

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014255 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004812

(22) 国際出願日: 2010年7月29日(29.07.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5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 潤二 (NAKAJIMA, Junji) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号三菱重工業株式会社内 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, 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.

(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, LR, 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 (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), 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 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Previously there were no means to achieve both high capacity and high output in a lithium ion secondary battery. In addition, there was the problem that if high output was repeatedly obtained, the temperature inside the battery increased and caused battery deterioration and gave rise to problems regarding safety. A further problem was that the conventional microporous film separator was liable to contract at low temperature, and the short-circuiting reaction heat generated by internal short-circuiting promoted abnormal overheating. High output and high capacity can both be achieved by providing, in a positive electrode, an acrylic layer containing a specified metal element. The battery has excellent life characteristics with little loss of capacity at rapid discharge, and the increase in the temperature inside the battery and growth of metal dendrites during rapid charging are suppressed. When an acrylic layer is provided, destruction of the positive electrode can be prevented even under high voltage (for example, 4.6 V). In addition, the formation of a ceramic layer on an electrode causes increases in temperature to be small even in the event of forced internal short-circuiting caused by the insertion of a metal piece, thereby making it possible to obtain a safe battery.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池において、高容量と高出力を両立手法がなかった。また、高出力を繰り返すと、電池内の温度上昇が生じ、劣化起因となったり、安全性上の問題を有していた。更に、従来の微多孔膜フィルムセパレータは低温で収縮しやすく、内部短絡により発生する短絡反応熱が異常過熱を促進するという課題を有していた。正極において、特定の金属元素を含有するアクリル層を設けることによって、高容量と高出力を両立できる。急速放電での容量低下も少なく、寿命特性に優れた電池であり、急速充電時の電池内温度上昇や金属デンドライトも抑制される。アクリル層を設けると、高電圧下(例えば、4.6 V)でも正極の崩壊を防ぐことが出来る。更に、セラミック層を電極上に形成することで金属片を挟んで強制内部短絡させても温度上昇が小さく安全な電池を得ることが出来る。

WO 2012/014255 A1

明 細 書

発明の名称 : リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、寿命特性及び安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電池は、内部に入っている化学物質の化学エネルギーを電気化学的酸化還元反応によって電気エネルギーに変換する装置である。近年、世界的に電子、通信、コンピュータなどの携帯型電子機器を中心に使用されており、今後は、電気自動車等の移動体や、電力負荷平準化システム等の定置、などの大型電池としても実用化されるものと予測されており、益々、重要なキーデバイスとなっている。

[0003] 中でもリチウムイオン二次電池は大きな普及をもたらしている。このリチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム金属、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンのようなリチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を活物質とする負極と、非水電解液とセパレータもしくは、固体電解質を主要構成要素とする。

[0004] ここで一例として、リチウムイオン二次電池では、初期充電時に正極として用いられるリチウム金属複合酸化物から出たリチウムイオンは、負極として用いられる黒鉛電極に移動して黒鉛電極間に挿入される。この時、リチウムは反応性が高いため、黒鉛負極表面に薄膜の被膜層を形成する。このような層をSEI (Solid Electrolyte Interface) 層と言う。上記SEI層は、一旦形成されるとイオントネルの役割を果たし、リチウムイオンだけを通過させることになる。このようなイオントネルの効果を有す保護膜によって、電解液等による黒鉛負極の構造の崩壊を防ぐことができる。

[0005] 一旦、SEI層が形成されると、リチウムイオンは、再度、黒鉛負極または他の物質と副反応をしなくなり、電解液中のリチウムイオンの量が可逆的に維持されて安定した充放電が確保される。

- [0006] このS E I層は正極に対しても同様であり、正極に対して保護膜が形成されることで、正極が電位崩壊され難くなる。
- [0007] リチウムイオン二次電池では、このS E I層は、従来、初期充放電時に電極活物質材料表面に形成させる。これによって、活物質が腐食されるのを抑制されることになる。しかしながら、このS E I層（保護膜）形成には、膜形成までの間、化学反応によるガス化により電池の内圧を上昇させ電池厚みを増加させたり、反応による容量低下、更に、均一性や膜厚増加による抵抗増加と言った課題があり、不均一部での腐食による寿命低下、抵抗増加による寿命低下に繋がる結果となっていた。
- [0008] また、電極層と集電体との密着性が十分ではない電極を用いた二次電池では、充放電サイクル特性をはじめとする電極特性に課題を有していた。
- [0009] 関連する従来技術としては、ジエン系重合体にカルボキシル基などの官能基を用いた変性重合体を結着剤に用いることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この結着剤であっても密着性を向上させるには十分でなく、急速充電時やサイクル特性において課題解消できていない。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平10-17714号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明はこれらの課題を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、特に安全性に優れ、サイクル寿命特性に優れた電池を提供することにある。
- [0012] 更に、共に瞬間的な電池内部の温度上昇を抑制しながら高容量高出力を両立する仕組み電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記課題を解決すべく検討した結果、正極において、特定の金属元素を含

有するアクリル層を設けることによって、上記課題を解決することが可能であることを見出し、本発明を得るに至った。

[0014] 本発明によれば、以下に示す本電池に用いられる電極用結着剤組成物、電極用ペースト及び電極が提供される。

[0015] すなわち、特定金属元素と結合可能なアクリル基を有するポリマー材料と特定金属元素を含有する本電池に用いられる電極用結着剤組成物であり、電極活物質と混合した電極用塗料。

[0016] これらを用いて、集電体金属箔上に前記電極用塗料が塗膜及び乾燥されて形成された電極を備えた電池。

発明の効果

[0017] 本発明電池によれば、急速放電での容量低下も少なく、サイクル特性に優れた電池であり、急速充電時の電池内温度上昇や金属デンドライトも抑制され、更に、金属片を挟んで強制内部短絡させても温度上昇が小さく安全なリチウムイオン二次電池となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は、各実施例における電池条件を纏めた表である。

[図2] 図2は、各比較例における電池条件を纏めた表である。

[図3] 図3は、各実施例および各比較例における評価結果を纏めた表である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の好ましい態様を以下に示す。

[0020] まず、本発明の骨子である電極用結着剤については、釘刺しや衝突試験において、試験条件によっては内部短絡時の発熱温度は局所的に数百℃を超えるため、結晶性であり結晶融点が低いものや、非結晶性であっても分解開始温度が低いものは、樹脂の軟化や焼失による変形に伴って、特に正極の場合、活物質の滑落によって集電体が剥き出しになり、急激な過剰電流が流れ、異常過熱を引き起こす。そのため、電極内の結着剤は、少なくとも1種は、非結晶性で耐熱性が高くゴム弾性を有するアクリル基を有すゴム性状高分子であることが好ましい。このような材料を電極用結着剤としたリチウムイオ

ン二次電池は、結晶性を有し膜質が硬い電極と異なり、正負極にセパレータを介し電池組み立て構成を行う際、電極にクラックが生じるなどにより損失しないため、歩留を高く維持しつつ生産できるという利点を有する。

- [0021] 正極については、活物質としてニッケルマンガン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムおよび各々その変性体（アルミニウムやマグネシウム等の金属を共晶させたもの）などの複合酸化物を挙げることができる。結着剤としては、ベース材料として変性アクリロニトリルゴム粒子バインダー（日本ゼオン株式会社製BM-520Bなど）を増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース（CMC）・可溶性変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン株式会社製BM-720Hなど）と組み合わせても良い。導電剤としては、アセチレンブラック・ケッチェンブラック・各種グラファイトを単独あるいは組み合わせて用いて良い。
- [0022] 負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛・シリサイドなどのシリコン系複合材料、酸化シリコン系材料、チタン合金系材料、および各種合金組成材料を用いることができる。結着剤としてはリチウムイオン受入れ性向上の観点から、SBRおよびその変性体をCMCをはじめとするセルロース系樹脂と併用・少量添加、正極同様にアクリル系樹脂とするのがより好ましいと言える。
- [0023] 電解液については、塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、 LiBETI 、 LiTFS からなる群より選択される1種もしくは2種以上を混合して用いることができる。また、溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）を単独および組み合わせて用いることができる。過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボネート（VC）、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、プロパンスルトン（PS）、プロピレンサルファイト（PRS）、エチレンサルファ

イト（ES）等およびその変性体を用いることも可能である。

[0024] セパレータについては、リチウムイオン二次電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、ポリエチレン・ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムを、単一あるいは複合して用いるのが一般的であり、また、態様として好ましい。このセパレータの厚みは特に限定されないものの、設計容量を得られる膜厚内に設計する。すなわち、 $6\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0025] また、正極に用いるアクリルバインダー内に、本発明に示す金属元素を含有することによって、以下の作用及び効果が得られることがわかった。

[0026] アクリル層と少なくとも正極活物質が接する環境もしくは、アクリル層が活物質を覆う状態が構成される環境で、アクリル層内に以下の金属元素が存在するとき、リチウムの解離反応、拡散が速くなることがわかった。これらの金属元素が含まれない状態では、アクリル層等のバインダーに用いられる高分子は絶縁体であり、抵抗が高いため、活物質を覆うことが出来ず、保護膜（SEI）が形成されなければ、活物質と電解液の界面で化学反応を起こしてしまい、ガス化等従来の課題を有す。しかし、これらの金属元素が含まれることで活物質をアクリル層で覆うことができ、活物質と電解液の反応による課題を解消できる。また、本発明で示すアクリルは耐電圧に優れており、更に、アクリル層内に本発明で示す金属元素を含むと、電位緩和され、活物質に到達する酸化電位を下げることになる。但し、リチウムは緩衝されずに移動できるため、高電圧仕様の高容量、高出力を実現できるイオン伝導機構が得られることがわかった。

[0027] 本発明効果を効果的に得る金属として望ましいのは、Mn、Ni、ハロゲン（F、I等）、アルカリ金属（Na、K、Li）、Tiが挙げられる。

[0028] また、拡散速度が速く、抵抗が低くなることで、高出力時の温度上昇も抑制され、寿命や安全性が高まることもわかった。

[0029] また、電極上にセラミック層を設けることで、正極－負極間のリチウムイオン移動速度を速められ、急速充電も更なる高出力も可能とできることも見出

した。そして、内部短絡も抑制でき、安全性が向上する。

[0030] ここで、アクリル層はポリアクリル酸単位を含むゴム性状高分子が好ましく、効果的である。

[0031] 電極上のセラミック層は Al_2O_3 と $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ が本効果を得るに好ましい。

[0032] 更に、正極と負極のバインダー高分子の分子量を異ならせることで、電池内部応力を緩和できる以外に、解離反応と脱溶媒和反応、溶媒和反応のバランスを制御し、イオン拡散を制御できるため、充放電効率を向上させることができることを見出した。このことで、熱化、熱発生量も抑制でき、安全性、寿命も向上できることが分かった。

[0033] 特に、負極に炭素（Carbon）電極を用いた場合、Carbonは、Liの受け入れに LiC_6 の関係があり、Li移動を大凡1/6速度に抑制しなければ、Li-dendriteが発生することになる（充電時に正極から負極へのLi移動が高速移動してくるのに対して、一時的にLiが過剰（飽和）状態となる。）。この制御には、本発明のSEI機能を有すバインダーシステムにおいて、バインダーの分子量を変えることで制御が可能となる。

[0034] セラミック層の厚み d は正極の膜厚 a に対して、 $0.03a \leq d \leq 0.3a$ の範囲にあるとき、最も本効果を得られ、 $0.03a$ よりも薄い場合、内部短絡抑制効果にばらつきが生じる。 $0.3a$ より厚い場合、電極の缶内挿入量の減少や電極極間距離が拡大により、電池容量を低下させることになる。

[0035] 正極の膜厚も $50\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $50\mu\text{m}$ より薄い場合、電池缶内の活物質充填量が減り所望容量を得難く、容量低下に繋がり、容量性能上のばらつきが極端に大きくなる。 $150\mu\text{m}$ より厚い場合、抵抗が高く、出力特性低下に繋がり、出力性能上のばらつきが極端に大きくなる。

[0036] セパレータの厚みは、 $6\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $6\mu\text{m}$ より薄い場合、正極と負極間の絶縁性を確保しにくく、電池性能を落とし、使用中劣化して短絡する可能性がある。 $30\mu\text{m}$ より厚い場合、電池内部抵抗が高くなり、性能を落としてしまう。

[0037] また、正極材料は、特に、ニッケル及びマンガン元素を含有する系であれば

、本発明効果を発現することがわかった。

[0038] 例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{(1-y)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ のような系で確認できる。

実施例

[0039] 本発明は、以下に示す例に限定されるものではない。

[0040] また、以下の電池は、ドライエア環境下で電解液注液後、一定時間放置した後、 0.1C に相当する電流で20分程度の予備充電工程を経て、その後、封口し、電池とした後、 60°C 環境下で1日エージング放置する工程を経るものとする。

[0041] (比較例1)

住友スリーエム株式会社製ニッケルマンガンコバルト酸リチウムBC-618と、呉羽化学株式会社製PVDF#1320(固形分12重量部のN-メチルピロリドン(NMP)溶液)と、アセチレンブラックを3/1/0.09の重量比率でNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを $13.3\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に塗布乾燥し、総厚が $155\mu\text{m}$ となるように圧延した後、特定の大きさにスリットし、正極電極を得た。

[0042] 一方、人造黒鉛を、日本ゼオン株式会社製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤BM-400B(固形分40重量部)とCMCを100/2.5/1の重量比率で適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極塗料を作製した。この塗料を $10\mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布乾燥し、総厚が $180\mu\text{m}$ となるように圧延した後、特定の大きさにスリットし、負極電極を得た。

[0043] これらの正負極を、 $20\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン微多孔フィルムをセパレータを挟持して積層構成し、所定の大きさに切断して電槽缶内に挿入し、 $\text{EC} \cdot \text{DMC} \cdot \text{MEC}$ 混合溶媒に LiPF_6 を1M溶解させた電解液を用い、積層型リチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例1とする。

[0044] 以下に示す金属元素粉末のバインダーへの添加は酸化を防ぐためにNMP溶媒に分散させたものを溶液状で添加する方法を採用した。

[0045] (実施例 1)

住友スリーエム株式会社製ニッケルマンガンコバルト酸リチウムBC-618と、ポリアクリル酸系ゴムである日本ゼオン株式会社製BM-520B（固形分8重量部のN-メチルピロリドン溶液）に60nm~0.1 μ m粒径のMn（和光純薬工業株式会社製）を固形分量比で0.04重量%添加し、アセチレンブラックを固形分比で94/3/3の重量比率でNMPと共に攪拌し、比較例1と同様に電池を作製した。

[0046] また、この時、負極のバインダーには、正極に用いたアクリルバインダーのモノマー分子量に対して10倍のものをを用いた。

[0047] (実施例 2)

実施例1において、Mnに代えて同様の大きさのものをNiに置き換えて電池とした。

[0048] (実施例 3)

実施例1において、Mn添加せずにバインダー中にフッ素気体をバブリングして閉じ込め、dopeしたものをを用いて電池とした。

[0049] (実施例 4)

実施例1において、Mnに代えて、ヨウ素粉末を用いて電池を作製した。

[0050] (実施例 5)

実施例4において、ヨウ素粉末に代えて、ナトリウム粉末を用いて電池を作製した。

[0051] (実施例 6)

実施例5において、ナトリウム粉末に代えて、カリウム粉末を用いて電池を作製した。

[0052] (実施例 7)

実施例6において、カリウム粉末に代えて、リチウム粉末を用いて電池を作製した。

[0053] (実施例 8)

実施例7において、リチウム粉末に代えて、チタン粉末を用いて電池を作

製した。

[0054] (実施例 9)

実施例 8 において、チタン粉末に代えて、アルミニウム粉末を用いて電池を作製した。

[0055] (実施例 10)

実施例 9 において、アルミニウム粉末に代えて、亜鉛粉末を用いて電池を作製した。

[0056] (実施例 11)

実施例 1 において、バインダー内に更に、フッ素気体をバブリングして Mn 含有バインダー溶液に対してフッ素割合が 0.003wt% となるように閉じ込め、更に、この溶液に対して固形分重量割合が 0.05wt% となるようにアルミニウム粉末を混合して電池作製を行なった。

[0057] (実施例 12)

実施例 11 において、アルミニウム粉末に代えて、亜鉛粉末を用いて電池を作製した。

[0058] (実施例 13)

実施例 1 において、正極をマンガン酸リチウムである日本電気株式会社製 type-A に代えて電池とした。

[0059] (実施例 14)

実施例 13 において、正極をニッケルコバルト酸リチウム（戸田工業株式会社製）に代えて電池とした。

[0060] (実施例 15)

実施例 1 において、メディアン径約 $0.3\ \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と BM520B バインダーを重量比 96/4wt% で混合して負極表面に塗工形成し、 $6\ \mu\text{m}$ 膜厚のセラミック層を負極表面に形成して電池とした。

[0061] (実施例 16)

実施例 15 において、セラミック層の膜厚を正極の膜厚の 0.03 倍の $2.1\ \mu\text{m}$ となるように形成して電池とした。

[0062] (比較例 2)

実施例 15において、セラミック層の膜厚を正極の膜厚の0.02倍の $1.4\mu\text{m}$ となるように形成して電池とした。

[0063] (実施例 17)

実施例 15において、セラミック層の膜厚を正極の0.3倍の $21\mu\text{m}$ となるように形成して電池とした。

[0064] (比較例 3)

実施例 15において、セラミック層の膜厚を正極の0.4倍の $28\mu\text{m}$ となるように形成して電池とした。

[0065] (実施例 18)

実施例 15において、セラミック層形成塗料中に $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対して5wt%の割合で添加して電池とした。

[0066] (実施例 19)

実施例 1における正極片面電極膜厚 $70.85\mu\text{m}$ に対して、 $50\mu\text{m}$ に形成して電池とした。

[0067] (比較例 4)

実施例 1における正極片面電極膜厚 $70.85\mu\text{m}$ に対して、 $49\mu\text{m}$ に形成して電池とした。

[0068] (実施例 20)

実施例 1における正極片面電極膜厚 $70.85\mu\text{m}$ に対して、 $150\mu\text{m}$ に形成して電池とした。

[0069] (比較例 5)

実施例 1における正極片面電極膜厚 $70.85\mu\text{m}$ に対して、 $151\mu\text{m}$ に形成して電池とした。

[0070] (実施例 21)

実施例 15において、セパレータの膜厚 $20\mu\text{m}$ を $6\mu\text{m}$ とし、正極と負極の絶縁性を確保するため、セラミック層を $22\mu\text{m}$ として電池とした。(セラミック層を形成しない場合、絶縁不良となった。)

[0071] (比較例 6)

実施例 2 1 におけるセパレータを $5\mu\text{m}$ 膜厚のものに変更し、電池とした。

[0072] (実施例 2 2)

実施例 1 において、セパレータの膜厚 $20\mu\text{m}$ を $30\mu\text{m}$ として電池とした。電池群の厚みが厚くなるため、電池缶内挿入が困難となり、電池缶 1.55 倍厚みのものを用い、電解液量も 1.55 倍として電池とした。

[0073] (比較例 7)

実施例 2 2 におけるセパレータの膜厚を $31\mu\text{m}$ として電池とした。

[0074] (比較例 8)

実施例 1 において、負極のバインダーを正極と同じもの（正負極共、同じバインダー（同じ分子量））を用いて電池とした。

[0075] これらの電池を、以下に示す方法にて評価した。図 1 は、各実施例における電池条件を纏めた表である。図 2 は、各比較例における電池条件を纏めた表である。図 3 は、各実施例および各比較例における評価結果を纏めた表である。

[0076] (電池初期容量評価)

比較例 1 の仕様電位範囲 $3\text{V} - 4.15\text{V}$ における 1C 放電容量を 100 として各実施例の容量比較性能評価を行なう。また、電池形態は、今回、角型電池缶を用い、積層電池とした。

[0077] また、容量評価は $2.5\text{V} - 4.6\text{V}$ の電位範囲でも行なうものとした。

[0078] (釘刺し安全性)

満充電した電池に対して、 2.7mm 径の鉄製丸釘を常温環境下で $5\text{mm}/\text{秒}$ の速度で貫通させた時の発熱状態及び外観を観測した。

[0079] (過充電安全性)

充電率 200% を電流維持し、15 分以上外観異常を起さなければ「OK」を表示し、変化があれば（膨れ、破裂等）、「NG」と表示する。

[0080] (常温寿命特性)

実施例 1 ～ 2 2 及び比較例 1 ～ 3 により製造された電池を仕様電位範囲 3 V - 4. 1 5 V 仕様の場合、2 5 °C で 1 C / 4. 1 5 V で充電した後、1 C / 3 V 放電を 2 0 0 0 サイクル実施し、初回目の容量に対して容量低下を比較する。

[0081] 以下、順を追って評価結果を記す。

[0082] 多孔膜層を正負極上に接着形成させた実施例は、釘刺し後の過熱が大幅に抑制されていることがわかる。これら試験後の電池を分解し調べたところ、全ての電池においてセパレータが広範囲に及んで溶融しているが、実施例については、多孔膜層がその原形を留めていることがわかった。このことから、多孔膜層の耐熱性が十分な場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱においても膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止できたため、大幅な過熱を防げたものと考えられる。

[0083] ここで、多孔膜層がセパレータ上に接着形成された場合は、釘刺し速度が遅い場合に過熱が促進されていることがわかる。電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの溶融に伴い、多孔膜層も変形していることが確認できた。この理由として、本発明の多孔膜層は、水平方向の構造は接着形成される基板（正負極およびセパレータ）によって保持されるため、如何に多孔膜層自身に耐熱性があっても、収縮や溶融といった基板（セパレータ）の形状変化にやむなく追従せざるを得ないことが反映された結果といえる。

[0084] 内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。釘刺しによる過熱については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。すなわち、正負極が接触（短絡）することによりジュール熱が発生し、この熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が溶融拡大し、強固な短絡部を形成する。これによってジュール熱の発生が継続され、正極の熱的不安定領域（1 6 0 °C 以上）に至って過熱暴走するというものである。

[0085] 種々の先例において、過熱暴走が確認されなかった仕様においても、本確認においては一部過熱の促進が観察できた。

[0086] 現在、各種用途においてリチウムイオン二次電池の安全規格がより厳しくな

る中で、多孔膜層の耐熱性を利用することで、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず過熱暴走が抑止できる本発明は、より実用性の高い技術であるといえる。

[0087] 続いて多孔膜層の厚みについてであるが、膜厚が小さすぎると耐熱性が十分に発揮できないために過熱が抑止できず（比較例 2）、逆に膜厚が大きすぎる（正極の 0.3 倍よりも大きい）と缶挿入量が縮小されたり、活物質量を減らしたりとなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が低下する（比較例 3）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、多孔膜層の厚みは多孔膜層の膜厚 d が正極膜厚 a に対して $0.03 a \leq d \leq 0.3 a$ の関係を有することが望ましい。

[0088] さらにセパレータ（ポリエチレン微多孔フィルム）の厚みについてであるが、薄すぎるとセパレータ溶融の加速に伴って過熱が抑止できず（比較例 6）、逆に厚すぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が低下する（比較例 7）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、セパレータの厚みは $6 \sim 30 \mu m$ の範囲であることが望ましい。

[0089] さらに多孔膜層中の結着剤についてであるが、自身の焼失や溶融が起こりにくいもの、具体的には結晶融点および分解開始温度が $220^{\circ}C$ 以上のものを少なくとも 1 種用いることが必須となる。さらにその具体例として、非結晶性で耐熱性が高い（ $320^{\circ}C$ ）、ポリアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。この結着剤はゴム弾性を有するが、この性質が本実施例のようなりチウムイオン二次電池にとって非常に好ましい効果を発揮する。

[0090] さらにセラミック層中のフィラーに $ZrO_2-P_2O_5$ を添加することで、レート性能が向上し、電池内の発熱が抑制され、安定に高出力性能を発現し、熱劣化が抑制されることで、寿命特性が向上する。また、基本的にセパレータである微多孔性フィルムと同レベルの耐熱性しか有さないフィラーを用いた場合、本発明の機能は果たせないことがわかる。よってフィラーには無機酸化物を選

択することが必須であると考える。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明にかかるリチウムイオン二次電池は優れた安全性と寿命特性及び高出力特性を有す二次電池電源として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、
前記正極において少なくとも金属元素を含有するアクリル層を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記金属元素が、少なくともマンガンを含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記金属元素が、少なくともニッケルを含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記金属元素が、少なくともハロゲンを含むことを特徴とする請求項1～3記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記ハロゲンが少なくともフッ素を含む請求項4記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記ハロゲンが少なくともヨウ素を含む請求項4もしくは5記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記金属元素が、少なくともアルカリ金属を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記アルカリ金属が、ナトリウムを含む請求項7記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記アルカリ金属が、カリウムを含む請求項7もしくは8記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項10] 前記アルカリ金属が、リチウムを含む請求項7～9記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項11] 前記金属元素が、少なくともチタンを含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項12] 前記金属元素が、少なくともアルミニウムを含むことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

- [請求項13] 前記金属元素が、少なくとも亜鉛を有することを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項14] 活物質間にアクリル層が存在することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項15] 前記結着剤の少なくとも1種は、ポリアクリル酸単位を含むゴム性状高分子であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項16] 前記正極と前記負極のバインダー高分子の分子量が異なることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項17] 前記正極材料がマンガン含有する材料からなることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項18] 前記正極材料がニッケル含有する材料からなることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項19] 前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラー含有多孔膜層が接着形成されてることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項20] 前記多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とすることを特徴とする請求項19のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項21] 前記多孔膜層のフィラーに $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ が含有されてることを特徴とする請求項19もしくは20記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項22] 多孔膜層の膜厚 d が正極膜厚 a に対して $0.03a \leq d \leq 0.3a$ の関係を有することを特徴とする請求項19～21記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項23] 前記正極膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項24] 前記セパレータの厚みが $6\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～23のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]

	正極	負極	電解液	セパレータ
実施例1	活物質: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Binder: Acryl(60nm~0.1 μm の Mn (マンガン) 0.04wt%含有)※ 導電剤: アセチレンブラック(AB)	人造黒鉛 Acryl(正極の binder のモノマー分子量の10倍の分子量)	EC/DMC/MEC 塩 1M-LiPF ₆	溶媒 PP 厚み20 μm
実施例2	実施例1において Mn粉末に代えて Ni粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例3	活物質: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Binder: Acryl(F(フッ素)を bubbling により binder成分に対して doping) 導電剤: AB	同上	同上	同上
実施例4	実施例1において Mn粉末に代えて I (ヨウ素)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例5	実施例1において Mn粉末に代えて Na (ナトリウム)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例6	実施例1において Mn粉末に代えて K (カリウム)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例7	実施例1において Mn粉末に代えて Li (リチウム)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例8	実施例1において Mn粉末に代えて Ti (チタン)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例9	実施例1において Mn粉末に代えて Al (アルミニウム)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例10	実施例1において Mn粉末に代えて Zn (亜鉛)粉末を用いる	同上	同上	同上
実施例11	実施例1 (Mn含有 binder) に対して、F (フッ素)を bubbling して binder に対して F割合が0.003wt%となるように含有させ、更に、これに対して、固形分重量割合が0.05wt%となるようにアルミニウム粉末を分散混合	同上	同上	同上
実施例12	実施例11に対してアルミニウム粉末に代えて亜鉛粉末を用いる。	同上	同上	同上
実施例13	活物質: LiMn_2O_4 Binder: Acryl(60nm~0.1 μm の Mn (マンガン) 0.04wt%含有) 導電剤: AB	同上	同上	同上
実施例14	活物質: LiNiCoAlO_2 Binder: Acryl(60nm~0.1 μm の Mn (マンガン) 0.04wt%含有) 導電剤: AB	同上	同上	同上
実施例15	実施例1と同じ	同上の負極表面に対して、0.8 μm 粒径の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /acrylbinder = 96/4wt%の層を6 μm 膜厚形成	同上	同上
実施例16	同上	実施例15に対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層の膜厚を正極の膜厚の0.08倍とする。	同上	同上
実施例17	同上	実施例15に対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層の膜厚を正極の膜厚の0.8倍とする。	同上	同上
実施例18	同上	実施例15において、セラミック層中 Al_2O_3 に対して $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 1/1$ を5wt%添加	同上	同上
実施例19	実施例1において、正極片面電極膜厚70.85 μm に対して、50 μm とする。	実施例1と同じ	同上	同上
実施例20	実施例1において、正極片面電極膜厚70.85 μm に対して、150 μm とする。	同上	同上	同上
実施例21	実施例1と同じ	実施例15において、セラミック層を22 μm とする。	同上	セパレータ厚みを6 μm とする。

※ binder内に混入する金属粉末はNMP中に分散させたものを添加する(金属の酸化を防止するため)。

[図2]

	正極	負極	電解液	セパレータ
比較例1	活物質: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Binder: PVdF 導電剤: AB	人造黒鉛 SEB cmc	EC/DMC/MEC 塩 1M-LiPF ₆	溶媒 PP 厚み20 μm
比較例2	実施例1と同じ	実施例15において、セラミック層の膜厚を正極の膜厚の0.02倍とする	同上	同上
比較例3	同上	実施例15において、セラミック層の膜厚を正極の膜厚の0.4倍とする	同上	同上
比較例4	実施例1において、正極片面膜厚を49 μm とする。	実施例1と同じ	同上	同上
比較例5	実施例1において、正極片面膜厚を151 μm とする。	実施例1と同じ	同上	同上
比較例6	実施例1と同じ	実施例21と同じ	同上	PPセパレータ厚み5 μm とする。
比較例7	実施例22と同じ	実施例22と同じ	実施例22と同じ	PPセパレータ厚み31 μm とする。
比較例8	実施例1と同じ	実施例11において、正極と同じ binderに	実施例1と同じ	実施例1と同じ

※ binder内に混入する金属粉末はNMP中に分散させたものを添加する(金属の酸化を防止するため)。

[図3]

	初期容量(1C)(mAh) (仕様電圧4.15V-3.0V)	初期容量(1C)(mAh) (仕様電圧4.0V-2.5V)	サイクル寿命(2000サイクル) 容量維持率[%]	レート性能 10C/1C容量(→)	安全性	
	(A)	(B)	(A)/(B)	(A)/(B)	過充電(200% 充電15分) (B)	釘刺し (5mm/sec) (B)
実施例1	107	125	A 84% / B 80%	A 0.69/B 0.69	OK	OK
実施例2	111	131	A 82% / B 79%	A 0.66/B 0.71	OK	OK
実施例3	105	123	A 88% / B 84%	A 0.64/B 0.66	OK	OK
実施例4	107	127	A 87% / B 86%	A 0.71/B 0.70	OK	OK
実施例5	114	136	A 86% / B 82%	A 0.71/B 0.73	OK	OK
実施例6	112	133	A 88% / B 85%	A 0.70/B 0.72	OK	OK
実施例7	117	138	A 84% / B 83%	A 0.73/B 0.75	OK	OK
実施例8	109	130	A 86% / B 87%	A 0.70/B 0.70	OK	OK
実施例9	112	137	A 89% / B 87%	A 0.71/B 0.77	OK	OK
実施例10	115	139	A 89% / B 87%	A 0.73/B 0.76	OK	OK
実施例11	114	144	A 90% / B 87%	A 0.73/B 0.78	OK	OK
実施例12	118	146	A 81% / B 90%	A 0.71/B 0.79	OK	OK
実施例13	120	143	A 87% / B 83%	A 0.68/B 0.71	OK	OK
実施例14	126	148	A 83% / B 80%	A 0.72/B 0.79	OK	OK
実施例15	109	128	A 87% / B 85%	A 0.72/B 0.74	OK	OK
実施例16	108	126	A 85% / B 84%	A 0.70/B 0.72	OK	OK
実施例17	106	123	A 88% / B 87%	A 0.71/B 0.73	OK	OK
実施例18	109	127	A 89% / B 87%	A 0.72/B 0.77	OK	OK
実施例19	104	124	A 86% / B 83%	A 0.73/B 0.74	OK	OK
実施例20	111	132	A 86% / B 84%	A 0.48/B 0.56	OK	OK
実施例21	105	125	A 85% / B 85%	A 0.70/B 0.74	OK	OK
実施例22	102	121	A 82% / B 80%	A 0.61/B 0.64	OK	OK
比較例1	100	NG(電池膨れ)	A 43% / B 0%	A 0.02/B —	NG	NG
比較例2	106	126	A 85% / B 81%	A 0.69/B 0.71	NG	NG
比較例3	103	124	A 82% / B 79%	A 0.71/B 0.70	OK	NG
比較例4	91	102	A 68% / B 57%	A 0.54/B 0.67	NG	OK
比較例5	109	130	A 73% / B 66%	A 0.49/B 0.57	NG	NG
比較例6	110	128	A 46% / B 33%	A 0.69/B 0.72	OK	OK
比較例7	89	101	A 77% / B 69%	A 0.86/B 0.63	NG	NG
比較例8	98	NG(電池膨れ)	A 57% / B 39%	A 0.14/B —	NG	NG

各性能 (at 25℃)

(数字はn=5の平均値より)

※安全性 NG=電池が2%以上膨れる

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)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, H01M10/05-10/0587

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2006-253157 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006),	1, 14, 15, 17, 18
Y	claims 1, 2, 5, 7; paragraphs [0006], [0016] to	2, 7-13, 16
A	[0020], [0031], [0041], [0043], [0045] to [0056], [0062] (Family: none)	4-6
X	JP 2005-123047 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005),	1, 14, 15, 17, 18
Y	claims 1, 3; paragraphs [0016] to [0018],	2, 7-13, 16
A	[0025] to [0032], [0044] to [0055], [0061] (Family: none)	4-6



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

25 October, 2010 (25.10.10)

Date of mailing of the international search report

09 November, 2010 (09.11.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004812

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 2007-234277 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	1, 12, 14, 15,
Y	13 September 2007 (13.09.2007),	17, 18
A	claims 1, 5; paragraphs [0043], [0044], [0052], [0055] to [0059], [0068] (Family: none)	2, 7-11, 13, 16 4-6
Y	The Japan Institute of Metals, Kinzoku Binran, 2nd edition, Maruzen Co., Ltd., 10 March 1964 (10.03.1964), pages 2 to 5	2, 7-13
Y	JP 2005-203370 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraph [0023] & US 2005/0158624 A1 & KR 10-2005-0075635 A & CN 1641916 A	16
X	JP 2005-310800 A (Ube Industries, Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), paragraphs [0036], [0087] to [0091] & US 6019802 A & EP 789412 A1 & WO 1996/013873 A1 & DE 69514678 D & DE 69514678 T & AU 3754195 A & CA 2203802 A & CN 1168742 A	1, 12, 14, 17, 18
X	JP 2001-148242 A (Seiko Instruments Inc.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims 1, 3, 5; paragraphs [0031], [0040] & US 6489062 B1	1, 14, 17, 18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)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, H01M10/05-10/0587

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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
X Y A	JP 2006-253157 A（日立マクセル株式会社）2006.09.21, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項5】、【請求項7】、【0006】、【0016】－【0020】、【0031】、【0041】、【0043】、【0045】－【0056】、【0062】（ファミリーなし）	1, 14, 15, 17, 18 2, 7-13, 16 4-6
X Y A	JP 2005-123047 A（日立マクセル株式会社）2005.05.12, 【請求項1】、【請求項3】、【0016】－【0018】、【0025】－【0032】、【0044】－【0055】、【0061】（ファミリーなし）	1, 14, 15, 17, 18 2, 7-13, 16 4-6

☒ 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

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 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 1 . 2 0 1 0

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）

瀧 恭子

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

4 X

3 5 5 9

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 請求項の番号
X	JP 2007-234277 A (松下電器産業株式会社) 2007.09.13, 【請求項1】、【請求項5】、【0043】、【0044】、【0052】、【0055】－【0059】、【0068】 (ファミリーなし)	1, 12, 14, 15, 17, 18
Y		2, 7-11, 13, 16
A		4-6
Y		2, 7-13
Y	JP 2005-203370 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.07.28, 【0023】 & US 2005/0158624 A1 & KR 10-2005-0075635 A & CN 1641916 A	16
X	JP 2005-310800 A (宇部興産株式会社) 2005.11.04, 【0036】、【0087】－【0091】 & US 6019802 A & EP 789412 A1 & WO 1996/013873 A1 & DE 69514678 D & DE 69514678 T & AU 3754195 A & CA 2203802 A & CN 1168742 A	1, 12, 14, 17, 18
X	JP 2001-148242 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 2001.05.29, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【0031】、【0040】 & US 6489062 B1	1, 14, 17, 18