

(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 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/119355 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050303
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 10 日(10.01.2014)
- (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 2013-014671 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013) 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: 繪面 健(EZURA, Takeshi); 〒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). 山崎 悟志(YAMAZAKI, Satoshi); 〒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). 佐々木 宏和(SASAKI, Hirokazu); 〒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). 松田 竹善(MATSUDA, Takeyoshi); 〒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). 座間 悟(ZAMA, Satoru); 〒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). 藤澤 季実子(FUJISAWA, Kimiko); 〒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: 井上 誠一(INOUE, Seichi); 〒1600005 東京都新宿区愛住町 2 2 第 3 山田ビル 7 F Tokyo (JP).

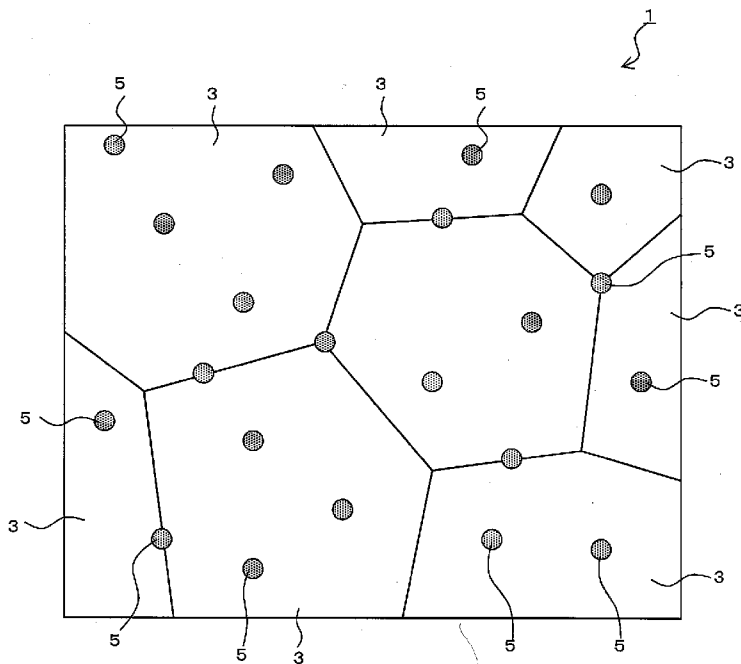
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電解銅箔及びその製造方法



(57) Abstract: An electrolytic copper foil (1) characterized by comprising copper crystal grains (3) and, present inside the copper crystal grains (3) or at the boundaries thereamong, inclusions (5) having an average diameter of 0.5-100 nm, wherein the inclusions comprise an inorganic compound and/or an organic compound, the inorganic compound comprising an oxide of at least one metallic element selected from the group consisting of tungsten, molybdenum, titanium, and tellurium and the organic compound comprising at least one thiourea-based organic compound selected from the group consisting of thiourea, ethylenethiourea, tetramethylthiourea, and 1,3-dimethyl-2-thiourea.

(57) 要約: 銅の結晶粒 3 の内部又は銅の結晶粒 3 同士の粒界に、平均粒径 0.5 ~ 100 nm の介在物 5 を有し、前記介在物が無機化合物及び／又は有機化合物を含み、前記無機化合物が、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素の酸化物を含み、前記有機化合物が、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-チオ尿素からなる群から選ばれる一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含むことを特徴とする電解銅箔 1 を用いる。

WO 2014/119355 A1



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))

明 細 書

発明の名称：電解銅箔及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、合金負極活物質を用いた高容量リチウムイオン二次電池の負極集電体などに用いられる電解銅箔に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から電解銅箔は、リジッドプリント配線板、フレキシブルプリント配線板、電磁波シールド材料、電池の集電体を初めとする種々の分野で使用されてきた。

[0003] これらの分野の内、ポリイミドフィルムと張り合わせたフレキシブルプリント配線板（以下「FPC」と称する）に関する分野では、ハードディスクドライブ（以下「HDD」と称する）サスペンション材料、或いはテープオートメーテッド・ボンディング（以下「TAB」と称する）材料として銅箔の強度向上が要求されてきている。

[0004] HDDに搭載されているサスペンションは、HDDの高容量化が進むに従い従来使用されてきたワイヤタイプのサスペンションから、記憶媒体であるディスクに対しフライングヘッドの浮力と位置精度が安定した配線一体型のサスペンションへ大半が置き換わってきている。

[0005] この配線一体型サスペンションには、（１）FSA（フレックス・サスペンション・アッセンブリ）法と呼ばれるフレキシブルプリント基板を加工し接着剤を用いて張り合わせたタイプ、（２）CIS（サーキット・インテグレイティッド・サスペンション）法と呼ばれるポリイミド樹脂の前駆体であるアミック酸を形状加工した後、ポリイミド化し更に得られたポリイミド上にメッキ加工を施すことにより配線を形成するタイプ、（３）TSA（トレース・サスペンション・アッセンブリ）法と呼ばれるステンレス箔－ポリイミド樹脂－銅箔からなる３層構造の積層体をエッチング加工により所定の形状に加工するタイプ、の三種類のタイプがある。

[0006] この内、T S A法サスペンションは高強度を有するステンレス箔を銅箔と積層することによって、容易にフライングリードを形成させることが可能であり、形状加工での自由度が高いことや比較的安価で寸法精度が良いことから幅広く使用されている。

[0007] T S A法により形成される積層体では、ステンレス箔の厚さは12～30 μm 程度、ポリイミド層の厚さは5～20 μm 程度、銅箔の厚さは7～14 μm 程度の材料を用いて積層体が製造されている。

[0008] 積層体の製造は、まず基体となるステンレス箔上にポリイミド樹脂前駆体含有液を塗布する。塗布後、予備加熱により溶媒を除去した後、さらに加熱処理してポリイミド化を行い、続いてポリイミド化したポリイミド樹脂層の上に銅箔を重ね合わせ、300℃程度の温度で加熱圧着してラミネートし、ステンレス層／ポリイミド層／銅層からなる積層体を製造する。

[0009] この300℃程度の加熱で、ステンレス箔には寸法変化はほとんど見られない。しかし、従来の電解銅箔を使用すると、電解銅箔は300℃程度の温度で焼鈍され、再結晶が進み軟化して寸法変化が生ずる。このため、ラミネート後に積層体に反りが生じ、製品の寸法精度が低下する。

[0010] ラミネート後に積層体に反りを生じさせないためには、銅箔には加熱時の寸法変化ができるだけ小さい銅箔の提供が求められている。

この要求を満たす銅箔として従来は圧延銅合金箔が使用されている。圧延銅合金箔は300℃程度の温度では焼鈍されにくく、加熱時の寸法変化が小さく、機械的強度変化も少ない。

[0011] 圧延銅合金箔とは、銅を主成分として、錫、亜鉛、鉄、ニッケル、クロム、リン、ジルコニウム、マグネシウム、シリコン等の銅以外の少なくとも一種以上の元素を含有する銅合金を圧延加工によって箔化した箔である。これらの圧延銅合金箔は元素の種類、組み合わせによって300℃程度の加熱では焼鈍されにくく、引張強さ、0.2%耐力、伸び等がそれほど変化しないものがある。

例えば、 $\text{Cu}-0.2\text{mass}\%\text{Cr}-0.1\text{mass}\%\text{Zr}-0.2\text{m}$

a s s % Z n (C u - 2 0 0 0 p p m C r - 1 0 0 0 p p m Z r - 2 0 0 0 p p m Z n) のような圧延銅合金箔は、T S A 法サスペンションの他、H D D サスペンション材としても好適に使用されている。

[0012] また、T A B 材料においてもT S A 法サスペンションやH D D サスペンション材料と同様、銅箔の高強度化が要求されている。

T A B 製品においては、製品のほぼ中央部に位置するデバイスホールに配されるインナーリード（フライングリード）に対し、I C チップの複数の端子を直接ボンディングする。

このときのボンディングは、ボンディング装置（ボンダー）を用いて、瞬間的に通電加熱して、一定のボンディング圧を付加して行う。このとき、電解銅箔をエッチング形成して得られたインナーリードは、ボンディング圧で引っ張られて伸びすぎるという問題がある。

[0013] 電解銅箔を高強度することによりインナーリードのたるみ、破断がしにくくなる。そこで、電解銅箔の強度が小さすぎると塑性変形によってインナーリードにたるみが発生し、著しい場合には破断するという問題がある。

一方、銅箔表面を低粗度化することにより、T A B の配線をエッチングにより形成する時、配線の側壁がオーバーエッチングにより過剰に細るのを防ぐことができ、細線をエッチング形成することが可能である。この理由は、以下の通りである、一般に、H D D、T A B の配線は銅箔をポリイミド基材に加熱ラミネートした後、レジストを施し、エッチングにより形成する。この時、銅箔表面の粗さが粗いとポリイミド表面に銅箔が食い込んで、食い込んだ部分をエッチングにより取り除こうとすると配線の側壁がオーバーエッチングされて線幅が細ってしまう。これを避けるために銅箔表面を低粗度化することが望ましい。

従って、インナーリードの線幅を細線化するには、使用する電解銅箔は低粗度化された粗面を持ち、かつ高強度であることが要求される。

この場合も、常態（25℃1気圧、以下同様）で銅箔または銅合金箔が高強度であるとともに、加熱した後でも高強度であることが必要である。

[0014] TAB用途の場合には、銅箔とポリイミド層が張り合わされた2層のFPC、または銅箔とポリイミド層と接着剤層とが張り合わされた3層のFPCが、使用される。3層のFPCでは銅箔にポリイミドを張り合わせる時、エポキシ系の接着剤を使用し、180℃前後の温度で張り合わせる。またポリイミド系の接着剤を使用した2層のFPCでは、300℃前後の温度で張り合わせを行う。

[0015] 従来の高強度の電解銅箔は、有機系の添加剤を使用することで、常態での機械的強度が大きく、180℃前後で加熱してもほとんど機械的強度は変化しないが、300℃程度で加熱した場合は、焼鈍され再結晶が進むため、急速に軟化して機械的強度が著しく低下してしまうことがあった。

[0016] 有機系添加剤による高強度化は、電解時に銅箔内に取り込まれた添加剤由来の有機分子が再結晶を阻害することで起こっていることがわかっている。従来の高強度箔が300℃程度で再結晶してしまうのは有機分子の分解温度に由来しているため、より分解温度の高い無機の添加剤を使用する検討がなされている。

[0017] 例えば、特許文献1には、硫酸酸性硫酸銅電解液中に、タングステン若しくはタングステン化合物と、さらにニカワ（膠）と20～120mg/Lの塩化物イオンとを加えた電解液で電解銅箔を製造する方法が記載されている。その効果として180℃における熱間伸び率が3%以上であり、粗面の粗さが大きく、ピンホール発生が少ない銅箔が製造可能であると記載されている。

[0018] 特許文献2には、銀（Ag）を含む電解銅箔が記載されている。

所定濃度の銀イオンを与える銀塩を添加した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて電解銅箔を製造することにより、銀はこの電解銅箔中に共析して存在するとされている。

[0019] 特許文献3には、銅が微細結晶粒として存在しており、SnO₂が超微粒子として分散している分散強化型電解銅箔が記載されている。

特許文献3では、硫酸酸性硫酸銅電解液中に、銅イオン、硫酸イオン及び

錫イオンと、ポリエチレングリコールなどの有機添加剤とを含有させ、酸素含有ガスでバブリング処理して電解液中に SnO_2 超微粒子を生成させ、その電解液を用いて前記分散強化型電解銅箔を得ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：特許第3238278号公報

特許文献2：特許第3943214号公報

特許文献3：特開2000-17476号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] そこで本発明者らは特許文献1に基づき、硫酸－硫酸銅電解液中にタングステン若しくはタングステン化合物を加え、さらにニカワと20～120mg/Lの塩化物イオンを加えた電解液で電析させる実験を繰り返し行って、特許文献1に記載の方法により、目的とする180℃における熱間伸び率が3%以上であり、粗面の粗さが大きく、ピンホール発生の少ない銅箔を製造することができることを確認した。

[0022] しかし、この銅箔を分析した結果、この電解銅箔中には、タングステンがほとんど含まれておらず、300℃加熱の後には強度が極端に低下することが判明した（後述する比較例4参照）。

[0023] 特許文献2に記載の電解銅箔においても、有機添加剤を用いた電解銅箔と同様に、約300℃という高温で加熱した場合には著しく機械的強度が低下することがわかった（後述する比較例14参照）。

[0024] 特許文献3の SnO_2 が分散している分散強化型電解銅箔においては、バブリングのために製造上のコストがかかるだけでなく、 SnO_2 の微粒子の粒径が比較的大きいために導電率が低いという問題が発生した（後述する比較例13参照）。

[0025] 従って、従来の方法では、電池用の負極集電体や配線板材料として常態で

大きな機械的強度を備え、高温で加熱しても機械的強度が低下しにくい電解銅箔を提供することができないという問題点があった。

[0026] 本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、常態での機械的強度が大きい電解銅箔を提供することである。さらに好ましくは、約300℃の高温で加熱しても機械的特性が熱劣化しにくい電解銅合金箔を提供することである。

課題を解決するための手段

[0027] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、有機化合物又は無機化合物を含むナノ介在物を銅箔中に分散させ、かつ当該ナノ介在物の粒径を所定の範囲とすることで、常態の機械的強度が大きい電解銅合金箔が得られることを見出した。

[0028] 特に、無機化合物で形成されるナノ介在物を銅箔中に分散させることで、約300℃で加熱しても機械的強度の熱劣化が小さい電解銅合金箔が得られることを見出した。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

[0029] 前述した目的を達成するために、以下の発明を提供する。

(1) 銅の結晶粒の内部又は銅の結晶粒同士の粒界に、平均粒径0.5～100nmの介在物を有し、前記介在物が無機化合物及び／又は有機化合物を含み、前記無機化合物が、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素の酸化物を含み、前記有機化合物が、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素からなる群から選ばれる一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含むことを特徴とする電解銅箔。

(2) 前記結晶粒の平均粒径が100～600nmであることを特徴とする(1)に記載の電解銅箔。

(3) 前記介在物の平均粒径が0.5～50nmであることを特徴とする(1)または(2)に記載の電解銅箔。

(4) 前記介在物の平均粒径が0.5～20nmであることを特徴とする(

3) に記載の電解銅箔。

(5) 前記介在物が無機化合物を含み、前記電解銅箔中の金属元素の含有量が10～2610ppmであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の電解銅箔。

(6) 前記電解銅箔中の塩素の含有量が、1ppm未満であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の電解銅箔。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載の電解銅箔からなる集電体と、前記集電体の表面に形成された、電極活物質を有する電極活物質層と、を有することを特徴とする非水電解質二次電池用電極。

(8) (7) に記載の非水電解質二次電池用電極を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

(9) 硫酸と硫酸銅とを含む硫酸－硫酸銅系電解液に、無機化合物を含む水溶液及び／又は有機化合物を含む水溶液を添加し、前記電解液を用いて電解析出して電解銅箔を製造し、前記無機化合物を含む水溶液が、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素の塩を溶解した水溶液であり、前記有機化合物を含む水溶液が、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素からなる群から選ばれる一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含む水溶液であることを特徴とする電解銅箔の製造方法。

(10) 前記電解液中の塩化物イオン濃度が3mg/L未満であることを特徴とする(9)に記載の電解銅箔の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明により、常態での機械的強度が大きい電解銅箔を提供することができる。なお、ここで常態とは、電解銅箔の作製後、熱処理を行う前の常温・常圧(25℃・1気圧)に置かれた状態のことを意味する。また、機械的強度とは、引張強さや、0.2%耐力などを指す。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本実施形態に係る電解銅箔1の構成を示す模式図。

[図2]加熱処理を行う前のWを含む電解銅箔のTEM像（アンダーフォーカス像）。

[図3]加熱処理を行った後のWを含む電解銅箔のTEM像（アンダーフォーカス像）。

[図4]加熱処理を行った後のWを含む電解銅箔の高分解能STEM像（HAADF-STEM像）。

[図5]エチレンチオ尿素とタングステンを両方含む銅箔のHAADF-STEM像。

[図6]Wを含まない銅箔のTEM像（アンダーフォーカス像）。

[図7]図7（a）は、SAXS（USAXS）の装置概略図、図7（b）は、散乱X線を測定する場合を示す図、図7（c）は、透過X線を測定する場合を示す図。

[図8]図8（a）は、Wを含む電解銅箔の焼成（加熱処理）前と焼成後のSAXS測定結果を示す図、図8（b）は、Moを含む電解銅箔の焼成前と焼成後のSAXS測定結果を示す図、図8（c）は、WとTU（チオ尿素）を含む電解銅箔の焼成前と焼成後のSAXS測定結果を示す図。

[図9]一次元化した、Wを含む電解銅箔の焼成前のSAXS測定結果。

[図10]図10（a）は、焼成前のWを含む電解銅箔のSAXS測定のフィッティング結果を示す図、図10（b）は、同じく粒子径分布を示す図。

[図11]図11（a）は、焼成前のWを含む電解銅箔のW吸収端近傍のXAFS測定結果を示す図、図11（b）、焼成前のMoを含む電解銅箔のMo吸収端近傍のXAFS測定結果を示す図。

発明を実施するための形態

[0032] （電解銅箔）

以下図面に基づいて、本発明の実施形態を詳細に説明する。

図1は、本発明の実施形態に係る電解銅箔1について説明する。電解銅箔1は、多数の銅の結晶粒3を有し、結晶粒3の内部や、結晶粒3同士の粒界

に介在物 5 を有する。

[0033] 結晶粒 3 は、母材の銅の微細な結晶粒であり、平均粒径は 100～600 nm であることが好ましい。なお、ここで結晶粒 3 の平均粒径は、各粒子の長軸の長さを個数平均した値である。結晶粒 3 は、長軸と短軸のアスペクト比が 0.5～2.0 程度のほぼ球形状を有する。結晶粒 3 の平均粒径は、銅箔の研磨した表面を、SIM（走査イオン顕微鏡法）により、観察した画像を画像処理して求めることができる。

[0034] 介在物 5 は、有機化合物及び／又は無機化合物を含む微粒子であり、母材の銅と合金を作らずに、銅箔中に微粒子として存在する。介在物 5 の平均粒径（直径）は、0.5～100 nm であり、0.5～50 nm であることが好ましく、0.5～20 nm であることがより好ましい。

[0035] 介在物 5 に含まれる無機化合物は、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素を含むことが好ましく、更にそれらの金属酸化物であることが好ましい。これらの金属種は、pH 4 以下の液中では酸化物として存在する。

[0036] pH 4 以下の酸性溶液中で酸化物として存在する金属とは、例えば M. Pourbaix の Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press (1966) に示される電位－pH 図において、4 以下の pH で酸化物として存在する金属成分であって、実際に金属成分を添加した電解液について DLS（動的光散乱法：Dynamic Light Scattering）による粒度分布測定を実施した結果、添加金属成分が固体粒子として検出された金属成分である。

[0037] 介在物 5 に含まれる有機化合物は、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素からなる群から選ばれるいずれか一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含むことが好ましい。

[0038] 電解銅箔 1 中に含まれる介在物 5 には、有機化合物のみを含んでも良いし、無機化合物のみを含んでも良いし、有機化合物と無機化合物の両方を含ん

でも良い。無機化合物の微粒子は、300℃での加熱によっても熱分解されないため、介在物5として無機化合物の微粒子を有することで、加熱後の電解銅箔の強度劣化を抑制することができる。

[0039] 電解銅箔中での介在物5を構成する金属の含有量（取り込み量）は、金属として換算して10～2610ppmが好ましい。さらに、15～2610ppmが好ましく、80～2610ppmが好ましく、100～2500ppmがより好ましく、110～2460ppmが更に好ましく、210～2460ppmが特に好ましい。この含有量が少なすぎると、耐熱効果が減少し、例えば300℃で加熱した後の引張強さが常態の引張強さに対する比として80%以下と低くなってしまう。一方、この含有量が多すぎると、引張強さの向上効果にそれ以上の改善が見られず、また、導電率が低下する。特に、介在物5を構成する金属がタングステンである場合、電解銅箔中のタングステンの含有量は280～2460ppmであることが好ましい。この範囲であると、300℃で1時間（以下、「300℃×1H」と略記する）加熱後の引張強さの常態での引張強さに対する比が80%を超えるからである。

[0040] 次に、電解銅箔中での塩素の含有量（取り込み量）は、1ppm未満である。電解銅箔の塩素含有量が1ppm以上の場合、金属酸化物の取り込み量が極端に減少し、引張強さ、耐熱性の向上効果が低下する。また、塩素の含有量が1ppm未満であることは、塩素フリーつまり塩素含有量0ppmの場合も含む。

[0041] （電解銅箔の製造方法）

本実施形態に係る電解銅箔は、次の製造方法によって製造することができる。

硫酸銅水溶液に、チオ尿素などの有機化合物や、無機化合物の微粒子を加え、さらにその硫酸銅水溶液を用いて銅を電解析出することで電解銅箔を製造する。

無機化合物を含む電解銅箔を作成する場合は、まず、硫酸銅水溶液と上記

金属の金属塩の水溶液との混合液に、 3 mg/L 以下の塩化物イオン濃度となるように塩酸もしくは水溶性塩素含有化合物を添加して電解液を準備する。その後、前記電解液を用いて電解析出により電解銅箔を製造する。

[0042] 1. 電解液組成

電解液として、銅イオン濃度 $50\sim200\text{ g/L}$ 、遊離の硫酸イオン濃度 $30\sim400\text{ g/L}$ 、塩化物イオン濃度 3 mg/L 以下に調整した硫酸銅含有水溶液を基本の電解液組成とする。ここで、本発明において、塩化物イオンを含まないとは、塩化物イオン濃度が 3 mg/L 以下であることをいう。

銅イオンと遊離の硫酸イオンは、硫酸銅水溶液を前記各イオン濃度を与えるように調整すれば得られる。あるいは、所定の銅イオン濃度を与える硫酸銅水溶液に、追加で硫酸を加えてこれらのイオン濃度を調整してもよい。

塩化物イオンは、塩酸もしくは水溶性塩素含有化合物によって与えればよい。水溶性塩素含有化合物としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウムなどを用いることができる。

[0043] 2. 無機化合物系介在物の添加

前記金属の塩を溶解させた金属塩水溶液を $\text{pH}4$ 以下の電解液、好ましくは硫酸酸性の電解液に添加することで、金属酸化物の微粒子や超微粒子を電解液中に分散させ、これが電解析出時に銅箔中に取り込まれる。なお、本明細書における「微粒子や超微粒子」とは、通常微粒子(20 nm 程度)よりもさらに粒径の小さいものを呼ぶ。

前記金属塩としては、水(pH が4より高く9未満)、アルカリ($\text{pH}9$ 以上)、熱濃硫酸などの溶媒中でイオン化し、 $\text{pH}4$ 以下では酸化物となるものであればよく、その種類の特に制限はない。これらの金属塩の例としては、金属がWやMoであれば各々その酸素酸塩を、金属がTiであればその硫酸塩を挙げることができる。例えば、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウムなどのタングステン酸塩や、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムなどのモリブデン酸塩、硫酸チタンなどのチタン塩を用いることができ

る。

また、テルルは半金属に通常は分類されるため、厳密には金属塩に該当しないが、溶媒中でイオン化し、pH 4 以下では酸化物となる。例えば、酸化テルルは、熱濃硫酸中でイオン化した後、pH 4 以下の電解液に添加すると、二酸化テルル又は三酸化テルルが析出する。また、テルル酸をアルカリ環境で溶解した水溶液をpH 4 以下にしても、二酸化テルル又は三酸化テルルが析出する。

[0044] 電解液中の金属元素の濃度は、 $1\text{ mg/L} \sim 500\text{ mg/L}$ （当該金属として）が好ましく、 $10\text{ mg/L} \sim 250\text{ mg/L}$ （当該金属として）が更に好ましい。この濃度が低すぎると目的の金属が十分に銅箔中に取り込まれにくくなる。一方、この濃度が高すぎると目的の金属が銅箔中に過剰に取り込まれて、導電率が低下したり、耐熱性の向上効果が飽和して逆に耐熱性が低下してしまい加熱後の引張強さが低下したりしてしまう場合がある。特に、添加する金属元素としてタングステンを用いる場合、電解液中の金属元素の濃度は、 $10 \sim 500\text{ mg/L}$ であることが好ましく、 $30 \sim 380\text{ mg/L}$ であることがより好ましい。

[0045] 本実施形態においては、前記所定の塩化物濃度に調整するために、電解液や金属塩水溶液を調製するために用いる水が塩化物イオンを極力含まないことが好ましい。この点では、金属塩水溶液の調製を、金属塩を純水中に溶解させて行うことが好ましい。ここで、純水とは、金属イオンおよび塩化物イオンをなるべく含まない水が好ましい。具体的には、塩化物イオン濃度が 3 mg/L 以下の水が好ましく、塩化物イオン濃度が 1 mg/L 未満の水がさらに好ましい。

[0046] 3. 有機化合物系介在物の添加

介在物として、有機化合物を使用する場合、前述の金属塩水溶液と同時に、又は代えて、有機添加剤を加える。すなわち、硫酸銅電解液に、そのまま又は水溶液で有機添加剤を加える。この有機添加剤として、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1, 3-ジメチル-2-チオ尿素、

1, 3-ジエチル-2-チオ尿素のいずれか一つ以上の有機化合物を使用することができる。電解液中の有機添加剤の濃度は $3 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ が好ましく、 $5 \sim 15 \text{ mg/L}$ が好ましい。

有機添加剤を含む硫酸銅電解液を用いて、電解析出を行うことで、有機化合物の介在物を含む電解銅箔を製造することができる。

[0047] 4. 製造条件

電解析出時の条件は以下のとおりである。

電流密度 $30 \sim 100 \text{ A/dm}^2$

温度 $30 \sim 75^\circ\text{C}$

以上の条件で、膜厚が例えば $12 \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造することができる。

具体例としては、電解銅箔は、回転するチタンドラム上に、前記電解液から銅を電解析出させ、これを引き剥がして連続的に巻き取ることにより製造される。

[0048] (介在物添加のメカニズム)

電解液に金属塩水溶液を添加するのは、銅箔中に取り込む金属をそのイオンとして水溶液中に存在させており、これを電解液に投入するためである。このような投入形態とすることによって、金属イオンが $\text{pH} 4$ 以下の電解液中で酸化物に変換される際に金属酸化物の微粒子や超微粒子を形成する。これに対して金属塩を直接電解液に投入しても金属酸化物の微粒子や超微粒子は形成されず、よって引張強さ、耐熱性の向上効果は得られない。

[0049] 電解液中の塩化物イオンを 3 mg/L の低濃度に抑えるのは、金属酸化物の微粒子や超微粒子の析出時に塩素が銅表面に特異吸着することによって、金属酸化物の微粒子や超微粒子の吸着を阻害することを防ぐためである。塩化物イオンの濃度が 3 mg/L よりも高いと、電解銅箔中への金属の取り込みが減少し、引張強さ、耐熱性の向上効果が急激に低下する。

[0050] (転位の阻害効果)

銅箔を含めて金属材料は、再結晶温度以上に加熱することによって再結晶

して結晶粒が粗大化し、その結果、強度が低下する。ここで、再結晶過程の起点となるのは転位（格子欠損等の不安定な状態）の移動（運動）である。本発明の電解銅箔においては、金属酸化物の微粒子や超微粒子が母相内に分散することによって、該微粒子や該超微粒子周囲の転位の移動を阻害する。従って、銅箔中の転位は移動しづらくなるので、銅箔の強度が高くなる。

また、転位の移動にはより高いエネルギー（熱）が必要となるので、銅箔はより高温で加熱しなければ軟化しなくなる。すなわち、転位の移動を阻害することで、銅箔の耐熱性が向上する。

本願においては、このことを「転位の阻害効果が高い」という。

[0051] （電解銅箔の箔厚）

本実施形態の電解銅箔の箔厚には特に制限はなく、使用用途での要求箔厚に応じて調整すればよい。例えば、フレキシブルプリント配線板（FPC）用には3～20 μm とすればよい。一方、リチウムイオン二次電池用負極集電体用には5～30 μm とすれば良い。

[0052] （電解銅箔の物性）

本実施形態の電解銅箔は、導電率が55% IACS以上であることが好ましく、65% IACS以上であることが更に好ましく、70% IACS以上であることが特に好ましい。導電率の上限には特に制限はなく、100% IACSを超える場合もある。

本実施形態の電解銅箔は、常態における引張強さの値が500 MPa以上であることが好ましく、600 MPa以上であることが更に好ましい。常態における引張強さの上限には特に制限はなく、通常1100 MPa以下である。

本発明の電解銅箔は、300℃加熱処理後に常温で測定した引張強さの値の常態での引張強さの値に対する比が50%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましく、この比が90%以上であることが特に好ましい。この比の上限には特に制限はなく、100%を超える（つまり、加熱後に引張強さが増加する）場合もある。

[0053] (機械強度向上のメカニズム)

金属材料において、機械強度と結晶粒の関係はホールペッチ (Hall-Petch) 則に従うとされている。この法則では結晶粒が小さくなればなるほど機械強度が増す。現に、添加剤を入れていない電解銅箔は結晶粒サイズが数十 μm であり、その常態での機械強度は 200 MPa 程度である。一方で、本発明における電解銅箔は結晶粒が 100~600 nm であり、機械強度も 800 MPa 以上を示している。本発明における電解銅箔の強化が結晶粒径の大きさのみに起因するものではないとしても、電解銅箔はある程度、上記の法則に従っているといえる。

しかしながら、銅箔自体を焼成すると結晶粒は成長し、粗大化してしまう。これにより、電解銅箔の強度が低下してしまうという問題がある。そこで、本実施形態における電解銅箔は、下記の様な結晶成長の抑制するピン止め効果 (ピンニング効果) のある介在物を分散させている。

[0054] (結晶成長を抑制するピン止め効果)

300℃の高温においても機械的強度の熱劣化が小さい理由として、母相である銅の結晶粒の粗大化が起こっていないことが挙げられる。上述の通り、一般的に機械的強度と結晶粒子サイズはホールペッチ則に従うことが知られている。加熱過程において銅の結晶粒が成長しない理由としては、介在物によるピン止め効果に依るものと考えられる。

Gibbs-Thomsonの式により、結晶粒子成長力は式(1)の様に近似できる。

$$\Delta G = 4 \sigma V / D \cdots (1)$$

ΔG : 結晶粒成長力、 σ : 粒界エネルギー、 D : 結晶粒直径、 V : モル容積とする。一方で結晶粒成長の抑制力はZener-Smithモデルより式(2)の様に近似できる。

$$\Delta G_{\text{pin}} = \pi d \sigma n V / 2 \cdots (2)$$

ΔG_{pin} : 結晶粒成長の抑制力、 σ : 粒界エネルギー、 d : 介在物直径、 V : モル容積、 n : 単位面積あたりの介在物個数密度とする。結晶粒成長を抑制

するには、 $\Delta G = \Delta G_{pin}$ となる必要がある。つまり、理想的にピン止め効果が発現している状態では式（３）が成り立つ。

$$D = 8 / \pi d n \cdots (3)$$

母相である銅の結晶粒サイズは平均して100～600nmであり、析出物のサイズが0.5～100nmであり、析出物の密度が $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{19}$ 個/cm³であることから、十分ピン止め効果が期待できる。下記にピン止め効果が発揮される領域を示す。

[0055] 析出物のサイズ：0.5～20nm → 最もピン止め効果が発揮され、高温でも結晶粒の成長を抑制できる。

析出物のサイズ：20～50nm → ピン止め効果が発揮されるものの、完全に結晶成長を抑制しているとは言えない。しかしながら、焼成前後で機械強度は80%程度までの低下で押さえることができる。

析出物のサイズ：50～100nm → ピン止め効果は発揮されるが、結晶粒の粗大化が多数観察される。焼成前後の機械強度も60%まで低下する。

[0056] 析出物の数密度：（A） $1.0 \times 10^{18} \sim 1.0 \times 10^{19}$ 個/cm³ → 最もピン止め効果が発揮され、高温でも結晶粒の成長を抑制できる。

析出物の数密度：（B） $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{18}$ 個/cm³ → ピン止め効果が発揮されるものの、完全に結晶成長を抑制しているとは言えない。しかしながら、焼成前後で機械強度は80%程度までの低下で抑えることができる。

析出物の数密度：（C） $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{17}$ 個/cm³ → ピン止め効果は発揮されるが、結晶粒の粗大化が多数観察される。焼成前後の機械強度も60%まで低下することがある。

[0057] よってピン止め効果が最大限に発揮されるのは析出物のサイズ：0.5～20nm、析出物の数密度：（A） $1.0 \times 10^{18} \sim 1.0 \times 10^{19}$ 個/cm³の組み合わせである。

以上の理論的考察と実験結果により、析出物のサイズと数密度と機械強度

の関係について表 1 に示す。

[0058] [表1]

		介在物の大きさ(nm)					
		1	5	20	50	75	100
数密度 (個/cm ³)	(A)	◎	◎	◎	○	△	△
	(B)	○	○	○	○	△	△
	(C)	△	△	△	△	△	△

[0059] (ピンである介在物の持続性)

ピン止め効果のある介在物も、加熱することで焼失や分解しては効果がなくなってしまう。有機化合物の介在物は、加熱により分解が生じる事が起こりうる。しかしながら、無機酸化物においては300℃という温度領域においては焼失する様なことは起こらない。実際に、タングステン入りの電解銅合金箔においては、焼成前後でもWO₃であることは変わりなかった。更に酸化物の標準生成エネルギーが、CuよりもWの方が低いことから、300℃の加熱環境下において、CuがWO₃の酸素を奪うことは無い。あえて可能性があるとするれば、CuWO₄という三元系の酸化物が生成することも考えられる。しかしながら、上記の物質はCuと結晶構造が異なるので固解することなく存在するので、ピン止め効果は持続する。

[0060] (本実施形態の効果)

本実施形態に係る電解銅箔は、銅の結晶粒の内部又は粒界に介在物を有するため、常態での機械的強度が高い。

[0061] 本実施形態において、銅の結晶粒の内部又は粒界に無機化合物の介在物を有する電解銅箔は、300℃での加熱処理においても介在物が熱分解されず、結晶粒の粗大化を防止するため、300℃での加熱処理後の引張強度の値が高い。

[0062] (好適な実施形態)

本発明の好適な実施形態は、タングステンを含有し、残部が銅及び不可避不純物からなる電解銅箔である。

ここで、タングステンを含有するとは、タングステン酸化物の微粒子や超

微粒子として母材中に分散されて存在することをいう。

電解銅箔に含まれるタングステンの量は、 $10 \sim 2610 \text{ ppm}$ の範囲が好ましく、 $280 \sim 2460 \text{ ppm}$ の範囲が更に好ましい。ここで、電解銅箔に含まれるタングステンの量とは、タングステン酸化物の各々の微粒子や超微粒子として含有されているタングステン成分を金属タングステンに換算した含有量である。タングステンの含有量が少なすぎるとその添加効果がほとんど現れない。一方、タングステンの添加量が多すぎるとその添加効果が飽和してしまい、コスト高になるにもかかわらず、物性改善の効果が見られない。

[0063] すなわち、タングステンを 10 ppm 未満の量で含有する電解銅箔では、 300°C で1時間加熱後の機械的強度が、タングステンを含有しない場合とほぼ同様に低下する。

タングステンの添加量を増加するに従って $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ H}$ 加熱後の強度の低下は小さくなるが、含有量がある程度多くなるとその効果は飽和してくる。

なお、成分の含有量表示に使用した単位「 ppm 」は、「 mg/kg 」を意味する。また、 $0.0001 \text{ mass\%} = 1 \text{ ppm}$ である。

[0064] 好適な実施形態の電解銅箔は、銅イオンと、タングステン塩から $\text{pH}4$ 以下で生成したタングステン酸化物とを含有する $\text{pH}4$ 以下の硫酸銅形電解液を電解することにより得られる。

電解液に含有されるタングステン塩としては、硫酸－硫酸銅溶液中で溶解するものであればよく、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸カリウムなどを挙げることができる。

[0065] 好適な実施形態の電解銅箔は、低塩化物イオン濃度の電解液中において、タングステン塩から生じたタングステン酸イオンが $\text{pH}4$ 以下の電解液中で変化したタングステン酸化物が、この電解液を用いた電解析出によって、タングステン酸化物（主に WO_3 、一部 W_2O_5 、 WO_2 も含む可能性あり）のままで電解銅箔中に取り込まれる。ここで、これらのタングステン酸化物は、

微粒子や超微粒子として母材の銅中に分散されて存在している。

すなわち、好適な実施形態の電解銅箔は、低塩化物イオン濃度の硫酸－硫酸銅電解液であって、タングステン酸化物を含む電解液から電解析出により形成する。このタングステン酸化物を含む硫酸－硫酸銅電解液中では、タングステン塩からタングステン酸イオン (WO_4^{2-} あるいは WO_5^{2-} など) を経てタングステン酸化物が微粒子や超微粒子状に形成されていると考えられる。

[0066] 低塩化物イオン濃度のタングステン酸化物を含む硫酸－硫酸銅電解液により銅の電解析出を行い、電解銅箔を形成するとタングステン酸化物の微粒子や超微粒子が、結晶粒界に吸着され、結晶核の成長が抑制され、結晶粒が微細化され、常態で大きな機械的強度を備えた電解銅箔が形成される。

[0067] この電解銅箔に存在するタングステン酸化物の微粒子や超微粒子は、バルクの銅結晶と結合もしくは吸収されることなく、タングステン酸化物の微粒子や超微粒子のままとどまる。

[0068] タングステン酸化物を含有する電解銅箔は、 300°C 程度の高温で加熱しても、タングステン酸化物によって銅の微細結晶が熱により再結晶して結晶粒が粗大化するのを防ぐ働きをする。

[0069] 従って、好適な実施形態の電解銅箔は、常態での機械的強度が大きく、 300°C 程度の高温で加熱した後でも機械的強度の低下が小さいという、有機添加剤を含有する硫酸－硫酸銅系の電解液により製造された電解銅箔には見られない優れた特徴を有する。

[0070] 電解銅箔は、回転するチタンドラム上に硫酸－硫酸銅系の電解液から銅を電解析出させ、これを引き剥がして連続的に巻き取ることにより製造を行う。銅箔の電解液に接していた面を粗面、チタンドラムに接していた面を光沢面と呼ぶ。

好適な実施形態の電解銅箔は、用途にもよるが、粗面粗さが $R_z \leq 2.5 \mu\text{m}$ の粗度であることが好ましい。光沢面はチタンドラムのレプリカとなっており、 $R_z = 0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度である。なお、ここで、 R_z とは J

I S B O 6 0 1 - 1 9 9 4 に基づき測定を行った R z（十点平均粗さ）をさす。

[0071] 有機化合物を介在物とする場合、硫酸－硫酸銅系の電解液に添加される有機添加剤は、電解液中で銅、塩素とともに化合物を形成すると考えられる。この電解液による銅の電解析出により電解銅箔を形成すると、銅－有機添加剤－塩素の化合物が結晶粒の内部又は結晶粒界に吸着され、結晶核の成長が抑制され、結晶粒が微細化され、常態で大きな機械的強度を備えた電解銅箔が形成される。

[0072] しかし、この電解銅箔に含まれる介在物が、銅－有機添加剤－塩素化合物であるため、銅はバルクの銅結晶と結合あるいは吸収され、電解銅箔中に存在する物質が、有機添加剤と塩素のみとなってしまうため、これらの有機添加剤と塩素は 300℃ 程度の高温にさらされると分解し、その結果として機械的強度が低下すると考えられる。

[0073] 300℃ 程度の高温で加熱した場合に引張強さが低下する理由は、上記のように結晶粒界に存在する介在物が有機化合物であり、有機化合物は 300℃ 程度の加熱により分解しやすいため、機械的強度が低下すると考えられる。

[0074] これに対して、好適な実施形態の電解銅箔は、低塩化物イオン濃度の硫酸－硫酸銅電解液にタングステン酸化物を含有させた電解液から電解析出により形成された電解銅箔である。

タングステン成分は、硫酸－硫酸銅電解液中でタングステン酸イオン ($W O_4^{2-}$ あるいは $W O_5^{2-}$ など) を経て、タングステン酸化物（主に $W O_3$ 、一部 $W_2 O_5$ 、 $W O_2$ も含む可能性あり）の微粒子や超微粒子が形成され、その微粒子や超微粒子状のまま電解銅箔に含有される。その結果、銅の結晶核の成長が抑制され、銅の結晶粒が微細化され、常態で大きな機械的強度を備えた電解銅箔が形成される。

[0075] 従って、好適な実施形態の電解銅箔は、タングステン酸化物の微粒子や超微粒子を介在物として用いるため、銅－有機添加剤－塩素化合物の場合とは

異なり、タングステンはバルクの同結晶と結合もしくは吸収されることなく、タングステン酸化物の微粒子や超微粒子のまま結晶粒の内部又は粒界に存在すると考えられる。

[0076] このため、300℃程度の高温にさらされても、タングステン酸化物の微粒子や超微粒子は、結晶粒の内部又は粒界にとどまり、銅の微細結晶が熱により再結晶し、結晶が粗大化するのを防ぐ働きをする。

従って、好適な実施形態においては常態の機械的強度が大きく、300℃程度の高温で加熱したあとでも機械的強度の低下が小さく、有機化合物を介在物として用いる電解銅箔よりも優れた特徴を有する。

[0077] (電解銅箔の用途)

本発明の電解銅箔は、フレキシブルプリント配線板(FPC)やリチウムイオン二次電池用負極集電体などに好適に用いることができる。

前述のように、FPCの場合は低粗度であること、及びポリイミドをキャストあるいは加熱ラミネートした後に一定以上の強度が必要である。

また、リチウムイオン二次電池用負極集電体では、バインダーにポリイミドを使用した場合、ポリイミドを硬化させるために負極に加熱処理を行う。この加熱後に銅箔が軟化して、その硬度が小さくなりすぎると、充放電時に活物質の膨張収縮の応力が銅箔に加わると銅箔に変形が起こる場合がある。更に著しい場合には銅箔が破断する可能性がある。従って、負極集電体用銅箔は、加熱後に一定以上の強度が必要である。

このように、フレキシブルプリント配線板(FPC)とリチウムイオン二次電池用負極集電体のいずれの場合でも、ポリイミドの加熱効果には300℃くらいの温度で加熱が行われる。従って、銅箔は300℃×1H程度の温度で加熱されても、その後に一定以上の強度が必要である。

[0078] 本発明の電解銅箔においては、これらの機械的特性の合格レベルの目安は、各項目において以下のとおりである。常態での引張強さが $TS \geq 500 \text{ MPa}$ 、0.2%耐力が $YS \geq 300 \text{ MPa}$ 、伸びが $El \geq 2\%$ である。180℃加熱後の引張強さが $TS \geq 310 \text{ MPa}$ 、0.2%耐力が $YS \geq 200$

MP a、伸びが $E l \geq 1.5\%$ である。300℃×1H加熱後の引張強さが $TS \geq 280 MP a$ 、0.2%耐力が $YS \geq 150 MP a$ 、伸びが $E l \geq 2.5\%$ である。また、300℃×1H加熱後の引張強さの常態での引張強さに対する比は、60%以上である。

実施例

[0079] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

〔実施例1：有機添加剤なし〕

硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$Cu = 50 \sim 150 g/L$

$H_2SO_4 = 20 \sim 200 g/L$

[0080] 添加剤A1としてタングステン酸ナトリウムを以下の量で溶解した水溶液を調製し、この水溶液を前記基本浴組成の電解液に加えて電解液1を得た。

タングステン酸ナトリウム = $1 mg/L \sim 500 mg/L$ (タングステンとして)

なお、上記の量は、「タングステン金属として $1 mg/L \sim 500 mg/L$ に相当する量のタングステン酸ナトリウム」を意味する(以下同様)。

後記の表2では、この実施例1として、添加剤A1としてのタングステン酸ナトリウムを以下の7つの水準の添加量で添加した場合について、実施例1-1～1-7として示す。

実施例1-1 タングステン酸ナトリウム = $260 mg/L$ (タングステンとして)

実施例1-2 タングステン酸ナトリウム = $150 mg/L$ (タングステンとして)

実施例1-3 タングステン酸ナトリウム = $100 mg/L$ (タングステンとして)

実施例1-4 タングステン酸ナトリウム = $50 mg/L$ (タングステンとして)

実施例 1-5 タングステン酸ナトリウム = 30 mg/L (タングステンとして)

実施例 1-6 タングステン酸ナトリウム = 20 mg/L (タングステンとして)

実施例 1-7 タングステン酸ナトリウム = 10 mg/L (タングステンとして)

いずれも塩化物イオン濃度は 0 mg/L (全く添加せず) とした。

[0081] タングステン濃度の異なるこれらの電解液 1 のいずれかを用いて以下の条件で電析を行い、各々 12 μ m 厚さのタングステン含有電解銅箔を製造した。

電流密度 = 30 ~ 100 A/dm²

温度 = 30 ~ 70 °C

[0082] 得られた各電解銅箔の粗面 (M面) の表面粗さと、その常態での引張強さ (TS)、0.2%耐力 (YS) 及び伸び (EI)、その 180 °C × 1 H 加熱後の引張強さ、0.2%耐力及び伸び、並びにその 300 °C × 1 H 加熱後の引張強さ、0.2%耐力及び伸びと、銅箔中の W 含有量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表 2 に示す。

[0083] ここで、粗面 (M面) の表面粗さは JIS B0601-1994 に基づき測定を行い、Ra (算術平均粗さ) 及び Rz (十点平均粗さ) として表示した。

また、引張強さ、0.2%耐力、伸び (破断伸び) は JIS Z2241-1880 に基づき測定を行った。

[0084] 銅箔中の W 含有量については、一定質量の電解銅合金箔を酸で溶解した後、溶液中の W を ICP 発光分光分析法により分析して、電解銅合金箔に含有されていた W 量を求めた。結果を含有 W 量 (ppm) として表 2 に示した。

本実施例における銅箔の機械的特性の合格レベルの目安は、各測定項目について以下の通りである。粗面粗さ (M面粗さ) が $Ra \leq 0.5 \mu\text{m}$ 、 $Rz \leq 2.5 \mu\text{m}$ である。常態での引張強さが $TS \geq 500 \text{ MPa}$ 、0.2%耐

力が $Y S \geq 300 \text{ MPa}$ 、伸びが $E l \geq 2\%$ である。180℃加熱後の引張強さが $T S \geq 310 \text{ MPa}$ 、0.2%耐力が $Y S \geq 200 \text{ MPa}$ 、伸びが $E l \geq 1.5\%$ である。300℃×1H加熱後の引張強さが $T S \geq 280 \text{ MPa}$ 、0.2%耐力が $Y S \geq 150 \text{ MPa}$ 、伸びが $E l \geq 2.5\%$ である。また、300℃×1H加熱後の抗張力の常態での抗張力に対する比(%)は、50%以上である。

[0085] 〔実施例2：タングステン酸アンモニウム〕

硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$Cu = 80 \sim 120 \text{ g/L}$

$H_2SO_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$

[0086] 添加剤A2としてタングステン酸アンモニウムを以下の添加量で溶解した水溶液を調製し、この水溶液を前記基本浴組成の電解液に加えて電解液2を得た。

実施例2 タングステン酸アンモニウム = 150 mg/L (タングステンとして)

塩化物イオン濃度は0 mg/L (全く添加せず)とした。

[0087] この電解液2を用いて以下の条件で電解析出を行い、12 μm厚さのタングステン含有電解銅箔を製造した。

電流密度 = 50 ~ 100 A/dm²

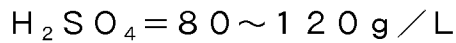
温度 = 50 ~ 70℃

[0088] 得られた電解銅箔の粗面(M面)の表面粗さと、その常態での引張強さ、0.2%耐力および伸び、その180℃×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸び、並びにその300℃×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸びと、含有W量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表2に示す。

[0089] 〔実施例3：タングステン酸カリウム〕

硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$Cu = 80 \sim 120 \text{ g/L}$



添加剤A3としてタングステン酸カリウムを以下の添加量で溶解した水溶液を調製し、この水溶液を前記基本浴組成の電解液に加えて電解液3を得た。

実施例3 タングステン酸カリウム = 150 mg/L (タングステンとして)

塩化物イオン濃度は0 mg/L (全く添加せず) とした。

[0090] この電解液3を用いて以下の条件で電解析出を行い、12 μm厚さのタングステン含有電解銅箔を製造した。

電流密度 = 50 ~ 100 A/dm²

温度 = 50 ~ 70 °C

[0091] 得られた電解銅箔の粗面(M面)の表面粗さと、その常態での引張強さ、0.2%耐力および伸び、その180°C×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸び、並びにその300°C×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸びと、含有W量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表2に示す。

[0092] [比較例1]

実施例1と同様にして、ただしW添加量をタングステン酸ナトリウム = 3 mg/L (タングステンとして) と低濃度に変えて、厚さが12 μmでW含有量が5 ppmの電解銅箔を製造した。

得られた電解銅箔の粗面(M面)の表面粗さと、その常態での引張強さ、0.2%耐力および伸び、その180°C×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸び、並びにその300°C×1H加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸びと、含有W量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表2に示す。なお、表中では、引張強さを抗張力と表記することがある。

[0093] [比較例2]

硫酸-硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成とし、添加剤は何も加えなかった。

$$\text{Cu} = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

[0094] この電解液を用いて以下の条件で電解析出を行い、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

$$\text{電流密度} = 50 \sim 100 \text{ A/dm}^2$$

$$\text{温度} = 50 \sim 70^\circ\text{C}$$

[0095] 得られた電解銅箔の粗面（M面）の表面粗さと、その常態での引張強さ、 0.2% 耐力および伸び、その $180^\circ\text{C} \times 1\text{H}$ 加熱後の引張強さ、 0.2% 耐力および伸び、並びにその $300^\circ\text{C} \times 1\text{H}$ 加熱後の引張強さ、 0.2% 耐力および伸びと、含有W量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表2に示す。

[0096] [比較例3]

硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$$\text{Cu} = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

基本浴に添加剤A1としてタングステン酸ナトリウム、添加剤Bとして塩酸をそれぞれ以下の量加えて電解液を得た。

タングステン酸ナトリウム = $10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ （タングステンとして）

$$\text{塩化物イオン (Cl}^-) = 20 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$$

[0097] この電解液を用いて以下の条件で電解析出を行い、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

$$\text{電流密度} = 50 \sim 100 \text{ A/dm}^2$$

$$\text{温度} = 50 \sim 70^\circ\text{C}$$

[0098] 得られた電解銅箔の粗面（M面）の表面粗さと、その常態での引張強さ、 0.2% 耐力および伸び、その $180^\circ\text{C} \times 1\text{H}$ 加熱後の引張強さ、 0.2% 耐力および伸び、並びにその $300^\circ\text{C} \times 1\text{H}$ 加熱後の引張強さ、 0.2% 耐力および伸びと、含有W量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表2に

示す。

[0099] 〔比較例 4〕

硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$$\text{Cu} = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

基本浴に添加剤 A 1 としてタングステン酸ナトリウム、添加剤 B として塩酸、添加剤 C としてニカワをそれぞれ以下の量加えて電解液を得た。

タングステン酸ナトリウム = $10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ (タングステンとして)

$$\text{塩化物イオン (Cl}^-) = 20 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$$

$$\text{ニカワ} = 2 \sim 10 \text{ mg/L}$$

[0100] この電解液を用いて以下の条件で電解析出を行い、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

$$\text{電流密度} = 50 \sim 100 \text{ A/dm}^2$$

$$\text{温度} = 50 \sim 70^\circ\text{C}$$

[0101] 得られた電解銅箔の粗面 (M面) の表面粗さと、その常態での引張強さ、0.2%耐力および伸び、その $180^\circ\text{C} \times 1 \text{ H}$ 加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸び、並びにその $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ H}$ 加熱後の引張強さ、0.2%耐力および伸びと、含有 W 量とを、それぞれ測定した。これらの結果を表 2 に示す。

[0102] 実施例 1-1 ~ 1-7 および実施例 2 と実施例 3 のタングステン含有電解銅箔は、表面粗さが十分に小さく、また常態での機械的強度が大きく、 $180^\circ\text{C} \times 1 \text{ H}$ 加熱後でも $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ H}$ 加熱後であっても、機械的強度の低下が小さく、例えば引張強さで 300 MPa 以上の値を保っている。

なお、タングステンの含有量が 500 ppm 以下となると含有量が小さくなるのに比例して機械的強度も低下する傾向が見られるが、実施例 1-7 から明らかなようにタングステン含有量が 10 ppm 以上であれば、例えば常態での引張強さは 500 MPa 以上を示している。

[0103] 比較例 1 のタングステンを 5 p p m 含む電解銅箔は、比較例 2 のタングステンを全く含まない電解銅箔とほぼ同等の機械的特性を示している。含有タングステン量が少なすぎるとタングステンの添加効果が低く、実施例と比べ機械的特性が劣る結果となった。

[0104] 比較例 3 の電解液中にタングステンおよび 3 m g / L を超える塩化物イオンを添加した電解銅箔は、常態での機械的強度が不足し、さらに、3 0 0 ° C × 1 H 加熱後では機械的強度が低下している。またこの銅箔中の W 量を測定した結果、検出下限値 (1 p p m (= 0 . 0 0 0 1 m a s s %)) 以下であった。

電解液中に塩化物イオンを含むとタングステンの析出が抑制されたことがわかる。

[0105] 比較例 4 は、特許文献 1 (特許第 3 2 3 8 2 7 8 号) に基づいて作成したものであり、比較例 3 の電解液にさらにニカワを添加した組成で作成したものである。

粗面の粗度が荒く、常態での機械的強度も小さく、3 0 0 ° C × 1 H 加熱後では機械的強度が低下する電解銅箔であった。またこの銅箔中の W 量を測定してみると、検出下限以下であった。

電解液中に 3 m g / L を超える量で塩化物イオンを含むと、タングステンなどの銅と合金を生じにくい金属の電解析出が抑制され、例えばニカワなどの有機添加剤の添加効果に基づいて粗面粗度が粗い電解銅箔は形成されるが、電解銅合金箔は形成されないことを確認した。

前述したように本発明者らは本発明に至る検討の過程で、硫酸一硫酸銅電解液中にタングステン塩から変じたタングステン酸化物を存在させて、さらに塩化物イオンを 3 m g / L を超える高濃度で含有させると、電解析出した銅中にタングステンは共析しないことを確認した。

[0106]

[表2]

実施例	金属種	金属塩 化合物種	電解液での 金属塩濃度 (mg/L)	電解液での 塩化物イオン濃度 (mg/L)	片面表面粗さ		常態		180°C×1H加熱後		300°C×1H加熱後		300°C×1H加熱後の 抗張力に対する比(%)	含有W量 (ppm)	介在物の 平均粒径 (nm)
					Ra (μm)	Rz (μm)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)			
実施例1-1	W	タングステン酸 ナトリウム	280	0	0.37	2.00	843	533	2.9	790	541	3.0	94.5	1,900	1.6
実施例1-2	W	タングステン酸 ナトリウム	150	0	0.40	2.20	835	506	3.8	804	585	2.2	101.2	1,230	1.6
実施例1-3	W	タングステン酸 ナトリウム	100	0	0.42	2.15	812	508	4.1	780	501	3.4	97.3	1,050	1.6
実施例1-4	W	タングステン酸 ナトリウム	50	0	0.41	2.35	691	460	4.8	667	501	2.8	103.6	672	1.6
実施例1-5	W	タングステン酸 ナトリウム	30	0	0.36	2.10	650	433	3.7	503	546	1.6	97.1	280	1.6
実施例1-6	W	タングステン酸 ナトリウム	20	0	0.32	2.05	584	389	5.5	526	364	2.7	60.4	117	1.6
実施例1-7	W	タングステン酸 ナトリウム	10	0	0.39	2.30	510	345	4.2	315	209	4.4	59.0	15	1.6
実施例2	W	タングステン酸 アンモニウム	150	0	0.38	2.15	795	490	4.0	760	492	3.3	97.5	980	1.6
実施例3	W	タングステン酸 カリウム	150	0	0.36	2.13	800	497	3.6	764	480	3.2	97.9	1,010	1.6
比較例1	W	タングステン酸 ナトリウム	3	0	0.30	1.90	515	352	6.0	250	154	17.0	42.7	5	-
比較例2	-	-	-	0	0.28	1.82	520	370	7.5	246	150	17.9	40.8	検出下限以下	-
比較例3	W	タングステン酸 ナトリウム	10~100	20~100	0.43	2.60	432	291	6.1	242	129	14.0	51.4	検出下限以下	-
比較例4	W	タングステン酸 ナトリウム	10~100	20~100	0.60	5.00	340	210	5.5	310	198	7.5	76.2	検出下限以下	-

*比較例4では、さらに電解液中に2~10mg/Lのニカフを加えた。

[0107] [実施例 11～21 : W、Mo、Ti、Te の使用]

実施例 11～21 及び比較例 11 では、硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$\text{Cu} = 80 \sim 120 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$

基本浴に、添加剤として表 3 に記載の各種金属塩化合物（各種金属源）と塩化ナトリウム（塩化物イオン源）とが溶解した水溶液を添加して、表 3 に記載のと通りの金属塩濃度と塩化物イオン濃度に調整して電解液を得た。

この各種電解液のいずれかを用いて以下の条件で電解析出を行い、各々 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

電流密度 = $50 \sim 100 \text{ A/dm}^2$

温度 = $50 \sim 70^\circ\text{C}$

[0108] 比較例 12 は、特許文献 2（特開 2000-17476 号公報）に基づいて以下の通り作成した。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 、及び SnSO_4 を含有する電解液を空気でバブリング処理して、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250 \text{ g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ g/L}$ 、 SnO_2 微粒子や超微粒子 = 3 g/L 、 $\text{SnSO}_4 = 10 \text{ g/L}$ 、ポリエーテルとしてポリエチレングリコール = $0.001 \sim 0.1 \text{ g/L}$ からなる電解液を調製した。この電解液を用いて電流密度 = 10 A/dm^2 、浴温度 = 50°C の条件で電解析出を行い、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

[0109] 比較例 13 は、特許文献 3（特許第 3943214 号公報）に基づいて以下の通り作成した。銅イオン濃度 $70 \sim 120 \text{ g/L}$ 、硫酸イオン濃度 $50 \sim 120 \text{ g/L}$ の硫酸酸性硫酸銅溶液中に銀イオンを 50 ppm 添加した電解液を用いた。この電解液を用いて電流密度 = 120 A/dm^2 、電解液濃度 = 57°C の条件で電解析出を行い、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を製造した。

[0110] 参考例としては、 $12 \mu\text{m}$ 厚さの市販の $\text{Cu}-0.015 \sim 0.03 \text{ Zr}$ 圧延銅合金箔（商品名：HCL-02Z、日立電線株式会社製）を用いた。

[0111] 得られた各実施例及び比較例の電解銅箔ならびに参考例の圧延銅合金箔に

ついて、常態での引張強さ（TS）、その300℃×1H加熱後の引張強さ、それらの比、導電率（EC）、塩素含有量、金属含有量を、それぞれ次のようにして測定した。

[0112] 引張強さは、JIS Z 2241-1880に基づき測定した。銅箔の常態における引張強さの値が500MPa以上を良好、500MPa未満を不良と判断した。また、さらに好ましい態様での条件として、銅箔を300℃で1時間（300℃×1H）加熱処理後の引張強さの値の常態での引っ張り強さの値に対する比が80%以上を良好、80%未満を不良と判断した。

[0113] 導電率は、JIS K 6271に基づき、4端子法（電流電圧法）で測定した。銅箔の導電率が65% IACS以上を優、50% IACS以上を良好、50% IACS未満を不良と判断した。

[0114] 銅箔中のW等の金属とClの含有量については、一定質量の電解銅箔を酸で溶解した後、得られた溶液中のW等の金属量をICP発光分光分析法により分析することで求めた。また、得られた溶液中の塩素含有量を塩化銀滴定法（検出限界：1ppm）により求めた。

これらの結果を表3に示す。

[0115] 実施例11～17は、金属酸化物としてタングステン（W）の酸化物微粒子や超微粒子を、実施例18、21はモリブデン（Mo）の酸化物微粒子や超微粒子を、実施例19はチタン（Ti）の酸化物微粒子や超微粒子を、実施例20はテルル（Te）の酸化物微粒子や超微粒子を、それぞれ電解銅箔中に取り込ませており、その含有量は各金属換算で10～2610ppmの範囲に入っている。そのため、500MPa以上の高い常態引張強さを有し、300℃×1H加熱後の引張強さの維持率も50%以上である。導電率も55%以上である。

[0116] 特に、実施例11～14、18、19、20は、金属元素の含有量が100～2500ppmの範囲に入っている。そのため、500MPa以上の高い常態引張強さを有し、300℃×1H加熱後の引張強さの維持率も80%を超えている。導電率も65%以上と高い。

[0117] 特に、タングステンを含有する実施例 11～14、17においては、タングステンの含有量が280～2460 ppmであり、600 MPa以上の高い常態引張強さを有し、300℃×1 H加熱後の引張強さの維持率も80%を超えている。導電率も65%以上と高い。実施例 1-1～1-5、2、3においても、同様であった。

[0118] 実施例 16は、タングステンの酸化物微粒子や超微粒子が、実施例 21はモリブデンの酸化物微粒子や超微粒子が、それぞれ100 ppm未満しか取り込まれておらず、その含有量が低い。そのため、常態での引張強さは十分に高いが、300℃×1 H加熱後の引張強さは低下した。

[0119] 実施例 15は、タングステンの酸化物微粒子や超微粒子の取り込み量が2500 ppmを超えている。そのため、引張強さと耐熱性の向上効果はみられるが、導電率が65%よりも低かった。

[0120] 実施例 17は、電解液での塩化物イオン含有量が3 ppmであった場合である。電解銅箔中に塩素が検出されず、実施例 11～14と遜色がない結果を示した。

なお、実施例 13は、前記実施例 1-1とは金属(W)含有量が異なった試験例である。いずれも金属含有量が多いために、含有する介在物の効果が飽和しており、ふたつの試験例で実験結果が同様となったものと考えられる。

[0121] また、電解銅箔の塩素量をSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析において測定した。SIMS分析の測定条件は、一次イオン: Cs⁺ (5 kV、100 nA)、二次(検出)イオン: 銅(Cu) ⁶³Cu⁺・塩素(Cl) ³⁵Cl⁺、スパッタ領域: 200 μm×400 μmで行った。電解銅箔の表面は汚れや酸化被膜の影響があるので表面から深さ方向2 μmまでスパッタ除去した後に測定を開始し、深さ4 μmまで分析を行った。各測定元素の強度の平均値と銅の強度の平均値から強度比を算出して標準試料と比較し定量化した結果、その各実施例の電解銅箔における塩素含有量は、1 ppm未満であることが確認された。塩素含有

量が少ないことで、タングステン量が増え耐熱性向上に貢献しているものと推察される。

[0122] 比較例 1 1 は、電解銅箔中に塩素を 2 p p m 含んでいる。そのため、電解銅箔中のタングステン (W) の酸化物微粒子や超微粒子の含有量が少なく、引張強さも実施例 1 1 ~ 2 1 と比較して低い値となった。

[0123] 比較例 1 2 は、電解銅箔中に塩素を 6 p p m 含んでいる。そのため、電解銅箔中にはタングステン (W) が検出されなかった。引張強さも実施例 1 1 ~ 2 1 と比較して低い値となった。

[0124] 比較例 1 3 は特許文献 2 (特開 2 0 0 0 - 1 7 4 7 6 号公報) に基づいて作成した試験例である。C u - S n は圧延合金でもよく知られている。比較例 1 3 の電解銅箔では、各種特性値や製造コストを C u - S n 圧延合金と比較しても優位性は認められない。また、硫酸酸性電解液中で酸化物ではない硫酸スズ (S n S O₄) を酸素バブリングによって強制的に酸化して S n O₂ 微粒子や超微粒子としているため、製造上のコストがかかるだけでなく、電解液中で生成して銅箔に取り込まれる酸化物の粒子径が 2 0 n m 超であり、粒子径がタングステンなどの粒子に比べて大きいために導電率も低かった。

[0125] 比較例 1 4 は、特許文献 3 (特許第 3 9 4 3 2 1 4 号公報) に基づいて作成した試験例である。比較例 1 4 の電解銅箔では、A g は C u と固溶して金属 A g として取り込まれている。そのため、金属を酸化物の微粒子や超微粒子として取り込んで析出強化している本発明の実施例と比較して、3 0 0 °C × 1 H 加熱後の引張強さの常態での引張強さに対する比 (%) が劣った。

[0126] 参考例は、C u - 0 . 0 1 5 ~ 0 . 0 3 Z r 圧延銅合金箔である。本発明の電解銅箔が、圧延銅合金箔と比較しても同等以上の機械的特性と導電率とを有していることが分かる。

[0127]

[表3]

	金属種	金属塩化合物種	電解液での 金属塩濃度*1 (mg/L)	電解液での 塩化物イオン 濃度 (mg/L)	抗張力 (MPa)		300°C×1H加熱後の 抗張力の 常態での抗張力 に対する比 (%)	導電率 (%IACS)	塩素含有量 (ppm)	金属含有量 *2 (ppm)	介在物の 平均粒徑 (nm)
					常態	300°C×1H 加熱後					
実施例11	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	30	0	650	631	97.1	84.2	<1	280	1.6
実施例12	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	0	812	791	97.4	78.7	<1	1050	1.6
実施例13	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	250	0	843	797	94.5	65.2	<1	1700	1.6
実施例14	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	380	0	840	720	85.7	65.0	<1	2460	1.6
実施例15	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	500	0	841	610	72.5	58.6	<1	2610	1.6
実施例16	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	10	0	584	303	51.9	90.6	<1	80	1.6
実施例17	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	3	710	688	96.9	82.6	<1	360	1.6
実施例18	Mo	モリブデン(IV)酸 ナトリウム2水和物	20	0	556	552	99.3	75.2	<1	210	1.6
実施例19	Ti	硫酸チタン(IV)	2	0	712	602	84.6	68.4	<1	110	2.2
実施例20	Te	酸化テルル(IV)	10	0	592	483	81.6	86.2	<1	150	2.6
実施例21	Mo	モリブデン(IV)酸 ナトリウム2水和物	10	0	504	368	73.0	85.3	<1	80	1.6
比較例11	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	7	423	304	71.9	91.2	2	40	-
比較例12	W	タングステン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	30	340	259	76.2	94.6	6	<1	-
比較例13	Sn	SnO ₂ 微粒子	3000	0	631	576	91.3	49.9	<1	2980	21
比較例14	Ag	Ag-イオン	50	0	501	298	59.5	96.2	<1	520	-
参考例	Zr	-	-	-	554	494	89.2	89.7	-	200	-

注: 塩化物イオン含有量の検出限界: 1 ppm (0.0001 mass%)

*1 電解液での金属塩濃度は、各金属塩の添加量に基づいて、それぞれの金属に換算した量である。

*2 第2項中の金属含有量は、各金属塩化合物超微粒子の含有量及びもし存在する場合には各金属超微粒子の含有量を、それぞれの金属に換算した量である。

[0128] [実施例 31～38：チオ尿素系有機物の使用]

実施例 31～38 では、硫酸－硫酸銅系の電解液として以下の浴を基本浴組成として用いた。

$$\text{CuSO}_4 = 200 \sim 500 \text{ g/L}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 80 \sim 120 \text{ g/L}$$

$$\text{NaCl} = 0 \sim 55 \text{ mg/L}$$

基本浴に、添加剤として表 3 に記載の各種金属塩化合物（各種金属源）と有機物成分を溶解した水溶液を添加して、表 3 に記載のと通りの金属塩濃度と有機物濃度に調整して電解液を得た。なお、金属塩化合物の濃度は、金属として含まれる濃度を表している。

この各種電解液のいずれかを用いて以下の条件で電解析出を行い、各々 12 μm 厚さの電解銅箔を製造した。

$$\text{電流密度} = 30 \sim 100 \text{ A/dm}^2$$

$$\text{温度} = 30 \sim 75^\circ\text{C}$$

[0129] 得られた各実施例の電解銅箔について、常態での引張強さ（TS）、その 300°C×1 H 加熱後に常温で測定した引張強さ、それらの比、金属含有量を、他の実施例と同様に測定した。これらの結果を表 3 に示す。

[0130] 実施例 31～35 は有機物成分のみを添加した。実施例 31～35 では、電解銅箔中に金属を含有しないが、有機物成分が介在物として含有されているため、常態で 700 MPa を超える高い引張強さを有している。ただし、介在物が有機物成分であるため、300°C 1 時間加熱後に常温で測定した引張強さの維持率は、金属微粒子を含む実施例 36～38 に比べると、低かった。

[0131] 実施例 36～38 では、金属塩化合物と有機物成分の両方を添加した。実施例 36～38 では、電解銅箔中に、98～280 ppm の金属を含有し、粒径 5.8～6.1 の介在物を有するため、常態で 700 MPa を超える高い引張強さを有している。また、介在物が金属酸化物であるため、300°C 1 時間加熱後に常温で測定した引張強さの維持率が高かった。

[0132] 実施例 38 は、タングステンの酸化物微粒子や超微粒子が、100 ppm 未満しか取り込まれておらず、その含有量が低い。そのため、常態での引張強さは十分に高いが、300℃×1H加熱後に常温で測定した引張強さは低下した。

[0133] また、後述する介在物の平均粒径の測定結果によると、金属塩化合物のみを添加する実施例においては、介在物の平均粒径が1 nm程度であった。しかし、実施例 31～35 においては、有機物成分に由来する介在物の平均粒径は10 nmを超え、比較的大きな粒径を有することがわかった。また、実施例 36～38 は、金属酸化物微粒子などと、有機物成分由来の介在物が両方含まれるため、平均粒径は5 nm程度であった。

[0134]

[表4]

	金属種	金属塩化合物		有機物成分		抗張力 (MPa)		300℃×1H加熱後抗張力の 常態での抗張力に対する比 (%)	金属含有量 (ppm)	介在物の 平均粒径 (nm)
		種類	濃度 (mg/L)	種類	濃度 (mg/L)	常態	300℃×1H 加熱後			
実施例31	-	-		チオ尿素	10	715	412	57.6	<1	19.4
実施例32	-	-		エチレンチオ尿素	5	706	486	68.8	<1	12.6
実施例33	-	-		エチレンチオ尿素	15	809	331	40.9	<1	36
実施例34	-	-		チオ尿素	30	863	292	33.8	<1	51
実施例35	-	-		エチレンチオ尿素	100	841	263	31.3	<1	89
実施例36	W	タンガスデン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	チオ尿素	3	784	553	70.5	280	6.4
実施例37	W	タンガスデン(IV)酸 ナトリウム2水和物	100	エチレンチオ尿素	5	724	512	70.7	210	5.8
実施例38	Mo	モリブデン(IV)酸 ナトリウム2水和物	40	チオ尿素	5	762	488	64.0	98	6.1

[0135] (結晶粒のS I M観察)

また、各実施例に係る電解銅箔をS I M（走査イオン顕微鏡法）により観察したところ、いずれの電解銅箔においても、銅の結晶粒の平均粒径は1 0 0 ~ 6 0 0 n mであり、銅の結晶粒は、長軸と短軸のアスペクト比が0. 5 ~ 2. 0程度のほぼ球形状を有する事がわかった。

[0136] 〔TEM観察〕

介在物を含有していることを確認するため、Wを添加した銅箔試料（実施例1-1）についてTEM（Transmission Electron Microscopy、透過電子顕微鏡）観察を行った。尚、TEM試料作製には、Gaイオンビームの加速電圧が30 kVのFIB（Focused Ion Beam、集束イオンビーム）法を用いた。その後、FIBによる試料表面のダメージ除去のため、1 kVのArイオンビームを液体窒素で冷却させながら30分照射した。焼成処理前銅箔のTEM観察の結果を図2に示す。TOPCON製の002BFを用い、アンダーフォーカス像を撮影した。フォーカス値はジャストフォーカス位置から-300 nm変化させている。アンダーフォーカスで観察すると、介在物の端の影響によりフレネル縞が形成され、介在物が強調されて観察される。ジャストフォーカスではないので、本来の介在物の大きさよりも大きく観察されるが、数nmの大きさの介在物が多数観察されている。矢印で示した介在物は比較的大きく観察されているものである。

[0137] 図3には、実施例1-1に係る銅箔を300℃焼成した銅箔のTEM像を示す。図2と同様の条件のアンダーフォーカス像である。焼成前の銅箔と比較して、介在物は大きく観察されている。図中の矢印で示した介在物は比較的大きく観察されているものである。焼成することにより介在物は凝集すると考えられるが、このように大きな介在物はより強いピン留め効果を発揮するので、高強度・高耐性銅箔としては望ましい。

[0138] 図4に、高分解能STEM像を示す。ここでは、日本電子（株）製の収差補正STEM2100Fを用い、High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission E

l e c t r o n M i c r o s c o p y (H A A D F－S T E M、高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡) 像を取得した。Cuの格子像の中にコントラストの異なるW原子で形成される介在物が観察される。この大きさは1～2 nmである。

[0139] 図5に、エチレンチオ尿素とタングステンを両方含む銅箔の、H A A D F－S T E M像を示す。ここで、数nm～10nmの大きさの結晶粒内及び結晶界面に介在物が観察されている。結晶界面に存在する介在物は、結晶粒の肥大化を阻止するためのピン留め力として働いており、結晶粒内にある介在物は、これから焼成等により結晶が肥大化したとしても、ピン留め力として働くことにより、更なる結晶の肥大化を防ぐ。

[0140] 図6にWを含まない銅箔のT E M像を示すが、介在物は観察されていない。多くの視野で観察したが、図2、3、4、5のような介在物を観察することはできなかった。この事実より、Wなどの金属添加をすることにより、本発明の実施形態である銅箔中の介在物の形成に成功できていることが分かる。

[0141] [小角X線散乱測定]

小角X線散乱は、バルク試料における1nm～1μmの物体のサイズや形状、ナノスケールの原子・分子の分布・揺らぎを直接測定する方法である。本測定手法を用いれば、T E M観察で示した微粒子の平均粒子径、サイズ分布、数密度を求めることができる。

[0142] Wを添加した銅箔試料（実施例1－1）、Moを添加した銅箔試料（実施例18）及びWとTU（チオ尿素）を添加した銅箔試料（実施例36）についてSAXS（small angle X-ray scattering、小角X線散乱）とUSAXS（ultra small angle X-ray scattering、極小角X線散乱）測定を行った。SAXS（USAXS）測定においてはSpring-8（super photon ring 8GeV、高輝度放射光施設）の産業利用ビームラインBL19B2で行った。

[0143] 図7 (a) にSAXS (USAXS) 測定の簡単な光軸図を示す。シャッター15を備えるX線源13から生じる入射X線14は、モノクロメーター17、第1ピンホール19、第2ピンホール21、第3ピンホール25を通過して、試料27に照射される。試料27に照射された入射X線14から、試料27を透過する透過X線29と、試料27により散乱された散乱X線31を生じる。検出器35は、光軸の最後に設けられ、透過X線29または散乱X線31を検出する。

[0144] 検出器35で散乱X線31を測定する場合は、図7 (b) に示す通り、減衰器23を通さずに入射X線14を試料27に照射し、透過X線29をビームストッパー33で遮蔽し、検出器35で散乱X線31を測定する。

[0145] 検出器35で透過X線29を測定する場合は、図7 (c) に示す通り、減衰器23で入射X線14の強度を弱めた上で、入射X線14を試料27に照射し、透過X線29をビームストッパー33で遮蔽せずに検出器35で透過X線29を測定する。

[0146] 試料27から検出器35までの距離をLとする。試料27を透過した透過X線29が検出器35に到達する場所をOとして、同じく試料27から角度 θ で散乱された散乱X線31が検出器35に到達する場所をAとする。AO = rとすれば $\tan \theta = r / L$ となり θ が求められる。以後、SAXS及びUSAXSのデータの横軸を式(4)で表す $q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ で記述する。

$$q = 4 \pi \sin \theta / \lambda \cdots (4)$$

[0147] λ は入射X線の波長である。測定では $\lambda = 0.068 \text{ nm}$ 、試料から検出器までの距離を $L = 4.2 \text{ m}$ (SAXS)、 $L = 42 \text{ m}$ (USAXS)とした。測定の範囲は $q = 0.05 \sim 4 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ である。検出器は半導体二次元検出器ピラタスを使用した。SAXS測定をした後、2次元のX線の強度のマッピングを見て異方性が無いのを確認して、一次元化を行った。図8 (a) は、W入り電解銅箔を示す図、図8 (b) は、Mo入り電解銅箔を示す図、図8 (c) は、W+TU (チオ尿素) 入り電解銅箔を示す図であり、図中Aは焼成後、図中Bは焼成前、図中Cは純銅箔を示す。縦軸にX線の強度

、横軸に q としたSAXSデータを示す。図からわかる様に、純銅箔と電解銅箔を比較して $q = 0.4 \sim 2$ の間でX線の強度が異なる。これは電解銅箔中に10nm以下の介在物が存在していることを示唆している。

[0148] W入り電解銅箔に関してはTEM観察とXAFS測定の結果から、微粒子は WO_3 であると考えられる。図9ではW入電解銅箔のSAXSデータから純銅箔のSAXS強度を差し引くことで、 WO_3 からのX線の散乱を抽出している。なお、図中Dは、焼成前の純銅を示し、図中Eは、焼成前、図中Fは純銅を示す。この抽出データを用いて、 WO_3 の数密度を算出するために散乱X線から散乱断面積を求め、フィッティングを行った。測定されるX線散乱強度 $I(q)$ と散乱断面積 $d\Sigma/d\Omega(q)$ は式-(5)関係にある。

[数1]

$$I^{S+C}(q) = \Phi_0 \eta S T^{S+C} \left[\frac{d\Sigma^S}{d\Omega}(q) D^S + \frac{d\Sigma^C}{d\Omega}(q) D^C \right] + I^N(q) \quad \cdots (5)$$

Φ_0 はダイレクトビームの強度、 η は検出器による補正項、 S は照射面積、 T は透過率、 D は厚さである。基本的には Φ_0 、 η 、 S は一定なので $\Phi_0 \cdot \eta \cdot S = A = \text{const}$ として装置固有の値とする。

[0149] Aに関しては予め Φ_0 、 η 、 S を決定している装置で測定したグラッシーカーボンをSPRING-8、BL19B2でも測定を行い、Aを算出した。式-(5)のS、C、Nの記号はそれぞれSample、Cell、Noiseの略記号であり、本願ではSampleが電解銅合金箔、Cellが純銅箔となる。式-(5)から散乱断面積を求めると式-(6)となる。

[数2]

$$\frac{d\Sigma^S}{d\Omega}(q) = \frac{1}{AD^S} \left[\frac{I^{S+C}(q)}{T^{S+C}} - \frac{I^C(q)}{T^C} - \left(\frac{1}{T^{S+C}} - \frac{1}{T^C} \right) I^N(q) \right] \quad \cdots (6)$$

一方で散乱断面積は式-(7)で表される。

[数3]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{iN} \int_0^\infty (V_i(r)F_i(q,r))^2 N_i(r) dr \quad \dots(7)$$

$d\Sigma/d\Omega(q)$ は散乱断面積、 $\Delta\rho^2$ は原子散乱因子、 dN は粒子数密度、 V は粒子体積、 F は粒子の形状因子、 $N(r)$ は粒径分布関数である。TEM観察の結果から、粒子の形状因子は球体とした（式－（8））。

[数4]

$$F(q,r) = \frac{3[\sin(qr) - qrcos(qr)]}{(qr)^3} \quad \dots(8)$$

散乱X線強度から求めた散乱断面積： $d\Sigma/d\Omega(q)$ を変数 q で式－（6）を用いてフィッティングを行った。その結果、W入り電解銅箔に含まれる介在物は、図10（a）に示すように平均粒子径（半径）は0.8nm程度であり、平均粒子径（直径）は1.6nm程度であることがわかった。粒子の分布は半径0.8nmを中心として図10（b）に示すような分布（体積分分布 $f(R)$ ）を取る。なお、図中Dは、焼成前の純銅を示し、図中Gは、球体モデルを示す。

[0150] 同様の測定を各実施例、比較例に対して行い、電解銅箔中に含まれる介在物の平均粒径（直径）を測定した。

[0151] また、強度を絶対値化していることで、Wを1900ppm程度含む実施例1－1に係る電解銅箔に含まれる WO_3 の粒子の数密度は 3.0×10^{18} 個/cm³であることがわかった。この事実より、Wなどの金属添加をすることにより、本発明の実施形態である銅箔中の所望の大きさ及び数密度の介在物の形成に成功できていることが確認できた。

[0152] [XAFS測定]

X線を用いた分析手法の一つとして、試料にX線エネルギーを変化させながらX線を照射し、得られたX線吸収スペクトルから試料中の化学結合状態

や電子状態の解析を行うXAFS（X線微細吸収構造：X-ray Absorption Fine Structure）法が知られている。X線吸収スペクトルを得る手法として、入射したX線の強度と透過したX線の強度からX線吸収スペクトルを求める透過法、X線の吸収に伴って試料から発せられる蛍光X線の強度を測定する蛍光法がある。

[0153] 金属材料などの添加元素を分析対象とするとき、その添加量は微量であり透過法でのXAFSスペクトルを得ることは困難である。このような場合に有効なのが上記に記した蛍光法である。蛍光法の特徴としては、その光軸系よりX線の照射面積が広く取れることにより微量成分の元素でもXAFS測定が可能であることである。

[0154] 本測定では高強度銅箔中のWとMoの化学結合状態や電子状態を知ることが目的であり、銅箔中のWとMoは微量であり、透過法でXAFSスペクトルを得るには困難であることから蛍光法を選択した。測定に関してはSPRING-8の産業利用ビームラインBL14B2を使用した。測定したX線のエネルギー範囲は10000～10434 eVと19960～20600 eVである。前者のエネルギー範囲にはWのL3-吸収端（10207 eV）が存在し、後者のエネルギー範囲にはMのK-吸収端（20000 eV）が存在する。

[0155] タングステン酸（IV）ナトリウムを250 mg/L（金属換算）、モリブデン酸（IV）ナトリウムを20 mg/L含有する以外は実施例11と同様にして、
Wが2500 ppm、Moが200 ppmを含有している銅箔を用意し、これを測定に用いた。また比較のため、W箔、WO₃、Mo箔、MoO₃を用意した。結果として、電解銅箔中のWは酸化物状態を取っており、WO₃であることがわかった（図11（a））。また、Moは酸化状態を取っており、MoO₃であることがわかった（図11（b））。なお、図中HはW箔、図中IはWO₃、図中Jは銅箔、図中KはMo箔、図中LはMoO₃を示す。

[0156] 以上の通り、実施例に係る電解銅箔は、300℃×1Hの加熱処理の前に

、平均粒径0.8 nmの WO_3 または MoO_3 の粒子状の介在物を含むことがわかる。

[0157] 以上、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されない。当業者であれば、本願で開示した技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しえることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

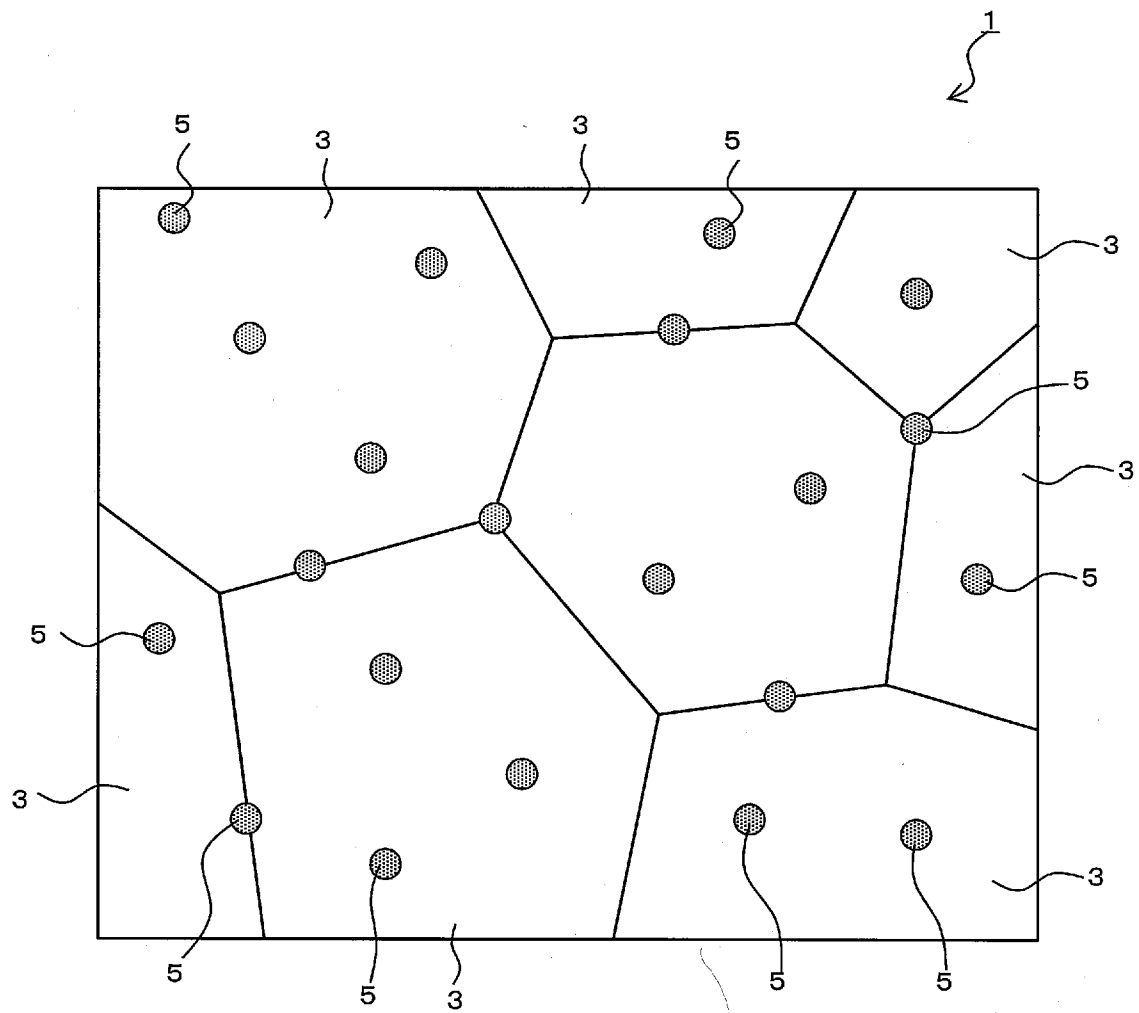
- [0158] 1 …… 電解銅箔
3 …… 結晶粒
5 …… 介在物
13 …… X線源
14 …… 入射X線
15 …… シャッター
17 …… モノクロメーター
19 …… 第1ピンホール
21 …… 第2ピンホール
23 …… 減衰器
25 …… 第3ピンホール
27 …… 試料
29 …… 透過X線
31 …… 散乱X線
33 …… ビームストッパー
35 …… 検出器

請求の範囲

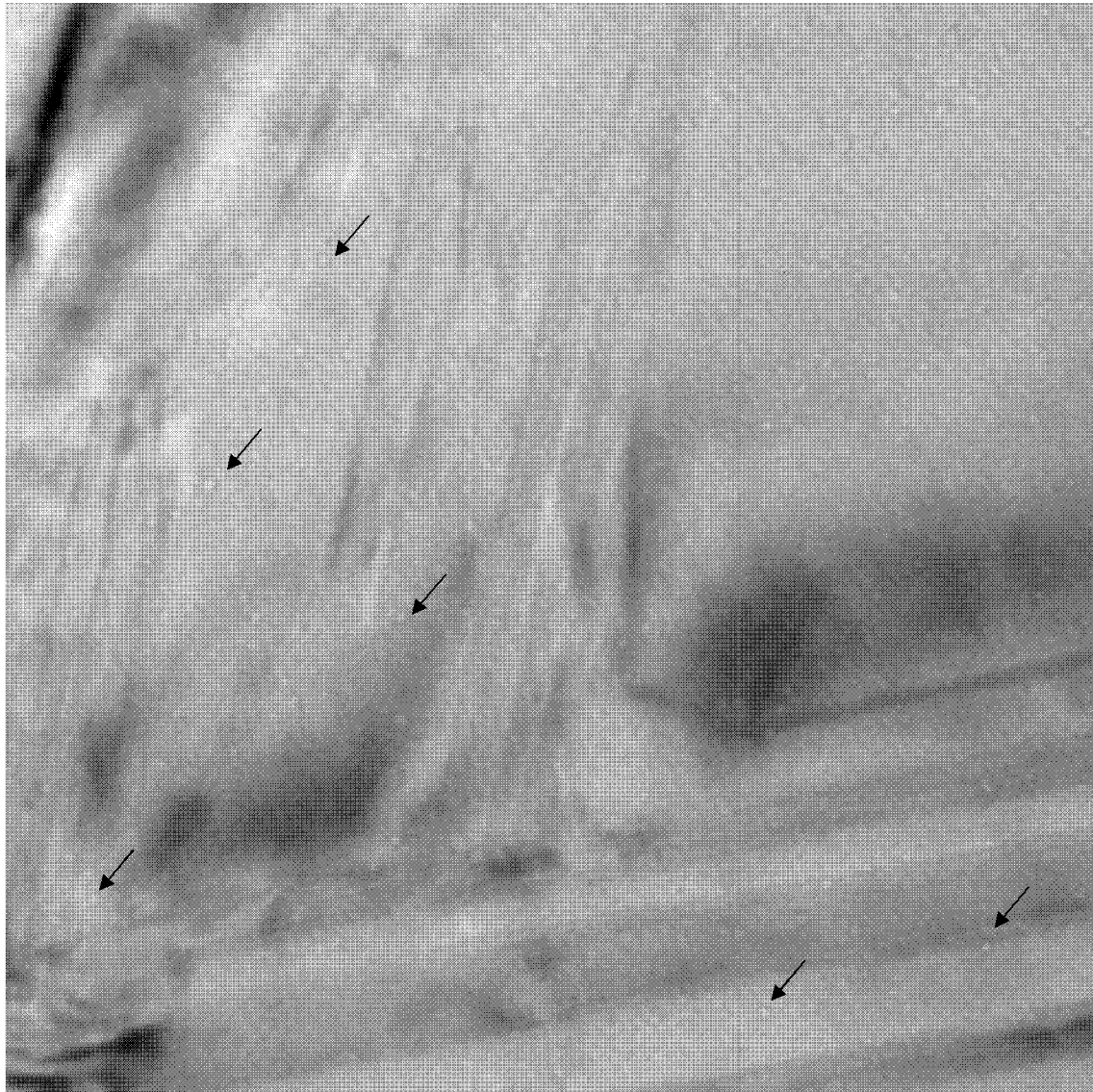
- [請求項1] 銅の結晶粒の内部又は銅の結晶粒同士の粒界に、平均粒径0.5～100nmの介在物を有し、
前記介在物が無機化合物及び／又は有機化合物を含み、
前記無機化合物が、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素の酸化物を含み、
前記有機化合物が、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素からなる群から選ばれる一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含む
ことを特徴とする電解銅箔。
- [請求項2] 前記結晶粒の平均粒径が100～600nmであることを特徴とする請求項1に記載の電解銅箔。
- [請求項3] 前記介在物の平均粒径が0.5～50nmであることを特徴とする請求項1に記載の電解銅箔。
- [請求項4] 前記介在物の平均粒径が0.5～20nmであることを特徴とする請求項3に記載の電解銅箔。
- [請求項5] 前記介在物が無機化合物を含み、
前記電解銅箔中の金属元素の含有量が10～2610ppmであることを特徴とする請求項1に記載の電解銅箔。
- [請求項6] 前記電解銅箔中の塩素の含有量が、1ppm未満であることを特徴とする請求項1に記載の電解銅箔。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の電解銅箔からなる集電体と、
前記集電体の表面に形成された、電極活物質を有する電極活物質層と、
を有することを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項8] 請求項7に記載の非水電解質二次電池用電極を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

- [請求項9] 硫酸と硫酸銅とを含む硫酸－硫酸銅系電解液に、無機化合物を含む水溶液及び／又は有機化合物を含む水溶液を添加し、
- 前記電解液を用いて電解析出して電解銅箔を製造し、
- 前記無機化合物を含む水溶液が、タングステン、モリブデン、チタン、テルルからなる群から選ばれる一つ以上の金属元素の塩を溶解した水溶液であり、
- 前記有機化合物を含む水溶液が、チオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1, 3－ジメチル－2－チオ尿素、1, 3－ジエチル－2－チオ尿素からなる群から選ばれる一つ以上のチオ尿素系有機化合物を含む水溶液であることを特徴とする電解銅箔の製造方法。
- [請求項10] 前記電解液中の塩化物イオン濃度が3 mg／L未満であることを特徴とする請求項9に記載の電解銅箔の製造方法。

[図1]



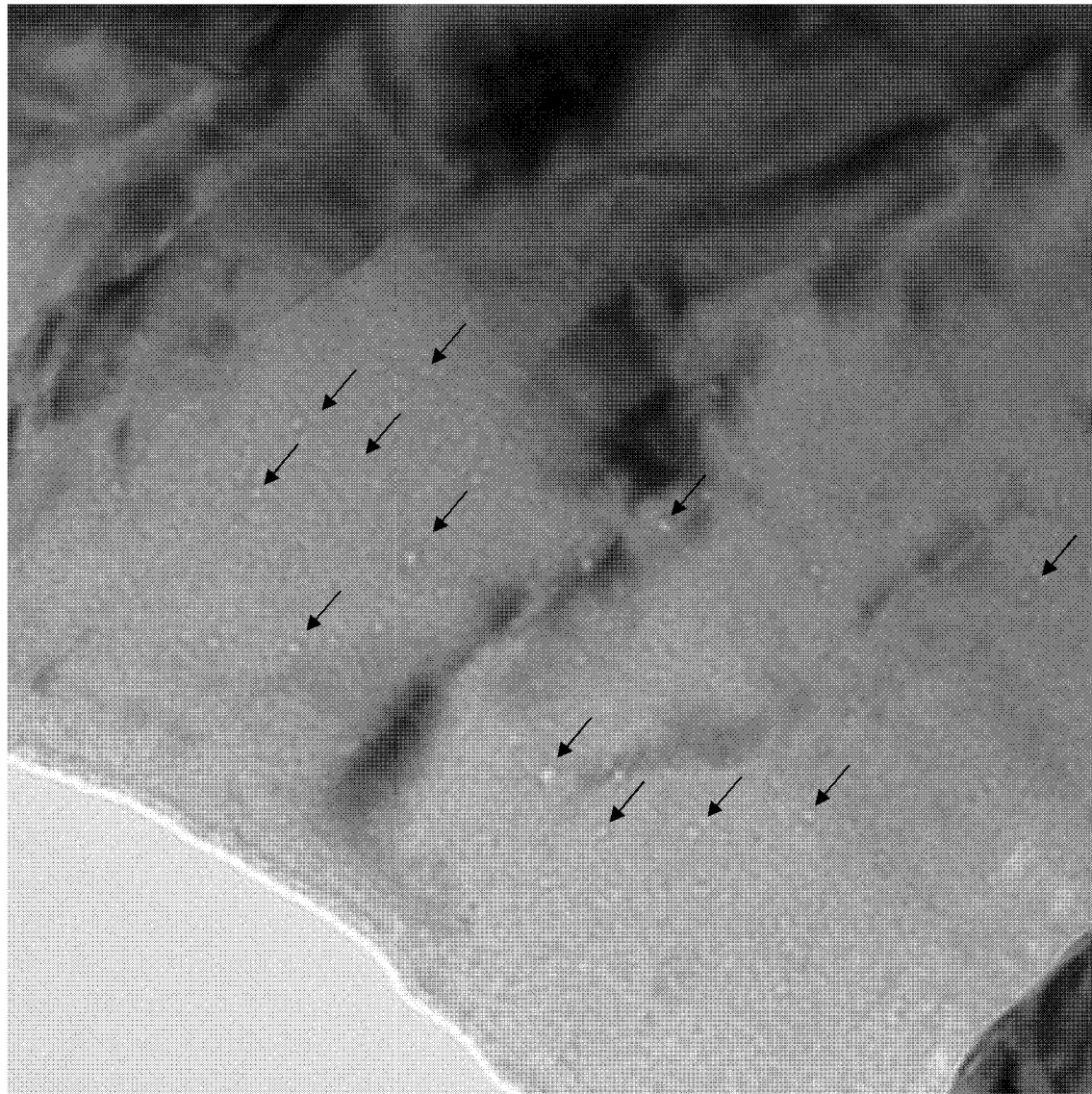
[図2]



50nm

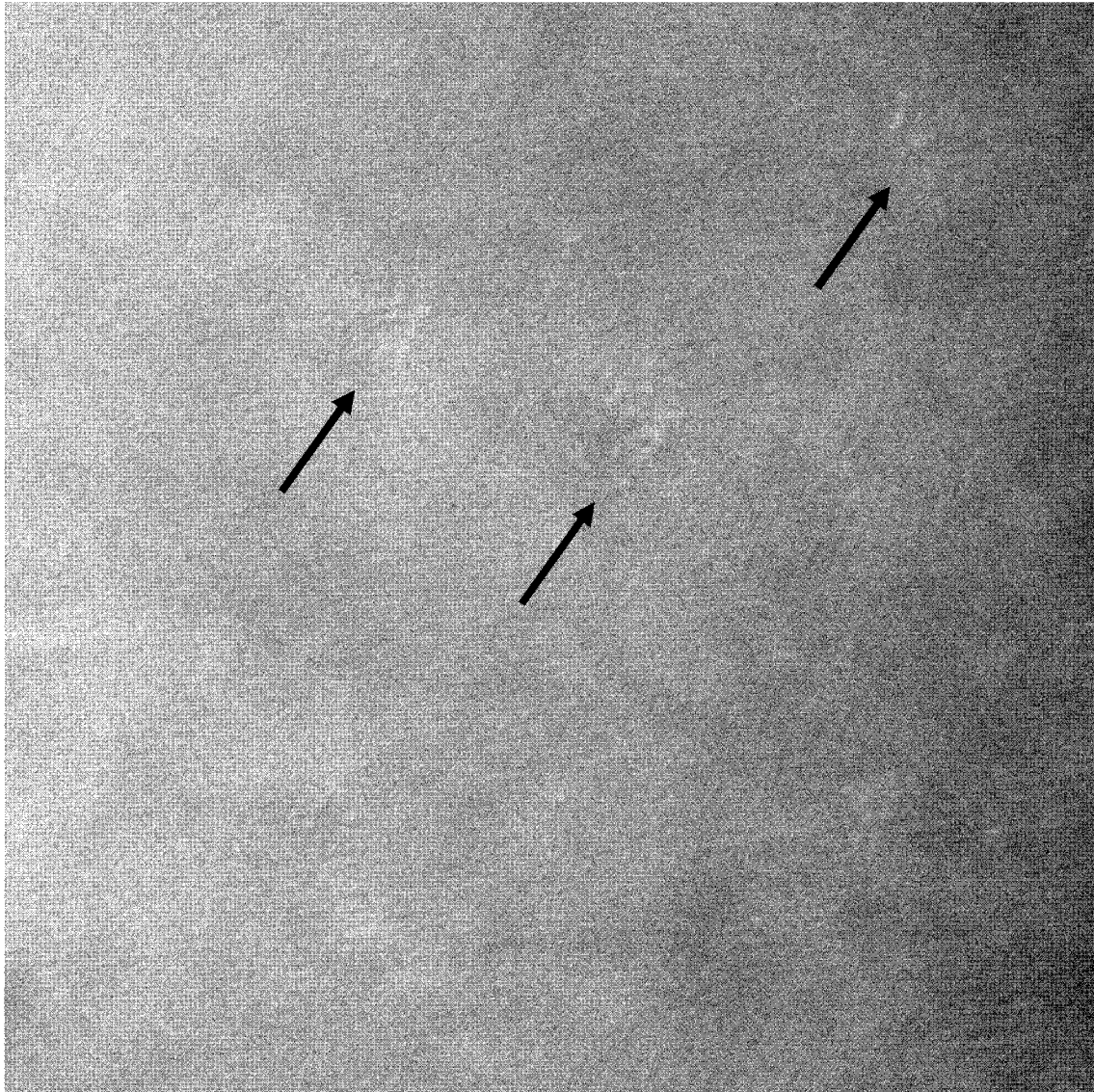


[図3]



50nm

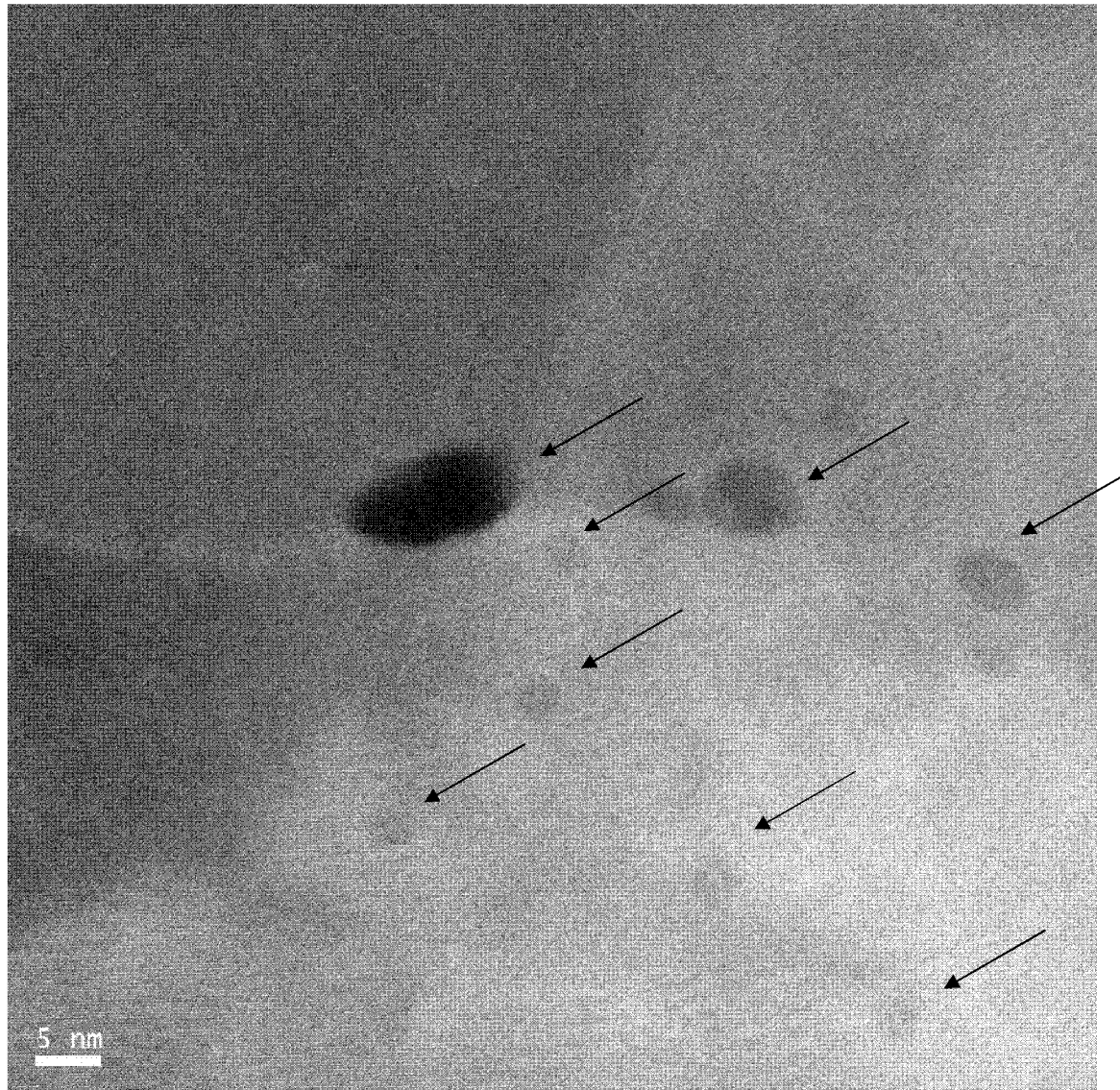
[図4]



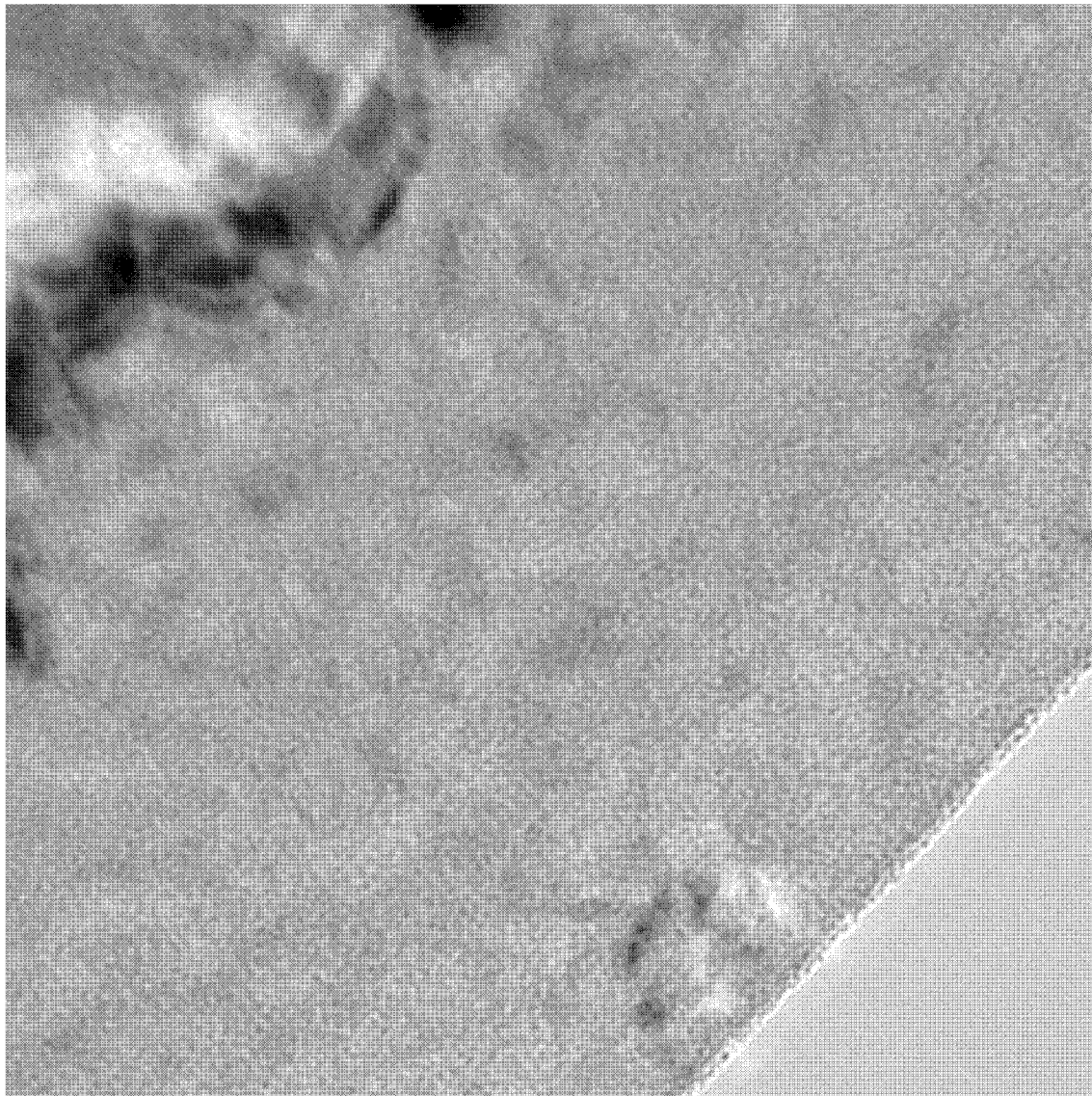
2nm



[図5]



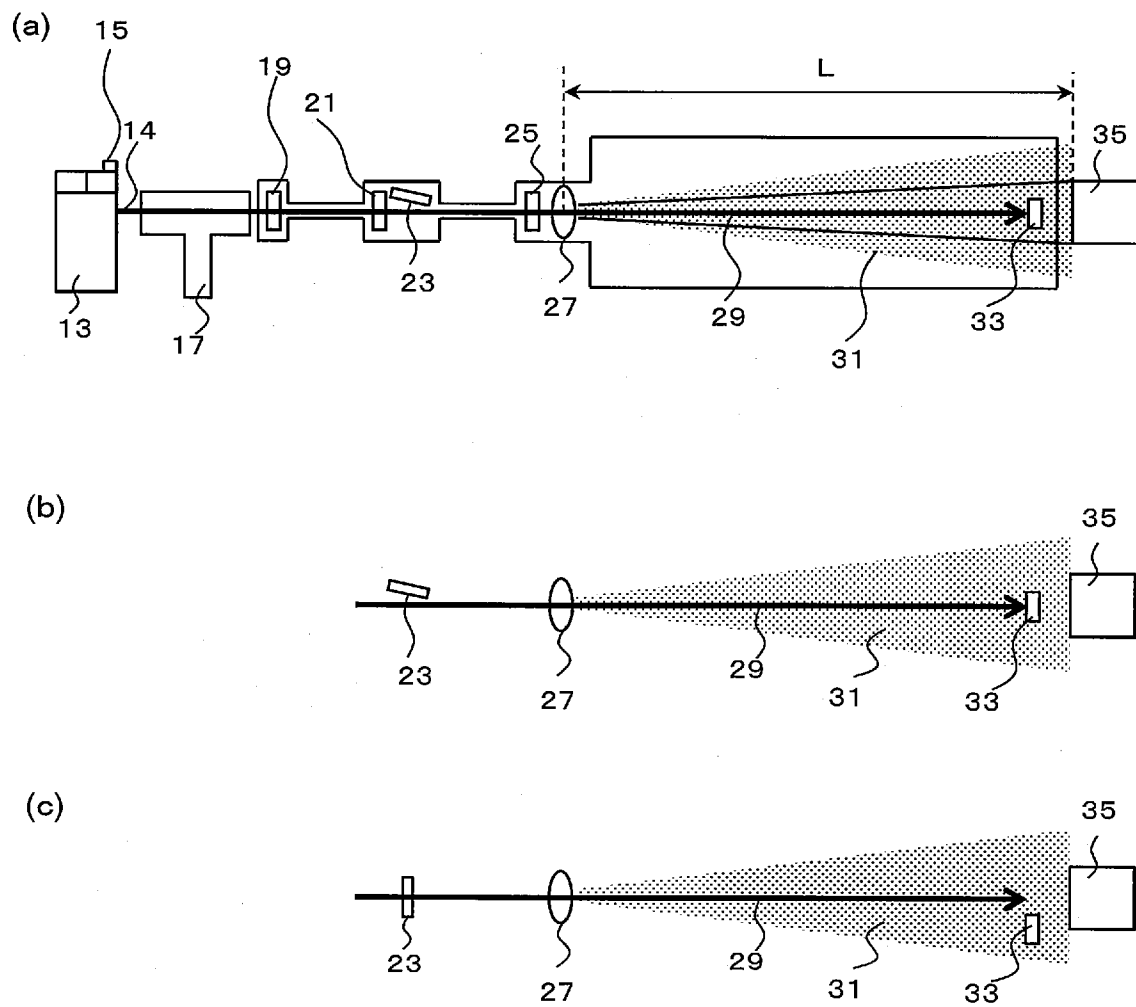
[図6]



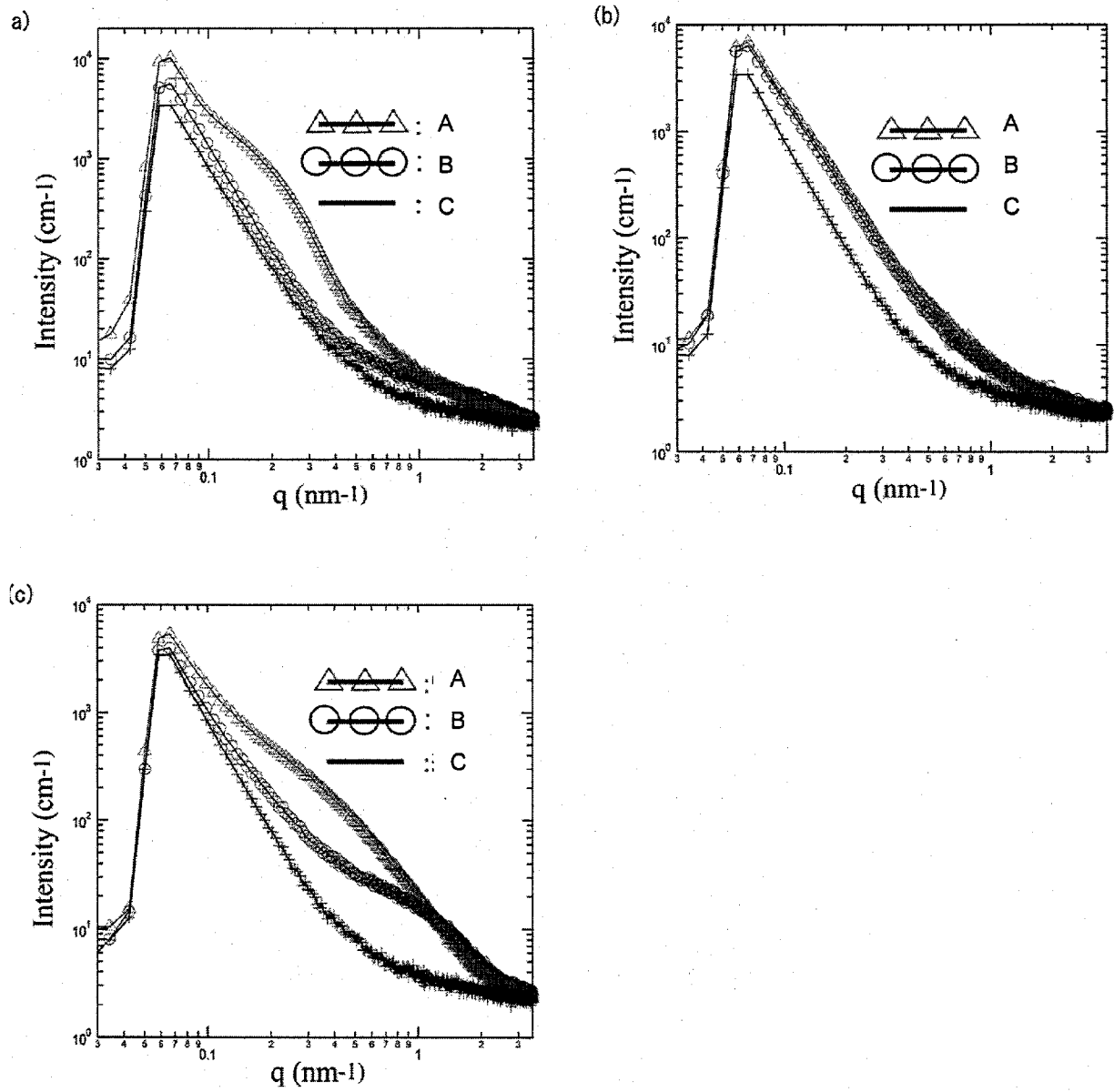
50nm



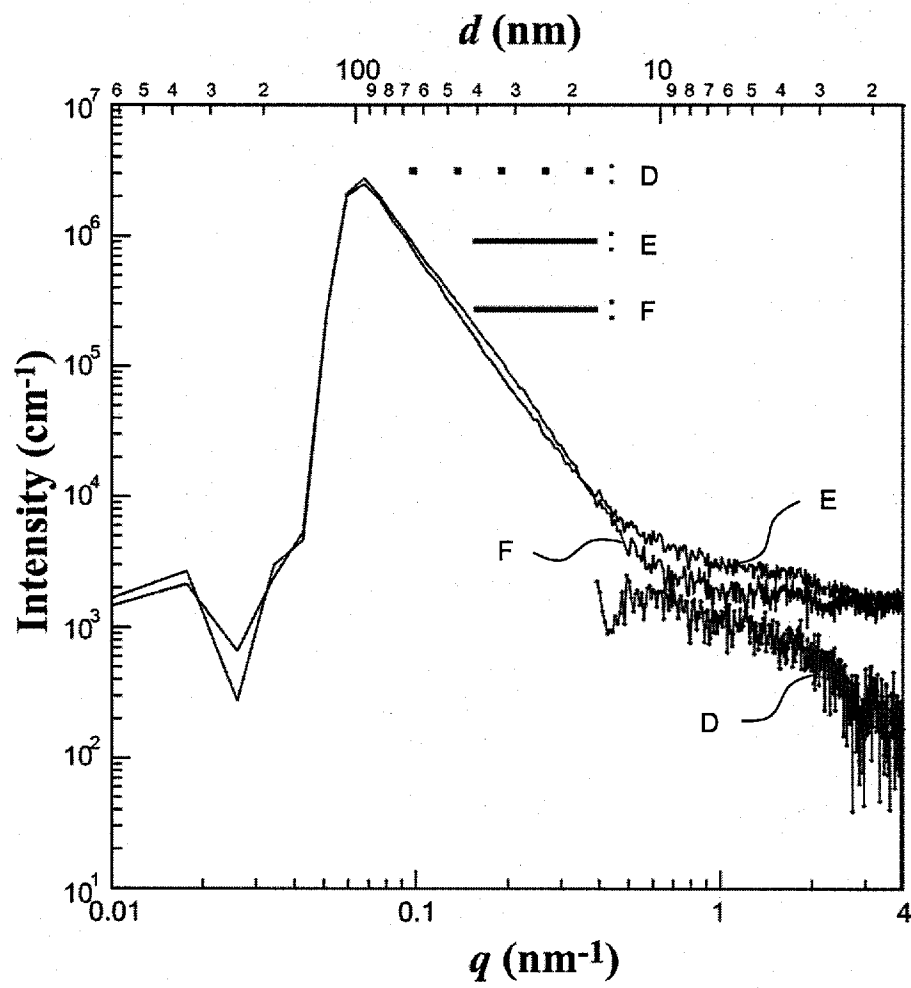
[図7]



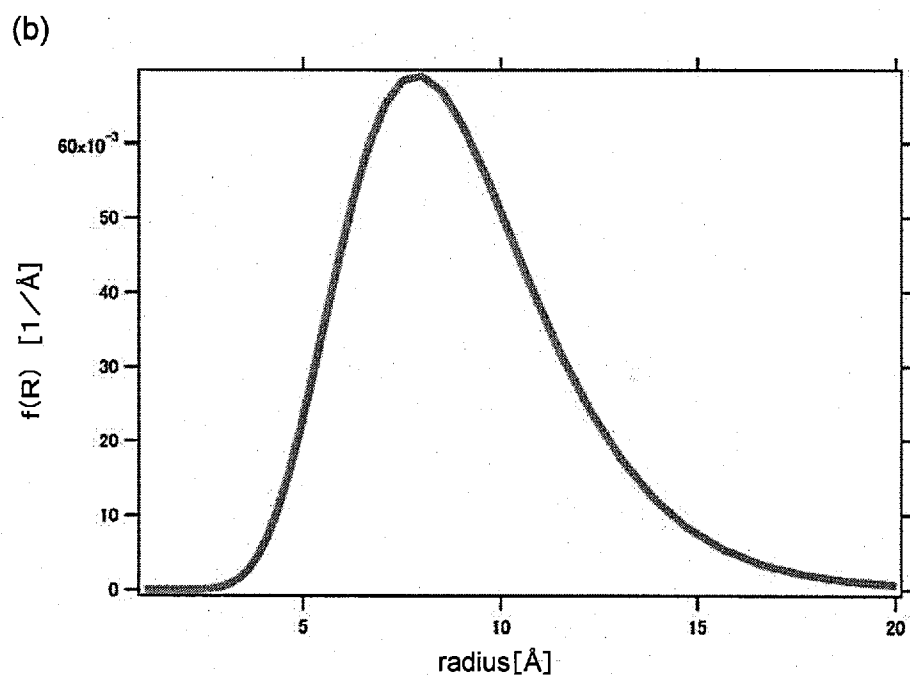
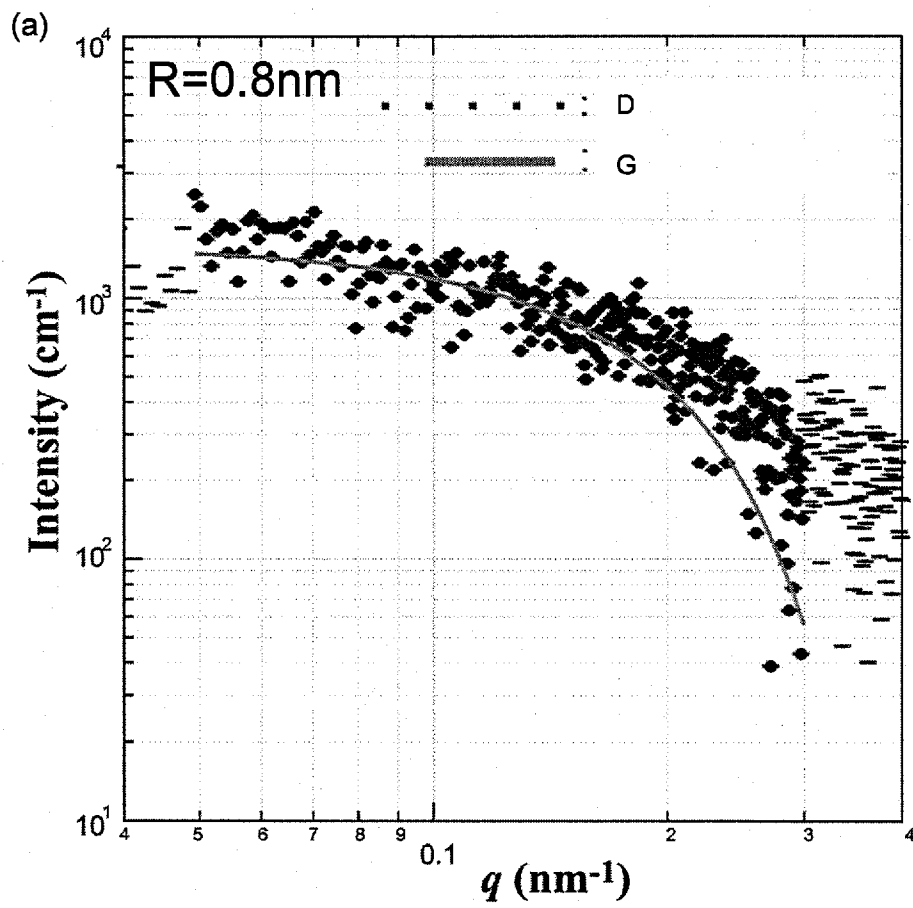
[図8]



[図9]

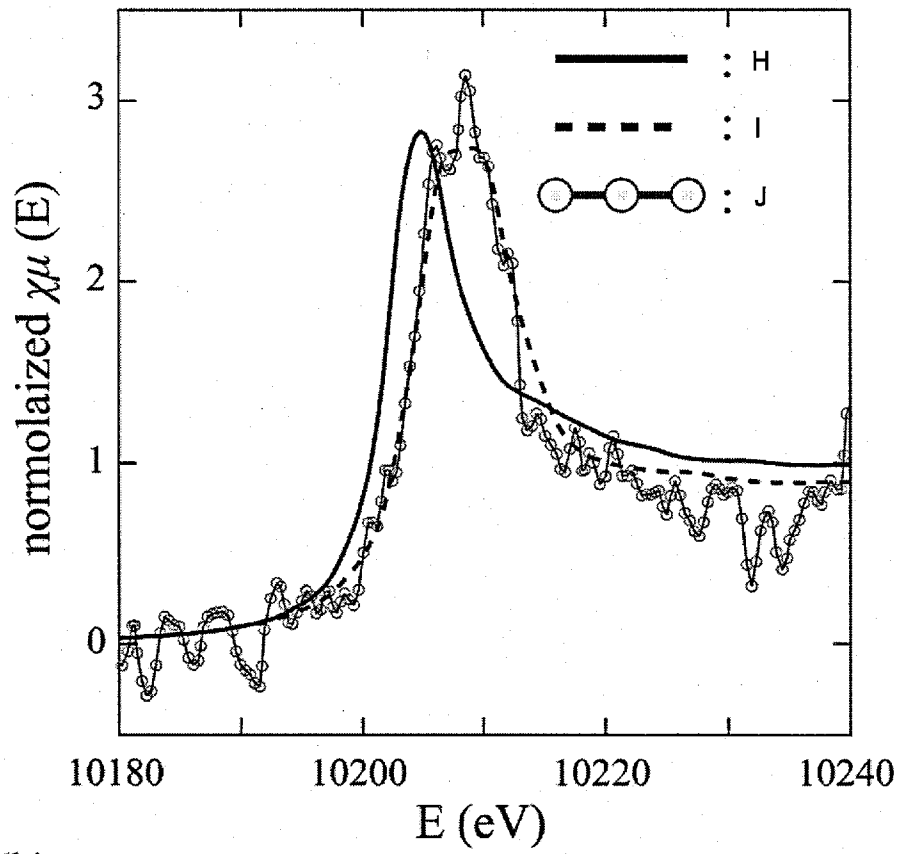


[図10]

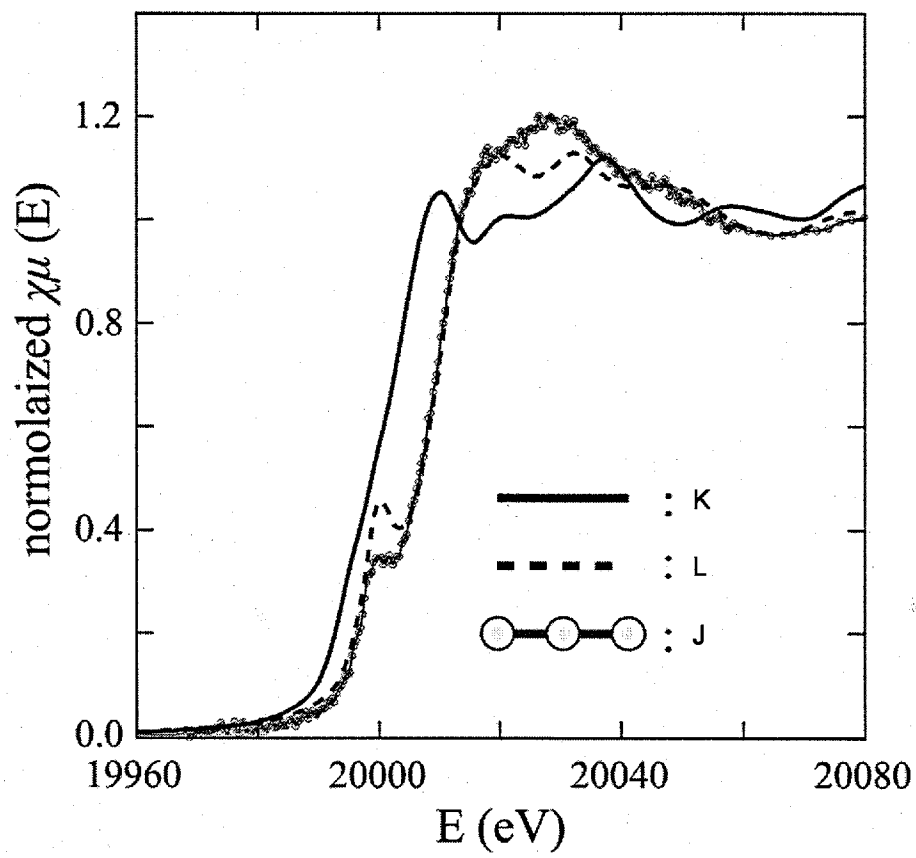


[図11]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/04(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C22C9/00(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)

C25D1/04, C22C1/10, C22C9/00, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2007-294923 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0011] to [0013] (Family: none)	1-5, 9 6-8, 10
Y	WO 2010/110259 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraph [0017] & US 2011/0311834 A1 & CN 102348835 A & TW 201037105 A & KR 10-2011-0132421 A	6, 10

☒ 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 April, 2014 (02.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-151106 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), paragraphs [0001], [0018], [0040] to [0044] & WO 2012/091060 A1 & TW 201301641 A	7-8
A	JP 2012-201923 A (LIXIL Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2006-066173 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text; all drawings & US 2006/0046148 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D1/04(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C22C9/00(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. C25D1/04, C22C1/10, C22C9/00, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2007-294923 A（日鉱金属株式会社）2007. 11. 08, 第 11-13 段落	1-5, 9
Y	（ファミリーなし）	6-8, 10
Y	WO 2010/110259 A1（J X 日航日石金属株式会社）2010. 09. 30, 第 17 段落 & US 2011/0311834 A1 & CN 102348835 A & TW 201037105 A & KR 10-2011-0132421 A	6, 10

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

長谷部 智寿

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 3 3 9

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
Y	JP 2012-151106 A (古河電気工業株式会社) 2012. 08. 09, 第 1, 18, 40-44 段落 & WO 2012/091060 A1 & TW 201301641 A	7-8
A	JP 2012-201923 A (株式会社 L I X I L) 2012. 10. 22, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-066173 A (新神戸電機株式会社) 2006. 03. 09, 全文全図 & US 2006/0046148 A1	1-10