

(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
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/050331 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 7/06 (2006.01) *C25D 5/50* (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01) *H01B 5/02* (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034835

(22) 国際出願日: 2019年9月4日(04.09.2019)

(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 2018-166676 2018年9月6日(06.09.2018) JP

(71) 出願人: 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).

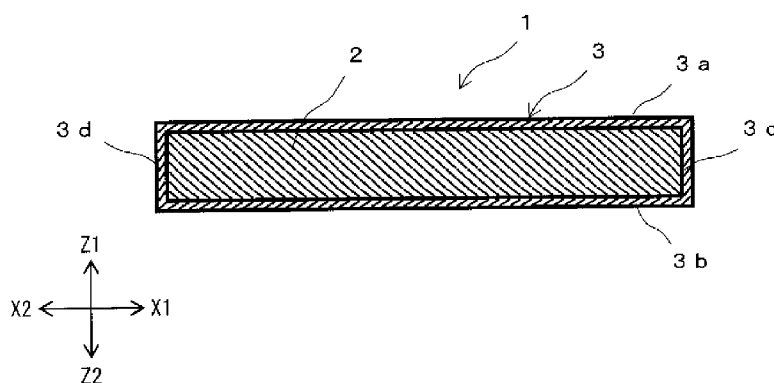
(72) 発明者: 浅田 賢 (ASADA Ken); 〒5640043 大阪府吹田市南吹田二丁目19番1号 株式会社日立金属ネオマテリアル内 Osaka (JP).

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

(54) Title: NICKEL-COATED COPPER FOIL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ニッケル被覆銅箔およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are: a nickel-coated copper foil suitable for mass production such that YAG laser welding can be used and electrical resistivity (volume resistivity) is reduced, by forming a nickel plating layer having a thickness of 0.5 μm or less on a surface of a copper foil by means of nickel plating; and a method for producing same. This nickel-coated copper foil has an overall thickness of 200 μm or less, and has a copper layer which comprises Cu or a Cu alloy and a nickel plating layer comprising Ni or a Ni alloy that covers the surface of the copper foil. The nickel plating layer has a thickness of 0.01-0.5 μm . The surface of the nickel plating layer has an a^* value of 0-10 and a b^* value of 0-14 in the $L^*a^*b^*$ color coordinate system determined by a SCI measurement method carried out in accordance with JIS Z 8722. The nickel-coated copper foil is obtained by subjecting a copper foil to a nickel plating treatment so that the nickel plating thickness is 0.01-0.5 μm , the a^* value is 0-10 and the b^* value is 0-14.

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：銅箔の表面にNiめっきにより0.5μm以下の厚みのニッケルめっき層を形成することによって、電気抵抗率（体積抵抗率）を小さくしながらYAGレーザー溶接の適用を可能にした、量産に適する、ニッケル被覆銅箔およびその製造方法を提供する。全体の厚みが200μm以下で、CuまたはCu合金からなる銅層と、銅箔の表面を被覆するNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層とを有し、ニッケルめっき層の厚みが0.01μm以上0.5μm以下で、ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まるL*a*b*表色系におけるa*値が0以上10以下で、b*値が0以上14以下である、ニッケル被覆銅箔とする。ニッケル被覆銅箔は、銅箔に対して、厚みが0.01μm以上0.5μm以下、a*値が0以上10以下、b*値が0以上14以下となるように、Niめっき処理を行うことで得られる。

明 細 書

発明の名称： ニッケル被覆銅箔およびその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、ニッケル被覆銅箔およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、例えばリチウムイオン二次電池などの各種電池のリードや負極集電体には、導電材料として、Cu（銅）またはCu合金からなる銅箔、Ni（ニッケル）またはNi合金からなるニッケル箔、CuまたはCu合金からなる銅層とNiまたはNi合金からなるニッケル層とからなる3層構造（ニッケル層／銅層／ニッケル層）のクラッド箔が用いられている。導電材料としては、電気抵抗率が小さく、加工性、耐食性および溶接性がよい材料が望まれている。例えば、Cuが99質量%以上の銅箔の電気抵抗率は約 $1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Niが99質量%以上のニッケル箔の電気抵抗率は約 $7.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるので、ニッケル箔と比べて、銅箔は電気抵抗率が小さく導電性がよい。一方、ニッケル箔は、銅箔と比べて、加工性、耐食性および溶接性がよい。また、クラッド箔は、一般にニッケル層の厚みが大きく、耐食性の観点では銅層の端面が露出しているのでニッケル箔よりも不利である。

[0003] 例えば、特許文献1には、CuまたはCu合金からなるリードタブ材（ニッケル被覆銅箔）が開示されている。このリードタブ材の表面には、Niからなるニッケル層がNiめっきまたはNi蒸着によって設けられている。このニッケル層の厚みは、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲とされている。このリードタブ材は、抵抗溶接、レーザー溶接および超音波溶接などの通常の溶接が容易になるとされている。抵抗溶接および超音波溶接は、物理的接触を伴う接合方法である。そのため、接合部に到る接触部品（電極や振動子など）の進入ルートが必要になるし、接触部品の形状制約および消耗時の交換作業が必要になる。一方、レーザー溶

接は、物理的接触を伴わない接合方法であるため、接合部に到るレーザー光の照射ルートがあれば極めて小さな接合部であっても溶接することができる。レーザー溶接は、他の熱源による溶接と比べて、溶接ビード幅、熱影響幅、熱ひずみおよび熱変形が小さく、高精度かつ高品質の接合が可能である。したがって、リードや負極集電体に用いられる導電材料には、レーザー溶接が適用可能であることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2-256158号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レーザー溶接において、YAGレーザー光（波長1064nm）は汎用されている。銅箔は、表面酸化膜を除去して平滑表面（算術的平均粗さRaが0.02μm程度）とした場合、YAGレーザー光の反射率（約20℃の大気雰囲気下での垂直入射）が90%を超える。そのため、このような銅箔をYAGレーザー溶接により接合する場合、パワー密度を十分に大きくして照射する必要がある。ところが、銅箔が溶融状態になると反射率が急激に低下するため、溶融銅に作用するYAGレーザー光のパワー密度が溶接に必要なレベルをはるかに凌駕することになる。これにより、溶融銅が蒸発し、レーザー溶接部に大きな孔や窪みが形成される問題がある。この銅箔の反射率に起因する問題に対して、特許文献1に開示されるリードタブ材（ニッケル被覆銅箔）の適用が有効であると考えられる。しかし、抵抗溶接による評価結果を開示するだけの特許文献1の記載から、このリードタブ材に対してレーザー溶接が適用可能か容易に解することができない。

[0006] また、リードや負極集電体に用いられる導電材料には電気抵抗率（体積抵抗率）が小さい材料が望まれているため、電気抵抗率が大きいニッケル層の割合をより小さくしたニッケル被覆銅箔が必要になる。例えば、ニッケル層

の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以下で、全体の厚みが $20\mu\text{m}$ 以下（銅層の厚みが $19\mu\text{m}$ 以下）のニッケル被覆銅箔である。ここで、特許文献1の実施例1に示される $5\mu\text{m}$ の厚みのニッケル層はニッケルめっきにより形成されているが、実施2に示される $0.1\mu\text{m}$ の厚みのニッケル層はNi蒸着により形成されている。このように、従来、リードタブ材の表面に厚みが小さい例えば $0.1\mu\text{m}$ 以下のニッケル層の形成にはNi蒸着が適用されている。これは、厚みが小さいニッケル層をニッケルめっきにより緻密に形成するのが容易でないからであり、例えば $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚みの緻密な組織のニッケルめっき層を安価に形成することができる量産に好適な実用技術は一般に知られていない。また、ニッケル層の形成にNi蒸着を適用した場合、リードや負極集電体に用いられる導電材料が大きくコストアップする問題がある。

[0007] この発明の1つの目的は、電気抵抗率（体積抵抗率）を小さくしながらYAGレーザー溶接の適用を可能にした、量産に適する、ニッケル被覆銅箔およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記した課題の解決のため、ニッケルめっきによるニッケルめっき層を最適化すべく鋭意検討し、銅箔を被覆するニッケルめっき層が緻密な組織であるよりもむしろ比較的粗な組織であることの有意性を見出し、この発明に想到した。

[0009] この発明に係るニッケル被覆銅箔は、全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔であって、CuまたはCu合金からなる銅層と、前記銅層の表面を被覆するNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層とを有し、前記ニッケルめっき層の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、前記ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まる $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値が0以上10以下であり、 b^* 値が0以上14以下である。

[0010] 前記ニッケルめっき層の厚みが $0.03\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0011] 前記ニッケルめっき層の厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0012] J I S C 2 5 2 5 に準拠する4端子法により室温環境下で求まる体積抵抗率が $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

[0013] 上記したニッケル被覆銅箔は、この発明に係るニッケル被覆銅箔の製造方法、により得られる。具体的には、全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔の製造方法であって、CuまたはCu合金からなる銅箔の表面にめっき処理によりNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層を形成する工程を含み、前記ニッケルめっき層の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下となり、前記ニッケルめっき層の表面のJ I S Z 8 7 2 2 に準拠するSC I方式の測定方法で求まる $L*a*b$ 表色系における a *値が0以上10以下および b *値が0以上14以下の範囲となるように、前記めっき処理を行う。

[0014] 前記めっき処理後に、前記ニッケルめっき層の表面のJ I S Z 8 7 2 2 に準拠するSC I方式の測定方法で求まる $L*a*b$ 表色系における a *値が0以上10以下および b *値が0以上14以下の範囲となるように、熱処理を行うことが好ましい。

発明の効果

[0015] この発明によれば、銅箔の表面にNiめっきにより $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚みのニッケルめっき層を形成することによって、電気抵抗率（体積抵抗率）を小さくしながらYAGレーザー溶接の適用を可能にした、量産に適する、ニッケル被覆銅箔およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]この発明に係るニッケル被覆銅箔（ニッケルめっき層／銅層／ニッケルめっき層）の実施形態の一例について、その層構成を模式的に示す図である。

[図2]この発明に係るニッケル被覆銅箔（ニッケルめっき層／銅層／ニッケルめっき層）の実施形態の一例（変形例）について、その層構成を模式的に示す図である。

[図3]この発明に係るニッケル被覆銅箔の実施形態の一例について、ニッケルめっき層の厚みと、 L^* 値、 a^* 値および b^* 値との関係を示す図（グラフ）である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、この発明に係るニッケル被覆銅箔およびその製造方法について、適宜図面を参照して説明する。なお、元素を意図する場合は元素記号（Cu、Niなど）で表記し、層を意味する場合は銅層、ニッケルめっき層などと表記する。また、ニッケルめっき層の表裏を区別する場合に、ニッケルめっき層（表面）、ニッケルめっき層（裏面）などと表記することがある。

[0018] （実施形態の一例）

図1に示すニッケル被覆銅箔1は、この発明に係るニッケル被覆銅箔の実施形態の一例について、その層構成を模式的に示したものである。ニッケル被覆銅箔1は、全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下である。全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下の薄い金属材料であるニッケル被覆銅箔1は、全体の厚みが $200\mu\text{m}$ を超える厚い金属材料と比べて、打抜き切断や曲げ成形などのプレス加工性がよく、形状自由度が高いため、用途に応じた形状に加工するのが容易である。そのため、全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔1は、例えばリチウムイオン二次電池などの各種電池のリードや負極集電体に用いる導電材料として好ましい。なお、この発明に係るニッケル被覆銅箔1の全体の厚み（板厚）は接触式のダイヤルゲージ（目量 $0.1\mu\text{m}$ ）を用いて、幅（板幅）は測長計（金属顕微鏡、目量 $1\mu\text{m}$ ）を用いて、それぞれ、無作為に複数回測定して求められる値（平均値）である。

[0019] ニッケル被覆銅箔1は、CuまたはCu合金からなる銅層2と、銅層2の表面を被覆するNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層3とを有している。ニッケル被覆銅箔1は、従来のニッケル箔と比べて、電気抵抗率（体積抵抗率）が小さい。そのため、電気抵抗率の観点において、ニッケル被覆銅箔1はニッケル箔よりも導電材料として好ましい。また、ニッケル被覆銅箔1は、従来の銅箔と比べて、ニッケルめっき層を有することによって機械

的強さおよび耐食性が向上されている。そのため、機械的強さおよび耐食性の観点において、ニッケル被覆銅箔 1 は銅箔よりも導電材料として好ましい。

[0020] ニッケル被覆銅箔 1 に設けられたニッケルめっき層 3 は、銅層 2 の Z 1 側の表面を被覆するニッケルめっき層 3 a、Z 2 側の表面を被覆するニッケルめっき層 3 b、X 1 側の表面を被覆するニッケルめっき層 3 c および X 2 側の表面を被覆するニッケルめっき層 3 d により構成されている。このニッケルめっき層 3 により銅層 2 の全表面が被覆されているニッケル被覆銅箔 1 は、銅層 2 の端面が外部に露出していないことによって、耐食性が向上されている。

[0021] ニッケル被覆銅箔 1 は、ニッケルめっき層 3（ニッケルめっき層 3 a、3 b、3 c および 3 d）の厚みが $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。ニッケル被覆銅箔 1 において、ニッケルめっき層 3 の厚みは電気抵抗率（体積抵抗率）に影響を及ぼす。導電材料としては電気抵抗率が小さいことが望まれるため、ニッケルめっき層 3 の厚みが $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることによって、ニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ を超える場合と比べて、電気抵抗率（体積抵抗率）が小さいニッケル被覆銅箔 1 を得ることができる。ニッケル被覆銅箔 1 は、ニッケルめっき層 3 の厚みが $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であるとともに、後述する a * 値および b * 値が所定の範囲である限り、銅層 2 の表面が散逸的に露出していてもよい。なお、ニッケルめっき層 3 の厚みは、後述する蛍光 X 線分析によって求められる厚みを意図する。この蛍光 X 線分析で求めたニッケルめっき層 3 の厚みが $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であれば、上記したように銅層 2 の表面が散逸的に露出していてもよい。このような表面形態のニッケルめっき層 3 は、例えば電解めっきやストライクめっきなどの Ni めっき処理によって形成することができる。汎用かつ簡易な電解めっきが好ましいが、厚みが小さい $0.05\ \mu\text{m}$ 以下のニッケルめっき層 3 を形成する場合は、電解めっきよりも高電流を印加して短時間処理を行う Ni ストライクめっきが適している。

[0022] ニッケル被覆銅箔1のニッケルめっき層3の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、ニッケルめっき層3の下地の銅層2が表面に露出する割合が急激に増大する傾向がある。そのため、ニッケルめっき層3の下地の銅層2の影響が顕著になってYAGレーザー光の反射率が増大するため、YAGレーザー溶接の適用が困難なニッケル被覆銅箔になる可能性がある。この観点で、ニッケル被覆銅箔1は、ニッケルめっき層3の厚みを $0.01\mu\text{m}$ 以上とし、好ましくは、後述する溶接安定性の観点から、 $0.03\mu\text{m}$ 以上とする。ニッケル被覆銅箔1のニッケルめっき層3の厚みが $0.5\mu\text{m}$ を超えるようになるとニッケルめっき組織が緻密になり銅層2の実質的な表面露出がなくなるため、ニッケル箔と同様にYAGレーザー光を用いたレーザー溶接を容易に行うことができる。しかし、Niを過度に含むために高価な導電材料になるし、過大なニッケルめっきを行うことは生産効率を阻害するので不利である。したがって、量産をより好適にする観点から、ニッケルめっき層3の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満）とする。また、ニッケル被覆銅箔1は、より安価な導電材料を提供する観点において、ニッケルめっき層3の厚みは、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\mu\text{m}$ 未満であることがより一層好ましい。なお、この発明に係るニッケル被覆銅箔1のニッケルめっき層3の厚みは、蛍光X線分析によるNi強度分析に基づいて求められる値である。

[0023] ニッケル被覆銅箔1は、例えばリチウムイオン二次電池などの各種電池のリードや負極集電体に用いる導電材料として好ましい金属材料であるために、JIS C 2525に準拠する4端子法により室温環境下で求まる体積抵抗率が $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1.9\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることがより好ましい。ニッケル被覆銅箔1は、 $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の好ましい体積抵抗率（より好ましくは $1.9\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下）であることによって、従来の銅箔（体積抵抗率が約 $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）よりも僅かに劣る可能性があるが、上記した従来のニッケル箔（体積抵抗率が約 $7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）および上記した従来のクラッド箔（体積抵抗率が約 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）と比べて、

電気抵抗率（体積抵抗率）が十分に小さい。そのため、電気抵抗率の観点において、ニッケル被覆銅箔 1 はニッケル箔よりも導電材料として好ましい。

[0024] ニッケル被覆銅箔 1 は、ニッケルめっき層 3 の表面の J I S Z 8 7 2 2 に準拠する S C I 方式の測定方法で求まる $L^* a^* b^*$ 表色系における a^* 値が 0 以上 1 0 以下であり、 b^* 値が 0 以上 1 4 以下である。このニッケルめっき層 3 の表面の L^* 値、 a^* 値および b^* 値は、銅箔（銅層 2）の表面にニッケルめっき層 3 を形成する際に調整可能であり、その後に熱処理を行う場合にも熱処理雰囲気などにより調整可能である。後述するように、ニッケルめっき層 3 の表面の a^* 値が 0 以上 1 0 以下であり、 b^* 値が 0 以上 1 4 以下であるニッケル被覆銅箔 1 を用いて Y A G レーザー光によるレーザー溶接を実施したところ、パワー密度を過度に大きくすることなく十分な接合状態を得ることができた。これは、銅箔（銅層 2）の表面に厚みが 0. 0 1 μm 以上 0. 5 μm 以下のニッケルめっき層 1 が形成されていることによって、そのニッケル被覆銅箔 1 の表面がニッケルめっき層を有さない銅箔の表面よりも Y A G レーザー光の反射率を低下させる状態になったからである。

[0025] また、図 3 を示して後述するが、レーザー溶接を行った際の溶接安定性の観点から、ニッケルめっき層 3 の表面の a^* 値は、下限が 0 以上または 1 以上であればよく、上限は 1 0 以下であれば制限されず、例えば、8 以下、6 以下または 4 以下などであってよく、3 以下であってよい。同様の観点から、ニッケルめっき層 3 の表面の b^* 値は、上限が 1 4 以下または 1 2 以下であればよく、下限は 0 以上であれば制限されず、例えば、2 以上、4 以上または 6 以上などであってよく、8 以上であってよい。こうした a^* 値および b^* 値を呈するニッケル被覆銅箔 1 0 を用いることにより、Y A G レーザー光による溶接安定性に優れたレーザー溶接を実施することができる。

[0026] ここで、S C I (S p e c u l a r C o m p o n e n t s I n c l u d e) 方式は、正反射光を含む拡散反射光（全反射光）を測定する方式である。正反射光および拡散反射光は被測定物の表面性状（特に表面粗さ）によ

って反射する角度および光量（強度）が変化しやすいが、全反射光を測定する S C I 方式によれば被測定物そのものの色（物体色）の評価を行うことができる。そのため、S C I 方式で求まる L * 値、a * 値および b * 値は、その物体の表面状態すなわち表面粗さの影響を受けにくい。また、L * a * b * 表色系は、明度を表す指標 L * と、色相および彩度を示す指標（色度）a * および b * とで構成される。L * は、明るさ（明度）を表す指標であり、0（黒色）から 100（白色）の間の値になる。a * は、赤色（正值）から緑色（負値）の間の色度を表す指標である。b * は、黄色（正值）から青色（負値）の間の色度を表す指標である。a * と b * の組合せ（a * , b * ）を座標軸で定義することによって、原点（0, 0）からの距離（ベクトルの長さ）により彩度を、ベクトルの向きにより色相を表すことができる。

[0027] 上記した観点から、上地となるニッケルめっき層 3 の厚みに起因して下地となる銅層 2 の表面露出の度合いが変化することによって得られる上記したニッケル被覆銅箔 1 の表面状態は、その表面状態に固有の物体色を呈するため、L * a * b * 表色系における a * 値および b * 値を用いて一義性のある色として評価することができる。なお、上地を構成する N i（金属ニッケル）の a * 値および b * 値がともに 0 以上であり、下地を構成する C u（金属銅）の a * 値および b * 値がともに 0 以上であることから、ニッケル被覆銅箔 1 の表面（ニッケルめっき層 3 の表面）の a * 値および b * 値はともに負値にならず、0 以上になる。

[0028]（実施形態の変形例）

図 2 に示すニッケル被覆銅箔 10 は、この発明に係るニッケル被覆銅箔の実施形態の変形例について、その層構成を模式的に示したものである。ニッケル被覆銅箔 10 は、全体の厚みが 200 μ m 以下である。ニッケル被覆銅箔 10 は、C u または C u 合金からなる銅層 11 と、N i または N i 合金からなるニッケルめっき層 12、13 を有している。ニッケルめっき層 12 は銅層 11 の Z 1 側の表面を被覆し、ニッケルめっき層 13 は銅層 11 の Z 2 側の表面を被覆している。ニッケル被覆銅箔 10 は、図 1 に示すニッケル被

覆銅箔 1 とは異なり、X 1 側の側面および X 2 側の側面において銅箔 1 1 が露出している。なお、図 2 に示すように側面において銅箔 1 1 が露出しているニッケル被覆銅箔 1 0 であっても、全体の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるため、実用上、耐食性に起因する問題が生じるのは稀である。

[0029] ニッケル被覆銅箔 1 0 のニッケルめっき層 1 2、1 3 の厚みは、いずれも、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、その理由は上記したニッケル被覆銅箔 1 の場合と同様である。このニッケルめっき層 1 2、1 3 は、ニッケルめっき層 1 2、1 3 の厚みが $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であるとともに、上記した a * 値および b * 値が所定の範囲である限り、銅層 1 1 の表面が散逸的に露出していてもよい。なお、ニッケルめっき層 1 2、1 3 の厚みは、後述する蛍光 X 線分析によって求められる厚みを意図する。この蛍光 X 線分析で求めたニッケルめっき層 1 2、1 3 の厚みが $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、上記したように銅層 1 1 の表面が散逸的に露出していてもよい。ニッケル被覆銅箔 1 0 のニッケルめっき層 1 2、1 3 の厚みは、上記したニッケル被覆銅箔 1 の場合と同様な理由で、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上とし、好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上とする一方、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とし、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満とし、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とし、より一層好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満とする。

[0030] ニッケル被覆銅箔 1 0 は、J I S C 2525 に準拠する 4 端子法により室温環境下で求まる体積抵抗率が、上記したニッケル被覆銅箔 1 と同様な理由で、 $2\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1.9\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0031] ニッケル被覆銅箔 1 0 は、上記した実施形態の一例の場合と同様に、電気抵抗率（体積抵抗率）が小さく、適度な機械的強さを有し、加工が容易である。そのため、銅層 1 1 の表裏面にニッケルめっき層 1 2、1 3 を有するニッケル被覆銅箔 1 0 は、例えばリチウムイオン二次電池などの各種電池のリードや負極集電体に用いる導電材料として好ましい金属材料となる。

[0032] また、ニッケル被覆銅箔 1 0 は、上記したニッケル被覆銅箔 1 と同様な理

由で、ニッケルめっき層 12、13 の表面の J I S Z 8722 に準拠する S C I 方式の測定方法で求まる L * a * b * 表色系における a * 値が 0 以上 10 以下であり、b * 値が 0 以上 14 以下である。このニッケルめっき層 12、13 の表面の L * 値、a * 値および b * 値は、銅箔（銅層 11）の表面にニッケルめっき層 12、13 を形成する際に調整可能であり、その後に熱処理を行う場合にも熱処理雰囲気などにより調整可能である。ニッケル被覆銅箔 10 は、上記したニッケル被覆銅箔 1 と同様に、レーザー溶接を行った際の溶接安定性の観点から、ニッケルめっき層 12、13 の表面の a * 値は、下限が 0 以上または 1 以上であればよく、上限は 10 以下であれば制限されず、例えば、8 以下、6 以下または 4 以下などであってよく、3 以下であってよい。同様の観点から、ニッケルめっき層 3 の表面の b * 値は、上限が 14 以下または 12 以下であればよく、下限は 0 以上であれば制限されず、例えば、2 以上、4 以上または 6 以上などであってよく、8 以上であってよい。こうした a * 値および b * 値を呈するニッケル被覆銅箔 10 を用いることにより、Y A G レーザー光による溶接安定性に優れたレーザー溶接を実施することができる。

[0033] 次に、この発明に係るニッケル被覆銅箔の製造方法について、実施形態の一例として図 1 に示したニッケル被覆銅箔 1 を参照して説明する。

[0034] この発明に係るニッケル被覆銅箔の製造方法は、全体の厚みが $200\ \mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔 1 を製造するための方法であり、Cu または Cu 合金からなり、後に銅層 2 となる銅箔の表面にめっき処理により Ni または Ni 合金からなるニッケルめっき層 3 を形成する工程を含む。この Cu または Cu 合金からなる銅箔は、後のめっき処理により形成されるニッケルめっき層 3 の厚み分だけニッケル被覆銅箔 1 の全体の厚みが大きくなることを考慮して準備される。この銅箔の厚みは、ニッケル被覆銅箔 1 の全体の厚みよりも、ニッケルめっき層 3（ニッケルめっき層 3a、3b）の合計の厚み分だけ小さい。この銅箔の表面に、めっき処理により Ni または Ni 合金からなるニッケルめっき層（ニッケルめっき層 3a、3b、3c、3d）を形

成する。このめっき処理は、形成するニッケルめっき層3の厚みに応じて、例えば、電解めっき、ストライクめっきまたは無電解めっきなど、一般に知られた各種のめっき処理から選択することができる。例えば、無電解めっきを採用すれば、少量（例えば5%以下）のP（リン）を含むニッケルめっき層を形成することができる。なお、厚みが0.05 μm 以下のニッケルめっき層3を形成する場合は、高電流を印加して短時間処理を行う、ストライクめっきが適している。

[0035] 上記しためっき処理は、ニッケルめっき層3の厚み（ニッケルめっき層3 a、3 bのそれぞれの厚み）が0.01 μm 以上0.5 μm 以下となるように行う。また、上記しためっき処理は、ニッケルめっき層3の表面（ニッケルめっき層3 a、3 bのそれぞれの表面）のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まるL*a*b*表色系におけるa*値が0以上10以下（好ましくは9以下、より好ましくは7以下）となり、b*値が0以上14以下（好ましくは12.5以下、より好ましくは12以下）となるように行う。なお、この発明では、ニッケルめっき層3 c、3 dのそれぞれの厚みは、特に制限されない。

[0036] この発明では、上記しためっき処理後に、熱処理を行うことができる。熱処理を行う場合は、ニッケルめっき層3の表面（ニッケルめっき層3 a、3 bのそれぞれの表面）の上記a*値が0以上10以下となり、b*値が0以上14以下となるように行う。熱処理の保持温度は、例えば、銅（銅層2）の再結晶温度を超える温度（例えば500℃超）から銅層2が溶融しない温度（例えば1000℃）以下の範囲で設定するのがよい。この保持温度は、好ましくは500℃を超えて900℃以下、より好ましくは500℃を超えて800℃以下、より一層好ましくは500℃を超えて700℃以下である。また、熱処理を行う場合は、非酸化性雰囲気で行うのがよく、例えば窒素ガスまたはアルゴンガスなどの非酸化性ガスを導入し、熱処理炉内の酸素濃度および露点が可能な限り低減された雰囲気がよい。

[0037] 上記した観点から、ニッケル被覆銅箔1に対して熱処理を行う場合は、熱

処理後のニッケル被覆銅箔 1 のニッケルめっき層 3 の表面を容易に、0 以上 10 以下（好ましくは 9 以下、より好ましくは 7 以下）の a^* 値および 0 以上 14 以下（好ましくは 12.5 以下、より好ましくは 12 以下）の b^* 値となる表面状態にするために、上記の適切な保持温度を選択するとともに非酸化性雰囲気にすることによって、ニッケルめっき層 3 の過度な表面酸化および表面に露出している可能性がある銅層 2 の過度な表面酸化を抑制することが好ましい。

[0038] 続いて、実施形態の変形例として図 2 に示したニッケル被覆銅箔 10 の製造方法について、上記したニッケル被覆銅箔 1 の製造方法との相違点を主として説明する。

[0039] ニッケル被覆銅箔 10 の製造方法は、全体の厚みが $200\ \mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔 10 を製造するための方法であり、Cu または Cu 合金からなり、後に銅層 11 となる銅箔の表面にめっき処理により Ni または Ni 合金からなるニッケルめっき層 12、13 を形成する工程を含む。この Cu または Cu 合金からなる銅箔は、後のめっき処理により形成されるニッケルめっき層 12、13 の厚み分だけニッケル被覆銅箔 10 の全体の厚みが大きくなることを考慮して準備される。この銅箔の厚みは、ニッケル被覆銅箔 10 の全体の厚みよりもニッケルめっき層 12、13 の合計の厚み分だけ小さい。この銅箔の表面に、上記したニッケル被覆銅箔 1 の場合と同様にめっき処理を行うことにより、Ni または Ni 合金からなるニッケルめっき層 12、13 を形成する。

[0040] なお、上記した製造方法を経てめっき処理されたニッケル被覆銅箔は、図 1 に示すニッケル被覆銅箔 1 のように、銅層 11 の全表面にニッケルめっき層を有している。そのため、めっき処理後のニッケル被覆銅箔に対してスリット処理を行うことによって、銅層 11 の X1 側および X2 側の端部を切断する。こうした工程を経ることにより、銅層 11 の Z1 側の表面にニッケルめっき層 12 を有し、銅層 11 の Z2 側の表面にニッケルめっき層 13 を有し、X1 側および X2 側の端面において銅層 11 が露出し、所定の幅を有す

るニッケル被覆銅箔10を作製することができる。なお、めっき処理後あるいはスリット処理後に、上記したニッケル被覆銅箔1の場合と同様な熱処理を行うことができる。この場合、上記したニッケル被覆銅箔1の場合と同様に保持温度を考慮するとともに雰囲気を考慮し、熱処理後のニッケルめっき層12、13の表面のa*値およびb*値が所定の範囲になるようにする。

実施例

- [0041] 上記したニッケル被覆銅箔1の製造方法によって、図1に示すニッケル被覆銅箔1に対応するニッケル被覆銅箔を作製し、各種の評価を行った。具体的には、銅層2となる金属材料として、C1020(JIS規格)相当の約0.1mmの厚みの銅箔を準備した。この銅箔の表面に、電解めっきまたはストライクめっきにより、厚みが異なるニッケルめっき層3(ニッケルめっき層3a、3b、3c、3d)を形成し、数種のニッケル被覆銅箔1を作製した。また、一部のニッケル被覆銅箔1には、所定の条件で、熱処理を行った。
- [0042] 厚みが0.10 μ m以上のニッケルめっき層3を有するニッケル被覆銅箔1は、Niの電解めっきにより形成した。具体的には、ニッケルめっき層3を形成する銅箔に対して、アルカリ電解脱脂(液温60℃、電流密度4A/dm²、通電時間20秒)を行い、次いで酸洗(20℃~40℃の室温雰囲気下、浸漬時間15秒)を行い、その後にNiの電解めっきを行った。Niの電解めっきは、240g/L~300g/Lの硫酸ニッケルと40g/L~70g/Lの塩化ニッケルおよび30g/L~45g/Lのホウ酸を含む、pH3.8~4.2の一般的なワット浴組成を用いて行った。Niの電解めっきは、浴の温度を50℃とし、電流密度を4A/dm²とし、通電時間を6秒~60秒に変えることによって、ニッケルめっき層3の厚みを変化させた。なお、ニッケルめっき層3の厚みは、例えば、通電時間6秒で0.09 μ m、通電時間12秒で0.19 μ m、通電時間36秒で0.38 μ mおよび通電時間60秒で0.82 μ mとなった。
- [0043] また、厚みが0.10 μ m未満のニッケルめっき層3を有するニッケル被

覆銅箔 1 は、Ni のストライクめっきにより形成した。具体的には、Ni の電解めっきと同様に、ニッケルめっき層 3 を形成する銅箔に対して、アルカリ電解脱脂（液温 60℃、電流密度 4 A/dm²、通電時間 20 秒）を行い、次いで酸洗（20℃～40℃の室温雰囲気下、浸漬時間 15 秒）を行い、その後に Ni のストライクめっきを行った。Ni のストライクめっきは、240 g/L 程度の塩化ニッケルおよび 125 mL/L 程度の塩酸を含む、pH 1.5 以下の一般的なウッド浴組成を用いて行った。Ni のストライクめっきは、浴の温度を室温（20℃～40℃）とし、通電時間を 20 秒とし、電流密度を 2 A/dm²～4 A/dm²に変えることによって、ニッケルめっき層 3 の厚みを変化させた。なお、ニッケルめっき層 3 の厚みは、例えば、電流密度 2 A/dm²～で 0.01 μm となり、電流密度 4 A/dm²で 0.03 μm となった。

[0044] 以下、作製した数種のニッケル被覆銅箔 1 を用いて行った各種の評価およびその結果について、表および図面を参照して説明する。

[0045] （ニッケルめっき層の厚み）

ニッケル被覆銅箔 1 のニッケルめっき層 3 の厚みを、蛍光 X 線分析装置を用いて求めた。具体的には、ニッケル被覆銅箔 1 から切り出した試験体（全長 70 mm、幅 3 mm）の中央部（任意の角から長手方向に 35 mm および幅方向に 1.5 mm の位置）において、蛍光 X 線膜厚計（セイコーインスツル製 SFT9500）を用いてニッケルめっき層の表面の Ni 強度分布（図 1 に示すニッケルめっき層 3 a の表面の Ni 強度分布）を求め、この Ni 強度分布に基づいてニッケルめっき層の厚み（図 1 に示すニッケルめっき層 3 a の厚み）を求めた。比較例および参考例についても同様に求めた。その結果を表 1 に示す。

[0046]

[表1]

No.	ニッケルめっき層の厚み (μm)	備考
1	0	比較例
2	0.01	実施例
3	0.03	
4	0.09	
5	0.10	
6	0.19	
7	0.30	
8	0.38	
9	0.50	
10	0.60	比較例
11	0.82	
12	1.0	
13	3.0	
14	25	参考例

[0047] 表1に実施例として示すNo. 2～9の試験体は、いずれも、圧延により全体の厚みを約0.1mmに形成した、この発明の実施形態となるニッケル被覆銅箔である。実施例として示すNo. 2～9の試験体のニッケルめっき層の厚みは、いずれも、0.01 μm 以上0.50 μm 以下の範囲であった。表1に比較例として示すNo. 10～13の試験体は、いずれも、圧延により全体の厚みを約0.1mmに形成した、ニッケル被覆銅箔である。比較例として示すNo. 10～13の試験体のニッケルめっき層の厚みは、いずれも、0.50 μm を超えていた。なお、ニッケルめっき層の厚みが1.0 μm 以上のNo. 12およびNo. 13の試験体は、上地となるニッケルめっき層が緻密に形成されているため、下地となる銅層が表面に露出していなかった。表1に比較例として示すNo. 1の試験体は、圧延により全体の厚みを約0.1mmに形成した、C1020からなる銅箔（圧延箔）であり、ニッケルめっき層により被覆されていない。表1に参考例として示すNo.

14の試験体は、圧延により全体の厚みを約0.1mmに形成した、ニッケル層／銅層／ニッケル層の3層構造（各層の厚み比は1：2：1）を有するクラッド箔（圧延箔）であり、めっき処理を行っていない。表1に示すNo. 1～14の試験体の全体の厚み（表3参照）は、市販のマイクロメータを用いて測定した。No. 1およびNo. 14は、最終の圧延後に熱処理を行っていない。No. 2～13は、ニッケルめっき層3を形成した後に熱処理を行っていない。

[0048]（L*値、a*値、b*値）

ニッケル被覆銅箔1のニッケルめっき層3の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まるL*a*b*表色系におけるL*値、a*値およびb*値を、測色計を用いて求めた。具体的には、試験体（全長10mm、幅3mm）を3枚並べて、それぞれの試験体の幅方向の縁を隣接させて長方形の被測定面（長辺10mm、短辺9mm）を構成した。そして、室温環境下で、分光測色計（KONICA MINOLTA製CM-2600d、測定径φ8mm）を用いて、被測定面の中央部のニッケルめっき層3（図1に示すニッケルめっき層3a）の表面のL*値、a*値およびb*値を求めた。比較例および参考例についても同様に求めた。その結果を表2に示す。なお、表2に示すNo. 2～12の試験体は、表1に示すNo. 2～12の試験体に対応する。

[0049]

[表2]

No.	ニッケルめっき層の厚み (μm)	S C I 方式			備考
		L *	a *	b *	
2	0.01	71.75	9.07	12.98	実施例
3	0.03	70.45	2.50	10.28	
4	0.09	75.42	1.75	11.57	
6	0.19	77.99	1.35	8.62	
8	0.38	77.38	1.68	10.27	
10	0.60	79.47	1.27	8.39	比較例
11	0.82	72.69	2.29	11.44	
12	1.0	74.11	1.50	8.12	
銅箔（研磨後に熱処理なし）		82.98	14.17	15.99	参考例
銅箔（研磨後に熱処理あり）		76.02	17.47	25.06	

[0050] 表2に実施例として示すNo. 2～8の試験体のニッケルめっき層の表面は、いずれも、a*値が0以上10以下の範囲、b*値が0以上14以下の範囲であった。また、No. 3～8の試験体は、a*値が、いずれも、1以上で、より好ましいと考えられる7以下であり、b*値が、いずれも、8以上で、より好ましいと考えられる12以下であった。表2に比較例として示すNo. 10～12の試験体のニッケルめっき層の表面は、L*値が概ね72～80、a*値が概ね1～2.5、b*値が概ね8～11.5であった。表2に参考例として示す銅箔は、研磨（算術的平均粗さRaが0.02 μm 程度）後に熱処理を行っていない銅箔と、同様の研磨後に非酸化性雰囲気下で熱処理を行った銅箔であるが、L*値が概ね76～83、a*値が10を超えて概ね14～15.5、b*値が14を超えて概ね16～25であった。参考例として示す銅箔の場合、熱処理を行うことにより、L*値が小さくなり、a*値およびb*値がともに大きくなった。なお、レーザー溶接に供する従来の銅箔の表面状態は、一般の大気中で容易に酸化する銅の性質を考慮すれば、上記した熱処理後の銅箔の表面状態に近似すると考えられる。

[0051] 図3は、表2に示すデータに基づいて、試験体（ニッケル被覆銅箔）のニッケルめっき層の厚みと、L*値、a*値およびb*値との関係をグラフ化

したものである。なお、図3に示す3種の曲線は、ニッケルめっき層の厚みの変化に伴う L^* 値、 a^* 値および b^* 値の大まかな変化傾向を示すための近似曲線（図3に示す数式参照）である。 L^* 値は、ニッケルめっき層の厚みが $0.4\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の辺りで最大になり、 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満になっても $0.5\ \mu\text{m}$ を超えても、それぞれ、 $0.5\ \mu\text{m}$ を頂点として小さくなる傾向を示すことが分かる。 a^* 値は、ニッケルめっき層の厚みが $0.03\ \mu\text{m}$ 未満になると急激に大きくなる傾向を示すことが分かる。また、 a^* 値は、ニッケルめっき層の厚みが $0.03\ \mu\text{m}$ 以上になると変化の度合いが小さくなり、 $0.5\ \mu\text{m}$ を超えた辺りから略一定になる傾向を示すことが分かる。 b^* 値は、 a^* 値よりも変化が不安定であるが、ニッケルめっき層の厚みの増大とともに小さくなる傾向を示すことが分かる。また、 b^* 値は、ニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ または $0.6\ \mu\text{m}$ の辺りで最小となり、その後は略一定になる傾向を示すことが分かる。

[0052] 上記したように、ニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ を超える辺りから a^* 値および b^* 値が略一定になる傾向を示している。これは、ニッケルめっき層の厚みが増してめっき組織が緻密になったことにより、ニッケル箔（例えば圧延箔）に近似の表面状態になったためと考えられる。こうした観点から、ニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である場合のニッケルめっき層の厚みと L^* 値、 a^* 値および b^* 値の間には特徴的な関係性があることが判明した。なお、ニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である場合の a^* 値および b^* 値との間の関係性は興味深いものであり、特にニッケルめっき層の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下で変化したときの a^* 値は顕著で特徴的な変化傾向を有することが判明した。

[0053] ここで、上記した研磨後の銅箔は、背景が映り込むくもりのない表面状態であった。一方、上記した研磨後に熱処理を行った銅箔は、背景が映り込まないくもりのある表面状態であった。この熱処理の前後の銅箔の表面状態の変化を考慮するとともに、Cu（銅箔）がNi（ニッケル箔）よりも耐酸化性が劣り、酸化しやすく、くもりやすいことを考慮すれば、ニッケル被覆銅

箔1のニッケルめっき層3は銅箔よりも熱処理の影響を受けにくいいため、ニッケルめっき層3の表面状態が変化しにくいと考えられる。この観点から、No. 2～8の試験体に対して同様な熱処理を行った場合、表面の大部分を、表面色が赤系かつ黄系の銅層2ではなく、表面色がグレー系のニッケルめっき層が被覆しているため、それぞれ、L*値が79を超えて大きくなること、a*およびb*値が10を超えて大きくなること、および、b*値が14を超えて大きくなることはないと考えられる。

[0054] (体積抵抗率)

ニッケル被覆銅箔1の体積抵抗率を、JIS C 2525に準拠する4端子法を用いて求めた。具体的には、JIS C 2525に準拠する4端子法を適用した回路を室温環境下で構成し、この回路内にニッケル被覆銅箔1から切り出した試験体（幅 3 ± 0.01 mmまたは幅 10 ± 0.01 mm、全長 70 ± 0.1 mm）を配置した。このときの電圧端子の接点間の距離は 50.167 mmであった。この回路を用いて試験体に 500 mAまたは 1000 mAの電流を印加し、電圧を測定した。なお、幅 10 mmの試験体に限り、電流を 1000 mAとした。この電圧（平均値）と、試験体の体積（厚みと幅）と、端子間の距離および印加電流とによって、ニッケル被覆銅箔1の体積抵抗率を求めた。その結果を表3に示す。なお、表3に示すNo. 1～14（No. 1A～14A、No. 1B～14B）の試験体は、表1に示すNo. 1～14の試験体に対応する。

[0055]

[表3]

No.	試験体				電圧 (mV)	体積抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	備考
	全体の厚み (mm)	幅 (mm)	ニッケルめっき層 の厚み (μm)	熱処理			
1	0.1132	3.219	0	なし	1.2185	1.77	比較例
3	0.1116	3.231	0.03		1.2925	1.86	実施例
4	0.1097	3.177	0.09		1.3379	1.86	
5	0.1131	3.195	0.10		1.3005	1.87	
6	0.1131	3.195	0.19		1.3005	1.87	
7	0.1106	3.183	0.30		1.3252	1.86	
8	0.1106	3.183	0.38		1.3252	1.86	
9	0.1137	3.221	0.50		1.2919	1.89	
10	0.1012	10.020	0.60		0.8890	1.80	比較例
11	0.1137	3.221	0.82		1.2919	1.89	
12	0.1030	10.020	1.0		0.8890	1.83	参考例
14	0.1055	2.981	25		2.3487	2.94	
1A	0.1112	3.238	0	保持温度 600°C 保持時間 7秒	1.2302	1.77	比較例
3A	0.1139	3.203	0.03		1.2581	1.83	実施例
4A	0.1147	3.202	0.09		1.2768	1.87	
5A	0.1107	3.212	0.10		1.2678	1.80	
6A	0.1107	3.212	0.19		1.2678	1.80	
7A	0.1100	3.241	0.30		1.2721	1.81	
8A	0.1100	3.241	0.38		1.2721	1.81	
9A	0.1112	3.237	0.50		1.2717	1.82	
10A	0.1006	10.030	0.60		0.8820	1.77	比較例
11A	0.1112	3.237	0.82		1.2717	1.82	
12A	0.1015	10.030	1.0		0.8820	1.79	参考例
14A	0.1047	2.984	25		2.3562	2.93	
1B	0.1132	3.238	0	保持温度 750°C 保持時間 7秒	1.2196	1.78	比較例
3B	0.1128	3.216	0.03		1.2596	1.82	実施例
4B	0.1106	3.184	0.09		1.2791	1.80	
5B	0.1123	3.201	0.10		1.2629	1.81	
6B	0.1123	3.201	0.19		1.2629	1.81	
7B	0.1136	3.163	0.30		1.3102	1.88	
8B	0.1136	3.163	0.38		1.3102	1.88	
9B	0.1118	3.184	0.38		1.2856	1.82	
11B	0.1118	3.185	0.82		1.2856	1.82	比較例
14B	0.1043	2.986	25		2.3821	2.96	参考例

[0056] 表3に実施例として示すNo. 3～9、3A～9Aおよび3B～9Bの試験体（ニッケル被覆銅箔）の体積抵抗率は、いずれも $1.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲であった。これにより、実施例として示すニッケルめっき層を有する試験体は、いずれも、表3に参考例として示すNo. 14、14Aおよび14Bの従来のクラッド箔（ニッケル層の厚みが 25μ

m) に比べて、体積抵抗率が十分に小さく、表 3 に比較例として示す No. 1、1 A および 1 B の従来の銅箔（ニッケルめっき層なし）の体積抵抗率（ $1.77 \mu\Omega \cdot \text{cm} \sim 1.78 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）との差が小さいことが分かった。なお、表 3 に示す No. 1 ～ 1 4 は、熱処理を行っていない。No. 3 A ～ 1 3 A および No. 3 B ～ 1 3 B は、ニッケルめっき層 3 を形成した後に表 3 に示す保持条件にするとともに非酸化性雰囲気として熱処理を行っている。No. 1 A、1 4 A、1 B および 1 4 B は、最終の圧延を行った後に表 3 に示す保持条件にするとともに非酸化性雰囲気として熱処理を行っている。

[0057] （レーザー溶接）

実施例および比較例のニッケル被覆銅箔を用いて、レーザー溶接試験を行った。具体的には、YAG レーザー溶接機（アマダミヤチ製 ML-2150 A、波長 1064 nm 、焦点位置でのスポット径 $\phi 0.6 \text{ mm}$ ）を用いて、それぞれのニッケル被覆銅箔から切り出した試験体（全長 70 mm 、幅 3 mm ）と C1020 からなる銅箔（厚み約 $10 \mu\text{m}$ ）とを厚み方向に重ねて、試験体の全長方向に沿って異なる 3 箇所に YAG レーザー光を照射した。YAG レーザー光は、照射角を 15 度とし、すなわち、試験体のニッケルめっき層の表面に対する垂線から 15 度傾けた位置から照射した。レーザー溶接試験は、YAG レーザー光の照射時間およびパルスのピーク出力を変えて行った。その結果を表 4 に示す。なお、表 4 に示す No. 2 ～ 1 3（No. 2 A ～ 1 3 A、No. 4 B、No. 4 C）の試験体は、表 1 に示す No. 1 ～ 1 4 の試験体に対応する。

[0058]

[表4]

試験体			レーザー光の照射時間 (ms)																	
			1.0																	
			レーザー光の出力 (kW)																	
No.	ニッケル めっき層 の厚み (μm)	熱処理 保持条件	2.5	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.5	4.8	2.5	2.7	2.8	2.7	2.8	2.5	3.0
2	0.01	熱処理なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	●	-	-
2A	0.01	600°C, 7秒	x	x	x	x	x	x	▲	●	●	●	●	x	▲	●	●	●	-	孔
3	0.03	熱処理なし	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-
3A	0.03	600°C, 7秒	-	-	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-
4	0.09	熱処理なし	●	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-
4A	0.09	600°C, 7秒	-	-	-	●	-	●	-	-	-	-	-	●	-	-	-	●	-	-
4B	0.09	750°C, 7秒	-	-	-	●	-	●	-	-	-	-	-	●	-	-	-	●	-	-
4C	0.09	900°C, 7秒	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-
5	0.10	熱処理なし	●	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	●	-	-	-	●	-	-
5A	0.10	600°C, 7秒	●	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	●	-	-	-	●	-	-
7	0.30	熱処理なし	-	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-
7A	0.30	600°C, 7秒	-	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-
9	0.50	熱処理なし	-	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-
9A	0.50	600°C, 7秒	-	●	●	●	-	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-
10	0.60	熱処理なし	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10A	0.60	600°C, 7秒	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1.0	熱処理なし	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12A	1.0	600°C, 7秒	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	3.0	熱処理なし	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-
13A	3.0	600°C, 7秒	-	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-

[溶接評価] ●：溶接可、▲：溶接可（一部不可）、x：溶接不可（溶融せず）、孔：溶接不可（貫通孔発生）、-：未評価

[0059] 表4に示すNo. 2～9、No. 2A～9A、No. 4BおよびNo. 4

Cが、実施例である。このうち、N o. 3～9、N o. 3 A～9 A、N o. 4 BおよびN o. 4 Cが、溶接安定性の観点で好ましいと考える実施例である。また、N o. 2～5、N o. 2 A～5 A、N o. 4 BおよびN o. 4 Cが、ニッケルめっき層の厚みが好適に形成された生産効率の観点で好ましいと考える実施例である。また、N o. 3～N o. 5、N o. 3 A～N o. 5 A、N o. 4 BおよびN o. 4 Cが、溶接安定性が良く、ニッケルめっき層の厚みが好適な、より好ましいと考える実施例である。また、表4に示すN o. 10～13およびN o. 10 A～13 Aは、ニッケルめっき層を0.6 μ m以上の厚みに形成した、比較例である。なお、N o. 2 A～13 Aは、表1に示すN o. 2～14に対応し、ニッケルめっき層を形成した後に表4に示す保持条件にするとともに非酸化性雰囲気として熱処理を行っている。また、N o. 4 B、4 Cは、表1に示すN o. 4に対応し、ニッケルめっき層を形成した後に表4に示す保持条件にするとともに非酸化性雰囲気として熱処理を行っている。

[0060] レーザー溶接の評価として、レーザー溶接後の試験体と銅箔とを強制的に引き剥し、試験体の全長方向に沿った異なる3箇所（溶接部）における接合状態を確認した。その結果、表4に「●：溶接可」と表記しているケースでは、溶接部それぞれの周囲で剥離し、それぞれの溶接部は接合状態が保たれていた。これにより、それぞれの溶接部は十分な接合強度を有していることが判明した。また、表4に「▲：溶接可（一部不可）」と表記しているケースでは、3箇所の溶接部の少なくとも1箇所の溶接部で剥離し、その他の溶接部は接合状態が保たれていた。これにより、溶接は可能であるが、接合強度が不十分な溶接部が形成される場合があることが判明した。また、表4に「×：溶接不可（溶融せず）」と表記しているケースでは、YAGレーザー光を所定の条件で照射しても試験体が溶融せず、銅箔と接合することができなかった。また、表4に「孔：溶接不可（貫通孔発生）」と表記しているケースでは、YAGレーザー光を所定の条件で照射した際に、試験体と相手材（銅箔）がともに急激に溶融することによって貫通孔が形成され、接合状態

を得ることができなかった。なお、表4に「－：未評価」と表記した条件では、レーザー溶接試験を行わなかった。

[0061] 参考として、圧延により全体の厚みを約0.1mmに形成した、銅箔（ニッケルめっき層なし）、ニッケル箔および3層構造（ニッケル層／銅層／ニッケル層）のクラッド箔（ニッケル層の1層の厚みが25 μ m）について、上記したレーザー溶接試験と同様な方法により、C1020からなる銅箔（厚み約10 μ m）に対する接合を試行した。その結果、銅箔は、上記したYAGレーザー光のパワー密度に起因する問題が発生し、レーザー溶接を行うことができなかった。一方、ニッケル箔およびクラッド箔については、レーザー溶接を行うことができた。

[0062] 上記したレーザー溶接試験の結果から、ニッケル被覆銅箔のニッケルめっき層が0.01 μ mの厚みであっても、レーザー光の照射条件（照射時間、パルスのピーク出力）を適切に調整することにより、溶接できることが確認された。また、ニッケル被覆銅箔のニッケルめっき層を0.03 μ m以上の厚みに形成することにより、レーザー光の照射条件（照射時間、パルスのピーク出力）の調整範囲が広がることが確認された。これにより、溶接安定性の向上の観点では、0.03 μ m以上の厚みのニッケルめっき層が好ましいことが判明した。また、ニッケル被覆銅箔のニッケルめっき層の厚みが0.1 μ mのNo. 5、5Aとの比較において、ニッケルめっき層が0.1 μ mを超える厚みのNo. 7～13およびNo. 7A～13Aでは、レーザー光の照射条件（照射時間、パルスのピーク出力）の調整範囲が狭まることが判明した。特に、ニッケルめっき層が0.5 μ mを超える厚みのNo. 10～13およびNo. 10A～13Aでは、レーザー光の照射条件（照射時間、パルスのピーク出力）の調整範囲が特段に狭まることが確認された。これにより、レーザー光の照射条件の調整の簡易化およびニッケルめっき層を適切な厚みに形成することによる生産効率の向上の観点では、0.5 μ m以下の厚みのニッケルめっき層が好ましいことが判明した。

[0063] 以上より、全体の厚みが200 μ m以下であるニッケル被覆銅箔であって

、CuまたはCu合金からなる銅層と、銅層の表面を被覆するNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層とを有し、ニッケルめっき層の厚みが0.01 μm 以上0.5 μm 以下であり、ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まるL*a*b*表色系におけるa*値が0以上10以下であり、b*値が0以上14以下である、ニッケル被覆銅箔は、YAGレーザー溶接の適用が可能であり、体積抵抗率が小さく(2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下)、量産に適することが確認された。

産業上の利用可能性

[0064] この発明は、銅箔の表面にNiめっきにより量産に適する0.5 μm 以下の厚みのニッケルめっき層を形成することによって、電気抵抗率(体積抵抗率)を小さくしながらYAGレーザー溶接の適用を可能にしたニッケル被覆銅箔が得られ、例えばリチウムイオン二次電池などの各種電池のリードや負極集電体に用いる導電材料として好適なニッケル被覆銅箔およびその製造方法を提供することができる点において、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

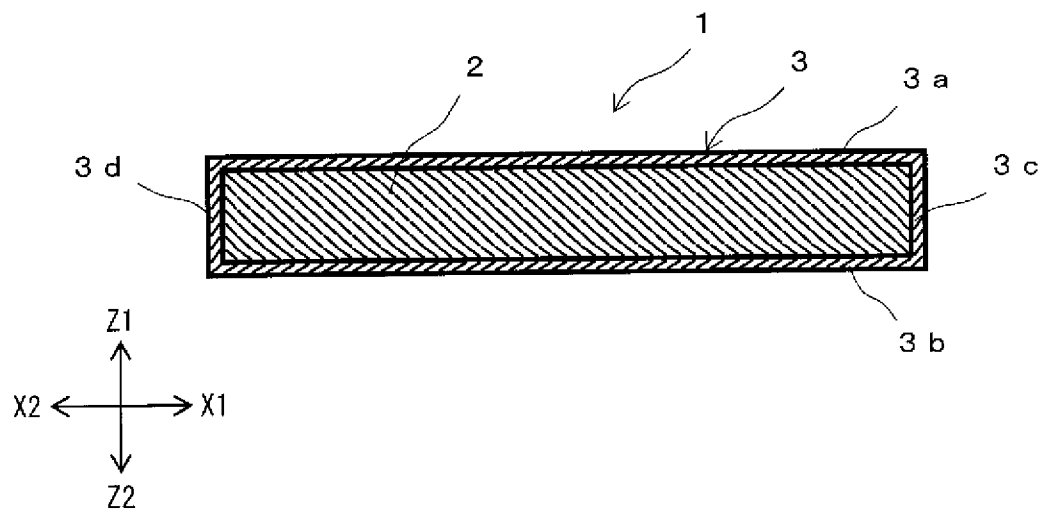
- [0065]
1. ニッケル被覆銅箔
 2. 銅層
 3. ニッケルめっき層
 - 3a~3d. ニッケルめっき層
 10. ニッケル被覆銅箔
 11. 銅層
 12. ニッケルめっき層
 13. ニッケルめっき層

請求の範囲

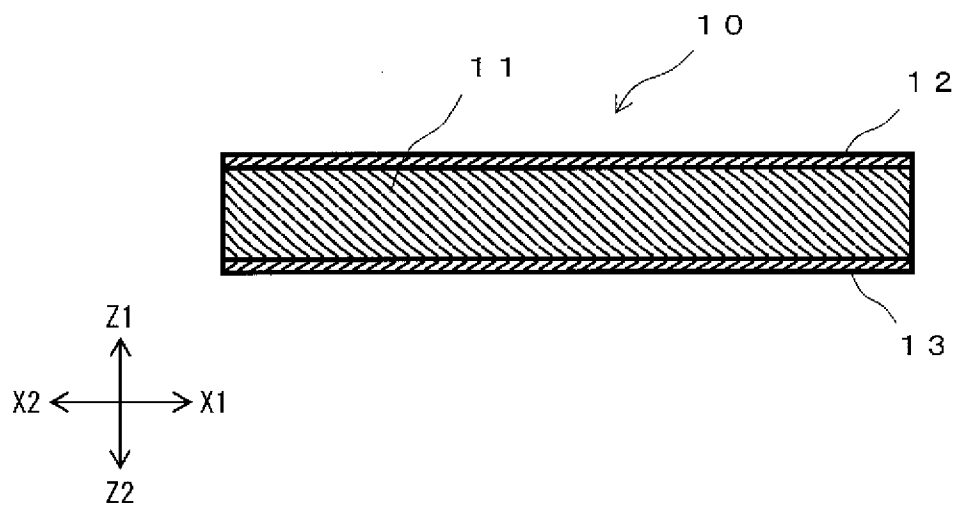
- [請求項1] 全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔であって、
CuまたはCu合金からなる銅層と、前記銅層の表面を被覆するNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層とを有し、
前記ニッケルめっき層の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、
前記ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まる $L*a*b$ 表色系における a 値が0以上10以下であり、 b 値が0以上14以下である、ニッケル被覆銅箔。
- [請求項2] 前記ニッケルめっき層の厚みが $0.03\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載のニッケル被覆銅箔。
- [請求項3] 前記ニッケルめっき層の厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載のニッケル被覆銅箔。
- [請求項4] JIS C 2525に準拠する4端子法により室温環境下で求まる体積抵抗率が $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のニッケル被覆銅箔。
- [請求項5] 全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であるニッケル被覆銅箔の製造方法であって、
CuまたはCu合金からなる銅箔の表面にめっき処理によりNiまたはNi合金からなるニッケルめっき層を形成する工程を含み、
前記ニッケルめっき層の厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下となり、前記ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まる $L*a*b$ 表色系における a 値が0以上10以下および b 値が0以上14以下の範囲となるように、前記めっき処理を行う、ニッケル被覆銅箔の製造方法。
- [請求項6] 前記めっき処理後に、前記ニッケルめっき層の表面のJIS Z 8722に準拠するSCI方式の測定方法で求まる $L*a*b$ 表色

系における a * 値が 0 以上 1.0 以下および b * 値が 0 以上 1.4 以下の範囲となるように、熱処理を行う、請求項 5 に記載のニッケル被覆銅箔の製造方法。

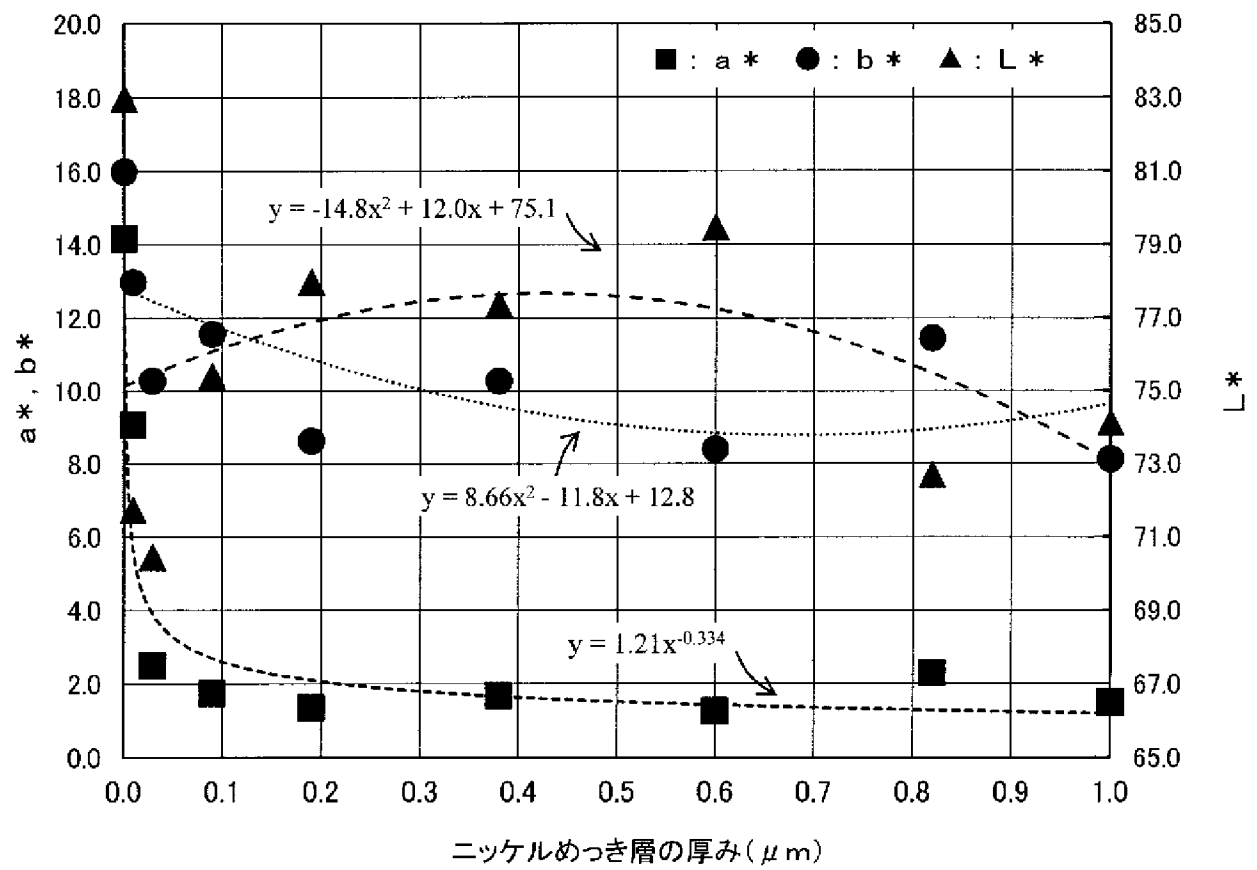
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(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)

Int.Cl. C25D7/06, C25D5/12, C25D5/26, C25D5/50, H01B5/02, H01B13/00

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
<u>X</u> A	JP 2016-008343 A (SH COPPER PRODUCTS CORP.) 18 January 2016, claims, paragraphs [0001]-[0012], [0065]-[0112], fig. 1, 3 (Family: none)	<u>1, 3-6</u> 2
Y	JP 2015-209581 A (SH COPPER PRODUCTS CORP.) 24 November 2015, claims, paragraphs [0001]-[0005], [0022]-[0045], [0055], [0079]-[0110] & CN 105034478 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08.10.2019	Date of mailing of the international search report 15.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034835

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 2011-105960 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO., LTD.) 02 June 2011, claims, paragraphs [0001]-[0022], [0027], [0073] & CN 102061494 A	1-6
A	谷口 彰敏, “<工程・種類・用途別> めっき最新技術～メカニズムの考察と品質向上～”, 第 1 刷, 株式会社情報機構, 18 May 2006, p. 11, (first printing, JOHOKIKO CO., LTD.), non-official translation (TANIGUCHI, Akitoshi, “<Classified by process, type, use> Latest plating technology-Consideration of mechanism and quality improvement-”)	1-6
A	WO 2018/055884 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 29 March 2018, paragraph [0046] & US 2018/0247734 A1, paragraphs [0052], [0053] & EP 3518254 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, C25D5/12(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(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 (IPC))

Int.Cl. C25D7/06, C25D5/12, C25D5/26, C25D5/50, H01B5/02, H01B13/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
<u>X</u>	JP 2016-008343 A (株式会社SHカッププロダクツ) 2016.01.18, 特許請求の範囲, 段落0001-0012, 0065-0112, 図1, 3 (ファミリーなし)	<u>1, 3-6</u>
A		2
Y	JP 2015-209581 A (株式会社SHカッププロダクツ) 2015.11.24, 特許請求の範囲, 段落0001-0005, 0022-0045, 0055, 0079-0110 & CN 105034478 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「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

08.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

祢屋 健太郎

4E

3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 2011-105960 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2011.06.02, 特許請求の範囲, 段落 0001-0022, 0027, 0073 & CN 102061494 A	1-6
A	谷口 彰敏, “<工程・種類・用途別> めっき最新技術～メカニズ ムの考察と品質向上～”, 第1刷, 株式会社情報機構, 2006.05.18, p.11	1-6
A	WO 2018/055884 A1 (古河電気工業株式会社) 2018.03.29, 段落 0046 & US 2018/0247734 A1, 段落 0052-0053 & EP 3518254 A1	1-6