

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

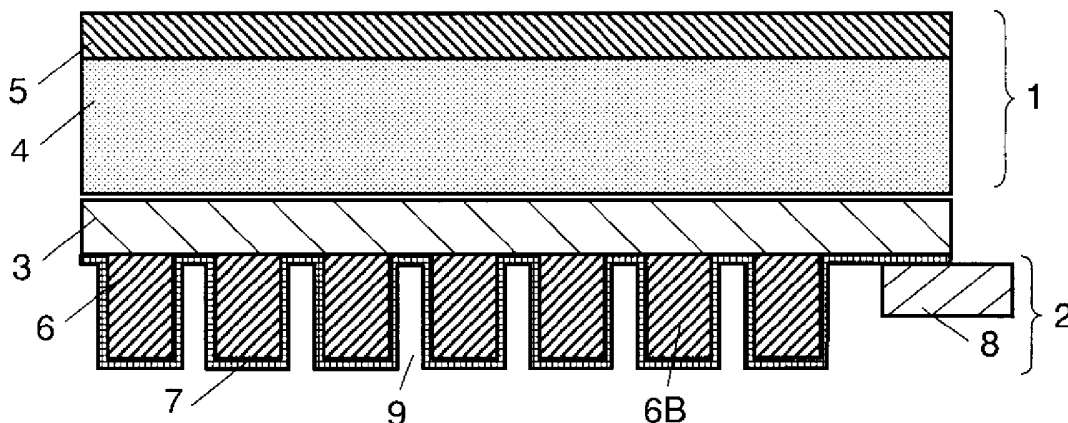
(10) 国際公開番号
WO 2006/080265 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 2/18 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300931
- (22) 国際出願日: 2006年1月23日 (23.01.2006)
- (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2005-018054 2005年1月26日 (26.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 和義
- (HONDA, Kazuyoshi). 小川 裕子 (OGAWA, Yuuko). 古結 康隆 (KOGETSU, Yasutaka).
- (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, 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, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME, AND METHODS FOR MANUFACTURING THOSE

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極とそれを用いたリチウム二次電池およびそれらの製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode for lithium secondary batteries comprising a separator, a negative electrode active material layer fixed to the separator for adsorbing/desorbing lithium ions, and a collector layer so formed on the other side of the negative electrode active material layer as to be opposite to the separator via the negative electrode active material layer. The negative electrode active material layer contains at least one substance selected from the group consisting of simple substance of silicon, silicon alloys, compounds containing silicon and oxygen, compounds containing silicon and nitrogen, compounds containing silicon and fluorine, simple substance of tin, tin alloys, compounds containing tin and oxygen, compounds containing tin and nitrogen and compounds containing tin and fluorine.

(57) 要約: リチウム二次電池用負極は、セパレータと、セパレータに固着されてリチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質層と、負極活物質層の、セパレータと反対側に形成された集電体層とを有する。負極活物質層は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含む。



WO 2006/080265 A1



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

明 細 書

リチウム二次電池用負極とそれを用いたリチウム二次電池およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用負極とその製造方法、およびその負極を用いたリチウム二次電池とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池の負極活物質として、Si(ケイ素)やSn(スズ)などの元素を含む負極材料が注目されている。SiやSnなどの金属元素は、リチウムイオンを可逆的かつ電気化学的に吸蔵・放出することができる。また、負極活物質として従来一般的である黒鉛などの炭素材料に比べて、負極容量を増大できる可能性がある。例えば、Siの理論放電容量は約4199mAh/gであり、黒鉛の理論放電容量の約11倍である。

[0003] しかしながら、これら負極材料は、リチウムイオンを吸蔵する際に、リチウム(Li)との合金を形成してその構造が変化するため、大きく膨張する傾向にある。黒鉛を負極活物質に用いた場合、リチウムイオンは黒鉛の層間に挿入される。このようなインターカレーション反応が起こるため、リチウムイオン吸蔵による体積の膨張は約1.1倍程度である。これに対して、例えば、Siが最大限にリチウムイオンを吸蔵した場合を想定すると、理論上、吸蔵前に比べて体積は約4倍になる。このようにリチウムイオンの吸蔵に伴って負極活物質が大きく膨張すると、活物質粒子が割れたり、集電体層から活物質層が剥がれたりすることによって、負極の導電性が低下する可能性がある。負極の導電性が低下すると、充放電サイクル特性などの電池特性が低下する。

[0004] 活物質層の剥がれを抑制するために、例えば活物質層に含まれる結着剤の割合を増加させることが考えられるが、結着剤自体は充放電反応には寄与しないため負極容量が低下する可能性がある。

[0005] そこで、このようにリチウムイオンを吸蔵するSiのような高容量材料を活物質に用いる負極では、膨張に伴って起こる活物質層の破壊や導電性の低下を抑制するため

の技術が開示されている。

[0006] 例えば特開2002-260637号公報には、Siを含む活物質粒子と導電性金属粉末との混合体を、集電体の表面上で非酸化性雰囲気において焼結して得られる負極の例が開示されている。ここで集電体を構成する金属箔や導電性金属粉末には銅または銅合金が用いられる。

[0007] しかしながら、この構成の負極では、製造時の焼結工程によって、Liとは電気化学的に反応しないCu-Si化合物が生成して負極容量が低下する。また、高温下での焼結が必須なため、集電体に用いる銅が溶解あるいは硬化する可能性がある。このような現象が発生すると、集電体としての柔軟性が失われることになり、電極群を構成する際に支障となる可能性がある。

[0008] また特開2004-127561号公報には、Liとは合金化しない材料からなる集電体上に、Liと合金化する金属またはこの金属を含有する合金からなる薄膜が形成された負極が開示されている。この構成においては、フォトリソ法とメッキ技術などを適用して、集電体上に所定のパターンで選択的に凹凸状の負極活物質層を形成する。そして、柱状に形成された負極活物質間の空隙が負極活物質の体積膨張を吸収することによって、活物質の破壊を回避する。また、集電体の上に凹凸状にパターン化されて形成された負極活物質層を有する負極を用いて、従来の電池と同様にセパレータを介して正極活物質と対向させた二次電池が開示されている。

[0009] しかしながらこのような構成の負極を作製するためには、負極活物質層をパターン化するためのフォトリソマスクを形成する必要がある。このように複雑な前処理が必要となり生産性が制限される。

[0010] さらに、集電体にはこれらの製造プロセス中の取り扱いに必要な強度が求められる。そのため、集電体の厚さとして負極活物質層の厚さの50%以上に匹敵する数 μm を超えるような厚さが必要となり、電池の容積効率あるいは収納効率が低下する。また集電体の厚さが大きくなることによって集電体の柔軟性が損なわれる。そのため、充放電で負極活物質層が膨張収縮を繰り返すと、負極活物質と集電体の間に剥離が生じ易くなり、集電体は負極を保持することが困難となり集電機能が低下する。

発明の開示

- [0011] 本発明の二次電池用負極は、セパレータと、セパレータに固着されてリチウムイオンを吸蔵または放出する負極活物質層と、負極活物質層の、セパレータと反対側に形成された集電体層とを有する。負極活物質層は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含む。このような構成では、容量密度の高い負極活物質層をセパレータ上に直接形成することにより、負極活物質がセパレータに固着されているため、負極活物質層とセパレータとを一体に取り扱うことが可能となる。さらに、負極活物質層上に集電体層を形成することにより、集電体単独での取り扱いが不要となるため、集電体の厚さを数 μm 以下と小さくすることが可能となる。そのため、電池の容積効率あるいは収納効率を大幅に低下させることはない。さらに、セパレータと一体化した負極は、負極集電体が非常に薄いため、その柔軟性が損なわれることはない。
- [0012] また、本発明の二次電池用負極の製造方法は、セパレータ上に上記負極活物質層を気相法にて形成するステップと、負極活物質層上に集電体層を気相法にて形成するステップとを有する。このような製造方法により上記二次電池用負極を作製することができる。
- [0013] 本発明の二次電池は、上述した負極のいずれかと、セパレータを介して負極に対向して設けられたリチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、少なくともセパレータ中に含まれ、リチウムイオンを伝導する電解質とを有する。このような構成によれば、容量密度の高い負極活物質を用いて電池性能を向上させ、さらに充放電サイクルに対する耐久性を向上させることができる二次電池を実現することができる。
- [0014] また、本発明の二次電池の製造方法は、上述のように負極を製造する2つのステップと、セパレータの負極活物質層と反対側にリチウムイオンを吸蔵・放出する正極を設けるステップと、少なくともセパレータにリチウムイオン伝導性の電解質溶液を含浸させるステップとを有する。このような製造方法により上記二次電池を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は本発明の実施の形態1における二次電池の構成を示す概略断面図である。

[図2A]図2Aは図1に示す負極の製造方法を示す概略断面図である。

[図2B]図2Bは、図1に示す負極の製造方法の、図2Aに続くステップを示す概略断面図である。

[図2C]図2Cは、図1に示す負極の製造方法の、図2Bに続くステップを示す概略断面図である。

[図3]図3は本発明の実施の形態1における二次電池の他の構成を示す概略断面図である。

[図4]図4は本発明の実施の形態2における二次電池の負極の構成を示す概略断面図である。

[図5]図5は本発明の実施の形態3における二次電池の負極の構成を示す概略断面図である。

[図6A]図6Aは本発明の実施の形態による実施例1の光学顕微鏡写真である。

[図6B]図6Bは図6Aに示す光学顕微鏡写真の平面構造を示す模式図である。

[図7A]図7Aは本発明の実施の形態による実施例4の光学顕微鏡写真である。

[図7B]図7Bは図7Aに示す光学顕微鏡写真の平面構造を示す模式図である。

[図8]図8は比較例における二次電池の構成を示す概略断面図である。

符号の説明

- [0016] 1 正極
2 負極
3 セパレータ
4 正極活物質層
5 正極集電体
6, 6A 負極活物質層
6B ブロック
6C 溝部9内の層
7, 12 金属集電体層

- 8 取り出し電極
- 9 溝部
- 10, 11 カーボン集電体層
- 13 欠落部
- 21 負極
- 22 セパレータ
- 23 負極活物質層
- 25 負極集電体
- 26 正極
- 27 正極活物質層
- 28 正極集電体

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。なお各実施の形態において、先行する実施の形態と同様の構成をなすものには同じ符号を付し、詳細な説明を省略する。

[0018] (実施の形態1)

図1は本発明の実施の形態1における二次電池の構成を示す概略断面図である。二次電池は正極1と、負極2と、正極1と負極2との間に設けられた微細孔を有する微多孔膜からなるセパレータ3とにより構成されている。正極1は正極活物質層4と正極集電体5とにより構成されている。負極2はセパレータ3上に形成され、セパレータ3に固着した負極活物質層6と、負極活物質層6上に設けられた集電体層である金属集電体層7と、取り出し電極8と、により構成されている。また、負極活物質層6はセパレータ3上に柱状の負極活物質層6が溝部9の間隔を有して配置されている。

[0019] セパレータ3はリチウムイオン伝導性の電解質を含む。すなわち、電解質は少なくともセパレータ3に含浸されている。セパレータ3に固着した負極活物質層6は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少

なくとも1つを含む。また、正極活物質層4はリチウムイオンを吸蔵または放出する化合物を含む。

[0020] なお、本発明における固着とは、セパレータ3と負極活物質層6とがそれぞれを構成する材料の分子間力で固定されたり、互いの表面の凹凸でも接触で固定されたりして、位置的に移動しない状態を意味する。

[0021] 次に本実施の形態による負極2とそれを用いた二次電池の製造方法について説明する。本実施の形態による二次電池の製造方法は、次の4つのステップを含む。

[0022] A)セパレータ3上に負極活物質層6を気相法によって形成するステップ、
B)負極活物質層6上に金属集電体層7を気相法によって形成するステップ、
C)セパレータ3の負極活物質層6と反対側にリチウムイオンを吸蔵・放出する正極1を設けるステップ、
D)少なくともセパレータ3の微細孔にリチウムイオン伝導性の電解質を含浸させるステップ。

[0023] 図2A～図2Cは本実施の形態における非水電解質二次電池の負極2の製造方法を示す製造プロセス図である。図2Aはセパレータ3に負極活物質層6が形成された状態を示す概略断面図である。図2Bは図2Aの負極活物質層6上に金属集電体層7が形成された状態を示す概略断面図である。また、図2Cは図2Bの負極2に取り出し電極8が形成された状態を示す概略断面図である。

[0024] 図2Aに示すように、セパレータ3の上には負極活物質層6の薄膜が固着して形成されている。セパレータ3には、通常の二次電池と同様に、用いられる電解質に対する耐性、耐電気化学的酸化性が求められ、電解質のリチウムイオンに対して最適な透過性を示す多孔性も要求される。本発明では、さらに、セパレータ3に必要な特性として、負極活物質層6がセパレータ3の表面に固着されることを考慮する必要がある。すなわち負極活物質層6がセパレータ3の表面に固着される場合に、気相法の薄膜形成プロセスの熱によってセパレータ3の微細孔構造や強度が損なわれることを防ぐことが必要である。負極活物質層6の薄膜形成時の熱負荷は、薄膜堆積速度や、成膜源とセパレータ間の距離などによって変わる。必要に応じてセパレータを冷却することや、セパレータを200℃以上の高耐熱材料とすることが、セパレータ3の微細孔

構造や強度が損なわれることを防ぐ方法として有効である。すなわち、セパレータ3は耐熱温度が200℃以上の耐熱層を備えることが望ましい。

[0025] セパレータ3上には電子導電性を有する負極活物質層6や金属集電体層7を構成する材料が薄膜形成プロセスで形成されている。この場合、これらの電子導電性成分がセパレータ3の微細孔内部に侵入して、微細孔中の壁面に析出すると正極1と負極2とが短絡する原因になるおそれがある。したがって、セパレータ3は、負極活物質層6側から正極1側へ貫通し、かつセパレータ3を平面視した場合において反対側が透過しない三次元構造の微細孔の構造を有することが好ましい。三次元構造の微細孔を有するセパレータを用いた場合、負極2側から電子伝導性を有する材料を薄膜形成プロセスで形成しても、その材料粒子が正極1側まで到達しない。そのため正極1と負極2との短絡現象は生じない。

[0026] 以上の観点から、本発明に適用するセパレータ3としては、微細孔を有する微多孔膜や細繊維の不織布、あるいはこれらを熱処理して結合した材料で構成されていることが好ましい。特に微細孔を有する微多孔膜であることが望ましい。さらにポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料を用いたものが好ましい。表面等に耐熱性材料を配するなどして200℃以上の耐熱性を有することも好ましい。また、平均的な微細孔径は例えば0.01~0.2 μ m程度で最大孔径が1 μ m以下である。これらの数値は一例であり、他の孔径のセパレータを用いても本発明を構成することができる。

[0027] さらに電解質溶液を含むセパレータ3のイオン伝導抵抗を考慮すれば、微細孔の孔径範囲は0.04 μ m以上0.12 μ m以下が望ましい。すなわち、JIS P 8117法に従った測定法によるガーレー(Gurley)値が300秒以上1500秒以下であるようなセパレータ3が好ましい。また、セパレータ3の厚みについては任意に設定が可能であるが、例えば10~100 μ m程度である。このようにリチウム二次電池のセパレータとして公知の材料が適用可能である。

[0028] 次に、負極活物質層6について述べる。負極活物質層6には、SiやSn、あるいはこれらの酸化物、窒化物あるいはフッ化物のように、リチウムイオンを吸蔵あるいは放出する材料が適用される。中でもSiを含む材料は容量密度が大きく、耐久性の改善度

合いが顕著であって好ましい。なお、これらSiやSnは酸化や窒化に対して活性な元素であるため電池の形成過程において、電解質などに接触して酸化物や窒化物を混入することがある。しかし酸化物や窒化物が負極活物質層6中に混在しても、負極容量や耐久性には影響を与えることはない。

[0029] セパレータ3上に形成される負極活物質層6の薄膜の厚さは任意であるが、正極1とのバランスや負極活物質の利用率を考慮して $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。また、セパレータ3に固着させる負極活物質層6の薄膜形成プロセスとしては、蒸着法、スパッタリング法、溶射法、CVDなど、通常気相法といわれる薄膜形成プロセスが好ましく、とくに蒸着法は特性の安定性を備えた負極活物質層6を形成する上で効率的である。

[0030] このように負極活物質層6をセパレータ3上に薄膜形成プロセスを用いて形成すると、図1および図2に示すような島状の負極活物質層6が形成される。負極活物質層6はセパレータ3上に柱状に林立した状態であり、非定形状に形成され複数のブロック6Bに分割されている。一つ一つの柱間にはセパレータ3と反対側に開口した溝部9が非定形状に形成されている。これらの島状の負極活物質層6は、フォトリソなどでもマスクングして形成する必要がないため製造プロセスを簡単にすることができる。前述した製造方法によれば、溝部9の幅はおよそ $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。また溝部9に囲まれる島状のブロック6Bの最大径はおよそ $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ であっていずれも非定形である。このような島状の負極活物質層6が形成されるのは、薄膜が形成される際のセパレータ3の表面状態が大きく影響していると考えられる。

[0031] なお溝部9は、負極活物質層6が充放電サイクルを繰り返す際の膨張収縮に伴う体積変化を吸収する。したがって、溝部9は負極活物質層6に発生するストレスを緩和するとともに、負極活物質層6の破壊や負極活物質層6に固着して形成された金属集電体7との剥離現象を軽減する。これにより電池構成時の充放電サイクル特性が向上する。

[0032] 負極活物質層6のブロック6Bの形状とそれらの間の溝部9の形状は、セパレータ3の材料、薄膜形成プロセスの条件、あるいは形成する薄膜の厚みなどによって様々な形状とすることができる。例えば、溝部9の底部にセパレータ3が露出した完全な空

間に近い形態、溝部9の底部が隣接する島状の負極活物質層6に連結した層として形成されている形態、さらには溝部9の内部の一部に負極活物質層6が堆積された形態など様々な形状とすることができる。しかし、これらのいずれの形態としても負極活物質層6のストレスを軽減する効果について同様の効果がある。

[0033] なお、図3の断面図に示すように、ブロック6B同士が溝部9の内部に設けられた層6Cで接続された負極活物質層6Aを設けることがより好ましい。このようにブロック6B同士がつながっていることで、金属集電体層7以外にも負極活物質層6A全体が導通する状態が得られる。そのため、ブロック6B間の導通信頼性が向上するとともに、負極活物質層6Aに起因する内部抵抗が減少する。このため集電効果が増す。このような構造は、例えば、図2Aに示す状態に対し、堆積速度を低減するなど、島状の負極活物質層を作製するよりもマイルドな条件で負極活物質をさらに堆積させることで得られる。

[0034] なお、溝部9の内部に構成される層6Cの平均厚さは、ブロック6Bの平均厚さの1/5以下が好ましく、1/10以下であることがさらに好ましい。1/5を超えると層6Cが厚すぎるため、上述したストレス緩和効果が低下する。また層6Cの平均厚さは、ブロック6Bの平均厚さの1/100と、0.1 μm とのいずれか大きい方よりも大きいことが好ましい。これよりも薄くなると上述の集電効果が発揮されない。

[0035] また、負極活物質層6をセパレータ3上に形成した後に、セパレータ3を任意の方向に延伸してもよい。このようにすることで、負極活物質層6の剥離を伴うことなく溝部9の幅を拡大させることが可能である。すなわちこのような延伸により、膨張収縮に伴う負極活物質層6のストレス緩和効果を高めることができる。

[0036] 次に、このようにして形成した負極活物質層6上に金属集電体層7を形成するプロセスについて図2Bを用いて説明する。

[0037] 金属集電体層7の材料としては、少なくともリチウムと合金化しにくい金属、例えばニッケルまたは銅が好ましい。このような構成によれば、金属集電体層7がリチウムと合金化することがなく安定した特性を得ることができる。集電体として金属集電体層7が単独で用いられる場合には、図2Bに示すように金属集電体層7が、負極活物質層6と溝部9の底部のセパレータ3上とに連続的に形成されるのが好ましい。

- [0038] 金属集電体層7の形成方法は任意であるが、蒸着法、スパッタリング法、プラズマ溶射法、CVD法などの気相法を用いた薄膜形成プロセスを適用することが好ましい。中でも、蒸着法は過剰の集電体材料の付与を回避し、負極活物質層6の溝部9の底部にも均一に金属集電体層7を形成できるため好ましい。
- [0039] 金属集電体層7の厚さは任意の厚さとすることが可能である。負極活物質層6自体が変形可能であり、なおかつセパレータ3も変形可能であることから、薄い金属集電体層7とすることが望ましい。このような薄い金属集電体層7は薄膜形成プロセスによって作製できる。したがって、従来のように10 μ mを超えるような厚い集電体を適用する必要がなく、例えば2 μ mのように集電に必要な厚さが要求されるレベルに留めることが好ましい。このような厚さの削減効果は電池のエネルギー密度や収納効率あるいは容量密度を高めるのに有効である。すなわち、金属集電体層7の厚さが薄くなればなるほど負極活物質層6の変形に追従しやすくなり、金属集電体層7と負極活物質層6との剥離現象を軽減するのに有効となる。一方、金属集電体層7が薄くなりすぎると抵抗値が上昇し集電効果が劣化する。また、極めて薄い部分が負極活物質層6の膨張時に破断することがあるので1 μ m以上6 μ m以下の厚さであることがより好ましい。
- [0040] 次に、図2Cに示すように金属集電体層7の上に取り出し電極8を形成する。取り出し電極8は必要に応じて形成されるが、材料としては金属集電体層7と同じニッケルや銅が好ましく、金属集電体層7の上に溶接あるいは導電性カーボン樹脂を介した接着などによって形成される。以上のプロセスによって負極2が形成される。
- [0041] 次に、正極1、セパレータ3に含浸された電解質について説明する。負極活物質層6は充電時にリチウムイオンを吸蔵し、放電時にリチウムイオンを放出する。そのため正極活物質層4には、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にはリチウムイオンを吸蔵しリチウムよりも高い可逆電位を示す化合物を適用するのが好ましい。このような特性を有する材料としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代表される多くのリチウム含有複合酸化物を用いることができる。
- [0042] 正極1は、正極活物質層4の材料を気相法などの薄膜形成プロセスを用い導電性基板である正極集電体5に直接薄膜として形成することによって作成できる。また、前

述した正極活物質材料を含むスラリー状の合剤を作製し、これをアルミニウム箔などの集電体に塗布して乾燥することによっても作製することができる。合剤は、カーボンブラックなどの導電性材料と、結着剤と、N-メチルピロリドン(NMP)のような有機溶媒とを加えて調整する。結着剤には例えば、フッ化ビニリデン(PVdF)、4フッ化エチレン(PTFE)、6フッ化プロピレン(HFP)の共重合体のようなフッ素樹脂を用いることができる。正極1には、従来のリチウム電池の正極活物質および電極作製技術がすべて適用可能である。

[0043] 一方、セパレータ3に含浸される電解質は、 γ ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネートなどの多くの非水溶媒にリチウムを含む電解質を各種組み合わせて溶解した一般のリチウム二次電池に使用されている多くの電解質を適用できる。中でも、体積比1:1のECとPCの混合溶媒に電解質としてLiPF₆を溶解して得られる非水電解質溶液が好ましい。

[0044] 以上のような構成によれば、容量密度の高い負極活物質を用いて電池性能を向上させ、さらに充放電サイクルに対する耐久性を向上させることができる二次電池を実現することができる。

[0045] (実施の形態2)

次に、負極2の集電体層として銅またはニッケルからなる金属集電体層7とカーボン集電体層10とが複合された場合について説明する。図4は本発明の実施の形態2における二次電池の負極2の構成を示す概略断面図である。

[0046] セパレータ3上に形成された負極活物質層6と溝部9の底部とに金属集電体層7が形成されている構成は実施の形態1と同様である。本実施の形態では、さらに金属集電体層7上と溝部9にカーボン集電体層10が設けられている。すなわち、本実施の形態では集電体層は金属集電体層7とカーボン集電体層10とから構成されている。金属集電体層7は溝部9の内部を含め、負極活物質層6上と溝部9の底部のセパレータ3上に形成され、負極活物質層6からの集電の役割を果たす。一方、カーボン集電体層10は、先に形成された金属集電体層7を覆い、金属集電体層7の集電機能を補助する。さらに、カーボン集電体層10の一部は、壁面に金属集電体層7が形成

された溝部9内に充填され、集電機能の補助的役割に加えて負極活物質層6のストレスを緩和する。さらに負極活物質層6の形状保持の役割を果たすことができる。また金属集電体層7が負極活物質層6の応力により破断されることがあったとしても、負極活物質層6と金属集電体層7との間の安定した電子の授受を幫助することができる。

[0047] なお、カーボン集電体層10の形成方法としては、金属集電体層7と同様に薄膜形成プロセスを適用することができる。形成された薄膜はカーボン粒子が積層された多孔質の薄膜となる。

[0048] なお図4では、カーボン集電体層10が溝部9を埋め尽くしていない。負極活物質層6の膨張が大きい場合には、このような構成により膨張するための空間が確保されているため好ましい。一方、カーボン集電体層10が溝部9を埋め尽くしていれば導電性確保の点から好ましい。このようにカーボン集電体層10は溝部9に含まれていれば、負極活物質層6の膨張の度合いに応じて、溝部9を埋め尽くしていても、埋め尽くしてなくてもよい。

[0049] なお、実施の形態1あるいは実施の形態2の構成においては、負極活物質層6へのリチウムイオンの侵入経路は、柱状に形成された負極活物質の側面を金属集電体7が覆っているため、負極活物質層6がセパレータ3に固着されている部分に限られる。

[0050] (実施の形態3)

図5は本発明の実施の形態3における二次電池の負極の構成を示す概略断面図である。この構成では負極活物質層6上にまずカーボン集電体層11が形成され、その上に金属集電体層12が形成されている点で実施の形態2の負極とは異なっている。すなわち、セパレータ3上に負極活物質層6を形成し、負極活物質層6を覆うとともに溝部9に充填されるようにカーボン集電体層11を形成する。そしてカーボン集電体層11の上に金属集電体層12を形成している。すなわち、本実施の形態でも集電体層は金属集電体層7とカーボン集電体層11とから構成されている。

[0051] このような構成において、カーボン集電体層11は負極活物質層6と金属集電体層12との間に挟まれて電子の橋渡しの役割をする。カーボン集電体層11は多孔質の薄

膜であるため、負極活物質層6と金属集電体層12との固着状態が弱くなる。しかしながら、負極活物質層6が膨張収縮によって変形しても、そのストレスを緩和しながら、適度にスライドして常にカーボン集電体層11と負極活物質層6との好ましい接触状態を維持する。一方では金属集電体層12との間で安定した電子の授受を行なうことができる。そのため電池性能が向上する。

[0052] さらに、カーボン集電体層11は多孔質体であるので、溝部9に多くのカーボン集電体層11が堆積している状態では正極1からのリチウムイオンの侵入経路は、負極活物質層6とセパレータ3の固着部分だけでなく、さらに溝部9内部の壁面も加わることになるので、優れた高負荷放電特性を得ることができる。また、溝部9内に付与されたカーボン集電体層11が負極活物質層6の変形ストレスを緩和するとともに負極活物質層6の形状を支持する役割も果たす。さらに、実施の形態2と同様に、金属集電体層12が負極活物質層6の応力により破断されることがあったとしても、カーボン集電体層11は負極活物質層6と金属集電体層12との間の安定した電子の授受を幫助することができる。

[0053] なお図5では、カーボン集電体層11が溝部9を埋め尽くしていない。負極活物質層6の膨張が大きい場合には、このような構成により膨張するための空間が確保されているため好ましい。一方、カーボン集電体層11が溝部9を埋め尽くしていれば導電性確保の点から好ましい。このようにカーボン集電体層11は溝部9に含まれていれば、負極活物質層6の膨張の度合いに応じて、溝部9を埋め尽くしていても、埋め尽くしてなくてもよい。

[0054] 以下、具体的な実施例によって実施の形態1～3に係る発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定されない。

[0055] (実施例1)

実施例1の電池は、実施の形態1に準じて作製した。すなわち、セパレータ3として、厚み8 μ m、耐熱温度150 $^{\circ}$ Cのポリエチレン樹脂層の両面に厚み4 μ m、耐熱温度180 $^{\circ}$ Cのポリプロピレン樹脂層を配した微多孔膜を用いた。そしてセパレータ3の片面に負極活物質層6であるSiの薄膜層を形成した。負極活物質層6は蒸着法を用いて形成し、真空装置内の蒸発源材料のSiに4kWの電子ビームを照射して加熱溶融

させ、蒸発粒子を基板となるセパレータ3上に堆積させる方法を用いた。なお、蒸着中の真空装置内の圧力は、0.005Paとし、8分間成膜した。このような薄膜形成プロセスの条件でセパレータ3上に負極活物質を蒸着させると、セパレータ3の反対側に開口する平均30 μ mの幅の溝部9を有し、厚さ10 μ m、柱状の大きさが50 μ m \sim 200 μ mを有する非定形の薄膜状の負極活物質層6が得られた。またセパレータ3には負極活物質層6の一端が固着された。

[0056] また、蒸着法によって金属集電体層7である銅薄膜を形成した。この蒸着熱源としては6kWの電子ビームを用い、真空装置内の圧力を0.005Paとし、成膜時間を4分間とした。この条件において、平均厚さ2 μ mの金属集電体層7を有する負極2が得られた。金属集電体層7の一端に銅の取り出し電極8を付与して負極2を作製した。

[0057] このようにして作製した負極2と、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を正極活物質とする正極1とを、セパレータ3を介して対向させてアルミラミネートフィルムからなるケース(図示せず)に配置し、これに電解質を注入してセパレータ3に含浸させ二次電池を作製した。

[0058] 正極1の作製では、平均粒径5 μ mのLiCoO₂ 100重量部に、導電剤であるアセチレンブラックを3重量部混合した。得られた混合物に、結着剤であるPVdFのNMP溶液を、PVdF重量に換算して4重量部加えて練合した。このようにして得られたペースト状の正極合剤を、アルミニウム箔からなる正極集電体5の片面に塗着し、乾燥後、圧延して、正極1を得た。また、電解質には、ECとPCとの容積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1mol/dm³の濃度で溶解した非水電解質溶液を用いた。

[0059] (実施例2)

実施例2の負極2は、実施の形態2に準じて作製した。すなわち、セパレータ3に固着して形成された負極活物質層6の上にまず銅の金属集電体層7を形成し、さらに金属集電体層7の上にカーボン集電体層10を形成した。その他の構成要素は実施例1と同様として電池を作製した。なお、カーボン集電体層10の形成には、金属集電体層7の形成と同じく、電子ビーム加熱法による蒸着法を適用した。蒸着源材料として円柱形状に成型したカーボンを用いた。カーボン集電体の厚みは、負極活物質の形成領域、溝部共に約2 μ mとした。

[0060] (実施例3)

実施例3の負極2は、実施の形態3に準じて作製した。すなわち、セパレータ3に固着して形成された負極活物質層6の上にまずカーボン集電体層11を形成し、さらにカーボン集電体層11の上に金属集電体層12を形成した。その他の構成要素は実施例2と同様として電池を作製した。カーボン集電体の厚みは、負極活物質の形成領域、溝部共に約 $2\mu\text{m}$ とした。

[0061] (実施例4)

実施例4の負極は、負極活物質層6をセパレータ3上に形成した後に、セパレータ3を左右にそれぞれ10%延伸させ、その上に金属集電体層7を形成した。それ以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

[0062] なお、実施例1に用いた負極2の表面状態を図6A、図6Bに、実施例4に用いた負極2の表面状態を図7A、図7Bにそれぞれ示す。図6A、図7Aは光学顕微鏡写真、図6B、図7Bはそれぞれその模式図である。実施例4では実施例1に比べて、ブロック6Bの欠落部13同士の間隔が広がっていることがわかる。また各ブロック6B同士の間隔も広がっていることがわかる。

[0063] (比較例)

比較例として、図8に示す構成を有する二次電池を作製した。負極21は負極集電体25と、負極集電体25上にパターン化されて形成された負極活物質層23とにより構成した。正極26は正極活物質層27と正極集電体28とにより構成した。

[0064] なお、本比較例での負極活物質層23は次のようにして形成した。すなわち、まず負極集電体25として厚さ $5\mu\text{m}$ の銅基板を用い、この上にフォトリソでマスクを用いてSiを蒸着して負極活物質層23を作製した。その後、負極集電体25からレジストを除去して、柱状構造の負極活物質層23をパターン形成した。柱状構造は $100\mu\text{m}$ 角の角柱形状が多数林立した状態であり、角柱間は幅 $30\mu\text{m}$ の溝となっている。

[0065] 次に、負極21と実施例1で述べたセパレータ3、正極1と同じ構成のセパレータ22、正極26とを用い、負極活物質層23とセパレータ22とが接するように対向配置させてアルミラミネートフィルムからなるケース(図示せず)に収納した。そして実施例1と同じ非水電解質溶液を注入して非水電解質二次電池を作製した。

[0066] 次に、各サンプル電池の評価方法について説明する。実施例1から実施例4、および比較例の非水電解質二次電池に対して充放電サイクル特性を測定した。充放電サイクル特性は、これらの電池を25℃の環境試験装置に収納した状態で、0.1CAの電流を用いて4.2Vから2.5Vの範囲で繰り返し充放電を行ない、電池の耐久性を調べた。充放電サイクルにおいて放電容量が初期容量に対して50%を維持できなくなったサイクル数を寿命と判定した。なお、0.1CAとは、設計容量を10時間で放電するのに相当する電流値である。電池構成の概要と放電容量の劣化に対するサイクル数を(表1)に示す。

[0067] [表1]

	負極活物質層		金属集電体層		寿命 (サイクル)
	形成と特徴	厚さ (μm)	構成	厚さ (μm)	
実施例 1	セパレータに固着	10	銅	2	80
実施例 2	セパレータに固着	10	銅	2	140
			カーボン	2	
実施例 3	セパレータに固着	10	カーボン	2	140
			銅	2	
実施例 4	セパレータに固着、延伸	10	銅	2	150
比較例	金属基板に固着	10	銅基板	5	30

[0068] 比較例では、取り扱いに必要な下限厚さである5 μm の銅基板を負極集電体25として使用している。これに対して、実施例1から実施例4では金属集電体層7とカーボン集電体層10とがそれぞれ2 μm の集電体層で集電体全体を構成することができた。このことから本発明によれば、集電体層全体の厚みを削減することが可能である。また放電容量がほぼ同じであったことから、負極1の容量密度は比較例に比較して、実施例1と実施例4とでは36%、実施例2と実施例3とでは20%改善されたこととなる。

[0069] 一方、充放電サイクル特性としての耐久試験では初期容量の50%以上が得られたサイクル数は、比較例では30サイクルであったのに対して実施例1では80サイクル、実施例2では140サイクル、実施例3では140サイクル、実施例4では150サイクルで

あった。いずれも比較例の2倍以上の耐久性が得られた。これらの耐久試験を行なった電池について30サイクル経過後に電池を分解して分析した結果、比較例では負極活物質の多くが破碎し、さらに集電体25と剥離しているのが確認された。これに対して、実施例1から実施例4の電池では負極活物質層6の破碎が少なく、ほとんどの領域で集電体層との電気的接触が維持されていた。

[0070] 比較例では、実施例1から実施例4と同様に、柱状構造の負極活物質層23がそれぞれ空間を設けて配置されるようにパターン化されて形成されている。しかしながら、負極活物質層23は柔軟性に乏しい厚い集電体25に固着されているため、充放電に伴う体積変化とストレスによって破碎されたり、集電体25から剥離したりする現象が観察された。

[0071] これに対して、実施例1から実施例4では、柔軟性を有するセパレータ3に固着されて形成された負極活物質層6を基体としている。そのため、セパレータ3により負極活物質の保持性が向上する。また集電体層の薄膜化によって負極活物質層6の膨張収縮に対して集電体層が追従しやすくなる。さらにカーボン集電体10、11と溝部9とが負極活物質層6の体積変化を吸収する。これらの効果によって総合的に負極活物質のストレス緩和の効果を生じたものと考えられる。

[0072] さらに本発明の実施の形態によれば、集電体層の厚さを削減することによって、幾何学的な効果によって負極2の容量密度が改善される。その上、理論的にはリチウムイオンを多く吸収・放出できるが充放電に伴って大きく膨張収縮する例えばSiやSnなどの金属、あるいは酸化物、窒化物、フッ化物の活物質材料を活用することが可能になる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の非水電解質二次電池は、リチウム二次電池に新しいエネルギー密度の向上の可能性を与えるものであって、電池産業に限らず、リチウム電池を電源とする小型機器に有用である。

請求の範囲

- [1] セパレータと、
ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含み、前記セパレータに固着されてリチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質層と、
前記負極活物質層の前記セパレータと反対側に形成された集電体層と、を備えた、
リチウム二次電池用負極。
- [2] 前記負極活物質層は、前記セパレータと反対側に開口した溝部を有する、
請求項1記載のリチウム二次電池用負極。
- [3] 前記集電体層は、銅とニッケルとの少なくともいずれかを含む金属集電体層を含む、
請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極。
- [4] 前記集電体層は、さらにカーボンを含むカーボン集電体層を含む、
請求項3記載のリチウム二次電池用負極。
- [5] 前記金属集電体層は前記負極活物質層上に設けられ、
前記カーボン集電体層は前記金属集電体層上に設けられた、
請求項4記載のリチウム二次電池用負極。
- [6] 前記カーボン集電体層は前記負極活物質層上に設けられ、
前記金属集電体層は前記カーボン集電体層上に設けられた、
請求項4記載のリチウム二次電池用負極。
- [7] 前記セパレータは微細孔を有する微多孔膜である、
請求項1から6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極。
- [8] 前記セパレータは、前記負極活物質の固着した面に、耐熱温度が200℃以上の耐熱層が形成された、
請求項1から7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極。
- [9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極と、
リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出する正極と、

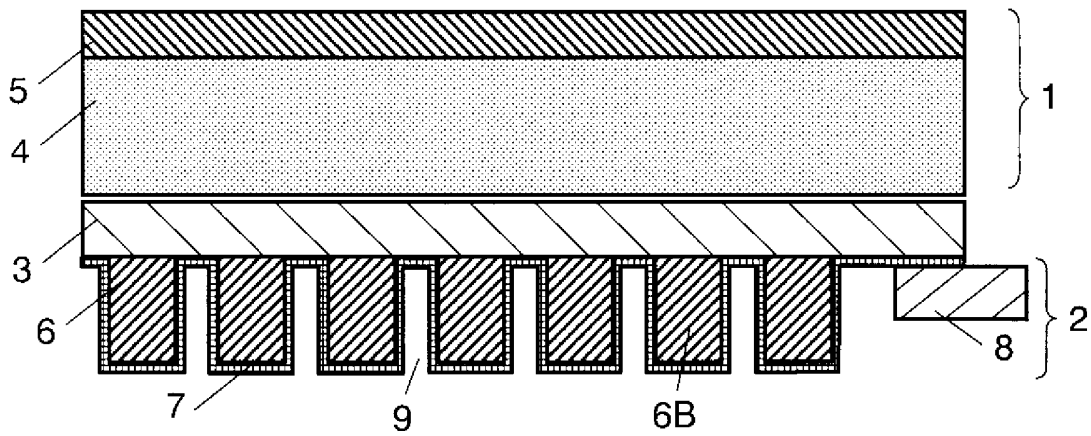
少なくとも前記セパレータ中に含まれ、リチウムイオンを伝導する電解質と、を備えた、
リチウム二次電池。

- [10] A) ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含み、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質層をセパレータ上に気相法にて形成するステップと、
B) 前記負極活物質層上に集電体層を気相法にて形成するステップと、を備えた、
リチウム二次電池用負極の製造方法。
- [11] 前記Bステップにおいて、銅とニッケルとの少なくともいずれかを含む金属集電体層とカーボンを含むカーボン集電体層との少なくともいずれかを形成する、
請求項10記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- [12] 前記Aステップの後に、前記セパレータを延伸するステップをさらに備えた、
請求項10または請求項11に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- [13] A) ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、ケイ素と窒素とを含む化合物、ケイ素とフッ素とを含む化合物、スズ単体、スズ合金、スズと酸素とを含む化合物、スズと窒素とを含む化合物、およびスズとフッ素とを含む化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含み、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質層をセパレータ上に気相法にて形成するステップと、
B) 前記負極活物質層上に集電体層を気相法にて形成するステップと、
C) 前記セパレータの前記負極活物質層と反対側に、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極を設けるステップと、
D) 少なくとも前記セパレータにリチウムイオン伝導性の電解質を含浸させるステップと、を備えた、
リチウム二次電池の製造方法。
- [14] 前記Bステップにおいて、銅とニッケルとの少なくともいずれかを含む金属集電体層とカーボンを含むカーボン集電体層との少なくともいずれかを形成する、

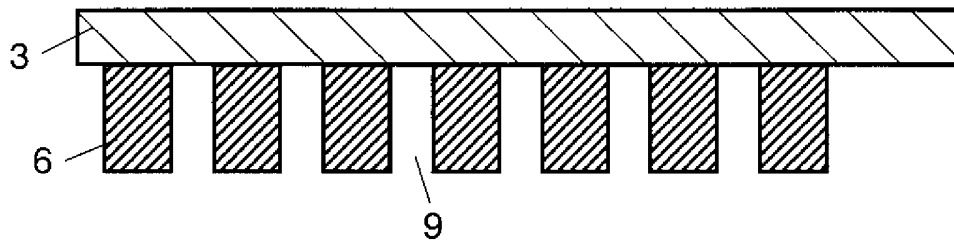
請求項13記載のリチウム二次電池の製造方法。

- [15] 前記Aステップの後に、前記セパレータを延伸するステップをさらに備えた、請求項13または請求項14に記載のリチウム二次電池の製造方法。

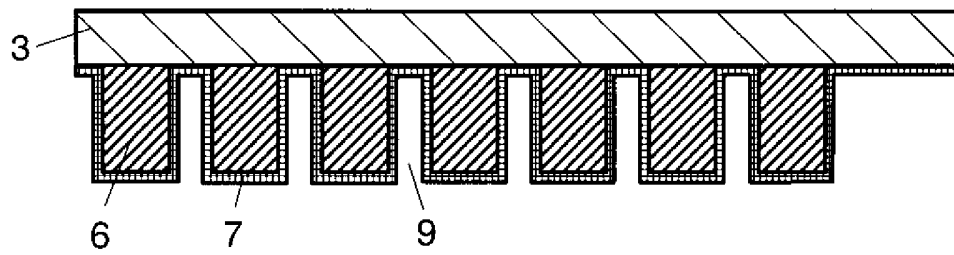
[図1]



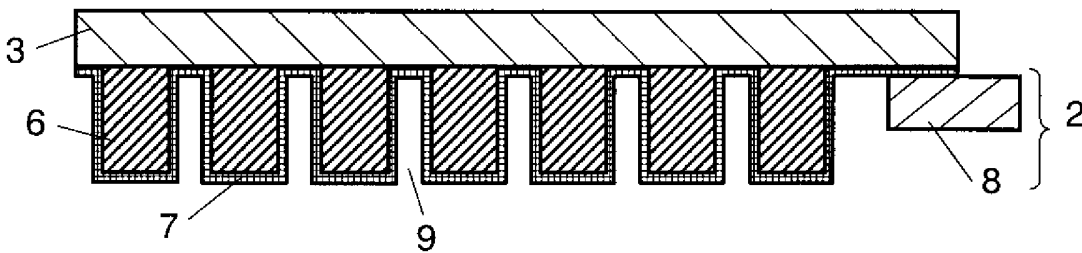
[図2A]



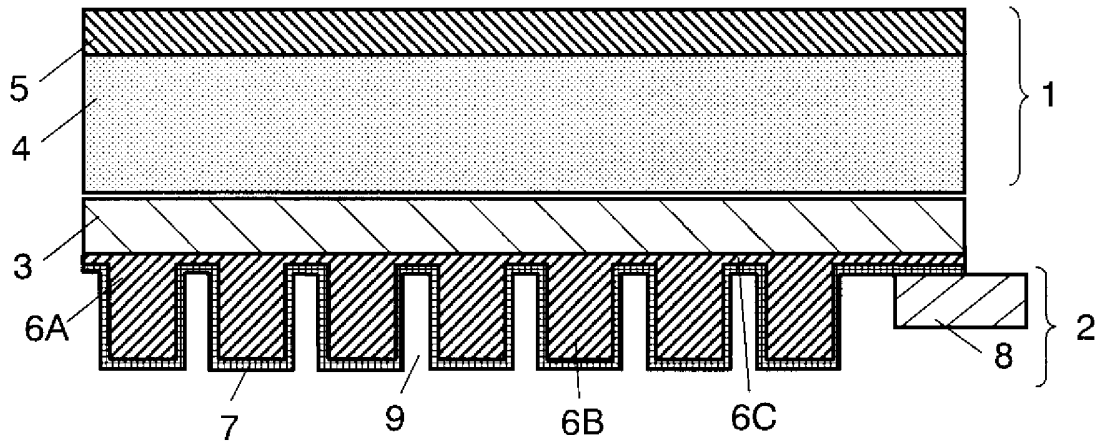
[図2B]



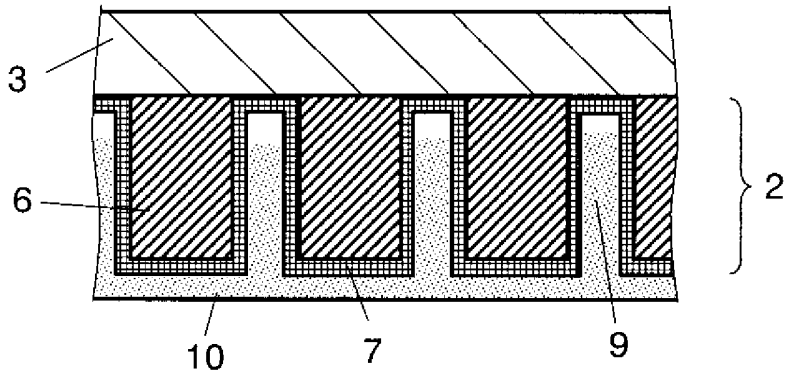
[図2C]



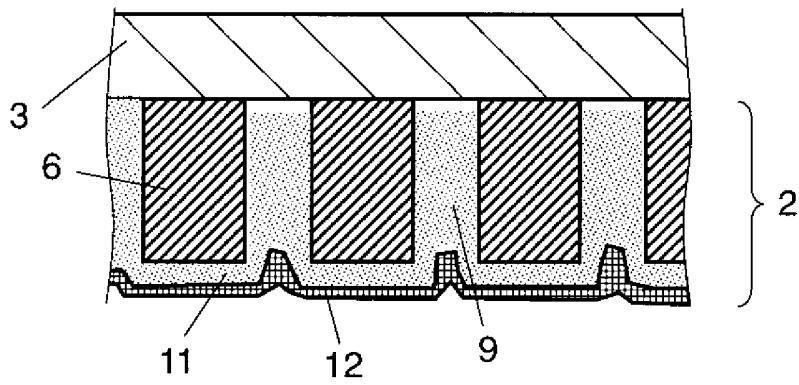
[図3]



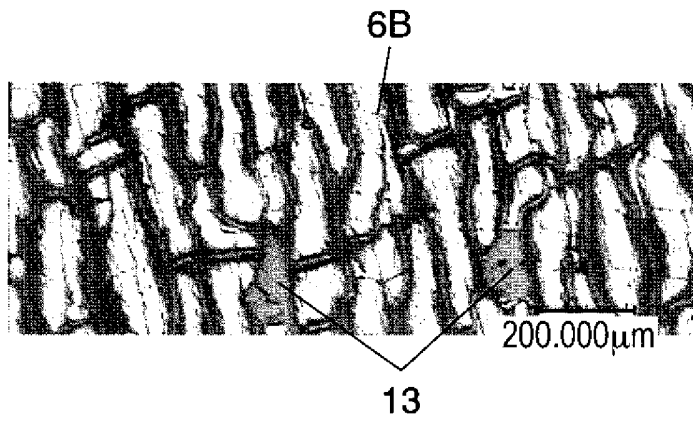
[図4]



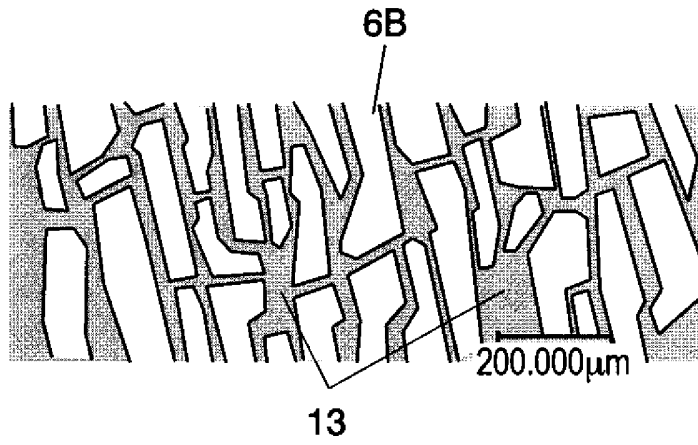
[図5]



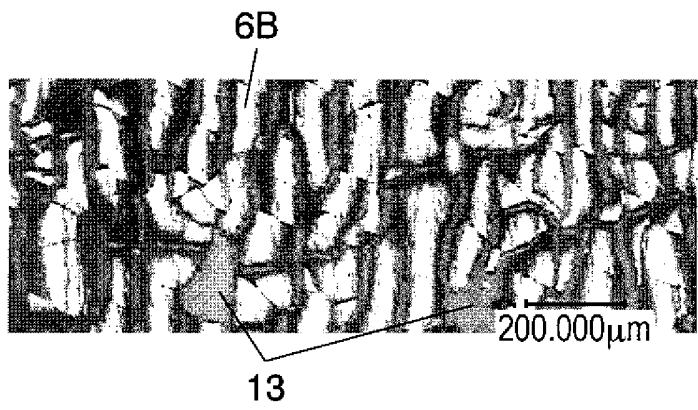
[図6A]



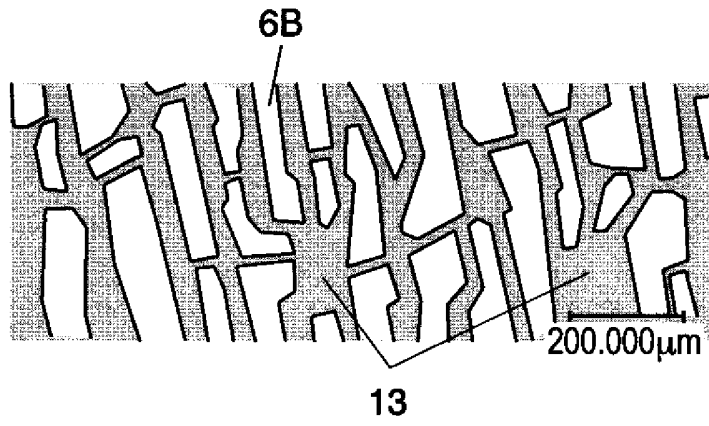
[図6B]



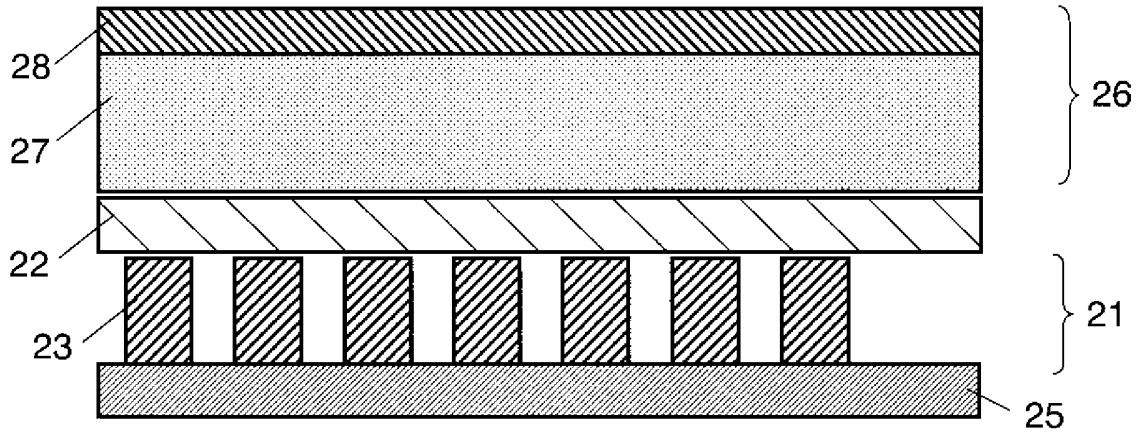
[図7A]



[図7B]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/40</i> (2006.01), <i>H01M2/18</i> (2006.01), <i>H01M4/02</i> (2006.01), <i>H01M4/04</i> (2006.01), <i>H01M4/38</i> (2006.01), <i>H01M4/66</i> (2006.01)		
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) H01M2/18, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38, H01M4/66, 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 A	JP 2000-173583 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June, 2000 (23.06.00), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0051], [0058], [0075] & WO 2000/33401 A1 & EP 1052712 A1 & US 6605386 B1	1, 3, 4, 7, 9 2, 5, 6, 8, 10-15
X A	JP 2001-6677 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0025], [0030], [0043] & WO 2000/63986 A1 & EP 1109239 A1 & US 6653019 B1	1, 3, 4, 7, 9 2, 5, 6, 8, 10-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 14 April, 2006 (14.04.06)	Date of mailing of the international search report 25 April, 2006 (25.04.06)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300931

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 7-326345 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 December, 1995 (12.12.95), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007] to [0014]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 11-233116 A (Canon Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claims 1 to 41; Par. No. [0060]; examples; drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2004-127561 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims 1 to 6; examples; drawings & US 2005/74671 A1	1-15
A	JP 2002-83594 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims 1 to 210; detail explanation of the invention as a whole; drawings & WO 2002/21616 A1 & EP 1335438 A1 & US 2004/43294 A1 & JP 2002-260637 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/40 (2006.01), H01M2/18 (2006.01), H01M4/02 (2006.01), H01M4/04 (2006.01),
 H01M4/38 (2006.01), H01M4/66 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M 2/18, H01M 4/02, H01M 4/04, H01M 4/38, H01M 4/66, H01M 10/40

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 2000-173583 A (松下電器産業株式会社) 2000.06.23, 請求項 1-7, 段落 0051, 0058, 0075 など & WO 2000/33401 A1 & EP 1052712 A1 & US 6605386 B1	1, 3, 4, 7, 9 2, 5, 6, 8, 10-15
X A	JP 2001-6677 A (松下電器産業株式会社) 2001.01.12, 請求項 1, 2, 段落 0025, 0030, 0043 など & WO 2000/63986 A1 & EP 1109239 A1 & US 6653019 B1	1, 3, 4, 7, 9 2, 5, 6, 8, 10-15

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.04.2006	国際調査報告の発送日 25.04.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 植前 充司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	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
A	JP 7-326345 A (三菱電線工業株式会社) 1995. 12. 12, 請求項 1-5, 段落 0007-0014, 実施例など (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-233116 A (キャノン株式会社) 1999. 08. 27, 請求項 1-41, 段落 0060, 実施例及び図面 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2004-127561 A (日立マクセル株式会社) 2004. 04. 22, 請求項 1-6, 実施例及び図面 & US 2005/74671 A1	1-15
A	JP 2002-83594 A (三洋電機株式会社) 2002. 03. 22, 請求項 1-210, 発明の詳細な説明全体及び図面 & WO 2002/21616 A1 & EP 1335438 A1 & US 2004/43294 A1 & JP 2002-260637 A	1-15