

(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028505 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 35/02 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01B 31/30 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065204
- (22) 国際出願日: 2008年8月26日 (26.08.2008)
- (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2007-226541 2007年8月31日 (31.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人
 日本大学 (NIHON UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1028275
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 由美子

(TAKAHASHI, Yumiko) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 江森 諭 (EMORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 高野 良紀 (TAKANO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 渡辺 忠孝 (WATANABE, Tadataka) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 高瀬 浩一 (TAKASE, Kouichi) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒1000011
 東京都千代田区内幸町一丁目1番7号大和生命ビル
 11階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HOLE DOPED LITHIUM BOROCARBIDE

(54) 発明の名称: ホールドーピングされたホウ炭化リチウムの製造方法

[図1]

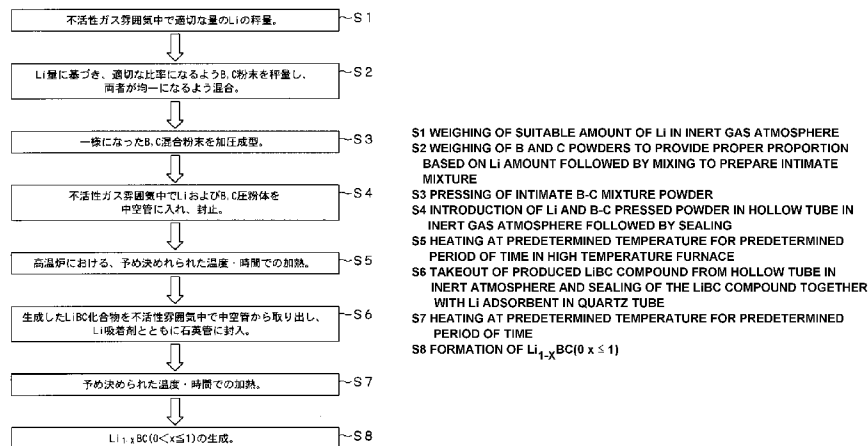


FIG. 1

(57) Abstract: This invention provides a process for producing a hole doped lithium borocarbide having metallic electric conductivity or superconducting properties. In the production process, a hole doped lithium borocarbide having metallic electric conductivity or superconducting properties is produced by heat treating a lithium borocarbide compound having a hexagonal crystal structure together with a lithium adsorbent having a predetermined surface area in a vacuum atmosphere at 500°C to 1000°C for 5 hr or longer to remove a large amount of lithium from the lithium borocarbide compound.

(57) 要約: 本発明は、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するホールドーピングされたホウ炭化リチウムの製造方法であり、六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウム化合物を真空雰囲気下中で所定の表面積を有するリチウム吸着材とともに、500°C乃至1000°Cで5時間以上熱処理することにより、ホウ炭化リチウム化合物から多くのリチウムを除去して、

[続葉有]

WO 2009/028505 A1



(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, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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

明 細 書

ホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法に関する。

本出願は、日本国において2007年8月31日に出願された日本特許出願番号2007-226541を基礎として優先権を主張するものであり、この出願を参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 2001年に二ホウ化マグネシウム(MgB_2)の超伝導が発見されて以来、電子デバイス、超伝導エレクトロニクス等に応用できる加工性の良い金属・合金系の超伝導体における超伝導転移温度 T_c の向上に対する期待が高まっている(例えば、非特許文献1参照)。 MgB_2 の T_c は、金属系超伝導体において限界とされている20～30Kより高い39Kであるため、工業応用の観点からは、 T_c が液体窒素温度77K以上であることが望まれている。

このような状況の中、Rosnerらのグループは、バンド計算によって、半導体であるホウ炭化リチウム化合物(以下、LiBC化合物という。)にホールドープすることによって100K近い T_c が期待できることを示した(例えば、非特許文献2参照)。

1995年にWorleらのグループは、LiBC化合物の合成に初めて成功し、現在でも彼らの方法が踏襲されている。この方法では、化学量論組成の約3倍の量のリチウムをホウ素及び炭素とともに原料として高融点金属管に封入し、この高融点金属管に封入された原料を約1500℃で熱処理することによって沸点1345℃のリチウムを完全に気化させて、この気化による蒸気圧でBC中(ホウ素及び炭素中)にリチウムをインターカレーションさせることにより、LiBC化合物が得られる(例えば、非特許文献3参照)。

ホールドープされたホウ炭化リチウム化合物 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の作製には、出発原料であるリチウムの量を減少させる方法、上述した固相反応法において熱処理時

間を調整する方法、LiBC化合物からリチウムをデインターカレーションさせる方法等が試みられている。例えば、固相反応法において熱処理時間を調整する方法では、固相反応法で作製したLiBC化合物に熱処理を施して、ホウ炭化リチウム化合物から一部のリチウムをデインターカレーションさせる(例えば、特許文献1参照)。

しかし、上述した Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の作製方法では、除去されるリチウムの量を制御することが難しいため、正確な Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の組成の決定がなされていない。

非特許文献1: J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Nature 410, 63 (2001)

非特許文献2: H. Rosner, A. Kitaigorodsky, and W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 88, 127001 (2002)

非特許文献3: M. Worle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz and H. G. Von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 621, 1153 (1995)

特許文献1: United States Patent US7,144,562

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 上述した従来の Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の作製では、LiBC化合物から除去されるリチウムの量が十分ではないため、半導体特性を示す Li_{1-x}BC のみしか得られていなかった。

本発明は、上記従来の課題を解決するものであり、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するLiBC化合物の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意検討の結果、LiBC化合物をリチウム吸着材とともに熱処理することにより、多くのリチウムを吸着させることを見出して、本発明に至った。即ち、本発明に係るホールドープされたホウ炭化リチウム化合物の製造方法は、六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウム化合物を真空雰囲気下で所定の表面積を有するリチウム吸着材とともに熱処理する。

このように製造される六方晶型の結晶構造からなるホールドープされたホウ炭化リチウム化合物は、リチウム、ホウ素、炭素からなり、組成式 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)で表さ

れるホウ炭化リチウム化合物において、 $x > 0.37$ とすることができ、金属的電気伝導特性又は超電導特性を有する。

図面の簡単な説明

[0004] [図1]図1は、本実施形態におけるホールドープされたLiBC化合物の製造方法を説明するフローチャートである。

[図2]図2は、本実施形態におけるLiBC化合物の結晶構造を示す図である。

[図3]図3は、本実施形態におけるLiBC化合物の粉末X線回折パターンの結果を示す図である。

[図4]図4は、本実施形態におけるホールドープされたLiBC化合物の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

[図5]図5は、本実施形態におけるジルコニア箔の量に対するホールドープされたLiBC化合物のリチウム占有率及び100Kでの電気抵抗率の関係を示す図である。

[図6]図6は、本実施形態におけるジルコニア箔の表面積を一定量以下とした場合のホールドープされたLiBC化合物の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

[図7]図7は、本実施形態におけるホールドープされたLiBC化合物の(I)電気抵抗率の温度依存性、(II)磁化の温度依存性をそれぞれ示す図である。

[図8]図8は、本実施形態におけるホールドープされたLiBC化合物の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

[図9]図9は、種々のリチウム吸着材を使用した場合のホールドープされたLiBC化合物のリチウム占有率に対する電気抵抗率の関係を示す図である。

[図10]図10は、リチウム吸着材としてハフニウムを用いた場合のホールドープされたLiBC化合物の磁化の温度依存性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下、図面を参照しながら、本発明を適用した一実施形態について説明する。

図1は、本実施形態におけるホールドープされたLiBC化合物(以下、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)という。)の製造方法を説明するフローチャートである。

ここで、ステップS1～ステップS5は、LiBC化合物を生成する工程であり、ステップS5では後述するように、LiBC化合物の原料に第1の熱処理が施される。

また、ステップS6～ステップS8は、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)を製造する工程であり、ステップS7では後述するように、ステップS1～ステップS5の工程で得られたLiBC化合物に第2の熱処理が施される。

ステップS1では、不活性ガス雰囲気下中で適切な量のリチウムを秤量する。不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス等を用いることができる。また、不活性ガスを用いる代わりに真空雰囲気下中でリチウムを秤量してもよい。

ステップS2では、ステップS1で秤量したリチウムの量に基づいて、適切な比率となるようにホウ素及び炭素を秤量し、ホウ素及び炭素が均一になるように混合する。具体的には、ステップS1で秤量したリチウムの量に基づいて、化学組成比が $\text{Li}:\text{B}:\text{C} = x:1:1$ ($0 < x \leq 3$)となるようにホウ素を含む原料粉末と炭素を含む原料粉末とを秤量し、秤量したホウ素を含む原料粉末と炭素を含む原料粉末とを混合して、ホウ素及び炭素の混合粉末とする。

ここで、化学組成比 $\text{Li}:\text{B}:\text{C} = x:1:1$ において $0 < x \leq 3$ となるようにそれぞれの元素であるリチウムと、ホウ素を含む原料粉末と、炭素を含む原料粉末とを秤量することが好ましく、特に、 $1 \leq x < 3$ であることが好ましい。 $\text{Li}:\text{B}:\text{C} = x:1:1$ の化学組成比において、 $x > 3$ の場合には、結晶構造が異なるLiBC化合物が生成してしまう。また、 $x < 1$ の場合には、リチウムが気化することにより発生する圧力が小さくなる結果、ホウ素及び炭素中へのリチウムのインターカレーションが起こりにくくなり、六方晶型の構造を有するLiBC化合物が得られないことがある。

ステップS3では、一様になったホウ素及び炭素の混合粉末を加圧成形する。具体的には、ステップS2において混合したホウ素を含む混合粉末と炭素を含む混合粉末とを加圧してペレット状の圧粉体を成形する。

ステップS4では、不活性ガス雰囲気下中でリチウムとホウ素及び炭素の圧粉体を高融点金属で形成された中空管に入れて封止する。具体的には、ステップS1において秤量した所定量のリチウムとステップS3において加圧成形した圧粉体とを、リチウムが酸化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下中又は真空雰囲気下において高融点材料で形成された中空管に封入する。

高融点材料で形成された中空管としては、タンタル、モリブデン等からなる中空管

や、磁性材料、又は金属等の非磁性材料からなるルツボを用いることができる。

また、不活性ガスとしては、上述したステップS1と同様にアルゴンガス、ヘリウムガス等を用いることができる。さらに、不活性ガスを用いる代わりに真空雰囲気下中で圧粉体の封入操作を行ってもよい。

なお、上述したステップS2～ステップS4においては、リチウムを含んだ原料と、ホウ素及び炭素を含んだ原料粉末とを不活性ガス雰囲気下中で混合し、不活性ガス雰囲気下中でこれらリチウムを含んだ原料を中空管に封入してもよい。

ステップS5では、高温炉において、ステップS4において中空管に封入したLiBC化合物の原料に所定の温度で所定の時間熱処理を施す。

このステップS5における熱処理は、2段階で施されることが好ましい。即ち、中空管に封入された原料に、第1の熱処理として、第1段階目の熱処理及び第2段階目の熱処理をLiBC化合物の原料に施すことが好ましい。

ステップS5における第1段階目の熱処理では、先ず、高温炉内で500℃乃至1000℃で1時間以上、中空管に封入されたLiBC化合物の原料に熱処理を施す。

このように、ステップS4において中空管に封入されたLiBC化合物の原料に第1段階目の熱処理を施すことにより、LiBC化合物の結晶の核生成が促進される。具体的には、500℃乃至1000℃に昇温された炉内でLiBC化合物の原料を1時間乃至5時間保持して熱処理を施すことにより、例えば単結晶生成における核生成と同様に、LiBC化合物の結晶構造における微結晶の生成を促進させることができる。

続いて、第2段階目の熱処理として、高温炉内で第1段階目の熱処理が施されたLiBC化合物の原料に1000℃乃至1500℃で1時間以上熱処理を施す。

ここで、第2段階目の熱処理では、昇温させた高温炉内でLiBC化合物の原料を封入した中空管を1000℃乃至1500℃で3時間以上保持することが好ましい。このように、第2段階目の熱処理において、1000℃乃至1500℃に昇温させた高温炉内で3時間以上原料を保持することにより、LiBC化合物の結晶生成を促進させることができる。

上述したような第1の熱処理をLiBC化合物の原料に施すことにより、空間群 $P6_3/mmc$ の結晶構造を有し、化学組成比 $Li:B:C=x:1:1$ ($0.5 < x < 1$)であるLiBC化

合物が得られる。

なお、ステップS5における第1の熱処理は、LiBC化合物の微結晶の生成が促進するような炉内温度及び熱処理時間で加熱するものであれば、第1段階目及び第2段階目といった2段階の熱処理ではなく、1段階の熱処理であつてもよい。例えば、1段階で熱処理をする場合でも、炉内の昇温速度を遅くすることにより、2段階で熱処理をする場合と略同様な効果を得ることができる。

図2は、本実施形態におけるLiBC化合物の結晶構造を示す図である。図2に示すように、ステップS5において得られるLiBC化合物は、その結晶構造がリチウムから構成される三角格子と、ホウ素及び炭素から構成される六角格子とが、c軸に沿って積層する積層化合物となっている。

また、本実施形態における製造方法で得られるLiBC化合物は、六方晶型の結晶構造におけるab面内及び面間でホウ素及び炭素が常に隣接するような配置となっている。ここで、図2における点線は、LiBC化合物の単位格子を示している。

本実施形態では、この図2に示す六方晶型の結晶構造からなるLiBC化合物を、後述するリチウム吸着材とともに真空雰囲気下中で熱処理することにより、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) を作製する。

即ち、ステップS6では、ステップS5で生成したLiBC化合物を不活性なガス雰囲気下中で中空管から取り出し、リチウム吸着材とともに中空管に封入する。具体的には、ステップS5において第1の熱処理が施されたLiBC化合物の原料を高融点材料で形成された中空管から取り出して、この中空管から取り出したLiBC化合物をリチウム吸着材とともに中空管に真空封入する。

ステップS6においてLiBC化合物をリチウム吸着材とともに封入するための中空管としては、その材質が、石英、硼硅酸ガラス等であるものを用いることができる。また、中空管としては、両端を溶接可能な金属管を用いてもよい。さらに、中空管としては、その長さが、封入する試料の量に応じて50～200mmのものを使用することが好ましい。

LiBC化合物の原料とともに石英管に封入するリチウム吸着材は、LiBC化合物からリチウムを効率的に除去できるとともに、リチウムを除去した後のLiBC化合

物の結晶構造に影響を与えないものであることが好ましい。

リチウム吸着材としては、その材質が、いわゆるゲッター材と総称されている材料を用いることができ、例えば、ジルコニウム、ハフニウム等の周期律表の4族(周期律表のVIa族)元素又はニオブ、タンタル等の周期律表の5族(周期律表のVa族)に属する元素のうち少なくとも1種を含有する金属材料、ゼオライト等の非金属材料及びジルコニア等の金属酸化物が挙げられる。特に、リチウム吸着材としては、ジルコニア、チタン、タンタル、バナジウム、ハフニウム、ニオブ等の金属・金属酸化物材料やセラミックスであるゼオライト等の非金属材料を用いることが好ましい。このような材料をリチウム吸着材として使用した場合には、上述したようにリチウムを除去する際にLiBC化合物の結晶構造に影響を与えず、LiBC化合物からより多くのリチウムを除去することができる。ここで、所定の表面積を有するリチウム吸着材とは、例えば、以下の(1)式を満たすものをいう。

$$(\text{吸着材表面の原子数} / \text{リチウムの原子数}) > 1 \quad (1)$$

また、リチウム吸着材としては、例えば機械的・化学的な加工による粗面化処理等を施して、そのリチウム吸着材の表面に凹凸を形成することにより表面積を増大させたものを用いてもよい。さらに、リチウム吸着材としては、その形状が箔状であるものや、リチウム吸着材の基材となる材料が球面状で形成されているものを用いてもよい。

さらに、LiBC化合物をリチウム吸着材とともに中空管に真空封入する際には、 2×10^{-3} Pa以下の真空度で封入することが好ましい。LiBC化合物を真空封入する際の真空度を 2×10^{-3} Paより低くすることで、金属的電気伝導特性又は超電導特性を有するLiBC化合物を製造するために必要な量のリチウムをLiBC化合物から除去することができる。

ステップS7では、LiBC化合物が封入された中空管を予め定められた所定の温度で、所定の時間加熱する。具体的には、第2の熱処理として、500℃乃至1000℃に昇温させた炉内でステップS6において中空管に真空封入したLiBC化合物に熱処理を施す。

ここで、第2の熱処理を施す時間は、5時間以上とすることが好ましい。このように、

LiBC化合物に第2の熱処理を施す時間を長くする程、リチウム吸着材がより多くのLiを吸着するため、より多くのリチウムをLiBC化合物から除去することができる。

また、本実施形態において、第2の熱処理を施す時間は、10時間以上とすることがより好ましい。10時間以上とすることにより、後述するように金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するLiBC化合物を得るために必要な量のリチウムをLiBC化合物から除去することができる。

さらに、第2の熱処理を施す際の温度は、1000℃以下であることが好ましい。第2の熱処理における温度を1000℃以下とすることにより、LiBC化合物が変異して、結晶構造が変化してしまうのを防止することができる。

ステップS8では、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) が得られる。具体的には、ステップS7においてLiBC化合物に第2の熱処理を施した結果、LiBC化合物から一部のリチウムが除去されたLiBC化合物 (Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)) が得られる。

また、上述したステップS7において、同一量のLiBC化合物の混合量に対してリチウム吸着材の表面積の大きさを変化させることにより、LiBC化合物から除去されるリチウムの量を制御することができる。したがって、リチウム吸着材の表面積の大きさに比例して、LiBC化合物から除去されるリチウムの量を増加させることが可能となる。

以上のように、本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) の製造方法によれば、六方晶型の結晶構造からなるLiBC化合物を真空雰囲気下で所定の表面積を有するリチウム吸着材とともに熱処理することにより、リチウム、ホウ素、炭素からなり、組成式 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) で表されるホウ炭化リチウム化合物において、 $x > 0.37$ とすることができ、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するLiBC化合物を製造することができる。

したがって、本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) の製造方法によれば、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有する Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) を得ることができる。

〔実施例1〕

次に、本発明の具体的な実施例について実験結果を参照して説明する。なお、本分野の研究常識に照らし、本発明が以下に示す実施例で用いる実験条件の末節に限定されないことは言うまでもない。

実施例1では、第2の熱処理の際にLiBC化合物とともにリチウム吸着材としてチタン箔を用いることにより、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) 化合物を作製した。

LiBC化合物の原料として、リチウム(インゴット、純度99.9%)、ホウ素(粉末、純度99%)及び炭素(粉末、99.9%)を用いた。化学組成比が $\text{Li}:\text{B}:\text{C}=1.25:1:1$ となるようにリチウムを秤量し、この秤量したリチウムの量に基づいて、ホウ素及び炭素の粉末を秤量した。具体的には、LiBC化合物の原材料の合計が0.6g(約0.01mol)程度になるように秤量した。

秤量したホウ素及び炭素の粉末を30分間混合して均一な粉末とした後、油圧プレス機を用いて短冊状に成形した。加圧は、20分間、 $8 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ で行った。

高純度アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で、加圧成形されたホウ素及び炭素の混合生成物圧粉体とリチウムとをタンタル管(内径6mm、長さ120mm)に入れた後、タンタル管の開口部をアーク溶接することによってLiBC化合物の原料をタンタル管内に封止した。

高温縦型炉内にタンタル管を設置し、炉内を2時間で500℃まで昇温させ、500℃で3時間保持し、その後3時間で1200℃まで炉内を上昇させ、その後3時間1200℃で保持し、自然冷却により炉内温度を室温付近まで下げた(第1の熱処理)。

上述の熱処理を施すことで得られたLiBC化合物を母体として、この母体と渦巻状に成型したチタン箔(縦10mm、横50mm、厚さ0.3mm(表面積約 100 mm^2))とを油圧拡散ポンプを用いて約 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空度で石英管(内径10mm、長さ450mm)内に真空封入した。

母体及びチタン箔が封入された石英管をニクロム炉内に設置し、ニクロム炉内の温度を4.5時間で900℃となるように上昇させた後、炉内を900℃で10時間保持し、その後自然冷却により炉内を室温付近まで下げた(第2の熱処理)。

〔評価試験1〕

まず、実施例1で得られたLiBC化合物の結晶構造をX線回折法により評価した。X線回折の測定には、粉末X線回折装置RINT1000(株式会社リガク製)を用いた。

図3は、本実施形態におけるLiBC化合物の粉末X線回折パターンの結果を示す図である。図3に示す粉末X線回折パターンは、横軸に回折角(2θ)、縦軸に回折X

線強度がプロットされている。ここで、下記(1)に示すBragg式を用いることにより、図3に示すX線回折パターンにおける 2θ 値から格子面角度 d を算出することができる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

図3は、広域の回折角を横軸に示したX線回折パターンの結果を示す図である。また、Aは、第1の熱処理後、Bは、第2の熱処理後のLiBC化合物の結果をそれぞれ示している。

図3に示すX線回折パターンから、第1の熱処理後の母体であるLiBC化合物は、図2に示す結晶構造において略単相の空間群 $P6_3/mmc$ の結晶構造を有する化合物であることを確認することができた。

また、図3のA及びBに示すX線回折パターンを比較することにより、第2の熱処理後のLiBC化合物では、第1の熱処理によって形成された空間群 $P6_3/mmc$ の結晶構造が変化していないことを確認することができた。

次に、より詳細にLiBC化合物の結晶構造を検討するために、リートベルト法による構造精密化を行った。

リートベルト法は、粉末X線回折や粉末中性子回折で得られた回折強度から結晶の構造パラメータを精密化する方法であり、例えば格子定数、原子の各サイトでの占有率、原子変位パラメータ等を精密化する。(例えば、リートベルト法による解析法については、非特許文献参照:F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203)。

リートベルト解析には、リートベルト解析ソフト(RIETAN-2000)を用いた。リートベルト法により解析して算出した本実施例におけるLiBC化合物の結晶構造及び格子定数を表1に示す。

[0006] [表1]

試料	Li占有率	格子定数(Å)	
		a	c
A:第一熱処理後	0.7241	2.74650	7.06686
B:第二熱処理後	0.6332	2.74204	7.05647

表1に示すように、第1の熱処理後のLiBC化合物のリチウム占有率は、0.7241であり、格子定数aは、2.74650 Å、格子定数cは、7.06686 Åであった。また、第2の熱処理後のLiBC化合物のリチウム占有率は、0.6332であり、格子定数aは、2.74204 Å、格子定数cは、7.05647 Åであった。

また、第1の熱処理後のLiBC化合物に、更に第2の熱処理を施すことにより、リチウム占有率が約13%減少した。換言すると、第1の熱処理後のLiBC化合物Aでは、リチウムが約0.28、即ち約28%欠損した。また、第2の熱処理後のLiBC化合物Bでは、リチウムが約0.37、即ち約37%欠損した。したがって、第1の熱処理後に、更に第2の熱処理を施すことにより、リチウムが約0.09、即ち、約9%更に欠損した。この結果から、リチウムの除去によるホールドープが明らかとなった。

次に、実施例1で得られた Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の電気抵抗率の温度依存性を測定した。

図4は、本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。ここで、図4(I)は、第1の熱処理後のLiBC化合物、(II)は、第2の熱処理後のLiBC化合物について、電気抵抗率の温度依存性の結果を示した図である。これらの Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)に関する電気抵抗率の温度依存性の測定には、コンデンサ、コイル、抵抗等の電気素子両端での電位差と電気素子に流れる電流とから電気素子のインピーダンスを求める直流四端子法を用いて、4.2Kから300Kまでの温度範囲について電気抵抗率を測定した。

図4(I)に示すように、第1の熱処理後のLiBC化合物は、温度が減少するにつれて電気抵抗率が増加した。この結果から、第1の熱処理を施した後のLiBC化合物は、温度変化に対する電気抵抗率が半導体的挙動を示しているため、半導体的性質を

有することを確認することができた。

一方、図4(II)に示すように、第2の熱処理後のLiBC化合物は、温度が減少するにつれて電気抵抗率が減少した。このように、第2の熱処理後のLiBC化合物は、電気抵抗率が金属的挙動を示しているため、金属的な電気伝導特性を有することが確認された。この結果から、第1の熱処理後に、更に第2の熱処理を施すことにより、半導体的性質を示していたLiBC化合物が、金属的性質を示すLiBC化合物となったことを確認することができた。また、この図4に示す結果から、第2の熱処理においてリチウム吸着材として使用したチタン箔の表面積が、金属的な電気伝導特性をLiBC化合物に与える支配因子となっていることを確認することができた。

〔実施例2〕

実施例2では、リチウム吸着材としてジルコニア箔(縦2.5cm、横10.0cm、厚さ0.01cm(表面積約50cm²))を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)を作製した。なお、ジルコニア箔としては、上述したジルコニア箔の表面積を1とした際に種々の表面積比となるようなものを使用した。

〔評価試験2〕

まず、実施例2で作製したLiBC化合物について、ジルコニア箔がリチウムを吸着する効果を確認するために、ジルコニア箔の表面積とリチウム占有率及び100Kにおける電気抵抗率との関係を調べた。

図5は、本実施形態におけるジルコニア箔の量に対する Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)のリチウム占有率及び100Kでの電気抵抗率の関係を示す図である。

図5では、横軸には縦2.5cm、横10.0cm、厚さ0.01cmのジルコニア箔の表面積を1とした際の表面積比、縦軸には図3のX線回折パターンに基づいたLiBC化合物におけるリチウム占有率と、そのリチウム占有率のLiBC化合物について100Kで測定した電気抵抗率の値とがそれぞれ示されている。

図5において、三角の記号で示す(a)は、ジルコニア箔の表面積比に対する第2の熱処理後のLiBC化合物のリチウム占有率の値を示す図であり、丸の記号で示す(b)は、100Kで測定したジルコニア箔の表面積比に対する第2の熱処理後のLiBC化合物の電気抵抗率の値を示した図である。

図5に示すように、第2の熱処理をする際の温度を一定としてジルコニア箔の表面積比を増加させると、LiBC化合物のリチウム占有率が減少した。この結果から、第2の熱処理において使用したジルコニア箔の表面積が、LiBC化合物からリチウムを除去するための支配因子となっていることを確認することができた。

また、図5に示すように、ジルコニア箔の表面積比が2.5である場合には、LiBC化合物におけるリチウム占有率は、約0.55であった。したがって、第1の熱処理後のLiBC化合物をジルコニア箔とともに更に第2の熱処理することにより、第1の熱処理を施す前のLiBC化合物と比較して、合計約45%のリチウムが除去された。

また、図5の(b)に示すように、ジルコニア箔の表面積比が2.5、2.8、3、3.1と2.5より大きくなると、ジルコニア箔の表面積比にほぼ比例してLiBC化合物の電気抵抗率が増加していることが分かる。これらの結果から、リチウム吸着材としてジルコニア箔を用いた場合には、一定量のジルコニア箔の表面積比、即ち、2.5以上では、LiBC化合物の結晶構造が壊れてしまうと考えられる。

図6は、本実施形態におけるジルコニア箔の表面積を一定量以下とした場合の Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

図6に示すように、図5に示す横軸の値が0.5、即ち、ジルコニア箔の表面積比が0.5である場合には、第2の熱処理後のLiBC化合物は、温度が減少するにつれて電気抵抗率が増加した。この結果から、ジルコニア箔の表面積比が0.5である場合には、第2の熱処理後のLiBC化合物は、半導体特性を示すことが確認された。したがって、ジルコニア箔の表面積が所定量以下である場合には、第1の熱処理後のLiBC化合物に、更に第2の熱処理を施しても、LiBC化合物が上述したような金属的電気伝導特性を示さずに、半導体的性質しか示さない。

図7(I)は、ジルコニア箔の表面積比が図5に示す横軸の値において1.0である場合の本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。図7(I)に示すように、低温の温度領域である約20K付近の温度から電気抵抗率が急落した。したがって、本実施例におけるLiBC化合物は、約20Kの T_c を有していることが確認された。

次に、PPMS (Physical Properties Measurement System) (Quantum Design製)、又

はMPMS (Magnetic Properties Measurement System) (Quantum Design製) で測定した磁化測定の結果を図7 (II) に示す。

図7 (II) は、ジルコニア箔の表面積比が図5に示す横軸の値において1. 0である場合の本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) の磁化の温度依存性を示す図である。ここで、(a) は、零磁場冷却 (ZFC)、(b) は、磁場中冷却 (FC) それぞれの条件で測定した磁化測定の結果を示した図である。磁場冷却の場合には、磁場としてH (印加磁場) = 100 Oeを付与して、5 Kから300 Kの温度範囲で磁化率を測定した。この結果、比較的低温である約10 K付近の温度領域において、磁場冷却の場合と零磁場冷却の場合とで差が確認された。このように磁場冷却の場合で磁化率が小さくなっているのは、マイスナー効果による進入磁束が存在し、LiBC化合物が超伝導であることを示している。

また、図7 (II) に示す磁化測定において、超伝導成分と考えられる反磁性シグナルが観察され、この反磁性シグナルが発生した温度と、図7 (I) の低温の温度領域において観察された電気抵抗率の急落が発生した温度とが略一致しているため、LiBC化合物の一部に超伝導転移が生じていると考えられる。

図8は、磁束密度を7 T (テスラ) 及び0 Tとした場合の本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。図8において、磁束密度が0 Tの場合には、磁束密度が7 Tである場合と比較して、低温である2 ~ 4 K付近の温度領域において電気抵抗率が減少した。この結果から、LiBC化合物が超伝導特性を有することが確認された。

[実施例3]

実施例3では、リチウム吸着材としてニオブ、タンタル、バナジウム、ハフニウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) を作製した。なお、実施例3では、各リチウム吸着材の表面積を、実施例2におけるジルコニア箔の表面積を1とした場合と同様にした。

[評価試験3]

図9は、種々のリチウム吸着材を使用した場合の Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$) のリチウム占有率に対する電気抵抗率の関係を示す図である。図9の横軸は、リチウム吸着材とし

てニオブ、タンタル、ハフニウム、バナジウム、ジルコニアを用いて熱処理した場合のLiBC化合物のリチウム占有率を示す。また、図9の縦軸は、100Kでの各リチウム吸着材を用いた場合のLiBC化合物の電気抵抗率を示す。なお、図9において、「parent」は、第1の熱処理後のLiBCのリチウム占有率及び電気抵抗率の結果を示す。また、図9において、白丸で示すa～dは、図5(a)に示す表面積比を2.5、1.0、0.5、0としたジルコニアをリチウム吸着材として用いた場合の結果に対応するものである。

この結果から、ニオブ、タンタル、ハフニウム、バナジウム及びジルコニアは、LiBC化合物におけるリチウム占有率及び電気抵抗率を低下させることが分かる。つまり、ニオブ、タンタル、ハフニウム及びバナジウムは、上述したジルコニアやチタンと同様に、リチウム吸着材としての効果を奏することが分かる。したがって、いわゆるゲッター材と総称されている物質(周期律表のVa、VIa族)は、上述したリチウム吸着材としての効果を奏することが分かる。また、これらのリチウム吸着材としてハフニウムを用いた場合には、ジルコニアを用いた場合と同じ程度にLiBC化合物のリチウム占有率及び電気抵抗率を低下させることが分かる。

図10は、リチウム吸着材としてハフニウムを用いた場合の第2の熱処理後のLiBC化合物の電気抵抗率の温度依存性の結果である。図10の横軸は温度[K]、縦軸はLiBC化合物の電気抵抗率[Ωcm]を示している。また、挿入図は、図10における横軸が0～100の範囲についての拡大図である。図10に示す結果から、磁束密度の低下に伴ってLiBC化合物の電気抵抗率が減少していることが分かる。具体的には、磁束密度が0Tの場合には、磁束密度が7T、3T、1Tの場合と比較して、低温である2～4K付近の温度領域でのLiBC化合物の電気抵抗率が減少していることが分かる。この結果から、ハフニウムをリチウム吸着材として使用した場合には、LiBC化合物が超伝導特性を有することが分かる。

以上の結果から、ジルコニア箔を用いて第2の熱処理を施したLiBC化合物は、超伝導特性を有することを確認することができた。

このように、本実施形態における Li_{1-x}BC ($0 < x \leq 1$)の製造方法によれば、六方晶型の結晶構造からなるLiBC化合物を真空雰囲気下で所定の表面積を有するリチウ

ム吸着材とともに熱処理することにより、LiBC化合物から多くのリチウムを除去して、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するLiBC化合物を得ることができる。

以上説明したように本発明によれば、六方晶型の結晶構造からなるLiBC化合物を真空雰囲気下で所定の表面積を有するリチウム吸着材とともに熱処理することにより、LiBC化合物から多くのリチウムを除去して、金属的電気伝導特性又は超伝導特性を有するLiBC化合物を得ることができる。

請求の範囲

- [1] 1. 六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウムを真空雰囲気下で所定の表面積を有するリチウム吸着材とともに熱処理するホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [2] 2. 上記リチウム吸着材は、周期律表の4族又は5族に属する元素のうち少なくともいずれか1種を含有する請求の範囲第1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [3] 3. 上記リチウム吸着材は、ジルコニア、チタン、タンタル、バナジウム、ゼオライト、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブのうち少なくともいずれか1つを含有する請求の範囲第1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [4] 4. 上記リチウム吸着材は、ジルコニア、チタン、タンタル、バナジウム、ゼオライトのうちいずれか1つを含有する請求の範囲第1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [5] 5. 上記熱処理では、500℃乃至1000℃に加熱する請求の範囲第1項乃至第4項のうちいずれか1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [6] 6. 上記熱処理では、上記六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウムを 2×10^{-3} Pa以下の真空雰囲気下で上記リチウム吸着材とともに加熱する請求の範囲第5項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [7] 7. リチウム、ホウ素及び炭素が化学組成比 $x:1:1$ ($0 < x \leq 3$)となるように混合されているホウ炭化リチウムの原料に不活性ガス雰囲気下で熱処理を施すことにより上記六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウムを得る工程を更に有する請求の範囲第1項乃至第6項のうちいずれか1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。
- [8] 8. 上記六方晶型の結晶構造からなるホウ炭化リチウムを得る工程における熱処理では、第1段階目の熱処理として上記ホウ炭化リチウムの原料に500℃乃至1000℃で1時間乃至5時間熱処理を施した後に、第2段階目の熱処理として上記ホウ炭化リチウムの原料に1000℃乃至1500℃で1時間以上熱処理を施す請求の範囲第7項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。

- [9] 9. 上記リチウム吸着材は、(1)式で定義される表面積を有する請求の範囲第1項記載のホールドープされたホウ炭化リチウムの製造方法。

$$(\text{吸着材表面の原子数} / \text{リチウムの原子数}) > 1 \quad (1)$$

[図1]

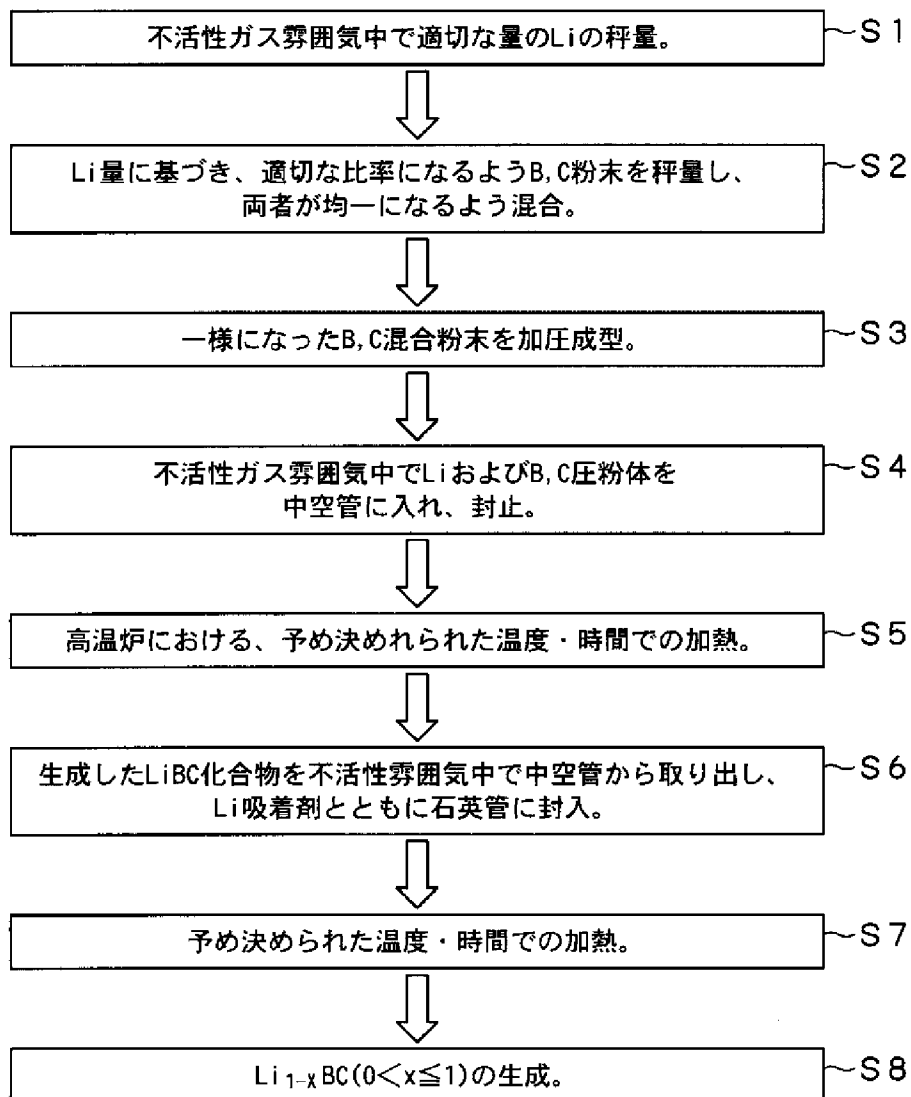


FIG. 1

[図2]

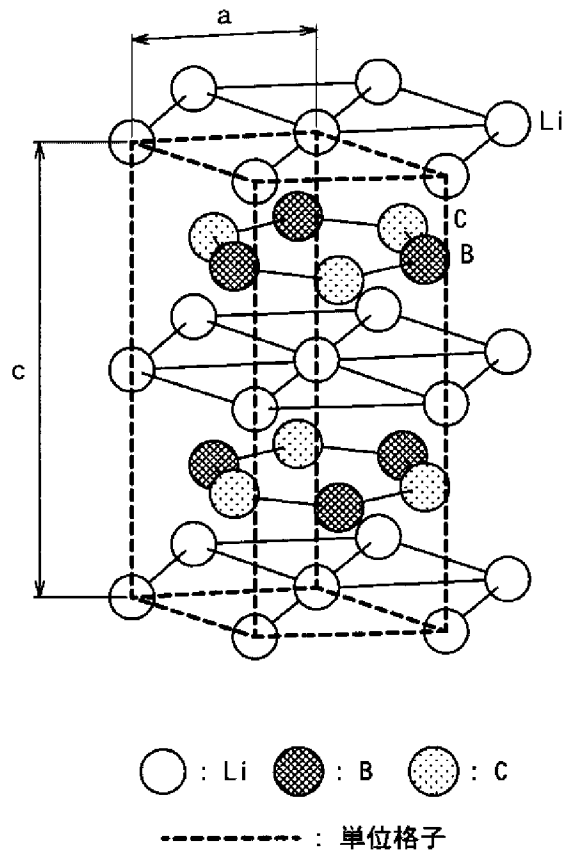


FIG.2

[図3]

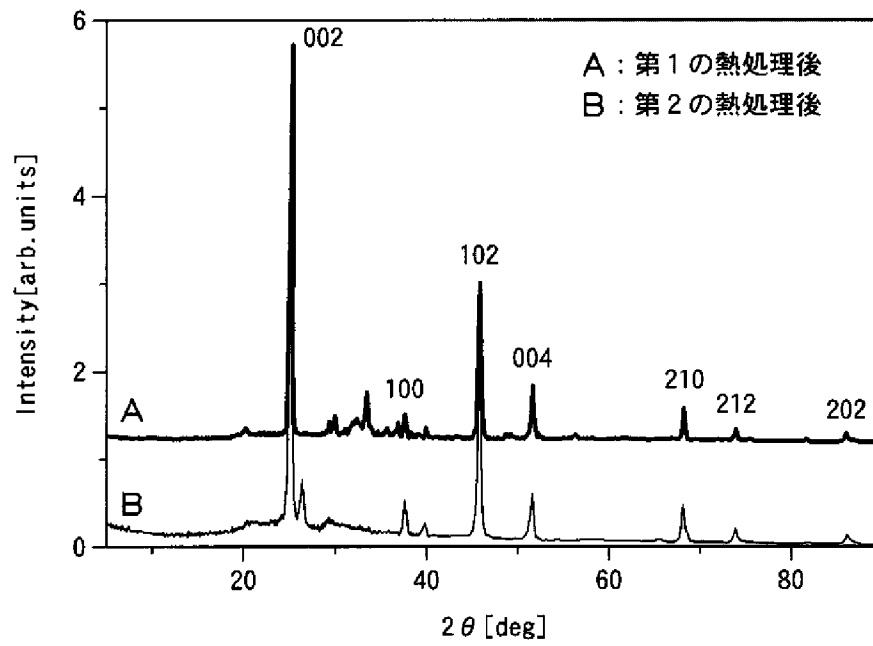


FIG.3

[図4]

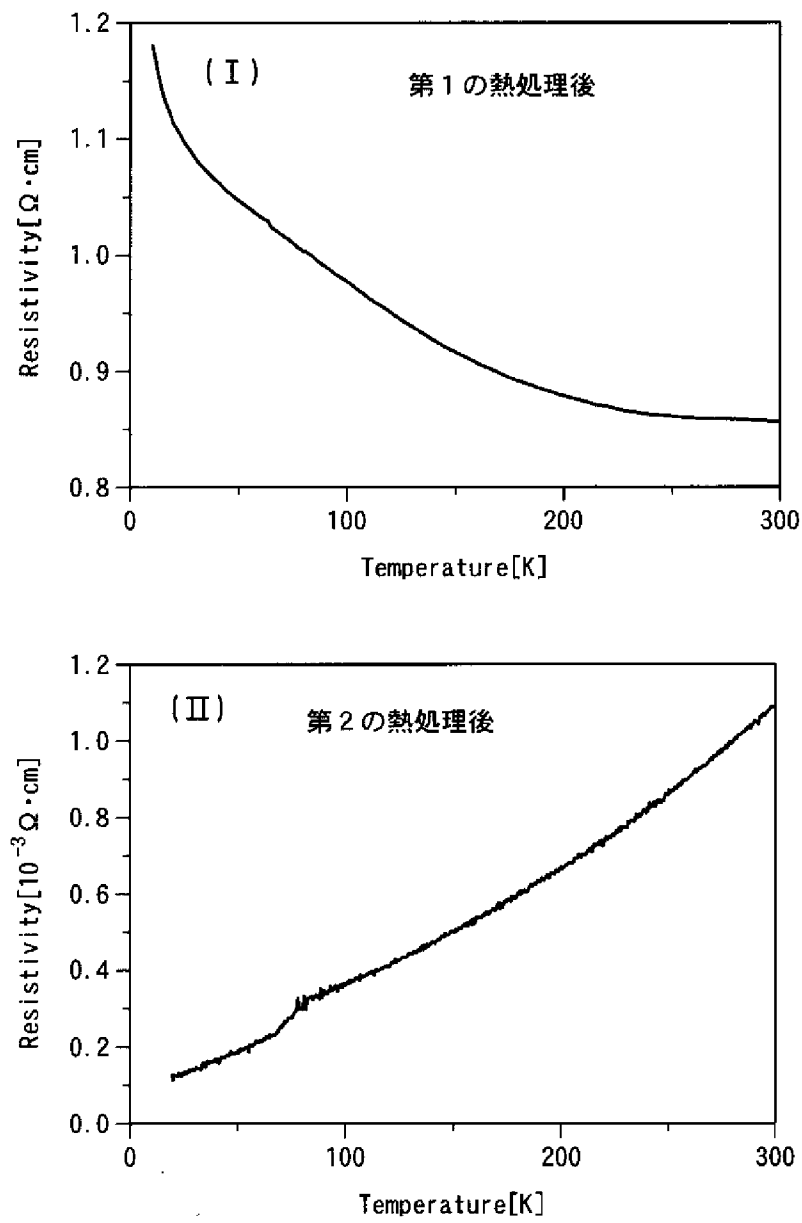


FIG.4

[図5]

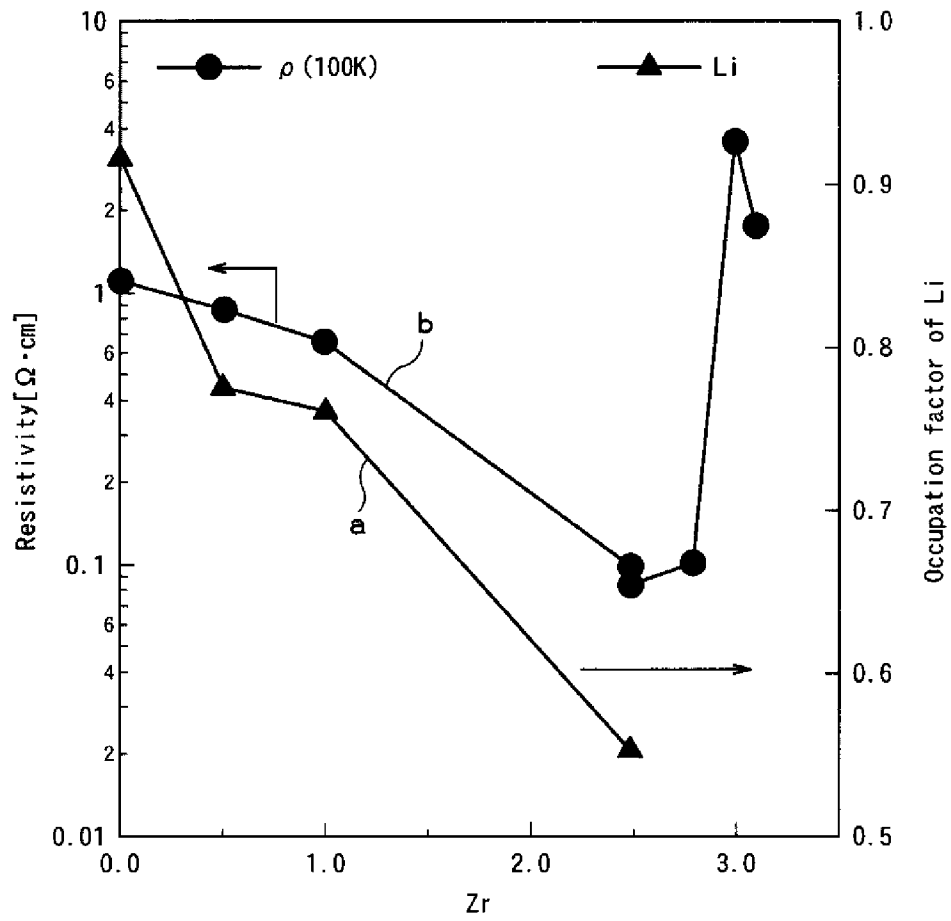


FIG.5

[図6]

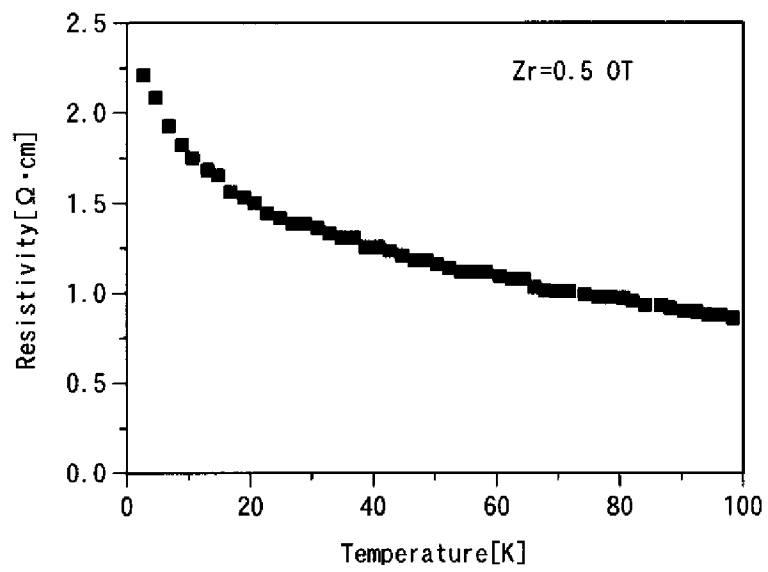


FIG.6

[図7]

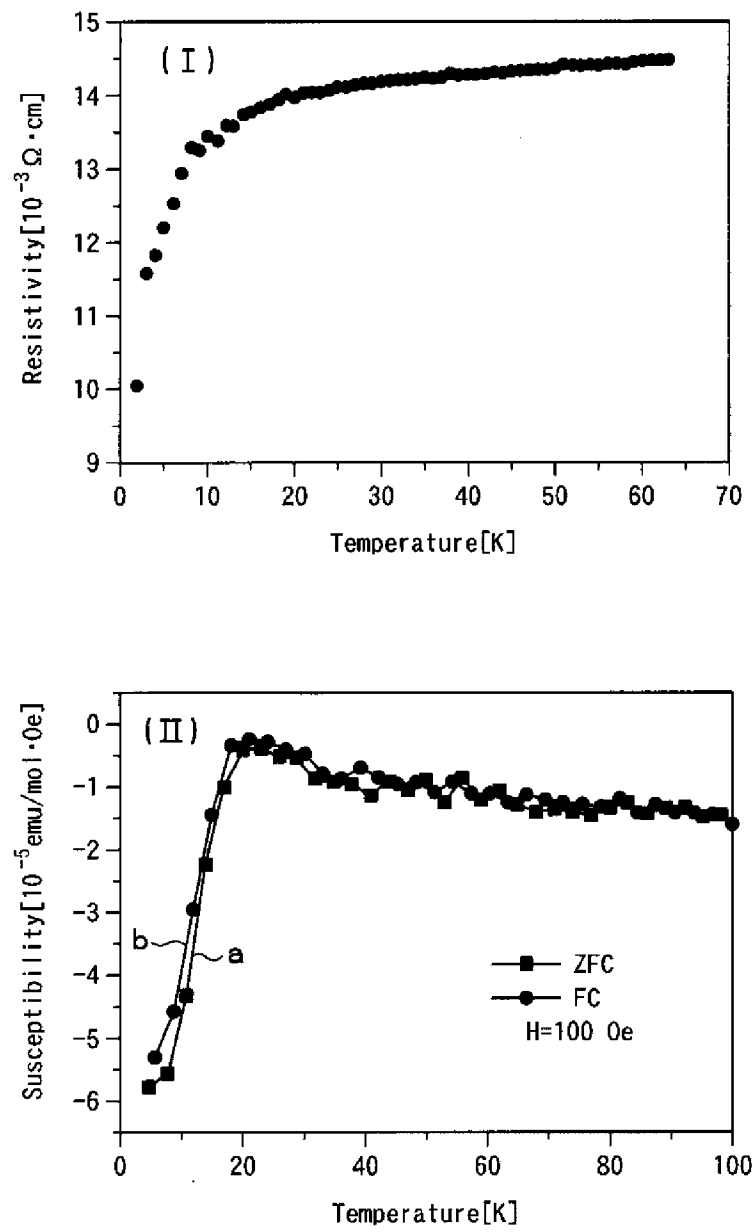


FIG. 7

[図8]

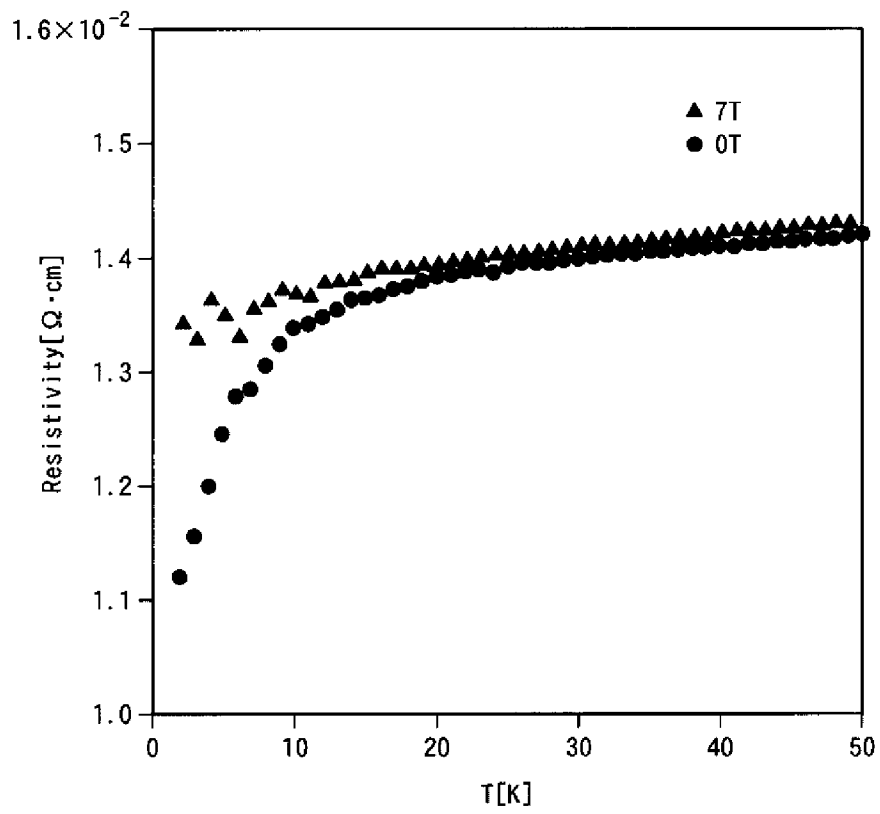


FIG.8

[図9]

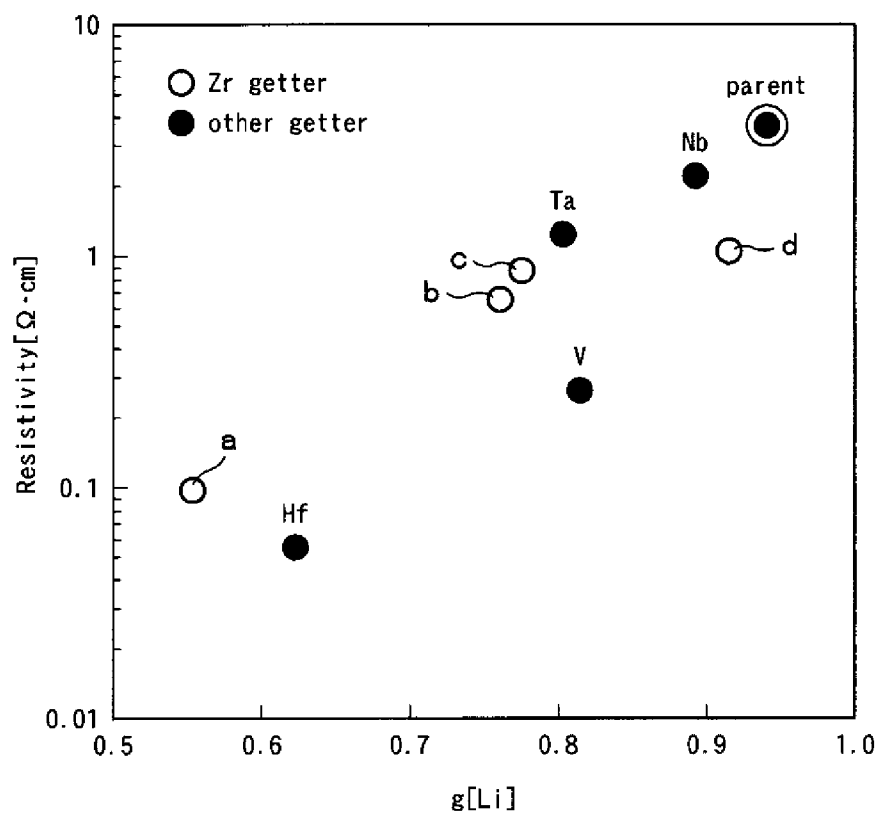


FIG.9

[図10]

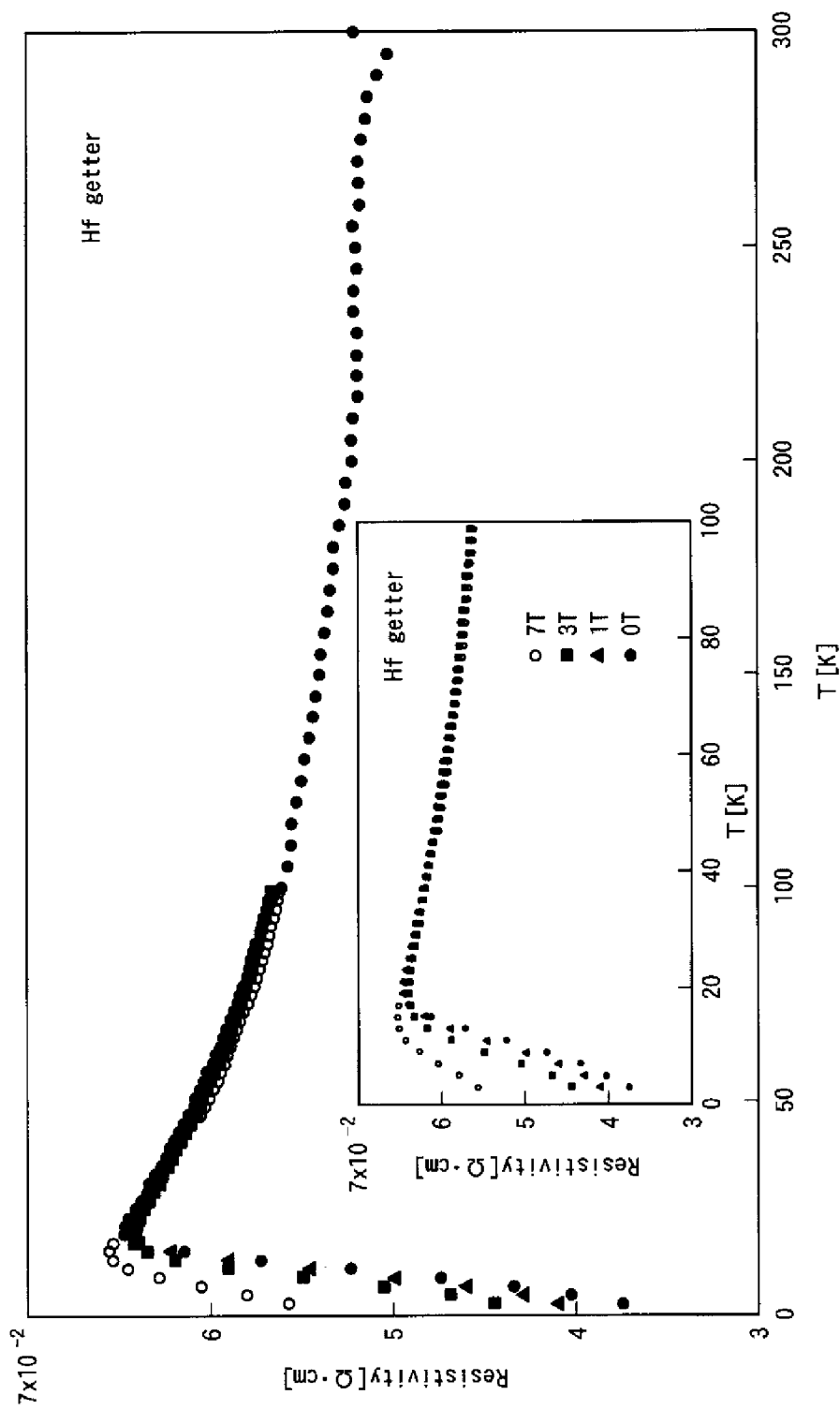


FIG.10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B35/02(2006.01)i, C01B31/30(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)n, H01B1/06
(2006.01)n, H01B13/00(2006.01)n

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)

C01B35/00-35/18, C01B31/30-31/36, C01G1/00-1/14, H01B1/06-1/12,
H01B13/00-13/34

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)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus (JDreamII),
JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0237692 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims 66 to 72 (Family: none)	1-9
A	BHARATHI, A. et al, Synthesis and search for superconductivity in LiBC, Solid State Communications, 2002, Vol.124, No.10/11, p.423-428	1-9

☐ 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
27 October, 2008 (27.10.08)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2008 (11.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065204

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not novel in view of document 1 cited in the international search report, and, thus, any technical feature does not make a contribution over the prior art. Accordingly, the invention of claim 1 does not have any special technical feature.

Therefore, the same or corresponding special technical features specified in PCT Rule 13.1, 13.2 and 13.3 do not exist between the invention of claim 1 and the inventions of claims 2 to 9.

For the reason set out above, this international application includes two or more inventions.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B35/02(2006.01)i, C01B31/30(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)n, H01B1/06(2006.01)n,
H01B13/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C01B35/00-35/18, C01B31/30-31/36, C01G1/00-1/14, H01B1/06-1/12, H01B13/00-13/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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）

CAplus(STN), REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
X	US 2006/0237692 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2006.10.26, claim 66-72 (ファミリーなし)	1-9
A	BHARATHI, A. et al, Synthesis and search for superconductivity in LiBC, Solid State Communications, 2002, Vol.124, No.10/11, p. 423-428	1-9

☐ 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

2 7 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

末松 佳記

4 G

3 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有さないことから、いかなる技術的特徴も先行技術に対する貢献をもたらすものではなく、請求の範囲1に係る発明は特別な技術的特徴を有さないものである。

したがって、請求の範囲1に係る発明と、請求の範囲2-9に係る発明との間で、P C T 規則13.1、13.2及び13.3に規定する同一の又は対応する特別な技術的特徴を見出すことができない。

以上のように、この国際出願には二以上の発明があると認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。