(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
2009 年4 月2 日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041076 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01) *H01G 9/016* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002721

(22) 国際出願日: 2008 年9 月29 日 (29.09.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-256173 2007 年9 月28 日 (28.09.2007) JP
特願2008-086002 2008 年3 月28 日 (28.03.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４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): 町田健治 (MACHIDA, Kenji) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 末松俊造 (SUEMATSU, Shunzo) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 玉光賢次 (TAMAMITSU, Kenji) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 木内光春 (KIUCHI, Mitsuharu); 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目６番１３号 虎ノ門吉荒ビルディング５階 Tokyo (JP).

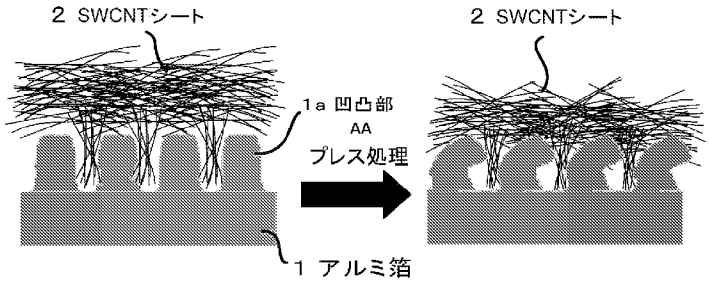
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法

[図1]



1 ALUMINUM FOIL
1a RECESSED AND PROJECTED PORTION
2 SWCNT SHEET
AA PRESSING

(57) Abstract: Disclosed are an electrode for electric double layer capacitors having excellent capacity characteristics, and a method for producing such an electrode for electric double layer capacitors. An electrode for electric double layer capacitors is formed by integrating a sheet (2), which is formed by papermaking a carbon nanotube, with an etched foil (1) through a recessed and projected portion (1a) formed in the surface of the etched foil (1) which constitutes a collector. Alternatively, an electrode for electric double layer capacitors is formed by integrating a carbon nanotube (4), which is grown by using a catalyst particle on a substrate (3) as a nucleus, with the etched foil (1) through the recessed and projected portion (1a) formed in the surface of the etched foil (1). Specifically, the sheet (2) of the carbon nanotube or the substrate (3) on which the carbon nanotube is grown is superposed on the recessed and projected portion (1a) in the surface of the etched foil (1), and they are pressed against each other at a pressure of 0.01-100 t/cm^2, thereby integrating the carbon nanotube with the etched foil.

(57) 要約: 容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法を得る。カーボンナノチューブを抄紙成型したシート２を、集電体を構成するエッチング箔１の表面に形成された凹凸部１ａを介してエッチング箔１と一体化して、電気二重層キャパシタ用電極を作成する。あるいは、基板３上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブ４を、エッチン

[続葉有]

WO 2009/041076 A1

GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

グ箔１の表面に形成された凹凸部１ａを介してエッチング箔１と一体化して、電気二重層キャパシタ用電極を作成する。これらの電極を製造するには、前記カーボンナノチューブのシート２あるいはカーボンナノチューブを成長させた基板３を、エッチング箔１表面の凹凸部１ａに重ね合わせ、これらを０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}の圧力で加圧してカーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化する。

明　細　書

電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、優れた容量特性が得られるように改良を施した電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を正負極とし、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に四フッ化ホウ素や六フッ化リンの四級オニウム塩を溶解させたものを電解液としている。このような電気二重層キャパシタは、電極表面と電解液との界面に生じる電気二重層を静電容量としており、電池のようなイオンが関与する反応がないので、充放電特性が高く、また充放電サイクルによる容量劣化が少ないという利点を有している。

[0003] このため電気二重層キャパシタは、例えば、燃料電池自動車やハイブリッド自動車の蓄電システム、特に減速時に散逸させるエネルギーを回収する回生エネルギー蓄電システムに必要不可欠となっている。しかし、二重層容量によるエネルギー密度は電池に比べて低く、電気自動車の電源としては大幅に不足するため、蓄電容量密度をさらに向上させることが必要不可欠である。

[0004] この電気二重層キャパシタは、電気二重層が形成される電極、すなわち分極性電極と、電解液と、電解液のイオンのみを通過させるセパレータと、分極性電極の電荷を集電して取り出す集電極を有しており、背面に集電極を有する一対の分極性電極を、セパレータを挟んで対向させた構造体に電解液を封入したセルから構成されている。

[0005] このような電気二重層キャパシタについては、大きな蓄電能力を有する電気二重層キャパシタを提供することを目的として、種々の提案がなされている。例えば、電気二重層キャパシタ用分極性材料として、カーボンナノチューブを用いた試みがある（特許文献１参照）。

[0006] しかしながら、上述したような特許文献１に記載された発明においては、樹脂成分であるバインダーを用いているため、容量特性の良い電極が得られないといった問題点があった。

[0007] これを改善するために、特許文献２に示すように、導電性ファイバー、あるいは導電性チューブを、バインダーや導電補助材料などの材料を用いず、電極基板にその長手方向を略平行に付着接合させる提案もなされている。しかし、この特許文献２の発明は、導電性ファイバーあるいは導電性チューブを電気泳動法などの電着法を用いて電極基板に付着接合させるというものであり、電極基板に付着接合させるとき、導電性ファイバーあるいは導電性チューブを有機溶媒に分散させた溶液を、超音波で撹拌しながら行うなど、複雑で手間のかかるものであった。

特許文献1：特開２００５－１３６０２０号公報

特許文献2：特開２００６－２２２１７５号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上述したような従来の問題点を解決するために提案されたものであって、その目的は、特許文献２の発明に比較して簡単な処理で製造することができ、しかも、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決すべく、電気二重層キャパシタ用分極性材料としてカーボンナノチューブを用いた場合に、優れた容量特性を得ることができる電気二重層キャパシタ用電極について検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

[0010] すなわち、本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されていることを特徴とする。また、前記基材として、多孔質金属体を用いた電気二重層キャパシタ用電極、ならびに前記基材と

して、発泡ニッケル、アルミニウムを用いた電気二重層キャパシタ用電極も、本発明の一態様である。

[0011] また、本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部によってエッチング箔と一体化されていることを特徴とする。また、基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブが、エッチング箔の表面に形成された凹凸部によって該エッチング箔と一体化されている電気二重層キャパシタ用電極も本発明の一態様である。

[0012] また、本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体である電気二重層キャパシタ用電極も本発明の一態様である。

[0013] 更に、これらの電極を形成するため、前記カーボンナノチューブのシートあるいはカーボンナノチューブを成長させた基板を、エッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してカーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化させて、電気二重層キャパシタ用電極を製造する方法も、本発明の一態様である。

[0014] なお、カーボンナノチューブを抄紙成型する場合に、カーボンナノチューブ同士の散逸を防ぐために、樹脂系その他のバインダーや導電補助材料などの材料を少量使用することも、本発明の一態様である。この場合でも、バインダーを利用してカーボンナノチューブと集電体とを一体化するものに比較して、バインダーの使用量を大幅に削減でき、その分容量特性の向上を図ることができる。

[0015] また、前記一体化に先立って、前記シートのうち少なくとも集電体側の面にアルミニウムをスパッタリングした電気二重層キャパシタ用電極も、本発明の一態様である。

発明の効果

[0016] 前記のような構成を有する本発明によれば、集電体を構成するエッチング

箔の凹凸部がカーボンナノチューブに食い込むような状態でカーボンナノチューブとエッチング箔とが一体化されるので、樹脂系その他のバインダーや導電補助材料などの材料を使用する必要がなくなり、導電性材料が直接集電体に接触しあうので、電気抵抗を小さくすることができ、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

[0017] エッチング箔の場合だけでなく、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材、特に発泡ニッケルに代表される多孔質金属体を用いる場合も同様であるが、なかでも多孔質金属体を用いれば、金属体内部の空孔の存在により見かけ密度が低くなるため、より軽量な集電体となり、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。とりわけ、発泡ニッケルを用いれば、見かけ密度が０．２ｇ／ｃｃ（多孔率９８％）とエッチング箔（ＡＩエッチング箔で最低１．０ｇ／ｃｃ程度）よりも軽量で容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

[0018] また、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートとして、超高圧処理を行うことによりＣＮＴのバンドル（束）やマクロ凝集がほぐれ、ＣＮＴが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体を用いることにより、電気的特性により優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法の一例を示す模式的に示す断面図。

[図2]本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法の他の例を示す模式的に示す断面図。

[図3]本発明の実施例において、実施例５と比較例３のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

[図4]本発明の実施例において、実施例５と実施例６のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

[図5]本発明の実施例において、実施例５と実施例７のエネルギー密度とパワ

一密度の関係を示す図。

[図6]本発明の実施例において、実施例９、実施例５及び比較例３のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

[図7]本発明の実施例において、実施例９、実施例１０、実施例５及び実施例６のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

発明を実施するための最良の形態

[0020] （１）電気二重層キャパシタ用電極の製造方法

（１－１）第１の方法…図１

本方法の概略は、カーボンナノチューブ（以下、ＣＮＴと記す）を、バインダーを用いずに抄紙成型（紙抄き）してＣＮＴシート（ペーパーとも呼ばれる）を形成し、このＣＮＴシート２をエッチング処理したアルミ箔１などの集電体の箔（以下、エッチング箔１ともいう）に押圧して、ＣＮＴシート２とエッチング箔１とを一体化することにより、電極を作製するものである。

[0021] より具体的には、単層カーボンナノチューブ（以下、ＳＷＣＮＴと記す）を所定量計り取り、所定量のメタノールと混合し、汎用のミキサーで約３０秒間撹拌して、ＳＷＣＮＴ／メタノール分散液を作製する。この分散液を、ＰＴＦＥ濾紙（直径：３５ｍｍ、平均細孔０．２μｍ）を用いて減圧ろ過することにより、抄紙成型したＳＷＣＮＴシートを得る。このＳＷＣＮＴシート２の厚さは、プレス後において形成されるカーボンナノチューブ層の厚さが１～６０μｍ程度（より具体的には、電気二重層キャパシタの電極で要求されるカーボンナノチューブ層の厚さ）となるように、予めプレスによる変形分を考慮したものとする。

[0022] このＳＷＣＮＴシート２を集電体と同じサイズに切り取り、集電体であるエッチング処理したアルミ箔１の上に載せ、その上から別途用意したエッチング処理をしていない表面が平坦なアルミ箔（図示せず）で挟み、箔の上下方向から１０ｔ／ｃｍ^{2}の圧力で１分間プレスする。

[0023] プレスする圧力は０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}が好ましく、この押圧によっ

て、エッチング処理したアルミ箔１の拡面化した凹凸部１ａに圧力がかかり、その結果、図１に示すように、凸部に圧力がかかって曲がった状態になり、この凸部が抄紙成型したＳＷＣＮＴシート２に食い込むことにより、優れた接合性を付与することができる。

[0024] （１－２）第２の方法…図２

本方法の概略は、シリコン基材などの基材３の表面に鉄微粒子やコバルト微粒子などの金属微粒子を触媒として載置して、その触媒からＣＮＴを生成させてＳＷＣＮＴ構造体４を形成し、そのＳＷＣＮＴ構造体４を所定のエッチング箔１に押圧して電極を作製するものである。

[0025] より具体的には、公知のＣＶＤ法（化学気相蒸着法）により基板３上に成長させたＳＷＣＮＴ構造体４の上に、基板３と同じサイズの集電体であるエッチング処理したアルミ箔１を載せ、それらを別途用意した平滑な表面を持つアルミ箔（図示せず）で挟み、箔の上下方向から１０ｔ／ｃｍ^{2}の圧力で１分間プレスする。プレス後、挟んでいた平滑なアルミ箔を取り除き、前記プレス処理により基板３に張り付いた集電体（エッチング箔１）を剥がすことにより、集電体表面にＳＷＣＮＴ構造体４を転写する。

[0026] なお、第２の方法においても、プレスする圧力は０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}が好ましく、この押圧によって、エッチング処理したアルミ箔の拡面化した凹凸部１ａに圧力がかかり、その結果、凸部に圧力がかかって曲がった状態になり、この凸部がＳＷＣＮＴ構造体４に食い込むことにより、優れた接合性を付与することができると考えられる。

[0027] （１－３）プレス方法

プレス方法としては、０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}の圧力をかけることができるものであれば、平面的なプレスの他、ロールプレス等の他の手法を用いることができる。

[0028] （２）エッチング箔について

このエッチング箔１としては、化学エッチングや電気化学的なエッチング方法により表面が拡面化されたアルミ箔などの金属箔の集電体を使用する。

この場合、集電体であるエッチング箔の厚みは、１０μｍ～１００μｍが望ましい。１０μｍ以下では集電体の強度不足によりキャパシタセル構築が困難であり、厚すぎるとセルあたりの容量密度（あるいはエネルギー密度）が低下する。

[0029] また、エッチング箔１に形成される凹凸部１ａの形状としては、プレス時に凸部の先端がシートに食い込んだり、凸部先端が変形してシートを構成する繊維と絡み合うようなものが望ましく、凹凸部１ａがなだらかな小山状の形状を呈するものよりは、尖った棒状（針状）のものが望ましい。

[0030] また、凹凸部１ａの高さ（凸部先端から凹部の底の部分までの距離）としては、前記カーボンナノチューブ層の厚さ（例えば、１～６０μｍ程度）よりも低いものとし、集電層がプレス後に形成されたカーボンナノチューブ層で確実に被覆されるように設定する。また、集電体であるエッチング箔の厚み（１０μｍ～１００μｍ程度）も考慮する必要があり、薄手のエッチング箔にあってはその厚みの２／３以内とすることが、エッチング箔の強度を保つ上で好ましい。

[0031] （３）高密度カーボンナノチューブ集合体について

本発明に係るカーボンナノチューブを抄紙成型したシートを構成するカーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体（高密度カーボンナノチューブ集合体）は、以下のようにして得ることができる。

[0032] 所定量のＣＮＴ（単層ＣＮＴ又は多層ＣＮＴ）を、所定量のイソプロピルアルコール中に混ぜ、ホモジナイザーにより撹拌することにより分散溶液を得る。この分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、１００～２８０ＭＰａの超高圧を印加する。この超高圧処理によって得られた高分散溶液を、ＰＴＦＥ濾紙（直径：３５ｍｍ、平均細孔０．２μｍ）を用いて減圧ろ過することにより、抄紙成型したシートを得る。このシートをさらに０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}のプレス圧力で圧延して、高密度化したシート（高密度ＣＮＴシート）を得る。

[0033] そして、上記のようにして得られた高密度ＣＮＴシートを、エッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してＣＮＴとエッチング箔とを一体化させることにより、電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。また、上記のようにして抄紙成型したシートを、圧延しない状態でエッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してＣＮＴとエッチング箔とを一体化させることにより、高密度化と一体化を同時に行うこともできる。

[0034] なお、本明細書において、「高密度カーボンナノチューブ集合体」とは、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体をいい、「高密度カーボンナノチューブシート」とは、この高密度カーボンナノチューブ集合体をシート化したものをいう。また、「高密度カーボンナノチューブシート」を「高密度カーボンナノチューブペーパー」ともいう。

[0035] （３－１）超高圧処理

超高圧処理は、上記のようにして得られた分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、１００～２８０ＭＰａの超高圧を印加する。なお、金属チャンバーとしては、スリット式チャンバー、ボール衝突チャンバー等を用いることができる。

[0036] 上記のようにして超高圧を印加することにより、分散溶液と金属チャンバーの壁面、分散溶液と金属チャンバー内に設置されたスリット、あるいは、分散溶液と金属チャンバー内に導入されたボール等が高エネルギーで衝突し、これによりカーボンナノチューブのバンドル（束）やマクロ凝集がほぐれ、より高分散する。また、超高圧を印加することにより、溶液同士も高エネルギーで混じり合うため、これによってもカーボンナノチューブのバンドル（束）やマクロ凝集がほぐれ、より高分散する。

[0037] （３－２）圧延処理

圧延処理は、２本のロールの間を通して圧延するロールプレスや、上下から平行に圧力を加える垂直プレス等を用いて行い、プレスする圧力は０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}が好ましい。その理由は、圧力が弱すぎると高密度化が

十分ではなく、高すぎると、ＣＮＴシートに欠陥ができるためである。

実施例

[0038] 〔１．エッチング箔を用いる例〕

（実施例１）

単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）を約５０ｍｇ計り取り、５０ｍｌのメタノールと混合させ、汎用のミキサーで約３０秒間撹拌させ、ＳＷＣＮＴ／メタノール分散液を作製した。この分散液をＰＴＦＥ濾紙（直径：３５ｍｍ、平均細孔０．２μｍ）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型したＳＷＣＮＴシートを得た。これを集電体と同じサイズに切り取り、集電体として、エッチング処理したアルミ箔、エッチング未処理のアルミ箔、銅箔、白金箔の上にそれぞれ載せ、それらをアルミ箔で挟み、箔の上下方向から１０ｔ／ｃｍ^{2}の圧力で１分間プレスした。

[0039] （実施例２）

ＣＶＤ法により基板上に成長させたＳＷＣＮＴ構造体の上に、基板と同じサイズの集電体として、エッチング処理したアルミ箔、エッチング未処理のアルミ箔、銅箔、白金箔のそれぞれを載せ、実施例１と同じ条件で高圧プレスを施した。プレス後、挟んでいたアルミ箔を取り除き、プレスにより基板に張り付いた集電体を剥がし、集電体表面にＳＷＣＮＴ構造体を転写した。

[0040] （比較例１）

ＳＷＣＮＴを約５０ｍｇ計り取り、約１０ｍｇのバインダー（ＰＴＦＥ）分散液と導電補助材として約１０ｍｇのケッチェンブラックと混合させ、乳鉢にて混練した。その後、二軸ローラーで延伸させ単層ＣＮＴシートを得た。

[0041] （試験結果）

上記の実施例１～２について、高圧プレス処理直後の接着状態と、高圧プレス処理後にメタノール中に浸漬させた後の接着状態を観察したところ、表１に示すような結果が得られた。表１から明らかなように、本発明に係るエッチング箔を用いた場合、他の集電体を用いた場合に比べて接着状態が良好

であることが分かった。

[表1]

		集電体							
		白金箔		銅箔		アルミ箔			
						エッチング処理箔		エッチング未処理箔（プレーン箔）	
		a	b	a	b	a	b	a	b
実施例1	SWCNTペーパー	○	×	×	—	○	○	○	×
実施例2	SWCNT構造体	○	×	○	×	○	○	×	—

a:高圧プレス処理直後の接着状態（○:良好、×:不良）
b:高圧プレス処理後、メタノール中に浸漬させた後の接着状態（○:接着状態維持、×:剥離）

[0042] また、上記の実施例１～２と比較例１について、本発明に係るエッチング箔を集電体として高圧プレス処理により接着した電極の容量密度を測定したところ、実施例１～２の電極は比較例１に比べ、約２０～３０%高い容量密度が得られた。これは、比較例１中のバインダー材料が容量密度向上を阻害要因しているものと推察される。

[0043] 〔２．発泡ニッケルを用いる例〕

ここまでは、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材として、エッチング箔を用いた例を示したが、基材としては、発泡ニッケルに代表される多孔質金属体を用いてもよく、その例と、他のいくつかの工夫並びに効果などに関する知見を以下に説明する。

[0044] （実施例３）

実施例１と同様の方法で抄紙成型したＳＷＣＮＴシートと、集電体として多孔率９８%、密度０．１８ｇ／ｃｍ^{3}の金属発泡体である発泡ニッケル（ここでは、住友電気工業株式会社製のセルメット（商標））を用い、実施例１と同様の方法でプレスした。

[0045] （実施例４）

実施例２と同様のＳＷＣＮＴ構造体と、集電体として多孔率９８％、密度０．１８ｇ／ｃｍ^{3}の前記セルメットを用い、実施例２と同様の方法で転写した。

[0046] （試験結果）

実施例３～４について、高圧プレス処理直後の接着状態と、高圧プレス処理後にメタノール中に浸漬させた後の接着状態を観察したところ、表２に示すような結果が得られた。

[表2]

		集電体	
		セルメット（発泡ニッケル）	
		a	b
実施例3	SWCNT ペーパー	○	○
実施例4	SWCNT 構造体	○	○

a:高圧プレス処理直後の接着状態（○:良好、×:不良）

b:高圧プレス処理後、メタノール中に浸漬させた後の接着状態（○:接着状態維持、×:剥離）

表２から明らかなように、本発明において金属発泡体を用いた場合も、表１に示すエッチング箔を用いた場合と同様に、接着状態が良好であることが分かった。

[0047] 〔３．抵抗の低減について〕

また、接合後の接触抵抗値について、エッチングアルミニウム箔にプレス接合して得られたＳＷＣＮＴペーパー電極（実施例１）、ＳＷＣＮＴ構造体電極（実施例２）共に、同種のエッチングアルミニウム箔にカーボンペーストにて接着した活性炭電極よりも低い接触抵抗が得られることが分かった。なお、電圧を印加していない状態では、活性炭電極と抵抗は同程度であった。以下、詳述する。

[0048] （比較例２）

実施例１と同様の方法で抄紙成型したＳＷＣＮＴシートを、集電体を載せずにアルミ箔で挟み、箔の上下方向から１０ｔ／ｃｍ^{2}の圧力で１分間プレスし、集電体と同じサイズに切り取った。そして、実施例１と同様のエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、切り取った前記ＳＷＣＮＴシートの接着面にカーボンペーストを塗布し、その上に、高圧プレスしたＳＷＣＮＴシートを接着させ、常圧下１２０℃にて１時間乾燥し、電極（ＳＷＣＮＴペーパーペースト接着電極）を得た。

[0049] （試験結果）

実施例１と比較例２の電極について、交流インピーダンス法により電気抵抗を測定したところ、表３に示すような結果が得られた。また、実施例２と比較例２の対比については、実施例１との比較結果と同じ数値が得られた。

[表3]

	実施例1 SWCNTペーパープレス接着電極	比較例2 SWCNTペーパーペースト接着電極
電気抵抗	0.6Ω	6.0Ω

[0050] この表３からわかるように、本発明に係る高圧プレス法により作製した実施例１の電極は、比較例２のカーボンペーストにて接着した電極に比べ、１０分の１の低い抵抗を示すことが明らかとなった。これは、実施例１の電極には、比較例２の電極とは異なり、カーボンペースト層の抵抗成分と、カーボンペーストとＳＷＣＮＴとの界面接触抵抗成分がないためであると推察される。

[0051] 〔４．パワー密度の向上〕

また、上記実施例１の電極を用いたラミネート型セルのエネルギー密度、パワー密度を評価したところ、接触抵抗が低く、また、高いパワー密度が得

られることが分かった。なお、電圧を印加している状態では、活性炭電極より抵抗は低かった。以下、詳述する。

[0052] （実施例５）

実施例１で作製した電極（ＳＷＣＮＴペーパー電極）を両極に用い、セルロース系セパレータを介して電気二重層キャパシタ素子を作製した（電極面積：２．１ｃｍ^2）。そして、１Ｍ（＝１ｍｏｌ／ｄｍ^3）の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを含むプロピレンカーボネート溶液を電解液として素子に含浸させた後、ラミネートフィルムを用いて熱封止し、評価用セル（ＳＷＣＮＴペーパーセル）を作製した。

[0053] （比較例３）

水蒸気賦活した電気二重層キャパシタ用活性炭を約５０ｍｇ計り取り、約１０ｍｇのバインダー（ＰＴＦＥ）分散液と、導電補助材として約１０ｍｇのケッチェンブラックと混合させ、乳鉢にて混練した。その後、二軸ローラーで延伸させ、活性炭シートを得た。こうして得られたシートを汎用カーボンペーストにて、実施例１で用いたエッチング処理したアルミ箔と張り合わせ、活性炭電極を作製した。この活性炭電極を、実施例５のＳＷＣＮＴペーパー電極と同面積に切り、実施例５と同じ方法で評価用セル（活性炭セル）を作製した。

[0054] （試験結果）

上記の実施例５と比較例３のセルについて、電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗、及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表４に示すような結果が得られた。

[表4]

	実施例5 SWCNT ペーパーセル	比較例3 活性炭セル
Rct	0.2Ω	0.5Ω
Re	0.9Ω	1.4Ω
W	1.1Ω	1.4Ω

Rct：接触抵抗
Re：電子移動抵抗
W：イオン拡散抵抗

[0055] 表４より明らかなように、本発明に係るエッチング箔を用いたＳＷＣＮＴペーパーセルは活性炭セルに比べて、接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗の３種の抵抗成分のいずれも小さく、特に接触抵抗に関しては活性炭セルに比べて約６０％低減された。

[0056] また、上記の実施例５と比較例３のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図３に示すような結果が得られた。この図３より明らかなように、実施例５のセルは、比較例３のセルに比べ、プロットの傾きが小さいことから、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表４に示すように実施例５のセルの３種の抵抗成分が比較例３の抵抗成分よりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

[0057] 〔５．スパッタリングによる抵抗低減〕

また、本発明のプレス接合を行う前に、ＳＷＣＮＴペーパーや構造体にＡｌやＡｕ、Ｐｔなどの金属をスパッタリングすることで、得られた電極の抵抗値が減少することが分かった。以下、詳述する。

[0058] （実施例６）

実施例１と同様の方法で抄紙成型したＳＷＣＮＴシートの片面に、マグネトロンスパッタリング法によりアルミニウムをスパッタリングした。スパッタリングした面を集電体との接触面として、実施例１と同様にエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、実施例１と同様の方法でプレスし、

電極（ＳＷＣＮＴペーパーＡｌスパッタ電極）を得た。この電極を両極に用い、実施例５と同様の方法で評価用セル（ＳＷＣＮＴペーパーＡｌスパッタセル）を作製した。

[0059] （試験結果）

上記の実施例５と実施例６のセルについて電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗、及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表５に示すような結果が得られた。

[表5]

	実施例5 SWCNT ペーパーセル	実施例6 SWCNTペーパー Alスパッタセル
Rct	0．2Ω	BMDV*
Re	0．9Ω	0．6Ω
W	1．1Ω	1．1Ω

Rct： 接触抵抗
Re： 電子移動抵抗
W： イオン拡散抵抗

* 下限検出値以下

表５より明らかなように、実施例６のセルでは特に接触抵抗が大幅に低減した。

[0060] また、実施例５と実施例６のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図４に示すような結果が得られた。この図４からわかるように、実施例６のセルは、実施例５のセルに比べ、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表５に示す実施例６のセルの接触抵抗が実施例５のセルよりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

[0061] 〔６．パワー密度の向上〕

続いて、上記実施例２の電極を用いたラミネート型セルのエネルギー密度、パワー密度を評価したところ、上記実施例５よりさらに接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗のいずれもが低く、高いパワー密度が得られるこ

とが分かった。以下、詳述する。

[0062] （実施例７）

実施例２と同様のＳＷＣＮＴ構造体と、実施例２と同様にエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、実施例２と同様の方法で転写し、電極（ＳＷＣＮＴ構造体電極）を得た。この電極を両極に用い、実施例５と同様の方法で評価用セル（ＳＷＣＮＴ構造体セル）を作製した。

[0063] （試験結果）

上記の実施例５と実施例７のセルについて、電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表６に示すような結果が得られた。

[表6]

	実施例5 SWCNT ペーパーセル	実施例7 SWCNT 構造体セル
Rct	0.2Ω	0.1Ω
Re	0.9Ω	0.7Ω
W	1.1Ω	0.9Ω

Rct：接触抵抗
Re：電子移動抵抗
W：イオン拡散抵抗

[0064] 表６より明らかなように、実施例７のセルでは、接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗の３種の抵抗値のいずれもが実施例５よりさらに低減し、特に接触抵抗に関しては約５０％低減した。

[0065] 実施例７のセルに用いたＳＷＣＮＴ構造体は、実施例５のセル用いたＳＷＣＮＴペーパーに比べ、集電体と接する面がより平滑であり、且つＳＷＣＮＴが同一方向に規則的に配列した構造（高い配向性）を持つ。このＳＷＣＮＴ構造体の良好な平滑性により接触抵抗が低減し、ＳＷＣＮＴ構造体の高い配向性によりＳＷＣＮＴ同士の接触点が多いことで電子移動抵抗が低減したと推察される。さらに、この高い配向性によりイオン拡散性も向上するため

、イオン拡散抵抗も低減したと推察される。

[0066] また、実施例５と実施例７のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図５に示すような結果が得られた。この図５からわかるように、実施例７のセルは、実施例５のセルに比べ、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表６に示す実施例７のセルの３種の抵抗が実施例５のセルよりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

[0067] 〔７．高密度ＳＷＣＮＴシートを用いる例〕

カーボンナノチューブを超高圧処理した後、抄紙成型して得られる高密度カーボンナノチューブシートを、エッチングアルミニウム箔にプレス接合して得られたカーボンナノチューブ電極が、高いエネルギー密度とパワー密度を有することが分かった。以下、詳述する。

[0068] （実施例８）

実施例１と同じＳＷＣＮＴを１００ｍｇとり、１Ｌのイソプロピルアルコール中に混ぜ、汎用のミキサーで約２分間撹拌することで分散溶液を得た。この分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、２００ＭＰａの超高圧を印加し、得られた高分散溶液を、ＰＴＦＥ濾紙（直径：３５ｍｍ、平均細孔０．２μｍ）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型したシートを得た。このシートを６０℃、３時間減圧乾燥した。得られたシートを実施例１と同様な手法で、同様なアルミ箔にプレス接合した（高密度ＳＷＣＮＴペーパー電極）。

[0069] （試験結果）

上記の実施例８で作製した高密度ＳＷＣＮＴシートと実施例１で作製したＳＷＣＮＴシートについて、シート密度、プレス接合後および電解液含浸後のシート密度を調べたところ、表７に示すような結果が得られた。表７から明らかなように、実施例８で得られた高密度ＳＷＣＮＴシートは、実施例１で得られたＳＷＣＮＴシートと比較して高いシート密度を示している。また、プレス接合後および電解液含浸後のシート密度も、実施例１と比較して極めて高く、高密度のＳＷＣＮＴシートが得られたことが分かった。

[表7]

	シート密度 / g cm^{-3}	プレス接合後のシート密度 / g cm^{-3}	プレス接合後、電解液含浸後のシート密度 / g cm^{-3}
実施例1	0.26	1.13	0.81
実施例8	0.61	1.32	1.15

[0070] （実施例９）

実施例８で作製した高密度ＳＷＣＮＴペーパー電極を用い、実施例５と同様な手法で評価用のラミネート型セル（高密度ＳＷＣＮＴペーパーセル）を作製した。

[0071] （試験結果）

上記の実施例９、実施例５及び比較例３の各セルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図６に示すような結果が得られた。この図６より明らかなように、実施例９のセルは、実施例５のセルに比べて、単位体積あたりのエネルギー密度及びパワー密度が大きく向上していることが分かった。これはＳＷＣＮＴが高密度化したためであると推察される。

[0072] （実施例１０）

実施例８の手法で作製した高密度ＳＷＣＮＴシートを用い、実施例６と同様な手法でアルミニウムスパッタリング後にプレス接合し、電極（高密度ＳＷＣＮＴペーパーＡＩスパッタ電極）を得た。この電極を両極に用い、実施例５と同様の方法で評価用セル（高密度ＳＷＣＮＴペーパーＡＩスパッタセル）を作製した。

[0073] （試験結果）

上記の実施例１０、実施例９、実施例５及び実施例６の各セルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図７に示すような結果が得られた。この図７より明らかなように、実施例１０のセルは、実施例６のセルに比べて、単位体積あたりのエネルギー密度及びパワー密度が大きく向上

していることが分かった。これにより、高密度化したＳＷＣＮＴをアルミニウムスパッタリング後にプレス接合することで、さらに大きなパワー密度が得られることが分かった。

[0074] 〔８．その他〕

なお、ＣＮＴ構造体の場合、作製時に触媒のパターニングにより任意の長さ、厚さに制御可能であり、また、触媒を所定形状にパターニングして作製したＣＮＴ構造体を用いることにより、所定の収縮率で収縮させて、所定形状にパターニングされたＣＮＴ電極を得ることができる。

[0075] また、本発明のプレス接合法で作製されたＣＮＴ電極上のＣＮＴについては、接合前後でＣＮＴにダメージを与えないことを、Ｒａｍａｎ分光により確認できた。すなわち、接合前後でＲａｍａｎスペクトルより計算されるＧ／Ｄ比に変化がないことを確認した。

請求の範囲

[1] カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

[2] 前記基材として、多孔質金属体を用いたことを特徴とする請求項１に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[3] 前記基材として、発泡ニッケルを用いたことを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[4] 前記基材がアルミニウムからなることを特徴とする請求項１に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[5] カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部を介し、該凹凸部によって該エッチング箔と一体化されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

[6] 前記カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、バインダーを用いることなく抄紙成型されていることを特徴とする請求項５に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[7] 前記カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体である請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[8] 基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部によって該エッチング箔と一体化されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

[9] 前記シート又は基板の少なくとも集電体側の面に、アルミニウムがスパッタリングされていることを特徴とする請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

[10] カーボンナノチューブを抄紙成型したシートを、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部に押圧して、カーボンナノチューブとエッ

チング箔とを一体化することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

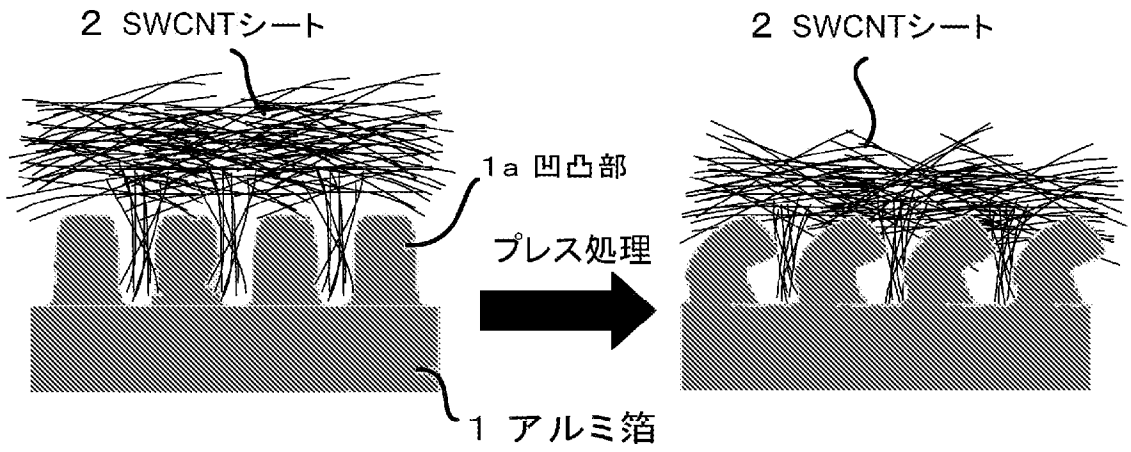
[11] 前記カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が０．５～１．５ｇ／ｃｍ^{3}であるカーボンナノチューブ集合体である請求項１０に記載の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

[12] 触媒粒子を核としてカーボンナノチューブを表面に成長させた基板を、そのカーボンナノチューブが対向するようにして、集電体を構成するエッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してカーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化させ、その後に基板をエッチング箔から剥離することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

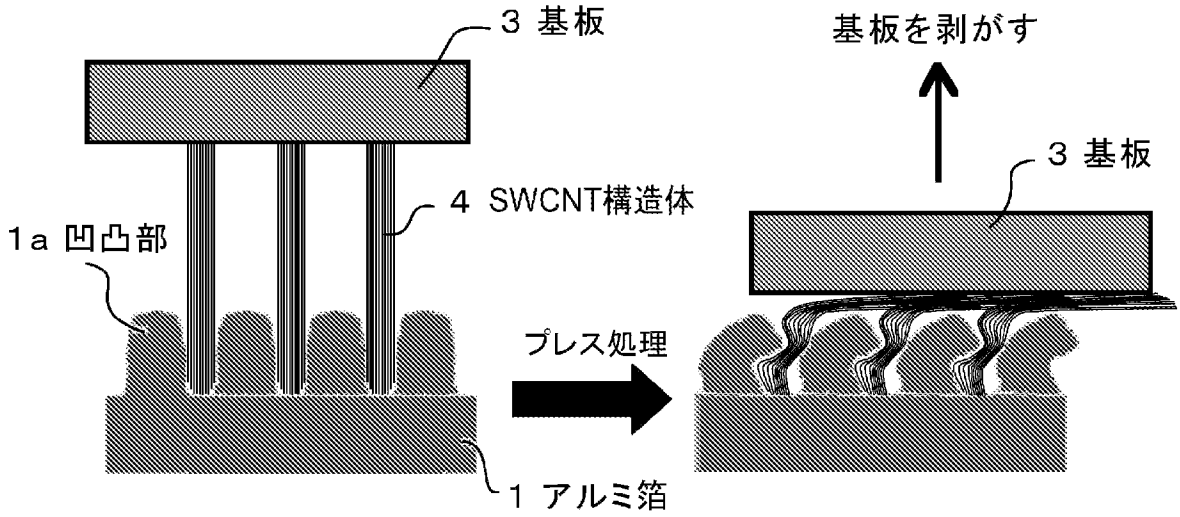
[13] 前記一体化に先立って、前記シート又は基板の少なくとも集電体側の面に、アルミニウムをスパッタリングすることを特徴とする請求項１０乃至請求項１２のいずれか１項に記載の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

[14] 前記カーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化させるプレス圧が、０．０１～１００ｔ／ｃｍ^{2}であることを特徴とする請求項１０乃至請求項１３のいずれか１項に記載の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

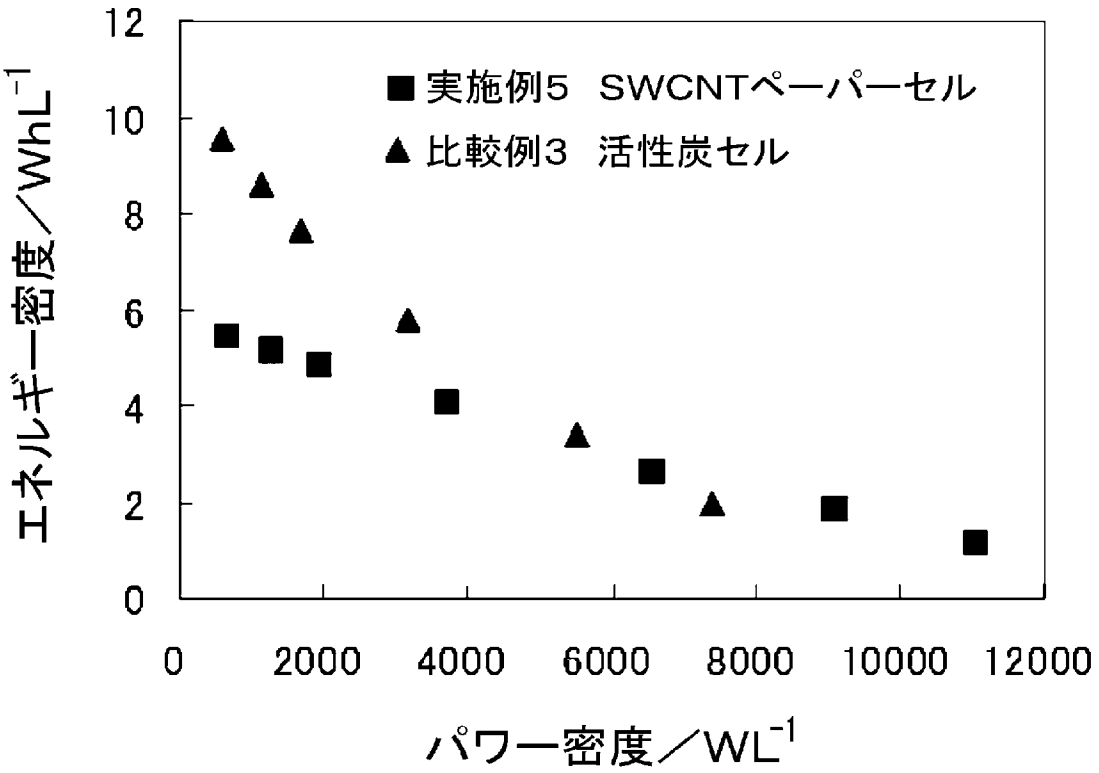
[図1]


2 SWCNTシート
1a 凹凸部
プレス処理
1 アルミ箔
2 SWCNTシート

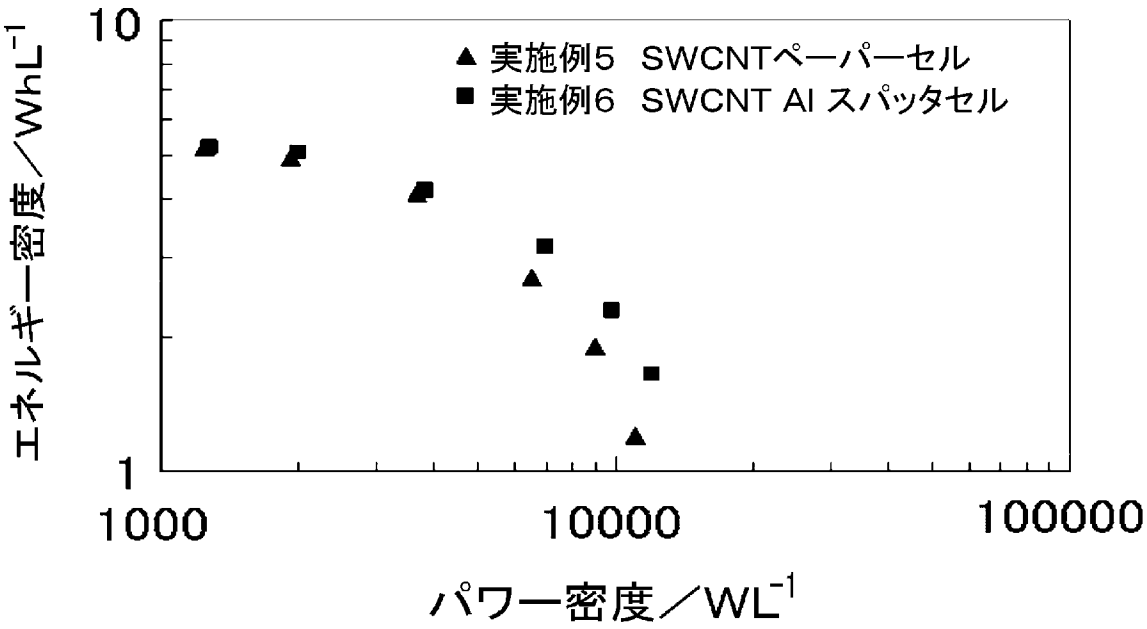
[図2]


3 基板
4 SWCNT構造体
1a 凹凸部
プレス処理
1 アルミ箔
基板を剥がす
3 基板

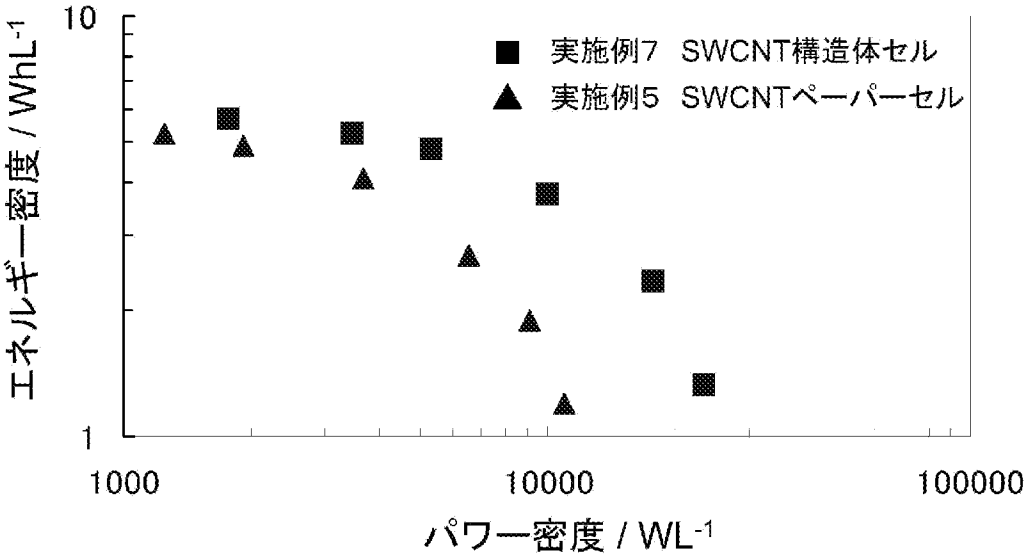
[図3]


12
10
8
6
4
2
0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
■ 実施例5 SWCNTペーパーセル
▲ 比較例3 活性炭セル
エネルギー密度／WhL^{-1}
パワー密度／WL^{-1}

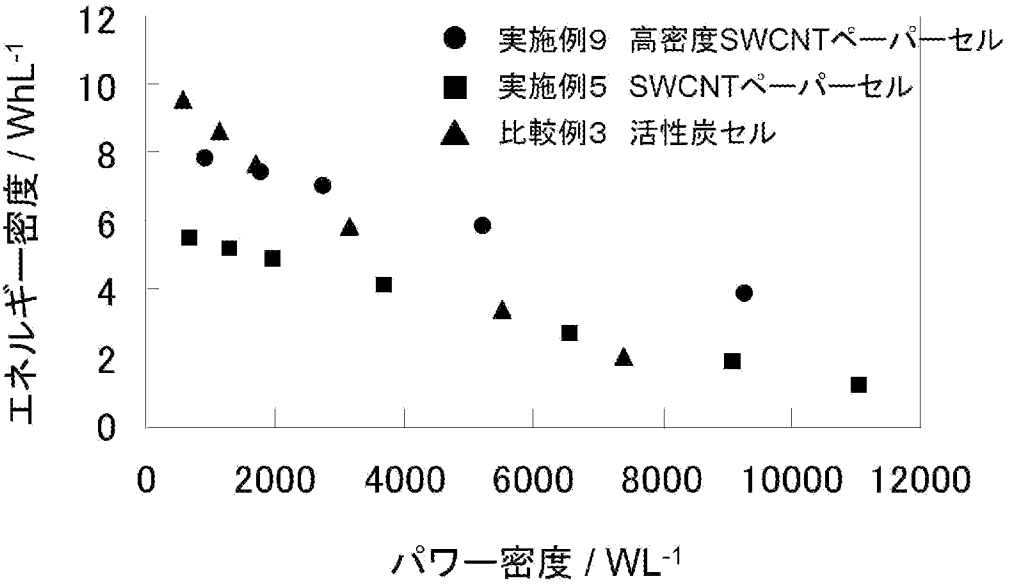
[図4]


10
1
1000
10000
100000
▲ 実施例5 SWCNTペーパーセル
■ 実施例6 SWCNT Al スパッタセル
エネルギー密度／WhL^{-1}
パワー密度／WL^{-1}

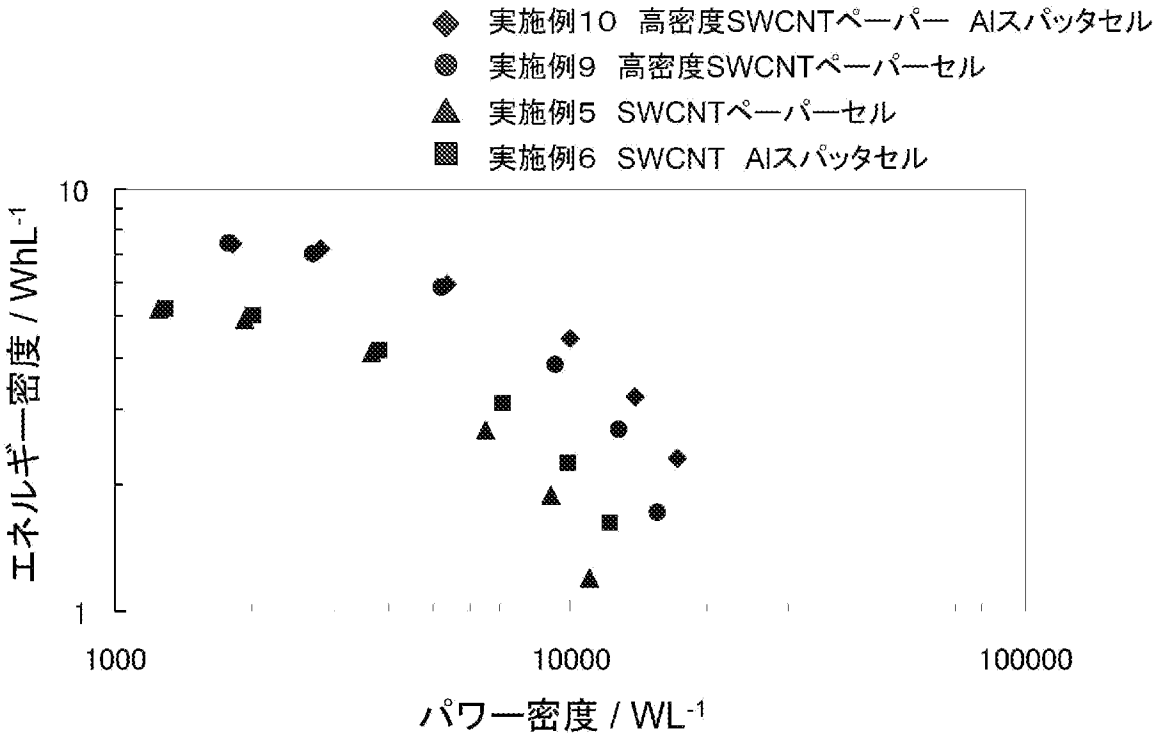
[図5]


10
1
エネルギー密度 / WhL-1
1000
10000
100000
パワー密度 / WL-1
実施例7 SWCNT構造体セル
実施例5 SWCNTペーパーセル

[図6]


12
10
8
6
4
2
0
エネルギー密度 / WhL-1
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
パワー密度 / WL-1
実施例9 高密度SWCNTペーパーセル
実施例5 SWCNTペーパーセル
比較例3 活性炭セル

[図7]


実施例10 高密度SWCNTペーパー AIスパッタセル
実施例9 高密度SWCNTペーパーセル
実施例5 SWCNTペーパーセル
実施例6 SWCNT AIスパッタセル
エネルギー密度 / WhL-1
10
1
1000
10000
100000
パワー密度 / WL-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/002721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/058(2006.01)i, *H01G9/00*(2006.01)i, *H01G9/016*(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)
H01G9/058, H01G9/00, H01G9/016

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
Y	JP 2005-190721 A (JFE Engineering Corp.), 14 July, 2005 (14.07.05), Par. Nos. [0013] to [0014], [0029] to [0030] (Family: none)	1-7,9-11,13, 14
Y	JP 2005-294832 A (Rohm and Haas Co.), 20 October, 2005 (20.10.05), Par. Nos. [0016], [0019] to [0020], [0025] & US 2005/0220989 A1 & EP 1583169 A3 & EP 1583169 A2 & TW 264845 B & KR 10-2006-0045064 A & CN 1677722 A	1-14
Y	JP 2004-127737 A (Hitachi Zosen Corp.), 22 April, 2004 (22.04.04), Par. Nos. [0035] to [0037] (Family: none)	8,12

☒ 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 04 December, 2008 (04.12.08)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2008 (16.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/002721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-064038 A (Kyocera Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), Par. Nos. [0007], [0028], [0034] (Family: none)	9,13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／００２７２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/058(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/016(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/058, H01G9/00, H01G9/016

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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
Y	JP 2005-190721 A（ＪＦＥエンジニアリング株式会社）2005.07.14, 段落【００１３】－【００１４】,【００２９】－【００３０】 (ファミリーなし)	１－７，９－１１，１３，１４
Y	JP 2005-294832 A（ローム　アンド　ハース　カンパニー）2005.10.20, 段落【００１６】,【００１９】－【００２０】,【００２５】 & US 2005/0220989 A1 & EP 1583169 A3 & EP 1583169 A2 & TW 264845 B & KR 10-2006-0045064 A & CN 1677722 A	１－１４

☑　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 ０４．１２．２００８	国際調査報告の発送日 １６．１２．２００８
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）　５Ｒ　３６６２ 近藤　聡 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５６５

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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	JP 2004-127737 A（日立造船株式会社）2004.04.22, 段落【００３５】－【００３７】 （ファミリーなし）	８，１２
Ｙ	JP 2002-064038 A（京セラ株式会社）2002.02.28, 段落【０００７】，【００２８】，【００３４】 （ファミリーなし）	９，１３