

(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  
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/018473 A1

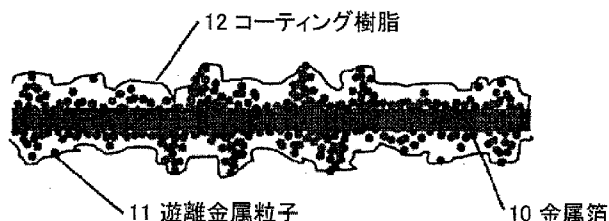
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/64 (2006.01)  
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066439
- (22) 国際出願日: 2012年6月27日(27.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-166863 2011年7月29日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小黒 了一 (OGURO, Ryoichi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 徳原 直文 (TOKUHARA, Naofumi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo
- (JP). 曹 勇 (SOU, Isamu) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐藤 隆久 (SATO, Takahisa); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番11号 長友ランデックビル8階 創進国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: METAL FOIL WITH COATING LAYER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, SECONDARY CELL ELECTRODE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 被覆層付き金属箔及びその製造方法、二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

[図2]



- 10 Metal foil
- 11 Free metal particle
- 12 Coating resin

(57) Abstract: Provided is an electrolytic copper foil for use in a collector having consistent Li secondary cell characteristics, that does not give rise to wrinkles in the collector used in an Li secondary cell, that does not rupture, and that has high cohesion to the active material and the collector. This metal foil (copper foil) with a coating layer is furnished with the coating layer on at least one side of an untreated metal film, the coating layer containing free metal particles.

(57) 要約: Li 二次電池に用いる集電体にシワを発生させず、破断を起こさず、活物質と集電体の密着力が高く、安定したLi 二次電池特性の集電体に用いる電解銅箔を提供する。本発明の被覆層付き金属箔(銅箔)は、未処理金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、その被覆層に遊離金属粒子が含まれている。



WO 2013/018473 A1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

被覆層付き金属箔及びその製造方法、二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の電極用として特に優れる被覆層付き金属箔に関するものである。

また本発明は前記被覆層付き金属箔を用いた二次電池用電極、該電極を使用したリチウムイオン二次電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話、携帯端末、ノートパソコン等に不可欠な電源として使用されている。このリチウムイオン二次電池の負極側の集電体には、銅箔が一般的に使用されている。負極集電体は、表裏が平滑な銅箔の表面に負極活物質層としてカーボン粒子を塗布し、さらにプレスして負極電極としている。

[0003] リチウムイオン二次電池用負極集電体としては、表裏の表面粗さの差が小さい銅箔、所謂圧延銅箔が用いられていたが、最近では表裏の表面粗さの差を小さくした電解銅箔で、該電池の充放電効率の低下を抑えた技術が開発されている（特許文献1参照）。

[0004] 表裏の表面粗さの差を小さくした電解銅箔は、水溶性高分子物質、界面活性剤、有機イオウ系化合物、塩素イオン等々を適宜に選択し、微量添加することにより製造される。代表的な公知技術には、電解液にメルカプト基を有する化合物、塩化物イオン、それに分子量10000以下の低分子量膠と高分子多糖類を添加したものの電解銅箔の製造方法が開示されている（特許文献2参照）。

該製造方法で製箔された電解銅箔（集電体）は、表裏に活物質として黒鉛粒子が結着剤と共に塗工され、さらに加熱加圧プレスされて活物質層付き銅

箔とされ、リチウムイオン二次電池用負極電極とされている。

[0005] 近年リチウムイオン二次電池の高容量化を達成させる技術に、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するゲルマニウム、シリコン、錫などを負極活物質として用いるリチウムイオン二次電池が提案されている（特許文献3参照）。

[0006] 高容量化目的のリチウムイオン二次電池用負極電極には、CVD法やスパッタリング法により製造された基体金属箔の上に、例えばシリコンを非晶質シリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜として堆積し形成している。このような方法で作成した活物質の薄膜層は集電体に密着するため、良好な充放電サイクル特性を示すことが見出されている（特許文献4参照）。

[0007] また、最近では粉末シリコンをイミド系のバインダーとともに有機溶媒によりスラリー状にして銅箔上に塗布し、乾燥、プレスし電極とする形成方法も開発されている。しかしこの様な粉末状のシリコンや錫は一般に粒子径が0.1~3 $\mu\text{m}$ と小さく、負極集電体となる金属箔の表裏に均一な厚みで適宜な密着力を持たせて塗工するのが難しく、塗工歩留まりも極めて悪い結果となっている。

[0008] 更に、このようなりチウムイオン二次電池用負極電極においては、例えばシリコン活物質は充電時にリチウムイオンを吸蔵することによりその体積が最大で約4倍膨張し、放電時にはリチウムイオンを放出して収縮する。充放電に伴う活物質層体積の膨張及び収縮により、該活物質が集電体から剥離するばかりか、集電体に応力が働くといった現象が課題となっている。

[0009] 更に、このようなりチウムイオン二次電池用負極電極においては、例えばシリコン活物質は充電時にリチウムイオンを吸蔵することによりその体積が最大で約4倍膨張し、放電時にはリチウムイオンを放出して収縮する。充放電に伴う活物質層体積の膨張及び収縮により、該活物質が集電体から剥離するばかりか、集電体に応力が働くといった現象が課題となっている。

[0010] 膨張収縮の大きい活物質層付き金属箔からなる電極を電池内に収納し多数回充放電を繰り返すと、集電体（金属箔）も同様に伸縮するために内部でシ

ワが発生する。シワを許容するためには電池内の電極が占める体積に余裕を持たせた設計が必要であるが、一方で体積当たりのエネルギー密度（充放電容量）が低下するという電池特性の不具合を生じさせる。

体積当たりのエネルギー密度（充放電容量）を向上させようとする、集電体の伸縮に対して余裕がなくなるので、集電体が係る内部応力に耐えられずに破断し、安定した電池特性を維持することができなくなる、との課題がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0011] 特許文献1：特許第3742144号
- 特許文献2：特許第3313277号
- 特許文献3：特開平10-255768号公報
- 特許文献4：特開2002-083594号公報
- 特許文献5：特公昭53-39376号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0012] リチウムイオン二次電池用電極に黒鉛系に替えて、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする活物質を塗工堆積した活物質層付き金属箔を電極として用いた場合、充放電反応に伴い活物質層の体積が膨張・収縮し、集電体（金属箔）に大きな応力が働き、集電体にシワなどの不具合が生じることがある。更に充放電を多数回繰り返すと集電体が稀に破断するという不具合の発生もある。集電体にシワなどの物理的な変形が生じると、電池内における電極の占める体積が若干増大し、その結果体積当たりのエネルギー密度が低下する。

また集電体に破断亀裂が発生すると長時間安定した電池性能を維持できないばかりか充放電特性（サイクル特性）を低下させる。

- [0013] また、活物質を塗工堆積する場合に、シリコンや錫等は粒子径が小さいた

めにスラリー状で負極集電体上に塗工する際に、表裏に均一な厚みで適宜な密着力を持たせて塗工するのが難しく、塗工歩留まりも極めて悪い。特に集電体の表裏面で表面粗度の差が大きいと、活物質を表裏両面に均一な厚みで塗布するのがより困難になる。活物質が均一に塗工できないと、電池の出力特性およびサイクル特性に悪影響を及ぼす。

[0014] 本発明は、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする活物質を集電体に塗工堆積した負極電極を用いたリチウムイオン二次電池において、集電体にシワを発生させず、また集電体の破断も起こさず、活物質と集電体との密着力が高く、長時間安定した二次電池特性を維持できるリチウムイオン二次電池を提供することを主目的とし、該二次電池電極用集電体としての金属箔、特に電解銅箔を提供することを目的とする。

[0015] また同時に本発明は、電解銅箔のみでなく、該電解銅箔と同一目的で使用されるリチウムイオン二次電池用の集電体として採用される金属箔についても、銅箔同様、集電体にシワを発生させず、また集電体の破断も起こさず、活物質と集電体との密着力が高く、長時間安定した二次電池特性を維持できる二次電池電極の集電体用金属箔を提供することを目的とする。

[0016] 本発明は、リチウムイオン二次電池電極の集電体用金属箔と活物質との接着界面における導電率の差を緩和し、活物質層の導電性を向上させてリチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることを一つの目的とする。

[0017] 本発明は、特にシリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする活物質を集電体（金属箔）に塗工堆積した活物質層付き金属箔を電極としたリチウムイオン二次電池において、集電体にシワを発生させず、また集電体の破断も起こさず、活物質と集電体（金属箔）との密着力が高く、長時間安定した二次電池特性を維持できるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とし、該二次電池の電極としての活物質層付き金属箔を提供することを他の目的とする。

**課題を解決するための手段**

- [0018] 本発明の被覆層付き金属箔は、未処理金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれることを特徴とする。
- [0019] 前記被覆層は遊離金属粒子が含まれる再溶融が可能な樹脂組成物層であることが好ましい。
- また、前記被覆層は遊離金属粒子が含まれる活物質層であることが好ましい。
- [0020] 前記被覆層は遊離金属粒子を含む再溶融可能な樹脂組成物層であり、該樹脂組成物層上に活物質層が設けられていることが好ましい。
- [0021] 本発明の被覆層付き金属箔は、未処理金属箔の少なくとも片面に粗化处理層が設けられ、該粗化处理層上に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれていることを特徴とする。
- [0022] 前記被覆層に含まれる遊離金属粒子は前記粗化处理層から遊離した金属粒子であることが好ましい。
- [0023] 前記粗化处理層上に設けられる被覆層は再溶融が可能な樹脂組成物層であることが好ましい。
- また、前記粗化处理層上に設けられる被覆層は活物質層であることが好ましい。
- また、前記粗化处理層上に設けられる被覆層は再溶融可能な樹脂組成物層上に活物質層が設けられた層であることが好ましい。
- [0024] 前記遊離金属粒子の粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0025] 前記粗化处理層は、銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムの少なくとも一つ以上の金属を含有した粗化处理層であることが好ましい。
- [0026] 前記被覆層付き金属箔の少なくとも最外層表面にフィルムまたは離型紙を設けることが好ましい。
- [0027] 本発明の二次電池用電極は、金属箔の少なくとも片面に活物質層が設けられ、該活物質層に遊離金属粒子が含まれていることを特徴とする。

- [0028] 本発明の二次電池用電極は、金属箔の少なくとも片面に遊離金属粒子が分散された再溶融可能な樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物上に活物質層が設けられていることを特徴とする。
- [0029] 本発明の二次電池用電極は、金属箔の少なくとも片面に粗化処理層が設けられ、該粗化処理層上に活物質層が設けられ、該活物質層に遊離金属粒子が含まれていることが好ましい。
- [0030] 本発明の二次電池用電極は、金属箔の少なくとも片面に粗化処理層が設けられ、該粗化処理層上に遊離金属粒子が分散された樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物上に活物質層が設けられていることを特徴とする。
- [0031] 本発明の二次電池用電極は、金属箔の少なくとも片面に粗化処理層が設けられ、該粗化処理層上に遊離金属粒子が分散された再溶融可能な樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物上に活物質層が設けられていることを特徴とする。
- [0032] 前記遊離金属粒子の粒径が $0.05\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0033] 前記粗化処理層は、銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムの少なくとも一つ以上の金属を含有したメッキ浴にて処理、形成された粗化処理層であることが好ましい。
- [0034] 前記二次電池用電極の少なくとも最外層表面にフィルムまたは離型紙が設けられていることが好ましい。
- [0035] 本発明の被覆層付き金属箔の製造方法は、未処理金属箔の少なくとも片面に遊離金属粒子が含まれる被覆層を設ける被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に陰極電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ の粗化処理層を施し、該粗化処理層上に被覆層を形成し、前記粗化処理粒子の一部を被覆層に遊離金属粒子として混入させることを特徴とする。
- [0036] 前記被覆層は再溶融が可能な樹脂組成物層であることが好ましい。  
また、前記被覆層が活物質層であることが好ましい。

また、前記被覆層は再溶融が可能な樹脂組成物層であり、該樹脂組成物上に活物質層が設けられていることが好ましい。

[0037] 本発明の被覆層付き金属箔の製造方法は、未処理金属箔の少なくとも片面に遊離金属粒子が含まれる被覆層を設ける被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流し、粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を施し、該粗化处理層上に、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーとを添加し混合した活物質混合体を塗布して活物質層を形成し、前記活物質層を形成した金属箔を、前記金属処理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させることを特徴とする。

[0038] 本発明の被覆層付き金属箔の製造方法は、金属箔の少なくとも片面に遊離金属粒子が含まれる被覆層を設ける被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を施し、該粗化处理層上に樹脂組成物層を形成し、該樹脂組成物層上に、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーとを添加、混合した活物質混合体を塗布して活物質層を形成し、前記樹脂組成物層、活物質層が形成された金属箔を、前記粗化处理粒子を樹脂組成物層内に遊離金属粒子として取り込むよう乾燥・加圧することを特徴とする。本発明の実施例では、陰極電解メッキを用いられているが、陽極電解メッキでも、同様の効果もある。

[0039] 前記粗化处理層上に形成する樹脂組成物層は再溶融可能な樹脂であることが好ましい。

[0040] 本発明の二次電池用電極は前記被覆層付き金属箔の製造方法で製造された金属箔を集電体とすることを特徴とする。

[0041] 本発明の二次電池用電極の製造方法は、未処理金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流し、粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を形成する表面粗化处理工程と、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーを添加し混合する活物質造粒工程と、該粗化处理層の一方の表

面上に、前記活物質造粒工程で造粒した活物質混合体を塗布する第一活物質膜形成工程と、前記活物質混合体をフィルムに堆積して金属箔の他の表面に積層する第二活物質膜形成工程と、前記第一、第二工程で活物質層を形成した金属箔を、前記粗化处理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させる乾燥加圧工程とからなることを特徴とする。

[0042] 本発明の二次電池用電極の製造方法は、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を形成する表面粗化处理工程（以下ヤケめっきと称する）と、該粗化处理層上に樹脂組成物層を形成する樹脂組成物層形成工程と、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーを添加し混合する活物質造粒工程と、前記樹脂組成物層の一方の表面上に、前記活物質造粒工程で造粒した活物質混合体を塗布する第一活物質膜形成工程と、前記活物質混合体をフィルムに堆積して樹脂組成物層の他の表面に積層する第二活物質膜形成工程と、前記第一、第二工程で活物質層を形成した金属箔を、前記粗化处理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させる乾燥加圧工程とからなることを特徴とする。

[0043] 前記樹脂組成物は再溶融が可能な樹脂組成物であることがこの好ましい。

[0044] 本発明のリチウムイオン二次電池は、前記電極を組み込んだ二次電池である。

### 発明の効果

[0045] 本発明の被覆層着き金属箔は、金属箔表面に被覆層として遊離金属粒子が混入する再溶融可能な樹脂組成物層が形成されているので、該被覆層表面に設ける例えば活物質層との接着性が向上し、金属箔と活物質層間の電解が緩和される等の優れた効果を有する。

[0046] 本発明のリチウムイオン二次電池電極の集電体用金属箔によれば、該箔を集電体とした場合、活物質層に粗化处理層を構成する金属が混入されるために導電性が向上してリチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を

高める効果がある。

また本発明の金属箔を集電体として使用した場合、充放電時に生じる活物質の膨張収縮に対してシワ等の発生を抑制することができ、リチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができる。また集電体が応力破断せず、活物質と集電体との密着性が高いために、長時間安定した出力性能を有するリチウムイオン二次電池電極の集電体用金属箔を提供することができる。

[0047] 本発明のリチウムイオン二次電池は、該電池の負極に金属箔を使用するので、充放電により集電体にシワ等が発生せず、リチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができ、また集電体が応力破断せず、活物質と集電体との接着性が高いために、長時間安定した出力性能のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0048] [図1]被覆層付き金属箔を製造する第一実施形態を示す製造工程フローチャートである
- [図2]第一実施形態の被覆層付き金属箔の断面を示す模式図である。
- [図3]被覆層付き金属箔を製造する第二実施形態を示す製造工程フローチャートである。
- [図4]第二実施形態の被覆層付き金属箔の断面を示す模式図である。
- [図5]被覆層付き金属箔を製造する第三実施形態を示す製造工程フローチャートである。
- [図6]第三実施形態の被覆層付き金属箔の断面を示す模式図である。
- [図7]被覆層付き金属箔を製造する第四実施形態を示す製造工程フローチャートである。
- [図8]被覆層付き金属箔の第四実施形態の製造装置を示す説明図である。
- [図9]被覆層付き金属箔を製造する第五実施形態を示す製造工程フローチャートである。
- [図10]被覆層付き金属箔の第五実施形態の製造装置である。

[図11]被覆層付き金属箔の第六実施形態の製造装置である。

[図12]被覆層付き金属箔の第六実施形態の製造フローチャートを示す説明図である。

[図13]被覆層付き金属箔を製造する第七実施形態を示す製造工程フローチャートである。

[図14]被覆層付き金属箔の第七実施形態の製造装置を示す説明図である。

[図15]被覆層付き金属箔を製造する第八実施形態を示す製造工程フローチャートである。

[図16]被覆層付き金属箔の第八実施形態の製造装置を示す説明図である。

### 発明を実施するための形態

#### [0049] 第一実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第一実施形態につき図1に示すフローチャートを参照して説明する。

##### ステップ1（遊離金属粒子の準備）

銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムからなる金属粒子を準備する。金属粒子の粒径は $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。金属粒子は混入する下記樹脂組成物の導電率により1種類または2種類以上の組合せを選択する。

#### [0050] ステップ2（再溶融可能な樹脂組成物の準備）

再溶融可能な樹脂組成物を準備する。再溶融可能な樹脂組成物としては一般に市販されている熱可塑性樹脂組成物〔一例としてフッ化ビニリデン樹脂（以下PVDF）〕、熱硬化樹脂組成物（一例として熱硬化性ポリイミド樹脂）を使用できる。

なお、本実施形態としては樹脂組成物層上に設ける下記活物質層と接着可能な樹脂組成物を選択することが好ましい。

#### [0051] ステップ3（導電性を有する樹脂組成物の作成）

ステップ2で選定した再溶融可能な樹脂組成物にステップ1で選定した遊離金属粒子を混入し、導電性を付与した樹脂組成物を作成する。

[0052] ステップ4（被覆）

金属箔（銅箔、アルミニウム箔等）の表面にステップ3で金属粒子を配合した樹脂組成物を被覆する。被覆方法はプレスによる方法等、一般的な方法で被覆することができる。

具体的に、熱硬化性樹脂組成物として熱硬化性ポリイミド樹脂を採用し、該樹脂に遊離金属粒子を添加した状態で溶媒に溶解して金属箔表面に塗布し、その後、熱硬化性ポリイミド樹脂をBステージレジンとなるように、溶媒を蒸散させ、乾燥して、金属箔の表面に遊離金属粒子を含有した再溶融可能な樹脂層を（Bステージレジン）形成する。

あるいは遊離金属粒子を含有する樹脂組成物を板状に整形し、金属箔表面にプレス等で張り合わせて被覆層付き金属箔を作成する。

以上の工程で遊離金属粒子を含有する再溶融可能な樹脂組成物層（被覆層）を有する金属箔を製造することができる。

図2は金属箔10の両表面に再溶融可能な樹脂組成物層11, 12を設けた被覆層付き金属箔10の模式図である。図示するように被覆層11, 12内には遊離金属粒子が分散されている。

なお、図2では金属箔10の両面に組成物層11, 12を設けているが、片方の表面のみで満足できる場合は両方の表面に組成物層を設ける必要はない。

[0053] 第二実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第二実施形態につき図3に示すフローチャートを参照して説明する。

[0054] ステップ21（遊離金属粒子の準備）

銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムからなる金属粒子を準備する。金属粒子の粒径は0.1  $\mu\text{m}$  ~ 3.5  $\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましい。金属粒子は混入する活物質層の導電率により1種類または2種類以上の組合せを選択する。

[0055] ステップ22（活物質混合体作成工程）

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し活物質混合体を作成する。なお、活物質層形成に際しては、バインダーとして例えばポリイミドを混入する。

[0056] ステップ23 (配合)

ステップ2で作成した活物質混合体にステップ1の遊離金属粒子を混入し、活物質層に導電性を付与する。

[0057] ステップ24 (被覆)

金属箔(銅箔、アルミニウム箔等)30の片面にステップ3で配合した活物質混合体を塗布し被覆する。被覆方法はプレスによる方法等、一般的な方法で被覆することができる。

図4は金属箔30の片面に活物質層32を設けた被覆層付き金属箔の模式図である。図示するように被覆層(活物質層)32内には活物質33の隙間に遊離金属粒子34が分散されている。

[0058] なお、図4では金属箔30の片面に活物質層32を設けているが、両方の表面に設ける必要がある場合は以下の工程で箔の両面に活物質層を設ける。

[0059] ステップ25 (被覆)

金属箔(銅箔、アルミニウム箔等)の他の面にステップ3の活物質混合体を塗布し被覆する。被覆方法はプレスによる方法等、一般的な方法で被覆することができる。

以上の工程で遊離金属粒子を含有する活物質層(被覆層)を片面または両面に施した金属箔を製造することができる。

[0060] 第三実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第三実施形態につき図5に示すフローチャートを参照して説明する。

[0061] ステップ31 (遊離金属粒子の準備)

銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムからなる金属粒子を準備する。金属粒子の粒径は0.1  $\mu\text{m}$  ~ 3.5  $\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。金属粒子は混入する下記樹脂組成

物の導電率により 1 種類または 2 種類以上の組合せを選択する。

[0062] ステップ 3 2 (再溶融可能な樹脂組成物の準備)

再溶融可能な樹脂組成物を準備する。再溶融可能な樹脂組成物としては一般に市販されている熱可塑性樹脂組成物〔一例としてフッ化ビニリデン樹脂(以下 P V D F と称する)〕、熱硬化樹脂組成物(一例として熱硬化性ポリイミド樹脂)を使用できる。

なお、本実施形態としては樹脂組成物層上に設ける下記活物質層と接着可能な樹脂組成物を選択することが好ましい。

[0063] ステップ 3 3 (配合)

ステップ 3 2 で選定した溶融可能な樹脂組成物にステップ 3 1 で選定した金属粒子を混入し、導電性を付与した樹脂組成物を作成する。

[0064] ステップ 3 4 (被覆)

金属箔(銅箔、アルミニウム箔等)の表面にステップ 3 で金属粒子を配合した樹脂組成物を被覆する。被覆方法はプレスによる方法等、一般的な方法で被覆することができる。

具体的に、熱硬化性樹脂組成物として熱硬化性ポリイミド樹脂を採用し、該樹脂に遊離金属粒子を添加した状態で溶媒に溶解して金属箔表面に塗布し、その後、熱硬化性ポリイミド樹脂を B ステージレジンとなるように、溶媒を蒸散させ、乾燥して、金属箔の表面に金属粒子を含有した再溶融可能な樹脂層を(B ステージレジン)形成する。

[0065] ステップ 3 5 (活物質混合体作成工程)

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し活物質混合体を作成する。なお、活物質層形成に際しては、バインダーとして例えばポリイミドを混入する。

[0066] ステップ 3 6 (活物質層の形成)

ステップ 3 4 で形成した樹脂組成物層(被覆層)上にステップ 3 5 で配合した活物質混合体で活物質層を形成する。

図 6 は金属箔 3 0 の片面に樹脂組成物層を設け、該組成物層表面に活物質

層 3 2 を設けた被覆層付き金属箔の模式図である。図示するように組成物層内に遊離金属粒子 3 3 が分散されており、その上の活物質層 3 2 内にも遊離金属粒子の一部が入り込んだ構造となっている。

なお、図中 3 7 はバインダーである。

なお、図 4 では金属箔 3 0 の片面に組成物層、活物質層 3 2 を設けているが、両方の表面に設ける必要がある場合は両面に組成物層、活物質層を設ける。

[0067] ステップ 3 7 (電極の作成)

ステップ 3 5 で作成した活物質層付き金属箔を電極用に形成する。

ステップ 3 8 (電池の作成)

ステップ 3 6 で作成した電極を正極又は負極に組み込み電池を完成させる。

[0068] 第四実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第四実施形態を図 7 に示すフローチャート、図 8 に示す製造装置を参照して説明する。

[0069] ステップ 4 1 (表面粗化処理工程)

図 8 に示すように、金属箔 1 を表面粗化処理槽 2 に導き、金属箔 1 の表面にメッキにより金属粒子を成長させ、粗化金属層 3 を形成する。

金属箔 1 は図 8 に示すように給電電極 2 0 を介して粗化処理槽 2 に導かれ、粗化処理槽 2 に配置されているメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 の間を通過するように導かれる。なお、図 8 では金属箔 1 両面を粗化処理するために 3 カ所にメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 を配置しているが、箔の片面にのみ粗化処理する場合は例えば電極 2 6 を省略することができる。なお、粗化処理条件等については後述する。

次いで水洗処理槽 4 に導き粗化金属層 3 を水洗する。

水洗された金属箔は防錆処理槽 5 に導かれ、粗化金属層 3 表面に防錆剤を塗布する。なお、粗化金属層が酸化する虞がない時は防錆処理を省略することができる。

[0070] ステップ4 2（再溶融可能な樹脂組成物層の形成）

金属箔（銅箔、アルミニウム箔等）の表面にステップ2で粗化处理層を形成した表面に樹脂組成物を被覆する。被覆方法はプレスによる方法等、一般的な方法で被覆することができるが、ここでは図8に示すように樹脂組成物を溶媒に溶融し、ステップ4 1で粗化处理を施した金属箔の表面に塗布する方法につき説明する。

[0071] 図8に示すように、樹脂組成物を溶媒に溶解し容器6に充填する。防錆層を設けた金属箔を容器6（溶媒に溶解された樹脂組成物を満たされている）に導き、樹脂組成物からなる溶液を表面に塗布する。

[0072] ステップ4 3（乾燥工程）

金属箔表面に樹脂組成物を塗布した後、溶媒蒸発装置8で溶媒を蒸散、乾燥する。

[0073] ステップ4 4（巻取り工程）

乾燥した樹脂組成物層付き金属箔を巻取り機1 1に巻き取る。この製造工程で、あるいはその後の工程で粗化粒子の一部が樹脂組成物内に入り込み、図4に示すように金属箔の表面に金属粒子を含有した再溶融可能な樹脂層（Bステージレジン）を形成することができる。

[0074] 図8を参照して、ステップ4 2の再溶融可能な樹脂組成物層の形成工程につき、さらに詳細に説明する。前記メッキ法で形成する粗化处理層はヤケメッキによる粗化处理で施すことが好ましい。ヤケメッキで施された粗化处理層はこのままの状態では粗化粒子が脱落する（粉落ちする）不健全な状態を保持している。この状態で粗化处理表面に例えばフッ化ビニリデン樹脂（以下P V D Fと称する）を1-メチル-2-ピロリンドン（NMD）溶媒を溶解させる溶液のタンク6に金属箔を浸漬、通過させる。P V D Fの重量比は、適宜に溶媒の濃度を調整して、付着量をコントロールする。その後、溶媒を蒸散させるために必要な所定の時間かけて、乾燥して、金属箔の表面に付着された樹脂が、粗化粒子が脱落せずに、樹脂組成物付き粗化銅箔となる。

また、再溶融可能な樹脂組成物として熱硬化性ポリイミド樹脂を採用する

場合は、ポリイミドを適宜な溶媒に重量比を調整して溶解し、溶液の器 6 に上記と同様、前記ヤケメッキによる粗化处理の状態の銅箔を浸漬、通過させる。その後、熱硬化性ポリイミド樹脂を B ステージレジンとなるように、必要な所定の時間かけて溶媒を蒸散させ、乾燥して、金属箔の表面に付着させる。このようにして粗化粒子が B ステージレジンに混入した被覆層付き金属箔を製造することができる。

本発明では、このような脆い状態で付着している樹枝状粗化粒子層の上に樹脂組成物層を塗布、乾燥する。樹枝状の粗化粒子は樹脂組成物の塗工時に、或いは乾燥時の膨張収縮時に、或いはその後の工程で破壊され、破壊された粒子は図 4 に示すように樹脂組成物層内に分散され樹脂組成物層内に取り込まれる。

[0075] 第五実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第五実施形態を図 9 に示すフローチャート、図 10 に示す製造装置を参照して説明する。

[0076] ステップ 5 1 (表面粗化处理工程)

図 9 に示すように、金属箔 1 を表面粗化处理槽 2 に導き、金属箔 1 の表面にメッキにより金属粒子を成長させ、粗化金属層 3 を形成する。

金属箔 1 は図 10 に示すように給電電極 20 を介して粗化处理槽 2 に導かれ、粗化处理槽 2 に配置されているメッキ用電極 22、24、26の間を通過するように導かれる。なお、図 10 では金属箔 1 両面を粗化处理するために 3カ所にメッキ用電極 22、24、26を配置しているが、箔の片面にのみ粗化处理する場合は例えば電極 26を省略することができる。なお、粗化处理条件等については後述する。

次いで水洗処理槽 4 に導き粗化金属層 3 を水洗する。

水洗された金属箔は防錆処理槽 5 に導かれ、粗化金属層 3 表面に防錆剤を塗布する。なお、粗化金属層が酸化する虞がない時は防錆処理を省略することができる。

[0077] ステップ 5 2 (活物質混合体作成工程)

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し活物質混合体 8 を作成し、該活物質混合体 8 をホッパー 6、7 に供給する。

活物質層形成に際しては、バインダーとして例えばポリイミドを使用し、均質なスラリー塗布膜を形成することが好ましい。

[0078] ステップ 5 3 (第一活物質層形成工程)

前記表面粗化処理された金属箔表面を必要により防錆処理層 5 で防錆処理し、その一方の表面にホッパー 6 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、乾燥装置 9 で活物質混合体 8 を乾燥し活物質層 3 1 を形成する。

[0079] ステップ 5 4 (第二活物質層形成工程)

次いでもう一方の表面にホッパー 7 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、乾燥装置 1 0 で乾燥し、活物質層 3 2 を形成する。

[0080] ステップ 5 5 (乾燥・加圧工程)

両面に活物質層 3 1、3 2 が形成された活物質層付き金属箔をプレス 1 1 に通し、加熱・加圧する。この加熱・加圧工程で活物質層 3 1、3 2 は金属箔表面に均一に密着し、かつ、この加圧工程で粗化粒子に押し付けられて移動することで、図 4 に示すように基体金属箔 1 に固定されていない粗化金属粒子 3 5 が基体金属箔 1 から離れ、活物質層 3 1 (3 2) に取り込まれて分散し、活物質層 3 1 (3 2) と基体金属箔 1 との界面の導電性を改善する。なお、図中 3 3 は活物質、3 7 はバインダーと必要により添加する導電材である。粗化金属粒子の分布は、基体金属箔側に集中して、活物質層の最表面に向け、少なくなることを特徴とする。

[0081] ステップ 5 6 (巻取り工程)

加圧・乾燥された活物質層付き金属箔は巻取り機 1 2 に巻き取られ、次工程である電極 (ステップ 4 7) ・電池 (ステップ 4 8) の製造工程へ搬送される。

[0082] 第六実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第六実施形態につき図 1 1 に示すフ

ローチャート、図 1 2 に示す製造工程図を参照して説明する。

[0083] ステップ 6 1 (表面粗化処理工程)

図 1 2 に示すように、金属箔 1 を表面粗化処理槽 2 に導き、金属箔 1 の表面にメッキにより金属粒子を成長させ、粗化金属層 3 を形成する。

金属箔 1 は図 1 2 に示すように給電電極 2 0 を介して粗化処理槽 2 に導かれ、粗化処理槽 2 に配置されているメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 の間を通過するように導かれる。なお、図 1 2 では金属箔 1 両面を粗化処理するために 3 カ所にメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 を配置しているが、箔の片面にのみ粗化処理する場合は例えば電極 2 6 を省略することができる。なお、粗化処理条件等については後述する。

次いで水洗処理槽 4 に導き粗化金属層 3 を水洗する。

水洗された金属箔は防錆処理槽 5 に導かれ、粗化金属層 3 表面に防錆剤を塗布する。なお、粗化金属層が酸化する虞がない時は防錆処理を省略することができる。

[0084] ステップ 6 2 (活物質混合体作成工程)

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し活物質混合体 8 を作成し、該活物質混合体 8 をホッパー 6、7 に供給する。

活物質層形成に際しては、バインダーとして例えばポリイミドを使用し、均質なスラリー塗布膜を形成することが好ましい。

[0085] ステップ 6 3 (第一活物質層形成工程)

前記表面粗化処理された金属箔表面を必要により防錆処理層 5 で防錆処理し、その一方の表面にホッパー 6 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、活物質層 3 1 を形成し、該活物質層 3 1 の表面にフィルム供給ロール 1 5 からプラスチックフィルムまたは離型紙 1 3 (プラスチックフィルムまたは離型紙を特に区別する必要がない時は両者を単にフィルム 1 3 と表現する) を供給し、張付ける。

[0086] ステップ 6 4 (第二活物質層形成工程)

フィルム 1 3 の供給ロール 1 4 から供給されるフィルム 1 3 にホッパー 7 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、フィルム 1 3 から運ばれる活物質混合体 8 を表面粗化処理された金属箔の他方の表面に供給し、活物質層 3 2 を形成する。

[0087] ステップ 6 5 (乾燥・加圧工程)

両面に活物質層 3 1、3 2 が形成された活物質層付き金属箔を乾燥機 9、プレス 1 1 に通して加熱・加圧する。この加熱・加圧工程で活物質層 3 1、3 2 は金属箔表面に均一に密着し、かつ、この加圧工程で前記表面処理により成長した粗化金属層 3 の金属粒子の一部が活物質層中に取り込まれる。なお、活物質層内に遊離金属粒子が取り込まれる工程については前記第五実施形態で説明したのでここでは省略する。

[0088] ステップ 6 6 (巻取り工程)

加圧・乾燥された活物質層付き金属箔は巻取り機 1 2 に巻き取られ、次工程である電極・電池の製造工程へ搬送される。

本実施形態ではフィルム 1 3 が活物質層 3 2 上に設けられている。従って巻取り機 (例えばボビン) 1 2 に巻き取られた時に活物質層 3 2 と活物質層 3 2 とが直接接触することがなく、巻取りにより活物質層を損傷することがない。

また、フィルムを例えばリチウムイオン二次電池の電極で用いるセパレータと同一のものを使用することにより、電池組み立て時の手数を減少することができる。なお、活物質層表面をフィルムで覆う必要がないときは、活物質層乾燥工程後に削除することも可能である。

[0089] 第七実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第七実施形態につき図 1 3 に示すフローチャート、図 1 4 示す製造装置を参照して説明する。

[0090] ステップ 7 1 (表面粗化処理工程)

図 1 3 に示すように、金属箔 1 を表面粗化処理槽 2 に導き、金属箔 1 の表面にメッキにより金属粒子を成長させ、粗化金属層 3 を形成する。

金属箔 1 は図 1 4 に示すように給電電極 2 0 を介して粗化処理槽 2 に導かれ、粗化処理槽 2 に配置されているメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 の間を通過するように導かれる。なお、図 1 4 では金属箔 1 両面を粗化処理するために 3 カ所にメッキ用電極 2 2、2 4、2 6 を配置しているが、箔の片面にのみ粗化処理する場合は例えば電極 2 6 を省略することができる。なお、粗化処理条件等については後述する。

次いで水洗処理槽 4 に導き粗化金属層 3 を水洗する。

水洗された金属箔は防錆処理槽 5 に導かれ、粗化金属層 3 表面に防錆剤を塗布する。なお、粗化金属層が酸化する虞がない時は防錆処理を省略することができる。

[0091] ステップ 7 2 (第一再溶融可能な樹脂組成物層形成工程)

再溶融可能な樹脂組成物を粗化処理された金属箔の片面に供給する。再溶融可能な樹脂組成物としては一般に市販されている熱可塑性樹脂組成物を使用できる。なお、本実施形態としては上述したように樹脂組成物層はその上に設ける活物質層と接着可能な樹脂組成物を選択することが好ましい。

図 1 3 に示すように再溶融可能な樹脂組成物のフィルム 4 0 を金属箔 1 の片面に供給し、圧着ロール 4 1 で両者を貼り付ける。必要により熱圧着する。

[0092] ステップ 7 3 (活物質混合体作成工程)

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し、該活物質混合体 8 をホッパー 6、7 に供給する。

活物質層形成に際しては、前記再溶融可能な樹脂組成物層 4 0 で活物質 3 1 と金属箔 1 とが密着するが、必要によりバインダーとして例えばポリイミドを使用し、均質なスラリー塗布膜を形成することが好ましい。

[0093] ステップ 7 4 (第一活物質層形成工程)

前記再溶融可能な樹脂組成物 4 0 で一方の表面を被覆した金属箔にホッパー 6 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、乾燥装置 9 で活物質混合体 8 を乾燥し活物質層 3 1 とする。

ステップ75（第二再溶融可能な樹脂組成物層形成工程）

ステップ72と同様、図13に示すように再溶融可能な樹脂組成物のフィルム42を金属箔1の他の片面に供給し、圧着ロール41で両者を貼り付ける。必要により熱圧着する。

ステップ76（第二活物質層形成工程）

次いで再溶融可能な樹脂組成物のフィルム42の表面に、ホッパー7から活物質混合体8を均一に流し込み、乾燥装置10で乾燥し、活物質層32とする。

[0094] ステップ77（乾燥・加圧工程）

両面に活物質層31、32が形成された活物質層付き金属箔をプレス11に通し、加熱・加圧する。この加熱・加圧工程で活物質層31、32は再溶融可能な樹脂組成物層40、42を介して金属箔表面に均一に密着する。また、前記貼り付け工程、加熱・加圧工程で再溶融可能な樹脂組成物層に前記表面処理により成長した粗化金属層3の金属粒子の一部が取り込まれる。

図6の模式図に示すように、粗化金属粒子35は再溶融可能な樹脂組成物層の貼着工程、活物質層の加圧工程で金属箔表面から離れて移動し、再溶融可能な樹脂組成物層40（42）に取り込まれて分散し、活物質層31（32）と金属箔1との界面の導電性を改善する。なお、図中33は活物質、37はバインダーと必要により添加する導電材である。粗化金属粒子の分布は、金属箔側に集中して、活物質層側に向け、少なくなることを特徴とする。

[0095] ステップ78（巻取り工程）

加圧・乾燥された活物質層付き金属箔は巻取り機12に巻き取られ、次工程である電極・電池の製造工程へ搬送される。

なお、前記フィルムを例えばリチウムイオン二次電池の電極で用いるセパレータと同一のものを使用することにより、電池組み立て時の手数を減少することができる。

[0096] 第八実施形態

本発明の被覆層付き金属箔を製造する第八実施形態につき図15に示すフ

ローチャート、図 16 に示す製造工程図を参照して説明する。

[0097] ステップ 8 1 (表面粗化処理工程)

図 16 に示すように、金属箔 1 を表面粗化処理槽 2 に導き、金属箔 1 の表面にメッキにより金属粒子を成長させ、粗化金属層 3 を形成する。

金属箔 1 は図 15 に示すように給電電極 20 を介して粗化処理槽 2 に導かれ、粗化処理槽 2 に配置されているメッキ用電極 22、24、26の間を通過するように導かれる。なお、図 13 では金属箔 1 両面を粗化処理するために 3 カ所にメッキ用電極 22、24、26 を配置しているが、箔の片面にのみ粗化処理する場合は例えば電極 26 を省略することができる。なお、粗化処理条件等については後述する。

次いで水洗処理槽 4 に導き粗化金属層 3 を水洗する。

水洗された金属箔は防錆処理槽 5 に導かれ、粗化金属層 3 表面に防錆剤を塗布する。なお、粗化金属層が酸化する虞がない時は防錆処理を省略することができる。

[0098] ステップ 8 2 (再溶融可能な樹脂組成物層形成工程)

再溶融可能な樹脂組成物層 40 を粗化処理された金属箔 1 の両面に供給する。再溶融可能な樹脂組成物としては一般に市販されている熱可塑性樹脂組成物を使用できる。なお、本実施形態としては樹脂組成物層上に設ける活物質層と接着可能な樹脂組成物を選択することが好ましい。

図 16 に示すように再溶融可能な樹脂組成物のフィルム 40 を金属箔 1 の両面に供給し、圧着ロール 41 で両者を貼り付ける。必要により熱圧着する。

なお、フィルムを例えばリチウムイオン二次電池の電極で用いるセパレータと同一のものを使用することにより、電池組み立て時の手数を減少することができる。

[0099] ステップ 8 3 (活物質混合体作成工程)

活物質とバインダーと必要により導電性カーボンブラックまたは増粘剤とスラリーとを混合し、該活物質混合体 8 をホッパー 6、7 に供給する。

活物質層形成に際しては、前記再溶融可能な樹脂組成物層 40 で活物質 31 と金属箔 1 とが密着するが、必要によりバインダーとして例えばポリイミドを使用し、均質なスラリー塗布膜を形成することが好ましい。

[0100] ステップ 84 (第一活物質層形成工程)

再溶融可能な樹脂組成物層が形成された金属箔の一方の表面にホッパー 6 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、活物質層 31 を形成し、該活物質層 31 の表面にフィルム供給ロール 15 からフィルム 13 を供給し、張付ける。

[0101] ステップ 85 (第二活物質層形成工程)

フィルム 13 の供給ロール 14 から供給されるフィルム 13 にホッパー 7 から活物質混合体 8 を均一に流し込み、フィルム 13 から運ばれる活物質混合体 8 を再溶融可能な樹脂組成物層で被覆された金属箔の他方の表面に供給し、活物質層 32 を形成する。

[0102] ステップ 86 (乾燥・加圧工程)

両面に活物質層 31、32 が形成された活物質層付き金属箔をプレス 11 に通し、加熱・加圧する。この加熱・加圧工程で活物質層 31、32 は再溶融可能な樹脂組成物層 40、42 を介して金属箔表面に均一に密着する。また、前記貼り付け工程、加熱・加圧工程で再溶融可能な樹脂組成物層に前記表面処理により成長した粗化金属層 3 の金属粒子の一部が取り込まれる。

[0103] ステップ 87 (巻取り工程)

加圧・乾燥された活物質層付き金属箔は巻取り機 12 に巻き取られ、次工程である電極・電池の製造工程へ搬送される。

本実施形態ではフィルム 13 が活物質層 32 上に設けられている。従って巻取り機 (例えばボビン) 12 に巻き取られた時に活物質層 32 と活物質層 32 とが直接接触することがなく、巻取りにより活物質層を損傷することがない。

また、フィルムをリチウムイオン二次電池の電極で用いるセパレータと同一のものを使用することにより、電池組み立て時の手数を減少することがで

きる。なお、活物質層表面をフィルムで覆う必要がないときは、活物質層乾燥工程後に削除することも可能である。

[0104] ステップ 88

作成した活物質層を有する金属箔を電池用電極に仕上げる。

ステップ 89

上記電極を電池の組み込む、電池を完成する。

[0105] 本発明被覆層付き金属箔の内、被覆層として活物質層を施した金属箔は、金属箔表面に活物質層が形成されているので、そのまま電池用電極として採用することができる。従って、金属箔は電池の電極を構成する集電体用として好適な金属を選定する。例えば、リチウムイオン二次電池の正極としてはアルミニウム箔、負極としては銅箔を選定する。

以下の説明では金属箔として電解銅箔を選定して説明することがあるが、電解銅箔を圧延銅箔に置き換えることもできる。

また、電解銅箔のみでなく、該電解銅箔と同一目的で使用されるリチウムイオン二次電池用、またはそれ以外の電池用の集電体として採用される金属箔についても、銅箔同様、集電体にシワを発生させず、また集電体の破断も起こさず、活物質と集電基体金属箔との密着力が高く、長時間安定した二次電池特性を維持できるリチウムイオン二次電池用電極（活物質層付き金属箔）として選定し得る金属箔であれば、何れを選定しても活物質層付き金属箔とすることができることは勿論である。

[0106] 本実施形態では、表面粗化工程で金属箔、例えば銅箔の表面に電解浴における限界電流密度以上の電流を流すヤケメッキ法で粗化処理層を設けている。ヤケメッキ法による粗化処理で形成される粗化処理層は樹枝状に形成され、この樹枝状の粗化処理層はその先端部分が脆く形成される。

本実施形態においては、表面粗度  $R_z$  が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の基体金属箔表面にヤケメッキ法処理で粗化処理層を形成される。粗化処理は粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  に成長させることが好ましい。また基体金属の両面に活物質層を設ける場合は、基体金属箔の表裏面の粗度  $R_z$  の差が  $2.5 \mu\text{m}$  以下である

ことが好ましい。

[0107] 粒子状に成長させ、粗化処理層の先端部分を、該粗化処理層表面に活物質層を設ける工程で、活物質層中に脱落・分散する強度で設けるには、前記陰極電解メッキによるヤケメッキ法で施すことが好ましい。

しかし、表面処理により成長する金属粒子が上記好ましい範囲に成長できるメッキ法であればヤケメッキ法に限定されるものではない。金属箔の表面に粒子状の表面粗化処理が施されて、該粒子状粗化処理層の成長した先端部分が、該粗化処理層表面に活物質層を設ける工程で、活物質層中に脱落・分散する強度に設けられるメッキ法であればどのような方法でも採用できることは勿論である。

[0108] また、金属箔の表裏両面にヤケメッキ法で粗化処理を施す場合は、表面が平滑な金属箔を選定し、電解浴における限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の樹枝状の粗化処理層で、該粗化処理層の表面粗度 $R_z$ が $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ で、表裏の表面粗度 $R_z$ の差が $2.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように形成することが好ましい。

[0109] また、表裏両面に活物質層を設ける場合は、前記金属箔が電解銅箔であれば、該断面の結晶構造は微細な粒状晶からなることが好ましい。銅箔の結晶構造が粒状晶であることにより、表裏面の粗度の差を小さくすることができ、粗化粒子付与後の粗度 $R_z$ 値の差もより小さくできるからである。銅箔が柱状結晶構造であると、表裏粗度の差が大きくなり、粗化処理をした後でもその差を解消することが困難となる。

[0110] 本発明のリチウムイオン二次電池電極用金属箔は、該基体金属箔の表裏面に電解浴における限界電流密度以上の電流を流すヤケメッキ（以下単にヤケメッキと称することがある）により粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ の粗化粒子の層が設けられ、それぞれの面の表面粗度 $R_z$ が $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ で、表裏の粗度 $R_z$ の差が $2.5\ \mu\text{m}$ 以下に仕上げられている。

金属箔が例えば電解銅箔の場合には、基体銅箔表面に粗化粒子が施されることにより、活物質との密着性が向上改善されると共に、電池内部の膨張収

縮に伴う体積変化を粗化により得られる空隙空間により応力緩和吸収が可能となる。

- [0111] 金属箔が電解銅箔の場合、前記粗化処理層を形成する材料は、Cu粗化粒子、またはCuを主成分としFe、Ni、Cr、W、Mo、Vまたはそれら複数を含む粒子であることが好ましい。CuまたはCuを主成分とする銅合金組成からなる粗化粒子で粗化処理層を形成することにより、粗化粒子と基体銅箔との密着性が向上し、また粗化粒子の粒径をヤケメッキの電流密度（限界電流密度）を適宜に制御することによって、表面粗度R<sub>z</sub>値を任意に調整することが容易となる。
- [0112] 金属箔としての銅箔は電解銅箔でも圧延銅箔でもよく、その表面粗度は、0.8～2.0μm程度であり、常温での結晶粒界組織が粒径5μm以下の粒状結晶からなり、物性では引張強さ(T.S)が常温で300MPa以上、伸び(E)が3.5%以上であることが好ましく、加えて150℃×15時間後の引っ張り強さが250MPa以上維持できる銅箔が特に好ましい。
- [0113] 一般には、結晶粒径が大きくなると金属箔の引っ張り強さ(T.S)は低下し、伸び(E)が大きくなる傾向にある。ゲルマニウム、シリコン、錫などを負極活物質に使用する場合、集電体（金属箔）の強度(T.S)が低い場合には、どのような粗化処理が施されていても電池の膨張収縮を吸収することができず、金属箔に亀裂破断が生じる。これを回避するには引っ張り強さが300MPa以上、伸びが3.5%以上あることが好ましく、その場合の結晶構造粒径は5μm以下が好ましい。
- [0114] またリチウムイオン二次電池用の負極集電体の製造工程中には乾燥工程があり、この乾燥が不十分であると電池の特性が劣化することは周知である。この時の乾燥条件は一般に100～200℃で5～20時間程度である。この時に集電体（金属箔）が塑性変形や軟化してしまうと、先に記述した理由により充放電時に箔の亀裂破断の不具合が発生するため、乾燥工程後の箔の強度（硬さ）も重要な物性上の構成要因となる。
- [0115] 金属箔を用いた乾燥工程条件下で最も機械的な物性が変動するのは銅箔で

ある。

電解銅箔に関するこれまでの開発で、電解銅箔の加熱時の再結晶（塑性変形）を抑制する技術として、電解製箔時に電解液中への添加剤組成濃度をMPS（3-メルカプト1-プロパンスルホン酸ナトリウム）を3~10ppm、HEC（ヒドロキシエチルセルロース・高分子多糖類）を15~20ppm、動物性膠を30~70ppmに設定する、製箔法が推奨されている。

[0116] 前記粗化粒子付与処理後の表面積比が2.5~5倍であることが好ましい。表面積比とはKEYENCE社製VK-8500を用いて金属箔表面の、2500 $\mu\text{m}^2$ （50 $\mu\text{m}$ ×50 $\mu\text{m}$ ）のエリアを測定し、この値で基体金属箔（粗化処理前）と粗化処理後の面積を比率で表したものである。即ち表面積比が1の場合は粗化処理前後で表面積が変わらないことを意味し、粗化処理後の面積が5000 $\mu\text{m}^2$ であれば表面積比が2倍となる。

[0117] 本発明の引張強さ（T.S）、伸び（E）は、日本工業規格（JISK6251）に定められた方法により、測定した値である。

また表面粗さRzは、日本工業規格（JISB0601-1994）に定められた十点平均粗さおよび算術表面粗さであり、汎用の表面粗さ計により測定した値である。

[0118] ヤケメッキ法で金属箔の表裏表面に粗面化処理を施す場合は、基体金属箔の表裏表面の表面粗さRzは0.5~5 $\mu\text{m}$ の平滑な表面であることが好ましい。

ヤケメッキ法は、電解浴における限界電流密度以上の電流を流すメッキ法で、平滑な基体金属箔の表面に均一な凹凸を付与する粗化処理法として適している。このヤケメッキ法で金属箔の表裏表面を粗面化する。

[0119] 金属箔とりわけ電解銅箔の表面をヤケメッキにより粗面化する方法としては、例えば、特許文献5（特公昭53-39376号公報）に開示された、プリント回路用銅箔に用いられている方法が一般的で好ましく用いられる。

しかし、前記特許文献5は「ヤケメッキ」により、粒粉状銅メッキ層を形成した後、この粒粉状銅メッキ層の上に、その凹凸形状を損なわないように

「カプセルメッキ」を行い、実質的に平滑なめっき層を形成させて粒粉状銅を脱落（粉落ちしない）しない健全なコブ状の銅粗化層とする技術である。

[0120] 本発明は、前記特許文献5で指摘しているカプセルメッキを施す技術は実施せず、ヤケメッキによる粗化处理の状態、即ち、粗化粒子が脱落する（粉落ちする）不健全な状態を保持することを特徴としている。

[0121] 本発明において、ヤケメッキだけの処理で止める理由は以下の通りである。

基体金属箔表面にヤケメッキを施すと樹枝状に伸びた粗化粒子が箔表裏面に均一に付着する。この樹枝状に伸びた粗化粒子は、その先端が簡単に折れて脱落する脆い状態で箔表裏面に付着している。

本発明では、このような脆い状態で付着している樹枝状粗化粒子層の上に活物質を塗布する。活物質とバインダーとを有する活物質組成物を上記再溶解可能な樹脂付粗化銅箔に塗布し、乾燥、プレス工程を施すと、付着された樹脂が再び、液体となり、樹枝状の粗化粒子は活物質塗工時に、或いは乾燥時の膨張収縮時に、或いはプレス時に破壊され、破壊された粒子は活物質組成物内に分散され活物質組成物の一部として取り込まれることになる。

[0122] また、活物質層の作成工程において、ヤケメッキ層が障害になることはない。

活物質組成物を塗布、乾燥、加熱加圧プレス工程を経た後には活物質をスラリー状に構成していた不要な溶剤が揮発して活物質が固結する。その時樹枝状の粒子は脱落するが、脱落した粗化粒子は活物質層に取り込まれ、また、樹枝状活物質の脱落しない部分は銅箔表面の粗化（凹凸）を構成し、該粗化表面で活物質層は、バインダーで、銅箔表裏に強固に接着される。従ってヤケメッキによる粗化处理は、樹枝状に伸びた先端部分が活物質層に入り込み、活物質に銅粒が遊離した状態で活物質層を形成される。基礎部分は活物質の形状に沿って、銅箔表面の粗化形状を形成され、活物質と銅箔の密着性の向上のみならず、従来の粗化銅箔と比較して、内部残留応力のすくない、導電率を高められ、発熱の少ない電池用負極となる。また、活物質組成物を

塗布、乾燥、加熱、加圧プレス工程中、300℃の高温にさらされるため、基礎部分の粗化粒子は、焼結され、銅箔表面に固着されることになる。

[0123] 上記ヤケめっき以外は、特開2007-270184号公報に開示されているように、粗化处理槽2に、高分子分散媒を含む導電性水溶液中に置換えて、未処理銅箔の表面に銅ナノ粒子を析出させる処理も対応可能である。銅の粒子が小さくなり、後に、電池の負極にした場合、銅ナノ粒子が、活物質と隙間なく、接触することができることから、負極集電体との導電率をさらに向上できる効果がある。

[0124] 本実施形態では粗化处理工程では、従来のようにヤケメッキ後、カプセルメッキを施さない。カプセルメッキを施さないことにより粗化粒子が基体金属箔に固着されず、加熱・加圧工程（プレス）の圧力で活物質が粗化粒子に押し付けられ、移動することで、粗化粒子は活物質の形状に沿うように一部が活物質層内に取り込まれる状態で移動でき、粗化粒子と活物質の接触面積が最大限となる。上記従来のヤケメッキ後、カプセルメッキを施す銅箔を用いる場合は粗化粒子が基体金属箔に固着されているため、プレスの圧力によって、活物質が粗化粒子に押し付けられても、粗化粒子が移動できず、活物質と基体金属箔との間に残留応力が生じたままの状態となり、電池の負極にした場合、基体金属箔が破断する原因ともなる。

[0125] 本発明における活物質は従来の黒鉛系の他には、リチウムを吸蔵・放出する物質でリチウムを合金化することにより吸蔵する活物質も選択できる。このような活物質材料としては、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウムなどが公知である。これらの中でも負極活物質としてシリコンもしくは錫がその高い理論容量と取り扱い易さから好ましいとされて近年用いられ始めている。

[0126] リチウムイオン二次電池の負極活物質層は、黒鉛系以外にシリコンまたは錫を主成分とする活物質層であることが好ましく、特に好ましくはシリコンを主成分とした層である。

また活物質層は、非晶質層または微結晶層であることが好ましく、珪素系

を選択した場合には、非晶質シリコン層または微結晶シリコン層であることが好ましい。

[0127] 本実施形態は、集電体の厚みを薄いものを前提にしており、二次電池の設計上も軽量軽薄であることが好ましいとされている。従って金属箔として、負極集電体用としては銅箔が、正極集電体用としてはアルミニウムが選択されている。活物質層は集電体の片面または表裏面に塗工堆積して形成する。集電体の表裏に活物質層を形成する場合には、集電体の両面の表面粗さ  $R_z$  が  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  範囲であると共に、表裏の  $R_z$  値の差が  $2.5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

[0128] 集電体（金属箔）の厚さは、薄いものとしては  $8 \mu\text{m}$ 、厚いものとしては  $20 \mu\text{m}$  程度が好ましい。  $8 \mu\text{m}$  以下では箔（集電体として）の強度が保てず活物質の膨張・収縮時に亀裂破断が生じるためである。また  $20 \mu\text{m}$  を超えると電池特性は満足できるが電池自体が大きく、重くなることから  $20 \mu\text{m}$  程度までとすることが好ましい。

[0129] 表裏面の  $R_z$  値は  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲である。  $R_z$  値が下限を下回ると活物質層とのアンカー効果による密着性が乏しくなり、上限値を上回ると逆に活物質が粗化凹凸の谷にあたる凹に均一に入り込まず、集電体と活物質層の密着性も不十分になるため好ましくない。

なお、表面粗度は表裏の差が大きいと、活物質の塗工工程で活物質の厚みが両面で異なってしまい、強いては電池電極特性に不具合を発生する。従って、表裏の粗化度  $R_z$  の差は  $2.5 \mu\text{m}$  以下とする。即ち表裏面の粗さ粗度  $R_z$  の差が  $2.5 \mu\text{m}$  以上では活物質の塗工工程で活物質の厚みが両面で異なり、十分な電池電極特性を引き出すことができない。

[0130] 本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池用の活物質として黒鉛系またはシリコン系あるいは錫系を主成分とする活物質層を塗工堆積させた負極電極と、リチウムを吸蔵・放出する物質を用いた正極と非水電解質とセパレータを具備している。

[0131] 本発明のリチウムイオン二次電池に用いる非水電解質は、溶媒に溶質を溶

解した電解質であり、非水電解質の溶媒としては、リチウムイオン二次電池に使用される溶媒であれば特に限定されないが、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられるが、好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が用いられる。また環状カーボネートと1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒を用いても良い。

[0132] 非水電解質の溶質としては、リチウムイオン二次電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものではなく、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。

[0133] また、非水電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質を用いることができる。

[0134] 本発明のリチウムイオン二次電池の電解質は、該電池の充放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り制約なしで用いることができる。

[0135] また、正極に用いる正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示されるが、該電池においてリチウムイオンを吸蔵および放出を許容出来る物質であれば、制限なしで用いることが出来る。

[0136] 本発明によれば、活物質混合体塗布時、乾燥・加圧工程等で導電性の金属

微粒子（脱落した粗化处理層）が活物質層に混入し、活物質層に適宜分散することで活物質層の導電度が向上するとともに、充放電時に負極集電体にシワや亀裂破断の発生を抑制することができ、リチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を高め、長期間安定した性能を維持するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0137] 図11、15に示す実施形態において活物質層付き金属箔を巻き取る際に、重ねあわされる活物質層表面を保護するためにフィルム（セパレータ）を介在させている。

上述したように、一方の表面にフィルムが存在するため、活物質層付き金属箔を巻き取った時、活物質層相互が接触して、場合によっては損傷する事故を未然に防止することができる。

また、この活物質層付き金属箔を二次電池の電極とする際、該フィルムを電池電極用のセパレータと同一の素材で構成すれば、電極としてセパレータが共用でき、取り除く必要がない。

なお、電極として採用する時のセパレータとする以外は、フィルムとして離型紙を使用することが好ましい。

電池セパレータとは、電池の中で正極と負極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する重要な材料である。セパレータの種類は電池によって異なるが、リチウムイオン電池には、ポリエチレン（超高分子量PE）やポリプロピレン（PP）製の微多孔膜が用いられており、各々単層のものから、PE/PPの二層構造、PP/PE/PPの三層構造のタイプがある。これらの樹脂のガラス転移点（TG）の特性に応じて、乾燥温度、また加熱加圧の条件を樹脂のガラス転移点（TG）温度以下にする必要がある。本実施形態ではポリエチレン（超高分子量PE）を使用した。

## 実施例

[0138] 以下、本発明の一実施形態は、電解銅箔を例とした実施例で詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、銅箔以外の金属箔にもその要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可

能なものである。

〔実施例 1～3 および比較例 1〕

[0139] 〔電解銅箔の製造〕

実施例 1、4 と比較例 1

本実施例では金属箔として銅箔を採用する。

製箔用電解母液

金属銅として 70～130 g/l、

硫酸として 80～140 g/l

の酸性銅電解浴に表 1 に示す組成の MPS、HEC および塩化物イオンを添加剤として添加した製箔用電解液を調製した。なお、表中、MPS は 3-メルカプト 1-プロパンスルホン酸ナトリウム、HEC (高分子多糖類) はヒドロキシエチルセルロース、膠は分子量 3000 の低分子量膠である。

なお、塩化物イオン濃度を 30 ppm に調整したが、塩化物イオン濃度は電解条件により適宜に変更するものであり、この濃度に限定されるものではない。

[0140] 製箔

調製した電解母液を用い、アノードには貴金属酸化物被覆チタン電極、カソードにはチタン製回転ドラムを用いて表 1 に示す電解条件 (電流密度、液温) で 10 μm 厚みの電解銅箔を製箔した。製箔した電解銅箔の表面粗さ Rz、機械的な物性を表 2 に示す。

[0141]

[表1]

電解液組成	Cu (g/L)	H2SO4 (g/L)	Cl (g/L)	MPS(※1) (g/L)	HEC(※2) (g/L)	膠(※3) (g/L)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	浴温 (°C)
実施例1	90	100	0.03	0.005	0.02	0.08	40	45
比較例1	90	100	0.03	0	0	0.08	40	45

3-メルカプト1-プロパンスルホン酸ナトリウム  
 ヒドロキシエチレンセルロース  
 分子量3000程度の動物性ニカワ

[0142]

[表2]

特性評価項目	引張り強さ(T.S) MPa	伸び(E) %	実測厚み mm	表面粗さ		結晶構造 断面観察 微細粒状晶
				$\mu\text{m}$ (S面)	$\mu\text{m}$ (M面)	
実施例1	325	3.8	0.012	1.2	0.9	
比較例1	340	4.2	0.015	1.2	4.8	柱状晶

[0143] なお、表2に示す各測定値は以下のようにして測定した値である。

[箔の厚さ、引張強さ (T.S)、伸び(E)の測定]

マイクロメーターで測定した実測値であり、引張強さ (T.S)、伸び(E)は、引張試験機 (インストロン社製 1 1 2 2 型) を用いて測定した値である。また、表面粗さ R z は、触針式表面粗さ計 (小坂研究所製 S E - 3 C 型) により測定した値である。

[0144] [金属箔の表面粗化]

前記の製箔条件で製造した 10  $\mu\text{m}$  の電解銅箔の表裏表面に図8に示す装

置により以下の条件で銅のヤケメッキを施した。

即ち、実施例 1 は前記で製箔した電解銅箔に図 8 に示す給電ロール 20 をアノード、処理層 2 に配置の給電電極 20 をカソードとして下記ヤケメッキ条件で表面処理し、次に、処理槽 4 で水洗する。水洗のための槽 4 は、図 8 では、一つの槽を示しているが、必要に応じ、水洗のための槽を増やしてもよい。次に必要により、後の乾燥工程で、銅箔が変色しないように、防錆処理槽 5 を儲けて防錆処理し、スラリー塗布の前に軽く乾燥してもよい。

粗化粒子付与後の特性値を表 3 に示す。

ヤケメッキによる粗化粒子付与後の特性値を表 3 に示す。

[0145] 表面粗化处理（ヤケメッキ）条件：

金属銅として 22.5～24.0 g/l

硫酸として 90～120 g/l

添加金属は Mo として 0.35 g/l

浴温 18～30℃

電流密度 25～35 A/dm<sup>2</sup>

処理時間 2.5～7.5 秒

なお、添加金属としては、その他代表的なものとして Fe、Ni、Cr、W、V があげられる。また、該金属の複数を選択して、添加含有させても良い。

[0146] 実施例 4 は、図 8 に示す給電ロールをカソード、給電電極 20 をアノードとし、下記条件で粗化处理した。

表面粗化处理条件

通常の電気銅めっき液（硫酸銅 40～250 g/l、硫酸 30～210 g/l、塩酸 10～80 ppm、光沢剤等の添加剤をメーカーの指定量）中で、めっき液の温度を 18～32℃に保ち、1 A/dm<sup>2</sup>以上の電流密度とした。

電流密度が 1 A/dm<sup>2</sup>より低いと、銅めっき量が少なすぎて、ほとんど銅微粒子が析出されることが分かった。従って、実施例 4 は、8 A/dm<sup>2</sup>で実

施した。電流密度を上げれば、銅微粒子が多く析出することから、必要に応じ、電流密度を制御することで、銅微粒子析出量を制御してもよい。

[0147] 実施例 2、3

実施例 2、3 は圧延銅箔を採用し、該銅箔に実施例 1 と同様の表面処理を施した。

実施例 2 と比較例 2

本実施例は 日本製箔株式会社製低粗度圧延銅箔（タフビッチ）を使用した。

実施例 3

本実施例は 日本製箔株式会社製スズ（0.15 wt %）を含有する銅合金箔（C14410）を使用した。

[0148] 実施例 4

実施例 4 は、実施例 1 で使用した電解銅箔と同じものを用い、給電ロール 0 をカソード、給電電極 0 をアノードとし、実施例 1 と同じ表面粗化処理条件で銅微粒子（0.1  $\mu\text{m}$  ~ 3.5  $\mu\text{m}$ ）を箔表面に生成し、次に、処理槽 4 で水洗する。水洗のための槽は、図 2 では、一つの槽を示しているが、必要に応じ、水洗のための槽を増やしてもよい。次に必要により、後の乾燥工程で、銅箔が変色しないように、防錆処理槽 5 を設けて防錆処理し、スラリー塗布の前に軽く乾燥してもよい。

粗化粒子付与後の特性値を表 3 に併記する。

[0149] [R z 値、表面積、結晶粒径の測定]

銅箔表裏の R z 値は、小坂研究所製 S E - 3 C 型測定機器により測定し、粗化粒子付与処理後の銅箔の表面積は KEYENCE 社製 V K - 8 5 0 0 を用いて測定した。断面の結晶構造の粒径は走査電子顕微鏡の撮影 SEM 像を目視実測で判断した。

[0150]

[表3]

特性評価項目	処理前 表面粗さ(Rz) μm (S面)   μm (M面)		ヤケムツキ処理後 表面粗さ(Rz) μm (S面)   μm (M面)		結晶構造 断面粒径サイズ μm	金属箔 剥離率 (%)ACS	放電容量保持率 (%)		基板金属箔 電裂剥離 有・無	相化粒子付与後 表面の表面積比	
	100サイクル後	300サイクル後	100サイクル後	300サイクル後			S面側	M面側			
実施例1 電解銅箔	1.2	0.9	2.5	2.4	0.25~2.5	99	95	91	無	1.7	1.6
実施例2 圧延銅箔	0.8	0.8	2.3	2.3	0.18~1.8	100	96	88	無	1.5	1.5
実施例3 圧延合金箔	1.1	1.2	2.6	2.8	0.22~2.6	98	94	82	無	1.8	2.1
実施例4 電解銅箔	1.2	0.9	1.4	1.2	0.08~1.1	99	96	92	無	1.3	1.1
比較例1 電解銅箔	1.2	4.8	2.5	5.4	0.21~2.8	99	80	75	若干有	1.7	4.2
比較例2 圧延銅箔	0.8	0.8	2.3	2.3	0.18~1.8	100	85	70	無	-	-

[0151] 活物質造粒

活物質としてシリコン (SiO) を採用し、シリコン (SiO) とアセチ

レンブラック、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を混合してスラリーとした。

#### 活物質層の形成

上記スラリー状とした活物質を各実施例、比較例の銅箔を集電体とし、該集電体上に塗工し、加温乾燥、加熱プレスし、珪素系堆積層（活物質層）として活物質層付き銅箔を作成した。

なお、カーテンコータによる塗布がしやすいように、活物質混合物は揮発性溶剤で、適当なスラリーの粘度に調整した。また、活物質混合物をカーテンコータにより塗布する方法を採用したが、塗布方法は、その他のロールによる塗布方法なども適用できる。

[0152] 活物質層付き金属箔の製造方法により、活物質、バインダーを主成分として、必要に応じて、粘度を調整する増粘材または導電助剤を添加し混練する。混練された活物質混合体を金属粒子を析出された金属箔表面に塗布して、乾燥後、熱ロールプレスによって、金属粒子と活物質が強く接触し、金属粒子の一部が導電助剤として活物質層表面に分散するので、活物質層と集電体（金属箔）との接触抵抗を小さくすることがきる。また、粗化处理層の一部が導電助剤として金属箔表面から活物質層の内部に向け配合されるので、金属箔表面から活物質層内部に向けて導電性が減少する傾斜勾配を有するので、金属箔との接触面積は、通常のカップセルめっきを施した銅箔より、接触面積を最大限に引き上げることができ、電池としてのサイクル特性に貢献できる。

[0153] 負極集電体の組み立ておよび評価は以下の条件下で行った。

[0154] [ビーカーセルの作製]

作製した負極集電体を電極としてアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中で、三電極式ビーカーセルを作製した。ビーカーセルは、ガラス容器内に入れられた電解液中に、対極（正極）、作用極（負極）、および参照極を浸漬することにより構成した。

電解液としては、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

3 : 7 の割合で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル / リットル溶解した電解液を用いた。対極及び参照極としてはリチウム金属を用いた。

[0155] 充放電サイクル特性の評価

上記のようにして作製したビーカーセルを 25℃環境下で 4 mA の定電流で、作用極（負極）の電位が 0 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に達するまで充電した後、4 mA の定電流で作用極の電位が 2 V (vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) に達するまで放電し、充放電効率 100 サイクル後の放電容量保持率にて評価した。

評価結果を表 3 に併記した。

また、300 サイクル充放電を繰り返した後の銅箔の亀裂破断の有無につき確認した結果を表 3 に併記した。

[0156] 表 3 に示すように、実施例 1 の集電体は基体銅箔の  $R_z$  値の差が基準値内にあり、粗化粒子付与後の粗化粒子の粒径、表面積も基準値内であった。

実施例 1 の銅箔を集電体として作製したビーカーセル電池での充放電サイクル特性の評価は、全て満足するものであり、300 サイクル充放電を繰り返した後の集電体にも亀裂破断は見られなかった。

[0157] 実施例 2、実施例 3 は基体銅箔に圧延銅箔を採用し、前記実施例 1 の電解銅箔と同じ粗化処理を施し、該粗化処理圧延銅箔を集電体として実施例 1 と同様電池を組立、電池特性を評価した。その結果を実施例 1 と共に表 3 に併記した。

[0158] 一方で比較例 1 は、実施例 1 と同じ未処理銅箔を使用したが、粗化処理後の両面における粗度  $R_z$  値の差が大きく、従って充放電効率 100 サイクル後の放電容量保持率が満足できないものとなった。

また、比較例 1 には、300 サイクル充放電を繰り返した後の集電体に亀裂破断が見られた。

[0159] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができ、充放電時の集電体のシワ、亀裂破断等の変形が発生するのを抑制することができ、充放電サイクルを繰り返しても容量の低下が起こ

らない高寿命で、小型化可能なりチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 符号の説明

[0160]	1	金属箔
	2	表面粗化处理槽
	3	粗化金属層
	4	水洗処理槽
	5	防錆処理槽
	6	ホッパー
	7	ホッパー
	8	活物質混合体
	9	乾燥装置
	10	乾燥装置
	11	プレス
	12	巻取り機
	13	フィルム
	14	フィルム供給装置
	15	フィルム供給装置
	16	貼合せ装置
	20	給電電極
	22、24、26	電極
	31、32	活物質層
	33	活物質
	35	金属粒子
	37	バインダー（導電材）

## 請求の範囲

- [請求項1] 金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔。
- [請求項2] 前記被覆層は遊離金属粒子を含む再溶融が可能な樹脂組成物である請求項1に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項3] 前記被覆層が遊離金属粒子を含む活物質層である請求項1に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項4] 前記被覆層が遊離金属粒子を含む再溶融可能な樹脂組成物層であり、該樹脂組成物層上に活物質層が設けられている請求項1に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項5] 金属箔の少なくとも片面に粗化处理層が設けられ、該粗化处理層上に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔。
- [請求項6] 前記被覆層に含まれる遊離金属粒子は前記粗化处理層から遊離した金属粒子である請求項5に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項7] 前記被覆層が再溶融が可能な樹脂組成物である請求項5または6に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項8] 前記被覆層が活物質層である請求項5または6に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項9] 前記被覆層が再溶融可能な樹脂組成物層であり、該樹脂組成物上に活物質層が設けられている請求項5または6に記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項10] 前記金属箔が、電解銅箔または圧延銅箔である請求項1～9のいずれに記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項11] 前記遊離金属粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $3.5\mu\text{m}$ である請求項1～9のいずれかに記載の被覆層付き金属箔。
- [請求項12] 前記粗化处理層は、銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タンゲステン、モリブデン、バナジウム、インジウムの少なくとも一つ以上

の金属を含有した粗化处理層である請求項5～9のいずれに記載の被覆層付き金属箔。

- [請求項13] 請求項1～9のいずれかに記載の被覆層付き金属箔の少なくとも最外層表面にフィルムまたは離型紙を設けた被覆層付き金属箔。
- [請求項14] 金属箔の少なくとも片面に活物質層が設けられ、該活物質層に遊離金属粒子が含まれる二次電池用電極。
- [請求項15] 金属箔の少なくとも片面に遊離金属粒子を含有する再溶融可能な樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物層上に活物質層が設けられている二次電池用電極。
- [請求項16] 金属箔の少なくとも片面に粗化处理層が設けられ、該粗化处理層上に活物質層が設けられ、該活物質層に遊離金属粒子が含まれる二次電池用電極。
- [請求項17] 前記活物質層に含まれる遊離金属粒子は前記粗化处理層から遊離した金属粒子である請求項16に記載の二次電池用電極。
- [請求項18] 金属箔の少なくとも片面に粗化处理層が設けられ、該粗化处理層上に遊離金属粒子を含む再溶融可能な樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物層上に活物質層が設けられている二次電池用電極。
- [請求項19] 前記再溶融可能な樹脂組成物層に含まれる遊離金属粒子が前記粗化处理層から遊離した金属粒子である請求項16に記載の二次電池用電極。
- [請求項20] 前記金属箔が、電解銅箔または圧延銅箔である請求項14～17のいずれに記載の二次電池用電極。
- [請求項21] 前記遊離金属粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $3.5\mu\text{m}$ である請求項14～17のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項22] 前記粗化处理層は、銅、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、タングステン、モリブデン、バナジウム、インジウムの少なくとも一つ以上の金属を含有したメッキ浴にて処理、平成された粗化处理層である請求項14～17のいずれに記載の二次電池用電極。

- [請求項23] 請求項14～18のいずれかに記載の二次電池用電極の少なくとも最外層表面にフィルムまたは離型紙を設けた二次電池用電極。
- [請求項24] 前記フィルムが電池用セパレータである請求項21に記載の二次電池用電極。
- [請求項25] 金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を施し、該粗化处理層上に被覆層を形成し、前記粗化处理粒子の一部を被覆層に遊離金属粒子として混入させる被覆層付き金属箔の製造方法。
- [請求項26] 前記被覆層が再溶融可能な樹脂組成物層である請求項23に記載の被覆層付き金属箔の製造方法。
- [請求項27] 前記被覆層が活物質層である請求項23に記載の被覆層付き金属箔の製造方法。
- [請求項28] 前記被覆層が再溶融可能な樹脂組成物層であり、該樹脂組成物層上に活物質層が設けられている請求項23に記載の被覆層付き金属箔の製造方法。
- [請求項29] 金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流し、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を施し、該粗化处理層上に、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーとを添加し混合した活物質混合体を塗布して活物質層を形成し、前記活物質層を形成した金属箔を、前記金属処理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させる被覆層付き金属箔の製造方法。

[請求項30] 金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔の製造方法であって、金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を施し、該粗化处理層上に再溶融可能な樹脂組成物層を形成し、該樹脂組成物層上に、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーとを添加、混合した活物質混合体を塗布して活物質層を形成し、前記樹脂組成物層、活物質層が形成された金属箔を、前記粗化处理粒子を樹脂組成物層内に遊離金属粒子として取り込むよう乾燥・加圧する被覆層付き金属箔の製造方法。

[請求項31] 請求項23～28のいずれかに記載の被覆層付き金属箔の製造方法で製造された金属箔を用いた二次電池用電極。

[請求項32] 金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流し、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を形成する表面粗化处理工程と、活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーを添加し混合する活物質造粒工程と、該粗化处理層の一方の表面上に、前記活物質造粒工程で造粒した活物質混合体を塗布する第一活物質膜形成工程と、前記活物質混合体をフィルムに堆積して金属箔の他の表面に積層する第二活物質膜形成工程と、前記第一、第二工程で活物質層を形成した金属箔を、前記粗化处理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させる乾燥加圧工程とからなる二次電池用電極の製造方法。

[請求項33] 金属箔の表面に電解メッキで、限界電流密度以上に電流を流して、粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ の粗化处理層を形成する表面粗化处理

工程と、

該粗化处理層上に再溶融可能な樹脂組成物層を形成する樹脂組成物層形成工程と、

活物質とバインダーと必要により増粘剤とスラリーを添加し混合する活物質造粒工程と、

前記樹脂組成物層の一方の表面上に、前記活物質造粒工程で造粒した活物質混合体を塗布する第一活物質膜形成工程と、

前記活物質混合体をフィルムに堆積して樹脂組成物層の他の表面に積層する第二活物質膜形成工程と、

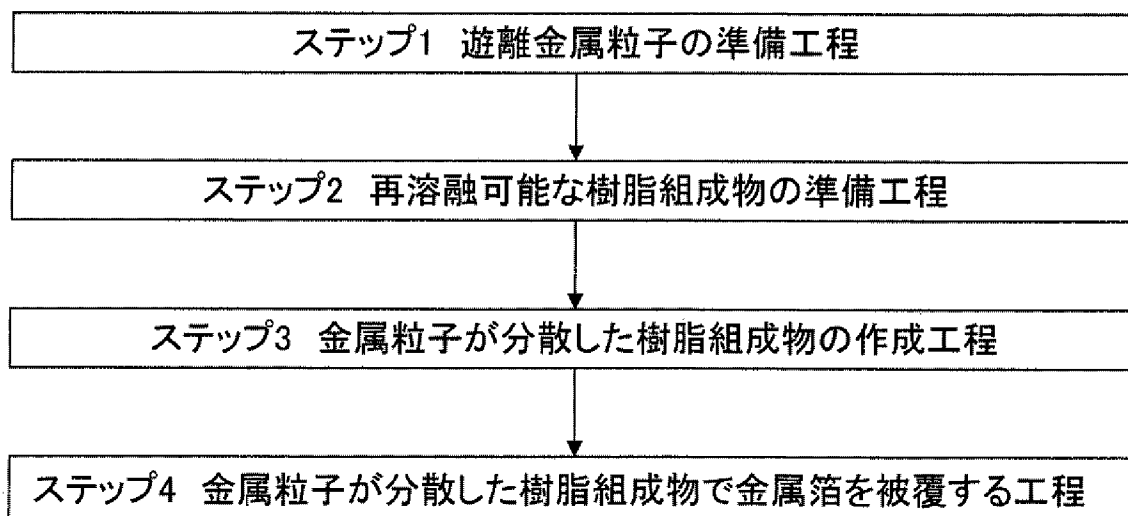
前記第一、第二工程で活物質層を形成した金属箔を、前記粗化处理粒子を活物質層内に導電助剤として取り込むよう乾燥・加圧し、前記粗化处理粒子を遊離金属粒子として活物質層に含有させる乾燥加圧工程と

からなる二次電池用電極の製造方法。

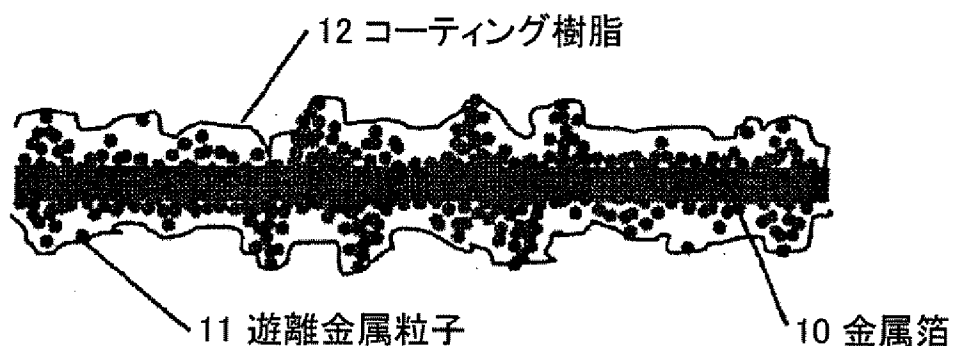
[請求項34]

請求項1～13のいずれかに記載の金属箔、請求項23～28のいずれかに記載の製造法で製造された金属箔、または請求項14～22のいずれかに記載の二次電用電極、または請求項30～31のいずれかに記載の製造法で製造された電極を用いたリチウムイオン二次電池。

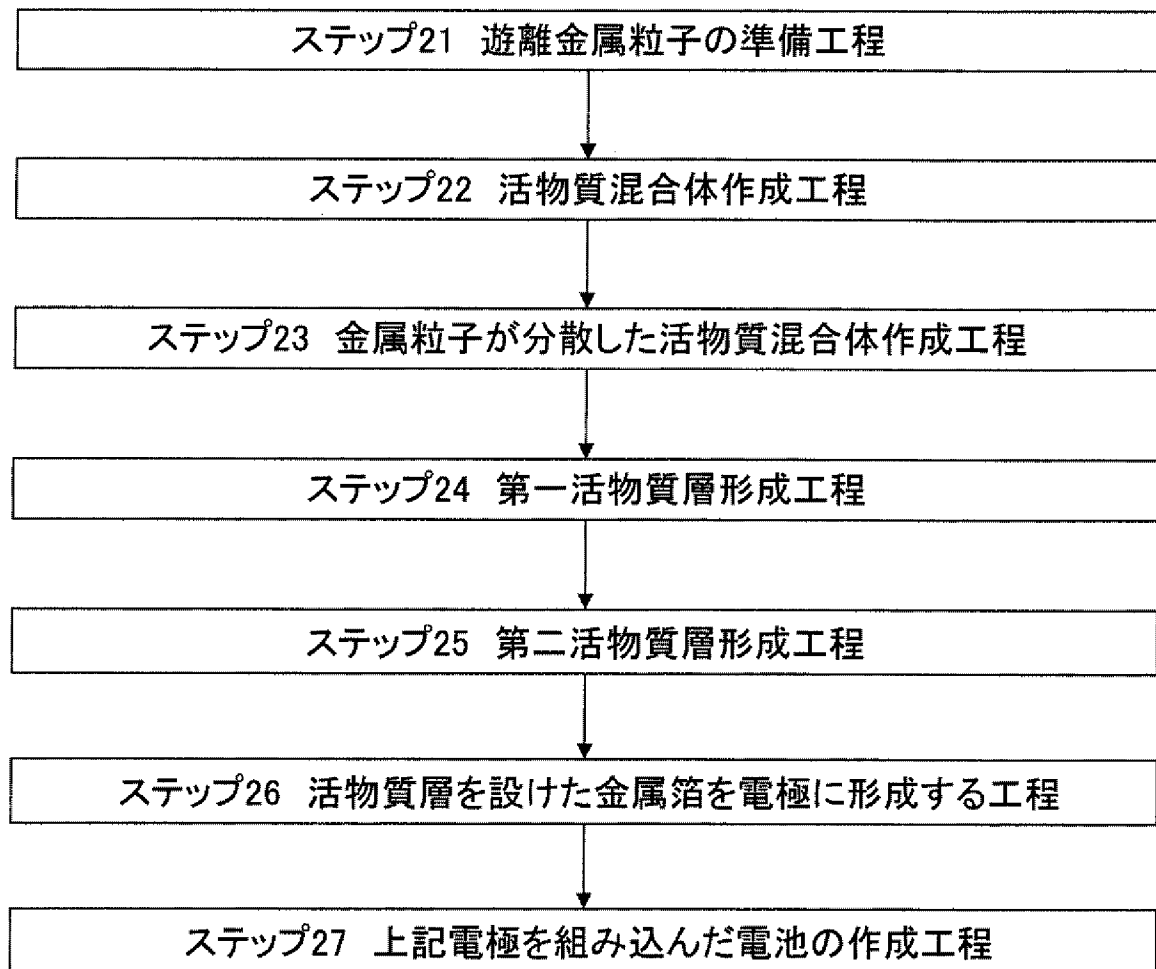
[図1]



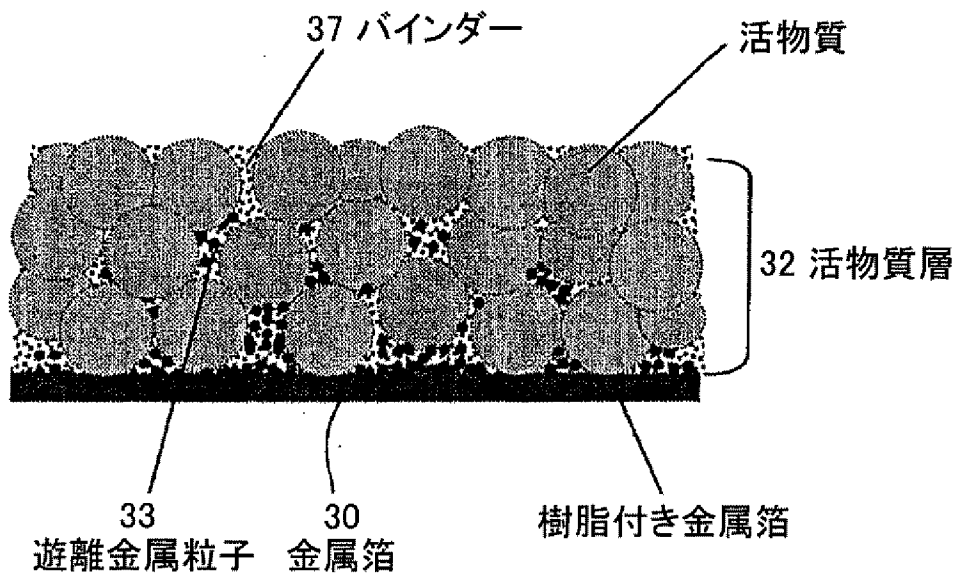
[図2]



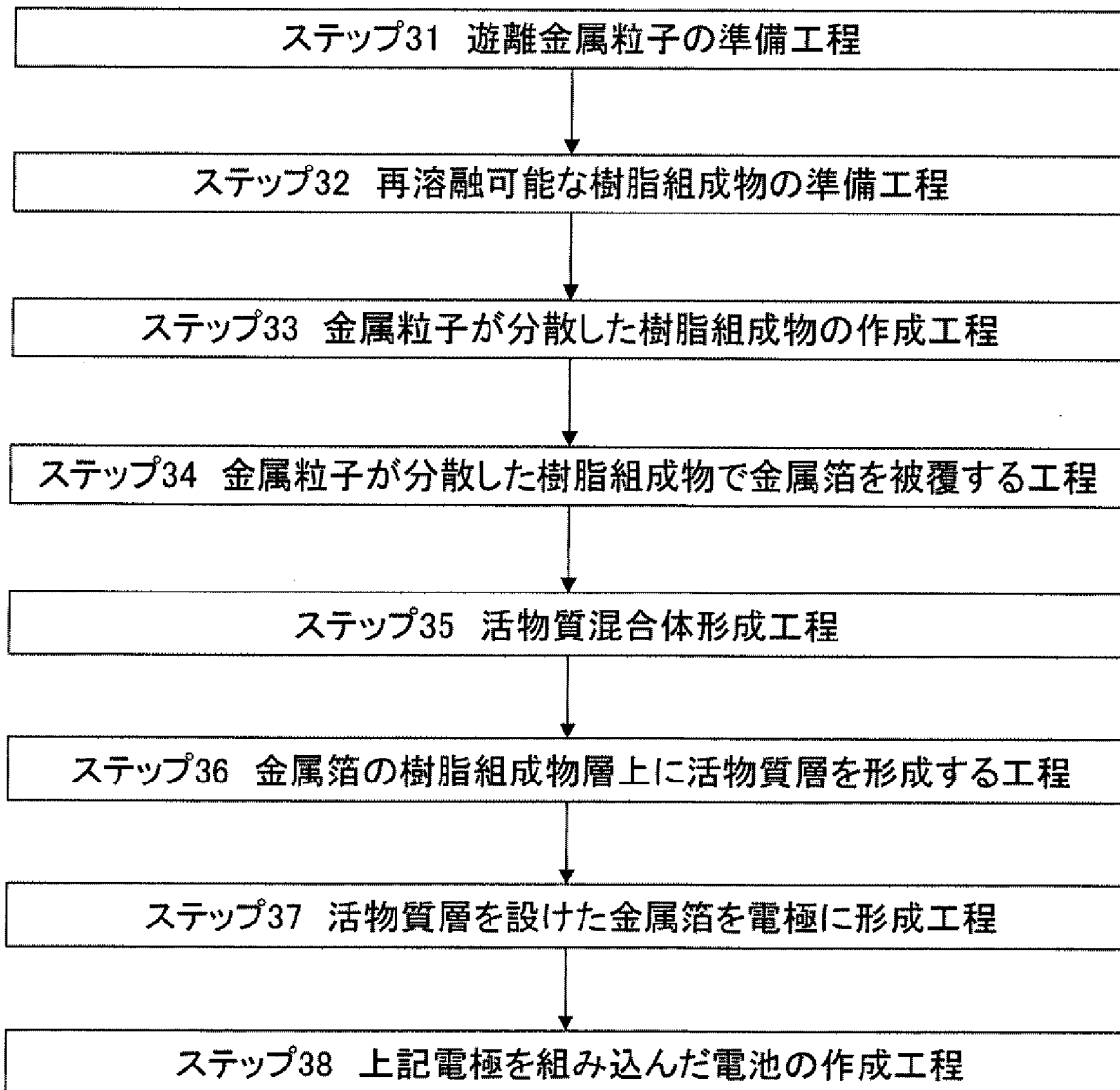
[図3]



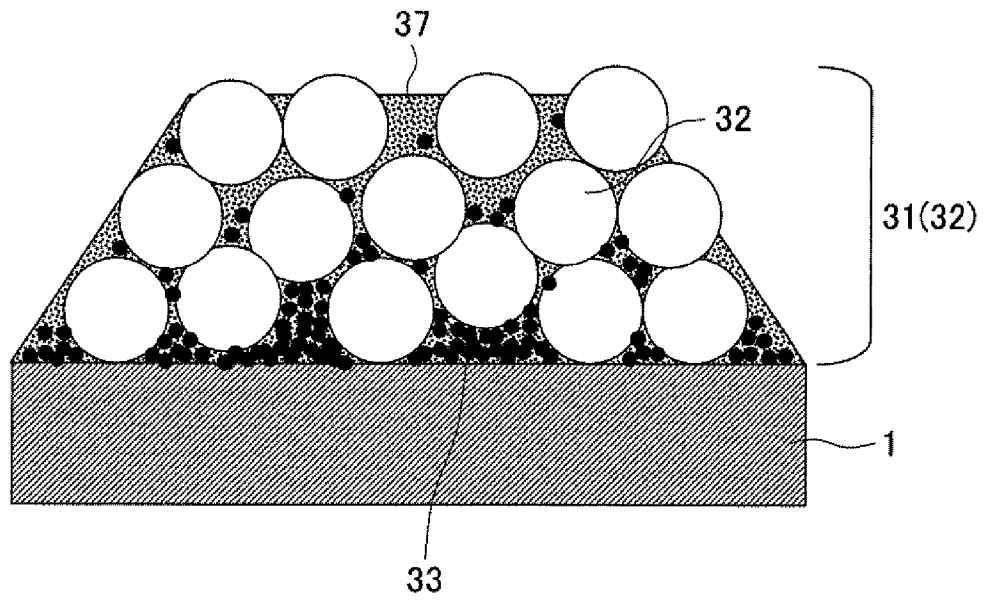
[図4]



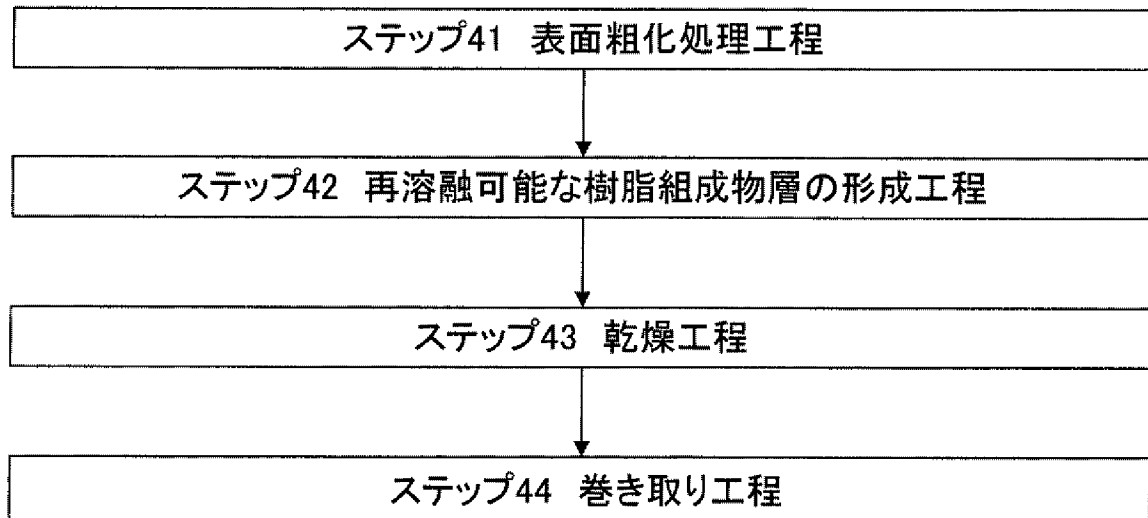
[図5]



[図6]

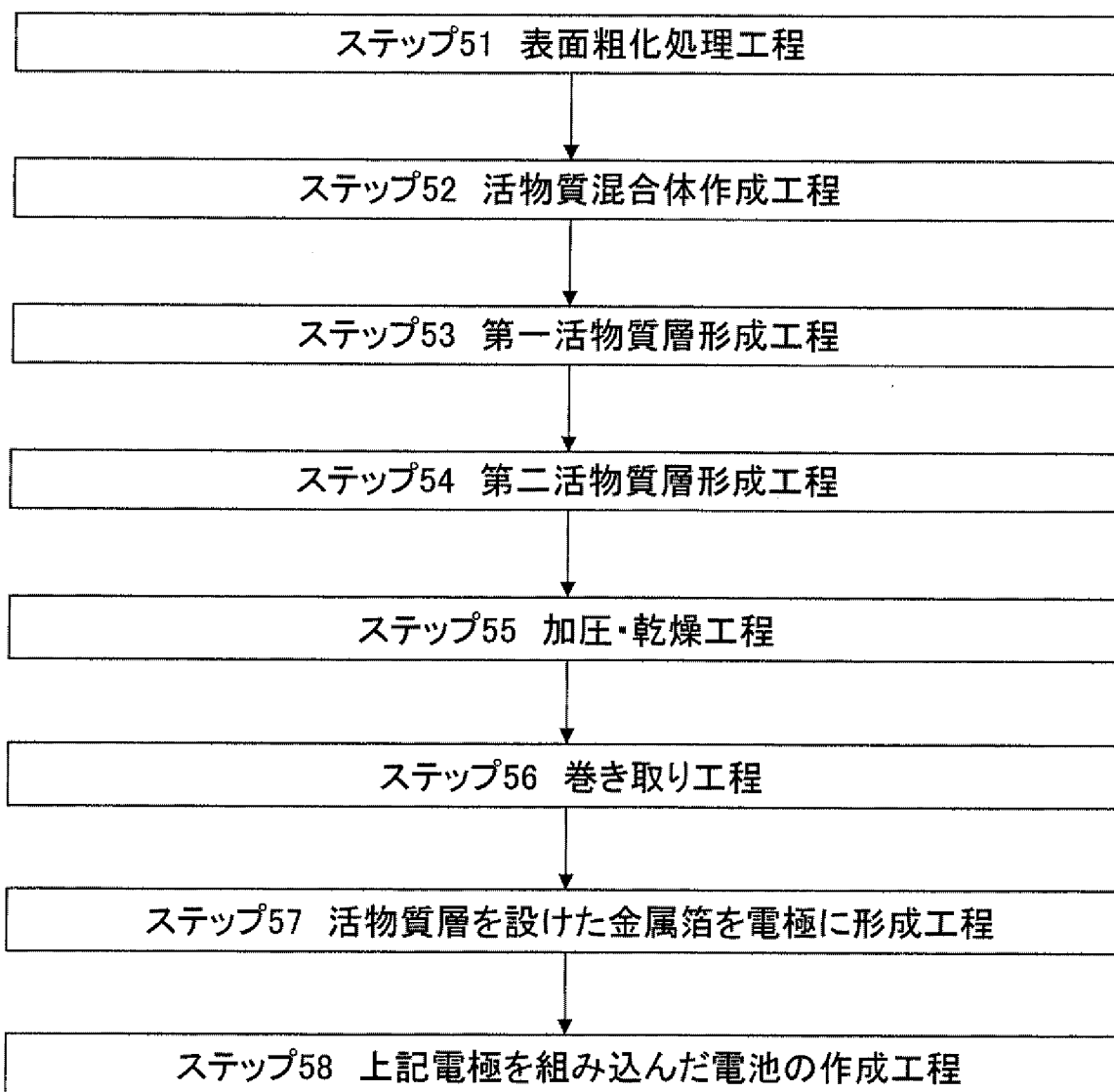


[図7]

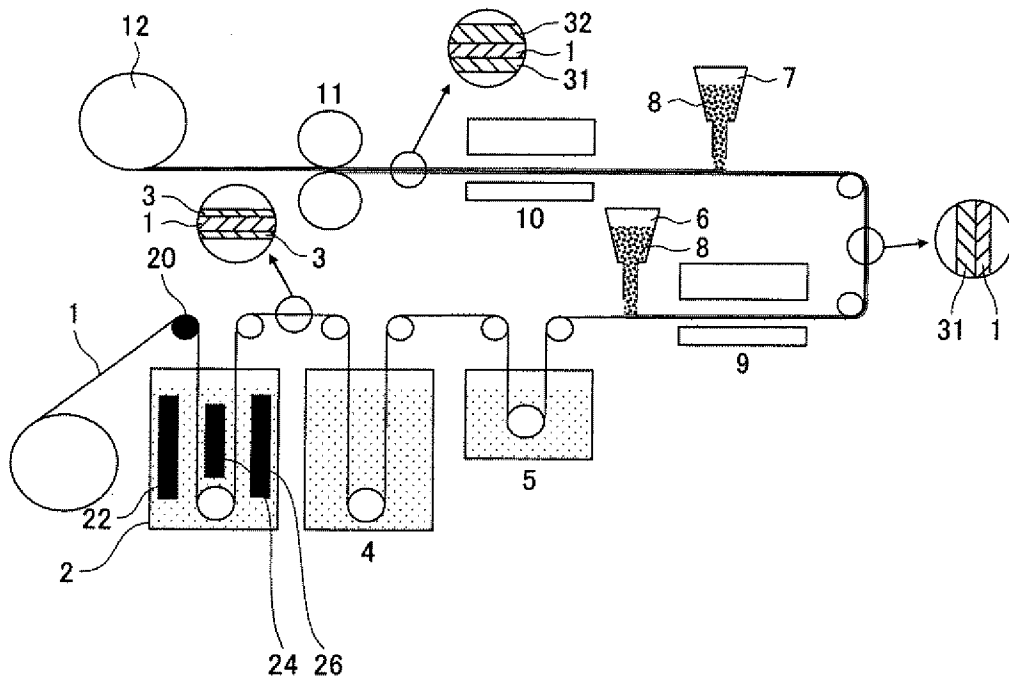




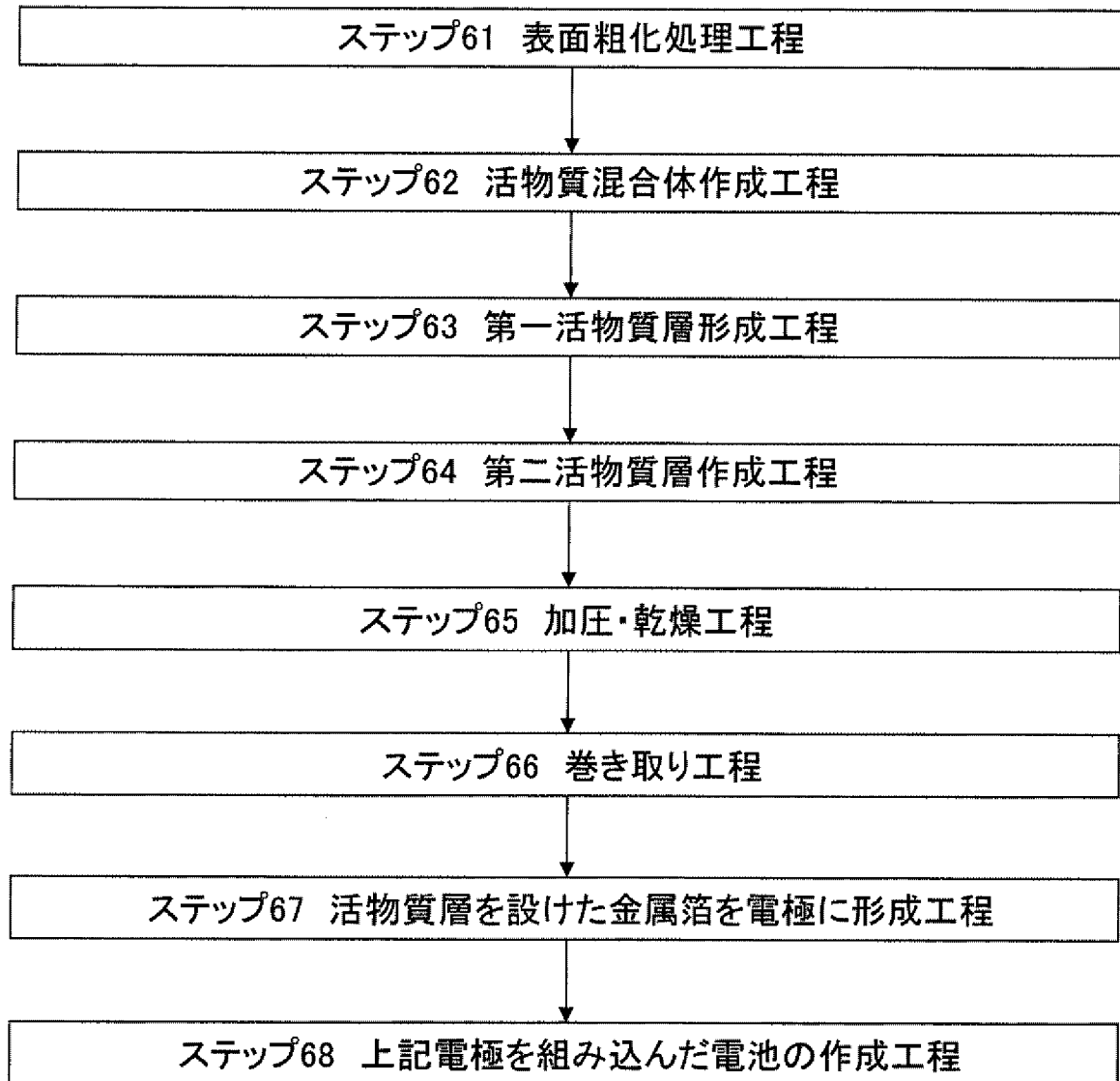
[図9]



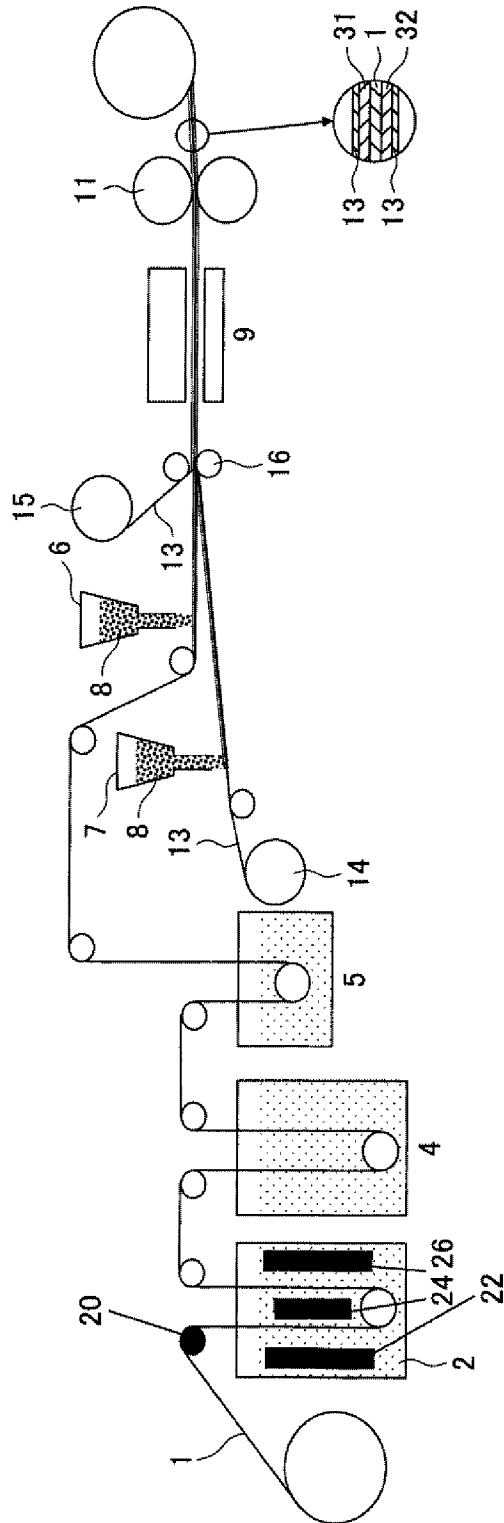
[図10]



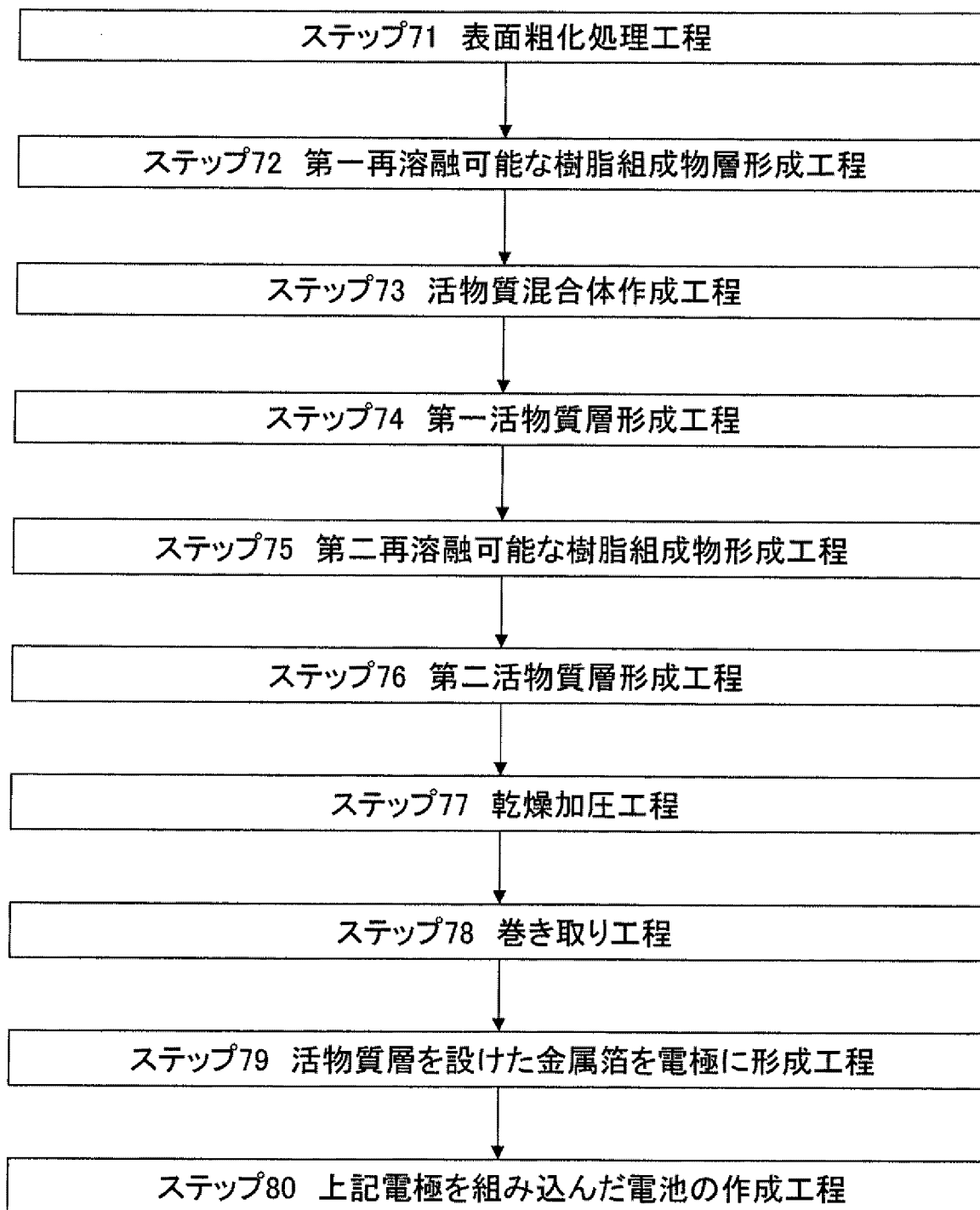
[図11]



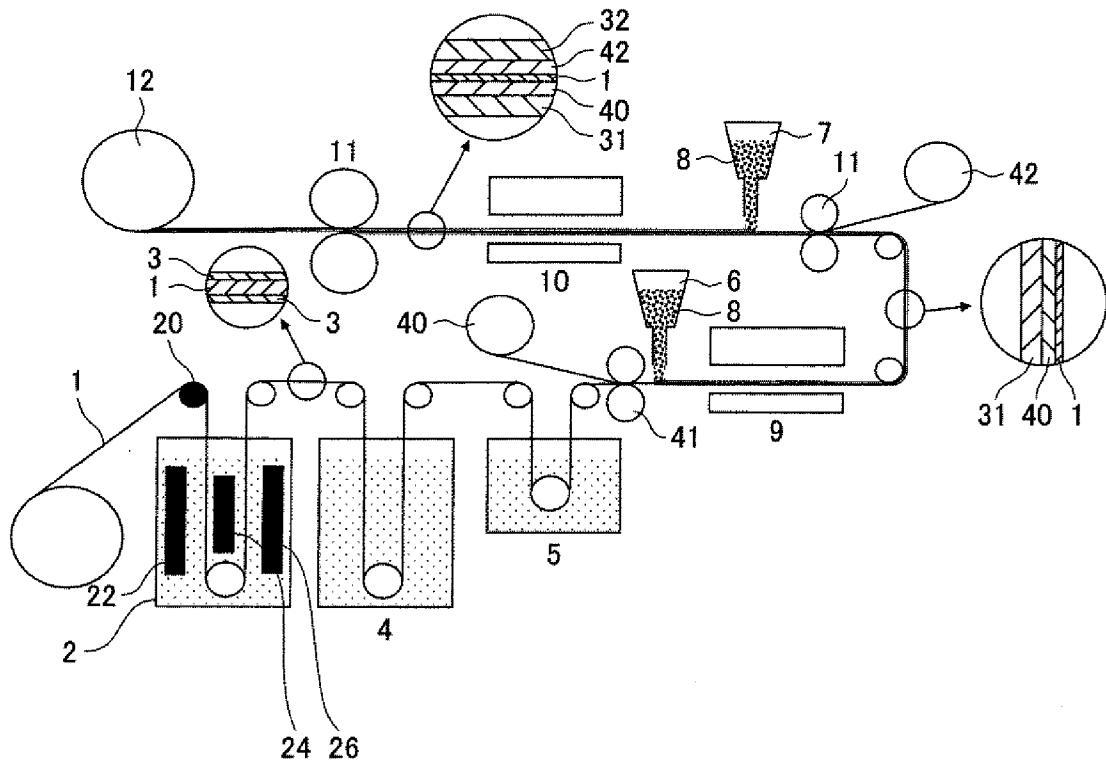
[図12]



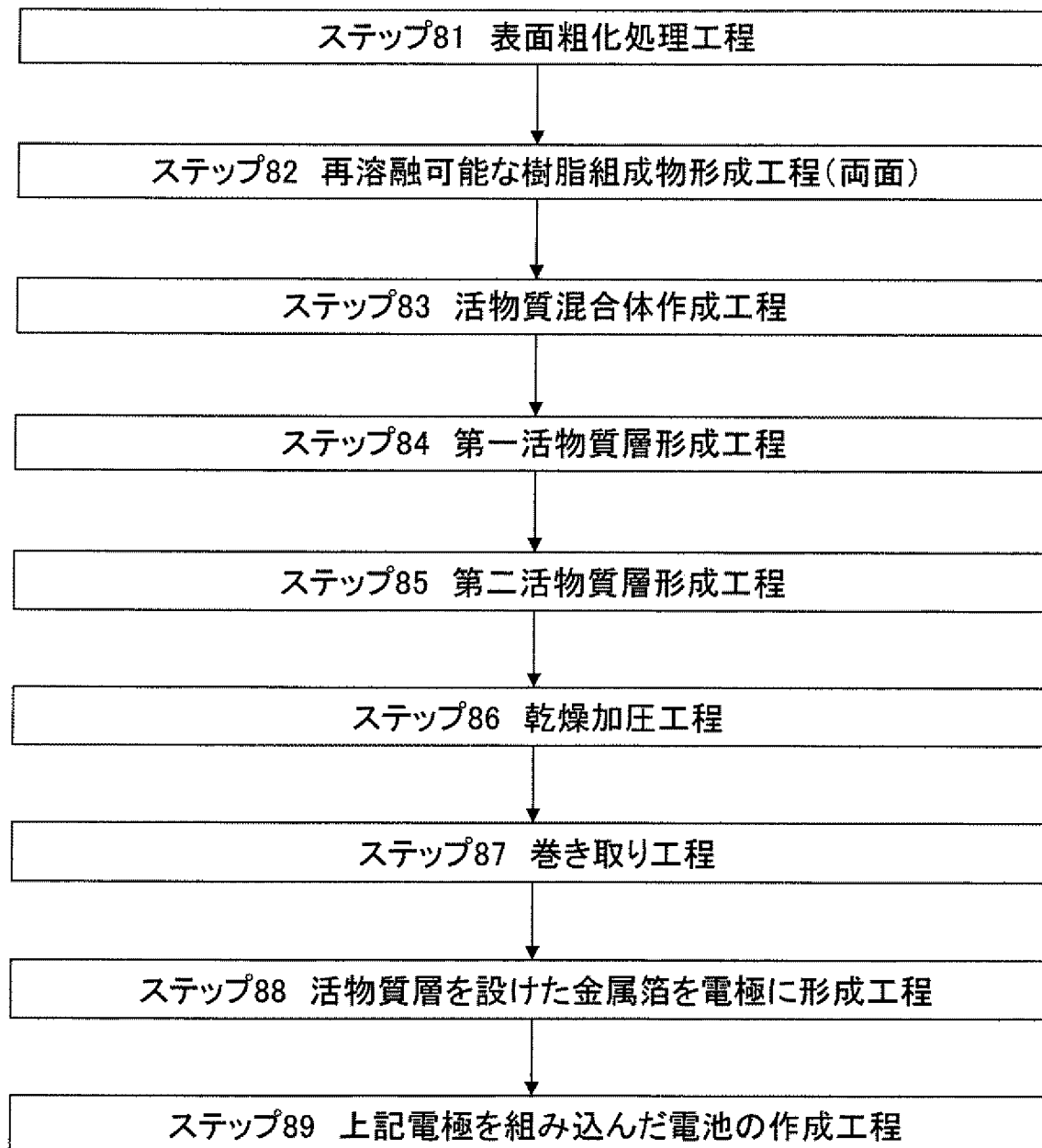
[図13]



[図14]



[図15]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066439

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M4/13</i> (2010.01) i, <i>H01M4/139</i> (2010.01) i, <i>H01M4/64</i> (2006.01) i, <i>H01M4/66</i> (2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13, H01M4/139, H01M4/64, H01M4/66  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-353384 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims 1 to 6, 8 to 10; paragraph of Means for Solving the Problem; examples & WO 2005/122297 A1	1-34
X	JP 7-312219 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 November 1995 (28.11.1995), claims 1 to 10; paragraphs [0022] to [0027]; examples (Family: none)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34
X	JP 2002-246020 A (Sony Corp.), 30 August 2002 (30.08.2002), claims 1 to 13; paragraph [0122] (Family: none)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 September, 2012 (05.09.12)		Date of mailing of the international search report 18 September, 2012 (18.09.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-296108 A (Toshiba Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), paragraphs [0029] to [0039]; examples (Family: none)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34
X	JP 2006-40652 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0008] to [0010]; examples (Family: none)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066439

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although the technical feature common to claims 1-34 is "a metal foil with a coating layer, wherein a coating layer is provided on at least one surface of a metal foil and the coating film contains free metal particles", this technical feature had been well known before the priority date of this international application as disclosed in JP 2005-353384 A, JP 7-312219 A, JP 2002-246020 A, JP 2004-296108 A and JP 2006-40652 A. Consequently, the common technical feature cannot be "a special technical feature" for fulfilling the requirement of unity of invention.

Therefore, it is obvious that claims 1-34 do not comply with the requirement of unity of invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2005-353384 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 12. 22, 請求項 1-6, 8-10、課題を解決するための手段の項及び実施例 & WO 2005/122297 A1	1-34								
X	JP 7-312219 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 11. 28, 請求項 1-10、【0022】 - 【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34								
X	JP 2002-246020 A (ソニー株式会社) 2002. 08. 30, 請求項 1-13、【0122】 (ファミリーなし)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 05. 09. 2012	国際調査報告の発送日 18. 09. 2012									
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) 植前 充司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9445								

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
X	JP 2004-296108 A (株式会社東芝) 2004. 10. 21, 【0029】 - 【0039】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34
X	JP 2006-40652 A (松下電器産業株式会社) 2006. 02. 09, 【0008】 - 【0010】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18-24, 26-28, 31, 34

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1-34は、「金属箔の少なくとも片面に被覆層が設けられ、該被覆層に遊離金属粒子が含まれる被覆層付き金属箔」を共通する技術的特徴とするものであるが、当該技術的特徴は、JP 2005-353384 A, JP 7-312219 A, JP 2002-246020 A, JP 2004-296108 A, JP 2006-40652 A に示されるように、本願優先権主張日前において周知であり、発明の単一性の要件を満たすための「特別な技術的特徴」とはなりえない。

したがって、請求項1-34は、発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。