

「スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法」特許無効審決取消請求事件：知財
 高裁平成25(行ケ)10239・平成26年7月9日(2部)判決<認容/審決取消>
 →E-17

【キーワード】

新規性の判断(特29条1項), 進歩性(容易想到性)の判断(特29条2項)

【主 文】

特許庁が無効2012-800209号事件について平成25年7月18日
 にした審決を取り消す。

訴訟費用は被告の負担とする。

【事案の概要】

本件は, 特許無効審判請求不成立審決の取消訴訟である。争点は, ①新規性判断の誤りの有無, ②進歩性判断の誤りの有無, 及び③手続違反の有無である。

1 特許庁における手続の経緯

(1) 本件特許

被告(三井金属鉱業株式会社)は, 名称を「スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法」とする発明についての本件特許(特許第4274630号)の特許権者である。(甲17)本件特許は, 平成11年5月21日に出願した特願平11-141722号に係るものであり, 平成21年3月13日に設定登録(請求項の数6)された。(甲17)

(2) 審判の経過

原告(日揮触媒化成株式会社)は, 平成24年12月25日付けで本件特許の請求項1~6に係る発明についての特許の無効審判請求(無効2012-800209号)をした。(弁論の全趣旨)

原告が, 口頭審理陳述要領書において, 特開平11-7956号公報(甲1)に記載された発明と, 特開平8-2921号公報(甲7), 国立科学博物館 技術の系統化調査報告第9集(平成19年)169-227頁(甲9)及びJournal of Power Sources 54(1995)103-108頁(甲10)に記載された発明に基づく容易想到性の主張(無効理由5)をしたところ, 審判長は, 請求の要旨を変更するものとして, 補正を許可しない決定(本件決定)をした。(弁論の全趣旨)

特許庁は, 平成25年7月18日, 「本件審判の請求は, 成り立たない。」との審決をし, その謄本は, 同月26日, 原告に送達された。(弁論の全趣旨)

2 本件発明の要旨

本件特許の請求項1~6の発明(以下, それぞれ, 請求項の番号に従い「本

件発明 1」のようにいう。)に係る特許請求の範囲の記載は、次のとおりである。(甲 1 7)

「【請求項 1】電析した二酸化マンガンをナトリウム化合物もしくはカリウム化合物で中和し、pH を 2 以上とする共にナトリウムもしくはカリウムの含有量を 0.12 ~ 2.20 重量%とした電解二酸化マンガんに、リチウム原料と、上記マンガンの 0.5 ~ 1.5 モル%がアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素で置換されるように当該元素を含む化合物とを加えて混合し、750℃以上の温度で焼成する

ことを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

上記ナトリウム化合物もしくはカリウム化合物が、水酸化物もしくは炭酸塩である

ことを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、

上記二酸化マンガが平均粒径 5 ~ 30 μm である

ことを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項において、

上記二酸化マンガとリチウム原料との Li / Mn モル比が 0.50 ~ 0.60 である

ことを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガ酸リチウムからなる

ことを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の正極材料を用いた正極と、

リチウム、リチウム合金及びリチウムを吸蔵・脱蔵できる材料を用いた負極と、非水電解質と

から構成されることを特徴とする非水電解質二次電池。」

3 審決の理由の要点

(1) 甲 1 発明

特開平 11 - 7956 号公報 (甲 1) には、次の発明 (甲 1 発明) が記載されている。

「電解二酸化マンガと、水酸化アルミニウムを Mn : Al = 1.85 : 0.05 となるように混合し、続いて、炭酸リチウムを、Li : Mn = 1.1 : 1.

85となるように秤量し、ボールミルで混合後、電気炉中で800℃で20時間焼成し、解砕する $LiMn_{1.85}Li_{0.1}Al_{0.05}O_4$ で表される非水電解液二次電池用正極材料の製造方法。」

(2) 本件発明1と甲1発明との一致点

「電解二酸化マンガンを、炭酸リチウムと、上記マンガンの2.7モル%がアルミニウム置換されるように水酸化アルミニウムとを加えて混合し、800℃の温度で焼成するスピネル型マンガ酸化リチウムの製造方法。」

(3) 本件発明1と甲1発明との相違点

電解二酸化マンガンを、本件発明1は、「電析した二酸化マンガンをナトリウム化合物もしくはカリウム化合物で中和し、pHを2以上とすると共にナトリウムもしくはカリウムの含有量を0.12~2.20重量%とした」ものであるのに対し、甲1発明はかかる事項を発明特定事項として有していない点（相違点1）。

(4) 無効理由1（甲1発明と本件発明1及び本件発明2との同一性）についての判断

本件特許の出願前には、電解二酸化マンガンを、①ナトリウムを含むもの（電析した二酸化マンガンをナトリウム塩、水酸化ナトリウムで中和したもの）と、②ナトリウムを含まないもの（電析した二酸化マンガンを NH_4OH 溶液で中和したもの）、及び③電析した二酸化マンガンを中和をしないものの3種が知られていたといえるが、この3種が知られているという事実だけで、甲1発明の電解二酸化マンガンを、ナトリウムを含むものと断じることは困難であり、相違点1は実質的なものである。

(5) 無効理由1（甲1発明と周知技術に基づく本件発明1及び本件発明2の容易想到性）についての判断

① 特開平3-93163号公報（甲2）に記載された発明（甲2発明）は、甲1発明の複合酸化物（マンガンの一部をアルミニウムで置換）とは異なる組成の複合酸化物（ Li_xMnO_y 〔x, yは正の変数〕）に関する発明であり、甲2には、この複合酸化物にNaを含有した電解二酸化マンガンをを用いるとの教示もないから、ナトリウムを含有した電解二酸化マンガンを甲1発明の複合酸化物の原料として選択する動機付けはない。

② 最新電池ハンドブック（1996）131~134頁（甲3）に記載された電解二酸化マンガ及び特開昭62-295354号公報（甲4）に記載された二酸化マンガは、電池の種類が全く異なるアルカリ・マンガ電池用のものであり、これを甲1発明の非水電解液二次電池に用いる動機付けは見当たらない。

③ 特開平9-73902号公報（甲5）に記載された発明（甲5発明）は、甲1発明のリチウムマンガ複合酸化物（マンガンの一部をアルミニウムで置換）とは異なる組成の複合酸化物（ Li_xMnO_y 〔ただし、原子比x, yは $0.05 \leq x \leq 0.35$, $1.8 \leq y \leq 2.0$ を示す〕）に関する発明であり、甲1

発明の複合酸化物の原料としてナトリウムを含有した二酸化マンガンを用いる動機付けにはならない。

④ 特開平11-45702号公報(甲8)に記載された発明(甲8発明)は、スピネル型複合酸化物($LiMn_{2-y}X_yO_4$ 〔ただし、 x は遷移金属元素又はB, Mg, Al, Si, Pのいずれかを表し、 y は $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす実数である〕)に関する発明であり、甲8には、この複合酸化物に添加剤としてナトリウム、ナトリウム化合物を添加することを教示しているといえるものの、ナトリウムを含む二酸化マンガンを原料として用いることまでは教示しているとはいえない。

⑤ ①～④から、甲1発明に甲2～甲5及び甲8に記載された事項をいかように組み合わせても、相違点1に係る本件発明1の発明特定事項を導き出すことはできない。仮に、甲1発明の二酸化マンガンとしてナトリウム又はカリウムを含むものを原料とすることが導出できたとしても、相違点1に係る本件発明1の発明特定事項がもたらす高温容量維持率という本件発明1の顕著な効果は、当業者といえども予想することは困難である。

(6) 無効理由2(本件発明3の容易想到性)、無効理由3(本件発明4と甲1発明との同一性又は本件発明4の容易想到性)及び無効理由4(本件発明5又は本件発明6と甲1発明との同一性、本件発明5及び本件発明6の容易想到性)についての判断

本件発明2～本件発明6は、本件発明1の発明特定事項のすべてをその発明特定事項として有しているから、本件発明1に容易想到性がない以上、本件発明2～本件発明6にも容易想到性はない。

(7) 無効理由5

補正が許可されていないので、審理対象にならない。

(8) まとめ

本件発明1～本件発明6は、原告の主張する理由によっては無効とすることができない。

【判断】

1 本件明細書及び甲1について

(1) 本件明細書の記載

本件発明1～本件発明6に係る明細書及び図面(本件明細書)には、次の記載がある。(甲17)

「【発明の属する技術分野】本発明はスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、非水電解質二次電池用正極材料とした時に、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関する。」(【0001】)。

「【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年のパソコンや電話

等のポータブル化，コードレス化の急速な進歩により，それらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としては，コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ），ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ），マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）等がある。」（【0002】）。

「上記の複合酸化物のうち LiCoO_2 ， LiNiO_2 は理論容量が280mAh/g程度である。

これに対し， LiMn_2O_4 は148mAh/gと小さいが，原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや， LiNiO_2 のような充電時の熱的不安定性がないことから，EV用途に適していると考えられている。」（【0003】）。

「しかしながら，このスピネル型マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）は，高温においてMnが溶出するため，高温保存性，高温サイクル特性等の高温での電池特性に劣るという問題がある。」（【0004】）。

「以上述べた事情に鑑み，本発明は，非水電解質二次電池用正極材料とした時に，充電時のマンガン溶出量を抑制し，高温保存性，高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法および該マンガン酸リチウムからなる正極材料，並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供することを課題とする。」（【0005】）

「【課題を解決するための手段】…」（【0006】）

「本発明者らは，電化二酸化マンガンの中和条件と，置換する元素に着目し，これらを特定することにより，得られたスピネル型マンガン酸リチウムが上記目的を達成し得ることを知見した。」（【0007】）

「かかる知見に基づく第1の発明によるスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法は，電析した二酸化マンガンをナトリウム化合物もしくはカリウム化合物で中和し，pHを2以上とする共にナトリウムもしくはカリウムの含有量を0.12～2.20重量%とした電解二酸化マンガんに，リチウム原料と，上記マンガンの0.5～15モル%がアルミニウム，マグネシウム，カルシウム，チタン，バナジウム，クロム，鉄，コバルト，ニッケル，銅，亜鉛から選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換されるように当該元素を含む化合物とを加えて混合し，750℃以上の温度で焼成することを特徴とする。」（【0008】）

「【発明の効果】以上説明したように，本発明の製造方法で得られたスピネル型マンガン酸リチウムを非水電解質二次電池用正極材料として用いることによって，充電時のマンガン溶出量を抑制し，高温保存特性，高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させ，また電流負荷率を改善することができる。」（【0072】）

(2) 甲1の記載

甲1には、次の記載がある。

「【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Me}_y]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $\text{Me} : \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ti}$) で表される非水電解液二次電池用正極材料。

【請求項2】一般式 $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Me}_y]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $\text{Me} : \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ti}$) で表される非水電解液二次電池用正極材料の製造方法であって、まずLi以外の元素を含む原料を混合し、続いてLi塩を投入して再度混合することを特徴とする非水電解液二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の非水電解液二次電池用正極材料を用いた非水電解液二次電池。」

「【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池で代表される、非水電解液二次電池に用いられる正極材料としてのLi-Mn複合酸化物、及びその製造方法及びこれを用いた電池に関するものである。」(【0001】)

「【従来技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような要求に対し、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としての期待が大きい。これらの要求を満たすリチウム二次電池用の正極材料として、リチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる LiCoO_2 、 LiNiO_2 あるいはこれらの酸化物に遷移金属元素を一部置換した複合酸化物などの層状化合物の研究開発が盛んに行われている。」(【0002】)。

「また、層状構造を持たないが、 LiCoO_2 等と同様の4V級の高電圧を有する安価な材料として、Li-Mn複合酸化物である LiMn_2O_4 が、また電圧は約3Vと若干低い LiMnO_2 の開発も進められている。しかし、これらLi-Mn複合酸化物をリチウム二次電池用の正極材料として用いた場合、従来の LiCoO_2 や LiNiO_2 を正極材料として用いた場合に比較してサイクル特性に劣るという問題があった。この対策として、Mnの一部をLiで置換したり、Alで置換するという方法も試みたが、ある程度の改善は得られるものの充分ではない。また、電池容量も小さいという問題があった。」(【0003】)

「【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池用正極材料の製造法を提供することを目的とする。」(【0004】)

「【課題を解決するための手段】よって、本発明は、一般式 $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Me}_y]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $\text{Me} : \text{Al}, \text{Co}$,

Cr, Fe, Ni, Mg, Ti) で表される非水電解液二次電池用正極材料である。また、本発明は、一般式 $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x-y}\text{Li}_x\text{Me}_y]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, Me: Al, Co, Cr, Fe, Ni, Mg, Ti) で表される非水電解液二次電池用正極材料の製造方法であって、まず Li 以外の元素を含む原料を混合し、続いて Li 塩を投入して再度混合することを特徴とする非水電解液二次電池用正極材量の製造方法である。また、本発明は、上記非水電解液二次電池用正極材料を用いた非水電解液二次電池である。」(【0005】)

「実施例1 電解二酸化マンガンと、水酸化アルミニウムを Mn:Al=1.85:0.05 となるように混合し、続いて、炭酸リチウムを、Li:Mn=1.1:1.85 となるように秤量し、ボールミルで混合後、電気炉中で 800℃ で 20 時間焼成し、解砕して Li-Mn 複合酸化物を生成した。この Li-Mn 複合酸化物を正極材料としてコイン電池を作製し、放電試験を行い、初期容量及びサイクル特性を測定し、その結果を表1に示す。」(【0008】)

「電池特性評価結果

| | 合成組成 | 初期容量 mAh/g | 50サイクル時 容量維持率(%) |
|------|---------------------------|---------------|---------------------|
| 実施例1 | LiMn1.85Li0.1 Al0.05O4 | 115 | 95.2 |
| 実施例2 | LiMn1.85Li0.1 Co0.05O4 | 118 | 94.6 |
| 実施例3 | LiMn1.85Li0.1 Cr0.05O4 | 117 | 94.0 |
| 実施例4 | LiMn1.85Li0.1 Fe0.05O4 | 116 | 94.2 |
| 実施例5 | LiMn1.85Li0.1 Ni0.05O4 | 112 | 95.5 |
| 実施例6 | LiMn1.85Li0.1 Mg0.05O4 | 120 | 93.8 |
| 実施例7 | LiMn1.85Li0.1 Ti0.05O4 | 117 | 93.8 |
| 比較列1 | LiMn2O4 | 125 | 87.0 |
| 比較列2 | LiMn1.85 Al0.15O4 | 102 | 95.0 |
| 比較列3 | LiMn1.85 Li0.15O4 | 107 | 90.0 |
| 比較列4 | LiMn1.85Li0.1 Al0.05O4 | 112 | 93.5 |

」(表1の抜粋)

「【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池用正極材料の製造法及びこれを用いた電池を提供することができる。」(【0015】)。

2 取消事由1（新規性判断の誤り）について

原告は、当業者は、甲1発明で原料として用いられている電解二酸化マンガンをナトリウム中和型と認識するのであるから、相違点1は実質的なものではないと主張する。

しかしながら、本件特許出願当時、電解二酸化マンガンを当然に中和するかどうかはさておき、その中和剤としては、 NH_4OH などナトリウムではないものも知られており（甲2，甲5の【0004】）、ナトリウムで中和する電解二酸化マンガンのみが用いられていたとはいえないから、当業者が、甲1発明で原料として用いられていた電解二酸化マンガンを、当然にナトリウム中和型と理解するとはいえない。

そうすると、相違点1は、実質的なものである。

したがって、本件発明1に新規性を認めた審決の判断には誤りはなく、取消事由1は理由がない。

3 取消事由2（進歩性判断の誤り）について

(1) 本件発明1につき

ア 課題

前記1(1)の本件明細書の記載によれば、本件発明1は、非水電解質二次電池の正極材料として用いられるスピネル型マンガ酸リチウムである LiMn_2O_4 は、高温においてマンガが溶出するため、高温での保存性（充電した電池を保存した後、電池の容量がどの程度低下するかを示すもの）やサイクル特性（充放電の繰り返しにより、電池の容量がどの程度低下するかを示すもの）等の高温での電池特性に劣ることを技術課題とし、充電時のマンガ溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法を提供することを目的とするものである。

しかるところ、非水電解質二次電池の正極材料としてスピネル型マンガ酸リチウムである LiMn_2O_4 を用いた場合に、充電した電池の高温環境下での保存や充放電の繰り返しによる電池容量の低下が、マンガの溶出により生じることは、次の本件特許出願前の各刊行物の記載からみて、本件特許出願時の技術常識であると認められる。したがって、マンガの溶出を抑制することにより、高温保存性やサイクル特性（高温での充放電の繰り返しに限るものではない。）を向上させることは、当業者にとって周知の課題であったと認められる。

① 甲6（特開平11-71115号公報。平成11年3月16日公開。）

「…近年、 LiMn_2O_4 構造中のMnが、リチウム二次電池正極として充放電を行うと、有機電解液中で溶出することがわかった。さらに、本発明者らの実験では、電解液系の種類にもよるが、充放電を行わなくとも、有機電解液中で LiMn_2O_4 を 85°C で保存しただけでも構造中のMn量が1m o

1%程度も溶出し、溶出後には正極材料としての特性が著しく低下することがわかった。」（【0005】）

② 甲8（特開平11-45702号公報。平成11年2月16日公開。）

「… LiMn_2O_4 は充放電により結晶構造が歪んだ際に、 Li イオンが安定な形で結晶構造の中に取り込まれてしまうため、充放電を繰り返すうちに Li イオンが放出されにくくなり、これがサイクル特性の劣化につながるということが知られている。また、充放電を繰り返すことにより Mn 原子が電解質層に溶出する現象も知られている。そこで、添加元素を用いて結晶構造の安定性を高め、サイクル特性を改善することが提案されている。」（【0006】）

「【発明の実施の形態】本発明者らは、 LiMn_2O_4 にナトリウム、ナトリウム化合物、アンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類の添加剤を添加した正極活物質を用いて正極を作製し、さらにこれを用いてリチウム二次電池を構成すると、添加剤を使用しない場合に比べてサイクル特性が著しく改善されることを見出し、本発明を提案するに至ったものである。この改善効果は、上記の添加剤が Li イオンの移動を容易にしたり、あるいは Mn の溶出を抑制することに起因する。」（【0009】）

③ 甲14（特開平11-71114号公報。平成11年3月16日公開。）

「… LiCoO_2 を代替する正極活物質として、 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル複合酸化物、および LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物が検討されている。…」（【0004】）

「しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、充放電サイクル耐久特性が充分でない。すなわち、繰り返し充放電を行うと、電池の充放電電気容量が劣化するという難点がある。この現象は、…リチウムマンガン複合酸化物に関する以下の性質に由来するものと考えられる。」（【0005】）

「その第一は、特に電池の放電時に、電極表面において、下式の不均化反応



が生じ、その結果生成する Mn^{2+} イオンが電解液中へ溶出するという性質である。これは不可逆反応であり、従って、 Mn^{2+} イオンが電解液中へ溶出すると、リチウムマンガン複合酸化物結晶は劣化することになる。」（【0006】）

④ 甲19（特開平10-334918号公報）

「化学量論組成の LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物は、充放電時や保存時高温にさらされると、マンガンが溶出し結晶構造が破壊され、電池としての容量が低下する。これに対し、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ の特定の焼成条件でマンガンの一部をリチウムで置換したものは、結晶が安定化し、

マンガンの溶出が減少し高温でのサイクル時に容量の低下が少なくなる。」
（【0007】）

そして、甲1発明は、 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ で表される非水電解液二次電池用正極材料の製造方法に関するものであり、 LiMn_2O_4 におけるマンガンの一部をリチウム及びアルミニウムで置換したスピネル型マンガン酸リチウム的一种であることは、その組成からも明らかであるから、このような甲1発明においても、マンガンの溶出量を抑制することにより高温保存性やサイクル特性を向上させるとの課題が存在することは、当業者にとって明らかであるといえる。

イ 解決手段

甲8には、次のとおり、リチウム二次電池の正極活物質として用いられる LiMn_2O_4 を作製する際に、原料物質を混合する段階で、ナトリウムの水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの添加剤を加えて焼成を行うことで、 LiMn_2O_4 の結晶構造中にナトリウムが取り込まれ、それによりマンガンの溶出が抑制されること、この場合、 LiMn_2O_4 に第3の元素を添加して、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ （ただし、 x は遷移金属元素又はB, Mg, Al, Si, Pのいずれかを表し、 y は $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす実数である。）としても良いことが記載されている。

「リチウム二次電池の正極活物質としては、…一般式 LiMO_2 （Mは金属原子）で表される層状の複合酸化物や、一般式 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造の複合酸化物が提案されている。…これらの複合酸化物は、構成金属元素の炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を出発原料として、高温で焼成することにより合成することができる。」（【0003】）

「【発明の実施の形態】本発明者らは、 LiMn_2O_4 にナトリウム、ナトリウム化合物、アンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類の添加剤を添加した正極活物質を用いて正極を作製し、さらにこれを用いてリチウム二次電池を構成すると、添加剤を使用しない場合に比べてサイクル特性が著しく改善されることを見出し、本発明を提案するに至ったものである。この改善効果は、上記の添加剤がLiイオンの移動を容易にしたり、あるいはMnの溶出を抑制することに起因する。」（【0009】）

「上記添加剤は、 LiMn_2O_4 と単に物理的に混合されていても構わないが、少なくとも一部が LiMn_2O_4 の結晶構造中に取り込まれるようにしてもよい。単に物理的な混合物を調製する場合は、 LiMn_2O_4 の微粒子と添加剤とを均一に混合・分散させればよく、また添加剤を LiMn_2O_4 の結晶構造中に取り込ませる場合には、 LiMn_2O_4 の原料物質を混合する段階で添加剤も加えてから焼成を行うとよい。添加剤は、正極活物質に対してナトリウム・イオンまたはアンモニウム・イオンが0.01～0.3モル%の濃度範囲で添加されていることが特に好適である。0.01モル%よりも少ないと所望の添加効果が得られず、0.3モル%を超えると LiMn_2O_4 の

結晶構造が壊れやすくなったり、Liイオンの移動が妨げられやすくなるおそれが大きい。」（【0010】）

「上記ナトリウム化合物および前記アンモニウム化合物としては、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩を用いることができるが、特に硫酸塩、すなわち硫酸ナトリウムと硫酸アンモニウムが好適である。これは、硫酸塩が充放電特性に影響を及ぼさず、また、非水電解質を分解する原因となる水分等の生成物と反応して分解を抑制するためである。」（【0011】）

「上記複合酸化物には、Li、Mn以外に結晶構造を安定化させるための第3の元素を添加しても良い。この場合の複合酸化物は一般式 $LiMn_{2-y}X_yO_4$ で表され、Xは遷移金属元素またはB、Mg、Al、Si、Pのいずれかを表し、yは $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす実数である。」（【0013】）

「実施例3

本実施例では、正極活物質 $LiMn_2O_4$ と添加剤 Na_2SO_4 とを焼成混合し、 $LiMn_2O_4$ の結晶構造中に Na_2SO_4 を取り込んだ正極を作製した。すなわち、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 MnO_2 、 Na_2SO_4 の3者を、焼成後のLi:Mn:Naのモル比が1:1.98:0.02の割合となるように混合し、470℃、12時間の第1段階焼成と、750℃、24時間の第2段階焼成とを経て $LiMn_2O_4$ とNaの焼成物を得た。この焼成物の平均粒径は3.0 μm 、最大粒径は8 μm であった。」（【0025】）

また、リチウムマンガン複合酸化物は、通常、マンガン化合物、リチウム化合物などの原料を混合し、所定の温度で焼成することにより作製されるものであるところ（例えば、甲1の【0008】、甲6の【0032】【0039】）、甲5には、次のとおり、従来技術として、酸性溶液中で生成した電解二酸化マンガンの水酸化ナトリウムで中和することにより得られた二酸化マンガンは、ナトリウムを含有すること、このような二酸化マンガンを原料にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製すると、二酸化マンガン中のナトリウムは、リチウムマンガン複合酸化物中のリチウムイオンの吸蔵放出サイトに取り込まれることが記載されている。

「【従来の技術】…」（【0002】

「非水溶媒二次電池の正極活物質としては、従来よりバナジウム酸化物、コバルト酸化物、マンガン酸化物が用いられている。中でも、マンガン酸化物は、他の活物質に比べて環境汚染の恐れが少なく、豊富に存在し、かつ安価であるという理由から近年特に注目されている。」（【0003】）

「前記マンガン酸化物としては、二酸化マンガんに硝酸リチウムあるいは水酸化リチウムを反応させてこの二酸化マンガン中にリチウムを導入することにより得られるリチウムマンガン複合酸化物が知られている。前記二酸化マンガンは、酸性溶液中で生成した電解二酸化マンガン水酸化ナトリウムで中和することにより得られる。その結果、前記二酸化マンガンはナトリウムを含有する。このような二酸化マンガンを原料にしてリチウムマンガン複

合酸化物を作製すると、前記二酸化マンガンのナトリウムはこの複合酸化物中のリチウムイオンの吸蔵放出サイトに取込まれる。このため、二酸化マンガンの生成工程において中和剤をアンモニアに変更する等によりナトリウムが含まれていない二酸化マンガンを生成し、この二酸化マンガンをリチウムマンガン複合酸化物を作製することが行われている。前記ナトリウムを含まないリチウムマンガン複合酸化物を活性物質とする正極を備えた非水溶媒二次電池は、充放電サイクル寿命が改善される。」（【0004】）

ウ 容易想到性

上記ア、イのとおり、マンガンの溶出を抑制することによって高温保存性やサイクル特性を向上させるという周知の課題について、スピネル型マンガン酸リチウム又はこのマンガンを第3元素で置換した複合酸化物の結晶構造中に、ナトリウムが取り込まれることによってマンガンの溶出を抑制することができる、という手段が知られており（甲8）、さらに、水酸化ナトリウムで中和した電解二酸化マンガンのナトリウムが含有されており、このような電解二酸化マンガンをリチウムマンガン複合酸化物の原料として用いた場合（甲5）に、この電解二酸化マンガンのナトリウムがリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造中に取り込まれることも、広く知られていたといえる。

そうすると、スピネル型マンガン酸リチウムであって、その原料として電解二酸化マンガンをを用いる甲1発明において、高温保存性やサイクル特性を向上させるために、ナトリウムを取り込むという広く知られた手段を用いることとし、その際、水酸化ナトリウムで中和することによってナトリウムを含有することが広く知られている電解二酸化マンガンを原料として利用すること（甲5）に着目し、これを原料として使用することで $LiMn_{1.85}Li_{0.1}Al_{0.05}O_4$ の結晶構造中にナトリウムを取り込み、それによりマンガンの溶出を抑制することは、当業者が容易に想到することであると認められる。

また、電解二酸化マンガンの中和によりどの程度のpHとするか、また、ナトリウムの含有量をどの程度とするかは、ナトリウムの単なる量的条件の決定にすぎず、上記解決手段を具現化する中で適宜選択される最適条件にすぎないから、pHを2以上とするとともに、ナトリウムの含有量を0.12～2.20重量%とすることも、当業者が容易に想到することであるといえる。

(2) 被告の主張に対して

① 被告は、甲2（特開平3-93163号公報）、甲5（特開平9-73902号公報）及び甲6（特開平11-71115号公報）には、リチウムマンガン複合酸化物にナトリウムが含まれると電池の特性に問題が生じることが示されていると主張する（前記第4、1及び2(1)①）。

しかしながら、上記(1)イのとおり、甲8（特開平11-45702号公

報)には、 LiMn_2O_4 又は $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ (ただし、 x は遷移金属元素又はB, Mg, Al, Si, Pのいずれかを表し、 y は $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす実数である。)の結晶構造中にナトリウムが取り込まれることにより、マンガンの溶出が抑制されること、マンガンの溶出が抑制されれば、サイクル特性が向上することが示されている。甲2, 甲5及び甲6においては、ナトリウムが含まれることによって電池の特性に問題が生じることが示されているとしても、それが一切の使用を断念するほどの強い指摘でもない限り、当業者がこれとは異なる事項を開示する甲8の解決手段を採ることは、どの先行技術を用いるかという当業者の通常の創作過程で生じる選択にすぎないことである(現に、甲5においては、ナトリウムの含有を一定の範囲内で推奨している。なお、上記(1)アで甲6を、同イで甲5を引用したのは、従来技術を明らかにする限度である。)。そして、甲2, 甲5及び甲6の各記載は、一定の範囲での電池の特性の低下を示唆する程度のもにすぎないから、甲1発明において、原料である電解二酸化マンガンとして、水酸化ナトリウムで中和することによってナトリウムを含有するものを用いることは、甲2, 甲5及び甲6の記載事項により阻害されるものではない。

被告の上記主張は、採用することができない。

② 被告は、甲8(特開平11-45702号公報)は、リチウムマンガン複合酸化物にナトリウム、ナトリウム化合物を添加剤として加える手法を開示しているだけであり、ナトリウムで中和された電解二酸化マンガンを用いることを示すものではないと主張する(前記第4, 2(1)①)。

被告が主張するように、甲8には、ナトリウムで中和された電解二酸化マンガンを用いること自体についての記載はない。しかしながら、上記(1)イのとおり、甲8には、 LiMn_2O_4 にナトリウム、ナトリウム化合物を物理的に混合する方法でもよいし、 LiMn_2O_4 を作製する際に、その原料物質を混合する段階でナトリウムの水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの添加剤を加えて焼成を行って LiMn_2O_4 の結晶構造中に取り込ませてもよいことが記載されていると理解できる。そして、水酸化ナトリウムで中和したことによりナトリウムを含んでいる二酸化マンガン为原料にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製すれば、その複合酸化物の結晶構造にナトリウムが取り込まれることが広く知られていたことも、上記(1)イのとおりである。そうであれば、甲1発明のスピネル型マンガン酸リチウムの製造において、甲8発明の添加剤として加える方法に代えて、原料である電解二酸化マンガんに従来から知られていた水酸化ナトリウムで中和することによりナトリウムを含有するものを用いること(甲5)とするのは、格別な創意を要することではない。当業者は、甲1発明のスピネル型マンガン酸リチウムにナトリウムを含有した場合に、高温保存性、サイクル特性の向上という効果が改善されることをあらかじめ予想できているのであり、その原料として、従来技術として甲5に開示されている周知の手段を選択しただけでは、容易想到性を否定することはできない。

被告の上記主張は、採用することができない。

③ 被告は、本件発明1のように電解二酸化マンガンの中和時にナトリウムが含有されることと、甲8発明のようにナトリウムやナトリウム化合物を添加剤として用いたことによってナトリウムが含有されることは同視できないと主張する（前記第4，2(1)①）。

しかしながら、前記のとおり、ナトリウム中和型電解二酸化マンガンのリチウム原料、置換元素などの原料を混合し、所定の温度で焼成することにより作製されるリチウムマンガ複合酸化物を製造する本件発明1においては、原料である電解二酸化マンガに含まれるナトリウムは、最終的に、作製されたスピネル型マンガ酸リチウムの結晶構造中に取り込まれるものと理解される。一方、甲8発明は、 $LiMn_2O_4$ 又は $LiMn_{2-y}Al_yO_4$ （ただし、 x は遷移金属元素又はB，Mg，Al，Si，Pのいずれかを表し、 y は $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす実数である。）を作製する際に、原料物質を混合する段階でナトリウムの水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの添加剤を加えて焼成を行うことで $LiMn_2O_4$ 又は $LiMn_{2-y}Al_yO_4$ の結晶構造中にナトリウムを取り込むものと理解される。本件発明1と甲8発明とは、その作製手順が一部異なるものの、いずれも、結晶構造中にナトリウムが取り込まれることによってマンガンの溶出を抑制する点で物の構成としては同等のものを製造しており、両発明の間に実質的な相違はないといえることができる（電解二酸化マンガ中のナトリウムがリチウムマンガ複合酸化物の結晶構造に取り込まれることは、甲5に開示されている。）。そして、本件明細書からは、本件発明1が、これと異なる機序、効果を有するとする記載を見出すことはできない。

被告の上記主張は、採用することができない。

④ 被告は、スピネル型マンガ酸リチウムにおいて、電解二酸化マンガにおける中和化合物の種類、pH値、ナトリウム又はカリウムの含有量、マンガンの置換元素及びその量、焼成温度がいかなる条件であればマンガンの溶出が抑制されるのか、また、いかなる高温特性が得られるのか明らかではないから、当業者といえども本件発明1の効果を予測することはできないと主張する（前記第4，2(1)③及び同(2)②）。

しかしながら、本件発明1と甲1発明との相違点は、電解二酸化マンガに関するものに限られたものであるところ、上記(1)ア、イのとおり、非水電解質二次電池の正極材料として用いられるスピネル型マンガ酸リチウムの結晶構造中にナトリウムが取り込まれることによりマンガンの溶出が抑制されることは、従来から知られていたことである。

そして、前述のとおり、電解二酸化マンガについて、中和によりどの程度のpHとするか、また、ナトリウムの含有量をどの程度とするかは、ナトリウムの単なる量的条件の決定にすぎず、解決手段を具現化する中で適宜選択される最適条件にすぎないところ、本件発明1の数値限定の量的範囲に従来技術と対比した臨界性はなく、当業者ならば単純な試行錯誤を重ねることによってい

ずれは達する数値であるから、容易に想到することであるといえる。

また、本件発明1の高温保存性や高温サイクル特性等の向上との効果は、マンガンの溶出を抑制することにより生じる効果そのものであり、また、その量的効果も格別顕著なものとは認められず、当業者が予測し得る範囲内のものである。

したがって、被告の上記主張は採用することができない。

(3) まとめ

以上によれば、本件発明1は、甲1発明に甲5及び甲8発明を含む周知技術を適用すれば、容易に想到することができたものと認められ、本件発明1を容易に想到することができないとした審決には、誤りがある。

そして、この誤りは、審決の説示に照らせば、本件発明2～本件発明6についても容易に想到することができないとした審決の判断に影響するものである。

結 論

よって、原告が主張する**取消事由2**は理由があり、その余の点について判断するまでもなく、審決は取り消されるべきものであるから、主文のとおり判決する。

【論 説】

1. 本件は、本件特許第4274630号の特許権者が原告として東京地判平成26年7月10日によって特許権侵害行為差止等請求事件（E-17）を勝訴したのに対し、本件では被告（審判被請求人）として敗訴した特許無効審決の取り消し請求事件であり、知財高裁では1日前の平成26年7月9日に判決言渡しをしたのである。しかし、筆者は、本件判決については後日知ったことから、ここでの紹介が1か月ずれることになった次第である。

2. さて、本件特許発明の「特許請求の範囲」は請求項1～6から成るものであるところ、原告（審判請求人）が審判における口頭審理陳述要領書で主張したのは、甲1，甲7，甲9，甲10の公知文献に記載された発明に基づく容易想到性であったところ、これを審判長は、請求の要旨の変更となるとして、審判請求を不成立としたのである。筆者には、特許無効審判の請求書のどこの補正が、要旨の変更となる（特131条の2）と認定されたのかは不明であるけれども、知財高裁においては、この点については論及されていない。

3. そこで、裁判所は、メインクレームである請求項1に係る本件発明1に対して、「甲1，甲5及び甲8の各発明を含む周知技術」を本件発明1に適用すれば、容易に想到することができると認定したのである。すると、甲1，甲5，甲8の各発明以外の「周知技術」については、あえて挙証するまでもなく、当業者であれば何人も承知している技術であるということになるのであろう。

しかし、「周知技術」という一般的概念を使用することによって、本件の請

求項1に係る本件発明1に対して、問題なく特許無効事由を有していることになる、と認定することはおかしいと思う。

4. 本件特許発明に対する本件無効審決が本件判決によって差し戻された後、無効が確定することになれば、本件特許権は設定登録日に遡及して消滅することになるから、別件の東京地判平成26年7月10日は、控訴請求後に知財高裁によって、控訴請求の認容判決により終結することになるだろう。

しかしながら、いずれの事件の当事者のうち、特に特許権侵害差止等請求を受けた被告は、同時に原告の特許権に対する無効審決の取消請求をしている原告（審判請求人）の立場から、前記侵害差止等請求の訴訟手続きの中止を申立てる（特168条2項）ことをしなかったのだろうか。また、仮に申立てた時に、侵害裁判所の方はそれに応ずることをしなかったのだろうか。

[牛木 理一]