

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

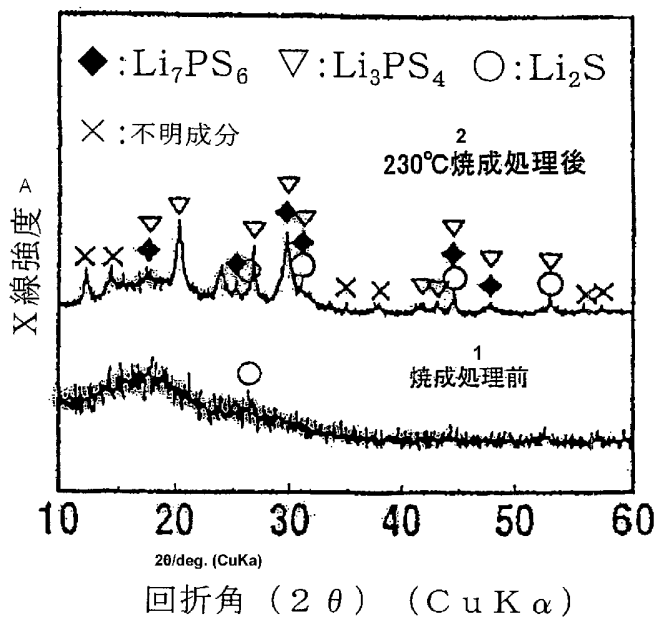
(10) 国際公開番号
WO 03/059810 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 25/12, C03C 14/00, 10/00, H01M 10/36, H01B 1/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00210
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 14 日 (14.01.2003)
- (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2002-5855 2002 年 1 月 15 日 (15.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 出願人 および
(72) 発明者: 辰巳 砂 昌 弘 (TATSUMISAGO, Masahiro) [JP/JP]; 〒599-8531 大阪府 堺市 大美野 1 2 8 - 1 6 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋葉 巖 (AK-IBA, Iwao) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県 徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SULFIDE GLASS OR SULFIDE GLASS CERAMIC CAPABLE OF CONDUCTING LITHIUM ION, AND WHOLE SOLID TYPE CELL USING SAID GLASS CERAMIC

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法並びに該ガラスセラミックスを用いた全固体型電池



1...BEFORE FIRING TREATMENT
2...AFTER FIRING TREATMENT AT 230°C
x: unknown
A: x Intensity (arb. unit)

(57) Abstract: A method for producing a sulfide glass or a sulfide glass ceramic being capable of conducting a lithium ion, which comprises subjecting metallic lithium, simple sulfur and simple phosphorus as raw materials, which constitute the sulfide glass and the sulfide glass ceramic, to mechanical milling, to thereby convert them to a sulfide glass or a sulfide glass ceramic; and a whole solid type cell using a sulfide glass or a sulfide glass ceramic capable of conducting a lithium ion produced by the method as a solid electrolyte. The method allows the production of a sulfide glass and a sulfide glass ceramic exhibiting high electroconductivity at room temperature from raw materials being easily available and non-expensive through an easy and simple way.

[続葉有]



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

リチウム伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法において、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス及びガラスセラミックス化させる方法及び該方法により得られるリチウム伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として用いる全固体電池を提供する。上記方法により、入手が容易で且つ安価な原料から、簡便な方法により、室温での電気伝導度の高いリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造することができる。

明 細 書

リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法並びに該ガラスセラミックスを用いた全固体型電池

技術分野

本発明は、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法及び該ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として使用する全固体型電池に関するものである。

背景技術

リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスが、全固体型リチウム二次電池の電解質として利用可能であることが公知である。

このような硫化物ガラス及びガラスセラミックスはガラス形成剤である SiS_2 、五硫化リン(P_2S_5)及び B_2S_3 等と、ガラス修飾剤である硫化リチウム(Li_2S)を混合し加熱熔融した後、急冷することによって得られる(特開平9-283156号公報)。

又、本発明者等は、このような硫化物ガラス及びガラスセラミックスが硫化物結晶を室温でメカニカルミリングすることにより得られることを開示している(特開平11-134937号公報)。

しかしながら、これらの方法では、ガラス形成剤である SiS_2 、五硫化リン及び B_2S_3 等とガラス修飾剤である硫化リチウムを用いているが、これらの硫化物の殆んどは工業的に生産されていない。

特開平9-283156号公報には、硫化リチウムの製造法として、 LiOH と硫化水素を $130^\circ\text{C}\sim 445^\circ\text{C}$ の高温で反応させる方法及び SiS_2 の製造法として、ケイ素粉末を熔融硫黄に添加、攪拌して硫黄中に分

散させ、このケイ素粉末が分散した硫黄を減圧した反応器内で加熱する方法が提案されている。

しかしながら、いずれの方法も原料及び生成物の取扱い並びに反応操作が煩雑で、工業的生産方法としては適しているとは言いがたい。

又、五硫化リンは硫黄を反応器中で加熱熔融させ、黄リンを徐々に加えた後、蒸留、冷却粉碎することにより、工業的に生産されているが、生成物が四硫化リン (P_4S_3) と五硫化リンの混合物であること、更に五硫化リンが空気中の水分を吸って、硫化水素を発生し取扱いが煩雑で且つ危険である等の問題がある。

本発明者等は、より入手が容易で且つ安価な原料を出発物質とするリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造法について検討を行ってきた。

特開平 1 1 - 1 3 4 9 3 7 号公報では、金属リチウム (Li) 又は硫化リチウムと単体ケイ素 (Si) 及び単体硫黄 (S) を出発原料として、メカニカルミリングを行うことによりリチウムイオン伝導性ガラスが得られることを開示した。

しかしながら、この硫化物ガラスは硫化リチウムと SiS_2 を原料とした場合に比べ、メカニカルミリングの時間が長くなり、得られる硫化物ガラスの電気伝導度も低いという問題点がある。

本発明者らは、より電気伝導度の高い硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造を目的に検討を続け、硫化リチウム及び五硫化リンを主成分とした硫化物ガラス及びガラスセラミックスが高いリチウムイオン伝導性を示すことを見出した (特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 8 0 号公報)。

又、硫化リチウムと五硫化リンをメカニカルミリングすることにより得られる硫化物を、ガラス転移温度以上で焼成処理することにより、室温での電気伝導度が向上することも見出した (Chemistry Letters

ers 2001)。

更に、より入手可能な原料として、単体リン (P) と単体硫黄をメカニカルミリングしたものに、金属リチウムを加え、更にメカニカルミリングすることによって、室温での電気伝導度が 10^{-5} S/cm オーダーの硫化物ガラスが得られることも見出した (辰巳砂ら: 日本化学会 2001 年春季大会講演要旨集 2E341)。

発明の開示

本発明者等は、更に簡便且つ入手が容易な製造法について検討を行い、鋭意研究を重ねた結果、金属リチウム又は硫化リチウムと単体硫黄及び単体リンを原料にして、メカニカルミリングにより得られる硫化物が、硫化リチウムと五硫化リンを原料とし、メカニカルミリングにより得られる硫化物セラミックスと同等の性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

更に、本発明で得られる硫化物は、硫化リチウムと五硫化リンを原料とした硫化物と同様に、ガラス転移温度以上で一旦焼成処理を行うことにより、室温での電気伝導度が 10^{-4} S/cm 以上に向上することも見出した。

即ち、本発明は、

1. リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造するにあたり、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス化させることを特徴とする、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、
2. 前記単体元素として、更に、金属ゲルマニウム、金属アルミニウム、金属鉄、金属亜鉛、単体ケイ素及び単体ホウ素から選ばれる一種以上の元

素を含むことを特徴とする上記 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、

3. 前記金属リチウムの一部又は全部を硫化リチウムで置換することを特徴とする上記 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、

4. 前記メカニカルミリングによりガラス化したリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを、ガラス転移温度以上で焼成することを特徴とする上記 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、

5. 150℃以上で焼成することを特徴とする上記 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、

6. 前記焼成を真空下又は不活性ガス存在下で行なうことを特徴とする上記 4 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、

7. 前記硫化物ガラス及びガラスセラミックスの分解電圧が、少なくとも 3 V 以上であることを特徴とする上記 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法及び

8. 上記 1 に記載の方法で製造されたリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として用いることを特徴とする全固体電池

を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、焼成処理前後の粉末試料の X 線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

単体元素としては、金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として

用いることができる。

金属リチウム、単体硫黄及び単体リンは工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

更に、単体硫黄は、製油所等で生産される溶融硫黄をそのまま使用することもできる。

又、金属リチウムの一部又は全部を、硫化リチウムで置き換えることができる。

硫化リチウムの製造法は特に限定されず、工業的に入手できるものであれば良い。

金属リチウム、単体硫黄及び単体リンの混合割合は特に限定されないが、モル比で単体リン 1 に対して、金属リチウムが 1.5 ～ 9.5、単体硫黄が 3 ～ 7.5 が特に好ましい。

金属リチウムの代わりに硫化リチウムを用いる場合の混合割合も特に限定されないが、モル比で硫化リチウム 1 に対して、単体硫黄が 0.5 ～ 3.5、単体リンが 0.2 ～ 1.5 が特に好ましい。

更に、金属ゲルマニウム (Ge)、金属アルミニウム (Al)、金属鉄 (Fe)、金属亜鉛 (Zn)、単体ケイ素 (Si) 及び単体ホウ素 (B) も単体硫黄とメカニカルミリングによって、非晶質又は結晶性の硫化物を生成する (辰巳砂ら：日本化学会 2001 年春季大会講演要旨集 2E341) ため、上記リチウムイオン伝導性硫化物セラミックスの原料の一部をこれらと置換することができる。

本発明では、原料をガラス及びセラミックス化するために、メカニカルミリングを用いる。

メカニカルミリングによれば、室温付近でガラスを合成できるため、原料の熱分解が起らず、仕込み組成のガラスを得ることができるという利点がある。

又、メカニカルミリングでは、ガラス及びガラスセラミックスの合成と同時に、ガラス及びガラスセラミックスを微粉末化できるという利点もある。

本発明の方法では、イオン伝導性硫化物ガラス及びセラミックスを微粉末化するに際し、改めて粉砕することや、切削する必要がない。

かかる微粉末化ガラス及びセラミックスは、例えば、直接又はペレット状に加圧成形したものを全固体型電池に組み込み、固体電解質として用いることができる。

本発明の方法によれば、電池用固体電解質としてのイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造工程を簡略化することができ、コストダウンも図れる。

更に、メカニカルミリングによれば、微粉末で均一な粒子サイズを有するイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスを生成できる。

このようなガラスセラミックスを、固体電解質として用いれば、正極及び負極との接触界面の増大と密着性を向上できる。

反応は不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス等）雰囲気下で行う。

メカニカルミリングは種々の形式を用いることができるが、遊星型ボールミルを使用するのが特に好ましい。

遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。

メカニカルミリングの回転速度及び回転時間は特に限定されないが、回転速度が速いほど、硫化物ガラスの生成速度は速くなり、回転時間が長いほど硫化物セラミックスへの原料の転化率は高くなる。

メカニカルミリングにより得られた硫化物ガラスをガラス転移温度以上、好ましくは150～500℃で焼成することにより、室温（25℃）での電気伝導度が向上する。

焼成処理を行う硫化物ガラスセラミックスの形状は特に限定されないが、粉末状のままでも良いし、ペレット状に加圧成形したものでも良い。

焼成処理は不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス等）存在下又は真空中で行うのが好ましい。

焼成処理時の昇温速度、降温速度並びに焼成時間は特に限定されない。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

原料として硫化リチウム結晶、単体硫黄及び単体リンを用いた。これらの粉末を窒素を充填したドライボックス中で、モル比 $1 / 1.25 / 0.5$ の割合で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポットにアルミナ製のボールとともに投入した。

ポットを窒素ガスを充填した状態で完全密閉した。

このポットを遊星型ボールミル機に取り付け、初期は原料を十分混合する目的で数分間、低速回転（回転速度：85 rpm）でミリングを行った。

その後、徐々に回転数を増大させていき、370 rpmで20時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料のX線回折を行った結果、硫化リチウム（ Li_2S ）及び単体硫黄（S）のピークは完全に消失し、ガラス化が完全に進行していることが確認された。

この粉末試料を不活性ガス（窒素）雰囲気下で 3700 Kg/cm^2 の加圧下でペレット状に成形後、電極としてカーボンペーストを塗布し、交流二端子法により電気伝導度の測定を行ったところ、室温（25℃）での電気伝導度は $2.3 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であった。

実施例 2

原料として金属リチウムと単体硫黄及び単体リンを用いた。

金属リチウムの小片、単体硫黄及び単体リンの粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、モル比 $4/4.5/1$ の割合で秤量した。その後、実施例 1 と同様の方法でメカニカルミリングを行った。

金属リチウム片を用いるため、初期の段階は実施例 1 よりも回転速度を遅くし、徐々に高速回転へと変化させ、 370 rpm で 40 時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料の X 線回折を行った結果、単体硫黄 (S) のピークは完全に消失し、ガラス化が完全に進行していることが確認された。

この粉末試料をペレット状に加圧成形し、実施例 1 と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温 (25°C) での電気伝導度は $1.2 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であった。

即ち、入手が容易なリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する単位元素 (Li, S 及び P) を出発原料として、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスが得られることが判明した。

実施例 3

実施例 1 で得られた粉末試料を不活性ガス (窒素) 存在下、 230°C で焼成処理を行った。

冷却後、実施例 1 と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温 (25°C) での電気伝導度は $4.1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ に向上した。

焼成処理前後の粉末試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。

焼成処理を行うことで、 Li_7PS_6 や Li_3PS_4 等の硫化物結晶が生成していることが確認された。

実施例 4

実施例 3 で得られたペレット状の硫化物ガラスセラミックスを固体電解質に用いて全固体型リチウム二次電池を作製した。

正極として4 Vを越える電位を示すコバルト酸リチウム、負極にはインジウム金属を使用した。

電流密度 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、定電流放電測定を行ったところ、充放電が可能であった。

又、充放電効率も100%であり、優れたサイクル特性を示すことが判明した。

比較例 1

原料として硫化リチウム結晶、単体硫黄及び単体ケイ素を用いた。

これらの粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、モル比 $1/1.33/0.67$ の割合で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポットに投入した。

ポットを窒素ガスを充填した状態で完全密閉し、実施例1と同じ方法で50時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料のX線回折を行った結果、硫化リチウム (Li_2S)、単体硫黄 (S) 及び単体ケイ素 (Si) のピークが検出された。

この粉末試料をペレット状に加圧成形し、電極としてカーボンペーストを塗布し、実施例1と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温 (25°C) での電気伝導度は $3.2 \times 10^{-6} \text{S}/\text{cm}$ と非常に低い値であった。

この理由は、この系の反応が非常に遅く、反応が完結していないことに起因すると考えられる。

比較例 2

原料として金属リチウム、単体硫黄及び単体ケイ素を用いた。

金属リチウムの小片、単体硫黄及び単体ケイ素の粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、所定のモル比に秤量した。

その後、実施例1と同様の方法でメカニカルミリングを行った。

金属リチウム片を用いるため、初期の段階は回転速度を実施例 1 に比べて遅くし、徐々に高速回転へと変化させた。

得られた粉末試料の X 線回折を行った結果、単体硫黄（S）のピークが検出され、ガラス化が非常に遅いことが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、入手が容易で且つ安価な原料を出発物質として、簡便な方法で室温での電気伝導度の高いリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びセラミックスを製造することができる。

請 求 の 範 囲

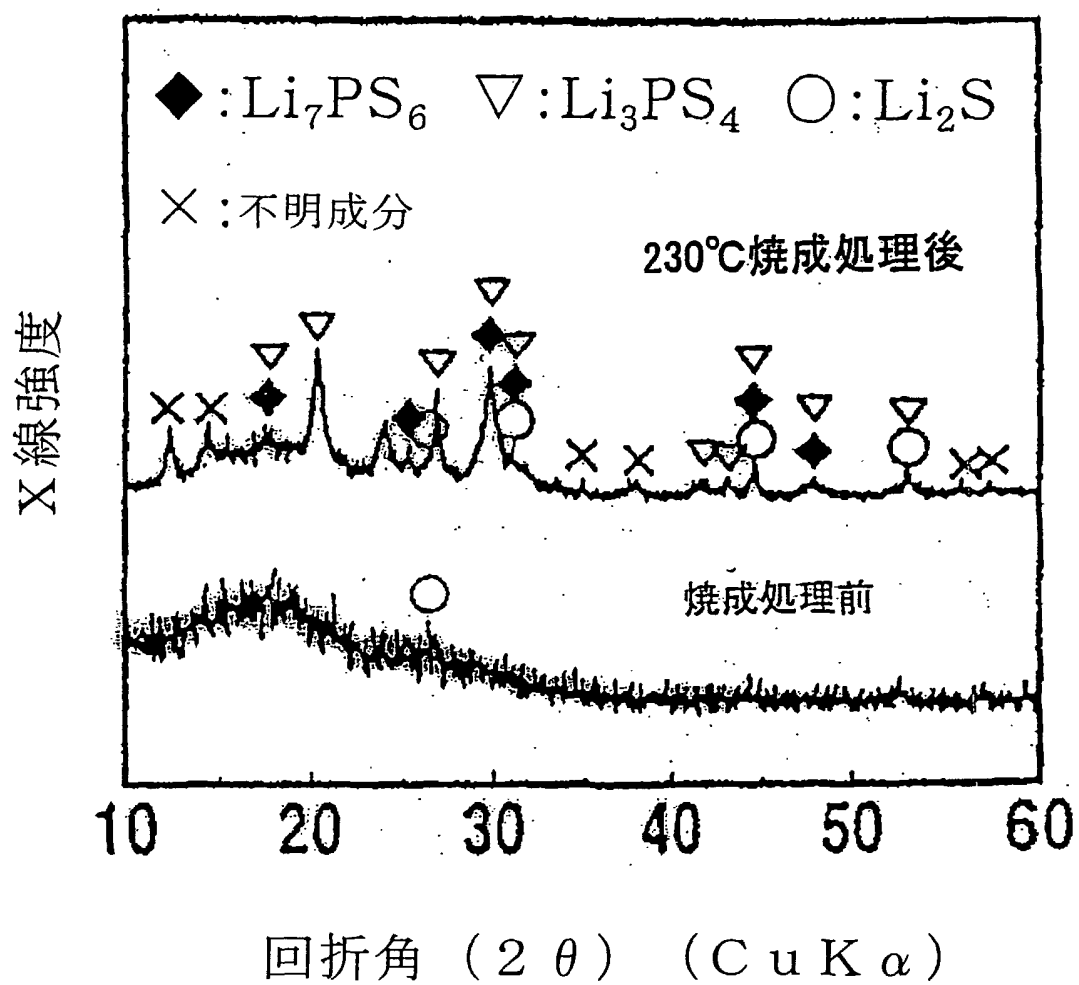
1. リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造するにあたり、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス及びガラスセラミックス化させることを特徴とする、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。
2. 前記単体元素として、更に、金属ゲルマニウム、金属アルミニウム、金属鉄、金属亜鉛、単体ケイ素及び単体ホウ素から選ばれる一種以上の元素を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。
3. 前記金属リチウムの一部又は全部を硫化リチウムで置換することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。
4. 前記メカニカルミリングによりガラス化したリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを、ガラス転移温度以上で焼成することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。
5. 150℃以上で焼成することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。
6. 前記焼成を真空下又は不活性ガス存在下で行なうことを特徴とする請

求項 4 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。

7. 前記硫化物ガラス及びガラスセラミックスの分解電圧が、少なくとも 3 V 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。

8. 請求項 1 に記載の方法で製造されたリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として用いることを特徴とする全固体型電池。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B25/12, C03C14/00, C13C10/00, H01M10/36, H01B1/06

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)

Int.Cl⁷ C01B25/12, C03C14/00, C13C10/00, H01M10/36, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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.
X	JP 2001-250580 A (Masahiro TATSUMISA), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. No. [0008]; examples; Fig. 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 11-144523 A (Nihon Muki Kagaku Kabushiki Kaisha), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; Par. Nos. [0002] to [0003], [0012]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 11-134937 A (Osaka-Fu), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims; examples (Family: none)	1-8



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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2003 (11.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-128524 A (Exxon Research & Engineering Co.), 28 October, 1977 (28.10.77), Claims; examples & US 4049879 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int C17 C01B25/12 C03C14/00 C03C10/00 H01M10/36 H01B1/06

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 C17 C01B25/12 C03C14/00 C03C10/00 H01M10/36 H01B1/06

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003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
X	JP 2001-250580 A(辰巳砂昌弘)2001.09.14 特許請求の範囲, 【0008】, 実施例, 図3(ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-144523 A(日本無機化学工業株式会社)1999.05.28 特許請求 の範囲, 【0002】 - 【0003】, 【0012】, 実施例(ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-134937 A(大阪府)1999.05.21 特許請求の範囲, 実施例(ファ ミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ 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 11.04.03

国際調査報告の発送日 30.04.03

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)
大工原 大二



4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 52-128524 A (エクソン・リサーチ・アント・エン지니어リング・カンパニー) 1977. 10. 28 特許請求の範囲, 実施例&US 4049879 A	1-8