

(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
2010年11月11日(11.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/128681 A1

- (51) 国際特許分類:

H01M 4/134 (2010.01)	H01M 4/66 (2006.01)	
H01M 4/1395 (2010.01)	H01M 4/70 (2006.01)	
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 10/0569 (2010.01)	
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057875
- (22) 国際出願日: 2010年5月10日(10.05.2010)
- (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:

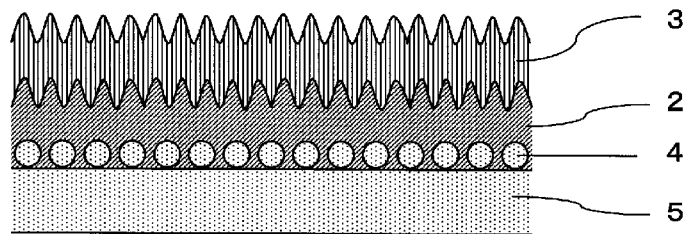
特願 2009-113944 2009年5月8日(08.05.2009)	JP	
特願 2009-113948 2009年5月8日(08.05.2009)	JP	
特願 2009-113952 2009年5月8日(08.05.2009)	JP	
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP). 古河電池株式会社(THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 谷 俊夫 (TANI, Toshio) [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 社内 Tokyo (JP). 久保田 昌明(KUBOTA, Masaki) [JP/JP]; 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社 いわき事業所内 Fukushima (JP). 阿部 英俊(ABE, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社 いわき事業所内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 井上 誠一(INOUE, Seiichi); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-12 新宿曙橋ビル5F 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODES FOR SECONDARY BATTERY, COPPER FOIL FOR ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND PROCESSES FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODES FOR SECONDARY BATTERY

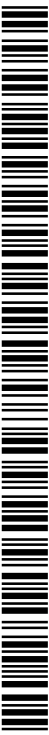
(54) 発明の名称: 2次電池用負極、電極用銅箔、2次電池および2次電池用負極の製造方法

[図3]



(57) Abstract: Negative electrodes for nonaqueous-electrolyte secondary batteries are provided with which a high capacity is obtained in charge/discharge and the capacity can be inhibited from decreasing even through repeated cycles of charge/discharge. One of the negative electrodes for secondary batteries is obtained by forming a coating film of a silicon-based negative active material on a current collector having a given surface, the coating film having a given thickness and containing silicon hydride having a given hydrogen concentration. Another is obtained by forming a coating film of a silicon-based negative active material on a current collector having a given surface shape by a given method, the coating film having a given surface shape. Still another negative electrode is obtained by forming a coating film of a silicon-based negative active material on a current collector by a given method, the coating film having a given value of the reciprocal of electric double layer capacitance.

(57) 要約: 本発明は、充放電で高容量が得られ、しかもその繰り返しサイクルによっても容量の低下を抑制できる非水溶媒電解液2次電池用負極電極等を提供することを目的とする。所定の表面を有する集電体基材上に、所定の水素濃度の水素化シリコンを含む、所定の厚さのSi系負極活物質皮膜を形成した2次電池用負極である。また、所定の表面形状を有する集電体基材上に、所定の表面形状を有するSi系負極活物質皮膜を、所定の方法で形成した2次電池用負極である。また、集電体基材上に、所定の電気二重層容量の逆数を有するSi系負極活物質皮膜を、所定の方法で形成した2次電池用負極である。



WO 2010/128681 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

2次電池用負極、電極用銅箔、2次電池および2次電池用負極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2次電池に関し、特に非水溶媒電解液を用いるリチウムイオン2次電池と、これに用いられる負極電極とその製造方法、および負極用銅箔に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器のモバイル化と高機能化に伴い、駆動電源である2次電池は最重要部品のひとつになっている。特に、リチウム(Li)イオン2次電池は、用いられる正極活物質と負極活物質の高い電圧から得られるエネルギー密度の高さから、従来のNiCd電池やNi水素電池に替わり、2次電池の主流の位置を占めるに至っている。しかしながら、現在のLiイオン電池に標準的に用いられるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)系正極活物質と、黒鉛主体のカーボン系負極活物質の組み合わせによるLiイオン2次電池は、昨今の高機能高負荷電子部品の消費電力量を長時間十分に供給することができず、携帯電源としては要求性能を満たすことができなくなっている。正極活物質の理論電気化学比容量は、一般に小さく、将来実用化を目指す物質にしても、現在のカーボン系負極活物質の理論比容量よりも小さい値に止まる。

また、年々性能を向上させてきたカーボン系負極も理論比容量の限界に近付きつつあり、現用の正極活物質と負極活物質の組み合わせでは、もはや大きな電源容量の向上は見込めなくなっている。そのため、今後の更なる電子機器の高機能化と長時間携帯化の要求や、電動工具、無停電電源、蓄電装置などの産業用途、並びに電気自動車用途への搭載には限界がある。

[0003] このような状況で、現状より飛躍的に電気容量を増加させることができる方法として、カーボン(C)系負極活物質に替わる金属系負極活物質の適用

検討が行われている。これは現行のC系負極の数倍から十倍の理論比容量を有する、ゲルマニウム（Ge）やスズ（Sn）、シリコン（Si）系物質を負極活物質に用いるものであり、特にSiは、実用化が難しいとされる金属Liに匹敵する比容量を有するので、検討の中心となっている。

ところで、2次電池に要求される基本性能は、充電により保持できる電気容量が大きいことと、充電と放電を繰り返す使用サイクルによっても、この電気容量の大きさをできるだけ維持できることである。初めの充電容量が大きくとも、充放電の繰り返しによって、充電できる容量や放電可能な容量がすぐに小さくなっては短寿命であり、2次電池として用いる価値は小さい。ところが、Siをはじめとする金属系負極ではいずれも充放電サイクル寿命が短いことが問題となっている。この原因に集電体と活物質との密着性の小さいことが挙げられ、これに対する対策として、集電体表面の形状を規定することや、集電体成分が活物質皮膜に拡散または合金化した構成が用いられている（例えば、特許文献1～4参照）。

[0004] また、本発明者らは、集電体用銅箔表面の誘電体層と電気二重層容量の逆数との関係を把握し、2次電池負極集電体用銅箔を発明した（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-319408号公報

特許文献2：特許3733068号公報

特許文献3：特許3733069号公報

特許文献4：特許3935067号公報

特許文献5：特許3581784号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1～4に記載の発明においては、なお充放電サイ

クル特性の改善は不十分であり、実用化の目途は立っていない。また、基材集電体と金属系皮膜の拡散合金相はLiイオン電池において充電容量には寄与せず、せっきくの高比容量活物質の特性が低下するという欠点もあった。

[0007] 本発明は、Liイオン2次電池などに用いられようと検討されている、負極集電体上にSiなどの負極活物質を直接的に形成した負極電極と、これらを用いた2次電池に関し、充放電で高容量が得られ、しかもその繰り返しサイクルによっても容量の低下を従来よりも抑制できる負極電極と2次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは従来知見に捉われず、特にLiイオン電池用負極の充放電のサイクル数と容量、および負極材料構成形態について鋭意検討した結果、従来のシリコン系活物質を用いると、充放電繰り返しサイクルに伴う充放電容量の低下が大きく、電池の寿命が短いことが、シリコン系皮膜膜質に係の有ることに想到し、本発明を見出した。本発明の所定のSi系負極活物質を有する負極を用いることで、本来有する高い充放電容量が確実に得られ、集電体と活物質との良好な密着性の下に、その柔軟性から充放電時の膨張収縮の体積変化に対応し易く、サイクル特性が改善し得ることを見出した。

[0009] また、本発明者らは、従来の集電体表面形状の知見（例えば、特許文献3参照）だけではサイクル特性が改善されない場合が多く、集電体表面に形成した活物質表面の形状が、大きくサイクル特性に影響することを見出した。所定のSi系負極活物質を有し、所定の表面形状を有する負極を用いることで、本来有する高い充放電容量が確実に得られる。また、集電体と活物質との良好な密着性のもとに、その負極表面形状から確保できる、Liイオンの活物質への挿入脱離可能な無数のマイクロサイトにより、充放電サイクル寿命も長く維持され得る。

[0010] また、本発明者らは、従来の集電体表面形状の知見ではサイクル特性が改善されない場合が多く、集電体表面に形成した活物質表面の形状が、大きくサイクル特性に影響することを見出した。所定のSi系負極活物質を有し、

所定の表面形状を有する負極を用いることで、本来有する高い充放電容量が確実に得られる。また、集電体と活物質との良好な密着性のもとに、その負極表面形状から確保できる、Liイオンの活物質への挿入脱離可能な無数のマイクロサイトにより、充放電サイクル寿命も長く維持され得る。従来の集電体表面形状を規定することが最重要なのではなく、活物質を形成した表面形状が重要であり、特に表面積の大きいことと適度な粗面形状が望ましい。

[0011] 集電体の表面や活物質などを形成した表面には、酸化膜を主体とする不可避的誘電体層と、本発明において構成される防錆層などパッシベーション皮膜から成る複合誘電体層が存在する。これらの薄層は分極性であり、電解液浸漬による生成電気二重層に蓄積される容量（C：Fファラッド）は、一般に次式に示される関係に基づいて測定可能である。

$$1/C = A \cdot d + B \quad \dots (1)$$

（dは銅箔表面に形成されている分極性層の厚み、A、Bは定数）

本発明者らは、先にこの関係により集電体用銅箔表面の誘電体層と電気二重層容量の逆数との関係を把握し、2次電池負極集電体用銅箔を発明、汎用的に実用されるに至った（特許文献5参照）。ところで、式（1）の定数Aには表面積の項が含まれ、電気二重層容量は表面積に比例するので、単位面積当たりの値として評価される。次のように書き換えることもできる。

$$1/C = A' \cdot d \cdot 1/S + B' \quad \dots (2)$$

（dは銅箔表面に形成されている分極性層の厚み、Sは実表面積、A'、B'は定数）

従って、電気二重層容量は、表面形状によって相違する単位面積当たりの実表面積の大きさを表す指標のひとつに成り得る。他方、前記の誘電体皮膜による電気二重層容量の値も影響するので、すべてに単純な傾向が得られるわけではない。例えば、誘電体層を生成し易い皮膜成分か、生成し難い皮膜成分かによって相違する。誘電体層が厚いと、その容量は小さくなり、その逆数の値は大きくなるので、一定の測定条件に基づいても、電極や電極表面により、これらの大きさの水準が相違すると考え得る。しかし、一定の成分

や試料の元では、表面積の大小に従って、生成する自然酸化皮膜量も変化するが、測定試料の見かけの面積は一定であるから、実表面積の効果とそれによる誘電体層の影響は、電気二重層容量またはその逆数の値に表れることになる。

[0012] このような、負極電極の実表面積と、これによる誘電体厚みを表す電気二重層容量、または電気二重層容量の逆数と、2次電池の充放電によるサイクル数と充放電容量の関係を把握、考察することによって、前記の電池特性の従来問題点を解消し得ることに想到し、本発明はこのような知見に基づき、成すに至ったものである。詳細検討の結果、ある程度一定の誘電体層を生成する活物質皮膜成分群においては、電極表面の実表面積の大きさの効果から得られるとした傾向として捉えられることが判明し、電気二重層に蓄積される容量C、またはその逆数 $1/C$ に示される指標範囲と、充放電特性に優れた負極、または負極集電体との関係を見出したものである。

[0013] すなわち、本発明は、

(1) 日本工業規格で規定される表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ) が $1\mu\text{m}$ 以上の粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の前記粗面上に、シリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用負極であって、前記集電体基材の片面または両面の粗面上に、 $1\sim 18\text{g}/\text{m}^2$ のシリコン系活物質皮膜が形成され、前記活物質皮膜は、水素化シリコンを含み、前記活物質皮膜全体に対する水素含有量が0.1原子%以上30原子%以下であることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

(2) 粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、シリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用負極であって、前記シリコン系活物質皮膜の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下であり、前記シリコン系活物質皮膜表面の表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ) が $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記シリコン系活物質皮膜表面のS (JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔) の3

点平均値が 0.005 mm 以上 0.014 mm 以下であり、前記シリコン系活物質皮膜表面の S_m (JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔)の3点平均値が 0.015 mm 以上 0.040 mm 以下であることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

(3) 前記集電体基材は、少なくとも活物質皮膜形成面が非平滑面または非光沢面であり、前記集電体基材の活物質皮膜形成面の表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ)が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記集電体基材の活物質皮膜形成面の S (JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔)が 0.004 mm 以上 0.015 mm 以下であり、前記集電体基材表面の活物質皮膜形成面の S_m (JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔)が 0.015 mm 以上 0.035 mm 以下であることを特徴とする(2)に記載の2次電池用負極。

(4) 銅箔を用いた集電体基材の片面または両面にシリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用の負極であって、前記集電体基材上に、 $1\sim 14\ \text{g}/\text{m}^2$ のシリコン系活物質皮膜が形成され、前記シリコン系活物質皮膜が形成された負極表面の電気二重層容量の逆数が $0.1\sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ であることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

(5) 前記集電体基材の活物質皮膜形成面が、非平滑面または非光沢面であり、前記集電体基材の活物質皮膜形成面は、表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ)が $1.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗面を有し、前記集電体基材の活物質皮膜形成面の電気二重層容量の逆数が、 $0.03\sim 0.1\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ であることを特徴とする、(4)に記載の2次電池用負極。

(6) 前記集電体基材と前記シリコン系活物質皮膜との間、または前記シリコン系活物質皮膜の上層の少なくとも一方に、リンまたはボロンを含有するシリコン層が1層以上形成されていることを特徴とする(1)と(2)と(4)のいずれかに記載の2次電池用負極。

(7) 前記シリコン系活物質皮膜は、リンを含み、前記活物質皮膜全体に対するリン含有量が 0.1 原子%以上 30 原子%以下であることを特徴とする

- (1) と (2) と (4) のいずれかに記載の 2 次電池用負極。
- (8) 前記シリコン系活物質皮膜は、さらに酸素を含み、前記活物質皮膜全体に対する酸素含有量が 1 原子%以上 50 原子%以下であることを特徴とする (7) に記載の 2 次電池用負極。
- (9) 前記集電体基材の活物質皮膜形成面上に、ニッケルを 0.01~0.5 g/m²含有する層または亜鉛を 0.001~0.1 g/m²含有する層の少なくとも一方が形成された耐熱性層または耐熱性バリア皮膜を有することを特徴とする (1) と (2) と (4) のいずれかに記載の二次電池用負極。
- (10) さらに前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜の上層に防錆層および/またはシランカップリング処理層が形成されていることを特徴とする (9) に記載の 2 次電池用負極。
- (11) 前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜における前記亜鉛が単層亜鉛として存在することを特徴とする (9) に記載の 2 次電池用負極。
- (12) 前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜における前記亜鉛が集電体基材またはニッケル層に拡散していることを特徴とする (9) に記載の 2 次電池用負極。
- (13) (1) と (2) と (4) のいずれかに記載の 2 次電池用負極に用いられ、日本工業規格 (JIS B0601-1994 十点平均粗さ) で規定される表面粗さ R_z が 1 μm 以上 20 μm 以下の粗面を有することを特徴とする電極用銅箔。
- (14) (1) と (2) と (4) のいずれかに記載の負極を用いたことを特徴とする非水溶媒電解液を用いた 2 次電池。
- (15) 前記非水溶媒電解液が、フッ素を含む非水溶媒を含有することを特徴とする (14) に記載の 2 次電池。
- (16) 日本工業規格で規定される表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ) が 1 μm 以上の粗面を有する銅箔を用い、温度 180°C における伸び率が 5% 以上である集電体基材を、供給濃度比 [H₂] / [SiH₄] が 0~100 の範囲内でシランガスと水素ガスが供給される製膜室

内に連続的に導入する工程と、前記集電体基材の温度を $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲内に保持したCVD法によって、連続的に導入した前記集電体基材の片面または両面に、連続的に0.1原子%以上30原子%以下の水素を含有するシリコン系活物質層を形成する工程と、を備えることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

(17) 粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、CVD(化学的気相成長)法またはEB(電子ビーム)蒸着法によって、シリコン系活物質皮膜を形成する工程を備え、前記シリコン系活物質皮膜の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下とし、前記シリコン系活物質皮膜表面の表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ)を $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とし、前記シリコン系活物質皮膜表面の S (JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔)の3点平均値を 0.005mm 以上 0.014mm 以下とし、かつ、前記シリコン系活物質皮膜表面の S_m (JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔)の3点平均値を 0.015mm 以上 0.040mm 以下とすることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

(18) 粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、CVD(化学的気相成長)法またはEB(電子ビーム)蒸着法によって、 $1\sim 14\text{g}/\text{m}^2$ のシリコン系活物質皮膜を形成する工程を備え、前記シリコン系活物質皮膜を形成した負極表面の電気二重層容量の逆数を $0.1\sim 3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ とすることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

(19) 前記CVD法において、さらにフォスフィンガスを連続供給し、シリコン系活物質皮膜を形成する前記工程において、リンを含有するシリコン系活物質皮膜を形成することを特徴とする(16)~(18)のいずれかに記載の2次電池用負極の製造方法。

(20) シリコン系活物質皮膜を形成する前記工程の後、大気酸化または熱処理により前記シリコン系活物質皮膜に酸素を導入する工程をさらに具備することを特徴とする(16)~(18)のいずれかに記載の2次電池用負極

の製造方法、
を提供するものである。

発明の効果

[0014] 本発明の2次電池用負極は、銅箔を用いた集電体基材表面に形成するシリコン系活物質に水素化シリコンを含むので、シリコンへの水素基結合構造による柔軟性を有し、皮膜は緻密過ぎず、欠陥も少ないので、前記の充放電時の膨張収縮による体積変化にも割れなどを抑止する耐性となり、サイクル寿命の維持に繋がる。さらに、水素化シリコンの存在によりシリコンと酸素との結合を抑止するので、充放電時のリチウムイオン侵入脱離におけるリチウムと酸素との結合を抑止し、不可逆容量を小さくすることができる。このため、充放電の初期容量を高くでき、サイクルを重ねる容量の低下を抑えることができる。

[0015] また、本発明の2次電池用負極は、銅箔を用いた集電体基材表面に形成するシリコン系活物質皮膜の厚さを規定し、その皮膜を形成した集電体基材表面の粗さ特性値を規定しているので、充放電時のLiイオンと活物質との反応サイトが確保される微細表面形状を有するため、障害無くLiイオンの挿入脱離が行われる。その結果、充放電の繰り返しによる長いサイクルを経ても、容量の低下割合が従来に比べて少ないという効果が得られる。さらに、活物質皮膜にはシリコンを含むので、高容量を有する。

[0016] 本発明の2次電池用負極は、銅箔を用いた集電体基材表面に形成するシリコン系活物質皮膜の厚さを規定し、その皮膜を形成した電極の微細表面のミクロな実表面積を含む総面積の大きさの指標と考え得る、単位面積当たりの電気二重層容量（の逆数）により、その実表面積の大きさ指標と範囲を規定しているので、充放電時のLiイオンと活物質の反応サイトが確保され、Liイオンの挿入脱離が障害無く行われる。その結果、繰り返しによる長いサイクルを経ても、充放電容量の低下割合が、従来に比べて少ないという効果が得られる。さらに、活物質皮膜にはシリコンを含むので、高容量を有する。

[0017] また、主にCVD法やEB蒸着法によるシリコン系皮膜を用いるので、均一均質な活物質皮膜を工業上経済的に形成することができる。また、シリコン系活物質皮膜の上層または下層に、リンまたはボロンを含有する層を形成すると、活物質の導電性が向上し、充放電に際してのLiイオンの移動が助けられ、特に高レートでの充放電に際して効果がある。また、シリコン活物質皮膜にリンを含むと導電性が向上しLiイオンの挿入脱離がし易く、またさらに酸素を含有するとLiイオンの挿入脱離による体積変化を緩和するので、充放電サイクル寿命が向上する。

[0018] 集電体銅箔上に、耐熱性層または耐熱性バリア皮膜と、防錆能を有する層と、シランカップリング処理層とを形成すると、活物質形成までの経時劣化や製膜時高温の耐熱性を保持し、形成活物質皮膜と集電体表面との密着性が向上する。また、集電体成分の銅がシリコン系活物質皮膜へ拡散することを抑止するので、活物質と銅の拡散合金化による充放電容量の低下を防止し、本来有するシリコンの高い比容量を得ることができる。特に、亜鉛層の上層にニッケル層を有する耐熱性バリア皮膜を形成すると拡散合金化を防止することができる。これら前記の負極を用いた2次電池は、高容量で長寿命を得ることができ、さらに用いる電解液の非水溶媒にフッ素を含有する電解液を用いると、充放電繰返しによっても容量低下のより少ない2次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の2次電池用負極の第1の作製例を示す拡大模式断面図である。
[図2]本発明の2次電池用負極の第2の作製例を示す拡大模式断面図である。
[図3]本発明の2次電池用負極の第3の作製例を示す拡大模式断面図である。
[図4]本発明の2次電池用負極の第4の作製例を示す拡大模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] (第1の実施の形態)

第1の実施の形態に係る2次電池用負極は、銅箔を用いた集電体基材上に少なくとも0.1原子%の水素量である水素化シリコンを含むシリコン系活

物質皮膜を形成する構成形態で提供される。また、第1の実施の形態に係る2次電池は、第1の実施の形態に係る2次電池用負極を用い、正極やセパレータ、電解液など他の構成材料を共に2次電池として組み立て、提供される。

[0021] まず、第1の実施の形態の2次電池用負極電極に用いられる集電体の基材（集電体基材）には銅箔が用いられる。充放電時にLiイオンの挿入脱離によって活物質が体積膨張収縮するので、180°Cの高温時引張試験において破断に至る伸び率が3%以上の銅箔を用いることが好ましく、充放電による伸縮に追従できる意味で、より好適には破断に至る伸び率が5%以上の銅箔を用いる。

さらには、集電体基材に使用する銅箔の引っ張り強度が300MPa~1000MPa（1GPa）の範囲にあることが望ましい。シリコンなどの高容量が得られる活物質は、リチウムイオンとの合金化によって、2~4倍の体積膨張を生じる。そのため、充電時の合金化では、集電体基材と活物質皮膜の界面において、活物質の体積膨張により銅箔を伸ばす応力や歪みが生じる。一方で、放電時の脱合金化では、銅箔を縮める応力や歪みが生じる。銅箔の強度が小さい場合には、この充放電繰り返しサイクルにより、銅箔にシワを生じ、ひどい場合には銅箔が破断する。つまり、サイクル寿命が小さくなる。一方、銅箔の強度が1GPaを超える場合には、銅箔が硬くなり過ぎ、かえって膨張収縮に追従できる伸び率が小さくなってしまう。

また、集電体基材に用いられる銅箔については、表面が平滑ではなく、また光沢を有さず、少なくとも活物質を形成する表面が粗面を呈する銅箔のみを用いる。表面が平滑な銅箔や光沢銅箔を集電体基材に用いると、その面に形成するシリコン系活物質皮膜が密着性に劣り、活物質皮膜が剥離する場合がある。そこで、JIS B0601-1994で規定される十点平均粗さRzが1μm以上の粗面を活物質面に有する銅箔を集電体基材として用いることが望ましい。これらの粗面は、銅箔の片面または両面いずれでも可能である。銅箔には、電解銅箔と圧延銅箔の2種類があり、圧延銅箔の場合には

、それ自体は両面光沢を有する平滑箔に相当するので、少なくとも活物質を形成する面には、例えば、エッチングやめっき等による粗面化処理が必要である。電解銅箔の両面光沢箔の場合にも同様である。

圧延銅箔は、例えば、純銅材料を溶解鑄造し、得られる鑄塊を、常法により、順に、熱間圧延、冷間圧延、均質化処理、および脱脂する工程により、所定箔厚に製造することができる。電解銅箔は、プリント回路用銅箔原箔を銅箔の基材とすることができ、ステンレス製やチタン製の回転ドラムを硫酸と銅イオンを主体とする酸性電解液中にその一部を浸漬還元電解することにより電着される銅箔を連続的に剥離、巻き取ることにより製造される。所定箔厚は電解電流とドラム回転速度の設定により得られる。電解銅箔の場合には電着面側（回転ドラム面側）は常に光沢平滑面であるが、電解液面側は粗面の場合と光沢平滑面の場合といずれの場合もある。粗面の場合にはそのまま第1の実施の形態にも用いることが可能であり、比較的好適に活物質形成面に用いることができる。いずれの銅箔も、その両面に活物質形成する場合には、少なくとも片面の粗面化処理が必要になる。前記の粗面化処理のうち、エッチングでは塩素イオン含有電解液による交流エッチング、めっきではプリント回路用銅箔において従来用いられている硫酸銅系電解液による限界電流密度前後の電流密度を用いた電解銅めっきにより微小銅粒子を生成電着させる粗化処理は特に有効である。

[0022] このような銅箔を用いた集電体基材を用い、表面に前記の厚さのシリコン系活物質を形成することで第1の実施の形態の負極が得られる。形成する皮膜厚さは、2次電池における実容量仕様を考慮して決められる。薄過ぎると容量が小さ過ぎて現実的でなく、また厚過ぎると集電体表面と活物質皮膜が平滑状となり、その実表面積が小さくなるので、充放電の反応サイトや表面積が小さくなり、却って充放電容量とサイクル寿命が低下する場合がある。皮膜厚さの下限は $0.5\ \mu\text{m}$ 程度（単位面積あたりの質量で $1\ \text{g}/\text{m}^2$ ）、上限は $8\ \mu\text{m}$ 程度（単位面積あたりの質量で $18\ \text{g}/\text{m}^2$ ）とすることができる。高エネルギーを必要とする高容量タイプ用途にも十分な実容量仕様を満た

すためには皮膜厚さを6 μm 以上とすることが求められるが、第1の実施の形態の負極はこれを満足する。よって、無停電電源やエンジン始動補助電源、ハイブリッド自動車などの高出力用途2次電池に適用可能である。第1の実施の形態の負極において集電体基材上に形成される活物質は、シリコンを主体とする物質で構成され、水素含有量が少なくとも0.1原子%である水素化シリコンを含むシリコン系活物質皮膜である。大面積製膜が経済的に可能な各種のCVD（化学的気相成長）法や水素含有雰囲気でのEB（電子ビーム）蒸着法により、均一で均質な皮膜を集電体表面上に形成することができる。このようにして、前記集電体基材の粗面上に0.5 μm ~8 μm （単位面積あたりの質量で1~18 g/m^2 ）の厚さの活物質皮膜が形成される。

これにより第1の実施の形態の効果が基本的に得られる。

[0023] 第1の実施の形態において、集電体銅箔上に直接的に形成される、シリコンを主体とする負極活物質皮膜は次のように形成される。当該目的の製膜方法のひとつにCVD（化学的気相成長）法が挙げられる。例えば、プラズマCVD（PECVD、特にVHF使用）や触媒CVD（Cat-CVD、ホットワイヤCVD）が好適に用いられる。これらの製膜法に拠った負極活物質皮膜には水素化シリコンが含まれ、シリコン基の1または2の結合手に水素が結合したSiHまたはSiH₂が主に含まれ、その結合濃度は概略0.1~1.2原子%程度であり、水素濃度として0.1原子%以上含まれる。製膜方法により、またその製膜条件、例えば、製膜温度とシリコン原料によって含有割合は相違し、主に集電体基材の保持温度とシリコン原料によって制御することができる。特に、PECVDまたはCat-CVD法においては、主原料のモノシランガス（またはジシラン、或いはヘキサメチルジシランHMDS: Si(CH₃)₆NH、など）の供給量や、加えることができる水素ガスの供給割合によっても水素濃度を制御することができる。なお、水素ガスを加えずにシランガスだけを原料とすることもでき、特にガス分解効率が高く、原子状水素を高濃度化できるCat-CVD法では有効であり、これにより低コスト化できる。

水素化シリコンまたは、シリコンへの水素基の導入によって、シリコン単体の場合に比較して、柔軟性に優れる構造となり、負極活物質であるシリコンが、充電時に Li^+ イオンを受け入れ合金化する際の体積膨張に対して、シリコン系活物質皮膜（負極活物質皮膜）自体が割れや欠陥を生じてイオンの移動や導電経路が断たれたり、シリコン系活物質皮膜の一部が集電体から脱離したりするのを抑止することができるようになる。特に、 2SiH_2 を有すると、シリコンは2配位となるので、構造柔軟性が増加してその効果が増す。また、水素化シリコンは、シリコン系皮膜に不可避免的に存在する未結合手（ダングリングボンド）の欠陥を水素終端しているので、不安定なシリコン欠陥の減少に繋がり、前記の導電経路に欠陥が生じるのを抑止する。これに対して、水素化シリコン割合が小さいか、含まないシリコン系皮膜は、緻密で堅い皮膜となるので、本用途には適さず、充放電の繰り返しによる体積変化によって、シリコン系皮膜が破壊され易く、集電体から脱離し易い傾向が認められる。

活物質シリコン系活物質はシリコンを主体とし、前記の水素のほか不可避免的に含まれる物質から成り、特に何らかの特性向上効果を生ずる場合のほかは、原則として合金化成分など他の元素は含まないことが望ましい。さらに、水素化シリコンの存在によりシリコンと酸素との結合を抑止するので、結果として充放電時のリチウムイオン侵入脱離におけるリチウムと酸素との結合を抑止し、不可逆容量を小さくすることができ、初回充放電容量が高くなり、充放電繰り返しサイクルを重ねていくに従って生じる容量の低下を小さく抑えることができる。前記集電体基材表面には、このようなシリコン系活物質皮膜が $1\text{ g/m}^2 \sim 18\text{ g/m}^2$ 形成される。なお、形成されるシリコン系活物質皮膜の結晶性は問わない。非晶質であっても、多結晶や微結晶のような結晶質であっても、または、これらが混在する形態であっても構わない。いずれのシリコン系活物質皮膜においても、第1の実施の形態の効果は基本的に同様に得られる。

[0024] 前記負極の製造方法のうち、特に次の方法が推奨される。集電体基材とし

て、前記の180℃伸び率が5%以上であり、かつ活物質形成面が平滑でないか、または光沢を有しない、表面粗さ（JIS B0601 十点平均粗さ） R_z が1 μm 以上の粗面を有する銅箔を用い、製膜室内に水素ガスとシランガスを供給濃度比 $[\text{H}_2] / [\text{SiH}_4]$ が0~100の範囲内で連続的に供給し、銅箔温度を100℃~350℃の範囲内に保持したCVD製膜法によって、連続的に導入した当該コイル状銅箔の片面または両面の活物質形成面に、連続的に0.1原子%以上30原子%以下（好ましくは20原子%以下）の水素を含有するシリコン系活物質層を形成する方法である。前記の原料ガス供給濃度比が0である（すなわち水素ガスを供給しない）条件は、前記のCath-CVD法において特に有効である。1枚ずつの枚葉を集電体として用いる場合にはバッチ製膜になるが、コイル状の大面積銅箔など大量生産する場合には、ロール・ツー・ロール形態の連続処理による製膜の方が経済的に優れる。

[0025] 第1の実施の形態においては、さらにシリコン系活物質皮膜の下層または上層の少なくとも一方に、リンまたはボロンを含有する層を形成すると、シリコン自体の乏しい導電性が向上し、充電時のLiイオンのシリコンとの合金化、および放電時のLiイオンの脱離時の層内外への移動を容易にする。特に、シリコン系皮膜の下層にリンを形成し、かつ、上層にボロンを形成すると、充電時にLiイオンのシリコン系皮膜への侵入合金化が充分に行われる。また、シリコン系皮膜下層にボロンを形成し、かつ、上層にリンを形成した構成は、充電後にシリコン系皮膜と合金化して存在するLiイオンが、放電時のLiイオンのシリコン系皮膜からの脱合金化による放出を容易にする。このことにより、Liイオンが放出されずシリコン系皮膜内に残存することによる、充電しながら放電できない電気量の損失や不可逆容量を生ずるのを抑止する。

ここでは、シリコン系皮膜自体の導電性を規定するものではないが、瞬時に高出力放電を必要とする用途や高速充電時などの高レート条件を考慮すると、 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 以上の導電性を有することが望ましい。シリコン系皮膜

自体にリンやボロンをドーピングして導電性を上げることも可能である。リンやボロンをドーピングしたシリコン系皮膜、及び上層にリンまたはボロンを形成したシリコン系皮膜は、シリコンの酸化膜生成を抑制するので、前記の水素化シリコンによる効果に加えて、酸素とLiイオンの結合による不可逆容量の増加と充放電容量低下を小さくする。

[0026] 他方、リンをドーピングしたシリコン系皮膜に酸素を含有させると、初期の充放電効率は低下するものの、充放電繰り返しのサイクル寿命が向上する。前記のリンの効果に加え、酸素の導入またはシリコンの酸化によって、充放電時リチウムの合金化、脱合金化による体積変化が抑制される効果と推定される。シリコン系皮膜全体に対するリンの含有量は0.1原子%以上30原子%以下が望ましく、好ましくは0.5原子%以上10原子%以下である。リンが0.1原子%未満では導電性向上やLiイオンのシリコン中への侵入、脱離への効果発現が小さく、30原子%を超えるとシリコンに対して過剰な導入量となり過ぎて、リン自体のLiイオンとの挿入脱離まで生じることもあり、却って挿入脱離に障害を生ずるようになる。

シリコン系皮膜全体に対する酸素の含有量は1原子%以上50原子%以下が好ましく、充放電効率とサイクル性能やリン濃度との関係から選択される。1原子%未満ではLiイオンの挿入脱離による体積変化抑制効果が認められず、50原子%を超える導入濃度では、シリコン量に対して過剰となり過ぎて、活物質の厚さや体積が増大したり、充放電容量が小さくなったり、或いは酸素とLiイオンとの結合量増加による初期不可逆容量が大きくなったりして、正極とのバランスが崩れて、二次電池とすることができない。

[0027] シリコンにリンをドーピングするには例えばフォスフィンガスなどを、ボロンをドーピングする場合にはジボランなどの原料ガスを、前記のモノシランガスなどのシリコン原料ガスや水素の供給量を基準に、含有濃度に応じて同様に連続供給させながら製膜することができる。

[0028] また、前記のシリコン系皮膜、或いはリンやボロンを含有するシリコン系皮膜を、大気酸化や酸素量を制御した雰囲気中で熱処理することにより酸素

をシリコン系皮膜に導入させることができる。酸素量と熱処理温度、処理時間は含有させたい酸素濃度に拠る。

また、Siをターゲットとするスパッタリング装置や蒸着装置を用いて、製膜領域の雰囲気アルゴン(Ar)と酸素(O₂)のガス濃度により調整制御することにより、所望の酸素量を含む反応性スパッタリングSi膜や蒸着膜を形成することができる。さらには、SiOを直接ターゲットとするスパッタリングや蒸着によって、酸素含有割合を制御したSi膜を製膜することも可能である。この場合には、SiOと共にSi単体やSiO₂のターゲットも酸素濃度制御のために用いることができる。また、前記の製膜領域における雰囲気酸素ガス濃度制御を併用することで、さらに微量の酸素濃度含有Si製膜制御が可能となる。

[0029] 第1の実施の形態に係る負極において、シリコン系活物質皮膜の下層(シリコン系活物質皮膜の下層にリンまたはボロンの層が形成される場合はその下層)に、耐熱性または耐熱バリア性を有する層、防錆層、およびシランカップリング処理層の各処理層を形成すると、活物質形成までの経時劣化や製膜時高温の耐熱性を保持し、形成された負極活物質皮膜と集電体表面との密着性が向上する。また、集電体基材成分の銅と活物質が拡散合金化しないので、これによる充放電容量の低下を防止することができ、本来有するシリコンの高い比容量を得ることができる。特に、亜鉛層の上層にニッケル層を有する耐熱性バリア皮膜を形成すると拡散合金化を防止する。

[0030] 当該耐熱性層または耐熱性バリア皮膜は、銅箔表面を覆い、集電体銅箔の銅と負極活物質であるシリコンが相互に容易に混じり合わないよう、両者の間に形成される少なくとも1層の皮膜であり、また、集電体銅箔上に形成するシリコン製膜時の高温や、2次電池として使用される間の環境温度と長期経時に対しても、集電体成分の銅のシリコン活物質中への拡散合金化を抑制または防止する皮膜とも定義できる。銅の拡散を抑え、ある程度汎用的な耐熱性元素としては、亜鉛やニッケル、コバルト、スズなどがある。スズのようなリチウムと合金化する元素を用いる場合には、それ自体が活物質とし

て機能するので注意が必要になり、銅とも容易に拡散化合物を形成していく。当該耐熱性層または耐熱性バリア皮膜は、少なくともニッケル主体または亜鉛主体の層から構成される層であり、バリア性を完備する必要のない耐熱性層の場合には、銅箔上層のニッケル層と亜鉛層の順番は問わない。耐熱性バリア皮膜として、集電体基材成分である銅の活物質皮膜への拡散を防止する機能目的の場合には、銅箔上に亜鉛を形成し、その後にニッケル層を形成することが望ましい。これにより形成された亜鉛自体の活物質皮膜への拡散も抑えることができる。コバルトは、第1の実施の形態におけるニッケルと同様の合目的機能特性を有するが、ニッケルよりさらに高コストになり、経済性に劣る懸念がある。

[0031] 前記の完全なバリア性までを要求しない耐熱性層として、例えば、好適には、銅箔表面上に少なくともニッケルを含有する耐熱皮膜が形成され、銅箔面上層に存在している。前記の耐熱性層は、ニッケルの含有量が0.01～0.2 g/m²であることが望ましい。ニッケルの含有量が少なくでは耐熱性に劣り、多過ぎては集電体基材の銅箔表面の粗面形状を平滑化してしまい、活物質との密着性を却って低下させてしまうためである。さらに、ニッケルの上層には亜鉛が単層で存在するか、またはニッケルや銅箔の面上に拡散して耐熱性層が形成される必要がある。

亜鉛は極めて容易に銅に拡散合金化し、銅の酸化、特に高温酸化を防止する耐熱性を付与することができる。その総量は少な過ぎては前記の効果が小さく、多過ぎては銅の集電性を低下させたり、上層皮膜との間に濃化して却って密着性を低下させたりする場合があります。好適には0.003～0.05 g/m²の範囲である。亜鉛は前記のように銅への拡散によって耐熱性を付与するが、上層の活物質層への銅の拡散防止の点で不十分であり、自身拡散せず物理的遮蔽層として機能するニッケルを含有する層を形成することで、集電体成分の銅などを活物質中へ拡散させない耐熱性が達成される。なお、ニッケルと亜鉛皮膜の形成方法は、湿式法や乾式法などの各種の形成方法を用いることが可能であるが、経済性と均一均質皮膜が電解条件によって容易に

得られるため、公知の硫酸浴等を用いた電気めっき法が推奨できる。

[0032] さらに、前記の耐熱性バリア皮膜の好適な例としては、銅箔表面上に少なくとも亜鉛が形成され、銅箔面上層に拡散しているか、または亜鉛単層で銅箔面上に存在している。亜鉛は極めて容易に銅に拡散し、銅の酸化、特に高温酸化を防止する耐熱性を付与することができる。その総量は少な過ぎては前記の効果が小さく、多過ぎては銅の集電性を低下させたり、上層皮膜との間に濃化して却って密着性を低下させたりする場合があります、 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ の範囲に形成した方が望ましく、さらに好適には $0.003 \sim 0.07 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

さらに、亜鉛の上層にはニッケルを含有する耐熱皮膜が形成された構成が良好である。亜鉛は前記のように銅への拡散によって耐熱性を付与するが、その形成量が小さい場合には、上層の活物質層への銅および亜鉛自身の拡散防止の点で不十分であり、大きい場合には活物質層への拡散を生じて、充放電容量の低下を招く場合がある。また、自身は拡散し難い物理的バリア皮膜として機能するニッケルやコバルトなどの含有層を形成すると、集電体成分の銅などを活物質中へ拡散させない耐熱バリア性が向上する。例えば、前記の耐熱性バリア皮膜は、ニッケルの含有量が $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ であることが望ましく、少なくともはバリア性に劣り、厚過ぎては集電体銅箔表面の粗面形状を平滑化してしまい、活物質との密着性を低下させてしまうほか、皮膜割れを生じる可能性もあり、この場合には導電性と集電性を劣化させサイクル寿命を短くする。さらに、亜鉛とニッケル等の適度な形成量の組み合わせを用いることができる。なお、亜鉛とニッケル皮膜の形成方法は、前記耐熱性層同様に、公知の硫酸浴等を用いた電気めっき法が推奨できる。

[0033] 前記の耐熱性または耐熱性バリア処理層上には防錆処理を施しても良い。前記の集電体製造後すぐに活物質皮膜を形成するとは限らないためである。有機皮膜や無機皮膜誘電体によるパッシベーション機能を有する薄層を形成することにより防錆層は得られる。有機皮膜としては、伸銅品や圧延銅箔などに用いられるトリアゾール類のベンゾトリアゾールやトリルトリアゾール

のほか、チアゾール類、イミダゾール類、メルカプタン類、トリエタノールアミン類、などの水溶液またはアルコール含有溶媒に浸漬して得られる形成有機薄層が好適である。無機皮膜としては、クロム酸塩や重クロム酸塩の水溶液に浸漬、または電解処理によるクロム水和酸化物であるクロメート薄層が好適に用いられ、有機薄層と異なり耐熱性も良好である。集電体基材の銅箔製造から活物質皮膜形成までの間の、銅箔の環境劣化を防止すると共に、活物質製膜時における耐熱性にも資する。さらに、前記の防錆処理層上や耐熱性処理層上に、シランカップリング処理層を形成して、耐熱性処理層や集電体とシリコン系活物質皮膜との密着性を向上させることもできる。シランカップリング処理は、一般に、シランカップリング剤を溶解した水溶液に、前記の耐熱性処理層や防錆処理層を形成した集電体用銅箔を浸漬して行われる。シランカップリング剤は、その化学構造置換基から耐熱性処理層や防錆処理層に応じて好適なものを選択する。特に、クリロキシ系やエポキシ系などのシランカップリング剤が推奨される。

[0034] 以上の第1の実施の形態における負極を用いた2次電池は、容量が高く、充放電の繰り返しサイクルによっても充放電容量が低下しない特性が得られる。さらに、2次電池を構成する非水溶媒を用いる電解液に、フッ素を含有する非水溶媒を用いるか添加すると、さらに充放電による繰り返しを経ても容量が低下しない期間が延びて長寿命となる。フッ素含有溶媒は充電時、特に初めての充電処理の際のLiイオンとの合金化によるシリコン系皮膜の体積膨張を緩和するので、充放電による容量低下を抑制することができる。フッ素含有非水溶媒にはフッ素化エチレンカーボネートやフッ素化鎖状カーボネートなどを用いることができる。フッ素化エチレンカーボネートにはモノテトラフルオロエチレンカーボネート（4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、FEC）が、フッ素化鎖状カーボネートにはメチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、エチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートなどがあり、これらを単一または複数併用して電解液に添加して用いることができる。フッ素基はシリコンと結合し易く強固でも

あるので、Liイオンとの充電合金化による膨張の際にも皮膜を安定化させ膨張の抑制に寄与することができると思われる。このように、第1の実施の形態による負極、負極集電体、並びに非水溶媒電解液2次電池は、長期間に亘ってモバイル電子機器の駆動電源や電動工具ほかの産業用途に、或いは高エネルギーを必要とする電気自動車用途などに用いることができる。

[0035] (第2の実施の形態)

第2の実施の形態の2次電池用負極電極に用いられる集電体の基材(集電体基材)には銅箔が用いられる。充放電時にLiイオンの挿入脱離によって活物質が体積膨張収縮するので、180°Cの高温時引張試験において破断に至る伸び率が3%以上有する銅箔を用いることが好ましく、充放電による伸縮に追従できる意味で、より好適には破断に至る伸び率が5%以上の銅箔を用いる。さらには、集電体基材に使用する銅箔の引っ張り強度が300MPa~1000MPa(1GPa)の範囲にあることが望ましい。

また、集電体基材に用いられる銅箔については、表面が平滑ではなく、また光沢を有さず、少なくとも活物質を形成する表面が粗面を呈する銅箔のみを用いる。これらの粗面は、銅箔の片面に形成されていても、両面に形成されていてもよい。銅箔には、電解銅箔と圧延銅箔の2種類があり、圧延銅箔の場合にはそれ自体は両面光沢を有する平滑箔に相当するので、少なくとも活物質を形成する面には、例えば、エッチングやめっき等による粗面化処理が必要である。電解銅箔の両面光沢箔の場合にも同様である。

圧延銅箔は、例えば、純銅材料を溶解鑄造し、得られる鑄塊を、常法により、順に、熱間圧延、冷間圧延、均質化処理、および脱脂する工程により、所定の箔厚に製造することができる。電解銅箔は、プリント回路用銅箔原箔を銅箔の基材とすることができ、ステンレス製やチタン製の回転ドラムを硫酸と銅イオンを主体とする酸性電解液中にその一部を浸漬還元電解することにより電着される銅箔を連続的に剥離、巻き取ることにより製造される。所定箔厚は電解電流とドラム回転速度の設定により得られる。電解銅箔の場合には電着面側(回転ドラム面側)は常に光沢平滑面であるが、電解液面側は

粗面の場合と光沢平滑面の場合といずれの場合もある。粗面の場合にはそのまま第2の実施の形態にも用いることが可能であり、比較的好適に活物質形成面に用いることができる。いずれの銅箔も、その両面に活物質形成する場合には、少なくとも片面の粗面化処理が必要になる。前記の粗面化処理のうち、エッチングでは塩素イオン含有電解液による交流エッチング、めっきではプリント回路用銅箔において従来用いられている硫酸銅系電解液による限界電流密度前後の電流密度を用いた電解銅めっきにより微小銅粒子を生成電着させる粗化処理を用いることができる。第2の実施の形態の2次電池用負極の集電体に用いられる微細な表面形状を有する銅箔表面を得るには、特に後者が有効である。硫酸と銅を主成分とする水溶液において、通常の銅めっき液より銅濃度を低めに抑えた電解液に浸漬し、室温域で高めの電流密度にてカソード電解を行うことにより、微小銅粒子が銅箔表面上に還元生成、及び処理時間に応じて成長する（いわゆる、焼けめっき）。次いで、直ちに一般的な銅めっき、高めの銅濃度を有する硫酸銅系電解液を加熱した一般的な低めか中程度の電流密度にて電解めっきを行い、直前の生成銅粒子を銅箔表面に固着電着させる。以上の2段階の電解処理における、銅濃度や成分、液温、および電流密度と電解時間等を調整することにより、微細表面形状を有する集電体用の銅箔を製造することができる。

[0036] 第2の実施の形態負極において集電体銅箔上に形成される活物質は、シリコンを主体とする物質で構成され、少なくともシリコンを含むシリコン系活物質皮膜である。大面積製膜が経済的に可能な各種のCVD（化学的気相成長）法やEB（電子ビーム）蒸着法により均一で均質な皮膜を集電体表面上に形成することができる。前記の集電体粗面上に $0.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ （単位面積あたりの質量で $1\sim 14\text{g}/\text{m}^2$ ）の厚さが形成され、皮膜形成後の表面粗さ R_z （JIS B0601-1994に示される十点平均粗さ）が $2\sim 20\mu\text{m}$ を示し、粗面の局部山頂の間隔 S （前記のJIS B0601-1994）の3点平均値が $0.005\sim 0.014\text{mm}$ であり、かつ、粗面凹凸の平均間隔 S_m （前記のJIS B0601-1994）の3点平均値が

0.015~0.040mmを有する粗面形状であることを必要とする。このような表面形状を有するシリコン系活物質皮膜を0.5~6 μ m厚さに形成すると、第2の実施の形態の効果が基本的に得られる。微細均一な凹凸粗面形状を有する活物質皮膜表面を維持しているため、Liイオンとの充放電の合金化・脱合金化反応に際して、大きな実表面積で反応することができ、充放電の繰り返しによっても大きな比容量の低下が少ないので、第2の実施の形態の負極や負極集電体を用いた2次電池は、長期に亘って使用することができる。ここで、 R_z の上限を20 μ mと規定するのは、活物質自体が小さな皮膜厚さで高容量を有するにもかかわらず、余りに大きな凹凸の高さを有する負極になれば、薄膜電極としての効果がなくなるためである。大きな凹凸は、大きな凹凸を有する負極電極自体の性能を落とすものではないが、2次電池の最終形態である円筒型や角型、或いはモジュール製品の場合には、全体の総容量が小さくなってしまう可能性があり、薄膜負極の効果を確保するために上限厚さを制限する必要がある。

[0037] 前記のシリコン系活物質皮膜を形成したのちの表面粗さを得るために、或いは第2の実施の形態に適した2次電池用負極を得るために、集電体表面が少なくとも活物質を形成する表面の表面粗さ R_z が2~20 μ mであり、前記の粗面の局部山頂の間隔 S が0.004~0.015mmの間隔を有し、かつ粗面凹凸の平均間隔 S_m が0.015~0.035mmを示す表面形状を有する集電体銅箔を用いることができる。その表面は粗面形状であり、平滑ではなく光沢も有しない。このような銅箔を用い、表面に前記の厚さのシリコン系活物質を形成することで第2の実施の形態の負極が得られるが、集電体表面粗さと形成するシリコン系活物質皮膜の厚さの関係を考慮する必要がある。すなわち、小さな表面粗さを有する集電体銅箔表面に余りに厚い活物質皮膜を形成すると、銅箔粗面を平滑化することに繋がるので、形成後の表面粗さが小さくなることもあり注意を要する。厚めの皮膜を必要とする用途には、表面粗さの大きめの銅箔を集電体に用いる必要がある。しかしながら、 R_z の上限を、前記同様薄膜電極としての目的から膜厚制限を設ける必

要があり、活物質皮膜形成後と同じ $20\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。他方、形成する皮膜厚さは、2次電池における実容量仕様を考慮しても決められる。薄過ぎては容量が小さ過ぎて現実的でなく、また厚過ぎると集電体粗面が平滑化されてしまい、充放電サイクル寿命が低下してしまう。無停電電源やエンジン始動補助電源、ハイブリッド自動車などの高出力用途2次電池に適用可能である下限として、 $0.5\mu\text{m}$ 程度、また高エネルギーを必要とする高容量タイプ用途にも十分な実容量仕様を満たす、 $6\mu\text{m}$ 程度が上限厚とすることができる。従って、前記の形成活物質表面の表面粗さの範囲が得られるように、用いる集電体銅箔表面粗さと形成活物質皮膜厚さを考慮することにより設計される。

[0038] 第2の実施の形態において、集電体銅箔上に直接的に形成される、シリコンを主体とする負極活物質皮膜は次のように形成される。ひとつの製膜方法にCVD（化学的気相成長）法が挙げられる。例えば、プラズマCVD（PECVD、特にVHF使用）や触媒CVD（Cat-CVD、ホットワイヤCVD）が好適に用いられるほか、今後期待されるLPCVDや大気圧プラズマCVDを用いることも将来可能と思われる。また、蒸着法を用いることも可能であり、特に大面積製膜が可能な電子ビーム（EB）蒸着法が経済的であり好適である。主にCVD系製膜法に拠ったシリコン製膜層には水素化シリコンが含まれ、シリコン基の1または2の結合手に水素が結合したSiHまたはSiH₂が主に含まれ、その結合濃度は概略0.1~12原子%程度であり、水素濃度として0.1原子%以上含まれ、製膜方法により、またその製膜条件、例えば、製膜温度とシリコン原料によって含有割合は相違し、主に基材集電体銅箔の保持温度とシリコン原料によって制御することができる。特に、PE-またはCat-の各CVD法においては、主原料のモノシランガスの供給量や、加えることができる水素ガスの供給割合によっても制御することができる。水素化シリコン、シリコンへの水素基の導入によって、シリコン単体の場合に比較して、柔軟性に優れた構造となり、負極活物質であるシリコンが、充電時にLiイオンを受け入れ合金化する際の体積

膨張に対して、シリコン系皮膜自体が割れや欠陥を生じてイオンの移動や導電経路が断たれたり、その一部が集電体から脱離したりするのを抑止することができるようになる。さらに、水素化シリコンは、シリコン系皮膜に不可避免的に存在する未結合手（ダングリングボンド）の欠陥を水素終端しているので、不安定なシリコン欠陥の減少に繋がり、前記の導電経路に欠陥が生じるのを抑止する。シリコン系活物質はシリコンを主体とし、前記の水素のほか不可避免的に含まれる物質から成り、特に何らかの特性向上効果を生ずる場合のほかは、原則として合金化成分など他の元素は含まないことが望ましい。

[0039] 第2の実施の形態においては、さらにシリコン系活物質皮膜の下層または上層の少なくとも一方に、リンまたはボロンを含有する層を形成すると、シリコン自体の乏しい導電性が向上し、充電時のLiイオンのシリコンとの合金化、および放電時のLiイオンの脱離時の層内外への移動を容易にする。特に、シリコン系皮膜の下層にリンを形成し、かつ上層にボロンを形成すると、充電時Liイオンのシリコン系皮膜への侵入合金化が充分に行われる。また、シリコン系皮膜下層にボロンを形成し、かつ上層にリンを形成した構成は、充電後にシリコン系皮膜と合金化して存在するLiイオンを、放電時のLiイオンのシリコン系皮膜からの脱合金化による放出を容易にし、放出できずシリコン系皮膜内に残存して、充電しながら放電できない電気量の損失、不可逆容量を生ずるのを抑止する。シリコン系皮膜自体の導電性を規定するものではないが、瞬時に高出力放電を必要とする用途や高速充電時などの高レート条件を考慮すると、 10^{-2} S/cm 以上の導電性を有することが望ましい。シリコン系皮膜自体にリンやボロンをドーピングして導電性を上げることも可能である。リンやボロンをドーピングしたシリコン系皮膜、及び上層にリンまたはボロンを形成したシリコン系皮膜は、シリコンの酸化膜生成を抑制するので、酸素とLiイオンの結合による不可逆容量の増加、すなわち充放電容量低下を防ぐことができる。

[0040] 他方、リンをドーピングしたシリコン系皮膜に酸素を含有させると、初期の充

放電効率は低下するものの、充放電繰り返しのサイクル寿命が向上する。前記のリンの効果に加え、酸素の導入またはシリコンの酸化によって、充放電時リチウムの合金化、脱合金化による体積変化が抑制される効果と推定される。シリコン系皮膜全体に対するリンの含有量は0.1原子%以上30原子%以下が望ましく、好ましくは0.5原子%以上10原子%以下である。リンが0.1原子%未満では導電性向上やLiイオンのシリコン中への侵入、脱離への効果発現が小さく、30原子%を超えるとシリコンに対して過剰な導入量となり過ぎて、リン自体のLiイオンとの挿入脱離まで生じることもあり、却って挿入脱離に障害を生ずるようになる。

シリコン系皮膜全体に対する酸素の含有量は1原子%以上50原子%以下が好ましく、充放電効率とサイクル性能やリン濃度との関係から選択される。1原子%未満ではLiイオンの挿入脱離による体積変化抑制効果が認められず、50原子%を超える導入濃度では、シリコン量に対して過剰となり過ぎて、活物質の厚さや体積が増大したり、充放電容量が小さくなったり、或いは酸素とLiイオンとの結合量増加による初期不可逆容量が大きくなったりして、正極とのバランスが崩れて、二次電池とすることができない。

[0041] シリコンにリンをドーピングするには例えばフォスフィンガスなどを、ボロンをドーピングする場合にはジボランなどの原料ガスを、前記のモノシランガスなどのシリコン原料ガスや水素の供給量を基準に、含有濃度に応じて同様に連続供給させながら製膜することができる。

[0042] また、前記のシリコン系皮膜、或いはリンやボロンを含有するシリコン系皮膜を、大気酸化や酸素量を制御した雰囲気中で熱処理することにより酸素をシリコン系皮膜に導入させることができる。酸素量と熱処理温度、処理時間は含有させたい酸素濃度に拠る。他の酸素を導入したシリコン系皮膜の製膜方法として、スパッタリングや酸素を導入した真空蒸着などに拠ることもできる。

[0043] 第2の実施の形態に係る負極において、シリコン系活物質皮膜の下層、または集電体銅箔の粗面上に、耐熱性を有し、かつ防錆、並びにシランカップ

リングの各処理層を形成すると、活物質形成までの経時劣化や製膜時高温の耐熱性を保持し、活物質皮膜と集電体表面との密着性が向上する。また、集電体成分の銅と活物質の拡散合金化を抑制するので、これによる充放電容量の低下を防止することができる。

[0044] 当該耐熱性層は、集電体基材の成分である銅と負極活物質であるシリコンが相互に混じり合うことを抑制する、両者の間に形成される少なくとも1層の皮膜であり、銅箔表面に覆われる。好適には、銅箔表面上に少なくともニッケルを含有する耐熱皮膜が形成される。自身拡散せず、物理的遮蔽層として機能するニッケルを含有する層を形成することで、シリコン系皮膜製膜時の高温暴露や長期経時における、集電体基材の成分である銅の活物質中への拡散を抑制する耐熱性が達成される。前記の耐熱性層がニッケルを含む量が $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であることが望ましく、少なくともは耐熱性に劣り、多過ぎるとは集電体の銅箔表面の粗面形状を平滑化してしまい、活物質との密着性を却って低下させてしまうためである。

また、銅箔粗面上か、または前記ニッケルの上層に、少なくとも亜鉛を形成する方法も好適である。亜鉛は、銅箔面上層に拡散しているか、または亜鉛単層で銅箔面上またはニッケル皮膜上に存在している。亜鉛は極めて容易に銅に拡散合金化し、またはニッケル上に存在し、銅やニッケルの酸化、特に高温酸化を防止する耐熱性を付与することができる。その総量は少な過ぎるとは前記の効果が小さく、多過ぎるとは銅やニッケルの集電性を低下させたり、上層皮膜との間に濃化して却って密着性を低下させたりする場合があります、好適には $0.003 \sim 0.05 \text{ g/m}^2$ の範囲である。亜鉛は前記のように銅やニッケルへの拡散や表層への存在によって耐熱性を付与するが、亜鉛が多過ぎると、上層活物質層への亜鉛自身の拡散もあるので、考慮が必要である。また、亜鉛形成後にニッケルを含む層を形成する組み合わせも好適である。なお、ニッケルと亜鉛の形成方法は、湿式法や乾式法などの各種の形成方法を用いることが可能であるが、経済性と均一均質皮膜が電解条件によって容易に得られるため、公知の硫酸浴等を用いた電気めっき法が推奨できる。

また、第2の実施の形態においても、耐熱性層に代えて、第1の実施の形態で使用した耐熱性バリア皮膜を使用してもよい。耐熱性バリア皮膜は、ニッケルを0.01~0.5 g/m²含有する層または亜鉛を0.001~0.1 g/m²含有する層の少なくとも一方を有する。

[0045] 前記の耐熱性層上か、または集電体銅箔粗面上に形成される防錆処理層は、有機皮膜や無機皮膜誘電体によるパッシベーション機能を有する薄層が用いられる。防錆層は、集電体銅箔製造から活物質皮膜形成までの間の、銅箔の環境劣化を防止すると共に、活物質製膜時における耐熱性にも資する。有機皮膜としては、伸銅品や圧延銅箔などに用いられるトリアゾール類のベンゾトリアゾールやトリルトリアゾールのほか、チアゾール類、イミダゾール類、メルカプタン類、トリエタノールアミン類、などの水溶液またはアルコール含有溶媒に浸漬して得られる形成有機薄層が好適である。無機皮膜としては、クロム酸塩や重クロム酸塩の水溶液に浸漬、または電解処理によるクロメート薄層が好適に用いられ、有機薄層と異なり耐熱性も良好である。

[0046] さらに、前記の防錆処理層上か、または耐熱性層上、或いは集電体粗面上に、シランカップリング処理層を形成すると、耐熱性処理層や集電体とシリコン系活物質皮膜との密着性と耐食性が向上する。シランカップリング処理は、一般に、シランカップリング剤を溶解した水溶液に、前記の耐熱性や防錆の処理層を形成した集電体用銅箔を浸漬して行われる。シランカップリング剤は、その化学構造置換基から耐熱性や防錆層に応じて好適なものを選択する。特に、クリロキシ系やエポキシ系などのシランカップリング剤が推奨される。

[0047] 以上の第2の実施の形態における負極、または集電体を用いた負極で構成される2次電池は、容量が高く、充放電の繰り返しサイクルによっても充放電容量が低下しない特性が得られる。2次電池を構成する非水溶媒を用いる電解液に、フッ素を含有する非水溶媒を用いるか添加すると、さらに充放電による繰り返しを経ても容量が低下しない期間が延びて長寿命となる。フッ素含有溶媒は、充電時のLiイオンとの合金化によるシリコン系皮膜の体積

膨張を緩和するので、充放電による容量低下を抑制することができる。フッ素含有非水溶媒にはフッ素化エチレンカーボネートやフッ素化鎖状カーボネートなどを用いることができる。フッ素化エチレンカーボネートにはモノテトラフルオロエチレンカーボネート（4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、FEC）が、フッ素化鎖状カーボネートにはメチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、エチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートなどがあり、これらを単一または複数併用して電解液に添加して用いることができる。フッ素基は、シリコンと結合し易く強固でもあるので、Liイオンとの充電合金化による膨張の際にも皮膜を安定化させ膨張の抑制に寄与することができると思われる。このように、第2の実施の形態による負極、負極集電体、並びに非水溶媒電解液2次電池は、長期間に亘ってモバイル電子機器の駆動電源や電動工具ほかの産業用途に、或いは高エネルギーを必要とする電気自動車用途などに用いることができる。

[0048]（第3の実施の形態）

第3の実施の形態の2次電池用負極電極に用いられる集電体の基材（集電体基材）には銅箔が用いられる。充放電時にLiイオンの挿入脱離によって活物質が体積膨張収縮するので、180°Cの高温時引張試験において破断に至る伸び率が3%以上有する銅箔を用いることが好ましく、充放電による伸縮に追従できる意味で、より好適には破断に至る伸び率が5%以上の銅箔を用いる。さらには、集電体基材に使用する銅箔の引っ張り強度が300MPa~1000MPa（1GPa）の範囲にあることが望ましい。

また、集電体基材に用いられる銅箔については、表面が平滑ではなく、また光沢を有さず、少なくとも活物質を形成する表面が粗面を呈する銅箔のみを用いる。これらの粗面は、銅箔の片面に形成されていても、両面に形成されていてもよい。銅箔には、電解銅箔と圧延銅箔の2種類があり、圧延銅箔の場合にはそれ自体は両面光沢を有する平滑箔に相当するので、少なくとも活物質を形成する面には、例えば、エッチングやめっき等による粗面化処理が必要である。電解銅箔の両面光沢箔の場合にも同様である。

圧延銅箔は、例えば、純銅材料を溶解鑄造し、得られる鑄塊を、常法により、順に、熱間圧延、冷間圧延、均質化処理、および脱脂する工程により、所定箔厚に製造することができる。電解銅箔は、プリント回路用銅箔原箔を銅箔の基材とすることができ、ステンレス製やチタン製の回転ドラムを硫酸と銅イオンを主体とする酸性電解液中にその一部を浸漬還元電解することにより電着される銅箔を連続的に剥離、巻き取ることにより製造される。所定箔厚は電解電流とドラム回転速度の設定により得られる。電解銅箔の場合には回転ドラム面電着面側（回転ドラム面側）は常に光沢平滑面であるが、電解液面側は粗面の場合と光沢平滑面の場合といずれの場合もある。粗面の場合にはそのまま第3の実施の形態にも用いることが可能であり、比較的好適に活物質形成面に用いることができる。いずれの銅箔も、その両面に活物質形成する場合には、少なくとも片面の粗面化処理が必要になる。前記の粗面化処理のうち、エッチングでは塩素イオン含有電解液による交流エッチングや、めっきではプリント回路用銅箔において常法の、硫酸銅系電解液による限界電流密度前後の電流密度を用いた電解銅めっきにより、微小銅粒子を生成電着させる粗化処理を用いることができる。第3の実施の形態の2次電池用負極の集電体に用いられる微細な表面形状を有する銅箔表面を得るには、特に後者が有効である。硫酸と銅を主成分とする水溶液において、通常の銅めっき液より銅濃度を低めに抑えた電解液に浸漬し、室温域で高めの電流密度にてカソード電解を行うことにより、微小銅粒子が銅箔表面上に還元生成、及び処理時間に応じて成長する（いわゆる、焼けめっき）。次いで、直ちに一般的な銅めっき、高めの銅濃度を有する硫酸銅系電解液を加熱した一般的な低めか中程度の電流密度にて電解めっきを行い、直前の生成銅粒子を銅箔表面に固着電着させる。以上の2段階の電解処理における、銅濃度や成分、液温、および電流密度と電解時間等を調整することにより、微細表面形状を有する集電体用の銅箔を製造することができる。

[0049] 第3の実施の形態の負極に用いられ、集電体銅箔上に形成される活物質は、シリコンを主体とする物質で構成され、少なくともシリコンを含むシリコ

ン系皮膜である。大面積製膜が経済的に可能な、各種のCVD（化学的気相成長）法やEB（電子ビーム）蒸着法により、均一で均質な皮膜を集電体表面上に形成することができる。前記の集電体銅箔の微細粗面上に、 $0.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ （単位面積あたりの質量で $1\sim 14\text{g}/\text{m}^2$ ）の厚さのシリコン系皮膜が形成され、皮膜形成後の表面の電気二重層容量の逆数が $0.1\sim 3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ を有することを必要とする。これにより第3の実施の形態の効果が基本的に得られる。

[0050] 前記のシリコン系活物質皮膜を形成したのちの負極表面の電気二重層容量の逆数を得るために、集電体表面が少なくとも活物質を形成する表面の電気二重層容量の逆数が $0.03\sim 0.1\text{cm}^2/\mu\text{F}$ を有する銅箔を用いると、その特徴が得られやすくなる。さらにこの銅箔は、少なくとも活物質形成面が平滑でないか、または光沢を有しない、表面粗さ（JIS B0601-1994年版 十点平均粗さ） R_z が $1.5\mu\text{m}$ 以上の粗面を有する銅箔である。表面が粗面形状でなく、平滑であるか光沢を有する銅箔を用いると、製膜した活物質シリコンが一部剥離する場合があることから、前記の粗面の銅箔を集電体基材に用いることが望ましい。このような第3の実施の形態の集電体銅箔を用い、表面に前記の厚さのシリコン系活物質を形成することで第3の実施の形態の負極が得られるが、集電体表面の粗面形状と表面積の指標に相当する表面の電気二重層容量の逆数と、形成するシリコン系活物質皮膜の厚さの関係は考慮する必要がある。すなわち、第3の実施の形態の集電体銅箔の大きな実表面積を有する微細粗面形状に、厚い活物質皮膜を形成すると、粗面を平滑化することに繋がるので、活物質形成後の表面の電気二重層容量が小さく（その逆数が大きく）なることがあり、注意を要する。厚めの皮膜を必要とする用途には、電気二重層容量の小さめで、かつ、表面粗さの大きな銅箔を用いることが望ましい。他方、形成する皮膜厚さは、2次電池における実容量仕様を考慮しても決められる。活物質皮膜が薄過ぎては容量が小さくなり過ぎて現実的でなく、また厚過ぎると集電体表面が平滑化されてしまい、その実表面積が小さくなるので、充放電の反応サイトや表面

積が小さくなり、結果としてサイクル寿命の低下に繋がる。無停電電源やエンジン始動補助電源、ハイブリッド自動車などの高出力用途 2 次電池に適用可能である下限厚さとして $0.5 \mu\text{m}$ 程度とすることができ、この場合には、 $0.1 \text{ cm}^2 / \mu\text{F}$ 程度の銅箔表面の電気二重層容量逆数の上限仕様とすることができる。厚さの上限は、高エネルギー高容量仕様用途の実容量を満足する $6 \mu\text{m}$ 程度まで可能であり、この場合には $0.03 \text{ cm}^2 / \mu\text{F}$ 程度を電気二重層容量逆数の下限仕様とする銅箔を用いることができる。また、集電体銅箔表面の電気二重層容量逆数と前記の活物質皮膜形成表面の電気二重層容量逆数の関係は、同種のシリコン系活物質皮膜群の中では、形成皮膜厚等を考慮すればおよそその関連が認められる。従って、前記の形成活物質表面の電気二重層容量逆数 $0.1 \sim 3 \text{ cm}^2 / \mu\text{F}$ の範囲が得られるように、用いる集電体銅箔表面の電気二重層容量の逆数と形成活物質皮膜厚さ等を考慮することにより設計される。

[0051] 第 3 の実施の形態において、集電体銅箔上に直接的に形成される、シリコンを主体とする負極活物質皮膜は次のように形成される。ひとつの製膜方法に CVD（化学的気相成長）法が挙げられる。例えば、プラズマ CVD（PECVD、特には VHF 使用）や触媒 CVD（Cat-CVD、ホットワイヤ CVD）が好適に用いられるほか、今後期待される LPCVD や大気圧プラズマ CVD を用いることも将来可能と思われる。また、蒸着法を用いることも可能であり、特には大面積製膜が可能な EB（電子ビーム）蒸着法が経済的であり好適である。CVD 系の製膜法に拠ったシリコン製膜層には水素化シリコンが含まれ、シリコン基の 1 または 2 の結合手に水素が結合した SiH または SiH_2 が主に含まれ、その結合濃度は概略 $0.1 \sim 12$ 原子%程度であり、水素濃度として 0.1 原子%以上含まれる。製膜方法により、またその製膜条件、例えば、製膜温度とシリコン原料によって含有割合は相違し、主に基材集電体銅箔の保持温度とシリコン原料によって制御することができる。特に、PECVD 法または Cat-CVD 法においては、主原料のシランガスの供給量や、加えることができる水素ガスの供給割合によって

も制御することができる。水素化シリコン、シリコンへの水素基の導入によって、シリコン単体の場合に比較して、柔軟性に優れた構造となり、負極活物質であるシリコンが、充電時にLiイオンを受け入れ合金化する際の体積膨張に対して、シリコン系皮膜自体が割れや欠陥を生じてイオンの移動や導電経路が断たれたり、その一部が集電体から脱離したりするのを抑止することができるようになる。さらに、水素化シリコンは、シリコン系皮膜に不可避免的に存在する未結合手（ダングリングボンド）の欠陥を水素終端しているので、不安定なシリコン欠陥の減少に繋がり、前記の導電経路に欠陥が生じるのを抑止する。シリコン系活物質はシリコンを主体とし、前記の水素のほか不可避免的に含まれる物質から成り、特に何らかの特性向上効果を生ずる場合のほかは、原則として合金化成分など他の元素は含まないことが望ましい。このようなシリコン系活物質皮膜が前記の集電体銅箔表面に、0.5～6 μm厚さが形成される。

[0052] 第3の実施の形態においては、さらにシリコン系活物質皮膜の下層または上層の少なくとも一方に、リンまたはボロンを含有する層を形成すると、シリコン自体の乏しい導電性が向上し、充電時のLiイオンのシリコンとの合金化、および放電時のLiイオンの脱離時の層内外への移動を容易にする。特に、シリコン系皮膜の下層にリンを形成し、かつ上層にボロンを形成すると、充電時にLiイオンのシリコン系皮膜への侵入合金化が充分に行われる。また、シリコン系皮膜下層にボロンを形成し、かつ上層にリンを形成した構成は、充電後にシリコン系皮膜と合金化して存在するLiイオンを、放電時のLiイオンのシリコン系皮膜からの脱合金化による放出を容易にし、放出できずシリコン系皮膜内に残存して、充電しながら放電できない電気量の損失、不可逆容量を生ずるのを抑止する。シリコン系皮膜自体の導電性を規定するものではないが、瞬時に高出力放電を必要とする用途や高速充電時などの高レート条件を考慮すると、 10^{-2} S/cm 以上の導電性を有することが望ましい。シリコン系皮膜自体にリンやボロンをドーピングして導電性を上げることも可能である。リンやボロンをドーピングしたシリコン系皮膜、及び上層

にリンまたはボロンを形成したシリコン系皮膜は、シリコンの酸化膜生成を抑制するので、酸素とLiイオンの結合による不可逆容量の増加、すなわち充放電容量低下を防ぐことができる。

[0053] 他方、リンをドーピングしたシリコン系皮膜に酸素を含有すると、初期の充放電効率は低下するものの、充放電繰り返しのサイクル寿命が向上する。前記のリンの効果に加え、酸素の導入またはシリコンの酸化によって、充放電時リチウムの合金化、脱合金化による体積変化が抑制される効果と推定される。シリコン系皮膜全体に対するリンの含有量は0.1原子%以上30原子%以下が望ましく、好ましくは0.5原子%以上10原子%以下である。リンが0.1原子%未満では導電性向上やLiイオンのシリコン中への侵入、脱離への効果発現が小さく、30原子%を超えるとシリコンに対して過剰な導入量となり過ぎて、リン自体のLiイオンとの挿入脱離まで生じることもあり、却って挿入脱離に障害を生ずるようになる。

シリコン系皮膜全体に対する酸素の含有量は1原子%以上50原子%以下が好ましく、充放電効率とサイクル性能やリン濃度との関係から選択される。1原子%未満ではLiイオンの挿入脱離による体積変化抑制効果が認められず、50原子%を超える導入濃度では、シリコン量に対して過剰となり過ぎて、活物質の厚さや体積が増大したり、充放電容量が小さくなったり、或いは酸素とLiイオンとの結合量増加による初期不可逆容量が大きくなったりして、正極とのバランスが崩れて、二次電池とすることができない。

[0054] シリコンにリンをドーピングするには例えばフォスフィンガスなどを、ボロンをドーピングする場合にはジボランなどの原料ガスを、前記のモノシランガスなどのシリコン原料ガスや水素の供給量を基準に、含有濃度に応じて同様に連続供給させながら製膜することができる。

[0055] また、前記のシリコン系皮膜、或いはリンやボロンを含有するシリコン系皮膜を、大気酸化や酸素量を制御した雰囲気中で熱処理することにより酸素をシリコン系皮膜に導入させることができる。酸素量と熱処理温度、処理時間は含有させたい酸素濃度に拠る。他の酸素を導入したシリコン系皮膜の製

膜方法として、スパッタリングや酸素を導入した真空蒸着などに拠ることもできる。

[0056] 第3の実施の形態に係る負極において、シリコン系活物質皮膜の下層、またはその下層に形成される場合のある、リンまたはボロンの下層、のいずれかに耐熱性で、かつ防錆、並びにシランカップリングの各処理層を形成すると、活物質形成までの経時劣化や製膜時高温の耐熱性を保持し、形成活物質皮膜と集電体表面との密着性が向上する。また、皮膜集電体成分の銅と活物質が拡散合金化しないので、これによる充放電容量の低下を防止することができる。

[0057] 当該耐熱性層は、集電体銅箔の銅と負極活物質であるシリコンが相互に混じり合うことを抑制する、両者の間に形成される少なくとも1層の皮膜であり、銅箔表面に覆われる。好適には、銅箔表面上に少なくともニッケルを含有する耐熱皮膜が形成される。自身拡散せず、物理的遮蔽層として機能するニッケルを含有する層を形成することで、シリコン系皮膜製膜時の高温暴露や長期経時における、集電体成分の銅の活物質中への拡散を抑制する耐熱性が達成される。前記の耐熱性層がニッケルを含む量が $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であることが望ましく、少なくともは耐熱性に劣り、多過ぎては集電体銅箔表面の粗面形状を平滑化してしまい、活物質との密着性を却って低下させてしまうためである。

また、銅箔粗面上か、または前記ニッケルの上層に、少なくとも亜鉛を形成する方法も好適である。亜鉛は、銅箔面上層に拡散しているか、または亜鉛単層で銅箔面上またはニッケル皮膜上に存在している。亜鉛は極めて容易に銅に拡散合金化し、またはニッケル上に存在し、銅やニッケルの酸化、特に高温酸化を防止する耐熱性を付与することができる。その総量は少な過ぎては前記の効果が小さく、多過ぎては銅やニッケルの集電性を低下させたり、上層皮膜との間に濃化して却って密着性を低下させたりする場合があります、好適には $0.003 \sim 0.05 \text{ g/m}^2$ の範囲である。亜鉛は前記のように銅やニッケルへの拡散や表層への存在によって耐熱性を付与するが、亜鉛が多

過ぎると、上層活物質層への亜鉛自身の拡散もあるので、考慮が必要である。また、亜鉛形成後にニッケルを含む層を形成する組み合わせも好適である。なお、ニッケルと亜鉛の形成方法は、湿式法や乾式法などの各種の形成方法を用いることが可能であるが、経済性と均一均質皮膜が電解条件によって容易に得られるため、公知の硫酸浴等を用いた電気めっき法が推奨できる。

また、第3の実施の形態においても、耐熱性層に代えて、第1の実施の形態で使用した耐熱性バリア皮膜を使用してもよい。耐熱性バリア皮膜は、ニッケルを0.01~0.5 g/m²含有する層または亜鉛を0.001~0.1 g/m²含有する層の少なくとも一方を有する。

[0058] 前記の耐熱性処理層上に形成される防錆処理層は、有機皮膜や無機皮膜誘電体によるパッシベーション機能を有する薄層が用いられる。防錆層は、集電体銅箔製造から活物質皮膜形成までの間の、銅箔の環境劣化を防止すると共に、活物質製膜時における耐熱性にも資する。有機皮膜としては、伸銅品や圧延銅箔などに用いられるトリアゾール類のベンゾトリアゾールやトリルトリアゾールのほか、チアゾール類、イミダゾール類、メルカプタン類、トリエタノールアミン類、などの水溶液またはアルコール含有溶媒に浸漬して得られる形成有機薄層が好適である。無機皮膜としては、クロム酸塩や重クロム酸塩の水溶液に浸漬、または電解処理によるクロム水和酸化物であるクロメート薄層が好適に用いられ、有機薄層と異なり耐熱性も良好である。

[0059] さらに、前記の防錆処理層上にシランカップリング処理層を形成すると、耐熱性処理層や集電体とシリコン系活物質皮膜との密着性が向上する。シランカップリング処理は、一般に、シランカップリング剤を溶解した水溶液に、前記の耐熱性や防錆の処理層を形成した集電体用銅箔を浸漬して行われる。シランカップリング剤は、その化学構造置換基から耐熱性や防錆層に応じて好適なものを選択する。特に、クリロキシ系やエポキシ系などのシランカップリング剤が推奨される。

[0060] 以上の第3の実施の形態における負極、または集電体を用いた負極で構成される2次電池は、容量が高く、充放電の繰り返しサイクルによっても充放

電容量が低下しない特性が得られる。２次電池を構成する非水溶媒を用いる電解液に、フッ素を含有する非水溶媒を用いるか添加すると、さらに充放電による繰り返しを経ても容量が低下しない期間が延びて長寿命となる。フッ素含有溶媒は、充電時のＬｉイオンとの合金化によるシリコン系皮膜の体積膨張を緩和するので、充放電による容量低下を抑制することができる。フッ素含有非水溶媒にはフッ素化エチレンカーボネートやフッ素化鎖状カーボネートなどを用いることができる。フッ素化エチレンカーボネートにはモノテトラフルオロエチレンカーボネート（４フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン、ＦＥＣ）が、フッ素化鎖状カーボネートにはメチル２，２，２トリフルオロエチルカーボネート、エチル２，２，２トリフルオロエチルカーボネートなどがあり、これらを単一または複数併用して電解液に添加して用いることができる。フッ素基はシリコンと結合し易く強固でもあるので、Ｌｉイオンとの充電時の合金化による膨張に対しても、皮膜を安定化させ膨張の抑制に寄与するとみられる。このように、第３の実施の形態による負極、負極集電体、並びに非水溶媒電解液２次電池は、長期間に亘ってモバイル電子機器の駆動電源や電動工具ほかの産業用途に、或いは高エネルギーを必要とする電気自動車用途などに用いることができる。

[0061] （本発明の２次電池用負極の好ましい作製例）

以下に本発明の２次電池用負極の好ましい作製例を、図面を参照して説明する。なお、本発明はこれらの作製例に限定されるものではない。

[0062] 図１は、本発明負極の第１の作製例を示す拡大模式断面図である。

集電体銅箔原箔１の山状粗面を、新たに粗面化処理をすることなくそのまま集電体基材として用いる。集電体銅箔原箔１の山状粗面は、例えば電解銅箔の電解液面側に形成された粗面が挙げられる。この表面に耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層２を形成したのち、シリコン系活物質皮膜３が設けられている。

[0063] 図２は、本発明負極の第２の作製例を示す拡大模式断面図である。

集電体銅箔原箔１の山状粗面に、さらに微細銅粒子４による粗面化処理を

施したものを基材として用いる。この表面に耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層 2 を形成したのち、シリコン系活物質皮膜 3 が設けられている。

[0064] 図 3 は、本発明負極の第 3 の作製例を示す拡大模式断面図である。

集電体銅箔原箔 5 の両面平滑または光沢の片方の面に、さらに微細銅粒子 4 による粗面化処理を施したものを基材として用いる。集電体銅箔原箔 5 の両面平滑または光沢の片方の面は、例えば圧延銅箔の面や、電解銅箔の回転ドラム面側の面などが挙げられる。この表面に耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層 2 を形成したのち、シリコン系活物質皮膜 3 が設けられている。

[0065] 図 4 は、本発明負極の第 4 の作製例を示す拡大模式断面図である。

集電体銅箔原箔 5 の両面平滑または光沢の両方の面に、さらに微細銅粒子 4 による粗面化処理を施したものを基材として用いる。この両方の粗面化表面に耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層 2 をそれぞれ形成したのち、それぞれの面にシリコン系活物質皮膜 3 が設けられており、図 3 の片面皮膜構成を両面に構成した形態である。なお、図 3、図 4 では、微細銅粒子 4 は一層のみ積層して描かれているが、実際に粗面化処理を施すと、微細銅粒子 4 は複数層に積層することが多い。

[0066] 図 1、図 2、図 3、および図 4 に示した本発明の 2 次電池用負極は、集電体基材を構成する所定の粗面を有する銅箔上に、耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層を設けたのちに、シリコン系活物質皮膜を形成しているため、集電体基材の銅成分が活物質に拡散合金化することなく良好な密着性を有するので、本来シリコンが有する高い容量を充放電に際して得ることができる。

実施例

[0067] (第 1 の実施形態についての実施例)

実施例 1-1 ~ 1-52、および比較例 1-1 ~ 1-14

以下に、第 1 の実施形態を実施例により詳細に説明する。本実施例では図

1～3に説明した片面皮膜構成の本発明例を示すが、これらに限定されることはなく、例えば、片面の皮膜形成処理を両面に施した、図4の両面皮膜形成形態においても同様に実施することができる。

[0068] (1) 実施例と比較例の試料作製

まず、試験評価用の本発明によるシリコン系負極試料と、これに用いる負極集電体、および比較に用いるシリコン系負極試料を以下のように作製した。

集電体銅箔に用いる銅箔原箔（表面処理していない銅箔基体）には、各種厚みの圧延銅箔（日本製箔製）と電解銅箔（古河電工製）を用いた。圧延箔原箔は両面光沢タイプ $12\mu\text{m}$ を、電解箔原箔は両面光沢タイプの $12\mu\text{m}$ 、並びに片面光沢タイプ $12\mu\text{m}$ と $18\mu\text{m}$ を使用した。これらの原箔の表面を粗面化する場合には、プリント回路用途銅箔において公知の硫酸銅系水溶液を用いた銅めっきである（a）銅微粒子成長めっき（限界電流密度以上か、それに近い高電流密度で行う、いわゆる焼けめっき）と（b）通常の銅平滑状めっき（付与微粒子が脱落しないように限界電流密度未満で行う、一般の銅めっき）、による粗化処理を行った。また、耐熱性層を設ける処理例として、（c）公知の硫酸ニッケル系めっき液を用いたニッケルめっき、または（d）公知の硫酸亜鉛系めっき液による亜鉛めっきを実施し、複層の場合にはニッケルめっき後に亜鉛めっきを行った。他方、耐熱性バリア皮膜を形成する例として複層を形成する場合には、亜鉛めっき後にニッケルめっきを行った。さらに、防錆処理には（e）ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬か、（f）三酸化クロム水溶液中での電解を用い、密着向上処理には（g）シランカップリング剤水溶液への浸漬処理とした。これらの銅箔を集電体として用いるため、シリコン系活物質を製膜する前に3ヶ月間室内保管をした。なお、これら集電体用銅箔の 180°C に5分間保持しての伸び率をテンシロン試験機による引張試験にて測定し、表面粗さ R_z をJIS B0601（1994年版）に従った触針式粗さ試験機（小坂研究所製）にて測定した。耐熱性層のニッケルと亜鉛量は、単位面積当たりの試料表面皮膜を溶解し

た水溶液を I C P（誘導結合プラズマ）発光分光分析することにより測定した。

シリコン系活物質皮膜の製膜を、下記（h）～（l）の方法により実施し、実施例 1-1～1-52、比較例 1-1～1-14 とした。シリコンの製膜は、予め求めた製膜速度に基づいた製膜厚さと製膜時間の関係から各試料に付き、所定時間製膜を行い、製膜後にサンプル断面の S E M（走査型電子顕微鏡）像観察から確認を行った。また、シリコンの製膜前後での単位面積当たりの質量測定から、負極活物質であるシリコン製膜量を求めた。製膜したシリコン系皮膜は、まず、F T - I R（フーリエ変換赤外分光光度計）を用いた赤外吸収スペクトル分析から水素の結合状態分析を行い、次いで、S I M S（二次イオン質量分析法）により水素濃度を測定した。以上の、まず（ア）耐熱性層としてニッケルめっき後に亜鉛めっきを形成した実施例を含む一連について、各試料に用いた集電体銅箔の仕様を表 1 に、また製膜前の室内保管後の外観異常と製膜仕様を表 2 に、それぞれ後掲した。次に（イ）耐熱性バリア皮膜形成実施例について述べる一連に付き、同様に各仕様を表 4 に、室内保管後の外観異常と製膜仕様を表 5 に、それぞれ後掲した。実施例 1-12 の製膜条件により製膜厚さを変えた実施例 1-53～1-55 を作製したのち、下記（m）の方法により酸素を導入した。後掲の試験評価結果と共に表 7 に示した。シリコン系活物質へ含有させたリンや酸素は前記の I C P 分析に拠った。

[0069] （a）粗化処理の焼けめっき：銅 30 g / d m³、硫酸 150 g / d m³ を主成分とする電解液中で、加温することなく、電流密度 10～20 A / d m² の範囲において、電解時間と共に適宜選択し、予め決定した所定の表面形状を得る条件によりカソード電解した。

[0070] （b）粗化処理の平滑状銅めっき：銅 70 g / d m³、硫酸 100 g / d m³ を主成分とし液温 40 °C に保った電解液中で、電流密度 5～10 A / d m² の範囲において、予め（a）の条件と共に決定した所定の表面形状を得る電解時間と共に適宜選択した条件によりカソード電解した。

- [0071] (c) ニッケルめっき液：硫酸ニッケル（6水和物） 160 g/dm^3 、ホウ酸 30 g/dm^3 、 1 A/dm^2 、の条件にて形成量に応じた時間を選定してカソード電解した。
- [0072] (d) 亜鉛めっき：亜鉛 10 g/dm^3 、 $\text{pH}12.0$ 、 1 A/dm^2 、の条件にてめっき量に応じためっき時間を適宜選択してカソード電解を行った。
- [0073] (e) 防錆処理1：1重量%ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬 (f) 防錆処理2： 70 g/dm^3 三酸化クロム水溶液、 $\text{pH}12$ 、 1 C/dm^3 、カソード電解 (g) シランカップリング処理：クリロキシ系シランカップリング剤（信越化学製） 4 g/dm^3 水溶液への浸漬
- [0074] (h) シリコン製膜法1、及びシリコンへのリンまたはボロンドープ方法：Cat-CVD装置（アネルバ社製、放電周波数 $13.56\sim 40\text{ MHz}$ ）により、モノシランガス 20 sccm （Standard cc/min.：標準条件体積流量）、集電体温度 250°C 、タングステン線触媒体温度 1800°C 、を基本条件として、製膜厚さに応じて適宜製膜時間を選択した。リンをドープしながら製膜する場合にはフォスフィンガス 10 sccm を、またボロンをドープする場合にはジボランガスを、それぞれモノシランガスと同時に供給しながら製膜した。またシリコン系皮膜の上層または下層に、リンまたはボロンを含有する層を形成する場合には、前記のリンまたはボロンをドープする製膜方法に拠って製膜した。試料によっては、前記のシランガス等の原料ガスに水素ガスをさらに同時に供給して製膜した。水素ガスとモノシランガスの供給濃度比 $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ 、すなわち水素希釈比を変えて、水素化シリコン含有割合の異なるシリコン系活物質皮膜を形成した。
- [0075] (i) シリコン製膜法2：シャワーヘッド構造のプラズマ電極を備えた平行平板型CVD（PECVD）装置（放電周波数 60 MHz ）により、集電体温度 200°C 、水素希釈比=0のシランガス 100 sccm 単独供給濃度を標準条件として、前記同様に水素希釈比を変えて製膜した。
- (j) シリコン製膜法3：EB（電子ビーム）ガンとシリコン蒸発源を備え

た蒸着装置（アルバック社製）により、高純度シリコン原料をEBにより200W加熱昇華させて集電体上に堆積させた。ここでは、水素ガス供給等による水素存在雰囲気とはしなかった。

（k）シリコン製膜法4：高純度シリコン原料、スパッタカソードを備えたスパッタリング装置（アルバック社製）により、アルゴンガス（スパッタガス）80sccm、高周波出力1kWにて集電体上に付着形成させた。

（l）シリコン製膜法5：高純度シリコン原料、抵抗加熱源を備えた真空蒸着装置（アルバック社製）により、原料を抵抗加熱溶融揮発させて製膜させた。

[0076] （m）酸化処理：大気中100℃にて加熱処理を導入酸素濃度に応じて所定時間実施した。

[0077] （2）試料の試験評価

次に、前記のように作製した、本発明によるシリコン系負極試料、および比較に用いるシリコン系負極試料の試験評価を、次のように実施した。

前記の負極試料を20mm径に打ち抜き、これを試験極とし、リチウム箔を対極と参照極に用いた3極式セルを、非水溶媒電解液に、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を3：7の容量比の溶媒に、1Mの六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させた電解液を用いて、湿度7%以下の乾燥雰囲気25℃に密閉セルとして組み立てた。但し、一部の実施例では、フッ素をその化学構造に含む非水溶媒である、フルオロエチレンカーボネート（FEC）とメチルトリフルオロエチルカーボネート（MFEC）を1：3の容量比を有する溶媒を用いた。初回充電処理は、0.1Cレート定電流で、リチウムの酸化還元電位を基準として+0.02Vの電位まで行い、このとき得られた初回充電容量を各試料に付き試験測定し、活物質シリコンの単位質量あたりに換算した。これに続く、初回放電処理には、0.1Cレート定電流で、前記の同じリチウム電位基準に対して1.5Vまで放電させ、同様にその初回放電容量をそれぞれに付き測定し、シリコン単位質量あたりに換算した。また、先に測定しておいたシリコン活物質

の製膜質量と放電電流量から、初回の実放電容量値を求めた。初回充放電処理終了後に、充放電レートを0.2Cとして、前記の初回充放電処理の各終了電位まで、充放電を繰り返すサイクルを50回実施した。50サイクル終了時の放電容量をそれぞれの試料に付き求め、単位質量あたりに換算した。以上の、初回の充放電容量と実放電容量値、並びに50サイクル後の放電容量値を、(ア)耐熱性層を含む一連の試料については表3に、(イ)耐熱性バリア皮膜については表6に、それぞれ後掲して示した。実施例1-5、1-12、1-53~1-55のサンプルについては、充電容量を1000mAh/gに規制して、前記同様に放電させる容量規制による充放電サイクル試験を1千サイクル実施して、表7に示した。

[0078]

[表1]

No.	集電体銅箔									
	製法と箔厚(μm)	原箔タイプ	粗化処理実施有無	活物質形成面外観	180°C伸び率(%)	表面粗さ Rz(μm)	耐熱性層 (g/m ²)		防錆処理層	密着向上処理層
							1層目Ni	2層目Zn		
実施例1-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	3.0	0.015	0.01	ベンゾトリアゾール	シランカップリング
比較例1-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	0.8	0.015	0.01	ベンゾトリアゾール	シランカップリング
実施例1-2	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	1.3	0.016	0.007	クロメート	シランカップリング
実施例1-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	1.5	0.016	0.007	クロメート	シランカップリング
実施例1-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	3.9	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
比較例1-2	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	3.9	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.2	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
比較例1-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.2	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.1	2.2	0.015	0.011	クロメート	シランカップリング
実施例1-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	3.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-8	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	3.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
比較例1-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	3.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-9	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
比較例1-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
比較例1-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
実施例1-10	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
比較例1-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
実施例1-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	4.0	0.01	0.006	クロメート	シランカップリング
実施例1-12	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
比較例1-8	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.1	2.0	0.013	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-13	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
比較例1-9	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.4	0.009	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-14	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
比較例1-10	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-15	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-16	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-17	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	3.5	0.01	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-18	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	2.5	0.008	0.05	クロメート	シランカップリング
実施例1-19	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.011	0.05	クロメート	シランカップリング
実施例1-20	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	3.7	—	0.04	クロメート	シランカップリング
実施例1-21	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	—	0.06	クロメート	シランカップリング
実施例1-22	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.008	0.004	クロメート	シランカップリング
実施例1-23	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.008	0.002	クロメート	シランカップリング
実施例1-24	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	—	クロメート	シランカップリング
実施例1-25	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.012	—	クロメート	シランカップリング
実施例1-26	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.18	—	クロメート	シランカップリング
実施例1-27	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.22	—	クロメート	シランカップリング
実施例1-28	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	—	—	クロメート	シランカップリング
実施例1-29	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	無し	無し
実施例1-30	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	クロメート	無し
実施例1-31	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	無し	シランカップリング
実施例1-32	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-33	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
比較例1-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
比較例1-12	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
比較例1-13	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-34	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	3.1	4.0	0.011	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-35	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	5.3	3.8	0.012	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-36	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	2.5	4.2	0.01	0.01	クロメート	シランカップリング
実施例1-37	電解12	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	7.7	6.8	0.015	0.006	クロメート	シランカップリング
実施例1-38	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.013	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-39	電解18	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	8.7	8.2	0.018	0.012	クロメート	シランカップリング
実施例1-40	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.011	0.01	クロメート	シランカップリング
比較例1-14	電解12	両面光沢(図3)	無し	光沢	7.2	1.0	0.02	0.005	クロメート	シランカップリング

[0079]

[表2]

No.	製膜前外觀 (3ヶ月室内 保管後)	下層皮膜		活物質皮膜							上層皮膜		備考	
		P, B 含有Si層	厚さ (μm)	質量 (g/m^2)	Si	SiH _x (FT-IR)	H濃度 (%)	ドーパ 元素	水素希釈比 [H ₂]/[SiH ₄]	集電体 加熱温度 (°C)	製膜法	製膜 時間 (分)		P, B 含有Si層
実施例1-1	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	15	—	10	200	PECVD	—	—	—
比較例1-1	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	14	—	10	200	PECVD	—	—	—
実施例1-2	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	14	—	10	200	PECVD	6	—	—
実施例1-3	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	12	—	8	250	PECVD	6	—	—
実施例1-4	—	—	0.6	1.40	○	SiH, SiH ₂	4	—	1	250	PECVD	—	—	—
比較例1-2	—	—	0.3	0.70	○	SiH, SiH ₂	4	—	1	250	PECVD	—	—	—
実施例1-5	—	—	5.0	11.50	○	SiH, SiH ₂	3	—	0.5	350	PECVD	—	—	—
比較例1-3	—	—	8.5	19.50	○	SiH, SiH ₂	2	—	0.5	350	PECVD	—	—	—
実施例1-6	—	—	7.5	17.30	○	SiH, SiH ₂	2	—	0.5	350	PECVD	—	—	—
実施例1-7	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	20	—	50	250	PECVD	—	—	—
実施例1-8	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	30	—	50	125	PECVD	—	—	—
比較例1-4	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	50	—	120	85	PECVD	—	—	ハートル発生
実施例1-9	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	0.15	—	0	350	PECVD	—	—	—
比較例1-5	—	—	2.0	4.70	○	SiH	0.05	—	0	450	PECVD	—	—	—
比較例1-6	—	—	2.0	4.70	○	(H)	0.03	—	0	550	PECVD	—	—	—
実施例1-10	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	5	—	0	250	Cat-CVD	11	—	—
比較例1-7	—	—	2.0	4.70	○	SiH	0.05	—	110	450	Cat-CVD	11	—	—
実施例1-11	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	0.15	—	90	400	Cat-CVD	11	—	—
比較例1-12	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	7	P	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
比較例1-8	—	—	1.0	2.30	○	SiH	0.08	P	20	400	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-13	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	5	B	1	250	Cat-CVD	—	—	—
比較例1-9	—	—	1.0	2.30	○	SiH	0.07	B	30	450	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-14	—	P 0.1 μm	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	9	—	2	250	Cat-CVD	—	—	—
比較例1-10	—	P 0.1 μm	1.0	2.30	○	SiH	0.06	—	0	450	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-15	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	5	—	0	300	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	—
実施例1-16	—	P 0.1 μm	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	6	—	0	250	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	—
実施例1-17	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-18	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	6	—	(Zn微量拡散)
実施例1-19	—	—	1.0	2.30	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-20	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-21	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	(Zn微量拡散)
実施例1-22	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-23	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	Cu少量拡散
実施例1-24	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	Cu少量拡散
実施例1-25	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-26	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-27	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-28	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	Cu拡散合金化
実施例1-29	褐色錆変色	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-30	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-31	斑点黄色	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-32	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	12	—	—
実施例1-33	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	8	—	5	250	PECVD	33	—	—
比較例1-11	—	—	2.0	4.70	○	(H)	—	—	—	—	EB蒸着	50	—	—
比較例1-12	—	—	2.0	4.70	○	(H)	—	—	—	—	スパッタ	333	—	—
比較例1-13	—	—	2.0	4.70	○	(H)	—	—	—	—	抵抗加熱蒸着	167	—	—
実施例1-34	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-35	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-36	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-37	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-38	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-39	—	—	2.5	5.80	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
実施例1-40	—	—	2.0	4.70	○	SiH, SiH ₂	7	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—
比較例1-14	—	—	部分剥離	—	○	—	—	—	0.5	250	Cat-CVD	—	—	—

[0080]

[表3]

No.	試験評価結果				
	電解液の 非水溶媒	初回充電容量 (mAh/g)	初回放電容量 (mAh/g)	実放電容量 (mAh)	充放電50回後 の放電容量 (mAh/g)
実施例1-1	F非含有	3,415	3,210	2.6	1,368
比較例1-1	F非含有	2,654	2,442	2.0	354
実施例1-2	F非含有	3,078	2,770	2.2	621
実施例1-3	F非含有	3,537	3,360	2.7	1,025
実施例1-4	F非含有	3,370	3,134	1.5	1,008
比較例1-2	F非含有	2,314	2,025	0.5	426
実施例1-5	F非含有	3,380	3,177	12.7	876
比較例1-3	F非含有	2,865	2,664	18.1	208
実施例1-6	F非含有	3,055	2,933	17.6	603
実施例1-7	F非含有	3,076	2,922	4.7	1,022
実施例1-8	F非含有	2,881	2,737	4.4	964
比較例1-4	F非含有	2,069	1,966	3.1	652
実施例1-9	F非含有	3,462	3,289	5.3	916
比較例1-5	F非含有	3,046	2,894	4.6	388
比較例1-6	F非含有	2,765	2,627	4.2	152
実施例1-10	F非含有	3,507	3,332	5.3	1,327
比較例1-7	F非含有	3,211	3,050	4.9	447
実施例1-11	F非含有	3,464	3,291	5.3	1,045
実施例1-12	F非含有	3,706	3,521	2.8	1,697
比較例1-8	F非含有	3,288	3,124	2.5	605
実施例1-13	F非含有	3,744	3,557	2.8	1,733
比較例1-9	F非含有	3,355	3,187	2.5	633
実施例1-14	F非含有	3,742	3,555	2.8	1,733
比較例1-10	F非含有	3,156	2,998	2.4	677
実施例1-15	F非含有	3,752	3,564	2.9	1,742
実施例1-16	F非含有	3,760	3,572	2.9	1,799
実施例1-17	F非含有	3,674	3,490	5.6	1,206
実施例1-18	F非含有	3,311	3,152	2.5	1,285
実施例1-19	F非含有	3,452	3,269	2.6	1,397
実施例1-20	F非含有	2,941	2,800	4.5	1,266
実施例1-21	F非含有	2,779	2,646	4.2	1,130
実施例1-22	F非含有	3,016	2,871	4.6	1,169
実施例1-23	F非含有	2,813	2,644	4.2	964
実施例1-24	F非含有	2,725	2,578	4.1	918
実施例1-25	F非含有	3,133	2,983	4.8	1,084
実施例1-26	F非含有	3,374	3,212	5.1	1,226
実施例1-27	F非含有	3,246	3,090	4.9	1,023
実施例1-28	F非含有	2,025	1,928	3.1	623
実施例1-29	F非含有	1,807	1,446	2.3	545
実施例1-30	F非含有	3,198	3,029	4.8	1,234
実施例1-31	F非含有	2,506	2,373	3.8	718
実施例1-32	F非含有	3,657	3,474	5.6	1,438
実施例1-33	F非含有	3,315	3,149	5.0	1,165
比較例1-11	F非含有	3,207	3,047	4.9	946
比較例1-12	F非含有	2,819	2,678	4.3	374
比較例1-13	F非含有	2,944	2,797	4.5	634
実施例1-34	F非含有	3,421	3,259	5.2	1,010
実施例1-35	F非含有	3,601	3,448	5.5	1,259
実施例1-36	F非含有	3,369	3,260	5.2	789
実施例1-37	F非含有	3,483	3,309	5.3	975
実施例1-38	F非含有	3,657	3,474	5.6	1,452
実施例1-39	F非含有	3,434	3,262	6.5	1,238
実施例1-40	F含有	3,766	3,578	5.7	1,804
比較例1-14	—	—	—	—	—

[0081] [表4]

No.	集電体銅箔									
	製法と箔厚(μm)	原箔タイプ	粗化処理実施有無	活物質形成面外観	180°C伸び率(%)	表面粗さRz(μm)	耐熱性バリア皮膜(g/m ²)		防錆処理層	密着向上処理層
							1層目Zn	2層目Ni		
実施例1-41	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	3.1	0.03	-	クロメート	シランカップリング
実施例1-42	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.3	2.6	0.05	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-43	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.3	2.6	0.05	0.011	クロメート	シランカップリング
実施例1-44	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	3.1	0.09	-	クロメート	シランカップリング
実施例1-45	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	3.1	0.11	-	クロメート	シランカップリング
実施例1-46	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	3.1	0.004	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-47	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	3.1	0.002	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-48	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.1	2.4	-	0.008	クロメート	シランカップリング
実施例1-49	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.1	2.4	-	0.012	クロメート	シランカップリング
実施例1-50	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.1	2.4	-	0.48	クロメート	シランカップリング
実施例1-51	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.1	2.4	-	0.52	クロメート	シランカップリング
実施例1-52	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.1	2.4	-	-	クロメート	シランカップリング

[0082] [表5]

No.	製膜前外観(3ヶ月室内保管後)	下層皮膜		活物質皮膜							上層皮膜	集電体成分の拡散	
		P, B	厚さ(μm)	質量(g/m ²)	シリコン	SiHx(FT-IR)	H濃度(%)	D-ドーブ元素	水素希釈比[H ₂]/[SiH ₄]	集電体加熱温度(°C)			製膜法
実施例1-41	-	-	1.5	3.50	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-42	-	-	1.0	2.30	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn微量拡散)
実施例1-43	-	-	1.0	2.30	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-44	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn微量拡散)
実施例1-45	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn微量拡散)
実施例1-46	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-47	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-48	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	Cu少量拡散
実施例1-49	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	Cu少量拡散
実施例1-50	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-51	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
実施例1-52	-	-	2.0	4.70	○	SiH ₂ SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	Cu拡散合金化

[0083] [表6]

No.	試験評価結果				
	電解液の非水溶媒	初回充電容量(mAh/g)	初回放電容量(mAh/g)	実放電容量(mAh)	充放電50サイクル後の放電容量(mAh/g)
実施例1-41	F非含有	3,286	3,128	3.8	1,315
実施例1-42	F非含有	3,305	3,146	2.5	1,338
実施例1-43	F非含有	3,410	3,229	2.6	1,462
実施例1-44	F非含有	2,946	2,805	4.5	1,271
実施例1-45	F非含有	2,832	2,696	4.3	1,115
実施例1-46	F非含有	2,887	2,748	4.4	1,066
実施例1-47	F非含有	2,802	2,634	4.2	894
実施例1-48	F非含有	2,751	2,619	4.2	813
実施例1-49	F非含有	3,278	3,121	5.0	1,079
実施例1-50	F非含有	3,459	3,293	5.3	1,246
実施例1-51	F非含有	3,450	3,284	5.3	1,097
実施例1-52	F非含有	1,898	1,807	2.9	644

[0084] [表7]

No.	活物質皮膜				試験評価結果					
	厚さ(μm)	質量(g/m ²)	Si	D-ドーブ/原子%	酸化処理酸素/原子%	電解液の非水溶媒	初回充電容量(mAh/g)	初回放電容量(mAh/g)	1千回目の充電容量(mAh/g)	1千回後の放電容量(mAh/g)
実施例1-5	5.0	11.50	○	-	-	F非含有	1,000	1,000	-	-
実施例1-12	1.0	2.30	○	3	-	F非含有	1,000	1,000	541	528
実施例1-53	5.0	11.50	○	10	40	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000
実施例1-54	3.0	6.90	○	3	25	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000
実施例1-55	1.0	2.30	○	1	10	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000

[0085] 以上の試料作製と試験評価から以下のことがわかる。はじめに、(ア)表

1～3に示した、耐熱性層を含む一連の実施例1-1～1-40、並びに比較例1-1～1-14により、主要な実施例について述べる。各試料の初回充電容量、放電容量、並びに50サイクル後の放電容量を比較すると、実施例による試料の充放電特性が良好であることがわかる。例えば、集電体に圧延銅箔を用いた実施例1-1～1-2と比較例1-1では、その銅箔表面粗さ R_z が $0.8\mu\text{m}$ と小さい比較例では、集電体表面の実面積と凹凸が不十分なことから集電体と活物質皮膜の密着が弱く、充放電繰り返し50サイクル後の容量が大きく低下し、 400mAh/g を割る結果になっている。充放電時の体積膨張収縮繰り返しにより、活物質と銅箔界面に乖離が生じて集電性等の劣化を招いたものとみられる。 $R_z1\mu\text{m}$ 以上、所定の集電体表面粗さを有する実施例1-1～1-2では、 500mAh/g を越える50サイクル後の放電容量を示す。また、同じ両面光沢箔の電解箔を用いた $R_z1\mu\text{m}$ を超える実施例1-3も良好な充放電特性を示し、50サイクル後放電容量が 1000mAh/g 以上となっている。

[0086] シリコン系活物質の皮膜形成量は、実施例1-4～1-6と比較例1-2～1-3の比較から解る。比較例1-2の薄過ぎる場合には、単位質量当たりの初期容量も他に比較して低くなり、一般的に機器に必要な電気量の実容量には小さ過ぎ、電子機器において必要な約 5mAh の10分の1の容量に止まっている。さらに、不可逆容量によると推定するサイクル後の放電容量の大きな低下もみられる。単セル当たりにも少ない容量でも適用可能な高出力用途などの場合にも、実施例1-4の $0.5\mu\text{m}$ 以上、または 1g/m^2 以上が望ましい。また、活物質皮膜を $8\mu\text{m}$ か、または 18g/m^2 に上限を設定するのは、表面粗さが低めの集電体を用いる場合、厚めの皮膜を形成すると、微細表面形状を平坦化して密着性低下を招くこと等から、比較例1-3に示す $8.5\mu\text{m}$ の厚過ぎる活物質形成例では、充放電サイクル後の放電容量を大きく劣化させるためである。このため、このような低粗さ集電体を用いる場合も想定した実施例1-5～1-6に示す $8\mu\text{m}$ 程度の厚さか、または 18g/m^2 以下の形成量に抑えた方がよい。

[0087] 実施例 1-7~1-11 と比較例 1-4~1-7 から、シリコン系活物質に含まれる水素化シリコンや水素濃度、および供給原料ガスの水素希釈比、並びに製膜時の集電体温度について、良否が得られる。実施例 1-7 では、製膜時の標準的な基材集電体銅箔加熱温度 250°C に原料ガスの水素供給濃度を高めた条件から 20 原子%の水素を含むシリコン系皮膜が得られ、初期容量が低下するものの、サイクル試験後の容量は 1 kWh/g を維持した。しかし、実施例 1-8 の集電体温度を低下させた条件では水素濃度 30 原子%の皮膜が得られ、初期容量は 3 kWh/g を、サイクル試験後の容量は 1 kWh/g を下回った。さらに、加熱温度を 100°C 未満にし、水素供給濃度を希釈比 120 まで高めた比較例 1-4 の製膜条件では、パーティクルが発生し、製膜が不良状態を示した。水素供給割合や水素含有割合を高めると、製膜時のパーティクル（粒状堆積）傾向が見られ、また初期容量の低下、並びにサイクル後の容量にも低下傾向が認められるので、シリコン系皮膜中の水素含有割合は 30 原子%程度を上限とし、製膜条件の集電体加熱温度は 100°C 程度以上、および原料ガスの水素希釈比は最大 100 以下とすることが望ましい。また、比較例 1-5~1-6 の PECVD における水素希釈をせずに集電体を 450°C と 550°C の高温した条件、および比較例 1-7 の Cat-CVD における水素希釈比 110 で、集電体を 450°C にした条件では、水素含有割合が 0.1 原子%を下回るシリコン系皮膜が得られて、サイクル後の放電容量が 500 mAh/g を割る結果を示した。他方、実施例 1-9 と実施例 1-11 の 0.15 原子%水素を含有するシリコン系皮膜は、同容量 1 kWh/g 前後を示したので、水素を水素化シリコンとしてシリコン系皮膜中にある程度の量を含むことが必要で、水素量として 0.1 原子%以上が望ましい。また、比較例 1-5 と比較例 1-7 のシリコン系皮膜の FT-IR 分析からは SiH しか検出されないため、柔構造を示す SiH₂ を含まないことも、実施例 1-9 または実施例 1-11 との比較からサイクル後の放電用量が小さくなる原因とも推定される。さらに水素量の少ない比較例 1-6 では SiH も検出されない、水素化シリコンを含まない

シリコン系皮膜になっていると指定され、さらに劣る充放電特性を示した。すなわち、水素基を含まないシリコン系皮膜は緻密であり、硬いことから、初期容量は比較的高く得られても、充放電のLiイオンとの合金化・脱合金化を繰り返し過程で、皮膜劣化を生じると推定される。なお、実施例1-10には、Cat-CVD製膜に拠れば、水素希釈のないシランガス単独供給原料の条件からも、水素化シリコンを十分に含む皮膜を得ることができる例を示している。

[0088] 実施例1-12~1-13と比較例1-8~1-9には、活物質のシリコンにリンまたはボロンをドーピングした皮膜形成例を示した。ドーピングした実施例1-12および1-13は、ドーピングしない実施例と同様に良好な充放電特性を示す。しかし、水素化シリコンを水素濃度として0.1原子%に満たない比較例は、いずれも実施例との比較において、50サイクル後の容量が大きく低下した。比較例では、前記の例と同様に、SiH₂も含んでいない製膜結果であった。

[0089] 実施例1-14~1-16と比較例1-10には、シリコン活物質皮膜の下層または上層に、さらにリンまたはボロンを含有したシリコン層を形成した例を示した。比較例1-10の水素濃度の低いシリコン系皮膜は、前記同様に実施例1-14と比較すると大きく放電容量が低下した。3つの実施例による本発明例では、良好な充放電特性を示し、特に実施例1-16は非フッ素含有非水溶媒電解液を用いた試験の中では最も良い結果を示した。これは、下層にリンを上層にボロンを含有した層を形成した皮膜構成が、電界ドリフト効果によるLiイオンと電子の移動が促進されて、2次電池に付随する不可逆容量を低下させるためと推定される。

[0090] 耐熱性層として少なくとも一部に形成したニッケル層と亜鉛層の形成量と評価については、主に実施例1-17~1-28の比較から判明する。いずれの皮膜も形成しない実施例1-28では、集電体成分の銅が活物質皮膜に拡散合金化し、初回の充放電容量が2000mAh/g程度で他と比較すると低く、50サイクル後の容量も700mAh/gを割っている。ニッケル

単層の場合、実施例 1-24 の 0.008 g/m^2 では銅の少量拡散が残り、実施例 1-25 の 0.012 g/m^2 では起こっていないので、 0.01 g/m^2 以上を形成すると良い。実施例 1-26 ~ 1-27 ではサイクルを重ねると容量低下も示しているので、耐熱性層の場合の上限は 0.2 g/m^2 以下が好ましい。 0.003 g/m^2 以上の亜鉛層と組み合わせる場合には、 0.01 g/m^2 以下のニッケル量でもよく、実施例 1-22 ~ 1-23 の比較からわかる。また、実施例 1-18 ~ 1-21 にみられるように、亜鉛量が多い場合には、亜鉛のシリコン系皮膜への拡散による活物質容量低下する傾向も認められるので考慮する必要のあることがわかる。また、 $0.02 \sim 0.04 \text{ g/m}^2$ 程度に亜鉛量を高めた単層皮膜も有効であるが、高過ぎると容量低下を示すので、耐熱性層の場合には 0.05 g/m^2 程度を上限とした方が良い。実施例 1-17 の特別厚い耐熱層を付与しない実施例でも標準的に良好なサイクル特性を示し、厚い耐熱層による初期容量低下の弊害も認められるので、通常は 2 層によるバランスの取れた耐熱層が望ましい。

[0091] 次に、防錆処理と密着向上処理の効果について、実施例 1-29 ~ 1-31、およびこれら以外の例との比較から判明する。いずれも行わない実施例 1-29 では製膜までの室内保管で錆が発生し、充放電特性も劣っている。他方、防錆処理だけを実施した実施例 1-30 は良好な充放電特性を示し、密着向上処理だけを施した実施例 1-31 は初回充放電容量が低めで、斑点変色も発生したが、サイクル終了後には 700 mAh/g 以上の容量を有した。製膜までに長期在庫の可能性のある場合に備え、防錆処理または密着向上処理も実施する方が好ましい。また、実施例 1-1 の有機系誘電体皮膜であるベンゾトリアゾールによる防錆処理も、クロメート処理層と同様に防錆効果を示し充放電特性も良好であった。

[0092] 次に、シリコン系活物質皮膜の製膜法に付き、実施例 1-32 ~ 1-33 と比較例 1-11 ~ 1-13 を比較すると、 $2 \mu\text{m}$ を製膜するに要した時間は、Cat-CVD と PECVD が比較的短く、次いで EB 蒸着による場合であった。スパッタリングや抵抗加熱源蒸着法では量産化には難しい製膜速

度であった。また、比較例製膜皮膜には水素化シリコンが検出されなかった。但し、量産適用可能なEB蒸着法の場合には、比較例では行わなかった水素ガス供給雰囲気等による蒸着製膜では水素化シリコンの導入も可能である。これらより、本発明の集電体銅箔の大面積製膜用途には前2者の製膜方法が望ましいが、次いで水素雰囲気EB蒸着方法に可能性が認められる。また、後2者のサイクル終了後の放電容量は劣っており、低い皮膜密着性や、基材加熱はないにもかかわらず、長時間製膜による輻射熱等による劣化の影響と考えられる。すなわち、CVD法による製膜法が良好であり、その中でも既に前記に示した、表面粗さ R_z が $1\mu\text{m}$ 以上の集電体銅箔を用い、シランと水素の原料ガス供給濃度比、および集電体加熱温度による製造方法に拠った水素濃度0.1原子%~30原子%を含むシリコン系皮膜を有する負極電極が、優れた充放電特性を示すことが判った。

[0093] 実施例1-34~1-36には、集電体銅箔の機械的特性である、 180°C における高温伸び率の値と充放電特性を知ることができ、伸び率が3.1%を示す実施例1-34ではサイクル試験終了後に 1000mAh/g を維持したが、伸び率が3%を下回る実施例1-36では低めの容量を示し、この場合には充放電の繰り返しによるシリコン系皮膜の体積膨張収縮によって集電体と活物質皮膜との界面密着性が劣化を生じた結果、集電性と皮膜導電性が劣化した箇所が一部に生じたと考えられる。伸び率が5%以上を示す実施例1-35では他の実施例と同程度のサイクル特性を示した。他の実施例の結果も考慮すると、集電体銅箔の機械的特性のひとつである 180°C 高温伸び率は3%以上が、さらには5%以上を有することが好適であるといえる。体積膨張時や万一の温度上昇時には集電体断裂や粒界亀裂による不具合の可能性が低下する。

[0094] また、実施例1-34~1-40の集電体銅箔には、プリント回路用途汎箔でもある片面光沢箔を用い、このうち実施例1-37と1-39ではその粗面側に粗化処理を行った箔にシリコン系皮膜を形成した。前記の集電体機械的特性の影響が認められる例はあるものの、いずれも特には問題のない充

放電特性を示した。

- [0095] 実施例 1-40 には、3 極セル試験の電解液にフッ素を含有する非水溶媒を含む実施例を挙げた。これによれば、初回充放電容量も高く、50 サイクル試験後の放電容量は最も高く残存する結果を示した。フッ素を含有しない従来タイプ非水溶媒に比較して、Li イオンとシリコンの合金化と脱合金化による、充放電の際の体積膨張収縮の体積変化が少なく、活物質と集電体との密着性と集電性、並びに活物質皮膜内の導電性の劣化が抑制される効果と考えられる。
- [0096] 比較例 1-14 では、粗化処理を実施しない両面光沢箔原箔そのままの光沢面に、直接シリコンを製膜しようとしたところ、部分的な皮膜剥離を生じたので、電池用負極試料として試験評価に供することができなかった。
- [0097] 次に、(イ) 表 4~6 に示した、実施例 1-41~1-52 により、耐熱性バリア皮膜について述べる。耐熱性バリア皮膜として少なくとも一部に形成した亜鉛層とニッケル層の形成量と評価については、主に実施例 1-41~1-52 の比較から判明する。いずれの皮膜も形成しない実施例 1-52 では、集電体成分の銅が活物質皮膜に拡散合金化し、初回の充放電容量が 2000 mAh/g を割る低い値であり、50 サイクル後の容量も 1000 mAh/g を割っている。主たるバリア皮膜であるニッケル単層の場合、実施例 1-48 の 0.008 g/m² では銅の少量拡散がやはり起こり、実施例 1-49 の 0.012 g/m² では起こっていないので、0.01 g/m² 以上を形成した方がよい。厚く形成し過ぎると皮膜割れを生じる可能性があり、実施例 1-50~1-51 ではサイクルを重ねると容量低下も示しているので、上限は 0.05 g/m² 以下が好ましい。0.003 g/m² 以上の亜鉛層と組み合わせる場合には、0.01 g/m² 以下のニッケル量でも耐熱性バリア皮膜足り得ることが、実施例 1-46 と実施例 1-47 からわかる。また、実施例 1-41~1-45 にみられるように、亜鉛量が多い場合には、亜鉛の拡散による活物質容量低下する傾向も認められるので、2 層形成のニッケル量は 0.01 g/m² 以上が望ましい。また、実施例 1-41 の 0.03

g/m^2 程度に亜鉛量を高めた単層皮膜も耐熱性を充分有し、実施例 1-44 ~ 1-45 にまで高めると、亜鉛自身のシリコン系皮膜中への拡散によるとみられる放電容量低下を招くので、 $0.1 g/m^2$ 程度を上限とした方が良い。

[0098] さらに、表 7 の容量規制サイクル試験結果に示したように、実施例 1-5 の P ドープも酸素含有もない条件では容量が取れないものの、実施例 1-12 の P ドープ S i では 1 千サイクル後にも充放電容量が残り、P ドープかつ酸素原子を所定濃度導入した実施例 1-53 ~ 1-55 は、いずれも 1000 mAh/g 保持して良好である。すなわち、P ドープをし、さらに酸素を含有するシリコン系皮膜が、充放電サイクル特性が良好であることが判る。

[0099] (第 2 の実施形態についての実施例)

実施例 2-1 ~ 2-35、および比較例 2-1 ~ 2-8

以下に、第 2 の実施の形態を実施例により詳細に説明する。本実施例では図 1 ~ 3 に説明した片面皮膜構成の本発明例を示すが、これらに限定されることはなく、例えば、片面の皮膜形成処理を両面に施した、図 4 の両面皮膜形成形態においても同様に実施することができる。

[0100] (1) 実施例と比較例の試料作製

まず、試験評価用の本発明によるシリコン系負極試料と、これに用いる負極集電体、および比較に用いるシリコン系負極試料を以下のように作製した。

集電体銅箔に用いる銅箔原箔（表面処理していない銅箔基体）には、各種厚みの圧延銅箔（日本製箔製）と電解銅箔（古河電工製）を用いた。圧延箔原箔は両面光沢タイプ $12 \mu m$ を、電解箔原箔は両面光沢タイプの $12 \mu m$ 、並びに片面光沢タイプ $12 \mu m$ と $18 \mu m$ を使用した。これらの原箔の表面を粗面化する場合には、プリント回路用途銅箔において公知の硫酸銅系水溶液を用いた銅めっきである（a）銅微粒子成長めっき（限界電流密度以上か、それに近い高電流密度で行う、いわゆる焼けめっき）と（b）通常の銅平滑状めっき（付与微粒子が脱落しないように限界電流密度未満で行う、一

般の銅めっき)、による粗化処理を行った。また、耐熱性層を設ける処理として、(c) 公知の硫酸ニッケル系めっき液を用いたニッケルめっき、または(d) 公知の硫酸亜鉛系めっき液による亜鉛めっきを実施した。さらに、防錆処理には(e) ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬か、(f) 三酸化クロム水溶液中での電解を用い、密着向上処理には(g) シランカップリング剤水溶液への浸漬処理とした。これらの銅箔を集電体として用いるため、シリコン系活物質を製膜する前に3ヶ月間室内保管をした。なお、これら集電体用銅箔の180°Cに5分間保持しての伸び率をテンシロン試験機による引張試験にて測定し、表面粗さ(Rz、S、Sm)をJIS B0601(1994年版)に従った触針式粗さ試験機(小坂研究所製)にて測定した。耐熱性層のニッケルと亜鉛量は、単位面積当たりの試料表面皮膜を溶解した水溶液をICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析することにより測定した。シリコン系活物質皮膜の製膜を、下記(h)~(l)の方法により実施し、実施例2-1~2-35、比較例2-1~2-8とした。シリコンの製膜は、予め求めた製膜速度に基づいた製膜厚さと製膜時間の関係から各試料に付き、所定時間製膜を行い、製膜後にサンプル断面のSEM(走査型電子顕微鏡)像観察から確認を行った。また、シリコンの製膜前後での単位面積当たりの質量測定から、負極活物質であるシリコン製膜量を求めた。そして、製膜したシリコン系皮膜をFT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)を用いた分析から、水素の結合状態分析を行った。さらに、製膜後のシリコン系活物質表面の表面粗さ(Rz、S、Sm)を、前記同様に触針式粗さ試験機にて測定した。以上の、各試料に用いた集電体銅箔の仕様を表8に、また製膜前の室内保管後の外観異常と製膜仕様を表9に、それぞれ後掲した。実施例2-19の基材を用いて、下記(h)のリンドープレシリコン製膜条件により製膜厚さを変えた実施例2-36~2-39を作製したのち、下記(m)の方法により酸素を導入した。後掲の試験評価結果と共に表11に示した。シリコン系活物質へ含有させたリンや酸素は前記のICP分析に拠った。

[0101] (a) 粗化処理の焼けめっき: 銅30g/dm³、硫酸150g/dm³を主

成分とする電解液中で、加温することなく、電流密度 $10\sim 20\text{ A/dm}^2$ の範囲において、電解時間と共に適宜選択し、予め決定した所定の表面形状を得る条件によりカソード電解した。

[0102] (b) 粗化処理の平滑状銅めっき：銅 70 g/dm^3 、硫酸 100 g/dm^3 を主成分とし液温 40°C に保った電解液中で、電流密度 $5\sim 10\text{ A/dm}^2$ の範囲において、予め(a)の条件と共に決定した所定の表面形状を得る電解時間と共に適宜選択した条件によりカソード電解した。

[0103] (c) ニッケルめっき液：硫酸ニッケル(6水和物) 160 g/dm^3 、ホウ酸 30 g/dm^3 、 1 A/dm^2 、の条件にて形成量に応じた時間を選定してカソード電解した。

[0104] (d) 亜鉛めっき：亜鉛 10 g/dm^3 、 $\text{pH}12$ 、 0.1 A/dm^2 、の条件にてめっき量に応じためっき時間を適宜選択してカソード電解を行った。

[0105] (e) 防錆処理1：1重量%ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬

(f) 防錆処理2： 70 g/dm^3 三酸化クロム水溶液、 $\text{pH}12$ 、 1 C/dm^3 、カソード電解

(g) シランカップリング処理：クリロキシ系シランカップリング剤(信越化学製) 4 g/dm^3 水溶液への浸漬

[0106] (h) シリコン製膜法1、及びシリコンへのリンまたはボロンドープ方法：Cat-CVD装置(アネルバ社製、放電周波数 $13.56\sim 40\text{ MHz}$)により、モノシランガス 20 sccm (Standard cc/min.：標準条件体積流量)、集電体温度 250°C 、タングステン線触媒体温度 1800°C 、を基本条件として、製膜厚さに応じて適宜製膜時間を選択した。リンをドープしながら製膜する場合にはフォスフィンガス 10 sccm を、またボロンをドープする場合にはジボランガスを、それぞれモノシランガスと同時に供給しながら製膜した。またシリコン系皮膜の上層または下層に、リンまたはボロンを含有する層を形成する場合には、前記のリンまたはボロンをドープする製膜方法に拠って製膜した。さらに、試料によっては水素ガスをシランガスと同量程度供給して製膜した。

[0107] (i) シリコン製膜法2：シャワーヘッド構造のプラズマ電極を備えた平行平板型CVD（PECVD）装置（放電周波数60MHz）により、水素希釈10%のモノシランガス100sccm供給流量、集電体温度200℃、にて製膜した。

(j) シリコン製膜法3：電子ビーム（EB）ガンとシリコン蒸発源を備えた蒸着装置（アルバック社製）により、高純度シリコン原料をEBにより200W加熱昇華させて集電体上に堆積させた。

(k) シリコン製膜法4：高純度シリコン原料、スパッタカソードを備えたスパッタリング装置（アルバック社製）により、アルゴンガス（スパッタガス）80sccm、高周波出力1kWにて集電体上に付着形成させた。

(l) シリコン製膜法5：高純度シリコン原料、抵抗加熱源を備えた真空蒸着装置（アルバック社製）により、原料を抵抗加熱溶融揮発させて製膜させた。

[0108] (m) 酸化処理：大気中100℃にて加熱処理を導入酸素濃度に応じて所定時間実施した。

[0109] (2) 試料の試験評価

次に、前記のように作製した、本発明によるシリコン系負極試料、および比較に用いるシリコン系負極試料の試験評価を、次のように実施した。

前記の負極試料を20mm径に打ち抜き、これを試験極とし、リチウム箔を対極と参照極に用いた3極式セルを、非水溶媒電解液に、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を3：7の容量比の溶媒に、1Mの六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させた電解液を用いて、湿度7%以下の乾燥雰囲気25℃に密閉セルとして組み立てた。但し、一部の実施例では、フッ素をその化学構造に含む非水溶媒である、フルオロエチレンカーボネート（FEC）とメチルトリフルオロエチルカーボネート（MFEC）を1：3の容量比を有する溶媒を用いた。初回充電処理は、0.1Cレート定電流で、リチウムの酸化還元電位を基準として+0.02Vの電位まで行い、このとき得られた初回充電容量を各試料に付き試験測定し

、活物質シリコンの単位質量あたりに換算した。これに続く、初回放電処理には、0.1 Cレート定電流で、前記の同じリチウム電位基準に対して1.5 Vまで放電させ、同様にその初回放電容量をそれぞれに付き測定し、シリコン単位質量あたりに換算した。また、先に測定しておいたシリコン活物質の製膜質量と放電電流量から、初回の実放電容量値を求めた。初回充放電処理終了後に、充放電レートを0.2 Cとして、前記の初回充放電処理の各終了電位まで、充放電を繰り返すサイクルを50回実施した。50サイクル終了時の放電容量をそれぞれの試料に付き求め、単位質量あたりに換算した。以上の、初回の充放電容量と実放電容量値、並びに50サイクル後の放電容量値を、各試料について表10に示した。実施例2-18、2-19、2-36~2-39のサンプルについては、充電容量を1000 mAh/gに規制して、前記同様に放電させる容量規制による充放電サイクル試験を1千サイクル実施して、表11に示した。

[0110]

[表8]

No.	製法と箔厚(μm)	原箔タイプ	粗化処理実施有無	活物質形成面外観	180°C伸び率(%)	集電体銅箔			耐熱性層(g/m ²)		防錆処理層	密着向上処理層
						表面粗さRz(μm)	表面粗さS(mm)	表面粗さSm(mm)	1層目Ni	2層目Zn		
実施例2-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	3.4	0.007	0.026	0.015	0.01	ヘンソトリアゾール	ランカッパリング
比較例2-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	1.8	0.003	0.009	0.015	0.01	ヘンソトリアゾール	ランカッパリング
実施例2-2	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	2.2	0.004	0.016	0.016	0.007	クロメート	ランカッパリング
実施例2-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.6	4.1	0.009	0.028	-	0.03	クロメート	ランカッパリング
実施例2-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.008	0.02	クロメート	ランカッパリング
実施例2-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.011	0.02	クロメート	ランカッパリング
実施例2-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.009	0.028	-	0.04	クロメート	ランカッパリング
実施例2-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.009	0.028	-	0.06	クロメート	ランカッパリング
実施例2-8	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.009	0.028	0.008	0.004	クロメート	ランカッパリング
実施例2-9	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.009	0.028	0.008	0.002	クロメート	ランカッパリング
実施例2-10	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.008	-	クロメート	ランカッパリング
実施例2-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.012	-	クロメート	ランカッパリング
実施例2-12	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.18	-	クロメート	ランカッパリング
実施例2-13	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.22	-	クロメート	ランカッパリング
実施例2-14	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	0.026	-	-	クロメート	ランカッパリング
実施例2-15	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	無し	無し
実施例2-16	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	クロメート	無し
実施例2-17	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	無し	ランカッパリング
比較例2-2	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.016	0.007	クロメート	ランカッパリング
実施例2-18	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.016	0.007	クロメート	ランカッパリング
比較例2-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.22	0.01	クロメート	ランカッパリング
比較例2-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.5	5.5	0.014	0.037	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-19	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.5	5.0	0.015	0.034	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング
比較例2-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.5	5.9	0.016	0.040	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-20	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.5	3.6	0.009	0.021	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-21	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-22	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-23	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
比較例2-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
比較例2-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-24	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-25	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-26	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-27	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-28	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング
実施例2-29	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	3.1	4.0	0.013	0.032	0.011	0.016	クロメート	ランカッパリング
実施例2-30	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	5.3	3.8	0.012	0.030	0.012	0.015	クロメート	ランカッパリング
実施例2-31	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	2.5	4.2	0.014	0.030	0.01	0.014	クロメート	ランカッパリング
実施例2-32	電解12	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	7.7	6.8	0.014	0.030	0.015	0.008	クロメート	ランカッパリング
実施例2-33	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.015	0.035	0.013	0.008	クロメート	ランカッパリング
実施例2-34	電解18	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	8.7	8.2	0.018	0.035	0.018	0.012	クロメート	ランカッパリング
実施例2-35	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.015	0.035	0.013	0.008	クロメート	ランカッパリング
比較例2-8	電解12	両面光沢(図3)	無し	光沢	7.2	1.7	0.002	0.008	0.02	0.005	クロメート	ランカッパリング

[0111]

[表9]

No.	製膜前外觀(3ヶ月室内保管後)	下層皮膜		活物質皮膜							集電体成分の拡散	製膜法	製膜時間(分)	上層皮膜 P, B 含有Si層
		P, B 含有Si層	厚さ(μm)	質量(g/m ²)	表面粗さ Rz(μm)	表面粗さ S(mm)	表面粗さ Sm(mm)	Si	その他成分					
実施例2-1		—	1.5	3.50	3.2	0.009	0.030	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-1		—	1.5	3.50	1.8	0.004	0.014	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-2		—	1.5	3.50	2.2	0.005	0.016	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	8	—	
実施例2-3		—	1.5	3.50	3.8	0.010	0.030	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-4		—	1.0	2.30	3.4	0.008	0.026	○	H, SH,SH2	—(Zn)微量拡散	Cat-CVD	6	—	
実施例2-5		—	1.0	2.30	3.4	0.009	0.029	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-6		—	2.0	4.70	3.5	0.010	0.033	○	H, SH,SH2	—(Zn)微量拡散	Cat-CVD	—	—	
実施例2-7		—	2.0	4.70	3.3	0.011	0.035	○	H, SH,SH2	—(Zn)微量拡散	Cat-CVD	—	—	
実施例2-8		—	2.0	4.70	4.0	0.011	0.031	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-9		—	2.0	4.70	4.0	0.011	0.031	○	H, SH,SH2	Cu少量拡散	Cat-CVD	—	—	
実施例2-10		—	2.0	4.70	3.3	0.010	0.033	○	H, SH,SH2	Cu少量拡散	Cat-CVD	—	—	
実施例2-11		—	2.0	4.70	3.5	0.011	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-12		—	2.0	4.70	3.0	0.012	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-13		—	2.0	4.70	2.7	0.013	0.039	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-14		—	2.0	4.70	3.8	0.009	0.030	○	H, SH,SH2	Cu拡散合金化	Cat-CVD	—	—	
実施例2-15	褐色錆変色	—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-16		—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-17	斑点変色	—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-2		—	0.4	0.90	3.7	0.007	0.026	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-18		—	5.9	13.75	2.5	0.013	0.037	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-3		—	6.5	15.20	1.9	0.015	0.043	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-4		—	2.0	4.70	6.3	0.014	0.060	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-19		—	2.0	4.70	4.8	0.014	0.038	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-5		—	2.0	4.70	5.7	0.020	0.071	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-20		—	2.0	4.70	4.0	0.014	0.045	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-21		—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	12	—	
実施例2-22		—	2.0	4.70	4.6	0.012	0.037	○	H, SH,SH2	—	PECVD	33	—	
実施例2-23		—	2.0	4.70	4.8	0.014	0.040	○	H	—	EB蒸着	50	—	
比較例2-6		—	2.0	4.70	4.7	0.013	0.040	○	—	—	スパッタ	333	—	
比較例2-7		—	2.0	4.70	5.0	0.013	0.040	○	H	—	抵抗加熱蒸着	167	—	
実施例2-24		P 0.1 μm	2.0	4.70	4.5	0.011	0.037	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-25		—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.034	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	
実施例2-26		P 0.1 μm	2.0	4.70	4.5	0.012	0.036	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	
実施例2-27		—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.038	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-28		—	2.0	4.70	4.5	0.012	0.038	○	B, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-29		—	2.0	4.70	3.7	0.014	0.038	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-30		—	2.0	4.70	3.5	0.013	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-31		—	2.0	4.70	3.1	0.013	0.032	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-32		—	2.0	4.70	7.5	0.015	0.035	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-33		—	2.0	4.70	4.4	0.012	0.032	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-34		—	2.5	5.90	8.5	0.014	0.040	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
実施例2-35		—	2.0	4.70	4.4	0.012	0.032	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	
比較例2-8		—	部分剥離	—	—	—	—	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	

[0112]

[表10]

No.	試験評価結果				
	電解液の 非水溶媒	初回充電容量 (mAh/g)	初回放電容量 (mAh/g)	実放電容量 (mAh)	充放電50回後の 放電容量 (mAh/g)
実施例2-1	F非含有	3,325	3,209	3.9	1,248
比較例2-1	F非含有	2,765	2,544	3.1	587
実施例2-2	F非含有	2,887	2,743	3.3	1,056
実施例2-3	F非含有	3,128	2,978	3.6	1,273
実施例2-4	F非含有	3,329	3,169	2.5	1,305
実施例2-5	F非含有	3,510	3,324	2.7	1,402
実施例2-6	F非含有	2,941	2,800	4.5	1,285
実施例2-7	F非含有	2,826	2,690	4.3	1,132
実施例2-8	F非含有	3,046	2,900	4.6	1,191
実施例2-9	F非含有	2,854	2,683	4.3	972
実施例2-10	F非含有	2,746	2,598	4.2	923
実施例2-11	F非含有	3,185	3,032	4.9	1,104
実施例2-12	F非含有	3,395	3,232	5.2	1,238
実施例2-13	F非含有	3,276	3,119	5.0	1,032
実施例2-14	F非含有	2,033	1,935	3.1	678
実施例2-15	F非含有	1,828	1,462	2.3	459
実施例2-16	F非含有	3,226	3,055	4.9	1,245
実施例2-17	F非含有	2,512	2,379	3.8	725
比較例2-2	F非含有	2,895	2,533	0.8	516
実施例2-18	F非含有	3,562	3,420	16.1	664
比較例2-3	F非含有	3,488	3,314	17.2	294
比較例2-4	F非含有	3,562	3,384	5.4	568
実施例2-19	F非含有	3,645	3,463	5.5	1,409
比較例2-5	F非含有	3,529	3,353	5.4	468
実施例2-20	F非含有	2,851	2,708	4.3	840
実施例2-21	F非含有	3,469	3,296	5.3	1,472
実施例2-22	F非含有	3,324	3,158	5.1	1,175
実施例2-23	F非含有	3,237	3,075	4.9	955
比較例2-6	F非含有	2,803	2,663	4.3	378
比較例2-7	F非含有	2,954	2,806	4.5	641
実施例2-24	F非含有	3,637	3,455	5.5	1,645
実施例2-25	F非含有	3,734	3,547	5.7	1,678
実施例2-26	F非含有	3,762	3,574	5.7	1,745
実施例2-27	F非含有	3,496	3,321	5.3	1,515
実施例2-28	F非含有	3,536	3,359	5.4	1,552
実施例2-29	F非含有	3,430	3,259	5.2	1,016
実施例2-30	F非含有	3,629	3,448	5.5	1,277
実施例2-31	F非含有	3,432	3,260	5.2	685
実施例2-32	F非含有	3,512	3,336	5.3	986
実施例2-33	F非含有	3,675	3,491	5.6	1,468
実施例2-34	F非含有	3,440	3,268	6.5	1,246
実施例2-35	F含有	3,775	3,586	5.7	1,853
比較例2-8	—	—	—	—	—

[0113] [表11]

No.	活物質皮膜							100°C大気酸化処理 酸素 /原子%	試験評価結果				
	厚さ (μm)	質量 (g/m^2)	表面粗さ			Si	Pドーピング /原子%		電解液の 非水溶媒	初回充 電容量 (mAh/g)	初回放 電容量 (mAh/g)	1千回目の 充電容量 (mAh/g)	1千回後の 放電容量 (mAh/g)
			Rz (μm)	S (mm)	Sm (mm)								
実施例2-18	5.9	13.75	2.5	0.013	0.037	○	—	—	F非含有	1,000	1,000	—	—
実施例2-19	2.0	4.70	4.8	0.014	0.038	○	—	—	F非含有	1,000	1,000	258	246
実施例2-36	5.5	12.80	2.7	0.011	0.036	○	10	—	F非含有	1,000	1,000	418	405
実施例2-37	3.0	6.90	3.5	0.013	0.039	○	3	—	F非含有	1,000	1,000	511	502
実施例2-38	5.3	12.35	2.8	0.012	0.036	○	5	50	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000
実施例2-39	2.5	5.75	4.0	0.014	0.040	○	1.5	10	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000

[0114] 以上の試料作製と試験評価から、以下のことがわかる。

各試料の初回充電容量、放電容量、並びに50サイクル後の放電容量を比較すると、実施例による試料の充放電特性が良好であることがわかる。例えば、圧延銅箔を用いた実施例2-1と比較例2-1では、表面粗さRzが1.8 μm と小さい比較例では密着性に劣り、活物質の充放電繰り返しの体積膨張収縮による集電性等の劣化を生じたものとみられ、50サイクル後の容量が600mAh/gを割る結果になっている。他方、同じ両面光沢箔の電解箔を用いたRz2.2 μm の実施例2-2の場合には、50サイクル後も1000mAh/g以上となっている。

[0115] 耐熱性層として少なくとも一部に形成したニッケル層と亜鉛層の形成量と評価については、主に実施例2-3~2-14の比較から判明する。いずれの皮膜も形成しない実施例2-14では、集電体成分の銅が活物質皮膜に拡散合金化し、初回の充放電容量が2000mAh/g程度の他と比較すると低い値であり、50サイクル後の容量も700mAh/gを割っている。ニッケル単層の場合、実施例2-10の0.008g/m²では銅の少量拡散が残り、実施例2-11の0.012g/m²では起こっていないので、0.01g/m²以上を形成すると良い。厚く形成し過ぎると皮膜割れを生じる可能性があり、実施例2-12~2-13ではサイクルを重ねると容量低下も示しているため、上限は0.2g/m²以下が好ましい。0.003g/m²以上の亜鉛層と組み合わせる場合には、0.01g/m²以下のニッケル量でもよく、実施例2-8~2-9の比較からわかる。また、実施例2-4~2-7にみられるように、亜鉛量が多い場合には、亜鉛の拡散による活物質容量

低下する傾向も認められるので、2層形成のニッケル量は 0.01 g/m^2 以上が望ましい。また、 0.03 g/m^2 程度に亜鉛量を高めた単層皮膜も有効であるが、過ぎると容量低下を示すので 0.05 g/m^2 程度を上限とした方が良い。

[0116] 次に、防錆処理とシランカップリング処理の効果について、実施例2-15~2-17、およびこれら以外の例との比較から判明する。いずれも行わない実施例2-15では製膜までの室内保管で錆が発生し、充放電特性も劣っている。他方、防錆処理だけを実施した実施例2-16は良好な充放電特性を示し、密着向上処理だけを施した実施例2-17は初回充放電容量が低めで、斑点変色も発生したが、サイクル終了後には 700 mA h/g 以上の容量を有した。製膜までに長期在庫の可能性のある場合に備え、防錆処理またはシランカップリング処理も実施する方が好ましい。また、実施例2-1の有機系誘電体皮膜であるベンゾトリアゾールによる防錆処理も、クロメート処理層と同様に防錆効果を示し充放電特性も良好であった。

[0117] シリコン系活物質の皮膜形成量については、比較例2-2の薄過ぎる場合には、単位質量当たりの充放電特性値として問題なくとも、一般的に機器に必要な電気量の絶対値である実容量には小さ過ぎる例であり、例えば、電子機器において必要な約 5 mA h の6分の1程度の容量に止まり、さらには不可逆容量によると推定するサイクル後の放電容量の低下もみられる。また、本発明において活物質皮膜を $6\text{ }\mu\text{ m}$ に上限を設定するのは、比較例2-3に示す $6.5\text{ }\mu\text{ m}$ の厚過ぎる製膜仕様において、表面粗さの小さめの集電体を用いる場合には、その表面粗さをさらに小さくし、また特定する微細表面形状を平坦化することから、充放電サイクル特性を劣化させるためである。実施例2-18の $5.6\text{ }\mu\text{ m}$ 厚さでは 700 mA h/g 近くあり、 $6\text{ }\mu\text{ m}$ を越えた前記の例より2倍以上優れるためでもある。

[0118] シリコン系皮膜を形成したのちの表面形状と評価について示す。表面粗さ S と S_m の下限について、前記の比較例2-1と実施例2-2から、前記の R_z と共に、 S が 0.005 以上、 S_m が 0.015 以上であると、50回

繰り返し後の容量が 1000mAh/g を越えており、良好である。また、上限については、比較例2-4~2-5と実施例2-19~2-20、および実施例2-32と2-34、の比較から良否を評価することができる。 R_z が2を越え、 S が0.014を示す実施例2-32以外の例の中で、 S_m が0.040以下である実施例2-19と実施例2-34のみが50サイクル後に 1000mAh/g を越える高い容量を保持した。 S_m が0.040以下でも S が0.014を僅かに超える実施例2-32は 1000mAh/g を少し下回る容量を示した。他の通常の耐熱成層と防錆層等を有し、前記の S と S_m の範囲内を示す例でも同様に 1000mAh/g を越える、繰り返し充放電後の容量を示している。従って、良好な充放電容量を得るためのシリコン系皮膜形成後の負極表面形状は、 R_z が $2\mu\text{m}$ 以上で、かつ、 S が0.005から0.014の範囲にあり、かつ、 S_m が0.015から0.040を示す形状が優れるとみられる。

[0119] シリコン系皮膜を形成する前の集電体銅箔表面の形状を示す粗さは、下限については、前記の比較例2-1と実施例2-2から判明する。 R_z 、 S 、 S_m 共に、小さ過ぎては前記のシリコン系皮膜形成後の所定の粗さを下回ってしまうためである。上限も、前記の比較例2-4~2-5と実施例2-19~2-20、および実施例2-32と実施例2-34、から、大き過ぎてはシリコン系皮膜を形成後に前記の所定の粗さを超える場合が多くなるためであり、 S は0.015以下、 S_m は0.035以下が望ましい。但し、粗面形状によっては、或いはシリコン系皮膜形成条件によっては、集電体表面の粗さパラメータが規定外でも、皮膜形成後に所定範囲内を示せば、良好な充放電特性を示す。実施例2-34がその例であり、集電体表面 S が0.018の高い値を示すが、皮膜形成後の表面 S と S_m 共に規定内を示し、50サイクル後の放電容量も良好であった。これは山型形状の均一な粗面形状を示す集電体表面が本発明負極製法に適するためと考えられる。

[0120] 次に、シリコン系活物質皮膜の製膜法に付き、実施例2-21~2-23と比較例2-6~2-7を比較すると、 $2\mu\text{m}$ を製膜するに要した時間が、

C a t - C V D と P E C V D、E B 蒸着による場合が比較的短く、スパッタリングと抵抗加熱源によった蒸着法では2時間を大きく越える長時間を要した。集電体銅箔の大面积製膜用途には、前3者の製膜方法が望ましい。また、後2者のサイクル終了後の放電容量は劣っている。低い皮膜密着性や、基材加熱はないにもかかわらず、長時間製膜による輻射熱による劣化の影響と考えられる。

[0121] 実施例2-24~2-26のシリコン活物質皮膜の下層または上層に、リンまたはボロンを含有したシリコン層を形成した実施例からは、これらを形成しない他の実施例に比べても、優れた充放電特性が得られた。特に、下層にリンを上層にボロンを含有した層を形成した実施例2-26では、非フッ素含有非水溶媒電解液を用いた試験の中では最も良い結果を示した。電界ドリフト効果によるLiイオンと電子の移動が促進されて、2次電池に付随する不可逆容量が低下したものと考えられる。

[0122] 実施例2-27~2-28のシリコンにリンまたはボロンをドーブした例でも、ドーブしない他の実施例と同様に良好な充放電特性を示し、50サイクル後の容量では比較的優れた容量を残存した。

[0123] 実施例2-29~2-31には、集電体銅箔の機械的特性である、180℃における高温伸び率の値と充放電特性を知ることができ、伸び率が3%を示す実施例2-29ではサイクル試験終了後に1000mAh/gを維持したが、伸び率が3%を下回る実施例2-31では低めの容量を示し、この場合には充放電の繰り返しによるシリコン系皮膜の体積膨張収縮によって集電体と活物質皮膜との界面密着性が劣化を生じた結果、集電性と皮膜導電性が劣化した箇所が多く生じたと考えられる。伸び率が5%以上を示す実施例2-30では他の実施例と同程度のサイクル特性を示した。

[0124] 実施例2-29~2-35の集電体銅箔には、プリント回路用途汎用箔でもある片面光沢箔を用い、このうち実施例2-32と2-34ではその粗面側に粗化処理を行った箔にシリコン系皮膜を形成した。いずれも問題ない充放電特性を示した。

[0125] 実施例 2-35 には、3 極セル試験の電解液にフッ素を含有する非水溶媒を含む実施例を挙げた。これによれば、初回充放電容量も高く、50 サイクル試験後の放電容量は最も高く残存する結果を示した。フッ素を含有しない従来タイプ非水溶媒に比較して、Li イオンとシリコンの合金化と脱合金化による、充放電の際の体積膨張収縮の体積変化が少なく、活物質と集電体との密着性と集電性、並びに活物質皮膜内の導電性の劣化が抑制される効果と考えられる。

[0126] 比較例 2-8 では、粗化処理を実施しない両面光沢箔原箔そのままの光沢面に、直接シリコンを製膜しようとしたところ、部分的な皮膜剥離を生じたので、電池用負極試料として試験評価に供することができなかった。

[0127] さらに、表 11 の容量規制サイクル試験結果に示したように、実施例 2-18、2-19 の P ドープも酸素含有もない条件より、実施例 2-36、2-37 の P ドープ Si の方が 1 千サイクル後の充放電容量が大きく、P ドープかつ酸素原子を所定濃度導入した実施例 2-38~2-39 は、いずれも 1000 mAh/g 保持して良好である。すなわち、P ドープをし、さらに酸素を含有するシリコン系皮膜が、充放電サイクル特性が良好であることが判る。

[0128] (第 3 の実施形態についての実施例)

実施例 3-1~3-43、および比較例 3-1~3-15

以下に、第 3 の実施の形態を実施例により詳細に説明する。本実施例では図 1~3 に説明した片面皮膜構成の本発明例を示すが、これらに限定されることはなく、例えば、片面の皮膜形成処理を両面に施した、図 4 の両面皮膜形成形態においても同様に実施することができる。

[0129] (1) 実施例と比較例の試料作製

まず、試験評価用の本発明によるシリコン系負極試料と、これに用いる負極集電体、および比較に用いるシリコン系負極試料を以下のように作製した。

集電体銅箔に用いる銅箔原箔（表面処理していない銅箔基体）には、各種

厚みの圧延銅箔（日本製箔製）と電解銅箔（古河電工製）を用いた。圧延箔原箔は両面光沢タイプ $12\mu\text{m}$ を、電解箔原箔は両面光沢タイプの $12\mu\text{m}$ 、並びに片面光沢タイプ $12\mu\text{m}$ と $18\mu\text{m}$ を使用した。これらの原箔の表面を粗面化する場合には、プリント回路用途銅箔において公知の硫酸銅系水溶液を用いた銅めっきである（a）銅微粒子成長めっき（限界電流密度以上か、それに近い高電流密度で行う、いわゆる焼けめっき）と（b）通常の銅平滑状めっき（付与微粒子が脱落しないように限界電流密度未満で行う、一般の銅めっき）、による粗化処理を行った。また、耐熱性層を設ける処理として、（c）公知の硫酸ニッケル系めっき液を用いたニッケルめっき、または（d）公知の硫酸亜鉛系めっき液による亜鉛めっきを実施した。さらに、防錆処理には（e）ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬か、（f）三酸化クロム水溶液中での電解を用い、シランカップリング処理には（g）シランカップリング剤水溶液への浸漬処理とした。これらの銅箔を集電体として用いるため、シリコン系活物質を製膜する前に3ヶ月間室内保管をした。なお、これら集電体用銅箔の 180°C に5分間保持しての伸び率をテンシロン試験機による引張試験にて測定し、表面粗さ R_z をJIS B0601（1994年版）に従った触針式粗さ試験機（小坂研究所製）にて測定した。耐熱性層の亜鉛とニッケル量は、単位面積当たりの試料表面皮膜を溶解した水溶液をICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析することにより測定した。シリコン系活物質皮膜の製膜を、下記（h）～（l）の方法により実施し、実施例3-1～3-43、比較例3-1～3-15とした。シリコンの製膜は、予め求めた製膜速度に基づいた製膜厚さと製膜時間の関係から各試料に付き、所定時間製膜を行い、製膜後にサンプル断面のSEM（走査型電子顕微鏡）像観察から確認を行った。また、シリコンの製膜前後での単位面積当たりの質量測定から、負極活物質であるシリコン製膜量を求めた。そして、製膜したシリコン系皮膜をFT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）を用いた分析から、水素の結合状態分析を行った。なお、製膜前後の表面の電気二重層容量を直読式電気二重層容量測定器（北電子社製）により、電解液に0.

1 N硝酸カリウム水溶液を用い、ステップ電流 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 条件にて測定し、その逆数(1/C)を算出出力した。以上の、各試料に用いた集電体銅箔の仕様を表12に、また製膜前の室内保管後の外観異常と製膜仕様を表13に、それぞれ後掲した。また、実施例3-9、3-11を用いて、下記(m)の方法により活物質皮膜に酸素を導入した実施例3-44、3-45を作製した。後掲の試験評価結果と共に表15に示した。シリコン系活物質へ含有させたリンや酸素は前記のICP分析に拠った。

- [0130] (a) 粗化処理の焼けめっき：銅 $30 \text{g}/\text{dm}^3$ 、硫酸 $150 \text{g}/\text{dm}^3$ を主成分とする電解液中で、加温することなく、電流密度 $10 \sim 20 \text{A}/\text{dm}^2$ の範囲において、電解時間と共に適宜選択し、予め決定した所定の表面形状を得る条件によりカソード電解した。
- [0131] (b) 粗化処理の平滑状銅めっき：銅 $70 \text{g}/\text{dm}^3$ 、硫酸 $100 \text{g}/\text{dm}^3$ を主成分とし液温 40°C に保った電解液中で、電流密度 $5 \sim 10 \text{A}/\text{dm}^2$ の範囲において、予め(a)の条件と共に決定した所定の表面形状を得る電解時間と共に適宜選択した条件によりカソード電解した。
- [0132] (c) ニッケルめっき液：硫酸ニッケル(6水和物) $160 \text{g}/\text{dm}^3$ 、ホウ酸 $30 \text{g}/\text{dm}^3$ 、 $1 \text{A}/\text{dm}^2$ 、の条件にて形成量に応じた時間を選定してカソード電解した。
- [0133] (d) 亜鉛めっき：亜鉛 $10 \text{g}/\text{dm}^3$ 、pH12、 $0.1 \text{A}/\text{dm}^2$ 、の条件にてめっき量に応じためっき時間を適宜選択してカソード電解を行った。
- [0134] (e) 防錆処理1：1重量%ベンゾトリアゾール水溶液への浸漬
(f) 防錆処理2： $70 \text{g}/\text{dm}^3$ 三酸化クロム水溶液、pH12、 $1 \text{C}/\text{dm}^3$ 、カソード電解
(g) シランカップリング処理：クリロキシ系シランカップリング剤(信越化学製) $4 \text{g}/\text{dm}^3$ 水溶液への浸漬
- [0135] (h) シリコン製膜法1、及びシリコンへのリンまたはボロンドープ方法：Cater-CVD装置(アネルバ社製、放電周波数 $13.56 \sim 40 \text{MHz}$)により、モノシランガス 20sccm (Standard cc/min.

：標準条件体積流量）、集電体温度 250℃、タングステン線触媒体温度 1800℃、を基本条件として、製膜厚さに応じて適宜製膜時間を選択した。リンをドーピングしながら製膜する場合にはフォスフィンガス 10 s c c m を、またボロンをドーピングする場合にはジボランガスを、それぞれモノシランガスと同時に供給しながら製膜した。またシリコン系皮膜の上層または下層に、リンまたはボロンを含有する層を形成する場合には、前記のリンまたはボロンをドーピングする製膜方法に拠って製膜した。さらに、試料によっては水素ガスをシランガスと同量程度供給して製膜した。

[0136] (i) シリコン製膜法 2：シャワーヘッド構造のプラズマ電極を備えた平行平板型 CVD (PECVD) 装置 (放電周波数 60 MHz) により、水素希釈 10% のシランガス 100 s c c m 供給流量、集電体温度 200℃、にて製膜した。

(j) シリコン製膜法 3：EB (電子ビーム) ガンとシリコン蒸発源を備えた蒸着装置 (アルバック社製) により、高純度シリコン原料を EB により 200W 加熱昇華させて集電体上に堆積させた。

(k) シリコン製膜法 4：高純度シリコン原料、スパッタカソードを備えたスパッタリング装置 (アルバック社製) により、アルゴンガス (スパッタガス) 80 s c c m、高周波出力 1 kW にて集電体上に付着形成させた。

(l) シリコン製膜法 5：高純度シリコン原料、抵抗加熱源を備えた真空蒸着装置 (アルバック社製) により、原料を抵抗加熱熔融揮発させて製膜させた。

[0137] (m) 酸化処理：大気中 100℃にて加熱処理を導入酸素濃度に応じて所定時間実施した。

[0138] (2) 試料の試験評価

次に、前記のように作製した、本発明によるシリコン系負極試料、および比較に用いるシリコン系負極試料の試験評価を、次のように実施した。

前記の負極試料を 20 mm 径に打ち抜き、これを試験極とし、リチウム箔を対極と参照極に用いた 3 極式セルを、非水溶媒電解液に、エチレンカーボ

ネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を3：7の容量比の溶媒に、1Mの六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させた電解液を用いて、湿度7%以下の乾燥雰囲気25°Cに密閉セルとして組み立てた。但し、一部の実施例では、フッ素をその化学構造に含む非水溶媒である、フルオロエチレンカーボネート（FEC）とメチルトリフルオロエチルカーボネート（MFEC）を1：3の容量比を有する溶媒を用いた。初回充電処理は、0.1Cレート定電流で、リチウムの酸化還元電位を基準として+0.02Vの電位まで行い、このとき得られた初回充電容量を各試料に付き試験測定し、活物質シリコンの単位質量あたりに換算した。これに続く、初回放電処理には、0.1Cレート定電流で、前記の同じリチウム電位基準に対して1.5Vまで放電させ、同様にその初回放電容量をそれぞれに付き測定し、シリコン単位質量あたりに換算した。また、先に測定しておいたシリコン活物質の製膜質量と放電電流量から、初回の実放電容量値を求めた。初回充放電処理終了後に、充放電レートを0.2Cとして、前記の初回充放電処理の各終了電位まで、充放電を繰り返すサイクルを50回実施した。50サイクル終了時の放電容量をそれぞれの試料に付き求め、単位質量あたりに換算した。以上の、初回の充放電容量と実放電容量値、並びに50サイクル後の放電容量値を、各試料について表14に示した。実施例3-4、3-9、3-11、3-44~3-45のサンプルについては、充電容量を1000mAh/gに規制して、前記同様に放電させる容量規制による充放電サイクル試験を1千サイクル実施して、表15に示した。

[0139]

[表12]

No.	集電体銅箔										
	製法と箔厚(μm)	原箔タイプ	粗化処理実施有無	活物質形成面外観	180°C伸び率(%)	表面粗さRz(μm)	耐熱性層(μm ²)		防錆処理層	密着向上処理層	電気二重層容量逆数(cm ² /μF)
							1層目Ni	2層目Zn			
実施例3-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	2.8	0.015	0.01	ヘンツリアール	ランカッパリング	0.08
比較例3-1	圧延12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.0	1.2	0.015	0.01	ヘンツリアール	ランカッパリング	0.13
比較例3-2	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	1.7	0.016	0.007	クロメート	ランカッパリング	0.11
実施例3-2	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	1.7	0.016	0.007	クロメート	ランカッパリング	0.11
実施例3-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.8	2.0	0.01	0.005	クロメート	ランカッパリング	0.09
比較例3-3	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.2	2.1	0.01	0.005	クロメート	ランカッパリング	0.05
実施例3-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-4	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-5	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	3.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.06
実施例3-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	2.5	0.02	0.009	クロメート	ランカッパリング	0.04
比較例3-6	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.6	2.0	0.03	0.007	クロメート	ランカッパリング	0.02
実施例3-8	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-9	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-10	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-7	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-8	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-9	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.1	2.5	0.015	0.011	クロメート	ランカッパリング	0.04
比較例3-10	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.1	2.0	0.013	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.02
実施例3-12	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	9.1	1.3	0.025	0.009	クロメート	ランカッパリング	0.12
比較例3-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.4	0.009	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.11
実施例3-13	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-14	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-15	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-16	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-11	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.9	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.05
実施例3-17	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
比較例3-12	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	2.9	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.05
実施例3-18	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-19	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.2	4.1	0.01	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-20	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	2.5	0.008	0.05	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-21	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	7.4	3.5	0.011	0.05	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-22	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	3.7	-	0.04	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-23	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	-	0.06	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-24	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.008	0.004	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-25	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	5.7	4.0	0.008	0.002	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-26	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.008	-	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-27	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.012	-	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-28	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.18	-	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-29	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	0.22	-	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-30	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	8.2	3.5	-	-	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-31	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	無し	無し	0.07
実施例3-32	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	クロメート	無し	0.07
実施例3-33	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.01	0.01	無し	ランカッパリング	0.07
実施例3-34	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-35	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-36	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
比較例3-13	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
比較例3-14	電解12	両面光沢(図3)	片面有り	非光沢粗面	6.3	4.3	0.05	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-37	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	3.1	4.0	0.011	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-38	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	5.3	3.8	0.012	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.08
実施例3-39	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	2.5	4.2	0.01	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.06
実施例3-40	電解12	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	7.7	6.8	0.015	0.006	クロメート	ランカッパリング	0.06
実施例3-41	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.013	0.008	クロメート	ランカッパリング	0.07
実施例3-42	電解18	片面光沢(図2)	片面有り	非光沢粗面	8.7	8.2	0.018	0.012	クロメート	ランカッパリング	0.04
実施例3-43	電解12	片面光沢(図1)	無し	非光沢粗面	7.7	4.7	0.011	0.01	クロメート	ランカッパリング	0.05
比較例3-15	電解12	両面光沢(図3)	無し	光沢	7.2	1.0	0.02	0.005	クロメート	ランカッパリング	0.20

[0140]

[表13]

No.	製膜前外観 (3ヶ月室内 保管後)	下層皮膜				活物質皮膜				上層皮膜	
		P, B 含有Si層	厚さ (μm)	質量 (g/m^2)	Si	その他成分	集電体成分 の拡散	製膜法	製膜 時間 (分)	P, B 含有Si層	電気二重層容量 逆数 ($\text{cm}^2/\mu\text{F}$)
実施例3-1		—	2.0	4.66	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.25
比較例3-1		—	3.0	6.99	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.09
比較例3-2		—	5.0	11.65	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	28	—	0.08
実施例3-2		—	1.5	3.50	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	8	—	0.10
実施例3-3		—	1.5	3.50	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.80
比較例3-3		—	1.0	2.33	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	3.15
実施例3-4		—	2.5	5.83	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.50
実施例3-5		—	1.5	3.50	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	2.50
比較例3-4		—	0.5	1.17	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	3.30
比較例3-5		—	0.3	0.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	4.20
実施例3-6		—	1.0	2.33	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.00
比較例3-7		—	1.0	2.33	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.50
比較例3-6		—	1.0	2.33	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.08
実施例3-8		—	1.0	2.31	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.50
実施例3-9		—	2.5	5.77	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.20
実施例3-10		—	2.5	5.82	○	微量P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.15
実施例3-11		—	5.0	11.53	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.15
比較例3-7		—	6.5	14.99	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.08
比較例3-8		—	5.5	12.69	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.08
比較例3-9		—	2.5	5.77	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.06
実施例3-12		—	2.5	5.77	○	P, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.11
比較例3-10		—	1.0	2.32	○	B, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.09
実施例3-13		—	1.0	2.32	○	B, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.80
実施例3-14		—	2.0	4.64	○	B, H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.40
実施例3-15		P 0.1 μm	2.0	4.66	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.25
実施例3-16		P 0.1 μm	1.0	2.33	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.55
比較例3-11		—	3.5	8.16	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	0.09
実施例3-17		—	2.0	4.66	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	0.30
比較例3-12		P 0.1 μm	3.0	8.99	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	0.08
実施例3-18		P 0.1 μm	2.0	4.66	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	B 0.1 μm	0.24
実施例3-19		—	2.0	4.66	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.60
実施例3-20		—	1.0	2.30	○	H, SH,SH2	—(Zn微量拡散)	Cat-CVD	6	—	2.80
実施例3-21		—	1.0	2.30	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	2.50
実施例3-22		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	2.05
実施例3-23		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—(Zn微量拡散)	Cat-CVD	—	—	2.00
実施例3-24		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.80
実施例3-25		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	Cu少量拡散	Cat-CVD	—	—	1.70
実施例3-26		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	Cu少量拡散	Cat-CVD	—	—	1.75
実施例3-27		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.65
実施例3-28		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.90
実施例3-29		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.60
実施例3-30		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	Cu拡散合金化	Cat-CVD	—	—	2.20
実施例3-31	褐色錆変色	—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.80
実施例3-32		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.85
実施例3-33	斑点変色	—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	1.75
実施例3-34		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	12	—	1.85
実施例3-35		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	PECVD	33	—	2.00
実施例3-36		—	2.0	4.70	○	H	—	EB蒸着	50	—	1.40
比較例3-13		—	2.0	4.70	○	—	—	スパッタ	333	—	1.20
比較例3-14		—	2.0	4.70	○	H	—	抵抗加熱蒸着	167	—	1.00
実施例3-37		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.60
実施例3-38		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.70
実施例3-39		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.50
実施例3-40		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.20
実施例3-41		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.40
実施例3-42		—	2.5	5.90	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.12
実施例3-43		—	2.0	4.70	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	0.25
比較例3-15		—	部分剥離	—	○	H, SH,SH2	—	Cat-CVD	—	—	—

[0141]

[表14]

No.	試験評価結果				
	電解液の 非水溶媒	初回充電容 量 (mAh/g)	初回放電容 量 (mAh/g)	実放電容 量 (mAh)	充放電50回後の 放電容量 (mAh/g)
実施例3-1	F非含有	3,286	3,089	4.9	1,220
比較例3-1	F非含有	2,654	2,442	5.9	276
比較例3-2	F非含有	3,078	2,770	11.1	251
実施例3-2	F非含有	3,294	3,129	3.8	854
実施例3-3	F非含有	3,428	3,257	3.9	1,067
比較例3-3	F非含有	2,815	2,618	2.1	588
実施例3-4	F非含有	3,543	3,295	6.6	1,077
実施例3-5	F非含有	3,418	3,179	3.8	1,482
比較例3-4	F非含有	3,004	2,794	1.1	467
比較例3-5	F非含有	2,661	2,328	0.6	244
実施例3-6	F非含有	3,717	3,531	2.8	1,656
実施例3-7	F非含有	3,630	3,449	2.8	1,465
比較例3-6	F非含有	3,016	2,865	2.3	483
実施例3-8	F非含有	3,725	3,539	2.8	1,688
実施例3-9	F非含有	3,580	3,401	6.8	1,533
実施例3-10	F非含有	3,682	3,498	7.0	1,078
実施例3-11	F非含有	3,615	3,398	13.6	883
比較例3-7	F非含有	3,367	3,131	16.3	294
比較例3-8	F非含有	3,551	3,409	15.0	753
比較例3-9	F非含有	3,484	3,310	6.6	377
実施例3-12	F非含有	3,525	3,349	6.7	881
比較例3-10	F非含有	3,678	3,494	2.8	655
実施例3-13	F非含有	3,744	3,557	2.8	1,660
実施例3-14	F非含有	3,667	3,484	5.6	1,503
実施例3-15	F非含有	3,691	3,506	5.6	1,654
実施例3-16	F非含有	3,765	3,577	2.9	1,716
比較例3-11	F非含有	3,540	3,363	9.4	706
実施例3-17	F非含有	3,771	3,582	5.7	1,724
比較例3-12	F非含有	3,603	3,387	8.1	722
実施例3-18	F非含有	3,790	3,601	5.8	1,756
実施例3-19	F非含有	3,674	3,490	5.6	1,206
実施例3-20	F非含有	3,311	3,152	2.5	1,285
実施例3-21	F非含有	3,452	3,269	2.6	1,397
実施例3-22	F非含有	2,941	2,800	4.5	1,266
実施例3-23	F非含有	2,779	2,646	4.2	1,130
実施例3-24	F非含有	3,016	2,871	4.6	1,169
実施例3-25	F非含有	2,813	2,644	4.2	964
実施例3-26	F非含有	2,725	2,578	4.1	918
実施例3-27	F非含有	3,133	2,983	4.8	1,084
実施例3-28	F非含有	3,374	3,212	5.1	1,226
実施例3-29	F非含有	3,246	3,090	4.9	1,023
実施例3-30	F非含有	2,025	1,928	3.1	623
実施例3-31	F非含有	1,807	1,446	2.3	545
実施例3-32	F非含有	3,198	3,029	4.8	1,234
実施例3-33	F非含有	2,506	2,373	3.8	718
実施例3-34	F非含有	3,657	3,474	5.6	1,438
実施例3-35	F非含有	3,315	3,149	5.0	1,165
実施例3-36	F非含有	3,207	3,047	4.9	946
比較例3-13	F非含有	2,819	2,678	4.3	374
比較例3-14	F非含有	2,944	2,797	4.5	634
実施例3-37	F非含有	3,421	3,259	5.2	1,010
実施例3-38	F非含有	3,601	3,448	5.5	1,259
実施例3-39	F非含有	3,369	3,260	5.2	789
実施例3-40	F非含有	3,483	3,309	5.3	975
実施例3-41	F非含有	3,657	3,474	5.6	1,452
実施例3-42	F非含有	3,434	3,262	6.5	1,238
実施例3-43	F含有	3,766	3,578	5.7	1,804
比較例3-15	—	—	—	—	—

[0142] [表15]

No.	活物質皮膜					100°C大気酸化処理 酸素 /原子%	試験評価結果				
	厚さ (μm)	質量 (g/m^2)	電気二重層 容量逆数 ($\text{cm}^2/\mu\text{F}$)	Si	Pドーブ /原子%		電解液の 非水溶媒	初回充 電容量 (mAh/g)	初回放 電容量 (mAh/g)	1千回目の 充電容量 (mAh/g)	1千回後の 放電容量 (mAh/g)
実施例3-4	2.5	5.83	1.50	○	—	—	F非含有	1,000	1,000	—	—
実施例3-9	2.5	5.77	0.20	○	3	—	F非含有	1,000	1,000	455	439
実施例3-11	5.0	11.53	0.15	○	10	—	F非含有	1,000	1,000	220	211
実施例3-44	2.5	5.80	0.15	○	2	10	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000
実施例3-45	5.0	11.60	0.10	○	5	45	F非含有	1,000	1,000	1,000	1,000

[0143] 以上の試料作製と試験評価から、以下のことがわかる。

各試料の初回充電容量、放電容量、並びに50サイクル後の放電容量を比較すると、実施例による試料の充放電特性が良好であることがわかる。例えば、圧延銅箔を用いた実施例3-1と比較例3-1では、表面粗さ R_z が $1.2\mu\text{m}$ と小さい比較例では、集電体表面の実面積と凹凸が不十分なことから集電体表面の電気二重層容量逆数値が大きく、かつ、皮膜表面の誘電体層の単位面積当たり厚さが厚いことから製膜後の表面電気二重層容量逆数値（以降、 $1/C$ と省略）も小さくなって、50サイクル後の容量が $300\text{mAh}/\text{g}$ を割る結果になっている。活物質の充放電繰り返しの体積膨張収縮による集電性等の劣化を生じたものとみられる。所定内の集電体表面の粗さと $1/C$ 、および皮膜表面の $1/C$ を有する実施例3-1では、 $1000\text{mAh}/\text{g}$ 以上の50サイクル後の放電容量を示す。他方、同じ両面光沢箔の電解箔を用いた $R_z 1.7\mu\text{m}$ の比較例3-2と実施例3-2は、集電体表面 $1/C$ から外れているが、皮膜形成後の $1/C$ 規定外の比較例3-2では、サイクル試験後 $300\text{mAh}/\text{g}$ を割るが、規定内に入る実施例3-2は $1000\text{mAh}/\text{g}$ を割るものの、 $800\text{mAh}/\text{g}$ を越える容量を維持する。実施例3-3は集電体表面の R_z は $2\mu\text{m}$ で、集電体と皮膜表面の両 $1/C$ が規定内に入る実施例3-3では、50サイクル後放電容量が $1000\text{mAh}/\text{g}$ 以上となっている。他方、集電体 R_z は $2.1\mu\text{m}$ と同様であるが、 $1/C$ が小さめで、 $1\mu\text{mSi}$ 皮膜形成後の $1/C$ が規定の $3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ を超える比較例3-3は初期容量が低くなり、サイクル後の容量も $600\text{mAh}/\text{g}$ を下回っている。表面誘電体層薄層が単位面積当たりでは厚くなり、不

可逆容量等も増加したものと見られる。同様に、皮膜形成後の $1/C$ が規定値3を超える比較例3-4~3-5では初期容量が低く、サイクル後の値も 500mAh/g を割る低い放電容量しか得られない。しかし、 $1/C$ が規定内の実施例3-4~3-5では 1mAh/g を保持する容量を示した。また、集電体 $1/C$ の下限側を示す実施例3-6~3-7と比較例3-6の比較では、集電体 $1/C$ が0.02を示す比較例3-6は皮膜形成後の $1/C$ も規定を下回る0.08を示し、サイクル後の容量も低い。下限以上の規定内 $1/C$ を示す実施例3-6~3-7は、皮膜表面の $1/C$ も規定内を示し、しかもサイクル後放電要領も 1mAh/g 以上であった。

[0144] 実施例3-8~3-14、および比較例3-7~3-10には、活物質のシリコンにリンまたはボロンをドーピングした皮膜形成例を示した。ドーピングした実施例はドーピングしない実施例と同様に良好な充放電特性を示す。しかし、皮膜厚さが厚い比較例3-7~3-8は、50サイクル後の容量が低く、皮膜表面形状が平坦化してサイクル特性が劣化したものとみられる。 $1/C$ 下限を下回る集電体を用いた比較例3-9は、皮膜形成後 $1/C$ も下回り、サイクル後の放電容量も低い結果であった。また、実施例3-12では、集電体 R_z と $1/C$ が規定外であるが、リンドーピングシリコン系皮膜形成後の $1/C$ が規定下限値を超えており、 1mAh/g には満たないものの900近い放電容量を示し、比較的優れた容量を残した。ボロンドーピング皮膜の場合でも、 $1/C$ が規定外の比較例3-10ではサイクル容量が低く、本発明例の実施例3-13~3-14では良好な結果を示した。

[0145] 実施例3-15~3-18、比較例3-11~3-12には、シリコン活物質皮膜の下層または上層に、さらにリンまたはボロンを含有したシリコン層を形成した例を示した。皮膜形成後の $1/C$ 規定を下回る比較例からは、規定内の実施例に比べてサイクル後の放電容量が低下する結果が得られた。規定内を示す実施例は、全般に他の実施例と比較しても、初回充放電容量、およびサイクル後の放電容量共に良好な結果を示した。特に、下層にリンを上層にボロンを含有する層を形成した実施例3-18は、非フッ素含有非水

溶媒電解液を用いた試験の中では最も良い結果を示した。電界ドリフト効果による Li^+ イオンと電子の移動が促進されて、2次電池に付随する不可逆容量が低下したものと考えられる。

[0146] 耐熱性層として少なくとも一部に形成したニッケル層と亜鉛層の形成量と評価については、主に実施例3-19~3-30の比較から判明する。いずれの皮膜も形成しない実施例3-30では、集電体成分の銅が活物質皮膜に拡散合金化し、初回の充放電容量が 2000mAh/g 程度で他と比較すると低く、50サイクル後の容量も 700mAh/g を割っている。ニッケル単層の場合、実施例3-26の 0.008g/m^2 では銅の少量拡散が残り、実施例3-27の 0.012g/m^2 では起こっていないので、 0.01g/m^2 以上を形成すると良い。厚く形成し過ぎると皮膜割れを生じる可能性があり、実施例3-28~3-29ではサイクルを重ねると容量低下も示している。上限は 0.2g/m^2 以下が好ましい。 0.003g/m^2 以上の亜鉛層と組み合わせる場合には、 0.01g/m^2 以下のニッケル量でもよく、実施例3-24~3-25の比較からわかる。また、実施例3-20~3-23にみられるように、亜鉛量が多い場合には、亜鉛の拡散による活物質容量低下する傾向も認められるので、2層形成のニッケル量は 0.01g/m^2 以上が望ましい。また、 $0.02\sim 0.04\text{g/m}^2$ 程度に亜鉛量を高めた単層皮膜も有効であるが、過ぎると容量低下を示すので 0.05g/m^2 程度を上限とした方が良い。実施例3-19の特別厚い耐熱層を付与しない実施例でも標準的に良好なサイクル特性を示し、厚い耐熱層による初期容量低下の弊害も認められるので、通常は2層によるバランスの取れた耐熱層が望ましい。

[0147] 次に、防錆処理と密着向上処理の効果について、実施例3-31~3-33、およびこれら以外の例との比較から判明する。いずれも行わない実施例3-31では製膜までの室内保管で錆が発生し、充放電特性も劣っている。他方、防錆処理だけを実施した実施例3-32は良好な充放電特性を示し、密着向上処理だけを施した実施例3-33は初回充放電容量が低めで、斑点

変色も発生したが、サイクル終了後には700mAh/g以上の容量を有した。製膜までに長期在庫の可能性のある場合に備え、防錆処理または密着向上処理も実施する方が好ましい。また、実施例3-1の有機系誘電体皮膜であるベンゾトリアゾールによる防錆処理も、クロメート処理層と同様に防錆効果を示し充放電特性も良好であった。

[0148] シリコン系活物質の皮膜形成量については、比較例3-5のように薄過ぎる場合には、単位質量当たりの充放電特性値として他の実施例に比べて低めとはいえ問題なくとも、一般的に機器に必要な電気量の絶対値である実容量には小さ過ぎる例であり、例えば、電子機器において必要な約5mAhの8分の1程度の容量に止まり、さらには不可逆容量によると推定するサイクル後の放電容量の低下もみられる。単セル当たりには少ない容量でも適用可能な高出力用途などの場合にも、比較例3-4の0.5 μ m以上が望ましい。また、本発明において活物質皮膜を6 μ mに上限を設定するのは、比較例3-7に示す6.5 μ mの厚過ぎる製膜仕様と、比較例3-8の粗さの低めの集電体を用いた厚めの皮膜形成をする場合においては、特定する微細表面形状を平坦化することから、実表面積が低下する結果、1/Cも0.1の下限値を割り、充放電サイクル後の放電容量を低下させるためである。用いる集電体表面形状にもよるが、適切な集電体の場合にも6 μ m程度の厚さに抑えた方が望ましい。

[0149] 次に、シリコン系活物質皮膜の製膜法に付き、実施例3-34~3-36と比較例3-13~3-14を比較すると、2 μ mを製膜するに要した時間が、Cat-CVDとPECVD、EB蒸着による場合が比較的短く、スパッタリングと抵抗加熱源によった蒸着法では2時間を大きく越える長時間を要した。集電体銅箔の大面積製膜用途には、前3者の製膜方法が望ましい。また、後2者のサイクル終了後の放電容量は劣っている。低い皮膜密着性や、基材加熱はないにもかかわらず、長時間製膜による輻射熱による劣化の影響と考えられる。

[0150] 実施例3-37~3-39には、集電体銅箔の機械的特性である、180

°Cにおける高温伸び率の値と充放電特性を知ることができ、伸び率が3.1%を示す実施例3-37ではサイクル試験終了後に1000mAh/gを維持したが、伸び率が3%を下回る実施例3-39では低めの容量を示し、この場合には充放電の繰り返しによるシリコン系皮膜の体積膨張収縮によって集電体と活物質皮膜との界面密着性が劣化を生じた結果、集電性と皮膜導電性が劣化した箇所が一部に生じたと考えられる。伸び率が5%以上を示す実施例3-38では他の実施例と同程度のサイクル特性を示した。他の実施例の結果も考慮すると、集電体銅箔の機械的特性のひとつである180°C高温伸び率は3%以上が、さらには5%以上を有することが好適であるといえる。体積膨張時や万一の温度上昇時には集電体断裂や粒界亀裂による不具合の可能性が低下する。

[0151] また、実施例3-37~3-43の集電体銅箔には、プリント回路用途汎用箔でもある片面光沢箔を用い、このうち実施例3-40と3-42ではその粗面側に粗化処理を行った箔にシリコン系皮膜を形成した。前記の集電体機械的特性の影響が認められる例はあるものの、いずれも特には問題のない充放電特性を示した。

[0152] 実施例3-43には、3極セル試験の電解液にフッ素を含有する非水溶媒を含む実施例を挙げた。これによれば、初回充放電容量も高く、50サイクル試験後の放電容量は最も高く残存する結果を示した。フッ素を含有しない従来タイプ非水溶媒に比較して、Liイオンとシリコンの合金化と脱合金化による、充放電の際の体積膨張収縮の体積変化が少なく、活物質と集電体との密着性と集電性、並びに活物質皮膜内の導電性の劣化が抑制される効果と考えられる。

[0153] 比較例3-15では、粗化処理を実施しない両面光沢箔原箔そのままの光沢面に、直接シリコンを製膜しようとしたところ、部分的な皮膜剥離を生じたので、電池用負極試料として試験評価に供することができなかった。

[0154] さらに、表15の容量規制サイクル試験結果に示したように、実施例3-4のPドーピングも酸素含有もない条件の1千サイクル後には容量は取れないが

、実施例 3-9, 3-11 の P ドープ Si の 1 千サイクル後の充放電容量にはある程度残存し、さらに P ドープかつ酸素原子を所定濃度導入した実施例 3-44 ~ 3-45 では、いずれも 1000 mAh/g を保持して良好である。すなわち、P ドープをし、さらに酸素を含有するシリコン系皮膜が、充放電サイクル特性が良好であることが判る。

[0155] 以上に説明したように、本発明に示した所定のシリコン系皮膜を所定の集電体銅箔に形成した負極電極は、非水溶媒を電解液に用いるリチウムイオン 2 次電池をはじめとする充放電可能な 2 次電池において、優れた充放電特性を示す負極として用いることができる。従来の電子機器用途をはじめ、今後実用化が始まる産業用途や自動車用途の 2 次電池に、従来にない高エネルギーや高出力を示す特性を付与することができる。しかも、既に量産されている銅箔を集電体として用いることが可能な上、直接的に大面積製膜可能な方法で活物質を形成することができるので、経済的にも有利な条件で産業上利用可能になる。

符号の説明

- [0156]
- 1 集電体銅箔基材（山状粗面を有する原箔）
 - 2 耐熱性層または耐熱性バリア層と防錆処理層またはシランカップリング処理層
 - 3 シリコン系活物質皮膜
 - 4 粗化処理により付着した銅系微細粒子
 - 5 集電体銅箔基材（両面平滑箔または光沢箔）

請求の範囲

[請求項1] 日本工業規格で規定される表面粗さ R_z （JIS B0601-1994 十点平均粗さ）が $1\mu\text{m}$ 以上の粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の前記粗面上に、シリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用負極であって、

前記集電体基材の片面または両面の粗面上に、 $1\sim 18\text{g}/\text{m}^2$ のシリコン系活物質皮膜が形成され、

前記活物質皮膜は、水素化シリコンを含み、前記活物質皮膜全体に対する水素含有量が0.1原子%以上30原子%以下であることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

[請求項2] 粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、シリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用負極であって、

前記シリコン系活物質皮膜の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下であり、

前記シリコン系活物質皮膜表面の表面粗さ R_z （JIS B0601-1994 十点平均粗さ）が $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、

前記シリコン系活物質皮膜表面の S （JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔）の3点平均値が 0.005mm 以上 0.014mm 以下であり、

前記シリコン系活物質皮膜表面の S_m （JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔）の3点平均値が 0.015mm 以上 0.040mm 以下であることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

[請求項3] 前記集電体基材は、少なくとも活物質皮膜形成面が非平滑面または非光沢面であり、

前記集電体基材の活物質皮膜形成面の表面粗さ R_z （JIS B0601-1994 十点平均粗さ）が $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、

前記集電体基材の活物質皮膜形成面のS (JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔)が0.004mm以上0.015mm以下であり、

前記集電体基材表面の活物質皮膜形成面のSm (JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔)が0.015mm以上0.035mm以下であることを特徴とする請求項2記載の2次電池用負極。

[請求項4]

銅箔を用いた集電体基材の片面または両面にシリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用の負極であって、

前記集電体基材上に、1~14g/m²のシリコン系活物質皮膜が形成され、

前記シリコン系活物質皮膜が形成された負極表面の電気二重層容量の逆数が0.1~3cm²/μFであることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極。

[請求項5]

前記集電体基材の活物質皮膜形成面が、非平滑面または非光沢面であり、

前記集電体基材の活物質皮膜形成面は、表面粗さRz (JIS B0601-1994 十点平均粗さ)が1.5μm以上の粗面を有し、

前記集電体基材の活物質皮膜形成面の電気二重層容量の逆数が、0.03~0.1cm²/μFであることを特徴とする、請求項4に記載の2次電池用負極。

[請求項6]

前記集電体基材と前記シリコン系活物質皮膜との間、または前記シリコン系活物質皮膜の上層の少なくとも一方に、

リンまたはボロンを含有するシリコン層が1層以上形成されていることを特徴とする請求項1と請求項2と請求項4のいずれか1項に記載の2次電池用負極。

[請求項7]

前記シリコン系活物質皮膜は、リンを含み、前記活物質皮膜全体に対するリン含有量が0.1原子%以上30原子%以下であることを特

徴とする請求項 1 と請求項 2 と請求項 4 のいずれか 1 項に記載の 2 次電池用負極。

[請求項 8] 前記シリコン系活物質皮膜は、さらに酸素を含み、前記活物質皮膜全体に対する酸素含有量が 1 原子%以上 50 原子%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の 2 次電池用負極。

[請求項 9] 前記集電体基材の活物質皮膜形成面上に、ニッケルを 0.01 ~ 0.5 g/m² 含有する層または亜鉛を 0.001 ~ 0.1 g/m² 含有する層の少なくとも一方が形成された耐熱性層または耐熱性バリア皮膜を有することを特徴とする請求項 1 と請求項 2 と請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極。

[請求項 10] さらに前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜の上層に防錆層および/またはシランカップリング処理層が形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の 2 次電池用負極。

[請求項 11] 前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜における前記亜鉛が単層亜鉛として存在することを特徴とする請求項 9 に記載の 2 次電池用負極。

[請求項 12] 前記耐熱性層または前記耐熱性バリア皮膜における前記亜鉛が集電体基材またはニッケル層に拡散していることを特徴とする請求項 9 に記載の 2 次電池用負極。

[請求項 13] 請求項 1 と請求項 2 と請求項 4 のいずれか 1 項に記載の 2 次電池用負極に用いられ、日本工業規格 (JIS B0601-1994 十点平均粗さ) で規定される表面粗さ R_z が 1 μm 以上 20 μm 以下の粗面を有することを特徴とする電極用銅箔。

[請求項 14] 請求項 1 と請求項 2 と請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極を用いたことを特徴とする非水溶媒電解液を用いた 2 次電池。

[請求項 15] 前記非水溶媒電解液が、フッ素を含む非水溶媒を含有することを特徴とする請求項 14 に記載の 2 次電池。

[請求項 16] 日本工業規格で規定される表面粗さ R_z (JIS B0601-1

994 十点平均粗さ)が $1\mu\text{m}$ 以上の粗面を有する銅箔を用い、温度 180°C における伸び率が5%以上である集電体基材を、供給濃度比 $[\text{H}_2] / [\text{SiH}_4]$ が0~100の範囲内でシランガスと水素ガスが供給される製膜室内に連続的に導入する工程と、

前記集電体基材の温度を 100°C ~ 350°C の範囲内に保持したCVD法によって、連続的に導入した前記集電体基材の片面または両面に、連続的に0.1原子%以上30原子%以下の水素を含有するシリコン系活物質層を形成する工程と、

を備えることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

[請求項17]

粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、CVD(化学的気相成長)法またはEB(電子ビーム)蒸着法によって、シリコン系活物質皮膜を形成する工程を備え、

前記シリコン系活物質皮膜の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下とし、

前記シリコン系活物質皮膜表面の表面粗さ R_z (JIS B0601-1994 十点平均粗さ)を $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とし、

前記シリコン系活物質皮膜表面の S (JIS B0601-1994 局部山頂の平均間隔)の3点平均値を 0.005mm 以上 0.014mm 以下とし、

かつ、前記シリコン系活物質皮膜表面の S_m (JIS B0601-1994 凹凸の平均間隔)の3点平均値を 0.015mm 以上 0.040mm 以下とすることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

[請求項18]

粗面を有する銅箔を用いた集電体基材の片面または両面に、CVD(化学的気相成長)法またはEB(電子ビーム)蒸着法によって、 $1\sim 14\text{g}/\text{m}^2$ のシリコン系活物質皮膜を形成する工程を備え、

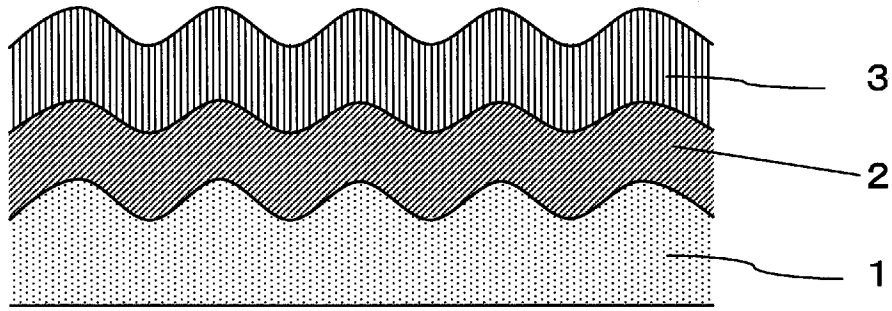
前記シリコン系活物質皮膜を形成した負極表面の電気二重層容量の

逆数を0.1～3 cm²/μFとすることを特徴とする非水溶媒電解液2次電池用負極の製造方法。

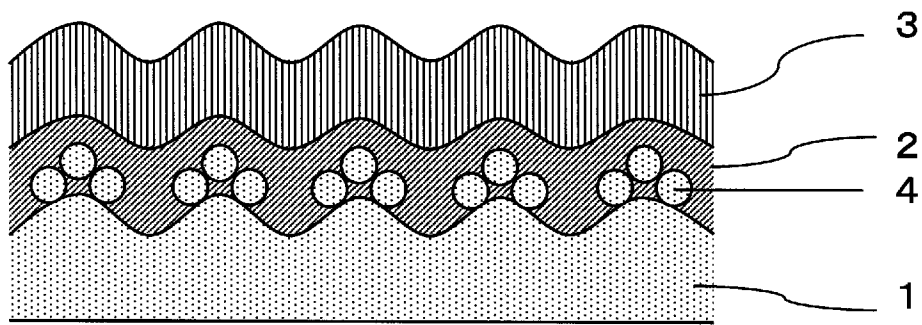
[請求項19] 前記CVD法において、さらにフォスフィンガスを連続供給し、シリコン系活物質皮膜を形成する前記工程において、リンを含有するシリコン系活物質皮膜を形成することを特徴とする請求項16～請求項18のいずれか1項に記載の2次電池用負極の製造方法。

[請求項20] シリコン系活物質皮膜を形成する前記工程の後、大気酸化または熱処理により前記シリコン系活物質皮膜に酸素を導入する工程をさらに具備することを特徴とする請求項16～請求項18のいずれか1項に記載の2次電池用負極の製造方法。

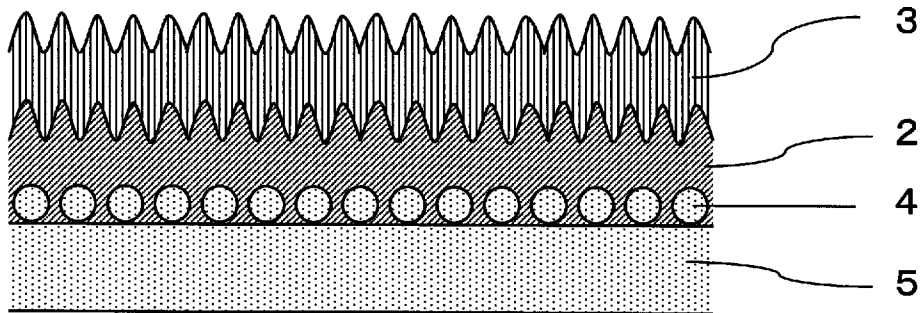
[図1]



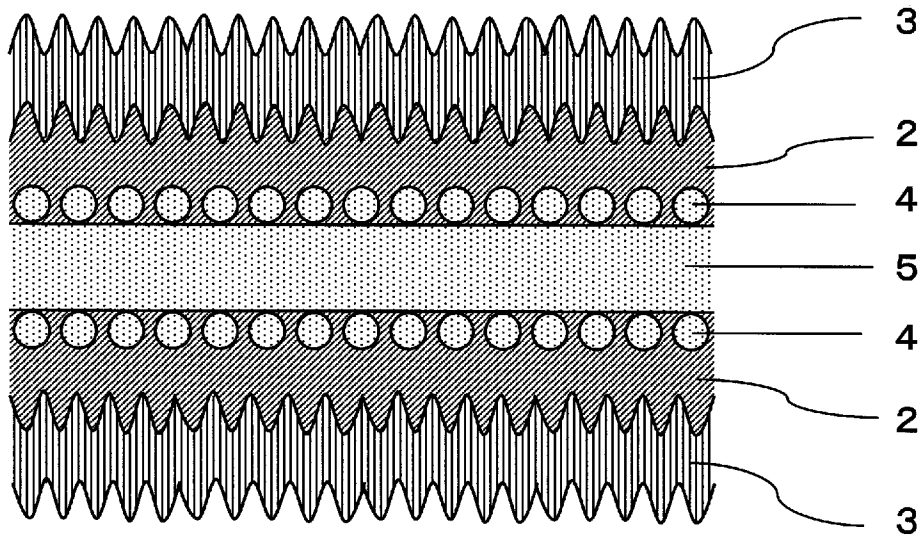
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/0569(2010.01)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)

H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/38, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/0569

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2004-171904 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), examples 1, 2 (Family: none)	1,6-15
Y	JP 2008-226800 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; examples (Family: none)	1,6-15
Y	JP 2008-47308 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; examples (Family: none)	1,6-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2010 (30.07.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-10320 A (Sony Corp.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims 7, 25 & US 2008/0176144 A1 & CN 101106196 A & KR 10-2008-0002651 A	1, 6-15
Y	JP 2008-41307 A (Sony Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 3, 15 to 16 & US 2008/0050652 A1 & CN 101118961 A & KR 10-2008-0012171 A	1, 6-15
Y	JP 2004-288564 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims; abstract (Family: none)	6-8
Y	JP 2000-243395 A (Tokuyama Corp.), 08 September 2000 (08.09.2000), claims; abstract (Family: none)	6-8
Y	JP 2001-210315 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 August 2001 (03.08.2001), claims; abstract (Family: none)	6-8
Y	JP 2008-117655 A (Sony Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; abstract (Family: none)	9-12
Y	JP 2005-197205 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), paragraphs [0033] to [0041] & JP 3-644542 B & WO 2005/057693 A1	9-12
Y	JP 2004-63344 A (Hitachi Cable, Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; abstract (Family: none)	9-12
Y	JP 2003-223898 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 August 2003 (08.08.2003), claims; abstract (Family: none)	9-12
Y	JP 2001-313037 A (Sony Corp.), 09 November 2001 (09.11.2001), claims; abstract (Family: none)	9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-306390 A (Sony Corp.), 22 November 1996 (22.11.1996), claims; abstract (Family: none)	9-12
Y	JP 2007-294432 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; abstract (Family: none)	15
A	JP 2004-281317 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims; examples (Family: none)	1-20
A	WO 2006/011290 A1 (Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; examples & US 2008/0135801 A1 & EP 1783847 A1 & KR 10-2007-0020130 A & CN 1989639 A	1-20
A	WO 01/029913 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 April 2001 (26.04.2001), claims; examples & JP 2001-266851 A & JP 3702223 B & US 6887511 B1 & AU 7951300 A	1-20
A	JP 2007-213825 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; paragraphs [0008] to [0010]; examples & US 2007/0207381 A1	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057875

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 2002-83594 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 March 2002 (22.03.2002), claims; examples & JP 2001-266851 A & JP 3702224 B & JP 3733065 B & JP 3733066 B & JP 3733067 B & JP 3733068 B & JP 3733069 B & JP 3733070 B & JP 3733071 B & US 6685804 B1 & US 7192673 B1 & US 7195842 B1 & US 7235330 B1 & US 7241533 B1 & US 7410728 B1 & EP 1231651 A1 & EP 1231653 A1 & EP 1231654 A1 & EP 1244163 A1 & EP 1244164 A1 & EP 1246278 A1 & EP 1237210 A1 & WO 2001/029912 A1 & WO 2001/029914 A1 & WO 2001/029918 A1 & WO 2001/031720 A1 & WO 2001/031721 A1 & WO 2001/031722 A1 & WO 2001/031723 A1 & WO 2001/031724 A1 & AU 7950600 A & AU 7950700 A & AU 7950800 A & AU 7950900 A & AU 7951000 A & AU 7951100 A & AU 7951200 A & AU 7951400 A & BR 14959 A & CA 2387364 A & CA 2387909 A & CA 2387910 A & CA 2388013 A & CA 2388016 A & CA 2388711 A & CA 2388713 A & TW 515124 B & HU 204517 A & HK 1049551 A & KR 10-2006-0066756 A & KR 10-2006-0083233 A & CN 1413363 A & CN 1382309 A & CN 1413364 A & CN 1413365 A & CN 1413366 A & CN 1382310 A & CN 1415121 A & CN 1591933 A	1-20
A	JP 2007-511877 A (Commissariat A L'energie Atomique), 10 May 2007 (10.05.2007), claims; examples & US 2007/0048604 A1 & EP 1683227 A & WO 2005/050755 A2 & DE 602004008321 D & FR 2862436 A & FR 2862436 A1 & KR 10-2006-0118475 A & CN 1883076 A & AT 370523 T & ES 2290779 T	1-20
A	WO 2005/008809 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), comparative example 2 (Family: none)	1-20
A	JP 2006-12576 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims; examples (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/0569(2010.01)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. H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/38, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	JP 2004-171904 A (三洋電機株式会社) 2004.06.17, 実施例 1,2 (ファミリーなし)	1,6-15
Y	JP 2008-226800 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2008.09.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1,6-15
Y	JP 2008-47308 A (三井金属鉱業株式会社) 2008.02.28, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1,6-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
30.07.2010

国際調査報告の発送日
10.08.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 土橋 敬介
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X 3839

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
Y	JP 2008-10320 A (ソニー株式会社) 2008.01.17, 請求項 7, 25 & US 2008/0176144 A1 & CN 101106196 A & KR 10-2008-0002651 A	1, 6-15
Y	JP 2008-41307 A (ソニー株式会社) 2008.02.21, 請求項 3, 15-16 & US 2008/0050652 A1 & CN 101118961 A & KR 10-2008-0012171 A	1, 6-15
Y	JP 2004-288564 A (信越化学工業株式会社) 2004.10.14, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 2000-243395 A (株式会社トクヤマ) 2000.09.08, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 2001-210315 A (三洋電機株式会社) 2001.08.03, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 2008-117655 A (ソニー株式会社) 2008.05.22, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2005-197205 A (三井金属鉱業株式会社) 2005.07.21, [0033]-[0041] & JP 3-644542 B & WO 2005/057693 A1	9-12
Y	JP 2004-63344 A (日立電線株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2003-223898 A (三洋電機株式会社) 2003.08.08, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2001-313037 A (ソニー株式会社) 2001.11.09, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 8-306390 A (ソニー株式会社) 1996.11.22, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 2007-294432 A (三洋電機株式会社) 2007.11.08, 特許請求の範囲, 要約 (ファミリーなし)	15
A	JP 2004-281317 A (松下電器産業株式会社) 2004.10.07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20

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
A	WO 2006/011290 A1 (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 2006.02.02, 請求の範囲, 実施例 & US 2008/0135801 A1 & EP 1783847 A1 & KR 10-2007-0020130 A & CN 1989639 A	1-20
A	WO 01/029913 A1 (三洋電機株式会社) 2001.04.26, 請求の範囲, 実 施例 & JP 2001-266851 A & JP 3702223 B & US 6887511 B1 & AU 7951300 A	1-20
A	JP 2007-213825 A (松下電器産業株式会社) 2007.08.23, 特許請求 の範囲, [0008]-[0010], 実施例 & US 2007/0207381 A1	1-20
A	JP 2002-83594 A (三洋電機株式会社) 2002.03.22, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2001-266851 A & JP 3702224 B & JP 3733065 B & JP 3733066 B & JP 3733067 B & JP 3733068 B & JP 3733069 B & JP 3733070 B & JP 3733071 B & US 6685804 B1 & US 7192673 B1 & US 7195842 B1 & US 7235330 B1 & US 7241533 B1 & US 7410728 B1 & EP 1231651 A1 & EP 1231653 A1 & EP 1231654 A1 & EP 1244163 A1 & EP 1244164 A1 & EP 1246278 A1 & EP 1237210 A1 & WO 2001/029912 A1 & WO 2001/029914 A1 & WO 2001/029918 A1 & WO 2001/031720 A1 & WO 2001/031721 A1 & WO 2001/031722 A1 & WO 2001/031723 A1 & WO 2001/031724 A1 & AU 7950600 A & AU 7950700 A & AU 7950800 A & AU 7950900 A & AU 7951000 A & AU 7951100 A & AU 7951200 A & AU 7951400 A & BR 14959 A & CA 2387364 A & CA 2387909 A & CA 2387910 A & CA 2388013 A & CA 2388016 A & CA 2388711 A & CA 2388713 A & TW 515124 B & HU 204517 A & HK 1049551 A & KR 10-2006-0066756 A & KR 10-2006-0083233 A & CN 1413363 A & CN 1382309 A & CN 1413364 A & CN 1413365 A & CN 1413366 A & CN 1382310 A & CN 1415121 A & CN 1591933 A	1-20
A	JP 2007-511877 A (コミサリア、ア、レネルジ、アトミック) 2007.05.10, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2007/0048604 A1 & EP 1683227 A & WO 2005/050755 A2 & DE 602004008321 D & FR 2862436 A & FR 2862436 A1 & KR 10-2006-0118475 A & CN 1883076 A & AT 370523 T & ES 2290779 T	1-20
A	WO 2005/008809 A1 (松下電器産業株式会社) 2005.01.27, 比較例 2 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2006-12576 A (信越化学工業株式会社) 2006.01.12, 特許請求の 範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20

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ころの国際調査機関は認めた。

請求項1～20に係る発明は、「銅箔を用いた集電体基材の上に、シリコン系活物質皮膜が形成されている、非水溶媒電解液2次電池用負極」という事項でのみ共通しているが、上記事項は、JP2008-41307A、JP2008-153015A等の各文献に記載されている公知の技術的事項であるので、特別な技術的特徴とはいえ、他に特別な技術的特徴となり得る共通の事項は見当たらない。そうすると、請求項1～20に記載されている一群の発明の間には、単一の一般発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないといえる。

よって、請求項1～20に記載されている一群の発明が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。そして、この国際出願の請求の範囲には、「1、6～16、19、20」、「2、3、17」、「4、5、18」に区分される3個の発明が記載されていると認める。

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。