

(43) 国際公開日
2007 年 2 月 8 日 (08.02.2007)

PCT

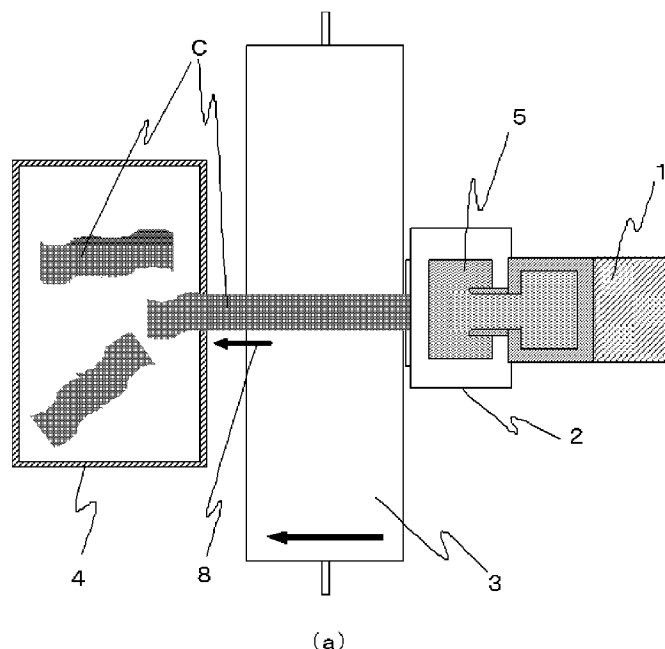
(10) 国際公開番号
WO 2007/015508 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315281
- (22) 国際出願日: 2006 年 8 月 2 日 (02.08.2006)
- (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2005-223759 2005 年 8 月 2 日 (02.08.2005) JP
60/705,553 2005 年 8 月 5 日 (05.08.2005) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 健一郎 (NAKAJIMA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 武内 正隆 (TAKEUCHI, Masataka) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内田 幸男, 外(UCHIDA, Yukio et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 5 番 1 0 号 サニーポート芝 1 0 0 5 内田特許事務所 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, 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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,

[続葉有]

(54) Title: ALLOY FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池負極用合金



(57) Abstract: A melt is obtained by melting two or more metal materials including an element, such as Si and Sn, capable of absorbing and desorbing Li element, and another metal material including Cu and the like. The thus-obtained melt is cooled and solidified at a rate of more than 2×10^3 °C/sec and not more than 10^4 °C/sec by strip casting, and then pulverized and classified, thereby obtaining an alloy powder having an average grain size of 0.1-50 μ m. A negative electrode for secondary batteries is obtained by arranging this alloy powder and a conductive material on a collector in the form of a layer by using a binder. By using such a negative electrode, there can be obtained a lithium secondary battery having high charge/discharge capacity and excellent cycle characteristics.

[続葉有]

WO 2007/015508 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素、例えばSi、Sn、を含む金属材料2種以上と、Cuなどの元素を含む他の金属材料とを融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって 2×10^3 °C/秒を超え且つ 10^4 °C/秒以下の速度で冷却して凝固させ、さらに粉碎及び分級して平均粒度 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の合金粉末を得る。この合金粉末と導電材とを結合材で集電体に積層させて二次電池用負極を得、この負極を用いて高い充放電容量と、優れたサイクル特性を有するリチウム二次電池を得る。

明 細 書

リチウム二次電池負極用合金

技術分野

- [0001] 本発明は充放電容量が大きく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池負極用合金、リチウム吸蔵合金の製造方法、その合金を用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

- [0002] リチウム二次電池は、高エネルギー密度電池として、携帯型電子機器等に多用されている。この携帯型電子機器の駆動時間を長くするために、素子等の省電力化が進められている。しかし、省電力化を上回るペースで多機能化が進み、消費電力が増加し、駆動時間を十分に長くすることが難しくなっている。

そこで、電子機器の駆動時間を長くし且つ多機能化を実現するために、二次電池の高容量化と小型化が求められている。

- [0003] リチウム二次電池の負極材料には、通常、炭素が使われている。しかし、炭素は理論的には LiC_6 の組成を超える量のLiを吸蔵することができず、その理論容量は 372 mAh/g である。そこで、リチウム二次電池の負極材料に、理論容量の大きい合金等の非炭素系材料を用いることが検討されるようになっている。

- [0004] 理論容量の大きな元素として、Si、Al、Sn、Ge、Sb等が検討されている。特にSiはその理論容量が 4200 mAh/g に達し、金属リチウムの 3900 mAh/g をも凌ぐ値が見込まれており、電池の小型高容量化に対して魅力的である。

- [0005] しかしながら、これら非炭素系材料はリチウムイオンを吸蔵及び放出した際の構造変化により大きく膨張収縮する。非炭素系材料の表面から順次内部へとリチウムイオンが吸蔵されていくので、表面と内部との体積変化の相違等によって、材料が破壊し、微粉を生成する。この微粉生成によって非炭素系材料間の電気的な接触が分断されて内部抵抗が増加してしまう。

- [0006] 特許文献1には、Li吸蔵相 α （例、Si相とSn相との共存）と、金属間化合物または固溶体からなる相 β とから主になる組織を持つ負極材料が開示されている。この負極材料は、凝固時に β が初晶となり、その後で α と β が共晶として析出するように組

成を選択した原料の溶湯を、アトマイズ法、ロール急冷法等により急冷凝固して、 β の粒状および／または柱状の初晶の隙間を α と β の層状組織が埋めた組織またはその熱処理組織とすることによって得られると記載されている。実際に製造した例として示されている合金は厚みが $20\mu\text{m}$ であり、合金組織の大きさが数nmのものである。

特許文献1:特開2001-297757号公報

- [0007] 特許文献2には、Snを構成元素として含む層及びMA(ただし、MAは、La、Ce、Pr、Nd、Mg、Si、Ca、Ga、Y、Zr、Nb、Ag、In、Hf及びPbよりなる群から選択される1種類以上の元素である。)を構成元素として含む層を有する複合積層構造からなる単位格子を有する合金を含む負極が開示されている。この合金はストリップキャスト法で、 100°C /秒以上 2000°C /秒以下、好ましくは 300°C /秒以上 1300°C /秒以下の速度で冷却することによって得られると記載している。また得られる合金の厚みは $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下のものである。

特許文献2:特開2006-120324号公報

- [0008] 特許文献3には、リチウムイオンの挿入・脱離が可能なケイ素原子または／及び錫原子を含む化合物を含有する粒子と、気相法炭素繊維との混合物を含むことを特徴とする負極材料が提案されている。この負極材料は繊維状炭素との複合化により該粒子の体積膨張の緩和を試みたものである。

特許文献3:特開2004-178922号公報

- [0009] 特許文献4には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と合金化する元素Aと、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と合金化しない元素Bの、非平衡状態で形成された固溶体からなるアルカリ金属またはアルカリ土類金属を吸蔵・放出する電池用活物質が記載されている。

特許文献4:特開2002-075350号公報

- [0010] また、特許文献5には、Siと、Cu、NiおよびCoのいずれか1種または2種以上とを構成元素として含むSi合金粉末からなる負極材料が開示されている。このSi合金粉末は、単ロール法あるいはアトマイズ法により合成されたものであり、SiとCu、NiおよびCoからなる群のうちの少なくとも1種とを構成元素として含む金属間化合物相と、S

iの相とを含む共晶相と、この共晶相に分散されたSiの初晶相とを有しているものであると記載されている。

特許文献5:特開2004-362895号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、本発明者らの検討によると、上記特許文献1～5に記載の非炭素系材料は、体積変化による材料破壊が進行し、微粉を未だに生成し、サイクル特性において未だ満足できるものでなかった。

本発明の目的は、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池負極用合金、リチウム吸蔵合金の製造方法およびリチウム二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成するために、リチウム元素を吸蔵及び放出能力を有する元素からなる合金の製造方法を検討した結果、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素を主構成成分として含む相Aと、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある別の元素を主構成成分として含む相Bとを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが特定の大きさを持つ合金をリチウム二次電池の負極材料として用いると、大きな体積変化を起こさず、微粉の生成がほとんどなくなり、大きな充放電容量と優れたサイクル特性を有するリチウム二次電池が得られることを見出した。本発明は、この知見に基づき、さらに検討を重ねた結果、完成するに至ったものである。

[0013] すなわち、本発明は、以下のものを含む。

(1) Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素を主構成成分として含む相Aと、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある別の元素を主構成成分として含む相Bとを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の大きさであるリチウム二次電池負極用合金。

(2) 相A又は相Bのいずれか一方の相が分散相を成し、もう一方の相が連続相を成している(1)に記載のリチウム二次電池負極用合金。

(3) 相Aの主構成成分の元素と、相Bの主構成成分の元素との質量比が、20/80

～80/20である(1)又は(2)に記載のリチウム二次電池負極用合金。

(4) 相Aの主構成成分の元素及び相Bの主構成成分の元素が、Sn、Si、Ge、Pb、Al及びInからなる群から選択される元素である(1)～(3)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金。

[0014] (5) Si元素を主構成成分として含む相と、Sn元素を主構成成分として含む相とを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の大きさであるリチウム二次電池負極用合金。

(6) Si元素を主構成成分として含む相又はSn元素を主構成成分として含む相のいずれか一方の相が分散相を成し、もう一方の相が連続相を成している(5)に記載のリチウム二次電池負極用合金。

(7) Si元素とSn元素との質量比($\text{Si}/\text{Sn}=\text{}$)が20/80～80/20である(5)又は(6)に記載のリチウム二次電池負極用合金。

(8) Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含む(4)～(7)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金。

(9) B、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含む(4)～(8)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金。

(10) Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及びB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、全体の0.1質量%以上35質量%未満である(4)～(9)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金。

(11) 平均粒度(d_{50})が $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内にある(1)～(10)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金。

[0015] (12) Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素をそれぞれ含む金属材料2種以上を融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって $2\times 10^3\text{C}/\text{秒}$ を超え且つ $10^4\text{C}/\text{秒}$ 以下の速度で冷却して凝固させる工程を含む、リチウム吸蔵合金の製造方法。

(13) ストリップキャスト法において溶湯を帯状にして冷却ロールに接触させる(12)

に記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

(14) Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素が、Sn、Si、Ge、Pb、Al及びInからなる群から選択される元素である(12)又は(13)に記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

[0016] (15) Sn元素を含む金属材料とSi元素を含む金属材料とを融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって 2×10^3 °C/秒超で且つ 10^4 °C/秒以下の速度で冷却して凝固させる工程を含む、リチウム吸蔵合金の製造方法。

(16) Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を溶湯にさらに含む(14)又は(15)のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

(17) B、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を溶湯にさらに含む(14)～(16)のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

(18) Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及びB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、溶湯全体の0.1質量%以上35量%未満である(14)～(17)のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

(19) ストリップキャスト法によって得られる凝固物が平均厚さ $50 \mu\text{m}$ 超で且つ $300 \mu\text{m}$ 以下の薄片である(12)～(18)のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

(20) 平均粒度(d50) $0.1 \mu\text{m}$ ～ $50 \mu\text{m}$ の範囲内になるように、粉碎及び／又は分級する工程をさらに含む(12)～(19)のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

[0017] (21) 前記(1)～(11)のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金を用いたリチウム二次電池。

[0018] なお、本明細書において「x以上」及び「y以下」と示しているときにはその境界値x及びyを含む。「x未満」及び「y超」と示しているときにはその境界値x及びyを含まない。また「x～y」で示された範囲の境界値x及びyは、その範囲に含む。

発明の効果

[0019] 本発明のリチウム二次電池負極用合金は、リチウムイオンを吸蔵及び／又は放出させても、大きな体積変化を起こさず、微粉の生成がほとんどない。

本発明のリチウム二次電池負極用合金の粉末をリチウム二次電池の負極材料として用いることによって、充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に係わる合金の断面組織の一例を示す図である。

[図2]図2の拡大図である。

[図3]単ロール急冷凝固法(ストリップキャスト法)の装置の一例を模式的に示す上面図である。

[図4]図3に示した装置の側面図である。

[図5]図3に示した装置の斜視図である。

符号の説明

[0021] 1: 坩堝

2: タンディッシュ

3: 冷却ロール

4: 回収箱

5: 溶湯

C: 合金薄片

6: ロール面(凝固面)

9: 自由面

発明を実施するための最良の形態

[0022] [リチウム二次電池負極用合金]

本発明のリチウム二次電池負極用合金は、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素を主構成成分として含む相Aと、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある別の元素を主構成成分として含む相Bとを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の大きさを有するものである。

[0023] Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素(以下単に、「Li吸蔵元素」ということが

ある。)としては、例えば、Sn、Si、Ge、Pb、Al、Inなどが挙げられる。本発明では、このLi吸蔵元素を主構成成分として含む相を、少なくとも2相有することが特徴である。例えば、Si元素を主構成成分として含む相とSn元素を主構成成分として含む相、Si元素を主構成成分として含む相とAl元素を主構成成分として含む相、Si元素を主構成成分として含む相とGe元素を主構成成分として含む相などの組み合わせがある。本発明では特にSi元素を主構成成分として含む相とSn元素を主構成成分として含む相との組み合わせが好適である。すなわち、本発明において好ましいリチウム二次電池負極用合金は、Si元素を主構成成分として含む相と、Sn元素を主構成成分として含む相とを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の大きさのものである。

[0024] Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素に、Liが吸蔵されると、 LiM_x なる化学式で表されるものになる(なお、Mは、Li吸蔵元素である。)。xはLiの吸蔵量によって左右される値であるが、本発明においてはLiを最大に吸蔵させたときのxが0.01より大きく、6より小さいことが好ましく、0.9～4.1であることがより好ましく、0.24～0.51であることが特に好ましい。

[0025] リチウム二次電池負極用合金は、相A又は相Bのいずれか一方の相が分散相を成し、もう一方の相が連続相を成しているものが好ましい。図1及び図2は、Si元素を主構成成分として含む相Aと、Sn元素を主構成成分として含む相Bとを有する本発明合金の薄片の電子顕微鏡写真像の一例を示すものである。図1中の中央部及び図2中の右半分が、薄片Cの像である。そして、白色の部分が相B、灰色の部分が相Aである。図1及び図2中に示される薄片Cの左端は、後述するロールとの接触によって形成された凝固面6であり、図1中に示される薄片の右端はロール接触面の反対側にある自由面9である。

[0026] 本発明のリチウム二次電池負極用合金は、図1及び2に示すように、相A(灰色部)の周りに、相B(白色部)が網目状、樹枝状又は霜降り状に展開した相構造となっており、相Aの大きさ>相Bの大きさ という関係になっている。

大きい方の相Aの大きさは、 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.8\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である。大きい方の

相Aの大きさがこの範囲にあると、安定した充放電特性を有するリチウム二次電池が得られる。

なお、大きい方の相Aの大きさは、図1に示したような合金薄片の電子顕微鏡写真像において、薄片の両面に平行な線分を、薄片の厚さの $1/4$ 、 $1/2$ 、及び $3/4$ に相当する位置にそれぞれ引き、線分と交差する大きさが小さい方の相Bの数を求め、線分の長さを前記相Bの数で除算し、薄片の厚さの $1/4$ 、 $1/2$ 、及び $3/4$ に相当する位置における各計算値の平均値で表した。

[0027] 相Aは、図1及び図2に示すように、薄片の厚み方向に長く、ロール面に平行な方向に短い、形状をしたものが多く含まれている。相Aは、短軸径が、好ましくは $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、長軸径が、好ましくは $0.05 \sim 300 \mu\text{m}$ である。長軸径と短軸径との比(長軸径/短軸径)によって、特に制限されるわけではないが、好ましくは、 $1 \sim 6000$ であり、より好ましくは $1 \sim 30$ である。相Bの短軸径は、通常、相Aの短軸径よりも小さい。

[0028] 相Aの主構成成分の元素と、相Bの主構成成分の元素との質量比は、特に制限されないが、好ましくは、 $20/80 \sim 80/20$ 、より好ましくは、 $30/70 \sim 70/30$ である。

[0029] 本発明のリチウム二次電池負極用合金には、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素以外に他の元素が含まれていてもよい。

含まれていてもよい好ましい元素としては、Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、Gaなどが挙げられる、これら元素は、1種又は2種以上含まれていてもよい。これらの元素は、主に、前述の相Aと相Bとを繋ぐ役割を担っていると考えられる。

[0030] また、合金製造過程において不可避免的に含まれてしまう元素が、本発明のリチウム二次電池負極用合金に含まれていてもよい。例えば、B、C、N、O、S、P、Alなどが挙げられる。Li吸蔵元素にAlを用いた場合は、Al元素は不可避元素に含めず、Li吸蔵元素にAlを用いなかった場合には、Al元素を不可避元素に含める。

[0031] 本発明のリチウム二次電池負極用合金においては、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素以外の他の元素、すなわち、Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、

Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及びB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、全体の0.1質量%以上35質量%未満であることが好ましく、0.1質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上5質量%以下であることが特に好ましい。

[0032] 本発明のリチウム二次電池負極用合金は、リチウムイオンとの接触面積を適度な大きさにするために、また、負極を形成しやすくするために、平均粒度(d50)が、0.1 μm ～50 μm の範囲内にあることが好ましく、1 μm ～10 μm の範囲内にあることがより好ましい。なお、平均粒度(d50)は、体積基準の粒子径分布における、50%累積粒径である。平均粒度はレーザー回折式粒度分布計によって測定することができる。

[0033] 本発明のリチウム二次電池負極用合金は、上記相構造を成すことができる製造方法であれば、特に制限されない。合金 casting の方法としては、単ロールによるストリップキャスト法、超急冷法によりリボンを作製する方法、鋳型に溶湯の液滴を付着させる遠心鋳造法、回転電極法、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法等が挙げられる。しかしながら、本発明者らのこれまでの検討によると、以下に述べる製造方法によって、本発明に規定する相構造を有するリチウム二次電池負極用合金が得られることを見出した。

[0034] [リチウム吸蔵合金の製造方法]

本発明のリチウム吸蔵合金(リチウム二次電池負極用合金)の製造方法は、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素を含む金属材料2種以上を融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって $2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ を超え且つ $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下の速度で冷却して凝固させる工程を含むものである。

[0035] (溶湯調製工程)

溶湯調製工程は、合金原料、すなわち前述のLi吸蔵元素、例えば、Sn、Si、Ge、Pb、Al及びInからなる群から選択される元素、好ましくはSi元素及びSn元素を含む金属材料2種以上を融解して溶湯を得る工程である。

また、Li吸蔵元素を含む金属材料2種以上を融解した溶湯にはLi吸蔵元素以外の

元素、例えば、Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、又はB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が融解されていてもよい。

これらの金属材料は、予め混合してから融解してもよいし、一の金属材料を融解し、その融解液の中に他の金属材料を投入して融解させてもよい。

[0036] Li吸蔵元素の割合は特に制限されないが、相Aの主構成成分の元素と相Bの主構成成分の元素との質量比が、好ましくは、20/80～80/20、より好ましくは、30/70～70/30になる割合で用いる。

Li吸蔵元素以外の元素の割合は、好ましくは、合金全体の0.1質量%以上35質量%未満であることが好ましく、0.1質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上5質量%以下であることが特に好ましい。

[0037] 金属材料の融解は、融点以上の温度に加熱することによって行われる。加熱温度は、通常、1200℃～1800℃である。また、0.1MPa(大気圧)～0.2MPaの圧力の不活性ガス雰囲気中又は真空中で融解を行うことが好ましい。不活性ガスとしてはAr、He等が挙げられる。

加熱によって、金属材料中の不純物、例えば、金属酸化物などが還元され、合金の純度が高まる。従って加熱温度が低すぎると、前述の還元反応が十分に進まず、合金の純度が低くなることがある。また加熱温度が高すぎると、金属元素の蒸発量が多くなり、所望の組成に調整し難くなる。

[0038] (凝固工程)

凝固工程は、先の溶湯調製工程により得られた溶湯を急冷凝固し、合金を生成する工程である。急冷凝固法としては、ストリップキャスト法、回転ディスクからなるタンデューッシュを用いる新遠心鑄造法、遠心鑄造法等が挙げられるが、本発明の製造方法においてはストリップキャスト法が用いられる。

[0039] 本発明では、凝固工程における冷却速度を、少なくとも溶湯の温度から600℃までの範囲内では 2×10^3 ℃/秒を超え且つ 10^4 ℃/秒以下、好ましくは 3×10^3 ℃/秒～ 10^4 ℃/秒、より好ましくは 3×10^3 ℃/秒～ 8×10^3 ℃/秒とする。

このような冷却速度に調整することによって、前述の相Aの大きさを制御することが

できる。冷却速度が遅すぎると、相Aの大きさが $20\mu\text{m}$ よりも大きくなりすぎる。冷却速度が速すぎると、相Aの大きさが $0.05\mu\text{m}$ よりも小さくなりすぎる。

[0040] 図3～5はストリップキャスト法を説明するための図であり、図3はストリップキャスト法に用いた装置例の上面図、図4は図3に示した装置例の側面図、図5は図3に示した装置例の斜視図である。

[0041] 図に示す装置は、坩堝1、タンディッシュ2、冷却ロール3、および回収容器4により構成されている。

この装置では、合金原料が坩堝1内で溶解され、溶湯5が生成される。

生成された溶湯5は、タンディッシュ2を経由して、所定方向(図面では反時計回り方向)に回転する円柱状の冷却ロール3上に注湯される。

タンディッシュ2は、整流機構、スラグ除去機構を備えた装置である。

冷却ロール3は水冷等によって冷却されたロールである。該ロールに接触した溶湯5は急冷凝固され合金が生成する。溶湯5の冷却速度は、冷却ロール3の周速度や冷却ロール3上への注湯量等によって制御され得る。冷却ロールは、通常、熱伝導性がよく入手が容易な材料、例えば、銅、又は銅合金で構成されている。この冷却ロール3の材質やその表面状態によっては、表面にメタルが付着しやすくなるため、必要に応じて清掃装置を設置する。

図3又は図5に示すように、溶湯は、タンディッシュ2のスリット状の口(整流機構)から帯状に流し出し、冷却ロールに接触させることが好ましい。溶湯を帯状にして接触させると、帯状の合金薄片Cが生成しやすくなる。

[0042] 生成された合金は、冷却ロール3から遠心力によって剥離し、矢印8の方向に飛び出し、薄片Cとなり、回収容器4に回収される。本発明では、冷却ロール3上への注湯量等を制御するなどして、生成される合金薄片C(凝固物)の厚さを $50\mu\text{m}$ 超で且つ $300\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以上 $210\mu\text{m}$ 以下にすることがより好ましい。合金薄片の厚さが薄すぎると凝固速度が過度に増加し、相Aの大きさが小さくなりすぎることもある。また合金薄片の厚さが厚すぎると凝固速度が低下し、相Aの大きさが大きくなりすぎることもある。

[0043] 回収容器4に回収された薄片Cは、同容器内で室温まで冷却してから取り出される

。なお、回収容器4に冷却機構や断熱機構等を設け容器内における合金薄片Cの冷却速度を制御することが好ましい。このように、冷却ロール3によって600℃まで冷却した後、室温まで冷却する際の冷却速度を制御することにより、合金組織の均一性をさらに向上させることができる。

[0044] (粉碎及び／又は分級工程)

上記工程で得られたリチウム吸蔵合金を、リチウム二次電池負極材料として使うために、合金の粒度を調整する。粒度調整は、その仕方によって特に制限無く、公知の粉碎法及び／又は分級法によって行うことができる。粉碎手段としては、ハンマーミル、ジョークラッシャー、衝突式粉碎器、ボールミル、アトライター、ジェットミル等が挙げられる。なかでも、ジェットミルは高圧窒素あるいは高圧アルゴンにて粗粉碎した合金それ自体を衝突させて微粉碎できるので、汚染が非常に少なく純度の高い微粉末が作製できる上に、粉末回収部を密閉構造とすることで粉末表面の酸化が少ない粉末を作製できるので好適である。

[0045] また、合金を粉碎する時に、黒鉛粉、炭素ファイバー等の炭素材を加えることにより、合金と炭素の複合物を得ることができる。この複合物は負極材料として好適である。分級方法としては、気流分級法、篩分法が挙げられる。

合金の粉末は空気中に放置しておくで酸化し、また燃焼することがある。そこで合金粉末はエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどに浸しておくことが安全に保管する上で好ましい。

[0046] [リチウム二次電池]

本発明のリチウム二次電池は、前記のリチウム二次電池負極用合金を用いたものである。具体的には、前記のリチウム吸蔵合金の粉末をリチウム二次電池の負極の活物質として用いたものである。リチウム吸蔵合金の粉末は前述したように、平均粒度(d50)が $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内のものが好ましく、平均粒度 $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内のものがより好ましく、特に $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。

[0047] リチウム二次電池の負極は、通常、集電体に、活物質及び導電材を結合材によって積層することによって得られる。

[0048] 結合材としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジ

エンラバー等が挙げられる。この結合材を、N-メチルピロリドン、キシレン、水などの溶剤に溶解又は分散させて液状にしたものが、活物質等との混合に適している。

[0049] 導電材としては、通常、炭素系導電助剤が用いられる。集電体は、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケルおよびそれらの合金など公知の材料で構成される、箔、パンチングメタル、網などである。また、エッチング等によって表面を粗面化したものも使うことができる。

[0050] 集電体に活物質及び導電材を積層するには、公知の方法を採用することができる。例えば、前記のリチウム吸蔵合金と導電材と結合材とを混練し、スラリー状の塗布剤を調製し、この塗布剤を集電体に塗布し、乾燥し、プレスする方法がある。

合金と導電材と結合材とを混練する手段としては、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、プラネタリミキサー、万能ミキサーなどが挙げられる。

塗布剤を集電体に塗布する手段としては、ドクターブレード、バーコーターなどが挙げられる。塗布後のプレス加工にはロールプレス機等が通常用いられる。

[0051] リチウム二次電池は、上述の負極と、正極とを、セパレーターを介して対向させて、電解質の入った容器に入れ、密封することによって得られる。

本発明のリチウム二次電池に用いられる正極、セパレータ、及び電解質は、リチウム二次電池に通常使われているものであればよい。正極としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム及びこれらの複合酸化物や混合物などで形成されたものが挙げられる。セパレーターとして、ポリエチレンやポリプロピレン製のマイクロポラスフィルムや不織布が挙げられる。

[0052] 電解質には LiPF_6 や LiBF_4 、Liイミド塩等の公知のLi塩が挙げられる。電解質は通常、溶媒に溶解して使用される。電解質を溶解させる溶媒としては、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートといった公知の溶媒を挙げることができる。電解質の溶解濃度は、特に制限されず、通常、1モル/リットル程度である。

[0053] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0054] 実施例

炭素とアルミナの二重構造を成した坩堝に、金属スズ(2N(純度99%))210gと、金属シリコン(4N(純度99.99%))455gと、電解銅35gとを入れて、高周波誘導炉にてアルゴン中で1400℃に加熱して溶湯を調製した。この溶湯を、図3～5に示したような構成のストリップキャスト法用の装置で、帯状に整流して冷却ロールに接触させ、急速冷却して凝固させ、合金薄片を得た。なお、銅製冷却ロールの周速度は1.0 m/s、合金薄片の厚さは300 μ m、溶湯温度から600℃までの冷却速度は3000℃/秒であった。

[0055] 得られた合金の薄片をアルミナ乳鉢で碎き粉末にしてX線回折測定を行った。Snメタル及びSiメタルに相当する回折ピークが観測された。また、合金の断面を走査電子顕微鏡(日立S-530)にて反射電子像による合金組織観察を行ったところ、主にSi元素を含む相と主にSn元素を含む相の2相が認められた。図1および図2に示すように、主にSi元素を含む相A(灰色部)の周りに、主にSn元素を含む相B(白色部)が網目状、樹枝状又は霜降り状に展開していた。断面写真において、ロール面と平行に合金薄片の厚みに対して1/4、1/2、3/4の位置に線分を引き、この線分と相Bとの交点を数えて、線分の長さを交点数で除算した値の平均値を算出すると、相Aの大きさは約8 μ mであった。

[0056] (電池特性評価)

前記の合金薄片を、アトライターを用いて、イソプロパノールによる湿式粉碎を行い、平均粒度1.3 μ mの合金粉末を得た。

前記の合金粉末1質量部に、アセチレンブラック(電気化学社製)0.2質量部、及びポリフッ化ビニリデンバインダー(呉羽化学社製)0.1質量部を加え、N-メチルピロリドン(溶媒として適当量添加し、プラネタリミキサーにて混練して原液とした。この原液を塗布に適した粘度に調整し、高純度銅箔にドクターブレードにて厚さ約100 μ mで塗布し、真空乾燥し、負極材を得た。

負極材を直径18mmの円板状に打ち抜き、超鋼製のプレス板に挟んでプレスし、再び真空乾燥機で120℃で12時間乾燥して負極を得た。

金属リチウム箔を直径18mmの円板状に打ち抜いて正極を得た。また、ポリプロピレン製マイクロポラスフィルムを直径19mmの円板状に打ち抜いてセパレータを得

た。

プロピレン製のねじ込み式蓋付きセルに、負極、セパレータ、正極の順に重ね合わせて収めた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液に、濃度1モル／リットルで LiPF_6 を溶解させた電解質溶液を、セルに注ぎ入れ、蓋で密封して、評価用のリチウム二次電池を得た。

[0057] (充放電サイクル試験)

レストポテンシャルから0.002Vまで、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で、定電流充電を行い、次に電流値が $25\mu\text{A}$ に低下するまで定電圧充電を行った。その後、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電圧放電を行い、1.5Vでカットオフした。この操作を1サイクルとし、全部で50サイクル行った。

[0058] この実施例を3回繰り返した。実施例で得られた合金のSi元素を主に含む相Aの大きさ、xの値、該合金を用いて得られた評価用リチウム二次電池の1サイクル時の容量、50サイクル時の容量、50サイクル時の1サイクル時に対する容量保持率を表1に示す。

[0059] 比較例

炭素とアルミナの二重構造を成した坩堝に、金属スズ(2N)210gと、金属シリコン(4N)455gと、電解銅35gとを入れて、高周波誘導炉にてアルゴン中で 1400°C に加熱して溶湯を調製した。この溶湯を間隔30mmの鉄製ブックモールドに注いで合金塊を得た。

[0060] 得られた合金塊をアルミナ乳鉢で碎き粉末にしてX線回折測定を行った。Snメタル及びSiメタルに相当する回折ピークが観測された。また、合金の断面を走査電子顕微鏡(日立S-530)にて反射電子像による合金組織観察を行ったところ、主にSi元素を含む相と主にSn元素を含む相の存在が認められた。大きい方の相Aの大きさは $55\mu\text{m}$ であった。

[0061] 前記の合金塊を、アトライターを用いて、イソプロパノールによる湿式粉碎を行い、平均粒度 $1.5\mu\text{m}$ の合金粉末を得た。

この比較例を3回繰り返し行った。比較例で得られた合金のSi元素を主に含む相Aの大きさ、xの値、該合金を用いて得られた評価用リチウム二次電池の1サイクル時の

容量、50サイクル時の容量、50サイクル時の1サイクル時に対する容量保持率を実施例と同様にして求めた。結果を表1に示す。

[0062] 表1に示すように、本発明(実施例)で得られた合金を負極として使用すると、ブックモールド鑄造で作製した試料から作製したもの〔比較例〕と比べて50サイクル時での容量低下が少なく抑えられており、合金粒子崩壊による容量低下が緩和されていることがわかる。

[0063] [表1]

表1

		製造方法	相A 大きさ [μm]	LiM_x x 値	容量		容量保持 率 [%]
					1サイクル後 [mAh/g]	50サイクル後 [mAh/g]	
実施例	1	SC法	8	0.25	848	577	68.0
	2	SC法	8	0.25	857	602	70.2
	3	SC法	8	0.25	824	591	71.7
比較例	1	BM法	55	0.25	758	185	24.4
	2	BM法	55	0.25	695	170	24.5
	3	BM法	55	0.25	744	112	15.0

*SC法:ストリップキャスト法

BM法:ブックモールド法

請求の範囲

- [1] Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素を主構成成分として含む相Aと、Li元素を吸蔵及び放出する能力がある別の元素を主構成成分として含む相Bとを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の大きさであるリチウム二次電池負極用合金。
- [2] 相A又は相Bのいずれか一方の相が分散相を成し、もう一方の相が連続相を成している請求項1に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [3] 相Aの主構成成分の元素と、相Bの主構成成分の元素との質量比が、 $20/80\sim 80/20$ である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [4] 相Aの主構成成分の元素及び相Bの主構成成分の元素が、Sn、Si、Ge、Pb、Al及びInからなる群から選択される元素である請求項1～3のいずれか一に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [5] Si元素を主構成成分として含む相と、Sn元素を主構成成分として含む相とを有し、前記の相のうち大きい方の相Aが $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の大きさであるリチウム二次電池負極用合金。
- [6] Si元素を主構成成分として含む相又はSn元素を主構成成分として含む相のいずれか一方の相が分散相を成し、もう一方の相が連続相を成している請求項5に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [7] Si元素とSn元素との質量比($\text{Si}/\text{Sn}=\text{}$)が $20/80\sim 80/20$ である請求項5又は6に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [8] Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含む請求項4～7のいずれか一に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [9] B、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をさらに含む請求項4～8のいずれか一に記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [10] Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及びB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、全体の0.1質量%以上35質量%未満で

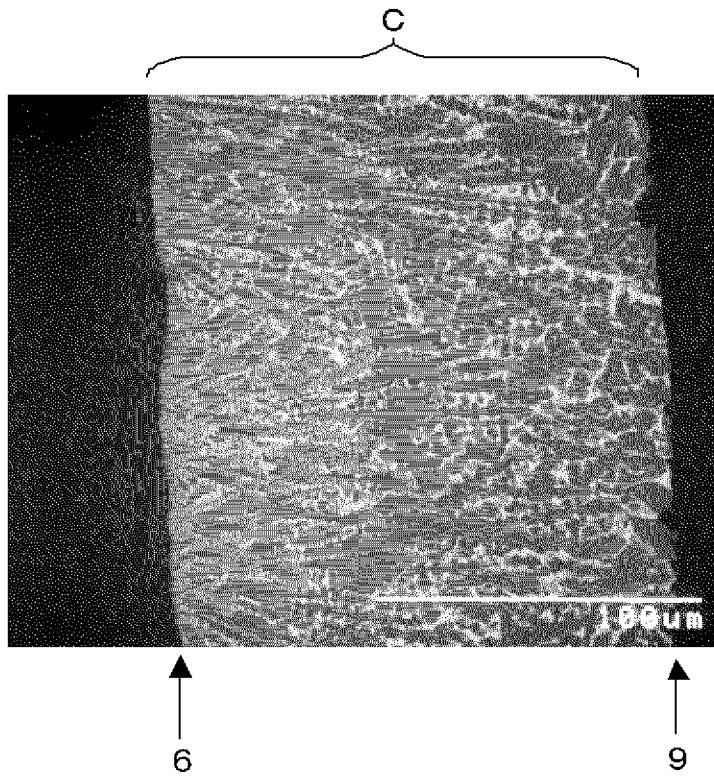
ある請求項4～9のいずれかに記載のリチウム二次電池負極用合金。

- [11] 平均粒度(d50)が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の範囲内にある請求項1～10のいずれかに記載のリチウム二次電池負極用合金。
- [12] Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素をそれぞれ含む金属材料2種以上を融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって $2\times 10^3\text{°C}$ /秒を超え且つ 10^4°C /秒以下の速度で冷却して凝固させる工程を含む、リチウム吸蔵合金の製造方法。
- [13] ストリップキャスト法において溶湯を帯状にして冷却ロールに接触させる請求項12に記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [14] Li元素を吸蔵及び放出する能力がある元素が、Sn、Si、Ge、Pb、Al及びInからなる群から選択される元素である請求項12又は13に記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [15] Sn元素を含む金属材料とSi元素を含む金属材料とを融解して溶湯を得、この溶湯をストリップキャスト法によって $2\times 10^3\text{°C}$ /秒超で且つ 10^4°C /秒以下の速度で冷却して凝固させる工程を含む、リチウム吸蔵合金の製造方法。
- [16] Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を溶湯にさらに含む請求項14又は15のいずれかに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [17] B、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を溶湯にさらに含む請求項14～16のいずれかに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [18] Ti、V、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Be、Nd、W、Au、Ag、及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及びB、C、N、O、S及びPからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、溶湯全体の0.1質量%以上35量%未満である請求項14～17のいずれかに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [19] ストリップキャスト法によって得られる凝固物が平均厚さ $50\ \mu\text{m}$ 超で且つ $300\ \mu\text{m}$ 以下の薄片である請求項12～18のいずれかに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。
- [20] 平均粒度(d50) $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の範囲内になるように、粉碎及び／又は分級す

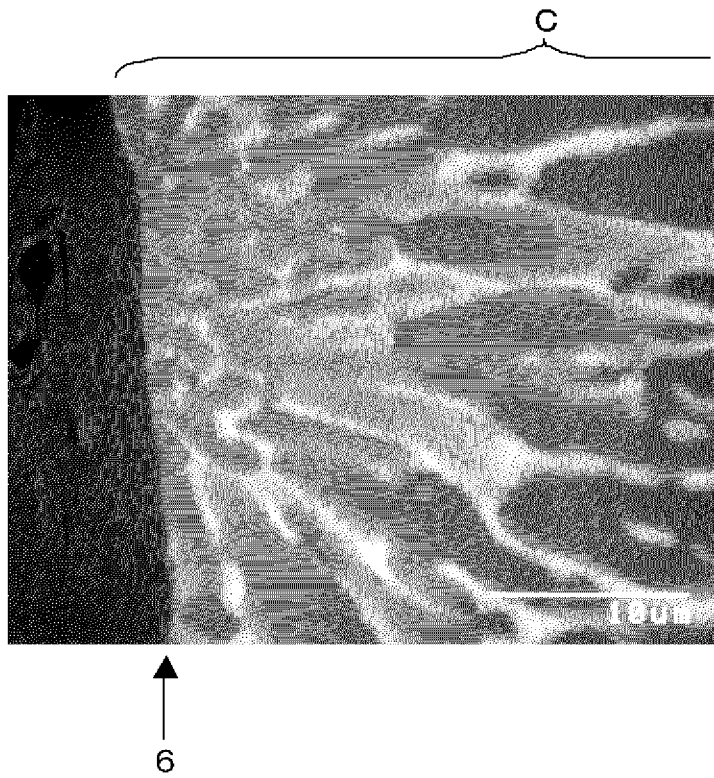
る工程をさらに含む請求項12～19のいずれかーに記載のリチウム吸蔵合金の製造方法。

- [21] 請求項1～11のいずれかーに記載のリチウム二次電池負極用合金を用いたリチウム二次電池。

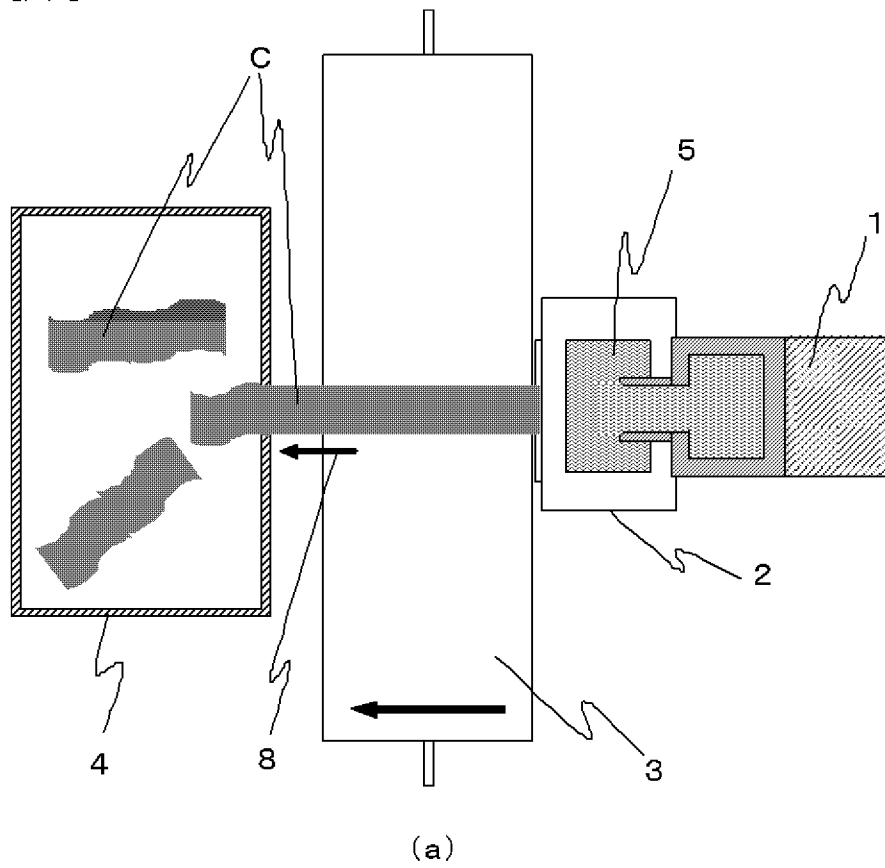
[図1]



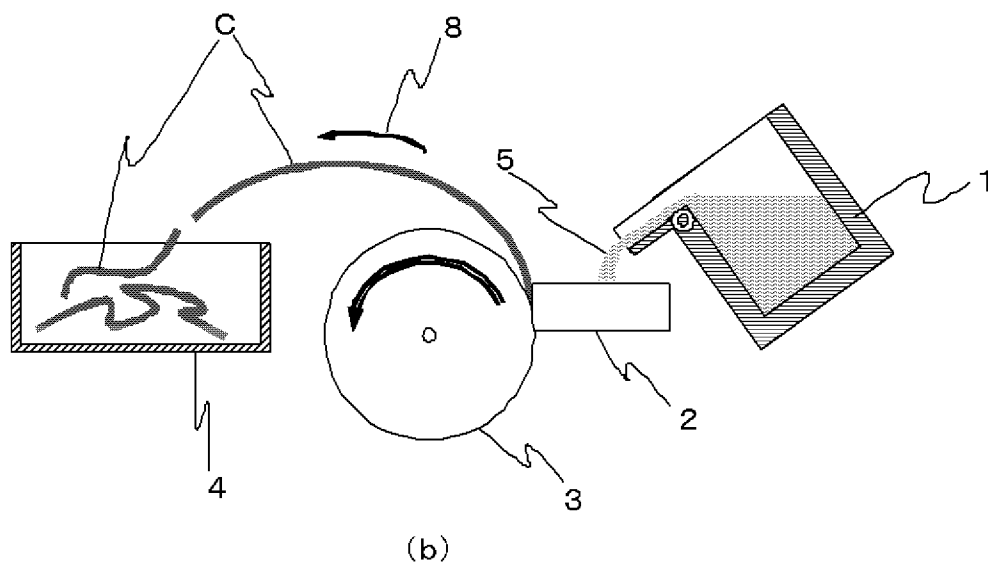
[図2]



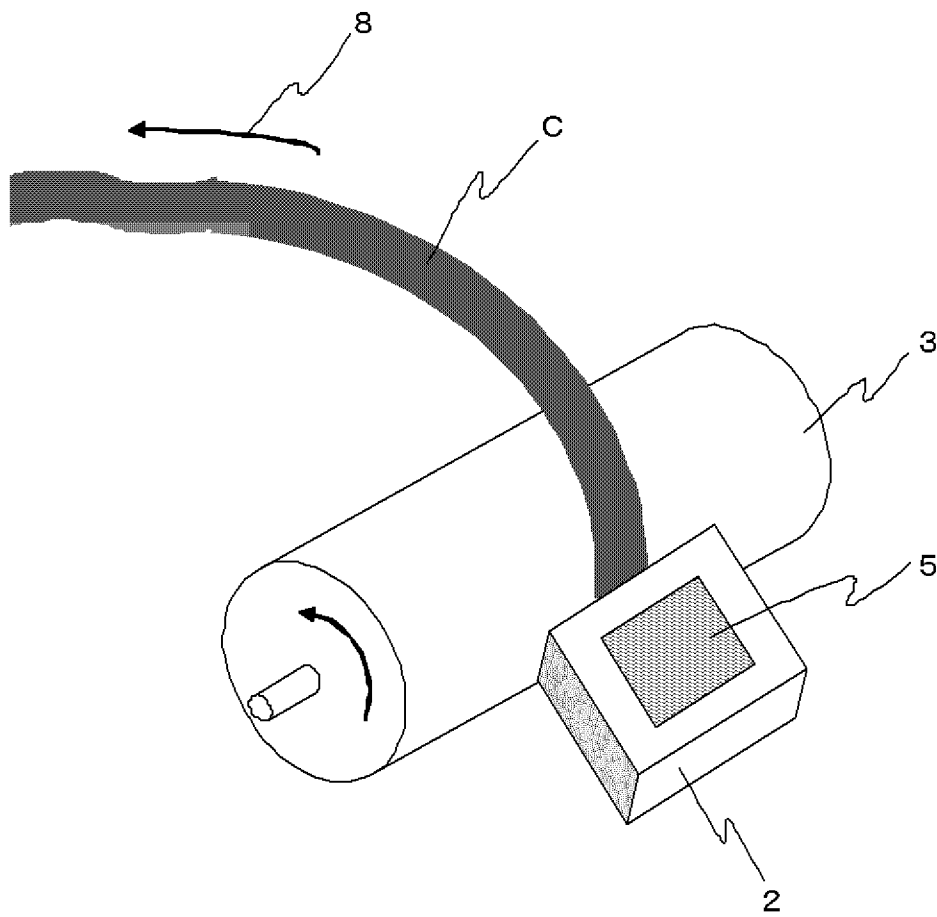
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01) i, H01M4/02(2006.01) i, H01M10/40(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)

H01M4/00-4/62, H01M10/40

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2001-93524 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	1-4, 8, 10, 11, 21
A	06 April, 2001 (06.04.01), Full text & EP 1043789 A1	5-7, 9, 12-20
A	JP 2001-291514 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), (Family: none)	1-21
A	JP 3262019 B2 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 04 March, 2002 (04.03.02), (Family: none)	1-21

☒ 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 October, 2006 (10.10.06)

Date of mailing of the international search report
17 October, 2006 (17.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315281

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 2001-307723 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), (Family: none)	1-21

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, H01M4/02(2006.01)i, H01M10/40(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. H01M4/00-4/62, H01M10/40

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 A	JP 2001-93524 A（松下電器産業株式会社）2001.04.06, 全文 & EP 1043789 A1	1-4, 8, 10, 11, 21 5-7, 9, 12-20
A	JP 2001-291514 A（住友金属工業株式会社）2001.10.19 （ファミリーなし）	1-21
A	JP 3262019 B2（住友金属工業株式会社）2002.03.04 （ファミリーなし）	1-21

☒ 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

1 0 . 1 0 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 0 . 2 0 0 6

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）

高木 正博

4 X

9 5 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2001-307723 A (住友金属工業株式会社) 2001. 11. 02 (ファミリーなし)	1-21