

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/080126

発行日 平成20年6月19日(2008.6.19)

(43) 国際公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 10/36 (2006.01)</b>	HO 1M 10/00 1 1 7	5HO29
<b>HO 1M 4/48 (2006.01)</b>	HO 1M 10/00 1 0 7	5HO50
	HO 1M 10/00 1 0 2	
	HO 1M 4/48 1 0 1	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

出願番号 特願2007-500424 (P2007-500424)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/020695	
(22) 国際出願日 平成17年11月11日(2005.11.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-17638 (P2005-17638)	(74) 代理人 100098969 弁理士 矢野 正行
(32) 優先日 平成17年1月26日(2005.1.26)	(72) 発明者 小久見 善八 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院工学研究科内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 入山 恭寿 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院工学研究科内
	(72) 発明者 安部 武志 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池及びその製造方法

## (57) 【要約】

低コストで内部抵抗の小さい全固体型のリチウム電池及び組電池を提供する。  
 リチウムイオンを含む  $Li_{3.4}V_{0.6}Si_{0.4}O_4$  などの固体電解質（結晶でもガラスでも良い。）や  $Li-Ti-Al-P-O$  系ガラス固体電解質の表面にイオン衝撃、高電圧（たとえば400V程度）などを付与して表面を反応させることにより、固体電解質の表面に電極活物質を形成することを特徴とし、固体電解質とその少なくとも一方の側に連続的に形成された固体電解質分解生成物からなる電極活物質とを備えた電池となる。複数個を重ね合わせるにより組電池とすることも可能である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオンを含む固体電解質と、固体電解質の分解生成物からなり固体電解質の少なくとも一方の側に設けられた電極活物質とを備え、固体電解質及び電極活物質が、これらの相からなる遷移層を除く他物を介することなく連続していることを特徴とするリチウム電池。

## 【請求項 2】

前記固体電解質が、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Si及びSnのうちから選ばれる一種以上の元素を含む化合物である請求項 1 に記載のリチウム電池。

## 【請求項 3】

前記固体電解質が一般式  $Li_{4-x}V_xM_{1-x}O_4$  (MはSi、Ti及びGeのいずれかであり、xは0より大きく1より小さい数である。) で表される化合物であり、電極活物質が酸化バナジウムである請求項 1 に記載のリチウム電池。

## 【請求項 4】

前記固体電解質がLi-Ti-Al-P-O系ガラスセラミックスである請求項 1 に記載のリチウム電池。

## 【請求項 5】

リチウムイオンを含む固体電解質の表面を反応させることにより、固体電解質の表面に電極活物質を形成することを特徴とするリチウム電池の製造方法。

## 【請求項 6】

前記反応を、前記固体電解質に対するイオン衝撃、高電圧印加、レーザー照射、ラジカル照射、電磁波照射、電子衝撃、熱衝撃、圧力衝撃、イオン交換、酸化還元及び浸炭のうちから選ばれる一種以上の手段により進行させる請求項 5 に記載の製造方法。

## 【請求項 7】

前記反応を、前記固体電解質に対する酸素イオン衝撃又は電圧印加に伴う酸化還元により進行させる請求項 5 に記載の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載のリチウム電池が複数個直列に接続されていることを特徴とする組電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、固体電解質を用いたリチウム電池及びその製造方法に属する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在高性能電池として普及しているリチウム電池は、有機溶媒を含む液体電解質を用いている。これらの有機溶媒は、電極活物質の表面で酸化または還元による分解反応をおこすことが知られている。そして、この分解反応に起因して、電極活物質と電解質との界面に抵抗体層が形成される。この抵抗体層は、時間の経過とともにあるいは充放電反応の繰り返しによって非可逆的に増大し、電池抵抗を非可逆的に増大させる。その結果、電池性能が低下し、寿命が短くなる。また、可燃性の有機溶媒を用いている故に、安全対策に多大のコストがかかっている。

## 【0003】

そこで、不燃性の固体のみで構成される電池を開発するべく、固体電解質を含む正負の電極活物質体間に固体電解質粉末を挟み、マイクロ波加熱した後に封入することを特徴とする全固体リチウム電池の製造方法(特許文献1)、及び正極と負極との間に酸化物系無機固体電解質を介在させ、電極活物質を酸化物ガラスで結着してなるリチウム電池(特許文献2)が提案されている。

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2000 - 251938 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2001-126757号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、いずれの提案も電極活物質と固体電解質を別々に成形した後、積層して一体化しなければならず、それ故にコストが高い。また、電極活物質と固体電解質との界面は、各々の粒子がミクロンオーダーで混ざっているだけであるので、微視的には結合しておらず、これが電荷移動抵抗の低減を妨げていた。

それ故、この発明の課題は、低コストで内部抵抗の小さい全固体型のリチウム電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

その課題を解決するために、この発明のリチウム電池の製造方法は、

リチウムイオンを含む固体電解質の表面を反応させることにより、固体電解質の表面に電極活物質を形成することを特徴とする。

この方法によれば、電極活物質が固体電解質の表面を反応させることにより形成されているので、両者を接合する工程を改めて設ける必要はない。また、電極活物質と固体電解質との境界部分の成分濃度が一方から他方に向かって原子オーダーで傾斜的に変化した発電要素が得られる。

【0007】

かくして得られるリチウム電池は、

リチウムイオンを含む固体電解質と、固体電解質の分解生成物からなり固体電解質の少なくとも一方の側に設けられた電極活物質とを備え、固体電解質及び電極活物質が、これらの相からなる遷移層を除く他物を介することなく連続していることを特徴とする。

このリチウム電池によれば、固体電解質及び電極活物質が、これらの相からなる遷移層を除く他物を介することなく連続しているため、界面における電荷移動抵抗は小さい。

【発明の効果】

【0008】

工数が減り、内部抵抗も小さいので、低コストで高出力の電池が得られ、利用分野の拡大を期待することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a)は実施例の固体電解質に対する衝撃付与部分の走査型電子顕微鏡写真、(b)は(a)の両矢印で示す範囲のオージェ分析パターンである。

【図2】実施例4の電池の充放電時における容量と電極電圧の関係を示すグラフである。

【図3】実施例5の電池の充放電時における時間と電池電圧の関係を示すグラフである。

【図4】比較例2の電池の充放電時における時間と電池電圧の関係を示すグラフである。

【図5】実施例6の電池の充放電時における時間と電池電圧の関係を示すグラフである。

【図6】実施例7の電池の充放電時における時間と電池電圧の関係を示すグラフである。

【図7】実施例8のガラスセラミックス粉末の充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図8】実施例8のガラスセラミックス粉末の充放電サイクル毎の容量を示すグラフである。

【図9】実施例9の固体電解質  $Li_{1.79}V_{0.56}Si_{0.44}O_{3.00}$  ガラス薄膜の開回路曲線を示すグラフである。

【図10】実施例10の組電池の充放電時における時間と電池電圧の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

前記固体電解質としては、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Si及びSnのうちから選ばれる一種以上の元素を含む複合金属酸化物、複合金属硫化物などの化合物が挙げら

10

20

30

40

50

れる。これらのうち、一般式  $Li_{4-x}V_xM_{1-x}O_4$  (MはSi、Ti及びGeのいずれかであり、xは0より大きく1より小さい数である。)で表される化合物のように、バナジウムを含むものが好ましい。そのような固体電解質から、酸化バナジウムのようにリチウムが容易に挿入脱離する電極活物質を形成することができるからである。また、前記固体電解質としてLi-Ti-Al-P-O系ガラスセラミックも好ましい。電解によって表面に容易に電極活物質を形成することができるからである。

【0011】

前記反応は、例えば前記固体電解質に対して、イオン衝撃、高電圧印加、レーザー照射、ラジカルガンなどによるラジカル照射、電磁波照射、電子衝撃、熔融鉄中に浸けるなどの熱衝撃、超音波などによる圧力衝撃、イオン交換、酸化還元及び浸炭のうちから選ばれ  
10  
る一種以上の手段により進行させることができる。反応のメカニズムは、各手段によって異なる。例えば酸素を含むイオンで衝撃を与えると、固体電解質が酸化されてリチウムなどの特定の元素が化合物として分離される。その結果、固体電解質の表面にはリチウムを含まない酸化物層が形成され、これが電極活物質となる。また、固体電解質の両面に反応させると、正極活物質と負極活物質とを同時に形成することができる。

【実施例】

【0012】

- 実施例1～3及び比較例1 -

板状の結晶性固体電解質  $Li_{3.4}V_{0.6}Si_{0.4}O_4$  を固相反応にて製造し、これをターゲットとして高周波マグネトロンスパッタリング装置(大阪真空株式会社製、型式 OSV250)  
20  
)にて周波数13.56MHz、後述のガス流量、圧力4Pa、出力150Wの条件で24時間イオン衝撃を加えた。その後、ターゲットを裏返して同一条件でイオン衝撃を加えることにより、実施例1～3の発電要素を製造した。

発電要素の両面に白金をスパッタリングして集電体を形成することにより、実施例1～3のリチウム電池を製造した。そして、各電池の一方の集電体に直流電源の正極、他方の集電体に負極を接続し、電流値10nAの定電流で4.0Vまで充電し、4.0Vで約12時間充電し続けた後、同電流で1.5Vまで放電することにより、放電容量を測定した。比較のために、上記固体電解質にイオン衝撃を加えることなく、両面に白金をスパッタリングして同一条件で充電し放電し、放電容量を測定した。測定結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

	イオン衝撃時のガス流量 (cc/min)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	Ar100	1.5
2	Ar50+O <sub>2</sub> 50	12.8
3	O <sub>2</sub> 100	10.5
比較例1	—	0

【0014】

次に、実施例2の衝撃付与部分を点分解能5nmのオージェマイクロプローブ(日本電  
50

子株式会社製、型式 J a m p 7 8 0 0 F ) にて表面から内部に向かって走査させたところ、図 1 に示すデータが得られた。図 1 ( a ) は衝撃付与部分の側面を示す走査型電子顕微鏡写真 ( 撮影倍率 : 10000 倍 )、図 1 ( b ) は図 1 ( a ) の両矢印で示す範囲のオージェ分析パターンであり、横軸が距離、縦軸がバナジウム量である。図 1 に示すようにバナジウム量が表面近傍で内部に比べて相対的に増加していた。

#### 【 0 0 1 5 】

##### - 実施例 4 -

実施例 2 においてイオン衝撃を加える時間を 2 4 時間に代えて 5 時間とした以外は、実施例 2 と同一条件で発電要素を製造した。別途、溶媒としてのプロピレンカーボネート ( P C ) に濃度 1 M となるように  $\text{LiClO}_4$  を溶かした電解質溶液を調製した。

発電要素の片面に白金をスパッタリングして正極集電体を形成するとともに、反対側の面に電解質溶液を介して負極としてリチウム金属を対向させた。そして、電流値 1 0 n A の定電流で電池電圧が 2 . 0 V となるまで放電し、同電流で 3 . 0 V まで充電する操作を 4 回繰り返しながら、充放電容量を測定した。測定結果を図 2 に示す。

図 2 に見られるように、固体電解質の表面にイオン衝撃によって形成された物質は、リチウムイオンの挿入及び脱離を繰り返すことが判明した。しかも、4 回目の充放電時に容量が増していることから、活物質として良好なものであると認められる。

#### 【 0 0 1 6 】

##### - 実施例 5 及び比較例 2 -

厚さ 1 m m、イオン伝導率  $1 . 0 \times 1 0^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( 2 5 ) の  $\text{Li} - \text{Ti} - \text{Al} - \text{P} - \text{O}$  系ガラスセラミックス ( オハラ社製 L I C - G C ) からなる板を準備した。 (  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2$  ) 粉末 (  $\text{Li} : \text{Mn} = 7 : 1 0$  ) をターゲットとしてレーザーアブレーション装置 ( 日本電池 型式 EXL-210 ) を用いて、圧力 2 3 P a、レーザー照射エネルギー  $1 0 0 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、照射時間 1 時間の条件にてガラスセラミックス板の表面に  $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$  薄膜を形成した。この薄膜の上に白金をスパッタリングして集電体を形成し、ガラスセラミックス板の他面に銅をスパッタリングして積層体を製造した。そして、白金に直流電源の正極、銅に負極を接続して積層体に 4 0 0 V の電圧を 3 秒間印加した。その後、白金側の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、無数の孔が空いていた。電圧印加に伴って  $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$  薄膜およびガラスセラミックス板から酸素が脱離し、同時にリチウムイオンが銅側に移動したものと認められる。

#### 【 0 0 1 7 】

次に、積層体を 5 0 0 n A の定電流で銅側の電極電位が 1 . 0 V となるまで放電し、2 . 2 V となるまで充電する操作を繰り返しながら、充放電容量を測定した。測定結果を図 3 に示す。図 3 において右のグラフは左のグラフの横軸を拡大した図である。

比較のために、積層体製造後、4 0 0 V の電圧を印加することなく充放電操作を繰り返すことを試みた。このときの充放電容量の測定結果を図 4 に示す。

積層体が 4 0 0 V の電圧印加前 ( 比較例 2 ) は充放電容量の可逆性がほとんどないのに対し、4 0 0 V の電圧印加後 ( 実施例 5 ) に可逆的な放電容量が  $0 . 3 \mu \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  になっており、これが繰り返されることが、図 3 と図 4 の対比に示される。従って、電圧印加によってガラスセラミックス板の表面にガラスセラミックスの分解生成物からなる電極活物質が形成されたものと認められる。

#### 【 0 0 1 8 】

##### - 実施例 6 -

実施例 5 において  $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$  薄膜に代えて  $\text{Li} - \text{Co} - \text{O}$  薄膜をガラスセラミックス板の表面に形成したこと以外は、実施例 5 と同じ条件で積層体を製造し、充放電容量を測定した。 $\text{Li} - \text{Co} - \text{O}$  薄膜形成のターゲットとしては (  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$  ) 粉末 ( モル比 7 : 5 ) を用いた。測定結果を図 5 に示す。実施例 5 と同様に良好な充放電特性を示した。

#### 【 0 0 1 9 】

##### - 実施例 7 -

実施例 5 で準備したものと同一ガラスセラミックス板の一方の面にマンガン薄膜、他方の面に銅薄膜をスパッタして積層体を形成した。そして、直流電源の正極をマンガんに、負極を銅に接続し、80 の雰囲気下、 $10 \mu\text{A}$  の定電流で 250 秒間電解した。その後、積層体を  $50 \text{ nA}$  の定電流で電池電圧が  $0.4 \text{ V}$  となるまで放電し、 $2.0 \text{ V}$  となるまで充電する操作を繰り返しながら、充放電容量を測定した。測定結果を図 6 に示す。図 6 において右のグラフは左のグラフの横軸を拡大した図である。実施例 5 と同様に良好な充放電特性を示した。

【0020】

- 実施例 8 -

平均粒径  $1 \mu\text{m}$  ( $D = 50$ )、イオン伝導率  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $25$ ) の  $\text{Li-Ti-Al-P-O}$  系ガラスセラミックス (オハラ社製  $\text{LIC-GC}$ ) からなる粉末を準備した。このガラスセラミックス粉末とアセチレンブラック (炭素粉末) とポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) とを重量比 ( $70 : 15 : 15$ ) で混ぜてペースト状にし、ニッケル板に塗布した。このニッケル板を正極集電体とし、これに実施例 4 で調製したものと同一電解質溶液を介して負極としてリチウム金属を対向させた。

そして、次の条件で充放電し、負極の電位を測定したところ、図 7 及び図 8 に示すように、ガラスセラミックス粉末が 1 回目の充放電で固体電解質としての機能を失い、その後は電極活物質として機能することが判明した。従って、1 回目の充放電で固体電解質が分解したものと認められる。

充電条件： $1 \mu\text{A}$ 、 $2.0 \text{ V}$

放電条件： $1 \mu\text{A}$ 、 $3.0 \text{ V}$

なお、図 8 において白丸が充電容量 (リチウム挿入側)、黒丸が放電容量 (リチウム脱離側) である。

【0021】

- 実施例 9 -

レーザーアブレーション装置を用いて、圧力  $0.67 \text{ Pa}$ 、レーザー照射エネルギー  $200 \text{ mJ cm}^{-2}$ 、照射時間 1 時間の条件にて厚さ  $750 \text{ nm}$  の固体電解質  $\text{Li}_{1.79} \text{V}_{0.56} \text{Si}_{0.44} \text{O}_{3.00}$  ガラス薄膜を白金基板上に製造した。この基板を正極とし、これに実施例 4 で調製したものと同一電解質溶液を介して、負極としてリチウム金属を対向させた。

そして、次の条件でリチウム挿入或いは脱離反応を一定の間隔で繰り返し行い、その際の開回路電圧を測定したところ、図 9 に示すような開回路曲線が得られ、ガラス薄膜がリチウムイオンの挿入脱離を示し、電極活物質として機能することが判明した。

リチウム挿入脱離反応の時の電解条件： $2.55 \mu\text{A cm}^{-2}$

各電解時間及び間隔：1 時間電解の後、10 時間放置

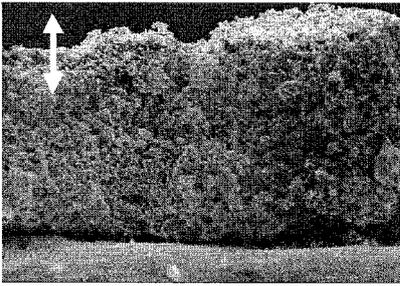
【0022】

- 実施例 10 -

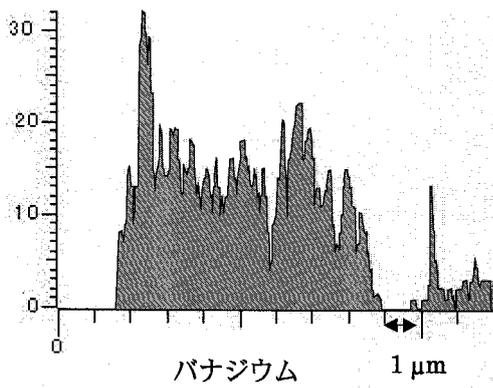
実施例 7 で作製したものと同一積層体を、一つの積層体のマンガン薄膜とその隣の積層体の銅薄膜とが接触するように 5 枚重ねることによって多層体を作製した。そして、 $10 \mu\text{A}$  の定電流で 250 秒間電解した後、 $16.2 \text{ V}$  で 10 時間定電圧電解した。その後、多層体を  $100 \text{ nA}$  の定電流で電池電圧が  $1.5 \text{ V}$  となるまで放電し  $10 \text{ V}$  になるまで充電する操作を繰り返しながら、充放電容量を測定した。測定結果を図 10 に示す。実施例 7 と同様な充放電曲線を示すが、約  $2.5 \text{ V}$  (実施例 7 の 5 倍) の平均電圧が得られた。積層枚数を増やすことで、高電圧の組電池を簡便に形成できることがわかった。

【 図 1 】

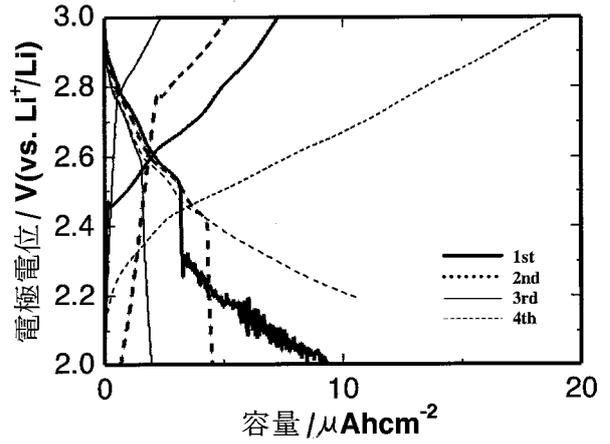
(a)



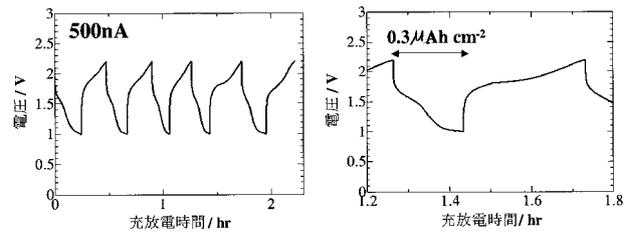
(b)



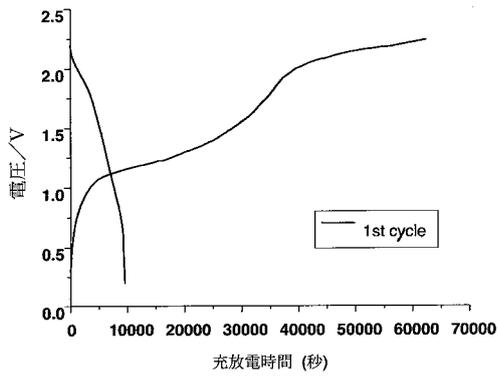
【 図 2 】



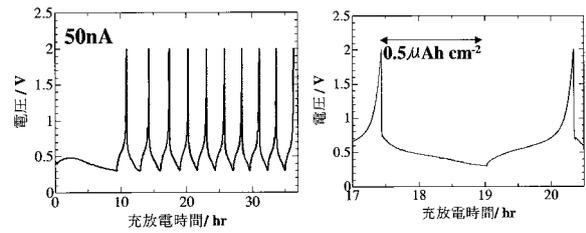
【 図 3 】



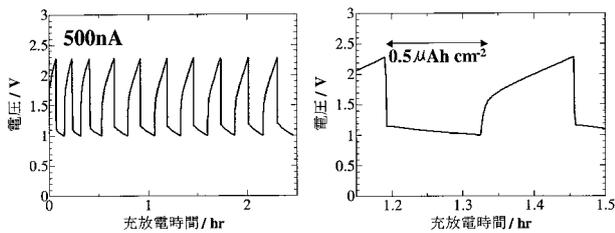
【 図 4 】



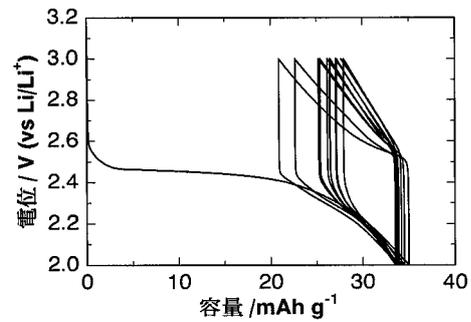
【 図 6 】



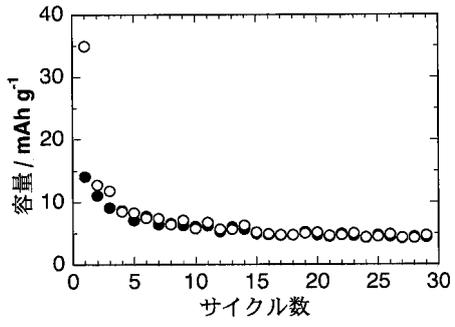
【 図 5 】



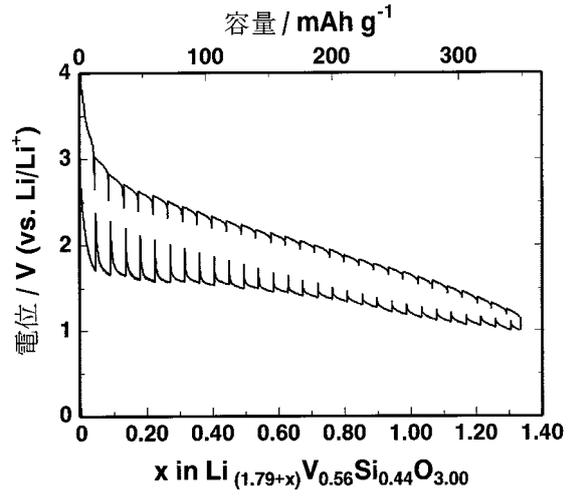
【 図 7 】



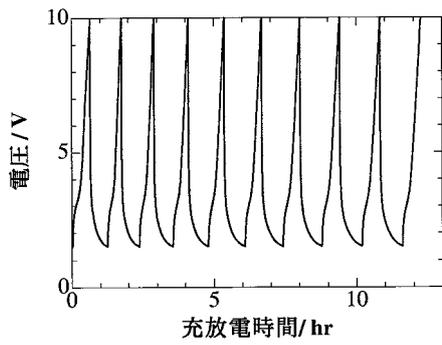
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/020695
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/36 (2006.01)		
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) H01M10/36		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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 10-83838 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 31 March, 1998 (31.03.98), (Family: none)	1-8
A	JP 2001-15152 A (Kyocera Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), (Family: none)	1-8
A	JP 3448312 B2 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 September, 2003 (22.09.03), (Family: none)	1-8
<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 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 03 February, 2006 (03.02.06)		Date of mailing of the international search report 14 February, 2006 (14.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/020695									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/36 (2006.01)											
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. H01M10/36											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
A	JP 10-83838 A (日本電信電話株式会社) 1998.03.31 (ファミリーなし)	1-8									
A	JP 2001-15152 A (京セラ株式会社) 2001.01.19 (ファミリーなし)	1-8									
A	JP 3448312 B2 (三洋電機株式会社) 2003.09.22 (ファミリーなし)	1-8									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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 03.02.2006		国際調査報告の発送日 14.02.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9541								

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 矢田 千宏

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ14 AK02 AL02 AL12 AM03 AM07 AM12 BJ04 BJ12

CJ14 CJ21 EJ01 HJ02

5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA02 CA03 CA04 CA05 CB02 CB12

DA04 FA02 GA15 GA21 HA02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。