

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7316772号
(P7316772)

(45)発行日 令和5年7月28日(2023.7.28)

(24)登録日 令和5年7月20日(2023.7.20)

(51)国際特許分類	F I			
C 2 5 D 1/04 (2006.01)	C 2 5 D	1/04	3 1 1	
C 2 5 D 1/00 (2006.01)	C 2 5 D	1/00	3 1 1	
H 0 1 M 4/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/04		A
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13		
H 0 1 M 4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66		A
請求項の数 16 (全16頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2018-191627(P2018-191627)	(73)特許権者	591057290 長春石油化学股 分 有限公司 台湾台北市中山區松江路3 0 1 號7 樓
(22)出願日	平成30年10月10日(2018.10.10)	(74)代理人	110001070 弁理士法人エスエス国際特許事務所
(65)公開番号	特開2019-99911(P2019-99911A)	(72)発明者	黄 慧芳 台湾台北市松江路3 0 1 號7 樓
(43)公開日	令和1年6月24日(2019.6.24)	(72)発明者	鄭 桂森 台湾台北市松江路3 0 1 號7 樓
審査請求日	令和3年10月8日(2021.10.8)	(72)発明者	賴 耀生 台湾台北市松江路3 0 1 號7 樓
(31)優先権主張番号	15/782,494	(72)発明者	周 瑞昌 台湾台北市松江路3 0 1 號7 樓
(32)優先日	平成29年12月4日(2017.12.4)	審査官	瀧口 博史
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池集電体に用いられる銅箔

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

26.7 ~ 329.4 g / m²の範囲にある単位面積重量、および最大値 Y 1 (N) と最小値 Y 2 (N) との間にある突刺強力を有する電解銅箔であって、

前記値 Y 1 は、下記の式 1 で計算され、

【数 1】

$$\text{式1} : Y 1 = -0.00007 * X^2 + 0.075 * X - 1.3373$$

前記値 Y 2 は、下記の式 2 で計算され、

【数 2】

$$\text{式2} : Y 2 = 0.00003 * X^2 + 0.0247 * X - 0.6454$$

そのうち、式 1 および式 2 のいずれにも、X は、電解銅箔の単位面積重量 (g / m²) を示し、また、式 1 および式 2 のいずれにも、Y は、電解銅箔の突刺強力 (N) を示す、電解銅箔。

【請求項 2】

沈積側を有する電解銅箔であって、

前記沈積側の表面粗度 (R z) は 0.4 ~ 2.0 μ m の範囲である、請求項 1 に記載の

電解銅箔。

【請求項 3】

1 μm^2 あたりのボイドの個数が5未満である電解銅箔であって、
前記ボイドの個数は、前記電解銅箔の横断面をFIBで加工し、二次電子検出を使用し
て3 kVで動作させたFIBで得られた50,000倍拡大の面積1 μm^2 のSEM画像で
計測される、請求項2に記載の電解銅箔。

【請求項 4】

ドラム側および沈積側を有する電解銅箔であって、
前記ドラム側および沈積側はそれぞれ粒度を有する粒子を含み、
前記ドラム側と前記沈積側の粒度の差は0.05 ~ 0.55 μm の範囲である、請求項
1に記載の電解銅箔。 10

【請求項 5】

請求項1に記載の電解銅箔を製造する方法であって、
銅含有電解液から前記銅箔を電解する工程を含み、
前記電解液は200 ~ 500 ppmのニッケルをさらに含む、電解銅箔の製造方法。

【請求項 6】

請求項1に記載の電解銅箔を含む、充電可能な二次電池。

【請求項 7】

リチウム含有電池である、請求項6に記載の充電可能な二次電池。

【請求項 8】

20

ドラム側および沈積側を有する電解銅箔であって、
前記沈積側およびドラム側はそれぞれ粒度を有する粒子を含み、
前記ドラム側と前記沈積側の粒度の差は0.55 μm 未満であり、かつ、前記電解銅箔
の1 μm^2 あたりのボイドの個数は5未満であり、
前記ボイドの個数は、前記電解銅箔の横断面をFIBで加工し、二次電子検出を使用し
て3 kVで動作させたFIBで得られた50,000倍拡大の面積1 μm^2 のSEM画像で
計測される、請求項1に記載の電解銅箔。

【請求項 9】

前記ドラム側および沈積側の突刺強力は少なくとも0.04 Nである、請求項8に記載の
電解銅箔。 30

【請求項 10】

前記沈積側の表面粗度(Rz)は2.0 μm 未満である、請求項8に記載の電解銅箔。

【請求項 11】

ニッケルをさらに含む電解銅箔であって、
前記ニッケルは前記銅箔の沈積と同時に電解する、請求項8に記載の電解銅箔。

【請求項 12】

請求項8に記載の電解銅箔表面に固結された負極活物質を含む、負極。

【請求項 13】

請求項12に記載の負極を含む、充電可能な二次電池。

【請求項 14】

40

正極と負極がセパレータにより分離されて交替的に積み重ねた形態であり、
前記交替的に積み重ねた形態において、少なくとも一つの集電体は負極活物質を含む、
請求項13に記載の充電可能な二次電池。

【請求項 15】

請求項14に記載の充電可能な二次電池を含む、電気自動車。

【請求項 16】

高容量の充電可能な二次電池に用いられる負極を製造する方法であって、
負極活物質を請求項1に記載の銅箔に固結する固結工程を含み、
前記固結工程は、前記負極活物質を前記銅箔に置き、前記負極活物質および前記銅箔と
の両方に高い圧力を印加し、前記負極活物質をプレスして、前記負極活物質と前記銅箔を
50

固結することを含む、高容量の充電可能な二次電池に用いられる負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、様々な用途に適用される箔を作製する、突刺強力 (puncture strength) を有する銅箔に関する。このような銅箔は、集電体として、充電可能な二次電池、特に高容量を有するリチウム二次電池に用いられることができる。また、前記銅箔の製造方法、リチウム二次電池に用いられる負極の製造方法、および高容量リチウム二次電池にも関する。

【背景技術】

【0002】

電気化は、世界全体の持続可能な開発にとって不可欠であるクリーンかつ効率的な輸送システムを達成するための、最も実行可能な方法である。近い将来に、ハイブリッド電気自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV) および純粋なバッテリー電気自動車 (BEV) を含む電気自動車 (EV) は、クリーン自動車市場を支配すると推測される。2020年までに、新車販売数の半分以上がEVモデルになると予想される。輸送システムにおいてこの革命的な変化をもたらすキーテクノロジーは電池である。EV電池は、ノートパソコンや携帯電話などの民生用電子装置に使用される電池とはまったく異なる。EV電池は、限られたスペースおよび重量において、高出力 (100kWまで) および高エネルギー容量 (数十kWまで) を有するとともに手頃な価格を有することが要求される。現在、EVに使用されている2つの主要な電池タイプは、ニッケル金属水素化物 (NiMH) 二次電池とリチウム二次電池である。技術が成熟したので、現在市場で入手できるHEVは、ほぼすべてはNiMH電池を使用している。より高い比エネルギーおよびエネルギー密度が得られる見込みがあるので、EV、特にPHEVおよびBEVにおいて、リチウム二次電池の応用が急速に拡大すると予想される。

【0003】

リチウム二次電池の負極集電体は、一般的に銅箔で作製される。負極は、ペースト状に加工された炭素粉末または他の負極活物質を銅箔 (集電体) の表面に塗布し、前記ペーストを乾燥させ、ロール圧延等の加圧で前記負極活物質をプレスして平坦化ことにより、形成される。その後、この銅箔と圧延された負極活物質との複合材、セパレータ、および正極活物質が塗布されたアルミニウム箔を巻回して、円筒形リチウム二次電池を形成する。

【0004】

前記リチウム二次電池の新たに期待される形態は、積層型リチウム二次電池である。積層型リチウム二次電池は、従来の円筒形電池に比べてより高い放熱性があると言われる。これは、積層型リチウム二次電池は、広い表面積を有し、より良く放熱できるので、充放電による電池全体の温度上昇を抑えることができるからである。このため、積層型電池を採用する電気自動車は、熱対策を簡素化することができる。

【0005】

リチウム二次電池のエネルギー密度および容量が増加するにつれて、負極活物質の体積収縮率への要求が増大し、集電体の強度への要求も増加している。特に、充放電反応の過程において、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) またはその類似物を含む金属合金系負極活物質は、従来の炭素材料に比べて数倍～数十倍の体積膨張がある。

【0006】

安定で優れた電池性能特性を有する銅箔を製造するためには、銅箔の製造過程において銅箔に多くの重要な特性を与えるべきである。それらの特性の中に、前記銅箔を高容量の充電可能な二次電池の集電体として使用するために適切な突刺強力が含まれる。適切な突刺強力を有することにより、前記銅箔が充放電サイクルの過程において破損する可能性または確率が低下する。一方、負極活物質は銅箔に密着している。充放電サイクルの繰り返しにより活物質層の体積が膨張する場合、応力が負極に作用するという欠点がある。高い膨張率および収縮率を有する電極を充電可能な二次電池に使用すると、この電池の使用期

10

20

30

40

50

間内において、充放電サイクルが何度も繰り返され、前記電極の銅箔に応力を繰り返して与えるため、負極が破損され電池の容量が大幅に低下する恐れがある。負極の製造過程において負極活物質を銅箔に圧着するために比較的高い圧力が必要な高容量のリチウム二次電池では、負極活物質を銅箔に圧着する過程でのプレス工程において、銅箔がより破損しやすくなる。

【0007】

鋭意研究の結果、本発明者らは、高容量のリチウム二次電池における集電体として適用する銅箔は、ある数値範囲内の突刺強力を有する必要があるが、プレスにより負極活物質を銅箔に固結させる製造過程において破裂するほど脆すぎではないことを発見した。以下に詳細に説明するような高容量のリチウム二次電池に適用される銅箔を製造しようとする際、様々な要因は効果を発揮する。優れた電池容量特性およびサイクル特性が得られる充電可能な二次電池、電気工具、電気自動車および蓄電システムを提供することが望ましい。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、適切な突刺強力を有する銅箔を提供することを目的としており、前記銅箔は、リチウム二次電池の集電体として適用されるが、プレスにより活物質を銅箔に固結させる製造過程において破裂するほど脆すぎではない。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明者らは、銅箔の製造方法であって、電流の影響下で、液状の銅含有電解液から銅をドラムに電解させることにより、ドラム側（前記銅箔の製造過程において前記ドラムと接触する側）および対向側または沈積側を有する銅箔を製造する方法を提供し、前記沈積側と前記ドラム側の粒度の差が小さい。

【0010】

液状の銅含有電解液に無機金属および/または有機添加剤が存在することにより、銅箔の沈積側とドラム側の粒度の差および電解で発生するポイドの数を減少させる。本発明に従って製造された銅箔は、リチウム二次電池の集電体として適する突刺強力を有する。

【0011】

30

また、本発明者らは、銅箔の表面粗度（ R_z ）が大きいと、負極活物質を用いて均一な厚さで銅箔に塗布することが困難となることを発見した。このため、沈積側の表面粗度（ R_z ）は2.0マイクロメートル（ μm ）以下であることが望ましい。沈積側の表面粗度 R_z が0.4 μm 未満であると、負極材料との密着性が低下する傾向がある。したがって、表面粗度 R_z が0.4 μm 以上であることが好ましい。銅箔のより好ましい表面粗度の範囲は、0.8 μm ～1.7 μm である。更に好ましい範囲は1.0 μm ～1.6 μm である。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、集電体として、充電可能な二次電池、特に高容量を有するリチウム二次電池に用いられることができる電解銅箔を提供する。また、本発明は、前記電解銅箔の製造方法、リチウム二次電池に用いられる負極の製造方法、および高容量リチウム二次電池をも提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】銅含有電解液から銅を回転ドラムに電解させた後、前記ドラムから箔を分離し、錆防止剤を前記箔に塗布し、前記箔をスプールに巻回することにより、銅箔を製造するプロセスおよび装置の模式図である。

【図2】銅箔に活物質を塗布して負極を形成するプロセスの模式図であって、乾燥工程とプレス工程とを含み、前記活物質を前記銅箔に固結させた後、スリット加工または巻回が

50

行われることを示す模式図である。

【図 3】巻回することにより円筒形電池を形成することを示す模式図である。

【図 4】積層することにより積層型電池を形成することを示す模式図である。

【図 5】銅箔におけるポイドの存在を例示的に示す走査型電子顕微鏡（「SEM」）画像である。

【図 6】本発明の一つの実施形態に係る電解銅箔の単位面積重量と突刺強力との関係を示す回帰曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

様々な実施態様を理解しやすくするために、いくつかの図面に使用されるように、異なる図面における類似な要素は共通の数字表記が付けられる。

10

本発明の明細書および特許請求の範囲に用いられるもののように、表面粗度は、「Rz」標準に準じて（小坂研究所製の「型表面粗さ・輪郭形状測定機（型番：SE1700）」を使用し、JIS B 0601 - 1994を採用する）測定されて提供する。他の表面粗度測定システムも存在しているが、すべての表面粗度測定システムが同等ではない。このRz標準により、結果は10点の平均値で示す。

【0015】

図 1 に示すように、電解銅箔を製造するための典型的な装置 10 を例示的に説明する。回転可能な金属負極ドラム 11 は、銅含有電解液 12 に対して、部分的に浸漬される位置に配置される。不溶性金属正極 13 は、前記銅含有電解液 12 と接触して配置され、前記銅含有電解液 12 に溶解しないことが好ましい。前記不溶性金属正極 13 は、前記金属負極ドラム 11 の下半部付近に配置され、前記金属負極ドラム 11 を囲む。前記回転可能な金属負極ドラム 11 の表面 14 は、研磨されて鏡面仕上げ処理を行うことにより、銅箔 21 のドラム側 15 に同様な処理を施してもよい。ロール 16、17、18 は、前記銅箔をドラム表面 14 から剥離することに寄与する。銅箔 21 のドラム側 15 と反対する側は、沈積側 19 と呼ばれる。これは、形成するとき、沈積側 19 は、銅含有電解液 12 と接触するためである。銅箔 21 は、前記の装置を用いて、負極ドラム 11 と正極 13 との間に銅含有電解液 12 を流させ、前記正極と負極との間に直流電流（DC）を印加し、負極ドラム 11 の表面 14 に銅を沈積させ、所定の厚さを得た際、負極ドラム 11 から電解銅箔 21 を剥離して分離することにより、連続的に製造される。負極ドラム 11 の表面から取った銅箔 21 は、すぐさらに処理されてもよく、スプール 20 に巻回して貯蔵してもよい。

20

30

【0016】

さらに、図 1 は、負極ドラム 11 から取った銅箔 21 がすぐさらに処理される模式的な実施形態を例示的に示す。銅箔 21 は、ロール 17 を通過して、錆防止処理タンク 22 に入る。処理タンク 22 には、錆防止および/または銅箔 21 の特性を保護するために銅箔 21 に施すための、有機剤溶液のような処理溶液、または亜鉛系錆防止剤もしくはクロム系錆防止剤を含有する溶液を有する。銅箔 21 のドラム側 15 に金属層（例えば、上記の錆防止金属の 1 つ）を電解させることが望まれる場合は、電極 23、24 を使用できる。銅箔 21 の沈積側 19 に金属を電解させることが望まれる場合は、別の電極 26 を提供する。一連のロール 18、28、29、30、32 は、銅箔 21 を搬送して処理タンク 22 を通過させて離させる。前記銅層の厚さに比べて、錆防止層の厚さが比較的薄いと望まれるので、銅箔 21 の表面に悪影響を与えないように、エアナイフ 33、34、35 および 36 を用いて、前記錆防止層を注意深く調節して乾燥させる。他の追加層または異なるタイプの層を増加させることを目的とする場合は、追加の処理タンク（図示せず）を提供できる。処理後、銅箔 21 は、スプール 20 に巻回して貯蔵または搬送することができる。

40

【0017】

前記銅含有電解液 12 は、硫酸溶液に銅線を入れて硫酸銅含有溶液を調製することにより形成することができる。銅線を使用することにより、前記銅の銅含有量を 99.9% 以上の純銅を含むように容易に調整することができる。

50

【 0 0 1 8 】

電解銅箔 2 1 におけるボイドの存在を制御する目的を実現するために、無機金属成分、特にニッケル成分を、銅含有電解液に添加することが好ましい。前記ニッケル成分の含有量が高すぎると、前記ボイドが形成されやすくなり、銅箔の導電性が低下する。ニッケル成分の含有量が低すぎると、銅箔のドラム側と沈積側の粒度の差が大きくなり、電池のサイクル特性が低下する傾向がある。一般的に、前記ニッケル成分は、200 ~ 500 ppm (百万分率) の量で電解液中に存在することが望ましい。

【 0 0 1 9 】

前記銅含有電解液に、他の添加剤を添加して、得られる銅箔 2 1 のドラム側と沈積側の粒度の差を調整することもできる。これらの添加剤は、ゼラチン、塩化物イオン、3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム (MPS、HOPAX Company)、ポリエチレングリコール (PEG - 2000、Sigma - Aldrich Company から入手可能) およびトリメチルチオ尿素を含むが、これらに限定されない。

【 0 0 2 0 】

以下の表 3 の実施例および比較例に示すように、これらの成分の変化は、製造された銅箔の得られる特性に影響を与える。

図 2 は、電池成分の形成の例示図である。活物質とバインダーとのスラリーを塗布装置 4 0 に供給し、連続的または不連続的に銅箔 2 1 に設置させる。設置されたスラリーをオープンの中に高温で乾燥させて、スラリー中の溶剤を除去する。適切な温度は、140 ~ 170 であり、好ましくは 160 であり、その同時に、必要な乾燥度を達成するためにオープン 4 2 内での滞留時間を調整する。典型的には、活物質 4 1 と銅箔 2 1 との両方がロールプレス機 4 5 のような圧延装置のロールニップを通過する際、ロールプレス機 4 5 において対向するロール 4 3、4 4 が高い圧力を印加して、活物質 4 1 を銅箔 2 1 に固結させる。2800 ~ 3200 psi (重量ポンド毎平方インチ) 程度、好ましくは 3000 psi 程度の高い圧力を印加することにより、前記活物質を緻密化させて、銅箔 2 1 に活物質の固結体 (consolidated mass) を形成する。前記活物質のスラリーを間欠的に設置させるか否かに応じて、前記活物質のスラリーを間欠的に設置させた場合は、銅箔 2 1 と固結された活物質 4 6 とをスリットして、積層型電池を製造するための独立負極 4 7 を形成するか、あるいは、前記活物質のスラリーを銅箔 2 1 に連続的に設置させた場合は、固結された材料を巻回して、連続負極 4 8 として円筒状電池の製造に使用する。

【 0 0 2 1 】

図 3 は、円筒形電池 5 0 の形成を例示的に説明する。前記電池において、連続負極 4 8 は、正極活物質 5 2 を含むアルミニウム箔およびそれらの間にあるセパレータ 5 3、5 4 と一緒に巻回して、電池缶 5 5 に封止され、円筒形電池 5 0 を形成する。連続負極 4 8、前記正極活物質 5 2 を含むアルミニウム箔およびセパレータ 5 3 の巻回数によって、最終的な電池の直径を決定する。円筒形リチウム二次電池 (巻回型電池ともいう) は、2 つの長い帯状に切断された正極と負極を有し、前記正極、負極、および前記正極と負極を分離させるように保持するセパレータを、一緒に円筒形の芯軸に巻回され、巻回型電池 (イギリスでは「スイスロール」とも呼ばれる) を形成する。このため、円筒形電池は、2 つの電極ストリップしか有していないので、電池の構造を顕著に単純化する。円筒形のデザインは、良好なサイクル能力を有し、長い使用寿命を提供し、経済的であるが、このような電池は重くて、そのスペースキャパシティのため、パッケージ密度が低い。円筒形電池は、よくポータブル用途に使用される。

【 0 0 2 2 】

一方、図 4 に例示的に示される積層型電池 6 0 は、固結された負極活物質を図 2 の負極 4 7 のような銅箔に積み重ね、当該負極とアルミ箔の上に位置する正極活物質とを交替的に積み重ね、かつ、負極と正極との間にセパレータを置くことを十分な量を形成するまで行って、積層のプラスチックシールに配置し、電解質を充填して封止することにより、形成される。積み重ねられた交替的な積層から、正接続用と負接続用のリード線 6 1、6 2

10

20

30

40

50

をそれぞれ提供できる。高エネルギー容量を得るためには、銅箔の厚さを薄くする必要があり、これは同体積のリチウム二次電池においてより多い活物質を用いることができるためである。

【0023】

銅箔21の厚さの減少とは、銅箔におけるポイドがいずれも銅箔を貫通するピンホール
の効果を有することを意味する。これは、50,000倍拡大のSEM画像である図5で
例示的に説明される。FEI社製のNova NanoLab 200 DB-FIB(double beam focused ion beam、すなわち、二重ビーム-集束
イオンビーム)-SEM(Scanning Electron Microscope、すなわち、走査型電子顕微鏡)を用いて、前記銅箔の横断面をFIBで加工する。二次電
子検出(secondary electron detection)を使用して3000ボルト(3kV)で動作させたNova NanoLab 200 DB-FIBで得ら
れる50,000倍拡大の面積 $1\mu\text{m}^2$ のSEM画像を示し、ポイドの数を計測する。図5
に示すように、サンプルにおいて、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の円直径を有するポイド71、72
等の個数を数える。

10

【0024】

<測定方法>

1. 突刺強力

各電解銅箔から長さ120mm×幅30mmのサイズの試験片を切り、万能試験機(I
MADA製のTKS-20N)を用いて、針貫入試験(needle penetration test)を行った。この測定は、室温(15~35)で実施され、針はRE
NISHAWまたはMitutoyo製のMS2-1R7を用いて、貫入速度は50mm
/分間であった。試験片に銅箔の突刺を行うときに、当該銅箔に作用する最大荷重を読み
取った。試験片の荷重から求めた値を突刺強力(N)とした。各サンプルの沈積側および
ドラム側に対して、前記測定をそれぞれ5回行った。次に、各側の5回の測定平均値から
、沈積側およびドラム側の穿孔強度を算出した。次いで、各側の穿孔強度の平均値を求め
ることにより、電解銅箔の穿孔強度を決定した。

20

【0025】

2. 単位面積重量および厚度

各電解銅箔から長さ100mm×幅100mmのサイズの試験片を切り、メトラー・ト
レド社(Mettler Toledo International Inc.)製のAG-204型精密天秤を用いて、前記試験片を測定した。各試験片について、得られた数
値に100を掛けて単位面積重量(g/m^2)を得た。電解銅箔の厚さとは、IPC-TM
-650の試験方法2.4.18を用いて測定された平均厚さであった。

30

【0026】

【数1】

平均厚さ(μm) = サンプルの重量(グラム) / (サンプルの面積(平方メートル)
×電解銅の密度)

40

【0027】

本発明において、電解銅の密度は $8.909\text{ gm}/\text{cm}^3$ であった。

【0028】

3. 粒度

Gatan Iilion IIのCP(Cross-section Polisher
、すなわち、横断面研磨機)を用いて、銅箔の横断面を加工した。EBSD(Elect
ron Back Scatter Diffraction、すなわち、電子後方散乱回
折)により、CP加工された所定の断面を観察し、銅箔の粒度を測定した。SEMとして
は、JEOL社製のJSM-6500Fおよびオックスフォード・インストゥルメンツ社
(Oxford Instruments)製のNordlysNanoのEBSD検出

50

器を用いた。分析ソフトウェアは、Axtec HKL、KHL Channel 5があった。本発明の明細書に使用される測定は、KHL Channel 5を使用した。表面から2 μmの深さ方向におけるEBSDによる分析で、ドラム側および沈積側の粒度を得た。
【0029】

4. 充放電循環試験

下記のように、積層型リチウム二次電池を作製し、高レート(high c-rate)充放電試験を行った。下記の表1に示すように、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を正極材料の溶剤(固液比は195重量%、すなわち、正極材料100g:NMP195g)として使用し、正極スラリーを得た。また、NMPを負極材料の溶剤(固液比は60重量%、すなわち、負極材料100g:NMP60g)として使用し、負極スラリーを得た。

【0030】

【表1】

正極材料の配合処方：正極材料の総重量に基づく	
正極活物質 (LiCoO ₂)	89 重量%
導電性添加剤 (片状黒鉛 (Flaked graphite)、KS6)	5 重量%
導電性添加剤 (導電性炭素粉末、Super P [®])	1 重量%
溶剤系バインダー (PVD1300)	5 重量%
負極材料の配合処方：負極材料の総重量に基づく	
負極活物質 (MGPA)	93.9 重量%
導電性添加剤 (導電性炭素粉末、Super P [®])	1 重量%
溶剤系バインダー (PVDF6020)	5 重量%
シュウ酸	0.1 重量%

【0031】

上記負極活物質をスラリーとして銅箔に塗布し、正極スラリーをアルミ箔に塗布した。溶剤を蒸発させた後、正極および負極をそれぞれ独立的に加工し、所定のサイズにスリットした。その後、負極と正極を交替的に積み重ねつつ、セパレータ(セルガード社製)を前記負極と前記正極との間に挟ませて、積層フィルムの成形容器に入れた。前記容器に電解質で充填し、封止して、電池を形成した。積層型電池のサイズは、41mm×34mm×53mmであった。充電モードは、定電流-定電圧(constant current-constant voltage、すなわち、CCCV)モードであり、充電電圧が4.2Vであり、充電電流が常に5Cであった。放電モードは、定電流(CC)モードであり、放電電圧が2.8Vであり、放電電流が5Cであった。充放電試験は、高温(55)で行った。サイクル寿命とは、電池の公称容量(nominal capacity)が初期の定格容量(rated capacity)の80%を下回る前に、電池が実行できる充放電サイクル数で定義される。負極破断試験を経た場合のみ、銅箔にサイクル寿命試験を実施する。

【0032】

5. 表面粗度(Rz)

JIS B 0601-1994の方法に基づき、型表面粗さ・輪郭形状測定機(小坂研究所製、SE1700シリーズ)を用いて、測定した。Rz(10点平均粗さ)は、サンプリングされた基準長さの範囲内の粗度曲線において、各平均標高から最も高い5つのピークの平均値と、各平均標高から最も低い5つの谷底の平均値との総合(マイクロメートル(μm)に基づく)から得られた。

【0033】

6. ボイドの個数

FEI社製のNova NanoLab 200 DB-FIB(二重ビーム-集束イオ

10

20

30

40

50

ンビーム) - SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて、銅箔の横断面をFIBで加工した。二次電子検出を使用して3kVで動作させたNova NanoLab 200 DB-FIBで得られた50,000倍拡大の面積 $1\mu\text{m}^2$ のSEM画像を示し、ポイドの数を計測した。下記の表3の実施例および比較例において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の円直径を有するポイドの数をそれぞれ数えた。

【0034】

7. 負極の破断

溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、下記の表2に示す負極材料を固液比60%(負極材料100g:NMP60g)で、負極スラリーを作製した。前記負極材料配合成分を混合した後、負極スラリーを銅箔の表面に5m/分間の速度(mpm)で200 μm の厚さになるまで塗布し、次いで、160のオーブンで乾燥した。次に、負極(銅箔+負極活物質)を加工した。プレス装置のロールのサイズは、直径250mm \times 幅250mmであり、前記ロールの硬度は62~65HRCであり、前記ロール材料は高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)であった。1m/分間(メートル/分間)のプレス速度および3000psiの圧力を使用し、銅箔と負極活物質との界面が破壊されるか(表4において「OK」と記載)否か(表4では「NG」と記載)を観察した。

【0035】

【表2】

負極材料	負極材料の総重量に基づく
負極活物質(メソフェーズ黒鉛粉末アノード、MGPA)	93.9重量%
導電性添加剤(導電性炭素粉末、Super P [®])	1重量%
溶剤系バインダー (PVDF6020、すなわち、ポリフッ化ビニリデン)	5重量%
シュウ酸	0.1重量%

【0036】

< 実施例および比較例の結果 >

以下の表3は、実施例および比較例における銅箔を製造するためのパラメータ条件を示す。以下の表4は、パラメータ条件を変更させることにより、実施例および比較例で製造された銅箔の得られた特性に対する影響を例示的に説明する。これらの条件は、本発明のリチウム二次電池に用いられる電解銅箔を実現するための、追加的かつより有利な条件であることを理解されたい。本発明の範囲内において、上記の技術的特徴および下記の技術的特徴(例えば、実施例)は、自由にお互い組み合わせ、新規または好ましい技術的解決策を成すことができることを理解されたい。また、文面を簡潔するために、これらを省略する。

【0037】

10

20

30

40

50

【表 3】

	条件										
	電解銅箔の製造									表面防錆処理	
	CuSO ₄ 5H ₂ O (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Cl (ppm)	電流 (ASD)	温度 (°C)	PEG-2000 (ppm)	トリメチルチオ尿素 (ppm)	MPS (ppm)	Ni (ppm)	CrO ₃ (g/L)	電流密度 (A/dm ²)
実施例1	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例2	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	207	1.5	0.5
実施例3	300	100	50	33	45	1.00	0.65	1.35	498	1.5	0.5
実施例4	300	100	50	33	45	1.00	0.65	1.35	207	1.5	0.5
実施例5	300	100	50	33	45	1.45	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例6	300	100	50	33	45	1.45	1.45	1.35	207	1.5	0.5
実施例7	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	498	1.5	0.5
実施例8	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例1	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例2	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
比較例3	300	100	50	33	45	1.00	0.65	1.35	612	1.5	0.5
比較例4	300	100	50	33	45	1.00	0.65	1.35	98	1.5	0.5
比較例5	300	100	50	33	45	1.45	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例6	300	100	50	33	45	1.45	1.45	1.35	98	1.5	0.5
比較例7	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	612	1.5	0.5
比較例8	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	98	1.5	0.5
比較例9	300	100	50	33	45	1.00	1.55	1.35	498	1.5	0.5
比較例10	300	100	50	33	45	1.00	1.55	1.35	207	1.5	0.5
比較例11	300	100	50	33	45	1.00	0.55	1.35	498	1.5	0.5
比較例12	300	100	50	33	45	1.00	0.55	1.35	207	1.5	0.5
比較例13	300	100	50	33	45	1.45	1.55	1.35	498	1.5	0.5
比較例14	300	100	50	33	45	1.45	1.55	1.35	207	1.5	0.5
比較例15	300	100	50	33	45	1.45	0.55	1.35	498	1.5	0.5
比較例16	300	100	50	33	45	1.45	0.55	1.35	207	1.5	0.5
比較例17	300	100	50	33	45	0.90	1.45	1.35	498	1.5	0.5
比較例18	300	100	50	33	45	0.90	1.45	1.35	207	1.5	0.5
比較例19	300	100	50	33	45	0.90	0.65	1.35	498	1.5	0.5
比較例20	300	100	50	33	45	0.90	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例21	300	100	50	33	45	1.55	1.45	1.35	498	1.5	0.5
比較例22	300	100	50	33	45	1.55	1.45	1.35	207	1.5	0.5
比較例23	300	100	50	33	45	1.55	0.65	1.35	498	1.5	0.5
比較例24	300	100	50	33	45	1.55	0.65	1.35	207	1.5	0.5
実施例9	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例10	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例25	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例26	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
実施例11	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例12	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例27	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例28	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
実施例13	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例14	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例29	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例30	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
実施例15	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例16	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例31	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例32	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
実施例17	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例18	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例33	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例34	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5
実施例19	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	498	1.5	0.5
実施例20	300	100	50	33	45	1.45	0.65	1.35	207	1.5	0.5
比較例35	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	612	1.5	0.5
比較例36	300	100	50	33	45	1.00	1.45	1.35	98	1.5	0.5

10

20

30

40

【0038】

パラメータの様々な変化により、製造された電解銅箔の得られた特性に影響を及ぼし、また、前記電解銅箔を集電体として二次電池に用いる場合、当該二次電池の充放電過程におけるサイクル寿命にも影響を及ぼすことは明らかである。以下の表4は、沈積側とドラム側の粒度および粒度差の変化を例示的に説明し、また、PEG-2000、トリメチルチオ尿素および銅箔のニッケル成分は存在および含有量に変化がありながら、他のすべての変数を一定に維持する場合、電解銅箔の沈積側およびドラム側の突刺強力(N)特性(および平均値)へ及ぼす結果を例示的に説明する。

【0039】

50

【表 4】

	厚み (μm)	単位 面積 重量 (g/m^2)	粒度(μm)			突刺強力(N)			負極の 破断	沈積側 表面粗度 (μm)	ポイド (個数/ μm^2)	サイク ル寿命 (サイク ル次数)
			沈積 側	ドラ ム側	差	沈積 側	ドラ ム側	電解 銅箔				
実施例1	8	71.2	0.42	0.37	0.05	3.64	3.60	3.62	OK	1.57	3	1218
実施例2	8	71.2	0.49	0.37	0.12	3.77	3.43	3.60	OK	0.80	0	1137
実施例3	8	71.2	0.63	0.36	0.27	2.95	2.85	2.90	OK	1.92	2	1042
実施例4	8	71.2	0.74	0.36	0.38	1.45	1.33	1.39	OK	1.21	1	946
実施例5	8	71.2	0.51	0.35	0.16	3.58	3.60	3.59	OK	1.12	3	1189
実施例6	8	71.2	0.62	0.36	0.26	2.95	3.15	3.05	OK	0.40	0	1086
実施例7	8	71.2	0.73	0.37	0.36	1.45	1.41	1.43	OK	1.47	2	969
実施例8	8	71.2	0.89	0.35	0.54	1.27	1.30	1.29	OK	0.76	0	905
比較例1	8	71.2	0.36	0.36	0.00	3.79	3.82	3.81	NG	2.49	5	—
比較例2	8	71.2	0.94	0.37	0.57	0.99	0.95	0.97	OK	0.91	1	715
比較例3	8	71.2	0.61	0.35	0.26	2.91	3.09	3.00	OK	2.75	6	582
比較例4	8	71.2	1.05	0.36	0.69	0.97	0.96	0.97	OK	1.13	0	651
比較例5	8	71.2	0.53	0.36	0.17	3.58	3.68	3.63	OK	2.09	8	739
比較例6	8	71.2	1.10	0.37	0.73	0.85	0.86	0.86	OK	0.46	1	701
比較例7	8	71.2	0.76	0.37	0.39	1.32	1.43	1.38	OK	2.31	6	472
比較例8	8	71.2	1.12	0.35	0.77	0.82	0.86	0.84	OK	0.75	0	723
比較例9	8	71.2	1.05	0.37	0.68	0.85	0.89	0.87	OK	1.42	0	695
比較例10	8	71.2	1.11	0.35	0.76	0.85	0.79	0.82	OK	0.78	0	609
比較例11	8	71.2	1.04	0.36	0.68	0.89	0.87	0.88	OK	2.10	1	682
比較例12	8	71.2	1.23	0.36	0.87	0.75	0.79	0.77	OK	1.42	0	709
比較例13	8	71.2	1.16	0.36	0.80	0.81	0.79	0.80	OK	1.06	3	716
比較例14	8	71.2	1.28	0.37	0.91	0.70	0.69	0.70	OK	0.34	0	501
比較例15	8	71.2	1.20	0.35	0.85	0.76	0.69	0.73	OK	1.68	2	632
比較例16	8	71.2	1.33	0.37	0.96	0.72	0.70	0.71	OK	1.05	1	642
比較例17	8	71.2	0.95	0.36	0.59	0.99	1.02	1.01	OK	1.75	0	708
比較例18	8	71.2	1.06	0.35	0.71	0.89	0.85	0.87	OK	1.16	0	720
比較例19	8	71.2	1.11	0.35	0.76	0.78	0.85	0.82	OK	2.14	1	582
比較例20	8	71.2	1.28	0.36	0.92	0.69	0.68	0.69	OK	1.49	2	660
比較例21	8	71.2	0.96	0.37	0.59	1.01	0.95	0.98	OK	0.99	0	691
比較例22	8	71.2	1.04	0.35	0.69	0.91	0.96	0.94	OK	0.37	4	591
比較例23	8	71.2	1.13	0.36	0.77	0.78	0.80	0.79	OK	1.32	2	624
比較例24	8	71.2	1.26	0.37	0.89	0.75	0.71	0.73	OK	0.66	3	628
実施例9	3	26.7	0.42	0.36	0.06	0.58	0.59	0.59	OK	1.71	0	1220
実施例10	3	26.7	0.88	0.36	0.52	0.04	0.05	0.05	OK	0.82	1	903
比較例25	3	26.7	0.36	0.36	0.00	0.70	0.72	0.71	NG	2.55	6	—
比較例26	3	26.7	0.95	0.37	0.58	0.00	0.01	0.01	OK	1.00	0	726
実施例11	5	42.3	0.42	0.35	0.07	1.68	1.70	1.69	OK	1.68	2	1210
実施例12	5	42.3	0.90	0.36	0.54	0.45	0.49	0.47	OK	0.81	1	910
比較例27	5	42.3	0.37	0.36	0.01	1.81	1.85	1.83	NG	2.57	6	—
比較例28	5	42.3	0.93	0.37	0.56	0.30	0.32	0.31	OK	0.99	1	721
実施例13	6	53.4	0.44	0.37	0.07	2.39	2.46	2.43	OK	1.61	0	1221
実施例14	6	53.4	0.89	0.36	0.53	0.76	0.80	0.78	OK	0.80	2	902
比較例29	6	53.4	0.35	0.36	0.01	2.70	2.76	2.73	NG	2.53	5	—
比較例30	6	53.4	0.94	0.35	0.59	0.58	0.60	0.59	OK	0.95	2	705
実施例15	12	106.8	0.42	0.35	0.07	5.84	5.80	5.82	OK	1.52	1	1189
実施例16	12	106.8	0.88	0.36	0.52	2.36	2.38	2.37	OK	0.72	1	921
比較例31	12	106.8	0.36	0.36	0.00	6.09	6.14	6.12	NG	2.37	7	—
比較例32	12	106.8	0.94	0.35	0.59	2.10	2.15	2.13	OK	0.87	3	713
実施例17	20	178.0	0.43	0.35	0.08	9.72	9.78	9.75	OK	1.42	2	1204
実施例18	20	178.0	0.90	0.37	0.53	4.80	4.76	4.78	OK	0.69	0	906
比較例33	20	178.0	0.37	0.36	0.01	10.42	10.49	10.46	NG	2.31	6	—
比較例34	20	178.0	0.95	0.36	0.59	4.65	4.61	4.63	OK	0.85	2	722
実施例19	37	329.4	0.42	0.37	0.05	15.74	15.70	15.72	OK	1.20	0	1204
実施例20	37	329.4	0.89	0.35	0.54	10.95	11.01	10.98	OK	0.65	2	906
比較例35	37	329.4	0.36	0.36	0.00	16.50	16.70	16.60	NG	2.29	8	—
比較例36	37	329.4	0.93	0.36	0.57	10.51	10.48	10.50	OK	0.82	1	722

10

20

30

40

【0040】

上記からわかるように、電解銅箔の突刺強力は高くなければならないが、高すぎると、銅箔が脆くなるので、活物質を銅箔にプレスして負極を製造する過程において銅箔の故障を引き起こすことがある。また、前記銅箔が低すぎる突刺強力を有すると、二次電池に用いられるときに、充放電サイクルを繰り返す過程において故障を引き起こすことがある。さらに、多すぎるポイドによっては電池の故障を引き起こすため、銅箔は、多すぎるポイドを有しないように製造されるべきである。

【0041】

電解銅箔のこのときの単位面積重量値(X軸)および突刺強力(Y軸)に対して多項式

50

回帰分析（図6）を行った。本発明者らは、許容できる電解銅箔は、 $26.7 \sim 329.4 \text{ g/m}^2$ の範囲にある単位面積重量を有し、かつ、 $Y1(N)$ [最大値]と $Y2(N)$ [最小値]との間にある突刺強力を有しなければならないことを発見した。

【0042】

$Y1$ の値は、下記の式1で算出される。

【0043】

【数2】

$$\text{式1: } Y1 = -0.00007 * X^2 + 0.075 * X - 1.3373$$

10

【0044】

そのうち、 X は銅箔の単位面積重量 (g/m^2) であり、重量を基準として算出する。

$Y2$ の値は、下記の式2で算出される。

【0045】

【数3】

$$\text{式2: } Y2 = 0.00003 * X^2 + 0.0247 * X - 0.6454$$

【0046】

そのうち、式1および式2のいずれにも、 X は、 g/m^2 で表される電解銅箔の単位面積重量を示し、また、式1および式2のいずれにも、 Y は、 N で表される電解銅箔の突刺強力を示す。

20

【0047】

銅含有電解液から銅箔を電解させることにより銅箔を作製する場合、電解液は $200 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲内のニッケルを含有する。

また、前記電解銅箔は、銅箔の面積 $1 \mu\text{m}^2$ あたりに5個未満のボイドを有することを重要な特徴としており、そのうち、前記ボイドは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上の直径を有するものであると定義される。

【0048】

充放電サイクルが900回を超えるというサイクル寿命を有する充電可能な二次電池における集電体として適用される電解銅箔を得るために、ドラム側を構成する粒子は、微細であり、かつ、均一であることが好ましい。前記銅箔のドラム側と沈積側の粒度の差は、 $0.05 \sim 0.55 \mu\text{m}$ の範囲にあることが重要である。均一な粒子は、粒子が集中すること特になく、前記銅箔に印加される荷重を分散させ、強度の向上に寄与する。なお、前記粒度は、所定の測定視野内に存在する粒子の粒度から求められる平均粒度であってもよい。

30

【0049】

好ましい実施形態を含む特定の開示内容は、本発明の明細書に記載されている実施形態の例示ではあるが、本発明、パラメータ、プロセスまたは方法の工程、銅箔、集電体、電池またはそれらを有する他の産品を制限するものではない。

40

【0050】

さらに、当業者は、本発明を読むと、本発明の明細書に記載されているパラメータ、工程および銅箔の均等物を含むものの変更を想到できることを理解すべく、その変更は、発明性を有しない実現であり、添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱していない。

【0051】

本発明の明細書に使用されている用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明の明細書において、文脈がそうでないことを明確に示さない限り、単数形「一つの」、「当該」および「前記」は、複数形も含むことが意図される。さらに、明細書および/または特許請求の範囲に使用されている「含み」、「含有する」、「備える」、「有する」のような用語またはそれらの変形は、用語「

50

含む (comprising)」と同等の態様で用いられる。

【0052】

他に定義されない限り、本発明の明細書に使用されている全ての用語（技術用語および科学用語を含む）は、当業者が一般的に理解する意味と同じ意味を有する。また、一般的に使用されている辞書で定義された用語は、その関連技術分野での意味と一致する意味を有すると解釈されるべく、明確に定義されていない限り、理想化または過度に形式的な意味で解釈されないことを理解されたい。

【0053】

本発明の明細書に挙げられている任意の数値範囲は、その中に包含されるすべてのサブ範囲を含むことを理解されたい。例えば、「1から10」という範囲とは、引用されている最小値1と引用されている最大値10との間のすべてのサブ範囲を含むことを意図している。すなわち、1以上の最小値および10以下の最大値を有する。開示されている数値範囲は連続的であるため、最小値と最大値の間のすべての値を含む。特記しない限り、本発明の明細書に具体的に記載されている様々な数値範囲は近似値である。

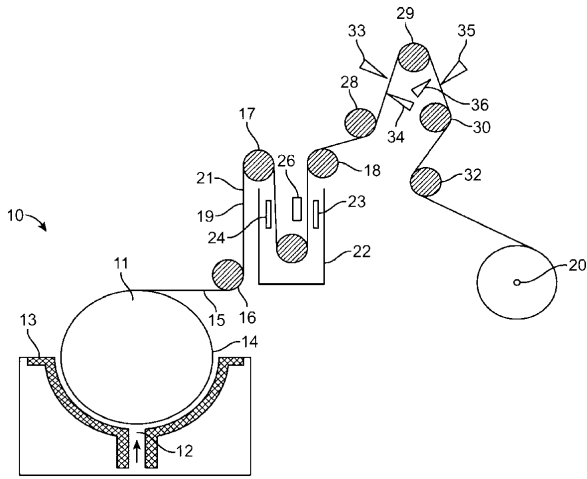
【符号の説明】

【0054】

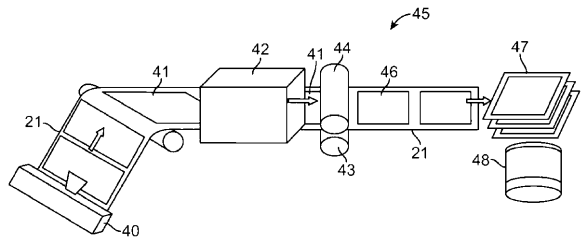
- | | | |
|----------------------------|--------------------|----|
| 10 | 電解銅箔を製造するための典型的な装置 | |
| 11 | 負極ドラム | |
| 12 | 銅含有電解液 | |
| 13 | 正極 | 10 |
| 14 | 表面 | |
| 15 | ドラム側 | |
| 19 | 沈積側 | |
| 16、17、18、28、29、30、32、43、44 | ロール | |
| 20 | スプール | |
| 21 | 銅箔 | |
| 22 | 処理タンク | |
| 23、24、26 | 電極 | |
| 33、34、35、36 | エアーナイフ | |
| 40 | 塗布装置 | 30 |
| 41、46 | 活物質 | |
| 42 | オープン | |
| 45 | ロールプレス機 | |
| 47 | 負極 | |
| 48 | 連続負極 | |
| 50 | 円筒形電池 | |
| 52 | 正極活物質 | |
| 53、54 | セパレータ | |
| 55 | 電池缶 | |
| 60 | 積層型電池 | 40 |
| 61、62 | リード線 | |
| 71、72 | ボイド | |

【図面】

【図 1】

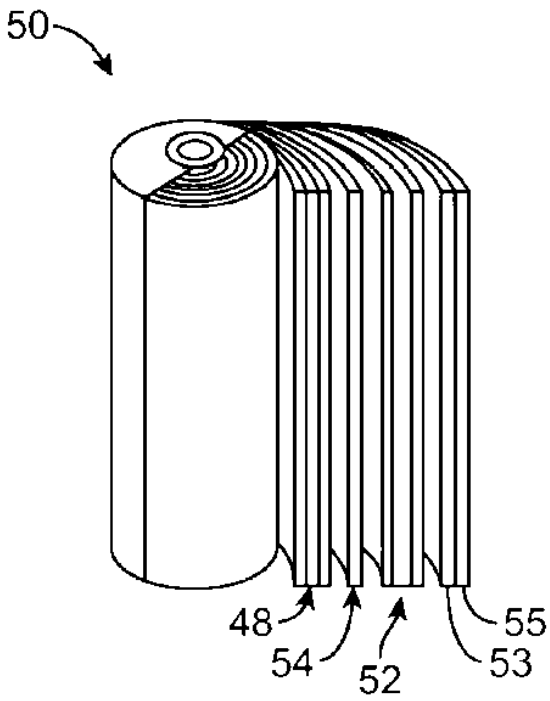


【図 2】

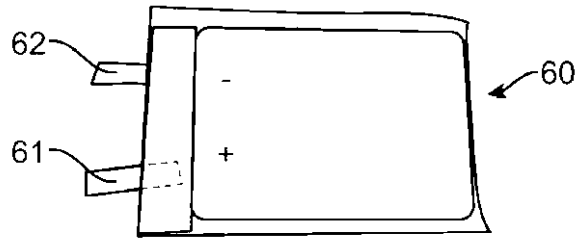


10

【図 3】



【図 4】



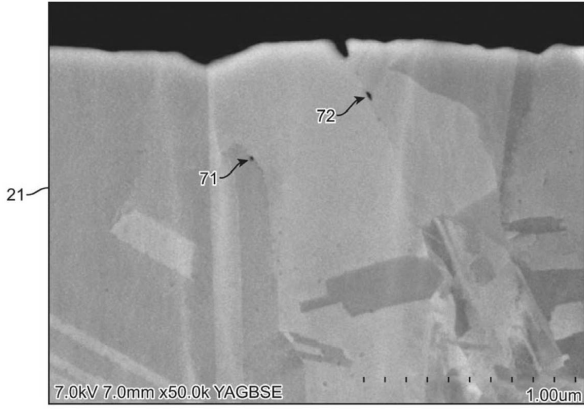
20

30

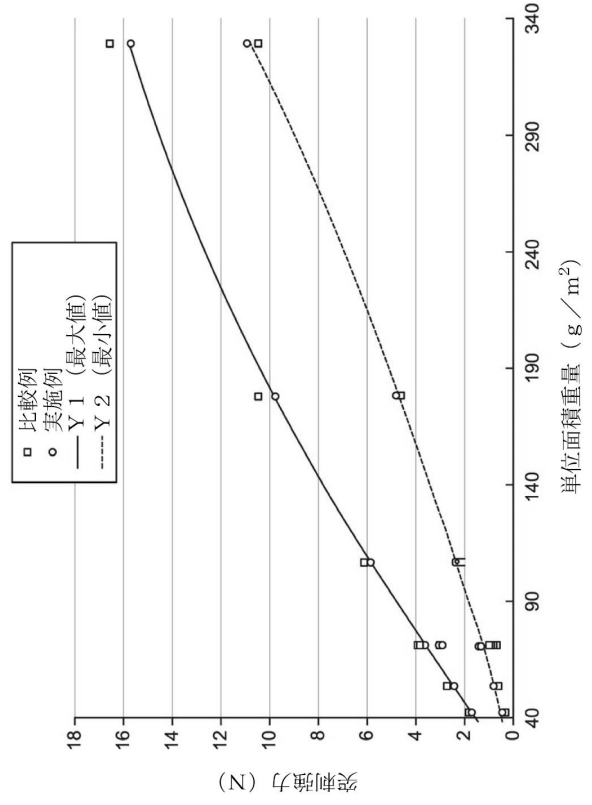
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/052(2010.01)

F I

H 0 1 M 10/052

(56)参考文献

特開 2 0 0 8 - 0 0 4 4 6 2 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 0 8 9 9 1 6 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 7 6 6 1 8 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 8 2 3 3 1 (J P , A)

特表 2 0 1 7 - 5 1 7 6 3 7 (J P , A)

特表 2 0 1 7 - 5 1 9 1 1 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 7 6 3 9 (W O , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 4 6 6 4 0 (U S , A 1)

中国特許出願公開第 1 0 3 4 9 0 0 5 0 (C N , A)

中国特許出願公開第 1 0 6 9 6 8 0 0 0 (C N , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 2 5 D 1 / 0 0 - 3 / 6 6

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 8 4