

(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
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

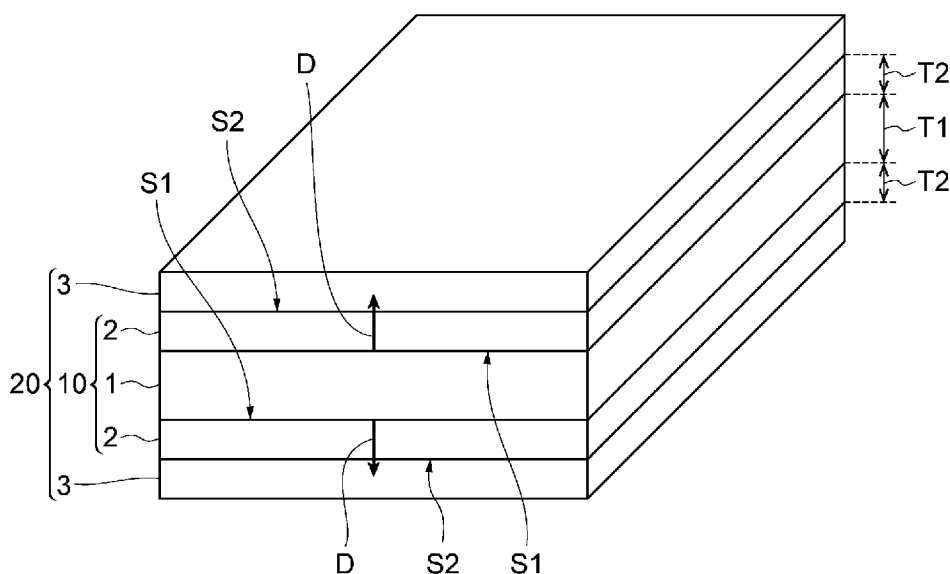
WO 2022/158188 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *B32B 15/01* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046593
- (22) 国際出願日: 2021年12月16日(16.12.2021)
- (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 2021-007180 2021年1月20日(20.01.2021) JP
- (71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 堀川 雄平 (HORIKAWA Yuhei); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 誠(ENDO Makoto); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 垣内 拓也(KAKIUCHI Takuya); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 柳田 みゆき(YANAGIDA Miyuki); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 内藤 悠基(NAITO Yuki); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 田代 崇宏(TASHIRO Takahiro); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** LAYERED BODY, NEGATIVE ELECTRODE CURRENT COLLECTOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 積層体、リチウムイオン二次電池用の負極集電体、及びリチウムイオン二次電池用の負極



(57) **Abstract:** This layered body includes a first metal layer that includes copper, and a second metal layer that includes nickel and is layered directly on the first metal layer. A first surface of the second metal layer is the surface contacting the first metal layer. A second surface of the second metal layer is the opposite surface from the first surface. The thickness direction of the second metal layer is substantially perpendicular to the first surface, and is the direction from the first surface toward the second surface. The unit of the nickel content in the second metal layer is mass%. The nickel content in the second metal layer increases along the thickness direction.

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 積層体は、銅を含む第一金属層と、ニッケルを含み、第一金属層に直接積層された第二金属層と、を含む。第二金属層の第一表面は、第一金属層に接する面である。第二金属層の第二表面は、第一表面の裏面である。第二金属層の厚み方向は、第一表面に略垂直であり、且つ第一表面から第二表面へ向かう方向である。第二金属層におけるニッケルの含有率の単位は、質量%である。第二金属層におけるニッケルの含有率は、厚み方向に沿って増加する。

明 細 書

発明の名称：

積層体、リチウムイオン二次電池用の負極集電体、及びリチウムイオン二次電池用の負極

技術分野

[0001] 本開示は、積層体、リチウムイオン二次電池用の負極集電体、及びリチウムイオン二次電池用の負極に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池用の負極集電体は、負極集電体に積層された負極活物質層の体積が充放電に伴って変動することに因り、繰り返しの負荷（圧縮応力及び引張応力）を受ける。この負荷に因る負極集電体の変形は、電池本体の変形又は電極間のショートを引き起こす。したがって、負極集電体には負荷（特に引張応力）に対する耐久性（高い引張強度）が求められる。例えば、下記特許文献1は、抗張力を有する負極集電体として、電極箔と硬質ニッケルめっき層とが積層された負極集電体を開示している。下記特許文献2は、割れや千切れを抑制するための十分な強度を有する集電体として、銅からなる第一金属層と、ニッケル又はニッケル合金からなる第二金属層とが積層された集電体を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-197205号公報
特許文献2：特開2019-186134号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 複数の金属層から構成される積層体が引張応力を受ける場合、亀裂（c r a c k）が金属層中に形成され、亀裂が拡張及び進展する。亀裂の拡張及び

進展に因り、金属層又は積層体が破断してしまう。

[0005] 本発明の一側面の目的は、高い引張強度を有する積層体、当該積層体を含むリチウムイオン二次電池用の負極集電体及び負極を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面に係る積層体は、銅を含む第一金属層と、ニッケルを含み、第一金属層に直接積層された第二金属層と、を含み、第二金属層の第一表面は、第一金属層に接する面であり、第二金属層の第二表面は、第一表面の裏面であり、第二金属層の厚み方向は、第一表面に略垂直であり、且つ第一表面から第二表面へ向かう方向であり、第二金属層におけるニッケルの含有率の単位は、質量％であり、第二金属層におけるニッケルの含有率は、厚み方向に沿って増加する。

[0007] 第二金属層は、リン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含んでよい。

[0008] 第二金属層は、厚み方向において積層された複数のニッケル含有層からなっていてよく、複数のニッケル含有層其々におけるニッケルの含有率は、互いに異なってよい。

[0009] 第一金属層の厚みは、 T_1 と表され、第二金属層の厚みは、 T_2 と表され、 T_2/T_1 は、0.6以上1.0以下であってよい。

[0010] 第二金属層におけるニッケルの含有率は、第一表面の近傍において最も低くてよく、厚み方向に沿って段階的に増加してよく、第二表面の近傍において最も高くてよい。

[0011] 第二金属層におけるニッケルの含有率は、第一表面の近傍において最も低くてよく、厚み方向に沿って連続的に増加してよく、第二表面の近傍において最も高くてよい。

[0012] 本発明の一側面に係るリチウムイオン二次電池用の負極集電体は、上記の積層体を含む。

[0013] 本発明の一側面に係るリチウムイオン二次電池用の負極は、上記の負極集電体と、負極活物質を含む負極活物質層と、を含み、負極活物質層は、第二

金属層の第二表面に直接積層されている。

[0014] 負極活物質は、ケイ素を含んでよい。

発明の効果

[0015] 本発明の一側面によれば、高い引張強度を有する積層体、当該積層体を含むリチウムイオン二次電池用の負極集電体及び負極が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る積層体（負極集電体）、及び当該積層体を含む負極の模式的な斜視図である。

[図2]図2は、第二金属層におけるニッケルの含有率の分布の一例を示すグラフである。

[図3]図3は、第二金属層におけるニッケルの含有率の分布の他の一例を示すグラフである。

[図4]図4は、積層体の引張強度を評価するための屈曲試験の概要を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態が説明される。図面において、同等の構成要素には同等の符号が付される。本発明は下記実施形態に限定されるものではない。

[0018] 本実施形態に係る積層体は、リチウムイオン二次電池用の負極集電体である。図1に示されるように、本実施形態に係る積層体10は、第一金属層1及び第二金属層2を有する。第一金属層1は、銅（Cu）を含む。第二金属層2は、ニッケル（Ni）を含む。図1に示される積層体10の場合、第二金属層2は、第一金属層1の両方の表面に直接積層されている。ただし、第二金属層2は、第一金属層1の一方の表面のみに直接積層されてもよい。第二金属層2の第一表面S1は、第一金属層1に接する面である。第二金属層2の第一表面S1は、第一金属層1と第二金属層2との間の界面と言い換えられてよい。第二金属層2の第二表面S2は、第一表面S1の裏面である。第二金属層2の厚み方向Dは、第一表面S1に略垂直であり、且つ第一表面

S 1 から第二表面 S 2 へ向かう方向である。

[0019] 図 1 に示されるように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用の負極 2 0 は、積層体 1 0（負極集電体）及び負極活物質層 3 を有する。負極活物質層 3 は、負極活物質を含む。負極活物質層 3 は、各第二金属層 2 の第二表面 S 2 に直接積層されている。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、負極 2 0、正極、セパレータ及び電解液を含んでよい。セパレータ及び電解液は、負極 2 0 及び正極の間に配置される。電解液はセパレータを透過する。正極は、正極集電体と、正極集電体に積層された正極活物質層とを含んでよい。例えば、正極集電体は、アルミニウム箔又はニッケル箔であってよい。正極活物質層は、正極活物質を含む。例えば、正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x + y + z + a = 1$ 、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq a < 1$ 、M は Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn 及び Cr からなる群より選ばれる一種類以上の元素である。)、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 (M は、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al 及び Zr より選ばれる一種類以上の元素、又は VO である。)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x + y + z < 1.1$)、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリアセンからなる群より選ばれる一種以上の化合物であってよい。正極活物質層は、炭素又は金属粉等の導電助剤を更に含んでよい。正極活物質層は、バインダー（接着剤又は樹脂）を更に含んでよい。セパレータは、電氣的絶縁性を有する多孔質の高分子からなる一つ以上の膜（フィルム又は積層体）であってよい。電解液は、溶媒及び電解質（リチウム塩）を含む。溶媒は、水又は有機溶媒であってよい。例えば、電解質（リチウム塩）は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}$

$\text{F}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 及び LiBOB からなる群より選ばれる一種以上のリチウム化合物であってよい。

[0020] 第二金属層2におけるNiの含有率の単位は、質量%である。第二金属層2におけるNiの含有率は、第二金属層2の厚み方向Dに沿って増加する。つまり、第二金属層2におけるNiの含有率は、第一表面S1の近傍において最も低く、第一表面S1から第二表面S2に向かって徐々に又は段階的に増加し、第二表面S2の近傍において最も高い。図2のグラフは、第二金属層2におけるNiの含有率の分布の一例を示す。図2のグラフの横軸は、第二金属層2の厚み方向Dにおける第一表面S1からの距離dである。図2のグラフの縦軸は、第二金属層2において第一表面S1からの距離がdである位置におけるNiの含有率（ $[\text{Ni}]$ ）である。図2に示されるように、第二金属層2におけるNiの含有率は、厚み方向Dに沿って連続的に（徐々に）増加してよい。第二金属層2におけるNiの含有率の分布は、直線で表されてよい。第二金属層2におけるNiの含有率の分布は、曲線で表されてもよい。

[0021] 第二金属層2におけるNiの含有率が厚み方向Dに沿って増加することにより、積層体10は高い引張強度を有することができる。引張強度とは、第二金属層2の表面に平行な方向における引張応力に対する積層体10の耐久性を意味する。積層体10が高い引張強度を有するメカニズムは、下記の通りである。ただし、下記のメカニズムは仮説であり、本発明の技術的範囲は下記のメカニズムによって限定されるものではない。

[0022] 積層体10は、第一金属層1のみならず第一金属層1に積層された第二金属層2を有するので、積層体10は、Cuを含む一つの金属層のみからなる従来の集電体よりも高い引張強度を有することができる。ただし、積層体10の高い引張強度は積層構造だけではなく、第二金属層2において厚み方向Dに沿って増加するNiの含有率にも起因する。

第二金属層2におけるNiの含有率が高いほど、第二金属層2の弾性率は

低い。第二金属層 2 の弾性率が低いほど、第二金属層 2 は軟らかい。したがって、第二金属層 2 の弾性率が低いほど、第二金属層 2 は引張応力に応じて変形し易く、第二金属層 2 の変形に伴う第二金属層 2 における亀裂及び破断が抑制され易い。

一方、第二金属層 2 における Ni の含有率が低いほど、第二金属層 2 の弾性率は高い。第二金属層 2 の弾性率が高いほど、第二金属層 2 は硬い。したがって、第二金属層 2 の弾性率が高いほど、第二金属層 2 は引張応力に応じて変形し難く、第二金属層 2 の変形に伴う第二金属層 2 における亀裂及び破断が起き易い。

第二金属層 2 における Ni の含有率は厚み方向 D に沿って増加するので、第二金属層 2 の弾性率は厚み方向 D に沿って低下する。つまり、第二金属層 2 の弾性率は第一表面 S 1 の近傍において最も高く、第一表面 S 1 から第二表面 S 2 に向かって徐々に又は段階的に低下し、第二表面 S 2 の近傍において最も低い。したがって、第二金属層 2 において弾性率が最も低い第二表面 S 2 が負極活物質層 3 に接する。その結果、負極活物質層 3 の体積変動に因って繰り返し第二表面 S 2 へ作用する引張応力に応じて、第二金属層 2 が変形し易く、第二金属層 2 の変形に伴う第二金属層 2 における亀裂及び破断が抑制される。つまり、負極活物質層 3 の体積変動に因って変形し易い第二表面 S 2 側は、変形に伴う亀裂及び破断を抑制するために十分に低い弾性率を有し、負極活物質層 3 の体積変動の影響を受け難い第一表面 S 1 側は、十分な硬さ（高い弾性率）を有しているので、第二金属層 2 全体の十分に高い引張強度が達成される。換言すれば、第二金属層 2 の弾性率が第一表面 S 1 から第二表面 S 2 に向かって徐々に又は段階的に低下することにより、負極活物質層 3 の体積変動に因って第二金属層 2 に作用する応力が分散し、第二金属層 2 の変形に伴う第二金属層 2 における亀裂及び破断が抑制される。

[0023] リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の増加のために、電池のパッケージに収容された負極は、セパレータ、電解質及び正極と積層された状態で、ロール状に巻かれたり、折り曲げられたりする。負極を構成する積層体（

負極集電体)において折り曲がった部分には応力が作用し易いので、従来の積層体において折り曲がった部分では亀裂及び破断が発生し易い。一方、本実施形態に係る積層体10は高い機械的強度(特に引張強度)を有するため、積層体10において折り曲がった部分における亀裂及び破断が抑制される。

[0024] 第二金属層2は、厚み方向Dにおいて積層された複数のニッケル含有層からなっていてよく、複数のニッケル含有層其々におけるNiの含有率は、互いに異なってよい。換言すれば、Niの含有率に基づいて複数のニッケル含有層が互いに識別されてよい。各ニッケル含有層中において、Niの含有率は一定であってよい。各ニッケル含有層中において、Niの含有率は厚み方向Dに沿って増加してもよい。各ニッケル含有層の厚みは、均一であってよい。第二金属層2を構成するニッケル含有層の数nは、2以上である整数であり、特に限定されない。例えば、第二金属層2を構成する任意の一对のニッケル含有層は、第(k-1)ニッケル含有層及び第kニッケル含有層と表される。kは2以上n以下である任意の整数である。第kニッケル含有層は、第二金属層2の厚み方向Dにおいて第(k-1)ニッケル含有層に直接積層される。kが2である場合、第(k-1)ニッケル含有層(つまり第1ニッケル含有層)は、第一金属層1に直接積層される。第一金属層1と第kニッケル含有層との距離は、第一金属層1と第(k-1)ニッケル含有層との距離よりも大きく、第kニッケル含有層におけるNiの含有率は、第(k-1)ニッケル含有層におけるNiの含有率よりも高い。

[0025] 例えば、第二金属層2を構成するニッケル含有層の数nが3である場合、第二金属層2は、第1ニッケル含有層、第2ニッケル含有層、及び第3ニッケル含有層からなる。第1ニッケル含有層は第一金属層1に直接積層され、第2ニッケル含有層は第1ニッケル含有層に直接積層され、第3ニッケル含有層は第2ニッケル含有層に直接積層される。図3のグラフは、nが3である場合の第二金属層2におけるNiの含有率の分布を示す。図3のグラフの横軸は、図2のグラフの横軸と同じであり、図3のグラフの縦軸は、図2の

グラフの縦軸と同じである。図3に示されるように、第3ニッケル含有層L3におけるNiの含有率は、第2ニッケル含有層L2におけるNiの含有率よりも高く、第2ニッケル含有層L2におけるNiの含有率は、第1ニッケル含有層L1におけるNiの含有率よりも高い。第1ニッケル含有層L1、第2ニッケル含有層L2、及び第3ニッケル含有層L3其々の内部において、Niの含有率は一定であってよく、第二金属層2におけるNiの含有率は、厚み方向Dに沿って段階的に増加してよい。

[0026] Niは、第二金属層2の主成分であってよい。つまり、第二金属層2が複数種の元素含む場合、Niの含有率が最も高くてもよい。第二金属層2におけるNiの含有率は、例えば、60質量%以上100質量%未満、又は60質量%以上99質量%以下であってよい。第二金属層2が三種以上の元素を含む場合、第二金属層2におけるNiの含有率は、50質量%未満であってもよい。第二金属層2の一部は、Ni単体であってよい。第二金属層2の少なくとも一部又は全体は、Niを含む合金、又はNiを含む金属間化合物であってよい。第二金属層2中のNiの含有率が上記の範囲内である場合、積層体10が高い引張強度を有し易い。

[0027] 第二金属層2におけるNiの含有率は、第二金属層2の第一表面S1近傍において最小である。第二金属層2におけるNiの含有率の最小値は、 $[Ni]_{MIN}$ と表される。第二金属層2におけるNiの含有率は、第二金属層2の第二表面S2近傍において最大である。第二金属層2におけるNiの含有率の最大値は、 $[Ni]_{MAX}$ と表される。 $\Delta [Ni]$ は、 $[Ni]_{MAX} - [Ni]_{MIN}$ と定義される。 $\Delta [Ni]$ は、1質量%以上15質量%以下、又は5質量%以上12質量%以下であってよい。 $\Delta [Ni]$ が上記の範囲内である場合、積層体10が高い引張強度を有し易い。

[0028] 第二金属層2は、リン(P)及びタングステン(W)からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素(添加元素)を更に含んでよい。第二金属層2を構成する全元素のうち、Ni以外の全元素は添加元素であってよい。第二金属層2における添加元素の含有率の合計が、第二金属層2の厚み方向Dに沿

って減少することにより、第二金属層2におけるNiの含有率は、第二金属層2の厚み方向Dに沿って増加する。つまり、第二金属層2における添加元素の含有率の合計は、第一表面S1の近傍において最も高く、第一表面S1から第二表面S2に向かって徐々に又は段階的に減少し、第二表面S2の近傍において最も低い。第二金属層2は、P及びW以外の他の添加元素を更に含んでよい。第二金属層2が、P及びW以外の他の添加元素を含む場合、第二金属層2は、P及びWを含まなくてもよい。

[0029] 第二金属層2は、電解めっき法又は無電解めっき法によって形成されてよい。電解めっき法又は無電解めっき法によって形成された第二金属層2の熱処理が実施されてもよい。後述される実施例が示すように、電解めっき法又は無電解めっき法によれば、第二金属層2におけるNiの含有率を、第二金属層2の厚み方向Dに沿って増加させることができる。例えば、第二金属層2におけるNiの含有率の分布の制御因子は、めっき液の組成、めっき液における各原料の含有量及びその比率、めっき液の温度、めっき液のpH、第一金属層1の電流密度、及びめっきの実施時間等であってよい。めっき液に含まれる原料は、例えば、Niを含む化合物、及び上記添加元素を含む化合物であってよい。各ニッケル含有層の形成に用いるめっき液においてNiを含む化合物の含有量が大きいほど、各ニッケル含有層におけるNiの含有率は高い。上記の制御因子において異なる複数回のめっき法の実施により、Niの含有率において異なる複数のニッケル含有層からなる第二金属層2が形成されてよい。つまり、第二金属層2の厚み方向Dに沿って第二金属層2におけるNiの含有率が増加するように、第二金属層2を構成する複数のニッケル含有層其々におけるNiの含有率が制御されてよい。電解めっき中の第一金属層の電流密度を時間の経過に伴って連続的に又は段階的に増加させることにより、厚み方向Dに沿ってNiの含有率が増加する第二金属層2が形成されてもよい。

[0030] Cuは、第一金属層1の主成分であってよい。第一金属層1はCuのみからなっていてよい。第一金属層1はCuを含む合金からなっていてよい。

第一金属層 1 が Cu を含むことにより、積層体 10 は、リチウムイオン二次電池用の負極集電体に要求される高い導電性を有することができる。

[0031] 負極活物質層 3 に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる物質であればよく、特に限定されない。例えば、負極活物質層 3 に含まれる負極活物質は、ケイ素 (Si) を含んでよい。ケイ素を含む負極活物質は、他の負極活物質に比べて、リチウムイオン二次電池の充放電に伴って膨張及び収縮し易い。充放電に伴う負極活物質層 3 の体積の変動に因り、積層体 10 (第二金属層 2) は繰り返しの引張応力を受ける。しかし、本実施形態に係る積層体 10 は高い引張強度を有するため、負極活物質層 3 の体積の変動に因る積層体 10 の破断が抑制される。

[0032] ケイ素を含む負極活物質は、ケイ素の単体、ケイ素を含む合金、又はケイ素を含む化合物 (酸化物若しくはケイ酸塩等) であってよい。例えば、ケイ素を含む合金は、スズ (Sn)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) 及びクロム (Cr) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含んでよい。例えば、ケイ素を含む化合物は、ホウ素 (B)、窒素 (N)、酸素 (O) 及び炭素 (C) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含んでよい。例えば、ケイ素を含む負極活物質は、 Si 、 B_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_2N_2 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 及び LiSiO からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であってよい。負極活物質は、ケイ素を含む繊維 (ナノワイヤー等)、又はケイ素を含む粒子 (ナノ粒子等) であってよい。負極活物質層 3 は、バインダーを更に含んでよい。バインダーは、負極活物質を互いに結着し、負極活物質層 3 を第二金属層 2 の表面と結着する。

[0033] 第一金属層 1 の厚み T_1 は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい

。一つの第二金属層2の厚み T_2 は、例えば、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下、又は $1.0\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下であってよい。複数の第二金属層2の厚み T_2 の合計は、 $T_{2\text{TOTAL}}$ と表されてよく、 $T_{2\text{TOTAL}}/T_1$ は 0.6 以上 1.0 以下であってよい。例えば図1に示されるように、積層体10が2つの第二金属層2を有する場合、 $T_{2\text{TOTAL}}$ は、2つの第二金属層2の厚みの和である。 $T_{2\text{TOTAL}}/T_1$ が 0.6 以上である場合、積層体10は十分に高い引張強度を有し易い。 $T_{2\text{TOTAL}}/T_1$ が小さいほど、積層体10（第二金属層2）の原料のコストが抑制される。 $T_{2\text{TOTAL}}/T_1$ が 1.0 以下である場合、積層体10を含むリチウムイオン二次電池が十分に高いエネルギー密度を有し易い。積層体10を構成する第二金属層2が1層のみである場合も、上記と同様の理由から、 T_2/T_1 は 0.6 以上 1.0 以下であってよい。一つの負極活物質層3の厚み T_3 は、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であってよい。第一金属層1の厚み T_1 、第二金属層2の厚み T_2 及び負極活物質層3の厚み T_3 其々は、均一であってよい。

[0034] 積層方向に垂直な方向における第一金属層1、第二金属層2及び負極活物質層3其々の寸法は、互いに略同じであってよい。例えば、積層方向に垂直な方向における第一金属層1、第二金属層2及び負極活物質層3其々の幅は、数十mm以上数百mm以下であってよい。積層方向に垂直な方向における第一金属層1、第二金属層2及び負極活物質層3其々の長さは、数十mm以上数千mm以下であってよい。

[0035] 本発明は必ずしも上述された実施形態に限定されるものではない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、本発明の種々の変更が可能であり、これ等の変更例も本発明に含まれる。

[0036] 例えば、第二金属層は、気相成長法によって形成されてよい。気相成長法は、例えば、スパッタリング等の有機金属物理蒸着法（MOPVD）、又は有機金属化学蒸着法（MOCVD）であってよい。

[0037] 本発明に係る積層体は、放熱材又は電磁波シールド材として用いられてよい。放熱材又は電磁波シールド材の加工に伴い、引張応力が放熱材又は電磁

波シールド材に作用する。本発明に係る積層体は高い引張強度を有するので、加工に伴う放熱材又は電磁波シールド材の破損を抑制することができる。

実施例

[0038] 以下の実施例及び比較例により、本発明が詳細に説明される。本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

[0039] [第一金属層の前処理]

第一金属層として、市販の電解銅箔が用いられた。第一金属層の厚みは、 $4.5\mu\text{m}$ であった。第一金属層の厚みは均一であった。第一金属層を酸性の脱脂液中に1分間浸漬することにより、第一の金属層の表面に付着した有機物が除去された。脱脂液としては、上村工業株式会社製のスルカップMSC-3-Aが用いられた。脱脂後、第一金属層を純水に1分間浸漬することにより、第一金属層が洗浄された。

[0040] 洗浄後、第一金属層を希硫酸中に1分間浸漬することにより、第一の金属層の表面に存在する自然酸化膜が除去された。希硫酸の濃度は、10質量%であった。自然酸化膜の除去後、第一金属層を純水中に1分間浸漬することにより、第一金属層が洗浄された。

[0041] 以上の前処理を経た第一金属層を用いた下記の方法で実施例1～13及び比較例1～5其々の積層体が作製された。

[0042] (実施例1)

以下の電解めっきにより、第一金属層の両方の表面に第二金属層が形成された。つまり、電解めっきにより、第一金属層と第一金属層の両方の表面に積層された第二金属層から構成される積層体が形成された。

実施例1の第二金属層は、第一金属層の表面に直接積層された第1ニッケル含有層L1と、第1ニッケル含有層L1に直接積層された第2ニッケル含有層L2と、第2ニッケル含有層L2に直接積層された第3ニッケル含有層L3とからなっていた。第一金属層に接する第1ニッケル含有層L1の表面が、第二金属層の第一表面に相当する。

[0043] 電解めっきでは、電源に接続された第一金属層及び他の電極がめっき液中

に浸漬され、第一金属層及び他の電極に電流が印加された。めっき液は、硫酸ニッケル六水和物、タングステン酸ナトリウム二水和物、及びクエン酸三ナトリウムを含んでいた。めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 60 g/L であった。めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、 100 g/L であった。めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 145 g/L であった。めっき液のpHは、5.0に調整された。めっき液の温度は、 50°C に調整された。

[0044] <第1ニッケル含有層L1の形成>

電解めっき中の第一金属層の電流密度を 2 A/dm^2 に調整し、電解めっきを1.3分継続することにより、第1ニッケル含有層L1が第一金属層の表面に形成された。

[0045] <第2ニッケル含有層L2の形成>

第2ニッケル含有層L2を形成する前に、第1ニッケル含有層L1が形成された第一金属層を1分間純水中に浸漬することにより、第1ニッケル含有層L1の表面が洗浄された。

第1ニッケル含有層L1が形成された第一金属層が、他の電極と共にめっき液中に浸漬された。電解めっき中の第一金属層の電流密度を 3 A/dm^2 に調整し、電解めっきを0.8分継続することにより、第2ニッケル含有層L2が第1ニッケル含有層L1の表面に形成された。

[0046] <第3ニッケル含有層L3の形成>

第3ニッケル含有層L3を形成する前に、第2ニッケル含有層L2が形成された第一金属層を1分間純水中に浸漬することにより、第2ニッケル含有層L2の表面が洗浄された。

第2ニッケル含有層L2が形成された第一金属層が、他の電極と共にめっき液中に浸漬された。電解めっき中の第一金属層の電流密度を 5 A/dm^2 に調整し、電解めっきを0.5分継続することにより、第3ニッケル含有層L3が第2ニッケル含有層L2の表面に形成された。

[0047] 以上のめっき法によって形成された積層体を1分間純水中に浸漬すること

により、積層体が洗浄された。積層体の洗浄後、積層体に付着した水分が除去された。水分の除去後、 110°C で6時間、積層体の熱処理が行われた。

[0048] 以上の方法により、実施例1の積層体が作製された。実施例1の場合、露出する第3ニッケル含有層L3の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0049] (実施例2)

実施例2の場合、第二金属層として、第1ニッケル含有層L1のみが第一金属層の両方の表面に形成された。実施例2の第1ニッケル含有層L1の形成過程では、電解めっき中の第一金属層の電流密度を、時間の経過に伴って 2 A/dm^2 から 5 A/dm^2 まで連続的に増加させた。実施例2の電解めっきの継続時間は、電解めっき中の第一金属層の積算電流が実施例1と同じになるように調整された。

[0050] 上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例2の積層体が作製された。実施例2の場合、露出する第1ニッケル含有層L1の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0051] (実施例3)

実施例3の第1ニッケル含有層L1の形成過程では、第一金属層の電流密度が 2 A/dm^2 に調整され、電解めっきが1.3分継続した。

実施例3の第2ニッケル含有層L2の形成過程では、第一金属層の電流密度が 3 A/dm^2 に調整され、電解めっきが0.7分継続した。

実施例3の第3ニッケル含有層L3の形成過程では、第一金属層の電流密度が 4 A/dm^2 に調整され、電解めっきが0.4分継続した。

実施例3の場合、純水を用いた第3ニッケル含有層L3の表面の洗浄後、第4ニッケル含有層L4が第3ニッケル含有層L3の表面に形成された。つまり、実施例3の第二金属層は、第一金属層の表面に直接積層された第1ニッケル含有層L1と、第1ニッケル含有層L1に直接積層された第2ニッケル含有層L2と、第2ニッケル含有層L2に直接積層された第3ニッケル含有層L3と、第3ニッケル含有層L3に直接積層された第4ニッケル含有層

L 4 とからなっていた。

第4 ニッケル含有層L 4 の形成過程では、第一金属層の電流密度が $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが0. 2分継続した。

上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例3の積層体が作製された。実施例3の場合、露出する第4 ニッケル含有層L 4 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0052] (実施例4)

実施例4の第1 ニッケル含有層L 1 の形成過程では、第一金属層の電流密度が $2 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが5分継続した。

実施例4の第2 ニッケル含有層L 2 の形成過程では、第一金属層の電流密度が $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが0. 5分継続した。

実施例4の場合、第3 ニッケル含有層L 3 は形成されなかった。

上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例4の積層体が作製された。実施例4の場合、露出する第2 ニッケル含有層L 2 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0053] (実施例5)

実施例5の場合、電解めっきではなく以下の無電解めっきにより、第一金属層の両方の表面に第二金属層が形成された。実施例5の第二金属層は、第一金属層の表面に直接積層された第1 ニッケル含有層L 1 と、第1 ニッケル含有層L 1 に直接積層された第2 ニッケル含有層L 2 と、第2 ニッケル含有層L 2 に直接積層された第3 ニッケル含有層L 3 とからなっていた。

[0054] <触媒処理>

第1 ニッケル含有層L 1 の形成前に、第一金属層の表面の触媒処理が実施された。触媒処理では、第一金属層を触媒処理液中に1分間浸漬することにより、第一金属層の表面に触媒（硫酸パラジウム）を付着させた。触媒処理液の温度は 40°C に調整された。触媒処理液としては、上村工業株式会社製のアクセマルタMNK - 4 - Mが用いられた。

[0055] <第1 ニッケル含有層L 1 の形成>

第1ニッケル含有層L1の形成過程では、第一金属層が無電解ニッケルめっき液中に浸漬された。第1ニッケル含有層L1の形成に用いられた無電解ニッケルめっき液は、奥野製薬工業株式会社製のICPニコロンSOFであった。無電解ニッケルめっき液は、還元剤として、次亜リン酸ナトリウムを含んでいた。無電解ニッケルめっき液の温度は85℃に調整された。無電解めっきの継続時間は2.5分であった。

[0056] <第2ニッケル含有層L2の形成>

第2ニッケル含有層L2を形成する前に、第1ニッケル含有層L1が形成された第一金属層を1分間純水中に浸漬することにより、第1ニッケル含有層L1の表面が洗浄された。第1ニッケル含有層L1の表面の洗浄後、第2ニッケル含有層L2の形成前に、上記の方法で、第1ニッケル含有層L1の表面の触媒処理が実施された。

第2ニッケル含有層L2の形成過程では、第1ニッケル含有層L1が形成された第一金属層が、無電解ニッケルめっき液中に浸漬された。第2ニッケル含有層L2の形成に用いられた無電解ニッケルめっき液は、奥野製薬工業株式会社製のICPニコロンGMであった。無電解ニッケルめっき液は、還元剤として、次亜リン酸ナトリウムを含んでいた。無電解ニッケルめっき液の温度は80℃に調整された。無電解めっきの継続時間は2.5分であった。

[0057] <第3ニッケル含有層L3の形成>

第3ニッケル含有層L3を形成する前に、第2ニッケル含有層L2が形成された第一金属層を1分間純水中に浸漬することにより、第2ニッケル含有層L2の表面が洗浄された。第2ニッケル含有層L2の表面の洗浄後、第3ニッケル含有層L3の形成前に、上記の方法で、第2ニッケル含有層L2の表面の触媒処理が実施された。

第3ニッケル含有層L3の形成過程では、第2ニッケル含有層L2が形成された第一金属層が、無電解ニッケルめっき液中に浸漬された。第3ニッケル含有層L3の形成に用いられた無電解ニッケルめっき液は、奥野製薬工業

株式会社製のトップニコロンLPHであった。無電解ニッケルめっき液は、還元剤として、次亜リン酸ナトリウムを含んでいた。無電解ニッケルめっき液の温度は90℃に調整された。無電解めっきの継続時間は2分であった。第3ニッケル含有層L3の形成後、積層体を1分間純水中に浸漬することにより、積層体が洗浄された。

[0058] 以上の方法により、実施例5の積層体が作製された。実施例5の場合、露出する第3ニッケル含有層L3の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0059] (実施例6)

実施例6の場合、第3ニッケル含有層L3は形成されなかった。この事項を除いて実施例5と同様の方法で、実施例6の積層体が作製された。実施例6の場合、露出する第2ニッケル含有層L2の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0060] (実施例7)

実施例1のめっき液とは組成が異なるめっき液を用いて、実施例7の電解めっきが実施された。実施例7のめっき液は、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、ホウ酸、クエン酸三ナトリウム、及び亜リン酸水素ナトリウムを含んでいた。実施例7のめっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、100g/Lであった。実施例7のめっき液中の塩化ニッケル六水和物の含有量は、30g/Lであった。実施例7のめっき液中のホウ酸の含有量は、30g/Lであった。実施例7のめっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、30g/Lであった。実施例7のめっき液中の亜リン酸水素ナトリウムの含有量は、20g/Lであった。実施例7のめっき液のpHは、3.5に調整された。実施例7のめっき液の温度は、60℃に調整された。

[0061] 実施例7の場合、第二金属層として、第1ニッケル含有層L1のみが第一金属層の両方の表面に形成された。実施例7の第1ニッケル含有層L1の形成過程では、電解めっき中の第一金属層の電流密度を、時間の経過に伴って0.5A/dm²から4A/dm²まで連続的に増加させた。実施例7の電解

めっきの継続時間は、電解めっき中の第一金属層の積算電流が実施例 5 と同じになるように調整された。

[0062] 上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 7 の積層体が作製された。実施例 7 の場合、露出する第 1 ニッケル含有層 L 1 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0063] (実施例 8)

実施例 8 の第 1 ニッケル含有層 L 1 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 1 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 8 の第 1 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、60 g/L であった。実施例 8 の第 1 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、30 g/L であった。実施例 8 の第 1 めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/L であった。実施例 8 の第 1 めっき液の pH は、7.0 に調整された。実施例 8 の第 1 ニッケル含有層 L 1 の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが 1 分継続した。

[0064] 実施例 8 の第 2 ニッケル含有層 L 2 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 2 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 8 の第 2 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、70 g/L であった。実施例 8 の第 2 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、15 g/L であった。実施例 8 の第 2 めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/L であった。実施例 8 の第 2 めっき液の pH は、7.0 に調整された。実施例 8 の第 2 ニッケル含有層 L 2 の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが 1 分継続した。

[0065] 実施例 8 の第 3 ニッケル含有層 L 3 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 3 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 8 の第 3 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、70 g/L であった。実施例 8 の第 3 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和

物の含有量は、 8 g/L であった。実施例8の第3めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 80 g/L であった。実施例8の第3めっき液のpHは、7.0に調整された。実施例8の第3ニッケル含有層L3の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが1分継続した。

[0066] 上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例8の積層体が作製された。実施例8の場合、露出する第3ニッケル含有層L3の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0067] (実施例9)

実施例9の第1ニッケル含有層L1は、実施例1のめっき液とは組成が異なる第1めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例9の第1めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 30 g/L であった。実施例9の第1めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、 60 g/L であった。実施例9の第1めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 80 g/L であった。実施例9の第1めっき液のpHは、7.0に調整された。実施例9の第1ニッケル含有層L1の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが3分継続した。

[0068] 実施例9の第2ニッケル含有層L2は、実施例1のめっき液とは組成が異なる第2めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例9の第2めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 40 g/L であった。実施例9の第2めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、 45 g/L であった。実施例9の第2めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 80 g/L であった。実施例9の第2めっき液のpHは、7.0に調整された。実施例9の第2ニッケル含有層L2の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが3分継続した。

[0069] 実施例9の場合、第3ニッケル含有層L3は形成されなかった。

上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 9 の積層体が作製された。実施例 9 の場合、露出する第 2 ニッケル含有層 L 2 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0070] (実施例 10)

実施例 10 の第 1 ニッケル含有層 L 1 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 1 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 10 の第 1 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、70 g/L であった。実施例 10 の第 1 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、15 g/L であった。実施例 10 の第 1 めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/L であった。実施例 10 の第 1 めっき液の pH は、7.0 に調整された。実施例 10 の第 1 ニッケル含有層 L 1 の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが 2 分継続した。

[0071] 実施例 10 の第 2 ニッケル含有層 L 2 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 2 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 10 の第 2 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、70 g/L であった。実施例 10 の第 2 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、8 g/L であった。実施例 10 の第 2 めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/L であった。実施例 10 の第 2 めっき液の pH は、7.0 に調整された。実施例 10 の第 2 ニッケル含有層 L 2 の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが 1 分継続した。

[0072] 実施例 10 の第 3 ニッケル含有層 L 3 は、実施例 1 のめっき液とは組成が異なる第 3 めっき液を用いた電解めっきによって形成された。

実施例 10 の第 3 めっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、70 g/L であった。実施例 10 の第 3 めっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、4 g/L であった。実施例 10 の第 3 めっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/L であった。実施例 10 の第 3 めっ

き液のpHは、7.0に調整された。実施例10の第3ニッケル含有層L3の形成過程では、第一金属層の電流密度が 5 A/dm^2 に調整され、電解めっきが1分継続した。

[0073] 上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例10の積層体が作製された。実施例10の場合、露出する第3ニッケル含有層L3の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0074] (実施例11)

実施例11の場合、第1ニッケル含有層L1及び第2ニッケル含有層L2が以下の一回の電解めっきのみによって形成された。

実施例11のめっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 80 g/L であった。実施例11のめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、 5 g/L であった。実施例11のめっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 80 g/L であった。実施例11のめっき液のpHは、7.0に調整された。実施例11の電解めっき中の第一金属層の電流密度は、 5 A/dm^2 に調整された。実施例11の電解めっきは3分継続した。実施例11の電解めっき中、めっき浴は揺動されることなく静止していた。

実施例11においてニッケル含有量の異なる2層が形成された理由は明らかではないが、以下の機構により第1ニッケル含有層L1及び第2ニッケル含有層L2が形成されたものと考えられる。

実施例11のめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、実施例1のめっき液に比べて低くなるように調整された。めっき析出によりタングステン成分の濃度は、被めっき物近傍で局所的に減少する。しかし、実施例11のめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は実施例1のめっき液に比べて低かったため、被めっき物近傍でのタングステン成分の濃度勾配が顕著に抑制された。したがって第二金属層へのタングステン成分の供給が抑制された。さらに被めっき物を揺動させずに静止させたため、めっき液中での揺動による攪拌効果が抑えられることで、更に第二金属層へのタングステン成分の供給が抑制された。その結果、めっき初期にタ

ングステンの含有量が比較的大きい第1ニッケル含有層L1が形成された後、タングステンの含有量が比較的小さい第2ニッケル含有層L2が形成された。

実施例11の場合、第3ニッケル含有層L3は形成されなかった。

上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例11の積層体が作製された。実施例11の場合、露出する第2ニッケル含有層L2の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0075] (実施例12)

実施例12の場合、第1ニッケル含有層L1及び第2ニッケル含有層L2が以下の一回の電解めっきのみによって形成された。

実施例12のめっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、80 g/Lであった。実施例12のめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、3 g/Lであった。実施例12のめっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、80 g/Lであった。実施例12のめっき液のpHは、7.0に調整された。実施例12の電解めっき中の第一金属層の電流密度は、5 A/dm²に調整された。実施例12の電解めっきは3分継続した。実施例12の電解めっき中、めっき浴は揺動されることなく静止していた。

実施例12におけるめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、実施例11におけるめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量よりも低くなるように調整された。その結果、めっき初期にタングステンを含む第1ニッケル含有層L1が形成された後、タングステンを含まない第2ニッケル含有層L2が形成された。

実施例12の場合、第3ニッケル含有層L3は形成されなかった。

上記の事項を除いて実施例1と同様の方法で、実施例12の積層体が作製された。実施例12の場合、露出する第2ニッケル含有層L2の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0076] (実施例13)

実施例13の場合、第1ニッケル含有層L1及び第2ニッケル含有層L2

が以下の一回の電解めっきのみによって形成された。

実施例 13 のめっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 80 g/L であった。実施例 13 のめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、 1 g/L であった。実施例 13 のめっき液中のクエン酸三ナトリウムの含有量は、 80 g/L であった。実施例 13 のめっき液の pH は、7.0 に調整された。実施例 13 の電解めっき中の第一金属層の電流密度は、 5 A/dm^2 に調整された。実施例 13 の電解めっきは 3 分継続した。実施例 13 の電解めっき中、めっき浴は揺動されることなく静止していた。

実施例 12 と同様に、実施例 13 におけるめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量は、実施例 11 におけるめっき液中のタングステン酸ナトリウム二水和物の含有量よりも低くなるように調整された。その結果、めっき初期にタングステンを含む第 1 ニッケル含有層 L1 が形成された後、タングステンを含まない第 2 ニッケル含有層 L2 が形成された。

実施例 13 の場合、第 3 ニッケル含有層 L3 は形成されなかった。

上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 13 の積層体が作製された。実施例 13 の場合、露出する第 2 ニッケル含有層 L2 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0077] (比較例 1)

比較例 1 の場合、第二金属層として、第 1 ニッケル含有層 L1 のみが第一金属層の両方の表面に形成された。

実施例 1 のめっき液とは組成が異なるめっき液を用いて、比較例 1 の電解めっきが実施された。比較例 1 のめっき液は、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、及びホウ酸を含んでいた。比較例 1 のめっき液中の硫酸ニッケル六水和物の含有量は、 240 g/L であった。比較例 1 のめっき液中の塩化ニッケル六水和物の含有量は、 45 g/L であった。比較例 1 のめっき液中のホウ酸の含有量は、 30 g/L であった。めっき液の pH は、4.2 に調整された。めっき液の温度は、 40°C に調整された。

比較例 1 の第 1 ニッケル含有層 L1 の形成過程では、電解めっき中の第一

金属層の電流密度が $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが 1.5 分継続した。

[0078] 上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の積層体が作製された。比較例 1 の場合、露出する第 1 ニッケル含有層 L 1 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0079] (比較例 2)

比較例 2 の場合、第二金属層として、第 1 ニッケル含有層 L 1 のみが第一金属層の両方の表面に形成された。

比較例 2 の場合、電解めっき中の第一金属層の電流密度を $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整し、電解めっきを 2 分継続することにより、第 1 ニッケル含有層 L 1 が第一金属層の表面に形成された。

[0080] 上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 の積層体が作製された。比較例 2 の場合、露出する第 1 ニッケル含有層 L 1 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0081] (比較例 3)

比較例 3 の場合、第二金属層として、第 1 ニッケル含有層 L 1 のみが第一金属層の両方の表面に形成された。

比較例 3 の第 1 ニッケル含有層 L 1 の形成過程では、無電解めっきの継続時間は 7 分であった。

[0082] 上記の事項を除いて実施例 5 と同様の方法で、比較例 3 の積層体が作製された。比較例 3 の場合、露出する第 1 ニッケル含有層 L 1 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0083] (比較例 4)

比較例 4 の第 1 ニッケル含有層 L 1 の形成過程では、無電解めっきの継続時間は 15 分であった。

[0084] 上記の事項を除いて比較例 3 と同様の方法で、比較例 4 の積層体が作製された。比較例 4 の場合、露出する第 1 ニッケル含有層 L 1 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0085] (比較例 5)

比較例 5 の第 1 ニッケル含有層 L 1 の形成過程では、電解めっき中の第一金属層の電流密度が $5 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが 0. 2 分継続した。

比較例 5 の第 2 ニッケル含有層 L 2 の形成過程では、電解めっき中の第一金属層の電流密度が $4 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきが 0. 4 分継続した。

比較例 5 の第 3 ニッケル含有層 L 3 の形成過程では、電解めっき中の第一金属層の電流密度が $3 \text{ A} / \text{d m}^2$ に調整され、電解めっきを 0. 7 分継続した。

[0086] 上記の事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、比較例 5 の積層体が作製された。比較例 5 の場合、露出する第 3 ニッケル含有層 L 3 の表面が、第二金属層の第二表面に相当する。

[0087] [積層体の分析]

以下の方法により、実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 5 其々の積層体が分析された。

[0088] 積層方向（第二金属層の第一表面に垂直な方向）において、積層体が切断された。積層体の断面が、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察された。積層体の断面に露出する第二金属層の組成が、第二金属層の厚み方向 D に沿って、エネルギー分散型 X 線分光（EDS）によって分析された。

[0089] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 5 其々の第二金属層は、下記表 1 に示される構成元素を含むことが確認された。

[0090] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 5 其々の第二金属層を構成する各ニッケル含有層における Ni の含有率 [Ni] は、下記表 1 に示される。表 1 中の L 1 は、第 1 ニッケル含有層を意味する。表 1 中の L 2 は、第 2 ニッケル含有層を意味する。表 1 中の L 3 は、第 3 ニッケル含有層を意味する。表 1 中の L 4 は、第 4 ニッケル含有層を意味する。実施例 2 及び 7 を除き、各ニッケル含有層における Ni の含有率 [Ni] は、略一定であった。

[0091] 実施例 2 及び 7 の場合、第二金属層（第 1 ニッケル含有層 L 1）における Ni の含有率 $[Ni]$ は、第二金属層の厚み方向 D に沿って連続的に増加していた。つまり実施例 2 及び 7 の場合、第二金属層における Ni の含有率は、第二金属層の第一表面近傍において最小であり、第二金属層の第二表面近傍において最大であった。

実施例 2 の場合、第二金属層における Ni の含有率の最小値は、62 質量%であり、第二金属層における Ni の含有率の最大値は、69 質量%であった。

実施例 7 の場合、第二金属層における Ni の含有率の最小値は、87 質量%であり、第二金属層における Ni の含有率の最大値は、99 質量%であった。

[0092] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 5 其々の $\Delta [Ni]$ は、下記表 1 に示される。
 $\Delta [Ni]$ の定義は上述の通りである。

[0093] 実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 5 のいずれの場合も、第二金属層を構成する各ニッケル含有層の厚みは、均一であった。各ニッケル含有層の厚みが積層体の断面において測定された。各ニッケル含有層の厚みは、下記表 1 に示される。

[0094] [屈曲試験]

実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 5 其々の積層体を用いて、JISC5016 に従う以下の屈曲試験が実施された。屈曲試験の概要は、図 4 に示される。

[0095] 屈曲試験に用いられた積層体 10 の形状は、長方形であった。積層体 10 の長辺の長さ（積層方向に垂直な方向における積層体 10 の長さ）は、150 mm であった。積層体 10 の短辺の長さ（積層方向に垂直な方向における積層体の幅）は、50 mm であった。

[0096] 積層体 10 よりも硬い円柱体 14 が屈曲試験に用いられた。円柱体 14 の高さは、積層体 10 の短辺の長さよりも大きかった。円柱体 14 の外周面の曲率半径 R は、5 mm であった。

[0097] 円柱体 14 の高さ方向が積層体 10 の短辺と平行になるように、円柱体 14 の外周面が積層体 10 の長辺方向における積層体 10 の中央部に接触していた。積層体 10 の表面（第二金属層の第二表面）が円柱体 14 の外周面に密着するように、積層体 10 が折り曲げられた。折り曲げられた積層体 10 の一方の端部 12 は、治具（j i g）13 において固定された。折り曲げられた積層体 10 の他方の端部 15 を、方向 B（積層体 10 の長辺方向）に沿って 1 分間繰り返し往復させた。端部 15 の往復の移動距離は、30 mm であった。往復の周期は、150 回／分であった。

[0098] 積層体 10 の端部 15 を 1 分間繰り返し往復させた後、積層体 10 において円柱体 14 の外周面に密着していた箇所（第二金属層の第二表面）において、表面抵抗率 SR （単位： Ω / sq ）が測定された。表面抵抗率 SR は、四端子法で測定された。上記の屈曲試験の前においても、表面抵抗率 SR_0 が測定された。屈曲試験前に SR_0 が測定された箇所は、 SR が測定された箇所と同じであった。下記数式 1 によって定義される表面抵抗増加率 ΔSR （単位：%）が算出された。

$$\Delta SR = 100 \times (SR - SR_0) / SR_0 \quad (1)$$

[0099] 上記の屈曲試験においては、円柱体 14 の外周面に密着する積層体 10 の表面（第二金属層の第二表面）において引張応力が作用する。この引張応力によって積層体 10（第二金属層）に形成された亀裂の数が多く、亀裂によって形成された断面積が大きいほど、表面抵抗増加率 ΔSR は高い。換言すれば、積層体 10 の引張強度が高いほど、積層体 10（第二金属層）における亀裂が抑制され易く、表面抵抗増加率 ΔSR は低い。

[0100] 上述された施例 1～13 及び比較例 1～5 其々の屈曲試験の結果は、下記表 1 に示される。表 1 中の A は、表面抵抗増加率 ΔSR が、0%以上 5%未満であることを意味する。表 1 中の B は、表面抵抗増加率 ΔSR が、5%以上 10%未満であることを意味する。表 1 中の C は、表面抵抗増加率 ΔSR が、10%以上 15%未満であることを意味する。表 1 中の D は、表面抵抗増加率 ΔSR が、15%以上であることを意味する。

[0101] [表1]

表1	構成 元素	L1		L2		L3		L4		$\Delta[\text{Ni}]$ mass %	屈曲 試験
		厚み μm	[Ni] mass %	厚み μm	[Ni] mass %	厚み μm	[Ni] mass %	厚み μm	[Ni] mass %		
単位	-										-
実施例1	Ni, W	0.5	61	0.5	65	0.5	67	-	-	6	A
実施例2	Ni, W	2.0	62→69	-	-	-	-	-	-	7	A
実施例3	Ni, W	0.5	60	0.4	63	0.3	66	0.2	68	8	B
実施例4	Ni, W	1.0	61	0.5	67	-	-	-	-	6	B
実施例5	Ni, P	0.5	88	0.5	93	0.5	99	-	-	11	C
実施例6	Ni, P	0.5	88	0.5	93	-	-	-	-	5	B
実施例7	Ni, P	1.5	87→99	-	-	-	-	-	-	12	B
実施例8	Ni, W	0.5	80	0.5	90	0.4	95	-	-	15	C
実施例9	Ni, W	0.8	60	0.7	70	-	-	-	-	10	B
実施例10	Ni, W	0.8	90	0.4	95	0.4	98	-	-	8	A
実施例11	Ni, W	0.8	97	0.8	98	-	-	-	-	1	B
実施例12	Ni, W	0.9	97	0.4	100	-	-	-	-	3	A
実施例13	Ni, W	0.8	99	0.8	100	-	-	-	-	1	B
比較例1	Ni	1.5	100	-	-	-	-	-	-	-	D
比較例2	Ni, W	2.0	67	-	-	-	-	-	-	-	D
比較例3	Ni, P	1.5	88	-	-	-	-	-	-	-	D
比較例4	Ni, P	3.6	88	-	-	-	-	-	-	-	D
比較例5	Ni, W	0.5	67	0.5	65	0.5	61	-	-	6	D

産業上の利用可能性

[0102] 例えば、本発明の一側面に係る積層体は、リチウムイオン二次電池の負極集電体に用いられてよい。

符号の説明

[0103] 1…第一金属層、2…第二金属層、3…負極活物質層、10…積層体（集電体）、20…負極、D…第二金属層の厚み方向、S1…第二金属層の第一表面、S2…第二金属層の第二表面。

請求の範囲

- [請求項1] 銅を含む第一金属層と、
ニッケルを含み、前記第一金属層に直接積層された第二金属層と、
を備え、
前記第二金属層の第一表面は、前記第一金属層に接する面であり、
前記第二金属層の第二表面は、前記第一表面の裏面であり、
前記第二金属層の厚み方向は、前記第一表面に略垂直であり、且つ
前記第一表面から前記第二表面へ向かう方向であり、
前記第二金属層におけるニッケルの含有率の単位は、質量%であり、
、
前記第二金属層におけるニッケルの含有率は、前記厚み方向に沿って増加する、
積層体。
- [請求項2] 前記第二金属層は、リン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含む、
請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記第二金属層は、前記厚み方向において積層された複数のニッケル含有層からなり、
前記複数のニッケル含有層其々におけるニッケルの含有率は、互いに異なる、
請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記第一金属層の厚みは、 T_1 と表され、
前記第二金属層の厚みは、 T_2 と表され、
 T_2 / T_1 は、0.6以上1.0以下である、
請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記第二金属層におけるニッケルの含有率は、前記第一表面の近傍において最も低く、前記厚み方向に沿って段階的に増加し、前記第二表面の近傍において最も高い、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の積層体。

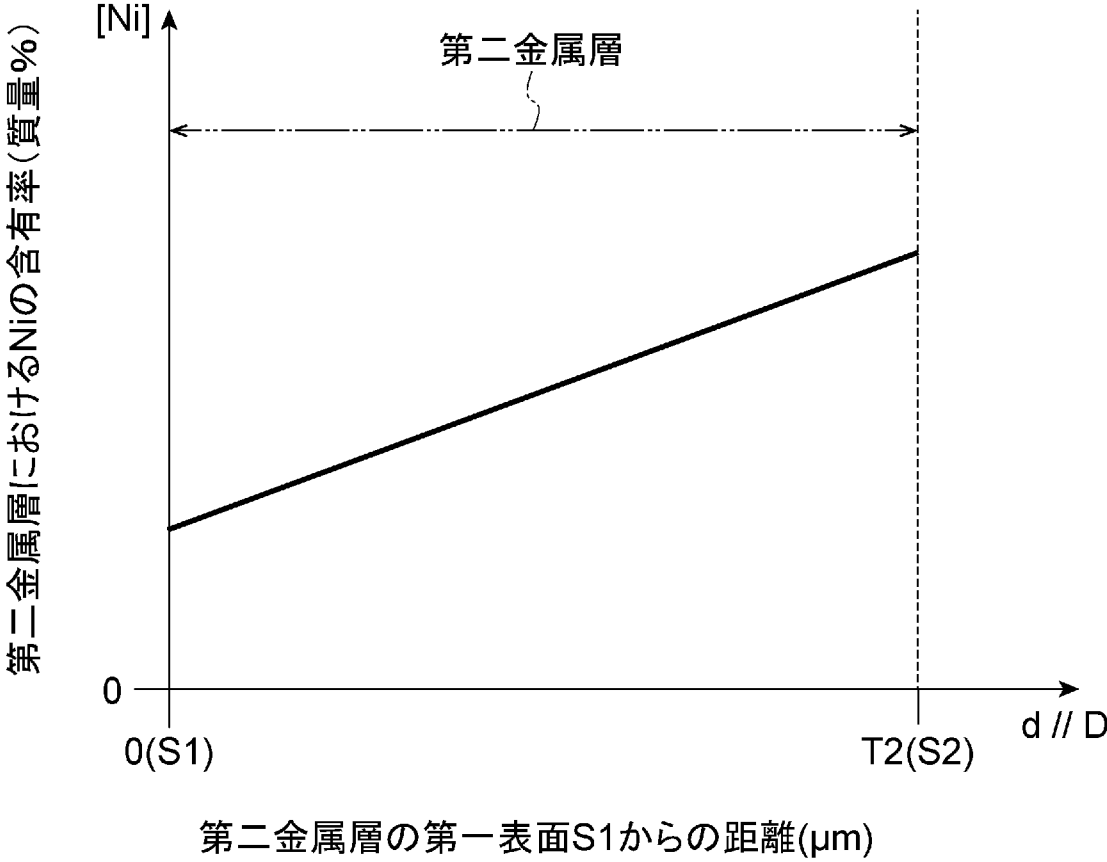
[請求項6] 前記第二金属層におけるニッケルの含有率は、前記第一表面の近傍において最も低く、前記厚み方向に沿って連続的に増加し、前記第二表面の近傍において最も高い、
請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の積層体を備える、
リチウムイオン二次電池用の負極集電体。

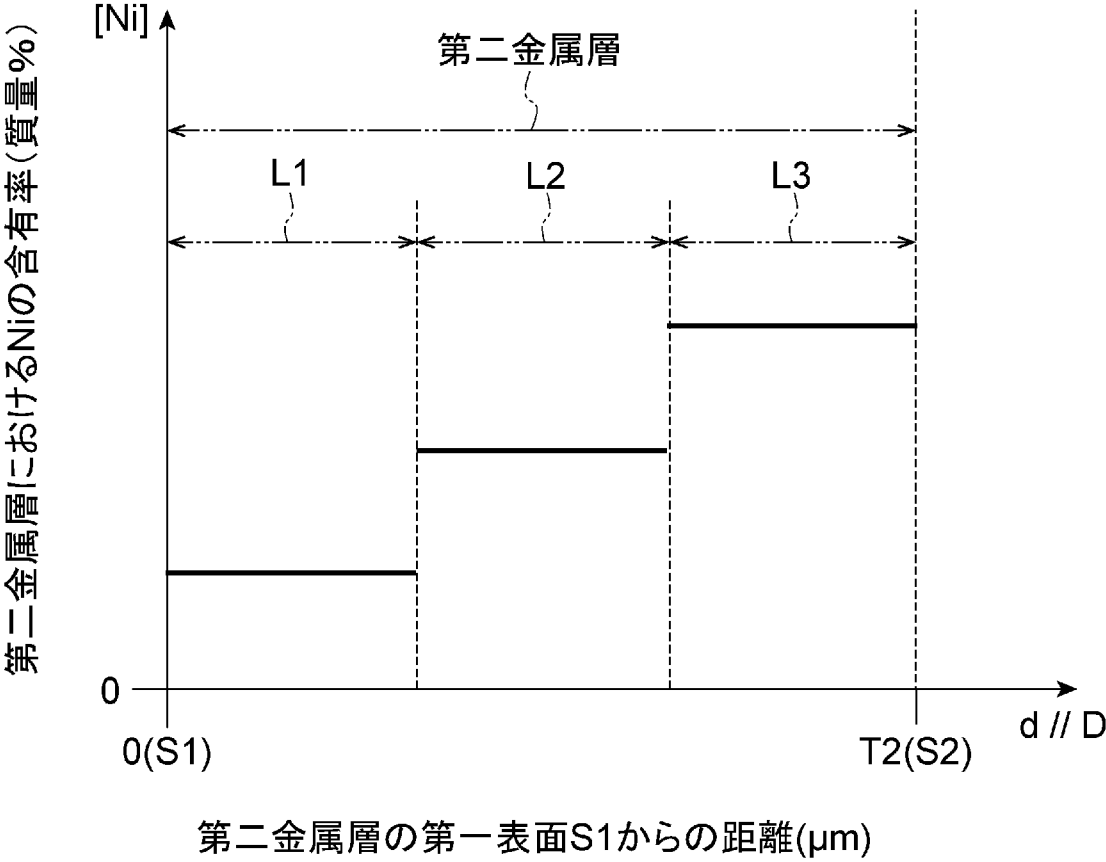
[請求項8] 請求項 7 に記載の負極集電体と、
負極活物質を含む負極活物質層と、
を備え、
前記負極活物質層は、前記第二金属層の前記第二表面に直接積層されている、
リチウムイオン二次電池用の負極。

[請求項9] 前記負極活物質は、ケイ素を含む、
請求項 8 に記載の負極。

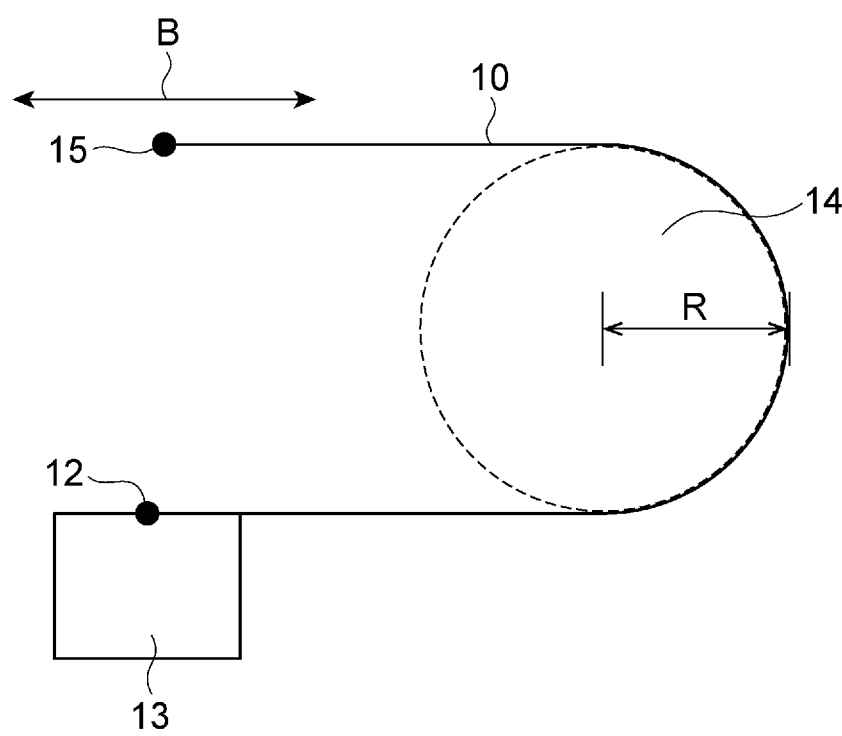
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **B32B 15/01**(2006.01)i

FI: B32B15/01 H; H01M4/66 A; H01M4/134

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)

H01M4/00-4/98; B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2013-077462 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 25 April 2013 (2013-04-25) claims 1-10, paragraphs [0001], [0003], [0005]-[0011], [0027], [0035], examples 1-5	1, 4-9
A	JP 2015-114690 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 22 June 2015 (2015-06-22) claims 1-4	1-9
A	JP 2015-170561 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) claims 1-23, examples 1-18	1-9
A	JP 2019-186134 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24) claims 1-9, examples 1-13	1-9
A	JP 2005-197205 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 21 July 2005 (2005-07-21) claims 1-15, examples 1-4	1-9
A	JP 2020-180366 A (CIRCUIT FOIL LUXEMBOURG) 05 November 2020 (2020-11-05) claims 1-18, experimental examples 1-4	1-9

☐ 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

02 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/046593

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2013-077462	A	25 April 2013	(Family: none)			
JP	2015-114690	A	22 June 2015	CN	204302942	U	
				KR	10-2015-0067028	A	
JP	2015-170561	A	28 September 2015	CN	204651018	U	
				KR	10-2015-0105904	A	
JP	2019-186134	A	24 October 2019	US	2021/0175513	A1	
				claims 1-9, examples 1-13			
				WO	2019/198337	A1	
				CN	111989423	A	
				KR	10-2020-0139770	A	
JP	2005-197205	A	21 July 2005	WO	2005/057693	A1	
JP	2020-180366	A	05 November 2020	WO	2020/173574	A1	
				claims 1-20, experimental examples 1-4			
				KR	10-2020-0105620	A	
				CN	111629525	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; B32B 15/01(2006.01)i FI: B32B15/01 H; H01M4/66 A; H01M4/134		
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（IPC）） H01M4/00-4/98; B32B1/00-43/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
X	JP 2013-077462 A (古河電気工業株式会社) 25.04.2013 (2013-04-25) [請求項1] - [請求項10]、[0001]、[0003]、[0005] - [0011]、[0027]、[0035]、実施例1-5	1,4-9
A	JP 2015-114690 A (アルプス電気株式会社) 22.06.2015 (2015-06-22) [請求項1] - [請求項4]	1-9
A	JP 2015-170561 A (日立化成株式会社) 28.09.2015 (2015-09-28) [請求項1] - [請求項23]、実施例1-18	1-9
A	JP 2019-186134 A (東洋鋼板株式会社) 24.10.2019 (2019-10-24) [請求項1] - [請求項9]、実施例1-13	1-9
A	JP 2005-197205 A (三井金属鉱業株式会社) 21.07.2005 (2005-07-21) [請求項1] - [請求項15]、実施例1-4	1-9
A	JP 2020-180366 A (サーキット フォイル ルクセンブルグ) 05.11.2020 (2020-11-05) [請求項1] - [請求項18]、実験例1-4	1-9
☐ 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 “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の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抵触するものではなく、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		
国際調査を完了した日 02.02.2022		国際調査報告の発送日 15.02.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 南 宏樹 4S 6288 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046593

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-077462	A	25.04.2013	(ファミリーなし)			
JP	2015-114690	A	22.06.2015	CN	204302942	U	
				KR	10-2015-0067028	A	
JP	2015-170561	A	28.09.2015	CN	204651018	U	
				KR	10-2015-0105904	A	
JP	2019-186134	A	24.10.2019	US	2021/0175513	A1	
				Claims 1-9, Examples 1-13			
				WO	2019/198337	A1	
				CN	111989423	A	
				KR	10-2020-0139770	A	
JP	2005-197205	A	21.07.2005	WO	2005/057693	A1	
JP	2020-180366	A	05.11.2020	WO	2020/173574	A1	
				Claims 1-20, Experimental Examples 1-4			
				KR	10-2020-0105620	A	
				CN	111629525	A	