

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-102400

(P2012-102400A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 5 D 1/04 (2006.01)	C 2 5 D 1/04 3 1 1	4 K 0 2 6
H 0 1 M 4/64 (2006.01)	H 0 1 M 4/64 A	5 H 0 1 7
C 2 3 C 22/24 (2006.01)	C 2 3 C 22/24	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-243426 (P2011-243426)	(71) 出願人	591057290
(22) 出願日	平成23年11月7日 (2011.11.7)		長春石油化学股▲分▼有限公司
(31) 優先権主張番号	099138304		台湾台北市松江路301号7楼
(32) 優先日	平成22年11月8日 (2010.11.8)	(74) 代理人	110001070
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)		特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	▲祭▼承平
			台湾苗栗市文聖里文山245号
		(72) 発明者	周瑞昌
			台湾苗栗市文聖里文山245号
		(72) 発明者	鄭桂森
			台湾苗栗市文聖里文山245号
		Fターム (参考)	4K026 AA08 AA09 AA21 BA08 CA20
			CA22 DA02
			5H017 AA03 BB06 BB12 BB19 CC01
			DD08 EE01

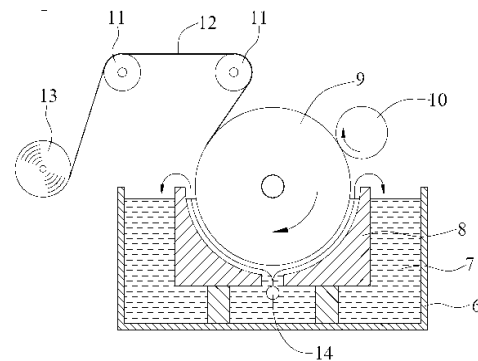
(54) 【発明の名称】 多孔質銅箔の製造方法

(57) 【要約】

【課題】操作が簡便であり、製造工程の時間を短縮し、また得られた多孔質銅箔の両面の粗度の差が小さいというメリットがある多孔質銅箔の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の多孔質銅箔の製造方法は、陰極体としての金属の表面にクロム含有成分を施して直接酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜に銅をめっきして銅箔を形成する工程と、前記陰極体の表面から前記銅箔を剥離する工程を含む。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多孔質銅箔の製造方法であって、

- (a) 陰極体としての金属の表面にクロム含有成分を施して直接酸化膜を形成する工程と、
(b) 前記酸化膜に銅をめっきして銅箔を形成する工程と、
(c) 前記陰極体の表面から前記銅箔を剥離する工程と、
を含むことを特徴とする多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 (a) は、前記クロム含有成分を転写により前記金属の表面に施し、且つ、前記工程 (b) は、前記工程 (a) が施された後に直接行われることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

10

【請求項 3】

前記工程 (a) は、前記金属の表面に電圧を印加しない条件下で行われることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 4】

前記クロム含有成分は、クロム酸、重クロム酸、それらの誘導体、及びそれらの混合物から選ばれる一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 5】

前記クロム含有成分は、クロム酸、重クロム酸、三酸化クロム、重クロム酸カリウム、重クロム酸セシウム、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸亜鉛、重クロム酸バリウム、クロム酸鉛及びそれらの混合物から選ばれる一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

20

【請求項 6】

前記クロム含有成分は、金属ローラー、前記ローラーの表面を被覆したスポンジ及び注入素子を含む装置によって、前記金属の表面に転写されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 7】

前記注入素子を前記スポンジの上方に設置することにより、前記クロム含有成分を前記スポンジに注入することを特徴とする請求項 6 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

30

【請求項 8】

前記装置における前記スポンジを前記金属の表面と接触させることにより、前記クロム含有成分を前記金属の表面に転写することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (a) の前記クロム含有成分は、表面にスポンジが被覆され且つ複数の通孔を有する金属管を含む装置によって、前記金属の表面に転写されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【請求項 10】

前記装置における前記金属管表面を被覆する前記スポンジを前記金属の表面と接触させることにより、前記金属管に注入された前記クロム含有成分を、前記金属管の通孔から流出させて前記スポンジに吸着させた後、前記金属の表面に転写することを特徴とする請求項 9 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

40

【請求項 11】

前記剥離工程の後に、前記銅箔に防錆処理を行う工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、銅箔の製造方法、特に多孔質銅箔の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、ノートパソコン、携帯電話、PDA（個人情報端末）などの携帯型電子機器の小型化・軽量化に伴って、その駆動電源としての電池も小型化が求められるようになってきた。非水電解質二次電池、例えばリチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度と高い容量を有するため、上記の携帯型電子機器の駆動電源として広く使用されるようになってきた。

【0003】

リチウムイオン二次電池において、通常、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を正極（陰極）材料とし、グラファイトなどの炭素材料を負極（陽極）材料とし、それぞれ導電剤、接着剤と混合しペースト状物質にして、対応する集電体（例えばアルミ箔や銅箔）に塗布することにより、それぞれ正極と負極として提供する。そして、両電極の間にセパレータフィルムを挟んで電池部品を形成し、電解液を当該電池部品に注入することにより、リチウムイオン二次電池が形成される。電池がサイクル充電を行う時には、正極活性材料に内蔵されたリチウムイオンは漸次減少し、負極活性材料に入り込む。しかしながら、電池がサイクル放電を行う時には、負極活性材料に内蔵されたリチウムイオンは再び漸次減少し、正極の結晶構造に戻って入り込む。充電／放電サイクルを繰り返すと、リチウムイオンは正極と負極の間で交換される。従って、如何にして電池におけるリチウムイオンを効率よく利用するかが高性能のリチウムイオン二次電池の設計や製造に関わるキーポイントとなっている。

【0004】

通常、リチウムイオン二次電池の負極の集電体としては、両面光沢電解銅箔又は圧延銅箔が用いられる。両面光沢電解銅箔や圧延銅箔は、銅箔の両面が平坦である特性を有し、その目的は銅箔の両面に塗布された炭素材料の厚さをより均一により近づけることである。銅箔の両面に塗布された炭素材料の厚さが不均一である場合、電池における活性物質、即ちリチウムイオンの利用効率が悪くなるため、電池の電気容量の低下を招く。これに対して、先行技術では、多孔質銅箔、即ち縦方向に貫通する孔を有する銅箔を使用して、リチウムイオンを銅箔の両面の間に自由に移動させ、リチウムイオンの多い所からリチウムイオンの少ない所へ移動させることで補償が行われることにより、リチウムイオンの有効利用を実現して、電池の電気容量を増やすようにしている。一方、電池体積が同じである場合に、銅箔が孔を有すると、表面積が増加することで、より多くの炭素材料を収容できるので、電池の電気容量を増加させることができる。また、多孔質銅箔と炭素材料の接触する面積を増加させると、銅箔と炭素材料との粘着性を高めることができ、電池を充放電させた後に炭素材料が脱落しにくくなり、より高い電気容量維持率を有し、電池の使用寿命を延長できる。リチウムイオン二次電池におけるリチウムイオンを有効に利用するために、負極の集電体として貫通孔を有する多孔質銅箔を選ぶことが考えられる。

【0005】

特開平10-112326号公報（特許文献1）には、チタン製ドラムの上方に、ポリエステルフェルトで被覆されたステンレス鋼のパイプを配置し、ポリエステルフェルトをドラムの表面に接触させること、ポリエステルフェルトで被覆されたステンレス鋼のパイプの上方にポリ塩化ビニル（PVC）製のパイプを配置すること、硫酸溶液をポリ塩化ビニル製のパイプの開口からポリエステルフェルトに流下し、ドラムと接触可能にすること、ステンレス鋼のパイプとドラムの間に電圧を印加し、硫酸溶液を電解してドラムの表面のチタンを酸化することにより酸化膜を形成すること、及びドラムにめっきを行って銅箔を形成し、銅箔を連続的に剥離することにより微多孔構造を有する電解銅箔が得られること、を含む微多孔構造を有する銅箔の製造方法が開示されている。

【0006】

特許文献1にはさらに、ポリエステルフェルトローラーで酸液を収容し酸液をドラムに接触させること、箱型容器で酸液を収容すること、缶状容器で酸液を収容すること、又は噴出孔を有する容器で酸液をドラムに噴出することを含む複数の種類の陰極体酸化装置が

10

20

30

40

50

教示され、また、上記の装置とドラムの上に電圧を印加し、陰極体としてのドラムを酸化して、ドラムの表面に厚さが少なくとも14nmである酸化膜を形成すること、及びめっきすることにより多孔質銅箔を製造することが教示されている。

【0007】

台湾特許TW428049号公報(特許文献2)には、陰極体に対し、油脂類を塗布すること、ピロリン酸銅のめっきを施すこと、又は酸液を用いて電圧を印加して酸化膜を形成することを含む表面処理が行われること；表面処理された陰極体の表面に銅を電析して銅粒子を析出させること；及び陰極体から銅箔を剥離して得ることを含むことを特徴とする貫通孔を有する銅箔の製造方法が開示されている。また、特許文献2には、その銅箔の両面の粗度R_zの差が5~20μmであり、二次電池用の集電体とする場合、活性物質との粘着性に優れることが教示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平10-112326号公報

【特許文献2】台湾特許TW428049号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上述のように、リチウムイオン二次電池を製造するとき、通常、正極及び負極の活性材料をそれぞれ導電剤、接着剤と混合しペースト状物質にして、対応する集電体(例えばアルミ箔や銅箔)に塗布するが、本技術分野では、銅箔の両面の炭素材料の塗布厚さが近く、均一度が近い場合、作製されたリチウムイオン二次電池は性能が優れたものになることが知られている。従って、銅箔の両面の粗度の差が大きすぎると、銅箔の両面の表面状態(profile)の差が大きいことを示し、両面の炭素材料の塗布厚さと均一性に差が生じやすくなり、リチウムイオン二次電池の性能の低下を引き起こす。

20

【0010】

また、上述のように、多孔質銅箔を応用する目的は、炭素材料の不均一な塗布に起因する電池性能の低下の問題を改善するためであるが、一般的に、多孔質銅箔の製造には、銅箔のM面(陰極体と接触しない銅箔表面)の粗度R_zの増大を伴う。M面とS面(陰極体と接触する面)の粗度R_zの差が大きすぎると、両面に炭素材料の塗布不均一が生じやすくなり、逆に多孔質銅箔のリチウムイオン二次電池性能の向上効果を相殺してしまう。従って、炭素材料の塗布不均一の問題を解決するとともに、リチウムイオンの有効利用を実現するために、本技術分野では依然として、平坦度が高く、両面の粗度R_zの差が小さい多孔質銅箔の製造方法が求められている。

30

【0011】

また、多孔質銅箔を製造するために、従来の製造過程では、電解で陰極体の表面に薄い銅層を形成し、主として油脂の塗布又は酸液を用いた電圧の印加といった陰極体の表面処理技術によって陰極体の表面に酸化膜を形成するが、工程が繁雑であり、また、作製された銅箔の表面における油脂又は酸化膜の残留が銅箔の表面性質に影響を及ぼし、ひいては二次電池の性能にも影響を及ぼすことを考慮に入れる必要がある。従って、業界では依然として多孔質銅箔の製造方法の改良に力が注がれている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述の従来技術の欠点に鑑み、本発明は、陰極体としての金属の表面にクロム含有成分を施して直接酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜に銅をめっきして銅箔を形成する工程と、前記陰極体の表面から前記銅箔を剥離する工程とを含む多孔質銅箔の製造方法を提供する。

【0013】

本発明の方法において、前記クロム含有成分を転写により前記陰極体の表面に施した後

50

、直接銅をめっきする工程を行う。具体的には、前記クロム含有成分を転写して酸化膜を形成する工程は、電圧を印加することなく、直接金属の表面に酸化膜を形成することができる。

【0014】

本発明の方法において、前記クロム含有成分は、クロム酸、重クロム酸、クロム酸誘導体、重クロム酸誘導体、又はそれらの混合物から選ばれるものであり、前記クロム酸誘導体又は重クロム酸誘導体の種類は特に制限がなく、酸化剤の性質を有するものであればよく、例えば、クロロクロム酸ピリジニウム (pyridinium chlorochromate) などのような、クロムを含有する塩類又はクロムを含有する有機化合物はいずれも本発明の方法に用いることができる。本発明の一つの態様において、前記クロム含有成分は、クロム酸 (H_2CrO_4)、重クロム酸 ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、三酸化クロム、重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、重クロム酸セシウム (CsCr_2O_7)、重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、重クロム酸亜鉛 (ZnCr_2O_7)、重クロム酸バリウム (BaCr_2O_7) 又はクロム酸鉛 (PbCrO_4) から選ばれ、これらのクロム含有成分を単独で使用しても、組み合わせて使用してもよい。

10

【0015】

本技術分野に習熟した者は、銅箔を製造する操作条件に基づいて、陰極体の材料及びめっき用材料を決定することができる。本発明の一つの態様において、前記陰極体としての金属は、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、又はチタン合金である。一方、銅をめっきする時に使用される電解液は、例えば硫酸銅溶液が挙げられるが、それに限定されるものではない。

20

【0016】

本発明の一つの態様において、前記クロム含有成分は、金属ローラー、当該ローラーの表面を被覆したスポンジ、及び注入素子を含む装置によって、陰極体の表面に転写される。ここで、前記注入素子は、前記スポンジの上方に設置されて、前記クロム含有成分を前記スポンジに注入し、前記注入素子と前記スポンジは接触してもしなくてもよい。前記装置における前記ローラーの表面を被覆したスポンジを前記陰極体の表面と接触させることにより、クロム含有成分が陰極体の表面に転写される。前記装置で転写工程を行う利点の一つとして、転写されたクロム含有成分を飛び散らさないようにすることができる点が挙げられる。

30

【0017】

本発明のもう一つの態様において、前記クロム含有成分は、表面にスポンジが被覆され且つ複数の通孔を有する金属管を含む装置によって、陰極体の表面に転写される。ここで、前記装置における金属管の外層にあるスポンジを前記陰極体の表面と接触させることにより、前記金属管に注入されたクロム含有成分は、前記金属管の表面の通孔からスポンジに吐出された後、陰極体の表面に転写される。前記装置で転写工程を行う利点の一つとして、転写されたクロム含有成分を飛び散らさないようにすることができ、且つより均一にすることができる点が挙げられる。

【0018】

本発明の方法には、前記剥離工程の後に、前記銅箔に防錆処理を行うことをさらに含む。本発明の一つの態様において、前記防錆処理はクロム酸で銅箔を処理する。具体的には、前記防錆処理は、銅箔を陰極体から剥離した後、直ちにクロム酸溶液が収容された防錆処理槽に入れて防錆処理を行ってもよく、先に銅箔を収集して、その後にそれぞれ上記の防錆処理を行ってもよい。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明で提供された多孔質銅箔の製造方法は、クロム含有成分を使用して陰極体に酸化膜を形成する工程を含み、陰極体と酸化溶液の間に電圧を印加することなく、前記クロム含有成分、例えばクロム酸、重クロム酸などを直接陰極体に転写することで、すぐにめっき工程を行って多孔質銅箔を形成することができる。従来技術で使用される陰極体の酸化

50

工程、例えば陰極体にピロリン酸銅のめっきを施すこと、又は陰極体に酸液（例えば硫酸など）で処理を施して電解酸化することなどにおいては、別途電圧装置を接続設置しなければならない。それに対して、本発明の方法は電圧を印加する必要がなく、操作上比較的簡単であり、且つ操作コストを削減できる。

【0020】

また、商業スケールでの製造工程においては、通常、多孔質銅箔に後続の防錆処理を行い、且つクロム酸で銅箔表面を防錆することが多いが、本発明において、クロム含有成分を使用して陰極体酸化工程を行うことで作製された多孔質銅箔に残留した酸化膜もクロムを含有する酸化物であり、防錆処理の材料と同じ又は類似である。従って、残留した酸化膜の多孔質銅箔の表面性質に対する影響を最低限に低下させることができ、銅箔のリチウム二次電池製造への応用に有利である。逆に、従来技術で使用される油脂類の塗布は、多孔質銅箔の表面に油脂類が残留した場合、多孔質銅箔の表面の性質に影響を及ぼす可能性があり、リチウム二次電池の製造には比較的不利である。

10

【0021】

また、従来技術に比べ、本発明の方法により作製された多孔質銅箔の両面の粗度の差が小さいことは、この銅箔の両面の表面状態が近く、炭素材料の塗布厚さも近く、リチウム二次電池を製造した場合、作製された電池の性能がより優れたものとなることを示している。従って、本発明の方法は、リチウム二次電池の製造に一層有利である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

20

【図1】本発明のクロム酸転写装置の実施例を示す模式図である。

【図2】本発明のクロム酸転写装置の実施例を示す模式図である。

【図3】本発明の多孔質銅箔の製造装置を示す模式図である。

【図4A】400倍の電子顕微鏡で撮影された多孔質銅箔のS面である。

【図4B】400倍の電子顕微鏡で撮影された多孔質銅箔のM面である。

【図4C】3500倍の電子顕微鏡で撮影された多孔質銅箔のM面である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、特定の具体的な実施例により、本発明を実施するための形態を説明する。本技術分野に習熟した者は、本明細書に記載された内容によって簡単に本発明の他の利点や効果を理解することができる。

30

【0024】

実施例において、本発明のクロム含有成分を転写する工程は、図1に示された装置により行うことができる。図1を参照して、この装置には、ステンレスローラーである金属ローラー21とスポンジ22（転写装置2はこの両者からなる）及び注入素子3を含み、注入素子3は転写装置2の上方に設置され、転写装置2は陰極体1と接触し、この接触は転写装置そのもの及び陰極体そのものの転動を妨げない。

【0025】

注入素子3は複数の孔31を設けた管体32であってもよく、当該管の材質は特に制限がなく、ポリ塩化ビニル（PVC）管が挙げられ、当該ポリ塩化ビニル管は転写装置2の上方に設置されるが、この具体的な実施例において、両者が接触することはない。クロム酸を管体32に流し込み、それらの孔31から吐出させて、管の下方にあるスポンジ22に流すことにより、スポンジ22にクロム酸を吸着させる。転写装置2及び陰極体1を転動させた場合、転写装置2と陰極体1との両者は接触し続けて、転写装置2のスポンジ22に吸着されたクロム酸を陰極体1の表面に付着させることにより、クロム酸の転写を実現する。スポンジがクロム酸を吸着し、当該スポンジを陰極体の表面に直接接触させることによりクロム酸を転写するようにしたため、転写の過程においてクロム酸が別の箇所に飛び散ることがない。このような装置は産業上の利用や操作において優れている。

40

【0026】

もう一つの実施例において、本発明のクロム含有成分を転写する工程は、図2に示され

50

た装置により行うことができる。図 2 を参照して、この転写装置 5 は、スポンジ 5 2 で被覆されたステンレス管である金属管 5 1 であり、且つ金属管 5 1 の表面に複数の通孔 5 3 が設置されたものである。転写装置 5 は陰極体 4 と接触するように設けられ、この接触は転写装置そのもの及び陰極体そのものの転動を妨げない。

【 0 0 2 7 】

金属管 5 1 の表面に設置された複数の通孔 5 3 の形状及び数量は特に制限がなく、金属管 5 1 の一端にクロム酸源が接続設置され、他端は閉塞端もしくは開放端であり、又はさらにクロム酸導出装置などが接続設置される。転写装置 5 及び陰極体 4 を転動させた場合、両者は接触し続けて、金属管 5 1 に流し込まれたクロム酸はそれらの通孔 5 3 からスポンジ 5 2 に吐出され、陰極体 4 の表面に転写される。クロム酸を通孔から直接スポンジに吐出させることができるため、スポンジが効率よく且つ均一にクロム酸を吸着することができ、これにより、転写の過程において別の箇所に飛び散らすことなく、より均一にクロム酸を陰極体 4 の表面に転写させることができる。このような装置の改良は産業上の利用や操作において優れている。

10

【 0 0 2 8 】

具体的な実施例において、本発明の方法は、例えば図 3 に示された装置を使用して行うことができるが、それに限定されるものではない。図 3 に示された装置を参照して、電解槽 6 に電解液 7 が収容され、陽極体 8 と電解液供給管 1 4 を設置する。電解槽 6 に陰極体 9 のローラーを設置して、陰極体 9 の一部を電解液 7 と接触させる。転写装置 1 0 を設置して、転写装置 1 0 を陰極体 9 の他の部分と接触させ、この接触は転写装置 1 0 と陰極体 9 のそれぞれの転動を妨げない。なお、転写装置については図 1 と図 2 に示されたものを参照することができる。

20

【 0 0 2 9 】

図 3 の装置において、具体的には、陰極体 9 はアルミニウム、アルミニウム合金、チタン、またはチタン合金から製造することができる。下記の実施例では、陰極体 9 としてチタンローラーを、陽極体 8 として表面に二酸化イリジウム (IrO_2) が塗布されたチタンを使用する。電解液 7 は銅を含む溶液であり、好ましい実施例においては硫酸銅溶液である。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法において、まず、クロム含有成分、例えば重クロム酸ナトリウムを転写装置 1 0 によりチタン陰極体 9 のローラーの表面に転写して、重クロム酸ナトリウムが転写された陰極体ローラーを、その転動方向に従って転動させて電解液 7 と接触させ、銅めっきを開始して、ローラーの表面に薄い銅層を形成する。次いで、ローラーを電解液 7 から離れるまでその転動方向に従って転動させ、形成された薄い銅層を剥離装置 1 1 によりローラーの表面から剥離し、作製された多孔質銅箔 1 2 を巻取装置 1 3 で集める。

30

【 0 0 3 1 】

例えば、形成された薄い銅層を剥離装置 1 1 によりローラーの表面から剥離した後に、得られた多孔質銅箔 1 2 を、別途設置されたクロム酸が充填された防錆処理槽に入れ防錆処理を行った上で、作製された銅箔を巻取装置 1 3 で集めることもできるが、それに限定されるものではない。

40

【 0 0 3 2 】

また、前記チタン陰極体 9 は、例えば、図 3 に示すようなローラー状であってもよく、又は帯状であってもよいが、それらに限定されず、本技術分野に習熟した者は操作条件に基づいて選択や変更を行うことができる。

【 0 0 3 3 】

〔実施例〕

〔実施例 1 〕

本実施例では、図 1 の転写装置を使用してクロム含有成分の転写を行う。ここで、クロム含有成分としてはクロム酸を用いる。実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 ではそれぞれ濃度が 1 . 2、0 . 5、2 . 0、3 . 0、5 . 0 g / L であるクロム酸を使用し、1 0 0 m L / h r の

50

流量でポリ塩化ビニル管である注入素子 3 に注入し、注入素子 3 の孔 3 1 からクロム酸をスポンジ 2 2 に均一に滴らせて、さらにスポンジによって陰極体の表面に転写する。

【 0 0 3 4 】

銅箔をめっきする操作条件は以下の通りである。

めっき液成分：

硫酸銅濃度：290 g / L

硫酸濃度：100 g / L

電解液温度：40

電流密度：33 A / dm²

〔 実施例 2 〕

クロム含有成分として濃度が 1 . 2 g / L である重クロム酸ナトリウムを使用する以外は、実施例 1 と同様の装置及び操作条件を使用する。

【 0 0 3 5 】

得られた多孔質銅箔の性質を下表 1 に示す。実施例 1 - 1 で作製された多孔質銅箔について電子顕微鏡でその孔を観察し、その結果を図 4 A ~ 4 C に示す。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

実施例 番号	クロム 含有成分	濃度 (g / L)	銅箔厚さ (μm)	銅箔の孔の 平均密度 (個 / mm ²)	孔径の 分布範囲 (μm)	S 面 R z 値 (μm)	M 面 R z 値 (μm)	両面 R z の差 (μm)
1-1	クロム酸	1. 2	10	208	1~30	1. 17	3. 58	2. 41
1-2	クロム酸	0. 5	10	117	1~20	1. 10	2. 95	1. 85
1-3	クロム酸	2. 0	10	176	1~30	1. 14	3. 80	2. 66
1-4	クロム酸	3. 0	10	131	1~30	1. 08	3. 70	2. 62
1-5	クロム酸	5. 0	10	72	1~30	1. 10	3. 81	2. 71
2	重クロム酸ナトリウム	1. 2	10	180	1~30	1. 21	4. 57	3. 36

【 0 0 3 7 】

表 1 から分かるように、本発明の記載に基づき、陰極体にクロム含有成分による処理を施して直接酸化膜とすることで（通電酸化を必要とせずに）作製された多孔質銅箔は M 面 / S 面の R z の差がいずれも 5 μm より小さく、即ち、より平坦な銅箔表面を有している。また、クロム酸濃度を変えても、M 面、S 面の粗度には影響を及ぼすことはなく、多孔質銅箔の孔径及び孔密度のみに影響を及ぼすに過ぎない。クロム含有成分として濃度が 1 . 2 g / L であるクロム酸を使用し作製された銅箔と比べて、クロム酸濃度が 0 . 5 g / L である場合、作製された多孔質銅箔は孔の孔径が小さく、孔の密度が低下し、また、クロム酸濃度が 2 . 0 g / L より高い場合も、孔の密度が低下する。従って、より好ましい孔の密度を有しより平坦な本発明の多孔質銅箔を製造するには、クロム含有成分としてのクロム酸の濃度は 1 . 0 ~ 2 . 0 g / L であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記の実施例は例示的に本発明の組成物と製造方法を述べるものに過ぎず、本発明を限定するものではない。本技術分野に習熟した者は、本発明の趣旨及び範囲から逸脱しない限り、上記の実施例に各種変更と修正を施すことができる。従って、本発明の主張する権

利範囲は、特許請求の範囲に記載される。

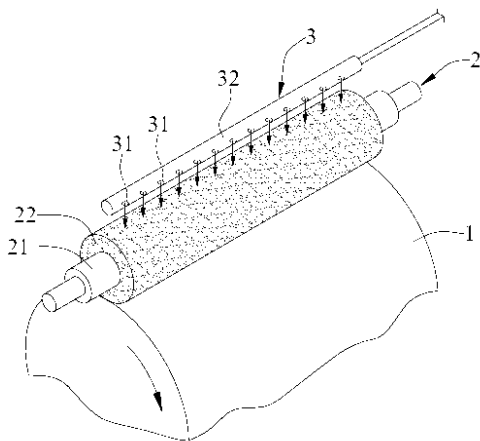
【符号の説明】

【0039】

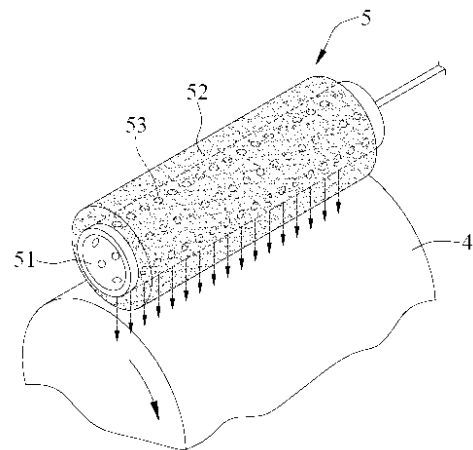
- | | |
|---------------|-----------------|
| 1、4、9 ... 陰極体 | 2、5、10 ... 転写装置 |
| 3 ... 注入素子 | 6 ... 電解槽 |
| 7 ... 電解液 | 8 ... 陽極体 |
| 11 ... 剥離装置 | 12 ... 銅箔 |
| 13 ... 巻取装置 | 14 ... 電解液供給管 |
| 21 ... 金属ローラー | 22、52 ... スポンジ |
| 31 ... 孔 | 32 ... 管体 |
| 51 ... 金属管 | 53 ... 通孔 |

10

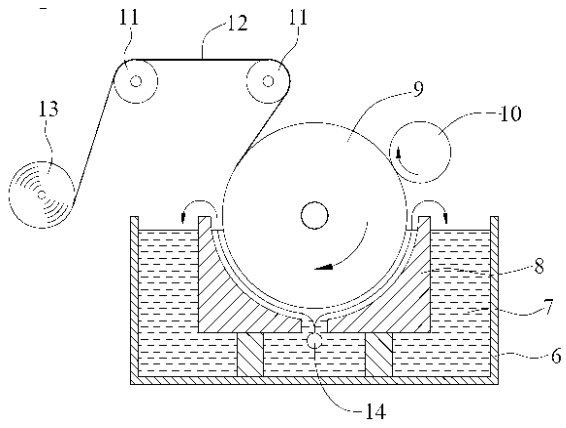
【図1】



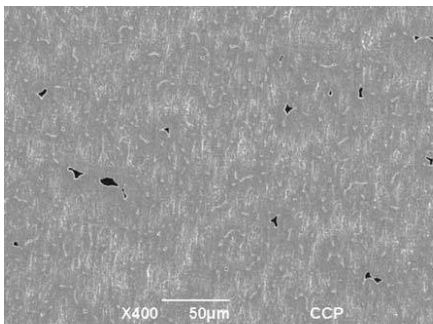
【図2】



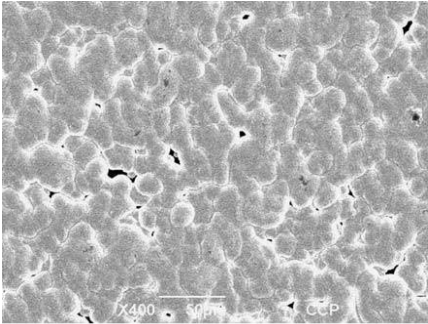
【 図 3 】



【 図 4 A 】



【図 4 B】



【図 4 C】

