

(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2013-502070

(P2013-502070A)

(43) 公表日 平成25年1月17日 (2013.1.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01G 11/22</b> (2013.01)	H01G 9/00 301A	4G146
<b>C01B 31/02</b> (2006.01)	C01B 31/02 101Z	5E078
<b>H01M 4/48</b> (2010.01)	H01M 4/48 101	5H050

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-524710 (P2012-524710)	(71) 出願人	599078705
(86) (22) 出願日	平成22年5月26日 (2010.5.26)		シーメンス エナジー インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成24年2月9日 (2012.2.9)		アメリカ合衆国 32826-2399
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/036104		フロリダ オーランド アラファヤ トレイル 4400
(87) 国際公開番号	W02011/019431	(74) 代理人	100075166
(87) 国際公開日	平成23年2月17日 (2011.2.17)		弁理士 山口 巖
(31) 優先権主張番号	61/232, 831	(72) 発明者	リュウ、チュン
(32) 優先日	平成21年8月11日 (2009.8.11)		アメリカ合衆国 15143 ペンシルヴェニア セウィクリー ホルメス ドライヴ 1715
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12/695, 405		
(32) 優先日	平成22年1月28日 (2010.1.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

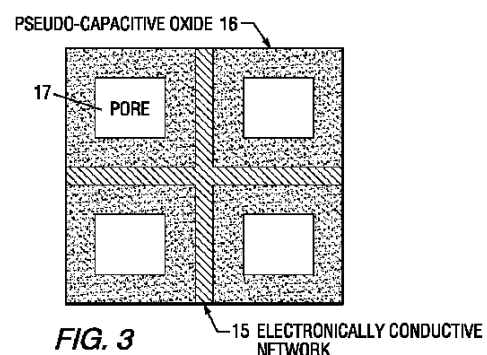
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー密度スーパーキャパシタ用の多孔質炭素酸化物ナノコンポジット電極

## (57) 【要約】

2,000 m<sup>2</sup>/g より大きい表面積を有する電気伝導性炭素ネットワーク (15) と、MnO<sub>2</sub>等の擬似容量金属酸化物 (16) とを、有するナノコンポジット電極を使用することにより、高エネルギー密度スーパーキャパシタを提供する。導電性炭素ネットワーク (15) を多孔質金属酸化物構造に組み込んで、金属酸化物 (16) の大部分を電荷貯蔵に利用するために十分な電気伝導性を導入し、及び/又は、導電性炭素ネットワーク (15) の表面を金属酸化物で装飾して、電荷貯蔵用ナノコンポジット電極中の擬似容量金属酸化物の表面積及び量を増加させる。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1)  $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有する多孔質電気伝導性炭素ネットワーク (15) と

2) 前記炭素ネットワーク (15) によって支持された、 $\text{NiO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SrO}_2$ 、 $\text{SrRuO}_3$  及び  $\text{MnO}_2$  から成る群から選択される、擬似容量金属酸化物 (16) とを、含有する多孔質ナノコンポジット電極を備えてなる電気化学エネルギー貯蔵デバイスであって、

前記ネットワーク及び酸化物が多孔質ナノコンポジット電極を形成する貯蔵デバイス。

## 【請求項 2】

$\text{NiO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SrO}_2$ 、 $\text{SrRuO}_3$  及び  $\text{MnO}_2$  から成る群から選択された、炭素ネットワーク (15) 及び支持金属酸化物 (16) により連続的に装飾されている細孔を有する、擬似容量金属酸化物骨格 (18) をも更に含有し、前記骨格、炭素ネットワーク及び支持酸化物が、多孔質ナノコンポジット電極を形成する、請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 3】

前記炭素ネットワーク (15) がグラフェン炭素である、請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 4】

擬似容量金属酸化物 (16) が  $\text{NiO}$  及び  $\text{MnO}_2$  から成る群から選択される、請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 5】

2 つのナノコンポジット電極 (23) がセパレータ (22) のいずれかの側に配置されており、各電極が集電体 (24、25) に接触している、請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 6】

前記グラフェン炭素 (15) が  $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有する、請求項 3 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 7】

前記グラフェン炭素 (15) が  $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する、請求項 3 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 8】

構成要素 2) における前記擬似容量金属酸化物 (16) が  $\text{MnO}_2$  である、請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 9】

前記電極 (23) の多孔率が 30 容量 % から 65 容量 % を細孔が占めるものである、請求項 5 に記載の貯蔵デバイス。

## 【請求項 10】

物理的にも化学的にもエネルギーを貯蔵することができる請求項 1 に記載の貯蔵デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、「POROUS GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITE ELECTRODES FOR HIGH ENERGY DENSITY SUPERCAPACITORS」と題する 2009 年 8 月 11 日出願の米国特許仮出願第 61/232,831 号に対する優先権を、米国特許法 119 条 (e) 項に従って、主張するものである。

本発明は、高い電力密度及び高いエネルギー密度の両方を有するスーパーキャパシタ用

10

20

30

40

50

の炭素酸化物ナノコンポジット電極に関する。

【背景技術】

【0002】

過去20年間、電気エネルギーの貯蔵の需要は、携帯、輸送、並びにロードレベリング及びセントラルバックアップ用途の分野で、非常に増加している。現在の電気化学エネルギー貯蔵システムは、単純に費用がかかりすぎるため主要新市場に浸透できない。それにも拘らず、より高い性能が要求され、環境受容型材料が好まれる。主要市場拡大に必要な、より低コストでより長寿命に、より高くより速いエネルギー貯蔵を可能にするような電気エネルギー貯蔵科学及び技術の根本的变化が、大きく要求されている。これらの変化の大部分は、より迅速に及び可逆的に、カチオン及び/又はアニオンと、反応するより大きなレドックス容量を発揮する新規材料及び/又は革新的概念を必要とする。

10

【0003】

蓄電池は、はるかに最も一般的な電気エネルギー貯蔵形態であり、標準的な日常的に用いられる鉛蓄電池から、Brownにより特許文献1で教示されている原子力潜水艦用の新型鉄-銀蓄電池、Kitayamaにより特許文献2で教示されているニッケル-金属水素化物(NiMH)蓄電池、特許文献3(Buzzelli)及びIsenbergにより特許文献4で教示されている金属-空気電池まで、そして、Ohtaにより特許文献5で教示されているリチウムイオン蓄電池まで、多岐に亘る。これらの後者の、金属-空気、ニッケル-金属水素化物及びリチウムイオン蓄電池セルは、液体電解質系を必要とする。

20

【0004】

蓄電池は、サイズの点では、腕時計に用いられるボタン電池から、メガワット負荷平準化用途まで多岐に亘る。蓄電池は、一般に、最高電力密度の場合を除き、典型的には、入力エネルギーの90%を超える出力エネルギーを有する効率的貯蔵デバイスである。再充電可能蓄電池は、長年かけて、鉛蓄電池からニッケル-カドミウム及びニッケル-金属水素化物(NiMH)蓄電池を経てリチウムイオン蓄電池へと、徐々に発展してきた。NiMH蓄電池は、電子デバイス、例えばコンピュータ及び携帯電話、のための初期主力製品であったが、リチウムイオン蓄電池が、より高いエネルギー貯蔵容量を有するので、リチウムイオン蓄電池により、殆ど完全に市場から退去させられた。今日、NiMH技術は、ハイブリッド電気車両において使用される主な蓄電池であるが、リチウム蓄電池の安全性及び寿命が改善されれば、電力エネルギーがより高く今やより低コストのリチウム蓄電池によって、取って代わられる可能性が高い。先進的な蓄電池のうち、リチウムイオン蓄電池は、殆どの再充電可能電子デバイスのための、最も支配的な電力源である。

30

【0005】

蓄電池、スーパーキャパシタ及びより少ない程度だが燃料電池が、エネルギー貯蔵のための主な電気化学デバイスである。スーパーキャパシタは、一般に、高い電力密度、長い寿命及び迅速な応答を示すので、エネルギー貯蔵分野で極めて重大な役割を果たしている。スーパーキャパシタの、その主要な用途における、大きな制約の1つは、燃料電池及び蓄電池と比較して低いエネルギー密度である。従って、スーパーキャパシタのエネルギー密度の増加が、科学界及び産業界において焦点になっている。

40

【0006】

図1は、多孔質電極を有する現在のスーパーキャパシタの概略図である。多孔質電極材料10が、導電性集電体11上に配置され、その細孔は電解質12で満たされている。2つの電極が組み立てられ、一般にセラミック及び高い誘電率を有するポリマーで作られているセパレータ13で隔離されている。エネルギー密度を決める因子は、下記方程式で示される：

$$E = C V^2 / 2 = A V^2 / 2 d$$

(式中、

E = エネルギー密度

C : キャパシタンス

50

V : 作動電圧  
      : セパレータの誘電率  
 A : 電極の有効表面積  
 d : 電気二重層の厚み)。

#### 【0007】

スーパーキャパシタのエネルギー密度は、ある程度、その電極の有効表面積によって決まるので、活性炭を始めとする表面積の大きい材料が電極に採用されてきた。更に、酸化物の或るものは、物理的な表面吸着及び化学的なバルク吸収 (bulk absorption) によって電荷を貯蔵するという擬似容量特性を示すことが明らかになった。それ故、擬似容量酸化物 (pseudo-capacitive oxide) は、スーパーキャパシタ用に積極的に探求されている。残念なことに、これらの酸化物は低い電気伝導性を示すので、活性炭等の導電性成分によって支持しなければならない。

10

#### 【0008】

図2は、先行技術の高エネルギー密度低電力密度燃料電池、鉛蓄電池、NiCd蓄電池、ミッドレンジ・リチウム蓄電池、二重層キャパシタ、最上位・高電力密度、低エネルギー密度スーパーキャパシタ及びアルミニウム電解キャパシタを示す、米国国防兵站局 (U.S. Defense Logistics Agency) から入手した、説明を要しないグラフを示すものである。図2は、それらの関係を、電力密度 ( $W/kg$ ) 及びエネルギー密度 ( $Wh/kg$ ) の点から、示すものである。

20

#### 【0009】

14として示すスーパーキャパシタは、非常に高い電力密度 ( $W/kg$ ) 及び中等度のエネルギー密度 ( $Wh/kg$ ) を有するというユニークな位置にある。

#### 【0010】

金属酸化物及び炭素含有材料を含有するスーパーキャパシタ電極は、1997年に特許文献6 (Cottrevilleら) によって教示されたように、金属塩、水性塩基及びアルコールの相互作用に基づく沈降金属水酸化物ゲルに、活性炭を添加することにより製造することができる。その全体を、バインダーを添加した電極ペーストに混ぜ込む。その後、Mantthiramらは、特許文献7において、ヨウ化リチウムによって過マンガン酸ナトリウムを還元することにより製造したオキシヨウ化マンガン、炭素等の導電性材料と混合することにより、蓄電池及びスーパーキャパシタ用途に利用した。

30

#### 【0011】

1セットの特許、特許文献8及び特許文献9 (両方ともLeeら)、は、炭素又は活性炭に過マンガン酸カリウムを吸着させ、酢酸マンガン溶液と混合して非晶質酸化マンガンを形成し、それを粉末に粉碎し、バインダーと混合して、スーパーキャパシタに好適な高キャパシタンスを有する電極を生じさせることを示した。特許文献10 (Leeら) は、導電性材料を含有する集電体と、該集電体上の、導電性ポリマーで被覆した金属酸化物の活性材料とを、有する金属酸化物擬似容量キャパシタを教示している。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0012】

40

【特許文献1】米国特許第4,078,125号明細書

【特許文献2】米国特許第6,399,247号B1明細書

【特許文献3】米国特許第3,977,901号明細書

【特許文献4】米国特許第4,054,729号明細書

【特許文献5】米国特許第7,396,612号B1明細書

【特許文献6】米国特許第5,658,355号明細書

【特許文献7】米国特許第6,331,282号B1明細書

【特許文献8】米国特許第6,339,528号B1明細書

【特許文献9】米国特許第6,616,875号B1明細書

【特許文献10】米国特許第6,510,042号B1明細書

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

必要とされているのは、新規な構造を利用する、鉛蓄電池、NiCd蓄電池及びリチウム蓄電池と同等で、燃料電池にほぼ匹敵する良好なエネルギー密度を有し、その上、アルミニウム電解キャパシタに匹敵する電力密度、周囲温度動作、迅速な応答及び長いサイクル寿命を有する、新規な改善されたスーパーキャパシタである。

## 【0014】

本発明の主目的は、上述の要求を満たすスーパーキャパシタを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

上述の要求を満たし、目的を果たすために、1) 2, 000 m<sup>2</sup>/gより大きい表面積を有する多孔質電気伝導性グラフェン炭素ネットワークと、2) 前記ネットワークによって支持された、MnO<sub>2</sub>等の、擬似容量金属酸化物の被覆とを、含有する多孔質グラフェン-酸化物ナノコンポジット電極を備えてなり、前記ネットワーク及び被覆が、図3に概略図で示すような、多孔質ナノコンポジット電極を形成する電気化学的貯蔵デバイスが提供される。図3は、擬似容量酸化物16と細孔17とを備える電気伝導性ネットワーク15を示すものである。図4では、これらの要素を、それぞれ、15'、16'及び17'として示す。図4に概略図で示すように、グラフェン炭素導電性ネットワーク15'を擬似容量酸化物骨格18の細孔に組み込むことができる。グラフェン炭素導電性ネットワーク15'の表面を、同一の又は異なる擬似容量酸化物16'で、被覆することができる。形成された複合体は、物理的にも化学的にもエネルギーを貯蔵することができる。

## 【0016】

グラフェンは、後述の図6に示すような、ハニカム結晶格子に稠密に充填された炭素20の平坦なシート19であって、一般に、炭素原子1個の厚さを有する。グラフェンは、2, 000 m<sup>2</sup>/gより大きい、好ましくは約2, 000 m<sup>2</sup>/gから約3, 000 m<sup>2</sup>/g、通常は2, 500 m<sup>2</sup>/gから2, 000 m<sup>2</sup>/gの、極めて大きな表面積を有し、電気を銀よりも良く伝導する。MnO<sub>2</sub>は、エネルギー貯蔵に対する付加的バルク関与(MnO<sub>2</sub> + K<sup>+</sup>(カリウムイオン) + e<sup>-</sup> = MnOOK)のため、高いキャパシタンスを有する。グラフィンは、活性炭、非晶質炭素及びカーボンナノチューブで代用することができ、MnO<sub>2</sub>は、NiO、RuO<sub>2</sub>、SrO<sub>2</sub>、SrRuO<sub>3</sub>で代用することができる。

## 【0017】

本発明において、新規設計ナノコンポジット電極は、表面積の大きなグラフェン炭素及び/又は被覆で酸化物を直接支持することにより、漸増量の擬似容量酸化物の利用を可能にし、これにより、該グラフェン炭素が擬似容量骨格の細孔内に收容され又は該細孔に組み込まれる(該細孔を「装飾する」)。グラフェン炭素を同一の又は異なる擬似容量酸化物で被覆することにより、その表面積が更に増加される。本明細書中において、用語「ナノコンポジット電極」は、少なくとも、個々の構成要素の1つが100ナノメートル(nm)未満の粒径を有することを意味する。電極の多孔率は、30容量%から65容量%を細孔が占めるものである。好ましくは、2つのナノコンポジット電極がセパレータのいずれかの側に配置され、各電極は、外部集電体と接触している。本明細書において、用語「装飾される」及び「装飾する」とは、被覆される/その中に收容される又はその中に組み込まれることを意味する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

本発明をより良く理解するために、添付の図面に示す、本発明の例示的な好ましい実施形態を参照する：

【図1】図1は、多孔質電極を有する現在のスーパーキャパシタの先行技術の概略図である。

【図2】図2は、燃料電池からリチウム蓄電池に更にスーパーキャパシタに亘る電気化学

10

20

30

40

50

的デバイスについてのエネルギー密度対電力密度を図示する、米国国防兵站局から入手したグラフである。

【図 3】図 3 は、広い本発明を最も良く示すものであり、擬似容量酸化物を支持する電気伝導性ネットワークを含有する構想上のナノコンポジットの 1 つについての概略図である。

【図 4】図 4 は、擬似容量酸化物で被覆された電気伝導性ネットワークが導入された細孔を含有する擬似容量酸化物骨格を含有する、他の構想ナノコンポジットの概略図である。

【図 5】図 5 は、多孔質ナノコンポジット電極を有する高エネルギー密度 (HED) スーパーキャパシタの、現在の技術と比較して突出した、性能を示す。

【図 6】図 6 は、炭素原子 20 がハニカム結晶格子に稠密充填されている 1 原子の厚さのグラフェンの理想化平面状シートを示す。

【図 7 A】図 7 A は、多孔質グラフェン -  $\text{MnO}_2$  ナノコンポジット電極を有するスーパーキャパシタの、現在のスーパーキャパシタ及びリチウムイオン蓄電池と比較して突出した、エネルギー密度を示す。

【図 7 B】図 7 B は、多孔質グラフェン -  $\text{MnO}_2$  ナノコンポジット電極を有するスーパーキャパシタの、現在のスーパーキャパシタ及びリチウムイオン蓄電池と比較して突出した、電力密度を示す。

【図 8】図 8 は、ケース I 及び II について、それぞれ、10 nm 及び 70 nm の  $\text{MnO}_2$  がグラフェン表面に被覆されている、1 キログラムのナノコンポジット料中のグラフェン及び  $\text{MnO}_2$  の量を示す。

【図 9】図 9 は、ナノコンポジット電極を特徴とするスーパーキャパシタ内の構成要素の配置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、エネルギー密度を増すためのスーパーキャパシタにおいて電極として使用される、設計されたナノコンポジットについて記述する。図 3 に概略図で示すように、その限られた電気伝導性により実際の利用が妨げられる擬似容量酸化物 16 を、電気伝導性ネットワーク 15 によって支持する。細孔を 17 として示す。一方、図 4 に示すように、電気伝導性ネットワーク 15' としての炭素で擬似容量骨格 18 の細孔を「装飾する」ことにより、ナノコンポジットを製造することができる。その表面積は、同一の又は異なる擬似容量酸化物 16' で前記炭素導電性ネットワークを被覆することにより、更に増加させることができる。有用な擬似容量酸化物、即ち、図 3 中の 16 及び図 4 中の 16' は、 $\text{NiO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SrO}_2$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  及びこれらの混合物から成る群から、最も好ましくは、 $\text{NiO}$  及び  $\text{MnO}_2$  から、選択される。有用な炭素は、活性炭、非晶質炭素、カーボンナノチューブ及びグラフェンから成る群から、最も好ましくは活性炭及びグラフェンから、選択される。細孔を 17' として示す。形成されたナノコンポジットでは、炭素ネットワークが電子を伝導するし、一方で、擬似容量酸化物が物理的表面吸着と化学的バルク吸収との両方により、電荷貯蔵に貢献する。その結果、このナノコンポジットから作られた電極を有するスーパーキャパシタは、説明を要しない図 5 に、21 HED SC (高エネルギー密度スーパーキャパシタ) として示すように、高エネルギー密度を示す。

【0020】

図 6 は、1 原子の厚さのグラフィンの理想化平面状シート 50 を示すが、そこでは、 $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有するハニカム結晶格子に炭素原子 C 51 が稠密充填されている。従って、擬似容量酸化物を支持する膨大な量の表面をグラフェン炭素が供給する。

【0021】

図 7 A 及び 7 B は、スーパーキャパシタモードで用いられるグラフィン / 酸化マンガンナノコンポジット (「GMON」) の算出エネルギー密度及び電力密度を図示するものである。1) 作動電圧が 0.8 V であり; 2)  $\text{MnO}_2$  キャパシタンスは、約  $698 \text{ F/g}$

であり；3)  $\text{MnO}_2$ は、エネルギー貯蔵に完全に寄与し；4) 迅速な動態があり；そして、5) 充電／放電が60秒で起きる、と仮定している。これは、一般に、GMONナノコンポジットスーパーキャパシタのエネルギー密度が、高い電力密度エッジを維持しながら、リチウム蓄電池に匹敵するであろうことを示す。

#### 【0022】

図8は、1キログラムのナノコンポジット中のグラフェン及び $\text{MnO}_2$ の量を示すものであり、ケースI及びIIについて、それぞれ、10nm及び70nmの $\text{MnO}_2$ がグラフェン表面に被覆されている。ケースIでは、グラフェン含量70は、ナノコンポジット1kg中、71として示す992.5  $\text{MnO}_2$ に対して7.5gであり、ケースIIでは、グラフェン含量は、998.9  $\text{MnO}_2$ に対して僅か1.1であり、これはグラフェン骨格の最少量を示すものであり、図2及び図3の図から分かるものより遥かに低い。図9は、電解質に浸漬されているナノコンポジット電極23を両側に有する中央セパレータ22の概念的単一セル設計を示すものであり、この概念的単一セル設計は、アルミニウム等の正及び負の外側金属ホイル24及び25を全体に伴い、以下の仕様を有する：

- ・ 電圧：0.8V
- ・ 推定容積：18.5cm×18.5cm×0.21cm
  - ・ 電極サイズ 18cm×18cm
  - ・ 電極の厚み 1mm
  - ・ 単一セルの総厚 2.1mm（プレート、セパレータ及び集電体）
- ・ 充電／放電時間：60秒
- ・ 電力：0.725W
- ・ エネルギー容量：12Wh
- ・ 重量：～174g

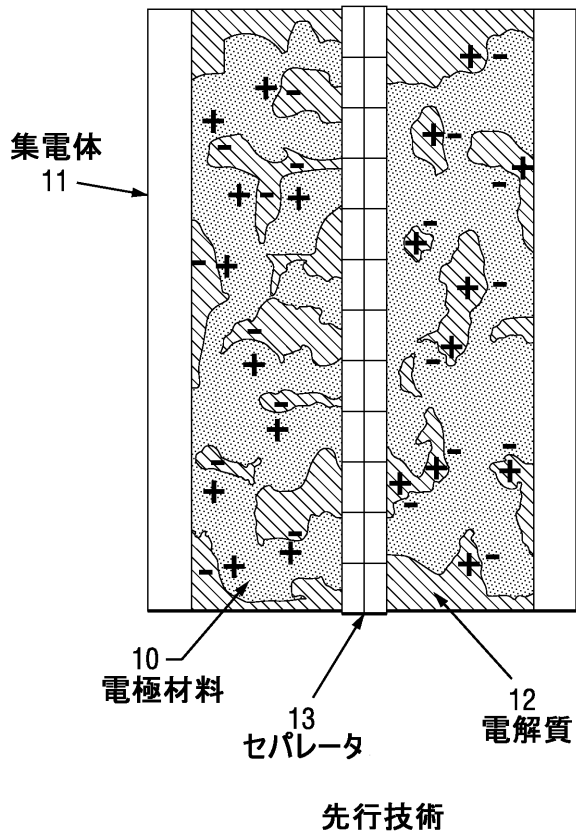
#### 【0023】

本発明の特定の実施形態を詳細に説明したが、これらの詳細に対する様々な変更及び代案を本開示の全教示に鑑みて展開できることは、当業者には理解されるであろう。従って、開示した個々の実施形態は、単に例示的であることを意図したものであり、本発明の範囲について制限する意図を持たず、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲の全範囲及びその任意の全ての均等物により与えられるものとする。

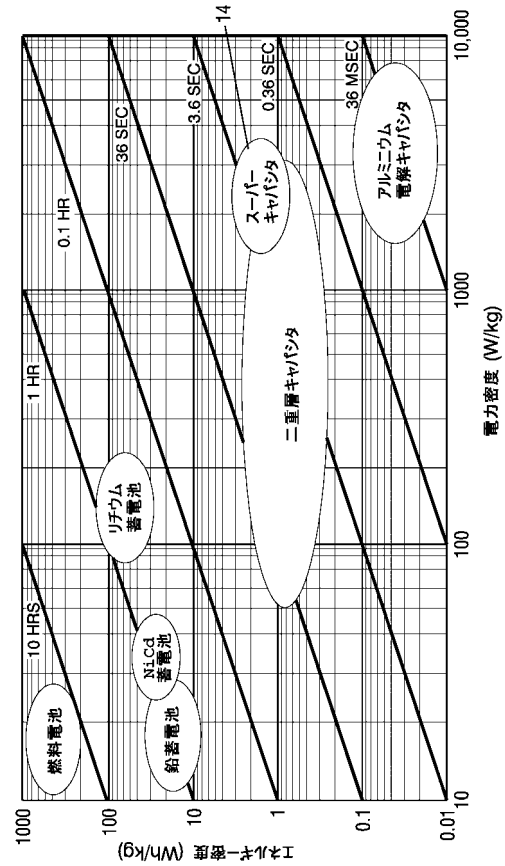
10

20

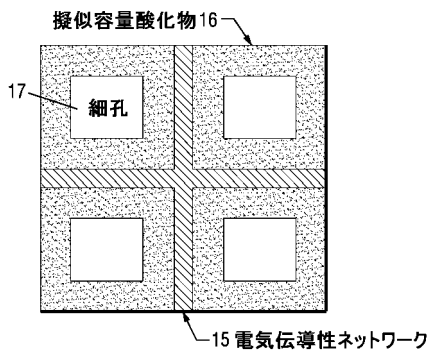
【図 1】



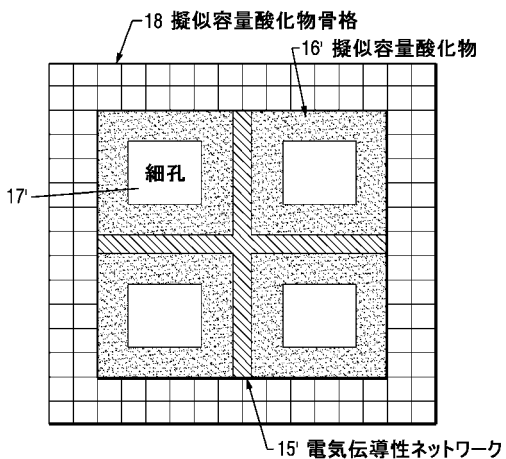
【図 2】



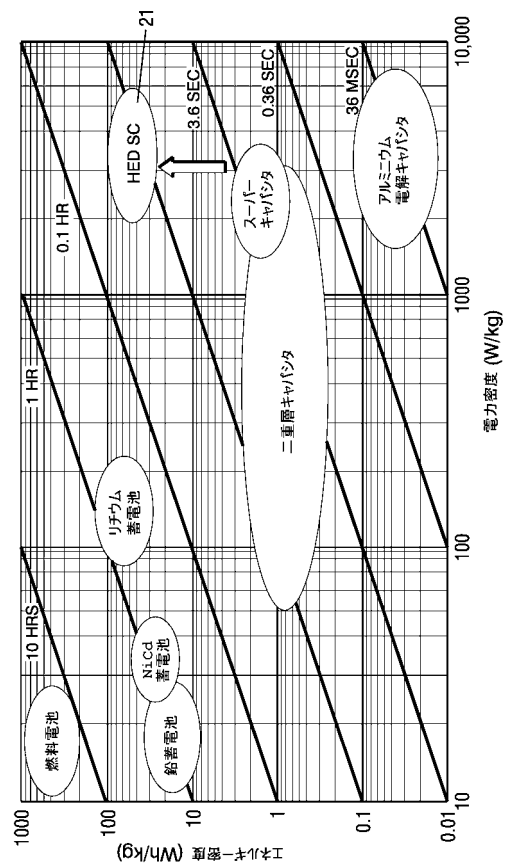
【図 3】



【図 4】

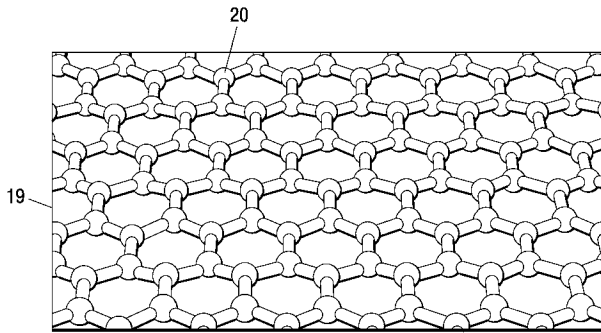


【図 5】

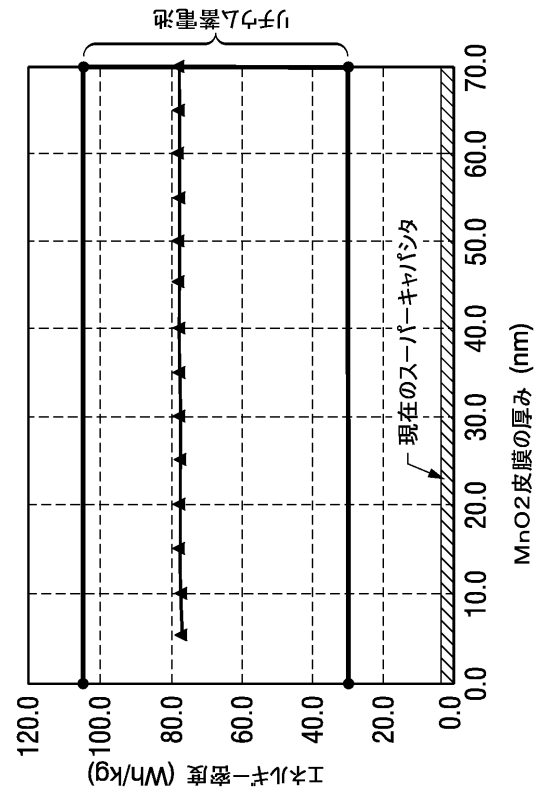




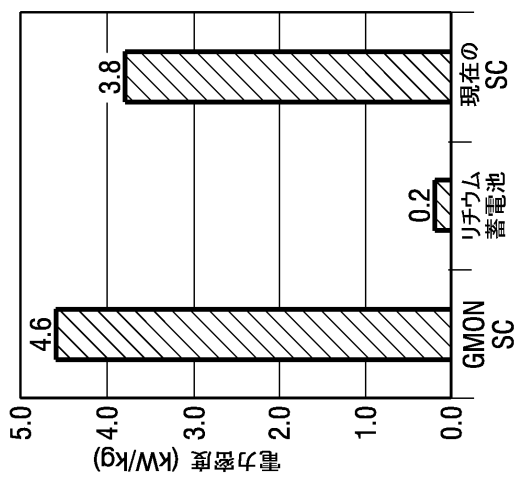
【図 6】



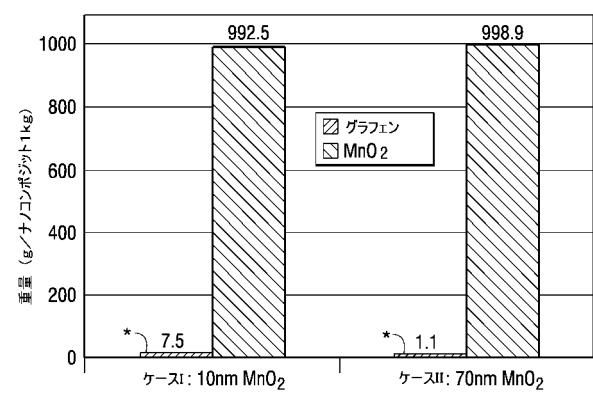
【図 7 A】



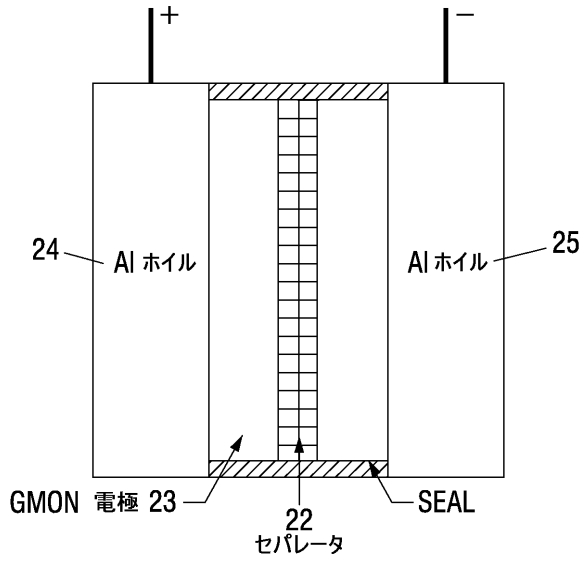
【図 7 B】



【図 8】



【 図 9 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2010/036104

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01G9/22 H01G9/058 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/059474 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 5 March 2009 (2009-03-05) figure 3 paragraph [0031] - paragraph [0032] paragraph [0035] - paragraph [0037] paragraph [0047] - paragraph [0053] paragraphs [0056], [0060] - paragraph [0064] paragraph [0078] - paragraph [0079]	1-10
X A	US 2002/036885 A1 (LEE HEE-YOUNG [KR] ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28) paragraphs [0006], [0008] paragraph [0022] - paragraph [0023] paragraph [0033] - paragraph [0035] paragraph [0041]	1,2,4,5, 8-10 3,6,7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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  18 August 2010		Date of mailing of the international search report  25/08/2010
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  Sedlmaier, Stefan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2010/036104

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	US 2010/181200 A1 (YANG HO-JUNG [KR] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22) the whole document -----	1, 2, 4, 5, 9, 10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/036104

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009059474	A1	05-03-2009	NONE	
US 2002036885	A1	28-03-2002	NONE	
US 2010181200	A1	22-07-2010	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フアン、ケヴィン

アメリカ合衆国 1 5 6 3 2 ペンシルヴェニア エクスポート マウント ヴァーノン アヴェ  
ニュー 2 3 6 4

(72)発明者 リュカ、ロスウェル ジェイ

アメリカ合衆国 1 5 2 3 5 ペンシルヴェニア ピッツバーグ チャーチヒル ロード 5 1

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB07 AC10A AC10B AD11 AD15 AD17 AD23 CB19

CB23 CB32

5E078 AA01 AA05 AB01 BA18 BA27 BA28 BA32

5H050 AA08 CA02 CA03 CA05 EA09 EA10 HA07 HA09