

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5588043号
(P5588043)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 5 D 1/04 (2006.01)	C 2 5 D 1/04 3 1 1
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M 4/66 A

請求項の数 11 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-93382 (P2013-93382)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成25年4月26日(2013.4.26)		J X 日鉱日石金属株式会社
(62) 分割の表示	特願2012-120362 (P2012-120362)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
原出願日	平成24年5月28日(2012.5.28)	(74) 代理人	110000523
(65) 公開番号	特開2013-256711 (P2013-256711A)		アクシス国際特許業務法人
(43) 公開日	平成25年12月26日(2013.12.26)	(74) 代理人	100093296
審査請求日	平成25年4月30日(2013.4.30)		弁理士 小越 勇
(31) 優先権主張番号	特願2012-110657 (P2012-110657)	(72) 発明者	古曳 倫也
(32) 優先日	平成24年5月14日(2012.5.14)		茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号 J
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		X 日鉱日石金属株式会社 日立事業所 銅箔製造部内

審査官 井上 由美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2次電池集電体用電解銅箔

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

幅方向の箔厚差が1.5%以下、マット面の幅方向の表面粗さの平均値 Rz_{avg} が $3.01\mu m$ 以下、マット面の幅方向の粗さのばらつき $(Rz_{max}-Rz_{min})/Rz_{avg}$ が50%以下であり、銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がないことを特徴とする2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項2】

前記電解銅箔が、回転する陰極ドラムと該ドラムに対面するアノードを備えた電解銅箔製造装置により連続的に製造された電解銅箔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】

幅方向の箔厚差が1.4%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2の何れか一項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項4】

幅方向の箔厚差が1.3%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2の何れか一項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項5】

幅方向の箔厚差が0.91%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2の何れか一項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項6】

幅方向の箔厚差が0.1%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項7】

マット面の幅方向の表面粗さの平均値 Rz_{avg} が $2.0\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項8】

マット面の幅方向の粗さのばらつき $(Rz_{max} - Rz_{min}) / Rz_{avg}$ が40%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項9】

10

マット面の幅方向の粗さのばらつき $(Rz_{max} - Rz_{min}) / Rz_{avg}$ が30%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか一項に記載の銅箔を用いた2次電池集電体。

【請求項11】

請求項1～9のいずれか一項に記載の銅箔を集電体に用いた2次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、2次電池集電体用電解銅箔、特に長さ方向に沿って変色した筋がない低粗度銅箔に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電解銅箔製造装置は、表面を鏡面研磨した回転する金属製陰極ドラムと、その陰極ドラムのほぼ下方半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード（陽極）から構成されており、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させかつこれらの間に電位を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで、該陰極ドラムから電着した銅を剥がして連続的に銅箔を製造している。

このようにして得た銅箔は一般に生箔と言われているが、生箔のまま或いは表面処理を施して、リチウム電池用負極材用銅箔やプリント配線板用銅箔、等に使用されている。

30

【0003】

従来の銅箔製造装置の概要を図1に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽（図示せず）の中に、陰極ドラム1が設置される。この陰極ドラム1は電解液中に部分的（ほぼ下半分）に浸漬された状態で回転するようになっている。

この陰極ドラム1の外周下半分を取囲むように、不溶性金属アノード（陽極）2が設けられている。この陰極ドラム1とアノード2の間は一定の間隙3があり、この間を電解液が流動するようになっている。図1には、2枚のアノード板が配置されている。

【0004】

この図1では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通り、アノード2の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

40

陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところでこの生箔4を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして製造された電解銅箔は、電解液に晒されている面は一定の粗度を有する粗面であり、反対側のドラム側の面は光沢面となっている。

【0005】

このようにして製造された生箔は、箔の厚みが厚く、表面粗度が大きい場合には「しわ」は大きな問題となることはなかった。しかしながら、最近では箔の薄肉化、低粗度化に

50

より銅箔の「伸びしわ」が問題とされるようになってきた。特に、2次電池集電体用電解銅箔ではこの影響を受ける。

発明者らは、「伸びしわ」の発生原因をつかむため、従来の電解銅箔の幅方向の箔重量の変化を調査したところ、図2に示すように、伸びしわ（ポケット伸び）の発生する部分に箔重量の変化があることを見出した。

【0006】

重量の変化は板厚の変動であるが、板厚を薄く、表面粗度を小さくすると、この板厚変動によるポケット伸びの発生が顕著になることが問題の発生と考えられる。しかしながら、板厚の均一性は、幅方向と長さ方向に亘るもの、すなわち銅箔全面の膜厚を考慮しなければならず、上記の電解銅箔の製造工程で、この板厚を厳密に制御することは非常に難しく、特に薄い箔の板厚をより均一化することは容易でない。

10

【0007】

陰極ドラムと陽極の僅かな間隔を維持すると共に、そこに電解液を流動させて電着させる場合には、均一化のための装置設計を行っても、製造装置とその運転条件に個性が現れ、膜厚に一定の変動が生じ易い。

なお、本出願人は、これまでも、板厚の均一性の問題を解決するために、銅箔引き出し側の陽極の一部に、分割陽極を配置し、これらの分割陽極に供給する電力量を個別に制御して、幅方向と長さ方向の銅箔厚みを任意に調整できるようにした数多くの提案をしてきた。そして、その多くは特許になっている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照：なお、これらの特許の特許権者又は出願人が変更されているが、いずれも本出願人によるものである）。現在でも、これらは有効である。

20

【0008】

また、表面粗度を小さくする技術も、提案している（特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9）。これらは、いずれも有効な特許であり、当時の技術としては優れたものである。特に、電解銅箔の粗面の粗度は、 $Ra 0.1 \mu m$ 以下、 $Rz 2.0 \mu m$ 以下を達成している。

しかしながら、板厚を薄くし、表面粗度を小さくし、かつ、幅方向及び長さ方向の厚さを均一にするために、前記特許文献のように、銅箔引き出し側の陽極の一部に、分割陽極を配置し、これらの分割陽極に供給する電力量を個別に制御した場合に、長さ方向に沿って変色した筋が見えたりするという問題が解消されず、これを解決する必要が生じた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第2506573公報

【特許文献2】特許第2506574公報

【特許文献3】特許第2506575公報

【特許文献4】特許第2594840公報

【特許文献5】特許第3416620公報

【特許文献6】国際公開WO2005/010239号公報

【特許文献7】特開2004-107786号公報

40

【特許文献8】国際公開WO2004/055246号公報

【特許文献9】国際公開WO2004/059040号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、表面粗度が小さく、幅方向及び長さ方向の厚さが均一で、「伸びしわ」のない電解銅箔であり、かつ長さ方向に沿って変色した筋が形成されるのを抑制した2次電池集電体用電解銅箔を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

50

本発明者らは、「伸びしわ」の発生の原因が、幅方向及び長さ方向の厚さのばらつきによるものであり、銅箔の厚みばらつきを制御するための補助電極が有効であること、及び補助電極の配置を適正化することで、幅方向の箔厚差が小さく、長さ方向に沿って変色した筋がない銅箔を見出した。

【0012】

すなわち、本発明は

- 1) 幅方向の箔厚差が1.5%以下であり、銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がないことを特徴とする2次電池集電体用電解銅箔
- 2) 幅方向の箔厚差が1.4%以下であることを特徴とする上記1)に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 3) 幅方向の箔厚差が1.3%以下であることを特徴とする上記1)に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 4) 幅方向の箔厚差が0.1%以上であることを特徴とする上記1)～3)のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 5) マット面の表面粗さ R_z が $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)～4)のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 6) マット面の幅方向の粗さのばらつき $(R_{z\text{max}} - R_{z\text{min}}) / R_{z\text{avg}}$ が50%以下であることを特徴とする上記1)～5)のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 7) マット面の幅方向の粗さのばらつき $(R_{z\text{max}} - R_{z\text{min}}) / R_{z\text{avg}}$ が40%以下であることを特徴とする上記1)～6)のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 8) マット面の幅方向の粗さのばらつき $(R_{z\text{max}} - R_{z\text{min}}) / R_{z\text{avg}}$ が30%以下であることを特徴とする上記1)～7)のいずれか1項に記載の2次電池集電体用電解銅箔
- 9) 上記1)～8)のいずれか一項に記載の銅箔を用いた2次電池集電体。
- 10) 上記1)～8)のいずれか一項に記載の銅箔を集電体に用いた2次電池、を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、巻取り時に「伸びしわ」を発生せず、表面粗度の小さい電解銅箔であっても、長さ方向に沿って変色した筋がみられない銅箔を提供できるという優れた効果を有する。特に、マット面の幅方向の粗さのばらつきが小さく、また幅方向の箔厚差が小さいので、2次電池集電体用電解銅箔に有効であり、例えば、引張り強度が $50 \sim 80 \text{ Kg/mm}^2$ 、伸びが5～9%が必要とされる2次電池集電体用電解銅箔に適用できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】陰極ドラムとアノードから構成される電解銅箔製造装置の側面（断面）の概略説明図である。

【図2】従来の電解銅箔製造によって得られた幅方向の伸びしわ（ポケット伸び）を示す箔重量の変化を示すグラフである。

【図3】従来の電解銅箔製造によって得られた幅方向の伸びしわ（ポケット伸び）を示す画像である。

【図4】従来の電解銅箔製造装置から本願発明の同装置へ変換したドラム、アノード及び補助分割アノードの配置を示す側面（断面）の概略説明図である。

【図5】本願発明のフロント側に配置した補助分割アノード側からみたドラム、アノード及び補助分割アノードの配置を示す概略説明図である。

【図6】電解銅箔の幅方向厚みと箔のドラム周方向厚みの重量の測定方法の説明図である。

10

20

30

40

50

【図 7】本願発明の電解銅箔製造方法における幅方向厚みとドラム周方向厚みとの箔重量の変化を示すグラフである。

【図 8】従来の電解銅箔製造方法における幅方向厚みとドラム周方向厚みとの箔重量の変化を示すグラフである。

【図 9】銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がある銅箔の表面外観写真である。

【図 10】銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がない銅箔の表面外観写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図 2 は、従来の電解銅箔製造によって得られた幅方向の伸びしわ（ポケット伸び）を示す箔重量の変化を示すグラフである。図 2 に示すように、銅箔の幅の中央部分にポケット伸びが発生している。

10

発明者らは、「伸びしわ」の発生原因は、図 2 に示すように、電解銅箔の幅方向の板厚の変動（箔重量の変化）にあり、板厚の変動を調査したところ、幅方向の箔厚差が 1.5 % 以下であれば、伸びしわ（ポケット伸び）の発生を抑制できる。好ましくは、幅方向の箔厚差が 1.4 % 以下、より好ましくは 1.3 % 以下である。しかしながら、幅方向の箔厚差下限値は 0.1 % とするのが良い。これは補助分割アノードの分割数を極端に増加させなければならず、製造設備の管理、維持コストが増大するという理由による。すなわち、幅方向の箔厚差は 0.1 % ～ 1.5 % とするのが望ましいと言える。

前記記載の特許文献の記載のごとく、引き出し側（リア側）に補助電極をもちいれば、板厚は均一に近づく。しかしながら、低粗度銅箔にすると、銅箔の表面に変色が顕著となるという問題を生ずるので避けなければならない。

20

【0016】

そこで、本発明では、引き出し側（リア側）と反対側（フロント側）に補助分割電極を設け、電解銅箔製造装置において厚みのばらつきを事前に把握し、フロント側の補助分割電極で調整した場合には、巻き出し側の銅箔は、板厚が均一であり、かつ低粗度でありながら、変色のない銅箔が製造することができる。さらに、長さ方向（ドラム周方向）を含んだ全体での変動においても箔厚差が 1.5 % 以下であれば、より好ましい。

【0017】

なお、銅箔の表面粗度は、幅方向の表面粗さの平均値 Rz_{avg} で $2.0 \mu m$ 以下とすることが良い。より好ましくは、 $1.6 \mu m$ 以下である。変色の原因は、明確ではないが、補助分割電極により調整する銅層電着粒に関し、個々の分割電極により形成される銅層電着粒の状態が異なるため、前記特許文献に記載されているようにリア側で厚みを調整すると、補助分割電極が最終のめっき層を形成することになり、複数の補助電極間でそれぞれ表面状態が異なるため、複数の補助電極ごとに、めっきの付着形態（粗さ）に変化を生じ、銅箔の表面に変色した好ましくない筋が生じる。

30

なお、銅箔の幅方向の十点平均表面粗さの平均値 Rz_{avg} の下限は、特に限定する必要はないが、例えば $0.3 \mu m$ 以上、例えば $0.5 \mu m$ 以上、例えば $0.8 \mu m$ 以上、例えば $1.0 \mu m$ 以上とすることができる。これは、製造条件に応じて、上記の範囲を任意に設定できる。

【0018】

40

しかしながら、この補助分割電極をフロント側に設置することで、銅層電着初期に調整し、その後のアノードによって形成される電着粒により、補助分割電極で形成した微妙な銅層電着粒の状態差を補うことができるため、結果として均一な表面となり、好ましい状態となる。銅箔の表面に変色しない粗さとしては、具体的には、幅方向の粗さのばらつき（ $Rz_{max} - Rz_{min}$ ）／ Rz_{avg} は 50 % 以下、さらには 40 % 以下、さらには 30 % 以下である。

すなわち、補助分割電極をフロント側に設置することにより、幅方向の粗さのばらつき（ $Rz_{max} - Rz_{min}$ ）／ Rz_{avg} を 50 % 以下、さらには 40 % 以下に、さらには 30 % 以下に調節が可能となる。

【0019】

50

以下のこのような電解銅箔及びその製造方法を具体的に説明する。

本発明の電解銅箔製造装置の基本的な構造を図1に示す。この図1のように、回転する陰極ドラム1と該陰極ドラム1に対面し、その周囲の一部を囲む（下1／4程度）円弧状のアノード2を備える。

電解槽には銅電解液となる硫酸銅溶液を収容する。この銅電解液は電着が良好に行われるように、濃度、温度、pH等を調整し循環・再生使用する。この電解液は従来使用されている電解液を使用できる。

この陰極ドラム1は、前記電解液に部分的に浸漬させ、例えば図1に示すように時計方向に回転させる。上記アノード2は上記のように、陰極ドラム1の表面から一定間隔をおいて、例えば円弧上に陰極ドラム1の周囲に配置する。

10

【0020】

陰極ドラム1は例えば、ステンレス製又はチタン製の回転円筒体を使用する。アノード2は不溶性陽極を使用し、これは鉛、鉛－アンチモン合金、銀－鉛合金、インジウム－鉛合金等から作製する。一般にDSEあるいはDSAと称されているチタン等のバルブ金属に白金族又はその酸化物を被覆した材料を使用することもできる。

このアノード2は、図4では2枚（A1、A2）となっているが、陰極ドラム1を覆うように複数枚とすることもできる。陰極ドラム1とアノード2との間隔は通常2～100mm以下の範囲で一定位置に保持する。この間隔が小さいほど電気量は少なくてすむが、板厚及び品質の管理が難しくなるので、上記の範囲とするのが望ましい。

20

【0021】

陰極ドラム1とアノード2との間は電解液の流通路となる。電解液が図1のように槽内のポンプを介して供給され、この電解液を陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通し、アノード2の上縁から溢流させる。

陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっており、陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は陰極ドラム1上で厚みを増大する。ある厚みになったところで図1に示すように、この生箔4を陰極ドラム1から剥離させ、巻き取り装置により（図示せず）連続的に巻き取っていく。

【0022】

さらに、本発明の電解銅箔の製造装置は、図4に示すように、銅箔の引き出し側（リア側）とは反対側（フロント側）のアノード2の側壁（上端部）に、陰極ドラム1と対面する均一化のためのアノードとして補助分割アノードBを設ける。

30

すなわち、銅電解液に一部浸漬して回転する陰極ドラム1、該陰極ドラム1に対面させ、その周囲の一部を囲むアノード2、陰極ドラム1とアノード2との間に銅電解液を流して陰極ドラム1上に銅を電着させる装置、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離する装置からなる電解銅箔製造装置を構成し、銅箔の引き出し側とは反対側のアノード2の側壁に配置した陰極ドラム1に対面する補助分割アノードB、及びアノード2及び補助分割アノードBに供給する電気量を個別に制御する装置を設置する。

【0023】

補助分割アノードBは、さらに幅方向に分割されており、それぞれ個別に電気量を制御することができる。また、アノード2は、2枚のアノードA1、A2とすることができる。この場合、前記アノードA1、A2の銅箔の引き出し側のアノードA2とは反対側のアノードA1の側壁（上端部）に設置した補助分割アノードBに供給する電気量を個別に制御する装置を設置することができる。

40

【0024】

図5は、陰極ドラム1、アノードA1及び補助分割アノードBの配置を、補助分割アノード側からみた概略説明図である。補助分割アノードBの幅方向の長さは、アノードA1とほぼ同一の長さとすることができるが、その長さは適宜調節できる。また、固定保持のためにアノードA1に簡単に取外し可能にボルト等により固定できることが望ましい。補助分割アノードBとアノードA1の電気量を個別に制御できるようにする。したがって、補助分割アノードBは、アノードA1とは電氣的に絶縁できる固着具により取付ける。

50

【0025】

この補助分割アノードBに供給する電氣量を調節し、これによって、表面粗度の小さい電解銅箔とし、幅方向及び長さ方向の厚さが均一で、かつ「伸びしわ」や長さ方向に沿って変色した筋が形成されるのを抑制するものである。

また、補助分割アノードBの取付けによる装置の改造は、既存の電解銅箔製造装置において容易にできるという特徴を有する。

【0026】

本発明の電解銅箔製造装置を使用して電解した場合、電解銅箔の幅方向の箔厚差を1.5%以下に、さらに1.4%以下、1.3%以下とすることができる。これは、従来では制御が難しかった問題点を解決したものである。すなわち、補助分割電極をフロント側に設置することにより、電解銅箔の幅方向の板厚の変動（箔重量の変化）を抑制することができ、幅方向の箔厚差を1.5%以下に、さらに1.4%以下、1.3%以下とすることができ、伸びしわ（ポケット伸び）の発生を抑制できる。

なお、本発明は低粗度銅箔が前提であり、表面粗さRzを2.0μm以下とする。より好ましくは、1.6μm以下である。

【0027】

後述するように、幅方向の箔厚差を1.5%以下とすることにより、幅方向の厚みを均一化させると同時に、ドラムの周方向の厚みも均一化させる。補助分割電極は、銅層電着初期にその後に形成される電着粒を調整する役割を担うものであるが、次々にその機能を続ける。したがって、幅方向の厚みの均一化は、必然的にドラムの周方向、すなわち銅箔の長さ方向に亘って銅層の厚みを均一化させる機能を持つ。

さらに、補助分割電極をフロント側に設置することにより、先に補助分割電極で形成される電着粒の上、アノードによって均一な電着粒が全面に形成されるため、補助分割電極で形成した銅層電着粒の影響がなくなり、幅方向の粗さのばらつきが小さくなり。すなわち、 $(Rz_{max} - Rz_{min}) / Rz_{avg}$ を50%以下に、さらには40%以下に、さらには30%以下に調節ができる。 $(Rz_{max} - Rz_{min}) / Rz_{avg}$ の下限は、特に限定する必要は無いが、例えば1.0%以上に、あるいは5.0%以上とすることができる。

【0028】

次に、従来技術との対比において、本発明の具体例を説明する。なお、この具体例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0029】

実施例1～24については、前記アノード2の銅箔の引き出し側のアノードA2とは反対側（フロント側）のアノードA1の側壁（上端部）に、補助分割アノードBを配置し、補助分割アノードBに供給する電氣量を個別に制御する装置を用いて、各厚みの電解銅箔を作製した。実施例1～24については、表1に示すように、銅箔の厚みを変化させた場合、補助分割アノードの分割数を変化させた場合、電解液の線流速を変化させた場合の、マット面の幅方向の表面粗さ（平均値、最大値、最小値、ばらつき）、伸びしわ、変色、サイクル数（平均値、最大値、最小値、ばらつき）を測定した。

【0030】

補助分割アノードへの電氣量（電流値）の設定に際しては、まず補助分割アノードに電氣を流さないで幅方向の板厚を測定し、板厚最大値を算出すると共に、各測定箇所の板厚と板厚最大値との差を計算する。そして、この差分を補うための電氣量を計算し、その電氣量を流すように、補助分割アノードの電流量を設定することにより行う。

なお、表1には、容量が初期の80%未満となったサイクル数（ $N=10$ ）の平均（a）、容量が初期の80%未満となったサイクル数（ $N=10$ ）の最大値（b）、容量が初期の80%未満となったサイクル数（ $N=10$ ）の最小値（c）、サイクル数のばらつき（ $b - c$ ）／ $a \times 100$ （%）も示す。

【0031】

一方、比較例 1～6 については補助分割アノードを配置せず、比較例 7～11 については前記特許文献 1～3 のように銅箔の引き出し側（リア側）に補助分割アノードを配置して、各厚みの電解銅箔を作製した。

比較例 12 についてはフロント側とリア側の双方に補助分割アノードを配置したケースである。また、比較例 13～16 についてはフロント側に補助分割アノードを設置した場合であるが、分割数が少ないために、幅方向の厚みのばらつき及び表面粗さのばらつきが増加したケースである。

【0032】

補助分割アノードの幅方向の長さは、製造する銅箔の幅（ドラムの幅とも云える）で決まるので、一定ではない。したがって、補助分割アノードの分割数もそれに応じて決定される。したがって、通常は、厚み及び表面粗さのばらつきを測定して、分割数を決定するのが良いと言える。また、製造された銅箔も、厚み及び表面粗さのばらつきで評価すべきものと言える。上記比較例 13～16 の評価は、実施例と全長（幅）が同一である補助分割アノードを用いた場合なので、分割数で比較が可能になったものである。

【0033】

電解銅箔の幅方向厚みとドラム周方向（銅箔の長さ方向）厚みの変化に伴う重量（変化）の測定は、例えば図 6 に示すようにして行うことができる。すなわち、長さ方向に 36 点、幅方向に 16 点の重量測定の場合、ドラム周方向 10° 毎に標点を付ける。次に、標点毎にカットし、さらにこのカットしたそれぞれの箔の両端 20 mm をカットする。

次に、このカットした箔を幅方向に 4 回折にし、幅方向に 16 分割する。これを 30 mm 角シートに打ち抜き、そしてこの 30 mm 角シートの重量を測定する。なお、巾方向の板厚差は以下の式により算出した。

（式）幅方向の板厚差（％）＝ $3 \times (\text{幅方向の各点で測定した } 30 \text{ mm 角シートの重量の標準偏差 (g/dm}^2) / (\text{幅方向の各点で測定した } 30 \text{ mm 角シートの重量の平均値 (g/dm}^2)) \times 100$

【0034】

さらに、十点平均表面粗さ R_z について幅方向の各シート（すなわち幅方向 16 箇所）の電着面（マット面）を測定する。各シートの R_z の幅方向の平均値（すなわち幅方向 16 箇所の平均値）を $R_{z \text{ avg}}$ 、その測定値のうち、幅方向で最大のものを $R_{z \text{ max}}$ 、幅方向で最小のものを $R_{z \text{ min}}$ とする。

なお、十点平均粗さ R_z は接触粗さ計（株式会社小坂研究所製、商品名「Surfcor der SE-3C」）を使用し、JIS B0601-1994 に準拠して測定した。測定基準長さ 0.8 mm、評価長さ 4 mm、カットオフ値 0.25 mm、送り速さ 0.1 mm/秒の条件で測定位置を変えて 10 回行ない、10 回の平均値を各シートの R_z の値とした。

また、幅方向の表面粗さのばらつき（％）は以下の式で算出した。

（式）幅方向の表面粗さのばらつき（％）＝ $(R_{z \text{ max}} - R_{z \text{ min}}) / R_{z \text{ avg}} \times 100$

【0035】

箔の幅方向厚みと箔のドラムの周方向厚みの重量の測定は、他の手法でも可能であるが、この手法は実際に適した重量測定方法であり、図 7 及び図 8 に示す重量測定は、この手法を用いて測定したものである。

また、伸びしわについては巻取り時には発生したかどうか、変色した筋の有無については端末のカットサンプルによって評価した。なお、変色した筋の有無の判別は、変色した筋がある場合一つのサンプルの中で変色しない銅の地の部分と変色した部分とを対比することで、当業者であれば容易に有無を判別できる。

【0036】

続いて、実施例及び比較例で得られた銅箔を負極集電体に用い、定格容量が 1 Ah の 18650 サイズの円筒電池型リチウムイオン二次電池を以下の手順で作製し、充放電サイクル寿命を測定した。

負極活物質として平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛、バインダーとして P V D F を重量比 92 : 8 の比率で N M P (N - メチル - 2 - ピロリドン) に分散させてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔上に塗布後、 90°C で 30 分間乾燥させ、更に 120°C で 10 分乾燥させた。これを銅箔の片面ずつ実施することで、銅箔両面に負極活物質層を形成した。更に、加圧プレスにより電極密度を調整した後に、水分を蒸発させる目的で、真空中にて 180°C で 30 分間、負極材を乾燥した。

【0037】

正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、バインダーとして P V D F、導電助剤としてアセチレンブラックを重量比 92 : 4 : 4 の比率で N M P に分散させてスラリーを調整した。このスラリーを厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布後、 120°C で 30 分乾燥させた。これをアルミ箔の片面ずつ実施することで、アルミ箔両面に正極活物質層を形成した。さらに、加圧プレスにより、活物質の密度 $3.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、活物質の厚み $75\ \mu\text{m}$ の電極を作製した。

【0038】

以上のように作製した正極と負極の間に、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介在させた状態で巻回し、電池ケースに収納した。

上記電池ケースの蓋に、正極の電極リードを接続した後、溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 2 : 3、電解質として $1\ \text{mol}/\text{L}$ の LiPF_6 を溶解した非水電解液を電池ケース内に注液し、電池缶の蓋をかしめて封口して円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0039】

作製した 18650 サイズの円筒型電池につき、 25°C の環境下で充電と放電のサイクルを繰返し、容量維持率を調べた。2 回目の充放電を初期容量とし、初期容量に対して放電容量が 80 % 以下に低下するまでの充放電サイクル数をサイクル数とした。そして、作製した 18650 サイズの円筒型電池 10 個について測定されたサイクル数の値の内、最も大きかった値をサイクル数最大値、最も小さかった値をサイクル数最小値とした。また、作製した 18650 サイズの円筒型電池 10 個の各々について測定されたサイクル数の平均値をサイクル数平均値とした。

【0040】

充放電条件は、1 A 定電流で 4.2 V まで充電してから 4.2 V の定電流で、充電時間が 2 時間となるまでとし、放電は 1 A の定電流で 3.0 V までとした。

また、サイクル数ばらつき (%) は以下の式で算出した。

(式) サイクル数ばらつき (%) = ((サイクル数最大値 (回)) - (サイクル数最小値 (回))) / (サイクル数平均値 (回)) $\times 100$

【0041】

図 7 に、実施例 1 における幅方向厚みとドラム周方向厚みとの箔重量の変化を示すグラフを示すが、これによれば、幅方向厚みとドラム周方向厚みの箔重量変化のいずれもばらつきが小さく、 $0.0045\ \text{g}/\text{dm}^2$ 以下であった。実施例 2 ~ 24 も同様に幅方向厚みとドラム周方向厚みの箔重量変化のいずれも、ばらつきが小さかった。

【0042】

下記表 1 には、銅箔の幅方向の厚みのばらつき (銅箔の幅方向の箔厚差) を (%) で示すが、実施例 1 ~ 24 では、このばらつきが 0.11 ~ 1.49 % の範囲にあった。以上の結果、実施例 1 ~ 24 は巻取り時にも、「伸びしわ」が発生しなかった。また、実施例は、すべて変色による筋も見られなかった。

銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がない銅箔の表面の外観写真を図 10 に示す。後述する図 9 と対比すると明らかであるが、図 9 には銅箔の幅方向に、ある幅を持つ 3 本の変色した筋が見られるが、本願の実施例では、このような筋が一切見られないのが確認できる。

さらに、実施例 1 ~ 24 では、サイクル数のばらつき $(b - c) / a \times 100$ (%) が 1.8 ~ 24.9 % の範囲にあり、良好な結果を示した。

10

20

30

40

50

【0043】

【表1】

	No.	公称厚み	補助分割 アノード	分割数	電解液 の線流速 (m/s)	幅方向の厚みの ばらつき(%)	幅方向 の 表面粗さ 平均値 Rz avg	幅方向の 表面粗さ 最大値 Rz max (μm)	幅方向 の 表面粗さ 最小値 Rz min	幅方向の 表面粗さの ばらつき (%) (e-f)/d
実施例	1	35 μm	フロント側	9	2.0	0.89	1.98	2.23	1.64	29.8
	2	20 μm	フロント側	9	2.0	0.87	1.97	2.25	1.67	29.3
	3	12 μm	フロント側	9	2.0	0.88	1.97	2.27	1.70	28.8
	4	10 μm	フロント側	9	2.0	0.79	1.94	2.29	1.75	27.8
	5	8 μm	フロント側	9	2.0	0.83	1.91	2.21	1.67	28.5
	6	12 μm	フロント側	7	2.0	1.49	1.97	2.51	1.55	48.8
	7	12 μm	フロント側	8	2.0	1.30	1.97	2.34	1.59	38.3
	8	12 μm	フロント側	12	2.0	0.61	1.91	2.26	1.78	25.3
	9	12 μm	フロント側	15	2.0	0.32	1.78	1.99	1.63	20.5
	10	12 μm	フロント側	18	2.0	0.13	1.64	1.71	1.50	12.8
	11	8 μm	フロント側	18	2.0	0.11	1.71	1.82	1.61	12.3
	12	35 μm	フロント側	18	2.0	0.15	1.69	1.80	1.54	15.5
	13	12 μm	フロント側	9	0.3	0.91	2.98	3.52	2.24	43.0
	14	8 μm	フロント側	9	0.3	0.85	2.99	3.65	2.43	41.0
	15	35 μm	フロント側	9	0.3	0.91	3.01	3.71	2.33	45.8
	16	12 μm	フロント側	9	1.2	0.82	2.65	3.09	2.15	35.8
	17	12 μm	フロント側	9	1.5	0.81	2.42	2.75	1.95	33.3
	18	12 μm	フロント側	9	1.8	0.80	2.28	2.71	1.97	32.3
	19	12 μm	フロント側	9	2.0	0.79	2.72	3.33	2.31	37.8
	20	12 μm	フロント側	9	2.5	0.79	1.61	1.82	1.42	25.3
	21	12 μm	フロント側	9	3.0	0.78	1.52	1.70	1.34	24.3
	22	12 μm	フロント側	9	3.5	0.71	1.39	1.48	1.36	8.0
	23	8 μm	フロント側	9	3.5	0.70	1.31	1.33	1.23	7.3
	24	35 μm	フロント側	9	3.5	0.72	1.43	1.48	1.34	10.3
比較例	1	35 μm	-	-	2.0	1.75	2.21	2.86	1.58	58.0
	2	20 μm	-	-	2.0	1.80	2.18	2.86	1.60	57.8
	3	12 μm	-	-	2.0	1.77	2.17	2.76	1.52	57.5
	4	10 μm	-	-	2.0	1.79	2.12	2.67	1.45	57.3
	5	12 μm	-	-	3.0	1.70	1.72	2.03	1.39	37.3
	6	8 μm	-	-	2.0	1.74	2.09	2.69	1.49	57.0
	7	35 μm	リア側	9	2.0	0.91	2.13	2.54	1.90	30.3
	8	20 μm	リア側	9	2.0	0.85	2.10	2.45	1.82	30.0
	9	12 μm	リア側	9	2.0	0.86	2.08	2.43	1.81	30.0
	10	10 μm	リア側	9	2.0	0.82	2.05	2.29	1.69	29.8
	11	8 μm	リア側	9	2.0	0.84	2.04	2.24	1.64	29.5
	12	10 μm	フロント側 +リア側	9	2.0	0.83	2.03	2.30	1.74	28.0
	13	12 μm	フロント側	2	2.0	1.71	2.11	2.69	1.57	53.3
	14	12 μm	フロント側	4	2.0	1.69	2.07	2.65	1.57	52.3
	15	12 μm	フロント側	5	2.0	1.64	1.98	2.50	1.48	51.8
	16	12 μm	フロント側	6	2.0	1.59	1.97	2.44	1.46	50.3

10

20

30

40

	No.	伸びしわ	変色	サイクル数 平均値 a	サイクル数 最大値 b	サイクル数 最小値 c	サイクル数 ばらつき (b-c)/a × 100 (%)
実施例	1	○	○	371	394	338	14.8
	2	○	○	372	396	342	14.6
	3	○	○	377	411	355	14.7
	4	○	○	378	404	354	13.1
	5	○	○	379	408	356	13.9
	6	○	○	355	394	306	24.9
	7	○	○	367	413	333	21.7
	8	○	○	398	416	376	10.2
	9	○	○	376	388	368	5.3
	10	○	○	382	393	385	2.2
	11	○	○	379	385	379	1.8
	12	○	○	381	384	374	2.5
	13	○	○	352	374	320	15.2
	14	○	○	352	380	330	14.2
	15	○	○	351	379	325	15.2
	16	○	○	360	388	338	13.7
	17	○	○	370	392	342	13.5
	18	○	○	375	404	354	13.4
	19	○	○	354	379	333	13.2
	20	○	○	385	407	357	13.2
	21	○	○	373	399	351	13.0
	22	○	○	362	382	340	11.9
	23	○	○	360	387	345	11.7
	24	○	○	371	390	346	12.0
比較例	1	×	○	341	397	281	34.2
	2	×	○	341	404	280	36.2
	3	×	○	342	403	285	34.4
	4	×	○	343	400	284	34.1
	5	×	○	345	407	295	32.7
	6	×	○	339	392	272	35.5
	7	○	×	319	352	268	26.2
	8	○	×	312	347	265	26.2
	9	○	×	310	348	266	26.7
	10	○	×	311	349	269	25.6
	11	○	×	307	346	262	27.0
	12	○	×	321	358	276	25.8
	13	×	○	341	388	290	28.6
	14	×	○	341	386	290	28.2
	15	×	○	343	385	291	27.4
	16	×	○	345	382	290	26.6

これに対して、図8に、比較例1、すなわち補助分割アノードBを配置していない場合の例における幅方向厚みとドラム周方向厚みとの箔重量の変化を示すグラフを示す。

この図8に示すように、銅箔の幅方向厚みとドラム周方向厚みの箔重量変化のいずれもばらつきが大きく、 0.01 g/dm^2 に近い値となっている。

【0045】

比較例2～6も同様に幅方向厚みとドラム周方向厚みの箔重量変化のいずれもばらつきが大きかった。表1に示すように、比較例1～6では、銅箔の幅方向の厚みのばらつき（銅箔の幅方向の箔厚差）が1.70～1.80%の範囲となり、実施例と比べ大きくなった。この結果、比較例1～6には、巻取り時に「伸びしわ」が発生した。なお、銅箔の長さ方向（ドラム周方向）に沿って変色した筋は見られなかった。以上の結果を、同様に表1

10

【0046】

一方、リア側に設置（すなわち、銅箔の引き出し側に配置）した比較例7～11は、幅方向厚みとドラム周方向厚みの銅箔重量変化のいずれもばらつきが実施例と同等に小さかった。すなわち、表1に示すように、銅箔の幅方向の厚みのばらつき（銅箔の幅方向の箔厚差）は、0.82～0.91%の範囲となり、巻取り時に「伸びしわ」は発生しなかった。しかしながら、銅箔の長さ方向（ドラム周方向）に沿って変色した筋が見られた。銅箔の表面に長さ方向に沿って変色した筋がある銅箔の表面の外観写真を図9に示す。この図9において、銅箔の幅方向にある幅を持つ3本の変色した筋があるのを確認できる。図9は、代表的な変色した筋がある銅箔の表面の外観写真であるが、筋が発生したものは、通常このような変色した筋が、銅箔の表面に長さ方向に沿って連続して形成される。

20

【0047】

また、サイクル数が307～319回と小さかった。原因は不明であるが、変色した筋が活物質と集電体との密着性に影響を及ぼし、サイクル数に影響を及ぼした可能性がある。以上の結果を、同様に表1に示す。このことから、リア側に補助分割アノードを配置することは、得策でないことが分かる。

【0048】

次に、比較例12のリア側とフロント側に補助分割アノードBを設置した場合であるが、比較例7～11と同様に、変色が見られ、良くなかった。また、サイクル数が321回と小さかった。原因は不明であるが、変色した筋が活物質と集電体との密着性に影響を及ぼし、サイクル数に影響を及ぼした可能性がある。

30

次に、比較例13～16であるが、幅方向のばらつきが大きくなるという問題を生じた。これらの結果も同様に、表1に示す。

【0049】

さらに、比較例1～16では、サイクル数のばらつき $(b-c)/a \times 100(\%)$ が25.6～36.6%の範囲にあり、いずれも実施例より悪い結果を示した。この理由は明らかではないが、幅方向の板厚や粗さのばらつきが大きいことで、充放電の際に集電体に局所的に応力が集中し、活物質が集電体から剥離した可能性や、集電体にクラックが発生した可能性がある。また、変色した筋が活物質と集電体との密着性に影響を及ぼし、サイクル数のばらつきに影響を及ぼした可能性がある。

40

【0050】

このように、本願発明では、箔の厚み精度を高めることが可能であり、幅方向及び長さ方向の箔の厚さが均一であることにより「伸びしわ」の発生を抑制し、表面粗度が小さくても、長さ方向に沿って変色した筋の発生を抑制することができる特徴を有する。そして、本願発明を2次電池の集電体に用いた場合、2次電池のサイクル数を向上させ、サイクル数のばらつきを低減することができる。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明は、幅方向及び長さ方向の厚さが均一であることにより、「伸びしわ」の発生を抑制し、表面粗度の小さい電解銅箔であっても、長さ方向に沿って変色した筋の発生を抑制

50

することができるという優れた効果を有する。したがって、２次電池集電体用電解銅箔として、また電子回路の高密度化、回路幅の狭小化、多層化に適合する厚さが薄い銅箔が求められているプリント配線板用銅箔として利用できる。特に、表面粗度が小さく、箔厚のばらつきが小さいので、例えば、引張り強度が $50 \sim 80 \text{ Kg/mm}^2$ 、伸びが $5 \sim 9 \%$ が必要とされる２次電池集電体用電解銅箔に有用である。

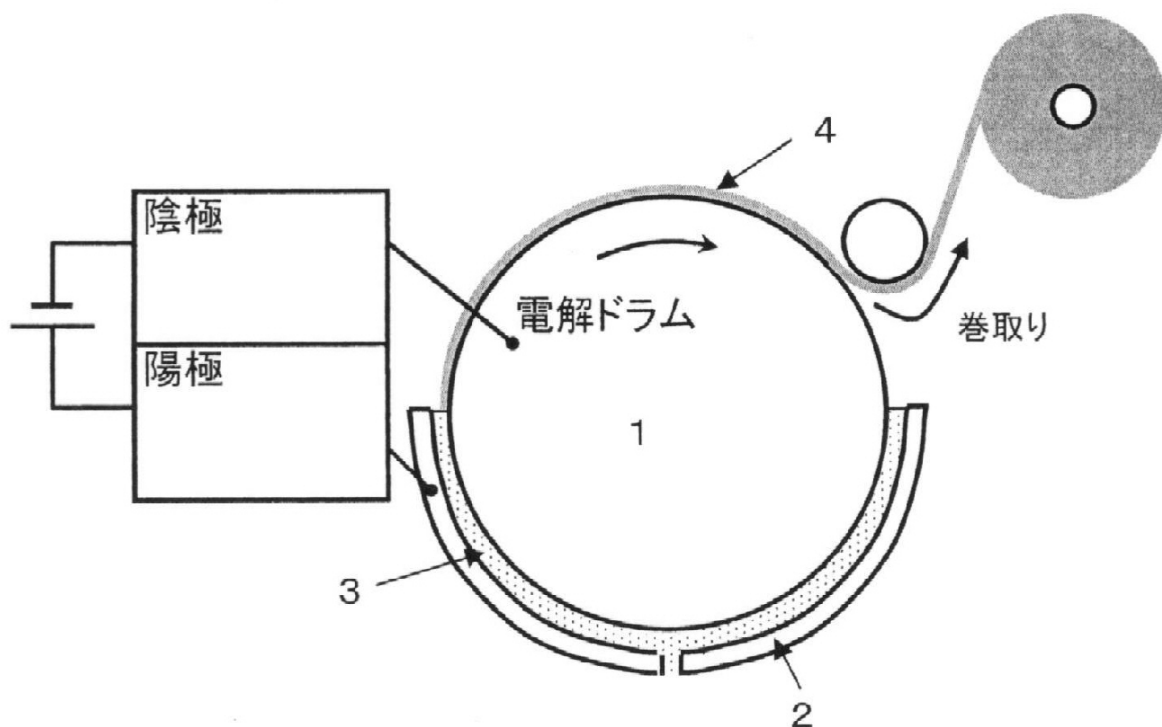
【符号の説明】

【００５２】

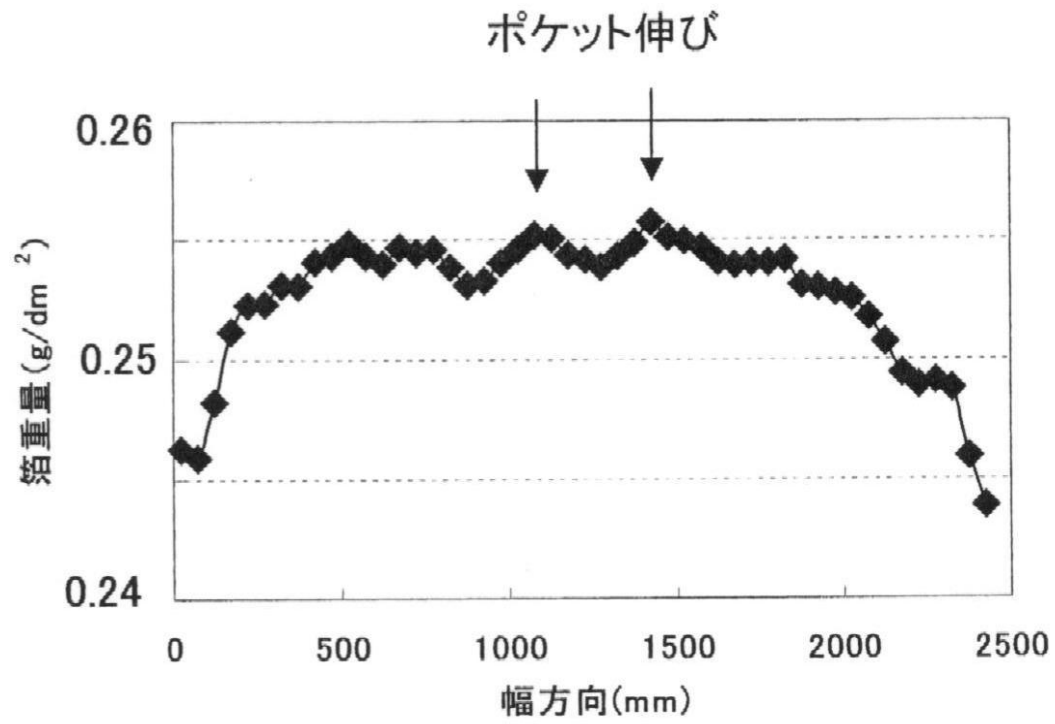
- １：陰極ドラム
- ２：アノード（Ａ１、Ａ２）
- ３：間隙
- ４：生箔

10

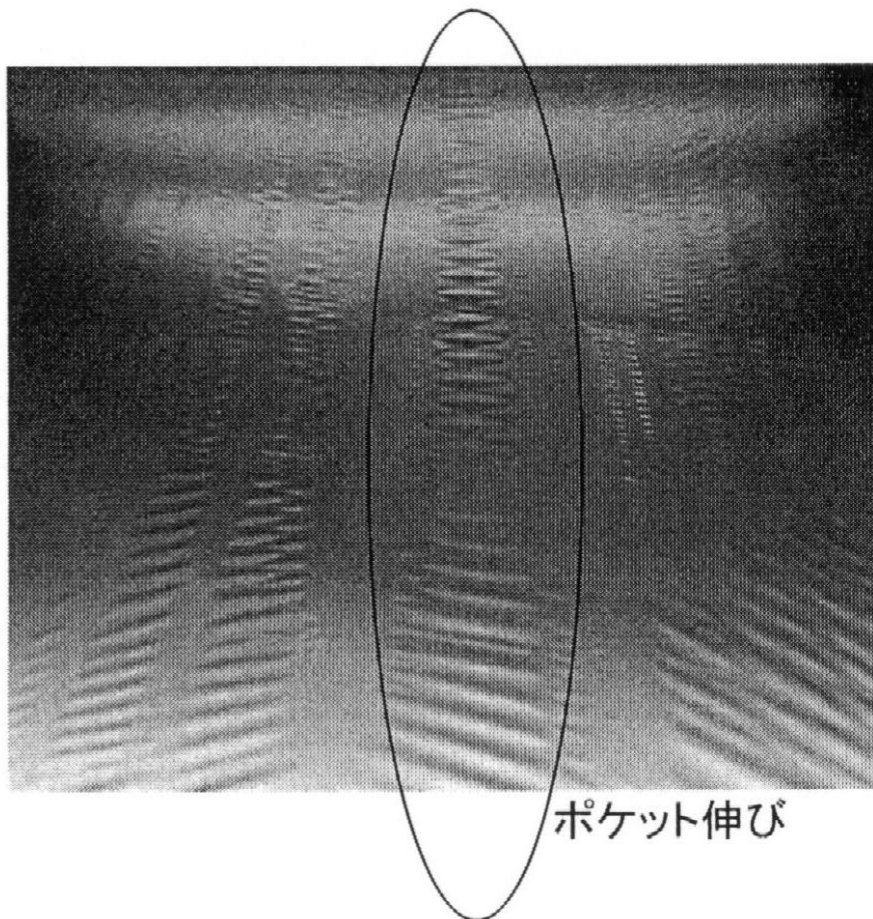
【図１】



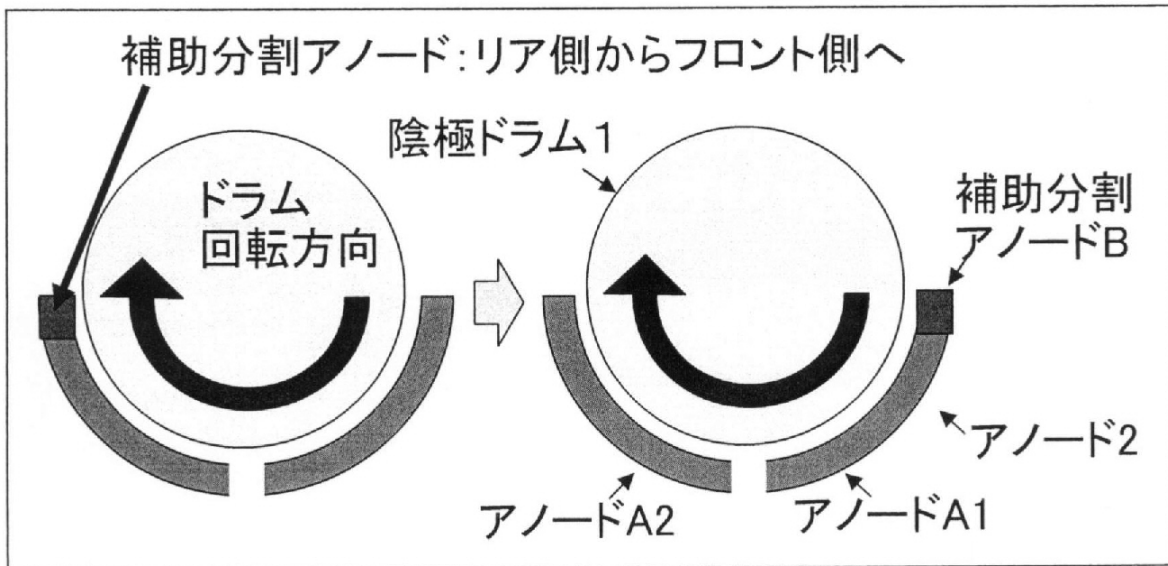
【図 2】



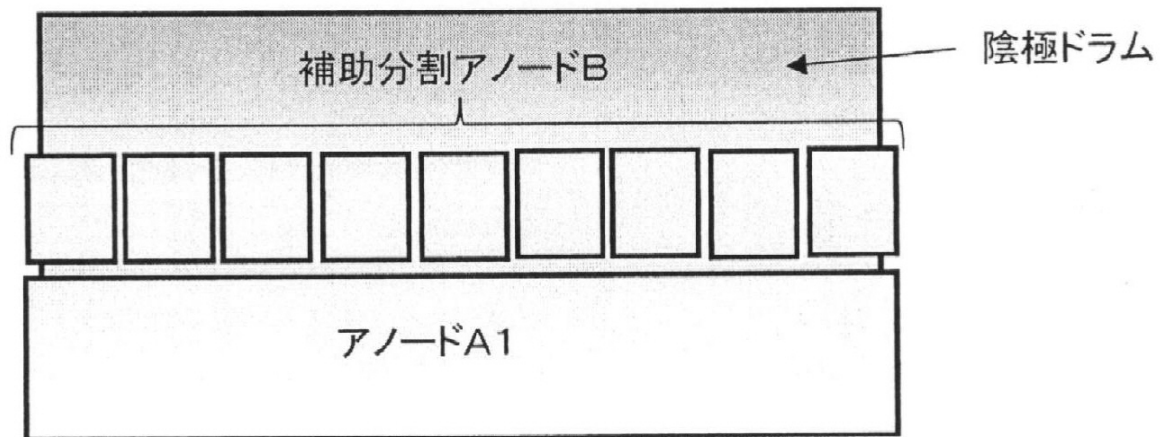
【図 3】



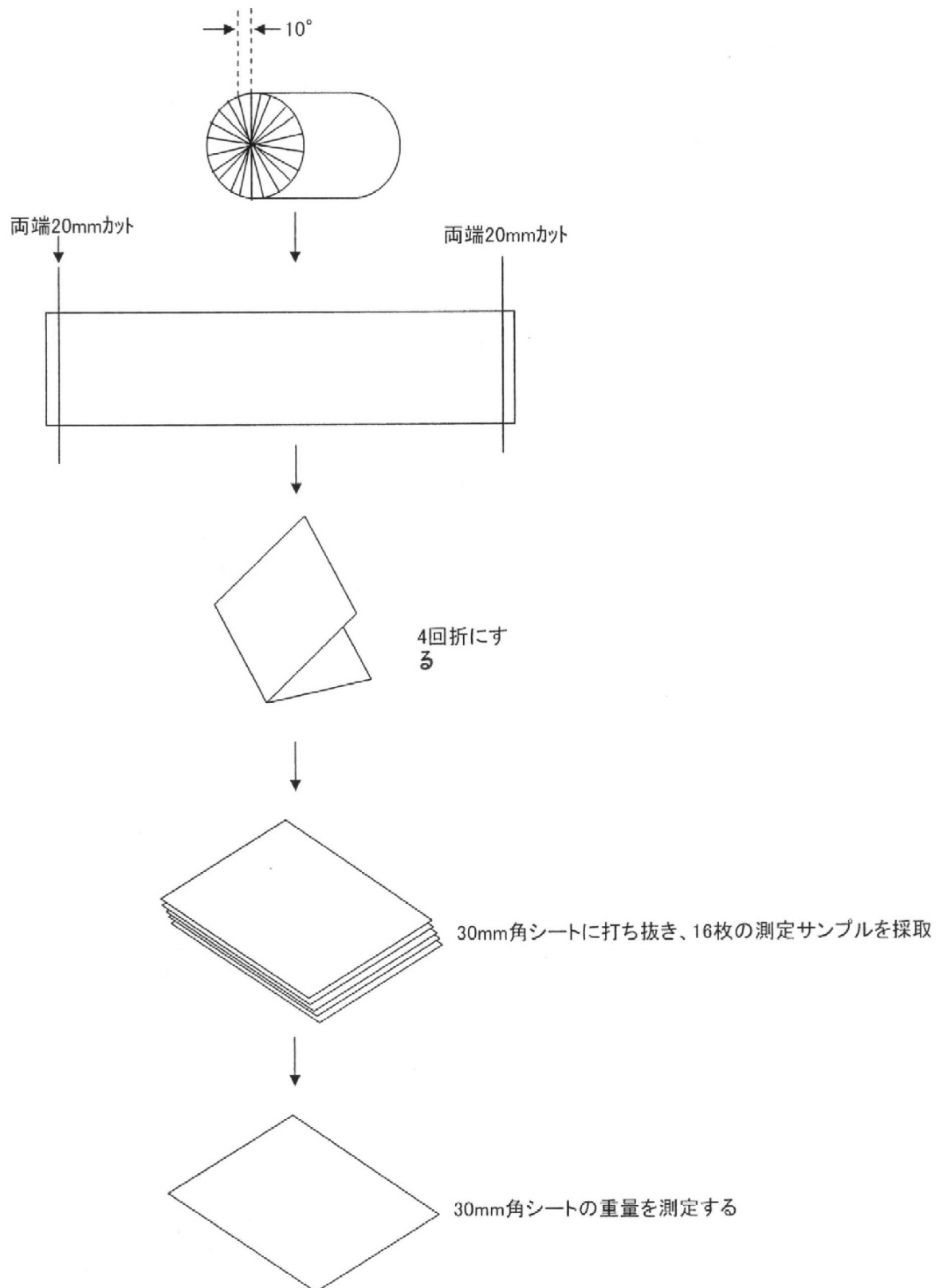
【図 4】



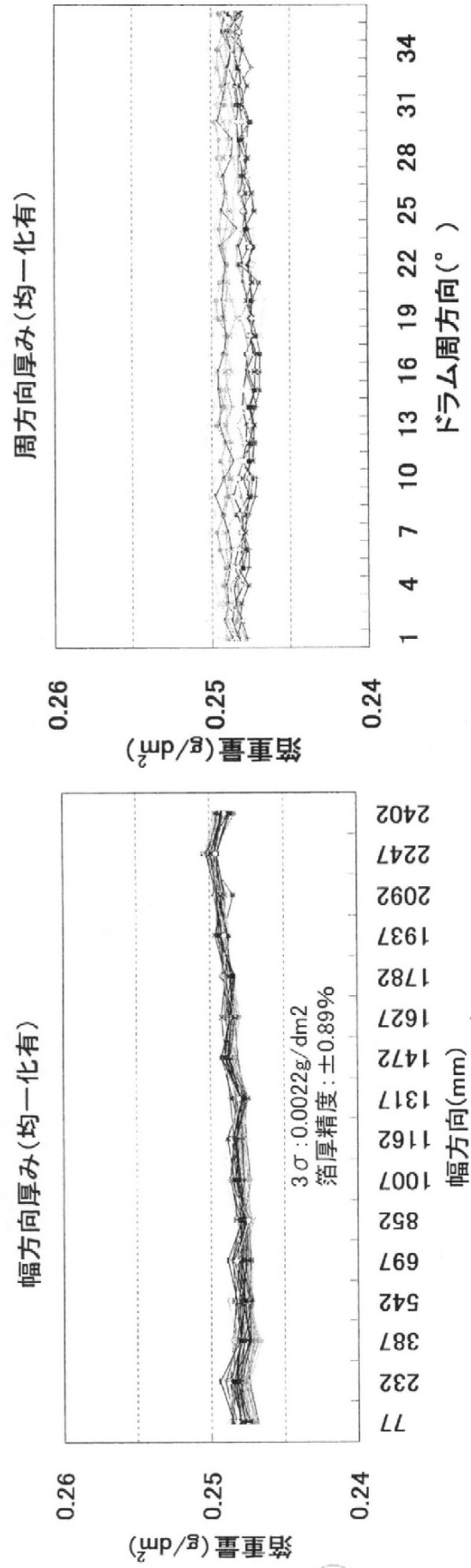
【図 5】



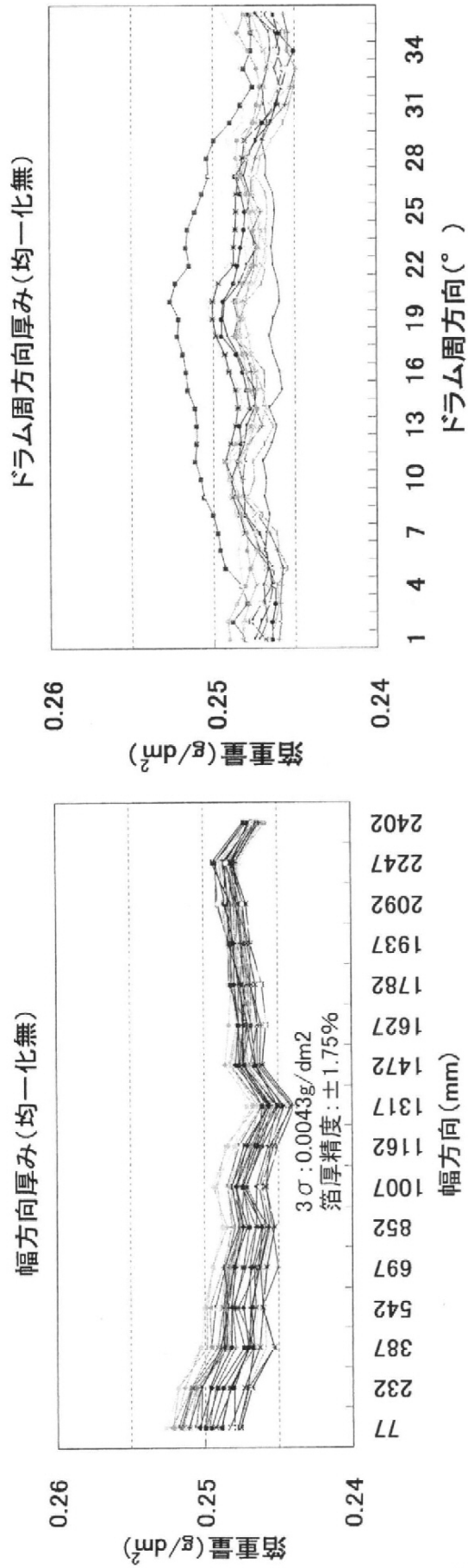
【図 6】



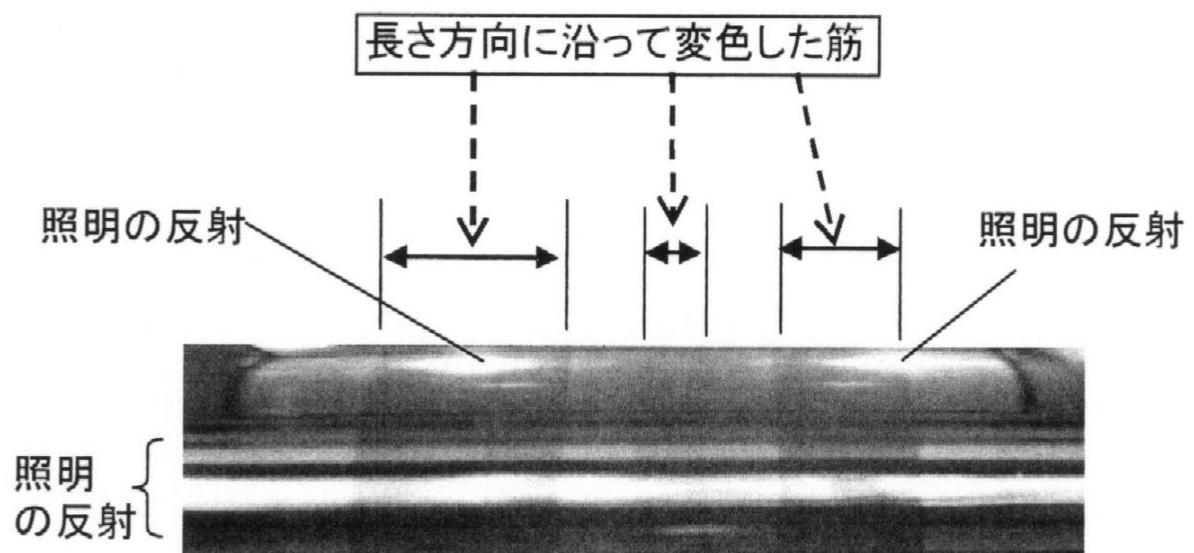
【図 7】



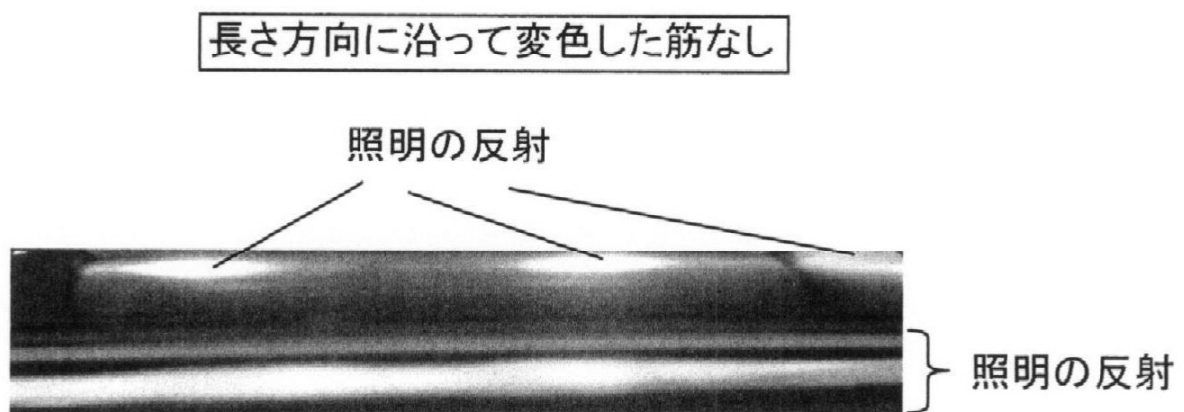
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-4095 (JP, A)
特開2009-221592 (JP, A)
国際公開第2012/66991 (WO, A1)
特開2012-107266 (JP, A)
特開平9-157883 (JP, A)
特開2004-190112 (JP, A)
特開平4-36489 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 1/04
H05K 1/09