2009 (05.02.09), Claims; Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-9
A	JP 11-273753 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.99), Claims 1 to 3; Par. No. [0019] (Family: none)	1-9
A	JP 2004-356229 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-9

☒ 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
05 October, 2009 (05.10.09)

Date of mailing of the international search report
13 October, 2009 (13.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/062597

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 2005-222941 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 18 August, 2005 (18.08.05), Claims; Detailed Explanation of the Invention & US 2005/0166959 A1 & EP 1562205 A1	1-9

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, 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, 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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	JP 2009-26532 A（日新製鋼株式会社）2009.02.05, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 11-273753 A（積水化学工業株式会社）1999.10.08, 請求項1 - 3, 【0019】等（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 2004-356229 A（松下電工株式会社）2004.12.16, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明（ファミリーなし）	1 - 9

☒ 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

0 5 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 0 9

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）

守安 太郎

4 X

4 4 9 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2005-222941 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.08.18, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明 & US 2005/0166959 A1 & EP 1562205 A1	1 - 9