

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-530307

(P2005-530307A)

(43) 公表日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	HO 1 M 4/86	5HO18
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/88	5HO26
HO 1 M 4/92	HO 1 M 4/92	
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

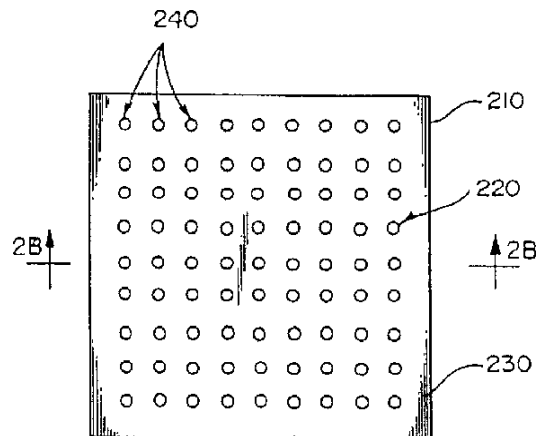
(21) 出願番号	特願2003-558944 (P2003-558944)	(71) 出願人	503383941 ネア・パワー・システムズ・インコーポレ ーテッド アメリカ合衆国ワシントン州98021, ボーセル, サウス・イースト, トゥエンテ ィース・アベニュー 22118
(86) (22) 出願日	平成15年1月3日(2003.1.3)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月1日(2004.9.1)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/000166	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02003/058734	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成15年7月17日(2003.7.17)		
(31) 優先権主張番号	60/345,011		
(32) 優先日	平成14年1月3日(2002.1.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/372,903		
(32) 優先日	平成14年4月15日(2002.4.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面にコンフォーマル導電層を有する多孔質燃料電池電極構造体

(57) 【要約】

本発明は、1つ以上の細孔表面に選択的に堆積した1つ以上のコンフォーマル金属層を有する多孔質燃料電池電極構造体、アセンブリ、及び系、並びにこれに関連する様々な方法を開示する。1具体例においては、本発明は、燃料電池系の例えば水素または直接炭化水素燃料電池系のための電極構造体に関し、ここで、電極構造体は、基板の上面(230)全体に配置された1つ以上の個別のバルク多孔質マトリックス領域(220)を有する基板(210)または支持構造体を備える。この具体例においては、1つ以上の個別のバルク多孔質マトリックス領域の各々は、基板または支持構造体を通して延在する針状細孔(240)によって規定される。こうした細孔は内部細孔表面を規定し、これは表面にコンフォーマル導電層並びに複数の触媒粒子を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池系に使用するために適合させ、基板の上面全体に又は上面に亘って配置された 1 つ以上の個別の多孔質領域を有する前記基板を備える電極構造体において、前記 1 つ以上の個別の多孔質領域の各々は、前記基板を通して延在する複数の細孔によって規定され、該複数の細孔は内部細孔表面を規定し、該内部細孔表面は表面にコンフォーマル導電層を有する、電極構造体。

【請求項 2】

前記燃料電池系は直接メタノール燃料電池系である、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 3】

前記複数の細孔は、メソ細孔性針状細孔、マクロ細孔性針状細孔、またはこれらの組合せである、請求項 1 に記載の電極構造体。

10

【請求項 4】

前記複数の細孔の各々は約 0.5 ~ 約 10 ミクロンの範囲にわたる直径を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 5】

前記基板は非炭素質固体材料から誘導される、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6】

前記基板は対向する上面及び底面を有し、該対向する上面及び底面は約 300 ~ 約 500 ミクロンの範囲にわたる距離で互いから離して位置決めされる、請求項 1 に記載の電極構造体。

20

【請求項 7】

前記基板は本質的にシリコンからなる、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 8】

前記基板はシリコンウェーハから誘導される、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 9】

前記複数の細孔は、約 50 : 1 を超えるアスペクト比を有する針状細孔である、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 10】

前記コンフォーマル導電層は本質的に 1 つ以上の原子堆積層からなり、該 1 つ以上の原子堆積層は原子層堆積技術によって形成される、請求項 1 に記載の電極構造体。

30

【請求項 11】

前記コンフォーマル導電層は、本質的に 1 つ以上の白金族金属からなる金属を含む、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 12】

前記コンフォーマル導電層は本質的にルテニウムからなる、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 13】

前記コンフォーマル導電層は、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Ru(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_8H_{12})$ 、 $Ru[(CH_3CH_2)C_5H_4]_2$ 、 $Ru(OC_2H_5)_3$ 、 $Ru(C_2H_5)(C_5H_5)_2$ 、 $Ru(C_5H_5)_2$ 、 $Ru(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3$ 、及び $RuCl_3$ のうちの 1 つ以上から選択される前駆体から誘導される、請求項 1 に記載の電極構造体。

40

【請求項 14】

前記コンフォーマル導電層は約 50 オングストローム ~ 約 2,500 オングストロームの範囲にわたる厚さを有する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 15】

前記コンフォーマル導電層は約 $2.0 \mu \cdot cm$ ~ 約 $1,000 \mu \cdot cm$ の範囲にわたる電気抵抗率を有する、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 16】

50

前記コンフォーマル導電層の表面全体に又は表面に亘って分散した複数の触媒粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 17】

前記複数の触媒粒子は本質的に白金及びルテニウム前駆体から誘導されるバイメタル粒子からなる、請求項 16 に記載の電極構造体。

【請求項 18】

燃料電池系に使用するために適合させた電極構造体の製造方法であって：

基板の上面全体に又は上面に亘って配置された 1 つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域を有する前記基板を A L D 装置の反応チャンバ中に導入し、ここで、前記 1 つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域の各々は、前記基板中にまたはこれを通して延在する複数の細孔によって規定され、該複数の細孔は内部細孔表面を規定する工程と；
少なくとも 1 つの前駆体、続いてパージガスを前記反応チャンバ中に逐次導入し、その結果、1 つ以上の原子層を少なくとも前記内部細孔表面に堆積し、それによって表面にコンフォーマル導電層を有する電極構造体を規定する工程と；を含む方法。

10

【請求項 19】

支持構造体の上面の一部分の全体に配置された複数の細孔を備え、シリコンウェーハから誘導される前記支持構造体において、前記複数の細孔は約 50 : 1 を超えるアスペクト比を有し、内部細孔表面を規定し、該内部細孔表面は表面にコンフォーマル導電層を有し、該コンフォーマル導電層は本質的に 1 つ以上の白金族金属からなる、支持構造体。

【請求項 20】

前記コンフォーマル導電層表面に分散した複数の触媒粒子をさらに含む、請求項 19 に記載の支持構造体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に対するクロスリファレンス

本出願は、2002年1月3日に提出された米国仮出願第60/345,011号及び2002年4月15日に提出された米国仮出願第60/372,903号の恩典を請求し、この両方を、参考のためにその全体を引用する。

【0002】

本発明は一般に、燃料電池に関し、特に、1 つ以上の細孔表面に選択的に堆積した 1 つ以上のコンフォーマル金属層を有する多孔質燃料電池電極構造体、アセンブリ、及び系、並びにこれに関連する様々な方法に関する。

30

【背景技術】

【0003】

燃料電池は、本質的に 2 つの対向する電極、すなわち、介在する電解質によってイオンの接続した陽極及び陰極からなるエネルギー変換装置である。バッテリーとは異なり、燃料電池の反応物は、内部ではなく外部から供給される。燃料電池は、燃料の例えば水素または炭化水素（例えば、メタノール）を、燃焼ではなく電気化学的プロセスによって電力に変換することによって動作する。これは、触媒表面で生じる制御された酸化還元反応から放出された電子を利用することによって行われる。燃料電池は、燃料が外部の供給源から供給される限り、電気を連続的に生成することができる。

40

【0004】

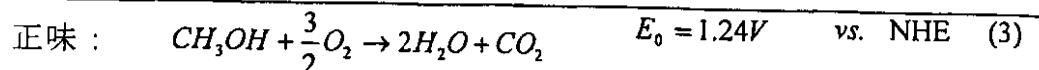
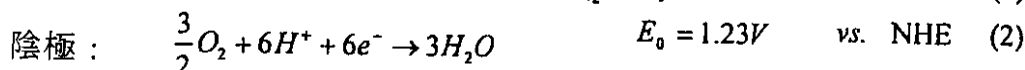
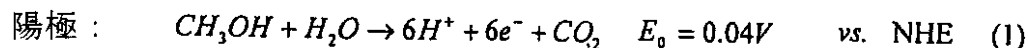
陽極に供給される燃料としてメタノールを使用する電気化学燃料電池（また一般に“直接メタノール燃料電池（DMFC）”系と呼ぶ）においては、電気化学反応は本質的に以下の通りである。すなわち、まずメタノール分子の炭素 - 水素結合及び酸素 - 水素結合が破壊されて電子及びプロトンが発生し、同時に、水分子の酸素 - 水素結合も破壊されて追加の電子及びプロトンが発生する。メタノールからの炭素と水からの酸素が化合して二酸化炭素を形成する。空気または酸化剤（陰極に供給された）からの酸素は、同様に同時に陰極で還元される。陽極で形成されたイオン（プロトン）は、介在する電解質を通して移

50

動し、陰極で酸素と化合して水を形成する。分子的な観点からは、直接メタノール燃料電池 (DMFC) 系内部で生じる電気化学反応は、以下の通りである。

【0005】

【化1】



10

【0006】

他の該当技術の状態の燃料電池系 (例えば、水素または炭素質燃料) に関連する様々な電気化学反応は同様に、燃料電池技術の当業者には周知である。

該当技術の状態の燃料電池系に関して一般に、幾つかの異なる形状及び構造が予測されている。その大部分では依然としてさらに研究開発が行われている。この点に関し、既存の燃料電池系は典型的には、1つ以上の判定基準に基づいて分類され、例えば：(1)系によって使用される燃料及び/または酸化剤のタイプ、(2)電極スタックアセンブリにおいて使用される電解質のタイプ、(3)電極スタックアセンブリの定常状態動作温度、(4)燃料を電極スタックアセンブリの外部で処理する(外部改質)かまたは内部で処理する(内部改質)か、及び(5)反応物を内部マニホールド(直接供給)によって電池に供給するかまたは外部マニホールド(間接供給)によって電池に供給するか。しかしながら、一般に、既存の燃料電池系は、電極スタックアセンブリ内部で用いる電解質(すなわち、イオン伝導媒体)のタイプによって分類されることが恐らく最も通例となっている。従って、大部分の該当技術の状態の燃料電池系は、以下の周知の群のうちの1つに分類されてきた：

20

1. アルカリ燃料電池 (例えば、KOH電解質)；
2. 酸燃料電池 (例えば、リン酸電解質)；
3. 溶融炭酸塩燃料電池 (例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ 電解質)；
4. 固体酸化物燃料電池 (例えば、イットリア安定化済ジルコニア電解質)；
5. プロトン交換膜燃料電池 (例えば、ナフイオン (NAFION) 電解質)。

30

【0007】

こうした該当技術の状態の燃料電池系は多くの多様な構造上の及び動作上の特性を有することが周知であるが、このような系は、それにもかかわらず、その電極構造体に関して多くの一般的な特性を共有する。例えば、1つのタイプの一般的な電極構造体は、本質的に、表面に実質的に平坦な触媒膜/層 (例えば、固着または埋込み型触媒粒子) を有する伝導性基板 (例えば、金属プレートまたは多孔質炭素繊維シート) からなる。別のタイプの電極構造体は、本質的に、細孔表面に化学吸着した触媒粒子を有する多孔質バルクマトリックス基板 (例えば、シリコン及び/またはゾル-ゲル) からなる (例えば、国際公開第W0 01/37357号を参照されたい。この公開を、本明細書において、参考のためにその全体を引用する。)。既存の多孔質電極構造体に関連する問題の幾つかとしては、例えば：(1)不満足な触媒の利用、(2)最適電気伝導率未満であること、及び(3)触媒電極表面に達する反応物に関連する物質移動の制限が挙げられる。従って、従来技術において依然として、改良された燃料電池電極構造体、アセンブリ、及び系に対する必要が存在する。本発明は、こうした必要を満たし、さらなる関連利益に対処するものである。

40

【発明の開示】

【0008】

要するに、本発明は一般に、燃料電池に関し、特に、1つ以上の細孔表面のコンフォーマル金属層または膜を有する多孔質燃料電池電極構造体、アセンブリ、及び系、並びにこれに関連する方法に関する。1具体例においては、本発明は、燃料電池系 (例えば、水素

50

または直接炭化水素燃料電池系)に使用するために適合させた電極構造体に関し、ここで、電極構造体は、基板の上面全体に又は上面に亘って配置された1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域を有する基板または支持構造体を備える。この具体例においては、1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域の各々は、基板または支持構造体を通じて延在する複数の細孔(例えば、針状または円筒状細孔)によって規定される。複数の細孔は内部細孔表面を規定し、内部細孔表面は表面にコンフォーマル導電層を有する。さらなる具体例においては、コンフォーマル導電層を原子層堆積(ALD)または原子層エピタキシー(ALE)化学処理技術によって堆積する。当業者には了解できるように、原子層堆積(ALD)を時々原子層エピタキシー(ALE)とも呼ぶ;どちらの場合にも、こうした技術は、精密に制御された膜及び層を特殊輪郭形状の基板の上へ堆積することに

10

20

30

40

50

【0009】

幾つかの具体例においては、本発明の電極構造体は、非炭素質固体基板の例えば単結晶シリコンウェーハまたは他の結晶性材料から誘導される。複数の針状または円筒状細孔は、メソ細孔性針状細孔、マクロ細孔性針状細孔、またはこれらの組合せとしてよい。さらなる具体例においては、各針状または円筒状細孔は、約0.5~10ミクロンの範囲にわたる直径を有する。基板(これから本発明の電極構造体を誘導する)は、互いから等距離に離して間隔を置かれ対向する(及び実質的に平行な)上面及び底面を有してよい。従って、基板の厚さは、約75~2,000ミクロン、好ましくは約150~1,000ミクロン、さらに好ましくは約300~500ミクロンの範囲にわたってよい。加えて、こうしたさらなる具体例のコンフォーマル導電層は本質的に1つ以上の原子堆積層からなっており、ここで、1つ以上の原子堆積層は、原子層堆積(ALD)または原子層エピタキシー(ALE)技術によって形成される。従って、コンフォーマル導電層(または複数の層)は、Ag、Au、Ir、Ni、Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Re、W元素(並びにこれらの酸化物及び窒化物)、及びこれらの様々な組合せを含んでよい;しかしながら、好ましくは、コンフォーマル導電層は、本質的に白金族金属の例えばPt、Pd、Rh、Ru、Os、及びIr(並びにこれらの様々な組合せ)からなる金属を含む。さらに、コンフォーマル導電層の面積抵抗率は、その元素状成分に依存して、約2.0 μ ·cm~約1,000 μ ·cmの範囲にわたってよい。コンフォーマル導電層の厚さは、好ましくは原子層から約2,500オングストロームまで、好ましくは約500オングストローム~約1,500オングストロームの範囲にわたる。

【0010】

なおさらなる具体例においては、コンフォーマル導電層には、複数の触媒粒子の例えば白金及びルテニウムのバイメタル粒子(すなわち、白金及びルテニウム前駆体から誘導されるバイメタル触媒粒子)が表面に堆積されていてよい。こうしたさらなる具体例における触媒粒子は、ナノクリスタリットの島、ナノクリスタリットの相互接続されたネットワーク、または薄膜としてよい。

【0011】

別の態様においては、本発明は、燃料電池系に使用するために適合させた電極構造体の製造方法に関する。従って、また1具体例においては、本発明の方法は、基板の上面全体に又は上面に亘って配置された1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域を有する基板を原子堆積装置の反応チャンバ中に導入し、ここで、1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域の各々は、基板中にまたはこれを通して延在する複数の細孔によって規定され、複数の細孔は内部細孔表面を規定する工程と;少なくとも1つの前駆体、続いてパージガスを反応チャンバ中に逐次導入し、その結果、1つ以上の原子層を少なくとも内部細孔表面に堆積し、それによって表面にコンフォーマル導電層を有する電極構造体を規定する工程と;を含む。幾つかの具体例においては、少なくとも1つの前駆体(例えば、

反応物ガス)及びガスは、基板の複数の細孔を通して流れる。

【0012】

本発明の上述した態様及び他の態様は、以下の詳細な説明及び添付の図面を参照することにより明らかになる。しかしながら、本発明の本質的な精神及び範囲から逸脱することなく、本明細書において開示する特定の燃料電池電極構造体に、様々な変化、変更、及び置換を施してよいことは理解できるはずである。加えて、さらに、図面は本発明の模範的な具体例の例示及び象徴である(従って、必ずしも一定の比例ではない)ことは理解できるはずである。最後に、本明細書において引用する様々な参考文献の全てを、参考のためにその全体を引用するように、特に提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0013】

本発明は一般に、燃料電池に関し、特に、1つ以上の細孔表面に選択的に堆積したコンフォーマル金属層を有する多孔質燃料電池電極構造体、アセンブリ、及び系、並びにこれに関連する様々な方法に関する。燃料電池技術の当業者には了解できるように、燃料電池系は一般に電極アセンブリのスタック(電極スタックアセンブリと呼ぶ)を備え、ここで、各個々の電極アセンブリは、本質的に2つの対向する電極構造体、すなわち、介在する電解質によってイオンの接続した陽極及び陰極からなる。このような燃料電池系の電極スタックアセンブリはまた一般に、電極構造体の個別の領域に隣接する及び/またはこれを通る反応物流れを流すための一連のフローチャネルを含む。従来技術による燃料電池系を図1に示す(詳細は省略した)。

20

【0014】

本発明の模範的な具体例を図2A~Cに示し、図面は単離した電極構造体200(構造は燃料電池系に使用するために適合させた)を示す。この具体例における電極構造体200は、基板210の上面230全体に配置された1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域220を有する基板210(支持構造体)を備える。加えて、1つ以上の個別の多孔質バルクマトリックス領域220の各々は、基板210を通して延在する複数の針状または円筒状細孔240によって規定される。複数の針状または円筒状細孔は内部細孔表面250を規定し、内部細孔表面250は表面にコンフォーマル導電層を有する(図示せず)。幾つかの具体例において、また示すように、細孔は基板210の上面及び底面230、235に対して実質的に垂直である。

30

【0015】

基板または支持構造体(これから本発明の電極構造体を一般に誘導してよい)は、非炭素質固体材料の例えば秩序化結晶格子構造(すなわち、結晶性)を有する単結晶シリコンまたは金属及び多結晶材料の例えばラネーニッケルまたは網状若しくは多孔性の金属プレートを含む。他に、基板または支持構造体は、炭素質材料の例えば黒鉛、炭素繊維紙、炭素発泡体、または伝導性ポリマーから誘導してよい。さらなる具体例においては、基板または支持構造体は、セラミック材料の例えば多孔質炭化物、多孔質窒化物、または多孔質酸化物である。なおさらなる具体例においては、基板または支持構造体は、発泡金属の例えばニッケル発泡体、ルテニウム発泡体、またはロジウム発泡体である。しかしながら、好ましくは、本発明の基板は、本質的に、シリコン(例えば、シリコンウェーハから誘導される支持構造体)からなる。

40

【0016】

従って、また1好適な具体例においては、本発明の基板または支持構造体は多孔質シリコン(シリコンウェーハから誘導される)である。この点に関し、多孔質シリコン基板(及び/または支持構造体)をシリコンマイクロマシニング及び/またはウェット化学技術(半導体業界によって用いられる)の例えばフッ化水素酸中のシリコンの陽極分極によって形成してよい。当業者には了解できるように、フッ化水素酸(HF)中のシリコンの陽極分極は化学的溶解技術であり、一般にHF陽極エッチングと呼ぶ;この技術は、半導体業界においてウェーハシンニング、ポリシング、及び厚い多孔質シリコン膜の製造のために使用されてきた。(例えば、Eijkel, et al., "A New Technology for Micromachining

50

of Silicon: Dopant Selective HF Anodic Etching for the Realization of Low-Doped Monocrystalline Silicon Structures," IEEE Electron Device Ltrs., 11 (12): 588-589 (1990); ネア・パワー・システムズ、I n c . (Neah Power Systems, Inc.) に付与された国際公開第WO 01/37357号を参照されたい)。本発明に関連して、多孔質シリコンは、ナノ細孔性シリコン(すなわち、平均孔径 $< 2 \text{ nm}$)、メソ細孔性シリコン(すなわち、平均孔径 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$)、またはミクロ細孔性シリコン(すなわち、平均孔径 $> 50 \text{ nm}$)としてよく; 細孔は、シリコン基板中にまたはこれを通して延在する一連の平行に整列した針状または円筒状細孔としてよいことは理解できるはずである。針状細孔には角度をつけてもよいが、好ましくは基板の表面に対して実質的に垂直であり、一般に約 $50 : 1$ を超えるアスペクト比(高さ:幅)を有する。しかしながら、針状細孔のアスペクト比は、約 $30 : 1 \sim 約 1,000 : 1$ 、好ましくは約 $100 : 1 \sim 約 500 : 1$ の範囲にわたってよい。

10

【0017】

特に、本発明に関連して有用な多孔質シリコン基板を、光電気化学HF陽極エッチング技術によって形成してよく、ここで、シリコンの選択された酸化-溶解は制御された電流密度下で生じる。(例えば、Levy-Clement et al., "Porous n-silicon Produced by Photoelectrochemical Etching," Applied Surface Science, 65/66: 408-414 (1993); M. J. Eddowes, "Photoelectrochemical Etching of Three-dimensional Structures in Silicon," J. of Electrochem. Soc., 137 (11):3514-3516 (1990)を参照されたい)他のものよりも比較的により洗練されたこの技術の利益は、これは、単結晶シリコンウェーハに関連する様々な主要な結晶学的平面とはほぼ無関係であるという点である(しかし、大部分の異方性ウェット化学エッチング方法は、様々な主要な結晶学的平面に沿ってエッチングの速度の非常に大きな差を有する)。

20

【0018】

別の好適な具体例においては、逐次気相堆積技術の例えば原子層堆積(ALD)または原子層エピタキシー(ALE)の使用によって、選択された基板または支持構造体の1つ以上の細孔表面に本発明のコンフォーマル導電層を選択的に堆積してよい。より伝統的な化学気相成長(CVD)技術と同様に、逐次原子堆積技術と共に使用する反応物または前駆体はガスとして堆積または反応チャンバ中に導入される。しかしながら、CVDとは異なり、使用する反応物または前駆体はパルス状に供給され、介在するパージガスによって互いから(流れ中で)分離される。各反応物パルスは基板と化学的に反応し、この反応物と表面との間の化学反応が、逐次原子堆積を、精密な単原子層成長を本来実現することができる自己制限プロセスにする(例えば、Atomic Layer Deposition, T. Suntola and M. Simpson, Eds., Blackie and Sons (1990)を参照されたい)。

30

【0019】

この点に関し、加熱した基板を第1の蒸発したガス状元素または化合物にさらし、元素の単原子層が基板表面で形成されることを可能にし、次に真空ポンプを用いてチャンバを減圧にすることで(またはパージガスの例えばアルゴンまたは窒素の使用によって)過剰のガスを除去することによって、固体薄膜を、加熱した基板表面で成長させてよい。次に、第2の蒸発したガス状元素または化合物を反応チャンバ中に導入してよい。第1及び第2の元素/化合物を次に化合させて、固体の薄い化合物単原子層膜を生成する。一旦単原子層膜が形成されたら、任意の過剰の第2の蒸発したガス状元素または化合物を、再度真空ポンプを用いてチャンバを減圧にすることで除去してよい。プロセスサイクルを多数回(例えば、数百または数千回)繰り返すことで、所望の膜厚を蓄積してよい。従って、このような原子堆積技術を使用して、電極支持構造体(例えば、シリコンまたは他の適切に選択された基板)表面に、II-VI及びIII-V族化合物半導体、元素状シリコン、 SiO_2 、並びにこれらの様々な金属酸化物及び窒化物を含む様々な材料を堆積してよい。しかしながら、1好適な具体例においては、原子層堆積(ALD)技術を使用して、多孔質シリコン支持構造体の細孔表面に、本質的に白金族金属の例えばPt、Pd、Rh、Ru、Os、及びIr(並びにこれらの様々な組合せ)からなるコンフォーマル導電層を

40

50

選択的に堆積する。コンフォーマル導電層の厚さは、好ましくは単原子層から約 2,500 オングストロームまで、好ましくは約 500 オングストローム～約 1,500 オングストロームの範囲にわたる。コンフォーマル導電層は（電気化学的酸化還元反応の結果として触媒表面に放出された電子同士の間）電気伝導率を向上させ、また触媒として機能してよい。

【0020】

さらに、また上記に言及したように、原子堆積技術を使用して、金属及び非金属の例えば O または N を含む膜または層を堆積してもよい。このようなシナリオで、第 1 の反応物パルスは金属を含んでよく、第 2 の反応物パルスは非金属を含んでよい。第 1 のパルスは金属含有層を堆積し、第 2 のパルスの反応物はその層と反応して、金属酸化物または金属窒化物の完全な膜を形成する。両方の反応物は、これらが堆積する表面と化学的に反応し、各反応は自己制限方式である。このようにして、パルスの数を制限することで膜または層厚さを単原子層のみの範囲内に制御してよい。非常に均一でコンフォーマルであることに加えて、堆積した膜はアモルファス、エピタキシャルまたは多結晶としてよい。本発明に関連して、原子堆積プロセスの堆積速度は、好ましくは約 1 原子層 / サイクルであり、反応温度は好ましくは約 200 ~ 400 の範囲にわたる。

10

【0021】

2 つ以上の別個の前駆体化合物の適用によって薄膜材料の 1 層を 1 回で堆積するのに適した装置は、従来技術において説明されている（例えば、Sherman に付与された米国特許第 6,342,277 号を参照されたい）。当業者には了解できるように、ALD プロセスを多くの種類の反応器中で大気から超高真空（UHV）の広い圧力範囲にわたって実行してよい。ALD プロセスは比較的に新規な技術であるが、ALD 反応器は一般に 2 つの群に分類されてきた：粘稠または遷移流れ条件下で約 1 Torr よりも高い圧力で稼働する不活性ガスフロー反応器、及び、分子流れ条件を用いる高または超高真空反応器。前者は CVD 反応器に類似するが、後者は分子線エピタキシー（MBE）反応器のようである。本発明に関連して有用な適切な ALD 反応器は、ASM マイクロケミストリー Ltd.、フィンランド（ASM Microchemistry Ltd., Finland）から市販されている。

20

【0022】

第 1 の反応物（適切な ALD 反応器中に導入する）は、ターゲット部分または基板表面に形成される単原子層の元素を有する化合物としてよく、例えば、下記に列記し、本明細書において述べる実施例における前駆体である。幾つかの具体例においては、Ru 及び RuO₂ 伝導性層を形成するのに適した金属前駆体は以下のもののうちの 1 つ以上を含んでよい：（1）ドデカカルボニルトリルテニウム（Ru₃(CO)₁₂）；（2）ビス（2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト）（1,5-シクロオクタジエン）ルテニウム（II）（Ru(C₁₁H₁₉O₂)₂(C₈H₁₂））；（3）ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（II）（Ru[(CH₃CH₂)C₅H₄]₂）；（4）ルテニウム（III）エトキシド、（Ru(OC₂H₅)₃）；（5）ビスシクロペンタジエニルルテニウム [ルテノセン]（Ru(C₅H₅)₂）；（6）ルテニウム（III）アセチルアセトネート（Ru(CH₃COCHCOCH₃)₃）；（7）トリス（2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート）ルテニウム（III）（Ru(TMHD)₃）、Ru(C₁₁H₁₉O₂)₃；及び（8）塩化ルテニウム（III）（RuCl₃）。上記に加えて、他の化合物をまた揮発させ、前駆体として使用してよい。他の化合物は、例えば純金属、金属ハロゲン化物及びオキシクロリド、-ジケトネート、及び金属アルコキシド及びアセテート、並びにメタロセンである。（上記及び本明細書において列記した様々な前駆体は一般に、ストレム・ケミカルズ、Inc.、ニューベリーポート、メイン（Strem Chemicals, Inc., Newburyport, Maine）から入手可能である）

30

40

選択した前駆体とは関係なく、堆積した膜のタイプ及び性質は一般に、使用する反応物の数及びシーケンスによって決定される。例えば、三元膜が望ましい場合、ALD プロセス系は 3 つの別個の前駆体を含むと思われる。他の具体例においては、別個の反応物のうちの 1 つは H₂、O₂、H₂O、または H₂O₂ を含んでよい。さらに他の具体例においては

50

、金属酸化物層または薄膜をまず堆積させ、続いて H_2 を用いて還元して金属を与えてよい。どちらの場合にも、従来のデジタルマイクロコントローラを一般に使用して、ALD反応チャンバへの反応物の供給を適切な時刻に順に行う。

【0023】

本発明のなおさらなる具体例においては、コンフォーマル導電層には、複数の触媒粒子の例えば白金及びルテニウムのバイメタル粒子（すなわち、白金及びルテニウム前駆体から誘導される化学吸着したバイメタル触媒粒子）が表面に堆積されていてよい。例えば、適切な堆積方法の例えば無電解メッキ方法、電着方法、及びALD方法によって、コンフォーマル導電層表面に複数の触媒粒子を堆積してよい。無電解メッキ方法に関しては、金属塩及び/または錯体の例えばジヒドロゲンヘキサクロロ白金（IV）酸（ H_2PtCl_6 ）及び塩化ルテニウム（III）（ $RuCl_3$ ）の化学的還元によって、触媒粒子を形成してよい。電着方法に関しては、適切に選択されためっき溶液を使用することによって、触媒粒子を形成してよい。この点に関し、陽極構造を作製するためのめっき溶液を以下で構成してよい：（a）1～2Mの H_2SO_4 溶液中のPtの0.015～0.05Mの溶液（ $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ として加える）；及び（b）1～2Mの H_2SO_4 溶液中のRuの0.015～0.05Mの溶液（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ として加える）；ここで、エタノールを（a）及び（b）に加えて、25～50体積%の混合物（好ましくは約25%）を生じる。陰極構造を作製するためのめっき溶液を以下で構成してよい：（a）1～2Mの H_2SO_4 溶液中のPtの0.015～0.05Mの溶液（ $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ として加える）；及び（b）1～2Mの H_2SO_4 溶液中のRuの0.015～0.4Mの溶液（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ として加える）；ここで、エタノールを（a）及び（b）に加えて、25～50体積%の混合物（好ましくは約25%）を生じる。上記のめっき溶液には他の成分を加えて、本明細書において開示する高アスペクト比多孔質シリコン支持構造体表面のめっきを向上させてよく、これは例えば錯化剤（例えば、EDTA）、光沢剤、または阻害剤であり、この多くは特許配合物を有するめっき供給業者から購入される。

【0024】

適切に選択されためっき溶液を一般に（標準的な微小流体管類及び接続によって）適切に位置決めされた多孔質支持構造体を通して0.05～0.25mL/分（好ましくは0.08mL/分）の流量で供給してよく、同時に、試料を-0.05～-0.25V対Ag/AgCl参照電極（好ましくは-0.075～-0.125V対Ag/AgCl）の定電位で継続時間約30～90分（好ましくは80分）保持し、この結果、構造に供給される総装填物は約80～120C（好ましくは約100C）である。他に、めっき溶液を多孔質支持構造体を通して0.05～0.25mL/分（好ましくは0.08mL/分）の流量で供給してよく、同時に、構造を-0.05～-0.25V対Ag/AgCl参照電極（好ましくは-0.075～-0.125V対Ag/AgCl）の定電位で継続時間約30～90分（好ましくは80分）保持し、この結果、構造に供給される総装填物は約80～120C（好ましくは約100C）である。

【0025】

連続層に加えて、本発明の堆積した触媒粒子はナノクリスタリットの島またはナノクリスタリットの相互接続されたネットワークを含んでよい。この点に関し、下にある基板または支持構造体表面の結合部位の数を増大するかまたは減少することで、島形成を大幅に制御してよい。例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いた結合部位のデヒドロキシル化（熱処理）または化学的ブロッキングによって結合部位の数を低減することで、表面の金属濃度を減少させよい（E. Lakomaa, "Atomic Layer Eepitaxy (ALE) on Porous Substrates," J. Applied Surface Science 75:185-196 (1994)）。幾つかの具体例においては、Ptナノクリスタリットを形成するのに適した前駆体は以下のもののうちの1つ以上を含んでよい：（1）白金（II）ヘキサフルオロアセチル（acetayl）アセトネート（ $Pt(CF_3COCHCOCF_3)_2$ ）；（2）ジメチル（1,5-シクロオクタジエン）白金（II）（ $(CH_3)_2Pt(C_8H_{12})$ ）；（3）トリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）；（4）白金（II）アセチル

アセトネート ($\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) ; 及び (5) ジヒドロゲンヘキサクロロ白金 (IV) 酸 (H_2PtCl_6) 。

【0026】

白金及びルテニウムのナノクリスタリット (連続膜ではなく) も ALD 方法によって堆積してよい。ALD 成長は理論的には 1 層ずつ進行するはずであるが、ALD 成長の初期の段階の最中に島形成またはアグロメレートの核形成の現象が報告されている (T. Sunto la, Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level, Appl. Surf. Sci. 100/101 (1996) 391-398)。従って、金属前駆体の表面飽和密度を幾つかの異なる様式で制御することで、島形成従ってナノサイズの粒子の成長を助長することが可能である。1 様式は、前駆体分子のサイズを増大させることであり、すなわち、かさばった配位子を有するルテニウム及び/または白金金属前駆体を選択して、得られた金属原子同士の間隔を増大させ、従って金属密度を低減することである。このような前駆体の 1 例は、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 ヘプタンジオナト) (1, 5 - シクロオクタジエン) ルテニウム (II)、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 。別の様式は、金属前駆体のパルス時間を制限することであり、この結果表面飽和は完了まで進行しない。一旦ナノクリスタリットが形成されたら、ランにおいて適用するサイクルの数を制限してよく、その結果、クリスタリットまたはアグロメレートが横方向に連続膜中に成長するのを防ぐ。

10

【0027】

加えてまた当業者には了解できるように、直接メタノール燃料電池の陽極での触媒活性及び安定性は一般に、白金対ルテニウムの比の関数である。従って、この比を原子レベルでかつ均一な仕方で変化させることができることは一般に重要である。これは、ALD によって、特に、それぞれ酸素及びパージガスパルスによって分離される白金及びルテニウム前駆体の交互のパルスによって実現してよい。白金及びルテニウム前駆体パルスの相対的周波数及びそれぞれの継続時間を次に最適化して、所望の白金対ルテニウムの比を与えてよい。例えば、各 ALD サイクルは、2 原子層の白金、続いて 1 原子層のルテニウムを堆積して、白金に富んだ触媒を与える可能性がある。

20

【0028】

最後に、電気触媒 (electro-catalyst) の原子層堆積の前に、多孔質コーティングを、多孔質シリコン基板または支持構造体表面に適用してよく、それによって電極の触媒活性表面積をさらに増大する。このようなコーティングの例としては、電着した金属層及び多孔質酸化物コーティングが挙げられる。例えば、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) の加水分解及び縮合、続いて適切な熱処理によって、ミクロまたはナノ細孔性シリカ膜を電極構造体の細孔表面に形成してよい。

30

【0029】

例示のためのものであって限定するためのものではなく、以下の実施例は、本発明の様々な態様を具体的に開示する。

【実施例】

【0030】

実施例 1 ~ 5 は、特に、燃料電池系に使用するために適合させた様々な電極構造体の製造に関連する一般的な処理工程を開示し、ここで、各電極構造体は、基板を通して延在する複数の針状または円筒状細孔を有するシリコン基板を備え、複数の細孔の各々は、表面に堆積した導電性材料の 1 つ以上の原子層を有する。

40

実施例 1

多孔質シリコンの細孔内部のコンフォーマルで十分に接着したルテニウム層の ALD 堆積
深さ約 500 μm で細孔直径約 5 μm の複数の針状細孔を有するエッチングしたシリコンウェーハ電極支持構造体をまず水蒸気に 500 でさらして酸化して、新しい酸化ケイ素層を形成した (酸化物層は、それに続くルテニウム堆積のための清浄で均一な表面を提供し、従ってルテニウム膜の均一性を促進し、接着性を改良する)。ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウムを 60 で維持し、酸素ガスをルテニウム堆積のための前駆体として

50

使用した。窒素を前駆体キャリア及びパージガスの両方として使用した。反応物が細孔に接近することを向上させるために、反応チャンバ中で多孔質支持構造体を反応物の流れに対して垂直に位置させた。反応温度を約 350 で維持し、圧力を 2 mbar で維持した。各反応サイクルは、パージガスによって分離されるビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム及び酸素ガスの交互のパルスからなった。ルテニウム前駆体及び酸素ガスの両方のパルス継続時間は約 6.0 秒であり、パージ継続時間は約 9.0 秒だった。選択した反応サイクルの数によって、堆積した膜の厚さが決定された。

実施例 2

多孔質シリコンの細孔内部のコンフォーマルで十分に接着した白金層の ALD 堆積

実施例 1 と同じであるが、ただしトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金及び酸素を前駆体として選択した。この実施例においては、介在する窒素パージ工程を用いて、白金前駆体及び酸素を別個に反応チャンバを通してパルス化した。反応温度を約 300 に設定した。パルス継続時間は、トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金の場合約 6.0 秒であり、O₂ の場合約 6.0 秒だったが、アルゴンの分離パージパルスは継続時間約 9.0 秒だった。

10

実施例 3

白金ナノクリスタリットを与えるための、下にあるルテニウム層を有する多孔質シリコンの細孔内部のバイメタル陽極触媒系の ALD 堆積

実施例 1 と同様に下にあるルテニウム層を有する電極支持構造体を用意した。それに続いて、反応サイクルの数を約 100 サイクルに制限することによって白金ナノクリスタリットを堆積し、サイズ 2 ~ 20 nm の白金粒子の島を与えた。各サイクルは、継続時間約 20 秒のパージガスのパルスによって分離される継続時間約 10 秒のトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金及び酸素ガスの交互のパルスからなった。

20

実施例 4

下にあるルテニウム層を有する多孔質シリコンの細孔内部のバイメタル陽極触媒系の ALD 堆積

実施例 1 と同様に下にあるルテニウム層を有する電極支持構造体を用意した。ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムを 60 で維持し、酸素ガスをルテニウム堆積のための前駆体として使用した。トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金を室温で維持し、酸素を白金堆積のための前駆体として使用した。窒素を前駆体キャリア及びパージガスの両方として使用した。使用した反応器は、ホットウォールフロータイプ F-120 ALD 反応器 (ASM マイクロケミストリー Ltd.、フィンランド) だった。反応物が細孔に接近することを向上させるために、反応チャンバ中で多孔質支持構造体を反応物の流れに対して垂直に位置させた。反応温度を約 350 で維持し、圧力を約 2 mbar で維持した。各反応サイクルは、パージガスによって分離されるビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム及び酸素ガスの 1 つ以上の交互のパルス及びパージガスによって分離されるトリメチルメチルシクロペンタジエニル及び酸素ガスの 1 つ以上の交互のパルスからなった。トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム及び酸素の場合のパルス継続時間は約 6.0 秒だったが、窒素の分離パージパルスは約 9.0 秒だった。白金及びルテニウム前駆体パルスの相対的周波数及びそれぞれの継続時間を次に最適化して、所望の白金対ルテニウムの比を与えた。この点に関し、各 ALD サイクルは、2 原子層の白金、続いて 1 原子層のルテニウムを堆積して、白金に富んだ触媒を与えた。

30

40

実施例 5

下にあるルテニウム層を有する多孔質シリコンの細孔内部のバイメタル陽極触媒系の電着

実施例 1 と同様に下にあるルテニウム層を有する電極支持構造体を用意した。ルテニウムコーティングした電極構造体を次に特殊設計の装置中に取り付けて、流体の密封及び電気接点を確実にした。流れリストラクタ層(すなわち、PTFE 膜、平均孔径 10 μm)を、入ってくる流れ側で多孔質支持構造体上に置いた。装置を次に、標準的な微小流体接続によってシリンジポンプに接続した。めっき溶液を約 0.08 mL/分 で多孔質支持構造

50

体を通して流す前に、めっき溶液をアルゴン中で約20分間脱気した。めっき溶液は本質的に1~2Mの H_2SO_4 溶液中のPtの0.025Mの溶液($H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ として加える)と一緒に1~2Mの H_2SO_4 溶液中の0.025MのRuの溶液($RuCl_3 \cdot nH_2O$ として加える)からなり、エタノールを加えて、25体積%の混合物を生じた。めっき溶液が支持構造体を通過する間、構造を-0.075~0.125V対Ag/AgCl参照電極の定電位で継続時間約80分保持し、この結果、構造に供給された総装填物は約100Cだった。

【0031】

本発明を、本明細書において示し、説明する具体例に関連して説明してきたが、本発明は、他の特定の様式または他の特定の形態において、その精神または本質的な特性から逸脱することなく具体化してよい。従って、説明された具体例は、全ての点で例示であり、限定するものではないとみなすべきである。従って、本発明の範囲は、前述の説明によってではなく、添付の請求の範囲によって示されており、この請求の範囲と同等の意味及び範囲内にある全ての変更は、請求の範囲内に包含されるべきものである。

10

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】従来技術による燃料電池系を示す。

【図2】図2Aは、本発明の具体例による複数の針状細孔を有する電極構造体の平面図を示す。図2Bは、図2Aの電極構造体の断面図を示し、ここで、図は図2Aの線B-Bに沿って切ったものである。図2Cは、図2A及び2Bの電極構造体の平面斜視図を示す。

20

【図3】本発明の具体例による、針状細孔の秩序化アレイを示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(1257x)斜視断面図である。

【図4】表面にRuのコンフォーマル膜が堆積された針状細孔の秩序化対を示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(6946x)斜視断面図である。

【図5】表面にRuのコンフォーマル膜(厚さ約174nm)が堆積された内部細孔表面を示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(65778x)側面断面図である。

【図6】表面にRuのコンフォーマル膜が堆積された針状細孔の秩序化対を示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(4876x)斜視断面図であり、ここで、Ruのコンフォーマル膜は複数の電着したPt-Ru触媒粒子を表面に有する。

30

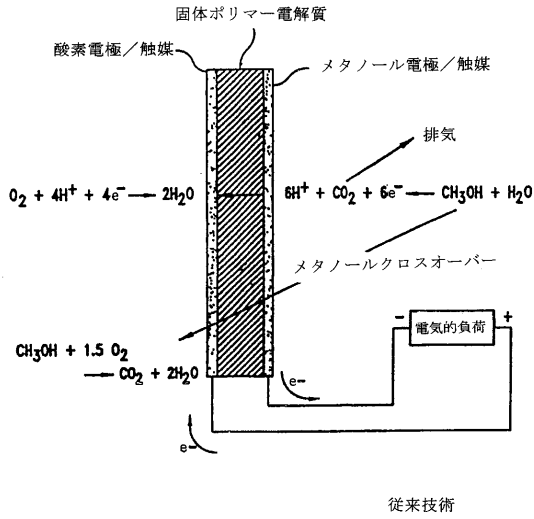
【図7】表面にRuのコンフォーマル膜(厚さ約137nm)が堆積された内部細孔表面を示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(78019x)側面断面図であり、ここで、Ruのコンフォーマル膜は複数の電着したPt-Ru触媒粒子を表面に有する。

【図8】トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金の100回のプロセスサイクルを用いるALDによって形成した複数の堆積したPt触媒粒子を示す、エッチングしたシリコン支持構造体の一部分の拡大(200000x)側面断面図である。

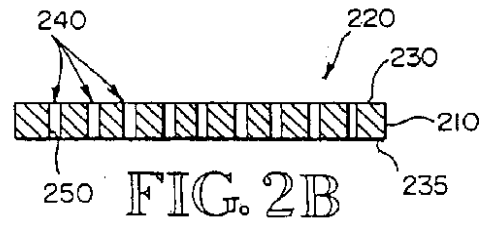
【図9】実施例1に従って作製したRu層及び実施例5に従って作製したバイメタル触媒系を有する模範的な多孔質電極構造体(多孔質領域1cmx1cm、直径4.5 μ m及び深さ450 μ m)のサイクリックボルタンモグラムの示す。室温で2Mの硫酸中、10mV/秒の掃引速度でSCE参照電極を使用して、サイクリックボルタンモグラムが得られた。

40

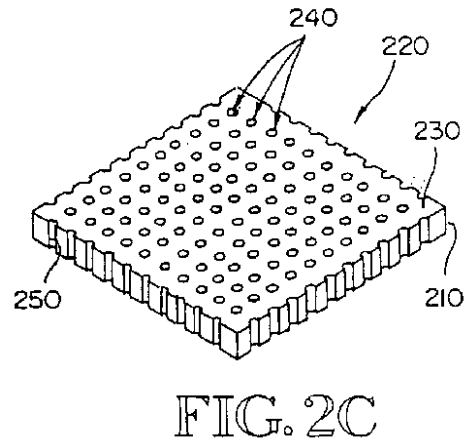
【 図 1 】



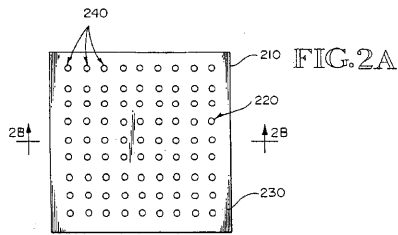
【 図 2 B 】



【 図 2 C 】



【 図 2 A 】



【 図 3 】

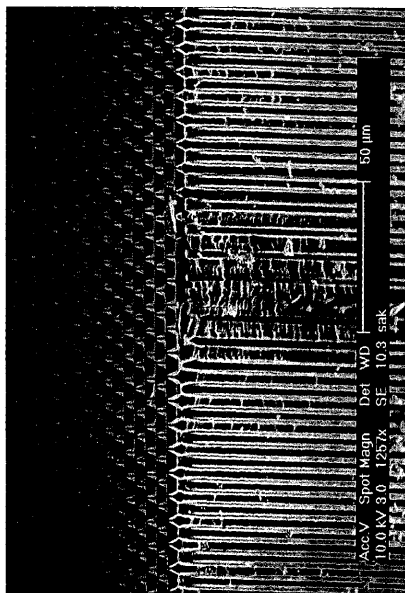


Fig. 3

【 図 4 】

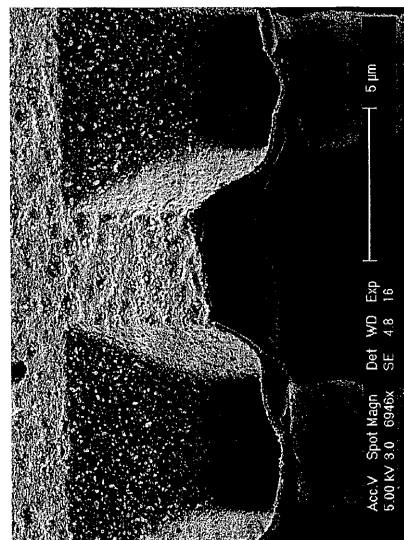


Fig. 4

【 図 5 】

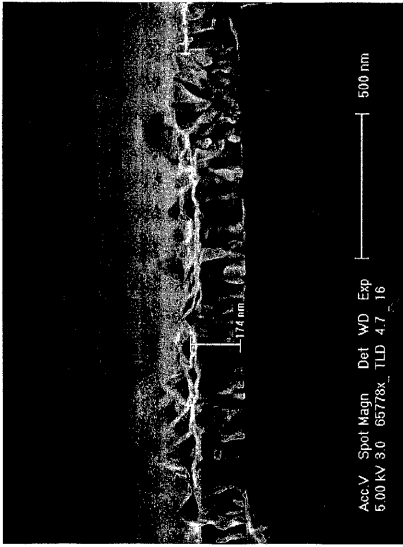


Fig. 5

【 図 6 】

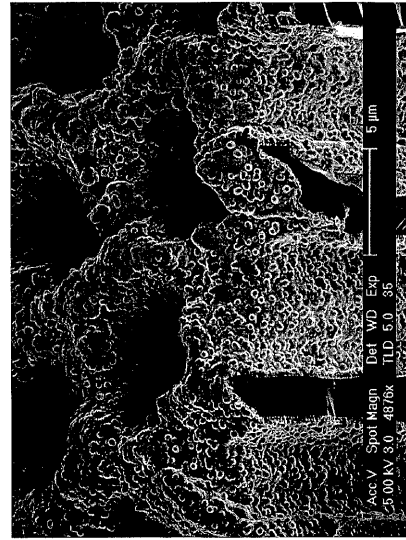


Fig. 6

【 図 7 】

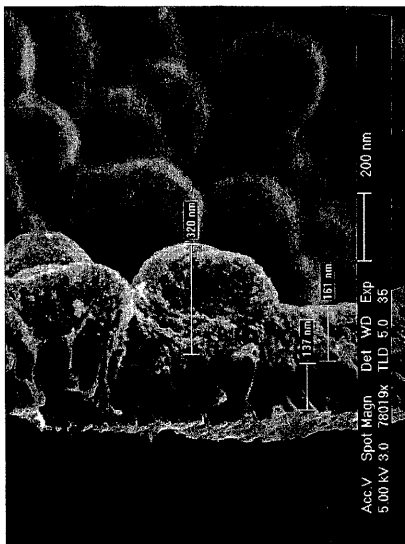


Fig. 7

【 図 8 】

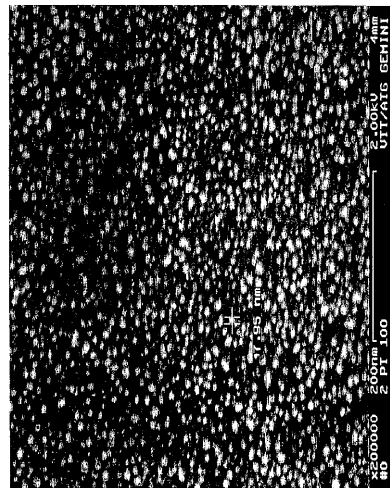
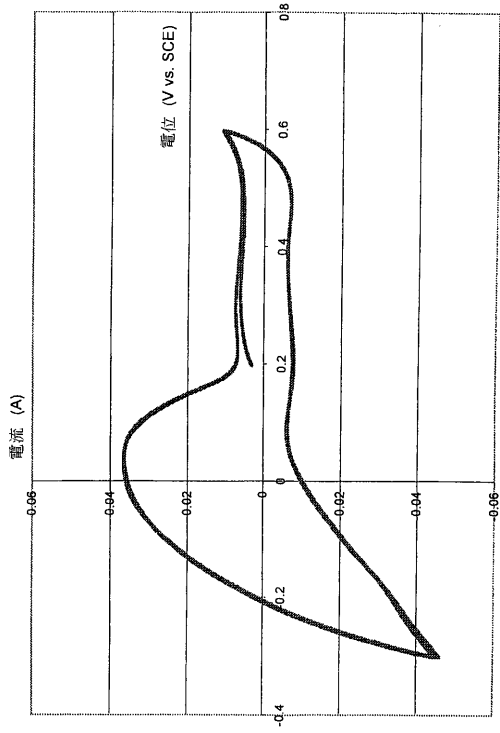


Fig. 8

【 図 9 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/00166
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01M 4/86, 4/88 US CL : 429/44; 502/101 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) U.S. : 429/40, 44; 427/115; 502/101 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,543,239 A (VIRKAR et al) 06 August 1996 (06.08.1996), column 6, lines 45-52.	1-20
A	US 5,964,991 A (KAWASAKI et al) 12 October 1999 (12.10.1999), column 9, lines 21-30.	1-20
A	US 6,297,185 B1 (THOMPSON et al) 02 October 2001 (02.10.2001), column 2, lines 24-47, column 2, line 63-column 4, line 29.	1-20
A, P	US 6,399,236 B1(FURUYA) 04 June 2002 (04.06.2002), column 6, lines 23-44.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 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	"I" 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 23 March 2003 (23.03.2003)		Date of mailing of the international search report 22 APR 2003
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Stephen J. Kalafut Jean P. Parales Telephone No. (703) 308-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/00166

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
WEST: Derwent, Jpab, Epab
search terms: porous, pores, IPC codes

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100077506

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 チャン, チュン・エム

アメリカ合衆国ワシントン州 9 8 1 0 8 , シアトル, サウス・ドーソン・ストリート 1 7 1 2

Fターム(参考) 5H018 AA06 AA07 BB07 BB16 DD01 DD10 EE02 EE03 HH03 HH04

HH06

5H026 AA06 AA08 BB04 BB10 CX01 EE02 HH03 HH04 HH06