

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/121020

発行日 平成26年7月17日 (2014. 7. 17)

(43) 国際公開日 **平成24年9月13日 (2012. 9. 13)**

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 5 D	1/04		(2006. 01)	C 2 5 D 1/04 3 1 1
C 2 5 D	1/00		(2006. 01)	C 2 5 D 1/00 3 1 1

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 28 頁)

出願番号	特願2013-503449 (P2013-503449)	(71) 出願人	502362758 J X 日鉱日石金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/054383	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(22) 国際出願日	平成24年2月23日 (2012. 2. 23)	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
(31) 優先権主張番号	特願2011-47631 (P2011-47631)	(72) 発明者	古曳 倫也 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 日鉱日石金属株式会社日立事業所 銅箔製造部内
(32) 優先日	平成23年3月4日 (2011. 3. 4)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

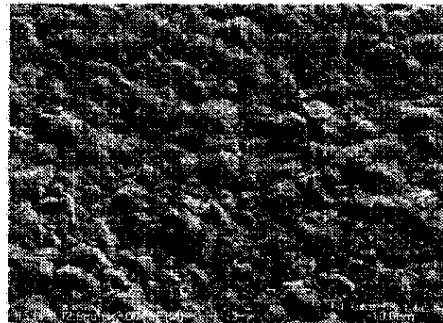
(54) 【発明の名称】 強度が高く、異常電着による突起形状が少ない電解銅箔及びその製造方法

(57) 【要約】

常態引張り強さが高く、かつ表面粗さ $R_z \leq 2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、異常電着による突起形状数の少ない電解銅箔、特に二次電池用負極集電体に有用である電解銅箔を提供することを課題とする。常態における引張り強さ（以下、「常態引張り強さ」と称する。）が、 $45 \text{ kgf/mm}^2 \sim 70 \text{ kgf/mm}^2$ であり、高さが $1.0 \mu\text{m}$ 以上、直径が $4.0 \mu\text{m}$ 以上である異常電着による突起形状の個数が 20 個/cm^2 以下であり、表面粗さ $R_z \leq 2.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電解銅箔。

【選択図】 図 2

【図2】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面粗さ $R_z \leq 2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、高さは $1.0 \mu\text{m}$ 以上、径は $4.0 \mu\text{m}$ 以上である異常電着による突起形状の個数が $20 \text{個}/\text{cm}^2$ 以下である、ことを特徴とする電解銅箔。

【請求項 2】

抗張力が $45 \sim 70 \text{kg}/\text{mm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

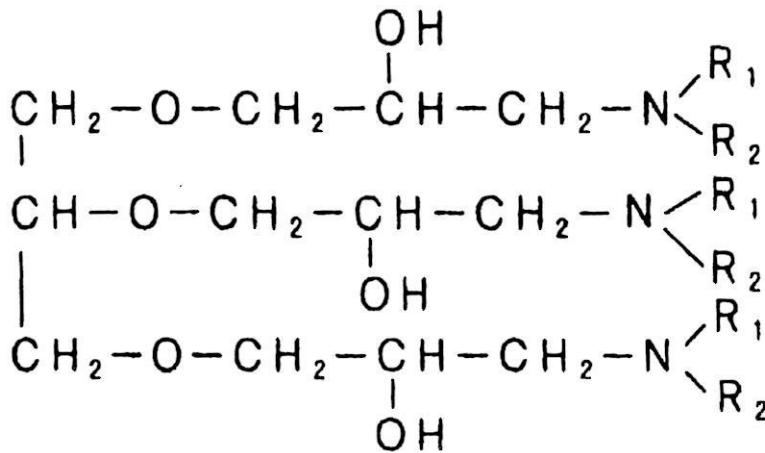
【請求項 3】

二次電池負極集電体用銅箔であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

【請求項 4】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ： $2 \sim 5 \text{mass ppm}$ 、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： $3 \sim 10 \text{mass ppm}$ を含む電解液を用いて、電解液温度を $60 \sim 65^\circ\text{C}$ とし、電流密度を $60 \sim 120 \text{A}/\text{dm}^2$ として電解することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化 4】

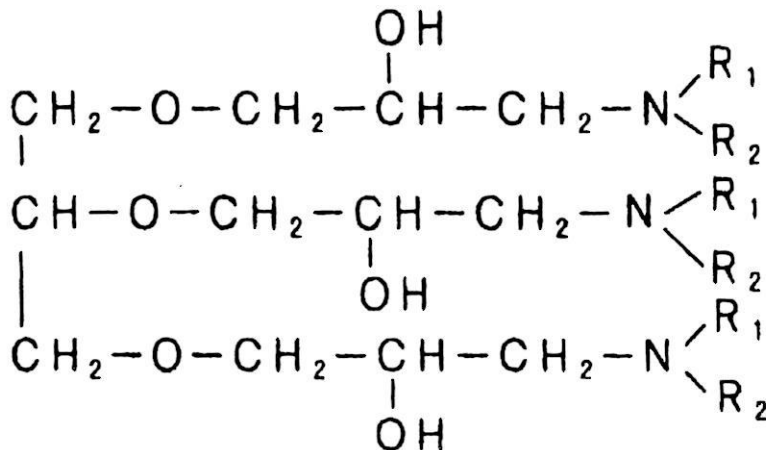


(一般式(1)中、 R_1 及び R_2 はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、 A はエポキシ化合物残基を、 n は1以上の整数を表す。)

【請求項 5】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ： $2 \sim 5 \text{mass ppm}$ 、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： $3 \sim 10 \text{mass ppm}$ を含む電解液を用いて、電解液温度を $60 \sim 65^\circ\text{C}$ とし、電流密度を $60 \sim 120 \text{A}/\text{dm}^2$ として電解することにより、請求項 1 又は 2 記載の電解銅箔を製造することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化 5】



10

(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面粗さが小さく、強度が高く、異常電着による突起形状が少ない電解銅箔及びその製造方法に関し、特に二次電池負極集電体に有用である電解銅箔に関する。

【背景技術】

【0002】

電気めっきによって製造される電解銅箔は、電気・電子関連産業の発展に大きく寄与しており、印刷回路材や二次電池負極集電体として不可欠の存在となっている。電解銅箔の製造の歴史は古い(特許文献1及び特許文献2参照)が、最近では二次電池負極集電体としてその有用性が再確認されている。

30

【0003】

電解銅箔の製造例を示すと、例えば電解槽の中に、直径約3000mm、幅約2500mmのチタン製又はステンレス製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。

この電解槽の中に、銅、硫酸、にかわを導入して電解液とする。そして、線速、電解液温、電流密度を調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造している。

【0004】

この電解銅箔製造方法は製造コストの低減化を図ることができ、数μm程度の極めて薄い層厚から70μm程度の厚い銅箔まで製造することが可能であり、また電解銅箔の片面が適度な粗度を有するので、樹脂との接着強度が高いという、多くの利点を有している。

40

【0005】

近年、車載用電池負極材用銅箔として電解銅箔が使用されるが、その特性として電解銅箔の強度が高いことが要求されている。従来、製造されている電解銅箔は、この高強度の要求に応えられる特性を有している。しかしながら、銅層形成過程において異常電着により核成長が急速に進行した突起形状が50個/cm²の密度で発生するという問題がある。

【0006】

50

なお、異常電着による突起形状は、高さが $1.0\mu\text{m}$ 以上、直径が $4.0\mu\text{m}$ 以上である円柱状の突起形状であるが、従来の電解銅箔では、高さは $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ で平均としては $2.7\mu\text{m}$ 、径は $4.0\sim 20.0\mu\text{m}$ で平均としては $9.8\mu\text{m}$ の分布を有している。

代表的な異常電着による突起形状を図1に示す。また、異常電着による突起形状の数量は電子顕微鏡観察にて計測し、その高さ及びサイズは3次元表面形状測定装置（VEECO社製：NT1100）にて計測したものである。

【0007】

異常電着による突起形状は、電解銅箔の製造工程で発生する電着工程に原因があると考えられる。異常電着による突起形状は、銅箔特性に直接的な影響を与えるものではないが、極力低減する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平7-188969号公報

【特許文献2】特開2004-107786号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、表面粗さが小さく、強度が高く、異常電着による突起形状が少ない電解銅箔及びその製造方法に関し、特に二次電池負極集電体に有用である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】

【0010】

本願は、次の発明を提供するものである。

(1) 表面粗さ $R_z \leq 2.0\mu\text{m}$ 以下であり、高さが $1.0\mu\text{m}$ 以上、直径が $4.0\mu\text{m}$ 以上である異常電着による突起形状の個数が $20\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする電解銅箔。

(2) 抗張力が $45\sim 70\text{kg}/\text{mm}^2$ であることを特徴とする前記(1)記載の電解銅箔。

(3) 二次電池負極集電体用銅箔であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の電解銅箔。

【0011】

(4) 硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ： $2\sim 5\text{mass ppm}$ 、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： $3\sim 10\text{mass ppm}$ を含む電解液を用いて、電解液温度を $60\sim 65^\circ\text{C}$ とし、電流密度を $60\sim 110\text{A}/\text{dm}^2$ として電解することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【0012】

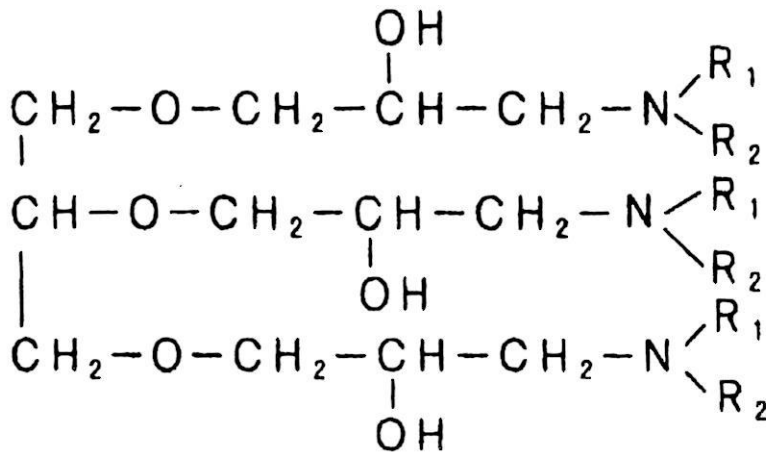
10

20

30

40

【化 1】



10

(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

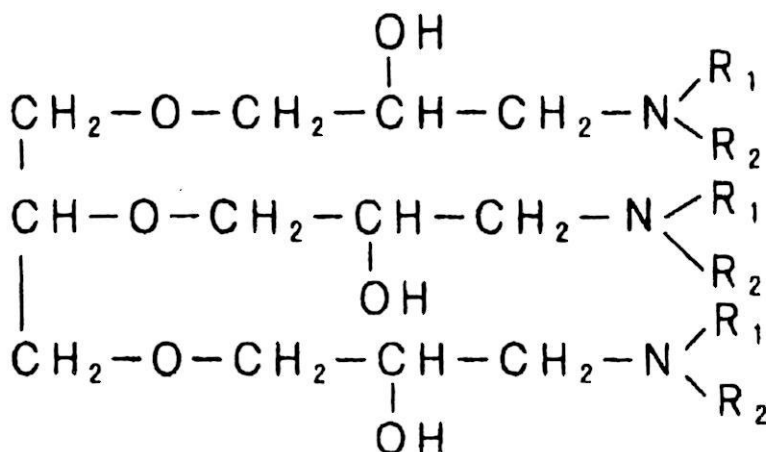
20

(5) 硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ：2～5massppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10massppmを含む電解液を用いて、電解液温度を60～65℃とし、電流密度を60～120A/dm²として電解することにより、請求項1又は2記載の電解銅箔を製造することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【0013】

【化 2】

30



40

(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【発明の効果】

50

【0014】

本発明は、強度が高く、かつ異常電着による突起形状が少ない電解銅箔及びその製造方法に関し、特に二次電池負極集電体に有用である電解銅箔を提供できる優れた効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】異常電着粒子の形状を示す顕微鏡写真である。

【図2】実施例1の代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を示す図である。

【図3】一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤を含有していない比較例1の表面状態の電子顕微鏡写真を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、電解銅箔の中に、異常電着による突起形状が少なく、かつ高強度を発現できる電解銅箔を提供するものである。本願発明の電解銅箔は、二次電池負極集電体用銅箔として特に有用である。

具体的には、にかわ：2～5massppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10massppmを含む電解液を用いることでメッキ過程での銅層成長を抑制する。

すなわち、これによって異常電着を抑制することができ、表面粗さが R_z ：2.0 μm 以下であり、45kgf/mm²～70kgf/mm²の高強度でありかつ異常電着による突起形状を20個/cm²の発生密度に低減した電解銅箔を提供するものである。

20

【0017】

一般的に銅層は粒界の核発生と核生成の進行により形成される。従来製造方法は添加剤により、核生成より核発生の割合を多くすることで、微細粒界を形成させ、低粗度、高強度特性を発現する。しかしながら、従来製造方法では、核発生の発生速度が核生成速度に合わず、一部核生成が進行することで異常電着による突起形状が発生する問題が生じている。

【0018】

本発明は添加剤として従来添加剤であるにかわの他に新たに分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物を加えることで、銅層の形成速度を全体的に抑制し、核発生の発生速度と核生成速度を調整し、異常電着による突起形状の個数を低減したものである。

30

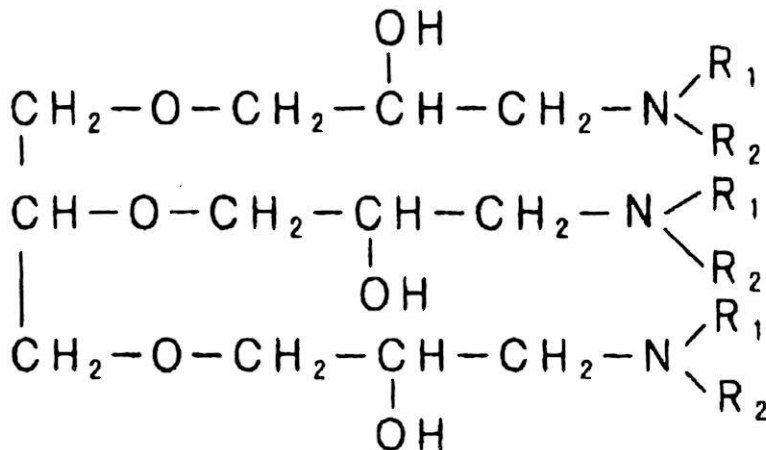
【0019】

以上の硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法において、平均粒径5～15 μm サイズの異常電着粒子が20個/cm²以下であり、強度が45～70kg/mm²であり、かつ表面粗さが R_z 2.0 μm 以下の電解銅箔を製造するためには、にかわ：2～5massppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10massppmを含む電解液を用いて、電解液温度を60～65 $^{\circ}\text{C}$ とし、電流密度を60～110A/dm²として電解することが、好適な条件である。

40

【0020】

【化3】



10

【0021】

前記一般式(1)中、R1及びR2はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリアル基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。

20

【0022】

本願発明の電解銅箔は、硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する。本願発明は、電解槽の中に、直径約3000mm、幅約2500mmのチタン製又はステンレス製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置した従来の電解銅箔製造装置を用いて、製造することができる。この装置の例は一例であり、装置の仕様に特に制限はない。

【0023】

この電解槽の中に、銅濃度：80～110g/L、硫酸濃度：70～110g/L、にかわ濃度：2.0～10.0ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10massppmを導入して電解液とする。

30

【0024】

そして、線速：1.5～5.0m/s、電解液温：60°C～65°C、電流密度：60～120A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造する。

すなわち、上記の通り、電解液温度を60～65°Cとし、電流密度を60～120A/dm²として電解することが、上記の特性を有する電解銅箔を得る好適な条件である。特に電解液温の調整は重要である。詳細は、実施例及び比較例で説明する。

40

【0025】

この電解の表面又は裏面、さらには両面に、必要に応じて粗化処理を施すことができる。例えば、平均の表面粗さRaを0.04～0.20μmとすることができる。この場合、平均の表面粗さRaの下限を0.04μmとする理由は、微細な粒子を形成し、密着性を良好にするためである。

【0026】

これによって、例えば二次電池の活物質を極力多く塗布することが可能となり、電池の電気容量を高めることができる。他方、上限を0.20μmとする理由は、重量厚みのばらつきを少なくするためである。これによって、例えば二次電池の充放電特性を向上させ

50

ることができる。これらの表面粗さは一例を示すものであり、電解銅箔の用途に応じて適宜調節できる。

【0027】

また、二次電池用負極集電体用銅箔を例に挙げると、粗化処理面の粗化粒子の平均直径を0.1~0.4 μmとすることが望ましい。粗化粒子は、微細な粒子であると共に、その微細粒子がより均一であることが望まれる。これも、上記と同様に、電池活物質の密着性を向上させ、活物質を極力多く塗布して電池の電気容量を高めるために好ましい形態である。

【0028】

また、二次電池用負極集電体用銅箔は、粗化処理層の最大高さを0.2 μm以下とすることが望ましい。これも粗化処理層の厚みばらつきを低減させ、電池活物質の密着性を向上させ、活物質を極力多く塗布して電池の電気容量を高めるために好ましい形態である。本願発明は、この粗化粒子の厚みを0.2 μm以下とする指標を基に、管理し、これを達成することが可能である。

10

【0029】

二次電池用負極集電体用銅箔は、粗化粒子として、銅、コバルト、ニッケルの1種のめっき又はこれらの2種以上の合金めっきを形成することができる。通常、銅、コバルト、ニッケルの3者の合金めっきにより、粗化粒子を形成する。さらに、二次電池用負極集電体用銅箔は、耐熱性及び耐候(耐食)性を向上させるために、圧延銅合金箔の表裏両面の粗化処理面上に、コバルト-ニッケル合金めっき層、亜鉛-ニッケル合金めっき層、クロメート層から選択した一種以上の防錆処理層又は耐熱層及び/又はシランカップリング層を形成することが望ましい形態の要素である。

20

【0030】

以上により、本発明の二次電池用負極集電体用銅箔は、表裏両面粗化処理後の圧延銅合金箔の銅箔幅方向の重量厚みばらつきを0.5%以下とすることができ、優れた二次電池用負極集電体用銅箔を提供することができる。

【0031】

本発明の二次電池用負極集電体用銅箔上の粗化処理を、例えば銅の粗化処理又は銅-コバルト-ニッケル合金めっき処理を施すことができる。

例えば、銅の粗化処理は、次の通りである。

30

銅粗化処理

Cu : 10 ~ 25 g / L
 H₂SO₄ : 20 ~ 100 g / L
 温度 : 20 ~ 40 °C
 Dk : 30 ~ 70 A / dm²
 時間 : 1 ~ 5 秒

【0032】

また、銅-コバルト-ニッケル合金めっき処理による粗化処理は、次の通りである。電解めっきにより、付着量が15~40 mg / dm²銅-100~3000 μg / dm²コバルト-100~500 μg / dm²ニッケルであるような三元系合金層を形成するように実施する。この三元系合金層は耐熱性も備えている。

40

【0033】

こうした三元系銅-コバルト-ニッケル合金めっきを形成するための一般的浴及びめっき条件は次の通りである。

(銅-コバルト-ニッケル合金めっき)

Cu : 10 ~ 20 g / リットル
 Co : 1 ~ 10 g / リットル
 Ni : 1 ~ 10 g / リットル
 pH : 1 ~ 4
 温度 : 30 ~ 50 °C

50

電流密度 D_k : 20 ~ 50 A / dm²

時間 : 1 ~ 5 秒

【0034】

粗化処理後、粗化面上にコバルト - ニッケル合金めっき層を形成することができる。このコバルト - ニッケル合金めっき層は、コバルトの付着量が 200 ~ 3000 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ であり、かつコバルトの比率が 60 ~ 70 質量%とする。この処理は広い意味で一種の防錆処理とみることができる。

【0035】

コバルト - ニッケル合金めっきの条件は次の通りである。

(コバルト - ニッケル合金めっき)

Co : 1 ~ 20 g / リットル

Ni : 1 ~ 20 g / リットル

pH : 1.5 ~ 3.5

温度 : 30 ~ 80 °C

電流密度 D_k : 1.0 ~ 20.0 A / dm²

時間 : 0.5 ~ 4 秒

【0036】

コバルト - ニッケル合金めっき上に更に、亜鉛 - ニッケル合金めっき層を形成することができる。亜鉛 - ニッケル合金めっき層の総量を 150 ~ 500 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ とし、かつニッケルの比率を 16 ~ 40 質量%とする。これは、耐熱防錆層という役割を有する。

【0037】

亜鉛 - ニッケル合金めっきの条件は、次の通りである。

(亜鉛 - ニッケル合金めっき)

Zn : 0 ~ 30 g / リットル

Ni : 0 ~ 25 g / リットル

pH : 3 ~ 4

温度 : 40 ~ 50 °C

電流密度 D_k : 0.5 ~ 5 A / dm²

時間 : 1 ~ 3 秒

【0038】

この後、必要に応じ、次の防錆処理を行うこともできる。好ましい防錆処理は、クロム酸化物単独の皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛 / 亜鉛酸化物との混合物皮膜処理である。クロム酸化物と亜鉛 / 亜鉛酸化物との混合物皮膜処理とは、亜鉛塩または酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめっき浴を用いて電気めっきにより亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る亜鉛 - クロム基混合物の防錆層を被覆する処理である。

【0039】

めっき浴としては、代表的には、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等の重クロム酸塩や CrO_3 等の少なくとも一種と、水溶性亜鉛塩、例えば ZnO 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ など少なくとも一種と、水酸化アルカリとの混合水溶液が用いられる。代表的なめっき浴組成と電解条件例は次の通りである。こうして得られた銅箔は、優れた耐熱性剥離強度、耐酸化性及び耐塩酸性を有する。

【0040】

(クロム防錆処理)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或いは CrO_3) : 2 ~ 10 g / リットル

NaOH 或いは KOH : 10 ~ 50 g / リットル

ZnO 或いは $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.05 ~ 10 g / リットル

pH : 3 ~ 13

浴温 : 20 ~ 80 °C

電流密度 D_k : 0.05 ~ 5 A / dm²

時間 : 5 ~ 30 秒

10

20

30

40

50

アノード：Pt - Ti 板、ステンレス鋼板等

クロム酸化物はクロム量として $15 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以上、亜鉛は $30 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以上の被覆量が要求される。

【0041】

最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上の少なくとも粗化面にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。このシラン処理に使用するシランカップリング剤としては、オレフィン系シラン、エポキシ系シラン、アクリル系シラン、アミノ系シラン、メルカプト系シランを挙げることができるが、これらを適宜選択して使用することができる。

【0042】

塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照されたい。この後、必要なら、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

【0043】

上記については、主として二次電池用負極集電体に適用する本願発明の電解銅箔への付加的な表面処理層について説明したが、電解銅箔の用途に応じてこれらを任意に適用することは言うまでもない。本発明はこれらを全て包含するものである。

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

【0045】

(実施例1)

電解槽の中に、直径約 3133mm 、幅 2476.5mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度： $90 \text{g} / \text{L}$ 、硫酸濃度： $80 \text{g} / \text{L}$ 、にかわ濃度： 3ppm 、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： 10massppm を導入して電解液とした。

そして、線速： $3.0 \text{m} / \text{s}$ 、電解液温： 60°C 、電流密度： $84 \text{A} / \text{dm}^2$ に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【0046】

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)： $61.7 \text{kgf} / \text{mm}^2$ 、Rz表面粗さ： $1.3 \mu\text{m}$ 、異常電着による突起形状数： $1 \text{個} / \text{cm}^2$ となった。

いずれも本願発明の条件を満足していた。また、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図2に示す。図2より、明らかに異常電着による突起形状の発生が抑制されていることが確認できる。以下の実施例及び比較例の、結果も表1に示す。

【0047】

10

20

30

40

【表 1】

	2~5	3~10	60~65	60~120	45~70	2以下	20以下
	にかわ濃度(massppm)	前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤(massppm)	電解液温度(°C)	電流密度(A/dm ²)	抗張力(kgf/mm ²)	Rz表面粗さ(μm)	異常電着による突起形状数(個/cm ²)
実施例1	3	3	60	85	54.1	1.3	1
実施例2	3	5	60	85	59.3	1.4	1
実施例3	3	10	60	85	61.7	1.8	1
実施例4	3	3	60	61	58.3	1.5	1
実施例5	3	3	60	73	58.5	1.8	1
実施例6	3	3	60	85	57.7	1.4	1
実施例7	3	3	60	120	61.2	1.7	10
実施例8	3	3	64	85	52.1	1.2	2
比較例1	0	3	60	85	56.3	3.2	0.1
比較例2	3	0	60	85	55.9	1.5	53
比較例3	3	1	60	85	58.7	1.4	52
比較例4	3	3	57	85	59.3	1.6	25
比較例5	3	12	60	85	65.2	2.1	1
比較例6	3	3	60	48	44.3	1.5	0.1
比較例7	3	3	60	133	71.3	2.2	35
比較例8	7	3	57	85	62.3	1.4	53

(実施例 2)

電解槽の中に、直径約 3133 mm、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90 g/L、硫酸濃度：80 g/L、にかわ濃度：3 ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：5 mass ppm を導入して電解液とした。そして、線速：3.0 m/s、電解液温：63°C、電流密度：84 A/dm² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【0049】

このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：59.3 kgf/mm²、Rz 表面粗さ：1.4 μm、異常電着による突起形状数：8 個/cm² となった。

いずれも本願発明の条件を満足していた。

【0050】

(実施例 3)

電解槽の中に、直径約 3133 mm、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90 g/L、硫酸濃度：80 g/L、にかわ濃度：3 ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3 mass ppm を導入して電解液とした。

そして、線速：3.0 m/s、電解液温：63°C、電流密度：109 A/dm² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【0051】

このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：57.0 kgf/mm²、Rz 表面粗さ：1.3 μm、異常電着による突起形状数：12 個/cm² となった。

いずれも本願発明の条件を満足していた。

【0052】

(比較例 1)

電解槽の中に、直径約 3133 mm、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90 g/L、硫酸濃度：80 g/L、にかわ濃度：3 ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：0 mass ppm を導入して電解液とした。

そして、線速：3.0 m/s、電解液温：57°C、電流密度：84 A/dm² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【0053】

この条件を表 1 に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：55.9 kgf/mm²、Rz 表面粗さ：1.5 μm、異常電着による突起形状数：53 個/cm² となった。

いずれも本願発明の条件を満足していなかった。また、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。図 3 より、前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤を含有していない状態では、異常電着による突起形状が発生しやすい状態であることが確認できる。

【0054】

(比較例 2)

電解槽の中に、直径約 3133 mm、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、

ドラムの周囲に5 mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90 g/L、硫酸濃度：80 g/L、にかわ濃度：3 ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：1 mass ppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0 m/s、電解液温：57°C、電流密度：97 A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【0055】

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：58.7 kgf/mm²、Rz表面粗さ：1.4 μm、異常電着による突起形状数：52個/cm²となった。

いずれも本願発明の条件を満足していなかった。

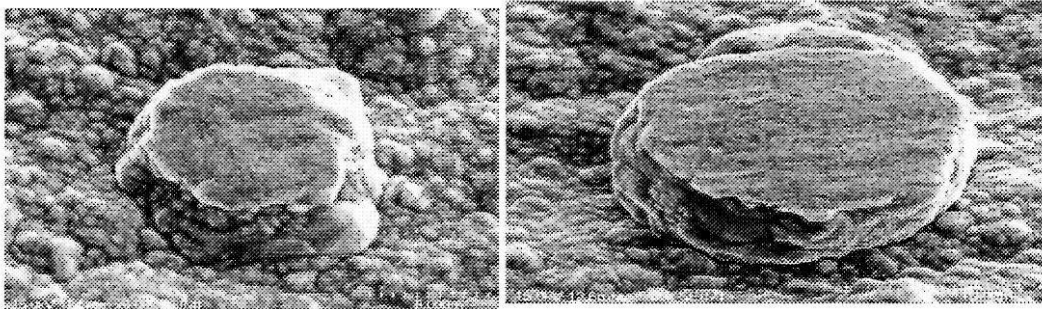
【産業上の利用可能性】

【0056】

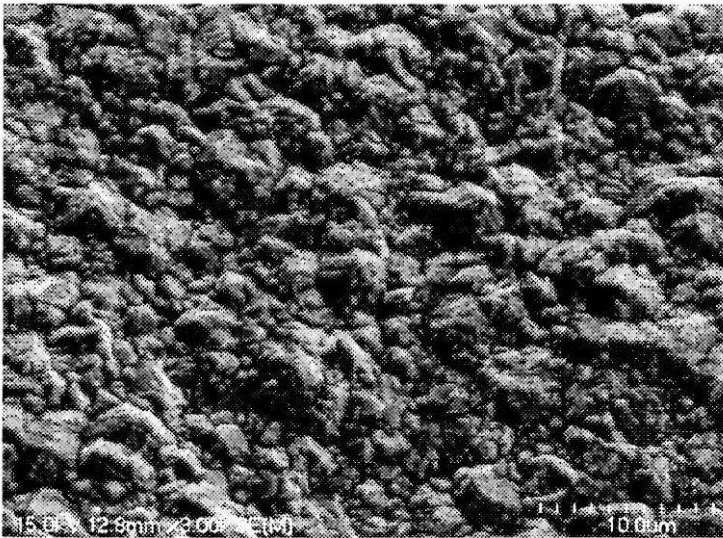
本発明は、常態引張り強さが高く、かつ表面粗さRz2.0 μm以下である電解銅箔を提供でき、さらに異常電着による突起形状数の少ない電解銅箔を提供できるので、特に二次電池用負極集電体用電解銅箔に有用である。

10

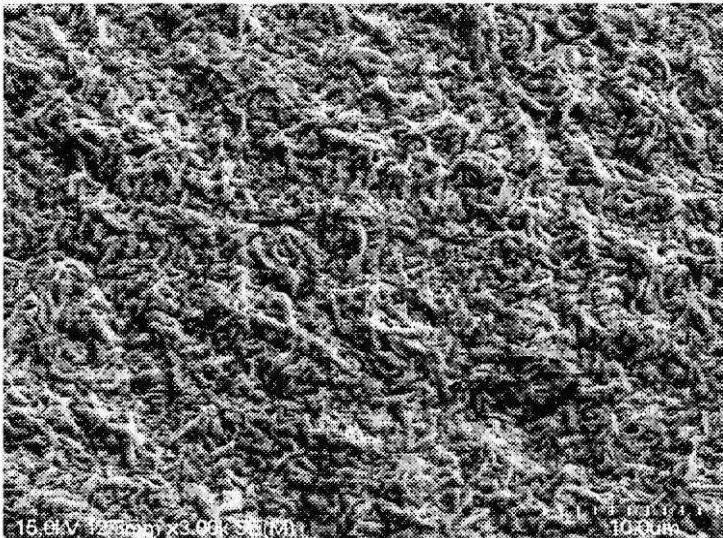
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成24年12月7日 (2012.12.7)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

電解銅箔であって、前記電解銅箔の表面の表面粗さが $R_z \geq 2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、高さは $1.0 \mu\text{m}$ 以上、径は $4.0 \mu\text{m}$ 以上である異常電着による突起形状の個数が、前記電解銅箔の表面において $20 \text{個}/\text{cm}^2$ 以下である、ことを特徴とする電解銅箔。

【 請求項 2 】

抗張力が $45 \sim 70 \text{kg}/\text{mm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

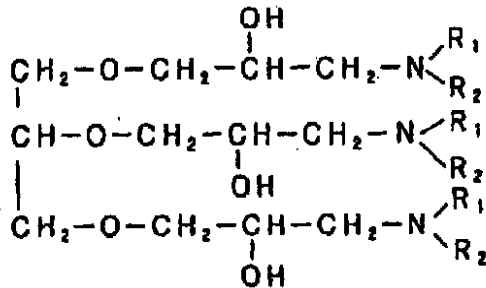
【 請求項 3 】

二次電池負極集電体用銅箔であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

【請求項4】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ：2～5 mass ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10 mass ppmを含む電解液を用いて、電解液温度を60～65℃とし、電流密度を60～120 A/dm²として電解することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化4】

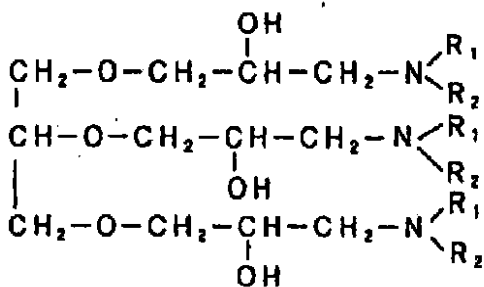


(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【請求項5】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ：2～5 mass ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10 mass ppmを含む電解液を用いて、電解液温度を60～65℃とし、電流密度を60～120 A/dm²として電解することにより、請求項1又は2記載の電解銅箔を製造することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化5】



(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

0 g/L、にかわ濃度：2.0～10.0 ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10 mass ppmを導入して電解液とする。アミン化合物と有機硫黄化合物の比率は、上記の3～10 mass p

μm 範囲で調整する（一方の無添加を含む）。

[0 0 2 4]

そして、線速：1.5～5.0 m/s、電解液温：60℃～65℃、電流密度：60～120 A/dm² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造する。

すなわち、上記の通り、電解液温度を60～65℃とし、電流密度を60～120 A/dm² として電解することが、上記の特性を有する電解銅箔を得る好適な条件である。特に電解液温の調整は重要である。詳細は、実施例及び比較例で説明する。

[0 0 2 5]

この電解の表面又は裏面、さらには両面に、必要に応じて粗化処理を施すことができる。例えば、平均の表面粗さ R_a を0.04～0.20 μm とすることができる。この場合、平均の表面粗さ R_a の下限を0.04 μm とする理由は、微細な粒子を形成し、密着性を良好にするためである。

[0 0 2 6]

これによって、例えば二次電池の活物質を極力多く塗布することが可能となり、電池の電気容量を高めることができる。他方、上限を0.20 μm とする理由は、重量厚みのばらつきを少なくするためである。これによって、例えば二次電池の充放電特性を向上させることができる。これらの表面粗さは一例を示すものであり、電解銅箔の用途に応じて適宜調節できる。

[0 0 2 7]

また、二次電池用負極集電体用銅箔を例に挙げると、粗化処理面の粗化粒子の平均直径を0.1～0.4 μm とすることが望ましい。粗化粒子は、微細な粒子であると共に、その微細粒子がより均一であることが望まれる。これも、上記と同様に、電池活物質の密着性を向上させ、活物質を極力多く塗布して電池の電気容量を高めるために好ましい形態である。

[0 0 2 8]

また、二次電池用負極集電体用銅箔は、粗化処理層の最大高さを0.2 μm 以下とすることが望ましい。これも粗化処理層の厚みばらつきを低減させ、電池活物質の密着性を向上させ、活物質を極力多く塗布して電池の電気容

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

m² 以上の被覆量が要求される。

[0 0 4 1]

最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上の少なくとも粗化面にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。このシラン処理に使用するシランカップリング剤としては、オレフィン系シラン、エポキシ系シラン、アクリル系シラン、アミノ系シラン、メルカプト系シランを挙げることができるが、これらを適宜選択して使用することができる。

[0 0 4 2]

塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照されたい。この後、必要なら、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

[0 0 4 3]

上記については、主として二次電池用負極集電体に適用する本願発明の電解銅箔への付

加的な表面処理層について説明したが、電解銅箔の用途に応じてこれらを任意に適用できることは言うまでもない。本発明はこれらを全て包含するものである。

実施例

[0 0 4 4]

以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

[0 0 4 5]

(実施例 1)

電解槽の中に、直径約 3 1 3 3 mm、幅 2 4 7 6 . 5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：9 0 g / L、硫酸濃度：8 0 g / L、にかわ濃度：3 p p m、さらに前記一般式 (1) で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3 m a s s p p m を導入して電解液とした。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

そして、線速：3 . 0 m / s、電解液温：6 0 ° C、電流密度：8 5 A / d m ² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

[0 0 4 6]

この条件を表 1 に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、R z 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）：5 4 . 1 k g f / m m ²、R z 表面粗さ：1 . 3 μ m、異常電着による突起形状数：1 個 / c m ² となった。

いずれも本願発明の条件を満足していた。また、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。図 3 より、明らかに異常電着による突起形状の発生が抑制されていることが確認できる。以下の実施例及び比較例の、結果も表 1 に示す。

[0 0 4 7]

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 5】

[0 0 4 8]

(実施例 2)

電解槽の中に、直径約 3 1 3 3 mm、幅 2 4 7 6 . 5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：9 0 g / L、硫酸濃度：8 0 g / L、にかわ濃度：3 p p m、さらに前記一般式 (1) で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：5 m a s s p p m を導入して電解液とした。そして、線速：3 . 0 m / s、電解液温：6 0 ° C、電流密度：8 5 A / d m ² に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

[0 0 4 9]

このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、R z 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）：5 9 . 3 k g f / m m

²、Rz表面粗さ：1.4 μm、異常電着による突起形状数：1個/cm²となった。いずれも本願発明の条件を満足していた。

[0050]

(実施例3)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：3ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：10massppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：85A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

[0051]

このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：61.7kgf/mm²、Rz表面粗さ：1.8μm、異常電着による突起形状数：1個/cm²となった。いずれも本願発明の条件を満足していた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0016]

[0052]

(比較例1)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：0ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3massppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：85A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

[0053]

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：56.3kgf/mm²、Rz表面粗さ：3.2μmと悪くなった。異常電着による突起形状数：0.1個/cm²であった。

[0054]

(比較例2)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：3ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3massppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：85A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 7 】

[0 0 5 5]

この条件を表 1 に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、Rz 表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）： 55.9 kgf/mm^2 、Rz 表面粗さ： $1.5 \mu\text{m}$ 、異常電着による突起形状数： 53 個/cm^2 となった。いずれも本願発明の条件を満足していなかった。

比較例の、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。図 2 より、前記一般式（1）で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤を含有していない状態では、異常電着による突起形状が発生しやすい状態であることが確認できた。

前記表 1 には、この他にも実施例と比較例が存在するが、同様の傾向を持つので、ここでは説明を省略する。

産業上の利用可能性

[0 0 5 6]

本発明は、常態引張り強さが高く、かつ表面粗さ Rz $2.0 \mu\text{m}$ 以下である電解銅箔を提供でき、さらに異常電着による突起形状数の少ない電解銅箔を提供できるので、特に二次電池用負極集電体用電解銅箔に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成25年7月29日(2013.7.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解銅箔であって、前記電解銅箔の表面の表面粗さが Rz $2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、高さは $1.0 \mu\text{m}$ 以上、径は $4.0 \mu\text{m}$ 以上である異常電着による突起形状の個数が、前記電解銅箔の表面において 20 個/cm^2 以下である、ことを特徴とする電解銅箔。

【請求項 2】

抗張力が $45 \sim 70 \text{ kg/mm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

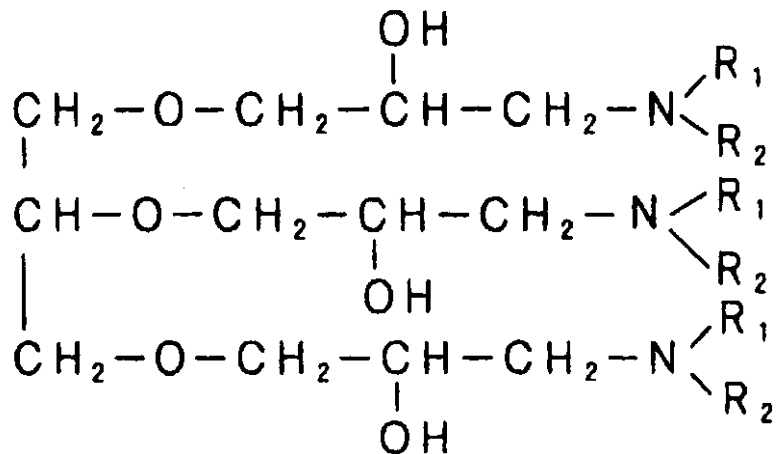
【請求項 3】

二次電池負極集電体用銅箔であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

【請求項 4】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ： $2 \sim 5 \text{ mass ppm}$ 、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式（1）で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： $3 \sim 10 \text{ mass ppm}$ を含む電解液を用いて、電解液温度を $60 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、電流密度を $60 \sim 120 \text{ A/dm}^2$ として電解することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化4】

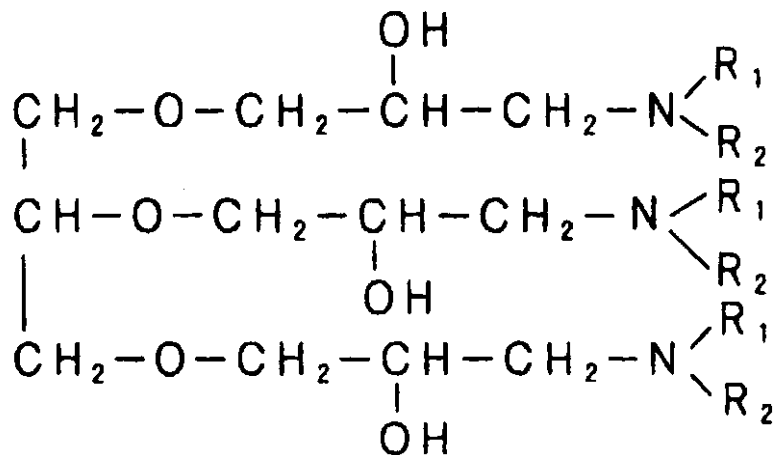


(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【請求項5】

硫酸系銅電解液を用いた電解法により電解銅箔を製造する方法であって、にかわ：2～5 mass ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10 mass ppmを含む電解液を用いて、電解液温度を60～65℃とし、電流密度を60～120 A/dm²として電解することにより、請求項1又は2記載の電解銅箔を製造することを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【化5】



(一般式(1)中、R₁及びR₂はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものであり、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

この電解槽の中に、銅濃度：80～110 g/L、硫酸濃度：70～110 g/L、に

かわ濃度：2.0～10.0 ppm、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物とアミン化合物とを付加反応させることにより得られる一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3～10 mass ppmを導入して電解液とする。アミン化合物と有機硫黄化合物の比率は、上記の3～10 mass ppm範囲で調整する(一方の無添加を含む)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

(実施例1)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：3ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3 mass ppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：8.5 A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度(常態引張り強さ)、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度(常態引張り強さ)：54.1 kgf/mm²、Rz表面粗さ：1.3μm、異常電着による突起形状数：1個/cm²となった。

いずれも本願発明の条件を満足していた。また、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図3に示す。図3より、明らかに異常電着による突起形状の発生が抑制されていることが確認できる。以下の実施例及び比較例の、結果も表1に示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

(実施例2)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：3ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：5 mass ppmを導入して電解液とした。そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：8.5 A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）： 59.3 kgf/mm^2 、Rz表面粗さ： $1.4 \mu\text{m}$ 、異常電着による突起形状数： 1 個/cm^2 となった。いずれも本願発明の条件を満足していた。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

（実施例3）

電解槽の中に、直径約 3133 mm 、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度： 90 g/L 、硫酸濃度： 80 g/L 、にかわ濃度： 3 ppm 、さらに前記一般式（1）で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： 10 mass ppm を導入して電解液とした。

そして、線速： 3.0 m/s 、電解液温： 60°C 、電流密度： 85 A/dm^2 に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）： 61.7 kgf/mm^2 、Rz表面粗さ： $1.8 \mu\text{m}$ 、異常電着による突起形状数： 1 個/cm^2 となった。いずれも本願発明の条件を満足していた。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

（比較例1）

電解槽の中に、直径約 3133 mm 、幅 2476.5 mm のチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に 5 mm 程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度： 90 g/L 、硫酸濃度： 80 g/L 、にかわ濃度： 0 ppm 、さらに前記一般式（1）で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤： 3 mass ppm を導入して電解液とした。

そして、線速： 3.0 m/s 、電解液温： 60°C 、電流密度： 85 A/dm^2 に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）：56.3 kgf/mm²、Rz表面粗さ：3.2 μmと悪くなった。異常電着による突起形状数：0.1個/cm²であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

(比較例2)

電解槽の中に、直径約3133mm、幅2476.5mmのチタン製の回転ドラムと、ドラムの周囲に5mm程度の極間距離を置いて電極を配置する。この電解槽の中に、銅濃度：90g/L、硫酸濃度：80g/L、にかわ濃度：3ppm、さらに前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤：3massppmを導入して電解液とした。

そして、線速：3.0m/s、電解液温：60°C、電流密度：85A/dm²に調節し、回転ドラムの表面に銅を析出させ、回転ドラムの表面に析出した銅を剥ぎ取り、連続的に銅箔を製造した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

この条件を表1に示す。このようにして製造した電解銅箔の強度（常態引張り強さ）、Rz表面粗さ、異常電着による突起形状数を調べた。その結果、強度（常態引張り強さ）：55.9 kgf/mm²、Rz表面粗さ：1.5 μm、異常電着による突起形状数：5.3個/cm²となった。いずれも本願発明の条件を満足していなかった。

比較例の、代表的な表面状態の電子顕微鏡写真を図2に示す。図2より、前記一般式(1)で示す特定骨格を有するアミン化合物と有機硫黄化合物の添加剤を含有していない状態では、異常電着による突起形状が発生しやすい状態であることが確認できた。前記表1には、この他にも実施例と比較例が存在するが、同様の傾向を持つので、ここでは説明を省略する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/054383
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25D1/04(2006.01)i, C25D1/00(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D1/04, C25D1/00, 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-293103 A (Nippon Denkai Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text (Family: none)	1 2-3
X A	JP 2009-4423 A (Hitachi Cable, Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), examples (Family: none)	1 2-3
A	JP 10-330983 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 15 December 1998 (15.12.1998), paragraphs [0001] to [0006] & GB 9811653 A0 & GB 2325673 A & US 6231742 B1	1-5
<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 23 May, 2012 (23.05.12)		Date of mailing of the international search report 05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-294481 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), paragraphs [0032] to [0033] & WO 2002/079547 A1 & US 2003/0102209 A1 & CN 1460133 A & TW 567249 B	1-5
A	JP 2004-107786 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), examples & WO 2004/009876 A1 & US 2004/0149583 A1 & CN 1522316 A & EP 1524335 A1 & US 2005/0252778 A1 & TW 250225 B & HK 1064713 A	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 5 4 3 8 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D1/04(2006.01)i, C25D1/00(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. C25D1/04, C25D1/00, 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 <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 A	JP 2009-293103 A (日本電解株式会社) 2009.12.17, 全文 (ファミリーなし)	1 2-3									
X A	JP 2009-4423 A (日立電線株式会社) 2009.01.08, 実施例 (ファミリーなし)	1 2-3									
A	JP 10-330983 A (福田金属箔粉工業株式会社) 1998.12.15, 【0001】 - 【0006】 & GB 9811653 A0 & GB 2325673 A & US 6231742 B1	1-5									
<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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 23.05.2012		国際調査報告の発送日 05.06.2012									
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) 瀧口 博史	4E 3032								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/054383
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2002-294481 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.10.09, 【0032】 - 【0033】 & WO 2002/079547 A1 & US 2003/0102209 A1 & CN 1460133 A & TW 567249 B	1-5
A	JP 2004-107786 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2004.04.08, 実施例 & WO 2004/009876 A1 & US 2004/0149583 A1 & CN 1522316 A & EP 1524335 A1 & US 2005/0252778 A1 & TW 250225 B & HK 1064713 A	1-5

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(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, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, H, U, 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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。