

(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2007-508671

(P2007-508671A)

(43) 公表日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36	(2006.01)	HO 1 M 10/36	A		5HO24
HO 1 M 6/18	(2006.01)	HO 1 M 6/18	A		5HO29
HO 1 M 10/38	(2006.01)	HO 1 M 10/38			5HO50
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

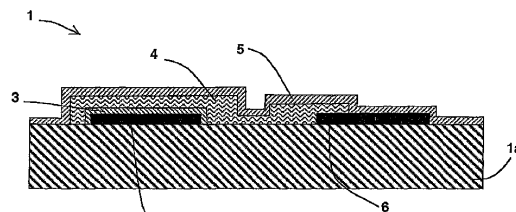
(21) 出願番号	特願2006-534783 (P2006-534783)	(71) 出願人	502142323
(86) (22) 出願日	平成16年10月11日 (2004.10.11)		コミサリア、ア、レネルジ、アトミック
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月8日 (2006.5.8)		COMMISSARIAT A L' EN
(86) 国際出願番号	PCT/FR2004/002571		ERGIE ATOMIQUE
(87) 国際公開番号	W02005/038965		フランス国, F-75015 パリ, イム
(87) 国際公開日	平成17年4月28日 (2005.4.28)		ーブル “ル ポナン デ”, リュ ルブ
(31) 優先権主張番号	0311998		ラン, 25
(32) 優先日	平成15年10月14日 (2003.10.14)	(74) 代理人	100075812
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つの電極および電解質が共通原子団 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ を各々含んでなる小型電池、並びに該小型電池の製造方法

(57) 【要約】

中間に固体電解質(4)が配置された少なくとも第一および第二電極(3、5)を、薄層の形で含んでなる小型電池(1)。第一電極(5)および電解質(2)が双方とも少なくとも1つの共通原子団 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で各々形成された四面体の中にXが存在し、化学元素Xはリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウム、ゲルマニウムから選択され、化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中間に固体電解質 (4) が配置された少なくとも第一および第二電極 (3、5) を、薄層の形で含んでなる小型電池 (1) であって、

第一電極 (5) および電解質 (4) が双方とも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの少なくとも 1 つの共通原子団を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で各々形成された四面体の中に X が存在し、化学元素 X がリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびゲルマニウムから選択され、化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 がイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択されることを特徴とする、小型電池。

10

【請求項 2】

化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が同一である、請求項 1 に記載の小型電池。

【請求項 3】

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 から選択される少なくとも 1 つの化学元素が、2 つの四面体に共通した頂点を形成している、請求項 1 または 2 に記載の小型電池。

【請求項 4】

電解質 (4) が窒素を含んでなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項 5】

電解質 (4) が、リチウムおよびナトリウムから選択されるアルカリ金属イオン A を含んでなる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の小型電池。

20

【請求項 6】

第一電極 (5) が、金属および炭素から選択される化学元素 E が化合物中に分散された、 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ 原子団を有する、 x_1 および $w_1 \geq 0$ で y_1 および $z_1 > 0$ の、 $A_{x_1}T_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B_{w_1}$ タイプの化合物を形成するように、アルカリ金属イオン A 、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも 1 種の遷移金属イオンを含めた金属イオン T の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素 B を含んでなる、請求項 5 に記載の小型電池。

【請求項 7】

第二電極 (3) が、 $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ タイプの少なくとも 1 つの原子団を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 で各々形成された四面体の中に X' が存在し、化学元素 X' がリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびモリブデンから選択され、化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 がイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される、請求項 6 に記載の小型電池。

30

【請求項 8】

第二電極 (3) が、金属および炭素から選択される化学元素 E' が化合物中に分散された、 $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ 原子団を有する、 x_2 および $w_2 \geq 0$ で y_2 および $z_2 > 0$ の、 $A_{x_2}T'_{y_2}[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]_{z_2}B'_{w_2}$ タイプの化合物を形成して、第一および第二電極 (5、3) がアルカリ金属イオン A の異なるインターカレーション電位を有するように、アルカリ金属イオン A 、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも 1 種の遷移金属イオンを含めた金属イオン T' の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素 B' を含んでなる、請求項 7 に記載の小型電池。

40

【請求項 9】

T および T' が同一である、請求項 8 に記載の小型電池。

【請求項 10】

E および E' が同一である、請求項 8 または 9 に記載の小型電池。

【請求項 11】

50

電解質 (4) が原子団 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ および $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ を含んでなる、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項 12】

元素 X' 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 が元素 X 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 と各々同一である、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項 13】

第二電極 (3) が、アルカリ金属 A またはアルカリ金属 A の合金により形成されている、請求項 6 に記載の小型電池。

【請求項 14】

第二電極 (3) が、アルカリ金属 A と合金化可能な物質により形成されている、請求項 6 に記載の小型電池。 10

【請求項 15】

アルカリ金属 A と合金化可能な物質が、ケイ素、炭素またはスズ製である、請求項 6 に記載の小型電池。

【請求項 16】

第二電極 (3) が、遷移金属を含めた混合カルコゲニドにより形成されている、請求項 6 に記載の小型電池。

【請求項 17】

第一電極 (5) および電解質 (4) の諸成分を含んでなる第一中間薄層 (8) が、第一電極 (5) と電解質 (4) との間に配置され、第一電極 (5) の諸成分および電解質 (4) の諸成分の濃度が、電解質 (4) から第一電極 (5) 方向へ、各々 0 から 1 および 1 から 0 と変わる、請求項 11～16 のいずれか一項に記載の小型電池。 20

【請求項 18】

第二電極 (3) および電解質 (4) の諸成分を含んでなる第二中間薄層 (7) が、第二電極 (3) と電解質 (4) との間に配置され、第二電極 (3) および電解質 (4) の諸成分の濃度が、電解質 (4) から第二電極 (3) 方向へ、各々 0 から 1 および 1 から 0 と変わる、請求項 17 に記載の小型電池。

【請求項 19】

連続的に基板 (1a) 上へ：

- 少なくとも $A_{x2}T'_{y2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z2}B'_{w2}$ タイプの化合物および化学元素 E' を含んでなる第一スパッタリングターゲットにより、第二電極 (3) を形成する第一薄層、 30

- 少なくとも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの原子団を含んでなる第二スパッタリングターゲットにより、電解質 (4) を形成する第二薄層、

- および少なくとも $A_{x1}T_{y1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z1}B_{w1}$ タイプの原子団および化学元素 E を含んでなる第三スパッタリングターゲットにより、第一電極 (5) を形成する第三薄層

を付着させることを特徴とする、請求項 12 に記載された小型電池 (1) の製造方法。

【請求項 20】

第一中間薄層 (7) が、電解質 (4) の付着前に、第一および第二スパッタリングターゲットにより第二電極 (3) 上に付着される、請求項 19 に記載の小型電池の製造方法。 40

【請求項 21】

第二中間薄層 (8) が、第一電極 (5) の付着前に、第二および第三スパッタリングターゲットにより電解質 (4) 上に付着される、請求項 20 に記載の小型電池の製造方法。

【請求項 22】

電解質 (4) が窒素ガスの存在下で付着される、請求項 19～21 のいずれか一項に記載の小型電池の製造方法。

【請求項 23】

第一および第二集電体 (2、6) が、第二電極 (3) の付着前に、カソードスパッタリングにより、基板 (1a) 上に付着される、請求項 19～22 のいずれか一項に記載の小 50

型電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

本発明は、中間に固体電解質が配置された少なくとも第一および第二電極を、薄層の形で含んでなる小型電池に関する。

【0002】

本発明は、このような小型電池の製造方法にも関する。

【技術水準】

【0003】

公知の小型電池の中で、あるものは陽極における Li^+ のようなアルカリ金属イオンの吸蔵および脱吸蔵の原理に基づいている。このような小型電池の電気化学挙動は、小型電池、即ち陽および陰極と2電極間に配置された電解質の活性要素を構成している物質に、相当程度依存している。

【0004】

リチウム小型電池の場合に、アノードとも称される陰極は Li^+ イオンを発生するものであり、しばしば、熱蒸着された金属リチウムの薄層の形をとるか、あるいはリチウムベース金属合金またはリチウム吸蔵化合物、例えば SiTiON , SnN_x , InN_x , SnO_2 とも称される $\text{SiSn}_{0.9}\text{ON}_{1.9}$ から作製される。

【0005】

カソードとも称される陽極は、その構造中にある数の Li^+ カチオンを吸蔵しうる少なくとも1種の物質で形成されている。 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 CuS 、 CuS_2 、 WO_yS_z 、 TiO_yS_z 、 V_2O_5 、 V_3O_8 のような金属と、更に酸化バナジウムおよび金属イオウのリチウム担持形は、高い Li^+ イオン吸蔵能を有することが知られ、したがって陽極を形成するためにしばしば用いられている。しかしながら、ある物質の場合には、付着薄層の結晶化を高め、その Li^+ イオン吸蔵能を高める上で、熱アニーリングが時には必要とされる。

【0006】

良いイオン伝導体でかつ電気絶縁体でなければならない電解質はガラス物質により通常形成されており、その基材は酸化ホウ素、酸化リチウムまたはリチウム塩、あるいはホフエート、例えば LiPON の名称でよく知られている $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ または LiSiPON とも称される $\text{Li}_{2.9}\text{Si}_{0.45}\text{PO}_{1.6}\text{N}_{1.3}$ である。US特許5597660は、酸化バナジウムカソード、リチウムアノードおよび $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ($x=2.8$ 、 $2y+3z=7.8$ および $z=0.16\sim0.46$) からなる電解質を含んでなる、薄層形の小型電池について記載している。

【0007】

しかしながら、このようなリチウム小型電池は高い電気抵抗を有することが知られている。J.B.Batesらの論文“多結晶 LiCoO_2 フィルムの好ましい配向”(Journal of Electrochemical Society, 147(1), 59-70, 2000)では、 LiCoO_2 陽極および Li_3PO_4 固体電解質を含んでなる電池が、電解質と陽極および電解質間の界面とに本質的に起因して、高い抵抗を呈することを示している。

【0008】

欧州特許出願EP-A-1052712では、リチウム電池は、非水性溶媒に溶解されたリチウム塩、例えば LiClO_4 または LiBF_4 から構成されるか、または Li_4SiO_4 のような固形をとる、非水性電解質を含んでなる。陽極の物質は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ のようなリチウム含有化合物から選択され、ここでMはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBから選択され、xは0~1であり、yは0~0.9であり、zは2~2.3である。陰極の物質は、Sn、SiおよびZnから選択される少なくとも1種の元素を含有した第一固相が、例えば固溶体または金属間化合物から構成される第

10

20

30

40

50

二固相上に付着された、複合粒子により形成されている。電池の性能を向上させるために、該複合粒子は好ましくは鉄、鉛およびビスマスから選択される元素を痕跡の形で含んでなる。しかしながら、これは電池の内部電気抵抗を減少させるためには十分でない。

【発明の目的】

【0009】

高いエネルギー貯蔵能および適度の電気抵抗を示す小型電池を提供することが、本発明の目的である。

【0010】

本発明によると、この目的は、第一電極および電解質が双方とも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの少なくとも1つの共通原子団を含んでなるという事実により達成され、ここで頂点が化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で各々形成された四面体の中に X が存在し、化学元素 X はリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびゲルマニウムから選択され、化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される。

10

【0011】

本発明の発展によると、電解質はリチウムおよびナトリウムから選択されるアルカリ金属イオン A を含んでなる。

【0012】

具体的態様によると、第一電極は、金属および炭素から選択される化学元素 E が化合物中に分散された、 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ 原子団を有する、 x_1 および $w_1 \geq 0$ で y_1 および $z_1 > 0$ の、 $A_{x_1}T_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B_{w_1}$ タイプの化合物を形成するように、アルカリ金属イオン A 、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも1種の遷移金属イオンを含めた金属イオン T の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素 B を含んでなる。

20

【0013】

本発明の他の特徴によると、第二電極は $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ タイプの少なくとも1つの原子団を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 で各々形成された四面体の中に X' が存在し、化学元素 X' はリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびモリブデンから選択され、化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 はイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される。

30

【0014】

更に具体的には、第二電極は、金属および炭素から選択される化学元素 E' が化合物中に分散された、 $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ 原子団を有する、 x_2 および $w_2 \geq 0$ で y_2 および $z_2 > 0$ の、 $A_{x_2}T'_{y_2}[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]_{z_2}B'_{w_2}$ タイプの化合物を形成して、第一および第二電極がアルカリ金属イオン A の異なるインターカレーション電位を有するように、アルカリ金属イオン A 、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも1種の遷移金属イオンを含めた金属イオン T' の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素 B' を含んでなる。

40

【0015】

好ましくは、マイクロテクノロジー分野で用いられる真空薄膜付着技術によると、実施しやすい、このような小型電池の製造方法を提供することも、本発明の目的である。

【0016】

本発明によると、この目的は、該方法が連続的に基板上へ：

- 少なくとも $A_{x_2}T'_{y_2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_2}B'_{w_2}$ タイプの化合物および化学元素 E' を含んでなる第一スパッタリングターゲットにより、第二電極を形成する第一薄層、

- 少なくとも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの原子団を含んでなる第二スパッタリングターゲットにより、電解質 (4) を形成する第二薄層、

50

- および少なくとも $A_{x_1} T_{y_1} [X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]_{z_1} B_{w_1}$ タイプの原子団および化学元素Eを含んでなる第三スパッタリングターゲットにより、第一電極を形成する第三薄層

を付着させることからなる、という事実により達成される。

【具体的態様の説明】

【0017】

図1で示されているように、小型電池1は基板1aを有し、その上に第一および第二金属集電体2および6が配置されている。集電体は例えば白金、クロム、金またはチタン製であり、それらは好ましくは0.1~0.3 μmの厚さを有する。

【0018】

第一集電体2はカソード3を形成する電極で全体的に覆われ、後者は第一集電体2を包囲し、電解質4を形成する薄層が、カソード3、第一および第二集電体2および6を隔離する基板1aの一部と第二集電体6の一部を覆うように付着されている。アノード5を形成する他の電極は、基板1a、電解質4および第二集電体6のフリー部分と接触するように配置されている。アノードおよびカソードは各々好ましくは0.1~15 μmの厚さを有する。

【0019】

2電極のうち少なくとも一方と電解質4は各々、 $[X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ タイプの共通原子団を含んでなり、頂点が化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で各々形成された四面体の中にXが存在している。化学元素Xはリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびゲルマニウムから選択され、化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される。元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は同一でもよく、これら元素のうち少なくとも1つが2つの四面体に共通した頂点を形成して、縮合化合物を形成してもよい。

【0020】

2電極のうち少なくとも一方と電解質が各々共通原子団を含んでいるという事実から、特に重ね合せ薄層の化学組成にある連続性またはある均一性を生じさせうる。そのため、電極と電解質との界面は、異なる化学組成および異なる構造の薄層であるにもかかわらず、低い電気抵抗を有している。このことから、特に、小型電池の全電気抵抗を減少させ、そのエネルギー貯蔵能を向上させうるのである。

【0021】

固体電解質4は、好ましくは、リチウムおよびナトリウムから選択されるアルカリ金属イオンAを含んでなる。それは $A X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4$ タイプの少なくとも1種の化合物を含み、それは好ましくは0.5~1.5 μmの厚さを有する。電解質4は例えばリン酸リチウム($Li_3 PO_4$)を含有しうる。電解質4は化合物の混合物で形成してもよく、その中には $A X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4$ タイプの化合物が含まれる。そのため、電解質4は、 $Li_3 PO_4$ と、 $Li_2 SiO_3$ 、 $Li_4 SiO_4$ もしくは $Li_2 S$ のようなリチウム含有化合物または SiS_2 のようなケイ素含有化合物との混合物で形成してもよい。それは窒素も含んでよく、それが原子団 $[X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 または Y_4 元素と部分的に置き換わって、例えば $Li_3 PO_4$ 製の電解質の場合には、 $Li_x PO_y N_z$ を形成するが、窒素は電解質に良いイオン伝導性を付与する。

【0022】

電解質がアルカリ金属イオンAを含んでなる場合、カソード3を形成する電極は好ましくはアルカリ金属イオンAの吸蔵および脱吸蔵用にデザインされ、一方でアノード5を形成する電極は好ましくはアルカリ金属イオンを供給するようにデザインされる。アノードおよびカソードは、アルカリ金属イオンAの異なるインターカレーション電位を有している。

【0023】

具体的態様において、アノード5を形成する電極は $[X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ タイプの原子団を含んでなる。それは通常、電解質4に含有されるアルカリ金属イオンA、金属イオ

10

20

30

40

50

ンTの混合物、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素B、および化学元素Eも含んでなる。金属イオンTの混合物は、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも1種の遷移金属イオンを含んでなる。そのため、電極は、 x_1 および $w_1 \geq 0$ で y_1 および $z_1 > 0$ の、 $A_{x_1} T_{y_1} [X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]_{z_1} B_{w_1}$ タイプの化合物を含んでなり、金属および炭素から選択される化学元素Eが該化合物中に分散されている。例えば、 $Li_3 PO_4$ 電解質の場合には、例えば白金が分散された $LiFePO_4$ ($LiFePO_4$, Ptとも表示される) によりアノードが形成されてもよい。陰極の $LiFePO_4$, Pt 物質は、有利には $LiFe_{0.67} PO_4$, Auで置き換えうる。

【0024】

10

カソード3は、このタイプの小型電池でカソードとして用いられることが知られた、いかなるタイプの物質から形成されてもよい。それは例えば、アルカリ金属Aまたはアルカリ金属Aの合金により、またはアルカリ金属Aと合金化可能な物質、例えばケイ素、炭素またはスズにより形成しても、あるいはそれは遷移金属を含めた混合カルコゲニドにより形成してもよい。

【0025】

それは $[X' Y'_1 Y'_2 Y'_3 Y'_4]$ タイプの少なくとも1つの共通原子団で形成してもよく、ここで頂点が化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 で各々形成された四面体の中に X' が存在し、化学元素 X' はリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびモリブデンから選択され、化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 はイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される。更に詳しくは、カソードは、アルカリ金属イオンA、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも1種の遷移金属イオンを含めた金属イオンT'の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素B'も含んでなる。それは、その場合に、金属および炭素から選択される化学元素E'が化合物中に分散された、 x_2 および $w_2 \geq 0$ で y_2 および $z_2 > 0$ の、 $A_{x_2} T'_{y_2} [X' Y'_1 Y'_2 Y'_3 Y'_4]_{z_2} B'_{w_2}$ タイプの化合物を含んでなる。

20

【0026】

元素TおよびT'は、電極で良い導電性を保証するようにデザインされる元素EおよびE'の場合と同一でもよい。同様に、元素 X' 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 も元素X、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 と同一であることができる。この場合には、連続性も電解質およびカソードの化学組成に存在するため、そのことが更に小型電池の全電気抵抗を減少させて、エネルギー貯蔵能を向上させる。

30

【0027】

アノードおよびカソードはアルカリ金属イオンAの異なるインターカレーション電位を常に有している。このため、遷移金属TおよびT'も異なり、この第一ケースではそれらが異なるフェルミ準位を有し、または遷移金属TおよびT'が同一で、この第二ケースでは遷移金属が2物質で $[X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ 原子団と相違して結合し、即ち y_1 および y_2 が異なる。同様に、小型電池の化学組成で連続性を保つために、電解質は $[X' Y'_1 Y'_2 Y'_3 Y'_4]$ および $[X Y_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ 原子団を含み、その場合に元素 X' 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 、 Y'_4 は元素X、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 と各々異なっている。

40

【0028】

例えば、図1の小型電池では、白金が吸蔵された $LiFePO_4$ ($LiFePO_4$, Ptとも表示される) によりアノード5が形成され、白金が吸蔵された $LiCoPO_4$ ($LiCoPO_4$, Ptとも表示される) によりカソード3が作製され、 $Li_3 PO_4$ により電解質4が作製されている。

【0029】

もう1つの例によると、アノード5は化合物 $LiVSi_2 O_6$ により形成され、電解質

50

4 およびカソード 3 は各々 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{BO}_3$ および LiCoO_2 により作製されている。この場合に、アノード 5 および電解質 4 に共通した原子団は SiO_4 であり、化合物 LiVSi_2O_6 はその構造中に SiO_4 原子団を含んでいる。

【0030】

このような小型電池、例えば図 1 で示されているものは、好ましくは、例えばケイ素製の基板上へ、連続的に：

- 少なくとも $A_{x2}T'_{y2}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z2}B'_{w2}$ タイプの化合物および化学元素 E' を含んでなる第一スパッタリングターゲットにより、カソード 3 を形成する第一薄層

- 少なくとも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの原子団を含んでなる第二スパッタリングターゲットにより、窒素ガスの存在下で付着させる、電解質 4 を形成する第二薄層

- および、少なくとも $A_{x1}T_{y1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z1}B_{w1}$ タイプの原子団および化学元素 E を含んでなる第三スパッタリングターゲットにより、アノード 5 を形成する第三薄層

を付着させることにより得られる。

【0031】

第一および第二集電体 2 および 6 は、好ましくは、カソード 3 の付着前に、カソードスパッタリングにより、基板 1a 上に付着される。

【0032】

図 2 で示された別態様では、カソード 3 および電解質 4 の諸成分を含んでなる中間薄層 7 が、カソード 3 を全体的に覆うように、カソード 3 と電解質 4 との間に配置される。カソード 3 の諸成分および電解質 4 の諸成分の濃度は、電解質からカソード方向へ、各々 0 から 1 および 1 から 0 へと変わる。このように、第一薄層 7 はカソードの諸成分および電解質の諸成分の各々について第一および第二濃度勾配を形成しており、第一および第二勾配は電解質からカソード方向へ各々減少および増加している。

【0033】

同様に、図 2 で示された小型電池は、アノード 5 および電解質の諸成分を含んでなる追加中間薄層 8 を含んでなる。それはアノード 5 と電解質 4 との間に配置され、アノードおよび電解質の諸成分の濃度は、電解質からアノード方向へ、各々 0 から 1 および 1 から 0 へと変わる。例えば、 Li_3PO_4 の電解質、 LiFePO_4 、Pt アノードおよび LiCoPO_4 、Pt カソードの場合、中間薄層 7 は化合物 Li_3PO_4 および化合物 LiCoPO_4 、Pt を含んでなり、一方で追加中間薄層 8 は化合物 Li_3PO_4 および化合物 LiFePO_4 、Pt を含んでなる。

【0034】

電極と電解質との間に電極および電解質と同様の成分を含んでなる中間薄層を配置すると、電極 - 電解質 - 電極積層の全体において、アノードの $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ 原子団およびカソードの $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ 原子団について濃度勾配を減少させ、ひいては界面の電気抵抗を減少させ、小型電池の全電気抵抗を減少させられる。

【0035】

図 2 で示されたもののような小型電池を得るために、電解質の付着前に、第一および第二スパッタリングターゲットによりカソード上に中間薄層 7 が付着される。2 ターゲットのスパッタリング力勾配は中間薄層でカソードおよび電解質の諸成分の濃度勾配を得るために用いても、またはスパッタリングターゲットは非常に速い交互のフラッシュでスパッタしてもよい。同様に、第一電極の付着前に、追加中間薄層 8 が第二および第三スパッタリングターゲットにより電解質上に付着される。

【0036】

更に、薄層が基板上に付着される場合、後者は各ターゲット前を交互に通過させる回転運動により動かされ、それが各ターゲット前で費やす時間は付着させる薄層の厚さに応じて変わる。

【0037】

例えば、小型電池は、 1 cm^2 の表面積を有するケイ素基板上で、高周波マグネトロンスパッタリング付着と称される薄層真空付着技術により得られる。こうして、第一白金集電体2がマスク越しで基板上に付着され、次いでカソード3が99% LiCoPO_4 および1%白金含有の第一スパッタリングターゲットで形成される。次いで、第一ターゲットおよび Li_3PO_4 で形成された第二ターゲットにより各々、中間薄層7がカソード上に付着される。好ましくは窒素ガスの存在下、第二ターゲットにより中間薄層7上で電解質4が形成されるが、それは $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0038】

次いで、99% FePO_4 および1%白金含有の第三ターゲットおよび第二ターゲットにより、追加中間薄層8が電解質4上に付着される。次いで、アノード5が第三ターゲットにより追加中間薄層8上に付着される。カソードおよびアノードは各々 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。このような小型電池は1.4Vの電圧を出す。 10

【0039】

このような製造方法によると、比較的均一な化学組成を有する小型電池を得られるのみならず、マイクロテクノロジー分野で用いられている薄層付着技術、特にカソードスパッタリングも利用しうる。そのため、このような小型電池はスマートカードまたはスマートラベルのようなマイクロシステムへ搭載しうるようになる。このような小型電池は、金属リチウム製の陰極を用いない、という利点も呈する。アルカリ金属は、小型電池を損傷させる基板の回転を必要とする熱蒸発により、実際は通常付着されている。電池の全厚は $0.3\sim 0.30\text{ }\mu\text{m}$ であり、小さな厚みのときは低い静電容量で高い電流密度に耐えられ、一方大きな厚みのときは低電流で大きな静電容量を可能にする。 20

【0040】

本発明は上記態様に限定されない。このように、本発明による小型電池の製造方法では、アノードおよびカソードの付着が保守されうる。更に、薄層の付着は同時スパッタリング技術でも行え、各ターゲットに負荷される力を時間毎に変えられる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

他の利点および特徴は、非制限例として示されたにすぎない、添付図面で表された、本発明の具体的態様の下記説明から更に明らかとなるであろう：

【図1】断面で、本発明による小型電池の第一態様を表している。 30

【図2】断面で、本発明による小型電池の第二態様を表している。

【図 1】

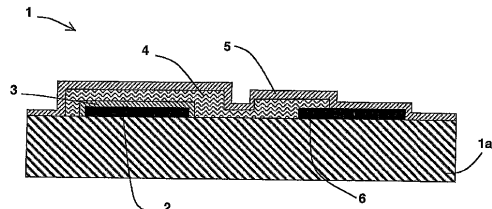


Fig. 1

【図 2】

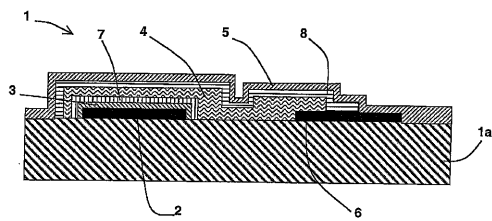


Fig. 2

【手続補正書】

【提出日】平成18年6月19日(2006.6.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中間に固体電解質(4)が配置された少なくとも第一および第二電極(3、5)を、薄層の形で含んでなる小型電池(1)であって、

第一電極(5)および電解質(4)が双方とも $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ タイプの少なくとも1つの共通原子団を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で各々形成された四面体の中にXが存在し、化学元素Xがリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびゲルマニウムから選択され、化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 がイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択されることを特徴とする、小型電池。

【請求項 2】

化学元素 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が同一である、請求項1に記載の小型電池。

【請求項 3】

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 から選択される少なくとも1つの化学元素が、2つの四面体に共通した頂点を形成している、請求項1または2に記載の小型電池。

【請求項 4】

電解質(4)が窒素を含んでなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項 5】

電解質（４）が、リチウムおよびナトリウムから選択されるアルカリ金属イオンＡを含んでなる、請求項１～４のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項６】

第一電極（５）が、金属および炭素から選択される化学元素Ｅが化合物中に分散された、 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ 原子団を有する、 x_1 および $w_1 \geq 0$ で y_1 および $z_1 > 0$ の、 $A_{x_1}T_{y_1}[XY_1Y_2Y_3Y_4]_{z_1}B_{w_1}$ タイプの化合物を形成するように、アルカリ金属イオンＡ、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも１種の遷移金属イオンを含めた金属イオンＴの混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素Ｂを含んでなる、請求項５に記載の小型電池。

【請求項７】

第二電極（３）が、 $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ タイプの少なくとも１つの原子団を含んでなり、ここで頂点が化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 で各々形成された四面体の中に X' が存在し、化学元素 X' がリン、ホウ素、ケイ素、イオウ、モリブデン、バナジウムおよびゲルマニウムから選択され、化学元素 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 がイオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される、請求項６に記載の小型電池。

【請求項８】

第二電極（３）が、金属および炭素から選択される化学元素 E' が化合物中に分散された、 $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ 原子団を有する、 x_2 および $w_2 \geq 0$ で y_2 および $z_2 > 0$ の、 $A_{x_2}T'_{y_2}[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]_{z_2}B'_{w_2}$ タイプの化合物を形成して、第一および第二電極（５、３）がアルカリ金属イオンＡの異なるインターカレーション電位を有するように、アルカリ金属イオンＡ、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも１種の遷移金属イオンを含めた金属イオン T' の混合物と、イオウ、酸素、フッ素および塩素から選択される化学元素 B' を含んでなる、請求項７に記載の小型電池。

【請求項９】

T および T' が同一である、請求項８に記載の小型電池。

【請求項１０】

E および E' が同一である、請求項８または９に記載の小型電池。

【請求項１１】

電解質（４）が原子団 $[XY_1Y_2Y_3Y_4]$ および $[X'Y'_1Y'_2Y'_3Y'_4]$ を含んでなる、請求項７～１０のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項１２】

元素 X' 、 Y'_1 、 Y'_2 、 Y'_3 および Y'_4 が元素 X 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 と各々同一である、請求項７～１０のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項１３】

第二電極（３）が、アルカリ金属Ａまたはアルカリ金属Ａの合金により形成されている、請求項６に記載の小型電池。

【請求項１４】

第二電極（３）が、アルカリ金属Ａと合金化可能な物質により形成されている、請求項６に記載の小型電池。

【請求項１５】

アルカリ金属Ａと合金化可能な物質が、ケイ素、炭素またはスズ製である、請求項６に記載の小型電池。

【請求項１６】

第二電極（３）が、遷移金属を含めた混合カルコゲニドにより形成されている、請求項６に記載の小型電池。

【請求項１７】

第一電極（５）および電解質（４）の諸成分を含んでなる第一中間薄層（８）が、第一電極（５）と電解質（４）との間に配置され、第一電極（５）の諸成分および電解質（４）の諸成分の濃度が、電解質（４）から第一電極（５）方向へ、各々０から１および１から０と変わる、請求項１１～１６のいずれか一項に記載の小型電池。

【請求項１８】

第二電極（３）および電解質（４）の諸成分を含んでなる第二中間薄層（７）が、第二電極（３）と電解質（４）との間に配置され、第二電極（３）および電解質（４）の諸成分の濃度が、電解質（４）から第二電極（３）方向へ、各々０から１および１から０と変わる、請求項１７に記載の小型電池。

【請求項１９】

連続的に基板（１ａ）上へ：

- 少なくとも $A_{x2} T'_{y2} [XY_1 Y_2 Y_3 Y_4]_{z2} B'_{w2}$ タイプの化合物および化学元素 E' を含んでなる第一スパッタリングターゲットにより、第二電極（３）を形成する第一薄層、

- 少なくとも $[XY_1 Y_2 Y_3 Y_4]$ タイプの原子団を含んでなる第二スパッタリングターゲットにより、電解質（４）を形成する第二薄層、

- および少なくとも $A_{x1} T_{y1} [XY_1 Y_2 Y_3 Y_4]_{z1} B_{w1}$ タイプの原子団および化学元素 E を含んでなる第三スパッタリングターゲットにより、第一電極（５）を形成する第三薄層

を付着させることを特徴とする、請求項１２に記載された小型電池（１）の製造方法。

【請求項２０】

第一中間薄層（７）が、電解質（４）の付着前に、第一および第二スパッタリングターゲットにより第二電極（３）上に付着される、請求項１９に記載の小型電池の製造方法。

【請求項２１】

第二中間薄層（８）が、第一電極（５）の付着前に、第二および第三スパッタリングターゲットにより電解質（４）上に付着される、請求項２０に記載の小型電池の製造方法。

【請求項２２】

電解質（４）が窒素ガスの存在下で付着される、請求項１９～２１のいずれか一項に記載の小型電池の製造方法。

【請求項２３】

第一および第二集電体（２、６）が、第二電極（３）の付着前に、カソードスパッタリングにより、基板（１ａ）上に付着される、請求項１９～２２のいずれか一項に記載の小型電池の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC17/FR2004/002571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/58		
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) H01M		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 052 712 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15 November 2000 (2000-11-15) page 10, lines 19-21	1-23
X	EP 1 130 670 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 September 2001 (2001-09-05) column 2, lines 13-20	1-23
X	US 6 475 663 B1 (BAUER STEPHAN ET AL) 5 November 2002 (2002-11-05) column 4, lines 63-67 - column 5, lines 1-4	1-23
X	US 5 597 660 A (BATES JOHN B ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) column 6, lines 46-49; table 1	1-23
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 30 January 2006		Date of mailing of the international search report 06/02/2006
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer GONZALEZ-CUENCA, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC17/FR2004/002571

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/187399 A1 (ZHANG JI-GUANG ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) page 2, paragraph 18	1-23
A	KIM K W ET AL: "Microfabrication of LiCoO ₂ film using liquid source misted chemical deposition technique" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 159, no. 1-2, March 2003 (2003-03), pages 25-34, XP004415285 ISSN: 0167-2738 abstract	1-23
A	JOO K-H ET AL: "Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 160, no. 1-2, May 2003 (2003-05), pages 51-59, XP004430497 ISSN: 0167-2738 abstract	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR2004/002571

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1052712	A	15-11-2000	WO 0033401 A1 US 6605386 B1	08-06-2000 12-08-2003
EP 1130670	A	05-09-2001	CN 1319263 A WO 0111705 A1 JP 2001052747 A US 6645667 B1	24-10-2001 15-02-2001 23-02-2001 11-11-2003
US 6475663	B1	05-11-2002	AU 5420699 A CA 2339617 A1 DE 19835615 A1 WO 0008068 A1 EP 1109841 A1 ES 2176017 T3 JP 2002522872 T TW 480757 B	28-02-2000 17-02-2000 10-02-2000 17-02-2000 27-06-2001 16-11-2002 23-07-2002 21-03-2002
US 5597660	A	28-01-1997	US 5567210 A US 5512147 A US 5455126 A US 6218049 B1 US 5338625 A	22-10-1996 30-04-1996 03-10-1996 17-04-2001 16-08-1994
US 2002187399	A1	12-12-2002	TW 546862 B WO 02101857 A1	11-08-2003 19-12-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PC17FR2004/002571

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE H01M4/58		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 052 712 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 15 novembre 2000 (2000-11-15) page 10, ligne 19-21	1-23
X	EP 1 130 670 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 septembre 2001 (2001-09-05) colonne 2, ligne 13-20	1-23
X	US 6 475 663 B1 (BAUER STEPHAN ET AL) 5 novembre 2002 (2002-11-05) colonne 4, ligne 63-67 - colonne 5, ligne 1-4	1-23
X	US 5 597 660 A (BATES JOHN B ET AL) 28 janvier 1997 (1997-01-28) colonne 6, ligne 46-49; tableau 1	1-23
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 janvier 2006	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/02/2006	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé GONZALEZ-CUENCA, M	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCI/FR2004/002571

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/187399 A1 (ZHANG JI-GUANG ET AL) 12 décembre 2002 (2002-12-12) page 2, alinéa 18	1-23
A	KIM K W ET AL: "Microfabrication of LiCoO ₂ film using liquid source misted chemical deposition technique" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 159, no. 1-2, mars 2003 (2003-03), pages 25-34, XP004415285 ISSN: 0167-2738 abrégé	1-23
A	JOO K-H ET AL: "Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 160, no. 1-2, mai 2003 (2003-05), pages 51-59, XP004430497 ISSN: 0167-2738 abrégé	1-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs nombres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002571

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1052712	A	15-11-2000	WO 0033401 A1	08-06-2000
			US 6605386 B1	12-08-2003
EP 1130670	A	05-09-2001	CN 1319263 A	24-10-2001
			WO 0111705 A1	15-02-2001
			JP 2001052747 A	23-02-2001
			US 6645667 B1	11-11-2003
US 6475663	B1	05-11-2002	AU 5420699 A	28-02-2000
			CA 2339617 A1	17-02-2000
			DE 19835615 A1	10-02-2000
			WO 0008068 A1	17-02-2000
			EP 1109841 A1	27-06-2001
			ES 2176017 T3	16-11-2002
			JP 2002522872 T	23-07-2002
			TW 480757 B	21-03-2002
US 5597660	A	28-01-1997	US 5567210 A	22-10-1996
			US 5512147 A	30-04-1996
			US 5455126 A	03-10-1995
			US 6218049 B1	17-04-2001
			US 5338625 A	16-08-1994
US 2002187399	A1	12-12-2002	TW 546862 B	11-08-2003
			WO 02101857 A1	19-12-2002

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, IT, LU, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ラファエル、サロー

フランス国ラン、ザン、ベルコール、ルート、デュ、マ、259、ロ、ベルデュレ

(72)発明者 フレデリック、ル、クラ

フランス国ノートル、ダム、ド、ロジエ、コンブ、ブジェイ

(72)発明者 ステファニー、ロシュ

フランス国グルノーブル、リュ、ジェネラル、フェリエ、58

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA07 AA11 BB08 BB18 CC04 FF22 FF23

5H029 AJ01 AK01 AK06 AL01 AL04 AL06 AL11 AM12 BJ04 BJ12

CJ24 CJ28 HJ02

5H050 AA01 BA07 BA15 CA01 CA14 CA17 CB01 CB05 CB07 CB11

GA24 GA27 HA02