

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6185984号  
(P6185984)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>HO 1 M</b>	<b>4/66</b> (2006.01)	HO 1 M	4/66 A
<b>HO 1 M</b>	<b>4/02</b> (2006.01)	HO 1 M	4/02 Z
<b>HO 1 M</b>	<b>4/136</b> (2010.01)	HO 1 M	4/136
<b>HO 1 M</b>	<b>4/58</b> (2010.01)	HO 1 M	4/58
<b>HO 1 G</b>	<b>11/28</b> (2013.01)	HO 1 G	11/28

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-508440 (P2015-508440)	(73) 特許権者	000107538 株式会社 U A C J 東京都千代田区大手町一丁目7番2号
(86) (22) 出願日	平成26年3月20日(2014.3.20)	(73) 特許権者	000231626 株式会社 U A C J 製箔 東京都中央区日本橋兜町6番5号 (KDX 日本橋兜町ビル)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/057904	(74) 代理人	110001139 S K 特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02014/157010	(74) 代理人	100130328 弁理士 奥野 彰彦
(87) 国際公開日	平成26年10月2日(2014.10.2)	(74) 代理人	100130672 弁理士 伊藤 寛之
審査請求日	平成28年12月8日(2016.12.8)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-74107 (P2013-74107)		
(32) 優先日	平成25年3月29日(2013.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集電体、電極構造体、非水電解質電池又は蓄電部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム箔の少なくとも片面に導電樹脂層を有する集電体であって、  
前記導電樹脂層は、樹脂および導電性粒子を含み、  
前記アルミニウム箔の引張強さが180MPa以上であり、  
前記集電体の前記導電樹脂層の表面における押し込み硬さが600MPa以下であり、  
前記導電樹脂層の表面における前記導電性粒子の面積占有率が45%以上である、  
集電体。

【請求項2】

前記導電性粒子は、前記導電樹脂層中において凝集して2次粒子を形成しており、  
前記2次粒子のメジアン径は、1~10 $\mu$ mである、  
請求項1に記載の集電体。

【請求項3】

前記導電性粒子は、炭素粒子である、  
請求項1または2に記載の集電体。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の集電体と、  
前記集電体の前記導電樹脂層上に設けられている、活物質粒子を含有する活物質層又は電極材層と、  
を備え、

10

20

前記活物質粒子のメジアン径が5 μm以下である、  
電極構造体。

【請求項5】

前記活物質粒子がオリビン型リン酸リチウムを含む、  
請求項4に記載の電極構造体。

【請求項6】

請求項4または5に記載の電極構造体を備える、非水電解質電池又は蓄電部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の各種非水電解質電池又は蓄電部品用として好適な集電体、電極構造体、非水電解質電池又は蓄電部品に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、リチウムイオン二次電池として、携帯電話等の小型化、高性能化の期待は大きく、電池の高エネルギー密度化および低コスト化が強く望まれている。例えば、特許文献1および特許文献2には、正極板のプレスに際し、従来と比較し荷重を大きくすることで、より高密度の電極材を作製することが試みられている。

【0003】

そして、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度、高電圧を有すること等から、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が用いられている。しかし、これらの正極活物質は、クラーク数の低い金属元素をその組成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

【0004】

例えば、特許文献3は、正極活物質として、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )等のオリビン型リン酸リチウムを用いている。特に $\text{LiFePO}_4$ は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いため環境に与える影響も小さい。そのため、活物質としての用途拡大が期待されている。

【0005】

オリビン型リン酸リチウムを非水電解質電池用の正極活物質として使用する場合、電池充放電時のリチウムの脱挿入反応が遅く、電子導電性が非常に低いという課題があり、これらの課題を解決するために、 $\text{LiFePO}_4$ の粒子を微細化し、かつ、粒子表面に導電性物質を被覆して反応表面積を増大させることが有効とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-150651号公報

【特許文献2】特開2011-26656号公報

【特許文献3】特開2010-113874号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記文献記載の従来技術では、以下の点で改善の余地を有していた。

第一に、特許文献1および特許文献2に記載の技術では、より高い荷重でのプレスによって正極集電体に伸びや反りが発生しその後の製造工程にて正極集電体の破断等の支障をきたすため、高強度のアルミニウム箔を用いている。その結果、高強度のアルミニウム箔に活物質が食い込むことが出来ずに、電極層/集電体界面の抵抗が増加していた。

10

20

30

40

50

第二に、特許文献3に記載の技術では、 $\text{LiFePO}_4$ の粒子を微細化するため、プレス時の圧力が分散して活物質がアルミニウム箔に食い込むことが出来ずに、接触点（面積）が低下して電極層／集電体界面の抵抗が増加するとの問題点が新たに生じる場合がある。

【0008】

そこで本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、プレス後の外観に変形がほとんどみられず、抵抗が低く、優れた耐久性を得られる集電体とこれを用いた電極構造体、非水電解質電池又は蓄電部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、集電体として、アルミニウム箔の少なくとも片面に導電樹脂層を有する集電体が提供される。ここで、その導電樹脂層は、樹脂および導電性粒子を含む。また、そのアルミニウム箔の引張強さは、180MPa以上である。さらに、その集電体の前記導電樹脂層の表面における押し込み硬さは、600MPa以下である。そして、その導電樹脂層の表面におけるその導電性粒子の面積占有率は、45%以上である。

【0010】

この集電体の構成によれば、アルミニウム箔の強度、導電樹脂層の表面における押し込み硬さ及び導電性粒子の面積占有率が適正である為に、電極構造体を製造するためのプレスの際に活物質を導電樹脂層に適度に食い込ませることが可能となる。そのため、この集電体を用いれば、例えば、非水電解質電池用の電極構造体における集電体／活物質層の界面の抵抗を下げるができる。従って、本発明の集電体は、アルミニウム箔の薄肉化が可能であり、かつ高品質な電極構造体を安定して製造することができる集電体を得られる。

【0011】

本発明によれば、上記集電体と、上記集電体の上記導電樹脂層上に設けられている活物質粒子を含有する活物質層と、を備える電極構造体が提供される。また、その活物質粒子のメジアン径は、5  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0012】

この電極構造体の構成によれば、上記集電体を備えるために、活物質粒子のメジアン径が微小であったとしても、集電体／活物質層の界面の抵抗を下げるができる。そのため、電極構造体自体としても薄肉化が可能であり、この電極構造体を非水電解質電池又は蓄電部品に用いた場合、良好なハイレート特性および優れた耐久性を兼ね備える非水電解質電池又は蓄電部品を製造することができる電極構造体を得られる。

【0013】

本発明によれば、上記の電極構造体を備える、非水電解質電池又は蓄電部品が提供される。

この構成によれば、上記の電極構造体を備えるため、良好なハイレート特性および優れた耐久性が得られる非水電解質電池又は蓄電部品が得られる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、プレス後の外観に変形がほとんどみられず、抵抗が低く、優れた耐久性を得られる集電体とこれを用いた電極構造体、非水電解質電池又は蓄電部品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の一実施形態の集電体の構造を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態の集電体を用いて形成された電極構造体の構造を示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態の電極構造体における導電樹脂層と、活物質との関係性を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図4】図4は、比較例の電極構造体における導電樹脂層内の導電性粒子の面積占有率45%未満の場合の活物質との関係性を示す模式図である。

【図5】図5は、比較例の電極構造体における導電樹脂層が600MPaより硬い場合の活物質との関係性を示す模式図である。

【図6】図6は、本発明の一実施形態の集電体における導電樹脂層の表面における導電性粒子の面積占有率測定に関する図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、本明細書において「A～B」とは、A以上B以下を意味するものとする。

【0017】

<集電体>

図1は、本実施形態の集電体100の構造を示す断面図である。本実施形態の集電体100は、リチウムイオン二次電池等の各種非水電解質電池又は蓄電部品等に用いられるもので、公知の集電体と同様に使用することができ、アルミニウム箔102が使用されるものであるが、このアルミニウム箔102の表面に導電樹脂層103を更に具備してなるもので、この導電樹脂層103は後述するように活物質層とは異なる層である。

また、図2は、本実施形態の集電体を用いて形成された電極構造体の構造を示す断面図で、本実施形態の集電体100の導電樹脂層103側に更に活物質層105が形成された構成になっている。

図1に示すように、本実施形態における集電体100は、アルミニウム箔102の少なくとも片面に導電性を有する導電樹脂層103を有する集電体100である。

また、図2に示すように、本実施形態の集電体100の導電樹脂層103上には、活物質層105を形成することによって、リチウムイオン二次電池の非水電解質電池として好適な電極構造体110を形成することができる。

本実施形態の集電体100は、導電樹脂層103の硬さが適正であるために、集電体100の導電樹脂層103上に活物質層105を形成した後にプレスをする際に、活物質粒子120が導電樹脂層103に食い込むことで(図3参照)、活物質粒子120と導電性粒子115との接触面積が大きくなり、導電樹脂層103と活物質層105との界面の抵抗を低減することができる。したがって、本実施形態におけるリチウムイオン二次電池用の集電体100を用いた非水電解質電池は、抵抗が低く、良好なハイレート特性および優れた耐久性を得ることができる。

【0018】

本実施形態のアルミニウム箔102は、非水電解質電池の正極側の電極構造体110に用いる集電体100に好適に用いることができる。本実施形態における、アルミニウム箔102としては、特に限定しないが、純アルミ系であるJIS A1085材や、JIS A3003材など種々のものが使用できる。なお、本明細書において、アルミニウムは、アルミニウム及びアルミニウム合金を意味する。

【0019】

また、アルミニウム箔102の厚さは用途に応じて調整され特に限定しないが、5 $\mu$ m～100 $\mu$ mが好ましい。厚さが5 $\mu$ mより薄い場合には、アルミニウム箔の強度が不足して、集電体100の導電樹脂層103上に活物質層105を形成した後にプレスが行えずに電極構造体110の形成が困難になる場合がある。一方、アルミニウム箔102の厚さが、100 $\mu$ mを超える場合には、例えば、非水電解質電池の正極側の電極構造体110に用いる場合に、その他の構成要素、特に活物質層105を薄くせざるを得ない。すなわち、非水電解質電池の正極側の電極構造体110に用いる場合、アルミニウム箔102が厚いために、体積が増え、必要十分な容量が得られなくなるので活物質層105の厚さを薄くせざるを得ない場合がある。

【0020】

10

20

30

40

50

本実施形態において、アルミニウム箔102の引張強さは、180MPa以上を有しているものを用いる。アルミニウム箔102の引張強さは、好ましくは、250MPa以上である。このアルミニウム箔の引張強さは、例えば、180、181、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、350、400MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの値の間の範囲内であってもよい。

#### 【0021】

本実施形態のようにアルミニウム箔102が180MPa以上の引張強さを有していると、正極板（例えば、非水電解質電池の正極側の電極構造体110）を製造する工程で、活物質層105を集電体100と共に積層方向にプレス（通常、線圧100~200kg/cm）しても、正極側の集電体100に伸びや反りが外観上からほとんど観察されることなく、高密度の電極構造体110を得ることが出来る。

10

#### 【0022】

アルミニウム箔102の引張強さは、公知の方法に従って調整することができる。例えば、アルミニウム箔102の成分組成を変えて、引張強さを調整しても良い。

#### 【0023】

本実施形態において、図1では、アルミニウム箔102の少なくとも片面に、樹脂層116および導電性粒子115を含む導電樹脂層103を形成する構成になっているが、本実施形態の集電体において、導電樹脂層103は、アルミニウム箔102の少なくとも片面に形成すればよく、また、アルミニウム箔102の両面に導電樹脂層103を形成しても良い。また、樹脂層116および導電性粒子115以外にも添加物を含んでも良い。

20

#### 【0024】

導電樹脂層103を形成する方法は、特に制限されるものではないが、後述する導電性粒子の2次粒子のメジアン径(D50)を調整することが推奨され、具体的には、樹脂を溶剤に溶解させ導電性粒子115を混合してペーストを構成しアルミニウム箔102上に塗布乾燥する方法や、樹脂をエマルジョン粒子とし水に分散させ導電性粒子115を混合しペーストを構成しアルミニウム箔102上に塗布乾燥する方法や、導電性粒子115と微粉状の樹脂を混合したものをアルミニウム箔102上に塗布し樹脂を加熱溶融させる方法などがあげられる。好適には、樹脂を溶剤に溶解させ導電性粒子115を混合してペーストを構成しアルミニウム箔102上に塗布乾燥する方法が挙げられる。

#### 【0025】

30

導電樹脂層103を構成する樹脂は、特に限定しないが、フッ素系樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリイミド、ポリアミドイミド(PAI)、セルロースおよびその誘導体、キチンおよびその誘導体、キトサンおよびその誘導体、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂が好ましい。そうすることで、集電体100をリチウムイオン二次電池に用いた場合、活物質層との抵抗値が低く、ハイレート特性を向上させることができる。なお、上記樹脂は、一種または二種以上を組み合わせ（例えば、混合または共重合して）用いることができる。

#### 【0026】

導電樹脂層103を構成する導電性粒子115は、特に限定しないが、金属微粒子、炭素粒子などを用いることができる。その中でも炭素粒子が好ましい。炭素粒子は、導電性がよく、また安価であるためコストを抑えることができる。

40

#### 【0027】

炭素粒子は、特に限定されないが、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維、グラファイト(黒鉛)などを用いることができる。特に粉体での電気抵抗が、100%の圧粉体で $1 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましく、必要に応じて上記のものを組み合わせ使用できる。その粒子サイズは、特に限定されないが、概ね10~100nmが好ましい。

#### 【0028】

導電性粒子115は、導電樹脂層103中において凝集して2次粒子を形成していることが好ましい。また、導電性粒子115の2次粒子のメジアン径(D50)は、特に限定し

50

ないが、1~10 $\mu\text{m}$ が好ましい。この導電性粒子115の2次粒子のメジアン径(D50)は、例えば、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 $\mu\text{m}$ であり、ここで例示した数値の何れか2つの値の間の範囲内であってもよい。

#### 【0029】

導電性粒子115の2次粒子のメジアン径(D50)が1 $\mu\text{m}$ 未満だと、導電樹脂層103の導電性が不十分となる場合がある。そのために集電体100/活物質層105界面の抵抗低下が不十分となる場合がある。また、導電性粒子115の2次粒子のメジアン径(D50)が10 $\mu\text{m}$ を超えるとアルミニウム箔102/導電樹脂層103界面、および導電樹脂層103/活物質層105界面の密着性を阻害して、接触不良による抵抗増加を生じてしまう場合がある。

10

#### 【0030】

本実施形態において、D50は、体積基準として累積分布の50%に相当する粒子径である。粒径累積分布は、一般的なレーザー回折法、動的光散乱法を用いて測定することができる。

#### 【0031】

本実施形態において、導電樹脂層103の表面における導電性粒子115の面積占有率は、45%以上である。好ましくは、55%以上である。この導電樹脂層103の表面における導電性粒子115の面積占有率は、例えば、45、50、51、60、65、70、80、90、99%以上の値の何れか2つの値の間の範囲内であってもよい。

#### 【0032】

導電樹脂層103の表面における導電性粒子115の面積占有率が45%未満の場合、図4に示すように、導電樹脂層103に導電性粒子115が存在していても、十分な導電性は得られないので、十分に集電体100/活物質層105界面の抵抗が低くならない。つまり、導電樹脂層103の表面における導電性粒子115が占める面積占有率を制御することが必要である。

20

#### 【0033】

本実施形態の電極構造体は、図2で示すように集電体100の一方の表面に活物質層105を具備した構成になっているが、導電樹脂層103がアルミニウム箔102の両面に形成されている場合には、活物質層105を他方の面に設けることができる。また、図3は、本実施形態の電極構造体における導電樹脂層と、活物質との関係性を示す模式図である。また、図4は、後述する比較例の電極構造体における導電樹脂層の表面における導電性粒子の面積占有率が45%未満の場合の活物質との関係性を示す模式図である。更に、図5は、後述する比較例の電極構造体における導電樹脂層が600MPaより硬い場合の活物質との関係性を示す模式図である。

30

#### 【0034】

本実施形態において、集電体100の導電樹脂層103の表面における押し込み硬さは、600MPa以下であり、好ましくは、450MPa以下である。この集電体100の導電樹脂層103の表面における押し込み硬さは、例えば、5、10、25、50、100、150、200、250、300、350、400、420、440、450、500、550、600MPaであり、ここで例示した数値の何れか2つの値の間の範囲内であってもよい。この押し込み硬さが600MPaを越えると、図5に示すように、活物質粒子120の導電樹脂層103への食い込み量が不足して、活物質層105/集電体100界面の抵抗を十分に下げることが出来ない。

40

なお、導電樹脂層103を有する集電体100の表面における押し込み硬さは、導電樹脂層103等の乾燥条件や導電樹脂層用樹脂と導電性粒子115との配合量などを適宜調整することによって操作できる。

#### 【0035】

本実施形態において、集電体100の導電樹脂層103の表面における押し込み硬さの測定については、公知の方法を用いることができる。導電樹脂層103の厚さは、特に限定しないが、例えば1.0~20 $\mu\text{m}$ と薄いので、測定荷重が小さい超微小押し込み硬さ試験機等で測定することができる。

50

## 【0036】

従来、集電体であるアルミニウム箔102と活物質層105との界面抵抗は、電極密度を調整することを主な目的に実施されるプレスによって、活物質がアルミニウム箔102に食い込み接触面積が増えることで実用的な水準にまで下げられていた。しかしながら、一般的にアルミニウム箔102の表面における押し込み硬さは600MPaよりも大きいため、活物質粒子120のメジアン径が5 $\mu$ m以下と小さい場合、プレス時の圧力が分散して活物質粒子120が表面の硬いアルミニウム箔102に直接食い込むことが困難になり、活物質層105/集電体100界面の抵抗が増加しやすかった。

## 【0037】

これに対して、本実施形態では、基材であるアルミニウム箔102と活物質層105との間に、基材より軟質の樹脂を用いて形成された導電樹脂層103が存在し、この導電樹脂層103の表面における押し込み硬さが600MPa以下と小さいため、集電体100の導電樹脂層103上に活物質層105を形成した後にプレスする際に、メジアン径が5 $\mu$ m以下と小さい活物質粒子120を用いた場合であっても、基材であるアルミニウム箔102より柔らかい導電樹脂層103に活物質粒子120が十分に食い込んで接触面積を増やすことができる。そのため、活物質層105/集電体100界面の抵抗を実用的な水準にまで下げることができる。

## 【0038】

<集電体の製造方法>

本実施形態の集電体100の製造方法は、アルミニウム箔102の少なくとも片面に導電樹脂層103を形成すればよく、特に制限されるものではないが、例えば、導電樹脂層用の樹脂を適当な溶剤に溶解させ導電性粒子115を混合してペーストを構成し、アルミニウム箔102上に塗布乾燥する方法を用いることができる。導電性粒子115と微粉状の樹脂を混合したものをアルミニウム箔102上に塗布して樹脂を加熱溶融させる方法などがあげられる。

## 【0039】

これらの中でも、好適には、樹脂を溶剤に溶解させ導電性粒子115を混合してペーストを構成しアルミニウム箔102上に塗布乾燥する方法が用いられる。このときに用いる溶剤には特に制限はなく、導電樹脂層用樹脂中に導電性粒子115が分散可能であればよい。そして、導電性粒子115として炭素粒子を用いるのであれば、好ましくは、樹脂と炭素粒子とを適切な溶媒中で分散・混合して導電性樹脂塗料を調整する際に、炭素粒子の凝集物の粒径(メジアン径) D50が1~10 $\mu$ mとなるように調整することが好ましい。

## 【0040】

加えて、導電性粒子115を含有するペーストの塗布方法は、特に限定されないが、キャスト法、バーコーター法、ディップ法、グラビアコート法など公知の方法を用いることができる。乾燥方法についても特に制限は無く、熱風循環炉での加熱処理による乾燥などを使用することができる。

## 【0041】

また、導電樹脂層103を形成する前にアルミニウム箔102に対しては密着性が向上するように前処理を実施することも効果的である。特に圧延にて製造したアルミニウム箔102を用いる場合、圧延油や磨耗粉が残留している場合があり、導電樹脂層103との密着性が悪くなる場合がある。この場合には、圧延油や磨耗粉を脱脂などによって除去することにより、導電樹脂層103とアルミニウム箔102との密着性を向上させることができる。また、コロナ放電処理のような乾式活性化処理によっても導電樹脂層103とアルミニウム箔102との密着性を向上させることができる。

## 【0042】

<電極構造体>

本実施形態の電極構造体は、例えば、図2に示すように、本実施形態の集電体100の導電樹脂層103上に活物質層105を形成することによって、本実施形態の電極構造体110を得ることができる。すなわち、本実施形態における電極構造体110は、上記集

10

20

30

40

50

電体100と、その集電体100の導電樹脂層103上に設けられている活物質粒子120を含有する活物質層105とを備える。この電極構造体110は、上記アルミニウム箔102を用いた集電体100の導電樹脂層103上に活物質粒子120を含有する活物質層105を備えているため、良好なハイレート特性および優れた耐久性を兼ね備える非水電解質電池を製造するために用いることができる。

#### 【0043】

活物質層105を構成するバインダ樹脂は、特に限定されないが、フッ素系樹脂、ポリオレフィン樹脂、SBR、ポリイミド、PAI、セルロースおよびその誘導体、キチンおよびその誘導体、キトサンおよびその誘導体、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂からなる群の中から選ばれる一種または二種以上を例えば、混合や共重合して組み合わせさせた樹脂を用いることができる。これらのバインダ樹脂を用いると、活物質粒子120の導電樹脂層103への密着性をより良好にすることができる。

10

#### 【0044】

本実施形態における活物質粒子120は、特に限定しないが、正極の電極構造体に用いるのであれば、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、オリビン型リン酸リチウム等を材料として含む粒子が挙げられる。特に好ましくは、オリビン型リン酸リチウムを材料として含むことが好ましい。なぜなら、リチウムイオン二次電池の正極活物質としてオリビン型リン酸リチウムを用いた場合、導電樹脂層103を設けない場合に比べ、ハイレート特性を飛躍的に向上させることができる。従って、他の活物質に比べハイレート特性が低いオリビン型リン酸鉄リチウムを、ハイレートを狙って使用することが可能になる。ハイレート化が達成されることにより、熱安定性に優れ、比較的成本の安いオリビン型リン酸リチウムについて、活物質用途への適用を更に広げることができる。

20

#### 【0045】

上記のオリビン型リン酸リチウムとしては、好適にはリン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)を用いる。LiFePO<sub>4</sub>は、オリビン型の結晶構造を有する活物質としては、高い電子・イオン伝導性を備えており、ハイレート特性に優れるからである。他の活物質と比較して産出量が多く、安価である鉄が含まれているため電池のコストを低減させることができる。また、本実施形態において、活物質粒子120は、単独で使用しても、二種類以上使用しても良い。

30

#### 【0046】

本実施形態における活物質粒子120のメジアン径(D50)は、特に限定しないが、5μm以下が好ましい。より好ましくは、3μm以下である。この活物質粒子120のメジアン径(D50)は、例えば、0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.39、0.4、0.41、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、2.0、3.0、4.0、4.9、5.0μm以下であり、ここで例示した数値の何れか2つの値の間の範囲内であってもよい。

#### 【0047】

活物質粒子120のメジアン径(D50)が、5μm以下であると、活物質粒子120と導電樹脂層103との接触面積が増えるために、電子導電性をより良好にすることができる。活物質粒子120のメジアン径(D50)が5μmを超えると、活物質粒子120と導電樹脂層103との接触面積が増えないため、電子導電性を改善できない場合がある。特に、活物質粒子120としてオリビン型リン酸リチウムを用いた場合、オリビン型リン酸リチウムの電子導電性が低いことに起因して、ハイレート特性について良くない場合があったり、ハイレート放電時に分極が増大し、顕著に電池特性が劣化したりする場合がある。

40

#### 【0048】

なお、活物質粒子120が5μmを超える粒径であれば、導電樹脂層103が存在しない場合であっても、集電体100と活物質層105とのプレスによって、活物質粒子120が直接アルミニウム箔102に食い込むことで接触面積が増える。すなわち集電体100/活物質層105界面の抵抗を下げる事が出来るが、そのためには、活物質粒子120が直接アルミニウム箔102に食い込むように、アルミニウム箔102の強度を下げる必

50

要性がある。従って、アルミニウム箔 102 の強度が弱り、電極密度を調整する高圧のプレスに耐えることができなくなる場合がある。そのために、高密度の電極構造体 110 を得ることが難しくなる。

【0049】

なお、活物質粒子 120 のメジアン径 (D50) は、レーザー回折法、動的光散乱法等の一般的な方法を用いて測定することができる。

【0050】

そして、集電体 100 の導電樹脂層 103 上に活物質層 105 を形成する際には、例えば、まず、上記のバインダ樹脂を溶剤に溶解させた状態で、活物質粒子 120 および導電性粒子等の導電助材と混合して活物質スラリーを構成し、このスラリーを上記の集電体 100 上に塗布乾燥することができる。

10

【0051】

次いで、電極密度を増大させるために、集電体 100 上に活物質層 105 を形成した後にプレスする。プレス圧が高いほど、電極密度が増大する傾向にある。本実施形態においても、集電体 100 の導電樹脂層 103 上に活物質層 105 を形成した後にプレスを行い、電極構造体 110 を得ることができる。

【0052】

<非水電解質電池>

本実施形態の非水電解質電池は、上記の電極構造体 110 を備える構成を有し、セパレータ、電解液等の電池用内容物がケース内に収容されたもので、リチウムイオン二次電池や、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。本実施形態の非水電解質電池は、上記の電極構造体 110 を備えるため、良好なハイレート特性および優れた耐久性が得られる。この非水電解質電池がリチウムイオン二次電池である場合には、上記の電極構造体 110 を正極側の電極構造体として用いて、別途リチウムイオン二次電池に適した負極側の電極構造体を用意する。そして、これらの正極側の電極構造体 110 と負極側の電極構造体の間に電解液を含浸させたセパレータを挟むことにより、リチウムイオン二次電池を構成することができる。リチウムイオン二次電池用の電解液およびセパレータは、公知のものを適宜使用可能であるが、例えば、電解液としては、EC (エチレンカーボネイト) と EMC (エチルメチルカーボネイト) の混合液に電解質として  $LiPF_6$  や  $LiBF_4$  を溶解したものをを用いることができる。セパレータとしては、例えばポリオレフィン製のマイクロポラスを有する膜を用いることができる。

20

30

【0053】

本実施形態において、非水電解質電池のハイレート特性の測定については、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、放電レートが大きくなると、電池の内部抵抗によって、電池の電圧が低下する傾向が見られるため、低レートと高レートでの放電容量を比較して、ハイレート特性を調べることができる。

【0054】

本実施形態において、非水電解質電池の耐久性の測定については、特に限定しないが、公知の方法を用いることができる。例えば、サイクル試験を用いても良い。サイクル試験は、電池を劣化させるために実施される。まず、初期電極の表面抵抗を測定後、初期電池のハイレート特性を測定する。次に、電池に対して充電および放電を繰り返し、電池を劣化させるサイクル試験にかける。その後、サイクル試験後の電池についてハイレート特性を測定し、電池を解体して取り出した電極の表面抵抗を測定する。得られた初期の表面抵抗およびハイレート特性と、サイクル試験後の表面抵抗およびハイレート特性を比べることで、電池の耐久性を調べることができる。

40

【0055】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもでき、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】

50

例えば、上記の説明では、正極側の電極構造体を取りあげて説明したが、上記の実施形態の集電体100を負極側の電極構造体に用いることを排除する趣旨ではない。上記の実施形態の集電体100を負極側の電極構造体に用いる場合には、上記とは別の活物質粒子（例えばチタン酸リチウム）を用いて負極側の電極構造体に適した活物質層を設ければよい。

#### 【0057】

例えば、上記の説明では、非水電解質電池の電極構造体を取りあげて説明したが、上記の実施形態の集電体100をリチウムイオンキャパシタ等の蓄電部品の電極構造体に用いることを排除する趣旨ではない。上記の実施形態の集電体100を蓄電部品の電極構造体に用いる場合には、集電体100上に蓄電部品の電極構造体に適した電極材層を設ければよい。

10

#### 【0058】

本実施形態の集電体100の導電樹脂層103上に電極材層を形成した電極構造体を用いて、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等の蓄電部品を作製することができる。

#### 【0059】

なお、電極材層には従来、電気二重層キャパシタ用、リチウムイオンキャパシタ用電極材料として用いられているものが使用可能である。例えば、活性炭、黒鉛などの炭素粉末や炭素繊維を用いることができる。バインダとしては例えばPVDF（ポリフッ化ビニリデン）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、PTFE（四フッ化エチレン樹脂）等を用いることができる。

20

#### 【0060】

蓄電部品用の電解液およびセパレータについては、公知のものを適宜使用することができる。例えば、電解液としては、非水溶媒として例えばカーボネート類、エステル類やラクトン類を用いることができ、電解質については陽イオンとしてはテトラエチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩等、陰イオンとしては六フッ化りん酸塩、四フッ化ほう酸塩等を用いることができる。セパレータとしては、例えばポリオレフィン製のマイクロポラスを有する膜や不織布等を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0061】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

30

#### 【0062】

<実施例1>

<集電体の作製>

引張強さが265MPaである箔厚15 $\mu$ mのアルミニウム合金箔を準備した。次いで、樹脂としてのニトロセルロース系樹脂溶液と導電材（導電性粒子）としてのアセチレンブラック（AB）とを用意して、固形分の質量比が、導電樹脂層用樹脂：導電材=60：40となるように調整して、分散・混練装置（プライミクス社製、設備名：T.K.コンビミックス）を用いて粒径を調整した導電性樹脂溶液を得た。この導電性樹脂溶液を前記アルミニウム箔の片面に、塗布し、熱風で乾燥させて導電樹脂層を形成し、集電体を作製した。

40

#### 【0063】

<電極構造体の作製>

正極活物質としてメジアン径（D50）が2.8 $\mu$ mのリン酸鉄リチウムを用意し、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）をNMP（N-メチルピロリドン）に溶解させたPVDF溶液と導電助剤としてのカーボンとを、固形分の質量比がLiFePO<sub>4</sub>/AB/PVDF=89.5/5/5.5となるように混合して、高速混練機（プライミクス社製、設備名：フィルミックス）にて均一分散して活物質スラリーを作製した。次いで、集電体に塗工・乾燥し、ロールプレスにて密度醸成を行い、厚さ約60 $\mu$ mの電極層を形成し、電極構造体を作製した。

#### 【0064】

50

次に、厚さ10  $\mu\text{m}$ の銅箔に負極活物質ペースト（メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）/ AB/PVDF=93/2/3、溶剤NMP）を塗工・乾燥し、ロールプレスにて密度醸成を行い、厚さ50  $\mu\text{m}$ 、密度1.30g/cm<sup>3</sup>の電極層を形成し、電極構造体を作製した。

【0065】

<単層ラミネート電池の作製>

これらの電極構造体にポリプロピレン製マイクロポラスセパレータを挟んで電池ケースに収め、単層ラミネート電池を作製した。なお、電解液としては、1M-LiPF<sub>6</sub>、炭酸エチレン(EC)/炭酸エチルメチル(MEC) = 3/7を用いた。

【0066】

<実施例2>

<集電体の作製>

引張強さが265MPaである箔厚15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を準備した。次いで、樹脂としてのPVDF樹脂溶液と導電材としてのアセチレンブラックとを用意して、固形分の質量比が、導電樹脂層用樹脂：導電材 = 70：30となるように調整して、分散・混練装置（プライミクス社製、設備名：T.K.コンビミックス）を用いて粒径を調整した導電性樹脂溶液を得た。この導電性樹脂溶液を前記アルミニウム箔の片面に、塗布し、熱風で乾燥させて導電樹脂層を形成し、集電体を作製した。この集電体を用い、電極構造体および単層ラミネート電池を、実施例1と同様な方法によって作成した。

【0067】

<実施例3>

<集電体の作製>

引張強さが195MPaである箔厚15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を準備した。次いで、樹脂としてのキトサン系樹脂溶液と導電材としてのアセチレンブラックとを用意して、固形分の質量比が、導電樹脂層用樹脂：導電材 = 67：33となるように調整して、分散・混練装置（プライミクス社製、設備名：T.K.コンビミックス）を用いて粒径を調整した導電性樹脂溶液を得た。この導電性樹脂溶液を前記アルミニウム箔の片面に、塗布し、熱風で乾燥させて導電樹脂層を形成し、集電体を作製した。この集電体を用い、電極構造体および単層ラミネート電池については、実施例1と同様に作製した。

【0068】

<実施例4、5>

準備したアルミニウム合金箔の引張り強さが異なること以外は、実施例3と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【0069】

<実施例6、7>

粒径の異なる正極活物質を使用したこと以外は、実施例1と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【0070】

<実施例8、9>

導電材の粒径が異なる導電性樹脂溶液を使用したこと以外は、実施例1と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【0071】

<比較例1>

集電体として、導電樹脂層を有さない引張強さが163MPaで箔厚15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を使用したこと以外は、実施例1と同様に、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【0072】

<比較例2>

引張強さが163MPaで箔厚15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を使用したこと以外は、実施例1と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【0073】

10

20

30

40

50

< 比較例3 >

集電体として、導電樹脂層を有さない引張強さが265MPaで箔厚15 μmのアルミニウム合金箔を使用したこと以外は、実施例1と同様に、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 7 4 】

< 比較例4 >

粒径の異なる正極活物質を使用したこと以外は、比較例3と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 7 5 】

< 比較例5 >

<集電体の作製>

引張強さが265MPaで箔厚15 μmのアルミニウム合金箔を準備した。次いで、PAI系樹脂溶液と導電材からなる導電性樹脂溶液を用意して、この導電性樹脂溶液を上記アルミニウム箔の片面に、塗布し、熱風で乾燥させて導電樹脂層を形成し、集電体を作製した。なお、電極構造体および単層ラミネート電池については、実施例1と同様に作成した。

【 0 0 7 6 】

< 比較例6 >

導電性樹脂層の押し込み硬さが本発明の条件を逸脱する以外は、実施例1と同様に、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

< 比較例7 >

導電性樹脂層の押し込み硬さが本発明の条件を逸脱する以外は、実施例2と同様な方法を用いて、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 7 8 】

< 比較例8 >

導電性樹脂層の押し込み硬さが本発明の条件を逸脱する以外は、実施例3と同様な方法を用いて、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

< 比較例9 >

ニトロセルロース系樹脂と導電材との固形分の質量比が、導電樹脂層用樹脂：導電材 = 67：33としたこと、および導電性粒子の面積占有率が本発明の条件を逸脱する以外は、実施例1と同様な方法を用いて、集電体、電極構造体、単層ラミネート電池を作製した。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

表1

No.	正極活物質		集電体						
	種類	粒径 (D50)	アルミ箔引張強さ MPa	導電樹脂層付き集電体			導電材の粒径 (D50)	導電性粒子の面積占有率%	
				導電樹脂層用樹脂	導電樹脂層用樹脂:導電材 wt%	押し込み硬さ MPa			
実施例	1	LFP	2.8	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	440	5.6	81
	2	LFP	2.8	265	PVDF樹脂	70:30	250	3.3	98
	3	LFP	2.8	195	キトサン系樹脂	67:33	200	3.6	62
	4	LFP	2.8	265	キトサン系樹脂	67:33	200	3.6	64
	5	LFP	2.8	302	キトサン系樹脂	67:33	230	3.6	58
	6	LFP	0.4	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	440	5.6	81
	7	LFP	6.6	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	440	5.6	81
	8	LFP	2.8	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	430	0.7	68
	9	LFP	2.8	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	400	15.3	92
比較例	1	LFP	2.8	163	-	-	(620)	-	-
	2	LFP	2.8	163	ニトロセルロース系樹脂	60:40	410	5.6	79
	3	LFP	2.8	265	-	-	(1100)	-	-
	4	LFP	6.6	265	-	-	(1100)	-	-
	5	LFP	2.8	265	PAI系樹脂	38:62	850	4.2	84
	6	LFP	2.8	265	ニトロセルロース系樹脂	60:40	770	5.6	83
	7	LFP	2.8	265	PVDF樹脂	70:30	680	3.3	99
	8	LFP	2.8	265	キトサン系樹脂	67:33	940	3.6	66
	9	LFP	2.8	265	ニトロセルロース系樹脂	67:33	470	5.0	43

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

## &lt;アルミニウム箔の引張強さ&gt;

導電樹脂層形成前のアルミニウム箔の引張強さを、島津製作所製インストロン型引張試験機AG-10kNXを使用して測定した。測定条件は、チャック間距離50mm、クロスヘッド速度10mm/分とした。結果を表1に示す。

【 0 0 8 2 】

## &lt;集電体の押し込み硬さ&gt;

押し込み硬さ ( $H_{IT}$ ) をエリオニクス製超微小押し込み硬さ試験機 ENT-2100を使用して測定した。測定荷重は5mNとした。結果を表1に示す。なお、導電樹脂層を有するアルミニウム箔集電体の押し込み硬さは、導電樹脂層が形成されている面を測定した。

【 0 0 8 3 】

## &lt;導電材の粒径&gt;

測定には、堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950V2を用いた。なお、カーボンブラック粒子の屈折率は、2.00-0.40iとして測定した。結果を表1に示す。

【 0 0 8 4 】

## &lt;導電性粒子の面積占有率&gt;

集電体における導電樹脂層の表面の導電性粒子の面積占有率は、デジタルマイクロスコープ(キーエンス社製VHX-500にVH-Z100レンズ)を用いて、倍率1000倍で撮影した画像を、輝度にて2値化処理を実施して、暗部(カーボン存在部)の面積占有率を測定した。集電体における導電樹脂層の表面の導電性粒子の面積占有率は、45%以上を合格とした。

【 0 0 8 5 】

## &lt;正極活物質の粒径&gt;

測定には、堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950V2を用いた。

【 0 0 8 6 】

## &lt;電極の充填密度&gt;

活物質スラリーを集電体に塗工、乾燥した。その後、ロールプレスにて線圧150kg/cmでプレスして、厚さ約60 $\mu$ mの電極層を作製した。この電極層について、重量と厚みを測定し、充填密度を算出した。

【 0 0 8 7 】

## &lt;プレス後外観&gt;

プレス後の電極構造体について、外観は波うち状の筋等の表面欠陥発生の有無を目視にて判定した。なお、表面欠陥が発生したものを「波うち」と記載し、不合格とする。結果を表2に示す。

【 0 0 8 8 】

## &lt;電極抵抗&gt;

初期の正極板として電池に組み込む前の正極板、および耐久後の正極板としてサイクル試験後に電池を解体して取り出した正極板について、三菱化学製「ロレスターAX」を用いて、2端子法にて測定した。なお、サイクル試験後に取り出した正極板は、アセトンで洗浄して、真空乾燥(100 $\times$ 10h)を行った後に抵抗測定を行った。結果を表2に示す。なお、初期の電池における抵抗は、250 $\Omega$ 以下として、サイクル試験後の正極板の抵抗は、600 $\Omega$ 以下を合格とした。サイクル試験の条件は、表4に示す。

【 0 0 8 9 】

## &lt;ハイレート特性&gt;

単層ラミネート電池を用い、初期及びサイクル試験(300サイクル)後のハイレート特性を確認した。ハイレート特性試験及びサイクル試験の条件は、表3、4に示す。また、ハイレート特性は、試験温度25 $^{\circ}$ Cで、0.2Cおよび10Cの2レートにて充放電を実施して、10Cでの放電容量を0.2C基準(100%)で算出した。初期における10Cの放電容量(%)は、80%以上、サイクル試験後の10Cの放電容量(%)は、70%以上を合格とした。

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	No.	評価結果					
		電極構造体		単層ラミネート電池			
		正極充填 密度 g/cm <sup>3</sup>	プレス後 外観	電極抵抗		ハイレート特性	
				初期 Ω	耐久後 Ω	初期	耐久後
実施例	1	2.21	変形無し	74	88	92%	86%
	2	2.22	変形無し	52	120	94%	83%
	3	2.15	変形無し	48	55	93%	88%
	4	2.18	変形無し	58	59	93%	86%
	5	2.23	変形無し	57	62	94%	88%
	6	2.13	変形無し	110	160	90%	81%
	7	2.20	変形無し	65	71	81%	70%
	8	2.17	変形無し	220	310	82%	75%
	9	2.21	変形無し	66	580	94%	72%
比較例	1	1.94	波うち	310	1800	79%	57%
	2	1.91	波うち	58	74	93%	87%
	3	2.15	変形無し	450	2300	78%	55%
	4	2.20	変形無し	140	2600	74%	52%
	5	2.17	変形無し	280	1600	83%	64%
	6	2.20	変形無し	310	1600	81%	65%
	7	2.18	変形無し	200	1300	84%	65%
	8	2.19	変形無し	440	1600	81%	61%
	9	2.21	変形無し	220	770	84%	68%

10

20

【 0 0 9 1 】

【表 3】

表 3 (ハイレート特性試験方法)

(充電方法) 充電モード : 定電流一定電圧(CC-CV)モード 定電流値 : 0.2C 充電電圧 : 4.0V 充電終止条件 : 定電圧時の電流が0.05C 以下	(放電方法) 放電モード : 定電流(CC)モード 定電流値 : 0.2Cおよび10C 放電終止条件 : 電圧が2.5V に到達
(試験温度) : 25°C(電池を恒温槽中に保持)	

30

【 0 0 9 2 】

【表 4】

表 4 (サイクル試験方法)

(サイクル数) : 1C×300 サイクル	
(充電方法) 充電モード : 定電流一定電圧(CC-CV)モード 定電流値 : 1C 充電電圧 : 4.0V 充電終止条件 : 定電圧時の電流が0.05C 以下	(放電方法) 放電モード : 定電流(CC)モード 定電流値 : 1C 放電終止条件 : 電圧が2.5V に到達
(試験温度) : 25°C(電池を恒温槽中に保持)	

40

【 0 0 9 3 】

実施例1~9では、いずれも初期の電池における電極抵抗が低く、またハイレート特性が高い。さらに、耐久後(サイクル試験後)においても、低い電極抵抗および高いハイレート特性を維持できており、耐久性も優れている。

【 0 0 9 4 】

実施例1~9では、非常に優れた電極抵抗およびハイレート特性を得ることができた。

【 0 0 9 5 】

比較例1では、プレス時において変形すると共に電極層の密度を上げることができなかった。

50

比較例2では、プレス時において変形すると共に電極層の密度を上げることができなかつた。

比較例3では、抵抗低減できないため、初期およびサイクル試験後の電極抵抗が高く、初期およびサイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久性が低い。

比較例4では、初期およびサイクル試験後のハイレート特性が悪い。

比較例5では、抵抗を低減することができず、初期およびサイクル試験後の電極抵抗が高く、サイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久性が低い。

比較例6では、抵抗低減できず、初期およびサイクル試験後の電極抵抗が高く、サイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久性が低い。

比較例7では、サイクル試験後の電極抵抗が高く、サイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久劣化が大きい。

10

比較例8では、抵抗を低減することができず、初期およびサイクル試験後の電極抵抗が高く、サイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久性が低い。

比較例9では、サイクル試験後の電極抵抗が高くなり、サイクル試験後のハイレート特性が悪い。また、耐久劣化が大きい。

【符号の説明】

【0096】

100：集電体

102：アルミニウム箔

103：導電樹脂層

105：活物質層

110：電極構造体

115：導電性粒子

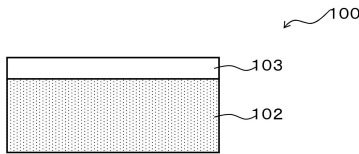
116：樹脂層

120：活物質粒子

20

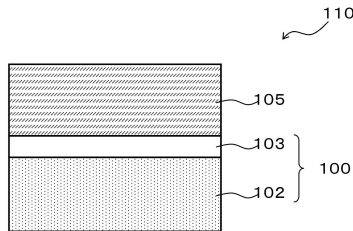
【図1】

図1



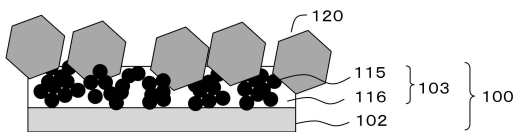
【図2】

図2



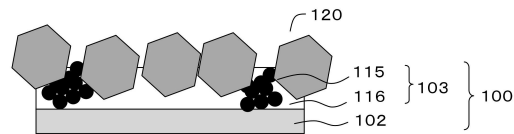
【図3】

図3



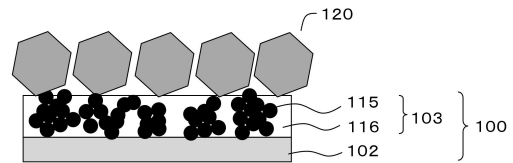
【図4】

図4



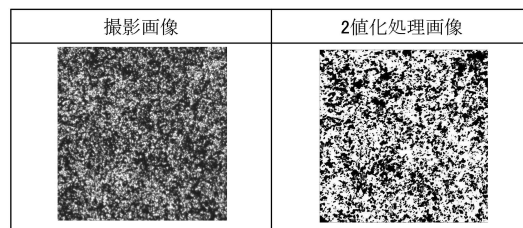
【図5】

図5



【図6】

図6



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 G 11/70 (2013.01) H 0 1 G 11/70  
 H 0 1 G 11/68 (2013.01) H 0 1 G 11/68

- (72)発明者 片岡 次雄  
 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 番 8 株式会社U A C J 製箔滋賀工場内
- (72)発明者 井上 光哉  
 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 番 8 株式会社U A C J 製箔滋賀工場内
- (72)発明者 山部 郷史  
 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 番 8 株式会社U A C J 製箔滋賀工場内
- (72)発明者 加藤 治  
 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社U A C J 内
- (72)発明者 本川 幸翁  
 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社U A C J 内
- (72)発明者 斉藤 聡平  
 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社U A C J 内
- (72)発明者 八重樫 起郭  
 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社U A C J 内

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開平 9 - 9 7 6 2 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 2 5 1 1 5 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 3 8 5 1 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 2 1 2 0 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 2 1 9 8 6 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 4 8 8 7 6 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 6 4 4 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 6 4 4 7 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 H 0 1 M 4 / 6 4 - 4 / 8 4