

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月17日(17.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/054597 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 1/00 (2006.01) *H01M 4/64* (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031362

(22) 国際出願日: 2021年8月26日(26.08.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-153301 2020年9月11日(11.09.2020) JP

(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA
ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京
都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高 澤 亮 二 (TAKAZAWA Ryoji);
〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4
号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 中 秀 ▲ て つ ▼, 外 (TANAKA
Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四
丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許
業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** ELECTROLYTIC COPPER FOIL, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BAT-
TERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電解銅箔、リチウムイオン二次電池用負極、及びリチウムイオン二次電池

(57) **Abstract:** The present invention provides an electrolytic copper foil which is not susceptible to breaking. With respect to this electrolytic copper foil, if t (unit: μm) is the foil thickness, G_s (unit: %) is the gloss of the electrolytic deposition end surface as determined by irradiating the electrolytic deposition end surface with light at an angle of incidence of 60° in the length direction, and E (unit: %) is the elongation as determined by pulling the foil in the length direction, the foil thickness t is from 10 to 20, G_s/t that is obtained by dividing the gloss G_s by the foil thickness t is from 10 to 40, and E/t that is obtained by dividing the elongation E by the foil thickness t is from 0.9 to 1.8.

(57) 要約: 破断が生じにくい電解銅箔を提供する。電解銅箔は、箔厚を t (単位は μm)、電解析出終了面に対して長さ方向に沿って入射角 60° で光を照射して測定した電解析出終了面の光沢度を G_s (単位は%)、長さ方向に沿って引っ張って測定した伸びを E (単位は%) としたとき、箔厚 t が 10 以上 20 以下であり、光沢度 G_s を箔厚 t で除した G_s/t が 10 以上 40 以下であり、伸び E を箔厚 t で除した E/t が 0.9 以上 1.8 以下である。

WO 2022/054597 A1

明 細 書

発明の名称：

電解銅箔、リチウムイオン二次電池用負極、及びリチウムイオン二次電池
技術分野

[0001] 本発明は、電解銅箔、該電解銅箔を用いたリチウムイオン二次電池用負極、及び該リチウムイオン二次電池用負極を備えるリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の負極集電体として銅箔が使用される場合があるが、リチウムイオン二次電池の充放電時の負極材の膨張収縮により、銅箔が破断する場合があった。また、密着している銅箔と負極材が充放電時に局所的に剥離し、剥離した部分に膨張収縮時の応力が集中するため、銅箔が破断する場合があった。

特許文献 1、2 には、リチウムイオン二次電池の負極集電体として使用可能な電解銅箔が開示されている。しかしながら、特許文献 1、2 に開示の電解銅箔は、機械的特性や負極材との密着性が不十分である場合があるため、リチウムイオン二次電池の充放電時に破断するおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 2007年第217787号
特許文献2：日本国特許公開公報 2016年第204747号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、破断が生じにくい電解銅箔を提供することを課題とする。また、本発明は、充放電時に負極集電体に破断が生じにくいリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池を提供することを併せて課題とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の一態様に係る電解銅箔は、箔厚を t （単位は μm ）、電解析出終了面に対して長さ方向に沿って入射角 60° で光を照射して測定した電解析出終了面の光沢度を G_s （単位は％）、長さ方向に沿って引っ張って測定した伸びを E （単位は％）としたとき、箔厚 t が 10 以上 20 以下であり、光沢度 G_s を箔厚 t で除した G_s / t が 10 以上 40 以下であり、伸び E を箔厚 t で除した E / t が 0.9 以上 1.8 以下であることを要旨とする。
- [0006] また、本発明の他の態様に係るリチウムイオン二次電池用負極は、上記一態様に係る電解銅箔を備えることを要旨とする。

さらに、本発明の他の態様に係るリチウムイオン二次電池は、上記他の態様に係るリチウムイオン二次電池用負極を備えることを要旨とする。

発明の効果

- [0007] 本発明の電解銅箔は、破断が生じにくい。また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池は、充放電時に負極集電体に破断が生じにくい。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]電解析出装装置を用いて電解銅箔を製造する方法を説明する図であり、アノード酸化を行う工程の説明図である。
- [図2]電解析出装装置を用いて電解銅箔を製造する方法を説明する図であり、銅メッキを行う工程の説明図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 本発明の一実施形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の一例を示したものである。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

本発明の一実施形態に係る電解銅箔は、箔厚を t （単位は μm ）、電解析出終了面に対して長さ方向に沿って入射角 60° で光を照射して測定した電

解析出終了面の光沢度を G_s （単位は％）、長さ方向に沿って引っ張って測定した伸びを E （単位は％）としたとき、箔厚 t が10以上20以下であり、光沢度 G_s を箔厚 t で除した G_s/t が10以上40以下であり、伸び E を箔厚 t で除した E/t が0.9以上1.8以下である。

このような構成から、本実施形態の電解銅箔は、破断が生じにくい。

[0010] 本実施形態の電解銅箔は、リチウムイオン二次電池（主に円筒形のリチウムイオン二次電池）の負極集電体として使用することができる。すなわち、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極は、本実施形態の電解銅箔を備える。また、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を備える。

本実施形態の電解銅箔が破断しにくいので、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池は、充放電時に負極集電体に破断が生じにくい。

[0011] 以下に、本実施形態の電解銅箔について、さらに詳細に説明する。

本発明者は、鋭意検討の結果、高延伸性と電解析出終了面の高光沢性との両方を備える電解銅箔が、リチウムイオン二次電池の充放電時に負極材が膨張収縮しても破断が生じにくいことを見出した。

[0012] 電解銅箔が高延伸性であれば、負極材の膨張収縮に電解銅箔が追従可能であるため、破断が生じにくい。また、光沢度が高く表面が平坦であれば、密着している電解銅箔と負極材との密着力が密着面全体にわたって均一であるため、密着している電解銅箔と負極材との間に充放電時に局所的な剥離が生じることが抑制される。電解銅箔と負極材との間に局所的な剥離が生じると、剥離した部分に膨張収縮時の応力が集中するため、電解銅箔が破断しやすいが、本実施形態の電解銅箔は、局所的な剥離が生じにくいので、充放電時に破断が生じにくい。

[0013] なお、光沢度 G_s と伸び E には相関性がある。高光沢度であるほど銅の結晶粒が微細で、再結晶の駆動力が高いため、加熱軟化処理することにより結晶粒径が増大し電解銅箔は高延伸性となる。

電解銅箔は、室温程度の温度で結晶粒の再結晶が進行する、常温軟化現象が起きることが知られているが、析出直後に結晶粒が微細なほど再結晶の駆動力が大きくなり、常温軟化後に粒成長が停止した後の結晶粒がより大きくなると考えられる。したがって、後述する酸化膜の厚さの制御によってより微細な結晶粒を析出させれば、常温軟化後の電解銅箔の内部の結晶粒が大きくなって、伸びが向上すると考えられる。

[0014] 一般的な両面光沢銅箔では、箔厚の増加とともに光沢度が増加する。したがって、光沢度の増加は、電解銅箔の内部の結晶粒が緻密になったことによる寄与と、箔厚の増加による寄与との二つの因子の影響を受けることになる。それゆえ、異なる箔厚の電解銅箔に関して、結晶粒の微細さの度合いを光沢度から類推する際には、光沢度を箔厚で規格化し、箔厚の光沢度への寄与分をなくしてから比較する必要があると考えられる。そのため、本発明においては、光沢度 G_s を箔厚 t で規格化したパラメータ G_s / t を規定している。

また、伸びについても箔厚と結晶粒の2つの寄与が考えられ、製箔直後の結晶粒微細化の伸びへの寄与を類推する際には、伸び E を箔厚 t で規格化した E / t を規定する必要があると考えられる。

これら光沢度 G_s を箔厚 t で規格化したパラメータ G_s / t と、伸び E を箔厚 t で規格化したパラメータ E / t の両方を規定することにより、破断が生じにくい電解銅箔が得られることが分かった。

[0015] [G_s / t]

パラメータ G_s / t は、10以上40以下である必要があるが、25以上40以下であることが好ましい。パラメータ G_s / t が上記範囲内であれば、電解銅箔の表面が平坦であるため、電解銅箔と負極材との密着力が密着面全体にわたって均一となりやすい。そのため、密着している電解銅箔と負極材との間に充放電時に局所的な剥離が生じることが抑制されるので、充放電時に破断が生じにくい。一方、パラメータ G_s / t が上記範囲内であれば、電解銅箔と負極材との密着力は十分発現するので、充放電時に破断が生じに

くい。

[0016] なお、光沢度 G_s は、電解析出終了面に対して長さ方向に沿って入射角 60° で光を照射して測定されたものであるが、本発明における電解銅箔の「長さ方向」とは、MD (Machine Direction) を意味し、例えば、電解銅箔の製造時に回転電極を使用して回転電極の表面にメッキにより銅箔を形成する場合であれば、回転電極の回転方向を意味する。

[0017] $[E/t]$

パラメータ E/t は、 0.9 以上 1.8 以下である必要があるが、 1.2 以上 1.7 以下であることが好ましく、 1.3 以上 1.6 以下であることがより好ましい。パラメータ E/t が上記範囲内であれば、電解銅箔が高延伸性であるため、充放電時に破断が生じにくい。

[0018] $[\text{二乗平均平方根高さ } S_q]$

本実施形態の電解銅箔の電解析出終了面の、白色干渉顕微鏡を用いて測定した二乗平均平方根高さ S_q は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0019] 電解析出終了面の二乗平均平方根高さ S_q が上記範囲内であれば、アンカー効果により電解銅箔と負極材との密着力がより高くなりやすい。また、電解析出終了面の二乗平均平方根高さ S_q が上記範囲内であれば、電解析出終了面は十分に平坦であるため、密着している電解銅箔と負極材との密着力が密着面全体にわたって均一となる。よって、密着している電解銅箔と負極材との間に充放電時に局所的な剥離が生じることが抑制されるので、充放電時に破断がより生じにくい。

[0020] $[\text{引張強度}]$

本実施形態の電解銅箔は、長さ方向に沿って引っ張って測定した引張強度が 300MPa 以上 380MPa 以下であることが好ましい。引張強度が上記範囲内であれば、電解銅箔がより破断しにくいことに加えて、負極材の膨張収縮に対する追従性がより優れている。電解銅箔の「長さ方向」の定義は、光沢度 G_s の場合と同様である。

[0021] なお、本実施形態の電解銅箔は、リチウムイオン二次電池の負極集電体のみならず、他の用途にも使用することができる。例えば、本実施形態の電解銅箔は、回路用途としても好適に使用することができる。電解銅箔と樹脂との密着力が密着面全体にわたって均一となりやすいため、高温時に電解銅箔に皺が発生することが抑制されるとともに、密着力の局所的な不均一に起因する膨れ等の不良の発生が抑制される。

[0022] 〔電解銅箔の製造方法〕

本実施形態の電解銅箔の製造方法の一例について以下に説明する。

電解銅箔は、例えば、図 1、2 に示すような電解析出装置を用いて製造することができる。図 1、2 の電解析出装置は、白金族元素又はその酸化物を被覆したチタンからなる不溶性電極 1 2 と、不溶性電極 1 2 に対向して設けられたチタン製の回転電極 1 1 と、を備えている。

[0023] 電解析出装置を用いて銅メッキを行い、円柱状の回転電極 1 1 の表面（円柱面）に銅を析出させて銅箔を形成し、回転電極 1 1 の表面から銅箔を剥離することにより、本実施形態の電解銅箔を製造することができるが、銅メッキの前に、回転電極 1 1 の表面を酸化（以下、「アノード酸化」と記すこともある。）して、自然酸化膜よりも厚く且つ均一な厚さの酸化膜を形成してもよい。

[0024] 回転電極 1 1 の表面には通常は室温で数 nm 程度の厚さの自然酸化膜が形成されているが、自然酸化膜が形成されている表面をさらにアノード酸化してアノード酸化膜を形成し、自然酸化膜とアノード酸化膜からなる酸化膜を形成すれば、自然酸化膜よりも厚く且つ均一な厚さの酸化膜が形成される。酸化膜の厚さに分布が存在すると、厚い部分で銅メッキ時の抵抗が大きくなり、メッキ量が減少する。その結果、電解銅箔の箔厚に分布が発生したり、電解銅箔にピンホールが生成したりするおそれがある。

[0025] アノード酸化によって自然酸化膜よりも厚く且つ均一な厚さの酸化膜を形成すれば、箔厚の分布やピンホールを抑制することができる。また、自然酸化膜よりも厚い酸化膜の存在により、より高い過電圧で銅メッキが行われる

ため、メッキ初期析出層の結晶粒が微細となる。その結果、常温軟化後の電解銅箔の伸びが向上するとともに、電解析出終了面の光沢度が向上し表面粗さが小さくなる。よって、負極集電体として使用した場合に膨張収縮時に破断が生じにくい電解銅箔を製造することができる。

[0026] アノード酸化により形成するアノード酸化膜の厚さは、回転電極 11 に印加する電気量（単位は C/dm^2 である）、詳述すると回転電極 11 の表面の単位面積当たりの電気量によって制御することができる。アノード酸化膜の厚さを制御することにより、自然酸化膜とアノード酸化膜からなる酸化膜の厚さを制御することができる。

[0027] 回転電極 11 に印加する電気量は、 $1000C/dm^2$ 以上 $5000C/dm^2$ 以下とすることが好ましい。上記の数値範囲であれば、パラメータ G_s/t を 10 以上 40 以下に制御することが容易となる。また、上記の数値範囲であれば、酸化膜の厚さが厚くなりすぎることを避けることができるので、銅メッキにおける異常析出等により電解銅箔の表面粗さが大きくなり負極材との密着力が不均一となることを抑制することができる。

[0028] アノード酸化を行った後にメッキを行って電解銅箔を製造する方法を、以下に説明する。まず、アノード酸化について、図 1 を参照しながら説明する。アノード酸化を行う場合には、回転電極 11 をアノード、不溶性電極 12 をカソードとして電流を印加する。不溶性電極 12 としては、例えば DSE (Dimensionally Stable Electrode) 電極（登録商標）を使用することができる。また、電解液 13 としては、例えば、濃度 20% のリン酸水溶液を使用することができる。

[0029] 図示しない電解液供給部から電解液 13 を回転電極 11 と不溶性電極 12 の間に供給し（白抜き矢印を参照）、且つ、回転電極 11 を点線矢印で示す方向に一定速度で回転させながら、回転電極 11 と不溶性電極 12 の間に直流電流を印加する。すると、回転電極 11 の表面の自然酸化膜の上にアノード酸化膜が生成し、自然酸化膜よりも厚く且つ均一な厚さの酸化膜が形成される。

[0030] 次に、銅メッキについて、図2を参照しながら説明する。銅メッキを行う場合には、酸化膜を形成した回転電極11をカソード、不溶性電極12をアノードとして電流を印加する。また、電解液13としては、例えば、硫酸及び硫酸銅を含有する水溶液を使用することができる。電解液13の銅濃度は、例えば50～150g/Lとすることができ、硫酸濃度は例えば20～200g/Lとすることができる。

[0031] 図示しない電解液供給部から電解液 13 を回転電極 11 と不溶性電極 12 の間に供給し（白抜き矢印を参照）、且つ、回転電極 11 を点線矢印で示す方向に一定速度で回転させながら、回転電極 11 と不溶性電極 12 の間に直流電流を印加すると、回転電極 11 の表面に銅が析出する。析出した銅を回転電極 11 の表面から剥離し、図 2 において実線矢印で示すように引き上げて連続的に巻き取れば、電解銅箔 14 が得られる。

[0032] 銅メッキに用いる電解液 13 には、電解銅箔の平滑化や機械的特性の制御の観点から、有機添加剤、無機添加剤等の添加剤を添加してもよい。添加剤を添加することにより、常態における強度、伸びや、表面粗さ、光沢度を向上させることができる。添加剤は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0033] 有機添加剤としては、例えば、エチレンチオ尿素、ポリエチレングリコール、ヤヌスグリーンが挙げられる。

無機添加剤としては、例えば、塩化物イオンの供給源として塩化ナトリウム（ NaCl ）等の金属塩化物や塩化水素（ HCl ）を用いることができる。

[0034] 銅メッキに用いる電解液 13 には、無機添加剤として塩化物イオン（塩素）を 10～50 質量 ppm 添加することが好ましく、有機添加剤としてエチレンチオ尿素、ポリエチレングリコール及びヤヌスグリーンの少なくとも 1 種を合計で 3～30 質量 ppm 添加することが好ましい。

銅メッキにおける電解条件は、例えば、下記の通りとすることができる。

すなわち、電解液13の液温は18～67℃、電流密度は3～67 A/dm²

である。

[0035] 上記のようにして製造した電解銅箔の表面には、所望により表面処理を施してもよい。表面処理について以下に説明する。

電解銅箔の表面には防錆処理を施してもよい。防錆処理としては、無機防錆処理と有機防錆処理が挙げられる。無機防錆処理としては、例えば、クロメート処理、メッキ処理が挙げられ、該メッキ処理によるメッキ層上にクロメート処理を施してもよい。メッキ処理としては、例えば、ニッケルメッキ、ニッケル合金メッキ、コバルトメッキ、コバルト合金メッキ、亜鉛メッキ、亜鉛合金メッキ、錫メッキ、錫合金メッキが挙げられる。有機防錆処理としては、例えば、ベンゾトリアゾールを用いた表面処理が挙げられる。

[0036] 防錆処理を施した表面に対し、さらにシランカップリング剤を用いた表面処理（シラン処理）を行ってもよい。シランカップリング剤を用いた表面処理により、電解銅箔の表面（負極材や樹脂との接合側の表面）に接着剤との親和力の強い官能基が付与されるので、電解銅箔と負極材や樹脂との密着性は一層向上し、電解銅箔の防錆性や吸湿耐熱性もさらに向上する。よって、このような電解銅箔は、リチウムイオン二次電池の負極集電体用の電解銅箔として好適である。

防錆処理やシランカップリング剤処理は、リチウムイオン二次電池の活物質と電解銅箔との密着強度を高め、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性の低下を防ぐ役割を果たす。

[0037] また、上記の防錆処理を施す前に、電解銅箔の表面に粗化処理を行ってもよい。粗化処理としては、例えば、メッキ法、エッチング法等が好適に採用できる。メッキ法は、未処理の電解銅箔の表面に凹凸を有する薄膜層を形成することにより表面を粗化する方法である。メッキ法としては、電解メッキ法、無電解メッキ法が挙げられる。

[0038] メッキ法による粗化処理としては、例えば、銅や銅合金などの銅を主成分とするメッキ膜を、未処理の電解銅箔の表面に形成する方法が好ましい。エッチング法による粗化処理としては、例えば、物理的エッチングや化学的エ

ツチングによる方法が好ましい。物理的エッチングとしては、サンドブラスト等でエッチングする方法が挙げられ、化学的エッチングとしては、無機酸又は有機酸と酸化剤と添加剤とを含有する処理液を用いて行なうエッチングが挙げられる。

[0039] 〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。実施例 1 ～ 27 及び比較例 1 ～ 13 の電解銅箔を製造し、これらの電解銅箔を用いて負極集電体をそれぞれ製造し、これらの負極集電体を用いてリチウムイオン二次電池をそれぞれ製造した。そして、電解銅箔及びリチウムイオン二次電池の種々の特性を評価した。電解銅箔及びリチウムイオン二次電池の製造方法と各種特性の評価方法について説明する。

[0040] (A) アノード酸化

図 1 と同様の装置を用い前述と同様の操作でアノード酸化を行い、回転電極の表面に酸化膜を形成した。電解液には濃度 20% のリン酸水溶液を用いた。酸化膜の厚さは、回転電極に印加する電気量によって制御した。回転電極に印加した電気量を、表 1 に示す。比較例 8 ～ 10 は、アノード酸化を行わなかった例である。

[0041]

[表1]

	アノード 酸化時の 電気量 (C/dm ²)	電解液							銅メッキ 時の電流 密度 (A/dm ²)
		銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	エチレン チオ尿素 (mg/L)	ポリエチレン グリコール (mg/L)	ヤヌス グリーン (mg/L)	塩素 (ppm)	温度 (°C)	
実施例1	1000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例2	2000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例3	4000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例4	5000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例5	1000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例6	3000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例7	4000	93	114	4	3	2	28	55	30
実施例8	5000	76	95	4	3	2	28	55	50
実施例9	2500	76	95	4	3	2	28	55	50
実施例10	1500	76	95	4	3	2	28	55	50
実施例11	2000	76	95	2	6	5	35	55	50
実施例12	2000	76	95	4	3	2	28	48	40
実施例13	3000	65	80	4	3	2	28	48	40
実施例14	4000	93	114	4	4	5	35	48	50
実施例15	3000	93	114	4	4	5	35	48	50
実施例16	2000	93	114	6	10	5	35	55	40
実施例17	3000	102	114	4	4	5	35	48	50
実施例18	2000	102	114	6	10	5	35	55	50
実施例19	4000	76	114	4	3	2	28	55	50
実施例20	3000	76	114	10	3	5	20	55	50
実施例21	1000	76	114	6	3	5	40	60	40
実施例22	2000	76	114	6	3	5	40	45	40
実施例23	4000	76	114	4	3	2	40	55	50
実施例24	3000	76	114	10	3	5	35	55	30
実施例25	2000	76	95	6	6	8	35	48	40
実施例26	2000	76	95	6	6	8	35	48	40
実施例27	1000	76	95	4	3	2	28	55	30
比較例1	8000	93	114	4	3	2	28	55	30
比較例2	6000	93	114	4	3	2	28	55	30
比較例3	7000	93	114	10	3	5	28	55	30
比較例4	10000	76	95	4	3	2	28	55	30
比較例5	6000	93	114	4	3	8	28	55	30
比較例6	7000	102	114	6	10	5	35	55	40
比較例7	6000	102	114	6	10	5	35	55	40
比較例8	0	93	114	4	3	2	28	55	30
比較例9	0	102	114	6	10	5	35	55	40
比較例10	0	76	95	4	3	2	28	55	30
比較例11	500	76	95	4	3	2	28	55	30
比較例12	800	76	95	4	3	2	28	55	30
比較例13	300	102	114	6	10	5	28	55	30

[0042] (B) 銅メッキ

上記 (A) 項のアノード酸化に続けて前述と同様の操作で銅メッキを行い

、酸化膜が形成された回転電極の表面に銅を析出させた。そして、析出した銅を回転電極の表面から引き剥がし、連続的に巻き取ることにより、実施例及び比較例の電解銅箔を製造した（図2を参照）。銅メッキ時の電解液の温度及び電流密度は、表1に示すとおりである。

[0043] 電解液には、硫酸、硫酸銅五水和物、及び添加剤を含有する水溶液を用いた。添加剤としては、エチレンチオ尿素、ポリエチレングリコール、及びヤヌスグリーンを用いた。硫酸、硫酸銅五水和物、及び各添加剤の濃度を表1に示す。硫酸銅五水和物の濃度は、銅としての濃度である。また、電解液中の塩素濃度を表1に示す。

[0044] (C) クロメート処理

上記(B)項で製造した各電解銅箔の表面にそれぞれクロメート処理を施して防錆処理層を形成し、負極集電体とした。クロメート処理の条件は以下の通りである。クロメート処理に用いたメッキ液は重クロム酸カリウムを含有しており、クロム濃度は6～12 g/Lの範囲内であることが望ましく、クロメート処理の処理時間は8～12秒の範囲内であることが望ましい。本実施例及び比較例においては、クロム濃度は10 g/L、クロメート処理の処理時間は10秒とした。

[0045] (D) 正極の製造

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末90質量%、黒鉛粉末7質量%、ポリフッ化ビニリデン粉末3質量%を混合したものに、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンとエタノールを添加し混練して、正極材ペーストを調製した。この正極材ペーストをアルミニウム箔の上に厚さ15 μm で均一に塗着した。正極材ペーストを塗着したアルミニウム箔を窒素雰囲気中で乾燥して溶剤を揮散させた後に、ロール圧延を行って、全体の厚さが150 μm であるシートを作製した。このシートを幅43 mm、長さ285 mmの帯状に切断した後に、その一端にアルミ箔のリード端子を超音波溶接で取り付け、正極とした。

[0046] (E) 負極の製造

平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末 90 質量% とポリフッ化ビニリデン粉末 10 質量% を混合したものに、溶剤として N-メチル-2-ピロリドンとエタノールを添加し混練して、負極材ペーストを調製した。

[0047] 上記 (C) 項で製造した各負極集電体を幅 $720\ \text{mm}$ の帯状に切断した。このとき、電解銅箔の幅方向が、切断して得られる帯状体の幅方向と一致するようにした。次に、帯状体の両面に、負極材ペーストを二重ストライプ状に塗着した。線状の負極材ペーストの塗膜の幅は $300\ \text{mm}$ で、線状の負極材ペーストの塗膜が伸びる方向が帯状体の長手方向と平行になるようにした。

[0048] 負極材ペーストを塗着した帯状体を窒素雰囲気中で乾燥して溶剤を揮散させた後に、ロール圧延を行って、全体の厚さが $150\ \mu\text{m}$ であるシートを製作した。このシートを幅 $43\ \text{mm}$ 、長さ $280\ \text{mm}$ の長形状に切断した後に、その一端にニッケル箔のリード端子を超音波溶接で取り付け、負極とした。

[0049] (F) リチウムイオン二次電池の作製

上記のように製造した正極と負極の間に、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータを挟み、これら全体を巻いて捲回体を得た。この捲回体を円筒形の電池缶に収容して、負極のリード端子を電池缶の底部にスポット溶接した。なお、電池缶は、表面にニッケルメッキを施した軟鋼で形成されている。

[0050] 次に、絶縁材製の上蓋を電池缶の上に置き、ガスケットを挿入した後に正極のリード端子とアルミニウム製の安全弁とを超音波溶接して接続した。そして、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルと炭酸エチレンからなる非水電解液を電池缶の中に注入した後に、安全弁に上蓋を取り付けて、外径 $14\ \text{mm}$ 、高さ $50\ \text{mm}$ の円筒形の密閉構造型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

[0051] 次に、上記 (B) 項で製造した各電解銅箔と、上記 (F) 項で製造した各リチウムイオン二次電池の各種特性を評価した。評価方法を以下に説明する。なお、上記 (B) 項で製造した各電解銅箔の箔厚は、表 2 に記載の通りで

ある。

[0052] [表2]

	箔厚t (μm)	光沢度		引張特性			二乗平均 平方根 高さSq (μm)	放充電 サイクル 特性
		Gs (%)	Gs/t (%/ μm)	伸びE (%)	E/t (%/ μm)	引張強度 (MPa)		
実施例1	10	155	15.50	17.1	1.71	310	0.36	B
実施例2	12	223	18.58	13.2	1.10	323	0.31	B
実施例3	12	301	25.08	18.8	1.57	316	0.25	A
実施例4	18	520	28.89	22.1	1.23	349	0.15	A
実施例5	15	566	37.73	22.3	1.49	360	0.14	A
実施例6	12	230	19.17	18.8	1.57	358	0.43	B
実施例7	15	383	25.53	16.2	1.08	392	0.22	A
実施例8	20	499	24.95	22.3	1.12	289	0.18	B
実施例9	14	375	26.79	17.1	1.22	401	0.17	A
実施例10	18	420	23.33	24.5	1.36	342	0.31	A
実施例11	12	240	20.00	12.3	1.03	284	0.44	B
実施例12	10	201	20.10	12.8	1.28	340	0.46	B
実施例13	14	430	30.71	20.1	1.44	294	0.11	A
実施例14	20	639	31.95	28.2	1.41	356	0.09	A
実施例15	15	444	29.60	19.6	1.31	390	0.26	B
実施例16	10	304	30.40	14.5	1.45	310	0.19	B
実施例17	12	360	30.00	18.3	1.53	344	0.28	A
実施例18	18	530	29.44	26.5	1.47	293	0.08	B
実施例19	15	401	26.73	18.3	1.22	365	0.33	B
実施例20	12	302	25.17	15.2	1.27	293	0.26	B
実施例21	10	240	24.00	15.6	1.56	283	0.19	A
実施例22	20	580	29.00	25.6	1.28	350	0.41	B
実施例23	12	420	35.00	20.1	1.68	293	0.09	B
実施例24	14	322	23.00	20.2	1.44	275	0.08	B
実施例25	18	421	23.39	21.2	1.18	322	0.14	A
実施例26	14	280	20.00	17.2	1.23	298	0.33	B
実施例27	12	260	21.67	17.5	1.46	292	0.35	B
比較例1	12	189	15.75	8.9	0.74	332	0.28	C
比較例2	10	105	10.50	6.7	0.67	345	0.15	C
比較例3	18	140	7.78	19.9	1.11	321	0.28	C
比較例4	15	210	14.00	12.1	0.81	298	0.22	C
比較例5	20	194	9.70	17.3	0.87	283	0.47	C
比較例6	14	121	8.64	12.2	0.87	288	0.34	C
比較例7	20	188	9.40	16.2	0.81	355	0.51	C
比較例8	12	97	8.08	9.4	0.78	332	0.64	C
比較例9	20	150	7.50	13.2	0.66	299	0.52	C
比較例10	18	134	7.44	14.5	0.81	302	0.51	C
比較例11	12	630	52.50	16.4	1.37	282	0.11	C
比較例12	15	665	44.33	19.7	1.31	283	0.12	C
比較例13	18	740	41.11	21.3	1.18	295	0.21	C

[0053] [電解銅箔の光沢度Gs]

日本電色工業株式会社製の光沢度計VG7000を使用し、JIS Z8

741-1997に規定された方法に基づいて、電解銅箔の電解析出終了面の光沢度を測定した。この光沢度の測定においては、電解銅箔の長さ方向（MD）に沿って入射角 60° で電解析出終了面に光を照射して光沢度を測定した。光沢度の測定は5回行い、これらの平均値を光沢度Gsとした。結果を表2に示す。

なお、上記の光沢度の測定は、常態の電解銅箔を測定対象として行った。本発明において「常態」とは、電解銅箔が常温常湿（例えば温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ ）におかれた状態のことを意味する。

[0054] 〔電解銅箔の伸びE及び引張強度〕

熱処理を施していない常態の電解銅箔を、幅 12.7 mm 、長さ 130 mm の長方形に切断して、これを測定用サンプルとした。そして、インストロン社製の引張試験機1122型を使用し、IPC-TM-650に規定された方法に基づいて、測定用サンプルの引張試験を行い、破断伸びと引張強度を測定した。この引張試験においては、チャック間距離を 70 mm 、引張速度を 50 mm/min とした。5つの測定用サンプルについて引張試験を行い、これらの平均値を伸びE及び引張強度とした。結果を表2に示す。

[0055] 〔電解銅箔の二乗平均平方根高さSq〕

ISO 25178を参考に、常態の電解銅箔を測定対象として、BRUKER社製の白色光干渉型光学顕微鏡Wyko ContourGT-Kを用いて、電解銅箔の電解析出終了面の表面形状を測定し、形状解析を行って、二乗平均平方根高さSqを求めた。表面形状の測定は、電解析出終了面の任意の5箇所で行い、5箇所それぞれ形状解析を行って、5箇所それぞれ二乗平均平方根高さSqを求めた。そして、得られた5箇所の結果の平均値を電解銅箔の電解析出終了面の二乗平均平方根高さSqとした。

[0056] 形状解析は、ハイレゾリューションCCDカメラを使用してVSI測定方式（垂直走査型干渉法）で行った。条件は、光源が白色光、解像度が 1280×980 ピクセル、測定倍率が10倍、測定範囲が $477 \mu\text{m} \times 357.8 \mu\text{m}$ 、Thresholdが3%とした。また、 $477 \mu\text{m} \times 357.8$

μm の測定範囲全面について、Terms Removal (Cylinder and Tilt)、Data Restore (Method: Legacy、iterations 5) のフィルタ処理をした後に、Fourier Filter 処理を行なった。

[0057] Fourier Filter 処理は、fourier filtering として High Freq Pass を用い、Fourier Filter Window に Gaussian を用い、Frequency Cutoff で High Cutoff を 12.5mm^{-1} とした。

さらに、Statistic Filter (Filter Size: 3、Filter Type: Median) 処理を行った。

二乗平均平方根高さ Sq は、S parameters-height 解析で Remove Tilt を True として算出した。結果を表 2 に示す。

[0058] [リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性の評価]

リチウムイオン二次電池に対して、充電電流 100mA で 4.2V になるまで充電した後に、放電電流 100mA で 2.4V になるまで放電するサイクルを 1 サイクルとする充放電サイクル試験を行った。このサイクルを繰り返した後に、リチウムイオン二次電池を分解し電解銅箔の破断の有無を調べた。結果を表 2 に示す。

[0059] 表 2 においては、500 サイクル以上でも破断が見られなかった場合は「A」、300 サイクル以上 500 サイクル未満で破断した場合は「B」、300 サイクル未満で破断した場合は「C」で示してある。

300 サイクル未満で破断する電解銅箔は、負極集電体の用途には適さないと言える。300 サイクル以上 500 サイクル未満で破断する電解銅箔は、負極集電体の用途に適していると言える。500 サイクル以上でも破断しない電解銅箔は、負極集電体の用途に特に適しており、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性を良好とすることができる。

[0060] 表 2 から分かるように、実施例 1～27 の電解銅箔を負極集電体として用

いたリチウムイオン二次電池は、電解銅箔の箔厚 t が 10 以上 20 以下であり、 G_s / t が 10 以上 40 以下であり、 E / t が 0.9 以上 1.8 以下であるため、充放電を繰り返しても電解銅箔に破断が生じにくく、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性が優れていた。

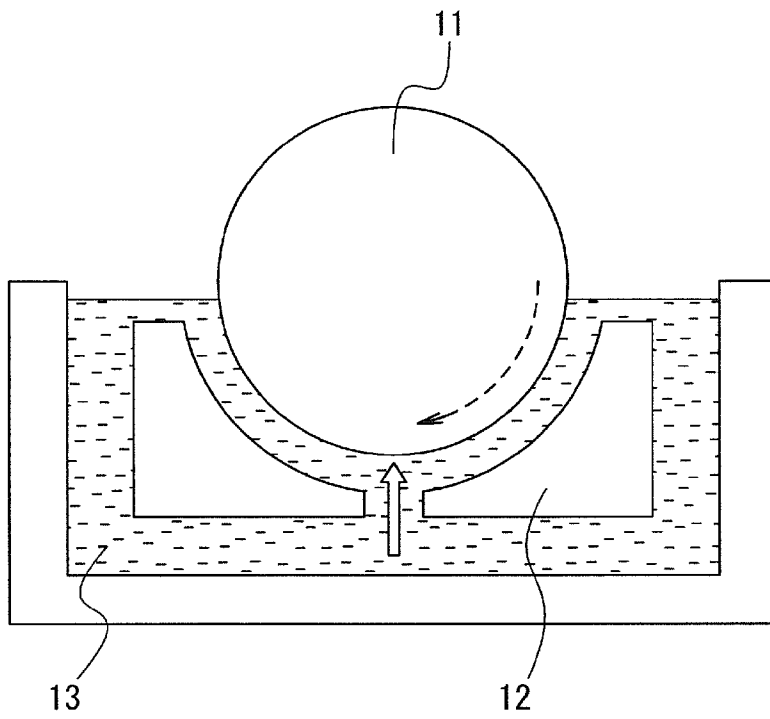
符号の説明

- [0061] 1 1 . . . 回転電極
 1 2 . . . 不溶性電極
 1 3 . . . 電解液
 1 4 . . . 電解銅箔

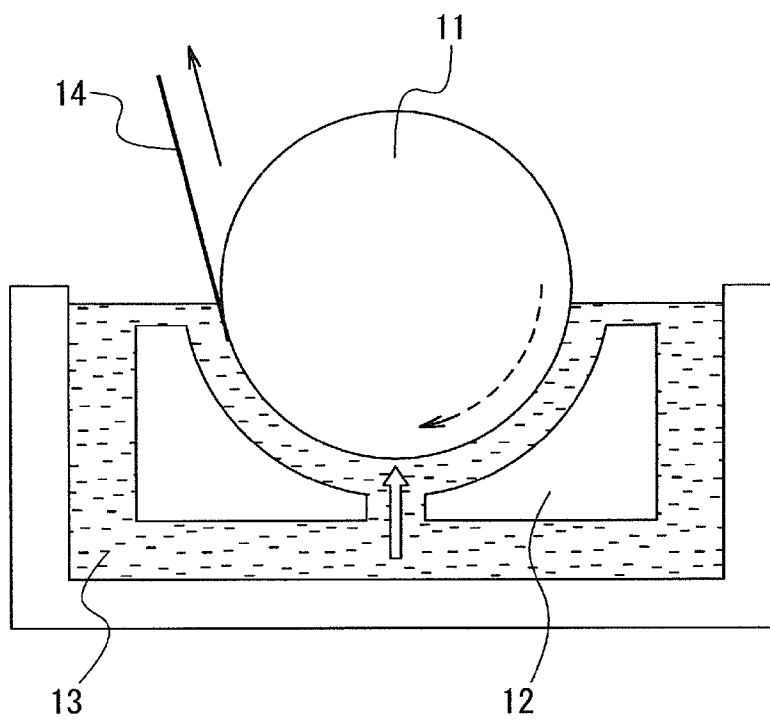
請求の範囲

- [請求項1] 箔厚を t (単位は μm)、電解析出終了面に対して長さ方向に沿って入射角 60° で光を照射して測定した前記電解析出終了面の光沢度を G_s (単位は%)、長さ方向に沿って引っ張って測定した伸びを E (単位は%) としたとき、箔厚 t が 10 以上 20 以下であり、光沢度 G_s を箔厚 t で除した G_s / t が 10 以上 40 以下であり、伸び E を箔厚 t で除した E / t が 0.9 以上 1.8 以下である電解銅箔。
- [請求項2] 箔厚 t が 12 以上 20 以下であり、光沢度 G_s を箔厚 t で除した G_s / t が 25 以上 40 以下であり、伸び E を箔厚 t で除した E / t が 1.2 以上 1.7 以下である請求項1に記載の電解銅箔。
- [請求項3] 伸び E を箔厚 t で除した E / t が 1.3 以上 1.6 以下である請求項1又は請求項2に記載の電解銅箔。
- [請求項4] 白色干渉顕微鏡を用いて測定した前記電解析出終了面の二乗平均平方根高さ S_q が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の電解銅箔。
- [請求項5] 白色干渉顕微鏡を用いて測定した前記電解析出終了面の二乗平均平方根高さ S_q が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の電解銅箔。
- [請求項6] 長さ方向に沿って引っ張って測定した引張強度が 300MPa 以上 380MPa 以下である請求項1～5のいずれか一項に記載の電解銅箔。
- [請求項7] リチウムイオン二次電池の負極集電体用である請求項1～6のいずれか一項に記載の電解銅箔。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の電解銅箔を備えるリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項9] 請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用負極を備えるリチウムイオン二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 1/00(2006.01)i; **C25D 1/04**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/64**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i
 FI: C25D1/04 311; H01M4/64 A; H01M4/66 A; H01M4/13; C25D1/00 Z

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)

C25D1/00; C25D1/04; H01M4/13; H01M4/64; H01M4/66

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-221592 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD) 01 October 2009 (2009-10-01) paragraphs [0087]-[0088], [0100]	1, 6-7
A		2-5, 8-9
A	JP 2008-101267 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD) 01 May 2008 (2008-05-01) paragraph [0092]	1, 6-7
A	JP 7-216586 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 15 August 1995 (1995-08-15)	1-9
A	JP 7-228996 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 29 August 1995 (1995-08-29)	1-9
A	JP 8-236120 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 13 September 1996 (1996-09-13)	1-9
A	WO 00/15875 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD) 23 March 2000 (2000-03-23)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 November 2021

Date of mailing of the international search report

16 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/031362

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-221592	A	01 October 2009	TW 200936817 A paragraphs [0089]-[0091], [0108]	
JP	2008-101267	A	01 May 2008	US 2009/0095515 A1 page 10, table 2	
JP	7-216586	A	15 August 1995	US 5441627 A	
JP	7-228996	A	29 August 1995	US 5441627 A	
JP	8-236120	A	13 September 1996	US 6153077 A	
WO	00/15875	A1	23 March 2000	EP 1038994 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 1/00(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/64(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: C25D1/04 311; H01M4/64 A; H01M4/66 A; H01M4/13; C25D1/00 Z		
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）） C25D1/00; C25D1/04; H01M4/13; H01M4/64; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
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 2009-221592 A（三井金属鉱業株式会社）01.10.2009（2009-10-01） 段落 [0087] - [0088], [0100]	1, 6-7
A		2-5, 8-9
A	JP 2008-101267 A（三井金属鉱業株式会社）01.05.2008（2008-05-01） 段落 [0092]	1, 6-7
A	JP 7-216586 A（古河電気工業株式会社）15.08.1995（1995-08-15）	1-9
A	JP 7-228996 A（古河電気工業株式会社）29.08.1995（1995-08-29）	1-9
A	JP 8-236120 A（古河電気工業株式会社）13.09.1996（1996-09-13）	1-9
A	WO 00/15875 A1（三井金属鉱業株式会社）23.03.2000（2000-03-23）	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.11.2021		国際調査報告の発送日 16.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 瀧口 博史 4E 3032 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/031362

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2009-221592	A	01.10.2009	TW	200936817	A	
				段落 [0 0 8 9] - [0 0 9 1] , [0 1 0 8]			
JP	2008-101267	A	01.05.2008	US	2009/0095515	A1	
				1 0 頁表 2			
JP	7-216586	A	15.08.1995	US	5441627	A	
JP	7-228996	A	29.08.1995	US	5441627	A	
JP	8-236120	A	13.09.1996	US	6153077	A	
WO	00/15875	A1	23.03.2000	EP	1038994	A1	