



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/64, 4/66, 10/40, C23F 1/00, C23G 1/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/07253</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/KR99/00412</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月30日(30.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 1998-30998 1998年7月31日(31.07.98) KR</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ファインセル(FINECELL CO., LTD.)(KR/KR) 〒463-070 京畿道城南市盆唐区野塔洞150 アパート形工場カ棟407号 Kyungki-Do, (KR)</p> <p>(71) 出願人; および</p> <p>(72) 発明者 張 東勲(JANG, Dong Hun)(KR/KR) 〒463-070 京畿道城南市盆唐区野塔洞334 ザンミ現代アパート810-1104 Kyungki-Do, (KR)</p> <p>金 思欽(KIM, Sa Heum)(KR/KR) 〒411-371 京畿道高陽市一山区注葉洞46 降仙マウル405-1603 Kyungki-Do, (KR)</p> <p>洪 永珍(HONG, Young Jin)(KR/KR) 〒464-890 京畿道広州郡五浦面新峴里260-6 山下グリーンビル102棟301号 Kyungki-Do, (KR)</p>	<p>金 漢俊(KIM, Han Jun)(KR/KR) 〒122-012 ソウル特別市恩平区鷹岩2洞231-25 Seoul, (KR)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 李 盛根(LEE, Sung Keun) 〒463-070 京畿道城南市盆唐区野塔洞334 ザンミ現代アパート810-1102 Kyungki-Do, (KR)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 孫 昌奎, 外(SOHN, Chang Kyu et al.) 〒100-092 ソウル特別市中区南大門路2街118 海運センタービル18層 Seoul, (KR)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p>	
<p>(54)Title: METHOD FOR TREATING METALLIC ALUMINIUM AND COPPER CURRENT COLLECTOR FOR SECONDARY CELL</p> <p>(54)発明の名称 二次電池用金属アルミニウム及び銅集電体の処理方法</p> <p>(57) Abstract Aluminium for a current collector and a copper current collector for lithium secondary cell are treated with an asidic, basic, or neutral aqueous solution, and a conductive polymer film is formed as occasion arises. Hence, the surface area is large, and the bonding strength with the active material layer is improved, thus providing a current collector for use in fabricating a lithium secondary cell having excellent charging/discharging characteristics.</p>		

(57)要約

本発明はリチウム二次電池において集電体として用いられるアルミニウムと銅集電体を酸性水溶液、塩基性水溶液或いは中性水溶液として処理し、場合によっては導電性の高分子皮膜を形成することにより、表面積を大きくでき、活物質層との結合力を向上させ、優れた充放電特性のあるリチウム二次電池の作製のための集電体に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

二次電池用金属アルミニウムと銅集電体の処理方法

技術分野

本発明は二次電池、特に、リチウム二次電池の極板製造の時に使用される
5 集電体の物性を改善する方法に関する。

背景技術

二次電池においては活物質(active material)から発生し供給される電子が移る通路を提供するために金属集電体(current collector)を用いる。

一般的に、正極の方にはアルミニウム集電体を使っており、負極の方には銅集電体を
10 用いるが、自体表面積が小さくないので活物質層との成形性が良くなく、充放電の過程において繰り返される活物質の嵩変化によって極板形態の壊す結果をもたらし、電池の充放電性能が劣化するおそれがある。

一般的な電極の製造過程は、活物質、導電材、それに結合剤等が混合されたスラリーを金属集電体の上に直接塗布及び乾燥する方法によって活物質層を製造する
15 か、別に塗布及び乾燥した活物質シート(sheet)をロールプレス(roll press)するかラミネート(laminate)して、集電体に接合する方法から作られる。

上記の過程にて集電体の表面積が小さく、接着性が優れていないと電極の成形性が劣るようになる。また、電池使用の時、充放電の繰り返しによって電池活物質の嵩変化が引き続くから、結合力の弱い活物質層と集電体との間に脱離現象が現われ
20 るおそれがあり、この際、電池性能の劣化が避けられなくなる。集電体の脱離現象は、結局、電池反応に供給し反応から生じる電子の通路を遮り、その故に電池容量が減る。

それと同時に、集電体の表面状態が引き続き劣化するという問題もある。集電体は電池を製造する工程途中か、電池の製造後に酸化雰囲気置かれる。つまり、
25 電極の活物質、液体電解質もしくは製造工程中に置かれる状況によって集電体の表面が連続的に酸化するか溶解されかねない。だけでなく、繰り返される充放電により集電体の表面はもっと劣化する可能性のある。集電体の表面劣化は集電体と活物質

層間の界面状態が悪化することを表し、電池性能における重大な影響を及ぼす。

従って、集電体の形態と強度を保持しながら、表面積を大きくし表面状態を安定的に維持すると共に接着性を向上した集電体の開発を急がせているところである。

5 電極製造の過程における活物質スラリー又は活物質シート(sheet)と集電体との成形性向上と電池製造の効率を高める技術、充放電の過程における深刻な嵩変化にもかかわらず電極の形態が保持できる技術及び集電体の表面状態を安定化する技術が二次電池、特に、リチウム二次電池の関連産業の分野にて真剣に要求されている。

発明の概要

10 本発明の目的は金属集電体、好ましくはアルミニウムと銅が二次電池、その中でも、リチウム二次電池の集電体として用いられた際、活物質層との成形性を向上させるだけでなく、充放電過程における嵩変化にも電極形態を保持しながら接着性が失われない集電体を作るべく集電体の処理法を完成することにある。

図面の簡単な説明

15 図1は本発明によって前処理されたアルミニウム集電体の反応時間による表面積の変化を示した分析図である。

図2は本発明によって中性水溶液として前処理されたアルミニウム集電体の表面の走査顕微鏡の写真である。

20 図3は本発明によって前処理及び導電性皮膜ができたアルミニウム集電体と未処理のアルミニウム集電体を用いたリチウム二次電池の定電流の充放電実験による正極の放電容量の変化を比較した分析図である。

図4は本発明によって前処理及び導電性高分子皮膜ができた銅集電体と未処理の銅集電体を用いたリチウム二次電池の定電流の充放電実験による負極の放電容量変化を比べた分析図である。

25 発明の詳細な説明

本発明は二次電池用の金属集電体、望ましくは、アルミニウムと銅集電体を中性、酸性或いは塩基性溶液として前処理することにより集電体の表面積を増大させることを

特徴としている。さらに詳しくは、金属集電体を中性水溶液、酸性水溶液、或いは塩基性水溶液において0ないし100℃の温度として1時間以下に反応させた後、純粋水(pure water)で洗浄する方法により二次電池用の金属集電体を前処理する。

- 上記の金属集電体、好ましくはアルミニウムと銅集電体の形態は一般的に二次電池に用いられれば種類にかかわらず、電池の性能と製作工程に当てはまるものを選ぶことができる。ホイル(foil)、穿孔ホイル(punched foil)、エッチホイル(etched foil)、グリッド(expanded metal)が特に望ましい。

- 上記の前処理過程に先立って金属集電体の表面を汚している不純物を除去する過程を経ることもできる。不純物を除去すべく熱処理法及び/或いは溶剤洗浄もできる。熱処理法は集電体を100ないし400℃の温度において30分ないし4時間乾燥する。上記の範囲以下に低温であるか処理時間が短いと、表面不純物が十分に取り除けなく、上記の範囲以上に高温であるか処理時間が長いと表面不純物は取り除けるが金属集電体の表面が傷つけられるおそれがある。

- 場合によっては上記2つの方法をすべて利用でき、必要とせず場合には両方とも省くこともできる。適用の可否、方法、順番は集電体の条件に従う。熱処理法は乾いた還元性、不活性或いは減圧雰囲気において施すことが好ましい。その反面、しめっているか酸化性雰囲気においては金属集電体の表面状態を変えるので良くないと言える。

- 洗浄に用いられる溶剤としては集電体表面の汚染物質に合わせて水溶液、ケトン、アルコール、エーテル、アルカン、シクロアルカン、芳香族化合物、シクロアルコール、ハロゲン化物等から選べる。望ましくは、水溶液、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキセン、ジクロロメタン、クロホルム、テトラクロロメタン、トリクロロエタン、常温にて液体である炭素数5ないし12のアルカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、 R_1CH_2OH 及び $R_1CH_2CH(R_2)OH$ からなる物質群から選ばれた1つ或いは2以上の混合物が用いられる。上記の R_1 及び R_2 は別個のものとして水素又は炭素数1ないし7のアルキル基である。

さらに好ましくは中性水溶液、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ジエチルエーテル、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン等が用いられる。

前処理過程において用いられる中性水溶液としては純粋水、中性緩衝水溶液等
5 があり、ここで、純粋水は例えば、蒸留水、濾過水、濾過蒸留水等、純度を高めるために処理された水を含める名である。中性水溶液の中で純粋水等のごとく塩(salt)の水溶液ではない中性水溶液を用いる場合には洗浄をしなくてもかまわない。

正極集電体用のアルミニウムの中性水溶液による処理方法は次の通りである。
水素イオン濃度(pH)が7の中性水溶液において0ないし100℃の温度において1時間以
10 下に反応させた後、純粋水として洗浄してから乾燥する。

上記の範囲以下の低温である場合、十分な反応が起らなく、上記の範囲以上の高温であるか時間が長くなる場合、集電体の内部まで反応し過ぎて強度が弱くなりかねない。上記の乾燥温度は前処理の温度以下である方が望ましいが、場合によってはより高温に乾燥することもできる。こうして処理されたアルミニウム集電体は処理前の

15 0.7ないし

0.9m²/gから1ないし 15m²/gに表面積が大幅に増加する。

このように処理されたアルミニウム集電体の前処理反応時間に従う表面積変化を図1に示す。図1で(A)は中性水溶液を使った場合であり、同時に、水素イオン濃度が4であるリン酸溶液を使用した(B)と、水素イオン濃度が9である水酸化カリウム溶液を用いた(C)についても示す。図1にかかわる前処理法は実施例1にもう一度くわしく説明する。
20

なお、図2は中性水溶液として処理したアルミニウム集電体の走査電子顕微鏡写真であり、黒色は反応が生じた部分、白色は反応が生じなかった部分を示しているが、本発明の処理により集電体の全体が均一に反応し表面積が増加されたことがわ
25 かる。

負極集電体用の銅の中性水溶液による前処理法は次の通りである。
水素イオン濃度が7の中性水溶液において0ないし100℃、望ましくは20ないし100℃の

温度として1時間以下反応させた後、純粋水で洗浄してから乾燥させる。上記の範囲以下の低温であれば十分な反応が行われなく、上記の範囲以上の高温かつ長時間の場合には、集電体の内部まで反応し過ぎて、強度が劣るおそれがある。上記の乾燥温度は前処理の温度以下であることが望ましいが、場合によってはより高温に

5 て乾燥することもできる。 このように処理された銅集電体は処理する前の0.1ないし0.2m²/gから0.3ないし10m²/gに表面積が大幅に増加される。

中性水溶液としてアルミニウムを処理する場合の反応メカニズムは、中性水1molは常温にて10⁻⁷molのH⁺と10⁻⁷molのOH⁻に各各解離されており、温度上昇に従い解離量が増える。反応溶液と接する部分のアルミニウムがOH⁻イオンと反応しAlO(OH)(aluminum oxyhydroxide)もしくはAl(OH)₃(aluminum hydroxide)に溶け出されつつ

10 集電体表面積が増え、そのうえ、表面に-Al(-OH)-或いは-Al(-OOH)-の表面官能基(surface functional group)ができて活物質層との接着性が向上される。

銅集電体もやはり反応溶液と接する部分の銅がOH⁻イオンと反応しCu(OH)₂(cupric hydroxide)に溶け出されながら集電体の表面積が増大され、さら

15 に、その表面に -Cu(-OH)-の表面官能基ができて活物質層との接着性が向上する。

つまり、前処理過程を経て表面の一部が溶解されることにより表面積が増えるだけでなく、表面に適切な酸化層ができて活物質層との接着性が向上される。

上記の正極集電体用アルミニウムと負極集電体用の銅は酸性或いは塩基性水溶液として処理することもできる。

20

取りあえず、酸性溶液による処理方法は、水素イオン濃度が1ないし7以下、好ましくは、水素イオン濃度が3ないし5の酸性水溶液において20ないし80℃の温度として10分以下に反応させた後、純粋水として洗浄してから乾燥させる。上記範囲の以下に低温であれば十分な反応が起らなく、上記範囲の以上に高温であるか長時間であれば集電体の内部まで反応し過ぎて強度が劣りかねない。上記の乾燥温度は前処理

25 温度の以下であることが望ましいが、場合によってはより高温乾燥も可能である。このように前処理した銅集電体は処理する前の0.09ないし0.11m²/gから0.9ないし13m²/gに

表面積が大幅に増える。

用いられる酸性溶液として、例えば、リン酸、硫酸、硝酸(HNO₃)、塩酸、酢酸、炭酸、トリフルオロ酢酸(CF₃COOH)、シュウ酸、フッ酸、ホウ酸、過塩素酸(HClO₄)又は次亜塩素酸(HClO)であるかこれらから成る少なくとも2種以上の混合酸である。

- 5 この中、リン酸、硫酸、硝酸及び塩酸が特に望ましい。酸性が強ければ強いほど、処理温度を下げ、処理時間を短縮することがよい。

塩基性溶液による処理方法は、金属アルミニウム集電体もしくは銅集電体を水素イオン濃度7以上ないし14、好ましくは、水素イオン濃度9ないし11の塩基性水溶液において20ないし90℃の温度として10分以下に反応させた後、純粋水として洗浄してから

- 10 乾燥させる。上記範囲の以下に低温であれば十分な反応が起らなく、上記範囲の以上に高温であるか長時間であれば集電体の内部まで反応し過ぎて強度が劣るおそれがある。上記の乾燥温度は前処理温度の以下である方が望ましいが、場合によってはより高温にて乾燥させることもできる。このように前処理した銅集電体は処理する前の0.09ないし0.1m²/gから1.4ないし15m²/gまで表面積が大幅に増加される。

- 15 使われた塩基性水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム又はアンモニア水であるか或いはこれらの2種以上の混合塩基性水溶液である。その中、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムが特に望ましい。塩基性が強ければ強いほど処理温度を下げ、処理時間も短縮することが好ましい。

- 20 本発明は取り分け、中性水溶液として前処理することを特徴としている。酸性又は塩基性水溶液において前処理するのにくらべて、中性水溶液において前処理する場合には、なおさらやさしい条件にて反応を調節しやすく、前に説明した通りに、塩の水溶液ではない中性水溶液を用いれば(例えば、蒸溜水、濾過水等)別の洗浄をしなくても良いので反応工程が簡単になる。例えば、金属集電体を約90℃において約5分
- 25 間蒸溜水として反応させ他の洗浄なしに引き続き80ないし100℃のにて約30秒間乾燥して前処理を完了する。又は、中性水溶液による前処理の場合には設備又は装置の腐蝕のおそれがないと言う長所がある。

これと比べて、相対的に反応性の高い酸性と塩基性の水溶液は、金属集電体の表面がある程度反応し過ぎることもあり得るので、処理条件の設定がきびしいのが必要である。すなわち、酸性或いは塩基性溶液においては反応し過ぎにより表面積は大幅に増えるが、相対的に集電体の内部まで沈く反応が進められ、表面酸化層が

5 成り過ぎ、かえって電極の電気的性能を劣るおそれがある。従って、酸性或いは塩基性水溶液よりは中性水溶液において反応させる方がもっと好ましく、強反応が要る時は、中性水溶液を用いながら、その反応条件を強化するのが望ましい。

しかし、集電体の初期状態、用途、必要とする性能に応じて酸性或いは塩基性水溶液において処理するのが良い場合もある。例えば、表面不純物を取り除く熱処

10 理法又は洗浄法を省く代りに酸性或いは塩基性水溶液において処理する方法を選ぶこともでき、相対的に短時間で反応させるのが必要に応じては適している時もある。しかし、本発明においては別個の状況によって変わる条件を特に限るわけではない。

本発明は上記の前処理方法から得られた金属集電体、好ましくはアルミニウムと銅集電体に導電性混合スラリーを塗布し使用することを特徴としている。上記の説明の

15 ように、上記の前処理方法によれば表面酸化層ができて表面積が増加して活物質層との接合性が向上し得る。しかし、長期間の保管とか数多くの充放電の繰返しにもかわらず接合性と金属集電体の表面状態がそのまま保持すべく、前処理した集電体の表面を導電性混合スラリーとして塗布することがなお望ましい。それは、長期保管や使用過程においての活物質層の嵩変化が伴い、金属集電体の表面の酸化があり

20 得るからである。

すなわち、金属集電体の表面状態が引き続き変えられ、これが集電体と活物質層の間の界面状態をなお劣るおそれがあるので、上記の前処理をしてから、金属表面を保つばかりでなく金属との接着性が優れていて嵩変化と反応性のない導電性の高分子皮膜を製造するのが望ましいと言える。

25 その方法の1つとして、金属集電体と活物質層の間に導電性の高分子皮膜を形成させることにより、集電体を保護しながら活物質層との界面接着力をさらに向上することができる。導電性の高分子皮膜は高分子結合剤及び導電性物質からなる。

上記高分子結合剤は普通の結合剤として用いられる高分子である。 其中で代表的には、ポリニフッ化ビニリデン、ニフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ニフッ化ビニリデンー無水マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリレート、セルロース トリアセテート、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイソブチレン、ポリブチルジエン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリビニルホルマール、アクリロニトリルブチルジエンゴム、エチレンプロピレンジエン モノマー、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリジメチルシロキサン、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンービニルアセテート共重合体及びポリシリコンからなる物質群から選ばれた1つ
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500

上記の高分子結合剤は水溶性であれ非水溶性であれどちらをかまわないが、物理的/機械的に安定かつ化学的な反応がなく、電池内部でも組み立て工程においても嵩変化のなく溶解或いは破壊のないものを選ぶことが大切であると言える。

15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500

15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500

導電性高分子の皮膜を作るためのスラリーは上記の高分子結合剤と導電性物質を混ぜて製造する。高分子結合剤と導電性物質の混ぜ方は通常の方法から適切に選べるが、本発明においてはその混合法を限るわけではない。また必要に応じて、スラリーのmilling等の粉碎過程を経る場合もある。高分子結合剤と導電性物質の混合比率は乾燥後に残る各々の固形粉(solid)重量に基づき2:8ないし9:1範囲から選ぶのが好ましく特に3:7ないし8:2の範囲が良い。

必要とする粘度に合わせるべくスラリーに適している溶剤(稀釈剤)を添える場合もある。溶剤として使用可能な物質は、高分子結合剤を溶かせるものであれば何でも用いられ、溶かせないものでも均一に分散できればかまわない。溶剤は乾燥条件及び皮膜の成形性等を考慮して決められる。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルム

5 アミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、アセトン、ジオキセン及び水からなる群から選ばれた1つ或いは2つ以上の混合物が好ましい。

ほかの稀釈剤を添加しないで稀釈された状態の結合剤を加えることもできる。スラリーの粘度或いは固形粉含量(solid content)は皮膜形成法及び設備に適した範囲

10 内で決めることが好ましく、大体の固形粉含量がスラリーの総重量の当り40重量%以下であることが望ましい。高分子の結合剤と導電性物質の他にもアルミニウム或いは銅金属と結合力さらに向上し得る添加剤か皮膜安定化のための添加剤を加えることもでき、その含量は固形粉の総重量の当り 20重量%以下が良い。

皮膜の製造法は必要に応じて適切に選ばれ、スプレー(spray)法、dip 法、

15 bar法等が良い。しかし、本発明においては皮膜の作り方を限るわけではない。皮膜を製造してから乾燥する過程を経て最終段階である集電体が得られる。乾燥条件はスラリーに含まれた上記の溶剤が乾燥できる条件を選び、用いられた溶剤によって乾燥条件は変わる。一般的に、150℃以下であることが望ましく、(溶剤沸騰点+20℃)以下の温度にて10分以内に行うことがなお望ましい。乾燥はどんな方式を選んで

20 も関係なく、熱風(heat blow)、放射(radiation)乾燥方式等が用いられる。しかし、本発明では乾燥方式を特に限るわけではない。

上記の前処理過程及び導電性の混合スラリーの塗布過程により、金属集電体の表面状態を一定に保持しつつ活物質層と金属集電体の間の接着性を向上させ、電池の内部抵抗(詳しくは、活物質層-集電体の界面抵抗)を減らし長期保管か使用過

25 程にあつての界面状態があまり変化しない安定性を確保することができる。

本発明は又、上記の通り別途に処理されたアルミニウムを正極集電体として、銅を負極集電体として用いる二次電池、取り分け、リチウム二次電池に関する。未処理

のアルミニウムと銅を集電体として使用する技術はすでによく知られており、本発明のアルミニウムと銅もやはり上記の公知方法により二次電池、特に、リチウム二次電池として作製できる。

- 本発明から得られた集電体に活物質層を成す電極製造の過程は、上記のように、
- 5 活物質の混合スラリーを金属集電体に直接塗布するか、或いは、別に作った活物質シートを圧着し集電体に接合する方法からなる。その中で、スラリー状に集電体に塗布する前者の方法が本発明から得られた集電体の長所を活かせるに有利かつ工程も簡単なので良いと言える。しかし本発明は特に電極の製造過程を限るわけではない。

実施例

- 10 以下の実施例では本発明による二次電池の集電体用アルミニウムと銅の処理法とこれを 用いた充放電実験を詳しく説明する。しかし、これらの実施例が本発明の内容を限るわけではなく、本発明の要旨から外ずれない範囲に限っては変更及び交替が可能である。

(集電体の前処理方法)

15 実施例1

9mm X 10mm 大きさのアルミニウムと銅集電体を330℃において1時間熱処理して不純物を取り除いてから、中性、酸性又塩基性水溶液200mlが入った各々の反応容器に浸して反応させた。これをもう一度蒸留水として洗浄した後、100℃以下において乾燥させた。上記の中性水溶液として蒸留水を用いる場合には、洗浄しなかった。

- 20 このように前処理されたアルミニウム及び銅集電体の表面積を測定しその変化を観察した。

熱処理条件、前処理する水溶液の組成と水素イオン濃度、前処理時間及び温度、それに前処理の前後の表面積変化を表1に示した。

表1

実施例	金属	熱処理条件		前処理用 水溶液		前処理条件		表面積(m ² /g)	
		温度(°C)	時間(h)	組成	pH	時間(s)	温度(°C)	処理前	処理後
a	Al	330	1	リン酸	4	40	40	0.08	8.3
	Cu	330	1	リン酸	4	60	40	0.11	7.1
b	Al	330	1	水酸化カリウム	11	80	60	0.08	15.3
	Cu	330	1	水酸化カリウム	11	160	60	0.11	14.1
c	Al	330	1	蒸溜水	7	160	88	0.08	14.8
	Cu	330	1	蒸溜水	7	200	88	0.11	8.5

- なお、アルミニウム集電体を対象として、上記実施例とは別に、80°C水溶液においての前処理時間による表面積の変化を図1に示しており、ここで(A)は中性水溶液(pH 7)、(B)は酸性水溶液(pH 4)、それに(C)は塩基性水溶液(pH 9)条件にて各
5. 各行われた前処理の結果である。表面積はBET法(Brunaur-Emmett-Teller)として窒素ガス吸着量から計算したものである。その中で、中性水溶液条件において前処理したアルミニウム集電体(実施例 1-c)の表面走査顕微鏡の写真を図2に示した。

実施例2

- 10 9mm X 10mm 大きさのアルミニウムと銅集電体を溶剤洗浄して不純物を取り除いてから100°C以下において乾燥した。その後中性、酸性或いは塩基性水溶液200mlが入った各々の反応容器に浸して反応させた。これをもう一度蒸溜水として洗浄してから100°C以下で乾燥した。上記の中性水溶液として蒸溜水を用いた場合は洗浄しなかった。
- 15 このように前処理したアルミニウム及び銅集電体の表面積を測定してその変化の様子を観察した。

洗浄条件、前処理した水溶液の組成と水素イオン濃度、前処理する時間及び温度条件を次の表2に示した。処理前後の表面積の変化は実施例1と誤差範囲内では同一なので別途に記載しなかった。

- 20 表2

実施例	金属	洗浄条件		洗浄後乾燥条件		前処理用水溶液		前処理条件	
		溶剤	時間(m)	時間(s)	温度(°C)	組成	pH	時間(s)	温度(°C)
d	Al	アセトン	30	30	70	リン酸	4	40	40
	Cu	アセトン	30	30	70	リン酸	4	60	40
e	Al	エーテル	30	30	70	水酸化カリウム	11	80	60
	Cu	エーテル	30	30	70	水酸化カリウム	11	160	60
f	Al	塩化ジメチル	30	30	70	蒸溜水	7	160	88
	Cu	塩化ジメチル	30	30	70	蒸溜水	7	200	88

実施例3

上記の実施例1及び2によって前処理されたアルミニウムと銅集電体に導電性高分子の皮膜を製造すべく、導電性高分子スラリーをスプレー法(spray)として塗布し150℃以下にて乾燥した。導電性高分子スラリーは導電材と結合剤を混合millingして作製した。導電性高分子皮膜の形成前後の性能を比べるため、交流インピーダンス法(AC impedance)によって電池内部抵抗(特に、接触抵抗)を測定した。

すなわち、次の実施例4に記載した通りの半電池(half cell)を製作、交流インピーダンス分析を行い、接触抵抗(contact resistance)による部分であると判断される値を模写(simulation)により計算した。

表3

実施例	処理前 実施例	金属	皮膜 スラリー			乾燥		接触抵抗(Ω)	
			導電材 (50wt%)	結合剤 (50wt%)	固形粉(%)	時間(s)	温度($^{\circ}$ C)	前	後
g	1-a	Al	Super P	PVdF	5	10	100	6.1	3.3
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	3.6	2.0
h	1-b	Al	Super P	PVdF	5	10	100	5.5	2.9
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	2.4	1.4
i	1-c	Al	Super P	PVdF	5	10	100	5.2	2.1
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	2.2	1.3
j	1-c	Al	Super P	EEA	6	10	90	5.2	1.9
		Cu	Super P	EEA	6	10	90	2.2	1.3
k	1-c	Al	Ketjen Black	PVdF	4	10	100	5.2	3.0
		Cu	Ketjen Black	PVdF	4	10	100	2.2	1.8
l	1-c	Al	グラファイト	PVdF	7	10	100	5.2	2.5
		Cu	グラファイト	PVdF	7	10	100	2.2	1.8
m	1-c	Al	グラファイト	EEA	8	10	90	5.2	1.4
		Cu	グラファイト	EEA	8	10	90	2.2	1.0
n	2-d	Al	Super P	PVdF	5	10	100	5.4	2.8
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	2.3	1.7
o	2-e	Al	Super P	PVdF	5	10	100	5.3	2.6
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	2.0	1.6
p	2-f	Al	Super P	PVdF	5	10	100	5.0	1.9
		Cu	Super P	PVdF	5	10	100	1.9	1.0
q	2-f	Al	Super P	EEA	6	10	90	5.0	1.9
		Cu	Super P	EEA	6	10	90	1.9	1.0
r	2-f	Al	Ketjen Black	PVdF	4	10	100	5.0	2.5
		Cu	Ketjen Black	PVdF	4	10	100	1.9	1.2
s	2-f	Al	グラファイト	PVdF	7	10	100	5.0	3.1
		Cu	グラファイト	PVdF	7	10	100	1.9	1.4
t	2-f	Al	グラファイト	EEA	8	10	90	5.0	1.4
		Cu	グラファイト	EEA	8	10	90	1.9	1.0

導電性高分子の皮膜形成の条件、皮膜スラリー組成及び製造条件、それに処理前後の各々の接触抵抗を表3に示した。

導電性高分子の皮膜を形成することにより、アルミニウムと銅集電体両方とも半電池の接触抵抗が減ることがわかる。この現象は導電性高分子の皮膜を形成させることにより金属集電体と電極活物質層との結合力がなおさら向上した結果に基づく。

(リチウム2次電池の集電体として用いた時の半電池充放電実験)

5 実施例4

正極又は負極を製作するに当って、活物質、導電材(Cabot社製、Vulcan XC-72)、それに結合剤(Atochem社製、Kynar 2801)を混合スラリーを製造、前処理の前と後の金属アルミニウム又は銅集電体に上記混合スラリーを各各塗布した。この電極を作動電極(working electrode)に、リチウム金属を反対電極(counter electrode)にして、エチレンカルボネートとジメチルカルボネート混合溶媒(嵩比 1:1)に LiBF₄を溶かしたもの(濃度 1M)を電解質にする半電池を作った。

上記の電池を交流インピーダンス法によって内部抵抗を測定、充放電実験を行い充放電の繰り返しによる容量の減少率を測定した。相対容量率(relative capacity、%)とは半電池を製作した後、最初の1回目の放電容量に対して充放電の繰り返しに
15 従って変わる放電容量の百分率を表す。

半電池に用いられた集電体の処理例、活物質の種類、図の表示及び参考事項等を表4に示した。

表4

実施例	処理例	金属	作動電極 活物質	図示	参考
u	-	Al	LiMn ₂ O ₄	図 3(D)	未処理, 比較実施例
v	1-c	Al	LiMn ₂ O ₄	図 3(E)	前処理(中性)
w	2-f	Al	LiMn ₂ O ₄	-	前処理(中性)
x	3-i	Al	LiMn ₂ O ₄	図 3(F)	皮膜処理
y	-	Cu	グラファイト	図 4(G)	未処理, 比較実施例
z	1-a	Cu	グラファイト	図 4(H)	前処理(酸性)
aa	2-d	Cu	グラファイト	-	前処理(酸性)
bb	3-g	Cu	グラファイト	図 4(I)	皮膜処理

20 本実施例により半電池を製作した後充放電の性能を試した結果、実施例1と2に従

う前処理した集電体は同一金属に対して同じ前処理過程を経て同一導電性の高分子皮膜を形成した場合には放電容量の変化には互いに大きな違のないので、 図3又は図4に示さなかった(例えば、実施例vとw、実施例zとaa)。

5 充放電回数の増加に伴い、相対容量率はすべて漸次減少する傾向にあるが、本発明によって前処理された金属集電体の放電容量の減少が未処理の金属集電体よりはるかに少ないことがわかり、導電性高分子の皮膜形成処理された金属集電体の容量減少が一番少ないことがわかる。この事実から、導電性高分子の皮膜形成処理された集電体が二次電池の集電体としてにもっとも適していることがわかり、その理由は金属集電体と活物質層の間に導電性高分子の接着層を作り集電体表面を保護しながら活物質層との界面接着力をなおさら向上することができるのに基づいていると判断される。

発明の効果

従って、本発明の前処理或いは前処理及び導電性高分子の皮膜形成によって製造されたアルミニウムと銅集電体は、表面積が大きくなり集電体の表面が保護でき活物質層との結合力が向上され、全体的に電極の成形性が向上することによって、充放電においての活物質層のひどい嵩変化にもかかわらず、極板の形態を保持しながら活物質層と金属集電体の間の界面状態を安定化する効果をあらわす。接着性の向上は電池製造において工程効率と生産の歩留まりの増加をもたらす。なお、充放電過程において極板形態が保存できると言うのは、電池反応に供給し反応から生じる電子の通路を長期間にわたって安定的に確保できるということで、これから優れた充放電の特性と信頼性のあるリチウム二次電池が製造できる。

請求の範囲

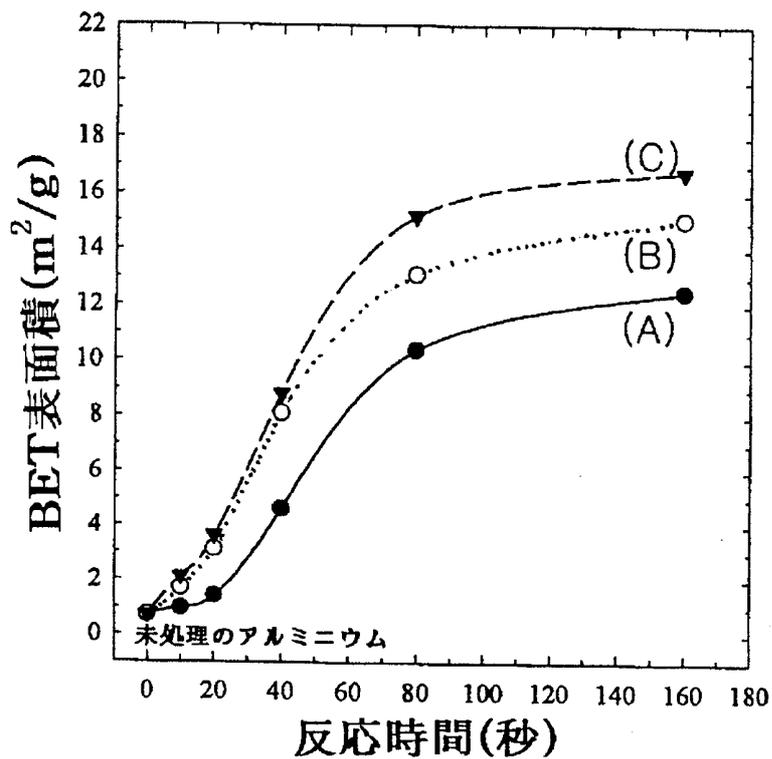
1. 金属集電体を0ないし100℃の中性水溶液において1時間以下に反応させるか、
或いは20ないし80℃の酸性の水溶液又は20ないし90℃の塩基性の水溶液において10
分以下に反応させた後、 純粋水で洗浄してから乾燥し前処理することを特徴とする二
5 次電池用金属集電体の処理方法。
2. 金属集電体を純粋水において0ないし100℃温度で1時間以下に反応させた後
乾燥してから前処理することを特徴とする二次電池用金属集電体の処理方法。
3. 上記の前処理した金属集電体に導電性混合スラリーを塗布することを特徴とす
る請求項1又は請求項2に記載の方法。
- 10 4. 上記の金属集電体を前処理する前100ないし400℃の温度として4時間以下に
熱処理するか溶剤洗浄して金属集電体の表面にある不純物を除去することを特徴とす
る請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の処理方法。
5. 上記の金属がリチウム二次電池の正極集電体用アルミニウムであるか負極集
電体用銅であり、 上記の溶剤は水溶液、 ベンゼン、 トルエン、 キシレン、 アセトン、
15 メチルエチルケトン、 ジエチルエーテル、 テトラヒドロフラン、 ジオキセン、 ジクロロメタ
ン、 クロロホルム、 テトラクロロメタン、 トリクロロエタン、 炭素数5ないし12のアルカン、 シ
クロヘキサン、 シクロヘプタン、 シクロペンタノール、 シクロヘキサノール、 シクロヘキサ
ノン、 R_1CH_2OH 及び $R_1CH_2CH(R_2)OH$ からなる物質群から選ばれた1つ或いは2つ
以上の混合物であり、 上記 R_1 及び R_2 は別個のものとして水素又は炭素数1ないし7の
20 アルキル基であり、 上記の酸性水溶液が塩酸、リン酸、 硫酸、 硝酸(HNO_3)、 酢
酸、 炭酸、 トリフルオロ酢酸(CF_3COOH)、 シュウ酸、 フッ酸、 ホウ酸、 過塩素酸
($HClO_4$)又は次亜塩素酸($HClO$)であるかこれらから成る少なくとも2種以上の混合物で
あり、 上記塩基性の水溶液が水酸化カルウム、 水酸化ナトリウム、 水酸化リチウム又
はアンモニア水であるかこれらの2以上の混合物であり、 上記の前処理した金属集電
25 体に塗布する導電性混合スラリーが導電性高分子の皮膜になることを特徴とする請求
項4に記載の処理方法。
6. 上記導電性の高分子皮膜が高分子結合剤と導電性物質の混合物からなり、

上記の高分子結合剤が電池作製の工程において安定かつ電池製作の後にも、電池内部からの反応性のないことを特徴とする請求項5に記載の方法。

7. 上記高分子結合剤がポリニフッ化ビニリデン、ニフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ニフッ化ビニリデン-無水マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリレート、セルローストリアセテート、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイソブチレン、ポリブチルジエン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリビニルホルマール、アクリロニトリルブチルジエン ゴム、エチレンプロピレンジエン モノマー、テトラエチレングリコールジアクリルレート、ポリジメチルシロキサン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体及びポリシリコンからなる物質群から選ばれた1つ或いは2つ以上の混合物であるか、又はこれらの少なくとも2種以上の共重合体であり、上記の導電性物質は黒鉛、コークス、活性炭及びカーボンブラックからなる群から選ばれた1つ又は2つ以上の混合物であり、皮膜形成処理のためのスラリーの重量当り固形粉の含量が40重量%以下であり、固形粉の成分重量当り導電性物質の含量が10ないし80重量%であることを特徴とする請求項6に記載の方法。

8. 請求項1ないし請求項7の方法により処理されたアルミニウムを正極集電体として使い、銅を負極集電体とすることを特徴とするリチウム二次電池。

図1



☒2

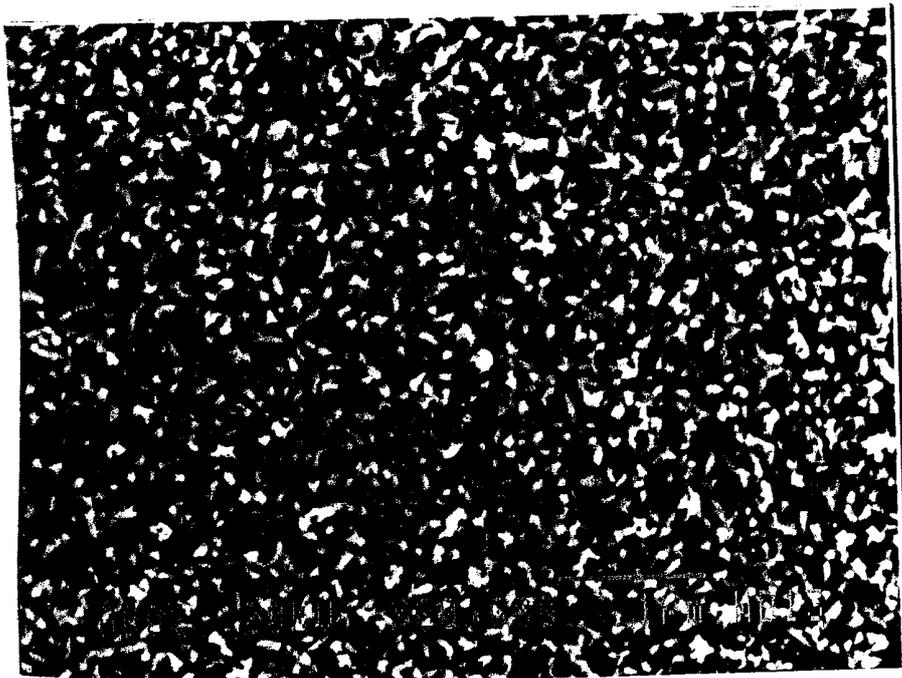


図3

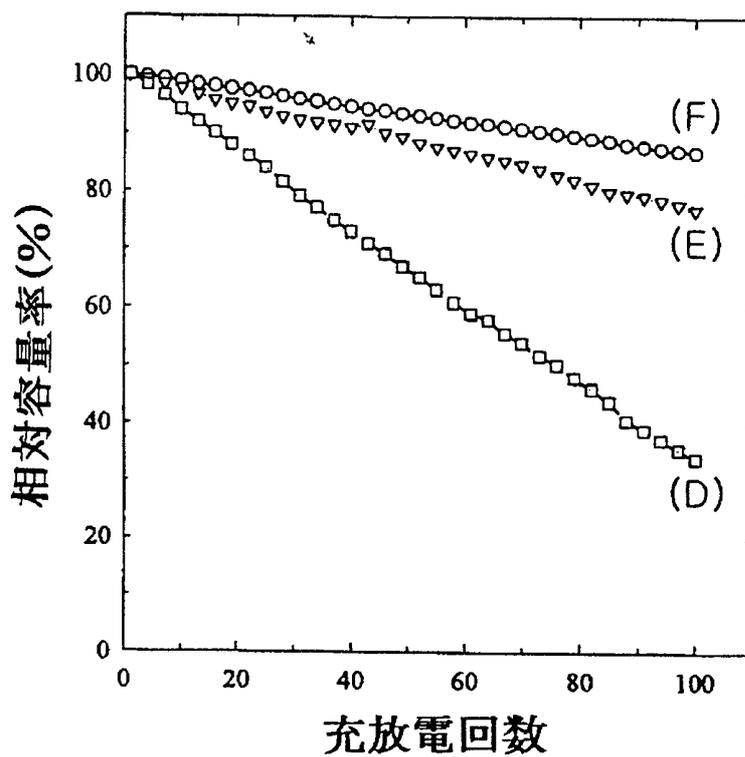
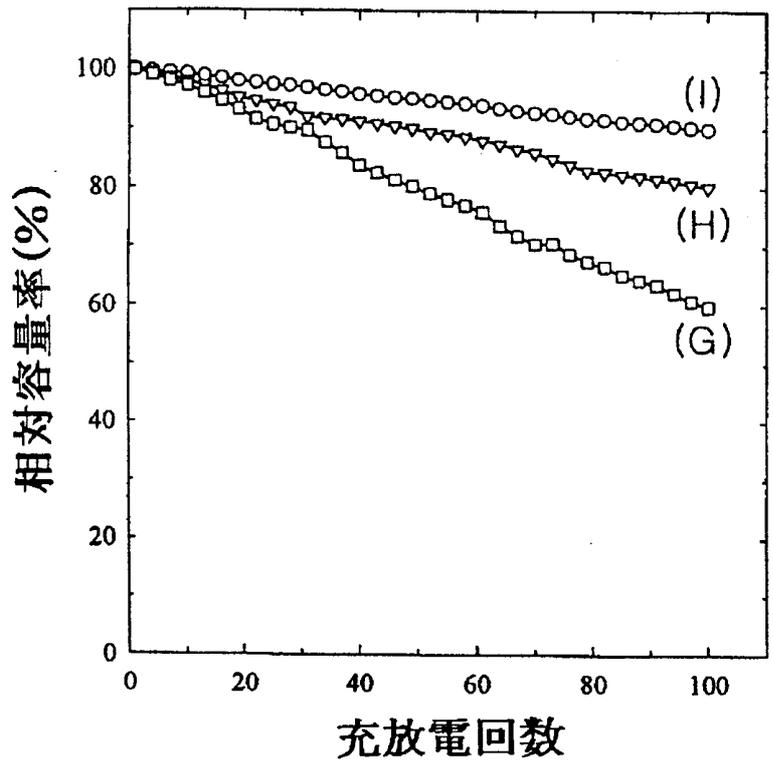


図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR99/00412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. CI⁶ H01M4/64, H01M4/66, H01M10/40
C23F1/00, C23G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. CI⁶ H01M4/64, H01M4/66, H01M10/40
C23F1/00, C23G1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, BATTER?, CLEAN?, COLLECTOR
JOIS, BATTERY, COLLECTOR, CLEANING

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5554459, A (Bell Communication Research, Inc.), 10 September, 1996 (10.09.96), Page 6, column 1, line 52 to column 2, line 21; page 7 column 3, lines 20-55; page 3; Fig. 3	1, 3
Y	& WO, 9727636, A & EO, 876684, A	4-8
X	JP, 6-84519, A (Furukawa Electric Co., Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), Page 2, column 1, lines 2-18; page 3, column 3, line 30 to column 4, last line; page 4; Table 1 (Family: none)	1, 4
X	JP, 6-310126, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 04 November, 1994 (04.11.94), Page 2, column 1, lines 2-7; column 2, line 47 to page 3, column 3, line 27 (Family: none)	1 4
Y	JP, 51-141322, A (Shinkobe Electric K.K.), 06 December, 1976 (06.12.76), Page 1, lower left column, lines 4-6; page 2, upper left column, lines 5-11 (Family: none)	4-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 December, 1999 (07.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR99/00412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 10-241695, A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), Page 2, column 1, lines 2-41 & DE, 19807192, A & US, 5846675, A	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ H01M4/64 H01M4/66 H01M10/40 C23F1/00 C23G1/00</p>													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ H01M4/64 H01M4/66 H01M10/40 C23F1/00 C23G1/00</p>													
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年</p>													
<p>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)</p> <p>WPI、BATTER?、CLEAN?、COLLECTOR JOIS、電池、集電体、コレクタ、洗浄</p>													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US, 5554459, A (Bell Communications Research, Inc.), 10, 9月, 1996 (10.09.96), 第6頁、第1欄、第52行-第2欄、第21行、及び、第7頁、第3欄、第20-55行、及び、第3頁、FIG. 3&WO, 9727636, A &EO876684, A</td> <td>1, 3 4-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 6-84519, A (古河電気工業株式会社), 25, 3月, 1994 (25.03.94), 第2頁、第1欄、第2-18行、及び、第3頁、第3欄、第30行-第4欄、最終行、及び、第4頁、表1 (ファミリーなし)</td> <td>1, 4</td> </tr> </tbody> </table>		引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	US, 5554459, A (Bell Communications Research, Inc.), 10, 9月, 1996 (10.09.96), 第6頁、第1欄、第52行-第2欄、第21行、及び、第7頁、第3欄、第20-55行、及び、第3頁、FIG. 3&WO, 9727636, A &EO876684, A	1, 3 4-8	Y			X	JP, 6-84519, A (古河電気工業株式会社), 25, 3月, 1994 (25.03.94), 第2頁、第1欄、第2-18行、及び、第3頁、第3欄、第30行-第4欄、最終行、及び、第4頁、表1 (ファミリーなし)	1, 4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号											
X	US, 5554459, A (Bell Communications Research, Inc.), 10, 9月, 1996 (10.09.96), 第6頁、第1欄、第52行-第2欄、第21行、及び、第7頁、第3欄、第20-55行、及び、第3頁、FIG. 3&WO, 9727636, A &EO876684, A	1, 3 4-8											
Y													
X	JP, 6-84519, A (古河電気工業株式会社), 25, 3月, 1994 (25.03.94), 第2頁、第1欄、第2-18行、及び、第3頁、第3欄、第30行-第4欄、最終行、及び、第4頁、表1 (ファミリーなし)	1, 4											
<p><input checked="" 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。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.12.99</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.12.99</p>												
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>青木 千歌子 印</p> <p>4X 9351</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 6-310126, A (日本電池株式会社), 4, 11月, 1994 (04. 11. 94), 第2頁、第1欄、第2-7行、及 び、第2欄、第47行-第3頁、第3欄、第27行 (ファミリーな し)	1 4
Y	JP, 51-141322, A (新神戸電機株式会社), 6, 12 月, 1976 (06. 12. 76), 第1頁、左下欄、第4-6 行、及び、第2頁、左上欄、第5-11行 (ファミリーなし)	4-8
A	JP, 10-241695, A (三星電管株式会社), 11, 9 月, 1998 (11. 09. 98), 第2頁、第1欄、第2-41 行&DE, 19807192, A&US, 5846675, A	1-8