

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月30日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/017449 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 11/00 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069832
- (22) 国際出願日: 2013年7月22日(22.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-163061 2012年7月23日(23.07.2012) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鶴田 隆宏(TSURUTA, Takahiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 篠崎 健作(SHINOZAKI, Kensaku); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐藤 隆久(SATO, Takahisa); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番11号 長友ランディックビル8階 創造国際特許事務所 Tokyo (JP).

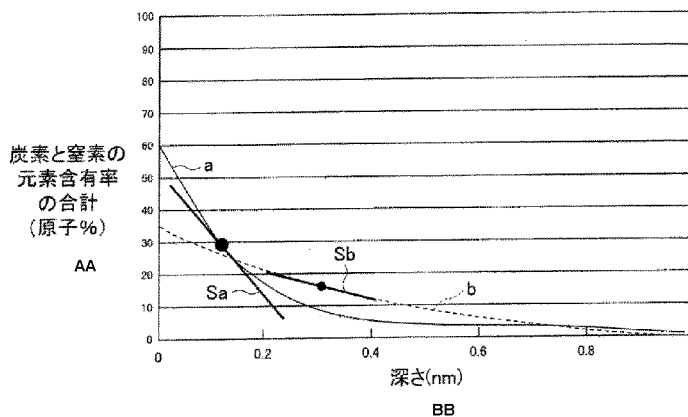
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(54) Title: SURFACE-TREATED COPPER FOIL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 表面処理銅箔とその製造方法、リチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池



AA Sum (atomic %) of carbon element content and nitrogen element content
BB Depth (nm)

(57) Abstract: Provided are a surface-treated copper foil that has an improved suitability for welding resistance so as to achieve an enhanced productivity, a negative electrode for a lithium ion secondary battery, and a lithium ion secondary battery. The surface-treated copper foil is characterized in that: the sum (atomic %) of the carbon element content and nitrogen element content, said element contents being measured in the depth direction of the copper foil by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), attains the maximum value on the outermost surface; at the depth at which the sum (atomic %) of the carbon element content and nitrogen element content is halved compared to the maximum value thereof on the outermost surface, the decreasing rate of the sum (atomic %) of the carbon element content and nitrogen element content in the depth direction of the copper foil is 50%/nm or greater; and the surface resistivity that is defined in JIS-K7194:1994 is 2.5-40 mΩ.

(57) 要約: 抵抗溶接に対する適性を向上して生産性を高めた表面処理銅箔、リチウムイオン二次電池用の負極及びリチウムイオン二次電池を提供する。XPS (X線光電子分光分析) により銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率 (原子%) の合計が最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率 (原子%) の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率 (原子%) の合計の減少度が50%/nm以上であり、かつ、JIS-K7194:1994において規定される表面抵抗が2.5~40 mΩであることを特徴とする表面処理銅箔を提供する。

WO 2014/017449 A1

明 細 書

発明の名称：

表面処理銅箔とその製造方法、リチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は表面処理銅箔、特に、銅箔相互、あるいは銅箔と他の金属材料とを抵抗溶接法により溶接する、抵抗溶接性に優れた表面処理銅箔、及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車等に用いられる電子部品の場合、近年の高密度化にともない、その電気接続部はより信頼性の高いものが要求され、特に、端子と銅箔等の異種金属同士の接合部については、より確実に接合されることが求められている。

また近年、リチウムイオン二次電池等の非水溶媒二次電池の負極集電体として、銅箔同士、あるいは銅箔とタブ端子の接続には強い接合強度、もしくは信頼性の高い接合状態が求められている。

[0003] このような要求を満たす溶接法の一つに抵抗溶接法がある。

この抵抗溶接法は異種金属同士の接合ではその接合部にナゲットと呼ばれる溶融部分が形成され、接合部の剥離が発生しにくい安定した接合が可能で、特に自動車のボディのような大型の金属部品の接合では多く用いられている。

リチウムイオン二次電池の分野においては、強度が大きく信頼性の高い接合状態が得られるだけでなく、超音波溶接とは異なり集電体用銅箔間および銅箔－端子用タブ板間において摩擦が発生しないため、電流・圧力・溶接時間を適切に調節してスパッタを発生させない条件を選択することにより、銅微粒子の発生と電池セルへの混入が予防でき、リチウムイオン二次電池の安

全性確保にも寄与する。

[0004] 銅箔の超音波溶接性は、加熱乾燥などの前処理を行わない場合は、その表面に防錆処理を施さない方が優れる。しかし、防錆処理を施さなければ銅箔表面は大気中で容易に酸化するため、加熱乾燥などの前処理の有無に関係なく、実用に適さなくなる。この銅箔表面の酸化を防ぐため、酸性浴（ pH 1～2）でクロメート処理を行い、クロメート被膜と呼ばれる、クロム水和酸化物膜を形成する方法及びトリアゾール化合物、テトラゾール化合物を含む溶液中に浸漬し有機防錆皮膜を形成する方法が知られている。

このように防錆被膜を施した銅箔は、大気中で変色し難いが、一方で防錆被膜の厚さが厚い場合、超音波振動を印加しても、表面がクリーニングされにくく、純銅が表面に露出しにくいいため、原子拡散が起こり難く、接合力が弱められるためであると考えられる。

[0005] このような超音波溶接性の向上を課題とした銅箔については、本発明者等によるクロム水和酸化物を銅箔表面に薄く形成した銅箔（特許文献1参照）や、トリアゾール系化合物とシランカップリング剤を混合させた溶液によって防錆処理を行った銅箔（特許文献2参照）が提唱されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-68042号公報

特許文献2：特開2011-23303号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このように、リチウムイオン電池の集電体として用いられる銅箔の溶接性について、超音波溶接に対する特性を向上させるための検討は多く行われているが、良好な抵抗溶接性を発現する銅箔の検討やその手法については未だに知られていない。このため、自動車向けリチウムイオン電池の集電体への導入が増加すると予測される抵抗溶接性に優れた銅箔の開発を、本発明にお

いては課題としている。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者等は、この課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、トリアゾール系化合物を中心とする有機成分による防錆処理と、表面抵抗値のコントロールに解決の糸口を見出した。そこで、防錆処理条件について検討した結果、トリアゾール系化合物と一定割合の無水カルボン酸を混合させた防錆液によって処理を行うことによって、防錆皮膜に含有される窒素・炭素の合計含有率が最表面で最も高く、深さ方向に対する窒素・炭素の合計含有率の変化が特徴的な防錆皮膜を形成し、さらにトリアゾール系化合物の濃度をコントロールして J I S ・ K ・ 7 1 9 4 : 1 9 9 4 に基づいて測定した表面抵抗値を一定の範囲とすることによって、良好な抵抗溶接特性をもつ電解銅箔が得られることを見出した。
- [0009] 本発明の表面処理銅箔は、銅箔の少なくとも片方の面において、X P S (X 線光電子分光分析) により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計の減少度が 5 0 % / nm 以上であり、かつ、J I S - K 7 1 9 4 : 1 9 9 4 において規定される表面抵抗が 2 . 5 ~ 4 0 m Ω である表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする。
- [0010] また、本発明の表面処理銅箔の製造方法は、トリアゾール系化合物を 5 0 ~ 7 0 0 p p m 含有し、カルボン酸無水物をトリアゾール系化合物の合計濃度に対して濃度比が 0 . 0 5 以上の範囲となるように調製した防錆処理液を銅箔に塗布することによって、銅箔の少なくとも片方の面において、X P S (X 線光電子分光分析) により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率 (原子 %) の合計

の減少度が50%/nm以上であり、かつ、JIS-K7194:1994において規定される表面抵抗が2.5~40mΩである表面処理皮膜を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明により、抵抗溶接による銅箔同士、あるいは銅箔と他金属との溶接性に優れた表面処理銅箔を提供することができる。

また、本発明の抵抗溶接性に優れた銅箔の表面処理方法は、抵抗溶接による銅箔同士、あるいは銅箔と他の金属との溶接性に優れた表面処理銅箔を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は実施例に係るXPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子%）の合計を示すグラフである。

[図2]図2は抵抗溶接を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の表面処理銅箔は、銅箔（本発明において、電解銅箔、圧延銅箔を個別に表現する必要がないときは、これらを総称して銅箔と表現する）の少なくとも片面において、XPS（X線光電子分光分析）により銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子%）が最表面で最も大きく、炭素と窒素の元素含有率（原子%）の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率（原子%）の合計の減少度が50%/nm以上であり、銅箔表面における抵抗値が2.5~40mΩであるトリアゾール系化合物またはその錯体化合物またはこれら両化合物の混合物からなる有機防錆皮膜（本明細書ではトリアゾール系化合物またはその錯体化合物またはこれら両者の混合物からなる有機防錆皮膜を「トリアゾール系化合物、または／および、その錯体化合物からなる有機防錆化合物」と記載する）が形成されている。

銅箔表面における抵抗値の測定はJIS-K7194:1994に基づき

測定する。

[0014] 本実施形態ではX線光電子分光分析装置（XPS装置）とアルゴンスパッタとを組み合わせ、深さ方向の元素分析を行い、銅箔表面に形成される防錆皮膜の炭素および窒素の検出及び定量を行う。

[0015] 防錆皮膜は銅とトリアゾール化合物との錯体、および、純粋なトリアゾール化合物との混合体であり、銅箔本体に対しその体積抵抗率は 10^5 倍～ 10^6 倍ほどのオーダーとなる。また、一般的に金属表面における絶縁性皮膜が付着している場合、その抵抗値は絶縁性皮膜の厚さが大きくなるほど高くなる。このため、防錆皮膜の厚さの指標として、JIS-K7194：1994に基づく銅箔1枚の表面抵抗の測定値を採用する。

[0016] 防錆皮膜の炭素及び窒素の含有状態を確認する手法としては、XPS（X線光電子分光分析）により銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）を測定し、炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面の半値となる深さ位置における炭素と窒素の元素含有率の合計の減少度〔％／nm〕を用いる。

防錆処理に用いたトリアゾール系化合物の処理濃度・処理温度により、防錆皮膜の厚さと、トリアゾール系化合物の付着量、すなわちトリアゾール系化合物由来の炭素と窒素の総量が決定される。また、炭素と窒素の含有率の合計は、皮膜の最表面付近で最大値をとり、深さ方向に進むにしたがって漸近線を描くように減少し、最終的に0％となる。

つまり、炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面の半値となる深さ位置での元素含有率の減少度〔％／nm〕が大きければ、トリアゾール系化合物由来の炭素と窒素の大部分が防錆皮膜の最表面に存在し、防錆皮膜の最表面に防錆成分が密に存在していると考えることができる。一方、この値が小さければ、トリアゾール系化合物由来の炭素と窒素の存在率は、最表面と皮膜の中央部との間で差が小さいだけでなく、最表面付近の炭素と窒素の存在率が低くなり、防錆成分は密な存在状態とはなっていないと考えることができる。

以上の点から、炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面の半値となる深さ

位置での、炭素と窒素の元素含有率の合計の減少度 [%/nm] は、防錆皮膜の最表面付近のトリアゾール系化合物由来の炭素と窒素が多量に、かつ密に存在しているか否かの尺度となる。

この数値が 50%/nm よりも小さい場合、防錆皮膜表面付近のトリアゾール系化合物由来の炭素と窒素が不足して、溶接前処理の加熱工程において熱された大気や水分と銅箔との接触を抑制しきれずに酸化膜厚が増大しやすくなり、満足する溶接性が得られないおそれがある。

[0017] 本実施形態の銅箔表面における抵抗値は 0.25～40 mΩ である。0.25 mΩ より小さい場合には、室温において大気あるいは水分から銅箔表面を保護する性能に乏しく、保管・輸送時に表面の酸化あるいは変色が発生しやすい。また、非水溶媒二次電池の負極集電体の製造における乾燥工程のような 100～160℃ の高温な環境においては、防錆皮膜の強度が酸化を防ぐには不十分となり酸化膜厚が過度に増加することから、溶接性が極端に低下するためである。また、銅箔表面における抵抗値が 40 mΩ より大きい場合には、防錆皮膜の厚さそのものが過剰であるため、溶接時の熱エネルギーが防錆皮膜の除去のために過大に消費され、十分な強度の溶接状態が得られないおそれがあるためである。

銅箔表面における抵抗値は、0.25～20 mΩ の範囲の方が、20～40 mΩ の範囲に比べて、溶接時に防錆皮膜が除去されやすく、より好適である。

[0018] 本実施形態の表面処理銅箔の製造方法においては、例えば、トリアゾール系化合物を 50～700 ppm 含有し、カルボン酸無水物をトリアゾール系化合物の合計濃度に対して濃度比が 0.05 以上の範囲となるように調製した防錆処理液を銅箔に塗布することによって、銅箔の少なくとも片方の面において防錆皮膜を形成する。

[0019] トリアゾール系化合物としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール等、およびこれらの錯体化合物が挙

げられる。また、カルボン酸無水物としては、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水プロピオン酸、無水フタル酸等が挙げられる。

防錆処理液におけるトリアゾール化合物の濃度は50～700 ppmとすることが望ましい。50 ppmを下回ると表面の抵抗値は2.5 mΩを下回り、保管、輸送及び乾燥工程時の加熱において表面の酸化あるいは変色が発生しやすい。一方で700 ppmを超えると、表面の抵抗値が40 mΩを上回り、防錆皮膜の厚さそのものが過剰なものとなり、溶接時の熱エネルギーが防錆皮膜の除去のために過大に消費され、十分な強度の溶接状態が得られないおそれがある。

また、無水カルボン酸類のトリアゾール系化合物に対する濃度比は0.05以上とすることが望ましい。無水カルボン酸類のトリアゾール系化合物に対する濃度比が0.05より低い場合、最表面に対して炭素と窒素の元素含有率の合計が半値となる深さ位置における、炭素と窒素の元素含有率の合計の減少度が50%/nmを下回る。その結果、防錆皮膜の最表面付近と内部との炭素と窒素の含有率の差が小さくなり、防錆成分が防錆皮膜の最表面付近で不足し、溶接前処理の加熱工程で酸化膜厚が増大しやすくなり、満足する溶接性が得られないおそれがある。

また、トリアゾール成分の安定性を確保するため、溶液の温度を35～55℃、pHを6.5～8.0とすることが好ましい。また、浸漬時間は通常0.5～30秒程度であればよい。

ただし、本実施形態の表面処理銅箔の製造方法の条件は、上記に限定されるものではない。

[0020] 電解銅箔の製造方法においては、例えば、製箔後ただちに有機防錆剤溶液に浸漬して防錆皮膜を形成する。

製箔後ただちに防錆処理できない場合は、前処理として、 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \sim 200 \text{ g/l}$ 、温度 $= 10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の希硫酸に浸漬する酸洗い方法が効果的である。また、脱脂の場合は、 $\text{NaOH} = 5 \sim 200 \text{ g/l}$ 、温度 $= 10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の水溶液中で、電流密度 $= 1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、0.1分～5分で

陰極又は／及び陽極電解脱脂を行うのが効果的である。

- [0021] 銅箔の10点平均表面粗さR_zは2.5μm以下であるほうが、溶接時の熱エネルギーが箔間に伝わりやすく、より好適である。

実施例

- [0022] [銅箔の製箔（実施例1～9及び比較例1～10で共通）]

次に示す組成の電解液を調整し、アノードには貴金属酸化物被覆チタン電極、カソードにはチタン製回転ドラムを用いて、電流密度＝50～100A/dm²で厚さ10μmの電解銅箔を製造した。

銅： 70～130g/l

硫酸： 80～140g/l

添加剤： 3-メルカプト1-プロパンスルホン酸ナトリウム＝1～10ppm

ヒドロキシエチルセルロース＝1～100ppm

低分子量膠（分子量3,000）＝1～50ppm

塩化物イオン濃度＝10～50ppm

温度： 50～60℃

- [0023] [防錆皮膜形成]

[実施例1～9]

電解製箔された銅箔をただちに、トリアゾール系化合物をベンゾトリアゾール（1,2,3-ベンゾトリアゾール：以下BTA）、トリルトリアゾール（5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール：以下TTA）、エチルベンゾトリアゾール（5-エチル-1H-ベンゾトリアゾール：以下EBTA）から1～3種類選択して合計濃度が50～700ppmとなり、かつ、無水カルボン酸類を無水コハク酸、無水マレイン酸、無水プロピオン酸から1種類選択してトリアゾール系化合物の合計濃度に対する濃度比が0.05以上の範囲となるように調製した防錆処理液に浸漬し、銅箔表面に防錆皮膜を施した。なお、液温は35～55℃、pHは6.5～8.0とした。

- [0024] [比較例1～4]

電解製箔された銅箔をただちに、トリアゾール系化合物をBTA、TTA、EBTAから1～3種類選択して合計濃度が50ppmを下回り、かつ、無水カルボン酸類を無水コハク酸、無水マレイン酸、無水プロピオン酸から1種類選択して任意の濃度となるように調製した防錆処理液に浸漬し、銅箔表面に防錆皮膜を施した。なお、液温は35～55℃、pHは6.5～8.0とした。

〔比較例5～6〕

電解製箔された銅箔をただちに、トリアゾール系化合物をBTA、TTA、EBTAから1～3種類選択して合計濃度が50～700ppmとなり、かつ、無水カルボン酸類を無水コハク酸、無水マレイン酸、無水プロピオン酸から1種類選択してトリアゾール系化合物の合計濃度に対する濃度比が0.05未満の範囲となるように調製した防錆処理液に浸漬し、銅箔表面に防錆皮膜を施した。なお、液温は35～55℃、pHは6.5～8.0とした。

〔比較例7～9〕

電解製箔された銅箔をただちに、トリアゾール系化合物をBTA、TTA、EBTAから1～3種類選択して合計濃度が700ppmを上回り、かつ、無水カルボン酸類を無水コハク酸、無水マレイン酸、無水プロピオン酸から1種類選択して任意の濃度となるように調製した防錆処理液に浸漬し、銅箔表面に防錆皮膜を施した。なお、液温は35～55℃、pHは6.5～8.0とした。

〔比較例10〕

電解製箔された銅箔に対し、防錆処理剤の塗布を行わず、そのままの状態とした。

[0025] 〔窒素及び炭素の深さ方向での定量〕

窒素及び炭素の深さ方向の元素含有率（原子％）を、アルバック・ファイ株式会社製XPS測定装置5600MCを使用し下記条件で測定した。

到達真空度 1×10^{-10} Torr (Arガス導入時 1×10^{-8} Torr

）、

X線：X線種単色化Al-K α 線、出力300W、検出面積800 μ m ϕ 、

イオン線：イオン種Ar⁺、加速電圧3kV、掃引面積3 $\times$ 3mm²、
試料入射角45 $^{\circ}$ （試料と検出器とのなす角）、

スパッタリングレート2.3nm/分（SiO₂換算）

元素含有率（原子％）を縦軸、深さ方向を横軸として、窒素と炭素の含有率を合算した曲線を作成し、最表面の含有率に対して半値となる深さ位置において接線を作成し、この接線の傾きから濃度減少度[%/nm]を算出した。

[0026] 図1は実施例に係るXPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計を示すグラフである。

図1中の実線aは、実施例1～12の深さ方向の炭素と窒素の合計の元素含有率（原子％）の一例を示す。

図1中の破線bは、比較例1～9の深さ方向の炭素と窒素の合計の元素含有率（原子％）の一例を示す。

実線aと破線bの両者において、銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面で最も大きい。ここで、炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面に対して半値となる深さにおける、銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率の合計の減少度は、実線aにおいては、半値となる深さにおける実線aで示されるグラフの接線S_aの傾きで示され、破線bにおいては、半値となる深さにおける破線bで示されるグラフの接線S_bの傾きで示される。

実施例に係る実線aとx軸で挟まれた領域の面積は、実施例の防錆皮膜中の炭素と窒素の元素含有量に相当する。同様に、比較例に係る破線bとx軸で挟まれた領域の面積は、比較例の防錆皮膜中の炭素と窒素の元素含有量に相当する。同じ防錆皮膜厚さの場合、実施例と比較例で同等の炭素と窒素の

元素含有量となり、実線 a と x 軸で挟まれた領域の面積と、破線 b と x 軸で挟まれた領域の面積は同等になる。

[0027] [表面抵抗の測定]

銅箔の表面抵抗については、J I S - K 7 1 9 4 : 1 9 9 4 に基づく 4 端子法により、日置電機製抵抗計 R M 3 5 4 4 を使用して測定を行った。

[0028] [抵抗溶接試験]

前処理として、真空乾燥機中（ヤマト科学製 A D P 2 0 0 ）で銅箔を 1 4 0 ° C の温度で 1 時間、1 0 0 P a の圧力で減圧乾燥した。

図 2 は抵抗溶接を模式的に示す説明図である。下部電極（銅製ステージ状電極）1 上に 2 0 0 μ m の厚さのタブ銅板 2 が配置され、その上に試料銅箔 3 が 2 0 枚積層して配置される。試料銅箔 3 の溶接箇所に上部電極（銅アルミナ合金製棒状電極、 ϕ 3 . 2 m m ）4 が押圧され、上部電極 4 と下部電極 1 間で電流 I が流され、抵抗溶接がなされる。

溶接機として日本アビオニクス製 N R W - 2 0 0 A を用い、ピーク値 2 4 0 0 A 、通電時間 4 . 9 m s のパルス電流、および 3 3 N の圧力を印加して、図 2 に示すように 1 0 μ m 厚の銅箔 2 0 枚を 2 0 0 μ m 厚のタブ銅板に溶接した。

上記条件で溶接した後、上側電極に接触していた最表層の銅箔の溶接部分を 2 0 倍の倍率で光学顕微鏡にて観察してクラックが発生していないことを確認し、溶接した銅箔を最表層の銅箔から順に 1 枚ずつ剥離した。1 5 枚以上の銅箔が溶接部分で破れた場合を◎、1 0 ~ 1 4 枚の銅箔が溶接部分で破れた場合を○、溶接部分で破れた銅箔が 9 枚以下、もしくは、まったく接合していない場合を×とした。

[0029]

[表1]

[実施例 1 ～ 9]

	表面抵抗	窒素と炭素の元素含有率の減少度 [%/nm]	トリアゾール化合物濃度				無水カルボン酸濃度			濃度比 [無水カルボン酸] /[トリアゾール化合物]	溶接
	[mΩ・		[ppm]				[ppm]				
	箔 1 枚]		BTA	TTA	EBTA	合計	無水コハク酸	無水マレイン酸	無水プロピオン酸		
1	2.7	61	55	－	－	55	－	－	3	0.055	◎
2	8.4	103	20	40	－	60	－	7.5	－	0.125	◎
3	15.3	199	100	50	－	150	28	－	－	0.187	◎
4	23.2	58	100	30	30	160	－	10	－	0.063	○
5	27.5	118	100	100	80	280	37	－	－	0.132	○
6	26.4	211	145	145	－	290	－	65	－	0.224	○
7	35.4	65	－	170	170	340	20	－	－	0.059	○
8	31.5	110	260	－	260	520	－	－	60	0.115	○
9	38.6	208	340	340	－	680	－	－	145	0.213	○

[0030] [表2]

[比較例 1 ～ 10]

	表面抵抗	窒素と炭素の元素含有率の減少度 [%/nm]	トリアゾール化合物濃度				無水カルボン酸濃度			濃度比 [無水カルボン酸]/[トリアゾール化合物]	溶接
	[mΩ・		[ppm]				[ppm]				
	箔1枚]		BTA	TTA	EBTA	合計	無水コハク酸	無水マレイン酸	無水プロピオン酸		
1	1.3	24	20	—	—	20	添加なし			0	×
2	1.6	28	20	5	—	25	1	—	—	0.040	×
3	1.9	88	—	—	30	30	—	—	2.8	0.093	×
4	2.3	219	—	45	—	45	—	10	—	0.222	×
5	7.4	32	10	10	20	60	—	1.5	—	0.038	×
6	28.3	37	420	—	—	420	—	—	18	0.043	×
7	50.1	45	400	400	—	800	38	—	—	0.048	×
8	55.6	121	—	450	400	850	—	80	—	0.094	×
9	66.4	207	500	—	500	1000	—	—	210	0.210	×
10	17.21		防錆なし				添加なし				×

[0031] 実施例 1 ～ 12 は表面抵抗、銅に対する窒素と炭素の含有比率はいずれも

適切であり、溶接状態は良好であった。

[0032] 比較例 1 ～ 4 は、表面抵抗が過小となっている。このため、防錆皮膜の厚さが過小であり、溶接前処理の乾燥加熱工程において銅箔表面が過剰に酸化され、酸化膜の除去のために過剰に溶接エネルギーが消費されるため、満足できる溶接状態が得られなかった。

[0033] 比較例 5 ～ 6 は、炭素と窒素の元素含有率の合計が最表面に対して半値となる深さ位置において、深さ方向に対する最表面付近の炭素と窒素の元素含有率の合計の減少度が $50\% / \text{nm}$ を下回っており、最表面付近の防錆成分が不足している。このため、防錆皮膜の厚さは十分な範囲であるものの、加熱時に防錆皮膜が最表面から破壊されやすく、耐酸化性に乏しい。このため、溶接前処理の乾燥加熱工程において銅箔表面が過剰に酸化され、酸化膜の除去のために過剰に溶接エネルギーが消費され、満足できる溶接状態が得られなかった。

[0034] 比較例 7 ～ 9 は、表面抵抗が過大となっている。このため、防錆皮膜の厚さが過大となるために、溶接時の電流による表面のクリーニングが不足するため、満足できる溶接状態は得られなかった。

[0035] 比較例 10 は、銅箔表面に防錆皮膜が形成されておらず、加熱によって酸化膜が発生しやすい。このため、溶接前処理の乾燥加熱工程において銅箔表面が過剰に酸化され、酸化膜の除去のために過剰に溶接エネルギーが消費され、満足できる溶接状態が得られなかった。

[0036] 実施例 1 ～ 12 は抵抗溶接性に優れているために電子部品等の組立が容易となり、また、この銅箔を Li 電池等の非水溶液二次電池用の集電体として使用しても優れた効果をもたらした。

[0037] 上述したように本発明は、抵抗溶接による銅箔同士、あるいは銅箔と他の金属との溶接性に優れた表面処理銅箔を提供することができる。

また、本発明の抵抗溶接に優れた銅箔の表面処理方法は、抵抗溶接による銅箔同士、あるいは銅箔と他の金属との溶接性に優れた表面処理銅箔を容易に製造することができる。

本発明の表面処理銅箔を負極集電体として用いて、リチウムイオン二次電池用電極に好ましく適用できる。

さらに、リチウムイオン二次電池用電極を負極として用いて、リチウムイオン二次電池に好ましく適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅箔の少なくとも片方の面において、XPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計の減少度が50％/nm以上であり、かつ、JIS-K7194：1994において規定される表面抵抗が2.5～40mΩである表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする、表面処理銅箔。
- [請求項2] 銅箔の少なくとも片方の面において、XPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計の減少度が50％/nm以上であり、かつ、JIS-K7194：1994において規定される表面抵抗が2.5～20mΩである表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする、表面処理銅箔。
- [請求項3] リチウムイオン二次電池の負極集電体として用いられることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の表面処理銅箔。
- [請求項4] トリアゾール系化合物を50～700ppm含有し、カルボン酸無水物をトリアゾール系化合物の合計濃度に対して濃度比が0.05以上の範囲となるように調製した防錆処理液を銅箔に塗布する工程を含むことを特徴とする、請求項1～3の表面処理銅箔を製造する、表面処理銅箔の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～3に記載の前記表面処理銅箔を負極集電体として用いた、リチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項6] 請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用電極を負極として用いた、リチウムイオン二次電池。

補正された請求の範囲

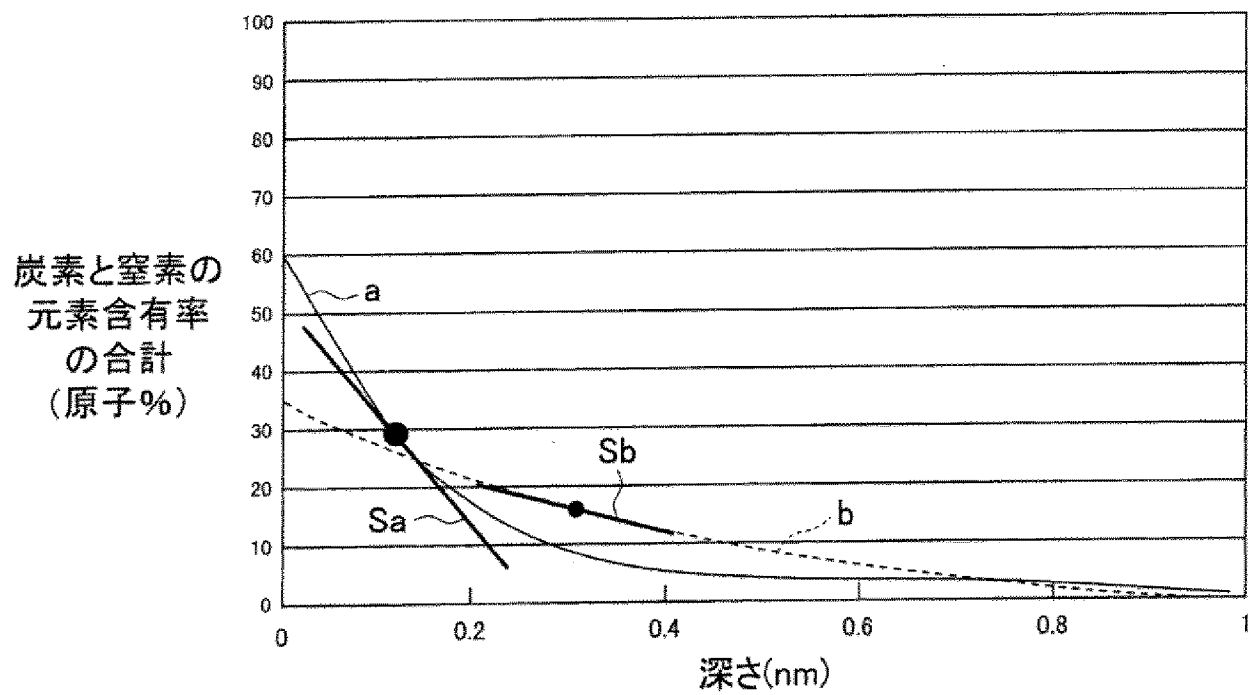
[2013年11月29日(29.11.2013)国際事務局受理]

- [請求項1] 銅箔の少なくとも片方の面において、XPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計の減少度が50％/nm以上であり、かつ、JIS-K7194：1994において規定される表面抵抗が2.5～40mΩである表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする、表面処理銅箔。
- [請求項2] 銅箔の少なくとも片方の面において、XPS（X線光電子分光分析）により測定された銅箔の深さ方向の炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が該銅箔の最表面で最も大きく、かつ、その炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計が最表面に対して半値となる深さにおいて、該銅箔の深さ方向に対する炭素と窒素の元素含有率（原子％）の合計の減少度が50％/nm以上であり、かつ、JIS-K7194：1994において規定される表面抵抗が2.5～20mΩである表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする、表面処理銅箔。
- [請求項3] リチウムイオン二次電池の負極集電体として用いられることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の表面処理銅箔。
- [請求項4] トリアゾール系化合物を50～700ppm含有し、カルボン酸無水物をトリアゾール系化合物の合計濃度に対して濃度比が0.05以上の範囲となるように調製した防錆処理液を銅箔に塗布する工程を含むことを特徴とする、請求項1～3の表面処理銅箔を製造する、表面処理銅箔の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～3に記載の前記表面処理銅箔を負極集電体として用いた、リチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項6] （補正後）請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用電極を負極として用いた、リチウムイオン二次電池。

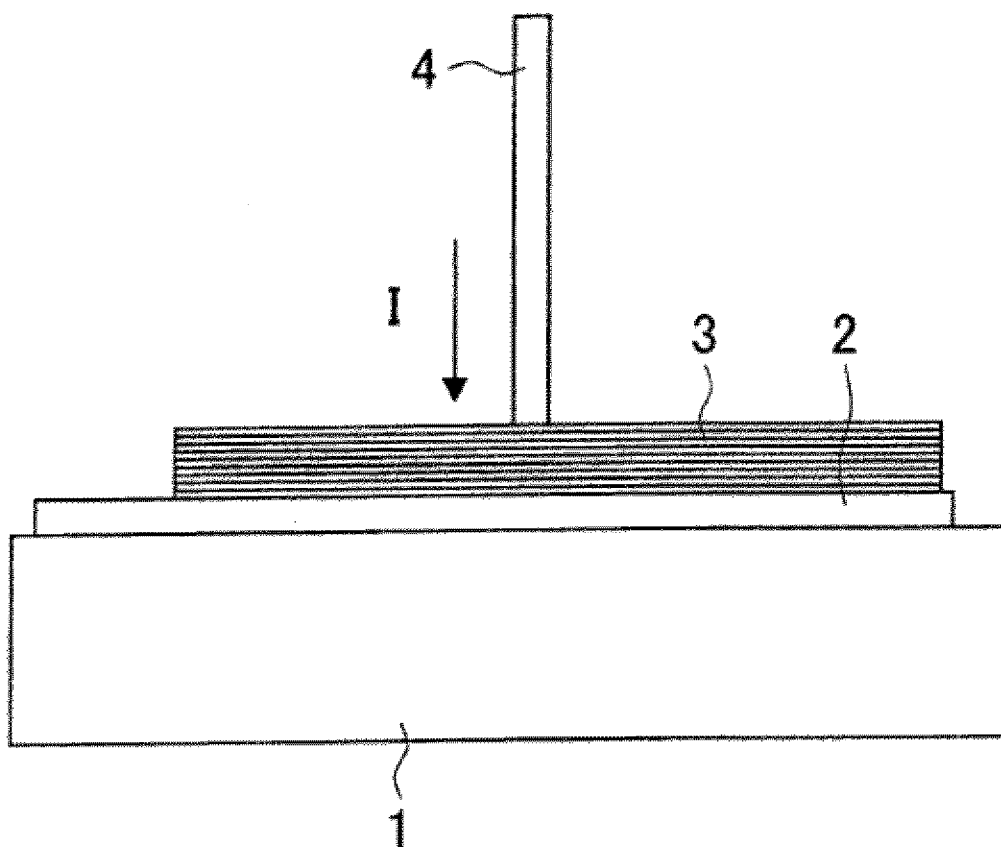
条約第 19 条（1）に基づく説明書

請求の範囲第 6 項の従属関係に誤記があったので、請求の範囲第 6 項を補正した。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F11/00 (2006.01) i, H01M4/66 (2006.01) i

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)

C23F11/00, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-23303 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 03 February 2011 (03.02.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 7-258870 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 October 1995 (09.10.1995), entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August, 2013 (26.08.13)

Date of mailing of the international search report

03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-149098 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text & US 2012/0258281 A1 & EP 2518184 A1 & WO 2011/078357 A1 & TW 201132800 A & CN 102713006 A & KR 10-2012-0109544 A	1-6
A	JP 62-270785 A (Kabushiki Kaisha Chiyoda Kagaku Kenkyusho), 25 November 1987 (25.11.1987), entire text (Family: none)	1-6
P,A	JP 2013-79419 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), entire text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069832

Claims 1 to 3 include surface-treated copper foils having specific physical properties that are manufactured by any manufacturing methods. However, it is recognized that the description exclusively discloses, in the meaning of Article 5 of the PCT, surface-treated copper foils that are manufactured by a method comprising a step for applying a rust prevention solution to a copper foil, said rust prevention solution containing 50-700 ppm of triazole compound(s) and having been prepared so as to give a concentration ratio of a carboxylic anhydride to the total concentration of the triazole compound(s) of 0.05 or greater. Thus, claims 1 to 3 are not supported in the meaning of Article 6 of the PCT.

Such being the case, the search was conducted on surface-treated copper foils that are manufactured by the aforesaid method.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23F11/00(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23F11/00, H01M4/66			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2011-23303 A（J X 日鉱日石金属株式会社）2011.02.03, 全文（ファミリーなし）	1 - 6	
A	JP 7-258870 A（三井金属鉱業株式会社）1995.10.09, 全文（ファミリーなし）	1 - 6	
A	JP 2011-149098 A（古河電気工業株式会社）2011.08.04, 全文 & US 2012/0258281 A1 & EP 2518184 A1 & WO 2011/078357 A1 & TW 201132800 A & CN 102713006 A & KR 10-2012-0109544 A	1 - 6	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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）		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 2 6 . 0 8 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 伊藤 寿美 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5	4 E 4 1 4 3

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 請求項の番号
A	JP 62-270785 A (株式会社千代田化学研究所) 1987. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	JP 2013-79419 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013. 05. 02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6

請求項 1－3 は、特定の物性を有するあらゆる製造方法により製造された表面処理銅箔を包含するものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、トリアゾール系化合物を 5 0 ～ 7 0 0 p p m 含有し、カルボン酸無水物をトリアゾール系化合物の合計濃度に対して濃度比が 0 . 0 5 以上の範囲となるように調製した防錆処理液を銅箔に塗布する工程を含むことにより製造された表面処理銅箔のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は前記方法により製造された表面処理銅箔についてのみ行った。