(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9月10日(10.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/179183 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/049165

(22) 国際出願日： 2019年12月16日(16.12.2019)

(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 2019-038911 2019年3月4日(04.03.2019) JP

(71) 出願人: ナミックス株式会社 (**NAMICS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川３９９３番地 Niigata (JP).

(72) 発明者: 佐藤 牧子 (**SATO, Makiko**); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川３９９３番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 大久保 賢 (**OKUBO, Ken**); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川３９９３番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

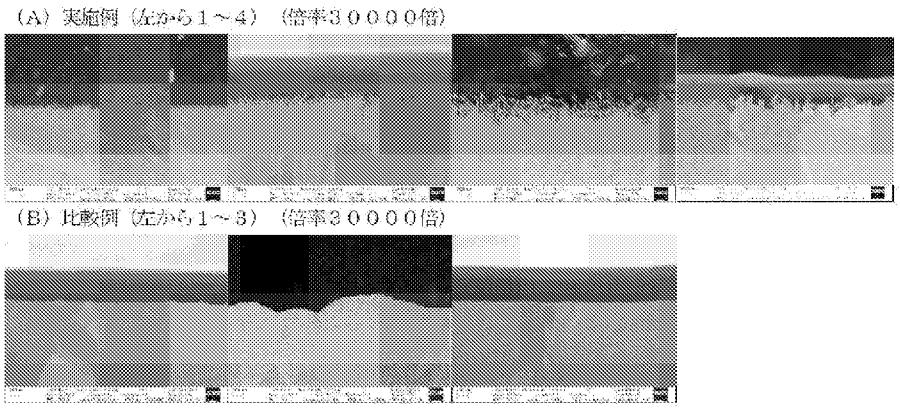
(74) 代理人: 一色国際特許業務法人 (**ISSHIKI & CO.**); 〒1080073 東京都港区三田三丁目１１番３６号三田日東ダイビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) **Title:** COPPER FOIL, NEGATIVE ELECTRODE CURRENT COLLECTOR FOR LITHIUM ION BATTERY INCLUDING SAME, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 銅箔並びにそれを含むリチウムイオン電池の負極集電体及びその製造方法

[図1]



(A) Embodiment (1-4 from left)(Magnification × 30,000)
(B) Comparative example (1-3 from left)(Magnification × 30,000)

(57) **Abstract:** The present invention aims to provide a novel copper foil, a negative electrode current collector for a lithium ion battery including same, and a production method therefor. The present invention: produces a copper foil that has a convex section on at least part of the surface thereof, an RSm of no more than 1,000 nm, and a surface area ratio of at least 1.15; and uses this copper foil and produces a negative electrode current collector.

WO 2020/179183 A1

[続葉有]

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, 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: 本発明は、新規な銅箔並びにそれを有するリチウムイオン電池の負極集電体及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の一実施形態では、少なくとも表面の一部に凸部があり、ＲＳｍが１０００ｎｍ以下であり、表面積率が１．１５以上である銅箔を製造し、この銅箔を用いて、負極集電体を製造する。

明　細　書

発明の名称 ：

銅箔並びにそれを含むリチウムイオン電池の負極集電体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は銅箔並びにそれを含むリチウムイオン電池の負極集電体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池（ＬＩＢ）の負極集電体において、高出力、高エネルギー密度化のため、大容量の活物質を採用すると、充電時と放電時の活物質の体積の膨張率が大きくなる。そのため、充放電を繰り返すと、活物質と集電体をつなぐ結着材が破断したり、活物質界面、集電体界面から結着材が剥離したりして、サイクル特性が劣化する。これを防止するため、銅箔側の結着材量を多くし、銅箔と負極合剤層の密着性を向上させる発明が開示されている（特開平１０－２８４０５９号公報）。また、銅箔表面に対し、カルボニル基を有するアゾール化合物を含有する皮膜を形成させることによって、ＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）との濡れ性を向上させ、負極集電体用のＮＭＰ含有ペーストとの密着性を向上させる発明が開示されている（特開２００８－２５１４６９号公報）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明は、新規な銅箔並びにそれを含むリチウムイオン電池の負極集電体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の一実施態様は、少なくとも表面の一部に凸部を有し、前記凸部のＲＳｍが１０００ｎｍ以下または４９４ｎｍ以下であり、前記一部の表面積率が１．１５以上または１．５７以上であるか、またはいずれかに加えて２．１４以下である銅箔である。前記一部のＮＭＰ接触角が３０°以下または

１７．６°以下であってもよく、前記一部の水との接触角が８０°以下または６８．８°以下であってもよい。圧延銅箔または電解銅箔であってもよく、純度が９０％以上であってもよい。銅箔４μｍ^{2}あたりの、２値化による電流量の計測個数が平均２００個以上または５００個以上であってもよい。銅箔４μｍ^{2}あたりの電流総面積が平均１０００００ｎｍ^{2}以上または３０００００ｎｍ^{2}以上であってもよい。Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）で測定したとき、表面から深さ方向５ｎｍでの酸素量が５０％以下または２５％以下であってもよい。表面の少なくとも一部に銅以外の金属層が形成されていてもよい。前記金属層の厚さは、１５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であってもよい。

[0005] 本発明の他の実施態様は、上記いずれかの銅箔を有する、リチウムイオン電池の負極集電体である。

[0006] 本発明のさらなる実施態様は、リチウムイオン電池の負極集電体の製造方法であって、銅箔の銅表面を酸化し、凸部を形成する第１の工程と、前記銅表面を酸化剤を用いて酸化処理した前記銅箔を用いて負極集電体を製造する第３の工程と、を含む、製造方法である。前記第２の工程の前に、前記第１の工程で酸化した前記銅表面を溶解する工程および／または還元する第４の工程をさらに含んでもよい。前記第３の工程の前に、酸化した前記銅表面または溶解または還元した前記銅表面を電解めっき処理する第２の工程をさらに含んでもよい。前記酸化剤が、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、及び過塩素酸カリウムから選択される１以上の酸化剤を含有してもよい。

[0007] なお、本明細書で、平均値は、ランダムに複数点、例えば３点測定した時の平均とする。

発明の効果

[0008] 本発明によって、新規な銅箔並びにそれを含むリチウムイオン電池の負極集電体及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

[0009] [図1]本発明の実施例１～実施例４、比較例１～比較例３において、各銅箔の

断面を示した走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。

[図2]本発明の実施例における負極材残存率の測定方法を示す模式図である。

[図3]本発明の実施例１において、溶剤系負極材の塗布安定性を示す図である。

[図4]本発明の実施例において、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて得られた、縦横２μｍ角の電流像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態を、実施例を挙げながら詳細に説明する。なお、本発明の目的、特徴、利点、及びそのアイデアは、本明細書の記載により、当業者には明らかであり、本明細書の記載から、当業者であれば、容易に本発明を再現できる。以下に記載された発明の実施の形態及び具体的な実施例などは、本発明の好ましい実施態様を示すものであり、例示又は説明のために示されているのであって、本発明をそれらに限定するものではない。本明細書で開示されている本発明の意図ならびに範囲内で、本明細書の記載に基づき、様々に修飾ができることは、当業者にとって明らかである。

[0011] ＝＝銅箔＝＝

本明細書に開示される銅箔は、圧延銅箔でも電解銅箔でもよく、銅合金箔でもよい。銅の含有率または純度は高い方が好ましく、５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがより好ましく、９５％以上であることがより好ましく、９８％以上であることがより好ましく、９９．５％以上であることがさらに好ましい。銅箔の厚みは特に限定されないが、リチウムイオン電池の負極集電体用として使用される厚みであることが好ましく、例えば、５μｍ～１００μｍが挙げられ、その範囲から用途に応じた銅箔の厚みを選択できる。また、銅箔の表面粗度も特に限定されず、いずれの粗さの銅箔であっても使用できるが、表面粗度が大きすぎると引っ張り強度が低下したり、負極材が凹凸の底まで充填されずに密着力が低下したりして、ＬＩＢ特性の劣化が生じるため、表

面粗度は５μｍ以下が好ましい。

[0012] この銅箔は、少なくとも表面の一部に凸部があり、凸部の粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍは、１０００ｎｍ以下が好ましく、５００ｎｍ以下がより好ましく、４９４ｎｍ以下がさらに好ましい。また、１００ｎｍ以上が好ましく、２００ｎｍ以上がより好ましく、２２０ｎｍ以上がさらに好ましい。ここで、ＲＳｍは「原子間力顕微鏡によるファインセラミック薄膜の表面粗さ測定方法（ＪＩＳ　Ｒ　１６８３：２００７）」に準じて測定することができる。また、表面積率は、１．１２以上が好ましく、１．５７以上がさらに好ましく、また、２．１４以下であることが好ましい。ここで表面積率とは、測定視野が平面であるとした場合の、その平面の面積に対する実際の表面積の比率である。

[0013] 銅箔表面の凸部が、このような形状を有することにより、ＮＭＰ接触角および水との接触角が小さくなる。ＮＭＰ接触角は、好ましくは３０°以下であり、より好ましくは１７．６°以下である。水との接触角は、好ましくは８０°以下であり、より好ましくは６８．８°以下である。一般的に接触角が９０°以下の場合、表面粗化をすることで、より濡れやすくなり、９０°以上の場合、表面粗化をすると、より濡れ難くなる。従って濡れやすくするためには接触角は９０°以下に制御することが好ましい。接触角が小さくなる原理について特に拘泥するわけではないが、凸部が上述したような形状を有すると、微細な凹凸が近接して多数存在し、表面積を大きくすることになり、毛管現象により濡れ性が高まったためである可能性が考えられる。

[0014] このようにして、銅箔表面の濡れ性が高まることで、ＮＭＰおよび水との接触角が小さくなると、この銅箔を用いてリチウムイオン電池の負極集電体を製造した場合に、負極材料の塗布量のばらつきが少なくリチウムイオン電池の品質のばらつきも小さくなり生産性が向上する。さらに、負極材料と銅箔の密着性が高くなり、容量維持率の劣化が小さくなる。

[0015] 負極集電体としては、例えば、電流分散数が多くなるほど、電流集中が抑制でき、負極材の剥離が生じにくい。従って、高速充放電特性（Ｃ－ｒａｔ

ｅ）において容量保持率に優れるようになる。電流分散数の銅箔４μｍ^{2}あたりの平均個数は、２００個以上であることが好ましく、４００個以上であることがより好ましく、５００個以上であることがさらに好ましい。すなわち、電流分散数の密度は、５０個／μｍ^{2}以上であることが好ましく、１００個／μｍ^{2}以上であることがより好ましく、１２５／μｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。また、一定の電流量以上を閾値としたときの電流が流れる面積が大きいほど、電気が流れやすく集電力に優れる。その銅箔４μｍ^{2}あたりの平均総面積は、１００００００ｎｍ^{2}以上であることが好ましく、２０００００ｎｍ^{2}以上であることがより好ましく、３０００００ｎｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。すなわち、一定の電流量以上を閾値としたときの電流が流れる面積の割合は、２．５％以上であることが好ましく、５．０％以上であることがより好ましく、７．５％以上であることがさらに好ましい。一定の電流量とは、例えば、－１ｎＡ以上であることが好ましく、－３０ｎＡ以上であることがより好ましく、－６０ｎＡ以上であることがさらに好ましい。なお、これらの値は、公知の方法、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

[0016] 負極材に含まれる酸素量が多いと抵抗が大きくなるため、電流が流れにくくなる。従って、電流が流れる面積が１００００００ｎｍ^{2}以上となるためには、負極材に含まれる酸素量が少ない方が好ましく、具体的には、深さ５ｎｍでの酸素量が５０％以下であることが好ましく、４０％以下であることがより好ましく、３５％以下であることがより好ましく、２５％以下であることがさらに好ましい。なお、この酸素量はＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）で測定することができる。

[0017] また、表面に銅以外の金属層が形成されていることにより、電流分散性が良好になり、電流は流れやすくなり、さらに表面の酸化を防止できるため水に対する接触角の経時変化が生じにくくなる。そのため、表面に金属層が形成されていることが望ましい。銅以外の金属として、スズ、銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウ

ム、金、プラチナ、あるいは様々な合金を用いることができる。この金属層の形成には、例えばめっき処理を用いることができる。金属層の厚さは、１５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがより好ましい。１５ｎｍ未満になると、異経時変化が生じやすくなり、２００ｎｍを超えると、レベリングにより凹凸が埋まるため、電流分散数も少なくなり、電流集中が生じやすくなる。

[0018] ＝＝銅箔及びリチウムイオン電池の負極集電体の製造方法＝＝

本明細書に開示される銅箔の製造方法は、銅箔の銅表面を酸化し微細な凸部を形成する第１の工程と、酸化した銅箔の表面に形成された凸部をさらに調整する第２の工程と、銅表面の凸部を調整した銅箔を用いて、リチウムイオン電池の負極集電体を製造する第３の工程と、を含む。また、第２の工程は、酸化した銅表面を、めっき処理、還元処理または溶解処理の少なくとも１つの工程を含む。以下、各工程について、詳細に説明する。

[0019] （１）第１の工程（酸化工程）

第１の工程では、まず、酸化剤を用いて銅箔の銅表面を酸化して、酸化銅を含む層を形成するとともに、表面に凸部を形成する。

[0020] 酸化剤は特に限定されず、例えば、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム、過硫酸カリウム等の水溶液や緩衝液を用いることができるが、亜塩素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液を用いることが好ましい。これらを用いると好適な表面形状を形成することができる。酸化剤には、各種添加剤（たとえば、リン酸三ナトリウム十二水和物のようなリン酸塩や表面活性分子）を添加してもよい。表面活性分子としては、ポルフィリン、ポルフィリン大員環、拡張ポルフィリン、環縮小ポルフィリン、直鎖ポルフィリンポリマー、ポルフィリンサンドイッチ配位錯体、ポルフィリン配列、シラン、テトラオルガノ‐シラン、アミノエチル‐アミノプロピルートリメトキシシラン、（３‐アミノプロピル）トリメトキシシラン、（１‐［３‐（トリメトキシシリル）プロピル］ウレア）（（ｌ－［３－（Ｔｒｉｍｅｔｈｏｘｙｓｉｌｙｌ）ｐｒｏｐ

ｙｌ］ｕｒｅａ））、（３－アミノプロピル）トリエトキシシラン、（（３－グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン）、（３－クロロプロピル）トリメトキシシラン、（３－グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート、エチルトリアセトキシシラン、トリエトキシ（イソブチル）シラン、トリエトキシ（オクチル）シラン、トリス（２－メトキシエトキシ）（ビニル）シラン、クロロトリメチルシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、エチレン－トリメトキシシラン、アミン、糖などを例示できる。また、酸化剤以外に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物を含有してもよい。

[0021] この酸化工程において用いる添加剤としては、ケイ素化合物を含むシランカップリング剤のように、酸化による表面の凸部の形成を適度に抑制するものが好ましく、それによって、表面の凹凸がより微細になり、凸部の高さがより均一となる。表面の凸部の高さが均一な銅箔を用いてリチウムイオン電池の集電体を製造することで、凹凸に対する負極材の塗布量の部分的なばらつきを低減することが可能となる。これにより、電流の流れ方にムラがなくなり、電池特性も向上する。そして、生産性も向上する。

[0022] 酸化反応条件は特に限定されないが、酸化剤の液温は４０～９５℃であることが好ましく、４５～８０℃であることがより好ましい。反応時間は０．５～３０分であることが好ましく、１～１０分であることがより好ましい。

[0023] なお、この酸化工程以前に、前処理としてアルカリ処理による脱脂や酸処理による洗浄を行ってもよい。アルカリ処理や酸処理の具体的な方法は特に限定されないが、アルカリ処理は、たとえば、好ましくは３０～５０ｇ／Ｌ、より好ましくは４０ｇ／Ｌのアルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液で、３０～５０℃、０．５～２分間程度処理をした後、水洗することにより行うことができる。また、酸処理は、たとえば、銅表面を液温２０～５０℃、５～２０重量％の硫酸に１～５分間浸漬した後、水洗することにより

行うことができる。酸処理の後、処理ムラを軽減し、洗浄処理に用いた酸の酸化剤への混入を防ぐため、さらに弱いアルカリ処理を行なってもよい。このアルカリ処理は特に限定されないが、好ましくは０．１～１０ｇ／Ｌ、より好ましくは１～２ｇ／Ｌのアルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液で、３０～５０℃、０．５～２分間程度処理することで行うことができる。また、前処理としてエッチングなどの物理的に銅表面を粗面化する処理を行なってもよいが、その時に銅表面に形成される凸部の形状は、一般的に処理対象である銅の結晶性に依存するため、物理的な粗面化処理だけでは微細な凹凸にはならず、微細な凹凸を有する銅箔を得るためには、本酸化工程を経る必要がある。

[0024] （２）第２の工程

第２の工程は、（２－１）めっき処理工程、（２－２）還元処理工程、（２－３）溶解処理工程の少なくとも１つの工程を含む。めっき処理工程は、還元処理工程の後に行ってもよいし、溶解処理の後に行ってもよい。第１の工程における酸化処理によって、銅表面は微細な凸部を有するように粗面化されているが、本発明の第２の工程により、銅表面に形成された凸部をさらに調整する。第２の工程の各処理について以下に説明する。

[0025] （２－１）めっき処理工程

本工程では、酸化した銅表面を銅以外の金属によりめっき処理して、酸化された銅表面の凸部を調整する。めっき処理方法は、公知の技術を使うことができるが、例えば、銅以外の金属として、スズ、銀、亜鉛、アルミニウム、チタン、ビスマス、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、金、プラチナ、あるいは様々な合金を用いることができる。めっき方法も特に限定されず、電解めっき、無電解めっき、真空蒸着、化成処理などによってめっきすることができる。好ましくは電解めっきであり、無電解めっきと比較し金属銅まで還元されやすく、集電力に優れる。

[0026] 無電解ニッケルめっきの場合は触媒を用いた処理を行うことが好ましい。触媒としては鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム

、オスミウム、イリジウムおよびそれらの塩を用いることが好ましい。無電解ニッケルめっきの場合に使用する還元剤として、銅および酸化銅が触媒活性を有しない還元剤を用いることが好ましい。銅および酸化銅が触媒活性を有しない還元剤としては、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩が挙げられる。

[0027] このようにして、第１の工程で形成した微細な凹凸を維持した金属層を得ることで、表面が保護され、複合銅箔の経時安定性が向上する。めっきの厚みは特に限定されないが、厚すぎるとレベリングにより凸部の数が減少することでＲＳｍが小さくなり、表面積が減少し、かつ集電力の低下により電池特性が悪化するため、１μｍ以下が望ましい。

[0028] （２－２）還元処理工程

本工程では、還元剤を含有する薬液（還元用薬液）を用いて銅箔に形成された酸化銅を還元させ、凹凸の数や長さを調整する。

[0029] 還元剤としては、ＤＭＡＢ（ジメチルアミンボラン）、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン等を用いることができる。また、還元用薬液は、還元剤、アルカリ性化合物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、及び溶媒（純水等）を含む液体である。

[0030] （２－３）溶解処理工程

本工程では、酸化した銅表面を溶解剤で溶解して、酸化された銅表面の凸部を調整する。本工程で用いる溶解剤は特に限定されないが、キレート剤、生分解性キレート剤などが例示できる。具体的には、ＥＤＴＡ（エチレン次アミン四酢酸）、ＤＨＥＧ（ジエタノールグリシン）、ＧＬＤＡ（Ｌ－グルタミン酸二酢酸・四ナトリウム）、ＥＤＤＳ（エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ’－ジコハク酸）、ＨＩＤＳ（３－ヒドロキシ－２，２’－イミノジコハク酸ナトリウム）、ＭＧＤＡ（メチルグリシン２酢酸３ナトリウム）、ＡＳＤＡ（アスパラギン酸ジ酢酸４Ｎａ）、ＨＩＤＡ（Ｎ－２－ｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌｉｍｉｎｏｄｉａｃｅｔｉｃ ａｃｉｄ ｄｉｓｏｄｉｕｍ ｓａｌｔ）、グルコン酸ナトリウム、エチドロン酸（ヒドロキシエタンジホスホン

酸）などである。

[0031] 溶解剤のｐＨは特に限定されないが、酸性では溶解量が大きいため、処理のコントロールが難しいこと、処理ムラが生じやすいことなどからアルカリ性であることが好ましく、ｐＨ９．０～１４．０であることがより好ましく、ｐＨ９．０～１０．５であることがさらに好ましく、ｐＨ９．８～１０．２であることがさらに好ましい。

[0032] この工程において、酸化銅の溶解率が３５～９９％、好ましくは５０～９９％かつＣｕＯの厚さが４～３００ｎｍ、好ましくは８～２００ｎｍになるまで、銅表面を処理する。なお、ここでＣｕＯの厚さはＳＥＲＡ（ＥＣＩ社製）で測定することができる。この条件において、表面凹凸の数や長さが好適になり、処理ムラが低減されるため、予めパイロット実験を行い、このような酸化銅の層が得られるように、温度、時間などの条件を設定するのが好ましい。なお、溶解率とは、銅表面の酸化銅のうち、溶解して銅表面から除去された酸化銅の割合を意味する。

[0033] このように、銅箔に対して、第２の工程を行うことによって、表面の凸部が調整されたリチウムイオン電池の負極集電体に適した複合銅箔を製造することができる。凸部の長さは特に限定されないが、凸が小さ過ぎると十分な濡れ性、密着力が得られないため３０ｎｍ以上が好ましく、また、凸部が大き過ぎると製造時に凸部の強度が保てず折れが生じるため１０００ｎｍ以下が好ましい。

[0034] これらの第２の工程で製造した銅箔に、シランカップリング剤などを用いたカップリング処理やクロメート処理、ベンゾトリアゾール類などを用いた防錆処理を行ってもよい。

[0035] （３）第３の工程（負極集電体の製造工程）

上述のように処理した銅箔を用い、公知の方法に従ってリチウムイオン電池用の負極集電体を製造し負極を製造することができる。例えば、カーボン系活物質を含有する負極材料を調製し、溶剤もしくは水に分散させて活物質スラリーとする。この活物質スラリーを銅箔に塗布した後、溶剤や水を蒸発

させるため乾燥させる。その後、プレスし、再度乾燥した後に所望の形になるよう負極集電体を成形する。なお、負極材には、カーボン系活物質よりも理論容量の大きいシリコンやシリコン化合物、ゲルマニウム、スズ、鉛などを含んでもよい。また、電解質として有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液だけでなく、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデンなどからなるポリマーを用いたものであってもよい。リチウムイオン電池だけでなく、リチウムイオンポリマー電池にも適用できる。

実施例

[0036] 溶剤系負極材に対しての実施例及び比較例として、以下の銅箔を用いた。

[0037] 比較例１は市販銅箔（古河電気工業（株）製　ＮＣ－ＷＳ）を用いた。比較例２は市販銅箔（Ｔａｒｇｒａｙ製　Ｂ－Ｆｏｉｌ）のシャイニー面を用い、比較例３は比較例２を同じ銅箔のマット面を用いた。実施例１、実施例２、実施例３、実施例４は比較例１の銅箔（ＮＣ－ＷＳ）を用いて最表面層を除去後、各種表面処理を施した。

[0038] 水系負極材に対しての実施サンプル及び比較サンプルとしては、溶剤系負極材と同様の比較例１および比較例２の銅箔と実施例１、実施例２、実施例３の銅箔を用いた。

[0039] （１）前処理

［アルカリ脱脂処理］

銅箔を、液温５０℃、４０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に１分間浸漬した後、水洗を行った。

[0040] ［酸洗浄処理］

アルカリ脱脂処理を行った銅箔を、液温２５℃、１０重量％の硫酸水溶液に２分間浸漬した後、水洗を行った。

[0041] ［プレディップ処理］

酸洗浄処理を行った銅箔を、液温４０℃、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）１．２ｇ／Ｌのプレディップ用薬液に１分間浸漬した。

[0042] （２）酸化処理

まず、第１の工程として実施例１～実施例４の銅箔に対し、アルカリ水溶液で７３℃の酸化処理を行った（実施例１：２分、実施例２：３分、実施例３：８分、実施例４：２分）。実施例１及び実施例２のアルカリ水溶液は、９ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム、６０ｇ／Ｌの亜塩素酸ナトリウム、さらに２ｇ／Ｌの３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを含んだ水溶液である。実施例３のアルカリ水溶液は、２０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム、６０ｇ／Ｌの亜塩素酸ナトリウムが配合されている。実施例４のアルカリ水溶液は、２０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム、６０ｇ／Ｌの亜塩素酸ナトリウム、さらに２ｇ／Ｌの３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを含んだ水溶液である。なお、比較例１～比較例３の銅箔には、本発明の酸化処理などの表面処理は行っていない。

[0043] （３）凸部調整処理

次に、第２の工程として、第１の工程の酸化処理を行った銅箔に対して、（３－１）めっき処理、（３－２）還元処理、（３－３）溶解処理をそれぞれ行った。

[0044] （３－１）めっき処理

酸化処理を行った実施例１の銅箔に対し、ニッケルめっき用電解液（４５０ｇ／Ｌ　スルファミン酸ニッケル、４０ｇ／Ｌ　ホウ酸）を用いて電解めっきを施した。電流密度は１（Å／ｄｍ２）、時間は１５（秒）で行った。その他の銅箔には、めっき処理を行わなかった。

[0045] （３－２）還元処理

酸化処理を行った実施例２及び実施例３の銅箔に対し、室温で１分間、還元剤（５ｇ／Ｌ　ジメチルアミンボラン、５ｇ／Ｌ　水酸化ナトリウム）に浸漬し、還元処理を行った。

[0046] （３－３）溶解処理

酸化処理を行った実施例４の銅箔に対し、５５℃で３分間、溶剤（３８ｇ／Ｌ　Ｌ－グルタミン酸二酢酸四ナトリウム）に浸漬し、溶解処理を行った。

[0047] （４）凸部の形状測定

実施例１～実施例４及び比較例１～比較例３の銅箔に対して、走査型プローブ顕微鏡　プローブステーション　ＡＦＭ５０００ＩＩ、接続機種：ＡＦＭ５３００Ｅ（日立ハイテクサイエンス製）を用いて以下の条件で凸部の形状を測定した。

[0048] カンチレバー：ＳＩ－ＤＦ４０

パラメーター：自動設定

走査領域：５μｍ角

画素数：５１２　ｘ　５１２

測定モード：ＤＦＭ

測定視野：５　μｍ

ＳＩＳモード：使用しない

スキャナ：２０μｍスキャナ

表面形状のＲＳｍは、「ファインセラミック薄膜の表面粗さ測定方法（ＪＩＳ　Ｒ　１６８３：２００７）」に準じて算出し、また、表面積率は測定視野５μｍ角における面粗さ解析によって算出した。

[0049] また、表面粗さＲａ、Ｒｚを共焦点走査電子顕微鏡　ＯＰＴＥＬＩＣＳＨ１２００（レーザーテック株式会社製）を用いて測定し、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１：２００１に定められたＲａ、Ｒｚにより算出した。測定条件として、スキャン幅は１００μｍ、スキャンタイプはエリアとし、Ｌｉｇｈｔ　ｓｏｕｒｃｅはＢｌｕｅ、カットオフ値は１／５とした。オブジェクトレンズはｘ１００、コンタクトレンズはｘ１４、デジタルズームはｘ１、Ｚピッチは１０ｎｍの設定とした。

[0050] 各算出結果を表１に示す。

[0051] また、図１は、各実施例及び比較例の銅箔を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した断面図である。この断面図から明らかなように、実施例の銅箔は比較例の銅箔よりも、微細な凹凸が多数形成されている。

[0052]

[表1]

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
RSm (μm)	220	236	324	494	1508	1368	1809
表面積率	1.70	1.57	2.14	1.58	1.06	1.11	1.03

[0053] このように、実施例のサンプルはいずれも、凸部の粗さ曲線要素の平均長さＲＳｍが４９４ｎｍ以下であり、表面積率は１．５７以上であった。平均Ｒａは０．０４μｍ以上０．０８μｍ以下であった。

[0054] （５）接触角測定

接触角の測定は接触角計（ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ５００）を用いて室温で行い、液量1μｍＬで６０秒後のＮＭＰとの接触角及び水との接触角を測定した。各結果を表２及び３に示す。

[0055] （６）負極材料の塗布

溶剤系負極材としてグラファイト（日本黒鉛製）、アセチレンブラック（デンカ製　Ｌｉ－４００）、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン　クレハ製Ｌ＃１１２０）を使用し、所定の割合（グラファイト：８５重量%、アセチレンブラック：５重量%、ＰＤＶＦ：１０重量%）となるように各々を秤量し、ＮＭＰに溶解した。

[0056] その後、遊星式攪拌装置にてグラファイト、アセチレンブラック、ＰＶＤＦの各溶液を混合して均一になるまで攪拌し、バーコーターで塗布厚が１５０μｍ厚となるように設定し銅箔に塗布した。塗布後、溶媒を除去するため８０℃で２時間乾燥させ、ロールプレスを用いて負極材の厚みが３０μｍとなるようにプレスを行い銅箔と負極材を密着させた。その後、真空、減圧した乾燥機で、１２０℃１２時間乾燥を行った。

[0057] 水系負極材としてグラファイト（ＭＴＩ製　ＥＱ－Ｌｉｂ－ＭＣＭＢ）、アセチレンブラック（デンカ製　Ｌｉ－４００）、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース　ダイセルファインケム製　ＣＭＣダイセル２２００）、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム　日本ゼオン製　ＢＭ－４００Ｂ）を使用し、

所定の割合（グラファイト：９５重量%、アセチレンブラック：２．１重量%、ＣＭＣ：１．４重量%、ＳＢＲ：１．５重量%）となるように、各々を秤量し、純水に溶解した。

[0058] その後、遊星式攪拌装置にてグラファイト、アセチレンブラック、ＣＭＣの各溶液を混合して均一になるまで攪拌し、最後にＳＢＲ溶液を添加し、さらに攪拌を行った。バーコーターで塗布厚が１５０μｍ厚となるように設定し銅箔に塗布した。塗布後、水分を除去するため７０℃で２時間乾燥させ、ロールプレスを用いて負極材の厚みが３０μｍとなるようにプレスを行い、銅箔と負極材を密着させた。その後、真空、減圧した乾燥機で、７０℃１２時間乾燥を行った。

[0059] 図３は溶剤系負極剤の塗布安定性を示す図である。図３左が実施例１の結果であり、接触角が小さいため均一に負極剤が塗布されている。一方、図３右は比較例３の結果であり、接触角が大きいため部分的に剥離が多く生じている。

[0060] （７）負極材塗布量測定

塗布量の測定は（６）の真空乾燥後のものを使用した。以下の式のように、φ１４ｍｍに打ち抜いた負極材＋銅箔の重量を測定し、別に測定した負極材が塗工されていない銅箔の重量を引いて、負極材の塗布量とした。負極材塗布量はｎ＝６で測定し、その標準偏差を算出した。各結果を表２及び３に示す。

[0061] 負極材塗布量［ｍｇ］＝（負極材＋銅箔の重量）－負極材の塗工されていない銅箔の重量

（８）コインセル作製

（７）で重量測定したサンプルを負極に用い、電解液として１Ｍ ＬｉＰＦ６／ＥＣ－ＤＥＣ（１：１）を使用して、負極、セパレーター、リチウム箔を用いてコインセルを作製した。

[0062] （９）充放電特性の測定

０．２Ｃで電解液を還元分解することにより、薄膜であるＳＥＩ（Ｓｏｌ

ｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）を負極表面上に形成し、ディスチャージはＣＣ－ＣＶ（電圧１０ｍＶ、電流０．１Ｃまで）モード、チャージはＣＣ（電圧１５００ｍＶまで）モードで３０℃で１Ｃ⇒３Ｃ⇒５Ｃ⇒１Ｃをそれぞれ３サイクルずつ繰り返した後、５０℃で同様に１Ｃ⇒３Ｃ⇒５Ｃ⇒１Ｃをそれぞれ３サイクルずつ繰り返し、５０℃の５Ｃの３サイクル目の特性（ＬＩＢ容量維持率）を評価した。

[0063] （１０）負極材残存率の測定

密着性の評価として、（６）の負極材の塗布後の銅箔を用いて負極材残存率を算出した。まず、負極材が塗布してある銅箔の重さを測定する。その後、固定するための板に両面テープを貼り、その上にセロハンテープの粘着面が負極材に接するようにセロハンテープを貼り、その後、負極材を塗布した銅箔の負極材面をセロハンテープに接するように貼り、５ｋＮ／ｉｎｃｈ２の圧力を負荷後、ピール強度試験機（Ｉｍａｄａ製）で９０°ピール強度試験条件（ＪＩＳ　０２３７：２００９）で剥離し、銅箔側に残存している負極材量を測定した。試験方法を図２に示す。

[0064] 負極材残存率は以下の式を用いて算出した。

[0065] 負極材残存率［％］＝（試験後の全重量－銅箔の重さ）／（試験前の全重量－銅箔の重さ）×１００

溶剤系負極材との評価結果を表２に示す。水系負極材との評価結果を表３に示す。

[0066]

[表2]

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
NMPとの接触角 (°)		17.6	12.9	2.2	3.2	35.70	54.10	58.7
塗布量 (mg)	1	5.93	7.20	6.50	7.20	6.00	7.30	剥離
	2	6.45	6.40	6.80	7.60	6.20	6.50	
	3	6.14	6.00	6.80	7.50	6.90	6.40	
	4	6.34	6.40	6.90	8.10	7.00	6.30	
	5	6.55	6.20	7.20	7.80	5.50	5.10	
	6	6.76	6.50	7.40	7.80	5.70	5.90	
	Ave	6.36	6.45	6.93	7.67	6.22	6.25	
	標準偏差 (σ)	0.30	0.41	0.32	0.31	0.62	0.73	
LIB容量維持率 (%)		88.3	89.5	86.5	86.3	82.3	85.4	剥離
負極材残存率 (%)		25%	25%	26%	16%	11%	12%	剥離

(注) 比較例3は、塗布した負極材料が剥離して測定不可

[0067] [表3]

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
水との接触角 (°)		68.8	32.3	26.3	85.40	106.50
塗布量 (mg)	1	6.00	5.20	6.50	7.10	5.60
	2	5.70	5.10	5.70	7.50	4.90
	3	5.80	4.40	6.00	5.90	6.10
	4	5.10	4.80	6.50	6.60	5.40
	5	5.40	5.40	6.20	6.30	6.70
	6	5.80	5.00	7.00	5.30	6.50
	Ave	5.63	4.98	6.32	6.45	5.87
	標準偏差 (σ)	0.33	0.35	0.45	0.80	0.69
LIB容量維持率 (%)		88.3	89.5	86.3	82.3	85.4
負極材残存率 (%)		66%	46%	37%	34%	3%

[0068] このように、ＲＳｍを１０００ｎｍ以下にし、表面積率を１．１５以上にすることにより、ＮＭＰ及び水いずれにおいても接触角を小さくすることが可能になる。接触角が小さくなることで塗布性が向上し、塗布量の標準偏差が小さくなり生産安定性が向上する。また、接触角が小さくなることで濡れ

性が向上し、さらに表面積率を大きくすることで銅箔表面と負極材の密着性が向上し、負極材残存率が多くなる。さらにリチウムイオン電池の電池特性としては容量維持率が大きくなる。

[0069] また、図１に示したように本発明の実施例の形状は複雑な形状をしている。このような形状の複雑さを数値化する手法としてフラクタル次元がある。フラクタル次元が大きいと濡れ性が良好な表面はより濡れやすくなり、接触角は小さくなる。本発明の実施例においても複雑な形状をしているためフラクタル次元が大きく、ＮＭＰ及び水のいずれにおいても接触角が小さくなった。

[0070] （１１）電流分散数および面積の測定

サンプル銅箔は、実施例として、上記実施例１～３に加え、実施例１と同じ条件で、めっき処理時間だけを長くして、めっき時のクーロン量を調整することによってめっき厚を１００ｎｍ（実施例５）、２００ｎｍ（実施例６）にした銅箔、市販銅箔（Ｔａｒｇｒａｙ製　Ｂ－Ｆｏｉｌ）マット面に酸化溶解めっきを施したもの（酸化溶解条件は実施例４と同じで、めっき条件は実施例１と同じである。）（実施例７）を用い、比較例として、上記比較例１～３に加え、市販銅箔（古河電気工業（株）製　ＮＣ－ＷＳ）に実施例１と同じ酸化処理だけを施したもの（めっき処理なし）（比較例４）、実施例１と同じ条件で、めっき処理時間だけを短くして、めっき厚を１０ｎｍにしたもの（比較例５）を用いた。なお、ここでは、めっき厚として、めっきの垂直方向の平均の厚さとした。すなわち、１２％硝酸に銅箔を溶解し、溶解液をICP発光分析装置5100　SVDV　ICP-OES（アジレント・テクノロジー社製）を用いて解析してめっきに用いた金属の濃度を測定し、金属の密度及び金属層の表面積を考慮することで層状とした時の金属層の平均の厚さを算出し、めっき厚とした。

[0071] これらのサンプル銅箔に対し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用い、以下の測定条件で図４の電流像を得た。得られた電流像より、電流値－６０ｎＡ以下のみ表示するように調整した。なお、本測定では銅箔表面の酸化による電

流像への影響を除去するため、バイアス電圧はマイナスとしている。そのため、電流値はマイナスであるほど、抵抗値は小さく、より電流が流れやすいことを意味している。

[0072] 装置：日立ハイテクサイエンス製

プローブステーション　ＡＦＭ５０００ＩＩ

接続機種：ＡＦＭ５３００Ｅ

カンチレバー：ＳＩ－ＤＦ３－Ｒ

ＡＦＭ５０００ＩＩにおける自動設定機能を使用して設定

（振幅減衰率、走査周波数、Ｉゲイン、Ｐゲイン、Ａゲイン、Ｓゲイン）

走査領域：２μｍ角

画素数：５１２　ｘ　５１２

測定モード：Ｃｕｒｒｅｎｔ（ｎａｎｏ）

測定視野：２μｍ

ＳＩＳモード：使用

スキャナ：２０μｍスキャナ

バイアス電圧：－０．５Ｖ

測定雰囲気：真空

[0073] 得られた電流像を、画像処理ソフト（三谷商事（株）製ＷＩＮＲＯＯＦ２０１８）を用いて、モノクロ画像に変換後２値化処理を行い、銅箔４μm^2あたりの電流部（緑色の部分）の個数、総面積を計測した。

[0074] （１２）深さ５ｎｍにおける酸素割合

Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）で、負極体の表面から深さ５ｎｍにおける酸素割合を測定した。

[0075] 測定装置としてQuantera　SXM（ULVAC-PHI社製）、および励起Ｘ線として単色化ＡＩＫα（1486.6ｅＶ）を用いた。Survey　Spectrumで検出されたすべての元素について、Narrow　Spectrumを取得した。深さ方向には、Ａｒスパッタを２．５分間隔で１２回行い、測定とスパッタを繰り返してデータを

取得した。

[0076] なお、各測定は、以下の条件で行った。

[0077] ＜Survey spectrum＞

Ｘ線ビーム径： 100μm (25w15ｋV)

パスエネルギー： 280ｅV, 1ｅVステップ

ライン分析： φ100μm＊1200ｕｍ

積算回数 6回

＜Narrow spectrum＞

Ｘ線ビーム径： 100μm (25w15ｋV)

パスエネルギー： 112ｅV, 0.1ｅVステップ

ライン分析： φ100μm＊1200ｕｍ

＜Ａｒスパッタ条件＞

加速電圧 1ｋV

照射面積 2×2mm

スパッタ速度 2.29nm/min (SiO_2換算)

[0078] 銅箔４μｍ^{2}あたりの電流分散数および総面積、５ｎｍの深さにおける酸素の含有率の結果を表４に示す。

[0079] [表4]

		実施例					
銅箔種		1	2	3	5	6	7
電流分散	分散数	827	953	1166	847	510	1448
	総面積[nm2]	1307973	1254892	981925	877900	2305761	399871
酸素量[atom%]		17	18	21	7	5	23

		比較例				
銅箔種		1	2	3	4	5
電流分散	分散数	2	105	0	0	12
	総面積[nm2]	122	78644	0	0	1586
酸素量[atom%]		40	25	42	37	26

[0080] このように、実施例の銅箔では、銅箔４μｍ^{2}あたりの電流分散数が２００

以上であり、電流が流れる総面積は１００００００ｎｍ^{2}以上になっている。また、実施例のいずれの場合も、酸素量は２５％以下であり、好適な値であった。比較例１、３、４、５の場合、酸素量が多いため、電流が流れる総面積が小さい。電流が流れる総面積が小さいことは、すなわち、電流が流れにくく、集電力に劣ることを意味している。比較例２の場合、酸素量は２５％以下ではあるが、電流分散数が少ないため、電流が集中するために負極材が剥離し、高速充放電特性が劣ることになる。

[0081] （１３）接触角（実施例５～７）

これらの実施例について、（５）の方法で、ＮＭＰとの接触角および水との接触角を測定した。その結果を表５に示す。

[0082] [表5]

接触角（°）	実施例		
	5	6	7
NMP	13.4	11.4	14.2
水	61.45	66.15	60.2

[0083] これらの実施例においても、接触角が小さく（ＮＭＰで３０°以下、水で８０°以下）、従って、濡れ性が向上していた。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも表面の一部に凸部を有し、

前記凸部のＲＳｍが１０００ｎｍ以下であり、前記一部の表面積率が１．１５以上である銅箔。

[請求項2] 前記凸部のＲＳｍが２２０ｎｍ以上４９４ｎｍ以下である、請求項１に記載の銅箔。

[請求項3] 前記一部の表面積率が１．５７以上２．１４以下である、請求項１または２の銅箔。

[請求項4] 前記一部のＮＭＰ接触角が３０°以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項5] 前記一部のＮＭＰ接触角が１７．６°以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項6] 前記一部の水との接触角が８０°以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項7] 前記一部の水との接触角が６８．８°以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項8] 圧延銅箔または電解銅箔である、請求項１～７のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項9] 純度が９０％以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項10] 銅箔４μｍ^{2}あたりの、２値化による電流量の計測個数が平均２００個以上である、請求項１～９のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項11] 銅箔４μｍ^{2}あたりの、２値化による電流量の計測個数が平均５００個以上である、請求項１～９のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項12] 銅箔４μｍ^{2}あたりの、電流総面積が平均１０００００ｎｍ^{2}以上である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項13] 銅箔４μｍ^{2}あたりの、電流総面積が平均３０００００ｎｍ^{2}以上である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項14] Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）で測定したとき、表面から深さ方向５ｎｍでの酸素量が５０％以下である、請求項１～１３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項15] Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）で測定したとき、表面から深さ５ｎｍでの酸素量が２５％以下である、請求項１～１３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項16] 表面の少なくとも一部に銅以外の金属層が形成されている、請求項１～１３のいずれか１項に記載の銅箔。

[請求項17] 前記金属層の厚さは、１５ｎｍ以上２００ｎｍ以下である、請求項１６に記載の負極集電体。

[請求項18] 請求項１～８のいずれか１項に記載された銅箔を有する、リチウムイオン電池の負極集電体。

[請求項19] 請求項９～１７のいずれか１項に記載された銅箔を有する、リチウムイオン電池の負極集電体。

[請求項20] リチウムイオン電池の負極集電体の製造方法であって、

銅箔の銅表面を酸化し、凸部を形成する第１の工程と、

前記銅表面を酸化剤を用いて酸化処理した前記銅箔を用いて負極集電体を製造する第３の工程と、

を含む、製造方法。

[請求項21] 前記第３の工程の前に、前記第１の工程で酸化した前記銅表面を溶解する工程および／または還元する第４の工程をさらに含む、請求項２０に記載の製造方法。

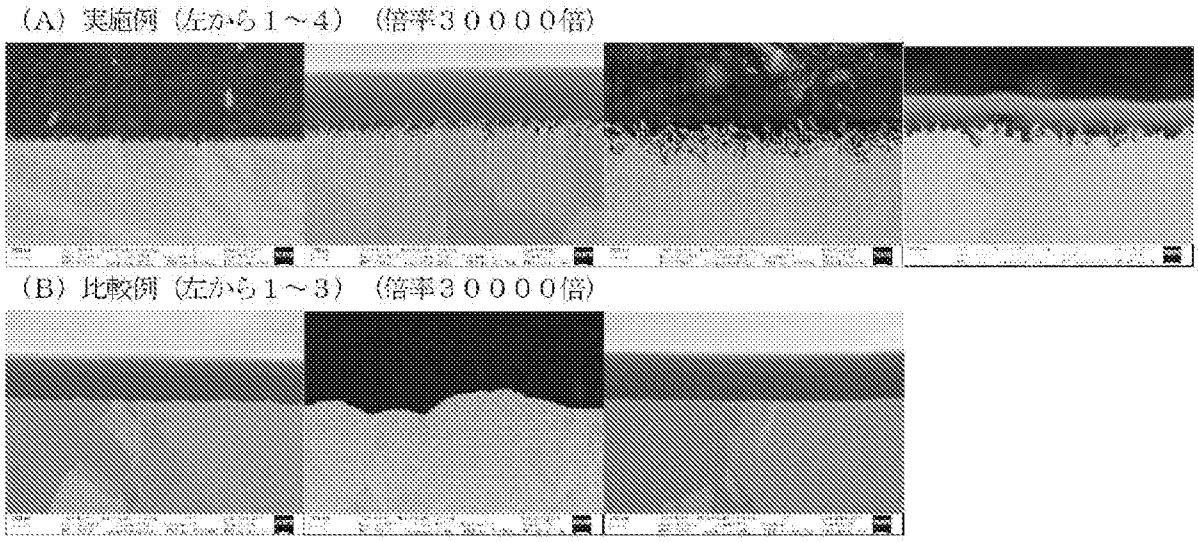
[請求項22] 前記第３の工程の前に、酸化した前記銅表面を電解めっき処理する第２の工程をさらに含む、請求項２０に記載の製造方法。

[請求項23] 前記第３の工程の前に、溶解または還元した前記銅表面を電解めっき処理する第２の工程をさらに含む、請求項２１に記載の製造方法。

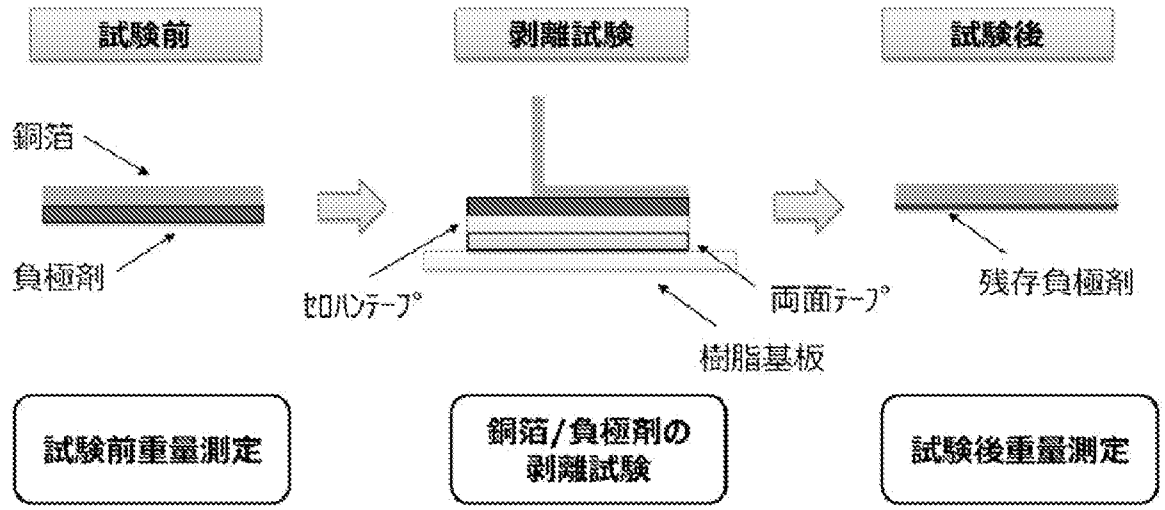
[請求項24] 前記酸化剤が、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、及び過塩素酸カリウムから選択される１以上の酸化剤を

含有する、請求項２０～２３のいずれか１項に記載の製造方法。

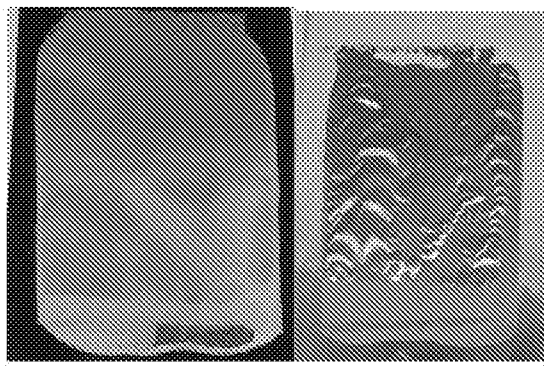
[図1]


（A）実施例（左から１～４）（倍率３００００倍）
（B）比較例（左から１～３）（倍率３００００倍）

[図2]

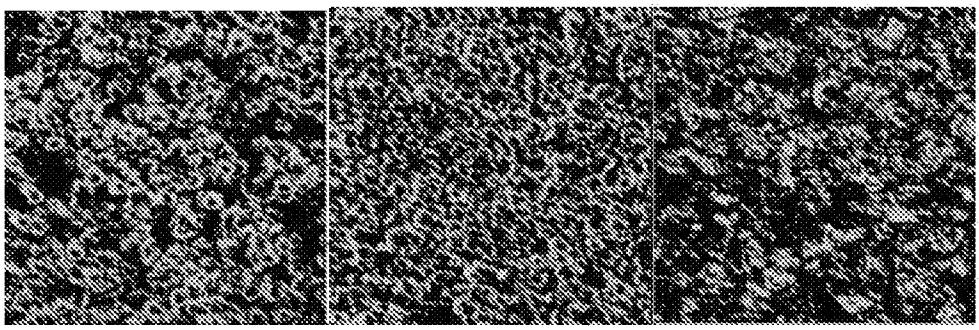

試験前
剥離試験
試験後
銅箔
負極剤
セロハンテープ
両面テープ
樹脂基板
残存負極剤
試験前重量測定
銅箔/負極剤の剥離試験
試験後重量測定

[図3]

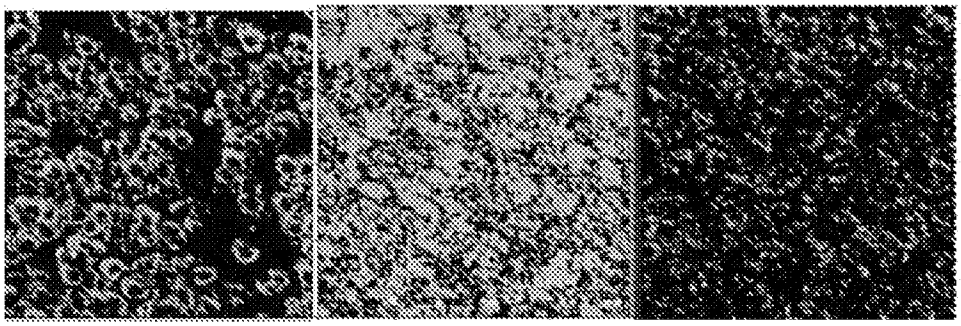


[図4]

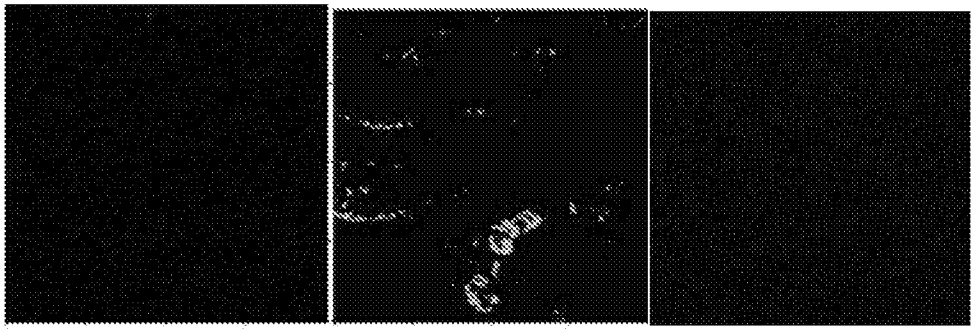
（A）実施例
（左から１～３）



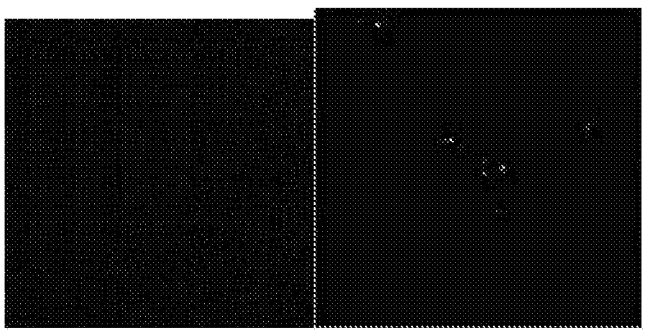
（左から５～７）



（B）比較例
（左から１～３）



（左から４～５）



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/049165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i
FI: H01M4/66A, C23C28/00A

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. C23C28/00, 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 11-307102 A (HITACHI, LTD.) 05.11.1999 (1999-11-05), claims 1, 3, 8-9, paragraphs [0008]-[0028], [0039]-[0092]	1-23 24
X	JP 2010-205507 A (KOBE STEEL, LTD.) 16.09.2010 (2010-09-16), claims, paragraphs [0020]-[0035], fig. 2	1, 4-7, 9-20, 22, 24
X Y	JP 2011-108362 A (KOBE STEEL, LTD.) 02.06.2011 (2011-06-02), claims, paragraphs [0045]-[0049], [0065]-[0068], fig. 4	1, 4-15, 18-21, 24 24
X Y	JP 2008-305781 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 18.12.2008 (2008-12-18), paragraphs [0246]-[0250], fig. 6(a), 6(c)	1, 4-9, 18-20, 24 24
A	JP 11-167922 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 22.06.1999 (1999-06-22)	1-24

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04.03.2020	17.03.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/049165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2019/093494 A1 (NAMICS CORP.) 16.05.2019 (2019-05-16), examples, fig. 1	1, 4-20, 22, 24
P, X	WO 2019/093077 A1 (NAMICS CORP.) 16.05.2019 (2019-05-16), examples, fig. 2, 3	1, 4-9, 18-21, 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/049165

JP 11-307102 A	05.11.1999	WO 1999/056332 A1 EP 1018773 A1 claims 1, 3, 8-9, paragraphs [0013]-[0035], [0047]-[0094] CN 1272966 A KR 10-2001-0023164 A
JP 2010-205507 A	16.09.2010	(Family: none)
JP 2011-108362 A	02.06.2011	(Family: none)
JP 2008-305781 A	18.12.2008	(Family: none)
JP 11-167922 A	22.06.1999	(Family: none)
WO 2019/093494 A1	16.05.2019	(Family: none)
WO 2019/093077 A1	16.05.2019	JP 2019-91742 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/049165

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 28/00(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i
FI: H01M4/66 A; C23C28/00 A

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））

C23C28/00; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 11-307102 A (株式会社日立製作所) 05.11.1999 (1999-11-05) 請求項1,3,8-9、段落0008-0028,0039-0092	1-23
Y		24
X	JP 2010-205507 A (株式会社神戸製鋼所) 16.09.2010 (2010-09-16) 特許請求の範囲、段落0020-0035、 図2	1,4-7,9-20,22,24
X	JP 2011-108362 A (株式会社神戸製鋼所) 02.06.2011 (2011-06-02) 特許請求の範囲、段落0045-0049,0065-0068、図4	1,4-15,18-21,24
Y		24
X	JP 2008-305781 A (三菱化学株式会社) 18.12.2008 (2008-12-18) 段落0246-0250、図6(a)(c)	1,4-9,18-20,24
Y		24
A	JP 11-167922 A (三菱マテリアル株式会社) 22.06.1999 (1999-06-22)	1-24
P, X	WO 2019/093494 A1 (ナミックス株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) 実施例、図1	1,4-20,22,24

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.03.2020	17.03.2020

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）
小森　利永子 4X 4491
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
P, X	WO 2019/093077 A1 (ナミックス株式会社) 16.05.2019 (2019-05-16) 実施例、図2-3	1,4-9,18-21,24

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/JP2019/049165

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-307102 A	05.11.1999	WO 1999/056332 A1	
		EP 1018773 A1 請求項1,3,8-9、[0013]-[0035],[0047]-[0094]	
		CN 1272966 A	
		KR 10-2001-0023164 A	
JP 2010-205507 A	16.09.2010	（ファミリーなし）	
JP 2011-108362 A	02.06.2011	（ファミリーなし）	
JP 2008-305781 A	18.12.2008	（ファミリーなし）	
JP 11-167922 A	22.06.1999	（ファミリーなし）	
WO 2019/093494 A1	16.05.2019	（ファミリーなし）	
WO 2019/093077 A1	16.05.2019	JP 2019-91742 A	