

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年2月28日 (28.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/023733 A1

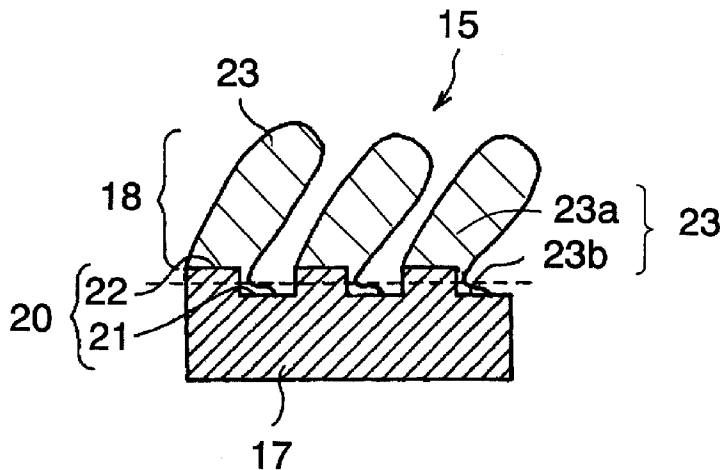
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066278
- (22) 国際出願日: 2007年8月22日 (22.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-228633 2006年8月25日 (25.08.2006) JP  
特願2006-260802 2006年9月26日 (26.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松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): 柏木 克

- 巨 (KASHIWAGI, Katsumi). 本田 和義 (HONDA, Kazuyoshi). 長谷川 正樹 (HASEGAWA, Masaki). 宇賀治 正弥 (UGAJI, Masaya). 古結 康隆 (KOGETSU, Yasutaka). 伊藤 修二 (ITO, Shuji).
- (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, 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.

[ 続葉有 ]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, ITS MANUFACTURING METHOD, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極とその製造法および非水電解質二次電池



(57) Abstract: It is possible to provide a negative electrode which contains Li-occluding element as a negative electrode active material, can prevent deformation or peeling off of the negative electrode active material layer from a negative electrode collector and precipitation of lithium to the negative electrode collector, and has an excellent large current discharge characteristic and an excellent discharge characteristic at a low temperature. A non-aqueous electrolyte secondary battery including the negative electrode is also provided. The negative electrode includes: a collector having a concave portion and a convex portion on the surface in the thickness direction; and a negative electrode active material layer having a plurality of columnar bodies containing a negative electrode active material which occludes and emits lithium ions. Furthermore, in the negative electrode, the columnar bodies grow with an inclination angle against the vertical direction with respect to the collector surface and the inclination angle of the columnar bodies reversibly changes in accordance with occlusion and emission of the lithium ions by the negative electrode active material.

(57) 要約: 本発明では、負極活物質としてLi吸蔵性元素を含有する負極であって、変形や負極活物質層の負極集電体からの剥離が防止され、リチウムの負極集電体への析出がなく、サイクル特性、大電流放電特性および低温での放電特性に優れた負極および該負極を含む非水電解質二次電池が提供される。 本発明の負極は、厚

[ 続葉有 ]



WO 2008/023733 A1



(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, 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).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

---

み方向の表面に凹部および凸部が形成された集電体と、集電体表面から集電体の外方に向けて成長し、リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を含有する複数の柱状体を含む負極活物質層とを備えている。本発明の負極は、さらに、前記柱状体が集電体表面に垂直な方向に対して傾斜角度を有して成長し、かつ、前記柱状体の傾斜角度が負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて可逆的に変化するという特徴を有する。

## 明 細 書

### 非水電解質二次電池用負極とその製造法および非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極とその製造法および非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の目覚ましい普及に伴い、ポータブル機器の電源として用いられる電池の需要が増大している。このような用途に用いられる電池の中でも、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性を有することから、リチウムイオン二次電池の需要が特に多くなっている。リチウムイオン二次電池は、一般に、リチウム含有複合酸化物を含有する正極、リチウム金属やリチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を含有する負極および非水電解質を含む。そして、最近では、リチウムイオン二次電池のさらなる性能向上を目指して、リチウムイオンの吸蔵性を有する元素(以下「Li吸蔵性元素」とする)を負極活物質として用いる研究が進められている。

[0003] Li吸蔵性元素は、たとえば、リチウムと合金を形成することによってリチウムを吸蔵する。その中でも、珪素および錫は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度(以下単に「理論容量密度」とする)が高く、負極活物質として有望視されている。現在、Li吸蔵性元素を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が種々提案されている。たとえば、負極集電体と、負極集電体表面に形成される珪素の非晶質または微結晶性の薄膜である負極活物質層とを含む負極を有するリチウムイオン二次電池が提案されている(たとえば、特許文献1および特許文献2参照)。これらの特許文献において、珪素からなる薄膜は、たとえば、化学的気相成長(CVD)法、蒸着法などによって形成されている。

[0004] しかしながら、Li吸蔵性元素には、リチウムイオンを吸蔵および放出する際に、大きな体積変化を伴って膨張および収縮を繰り返すという特性があり、この特性によって、負極活物質としての使用が制限されている。すなわち、Li吸蔵性元素を負極活物

質層を含む負極では、リチウムイオンの吸蔵および放出によって負極活物質層が大きな体積変化を起こし、大きな応力が発生するので、歪み、しわ、切れなどの変形が発生し易くなる。また、負極活物質層の負極集電体からの剥離も非常に発生し易い。その結果、負極とセパレータまたは負極活物質層との間に空間が生じ、充放電反応が不均一になって、サイクル特性が低下するおそれがある。

[0005] Li吸蔵性元素に関する上記のような課題を解決するために、負極活物質層中に、Li吸蔵性元素の膨張応力を緩和する空間を設け、負極の変形や負極活物質層の剥離を抑制することが提案されている(たとえば特許文献3～5参照)。特許文献3～5では、負極集電体と、Li吸蔵性元素からなる複数の柱状体の集合体である負極活物質層とを含む負極が提案されている。複数の柱状体は、負極活物質層表面に一定のパターンで、該表面に垂直な方向に延びかつ互いに離隔するように形成されている。特許文献3ではフォトリソ法により柱状体を形成している。特許文献4ではエッチング法により柱状体を形成している。特許文献5では、Li吸蔵性元素の蒸着源と負極集電体との間にメッシュを介在させ、負極集電体表面にLi吸蔵性元素が蒸着する部分と蒸着しない部分と設けることにより、柱状体を形成している。特許文献3～4の負極をリチウムイオン二次電池に装着した場合、正極活物質層の多くの表面は、負極活物質層と対向せず、負極集電体の露出部と対向する。このため、充電時に正極活物質層から供給されるリチウムは、負極活物質層中に吸蔵されずに、負極集電体の露出部に析出しやすい。その結果、放電時にリチウムが負極から効率良く放出されず、充放電効率および容量維持率が低下し、最終的にはサイクル特性が低下する。さらに電池の安全性も低下する。

[0006] また、負極集電体表面にLi吸蔵性元素の薄膜を設け、さらに該薄膜の上に、該薄膜と接する面の面積が $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ 以下であるLi吸蔵性元素の柱状体を形成した負極が提案されている(たとえば、特許文献6参照)。この負極であれば、充電時にリチウムが負極集電体表面に析出することは防止される。しかしながら、負極集電体表面において、柱状体が形成されている部分以外も、Li吸蔵性元素の薄膜で覆われているため、Li吸蔵性元素の膨張を十分に緩和することはできない。したがって、負極の変形が起こるおそれがある。

[0007] また、負極集電体と、負極集電体の表面に互いに離隔するように形成されかつLi吸蔵性元素を含有する複数の柱状体からなる負極活物質層とを含む負極であって、該柱状体が、負極集電体表面から該表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜するように成長している負極が提案されている(たとえば、特許文献7参照)。特許文献7では、複数の柱状体が斜め方向に形成されているので、負極集電体表面が正極活物質層と直接対向することがなく、正極活物質層から放出されるリチウムは負極活物質層に効率よく吸蔵される。また、柱状体が互いに離隔するように形成されるので、Li吸蔵性元素の膨張応力も緩和でき、負極の変形を十分に防止できる。

[0008] しかしながら、特許文献7の技術には、柱状体の負極集電体からの脱落を防止する点で、改良の余地が残されている。すなわち、負極集電体表面に一定パターンで複数の柱状体を形成する場合、負極集電体と柱状体との接触面積は自ずと小さくなる。このため、負極集電体と柱状体との接合強度が低下し、柱状体の負極集電体からの脱落が起こり、充放電特性が低下するおそれがある。なお、このような技術的課題は、特許文献3～6の負極にもある。また、特許文献7には、負極集電体表面に凹凸を形成し、凸部表面から柱状体を成長させる技術も記載されている。この場合にも、柱状体の脱落が起こり易い点では、上記と同様である。さらに、この技術では、凹部表面からも柱状体が成長する可能性がある。凹部表面から柱状体が成長すると、柱状体間の隙間が小さくなり、負極活物質層中に十分な空隙を形成することができない。よって、Li吸蔵性元素の膨張応力を十分に緩和できない場合がある。

[0009] さらに、特許文献7の技術では、柱状体が常に一定の方向に傾斜しているため、正極活物質層と柱状体との間隔が、特許文献3～6の負極に比べて相対的に長くなる。これは、リチウムイオンの移動距離が長くなることを意味している。このため、特に放電時における大電流放電を十分に行うことができず、また低温での放電量が不十分になることがある。

特許文献1:特開2002-83594号公報

特許文献2:特開2002-313319号公報

特許文献3:特開2004-127561号公報

特許文献4:特開2003-17040号公報

特許文献5:特開2002-279974号公報

特許文献6:特開2003-303586号公報

特許文献7:特開2005-196970号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、Li吸蔵性元素を負極活物質として用いるにもかかわらず、負極の変形や負極活物質層の負極集電体からの剥離が防止され、リチウムの負極集電体への析出がなく、サイクル特性に優れ、大電流放電が可能で、低温でも十分な放電量を確保できる非水電解質二次電池用負極を提供することである。

また、本発明の他の目的は、本発明の非水電解質二次電池用負極の製造法を提供することである。

さらに、本発明の他の目的は、本発明の非水電解質二次電池用負極を含む非水電解質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

[0011] 本発明は、厚み方向の一方または両方の表面に凹部および凸部が形成された集電体と、リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を含有する柱状体を含む負極活物質層とを備える非水電解質二次電池用負極であって、

柱状体は、凹部および凸部が形成された集電体表面から集電体の外方に向けて成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、かつ、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて集電体表面に垂直な方向に対する傾斜角度が可逆的に変化する非水電解質二次電池用負極に係る。

[0012] 本発明の負極においては、柱状体は、薄膜部と薄膜部に続く柱状部とを含み、薄膜部が、凹部表面の一部または凹部表面の一部からそれに続く凸部表面の少なくとも一部にかけて薄膜状に形成され、

柱状部が、凸部表面の少なくとも一部または凸部表面の少なくとも一部およびそれに続く薄膜部表面の一部から、集電体の外方に向けて成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜するように形成されることが好ましい。

また、柱状体が成長する方向に向けて、負極活物質に含まれる元素の含有比率を

連続的または非連続的に変化させていることが好ましい。

また、薄膜部の膜厚は $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0013] 本発明の負極においては、柱状体は、上部柱状部と、リチウムの吸蔵放出による膨張および収縮が上部柱状部よりも大きい下部柱状部とを含み、

上部柱状部が、柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鈍角である側の柱状体の一部分であり、かつ

下部柱状部が、柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鋭角である側の柱状体の一部分であることが好ましい。

また、柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鋭角である側から鈍角である側に向けて、負極活物質に含まれる元素の含有比率を連続的または非連続的に変化させていることが好ましい。

[0014] 本発明の負極においては、柱状体と集電体との接触部分の、集電体表面に垂直な方向からの正投影面積は、凹部および凸部が形成された集電体表面の、集電体表面に垂直な方向からの正投影面積の60%以上、100%未満であることが好ましい。

また、負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度が黒鉛のリチウムを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度よりも高い負極活物質であることが好ましい。

また、負極活物質は、珪素および珪素含有化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

また、珪素含有化合物は、組成式 $\text{SiO}_x$  (式中、 $0.05 < x < 1.95$ である。)で表される珪素酸化物であることが好ましい。

また、負極活物質層の膜厚は $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0015] 本発明は、(i)集電体加工工程、(ii)パターン形成工程、(iii)薄膜形成工程、(iv)パターン除去工程、ならびに(v)柱状体形成工程を含む非水電解質二次電池用負極の製造法に係る。

本発明は、(i)集電体加工工程、(ii)薄膜形成工程、ならびに(iii)柱状体形成工程を含む非水電解質二次電池用負極の製造法に係る。

本発明は、本発明の非水電解質二次電池用負極、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する正極、セパレータならびに非水電解質を含む非水電解質二次電池に係る。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、高エネルギー密度の負極活物質の膨張応力を緩和するために、負極活物質層中に空隙を確保しつつ、負極集電体と柱状体(負極活物質層)との接触面積を従来技術よりも広くして十分な接合強度を確保できる。よって、負極の歪み、しわ、切れなどの変形を抑制できる。同時に、負極活物質層の剥離および柱状体の部分的な脱落も抑制できる。結果として、非水電解質二次電池のエネルギー密度、容量維持率、充放電サイクル特性を向上させ得る

また、本発明によれば、柱状体の傾斜角度がリチウムの吸蔵および放出に伴って可逆的に変化し、充電時には柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が大きくなり、電解液が円滑に柱状体どうしの隙間に導かれる。このため、放電初期にイオンが移動しやすくなって分極による放電電圧の低下が抑制されるので、大電流放電を安定的にかつ十分に行うことができ、低温域でも十分な放電量を確保できる。さらに、電池の安全性も向上する。

また、本発明によれば、柱状体の傾斜角度がリチウムの吸蔵および放出に伴って可逆的に変化し、放電時には柱状体と正極活物質層との間隔が短くなる。このため、放電時に大電流放電を安定的にかつ十分に行うことができ、低温域でも十分な放電量を確保できる。さらに、電池の安全性も向上する。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施形態の一つである非水電解質二次電池の構成を模式的に示す分解斜視図である。

[図2]図1に示す非水電解質二次電池に含まれる負極の構成を模式的に示す縦断面図である。



[図3]比較用の負極の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図4]比較用の別形態の負極の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図5]図2に示す負極の充放電時の状態を模式的に示す縦断面図である。図5(a)は充電時の状態を示し、図5(b)は放電時の状態を示す。

[図6]図5に示す負極の充放電時の状態を拡大して示す縦断面図である。図6(a)は充電時の状態を示し、図6(b)は放電時の状態を示す。

[図7]図1に示す非水電解質二次電池における電極群の要部の構成を拡大して示す縦断面図である。図7(a)は充電開始時の状態を示し、図7(b)は完全充電後の放電開始時の状態を示す。

[図8]負極集電体と負極活物質層との接触部の正投影面積を模式的に示す上面図である。

[図9]本発明における別形態の負極の構成を模式的に示す縦断面図である。図9(a)は一方の負極の充電前の状態を示し、図9(b)は他方の負極の充電前の状態を示す。

[図10]本発明における別形態の負極の構成を模式的に示す縦断面図である。図10(a)は一方の負極の充電前の状態を示し、図10(b)は他方の負極の充電前の状態を示す。

[図11]本発明の実施形態の一つである積層型非水電解質二次電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図12]本発明の実施形態の一つである負極の製造法を説明するための工程図である。

[図13]蒸着装置の構成を模式的に示す図面である。側面図である。図13(a)は側面図である。図13(b)は図13(a)のb-b線断面図である。

[図14]本発明の負極における厚み方向断面の電子顕微鏡写真である。

[図15]比較例の負極における厚み方向断面の電子顕微鏡写真である。

[図16]集電体表面に垂直な方向に対して傾斜して成長する柱状体を作製するための製造装置の構成を模式的に示す断面図である。

[図17]集電体表面に垂直な方向に成長する柱状体を作製するための製造装置の構

成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 図1は、本発明の実施形態の一つである非水電解質二次電池1の構成を模式的に示す分解斜視図である。図2は、図1に示す非水電解質二次電池に含まれる負極15の構成を模式的に示す縦断面図である。図3は、比較用の負極100の構成を模式的に示す縦断面図である。図4は、比較用の別形態の負極101の構成を模式的に示す縦断面図である。図5は、図2に示す負極15の充放電時の状態を模式的に示す縦断面図である。図5(a)は充電時の状態を示し、図5(b)は放電時の状態を示す。図6は、図2に示す負極15の充放電時の状態を拡大して示す縦断面図である。図6(a)は充電時の状態を示し、図6(b)は放電時の状態を示す。

非水電解質二次電池1は、電極群10、電池ケース11、封口板12、絶縁ガスケット13および図示しない非水電解質を含む。

[0019] 電極群10は、負極15、負極リード15a、正極16、正極リード16aおよびセパレータ17を含み、電池ケース11内に收容される。電極群10は、セパレータ17を介して負極15および正極16を重ね合わせて捲回してなる捲回物に、負極リード15aおよび正極リード16aを電氣的に接続したものである。負極リード15aは、負極15に含まれる負極集電体17に接続されている。正極リード16aは、正極16に含まれる図示しない正極集電体に接続されている。

電極群10は、非水電解質とともに電池ケース11内に収納される。電極群10の上部には、電極群10と封口板12とを隔離するとともに、負極リード15aおよび正極リード16aと電池ケース11とを隔離する樹脂製の絶縁ガスケット13が配置されている。

[0020] 負極15は、図2、図5および図6に示すように、負極集電体17および負極活物質層18を含む。

負極集電体17は、その厚み方向における一方の表面17aに、凹凸部20が形成されている。凹凸部20は、規則的または不規則的に配列された凹部21と凸部22とを含む。図2において、表面17aに対向する表面17bが平面であり、かつ表面17bが水平面に一致しているとする。この時、凹凸部20における、破線で示される平均線xよりも鉛直方向下部が凹部21であり、平均線xよりも鉛直方向上部が凸部22である。な

お、平均線 $x$ は、表面粗さ $R_a$ を定義するJIS規格(JIS B 0601-1994)で用いられている用語であり、粗さ曲線の平均値から求めた直線を意味する。また、本実施の形態では、凹凸部20は、複数の凹部21と複数の凸部22とが交互に規則的に配置されるように設けられている。

[0021] 凹部21および凸部22の形状、凹凸部20のパターンは、特に限定されない。表面17aに垂直な方向からの凸部22の正投影像は、たとえば、多角形(たとえば、正方形、長方形、台形、菱形、平行四辺形など)、円形、楕円形などである。ここで、表面17aに垂直な方向とは、表面17aが有する凹部21と凸部22とを平均化した擬似平面に対して垂直な方向である。垂直な方向は、法線方向と同義である。なお、負極集電体17の表面17aは、微視的に見れば凹凸を有するが、目視によればほぼ平坦である。

よって、負極集電体17の表面17aに垂直な方向は、擬似平面を用いなくても、一義的に定めることも可能である。さらに、表面17aに垂直な方向は、表面17aに対向する表面17bが平面であり、かつ水平面に一致またはほぼ一致する場合に、表面17bに垂直な方向とほぼ一致している。また、本実施の形態では、凹凸部20が一方の表面に17aに形成されているが、それに限定されず、厚み方向の両方の面に形成されていてもよい。

[0022] また、表面17aに平行な方向における凹部21および凸部22の断面形状は、図2、図5および図6では長方形であるが、それに限定されず、たとえば、長方形以外の多角形(たとえば、正方形、台形、菱形、平行四辺形など)、半円形、弓形などでもよい。ここで、表面17aに平行な方向とは、表面17aが有する凹部21と凸部22とを平均化した擬似平面に対して平行な方向である。なお、表面17aに平行な方向は、表面17aに対向する表面17bが平面であり、かつ水平面に一致またはほぼ一致する場合には、表面17bに平行な方向とほぼ一致している。また、凸部21および凹部22は、すべて同じ正投影像および断面形状でもよいが、正投影像および/または断面形状が異なってもよい。

[0023] 凹部21および凸部22の大きさも、特に限定されない。ただし、凸部22に担持される柱状部23bの膨張応力による負極15の変形を防止する観点から、凸部22の幅は、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\sim 20\ \mu\text{m}$ である。また、柱状部23bとそれ

に隣り合う柱状部23bとの間に隙間を確保して、膨張応力を緩和し、負極15の変形を抑制する観点から、凹部21の幅は、凸部22の幅の30%~250%が好ましく、50%~200%が特に好ましい。なお、凹部21の幅および凸部22の幅は、断面形状から求める。このとき、凸部22の幅は、凸部22の最大幅として求められる。凹部21の幅は、凸部22の最大幅が求められる断面形状における、凹部21の最大幅として求められる。

また、凸部22の高さは、凸部22の機械的強度を確保する観点から、15  $\mu$  m以下が好ましく、1  $\mu$  m~10  $\mu$  mが特に好ましい。ここで、凸部22の高さとは、表面17aに垂直な方向において、凹部21の底面から凸部22の最頂部までの長さである。

[0024] 負極集電体17の凹凸部20を除くシート状部分の構成材料は、特に限定されないが、一般には、銅、銅合金、チタン、ニッケル、ステンレス鋼などが適している。シート状部分の厚さは特に制限されないが、通常1~80  $\mu$  m、好ましくは10~50  $\mu$  mである。このようなシート状物としては、たとえば、圧延銅箔、圧延銅合金箔、電解銅箔、電解銅合金箔などを好適に使用できる。これらの金属箔の表面に、導電性を有する下地層を形成してもよい。下地層に用いられる材料としては、たとえば、銅、ニッケル、コバルトなどが好ましい。これらの金属箔の表面に凹凸部20を形成することにより、負極集電体17を得ることができる。

[0025] 負極活物質層18は、複数の柱状体23を含んでいる。柱状体23は、下記(1)~(3)の特徴を有している。これによって、柱状体23は、図5および図6に示すように、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて負極集電体17の表面17aに垂直な方向に対する傾斜角度が可逆的に変化するという特性を示す。また、柱状体23の膨張による負極15の変形、柱状体23の負極集電体17からの脱落などが実用上問題のない程度に防止される。

[0026] (1)リチウムの吸蔵および放出に伴って膨張および収縮を可逆的に繰り返す負極活物質を含有している。

負極活物質としては、リチウムの吸蔵および放出に伴って膨張および収縮を可逆的に繰り返すものであれば特に制限なく使用できるが、その中でも、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度が黒鉛(833mAh/cm<sup>3</sup>)よりも高いも

のが好ましい。このような負極活物質の具体例としては、たとえば、珪素、珪素含有化合物、錫、錫含有化合物などが挙げられる。珪素化合物としては、たとえば、珪素と酸素とを含む化合物、珪素と酸素と窒素とを含む化合物、珪素と窒素とを含む化合物、珪素と前記以外の元素から選ばれる1種または2種以上とを含む化合物、合金または固溶体などが挙げられる。珪素と酸素とを含む化合物は、好ましくは珪素酸化物であり、さらに好ましくは、組成式 $\text{SiO}_x$ (式中、 $0 < x < 2$ である。)で表される酸化珪素である。前記組成式において、酸素含有量を示す $x$ の値は、 $0.01 \sim 1$ であることが好ましい。珪素と窒素とを含む化合物は、好ましくは珪素窒化物であり、さらに好ましくは、たとえば、組成式 $\text{SiNy}$ ( $0 < y < 4/3$ )で表される窒化珪素である。また、前記以外の元素は、たとえば、Al、In、Cd、Bi、Sb、B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn、PbおよびGeよりなる群から選ばれる。これらの元素1または2以上の元素を含む合金が挙げられる。

[0027] 錫含有化合物としては、たとえば、錫、錫と酸素とを含む化合物、錫含有合金、錫化合物などが挙げられる。錫と酸素とを含む化合物は、好ましくは錫酸化物であり、さらに好ましくは組成式 $\text{SnO}_z$ (式中、 $0 < z < 2$ である。)で表される酸化錫、 $\text{SnO}_2$ などである。錫含有合金としては、たとえば、Ni-Sn合金、Mg-Sn合金、Fe-Sn合金、Cu-Sn合金、Ti-Sn合金などが挙げられる。錫化合物としては、たとえば、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{Sn}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{LiSnO}$ などが挙げられる。これらの中でも、珪素、珪素酸化物、錫、錫酸化物などが好ましく、珪素、珪素酸化物などが特に好ましい。負極活物質は1種を単独で使用できまたは2種以上を組み合わせて使用できる。また、珪素または錫とともに、酸素および/または窒素を含む化合物を用いる場合は、組成の異なるものを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0028] また、負極活物質の結晶形態は、単結晶、多結晶、微結晶、アモルファスなどのいずれでもよい。多結晶形態の負極活物質は複数の結晶子(結晶粒:crystallite)を含む。微結晶形態の負極活物質は大きさが100nm以下の結晶子を含む。負極活物質の結晶形態が微結晶またはアモルファスであることは、X線回折装置、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて確認できる。たとえば、負極活物質層18のX線回折測定で得られる回折パターンにおいて、シャープなピークが見られず、ブロードなハロー

パターンだけが観測される場合、負極活物質は実質的に非晶質であると判断できる。

[0029] (2) 柱状体23は隣り合う他の柱状体23との間に空隙を有して離隔するように設けられている。

柱状体23は、負極集電体17の表面17aから、負極集電体17の外方に向けて成長するように設けられている。また、隣り合う柱状体23同士は互いに離隔し、それにより、リチウム吸蔵時の膨張を緩和するための空隙が設けられている。

[0030] (3) 柱状体23が薄膜部(または裾野部)23aと柱状部23bとを含む。

薄膜部23aと柱状部23bとは別個に存在するのではなく、両者はそれぞれの少なくとも一部が接触した状態で存在する。換言すれば、薄膜部23aに続くように柱状部23bが形成されている。また、薄膜部23aおよび柱状部23bに含有される負極活物質は同じでも、異なってもよい。

薄膜部23aは、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて、負極集電体17の表面17aに垂直な方向に対して柱状部23bが傾斜する角度(以下単に「柱状部23bの傾斜角度」とする)を可逆的に変化させる。それとともに、負極集電体17と負極活物質層18との接合強度を高め、負極活物質層18の負極集電体17からの剥離、柱状体23の部分的な脱落などを防止する機能をも有している。

[0031] 薄膜部23aは、上記した負極活物質を含有し、負極集電体17の表面17aにおける凹部21表面の一部または凹部21表面の一部からそれに続く柱状部23b側面の少なくとも一部にかけて薄膜状に形成されている。薄膜部23aが、凹部21の全部を被覆すると、充電時における薄膜部23aの膨張応力が十分に緩和されず、負極15にしわ、切れなどの変形が発生する原因になるおそれがある。薄膜部23aによる膨張応力を緩和するためには、凹部21の一部のみを被覆している必要がある。なお、薄膜部23aは、凸部22表面の一部または全部を被覆してもよい。

[0032] 薄膜部23aの厚さは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ である。薄膜部23aの厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ 未満では、薄膜部23aの機械的強度が低くなり、破損し易くなる可能性がある。その場合、負極集電体17と負極活物質18との接合強度を向上させる効果が小さくなるおそれがある。したがって、膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$

未満の部分は、実質的には薄膜部23aとはみなすことができない。一方、薄膜部23aの厚さが $5\mu\text{m}$ を超えると、充放電時の薄膜部23aの膨張応力が大きくなり、負極15にしわ、切れなどの変形が発生するおそれがある。

なお、薄膜部23aの厚さ、形状などは、後記するスパッタリング法、真空蒸着法などを利用した斜方蒸着法において、負極活物質蒸気の凸部22表面への入射角を適宜調整することによって、制御できる。

[0033] 柱状部23bは、上記した負極活物質を含有し、凸部22表面の少なくとも一部または凸部表面の少なくとも一部とそれに続く薄膜部23a表面の一部から、負極集電体17の外方に向けて成長している。また、柱状部23bは、負極集電体17の表面17aに垂直な方向に対し、角度を有して傾斜するように形成されている。柱状部23bは、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて、負極集電体17の表面17aに垂直な方向に対する傾斜角度が可逆的に変化する。

[0034] 柱状部23bの傾斜角度 $\theta$ は $0^\circ$ を超え、 $90^\circ$ 未満の範囲の中から適宜選択できるが、好ましくは $10^\circ \sim 80^\circ$ である。柱状部23bを、前記傾斜角度 $\theta$ で傾斜させることにより、負極活物質層18の正投影面積が増加する。正投影図における負極集電体17の露出部の割合は、減少するかまたはなくなる。よって、負極集電体17にリチウムが析出する可能性が低くなり、電池の充放電効率は上昇する。すなわち、不均一な電極反応が抑制され、充放電サイクル特性が向上する。特に大電流によるハイレート充放電の場合に見られる急激なサイクル特性の低下は、顕著に抑制される。傾斜角度 $\theta$ が $10^\circ$ 未満では、柱状部23bを傾斜させることの効果が不十分になるおそれがある。また、傾斜角度 $\theta$ が $80^\circ$ を超えると、柱状部23bを負極集電体17に担持することが次第に難しくなる。なお、柱状部23bの傾斜角度 $\theta$ は、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ に一致するかまたはほぼ一致する。柱状体23の傾斜角度 $\theta$ は、後に定義する。

[0035] 柱状部23bの傾斜角度 $\theta$ は、柱状部23bの成長方向が負極集電体17の表面17aに垂直な方向と成す角の角度と同義である。柱状部23bの成長方向は、柱状部23bを蒸着法またはスパッタリング法により成長させる場合には、柱状部23bを成長させる際の負極集電体17の表面17aと水平面とが成す角 $\alpha$ により決定される。その際、蒸着源またはターゲットは、たとえば、負極集電体17の鉛直下方に設置され、角 $\alpha$ と、

表面17aに垂直な方向に対する活物質源の入射角度  $\phi$  は、傾斜角度  $\theta$  と等しくなる。角  $\alpha$ 、入射角度  $\phi$  および傾斜角度  $\theta$  との間には、 $\tan \alpha = \tan \phi = 2 \tan \theta$  の関係がある。ただし、蒸着時に酸素、窒素などのガスを導入すると、前記関係が当て嵌まらない場合もある。

- [0036] 柱状部23bの傾斜角度  $\theta$  は、上記のように傾斜角度  $\theta$  と角  $\alpha$  との関係から求められるが、電子顕微鏡(SEMなど)を用いて求めることもできる。たとえば、少なくとも10個の柱状部23bについて、負極集電体17の表面17aに垂直な方向と成す角度を測定し、得られた測定値の平均値を傾斜角度  $\theta$  としてもよい。さらに詳しくは、負極15の厚み方向の断面において、負極集電体17の表面および負極活物質層18の表面に相当する平均線をそれぞれ求める。得られた二本の平均線から等距離にある直線Lを求める。直線Lは、各柱状部23bの表面または輪郭を示す曲線と二点で交わる。二つの交点について、それぞれ柱状部23bの表面を示す曲線に対する接線を求める。これにより、それらの接線と、負極集電体17の表面17aに対して垂直な方向とが成す角度  $\theta_1$  および角度  $\theta_2$  を求めることができる。柱状部23bの傾斜角度  $\theta$  は、角度  $\theta_1$  および角度  $\theta_2$  の平均値として求めることができる。

- [0037] なお、傾斜角度  $\theta$  は、電池の充放電により、徐々に小さくなる傾向がある。よって、傾斜角度  $\theta$  の測定は、製造直後の電極、製造直後の未使用の電池に含まれる負極、または、10回以下しか充放電が行われていない電池に含まれる負極15を用いて行うことが好ましい。

柱状部23bの傾斜状態は、負極活物質層18の位置により、異なってもよく、同じでもよい。負極集電体15の厚み方向の両面17a、17bに負極活物質層18が形成され場合には、両面の負極活物質層18に含まれる柱状部23bの傾斜状態は、異なってもよく、同じでもよい。

- [0038] 柱状部23bは、厳密な円柱状または角柱状の粒子である必要はない。柱状部23bの形状は、特に限定されず、略柱状であればよく、湾曲していてもよく、屈曲部を有してもよい。柱状部23bが途中で1箇所以上の屈曲部を有している場合、屈曲部で分割される個々の領域の何れかが、負極集電体17の表面に垂直な方向に対して、傾斜していればよい。その領域の傾斜角度  $\theta$  は、上記したように、好ましくは $10^\circ \sim 80^\circ$



°である。異なる形状の柱状部23bが混在していてもよい。柱状部23bは、その長さ方向において直径(太さ)が変化してもよい。たとえば、集電体から離れるにしたがい、柱状部23bの直径が大きくなってもよい。

[0039] 柱状部23bの直径は、特に限定されない。ただし、充電時の膨張で柱状部23bに割れが生じること、負極集電体17の表面17aから柱状体23bが離脱することなどを防止する必要がある。このような観点から、負極活物質が不可逆容量に相当するリチウムを含む場合と含まない場合のどちらか一方において、柱状部23bの直径は、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。柱状部23bの直径は、たとえば、負極15の厚み方向の断面において、柱状部23bの中心高さにおける直径の平均値として求めることができる。ここで、中心高さとは、上記の直線Lに相当する高さである。また、直径とは、柱状部23bの成長方向に対して垂直な幅である。換言すれば、負極集電体17の表面17aに垂直な方向からの、柱状部23bの正投影図における最大幅である。

[0040] このような構成を有する柱状体23は、さらに、柱状体23の成長する方向に向けて、負極活物質に含まれる元素の含有比率を連続的または非連続的に変化させてもよい。たとえば、負極活物質として珪素酸化物を用い、酸素含有率が徐々に低下するように構成すれば、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ を、一層確実に可逆的な変化させ得る。

[0041] 柱状体23の特徴を一層明瞭にするため、図3および図4に示す負極100、101と比較する。負極100、101はそれぞれ負極15に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

負極100は、柱状体26を有することを特徴とする。柱状体26の表面17aとの接触面積は、負極15における柱状体23のそれとほぼ同等である。しかしながら、柱状体26は、凸部22表面の一部とそれに続く凹部21表面の一部から、負極集電体17の外方に向けて延びるように形成されている。凹部21表面の部分は、薄膜状には形成されていない。また、柱状体26の成長方向に垂直な方向の幅(太さ)は、柱状体23よりも大きくなり、柱状体26同士の間隙が減少している。このため、柱状体26の傾斜角度は可逆的に変化することが殆どなく、負極集電体17の表面17aが正極16に対して露出し、充電時にリチウムが析出するのを免れ得ない。また、負極活物質の膨張時

に、膨張応力を十分に緩和することができない。よって、充放電時には、負極100に、しわ、切れなどの変形が発生する場合がある。

[0042] 負極101は、柱状体28を有することを特徴とする。柱状体28は、凸部22表面の一部から、負極集電体17の外方に向けて延びるように形成される。これでは、負極集電体17の表面17aとの接触面積が、柱状体23に比べて小さくなっている。このため、柱状体28は柱状体23に比べて表面17aからの脱落が起り易くなっている。また、その成長方向に垂直な方向の幅(太さ)は、柱状体23と同程度であり、膨張応力の緩和には有効であるが、柱状体28は、柱状体23における薄膜部23aを有していない。このため、柱状体28の傾斜角度は可逆的に変化することが殆どなく、負極集電体17の表面17aが正極16に対して露出し、充電時にリチウムが析出するのを免れ得ない。

[0043] 次に、本発明の負極15における柱状体23の傾斜角度の可逆的な変化について、図5および図6に基づいて、さらに詳しく説明する。図5(a)および図6(a)は、柱状体23の充電前(放電後)の状態を示している。図5(b)および図6(b)は、柱状体23の充電後(放電前)の状態を示している。

[0044] まず、図5(a)および図6(a)の充電前の状態において、凸部22の頂部における柱状体23が傾斜する側の端部を端点22bとする。また、柱状体23の成長方向の端部における、端部22aから最も遠い点を最頂点23xとする。最頂点23xと端点22bとを結ぶ線(一点破線)を外挿して柱状体23の中心線 $A_1 - A_1$ とする。また、負極集電体17の厚み方向の中心線B-Bを外挿する。負極集電体17の表面17a、17bが平面または擬似平面である場合、中心線B-Bは表面17a、17bに平行になる。そして、中心線 $A_1 - A_1$ と、中心線B-B(負極集電体17の表面と平行な線を中心線とする)とが交差して形成される角の角度が傾斜角度 $\theta$ になる。ここで、充電前の傾斜角度 $\theta$ を $\theta_1$ 、充電後の最大傾斜角度 $\theta$ を $\theta_2$ とする。

[0045] 柱状体23の中心線 $A_1 - A_1$ と、充電前と充電後とでは、その位置が移動する。一方、負極集電体17のB-Bは充電前と充電後とで変化することはない。本発明では、充電前の柱状体23の中心線 $A_1 - A_1$ および負極集電体17の中心線B-Bを基準にして、傾斜角度 $\theta$ を決定する。すなわち、充電前の状態において、中心線 $A_1 - A_1$ およ

び中心線B-Bを決定し、これらの交点kを求める。充電により柱状体23が徐々に立ち上がる場合、傾斜角度 $\theta$ は、交点kと柱状体23における交点kから最も遠い最頂点23xとを結ぶ直線 $A_2-A_2$ と、中心線B-Bとがなす角の角度として定義される。

[0046] 柱状体23は、電池の充電時にリチウムイオンを吸蔵することにより、膨張して体積が増加する。それともなつて、柱状体23の傾斜角度は充電前の $\theta_1$ から次第に大きくなり、完全充電状態では $\theta_2$ となる。このとき、 $\theta_1 < \theta_2$ である。その結果、柱状体23は、図6に示す矢印左方向へ立ち上がる。また、放電時には、リチウムイオンの放出により柱状体23の活物質の体積収縮にともない、図6に示す矢印右方向へ傾斜し、傾斜角度が $\theta_2$ から $\theta_1$ へと変化する。

[0047] 柱状体23の傾斜角度 $\theta$ の可逆的な変化は、次のようなメカニズムによって起こるものと推測される。

柱状体23は、充電時、正極から放出されるリチウムイオンの吸蔵により、膨張して体積が増加する。そのとき、図6(a)に示すように、柱状体23内部には、主に膨張応力F1が全体に亘って発生し、柱状体23を押し広げるように働く。

一方、薄膜部23aにも、同様に膨張応力F2が作用する。しかし、薄膜部23aで発生する膨張応力F2は、負極集電体17の凸部22の側面22aと凹部21とによって、それらの方向への膨張が妨げられ、柱状部23aに向けて変則的に大きい膨張応力F2が作用する。その結果、柱状体23の中心線 $A_1-A_1$ と負極集電体17の中心線B-Bとが鋭角(傾斜角度 $\theta_1$ )を形成する側の膨張応力が、中心線 $A_1-A_1$ と中心線B-Bとが鈍角( $180-\theta_1$ )を形成する側よりも大きくなる。そして、柱状体23の鋭角側部分の膨張量が鈍角側部分の膨張量より増加することにより、柱状体23は、図6(b)のように、矢印で示す左方向のモーメントにより傾斜角度が、 $\theta_1$ から $\theta_2$ へと変化するものと考えられる。

[0048] さらに、充放電に伴う柱状体23の傾斜角度 $\theta$ の可逆的な変化( $\theta_1 \leftrightarrow \theta_2$ )は、本発明の有する効果に大きな影響を与えるものであるので、その作用を図7に基づいて説明する。図7は図1に示す非水電解質二次電池1における電極群10の要部の構成を拡大して示す縦断面図である。図7(a)は充電開始時、図7(b)は完全充電後の放電開始時の状態を示している。なお、図7ではセパレータ17の図示を省略する。

一般に、正極と対向する面に負極集電体の露出部を有する負極を用いると、充電時に、正極から放出されたリチウムイオンは、負極活物質に吸蔵される。それと同時に、リチウムイオンの一部は、負極集電体に直接到達してリチウム金属として析出する。このため、安全性や充放電特性などの電池性能を低下させる原因となっている。

[0049] 本実施の形態では、図7(a)に示すように、充電開始状態における柱状体23は、傾斜角度 $\theta_1$ で負極集電体17の凸部22上に傾斜して形成されている。これを、負極集電体17の表面17aに垂直な方向からの正投影図で見ると、柱状体23が、正極16に対して負極集電体17の凹部21を遮蔽した状態になっている。したがって、充電時に正極16から放出されるリチウムイオンは、柱状体23によって負極集電体17の凹部21への直接の到達が遮られ、そのほとんどが柱状体23に吸蔵されることになる。その結果、リチウム金属の析出が抑制される。

また、負極15では、柱状体23の一部分である薄膜部23aが、図6(a)の円状破線23yに示すように、負極集電体17の凸部22の側面22aのみでなく、負極集電体17の凹部21表面の一部にも形成されている。このため、負極集電体17の凹部21表面へのリチウム金属の析出をさらに効率良く、抑制することができる。

[0050] また、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ は、充電初期の $\theta_1$ から充電の進行に伴って徐々に大きくなり、柱状体23が起き上がる。それとともに、凹部22は柱状体23で遮蔽された状態から、正極17に対向する露出部分が多くなるように変化する。しかし、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ が完全充電状態である $\theta_2$ に近づくときには、充電電流が低下しており、正極16から直進したリチウムイオンが、負極集電体17上にリチウム金属を析出する可能性は極めて低い状態となる。

さらに、柱状体23の柱状部23aは、主に凸部22表面に独立して形成されているため、リチウムイオンの吸蔵によって柱状体23全体が膨張しても負極集電体17にしわなどの変形や剥離などを生じさせることがない。

[0051] また、図7(b)に示すように、完全充電された電池を放電する場合、柱状体23は、傾斜角度 $\theta_2$ で立ち上がった状態であるため、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ が $\theta_1$ の場合と比較して、正極17とリチウムイオンを放出する活物質の表面との平均距離が短くなる。このため、大電流放電(ハイレート放電)が容易になる。さらに、各柱状体23間に

存在する非水電解液29は、図中の矢印で示すように、対流し易く、非水電解液29の動きが妨げられないので、特に低温時の充放電特性を大幅に改善できる。

[0052] なお、本実施の形態において、柱状体23の傾斜角度 $\theta$ は、負極集電体17の凸部22の形状および間隔に連動して自由に設計されるものである。一例として、凸部22の間隔が $20\mu\text{m}$ の場合、 $45^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で、凸部22に端点22bから最端点23xの距離が少なくとも $30\mu\text{m}$ 以上で形成することが好ましいが、これに限られるものではない。この場合、柱状体23は、負極集電体17の面を正極17から直視できない状態に遮蔽することができ、負極集電体17上へのリチウム金属の析出を効果的に防止できる。

[0053] ここで、負極活物質層18に関する説明に戻る。

負極活物質層18の厚さは、負極活物質が不可逆容量に相当するリチウムを含む場合と含まない場合のいずれにおいても、好ましくは $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である。負極活物質層18の厚さが前記範囲であれば、エネルギー密度が高く、高容量の負極15が得られる。よって、負極活物質自体の高容量を十分に発揮させることができる。また、柱状部23bが他の柱状部23bで遮蔽される割合を低く抑えることができる。柱状部23bからの集電抵抗も低く抑制できる。よって、ハイレートでの充放電に有利である。負極活物質層18の厚さが $5\mu\text{m}$ 未満では、負極15の容量が低下するおそれがある。また、負極活物質層18の厚さが $100\mu\text{m}$ を超えると、柱状部23bが他の柱状部23bで遮蔽される割合が大きくなり、大電流放電を十分に行えないおそれがある。

[0054] なお、負極活物質層18の厚さは、負極15の厚み方向の断面において、負極集電体17の表面17aの平均線から、負極活物質層18の最上面までの距離である。ただし、簡易的には、厚さを測定する一般的な装置を用いて負極15および負極集電体17の厚みを計測し、負極15の厚みと負極集電体17の厚みとの差分として算出しても良い。この場合の算出結果は、平均線を用いて厳密に測定した厚さとほぼ一致することが、実験上明らかとなっている。なお、一般的な厚さ測定装置を用いた場合、負極集電体17の凸部22の最上面までの厚さと、負極活物質層18の最上面までの厚さとの差が、負極活物質層18の厚さとなる。この場合、「集電体の最上面から活物質層

の最上面までの距離」に「集電体の表面を示す平均線から集電体の最上面までの距離」を加えた値が、「集電体の表面を示す平均線から活物質層の最上面までの距離」となる。

[0055] また、負極集電体17と負極活物質層18との接触部の、負極集電体17の表面17aに垂直な方向からの正投影面積は、負極活物質層18を担持する表面17aの正投影面積の60%以上、100%未満であることが好ましく、60%以上、80%以下であることが更に好ましい。ここで、負極集電体17と負極活物質層18との接触部とは、薄膜部23aと負極集電体17との接触部、および柱状部23bと負極集電体17との接触部を併せたものである。負極集電体17と負極活物質層18との接触部の正投影面積が、表面17aの正投影面積の60%未満では、負極集電体17と負極活物質層18との接触面積が小さいため、これらの接合強度を高める効果が低下する。また、負極集電体17と負極活物質層18との接触部の正投影面積を、表面17aの正投影面積の80%以下とすることにより、凹部21に担持されている薄膜部23aの膨張応力を効果的に緩和できる。

[0056] 図8は、負極集電体17と負極活物質層18との接触部の正投影面積を模式的に示す上面図である。斜線を施した部分(柱状部23bまたは薄膜部23aと接触する凸部22の上面32の面積と、薄膜部23aと接触する凹部21の表面33の面積との合計)が、負極集電体17と負極活物質層18との接触部の正投影面積に相当する。この正投影面積は、たとえば、負極活物質層18を負極集電体17の凸部22付近まで研磨し、その後、負極集電体17を垂直方向から観測し、負極集電体17の全面積および負極集電体17の負極活物質層18が付着していない露出部分の面積を測定し、これらの差分(全面積－露出面積)として求められる。

[0057] 負極活物質層18の空隙率を調整することにより、柱状体23に含まれる負極活物質と非水電解質との接触面積を増加させることができる。また、負極活物質の膨張応力を緩和する点からも、有利である。負極活物質層18の空隙率Pは、好ましくは30%～70%、さらに好ましくは40%～60%である。空隙率Pが前記範囲にあれば、負極活物質の膨張および収縮によって発生する応力を十分に緩和できると考えられる。また、負極活物質と非水電解質との接触面積を十分に確保できる。なお、空隙率Pが

70%を超えても、電池の用途によっては好適に電極として用いることができる。ただし、電極のエネルギー密度は小さくなる。また、ここでの空隙率Pは、負極活物質層18が不可逆容量に相当するリチウムを含まない状態で測定された値である。

[0058] 負極活物質層18の空隙率および厚みは、完全放電状態で測定することが望ましい。完全放電状態とは、負極活物質が不可逆容量に相当するリチウムを含み、かつ、可逆容量に相当するリチウムを含まない状態(可逆容量が0の状態)である。完全放電状態は、完成した電池内において、負極活物質層18の体積が最小の状態に相当する。なお、柱状体23の大きさも完全放電状態で測定するのが好ましい。

不可逆容量に相当するリチウムを含まない状態で負極活物質層18の空隙率Pおよび厚みを測定する場合、測定値を補正することにより、完全放電状態の場合の値を得ることができる。たとえば、完全放電状態の負極活物質層18の体積と、リチウムを全く含まない活負極物質層18の体積との差分 $\Delta V$ を用いて、空隙率Pの値を補正できる。完全放電状態での空隙率P'は、 $P' = P - \Delta V$ より求められる。完全放電状態での負極活物質層18の空隙率P'は、好ましくは5%~60%、さらに好ましくは20%~55%、20%~50%または30%~50%である。

[0059] 負極活物質層18の空隙率Pは、たとえば、下記式に基づいて算出できる。

$$P(\%) = 100 \{ \{ ST - (W/D) \} / ST \}$$

[式中、Sは負極活物質層18を担持する負極集電体17の表面17aの面積を示す。Tは負極活物質層18の厚みを示す。Wは負極活物質層18の重量を示す。Dは負極活物質の密度を示す。]

また、負極活物質層18の空隙率Pは、ガス吸入または水銀圧入を利用するポロシメータを用いれば、より正確に測定できる。水銀ポロシメータを用いた測定においては、空隙率Pは、下記式に基づいて算出できる。

$$P(\%) = 100 \{ VH / (VT + VH) \}$$

[式中、VHは負極活物質層18内の空隙に侵入した水銀の体積を示す。VHは、負極集電体17の表面17aが有する凹部21に侵入した水銀の体積も含む。VTは負極活物質層18の真体積を示す。負極活物質層18の真体積は、負極活物質層18の重量と負極活物質の比重から算出できる。]

[0060] なお、空隙率Pの測定には、負極集電体17の表面に負極活物質層18が均一に形成されている部分から切り出した試料を用いる。その際、両面に負極活物質層18を形成した部分から試料を切り出してもよく、また、片面に負極活物質層18を形成した部分から試料を切り出しても良い。

[0061] ここで、図1に示す非水電解質二次電池1の負極15以外の構成要素の説明に戻る。なお、負極の製造法については後記する。

正極16は、図示しない正極活物質層と正極集電体とを含む。正極活物質層は正極集電体の厚み方向の両面または片面に設けられている。正極活物質層は正極活物質を含有し、さらに必要に応じて、導電剤、結着剤などを含んでいる。正極活物質としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ などのリチウム含有複合酸化物、一般式 $\text{LiM}^1\text{PO}_4$  ( $\text{M}^1=\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ )で表されるオリビン型リン酸リチウム、一般式 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{PO}_4\text{F}$  ( $\text{M}^2=\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ )で表されるフルオロリン酸リチウム、これら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換した化合物などが挙げられる。これらの中でも、リチウム含有複合酸化物が好ましい。正極活物質は、その表面を金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤などで処理してもよく、また、その表面を疎水化処理してもよい。正極活物質は1種を単独で使用でき、または2種以上を組み合わせて使用できる。

[0062] 導電剤としては、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。導電剤は1種を単独で使用でき、または2種以上を組み合わせて使用できる。

[0063] 結着剤としては、たとえば、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタ



クリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸およびヘキサジエンよりなる群から選ばれる2種以上のモノマー化合物からなる共重合体を結着剤として用いてもよい。結着剤は1種を単独で使用でき、または2種以上を組み合わせて使用できる。

[0064] 正極集電体としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属材料、炭素材料または導電性樹脂からなる多孔性または無孔の導電性基板が挙げられる。多孔性導電性基板としては、たとえば、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体(不織布など)などが挙げられる。無孔の導電性基板としては、たとえば、箔、シート、フィルムなどが挙げられる。多孔性または無孔の導電性基板の厚みは特に制限されないが、通常は1~500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~50  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10~40  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10~30  $\mu\text{m}$ である。

[0065] セパレータ17としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、合成樹脂からなる多孔質膜が挙げられる。合成樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、アラミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドなどが挙げられる。多孔質膜には、たとえば、微多孔膜、不織布などがある。また、セパレータ17は、その内部または表面に、アルミナ、マグネシア、シリカ、チタニアなどの耐熱性フィラーを含んでもよい。また、セパレータ17の厚み方向の両面または片面に耐熱層を設けてもよい。耐熱層は、たとえば、前記耐熱性フィラーと結着剤とを含んでいる。結着剤は、正極活物質層に用いられるのと同じものを使用できる。また、セパレータ17の膜厚は、好ましくは10  $\mu\text{m}$ ~30  $\mu\text{m}$ 程度である。

[0066] 非水電解質としては、溶質を有機溶媒に溶解した電解質溶液、溶質および有機溶媒を含み、高分子化合物で非流動化されたポリマー電解質または固体電解質などを

使用できる。電解質溶液を用いる場合には、セパレータ17に電解質溶液を含浸させるのが好ましい。なお、非水電解質は、溶質、有機溶媒および高分子化合物以外に、添加剤を含んでいてもよい。

[0067] 溶質は、活物質の酸化還元電位などに基づいて選択される。具体的に、溶質としては、リチウム電池の分野で常用される溶質を使用でき、たとえば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、ビス(1, 2-ベンゼンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2, 3-ナフタレンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2, 2'-ビフェニルジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O, O')ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩類、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_2\text{SO}_2)$ 、 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、テトラフェニルホウ酸リチウムなどが挙げられる。溶質は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

[0068] 有機溶媒としては、リチウム電池の分野で常用される有機溶媒を使用でき、たとえば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサランなどのジオキサラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、3-メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどが挙げられる。有機溶媒は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

[0069] 添加剤としては、たとえば、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトロン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベニゾフラン、2, 4-ジフルオロアニソール、o-ターフェニル、m-ターフェニルなどの添加剤を含んでいてもよい。添加剤は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

[0070] なお、非水電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の1種または2種以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化物、リチウム酸素酸塩、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物などの無機材料を固体電解質として用いてもよい。固体電解質またはゲル状電解質を用いる場合、これらセパレータ17の代わりに負極15と正極16との間に配置してもよい。または、ゲル状電解質を、セパレータ17に隣接するように配置してもよい。

[0071] 図9は、本発明における別形態の負極35および負極37の構成を模式的に示す縦断面図である。図9(a)は負極35の充電前の状態を示し、図9(b)は負極37の充電前の状態を示す。負極35および負極37は、図2などに示す負極15に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0072] 負極35は、柱状体36を有することを特徴とする。柱状体36は、柱状体23のように薄膜部23aを含まず、上部柱状部36aと下部柱状部36bとを含むことを特徴とする。上部柱状部36aおよび下部柱状部36bはいずれも負極活物質を含有する。上部柱状部36aとは、図9(a)に示す充電前の状態における負極35の厚み方向の断面において、柱状体36の成長方向における中心線 $A_1-A_1$ と、負極集電体17の中心線 $B-B$ との成す角が鈍角 $(180-\theta_1)$ である側の柱状体36の一部分である。また、下部柱状部36bとは、図9(a)に示す充電前の状態における負極35の厚み方向の断面にお

いて、柱状体36の成長方向における中心線 $A_1-A_1$ と、負極集電体17の中心線 $B-B$ との成す角が鋭角( $\theta_1$ )である側の柱状体36の一部分である。

[0073] 柱状体36においては、リチウムの吸蔵および放出による膨張および収縮が上部柱状体36aよりも下部柱状体36bの方が大きくなるように構成されている。より具体的には、下部柱状部36bから上部柱状部36aへ向けて、負極活物質の元素の含有比率を連続的に変化させている。たとえば、負極活物質が $SiO_x$ で表される珪素酸化物である場合、下部柱状部36bから上部柱状部36aに向けて、酸素の含有比率を $0 \leq x < 2$ の範囲で、連続的に小さくなるように変化させる。

[0074] 柱状体36が充電時にリチウムイオンを吸蔵すると、上部柱状部36aでは膨張応力 $F3$ が発生し、下部柱状部36bでは膨張応力 $F4$ が発生する。そして、下部柱状部36bの膨張応力 $F4$ は、上部柱状部36aの方向に向かうにつれて連続的に小さくなり、膨張応力 $F3$ になる。その結果、図5で説明した柱状体23の場合と同様に、柱状体36の中心線 $A_1-A_1$ と負極集電体17の中心線 $B-B$ とが形成する傾斜角度 $\theta$ が、 $\theta_1$ から $\theta_2$ へと変化し柱状体36が矢印方向のモーメントにより起き上がる。

[0075] 負極35では、柱状体36の傾斜角度を可逆的に変化させる膨張応力を、柱状体36に含有される負極活物質の膨張率の連続的な変化により発生させている。このため、柱状体23の薄膜部23aに相当する部分は、特に必要としない。

しかし、図9(b)に示す負極37における柱状体38のように、負極集電体17の凹部22に延びる薄膜部38cを設けてもよい。これにより、膨張応力 $F4$ にさらなる膨張応力 $F5$ が加わるため、可逆的な傾斜角度の変化をさらに大きくできる。その結果、充電時の集電体17表面へのリチウム金属の析出防止などの効果をさらに高めることができる。なお、負極37は、薄膜部38cが形成される以外は、負極35と同じ構成を有する。

[0076] 図10は、本発明における別形態の負極39および負極41の構成を模式的に示す縦断面図である。図10(a)は負極39の充電前の状態を示し、図10(b)は負極41の充電前の状態を示す。負極39および負極41は、図9に示す負極35および負極37に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

[0077] 負極39は、柱状体40を含むことを特徴とする。柱状体40は、負極35における柱状体36に類似し、負極活物質をそれぞれ含有する上部柱状部40aおよび下部柱状部

40bを含む。上部柱状部40aとは、図10(a)に示す充電前の状態における負極39の厚み方向の断面において、柱状体40の成長方向における中心線 $A_1 - A_1$ と、負極集電体17の中心線B-Bとの成す角が鈍角( $180 - \theta_1$ )である側の柱状体40の一部である。また、下部柱状部40bとは、図10(a)に示す充電前の状態における負極39の厚み方向の断面において、柱状体40の成長方向における中心線 $A_1 - A_1$ と、負極集電体17の中心線B-Bとの成す角が鋭角( $\theta_1$ )である側の柱状体40の一部である。

[0078] 柱状体40においては、上部柱状部40aに含有される負極活物質と、下部柱状部40bに含有される負極活物質とを別種のものにすることによって、下部柱状部40bの膨張および収縮が、上部柱状部40aの膨張および収縮よりも大きくなるように構成している。具体的には、下部柱状部40aに含有される負極活物質のリチウムイオン吸蔵による膨張率よりも、小さい膨張率を有する負極活物質で上部柱状部40bを構成している。

たとえば、柱状体40を珪素および組成式 $SiO_x$ で表される珪素酸化物で構成する場合、下部柱状部40bでは珪素を用い、上部柱状部40aでは前記組成式において $0 < x < 2$ の範囲の珪素酸化物を用いる。また、下部柱状部40bでは前記組成式において $0 < x < 2$ の範囲の珪素酸化物を用い、かつ上部柱状部40aでは下部柱状部40bで用いられる珪素酸化物よりも $x$ の値が小さい珪素酸化物を用いてもよい。

[0079] 柱状体40が充電時にリチウムイオンを吸蔵すると、上部柱状部40aでは膨張応力 $F6$ が発生し、下部柱状部36bでは膨張応力 $F7$ が発生する。上部柱状部40aの体積膨張量が下部柱状部40bの体積膨張量より小さいため、膨張応力 $F6$ は膨張応力 $F7$ よりも小さくなる。その結果、図5で説明した柱状体23の場合と同様に、柱状体40の中心線 $A_1 - A_1$ と負極集電体17の中心線B-Bとが形成する傾斜角度 $\theta$ が、 $\theta_1$ から $\theta_2$ へと変化し柱状体40が矢印方向のモーメントにより起き上がる。

[0080] 負極39では、柱状体40の傾斜角度を可逆的に変化させる膨張応力を、柱状体40に含有される負極活物質の膨張率の違いにより発生させている。このため、柱状体23の薄膜部23aに相当する部分は、特に必要としない。

しかし、図10(b)に示す負極41における柱状体42のように、負極集電体17の凹部

22に延びる薄膜部42cを設けてもよい。これにより、膨張応力F7にさらなる膨張応力F8が加わるため、可逆的な傾斜角度の変化をさらに大きくできる。その結果、充電時の集電体17表面へのリチウム金属の析出防止などの効果をさらに高めることができる。なお、負極41は、薄膜部42cが形成される以外は、負極39と同じ構成を有する。

[0081] 図11は、本発明の実施形態の一つである積層型非水電解質二次電池45の構成を模式的に示す縦断面図である。

積層型非水電解質二次電池45において、正極46、負極47、セパレータ48、非水電解質およびその他の構成は、図1に示す非水電解質二次電池1と同じ構成を採ることができる。積層型非水電解質二次電池45および非水電解質二次電池1の相違は、電極群が捲回型であるかまたは積層型であるかという点のみである。

[0082] 積層型リチウム二次電池45は、正極46、負極47、およびこれらに介在するセパレータ48を含む電極群を具備する。電極群およびリチウムイオン伝導性を有する非水電解質は、外装ケース51の内部に収容されている。リチウムイオン伝導性を有する電解質は、主にセパレータ48に含浸されている。正極46は、正極集電体46aと、正極集電体46aに担持された正極活物質層46bとを含み、負極47は、負極集電体47aと、負極集電体47aに担持された負極活物質層47bとを含む。正極集電体46aおよび負極集電体47aには、それぞれ正極リード49および負極リード50の一端が接続されている。正極リード49および負極リード50の他端は、それぞれ外装ケース51の外部に導出されている。外装ケース51の開口部は、樹脂材料からなるガスケット52により封止されている。

[0083] 正極活物質層46bは、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時には、負極活物質層47bが放出したリチウムイオンを吸蔵する。負極活物質層47bは、充電時に、正極活物質が放出したリチウムイオンを吸蔵し、放電時には、リチウムイオンを放出する。

積層型リチウム二次電池45では、図示しないが、正極46と負極47とを3層以上に積層してもよい。ただし、全ての正極活物質層46aが負極活物質層47aと対向し、かつ、全ての負極活物質層47aが正極活物質層46aと対向するように、両面もしくは片面に正極活物質層46aを有する正極と、両面もしくは片面に負極活物質層47aを有する負極とを用いる。

[0084] また、セパレータ48や外装ケース51についても、非水電解質二次電池1と同様に、リチウム電池の分野で常用されるものを、特に限定なく、用いることができる。

なお、図11では、積層型非水電解質二次電池の一例を示したが、捲回型の電極群を有する円筒型非水電解質二次電池、角型電解質二次電池などにも当然に適用できる。非水電解質二次電池の形状は、特に限定されず、たとえば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などが挙げられる。

[0085] 次に、本発明の負極の製造法について説明する。本発明の負極の製造法は、(i)集電体加工工程、(ii)パターン形成工程、(iii)薄膜形成工程、(iv)パターン除去工程、および(v)柱状体形成工程を含む。

(i)の集電体加工工程では、集電体の厚み方向の一方または両方の表面に、凹部および凸部を形成する。

(ii)のパターン形成工程では、凹部にレジスト樹脂からなるレジストパターンを形成する。

(iii)の薄膜形成工程では、集電体の凹部および凸部が形成された表面に対して、該表面に垂直な方向から負極活物質を蒸着し、該表面に負極活物質を含む薄膜を担持させる。

(iv)のパターン除去工程では、凹部のレジストパターンを除去し、凹部に薄膜を担持しない露出領域を形成する。

(v)の柱状体形成工程では、集電体の凹部および凸部が形成された表面に対して、負極活物質を斜方蒸着し、凸部表面または凸部表面と薄膜表面の一部とから集電体の外方に成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、負極活物質を含有する柱状体を凸部表面または凸部表面と薄膜表面に担持させる。

本発明の製造法は、たとえば、ネガ型の紫外線感光性の液状レジスト樹脂を用いたリフトオフプロセスを利用して実施することができる。

[0086] 図12は、本発明の実施形態の一つである負極の製造法を説明するための工程図である。

図12(a)に示す工程では、厚み方向の表面に凹部52と凸部53とを有する負極集電体51を作製する。すなわち、図12(a)の工程は(i)の集電体加工工程である。

負極集電体51は、たとえば、金属箔の表面に凹凸パターンを形成することにより得ることができる。金属箔の表面に凹凸パターンを形成する方法は、特に限定されないが、たとえば、レジスト樹脂などを用いたエッチング、電着、めっきなどが挙げられる。また、金属箔に、凹凸パターンを有する金型やセラミック型を押しつけて加圧し、凹凸パターンを金属箔に転写してもよい。

[0087] 図12(b)に示す工程では、凹部52に液状レジスト樹脂を塗布し、仮硬化させ、レジスト樹脂の仮硬化層54を形成する。液状レジスト樹脂には公知のレジスト樹脂を使用でき、たとえば、ネガ型の液状レジスト樹脂が挙げられる。ネガ型の液状レジスト樹脂は、たとえば、東京応化工業(株)から市販されている。

図12(c)に示す工程では、仮硬化層54に所定の入射角度 $\beta$ で紫外線55を照射し、仮硬化層54を部分的に硬化させる。紫外線は、仮硬化層54の凸部53によって遮蔽された領域には照射されない。よって、入射角度 $\beta$ を制御することにより、凹部52を被覆している仮硬化層54の硬化面積を制御できる。このような紫外線照射には、一般的な平行露光機を改造した装置を使用できる。

[0088] 図12(d)に示す工程では、部分的に硬化した仮硬化層54に現像液を接触させて、未硬化部分のレジスト樹脂を除去する。東京応化工業(株)製のネガ型の液状レジスト樹脂を用いる場合には、現像液に、たとえば $\text{NaHCO}_3$ 水溶液を使用できる。このとき、工程(c)において、紫外線が照射されなかった仮硬化部分のレジスト樹脂は除去され、紫外線が照射されて硬化したレジスト樹脂硬化層54aが凹部に残存し、レジストパターンが形成される。すなわち、図12(b)～(d)の工程が、(ii)のパターン形成工程である。

[0089] 図12(e)に示す工程では、負極集電体51の凹部52、凸部53および硬化層54aが形成された表面に対して、該表面に垂直な方向から、負極活物質源を蒸着して、該表面に負極活物質を含む薄膜部56を担持させる。ここで、蒸着時間を制御することにより、凹部53に担持される薄膜部56の厚さを制御できる。薄膜部56の厚さは、好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ である。薄膜部56は、凹部52の硬化層54aがない部分の表面、凸部53表面、および硬化層54a表面に形成される。図12(e)に示す工程は、(iii)の薄膜形成工程である。



[0090] 図12(f)に示す工程では、剥離液により硬化層54aを除去し、凹部52に薄膜部56を担持しない露出領域57を形成する。剥離液には、たとえば水酸化ナトリウム水溶液を使用できる。このとき、硬化層54aとともに、その表面に担持されている薄膜部56も除去される。図12(f)に示す工程は、(iv)のパターン除去工程である。

[0091] 図12(g)に示す工程では、負極集電体51の薄膜部56が形成された表面に、所定の入射角度で負極活物質源を蒸着して、凸部53に負極活物質を含む柱状部58を担持させる。なお、入射角度は、負極集電体51の表面に垂直な方向と負極活物質源の入射方向とが成す角である。図12(g)に示す工程は、(v)の柱状体形成工程である。

0° ではない所定の入射角度(凹部52が凸部53の陰となって遮蔽される角度)で、負極集電体51の表面に負極活物質源を入射させる場合、凸部53への負極活物質の堆積が優先され、凹部52への負極活物質の堆積は阻害される。よって、負極活物質は主に凸部53表面から負極集電体51の外方に向けて柱状に成長する。柱状部58の高さ(または負極活物質層の厚さ)は蒸着時間により制御できる。また、隣接する柱状部58の間には隙間が形成される。こうして、たとえば、凹部52の一部に厚さ1  $\mu$  mの薄膜部56が担持され、凸部53に高さ20  $\mu$  mの柱状部58が担持された負極を作製できる。

[0092] 入射角度を $\phi$ 、負極集電体51の薄膜部56が形成された表面が有する凸部53の有効高さをH、凹部53の有効幅をLとする。このとき、 $2H/L \geq \tan(90 - \phi)$ の場合には、図4に示すように、凸部53のみに柱状部58が成長する。一方、 $2H/L < \tan(90 - \phi)$ の場合には、図2に示すように、柱状部58が凸部53と薄膜部56の表面にまたがって成長する。なお、図12(b)に示す工程では、紫外線の入射角度 $\beta$ は、 $2H/L < \tan(90 - \beta)$ を満たすことが好ましい。

[0093] ここで、凸部の「有効高さ」は、負極集電体51の薄膜部56が形成された表面の平均線から、入射方向に平行な直線が接線として凸部53に接触する点までの距離である。たとえば、図2に示すように凸部53が矩形の場合や、凸部53の中央が窪んでいる場合には、凸部53の「有効高さ」と「高さ」は同義である。また、凸部53の「有効幅」は、入射方向に平行な直線が接線として凸部53に接触する点を含む、負極集電

体51の薄膜部56が形成された表面に平行な面における幅である。たとえば、図2に示すように凸部が矩形の場合や、凸部の中央が窪んでいる場合には、凸部の「有効幅」と「幅」は同義である。

- [0094] 負極集電体51の薄膜部56が形成された表面に負極活物質源を蒸着させる際には、たとえば、図13に示すに蒸着装置60を使用できる。図13(a)は、蒸着装置60の構成を模式的に示す側面図である。ただし、チャンバ61は断面で示す。図13(b)は、図13(a)のb-b線断面図であり、同じくチャンバ61は断面で示す。
- [0095] 蒸着装置60は、真空雰囲気を実現するためのチャンバ61と、集電体66を固定する固定台62と、ガスをチャンバ61内に放出するノズル63と、外部からガスをチャンバ61内に導入するガス導入管64と、活物質源を含む蒸着源65と、蒸着源65を加熱する手段である電子ビーム装置(図示せず)と、を具備する。
- [0096] 集電体66を固定する固定台62は、ノズル63の上方に設置されている。固定台62の鉛直下方には、蒸着源65が設置されている。たとえば、集電体66の表面Xに活物質として珪素酸化物を堆積させる場合、蒸着源65には活物質源として珪素単体を用いる。ノズル63からは、高純度の酸素ガスを放出させる。電子ビームを蒸着源65に照射すると、珪素単体が加熱され、気化する。気化した珪素は、酸素雰囲気を通過して、珪素酸化物として集電体66の表面Xに堆積する。
- [0097] 蒸着装置60では、蒸着源65の鉛直上方にある固定台62の回転により、集電体66と蒸着源65との位置関係を変更可能である。上記の工程[b]で薄膜部を形成する際には、固定台42と水平面とが成す角 $\alpha$ を $0^\circ$ に設定する。また、工程[c]で柱状部23bを形成する際には、角 $\alpha$ を $0^\circ < \alpha < 90^\circ$  (たとえば $60^\circ$ )に設定する。この場合、活物質源は、表面Xに $0^\circ$ より大きい所定の入射角度で入射される。よって、凸部によって遮蔽された凹部には活物質が堆積せず、凸部に活物質が柱状に堆積する。その結果、成長した柱状部58は、集電体66の表面に垂直な方向に対して、傾斜している。
- [0098] また、本発明では、別形態の製造法によって、負極を作製できる。別形態の製造法は、(i)集電体加工工程、(ii)薄膜形成工程および(iii)柱状体形成工程を含む。
- (i)の集電体加工工程では、集電体の厚み方向の一方または両方の表面に、凹部

および凸部を形成する。

(ii)の薄膜形成工程では、集電体表面に垂直な方向に対する負極活物質蒸気の入射角度 $\phi$ が式 $2H/L < \tan(90 - \phi)$ (式中、Hは凸部の有効高さおよびLは凹部の幅をそれぞれ示す。)を満たすように負極活物質蒸気を入射させて、集電体の凹部および凸部が形成された表面に蒸着を行い、負極活物質を含有する薄膜を凹部表面の一部と凸部表面とに担持させる。

(iii)柱状体形成工程では、集電体表面に垂直な方向に対する負極活物質蒸気の入射角度 $\phi$ が式 $2H/L \geq \tan(90 - \phi)$ (式中、HおよびLは上記に同じ。)を満たすように負極活物質蒸気を入射させて、集電体の凹部および凸部が形成された表面に蒸着を行い、凸部表面または凸部表面と薄膜表面の一部とから集電体の外方に成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、負極活物質を含有する柱状体を凸部表面または凸部表面と薄膜表面に担持させる。

本製造法によれば、リフトオフプロセスを用いず、負極集電体表面への負極活物質源の入射角度を変化させるだけで簡易的に本発明の負極を作製できる。

[0099] 具体的には、まず、 $2H/L < \tan(90 - \phi)$ を満たす所定の入射角度 $\phi$ で、集電体の凹部と凸部とが形成された表面に負極活物質源を蒸着する。この場合、凹部の一部と凸部への負極活物質の堆積が優先し、凹部の残部への負極活物質の堆積は阻害される。これは、凹部の一部が周囲の凸部によって遮蔽されているためである。よって、蒸着時間を短時間とすることで、凸部と凹部にまたがる領域に、負極活物質を含む薄膜部を担持させることができる。次に、 $2H/L \geq \tan(90 - \phi)$ を満たす所定の入射角度 $\phi$ で、集電体表面に負極活物質源を蒸着する。この場合、凸部への活物質の堆積だけが優先し、凹部への活物質の堆積は阻害される。よって、凸部のみに柱状部が成長する。これによって、本発明の負極が得られる。

[0100] 次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1)

図11に示すような積層型のリチウム二次電池を以下の要領で作製した。

(i) 正極の作製

正極活物質である平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )粉末を1

0gと、導電剤であるアセチレンブラックを0.3gと、結着剤であるポリフッ化ビニリデン粉末を0.8gと、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを、十分に混合して、正極合剤ペーストを調製した。

[0101] 得られたペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔からなる正極集電体75aの片面に塗布し、乾燥後、圧延して、正極活物質層75bを形成した。その後、所定形状に正極を切り出した。得られた正極において、アルミニウム箔の片面に担持された正極活物質層は、厚さ70 $\mu$ mで、30mm $\times$ 30mmのサイズであった。

[0102] (ii) 負極の作製

〈a〉負極集電体の作製

図12(a)に示すような凹凸パターンを有する表面を有する銅箔を作製し、40mm $\times$ 40mmのサイズに裁断し、集電体を得た。凸部の形状は、全て同じ形状とした。

集電体表面に垂直な方向からの凸部の正投影像は正方形とした。正方形の一边の長さは10 $\mu$ mとした。集電体の厚み方向において、凸部の正投影像の一边と平行な凸部の断面(以下、断面Y:集電体の厚み方向において蒸着時の活物質源の入射方向に平行な断面)の形状は長方形とした。断面Yにおいて、凸部の高さは3 $\mu$ mで、凸部と凹部との高低差は6 $\mu$ mとした。断面Yにおいて、凹部の幅(すなわち隣接する凸部と凸部との間の間隔)は、凸部の幅の100%(すなわち10 $\mu$ m)とした。

[0103] 上記の集電体の凹凸パターンは、厚さ14 $\mu$ mの圧延銅箔(日本製箔(株)製)の表面に、日立化成工業(株)製のドライフィルムレジストをラミネートした。10 $\mu$ m角の正方形のドットパターンが10 $\mu$ m間隔で配置されたフォトマスクを用いて、銅箔上のドライフィルムレジストを露光し、その後、NaHCO<sub>3</sub>水溶液で現像した。この銅箔に対し、銅の電解メッキを行った。その後、銅箔を水酸化ナトリウム水溶液に浸し、レジストを完全に除去した。これにより、高さが3 $\mu$ mの凸部が形成された(凸部と凹部との高低差は6 $\mu$ m)。

[0104] 得られた集電体を、図13に示すような蒸着装置60((株)アルバック製)の固定台62に固定した。ガス導入管64は、マスフローコントローラを経由して、酸素ボンベと接続した。酸素ガスを放出するノズル63は、固定台62の上端部の鉛直下方で、固定台62の重心高さから3cm下方に設置した。また、固定台62の重心から7cm離れた鉛

直下方には、活物質源を含む蒸着源65を設置した。活物質源である純度99.9999%の珪素単体((株)高純度化学研究所製)を用いた。

[0105] 固定台62を一方向に僅かに回転させ、固定台62と水平面とが成す角 $\alpha$ を $10^\circ$ に設定し、活物質を蒸着させ、薄膜部を形成した。ここでは、薄膜部の厚さが $1\mu\text{m}$ となるように蒸着時間を制御した。なお、電子ビームの加速電圧を $-8\text{kV}$ 、エミッションを $250\text{mA}$ 、酸素流量を $20\text{sccm}$ に設定した。固定台62と水平面とが成す角 $\alpha$ と、活物質源の入射角度 $\phi$ との間には、 $\tan\alpha = \tan\phi$ の関係が成立する。よって、角 $\phi$ は $10^\circ$ であり、 $2H/L = 6/10 < \tan(90 - \phi)$ の関係が成立する。

[0106] 次に、固定台62を更に同じ方向に回転させ、固定台と水平面とが成す角 $\alpha$ を $60^\circ$ に設定した。よって、角 $\phi$ は $60^\circ$ であり、 $2H/L = 6/10 \geq \tan(90 - \phi)$ の関係が成立する。この状態で、活物質を蒸着させ、柱状部を形成した。ここでは、蒸着終了後の活物質層の厚さが $20\mu\text{m}$ となるように蒸着時間を制御した。

[0107] 柱状部を形成する際には、蒸着源65に照射する電子ビームの加速電圧を $-8\text{kV}$ とし、エミッションを $250\text{mA}$ に設定した。酸素流量は $20\text{sccm}$ とした。珪素単体の蒸気は、チャンバ41内の酸素とともに、集電体66の表面の凸部に、珪素酸化物として堆積した。このようにして、本発明の負極を作製した。この負極は、 $31\text{mm} \times 31\text{mm}$ のサイズに裁断した。

[0108] 得られた活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量した結果、珪素酸化物の組成は $\text{SiO}_{0.3}$ であった。

次に、負極の断面を様々な角度から電子顕微鏡で観察した。図14に、負極断面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真を分析した結果、集電体表面の各凹部の一部には、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の薄膜部が担持されており、各凹部の残部には薄膜部が担持されていないことが確認できた。また、凹部表面のうち、柱状部に対して蒸着を行うときに影になる部分には、負極活物質が担持されていなかった。

また、負極の水平断面の電子顕微鏡観測により、集電体表面に垂直な方向からの活物質層の正投影図を分析した。その結果、集電体表面に垂直な方向からの、活物質層と集電体との接触部の正投影面積は、活物質層を担持する集電体表面の正投影面積の95%であった。

[0109] 負極活物質層のその他の特徴を以下に示す。

柱状部が集電体の法線方向と成す角  $\theta$  :  $30^\circ$

柱状部の直径:  $15 \mu\text{m}$

負極活物質層の空隙率  $P$ :  $52\%$  ( $P'$ :  $45\%$ )

ここで、角  $\phi$  が  $60^\circ$  であるのに対して、角  $\theta$  が  $30^\circ$  となり  $\tan \phi = 2 \tan \theta$  の関係が成り立たないが、ノズル43からの酸素導入の影響であると考えられる。

[0110] (iii) 電池の作製

正極活物質層を有さない正極集電体の裏面に、正極リード79を接続した。

負極活物質層を有さない負極集電体の裏面に、負極リード80を接続した。

旭化成(株)製の厚さ  $20 \mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して、正極活物質層と負極活物質層とを対向させ、薄い電極群を構成した。この電極群を、電解質とともに、アルミニウムラミネートシートからなる外装ケースに挿入した。電解質には、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを、

体積比  
1:1で混合し、これに  $\text{LiPF}_6$  を  $1.0 \text{ mol/L}$  の濃度で溶解した非水電解液を用いた。非水電解液は、正極活物質層、負極活物質層およびセパレータにそれぞれ含浸させた。その後、正極リードと負極リードを、外部に導出させた状態で、真空減圧しながら、外装ケースの端部を溶着させ、試験電池を完成させた。得られた試験電池を電池1Aと称する。

[0111] (比較例1)

実施例1と同様の方法で、表面に凹凸パターンを有する負極集電体を作製した。得られた集電体を、同様の蒸着装置60の固定台62に固定し、固定台62を一方向に回転させ、固定台と水平面とが成す角  $\alpha$  を  $30^\circ$  に設定した。よって、活物質源の入射角度  $\phi$  は  $30^\circ$  であり、 $2H/L = 6/10 \geq \tan(90 - \phi)$  が成立する。この状態で、負極活物質を蒸着させ、柱状部のみからなる厚さ  $20 \mu\text{m}$  の負極活物質層を形成した。上記以外は、実施例1と同様にして比較例1の負極を作製した。

[0112] 得られた負極活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量した結果、珪素酸化物の組成は  $\text{SiO}_{0.3}$  であった。次に、負極断面を様々な角度から電子顕微鏡で観察し

た。その結果、図3が示すように、柱状部が凹部と凸部にまたがって堆積していることが確認できた。また、負極の水平断面の電子顕微鏡観測により、集電体表面に垂直な方向からの負極活物質層の正投影図を分析した。その結果、集電体表面に垂直な方向からの、負極活物質層と集電体との接触部の正投影面積は、負極活物質層を担持する集電体表面の正投影面積の70%であった。

[0113] 負極活物質層のその他の特徴を以下に示す。

柱状部が集電体表面に垂直な方向と成す角  $\theta$  :  $15^\circ$

柱状部の直径:  $18 \mu\text{m}$

負極活物質層の空隙率  $P$ : 35% ( $P'$ : 25%)

ここで、角  $\phi$  が  $60^\circ$  であるのに対して、角  $\theta$  が  $30^\circ$  となり  $\tan \phi = 2 \tan \theta$  の関係が成り立たないが、ノズル43からの酸素導入の影響であると考えられる。

得られた負極は、図3に示すような断面を有していた。実施例1の負極に代えてこの負極を用いる以外は、実施例1と同様にし、比較例1の電池を作製した。

[0114] (比較例2)

実施例1と同様の方法で、表面に凹凸パターンを有する負極集電体を作製した。得られた集電体を、同様の蒸着装置60の固定台62に固定し、固定台62を一方向に回転させ、固定台と水平面とが成す角  $\alpha$  を  $60^\circ$  に設定した。よって、活物質源の入射角度  $\phi$  は  $60^\circ$  であり、 $2H/L = 6/10 \geq \tan(90 - \phi)$  が成立する。この状態で、負極活物質を蒸着させ、柱状部のみからなる厚さ  $20 \mu\text{m}$  の負極活物質層を形成した。上記以外は、実施例1と同様に比較例2の負極を作製した。

[0115] 得られた負極活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量した結果、珪素酸化物の組成は  $\text{SiO}_{0.3}$  であった。

次に、負極断面を様々な角度から電子顕微鏡で観察した。得られた負極は、図4に示すような断面を有していた。図15に、負極断面の電子顕微鏡写真を示す。電子顕微鏡写真を分析した結果、図4に示すように、柱状部が凸部のみに堆積していることが確認できた。また、負極の水平断面の電子顕微鏡観測により、集電体表面に垂直な方向からの負極活物質層の正投影図を分析した。その結果、集電体表面に垂直な方向における負極活物質層と集電体との接触部の正投影面積は、負極活物質層

を担持する集電体表面の正投影面積の50%であった。

[0116] 負極活物質層のその他の特徴を以下に示す。

柱状部が集電体表面に垂直な方向と成す角  $\theta$  : 30°

柱状部の直径: 15  $\mu$  m

負極活物質層の空隙率P(P') : 51% (46%)

ここで、角  $\phi$  が60° であるのに対して、角  $\theta$  が30° となり  $\tan \phi = 2 \tan \theta$  の関係が成り立たないが、ノズル43からの酸素導入の影響であると考えられる。

実施例1の負極に代えてこの負極を用いる以外は、実施例1と同様にして比較例2の電池を作製した。

[0117] [評価]

実施例1および比較例1~2の電池を、それぞれ20°Cの恒温室に収納し、定電流定電圧方式で充電を行った。ここでは、電池電圧が4.2Vになるまで1Cレート(1Cとは1時間で全電池容量を使い切ることができる電流値)の定電流で充電し、4.2Vに達した後は、電流値が0.05Cになるまで定電圧で充電した。充電後、30分間休止した後、1Cレートの定電流で放電し、電池電圧が2.5Vに達した後、更に0.2Cの定電流で、電池電圧が2.5Vになるまで再放電を行った。再放電後、30分間休止した。

[0118] (はがし試験)

実施例1および比較例1~2の電池について、JIS-2-1522に示される粘着テープによる引きはがし試験を行った。結果を表1に示す。

(負極の外観)

上記の充放電を1サイクル行った後、各電池を分解して、負極のしわ発生の有無を観察した。結果を表1に示す。

(容量維持率)

上記の充放電を10サイクル繰り返した後、サイクル初期の全放電容量に対する、10サイクル目の全放電容量の割合を求め、容量維持率とした。結果を表1に示す。

[0119] [表1]



電池	引きはがし 試験	負極外観 しわ発生	容量維持率 (%)
実施例 1	剥離なし	なし	95
比較例 1	剥離なし	あり	90
比較例 2	剥離あり	なし	サイクル不可

[0120] 表1に示すように、実施例1および比較例1の電池では、負極活物質層の集電体からの剥離強度に、大幅な低下は見られなかった。一方、比較例2の電池では、剥離強度が大きく低下した。また、実施例1の電池は、比較例1および2の電池に対して、容量維持率が向上した。

さらに、実施例1および比較例2の負極では、しわが発生しなかったのに対し、比較例1の負極ではしわが発生した。比較例1の負極では、図3に示すように、柱状粒子16の一部が凹部23に担持されているため、柱状粒子16の幅が大きくなっている。そのため、柱状粒子23間の隙間が小さくなり、負極活物質層に十分な空隙を形成することができない。よって、負極活物質の膨張応力を十分に緩和できず、しわが発生したと考えられる。

比較例2の負極では、図に示すように、凸部34のみから柱状粒子36が成長しているため、集電体32と柱状粒子36との接触面積が小さくなり、これらの接合強度が低下してしまう。その結果、充放電時の負極活物質の膨張応力によって負極にしわや切れが発生するのは抑制される。しかしながら、充放電を繰り返す際に、膨張応力の影響により、柱状粒子36の集電体32からの脱落が生じ、充放電特性が低下する。

[0121] (実施例2)

ここで、図16を用いて、負極の柱状体を作製する製造装置について、簡単に説明する。図16は、集電体表面に垂直な方向に対して傾斜して成長する柱状体を作製するための製造装置の構成を模式的に示す断面図である。図17は、集電体表面に垂直な方向に成長する柱状体を作製するための製造装置の構成を模式的に示す断面図である。

[0122] 図16に示すように、製造装置70は、真空容器71中に、巻出しロール72、マスク73

、蒸着ソース74、成膜ロール75a、75b、巻取りロール77、真空ポンプ78および酸素ノズル79a、79bを備え、真空ポンプ78で減圧されている。そして、集電体17は、巻出しロール72、成膜ロール75a、75bを介して巻取りロール77で巻き取られる。その途中で、集電体17の表面に垂直な方向に対して角度 $\omega$ の位置に配置された蒸着ソース74から蒸発した蒸着物質が、成膜ロール75a、75bを通過する際に集電体17の両面に成膜される。このとき、蒸着物質が角度 $\omega$ で成膜されるように、マスク62で成膜範囲を規制する。また、成膜時に、本発明の各実施の形態の柱状体を実現するために、蒸着物質に酸素を供給する酸素ノズル79a、79bが目的に応じて配置されている。

なお、図17の製造装置80は、製造装置70と同じ構成を有するが、角度 $\omega$ が「0」である。

[0123] (1)負極の作製

負極活物質からなる柱状体は、図16に示す製造装置70を用いて作製した。

[0124] まず、集電体として、メッキ法を用いて、その表面に凸部を20 $\mu$ m間隔で形成した厚さ30 $\mu$ mの帯状電解銅箔を用いた。

そして、負極の活物質材料としてSiを用い、蒸着ユニット(蒸着ソース、るつぼ、電子ビーム発生装置をユニット化したもの)を用いて、柱状体を形成した。このとき、真空容器46の内部は、圧力3.5Paのアルゴン雰囲気とした。また、蒸着時には、電子ビーム発生装置により発生させた電子ビームを偏光ヨークにより偏光させ、蒸着ソースに照射した。なお、蒸着ソースには半導体ウェハを形成する際に生じる端材(スクラップシリコン:純度99.999%)を用いた。また、柱状体は、マスク62の開口部の形状を調整し、角度 $\omega$ が55 $^{\circ}$ となるようにし、約2nm/sの成膜速度で形成した。

[0125] なお、負極中の柱状体の、集電体の中心線に対する角度を走査型電子顕微鏡(商品名:S-4700、(株)日立製作所製)を用い、断面観察により評価したところ約56 $^{\circ}$ であった。このとき、形成した柱状体の厚みは30 $\mu$ mであった。形成された柱状体は、正極に対して集電体の凹部を完全に遮蔽する形状であった。このようにして、集電体の凸部に柱状体を備えた負極を得た。

その後、負極の内周側に、正極と対向しないCu箔に30mmの露出部を設け、Cu

製の負極リードを溶接した。

[0126] (2) 正極の作製

まず、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ 粉末を93重量部と、導電剤であるアセチレンブラックを4重量部とを混合した。得られた粉末に結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液(呉羽化学工業(株)製の品番#1320)を、PVDFの重量が3重量部となるように混合した。得られた混合物に適量のNMPを加えて、正極合剤用ペーストを調製した。得られた正極合剤用ペーストをアルミニウム(Al)箔からなる正極集電体(厚さ $15\mu\text{m}$ )上にドクターブレード法を用いて集電体の両面に塗布して、正極合剤層の密度が $3.5\text{g/cc}$ 、厚さ $160\mu\text{m}$ となるように圧延し、 $85^\circ\text{C}$ で十分に乾燥させ、これを裁断して正極を得た。正極の内周側に負極と対向しないAl箔に露出部を設け、Al製の正極リードを溶接した。

[0127] (3) 電池の作製

上記のようにして作製した負極と正極を、厚さが $25\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンからなるセパレータを介して、捲回して電極群を構成した。そして、得られた電極群を、電解液として $\text{LiPF}_6$ のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液とを電池ケース(材質:アルミニウム)に収容し、電池ケースの開口部を封口板および絶縁ガスケットで封止して、高さ52mm、幅34mm、厚み5mmの角型電池を作製した。なお、電池の設計容量は1000mAhとした。

[0128] (実施例3)

まず、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質として、珪素(Si)を使用した。そして、図16に示す、純度99.7%の酸素ガスを蒸着ソース近傍に配置した酸素ノズル79bから斜方蒸着装置70の真空容器内に導入して、 $\text{SiO}_{0.5}$ からなる柱状体を形成した。

上記負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0129] (実施例4)

まず、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質として、珪素(Si)を使用した。そして、図16に示す、純度99.7%の酸素ガスを蒸着ソースと直交する方向で集電

体近傍に配置した酸素ノズル79aから斜方蒸着装置70の真空容器内に導入して、 $\text{SiO}_x$  からなる柱状体の幅方向に $x$ の値を変化させて負極を作製した。EPMAを用い負極の断面方向の線分布測定で酸素分布を調べたところ、柱状体の幅方向に斜立角度 $\theta$ 側から $(180 - \theta)$ 方向において酸素濃度が連続的に増加していた。

上記負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により作製した非水電解質二次電池を実施例4とする。

[0130] (実施例5)

図16に示す斜方蒸着装置70における角度 $\omega$ を $65^\circ$ として柱状体を形成し負極を作製した。断面SEM観察したところ、斜立角度が $43^\circ$ で延伸部を有していなかった。この負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0131] (実施例6)

まず、実施例1と同一の方法でSiを成膜して活物質A(下部柱状部)を形成した。つぎに、実施例2と同一の方法で、活物質A上に活物質B(上部柱状部)として $\text{SiO}_{0.5}$ を形成し負極を作製した。

上記負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0132] (実施例7)

図16に示す斜方蒸着装置70における角度 $\omega$ を $65^\circ$ とした以外は実施例6と同様の方法で負極を作製し、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0133] (比較例3)

図16に示す斜方蒸着装置70において、角度 $\omega$ を $65^\circ$ とした以外は実施例1と同様の方法で柱状体を形成し負極を作製した。負極の断面をSEM観察したところ、斜立角度が $43^\circ$ で延伸部を有していなかった。この負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0134] (比較例4)

図16に示す斜方蒸着装置70において、角度 $\omega$ を $65^\circ$ とした以外は実施例2と同

様の方法で柱状体を形成し負極を作製した。負極の断面をSEM観察したところ、斜立角度が $43^{\circ}$ で延伸部を有していなかった。この負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0135] (比較例5)

図17に示す蒸着装置80を用いて、実施例1と同様の方法で負極を作製した。負極の断面をSEM観察したところ、斜立角度が $90^{\circ}$ であった。上記負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法により非水電解質二次電池を作製した。

[0136] 実施例2～7および比較例2～5で得られた非水電解質二次電池について、以下に示す評価を行った。

[0137] (電池容量の測定)

各非水電解質二次電池を、 $25^{\circ}\text{C}$ 環境温度において以下の条件で充放電した。

まず、設計容量(1000mAh)に対し、時間率1.0C(1000mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、4.2Vの定電圧で時間率0.05C(50mA)の電流値に減衰させる定電圧充電を行った。その後、30分間休止した。

その後、時間率1.0C(1000mA)の電流値で、電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。

そして、上記を1サイクルとして、3サイクル目の放電容量を電池容量とした。

[0138] (容量維持率)

各非水電解質二次電池を、 $25^{\circ}\text{C}$ 環境温度において、以下の条件で充放電を繰り返した。

まず、設計容量(1000mAh)に対し、時間率1.0C(1000mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、4.2Vの定電圧で充電電流が時間率0.05C(50mA)の電流値に低下するまで充電した。そして、充電後30分間休止した。

その後、時間率1.0C(1000mA)の電流値で電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。そして、放電後30分間休止した。

上記充放電サイクルを1サイクルとして、それを100回繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を、百分率で表した値を容量維持率(%)とした。つまり、容量維持率が100に近いほど充放電サイクル特性

が優れていることを示す。

[0139] (ハイレート特性)

各非水電解質二次電池を、25°C環境温度において以下の条件で充放電した。

まず、設計容量(1000mAh)に対し、時間率0.2C(200mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、4.2Vの定電圧で時間率0.05C(50mA)の電流値に減衰させる定電圧充電を行った。その後、30分間休止した。

その後、時間率0.2Cの電流値(200mA)で、電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。これを、0.2C放電容量とした。

[0140] つぎに、上記と同様に充電した後、時間率2.0Cの電流値(2000mA)で、電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。これを、2.0C放電容量とした。

そして、0.2C放電容量に対する2C放電容量の割合を百分率値(%)として表した値をハイレート特性( $2C/0.2C \times 100$ )とした。

[0141] (低温特性)

各非水電解質二次電池を、25°C環境温度において以下の条件で充放電した。

まず、設計容量(1000mAh)に対し、時間率1.0C(1000mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、4.2Vの定電圧で時間率0.05C(50mA)の電流値に減衰させる定電圧充電を行った。その後、30分間休止した。

その後、時間率1.0Cの電流値(1000mA)で、電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。これを、25°Cの放電容量とした。

[0142] つぎに、上記と同様に充電した後、-20°C環境温度において、時間率1.0Cの電流値(1000mA)で、電池電圧が3.0Vに低下するまで定電流で放電した。これを、-20°Cの放電容量とした。

そして、25°Cの放電容量に対する-20°Cの放電容量の割合を百分率値(%)として表した値を低温特性とした。

実施例2~7および比較例3~5で得られた非水電解質二次電池について、負極の諸元と評価結果を表2に示す。

[0143] [表2]

		負極の諸元			評価結果			
		活物質 または 活物質A	活物質B	薄膜部	放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	ハイレー ト特性 (%)	低温 特性 (%)
実 施 例	2	Si	—	有	1000	82	85	61
	3	SiO <sub>0.5</sub>	—	有	1001	79	86	58
	4	SiO <sub>0.05~1.5</sub>	—	有	1000	87	92	68
	5	SiO <sub>0.05~1.5</sub>	—	無	1001	83	89	64
	6	Si	SiO <sub>0.5</sub>	有	1000	86	88	65
	7	Si	SiO <sub>0.5</sub>	無	1000	82	84	61
	比 較 例	3	Si	—	無	1000	79	82
4		SiO <sub>0.5</sub>	—	無	999	75	79	31
5		Si	—	無	1000	35	91	64

[0144] 表2に示すように、実施例2、3および比較例3、4を比較すると、25°C環境下での容量維持率やハイレート特性において、活物質の材料による差は、ほとんどなかった。しかし、低温特性において、活物質の薄膜部を設けていない比較例3、4は、実施例2、3に比べて著しく放電容量が低下した。これは、実施例2、3の柱状体は、充放電によりその傾斜角度が変化し、放電時の傾斜角度が大きいため、リチウムイオンの移動距離が短く、電解液が対流し易いためと考えられる。一方、比較例3、4の柱状体の傾斜角度は変化せず、かつ小さいため、特に低温時において放電に寄与するリチウムイオンが放電初期に移動しにくく、放電停止電圧以下に電池電圧が下がるので、低温特性が低いものと考えられる。

[0145] また、実施例2および比較例5を比較すると、傾斜角度がほぼ90°と大きい比較例5は、初期状態において、ハイレート特性や低温特性に優れているが、充放電サイクルが進むにつれて容量維持率が極端に低下した。これは、比較例5では傾斜角度が変化しないため、サイクルが進むにつれて、充電時に集電体上にリチウム金属の析出が進み、容量が低下するためである。一方、実施例2は充電時に集電体表面が傾斜して延びる柱状体で覆われているため、リチウム金属の析出が生じにくく、高い容量維持率が得られるものである。

[0146] また、実施例4、5では、リチウムイオンの吸蔵および放出により柱状体の膨張およ

び収縮の異なるように、柱状体を構成する元素の含有比率を、鋭角側から鈍角側に向けて幅方向に変化させることによって柱状体の傾斜角度を変化させる。このように構成しても、実施例2、3と同様の効果に、容量維持率、ハイレート特性(大電流放電特性)や低温特性に優れた非水電解質二次電池が得られることが明らかである。特に、実施例4のように柱状体の下部に薄膜部を設けることにより、薄膜部のない実施例5に比べて、さらに容量維持率、ハイレート特性や低温特性を向上できることがわかった。これは、柱状体の傾斜角度を薄膜部により、さらに拡大できることによる効果と考えられる。

[0147] 同様に、実施例6、7では、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う膨張および収縮の異なる下部柱状体と上部柱状体を設けることによって、柱状体の傾斜角度を変化させている。このように構成しても、実施例2、3と同様に、容量維持率、ハイレート特性や低温特性に優れた非水電解質二次電池が得られることが明らかである。特に、実施例6のように下部柱状体のさらに下部に薄膜部を設けることにより、薄膜部のない実施例7と比べて、さらに容量維持率、ハイレート特性や低温特性を向上できることがわかった。これは、柱状体の傾斜角度を薄膜部により、さらに大きくできることによる効果と考えられる。

[0148] 上記各実施例を用いて説明したように、本発明の負極を備えた非水電解質二次電池は、負極として集電体上に傾斜して形成された柱状体を備え、電池の充放電において柱状体の膨張・収縮にともなう傾斜角度の可逆的な変化により、充放電時の障害を効果的に取り除くことができるため、二次電池として重要な電気特性を向上させることができる。

[0149] なお、実施例4、5では、一例として活物質に $\text{SiO}_x$ を用い、 $x$ の値を0.05~1.5に変化させた例で説明したが、これに限られない。 $x$ が $0 \leq x < 2$ の範囲であれば、同様の効果が得られる。中でも、 $x$ が0.2~0.7であれば特に好ましく、大きな効果が得られるものである。

[0150] また、実施例6、7の活物質Bに $\text{SiO}_x$ を用い、 $x$ の値が0.5である例について説明したが、これに限定されない。 $x$ の値が $0 < x < 2$ の範囲であれば、同様の効果が得られる。



[0151] また、上記各実施例では、活物質としてSiまたはSiO<sub>x</sub>を用いた例について説明したが、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出できる元素である限り、特に限定されず、例えばAl、In、Zn、Cd、Bi、Sb、Ge、PbおよびSnなどからなる少なくとも1種の元素を好ましく使用できる。さらに、負極活物質としては、上記各元素以外の材料が含まれていてもよい。例えば遷移金属や2A族元素が含まれていてもよい。

[0152] なお、本発明において、集電体上に形成された凸部の形状および形成間隔は、上記各実施の形態に記載した内容に制限されるものでなく、傾斜する柱状体を形成し得るものであればいかなる形状でもよい。

[0153] また、柱状体の中心線と集電体の中心線とが形成する傾斜角度および柱状体の形状、寸法は、上記実施の形態に限定されるものでなく、負極の製造方法や用いられる非水電解質二次電池の必要特性に応じて適宜変更されるものである。

#### 産業上の利用可能性

[0154] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、高エネルギー密度を可能としながら、ハイレート特性、充放電サイクル特性および低温特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。そのため、今後大きな需要が期待される携帯電話、ノートPC、PDAなどの携帯型電子機器から大型の電子機器までの二次電池として有用である。

## 請求の範囲

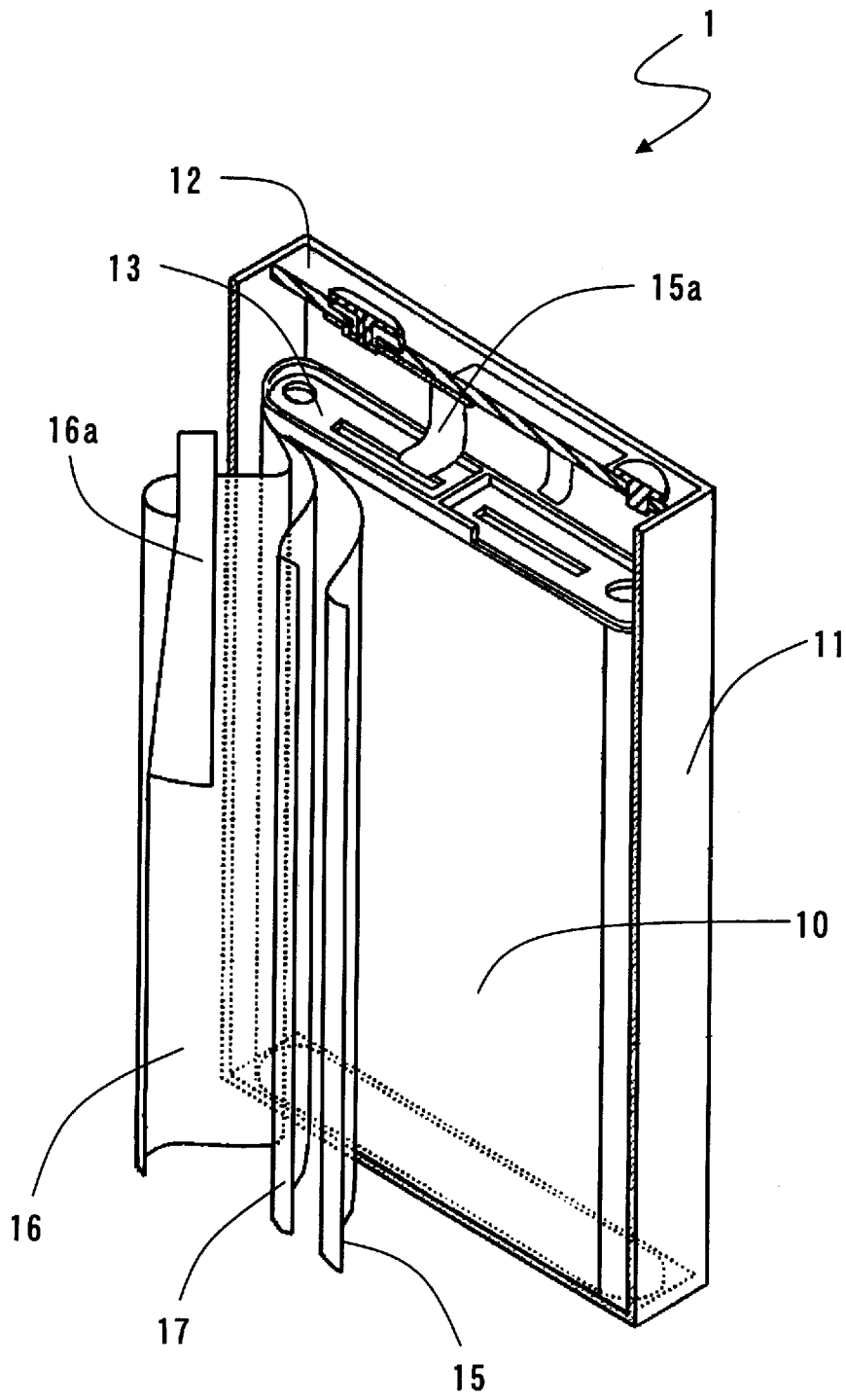
- [1] 厚み方向の一方または両方の表面に凹部および凸部が形成された集電体と、リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を含有する柱状体を含む負極活物質層とを備える非水電解質二次電池用負極であって、  
柱状体は、凹部および凸部が形成された集電体表面から集電体の外方に向けて成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、かつ、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵および放出に応じて集電体表面に垂直な方向に対する傾斜角度が可逆的に変化する非水電解質二次電池用負極。
- [2] 柱状体が、薄膜部と薄膜部に続く柱状部とを含み、  
薄膜部が、凹部表面の一部または凹部表面の一部からそれに続く凸部表面の少なくとも一部にかけて薄膜状に形成され、  
柱状部が、凸部表面の少なくとも一部または凸部表面の少なくとも一部およびそれに続く薄膜部表面の一部から、集電体の外方に向けて成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜するように形成される請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [3] 柱状体が成長する方向に向けて、負極活物質に含まれる元素の含有比率を連続的または非連続的に変化させている請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [4] 薄膜部の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である請求項2または3に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [5] 柱状体が、上部柱状部と、リチウムの吸蔵放出による膨張および収縮が上部柱状部よりも大きい下部柱状部とを含み、  
上部柱状部が、柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鈍角である側の柱状体の一部分であり、かつ  
下部柱状部が、柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鋭角である側の柱状体の一部分である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

- [6] 柱状体の集電体厚み方向の断面において、柱状体の成長方向における中心線と集電体の長手方向における中心線との成す角が鋭角である側から鈍角である側に向けて、負極活物質に含まれる元素の含有比率を連続的または非連続的に変化させている請求項5に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [7] 柱状体と集電体との接触部分の、集電体表面に垂直な方向からの正投影面積が、凹部および凸部が形成された集電体表面の、集電体表面に垂直な方向からの正投影面積の60%以上、100%未満である請求項1～6のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用負極。
- [8] 負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度が黒鉛のリチウムを可逆的に吸蔵および放出する理論容量密度よりも高い負極活物質である請求項1～7のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用負極。
- [9] 負極活物質が、珪素および珪素含有化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [10] 珪素含有化合物が式 $\text{SiO}_x$ (式中、 $0.05 < x < 1.95$ である。)で表される珪素酸化物である請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [11] 負極活物質層の膜厚が $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項1～10のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用負極。
- [12] (i)集電体の厚み方向の一方または両方の表面に、凹部および凸部を形成する集電体加工工程、  
(ii)凹部にレジスト樹脂からなるレジストパターンを形成するパターン形成工程、  
(iii)集電体の凹部および凸部が形成された表面に対して、該表面に垂直な方向から負極活物質を蒸着し、該表面に負極活物質を含む薄膜を担持させる薄膜形成工程、  
(iv)凹部のレジストパターンを除去し、凹部に薄膜を担持しない露出領域を形成するパターン除去工程、ならびに  
(v)集電体の凹部および凸部が形成された表面に対して、負極活物質を斜方蒸着し、凸部表面または凸部表面と薄膜表面の一部とから集電体の外方に成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、負極活物質を含有する柱状体を

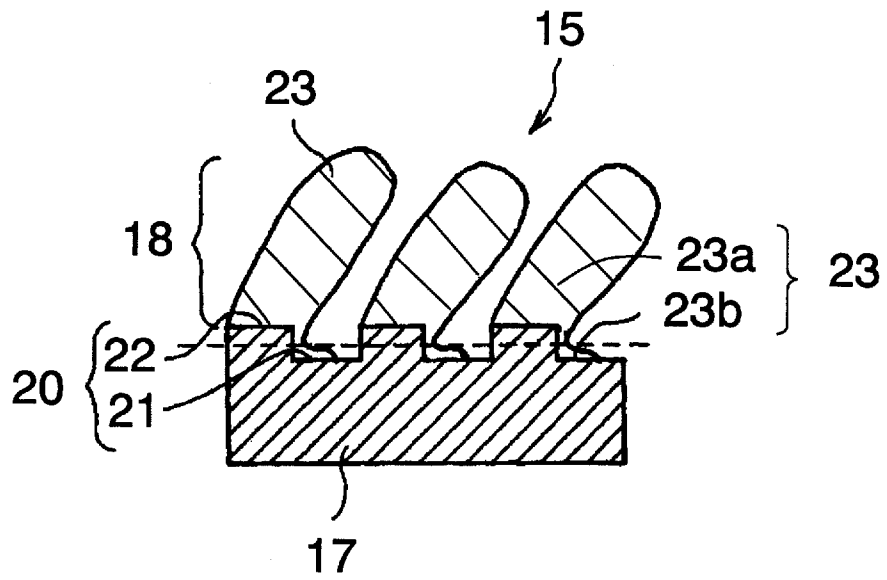
凸部表面または凸部表面と薄膜表面に担持させる柱状体形成工程を含む非水電解質二次電池用負極の製造法。

- [13] (i) 集電体の厚み方向の一方または両方の表面に、凹部および凸部を形成する集電体加工工程、
- (ii) 集電体表面に垂直な方向に対する負極活物質蒸気の入射角度  $\phi$  が式  $2H/L < \tan(90 - \phi)$  (式中、Hは凸部の有効高さおよびLは凹部の幅をそれぞれ示す。) を満たすように負極活物質蒸気を入射させて、集電体の凹部および凸部が形成された表面に蒸着を行い、負極活物質を含有する薄膜を凹部表面の一部と凸部表面とに担持させる薄膜形成工程、ならびに
- (iii) 集電体表面に垂直な方向に対する負極活物質蒸気の入射角度  $\phi$  が式  $2H/L \geq \tan(90 - \phi)$  (式中、HおよびLは上記に同じ。) を満たすように負極活物質蒸気を入射させて、集電体の凹部および凸部が形成された表面に蒸着を行い、凸部表面または凸部表面と薄膜表面の一部とから集電体の外方に成長し、集電体表面に垂直な方向に対して角度を有して傾斜し、負極活物質を含有する柱状体を凸部表面または凸部表面と薄膜表面に担持させる柱状体形成工程を含む非水電解質二次電池用負極の製造法。
- [14] 請求項1～11のいずれか1つの非水電解質二次電池用負極、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する正極、セパレータならびに非水電解質を含む非水電解質二次電池。

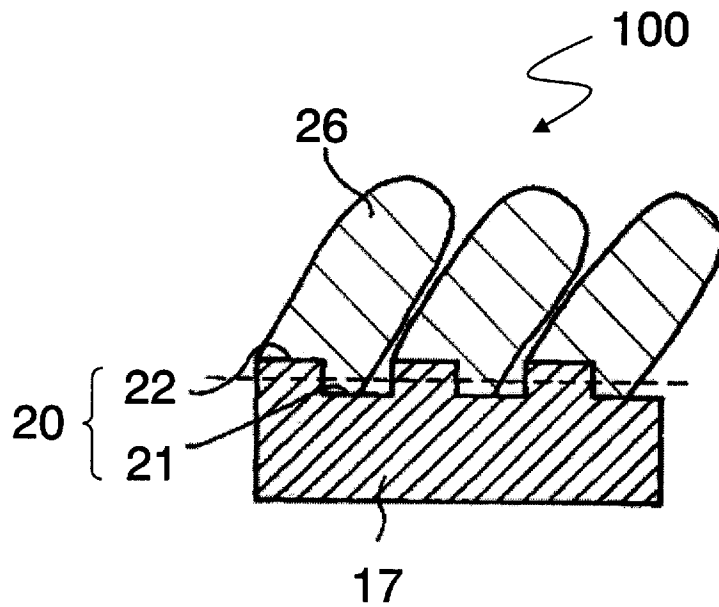
[図1]



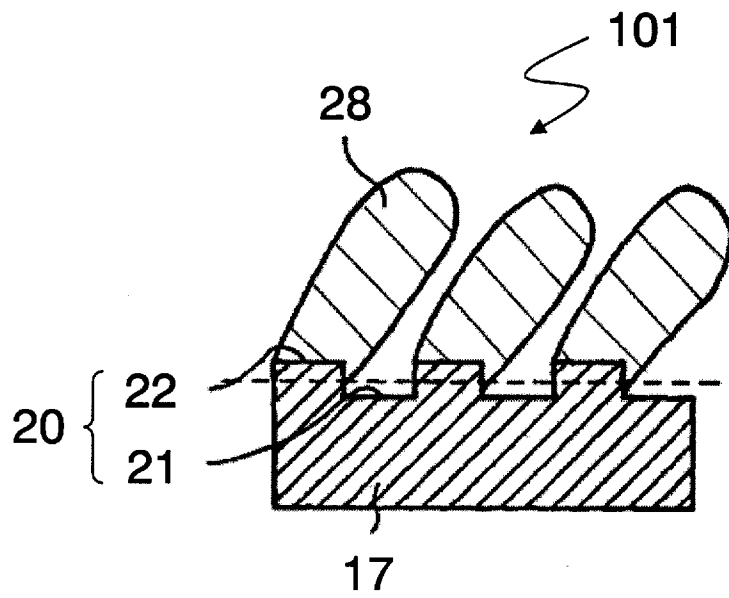
[図2]



[図3]

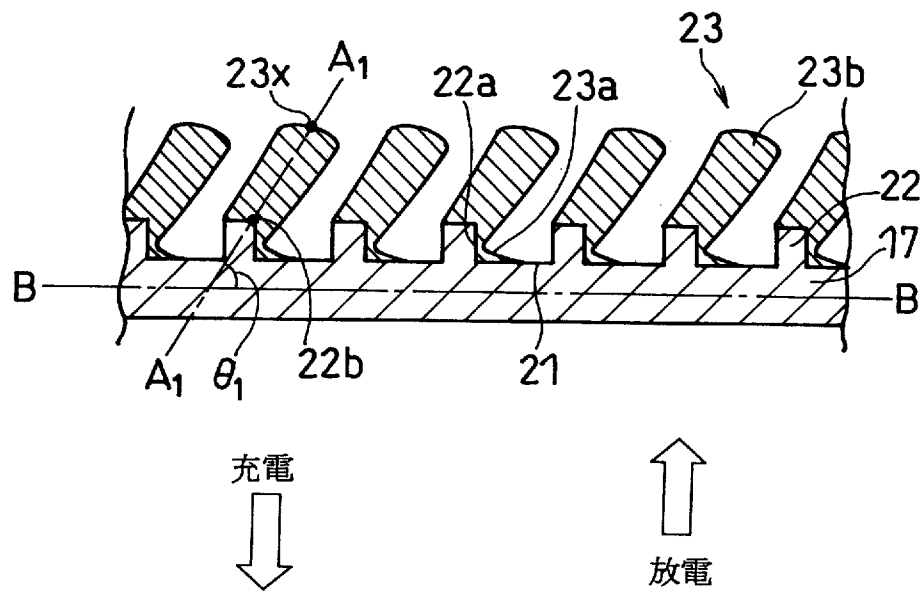


[図4]

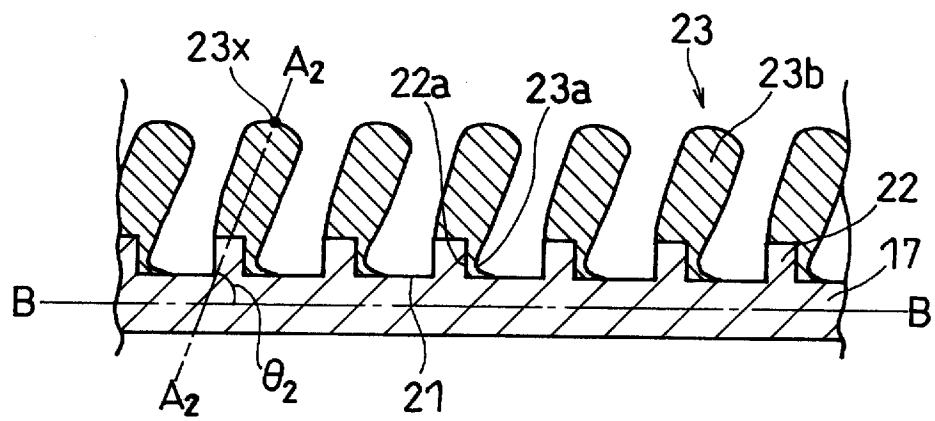


[図5]

(a)

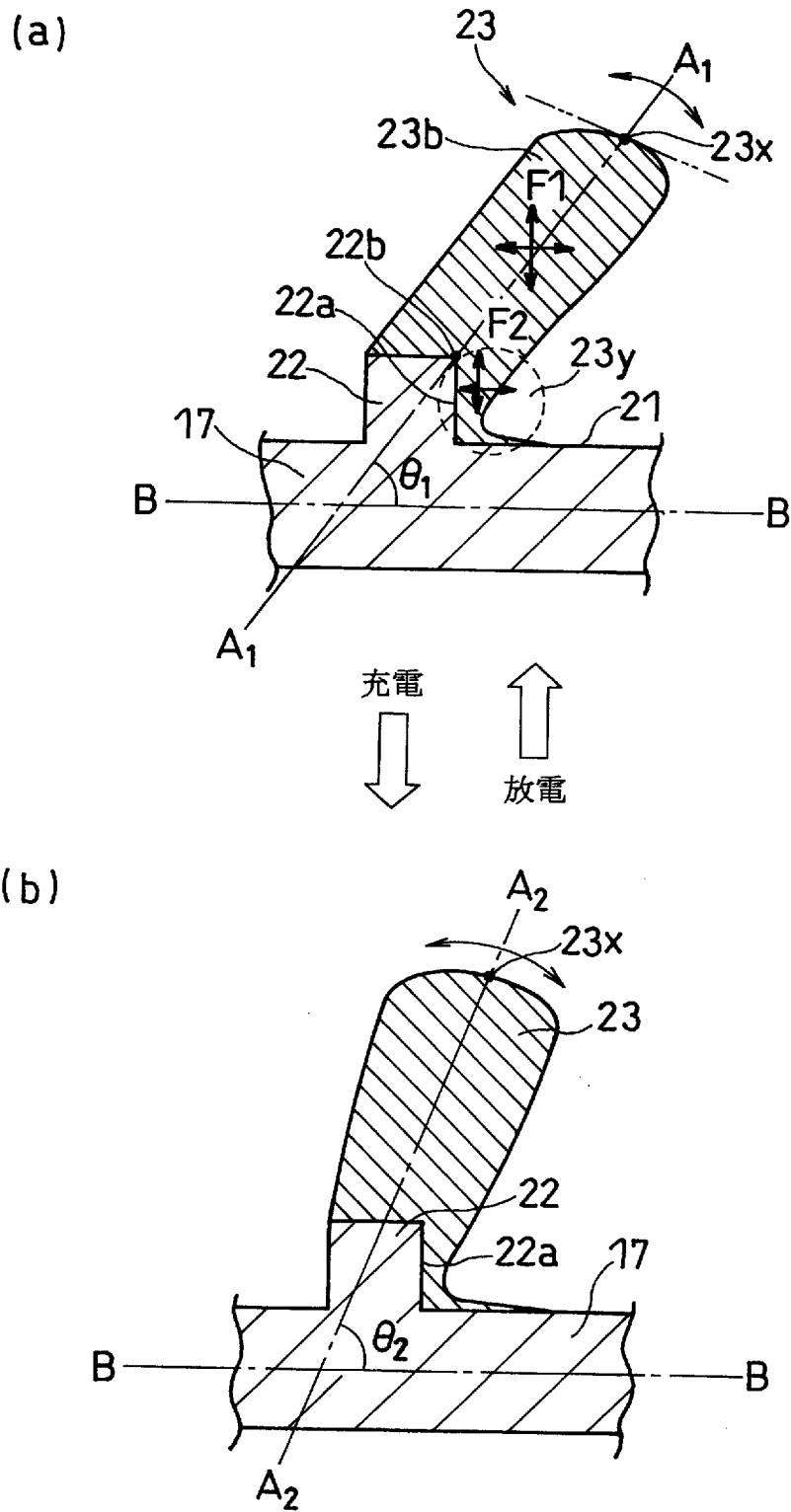


(b)





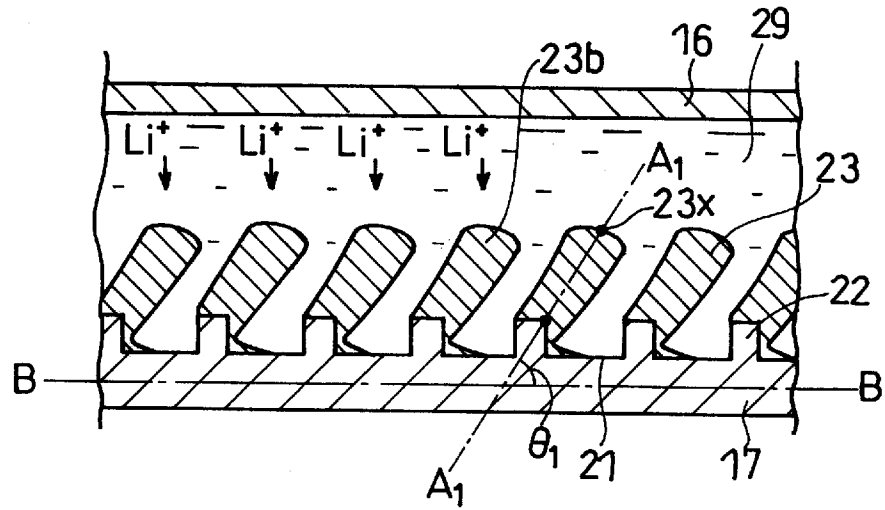
[図6]



[図7]

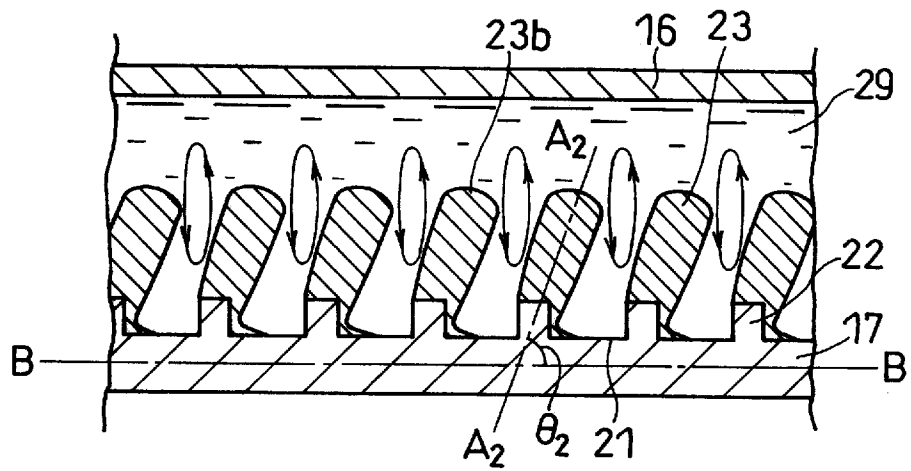
(a)

充電開始時

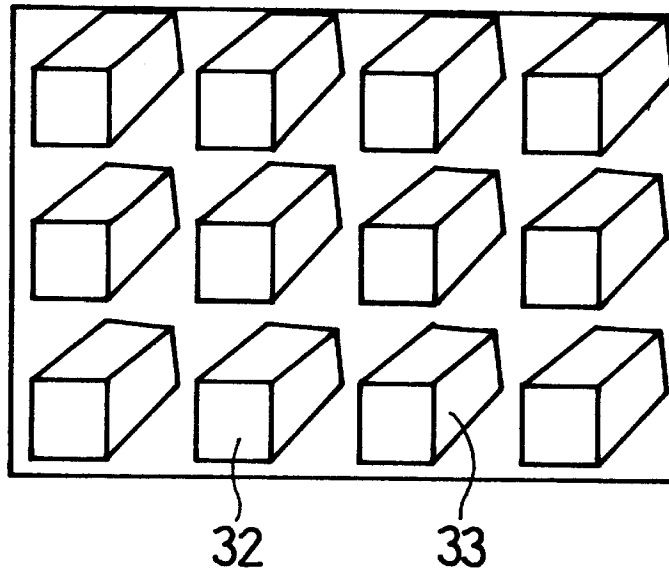


(b)

放電開始時

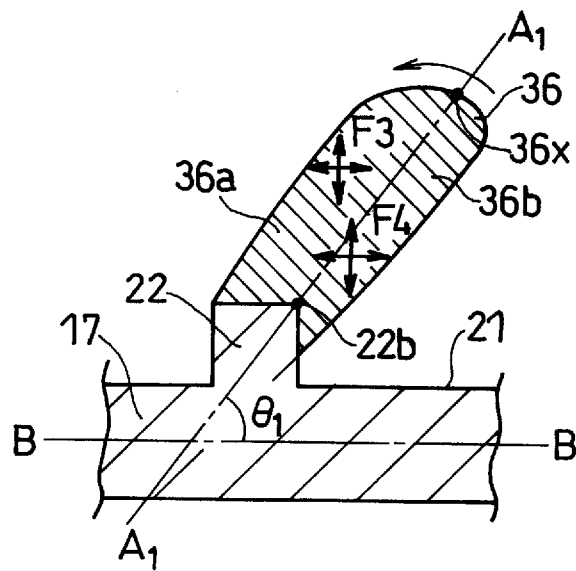


[図8]

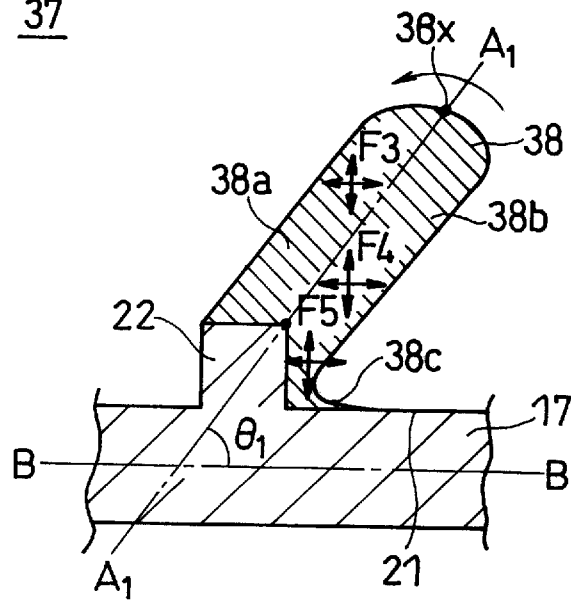


[図9]

(a)

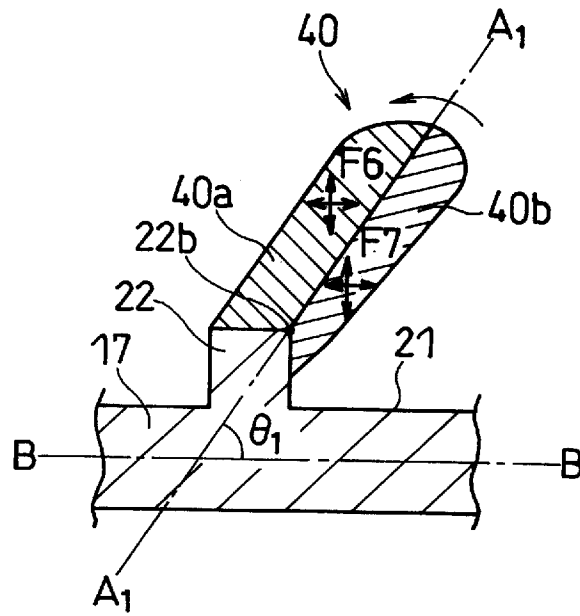
35

(b)

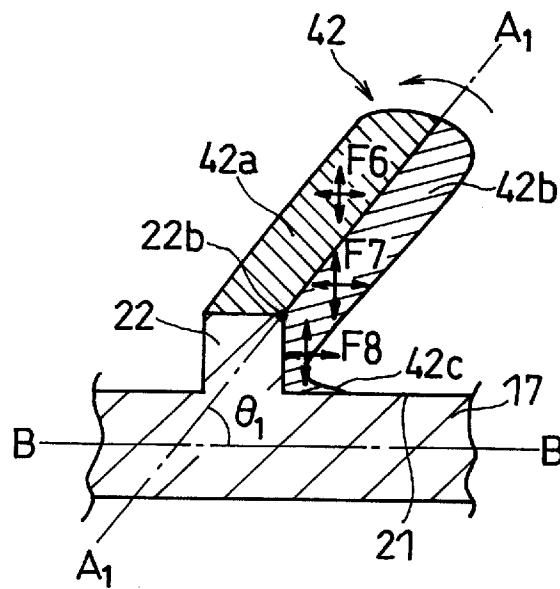
37

[図10]

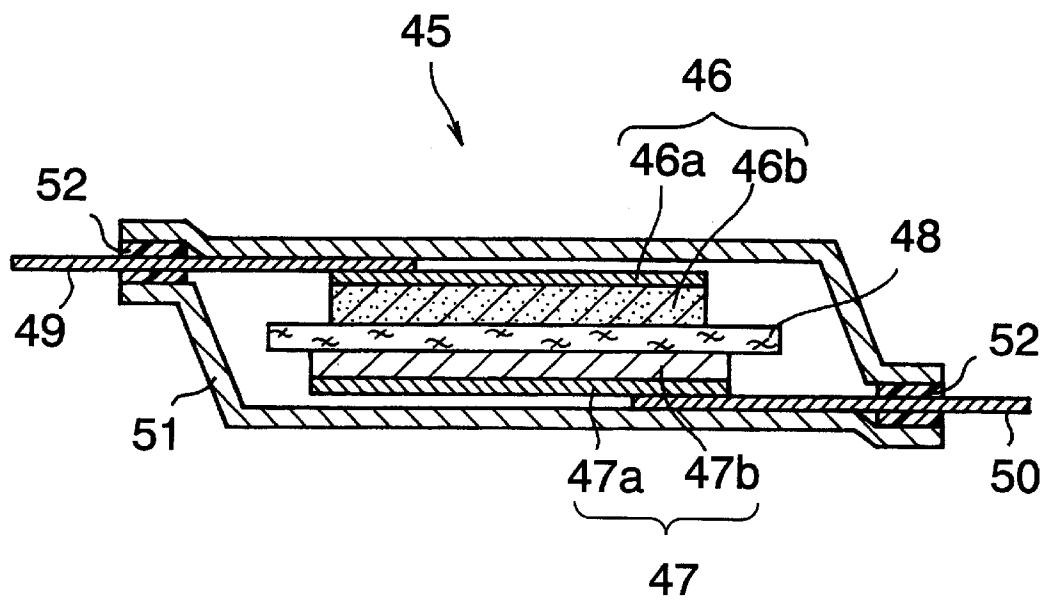
(a)



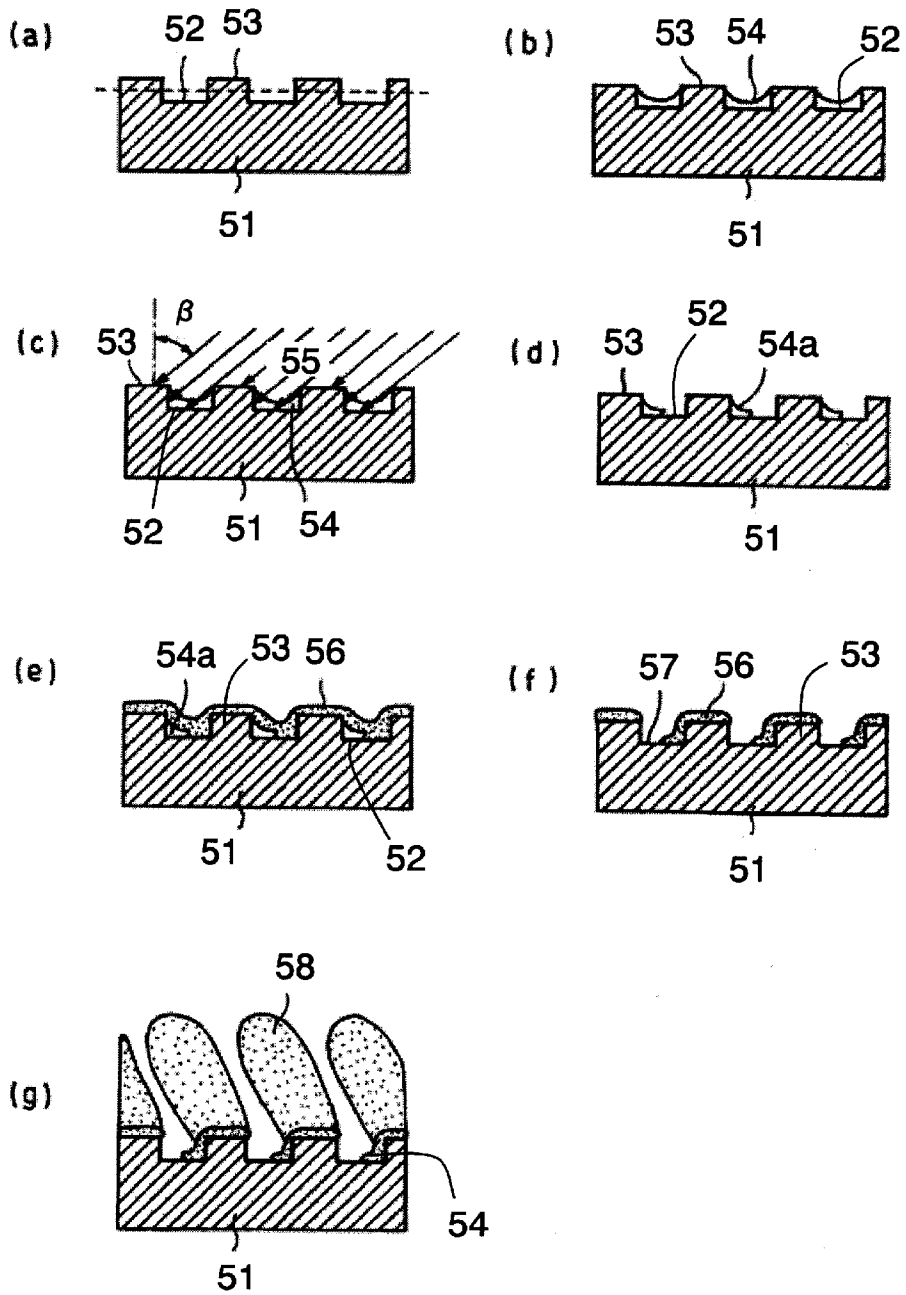
(b)



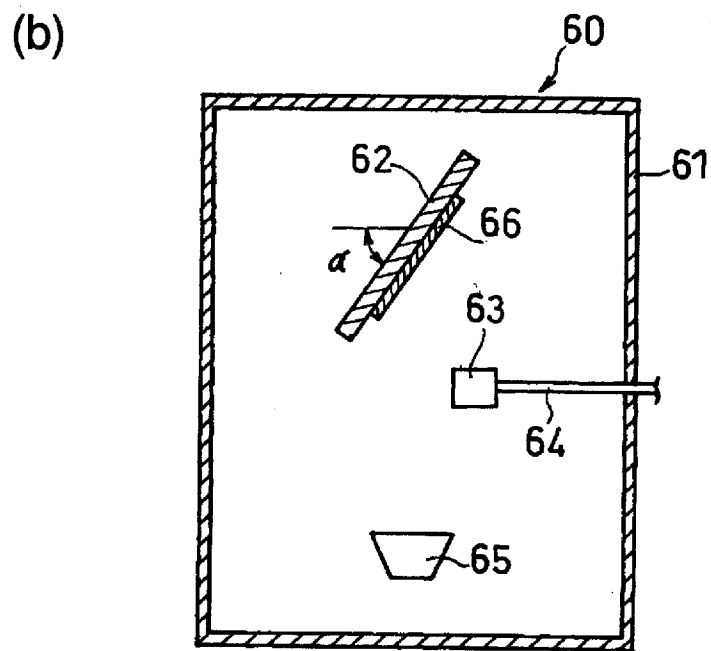
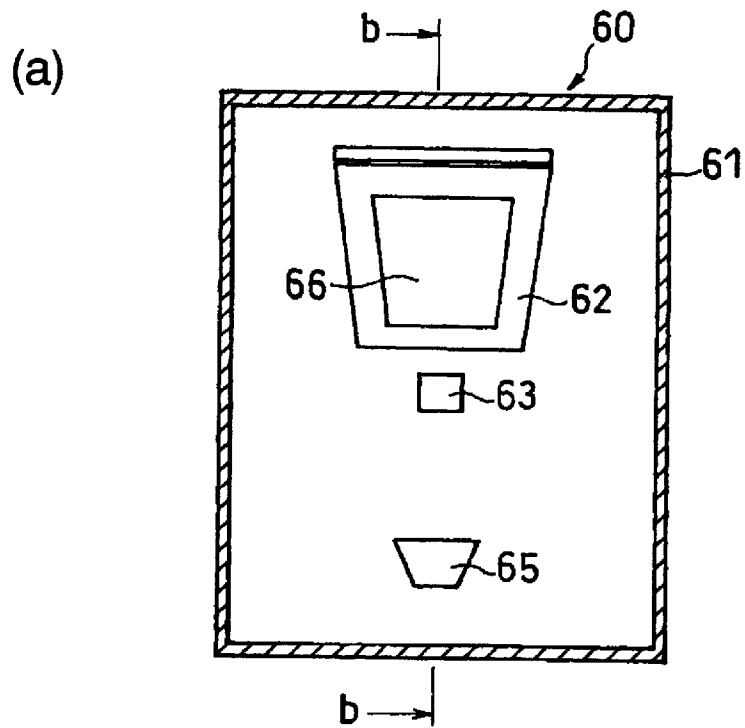
[図11]



[図12]

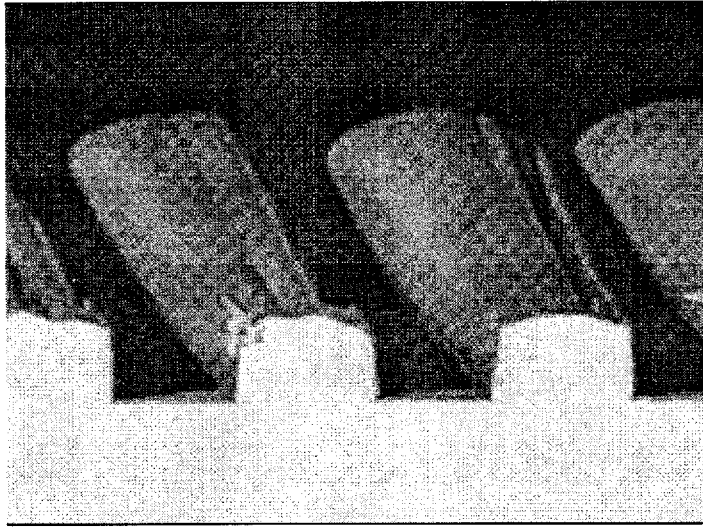


[図13]

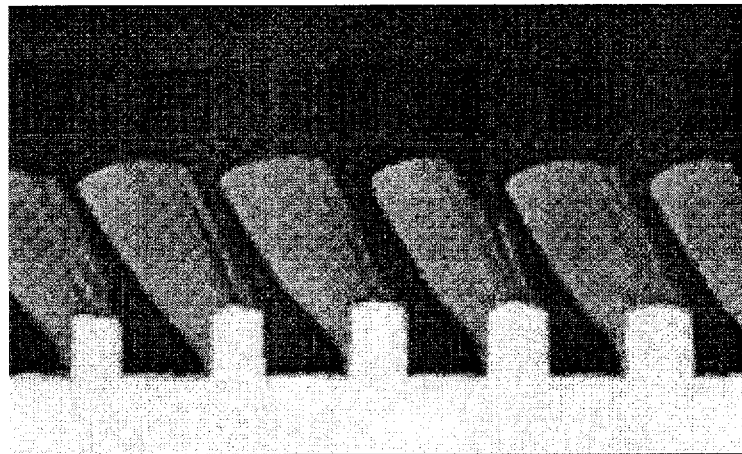




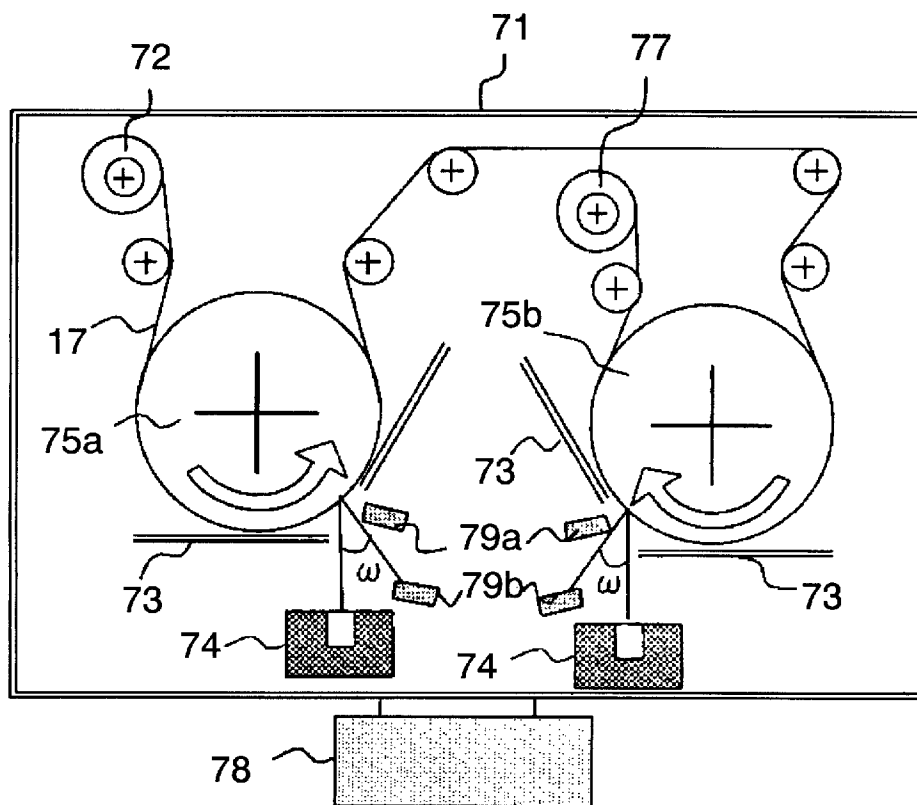
[図14]



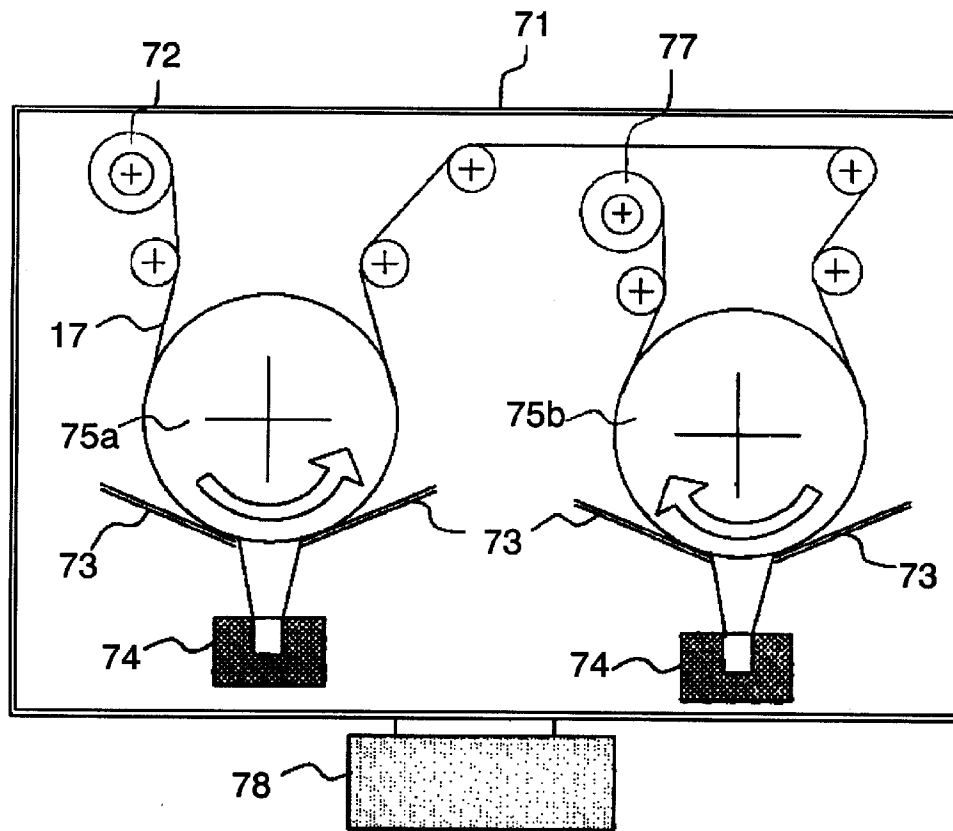
[図15]



[図16]

70

[図17]

**80**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/066278

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <i>H01M4/02(2006.01) i, H01M4/04(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>H01M4/00-4/62</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i>  <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2005-196970 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), (Family: none)</td> <td align="center">1-14</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2005-209533 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), (Family: none)</td> <td align="center">1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2005-196970 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), (Family: none)	1-14	A	JP 2005-209533 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), (Family: none)	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 2005-196970 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), (Family: none)	1-14									
A	JP 2005-209533 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), (Family: none)	1-14									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search                  06 November, 2007 (06.11.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  13 November, 2007 (13.11.07)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(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（IPC）） Int.Cl. H01M4/00-4/62		
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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
A	JP 2005-196970 A（松下電器産業株式会社）2005.07.21 （ファミリーなし）	1-14
A	JP 2005-209533 A（松下電器産業株式会社）2005.08.04 （ファミリーなし）	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 06.11.2007	国際調査報告の発送日 13.11.2007	
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） 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9541