



(43) 国際公開日
2008 年 2 月 14 日 (14.02.2008)

PCT

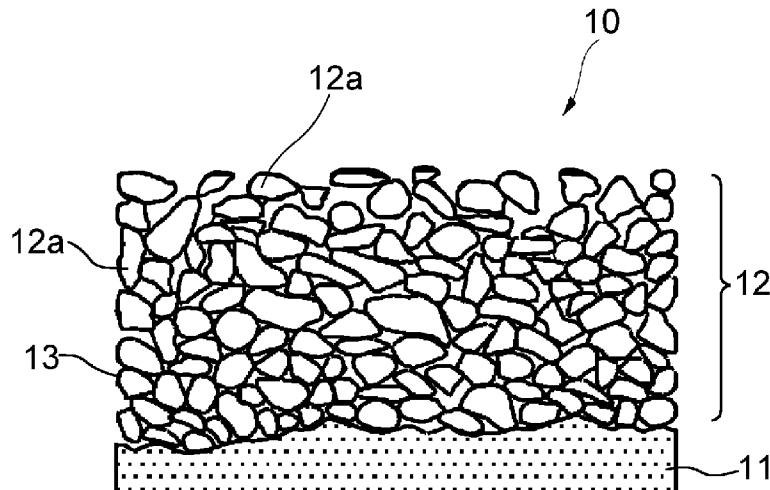
(10) 国際公開番号
WO 2008/018214 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058417
- (22) 国際出願日: 2007 年 4 月 18 日 (18.04.2007)
- (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2006-219050 2006 年 8 月 10 日 (10.08.2006) JP
特願2007-042791 2007 年 2 月 22 日 (22.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松嶋 英明 (MAT-SUSHIMA, Hideaki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 百武 正浩 (HYAKUTAKE, Masahiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 HKN ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極



(57) Abstract: A negative electrode (10) for use in a non-aqueous electrolyte secondary battery comprises an active material layer (12) containing a particle (12a) of an active material. A metal material is deposited between the particles (12a) by electroless plating. At least a part of the surface of the particle (12a) is coated with a metal material (13) having a poor ability of forming a lithium compound. A void is formed between the particles (12a) that are coated with the metal material (13). The metal material (13) is present over the entire area of such a part of the surface of the particle that extends in the thickness-wise direction of the active material layer. Preferably, the surface of the particle (12a) is coated with the metal material by electrolytic plating, and a metal material which is the same as or different from the metal material (13) is deposited on the metal material (13) by electroless plating.

(57) 要約: 非水電解液二次電池用負極 10 は、活物質の粒子 12a を含む活物質層 12 を備えている。粒子 12a 間に無電解めっきによって析出した金属材料が存在している。粒子 12a の表面の少なくとも一部がリチウム化合物の形成能の低い金属材料 13 で被覆され

[続葉有]



WO 2008/018214 A1



PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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,

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書

ている。金属材料 13 で被覆された粒子 12 a どうしの間には空隙が形成されている。金属材料 13 は、前記活物質層の厚み方向全域にわたって前記粒子の表面に存在している。粒子 12 a の表面が、電解めっきによって金属材料で被覆されており、該金属材料上に、該金属材料と同種又は異種の金属材料が無電解めっきによって析出していることが好ましい。

明 細 書

非水電解液二次電池用負極

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池用の負極に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、リチウム二次電池用の負極として、活物質としてのシリコン粉末に、黒鉛、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース及び水を添加し、混練してなるペーストを、集電体上に塗布したものが提案されている。しかし、シリコンは、リチウムの吸蔵放出に起因する体積変化の程度が大きいので、充放電を繰り返すと、膨張収縮によって生ずる応力で微粉化して集電体から脱落しやすい。その結果、サイクル特性が低下してしまう。

[0003] このような不都合を解消すべく本出願人は先に、電解液と接し且つ導電性を有する表裏一対の面を含み、該面間に活物質の粒子を含む活物質層を備えた非水電解液二次電池用負極を提案した(特許文献2参照)。この負極の活物質層には、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が浸透しており、浸透した該金属材料中に活物質の粒子が存在している。活物質層がこのような構造になっているので、この負極においては、充放電によって該粒子が膨張収縮することに起因して微粉化しても、その脱落が起こりづらくなる。その結果、この負極を用いると、電池のサイクル寿命が長くなるという利点がある。

[0004] しかし本発明者らが更に検討を重ねたところ、本出願人が先に提案した負極は、充放電の繰り返しに起因する活物質の粒子の脱落は防止できるものの、前記の金属材料の浸透の程度によっては、活物質の粒子間に十分な空隙が形成されず、電解液を円滑に流通させられない場合があることが判明した。

[0005] 特許文献1:特開平11-214010号公報

特許文献2:US2006-0121345A1

[0006] 従って本発明の目的は、前述した従来技術の負極よりも性能が一層向上した非水電解液二次電池用負極を提供することにある。

発明の開示

[0007] 本発明は、活物質の粒子を含む活物質層を備え、該粒子間に、無電解めっきによって析出した金属材料が存在していることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池用負極の一実施形態の断面構造を示す模式図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は、実施例1及び2で得られた負極における活物質層の縦断面の走査型電子顕微鏡写真像である。

[図3]図3は、実施例3で得られた負極における活物質層の縦断面の走査型電子顕微鏡写真像である。

発明の詳細な説明

[0009] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図1には本発明の非水電解液二次電池用負極の一実施形態の断面構造の模式図が示されている。本実施形態の負極10は、集電体11と、その少なくとも一面に形成された活物質層12を備えている。なお図1においては、便宜的に集電体11の片面にのみ活物質層12が形成されている状態が示されているが、活物質層は集電体の両面に形成されていてもよい。

[0010] 活物質層12は、活物質の粒子12aを含んでいる。活物質としては、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な材料が用いられる。そのような材料としては、例えばシリコン系材料やスズ系材料、アルミニウム系材料、ゲルマニウム系材料が挙げられる。負極重量あたりの容量密度を向上させる上では、特にシリコン系材料やスズ系材料が好ましく、特にシリコン系材料が好ましい。

[0011] シリコン系材料やスズ系材料からなる活物質の粒子12aとしては、リチウムの吸蔵が可能で且つシリコン又はスズを含有する材料、例えばイ)シリコン単体又はスズ単体の粒子、ロ)シリコン又はスズと金属との化合物粒子、ハ)シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子などが挙げられる。また、シリコン酸化物も挙げられる。これらの材料はそれぞれ単独で、或いはこれらを混合して用いることが

できる。

[0012] シリコン系粒子又はスズ系粒子が、前記のロ)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子である場合、該化合物は、シリコン又はスズと金属との合金を含み、1)シリコン又はスズと金属との固溶体、2)シリコン又はスズと金属との金属間化合物、或いは3)シリコン単相若しくはスズ単相、金属単相、シリコン若しくはスズと金属との固溶体、シリコン若しくはスズと金属との金属間化合物のうちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属としては、Cu、Ag、Ni、Co、Ceが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Ag、Niを用いることが望ましい。ロ)の化合物粒子におけるシリコン又はスズと金属との組成は、シリコン又はスズの量が30～99.9重量%で、金属の量が0.1～70重量%であることが好ましい。更に好ましい組成は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば該化合物粒子が、シリコン又はスズと金属との二元系合金であり、該合金を、急冷法を用いて製造する場合、シリコン又はスズの量は40～90重量%であることが望ましい。一方、金属の量は10～60重量%であることが好ましい。前記化合物粒子がシリコン又はスズと金属との三元系以上の合金である場合には、先に述べた二元系合金に更にB、Al、Sn、Fe、Cr、Zn、In、V、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される元素が少量含まれていてもよい。これによって、微粉化が抑制されるという付加的な効果が奏される。この効果を一層高めるため、これらの元素は前記化合物粒子中に0.01～10重量%、特に0.05～1.0重量%含まれていることが好ましい。特に、スズ系の合金粒子として、スズと、コバルトと、炭素と、ニッケル及びクロムのうちの少なくとも一方とを含む合金が好ましく用いられる。また、負極を電池に組み込む前に、又は組み込んだ後に、シリコン系材料又はスズ系材料からなる活物質粒子に対してリチウムを吸蔵させてもよい。

[0013] 前記のロ)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコン又はスズと、金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコン又は

スズと金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200～1500℃、特に1300～1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鋳型鋳造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン系合金又はスズ系合金のインゴットを得る。このインゴットを粉碎し篩い分けして、例えば粒径40 μ m以下のものを本発明に供する。

[0014] シリコン系粒子又はスズ系粒子が、前記のハ)のシリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子(この粒子を金属被覆粒子という)である場合、被覆金属としては、先に述べたロ)の粒子に含まれる金属、例えば銅などと同様のものが用いられる。金属被覆粒子におけるシリコン又はスズの量は70～99.9重量%、特に80～99重量%、とりわけ85～95であることが好ましい。一方、銅を始めとする被覆金属の量は0.1～30重量%、特に1～20重量%、とりわけ5～15重量%であることが好ましい。金属被覆粒子は例えば無電解めっき法を用いて製造される。この無電解めっき法においては、先ずシリコン粒子又はスズ粒子が懸濁されており且つ銅を始めとする被覆金属を含むめっき浴を用意する。このめっき浴中において、シリコン粒子又はスズ粒子を無電解めっきしてシリコン粒子又はスズ粒子の表面に前記被覆金属を被覆させる。めっき浴中におけるシリコン粒子又はスズ粒子の濃度は400～600g/l程度とすることが好ましい。前記被覆金属として銅を無電解めっきする場合には、めっき浴中に硫酸銅、ロシエル塩等を含有させておくことが好ましい。この場合、硫酸銅の濃度は6～9g/l、ロシエル塩の濃度は70～90g/lであることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。同様の理由からめっき浴のpHは12～13、浴温は20～30℃であることが好ましい。めっき浴中に含まれる還元剤としては、例えばホルムアルデヒド等が用いられ、その濃度は15～30cc/l程度とすることができる。また、無電解めっき浴として、市販品を用いることもできる。

[0015] 以上の各種活物質の粒子12aのうち特に好ましいものは、リチウムの吸蔵量の高さの点からシリコン単体又はシリコン酸化物の粒子である。

[0016] 活物質層12においては、粒子12a間に金属材料13が存在している。この金属材料13は、粒子12aの構成材料と異なる材料であり、好ましくはリチウム化合物の形成能の低い金属材料である。この金属材料13は無電解めっきによって析出したもので

ある。金属材料13は粒子12aの表面の少なくとも一部を被覆している。金属材料13で被覆された粒子12aの間には空隙が形成されている。つまり金属材料13は、リチウムイオンを含む非水電解液が粒子12aへ到達可能なような隙間を確保した状態で粒子12a間に析出している。図1中、金属材料13は、粒子12aの周囲を取り囲む太線として便宜的に表されている。なお同図は活物質層12を二次元的にみた模式図であり、実際は各粒子は他の粒子と直接ないし金属材料13を介して接触している。「リチウム化合物の形成能の低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

- [0017] 金属材料13は導電性を有するものであり、その例としてはリチウム化合物の形成能の低い材料である銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの金属の合金などが挙げられる。これら以外の金属として銀を用いることもできる。特に金属材料13は、活物質の粒子12aが膨張収縮しても該粒子12aの表面の被覆が破壊されにくい延性の高い材料であることが好ましい。そのような材料としては銅を用いることが好ましい。
- [0018] 無電解めっきによって析出した金属材料13は、活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に存在していることが好ましい。そして金属材料13のマトリックス中に活物質の粒子12aが存在していることが好ましい。これによって、充放電によって該粒子12aが膨張収縮することに起因して微粉化しても、その脱落が起りづらくなる。また、金属材料13を通じて活物質層12全体の電子伝導性が確保されるので、電氣的に孤立した活物質の粒子12aが生成すること、特に活物質層12の深部に電氣的に孤立した活物質の粒子12aが生成することが効果的に防止される。このことは、活物質として半導体であり電子伝導性の乏しい材料、例えばシリコン系材料を用いる場合に特に有利である。金属材料13が活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に析出していることは、該材料13を測定対象とした電子顕微鏡マッピングによって確認できる。
- [0019] 無電解めっきによって析出した金属材料13は、粒子12aの表面を連続に又は不連続に被覆している。金属材料13が粒子12aの表面を連続に被覆している場合には、金属材料13の被覆に、非水電解液の流通が可能な微細な空隙を形成することが好

ましい。金属材料13が粒子12aの表面を不連続に被覆している場合には、粒子12aの表面のうち、金属材料13で被覆されていない部位を通じて該粒子12aへ非水電解液が供給される。

[0020] 活物質の粒子12aの表面を被覆している金属材料13は、その厚みの平均が好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ という薄いものである。つまり金属材料13は最低限の厚みで以て活物質の粒子12aの表面を被覆している。これによって、エネルギー密度を高めつつ、充放電によって粒子12aが膨張収縮して微粉化することに起因する脱落を防止している。ここでいう「厚みの平均」とは、活物質の粒子12aの表面のうち、実際に金属材料13が被覆している部分に基づき計算された値である。従って活物質の粒子12aの表面のうち金属材料13で被覆されていない部分は、平均値の算出の基礎にはされない。

[0021] 無電解めっきによって析出した金属材料13で被覆された粒子12a間に形成された空隙は、リチウムイオンを含む非水電解液の流通の経路としての働きを有している。この空隙の存在によって非水電解液が活物質層12の厚み方向へ円滑に流通するので、サイクル特性を向上させることができる。更に、粒子12a間に形成されている空隙は、充放電で活物質の粒子12aが体積変化することに起因する応力を緩和するための空間としての働きも有する。充電によって体積が増加した活物質の粒子12aの体積の増加分は、この空隙に吸収される。その結果、該粒子12aの微粉化が起こりづらくなり、また負極10の著しい変形が効果的に防止される。

[0022] 活物質層12は、後述するように、好適には粒子12a及び結着剤を含むスラリーを集電体上に塗布し乾燥させて得られた塗膜に対し、所定のめっき浴を用いた無電解めっきを行い、粒子12a間に金属材料13を析出させることで形成される。

[0023] 活物質層中に形成される空隙の割合、つまり空隙率は、 $15 \sim 45$ 体積%程度、特に $20 \sim 40$ 体積%程度であることが好ましい。空隙率をこの範囲内とすることで、非水電解液の流通が可能な空隙を活物質層12内に必要且つ十分に形成することが可能となる。活物質層12の空隙量は、水銀圧入法(JIS R 1655)で測定される。水銀圧入法は、固体中の細孔の大きさやその容積を測定することによって、その固体の物理的形状の情報を得るための手法である。水銀圧入法の原理は、水銀に圧力を加

えて測定対象物の細孔中へ圧入し、その時に加えた圧力と、押し込まれた(浸入した)水銀体積の関係を測定することにある。この場合、水銀は活物質層12内に存在する大きな空隙から順に浸入していく。本発明においては、圧力90MPaで測定した空隙量を全体の空隙量とみなしている。活物質層12の空隙率(%)は、前記の方法で測定された単位面積当たりの空隙量を、単位面積当たりの活物質層12の見かけの体積で除し、それに100を乗じることにより求める。

[0024] 活物質の粒子12aの粒径を適切に選択することによっても、前記の空隙率をコントロールすることができる。この観点から、粒子12aはその最大粒径が好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。また粒子の粒径を D_{50} 値で表すと $0.1\sim 8\mu\text{m}$ 、特に $0.3\sim 4\mu\text{m}$ であることが好ましい。粒子の粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定、電子顕微鏡観察(SEM観察)によって測定される。

[0025] 本実施形態の負極においては、活物質の粒子12a表面が、電解めっきによって、リチウム化合物の形成能の低い金属材料で被覆されており、該金属材料上に、該金属材料と同種又は異種のリチウム化合物の形成能の低い金属材料が無電解めっきによって析出していてもよい。また、活物質の粒子12aとして、その表面が予め金属で被覆されたものを用いてもよい。このようにすることで、無電解めっきに先立ち、粒子12aの表面にめっき核が予め存在することになるので、無電解めっきを首尾良く行うことが可能となる。

[0026] 負極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させにくく、逆に多すぎると強度が低下し活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質層の厚みは $10\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $18\sim 25\mu\text{m}$ である。

[0027] 本実施形態の負極10においては、活物質層12の表面に薄い表面層(図示せず)が形成されていてもよい。また負極10はそのような表面層を有していなくてもよい。表面層の厚みは、 $0.25\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下という薄いものである。表面層の厚みの下限値に制限はない。表面層を形成することで、微粉化した活物質の粒子12aの脱落を一層防止することができる。尤も、本実施形態においては、活物質層12の空隙率を上述した範囲内に設定することによって、表面層を用いなくても微粉

化した活物質の粒子12aの脱落を十分に防止することが可能である。

[0028] 負極10が前記の厚みの薄い表面層を有するか又は該表面層を有していないことによって、負極10を用いて二次電池を組み立て、当該電池の初期充電を行うときの過電圧を低くすることができる。このことは、二次電池の充電時に負極10の表面でリチウムが還元することを防止できることを意味する。リチウムの還元は、両極の短絡の原因となるデンドライトの発生につながる。

[0029] 負極10が表面層を有している場合、該表面層は活物質層12の表面を連続又は不連続に被覆している。表面層が活物質層12の表面を連続に被覆している場合、該表面層は、その表面において開孔し且つ活物質層12と通ずる多数の微細空隙(図示せず)を有していることが好ましい。微細空隙は表面層の厚さ方向へ延びるように表面層中に存在していることが好ましい。微細空隙は非水電解液の流通が可能なものである。微細空隙の役割は、活物質層12内に非水電解液を供給することにある。微細空隙は、負極10の表面を電子顕微鏡観察により平面視したとき、金属材料13で被覆されている面積の割合、即ち被覆率が95%以下、特に80%以下、とりわけ60%以下となるような大きさであることが好ましい。被覆率が95%を超えると、高粘度な非水電解液が浸入しづらくなり、非水電解液の選択の幅が狭くなるおそれがある。

[0030] 表面層は、リチウム化合物の形成能の低い金属材料から構成されている。この金属材料は、活物質層12中に析出している金属材料13と同種でもよく、或いは異種でもよい。また表面層は、異なる2種以上の金属材料からなる2層以上の構造であってもよい。負極10の製造の容易さを考慮すると、活物質層12中に存在している金属材料13と、表面層を構成する金属材料とは同種であることが好ましい。

[0031] 本実施形態の負極10において、活物質層12中の空隙率が前述の値になっている場合には、折り曲げに対する負極10の耐性が高くなる。具体的には、JIS C 6471に従い測定されたMIT耐折性が好ましくは30回以上、更に好ましくは50回以上という高耐折性を有するようになる。耐折性が高いことは、負極10を折り畳んだり巻回したりして電池容器内に収容する場合に、負極10に折れが生じにくくなることから極めて有利である。MIT耐折装置としては、例えば東洋精機製作所製の槽付フィルム耐折疲労試験機(品番549)が用いられ、屈曲半径0.8mm、荷重0.5kgf、サンプルサ

イズ15×150mmで測定することができる。

[0032] 負極10における集電体11としては、非水電解液二次電池用負極の集電体として従来用いられているものと同様のものを用いることができる。集電体11は、先に述べたリチウム化合物の形成能の低い金属材料から構成されていることが好ましい。そのような金属材料の例は既に述べた通りである。特に、銅、ニッケル、ステンレス等からなることが好ましい。また、コルソン合金箔に代表されるような銅合金箔の使用も可能である。更に集電体として、常態抗張力(JIS C 2318)が好ましくは500MPa以上である金属箔、例えば前記のコルソン合金箔の少なくとも一方の面に銅被膜層を形成したものをを用いることもできる。更に集電体として常態伸度(JIS C 2318)が4%以上のものをを用いることも好ましい。抗張力が低いと活物質が膨張した際の応力によりシワが生じ、伸び率が低いと該応力により集電体に亀裂が入ることがあるからである。これらの集電体を用いることで、上述した負極10の耐折性を一層高めることが可能となる。集電体11の厚みは、負極10の強度維持と、エネルギー密度向上とのバランスを考慮すると、9～35 μm であることが好ましい。なお、集電体11として銅箔を使用する場合には、クロメート処理や、トリアゾール系化合物及びイミダゾール系化合物などの有機化合物を用いた防錆処理を施しておくことが好ましい。

[0033] 次に、本実施形態の負極10の好ましい製造方法について説明する。本製造方法では、活物質の粒子及び結着剤を含むスラリーを用いて集電体11上に塗膜を形成し、次いでその塗膜に対して無電解めっきを行う。

[0034] 先ず集電体11上に、活物質の粒子12aを含むスラリーを塗布して塗膜を形成する。集電体11における塗膜形成面の表面粗さは、輪郭曲線の最大高さで0.5～4 μm であることが好ましい。最大高さが4 μm を超えると塗膜15の形成精度が低下する。最大高さが0.5 μm を下回ると、活物質層12の密着性が低下しやすい。

[0035] スラリーは、活物質の粒子の他に、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。またスラリーはアセチレンブラックやグラファイトなどの導電性炭素材料の粒子を少量含んでいてもよい。特に、活物質の粒子12aがシリコン系材料から構成されている場合には、該活物質の粒子12aの重量に対して導電性炭素材料を1～3重量%含有することが好ましい。導電性炭素材料の含有量が1重量%未満であると、スラリーの粘度が

低下して活物質の粒子12aの沈降が促進されるため、良好な塗膜及び均一な空隙を形成しにくくなる。また導電性炭素材料の含有量が3重量%を超えると、該導電性炭素材料の表面にめっき核が集中し、良好な被覆を形成しにくくなる。

- [0036] 結着剤としてはスチレンブタジエンラバー(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)などが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。スラリー中における活物質の粒子12aの量は30~70重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4~4重量%程度とすることが好ましい。これらに希釈溶媒を加えてスラリーとする。
- [0037] 形成された塗膜は、粒子12a間に多数の微小空間を有する。塗膜が形成された集電体11を無電解めっきのめっき浴中に浸漬する。めっき浴への浸漬によって、めっき液が塗膜内の前記微小空間に浸入して、塗膜と集電体11との界面にまで達する。その状態下は無電解めっきを行い、めっき金属種を粒子12aの表面に析出させる。めっき金属種の析出速度は、 $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}/20\text{分}$ 、特に $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}/20\text{分}$ であることが、適切な大きさの結晶粒が形成される点から好ましい。
- [0038] 無電解めっきのめっき液としては、析出させる金属の種類に応じて種々の市販品を用いることができ、その種類は本発明において臨界的なものではない。めっき液としては、活物質の粒子12aの表面に均一に且つ緻密に金属を析出させる観点から、均一析出性、カバーリング性、凹凸に対する追従性に優れているものを用いることが好ましい。この観点から、めっき液としてはプリント配線基板(PWB)などのスルーホールやビアホールに無電解めっきを行うために用いられるものを用いることが好ましい。
- [0039] 活物質の粒子がSiを含む場合には、Siの溶出に伴う置換反応によって無電解めっきを首尾よく進行させる観点から、めっき液としてそのpHが7超~13、特に7.1~12.5であるものを用いることが好ましい。このpHはめっき時の温度におけるpHである。
- [0040] 無電解めっきは、塗膜の厚み方向全域に金属材料13が析出した時点で終了させる。めっきの終了時点を調節することで、活物質層12の上面に表面層(図示せず)を形成することができる。このようにして、図1に示す、目的とする負極が得られる。
- [0041] 無電解めっきに先立ち、活物質の粒子を含む塗膜を有する集電体を、電解めっき

の浴中に浸漬して電解めっきを行い、該塗膜中の該粒子間に金属材料を析出させてもよい。こうすることで、次に行う無電解めっきのためのめっき核が形成されるので、無電解めっきを一層首尾良く行うことが可能となる。このことは、電子伝導性の乏しい材料であるSiを含む活物質の粒子12aを用いる場合に特に有効である。無電解めっきに先立つ電解めっきにおける金属の析出の程度は、めっき核が形成される程度の少量で十分である。電解めっきにより析出させる金属と、その次に行う無電解めっきにより析出させる金属とは同種でもよく、異種でもよい。

[0042] 無電解めっきに先立ち行う電解めっきに用いられるめっき液としては、析出させる金属として銅を用いる場合には、例えばピロリン酸銅浴を用いることができる。析出させる金属としてニッケルを用いる場合には、例えばアルカリ性のニッケル浴を用いることができる。これらのめっき液を用いることで、粒子12aの表面に均一な微小めっき核を形成することが可能となる。

[0043] ピロリン酸銅浴を用いる場合、その浴組成、電解条件及びpHは次の通りであることが好ましい。

- ・ピロリン酸銅三水和物: 85～120g/l
- ・ピロリン酸カリウム: 300～600g/l
- ・硝酸カリウム: 15～65g/l
- ・浴温度: 45～60℃
- ・電流密度: 1～7A/dm²
- ・pH: アンモニア水とポリリン酸を添加してpH7. 1～9. 5になるように調整する。

[0044] アルカリ性のニッケル浴を用いる場合には、その浴組成、電解条件及びpHは次の通りであることが好ましい。

- ・硫酸ニッケル: 100～250g/l
- ・塩化アンモニウム: 15～30g/l
- ・ホウ酸: 15～45g/l
- ・浴温度: 45～60℃
- ・電流密度: 1～7A/dm²
- ・pH: 25重量%アンモニア水: 100～300g/lの範囲でpH8～11となるように調整

する。

- [0045] 活物質の粒子12として、電子伝導性の乏しい材料であるSiを含む粒子を用いる場合には、無電解めっきに先立ち電解めっきを行うことに代えて、活物質の粒子12の表面が金属で被覆されたものを用いて無電解めっきを行ってもよい。このような粒子12aを用いることで、無電解めっきに先立ち電解めっきを行う場合と同様の効果が奏される。
- [0046] 無電解めっき後に、負極10を防錆処理することも好ましい。防錆処理としては、例えばベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のトリアゾール系化合物及びイミダゾール等を用いる有機防錆や、コバルト、ニッケル、クロムート等を用いる無機防錆を採用できる。
- [0047] このようにして得られた負極10は、例えばリチウム二次電池等の非水電解液二次電池用の負極として好適に用いられる。この場合、電池の正極は、正極活物質並びに必要な導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスし、更に裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物を始めとする従来公知の正極活物質が用いられる。また、正極活物質として、 LiCoO_2 に少なくともZrとMgの両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物と、層状構造を有し、少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物と混合したものも好ましく用いることができる。かかる正極活物質を用いることで充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を高めることが期待できる。正極活物質の一次粒子径の平均値は $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが、充填密度と反応面積との兼ね合いから好ましく、正極に使用する結着剤の重量平均分子量は350,000以上2,000,000以下のポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。低温環境での放電特性を向上させることが期待できるからである。
- [0048] 電池のセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。電池の過充電時に生じる電極の発熱を抑制する観点からは、ポリオレフィン微

多孔膜の片面又は両面にフェロセン誘導体の薄膜が形成されてなるセパレータを用いることが好ましい。セパレータは、突刺強度が $0.2\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以上 $0.49\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以下であり、巻回軸方向の引張強度が 40MPa 以上 150MPa 以下であることが好ましい。充放電に伴い大きく膨張・収縮する負極活物質を用いても、セパレータの損傷を抑制することができ、内部短絡の発生を抑制することができるからである。

[0049] 非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのリチウム塩のうち、耐水分解性が優れている点から、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ を用いることが好ましい。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。特に、非水電解液全体に対し $0.5\sim 5$ 重量%のビニレンカーボネート及び $0.1\sim 1$ 重量%のジビニルスルホン、 $0.1\sim 1.5$ 重量%の1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートを含有させることが充放電サイクル特性を更に向上する観点から好ましい。その理由について詳細は明らかでないが、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートとジビニルスルホンが段階的に分解して、正極上に被膜を形成することにより、硫黄を含有する被膜がより緻密なものになるためであると考えられる。

[0050] 特に非水電解液としては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン或いは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどのハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体のような比誘電率が30以上の高誘電率溶媒を用いることも好ましい。耐還元性が高く、分解されにくいからである。また、上記高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、或いはメチルエチルカーボネートなどの粘度が $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である低粘度溶媒を混合した電解液も好ましい。より高いイオン伝導性を得ることができるからである。更に、電解液中のフッ素イオンの含有量が 14 質量ppm以上 1290 質量ppm以下の範囲内であることも好ましい。電解液に適量なフッ素イオンが含まれていると、フッ素イオンに由来するフッ化リチウムなどの被膜が負極に形成され、負極における電解液

の分解反応を抑制することができると考えられるからである。更に、酸無水物及びその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物が0.001質量%～10質量%含まれていることが好ましい。これにより負極の表面に被膜が形成され、電解液の分解反応を抑制することができるからである。この添加物としては、環に $-C(=O)-O-C(=O)-$ 基を含む環式化合物が好ましく、例えば無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-スルホ安息香酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、無水ヘキサフルオログルタル酸、無水3-フルオロフタル酸、無水4-フルオロフタル酸などの無水フタル酸誘導体、又は無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水1,8-ナフタル酸、無水2,3-ナフタレンカルボン酸、無水1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの無水1,2-シクロアルカンジカルボン酸、又はシス-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物或いは3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物などのテトラヒドロフタル酸無水物、又はヘキサヒドロフタル酸無水物(シス異性体、トランス異性体)、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸無水物、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、二無水ピロメリット酸、又はこれらの誘導体などが挙げられる。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

[0052] 〔実施例1〕

厚さ18 μ mの電解銅箔からなる集電体を室温で30秒間酸洗浄した。処理後、15秒間純水洗浄した。集電体上にSiの粒子を含むスラリーを膜厚15 μ mになるように塗布し塗膜を形成した。スラリーの組成は、粒子:スチレンブタジエンラバー(結着剤):アセチレンブラック=100:1.7:2(重量比)であった。Siの粒子の平均粒径 D_{50} は2.5 μ mであった。平均粒径 D_{50} は、日機装(株)製のマイクロトラック粒度分布測定装置(No. 9320-X100)を使用して測定した。

[0053] 塗膜が形成された集電体を、メルテックス社製の無電解銅めっき液であるメルプレートCu-390中に浸漬した。25℃で60分間無電解めっきを行い、活物質層を形成

した。無電解めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させ、水洗、ベンゾトリアゾール(BTA)による防錆処理を施して目的とする負極を得た。得られた負極における活物質層の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を図2(a)に示す。

[0054] [実施例2]

実施例1において、塗膜が形成された集電体を、以下の浴組成を有するピロリン酸銅浴に浸漬させ、電解めっきを行った。電解の条件は以下の通りとした。陽極にはDSEを用いた。電源は直流電源を用いた。電解時間は1.5分間とした。その後は、実施例1と同様にして銅の無電解めっきを行い、負極を得た。得られた負極における活物質層の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を図2(b)に示す。

- ・ピロリン酸銅三水和物:105g/l
- ・ピロリン酸カリウム:450g/l
- ・硝酸カリウム:30g/l
- ・浴温度:50℃
- ・電流密度:3A/dm²
- ・pH:アンモニア水とピロリン酸を添加してpH8.2になるように調整した。

[0055] [実施例3]

シリコン粒子が懸濁されており且つ硫酸銅及びロシエル塩を含むめっき浴中において、該シリコン粒子を無電解めっきし、該シリコン粒子の表面に銅を被覆させて、銅被覆シリコン粒子を得た。めっき浴中におけるシリコン粒子の濃度は500g/l、硫酸銅の濃度は7.5g/l、ロシエル塩の濃度は85g/lであった。めっき浴のpHは12.5、浴温は25℃であった。還元剤としホルムアルデヒドを用い、その濃度は22cc/lであった。得られた銅被覆シリコン粒子のD₅₀値は2.5μmであった。また粒子の組成はSi80/Cu20であった。この銅被覆シリコン粒子を用いる以外は、実施例1と同様にして負極を得た。得られた負極における活物質層の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。

[0056] [実施例4]

シリコン80%。ニッケル20%を含む1400℃の溶湯を、銅製の鋳型に流し込んで、

急冷されたシリコン－ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットをジェットミルで粉碎し、篩い分けして活物質粒子を得た。得られた活物質粒子を20%のKOH中に投入し、20分間エッチングした。このようにして得られた活物質粒子の D_{50} 値は2.5 μm であった。この活物質粒子を用いる以外は、実施例1と同様にして負極を得た。

[0057] [比較例1]

無電解めっきを行わない以外は実施例1と同様にして負極を得た。

[0058] [比較例2]

実施例1において、塗膜が形成された集電体を、特許文献2を参考にして以下の浴組成を有する硫酸銅浴に浸漬させ電解めっきを行った。電解の条件は以下の通りとした。

・ CuSO_4 :250g/l

・ H_2SO_4 :70g/l

・浴温度:40℃

・電流密度:5A/dm²

電解めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させた。それ以外は実施例1と同様にして負極を得た。

[0059] [評価]

実施例及び比較例で得られた負極について、JIS C 5012に準拠してテープ剥離試験を行い、集電体と活物質層との密着性を評価した。サンプル50個のうち、集電体と活物質層との界面で剥離したものを×、剥離しなかったものを○としたときの、○の割合(%)を算出した。

[0060] また、上述した方法で活物質層の空隙率を測定した。更に、以下の基準で総合評価を行った。これらの結果を表1に示す。

◎:密着性が90%超で且つ空隙率が15%超。

○:密着性が50%超90%以下で且つ空隙率が15%超。

×:密着性が50%以下又は空隙率が15%以下。

[0061] [表1]

	めっき方法	集電体と活物質層との密着性 (%)	空隙率 (%)	総合評価
実施例 1	無電解めっき	88	38	○
実施例 2	電解めっき→無電解めっき	92	35	◎
実施例 3	無電解めっきした粒子を塗工→無電解めっき	87	36	○
実施例 4	Si合金粒子を塗工→無電解めっき	88	36	○
比較例 1	めっきなし	8	50	×
比較例 2	電解めっき (硫酸銅)	100	3	×

[0062] 表1に示す結果から明らかなように、実施例の負極においては、集電体と活物質層との密着性が高く、しかも活物質層内に十分な量の空隙が形成されていることが判る。これに対して比較例1の負極では、活物質層内に十分な量の空隙が形成されているものの、集電体と活物質層との密着性が乏しいことが判る。逆に比較例2の負極では、集電体と活物質層との密着性が高いものの、活物質層内に形成される空隙の量が十分でないことが判る。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明によれば、活物質の粒子の表面に無電解めっきによって金属材料が析出するので、該粒子に十分な電子伝導性が付与される。また、無電解めっきによって金属材料が粒子間に析出するので、該粒子どうし及び該粒子と集電体との密着性が向上する。更に、無電解めっきによれば、活物質層の厚み方向にわたって金属材料を均一に析出させることができる。これらの理由によってサイクル特性が向上する。

請求の範囲

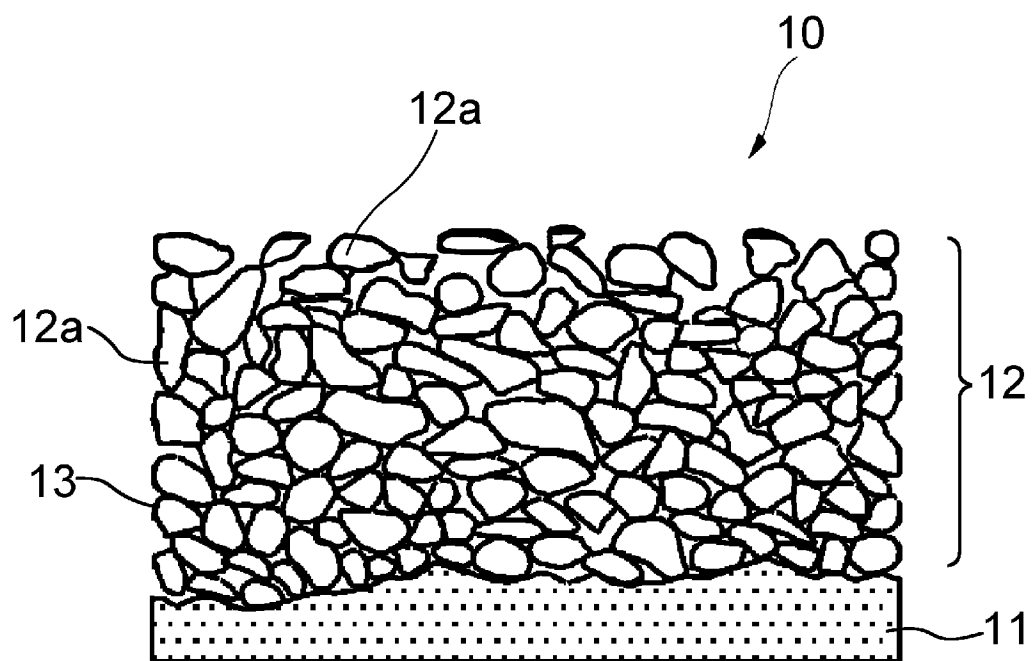
- [1] 活物質の粒子を含む活物質層を備え、該粒子間に、無電解めっきによって析出した金属材料が存在していることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
- [2] 前記粒子の表面の少なくとも一部が前記金属材料で被覆されていると共に、該金属材料で被覆された該粒子どうしの間に空隙が形成されている請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
- [3] 前記金属材料が、前記活物質層の厚み方向全域にわたって前記粒子の表面に存在している請求の範囲第1項又は第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
- [4] 前記粒子の表面が、電解めっきによって金属材料で被覆されており、該金属材料上に、該金属材料と同種又は異種の金属材料が無電解めっきによって析出している請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
- [5] 請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、
活物質の粒子を含むスラリーを集電体の少なくとも一面に塗布して塗膜を形成し、
該塗膜が形成された集電体を浴中に浸漬して無電解めっきを行い、該塗膜中の該粒子間に金属材料を析出させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。
- [6] 前記塗膜が形成された前記集電体を、電解めっきの浴中に浸漬して電解めっきを行い、該塗膜中の該粒子間に金属材料を析出させ、次いで、
前記集電体を無電解めっきの浴中に浸漬して前記の無電解めっきを行う請求の範囲第5項記載の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2007年10月11日 (11. 10. 2007) 国際事務局受理]

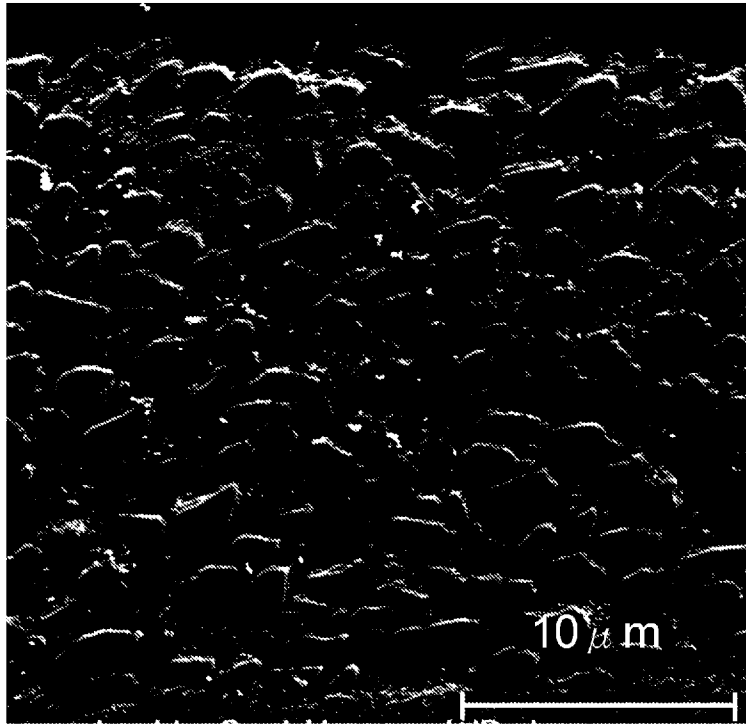
- [1] (削除)
- [2] (削除)
- [3] (削除)
- [4] (削除)
- [5] (補正後) 活物質の粒子を含む活物質層を備え、該粒子間に、無電解めっきによって析出した金属材料が存在している非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、
- 活物質の粒子を含むスラリーを集電体の少なくとも一面に塗布して塗膜を形成し、
- 該塗膜が形成された集電体を浴中に浸漬して無電解めっきを行い、該塗膜中の該粒子間に金属材料を析出させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。
- [6] 前記塗膜が形成された前記集電体を、電解めっきの浴中に浸漬して電解めっきを行い、該塗膜中の該粒子間に金属材料を析出させ、次いで、
- 前記集電体を無電解めっきの浴中に浸漬して前記の無電解めっきを行う請求の範囲第5項記載の製造方法。

[図1]

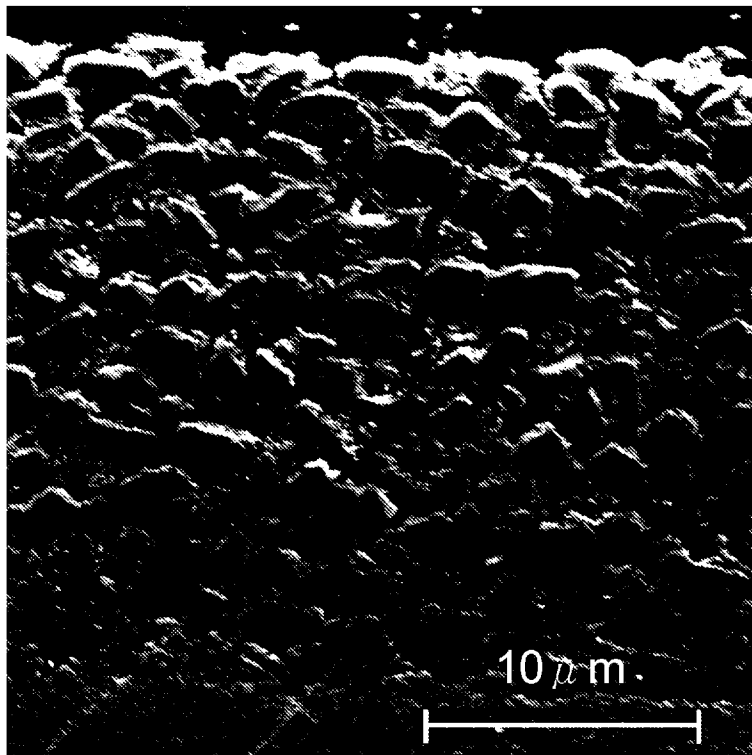


[図2]

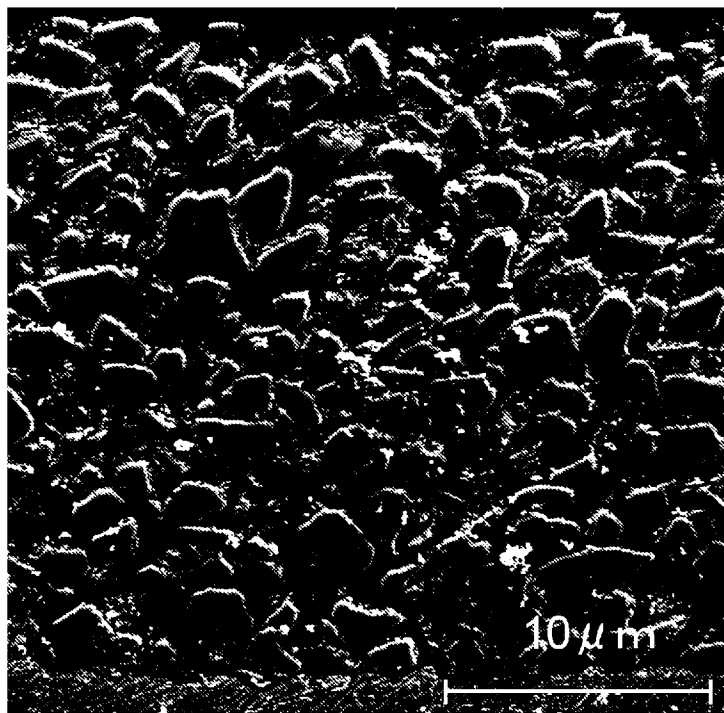
(a)



(b)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01) i, H01M4/04(2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/38, H01M4/04, H01M4/36

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 11-242954 A (Canon Inc.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims 1 to 135; Par. Nos. [0035] to [0122], [0152], [0153] & EP 855752 A2 & US 6432585 B2 & JP 2005-044814 A	1-6
X	JP 2005-285581 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims 1 to 4; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 2004-241329 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims 1 to 8; Par. No. [0022]; examples (Family: none)	1-6



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
10 July, 2007 (10.07.07)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2007 (24.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-296412 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims 1 to 7; Par. No. [0025]; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/38, H01M4/04, H01M4/36			
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 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 11-242954 A（キャノン株式会社）1999.09.07, 請求項 1-135, 段落 0035-0122, 0152, 0153 など & EP 855752 A2 & US 6432585 B2 & JP 2005-044814 A		1-6
X	JP 2005-285581 A（三洋電機株式会社）2005.10.13, 請求項 1-4, 段落 0016, 実施例など（ファミリーなし）		1-6
X	JP 2004-241329 A（三井金属鉱業株式会社）2004.08.26, 請求項 1-8, 段落 0022, 実施例など（ファミリーなし）		1-6
☒ 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 1 0 . 0 7 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 7 . 2 0 0 7	
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） 植前 充司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 4 4 5

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
X	JP 2004-296412 A (三井金属鉱業株式会社) 2004. 10. 21, 請求項 1-7, 段落 0025, 実施例など (ファミリーなし)	1-6