

(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2017-523023

(P2017-523023A)

(43) 公表日 平成29年8月17日 (2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 3/02 (2006.01)	B05D 3/02 B	4D075
H01M 4/139 (2010.01)	H01M 4/139	4G047
H01M 10/0562 (2010.01)	H01M 10/0562	4G048
H01G 4/33 (2006.01)	H01G 4/06 102	5E001
H01G 4/12 (2006.01)	H01G 4/12 400	5E082
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-561002 (P2016-561002)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月20日 (2015.5.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年12月5日 (2016.12.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/061133
 (87) 国際公開番号 W02015/177221
 (87) 国際公開日 平成27年11月26日 (2015.11.26)
 (31) 優先権主張番号 14169181.6
 (32) 優先日 平成26年5月21日 (2014.5.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 514156563
 アイメック・ヴェーゼットウェー
 I MEC VZW
 ベルギー、ペー 3001 ルーヴァン、カ
 ペルドリーフ 75 番
 (71) 出願人 508342471
 ユニフェルジテイト・ハッセルト
 UNIVERSITEIT HASSELT
 T
 ベルギー 3500 ハッセルト、マルテラレ
 ンラール 42 番、キャンパス・ハッセルト
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元基板のコンフォーマルコーティング

(57) 【要約】

本発明は、表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成する方法であって、(a) 前記基板の温度を 140℃以上 275℃以下に調整するステップと、(b) 前記基板の上に、ゾルゲル前駆体を含む水溶液をコーティングするステップと、を含む方法に関する。また、本発明は、コンフォーマルコーティングを形成する方法を含み、バッテリー、キャパシタ、触媒、太陽電池またはセンサを製造する方法に関する。また、本発明は、コンフォーマルコーティングを形成する方法で利用するための水溶液に関する。

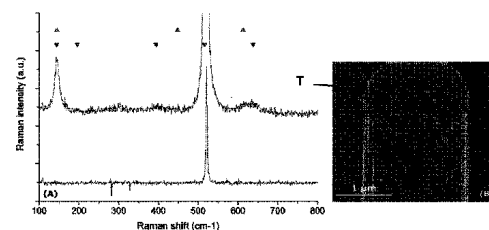


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成する方法であって、
 (a) 前記基板の温度を 140℃以上 275℃以下に調整するステップと、
 (b) 前記基板の上に、ゾルーゲル前駆体を含む水溶液をコーティングするステップと、
 を含む方法。

【請求項 2】

前記水溶液は、水混和性を有し且つ水の表面張力を低下させるのに適した溶媒をさらに含む、

前記溶媒と水との体積比は、水と前記溶媒との混合物の表面張力が、25℃で 40 mN/m 未満、好ましくは 35 mN/m 未満、より好ましくは 30 mN/m 未満となるように調整する、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ (b) の後に、前記水溶液がコーティングされた基板をアニールするステップ (c) をさらに含む、

請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記凹凸は、1 つまたは複数の要素から構成され、

前記要素の少なくとも 1 つのアスペクト比は、10 以上である、

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記凹凸を構成する少なくとも 1 つの要素は、ピラー形状またはトレンチ形状を有する、

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記水溶液をコーティングするステップは、スプレー塗布により実施する、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記スプレー塗布は、超音波ノズルを用いて実施する、

請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ (b) の前に、紫外線照射を照射しつつオゾンガスを用いて前記基板を洗浄するステップをさらに含む、

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

バッテリー、キャパシタ、触媒、太陽電池またはセンサを製造する方法であって、

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法に従って、表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマル層を形成するステップを含む、

方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法での利用に適した水溶液であって、

少なくとも 1 つの金属酸化物ゾルーゲル前駆体であって、少なくとも、

・Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から成り、好ましくは、Li、Mg、La、Ti、Zr、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Zn、Al、Ga、In、Bi、Nd および Lu から成る群から選択された金属と、

・クエン酸塩、グリコール酸塩、リンゴ酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩および

10

20

30

40

50

酢酸塩から成り、好ましくは、クエン酸塩、グリコール酸塩および乳酸塩から成る群から選択された、少なくとも1つのアニオンと、

を含む金属カルボン酸錯体であるゾルーゲル前駆体と、

水混和性を有し且つ水の表面張力を低下させるのに適した溶媒であって、前記溶媒と水との体積比は、水と前記溶媒との混合物の表面張力が、40 mN/m未満、好ましくは35 mN/m未満、より好ましくは30 mN/m未満となるように調整された溶媒と、

を含む水溶液。

【請求項11】

前記溶媒はアルコールである、

請求項10に記載の水溶液。

10

【請求項12】

前記アルコールはエタノールである、

請求項11に記載の水溶液。

【請求項13】

前記溶媒と水との比は、0.7:1.0から1.5:1.0である、

請求項11または12に記載の水溶液。

【請求項14】

前記金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、少なくとも、前記金属として、Ti、Li、Fe、W、LaおよびLuから成る群から選択された金属を含む、

請求項10から13のいずれか1項に記載の水溶液。

20

【請求項15】

前記金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、クエン酸金属前駆体である、

請求項14に記載の水溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、三次元基板のコンフォーマルコーティング、特に高アスペクト比の要素を有する凹凸が表面に形成された三次元基板のコンフォーマルコーティングに関する。より具体的に言うと、本発明は、薄膜Liイオンバッテリーまたは3D薄膜Liイオンバッテリーの作製、および、コンフォーマルコーティングを用いた、キャパシタ、触媒、太陽電池およびセンサに用いられる誘電体膜の製造に関する。また、本発明は、当該コーティングのための水溶液に関する。

30

【背景技術】

【0002】

表面積の大きい三次元基板にコンフォーマルな被覆を設ける典型的な方法は、化学気相成長(CVD)や原子層堆積(ALD)などの真空を用いた技術である。これらの堆積方法は、多くの利点を有しているが、幾つかの欠点がある。例えば、運転費、設備費が高額であること、セットアップが複雑であること、基板の表面積が増えると堆積時間が大幅に増加することに起因してスループットが低いこと、である。商業用途では、これらの欠点を克服することに対するニーズが大きい。これらの欠点は、操作が単純で且つ低コストであることを特徴とする湿式化学法により克服できる可能性がある。

40

【0003】

Niesenら(J. Electroceram. 6, p.169, 2001)は、化学溶液成長(CSD)を用いて平坦な基板の上にTiO₂の超薄膜を堆積させる、湿式化学法によるアプローチを開示している。しかし、この方法は、表面に凹凸を有する基板のコンフォーマルコーティングにはあまり適していない。

【0004】

Shaijumonら(Adv. Mater. 2010, 22, 4978-4981)は、リチウムイオンマイクロバッテリーとして用いるための、ナノ構造を有する3D陽極の設計および作製について開示している。同作製では、Al基板の上に直接に成長したAl製3Dナノドット集電体の上にPechin

50

iライクなゾルーゲル LiCOO_2 前駆体が均一にスプレー塗布され、当該前駆体が熱分解している。ナノ構造を有する LiCOO_2 を準備するために、リチウム塩、コバルト塩、エチレングリコールおよびクエン酸の水溶液を準備して透明なゾルが作られる。そして、このゾルが Al ナノロッドの上にスプレー塗布され、続いて 60°C で 1 時間乾燥が行われた。エチレングリコールは、エステル製の架橋構造を形成する機能を有する。基板は洗浄され、 650°C の空气中で 8 時間加熱された。スプレー塗布・アニールのプロセスは 2 回から 5 回繰り返され、これにより所望の厚さの LiCOO_2 コーティングが得られた。ただし、ナノロッドは完全には覆われなかった。さらに、Shaijumonらの方法では、3 回のスプレー塗布・アニールステップが実施され、全部で 27 時間から 30 時間の加工時間を要し、さらに厚さは 30 nm にしかない。

10

【0005】

上記課題の少なくとも一部を解決するコンフォーマルコーティングプロセスのための技術に対するニーズがある。

【発明の概要】

【0006】

本発明は、凹凸(relief、レリーフ、起伏)を有する基板のコンフォーマルな(conformal、共形の、等角の)被覆を迅速に得るための優れた方法と溶液を提供することを課題とする。実施形態では、この課題は、アスペクト比が 10 以上、さらに 15 以上の凹凸においても同様に当てはまる。

【0007】

凹凸を有する基板をコンフォーマルにコーティングできること、つまり、厚さが均一であって下側の基板の形状に正確に追従するコーティングを設けうることは、本発明の実施形態の利点である。言い換えると、前記凹凸構造体、および前記凹凸構造体の間に形成される凹部(くぼみ)、さらに前記凹凸構造体の端部において、前記コーティングの厚さは実質的に同じである。実施形態では、コーティングの厚さの均一性は、相対標準偏差(15%未満、好ましくは5%未満、好ましくは2%未満、より好ましくは1%未満、最も好ましくは0.5%未満)により特徴づけられてもよい。コーティングの厚さが均一であることにより、均一な電流密度が実現される。コーティングの厚さは、後方散乱電子検出器を有する走査型電子顕微鏡(SEM(BSE))により測定される。

20

【0008】

凹凸を有する基板を迅速にコーティングできることは、本発明の実施形態の利点である。例えば、Shaijumonらによれば27時間から30時間で 30 nm の層が得られるのに対して、約 150 nm のコンフォーマル層を1.25時間で得ることができる。

30

【0009】

単純な方法を用いて、凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを設けうることは、本発明の実施形態の利点である。

【0010】

比較的安価な方法を用いて、凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを設けうることは、本発明の実施形態の利点である。

【0011】

水ベースであるため環境に優しいことは、本発明の実施形態の利点である。

40

【0012】

多種の基板の上にコンフォーマルコーティングを設けうることは、本発明の実施形態の利点である。基板は、導電性であっても、半導電性であっても、非導電性であってもよい。本発明の方法と水溶液は、基板の化学的性質にあまり影響を受けない。それゆえ、本発明の実施形態は、多用途で利用できる。

【0013】

一種類の金属酸化物および複数種類の金属酸化物の両方を堆積させることは、本発明の実施形態の利点である。上述の理由に加え、この利点により、本発明の実施形態を多用途で利用できる。

50

【0014】

結晶性に優れた(well crystallised)金属氧化物層で凹凸を有する基板をコーティングできることは、本発明の実施形態の利点である。例えば、実施形態では、相純粋なアナターゼ TiO_2 膜、スピネル $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 膜、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ 膜($0.06 \leq x \leq 0.14$ 、好ましくは $x = 0.117$)、 Li_xWO_3 膜($0 \leq x \leq 1$ 、好ましくは LiWO_3 、相純粋な六方晶 LuFeO_3 膜、または、相純粋な斜方晶 LuFeO_3 膜を得ることができる。

【0015】

本発明の実施形態に係る方法と水溶液は、 Li イオン薄膜バッテリーまたは3D薄膜 Li イオンバッテリーなどの薄膜バッテリー用の電極と電解質膜の製造、および、キャパシタ、触媒、太陽電池およびセンサに用いられる誘電体膜の製造に特に適していることがわかった。固体バッテリーは、活性電極用の粉末および電解質用の液体をベースとする従来の Li イオンバッテリーに対して、さまざまな利点を有する。例えば、固体バッテリーによれば、以下の利点のうち1つまたは複数を得られる可能性がある。

- ・短絡、熱暴走および熱爆発の危険性が低下する。
- ・ケーシングが小さくなること、分離膜が不要になることにより、軽量化、小型化される。
- ・乾燥しており、それゆえ電極材料が劣化しにくくなることから、各充電／放電に伴う性能の安定性が増す。
- ・動作温度の幅が広がる。

【0016】

上述の課題は、本発明に係る方法と溶液によって解決される。

【0017】

第1の態様で、本発明は、

表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成する方法であって、
(a) 前記基板の温度を 140°C 以上 275°C 以下に調整するステップと、
(b) 前記基板の上に、ゾルーゲル（または溶液ーゲル）前駆体を含む水溶液をコーティングするステップと、
を含む方法に関する。

【0018】

基板の温度を前記範囲内に調整すると、コーティングのコンフォーマリティ（形状の追随性）が向上する点で有利であることがわかった。

【0019】

前記基板は多孔質基板であってもよい。ただし、前記基板は、繊維状多孔質基板でないことが好ましい。言い換えると、前記基板は、フィラメントまたは繊維（例えばメタリックウール(metallic wool)）により構成される基板でないことが好ましい。好ましくは、前記基板は、非多孔質基板である。

【0020】

実施形態では、前記温度は、 140°C 以上であってもよく、好ましくは 160°C 以上、より好ましくは 170°C 以上、さらに好ましくは 180°C 以上である。これらの実施形態では、前記温度は、 275°C 以下であってもよく、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 220°C 以下、さらに好ましくは 210°C 以下、さらに好ましくは 200°C 以下である。

【0021】

例えば、前記温度は、好ましくは 160°C 以上 250°C 以下に調整され、より好ましくは 170°C 以上 210°C 以下に調整される。

【0022】

実施形態では、前記温度は、好ましくは 160°C 以上 200°C 以下に調整され、より好ましくは 170°C 以上 190°C 以下に調整される。

【0023】

180℃以上200℃以下の温度で、特に良好な結果が得られた。

【0024】

実施形態では、前記水溶液は、第3の態様のいずれかの実施形態で説明したものであってもよい。

【0025】

実施形態では、方法は、ステップ(b)の後に、前記水溶液がコーティングされた基板をアニールするステップ(c)をさらに含んでもよい。前記アニールするステップにより、前記前駆体に対応する金属酸化物層の結晶性が良好なものとなる。実施形態では、前記アニールするステップは、前駆体を完全に分解し且つ金属酸化物を形成するのに十分な温度と時間で基板を加熱することにより、実施してもよい。例えば、前記アニールするステップは、前記基板を450℃以上1100℃以下、または450℃以上750℃以下に加熱することにより実施してもよい。例えば、前記アニールするステップは、500℃、600℃、800℃または1000℃で実施してもよい。アニールする時間は、ゲルが完全に分解されるように調整してもよい。

【0026】

実施形態では、前記凹凸は、1つまたは複数の要素(element、エレメント)から構成されてもよく、前記要素の少なくとも1つのアスペクト比は、10以上であってもよい。

【0027】

通常、アスペクト比は、物体の縦方向(垂直方向)の寸法(例えば、ピラーの場合は高さ、トレンチの場合は深さ)と、横方向(水平方向)の寸法の最短部分(すなわち幅)との間の比を指す。

【0028】

実施形態では、前記凹凸を構成する少なくとも1つの要素は、ピラー形状またはトレンチ形状を有していてもよい。例えば、前記ピラー形状の径は、0.5μm以上10μm以下であってもよい。各ピラー形状の高さは、例えば10μm以上200μm以下である。平均ピラー間距離は、例えば2μm以上20μm以下であり、好ましくは3μm以上20μm以下である。前記トレンチ形状の幅は、0.5μm以上10μm以下であってもよい。前記トレンチ形状の深さは、例えば10μm以上200μm以下である。平均トレンチ間距離は、例えば2μm以上20μm以下であり、好ましくは3μm以上20μm以下である。

【0029】

実施形態では、前記基板は半導体基板であってもよい。例えば、前記半導体基板はSi基板である。特に好ましい実施形態では、本発明の実施形態で規定している複数のピラーおよび/またはトレンチ(好ましくは複数のピラー)が形成されたSi基板が用いられる。

【0030】

実施形態では、前記基板は、誘電体基板であってもよく、誘電体酸化物表面を有する半導体基板(例えば、SiO₂表面を有するSi基板)であってもよい。特に好ましい実施形態では、本発明の実施形態で規定している複数のピラーおよび/またはトレンチ(好ましくは複数のピラー)が形成されたSiO₂表面を有するSi基板が用いられる。

【0031】

実施形態では、前記基板は、金属表面または導電性セラミック表面を有していてもよく、前記コーティングするステップ(b)は、前記表面の上で実施してよい。例えば、前記基板は、前記金属または前記導電性セラミックでコーティングされたSi基板であってもよい。導電性セラミック材料の例はTiNである。前記金属材料または前記導電性セラミック材料の厚さは、例えば10nm以上30nm以下である。これは、薄膜バッテリー用途で好適である。前記基板の上に設けられる金属材料層または導電性セラミック材料層は、薄膜バッテリー内の集電体として利用可能であるので好都合である。さらに、これらの層により、前記金属酸化物を構成する金属(例えばLi)の拡散が阻止される。

【0032】

実施形態では、前記溶液をコーティングするステップは、前記溶液のエアロゾルを用いて実施してもよい。

【0033】

実施形態では、前記溶液をコーティングするステップは、スプレー塗布により実施してもよい。スプレー塗布では、スピンコーティング、浸漬、ディップコーティング、ドロップキャストリング(drop casting)、またはエアブラッシングと比べてはるかにコンフォーマリティが高くなる。

【0034】

実施形態では、前記スプレー塗布は、超音波ノズルを用いて実施してもよい。

【0035】

実施形態では、前記ステップ(b)において、前記基板の上に前記溶液のコンフォーマルコーティングを形成してもよい。実施形態では、前記方法は、表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成するものであってもよい。前記基板は、前記水溶液の前駆体により完全に覆うことが好ましい。前記水溶液と前記基板とが接触する時点での前記基板の温度を考慮すれば、コンフォーマルコーティングが容易に設けられる。理論に縛られることはないが、これは、前記温度では基板の上で前駆体溶液の表面張力が低下すること、かつ／または、前記温度では乾燥および／または分解が早期に誘導されること、の結果であると考えられる。前記温度範囲は、基板の上で溶液の表面張力を低下させ、溶液が基板の上で均一に広がるのに十分な時間を与える一方、重力の作用により凹凸要素の下部でコーティングが厚くなるほどの時間は与えない点で、理想的なようである。また、この温度範囲では、溶液が基板の表面に接する前に溶液の部分的な乾燥が誘導され、これにより溶液がゲルに変化し、溶液が表面に接触したすぐ後にゲルが部分的に分解するようである。上述の検討に鑑みれば、前記温度範囲と、ゾルーゲル前駆体を含む水溶液の利用は、表面に凹凸を有する基板の上でコンフォーマルコーティングを得る上で重要である、というのが本発明者らの理解しているところである。

【0036】

実施形態では、方法は、ステップ(b)の前に、前記基板を洗浄する(清浄にする)ステップをさらに含んでもよい。

【0037】

実施形態では、前記基板を洗浄するステップは、ドライプロセスを用いて実施してもよい。好ましくは、前記ドライプロセスは、前記表面を、紫外線の照射下で、60℃のオゾンガスに接触させることを含む。これは、表面に設けられた凹凸を構成する要素(例えばピラー(柱)および／またはトレンチ)の間に生じる化学残留物を少なくし、または避けることができるので、好都合である。また、これにより、前駆体溶液による表面の濡れ性が改善する。

【0038】

第2の態様では、本発明は、バッテリー(例えば、Liイオン薄膜バッテリーまたは3D薄膜Liイオンバッテリーなどの薄膜バッテリー)、キャパシタ(例えば薄膜キャパシタ)、触媒、太陽電池またはセンサを製造する方法に関する。この方法は、本発明のコンフォーマルコーティング方法についての前記実施形態のいずれかに従って、表面に凹凸を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成するステップを含む。

【0039】

第2の態様のある実施形態では、方法は、バッテリーの製造に関するものであり、表面に凹凸を有する基板の上に、カソード層、電解質層およびアノード層から成る群から選択される少なくとも1つのコンフォーマル層を形成するステップを含んでもよい。前記少なくとも1つのコンフォーマル層を形成するステップは、第1の態様のいずれかの実施形態に従って実施してもよい。

【0040】

例えば、本発明は、バッテリーを製造する方法に関するものであり、該方法は、表面に凹凸を有する基板の上に以下の層を形成するステップを含む。

- a. カソード層
- b. 電解質層
- c. アノード層

これらの層のうち少なくとも1つ（好ましくは、カソード層とアノード層のうち少なくとも1つ）は、ゾルーゲル前駆体を含む水溶液を前記基板の上にコーティングすることにより、基板の上に形成される。前記基板は、140℃以上275℃以下（好ましくは140℃以上220℃以下）の温度に調整される。

【0041】

第2の態様のある実施形態では、本発明は、キャパシタ（例えば薄膜キャパシタ）の製造に関するものであり、該方法は、表面に凹凸を有する基板の上に誘電体層を形成するステップを含む。前記誘電体層を形成するステップは、第1の態様のいずれかの実施形態に従って実施してもよい。

10

【0042】

実施形態では、前記基板とその表面形状は、第1の態様のいずれかの実施形態に係るものであってもよい。

【0043】

実施形態では、前記水溶液は、第3の態様のいずれかの実施形態に係るものであってもよい。

【0044】

実施形態では、前記アノード層は、 TiO_2 のゾルーゲル前駆体、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のゾルーゲル前駆体または Li_xWO_3 （ $0 \leq x \leq 1$ 、好ましくは $LiWO_3$ ）のゾルーゲル前駆体を含む水溶液を基板の上にコーティングすることにより、前記基板の上に形成してもよい。

20

【0045】

実施形態では、前記電解質層は、 $Li_{3-x}La_{(2/3)-x}TiO_3$ のゾルーゲル前駆体（ $0.06 \leq x \leq 0.14$ 、好ましくは $0.09 \leq x \leq 0.14$ 、例えば $x = 0.117$ ）のゾルーゲル前駆体を含む水溶液を基板の上にコーティングすることにより、前記基板の上に形成してもよい。

【0046】

用いる前駆体を構成する元素のモル比は、誘導結合プラズマ発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)により調べることができる。

30

【0047】

実施形態では、薄膜キャパシタ中の誘電体層は、 $LuFeO_3$ のゾルーゲル前駆体を含む水溶液を基板の上にコーティングすることにより、前記基板の上に形成してもよい。

【0048】

第3の態様では、本発明は、第1の態様または第2の態様に係る方法での利用に適した水溶液であって、

少なくとも1つの金属酸化物ゾルーゲル前駆体であって、少なくとも、

・ Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Ru 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Bi 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb および Lu から成り、好ましくは、 Li 、 Mg 、 La 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Bi 、 Nd および Lu から成り、より好ましくは Li 、 La 、 Ti 、 W 、 Fe および Lu から成る群から選択された金属と、

40

・クエン酸塩、グリコール酸塩、リンゴ酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、酢酸塩およびシュウ酸塩から成り、好ましくは、クエン酸塩、グリコール酸塩および乳酸塩から成る群から選択された、少なくとも1つのアニオンと、

を含む金属カルボン酸錯体であるゾルーゲル前駆体と、

50

水混和性を有し且つ水の表面張力を低下させるのに適した溶媒であって、前記溶媒と水との体積比は、水と前記溶媒との混合物の表面張力が、 25°C で 40 mN/m 未満、好ましくは 35 mN/m 未満、より好ましくは 30 mN/m 未満となるように調整された溶媒を含む水溶液に関する。

【0049】

本発明につながる研究の中で、本発明者らは、所定量の溶媒が存在することにより、コーティングの均一性が向上することを見出した。理論に縛られることはないが、水溶液の表面張力が低下し、これにより基板の上でコーティングが固まる前に且つ重力の作用でコーティングの均一性が低下する時間が経過する前に、全方向にコーティングが速やかに広がることにより、上述のとおりコンフォーマリティが向上すると考えられる。

10

【0050】

実施形態では、前記溶媒はアルコールであってもよい。通常、アルコールは、水の表面張力を低下させるのに適している。

【0051】

実施形態では、前記アルコールはエタノールであってもよい。本発明の実施形態において、所定の表面形状を有する基板の上にコンフォーマルコーティングを形成する性能が向上するように前記前駆体溶液の組成を適合させる上で、エタノールが有効であることがわかっている。

【0052】

実施形態では、前記溶媒と水との体積比は、 $0.7:1.0$ から $1.5:1.0$ であってもよく、好ましくは $0.7:1.0$ から $1.1:1.0$ であり、より好ましくは $0.8:1.0$ から $1.0:1.0$ である。特に好ましい実施形態では、前記溶媒はアルコール（例えばエタノール）であり、前記溶媒と水との体積比は、 $0.7:1.0$ から $1.5:1.0$ であってもよく、好ましくは $0.7:1.0$ から $1.1:1.0$ であり、より好ましくは $0.8:1.0$ から $1.0:1.0$ である。

20

【0053】

実施形態では、前記金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、少なくとも、 Ti 、 Li 、 Fe 、 W 、 La および Lu から成る群から選択される金属を前記金属として含んでもよい。

【0054】

金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、金属酸化物のゾルーゲル前駆体を意味する。より簡潔に言うと、前記金属酸化物のゾルーゲル前駆体は、前記金属酸化物の堆積に用いられるものである。

30

【0055】

実施形態では、前記得られる金属酸化物の組成には、一種類の金属または二種類以上の金属が含まれてもよい。実施形態では、前記得られる金属酸化物は、金属として Ti を含んでもよい。例えば、前記得られる金属酸化物は、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ または $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.14$ 、好ましくは $x = 0.117$)である。実施形態では、前記得られる金属酸化物が TiO_2 である場合、その結晶層はアナターゼとルチルの混合物であってもよい。アナターゼとルチルの混合は、 560°C 以上 640°C 以下の高いアニール温度を利用することにより促進される。他の実施形態では、前記結晶層は純粋なアナターゼであってもよい。前記純粋なアナターゼは、 460°C 以上 540°C 以下の低いアニール温度を利用することにより形成されやすい。

40

【0056】

実施形態では、前記得られる金属酸化物は、金属としてタングステンを含んでもよい。例えば、前記得られる金属酸化物は、 Li_xWO_3 ($0 \leq x \leq 1$ 、好ましくは LiWO_3)である。他の実施形態では、前記得られる金属酸化物は、金属として Fe および／または Lu を含む。例えば、前記金属酸化物は LuFeO_3 である。

【0057】

実施形態では、前記金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、クエン酸金属前駆体、言い換えると金属クエン酸錯体（例えばシトラトペルオキシ(citrato-peroxo)金属前駆体）であって

50

もよい。

【0058】

例えば、シトラトペルオキシ金属前駆体は、金属のアルコキシドと水とを反応させて加水分解生成物を形成し、当該加水分解生成物を過酸化水素およびクエン酸と反応させることにより得られる。金属酸化物の組成において2種以上の金属が存在することが望ましい場合、さまざまな単金属のイオン前駆体を適切な割合で混合してもよい。

【0059】

実施形態では、以下のようにしてシトラトペルオキシ金属前駆体を得てもよい。まず、開始材料を含む金属（例えば金属のアルコキシド）を加水分解する（第1ステップ）。次に、クエン酸と過酸化水素との混合物に加水分解生成物を接触させ、透明な溶液を得る（第2ステップ）。次に、溶液のpHを中性化する。次に、通常、溶液を希釈し、その後にコーティング（例えばスプレー塗布）する（第3ステップ）。

【0060】

第1ステップでは、前記開始材料を含む金属の量は、第3ステップの後に得られるシトラトペルオキシ金属前駆体中の金属の濃度が 0.05 mol/l 以上 2 mol/l 以下、好ましくは 0.1 mol/l 以上 1 mol/l 以下であるように調節してもよい。第3ステップの後、コーティング（例えばスプレー塗布）の前に溶液を希釈したとき、この最終の希釈により、金属の濃度は 0.1 mol/l 以上 1 mol/l 以下であってもよい。好ましくは、コーティングの前に前記溶液をエタノールで希釈する。

【0061】

第2ステップでは、前記クエン酸の金属に対するモル比は、例えば、1:1から3:1、好ましくは2:1から3:1である。また、前記過酸化水素水の金属に対するモル比は、例えば、1:1から3:1である。好ましくは、クエン酸と過酸化水素のモル比は、1:0.4から1:0.6である。実施形態では、過酸化水素とクエン酸の金属に対するモル比は、それぞれ、1.5:1から2.5:1、より好ましくは1.8:1から2.2:1、さらに好ましくは1.9:1から2.1:1である。前記加水分解生成物を前記混合物に接触させた後（第2ステップの終わり）、得られる第2の混合物を、 30°C 以上 90°C 以下の温度で、透明な溶液を得るのに十分な時間、攪拌してもよい。次に、前記透明な溶液に、中性pHとなるまで塩基（通常はアンモニア）をゆっくり追加してもよい。

【0062】

他の実施形態では、前記金属酸化物ゾルーゲル前駆体は、クエン酸金属前駆体、言い換えると金属クエン酸錯体であってもよい。前記金属は、Sc、Y、La、Mn、Zn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから成る群、好ましくはLi、W、Fe、LaおよびLuから成る群から選択されてもよい。

【0063】

クエン酸タングステン前駆体は、例えば、タングステン酸とクエン酸との錯体形成反応により得られる。Sc、Y、La、Mn、Zn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから成る群から選択される金属のクエン酸金属錯体は、前記金属の酸化物とクエン酸との錯体形成反応により得られる。具体的に、クエン酸La錯体、クエン酸Lu錯体は、La(III)酸化物、Lu(III)酸化物とクエン酸との錯体形成反応により得られる。すべての例で、金属酸化物の組成において2種以上の金属が存在することが望ましい場合、さまざまな単金属のイオン前駆体を適切な割合で混合してもよい。

【0064】

実施形態では、以下のようにしてクエン酸タングステン前駆体を得てもよい。まず、タングステン酸、クエン酸および水を、モル比(W^{6+} :クエン酸)が1:1から1:6、好ましくは1:4となるように混合する（第1ステップ）。次に、得られた混合物を室温以上 120°C 以下の温度（好ましくは 120°C ）で、2分以上24時間以下（好ましくは24時間）還流させ、その後、冷却する（第2ステップ）。次に、塩基（通常はアンモニ

10

20

30

40

50

ア)を溶液に追加することにより、溶液のpHを11(好ましくは12)まで上昇させる(第3ステップ)。次に、第3ステップで得られた溶液を、室温以上120℃以下の温度(好ましくは110℃)で、2分以上24時間以下(好ましくは24時間)還流させる(第4ステップ)。次に、第4ステップで得られた溶液を、pH7以上8以下(好ましくはpH8)の溶液を得て、 $[W^{6+}]$ が0.5M以下(好ましくは0.15M)となるように水で希釈する(第5ステップ)。次に、第5ステップで得られた溶液を、コーティング(例えばスプレー塗布)前に希釈する(第6ステップ)。この最終の希釈により、金属の総濃度を0.01M以上0.05M以下に調整できる。好ましくは、前記コーティング前の希釈に用いる溶媒は、エタノールである。

【0065】

実施形態では、クエン酸La前駆体、クエン酸Lu前駆体は、以下のようにして得てもよい。まず、La酸化物、Lu酸化物、クエン酸および水を、 Lu^{3+} ：クエン酸、 La^{3+} ：クエン酸のモル比がそれぞれ1：1から1：6(好ましくは、クエン酸Lu前駆体の場合は1：1、クエン酸La前駆体の場合は1：3)となるように混合する。次に、得られた混合物を室温以上120℃以下の温度(好ましくは120℃)で、2分以上24時間以下(好ましくは24時間)還流させ、その後、冷却する(第2ステップ)。次に、塩基(通常はアンモニア)を溶液に追加することにより、溶液のpHを、クエン酸Lu前駆体の場合は11、クエン酸La前駆体の場合は12)まで上昇させる(第3ステップ)。次に、第3ステップで得られた溶液を、室温以上120℃以下の温度(好ましくは、クエン酸Lu前駆体の場合は110℃、またはクエン酸La前駆体の場合は120℃)で、2分以上24時間以下(好ましくは24時間)還流させる(第4ステップ)。次に、第4ステップで得られた溶液を、pH7以上8以下(好ましくは、クエン酸Lu前駆体の場合はpH7.5、クエン酸La前駆体の場合は8)の溶液を得て、 $[Lu^{3+}]$ または $[La^{3+}]$ が0.5M以下(好ましくは、クエン酸Lu前駆体の場合は0.1M、クエン酸La前駆体の場合は0.075M)となるように水で希釈する(第5ステップ)。次に、第5ステップで得られた溶液を、コーティング(例えばスプレー塗布)前に希釈する(第6ステップ)。この最終の希釈により、金属の総濃度を0.01M以上0.05M以下に調整できる。好ましくは、前記コーティング前の希釈に用いる溶媒は、エタノールである。

【0066】

本発明の特定の好ましい態様について、添付の独立請求項と従属請求項に記載している。従属請求項に記載された特徴は、独立請求項に記載された特徴、および、他の従属請求項に記載された特徴と、必要に応じて、特許請求の範囲に明示的に記載されたものに限定されない形で組み合わせることができる。

【0067】

この分野のデバイスには、一定の改良、変化および発展が存在するが、本発明のコンセプトは、十分に新規な改良(例えば、先行技術の実施から展開して、より効率的で安定した信頼性の高いデバイスを得ること)を示すと考えられる。

【0068】

本発明の上述の(およびその他の)特性、特徴および利点は、本発明の原理を例示する添付の図面を参照してなされる以下の詳細な説明から明らかになるであろう。前記説明は、例示的な目的でなされているに過ぎず、本発明の範囲を限定することはない。以下で引用する参照図は、添付の図面を指す。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明の方法を適用する前の、20nmのTiNコーティングを有するSiマイクロピラーのSEM写真を示す。

【図2】本発明の実施形態に係るTiのコンフォーマルコーティングを行った後、熱処理を行う前の、図1のマイクロピラーのSEM写真を示す。

【図3】本発明の実施形態に係るコンフォーマルコーティングの前(下側)とコンフォーマルコーティングの後(上側)のピラーの上部(T)のラマンスペクトルを左側に示す。

基準として、アナターゼ（▼）とルチル（▲）についてのラマン信号を示している。

【図4】本発明の実施形態に係るコンフォーマルコーティングの前（下側）とコンフォーマルコーティングの後（上側）のピラーの上部（T）のXRDパターンを示す。基準として、アナターゼ（▼）とルチル（▲）についてのXRD信号を示している。

【図5】本発明の実施形態に係るTi、Liのコンフォーマルコーティングの前（下側）とコンフォーマルコーティングの後（上側）、熱処理を行う前の、図1のマイクロピラーのSEM写真を示す。

【図6】本発明の実施形態に係る $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ （ $x=0.117$ ）のコンフォーマルコーティングの後であって、さらにその後に熱処理を行った状態の、図1のマイクロピラーのSEM写真を示す。

【図7】本発明の実施形態に係る LiWO_3 のコンフォーマルコーティングの後であって、さらにその後に熱処理を行った状態の、図1のマイクロピラーのSEM写真を示す。

【図8】本発明の実施形態に係る LuFeO_3 のコンフォーマルコーティングの後、熱処理を行う前の、図1のマイクロピラーのSEM写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0070】

特定の実施形態に関して、特定の図面を参照しつつ本発明について説明するが、本発明はこれに限定されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。図面は概略的なものにすぎず、非制限的である。図面で、幾つかの要素の大きさは、説明のために誇張され、実際のスケールでは図示されていないことがある。寸法および相対寸法は、本発明が実際に実施化される態様とは対応していない。

【0071】

さらに、明細書の説明と特許請求の範囲で用いられる、第1、第2、第3などは、類似の要素を区別するために用いられているのであって、必ずしも時間的、空間的、序列、または他のいずれかの方法での順序を表すために用いられているのではない。こうして用いられた用語は、適切な状況下で交換可能であり、本明細書で説明している本発明の実施形態は、本明細書で説明または図示されているものとは別の順序で動作可能であると理解すべきである。

【0072】

さらに、明細書の説明と特許請求の範囲で用いられる、上、下、上方、下方などは、説明のために用いられているのであって、必ずしも相対的な位置を記述するために用いられているのではない。こうして用いられた用語は、適切な状況下で交換可能であって、本明細書で説明した本発明の実施形態は、本明細書で説明または図示されているものとは別の向きで動作可能であると理解すべきである。

【0073】

特許請求の範囲で用いられる、「備える、有する、含む」は、それ以降に列挙された手段に限定されるように解釈すべきでない。「備える、有する、含む」は、他の要素、ステップを除外しない。それゆえ、「備える、有する、含む」は、記載されている特徴、整数、ステップまたは構成要素の存在を明記するものであると解釈すべきであって、1つ以上の他の特徴、整数、ステップもしくは構成要素、またはこれらの組み合わせの存在または追加を除外するものではない。したがって、「手段Aと手段Bとを備えたデバイス」という表現の範囲は、構成要素A、Bのみからなるデバイスに限定すべきでない。この表現は、本発明に関して、構成要素A、Bが、デバイスの関連するコンポーネントであることを意味するにすぎない。

【0074】

この明細書を通じて「一実施形態、実施形態」は、当該実施形態に関連して説明される特定の特徴、構造または特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれるということの意味する。したがって、本明細書を通じてさまざまな場所で現れるフレーズ「一実施形態で、実施形態で」は、必ずしもすべてが同じ実施形態を参照するわけではないが、参照してもよい。さらに、本開示から当業者に明らかなように、1つ以上の実施形態に記載

された特定の特徴、構造または特性は、任意の適切な方法で組み合わせられてよい。

【0075】

同様に、本発明の例示的な実施形態の説明で、本発明のさまざまな特徴は、開示を簡素化し、さまざまな発明の態様の理解を容易にする目的で、1つの実施形態、図面、またはその説明にまとめられていることがあると認識すべきである。ただし、本開示の方法は、特許請求の範囲に記載の発明が、各請求項に明示的に記載された特徴よりも多くの特徴を必要とするという意図を反映していると解釈すべきではない。むしろ、以下の特許請求の範囲が反映しているように、発明の態様は、開示された1つの実施形態のすべての特徴よりも少なくなる。したがって、詳細な説明に続く特許請求の範囲は、この詳細な説明中に明確に包含され、各請求項は、この発明の別々の実施形態としてそれ自身で成立する。

10

【0076】

さらに、当業者に理解されるように、本明細書で説明する幾つかの実施形態は、他の実施形態の特徴の幾つかは含むが別の幾つかは含まず、異なる実施形態の特徴の組み合わせは、本発明の範囲に含まれ、さまざまな実施形態を構成する。例えば、以下の特許請求の範囲において、特許請求の範囲で請求された実施形態のいずれも、任意の組み合わせで用いることができる。

【0077】

さらに、方法として、または方法に含まれる要素の組み合わせとして本明細書で説明している実施形態の幾つかは、コンピュータシステムのプロセッサまたは機能を実行する他の手段により実施できる。したがって、当該方法または方法に含まれる要素を実行するために必要な命令を有するプロセッサが、当該方法または方法に含まれる要素を実行する手段を構成する。さらに、本明細書で説明している、装置の実施形態を構成する要素は、本発明を実施する目的で当該要素が果たす機能を実行する手段の一例である。

20

【0078】

本明細書でなされている説明では、多くの具体的な詳細が記述されている。しかし、本発明の実施形態は、これらの具体的な詳細を含まなくても実施できると理解すべきである。他の例では、周知の方法、構造および技術は、説明の理解を不明瞭にしないために、詳細には示されていない。

【0079】

本発明の複数の実施形態を詳細に説明することにより、本発明を説明する。当業者の知識に従って、本発明の真の精神または技術的教示から逸脱しない範囲で、本発明の他の実施形態が構成されてよいことは明らかである。本発明は、添付の特許請求の範囲の用語によってのみ限定される。

30

【0080】

(実施例1：シトラトペルオキシチタニウム前駆体の合成)

開始物質として、液体のTi(IV)イソプロポキシド(Ti(OiPr)₄、Acros organics社、98%以上)を用いた。0.73mol/lの溶液が得られるように、適量のTi(IV)イソプロポキシドを10倍の体積の水に追加した。すぐに加水分解と濃縮が生じ、白色沈殿が生成した。沈殿は濾過して水で洗い流した。加水分解の生成物は、不溶性物質となるのを避けるため、迅速に処理した。次のステップでは、クエン酸(CA、C₆H₈O₇、Sigma-Aldrich社、99%)と過酸化水素(H₂O₂、安定化されている、Acros社、35%p.a水溶液)を、Ti⁴⁺:CA:H₂O₂のモル比が1:2:1.2となるように、生成したばかりの濡れた沈殿に加えた。次に、混合物を80℃で攪拌した。短い時間の後に、赤紫色の透明な溶液(pHは約1)が生成した。溶液を室温まで冷却し、第3ステップで、アンモニア(NH₃、Merck社、32%水溶液、EP(extra pure))を溶液に滴下し、pHを上昇させた(pH電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。このとき、激しくガスが発生し、溶液の温度が上昇した。溶液を再び室温まで冷却し、pHを正確に7とした。第3ステップ中、溶液の色は赤紫色(burgendy)(pH=1)から黄橙色(pH=7)に変化した。最終のステップで、前駆体をH₂Oで希釈し、これに併せてエタノー

40

50

ルを追加し、 Ti^{4+} 濃度を0.05Mとし、エタノールと水との体積比を0.9:1とした。

【0081】

(実施例2:Siマイクロピラーの TiO_2 コンフォーマルコーティング)

シリコンのマイクロピラーが、表面積の大きい3D基板として用いられている。Siマイクロピラーは、薄膜バッテリーにおいて基板として用いられることに鑑みて、 TiN の薄い層(約20nm)でコーティングした。この層は、最終のバッテリスタックにおける集電体として用いられるだけでなく、Li用のブロック層としても機能する。図1は、(実施例1の水溶液を用いてコンフォーマルコーティングを行う前の)20nmの TiN コーティングを有するSiマイクロピラーのSEM写真を示しており、図1(A)は45°傾斜した方向から撮影したピラーの写真を、図1(B)はピラーの写真を、図1(C)はピラーの下部を撮影した写真を、図1(D)はピラーの上部を撮影した写真を示す。図1のSEM写真からわかるように、ピラーの直径は、約1.85 μm 以上約2.85 μm 以下である(測定対象としたピラーに沿った高さに応じて変わる)。ピラーの高さは約50 μm であり、互いに5 μm (ピラー間距離)を隔てて配置されている。シリコンピラーのアスペクト比は17以上27以下であると見積もられる。この値は、計算に用いた直径に応じて変わる。ピラーの長さで直径を平均化すると、アスペクト比は約22である。シリコンマイクロピラーを含む基板をUV/O₃プロセスで洗浄した。超音波コーティングシステム(ExactaCoat(商標))内で180℃に調整された基板の上に、実施例1の溶液をスプレー塗布することにより、ピラーの上に前駆体を堆積させた。ノズルには、Accumist社製の超音波スプレーノズル(precision ultrasonic spray nozzle)を用いた。 Ti 前駆体を用いて、シリコンピラーのコンフォーマル被覆を行うことができた。得られるゲルを、堆積後のピラーのSEM写真で示している(図2)。図2は、20nmの TiN でコーティングされたSiマイクロピラーのSEM写真を示しており、 TiN は Ti 配位錯体から成るゲルで覆われている。図2(A)は45°傾斜した方向から撮影したピラーの写真を、図2(B)はピラーの下部を撮影した写真を、図1(D)はピラーの上部を撮影した写真を示す。より薄い TiO_2 層も準備したところ、より優れたコンフォーマリティを示したが、SEM写真で区別するのはさらに困難であった。

【0082】

ホットプレートの上で、まず180℃で2分間、次に300℃で2分間、最後に600℃で60分間、ピラーの熱処理を行い、ゲルを分解させ、 TiO_2 酸化物を形成した。また、これにより、堆積層の結晶化が開始した。結晶化プロセスに関連する形態の変化(図3の右側に示すSEM写真)およびこれに伴うラマンスペクトル(図3の左図の上側のスペクトルを参照)を図3で見ることができる。 TiO_2 層がアナターゼ(下向きの三角形)とルチル(上向きの三角形)の混合物として結晶化したことは明らかである。図4のXRDパターン(上側のパターン)において、相混合物が存在していることがさらに示されている。プレーナ基板(平坦な基板)についての研究をさらに行った結果、最終のアニール温度を500℃まで低下させることにより、相純粋なアナターゼ膜を得ることができることがわかった(データは示していない)。

【0083】

(実施例3:シトラトペルオキシチタニウムーリチウム前駆体の合成)

まず、単金属 $Ti(IV)$ のイオン溶液と $Li(I)$ のイオン溶液を別々に準備した。

【0084】

$Ti(IV)$ 前駆体について、開始物質として、液相の $Ti(IV)$ イソプロポキシド($Ti(OiPr)_4$ 、Acros organics社、98%以上)を用いた。0.73mol/lの溶液が得られるように、適量の $Ti(IV)$ イソプロポキシドを10倍の体積の水に追加した。すぐに加水分解と濃縮が生じ、白色沈殿が生成した。沈殿は濾過して水で洗い流した。加水分解の生成物は、不溶性物質となるのを避けるため、迅速に処理した。次のステップでは、クエン酸(CA、 $C_6H_8O_7$ 、Sigma-Aldrich社、99%)と過酸化水素(H_2O_2 、安定化されている、Acros社、35%p.a

水溶液)を、 $Ti^{4+} : CA : H_2O_2$ のモル比が 1 : 2 : 1.2 となるように、生成したばかりの濡れた沈殿に加えた。次に、混合物を 80℃で攪拌した。短い時間の後に、赤紫色の透明な溶液 (pH は約 1) が生成した。溶液を室温まで冷却し、第 3 ステップで、アンモニア (NH_3 、Merck 社、32% 水溶液、EP(extra pure)) を溶液に滴下し、pH を上昇させた (pH 電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。このとき、激しくガスが発生し、溶液の温度が上昇した。溶液を再び室温まで冷却し、pH を正確に 7 とした。第 3 ステップ中、溶液の色は赤紫色 (pH = 1) から黄橙色 (pH = 7) に変化した。

【0085】

Li (I) 前駆体について、水酸化リチウム (LiOH、Sigma-Aldrich 社、98% 以上) とクエン酸 (CA、 $C_6H_8O_7$ 、Sigma-Aldrich 社、99%) を、最終の Li (I) イオン濃度が 0.7 M となり、 $Li^+ : CA$ が 1 : 1 となるように、水に追加した。次に、混合物を 80℃で攪拌した。短い時間の後に、無色透明の溶液 (pH は約 3.5) が生成した。溶液を室温まで冷却し、第 3 ステップで、アンモニア (NH_3 、Merck 社、32% 水溶液、EP(extra pure)) を溶液に滴下し、pH を上昇させた (pH 電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。このとき、溶液の温度が上昇した。溶液の温度を再び室温まで冷却し、pH を正確に 7 とした。

【0086】

次に、Ti (IV) 溶液と Li (I) 溶液を所望の量 (モル比は 5 : 4) 混合することにより、複数金属イオンの Ti / Li 前駆体を準備した。総金属イオン濃度が 0.05 M となり、エタノール : 水の体積比が 0.9 : 1 となるように、水とエタノールを溶液に追加した。

【0087】

(実施例 4 : Si マイクロピラーの $Li_4Ti_5O_{12}$ コンフォーマルコーティング)

実施例 1 の水溶液の代わりに実施例 3 の水溶液を用いる点、ホットプレートの上でピラーの (ゲルの分解のための) 更なる熱処理を行う点を除いて、実施例 2 を繰り返した。熱処理は、まず 260℃で 2 分間、次に 470℃で 2 分間行った。TiN でコーティングされた Si マイクロピラーの上で、最適な前駆体をスプレー塗布すると、ピラーが完全に前駆体で覆われる。これは、図 5 に示す SEM 写真において見ることができる。ゲルの形成が明らかに視認される。図 5 は、20 nm の TiN でコーティングされ、Li、Ti 配位錯体から成るゲルで被覆された Si マイクロピラーの SEM 写真を示している。ゲルは、実施例 3 の溶液を TiN の上でスプレー塗布することにより得られる。図 5 (A) は、45 度傾斜した方向から撮影したピラーの写真である。図 5 (B) は、ピラーの上部を撮影した写真である。図 5 (C) は、ピラーの下部を撮影した写真である。

【0088】

ピラーをさらに熱処理するとゲルが分解し、これにより Li、Ti の酸化物が形成される。また、これにより、堆積層の結晶化が開始した。同じ実験を平坦な Si_3N_4 表面と Pt 表面で繰り返し、 $Li_xTi_yO_z$ 膜の結晶化を容易に調べることができた。これにより、相純粋な $Li_4Ti_5O_{12}$ (スピネル相) を得られることがわかった。

【0089】

(実施例 5 : シトラトリチウムランタンチタン前駆体の合成)

まず、単金属の Li (I) のイオン溶液、La (III) のイオン溶液および Ti (IV) のイオン溶液を別々に準備した。

【0090】

Li (I) 前駆体については、クエン酸リチウム水和物 ($C_3H_5OH(COOLi)_3 \cdot H_2O$ 、Sigma-Aldrich 社、99% 以上) を水に追加した。Li⁺ イオン濃度が 1 M で pH 8 (pH 電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した) である無色透明な溶液が生成した。

【0091】

La (III) 前駆体については、酸化ランタン (La_2O_3 、Alfa Aesar 社、99.9%) とクエン酸水和物 (CA 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Sigma-Aldrich 社、99%以上) を、最終の $\text{La}^{3+} : \text{CA}$ 比が 1 : 3 となるように、最低限の水に加えた。混合物は、120℃で24時間還流し、その後に室温まで冷却した。次のステップでは、溶液にアンモニア (NH_3 、Merck 社、32%水溶液、EP(extra pure)) を滴下し、pH を 12 まで上昇させた (pH 電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。次に、全体を110℃で24時間還流するとともに水を加え、黄色がかった透明の溶液 (0.075M、pH 8) を得た。

【0092】

Ti (IV) 前駆体については、開始物質として液相の Ti (IV) イソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、Sigma-Aldrich 社、97%以上) を用いた。0.9 mol/l の溶液が得られるように、適量の Ti (IV) イソプロポキシドを10倍の体積の水に追加した。すぐに加水分解と濃縮が生じ、白色沈殿が生成した。沈殿は濾過して水で洗い流した。加水分解の生成物は、不溶性物質となるのを避けるため、迅速に処理した。次のステップでは、クエン酸 (CA 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、Sigma-Aldrich 社、99%) と過酸化水素 (H_2O_2 、安定化されている、Acros 社、35% p. a 水溶液) を、 $\text{Ti}^{4+} : \text{CA} : \text{H}_2\text{O}_2$ のモル比が 1 : 3 : 1.2 となるように、生成したばかりの濡れた沈殿に加えた。次に、混合物を80℃で攪拌した。短い時間の後に、赤紫色の透明な溶液 (pH は約 1) が生成した。溶液を室温まで冷却し、第3ステップで、アンモニア (NH_3 、Merck 社、32%水溶液、EP(extra pure)) を溶液に滴下し、pH を上昇させた (pH 電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。このとき、激しくガスが発生し、溶液の温度が上昇した。溶液を再び室温まで冷却し、pH を正確に 7 とした。第3ステップ中、溶液の色は赤紫色 (pH = 1) から黄橙色 (pH = 7) に変化した。

【0093】

次に、Li (I) 溶液、La (III) 溶液および Ti (IV) 溶液を所望の量 (モル比は 0.35 : 0.55 : 1) 混合することにより、複数金属イオンの Li/La/Ti 前駆体を準備した。総金属イオン濃度が 0.01M となり、エタノール : 水の体積比が 0.9 : 1 となるように、水とエタノールを溶液に追加した。

【0094】

(実施例 6 : Si マイクロピラーの $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.117$) コンフォーマルコーティング)

実施例 1 の水溶液の代わりに実施例 5 の水溶液を利用する点、基板の温度を 180℃でなく 200℃に調整する点、ホットプレートの上でピラーをさらに熱処理する点を除いて、実施例 2 を繰り返した。熱処理は、まず 180℃で2分間、次に 300℃で2分間、次に 600℃で2分間、最後に 700℃で60分間 (加熱炉内で) 行った。TiN でコーティングされた Si マイクロピラーの上での最適な前駆体をスプレー塗布し、その後にアニールして前駆体を分解し、Li/La/Ti 酸化物を形成することにより、ピラーが完全に被覆される。これは、図 6 に示す SEM 写真で見ることができる。図 6 では、完全なコーティングが見られる。図 6 は、20nm の TiN でコーティングされ、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.117$) で被覆された Si マイクロピラーの SEM 写真を示している。 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.117$) は、実施例 5 の溶液を TiN の上でスプレー塗布することにより得られる。図 6 (A) はピラーの全体写真であり、図 6 (B) はピラーの下部、図 6 (C) はピラーの中央部を示し、図 6 (D) はピラーの上部を示す。さらに、結晶性コーティングを達成できることがわかった。

【0095】

(実施例 7 : クエン酸リチウムタングステン前駆体の合成)

まず、単金属の Li (I) のイオン溶液、La (III) のイオン溶液および Ti (IV) のイオン溶液を別々に準備した。

【0096】

Li (I) 前駆体については、クエン酸リチウム水和物 ($C_3H_5OH(COOLi)_3 \cdot H_2O$ 、Sigma-Aldrich 社、99%以上) を水に追加した。Li⁺イオン濃度が1MでpH8 (pH電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した) である無色透明な溶液が生成した。

【0097】

タングステン (VI) 前駆体については、タングステン酸 (H_2WO_4 、Sigma-Aldrich 社、99%以上) とクエン酸水和物 (CA、 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 、Sigma-Aldrich 社、99%以上) を、最終のW⁶⁺:CA比が1:4となるように、最低限の水に加えた。混合物は、120℃で24時間還流し、その後に室温まで冷却した。次のステップでは、溶液にアンモニア (NH₃、Merck 社、32%水溶液、EP(extra pure)) を滴下し、pHを12まで上昇させた (pH電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。次に、全体を110℃で24時間還流するとともに水を加え、わずかに灰色の透明の溶液 (0.15M、pH8) を得た。

【0098】

次に、Li (I) 溶液とW (VI) 溶液とを所望の量 (モル比は1:1) 混合することにより、複数金属イオンのLi/W前駆体を準備した。総金属イオン濃度が0.01Mとなり、エタノール:水の体積比が0.9:1となるように、水とエタノールを溶液に追加した。

【0099】

(実施例8: Si マイクロピラーのLiWO₃ コンフォーマルコーティング)

実施例1の水溶液の代わりに実施例7の水溶液を利用する点、基板の温度を180℃でなく200℃に調整する点、ホットプレートの上でピラーをさらに熱処理する点を除いて、実施例2を繰り返した。熱処理は、まず180℃で2分間、次に300℃で2分間、次に600℃で2分間、最後に700℃で60分間 (加熱炉内で行った)。TiNでコーティングされたSi マイクロピラーの上での最適な前駆体をスプレー塗布し、その後にホットプレートの上でアニールして前駆体を分解し、Li/W酸化物を形成することにより、ピラーが完全に被覆される。これは、図7に示すSEM写真で見ることができる。図7では、完全なコーティングが見られる。図7は、20nmのTiNでコーティングされ、前記酸化物で被覆されたSi マイクロピラーのSEM写真を示している。前記酸化物は、実施例7の溶液をTiNの上でスプレー塗布することにより得られる。図7 (A) はピラーの全体写真であり、図7 (B) はピラーの下部、図7 (C) はピラーの中央部を示し、図7 (D) はピラーの上部を示す。

【0100】

(実施例9: クエン酸ルテチウム-鉄前駆体の合成)

まず、単金属のLu (III) のイオン溶液およびFe (III) のイオン溶液を別々に準備した。

【0101】

Lu (III) 前駆体については、ルテニウム (III) 酸化物 (Lu_2O_3 、Alfa Aesar、99.9%) とクエン酸 (CA、 $C_6H_8O_7$ 、Sigma-Aldrich 社、99%) を最終のLu³⁺:CA比が1:1となるように、最低限の水に加えた。混合物は、120℃で24時間還流し、その後に室温まで冷却した。次のステップでは、溶液にアンモニア (NH₃、Merck 社、32%水溶液、EP(extra pure)) を滴下し、pHを11まで上昇させた (pH電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。次に、全体を110℃で24時間還流するとともに水を加え、無色透明の溶液 (0.1M、pH7.5) を得た。

【0102】

Fe (III) の前駆体については、最終のFe (III) 濃度が0.1Mとなるように、クエン酸鉄 (III) 水和物 ($FeC_6H_5O_7 \cdot H_2O$ 、Acros 社、98%、18%以上20%以下のFe) を水に追加した。次に、混合物を80℃で一晩攪拌した。透明な茶色の溶液 (pHは約1.5) が生成した。溶液を室温まで冷却した。次のステッ

ブでは、アンモニア (NH_3 、Merck 社、32%水溶液、EP(extra pure)) を溶液に滴下し、pHを上昇させた (pH電極(WTW社のSentix 81 electrodeを備えたinoLab 740)を用いて測定した)。

【0103】

次に、Lu(III) 溶液とFe(III) 溶液を所望の量 (モル比は1:1) 混合することにより、複数金属イオンのLu/Fe前駆体を準備した。総金属イオン濃度が0.01Mとなり、エタノール：水の体積比が0.9:1となるように、水とエタノールを溶液に追加した。

【0104】

(実施例10：SiマイクロピラーのLuFeO₃コンフォーマルコーティング)

10

実施例1の水溶液の代わりに実施例9の水溶液を利用する点、基板の温度を180℃でなく200℃に調整する点、ホットプレートの上でピラーをさらに熱処理する点を除いて、実施例2を繰り返した。熱処理は、まず320℃で2分間、次に510℃で2分間、次に800℃で60分間 (加熱炉内で)、または1000℃で60分間 (加熱炉内で) 行った。800℃では純粋な六方相(hexagonal phase)が得られ、1000℃では純粋な斜方晶相が得られた。TiNでコーティングされたSiマイクロピラーの上での最適な前駆体をスプレー塗布し、その後にホットプレートの上でアニールして前駆体を分解し、Lu/Fe酸化物を形成することにより、ピラーが完全に被覆される。これは、図8に示すSEM写真で見ることができる。図8では、完全なコーティングが見られる。図8は、20nmのTiNでコーティングされ、前記酸化物で被覆されたSiマイクロピラーのSEM写真を示している。前記酸化物は、実施例9の溶液をTiNの上でスプレー塗布することにより得られる。図8(A)はピラーの全体写真であり、図8(B)はピラーの下部、図8(C)はピラーの中央部を示し、図8(D)はピラーの上部を示す。更なる熱処理により、堆積層が結晶化した。同じ実験を平坦なSi₃N₄表面で繰り返し、LuFeO₃膜の結晶化を容易に調べることができた。これにより、アニール温度に応じて、相純粋な六方晶LuFeO₃および相純粋な斜方晶LuFeO₃の両方を得られることがわかった。

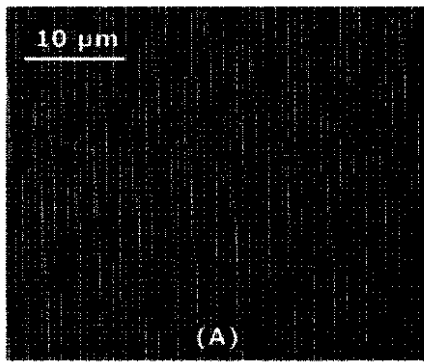
20

【0105】

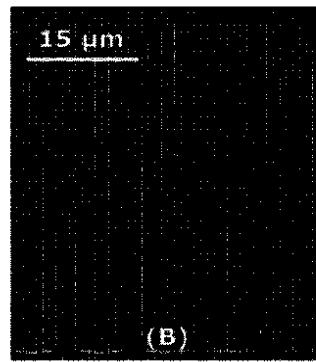
本発明について、好ましい実施形態、具体的な構造、配置および材料を本明細書で説明してきたが、本発明の範囲と精神から逸脱しない範囲で、さまざまな変更と修正が形式的に且つ詳細になされてよいと理解すべきである。例えば、上述のやり方は、単に利用可能な手順を表したものである。ブロック図に示したものに対して機能の追加または削除が行われてよく、動作は機能ブロックの間で置き換えることができる。本発明の範囲内であれば、説明している方法についてステップの追加または削除がなされてよい。

30

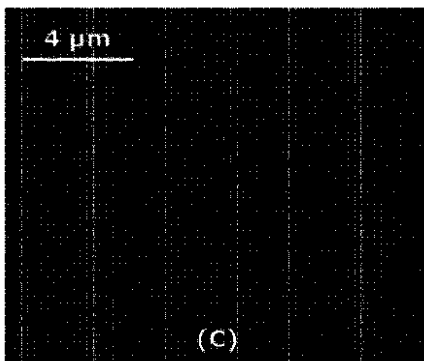
【図 1 (A)】



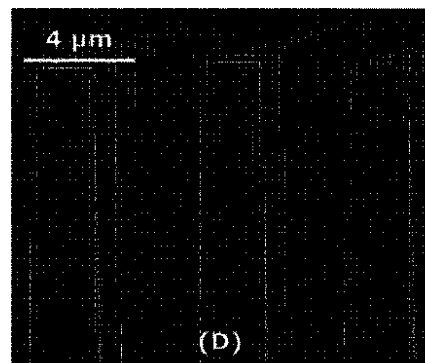
【図 1 (B)】



【図 1 (C)】



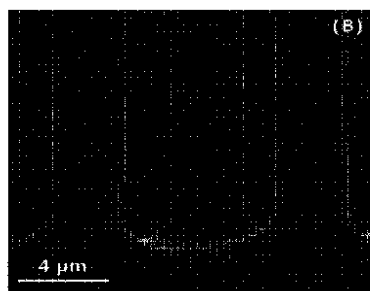
【図 1 (D)】



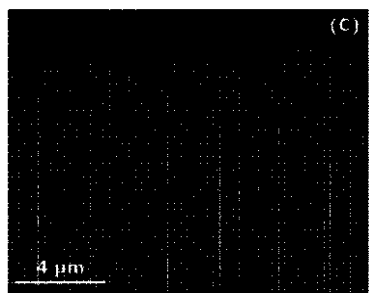
【図 2 (A)】



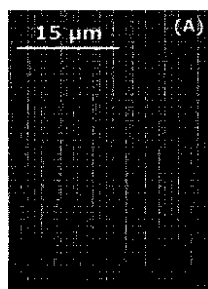
【図 2 (B)】



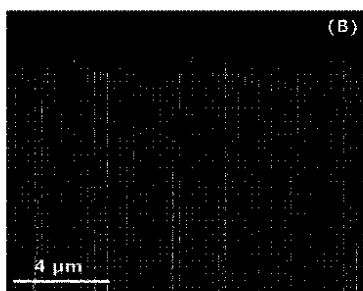
【図 2 (C)】



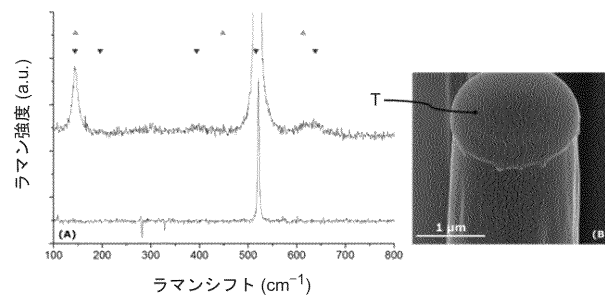
【図 5 (A)】



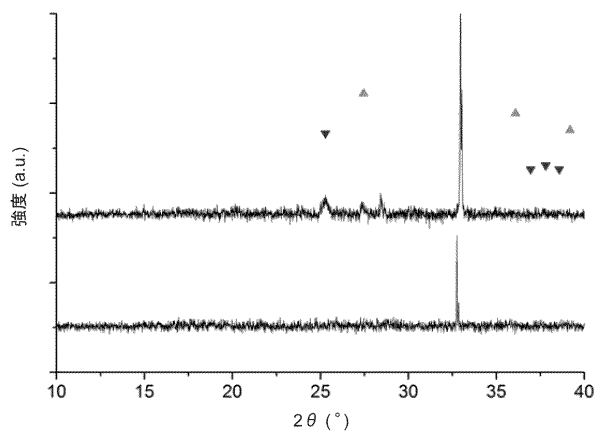
【図 5 (B)】



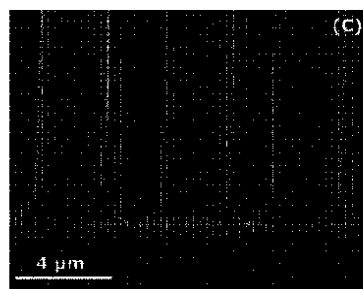
【図 3】



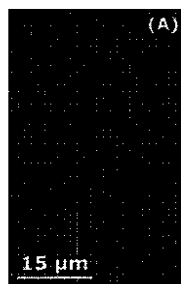
【図 4】



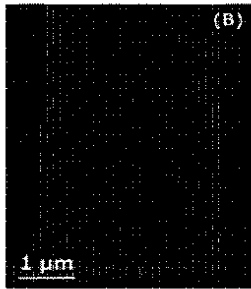
【図 5 (C)】



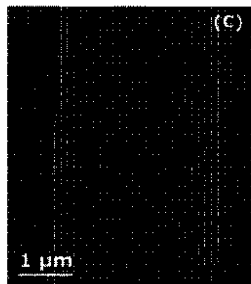
【図 6 (A)】



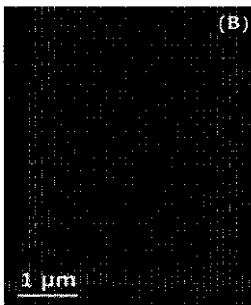
【図 6 (B)】



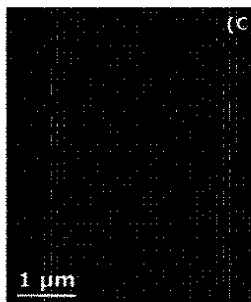
【図 6 (C)】



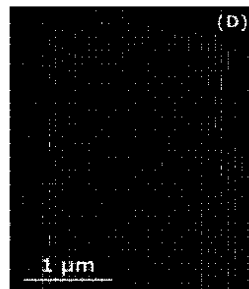
【図 7 (B)】



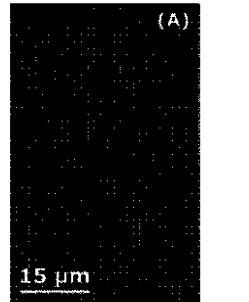
【図 7 (C)】



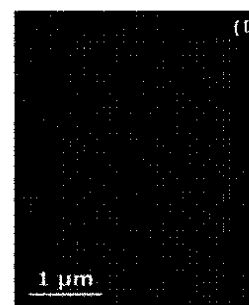
【図 6 (D)】



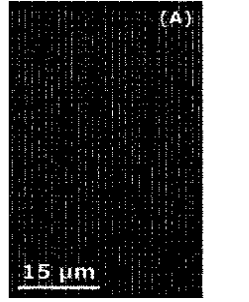
【図 7 (A)】



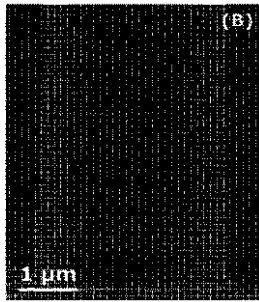
【図 7 (D)】



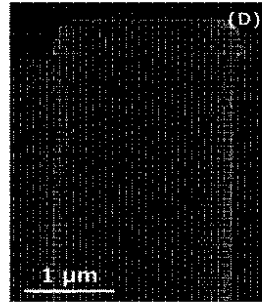
【図 8 (A)】



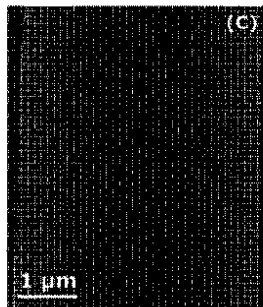
【図 8 (B)】



【図 8 (D)】



【図 8 (C)】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/061133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C18/12 H01M4/04 H01M4/70 C23C18/04
ADD.

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)

C23C 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/225250 A1 (KUZNETSOV VLADIMIR L [GB] ET AL) 6 September 2012 (2012-09-06) paragraph [0025] paragraphs [0048] - [0052] paragraphs [0056] - [0059] paragraphs [0069] - [0071] paragraphs [0078] - [0079] paragraphs [0097] - [0098] paragraphs [0115] - [0116] paragraphs [0153], [0178], [0179] paragraphs [0138] - [0139] -----	1-3,6-11
X	US 2013/108802 A1 (OLADEJI ISAIHA O [US]) 2 May 2013 (2013-05-02) paragraphs [0072], [0073], [0102] ----- -/--	1,3,4,9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2015

Date of mailing of the international search report

07/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Le Hervet, Morgan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/061133

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/186805 A1 (KRUNKS MALLE [EE] ET AL) 29 July 2010 (2010-07-29) paragraphs [0030] - [0039] example 2	5,7,8
A	----- MANIKOTH M. SHAIJUMON ET AL: "Nanoarchitected 3D Cathodes for Li-Ion Microbatteries", ADVANCED MATERIALS, vol. 22, no. 44, 24 November 2010 (2010-11-24), pages 4978-4981, XP055149293, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.201001922 cited in the application the whole document	1-15
A	----- GABRIEL OLTEAN ET AL: "On the electrophoretic and sol-gel deposition of active materials on aluminium rod current collectors for three-dimensional Li-ion micro-batteries", THIN SOLID FILMS, vol. 562, 28 March 2014 (2014-03-28), pages 63-69, XP055149506, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.03.069 the whole document	1-15
A	----- XIA DEYING ET AL: "Titania nanostructure arrays from lithographically defined templates", APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 97, no. 22, December 2010 (2010-12), pages 223106-223106, XP012137958, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.3521462 the whole document	1-15
A	----- US 2008/292790 A1 (LEBRETTE SEVERINE [FR] ET AL) 27 November 2008 (2008-11-27) example 1 figure 1	1-15
A	----- US 5 238 877 A (RUSSELL STEPHEN D [US]) 24 August 1993 (1993-08-24) column 5, line 66 - column 6, line 30 figure 1	1-15
A	----- US 2013/260047 A1 (BAMOLA RAJAN [US]) 3 October 2013 (2013-10-03) paragraphs [0045] - [0054] ----- -/--	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/061133

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Ignas Vaiciulis ET AL: "On titanium oxide spray deposited thin films for solar cells applications", Proceedings of the Romanian Academy Series A - Mathematics Physics Technical Sciences Information Science, 2012, pages 335-342, XP055209604, Retrieved from the Internet: URL: http://www.acad.ro/sectii2002/proceedings/doc2012-4/07-Vaiciulis.pdf [retrieved on 2015-08-26] sections 2. EXPERIMENTAL and 3.DISCUSION	5,7,8
A	VOROTILOV K A ET AL: "EFFECT OF PROCESSING TEMPERATURE DURING SPIN-ON APPLICATION ON THE PROPERTIES OF SOL-GEL SILICA FILMS. ÖCODE: EP18", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPRINGER, NEW YORK, NY, US, vol. 2, no. 1/02/03, January 1994 (1994-01), pages 559-562, XP000463605, ISSN: 0928-0707, DOI: 10.1007/BF00486309 the whole document	1-15
A	DAMIAN M A ET AL: "Characterization and butanol/ethanol sensing properties of mixed tungsten oxide and copper tungstate films obtained by spray-sol-gel", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 444, no. 1-2, November 2003 (2003-11), pages 104-110, XP004467860, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01048-4 section 2. Experimental	1-15
A	R Senadeera ET AL: "Versatile preparation method for mesoporous TiO ₂ electrodes suitable for solid-state dye sensitized photocells", Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences, October 2005 (2005-10), pages 635-641, XP055149505, Retrieved from the Internet: URL: http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02706355.pdf [retrieved on 2014-10-28] section 2.1 Preparation of TiO ₂ layers	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/061133

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU X M ET AL: "Characteristics of nano Ti-doped SnO ₂ powders prepared by sol-gel method", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS:PROPERTIES, MICROSTRUCTURE & PROCESSING, LAUSANNE, CH, vol. 426, no. 1-2, 25 June 2006 (2006-06-25), pages 274-277, XP027952692, ISSN: 0921-5093 [retrieved on 2006-06-25] section 2. Experimental details -----	10-13
X	MASOUD SEYEDAHMADIAN ET AL: "Synthesis and Characterization of Nanosized of Spinel LiMn ₂ O ₄ via Sol-gel and Freeze Drying Methods", BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 34, no. 2, 20 February 2013 (2013-02-20), pages 622-628, XP055149500, ISSN: 0253-2964, DOI: 10.5012/bkcs.2013.34.2.622 section Effects of Different Solvents on the Synthesis of LiMn ₂ O ₄ by the Sol-Gel Method -----	10-13,15
X	ZHANG CHUNMING ET AL: "Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ prepared by a modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 236, 28 January 2013 (2013-01-28), pages 118-125, XP028586800, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.135 section 2.1. Powder synthesis -----	10-12, 14,15
A	US 2003/168347 A1 (MAHONEY ALAN R [US] ET AL) 11 September 2003 (2003-09-11) paragraphs [0022] - [0024] figure 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/061133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012225250 A1	06-09-2012	CN 102576577 A EP 2474005 A2 US 2012225250 A1 WO 2011027115 A2	11-07-2012 11-07-2012 06-09-2012 10-03-2011
US 2013108802 A1	02-05-2013	US 2013108802 A1 US 2015110971 A1	02-05-2013 23-04-2015
US 2010186805 A1	29-07-2010	CN 101861654 A EP 2174352 A2 US 2010186805 A1 WO 2009006910 A2	13-10-2010 14-04-2010 29-07-2010 15-01-2009
US 2008292790 A1	27-11-2008	EP 1969155 A1 ES 2393204 T3 FR 2893611 A1 JP 5208758 B2 JP 2009516634 A US 2008292790 A1 WO 2007060180 A1	17-09-2008 19-12-2012 25-05-2007 12-06-2013 23-04-2009 27-11-2008 31-05-2007
US 5238877 A	24-08-1993	NONE	
US 2013260047 A1	03-10-2013	NONE	
US 2003168347 A1	11-09-2003	US 6632542 B1 US 2003168347 A1	14-10-2003 11-09-2003

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
C 0 1 G 23/04 (2006.01)	C 0 1 G	23/04	C	5 H 0 2 9		
C 0 1 G 23/00 (2006.01)	C 0 1 G	23/00	C	5 H 0 5 0		
C 0 1 G 41/00 (2006.01)	C 0 1 G	41/00	A			
B 0 5 D 3/00 (2006.01)	B 0 5 D	3/00	D			
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 1 C			
	B 0 5 D	7/24	3 0 3 A			

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100112911

弁理士 中野 晴夫

(72)発明者 スヴェン・ヒーリス

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カペルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 アン・ハルディ

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カペルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 マルリス・ファン・パール

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カペルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 フィリップ・エム・フェレーケン

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カペルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

Fターム(参考) 4D075 AA01 BB13Y BB21Z BB23X BB46X BB57X BB60Z BB65X BB93X CA47

DA07 DB14 DC18 DC19 EA06 EA07 EC08 EC30 EC51 EC54

4G047 CA02 CA06 CB06 CD02 CD07

4G048 AA04 AB02 AD02 AD06 AE08

5E001 AD01 AH02 AH08 AJ02

5E082 FF05 FG03 FG27 PP06

5H029 AJ01 AJ14 AK00 AL00 AM12 BJ04 BJ12 CJ02 CJ08 CJ12

CJ22 CJ25 CJ28 CJ30 DJ14 HJ00 HJ05 HJ14

5H050 AA01 AA19 BA15 CA00 CB00 FA02 FA15 GA02 GA10 GA22

GA25 GA27 GA30 HA00 HA14