

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125557 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/70* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057440
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011)
- (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 2010-083474 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
X 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining &
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代
田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 習太
郎(NISHIDA, Shutaro) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千
代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石金
属株式会社内 Tokyo (JP). 鮫島 大輔(SAMEJI-
MA, Daisuke) [JP/JP]; 〒2530101 神奈川県高座郡
寒川町倉見三番地 J X 日鉱日石金属株式会社
倉見工場内 Kanagawa (JP). 中室 嘉一郎(NAKA-
MURO, Kaichiro) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市
白銀町 1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社
技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent
International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3
丁目 1 3 番 1 1 号油脂工業会館 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
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COPPER FOIL FOR LITHIUM-ION BATTERY COLLECTOR BODY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池集電体用銅箔

(57) Abstract: Disclosed is a copper foil for a lithium-ion battery collector body, the plate thickness of which is highly precise. A copper foil for a lithium-ion battery collector body has an average surface roughness (Ra) in a rolling parallel direction (Ra_{avg}) of 0.01-0.15 μ m, and $\Delta Ra = Ra_{max} - Ra_{min}$ is less than or equal to 0.025 μ m.

(57) 要約: 板厚精度の高いリチウムイオン電池集電体用銅箔を提供する。圧延平行方向における表面粗さ Ra の平均 (Ra_{avg}) が 0.01~0.15 μ m であり、 $\Delta Ra = Ra_{max} - Ra_{min}$ が 0.025 μ m 以下であることを特徴とするリチウムイオン電池集電体用銅箔。



WO 2011/125557 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池集電体用銅箔

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン電池集電体用銅箔に関し、とりわけリチウムイオン二次電池負極集電体用銅箔に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池はエネルギー密度が高く、比較的高い電圧が得ることができるという特徴を有し、ノートパソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話等の小型電子機器用に多用されている。将来、電気自動車や一般家庭の分散配置型電源といった大型機器の電源としての利用も有望視されている。

[0003] リチウムイオン電池の電極体は一般に、正極、セパレータ及び負極が幾十にも巻回又は積層されたスタック構造を有している。一般的には、正極は、アルミニウム箔でできた正極集電体とその表面に設けられた LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 といったリチウム複合酸化物を材料とする正極活物質から構成され、負極は銅箔でできた負極集電体とその表面に塗布されたカーボン等を材料とする負極活物質から構成される。

[0004] 負極集電体として使用される銅箔の重要課題として負極活物質との密着性があり、従来はこの密着性を向上させることを中心に集電体用銅箔の研究開発がなされてきた。活物質層との密着性を改善するための一般的な方法としては、予め粗化处理と呼ばれる銅箔表面に凹凸を形成する表面処理が挙げられる。粗化处理の方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、機械研磨、電解研磨、化学研磨及び電着粒のめっき等の方法が知られており、これらの中でも特に電着粒のめっきは多用されている。この技術は、硫酸銅酸性めっき浴を用いて、銅箔表面に樹枝状又は小球状に銅を多数電着せしめて微細な凹凸を形成し、投錨効果による密着性の改善を狙ったり、体積変化の大きな活物質の膨張時に活物質層の凹部に応力を集中させて亀裂を形成せ

しめ、集電体界面に応力が集中することによる剥離を防ぐことを狙ったりして行われている（例えば、特許第3733067号公報）。

[0005] 特許第3733065号公報には、好ましい表面性状が粗さのパラメータで具体的に特定されており、表面粗さ R_a の値が大きな銅箔を集電体として用いることにより、集電体と活物質との密着性が向上することが記載されている（段落0209）。集電体の表面粗さ R_a は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ であるとされる（段落0021等）。集電体の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S は、 $100R_a \geq S$ の関係を有することが好ましいとされる（段落0022等）。集電体表面の凹凸の凸部の形状は錐体状であることが好ましいとされる（段落0023等）。

そして、このような表面形態は、電解銅箔（段落0044）、圧延銅箔の表面に電解法により銅を析出させて表面を粗面化すること（段落0045）、及びエメリー紙で研磨処理すること（段落0205）で得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3733067号公報

特許文献2：特許第3733065号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] リチウムイオン電池の電池容量は負極活物質の塗布量に応じて変化するため、電池特性の安定化を図るためには負極活物質の塗布量の制御・管理が重要となるが、負極活物質の塗布工程における塗布量の管理は、塗布後の銅箔を含めた重量で行われているのが現状である。したがって、集電体である銅箔の厚みが一定でなければ塗布すべき負極活物質の量を適切に管理することができない。銅箔の比重は約 8.92 g/cm^3 であり、負極活物質として使

用されるカーボンの比重は約 0.5 g/cm^3 であることから、例えば、銅箔の厚み $0.1 \mu\text{m}$ に相当するカーボンの厚みは $1.78 \mu\text{m}$ である。したがって、厚み $10 \mu\text{m}$ を目標として銅箔を製造したときに厚みがわずかに $0.1 \mu\text{m}$ (1.00%) ばらつくだけで、カーボンの厚みに $1.78 \mu\text{m}$ (厚み $40 \mu\text{m}$ を目標とした場合は 4.45% に相当する。) もの誤差を生じさせてしまうことになる。これは、 $40 \mu\text{m}$ の厚みの活物質では、 4.45% のばらつきに相当する。すなわち、銅箔の僅かな厚みのばらつきが活物質の厚みに大きく影響を与える結果となる。そのため、板厚精度に優れた銅箔が望まれる。

[0008] しかしながら、集電体用銅箔のこれまでの開発の方向性は、負極活物質との密着性向上を狙ったミクロ的な視点での表面性状制御が圧倒的であった。そのため、マクロ的な視点で銅箔の板厚精度を向上させて、リチウムイオン電池の容量安定性を図るという課題は未解決のままである。

[0009] そこで、本発明は板厚精度の高いリチウムイオン電池集電体用銅箔を提供することを課題の一つとする。また、本発明はそのような銅箔の製造方法を提供することを別の課題の一つとする。

課題を解決するための手段

[0010] 銅箔は圧延銅箔と電解銅箔に大別される。圧延銅箔においては、板厚精度は圧延機の機能（能力）に起因することが多いが、現状の圧延機では板厚精度は目標とする板厚 $10 \mu\text{m}$ において $\pm 1.6\%$ が限度である。根本的な対策として圧延機の改造や開発も望まれるが、多額の研究開発費用が必要となるため、直ちに行うことは困難である。

[0011] 本発明者はこのような実情の下で、上記課題を解決するために研究を重ねたところ、圧延銅箔の製造過程において、圧延の多くはフィードフォワードでの板厚制御のため、製品の板厚精度について、最終冷間圧延の最終パス前の表面粗さのばらつきが板厚制御に影響を与える要因の一つであることに着目し、最終パスの前段階において表面粗さを小さくし、表面粗さのばらつきを小さくすることで、板厚精度が向上することを見出した。具体的には、最

終パス前の圧延について表面粗さの小さなワークロールを用い、最終パスにおいて所望する表面粗さのワークロールを用いることで最終的に板厚精度がよく、所望の表面粗さを有する銅箔を得ることができることが分かった。集電体用銅箔では活物質との密着性を考慮する関係から一定の表面粗さが要求されるが、最終冷間圧延の最終パス前において表面粗さを可及的に小さくしておくことで、板厚精度を高めながら所望の表面粗さを有することができるのである。

- [0012] 以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、圧延平行方向における表面粗さ R_a の平均($R_{a_{avg}}$)が $0.01 \sim 0.15 \mu m$ であり、 $\Delta R_a = R_{a_{max}} - R_{a_{min}}$ が $0.025 \mu m$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン電池集電体用銅箔である。
- [0013] 本発明に係るリチウムイオン電池集電体用銅箔の一実施形態においては、銅箔の板厚が $5 \sim 20 \mu m$ である。
- [0014] 本発明に係るリチウムイオン電池集電体用銅箔の別の実施形態においては、銅箔の板厚の最大値(t_{max})と板厚の平均値(t_{avg})との差、又は最小値(t_{min})と板厚の平均値(t_{avg})との差のいずれか大きい方の値の、板厚の平均値(t_{avg})に対する割合が 1.3% 以下である。
- [0015] 本発明に係るリチウムイオン電池集電体用銅箔の一実施形態においては、圧延平行方向における表面粗さ R_{Sm} の平均($R_{Sm_{avg}}$)に対する $\Delta R_{Sm} = R_{Sm_{max}} - R_{Sm_{min}}$ の比($\Delta R_{Sm} / R_{Sm_{avg}}$)が 0.5 以下である。
- [0016] 本発明に係るリチウムイオン電池集電体用銅箔の別の実施形態においては、銅箔がリチウムイオン二次電池負極集電体用である。
- [0017] 本発明は別の側面において、本発明に係る銅箔を集電体として備えたりチウムイオン電池である。
- [0018] 本発明は更に別の側面において、最終冷間圧延工程において、最終パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 以上であり、最終パス直前の1パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 未満であることを特徴とするリチウムイオン電池集電体用銅箔の製造方法で

ある。

発明の効果

- [0019] 本発明に係る銅箔は板厚精度に優れているため、負極活物質の塗布量の誤差を抑えることが可能となるので、量産されるリチウムイオン電池の電池容量の安定化を図ることができる。

発明を実施するための形態

- [0020] 本発明において使用する銅箔基材は圧延銅箔である。「銅箔」には銅合金箔も含まれるものとする。銅箔の材料としては、特に制限はなく、用途や要求特性に応じて適宜選択すればよい。例えば、限定的ではないが、高純度の銅（無酸素銅やタフピッチ銅等）の他、S n、A g、F e、I n、T e等を添加した銅合金、N i、S i等を添加したC u－N i－S i系銅合金、C r、Z r等を添加したC u－Z r系、C u－C r－Z r系銅合金のような銅合金が挙げられる。圧延銅箔は、強度が高く、振動が継続的に発生する環境に対応でき、耐屈曲性が高い点で優れている。
- [0021] 銅箔の厚みは特に制限はなく、要求特性に応じて適宜選択すればよい。一般的には1～100 μ mであるが、リチウムイオン二次電池負極の集電体として使用する場合、銅箔を薄肉化した方がより高容量の電池を得ることができる。そのような観点から、典型的には2～50 μ m、より典型的には5～20 μ m程度である。
- [0022] 本発明に係る銅箔は、圧延平行方向における表面粗さR aの平均（R a_{avg}）、及び $\Delta R a = R a_{\max} - R a_{\min}$ によって規定される。R aは粗さ曲線を中心線から折り返し、その粗さ曲線と中心線によって得られた面積を基準長さLで割った値であり、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1に準拠して測定される。本発明において表面粗さR aの平均（R a_{avg}）とは、任意の10点の平均であり、本発明において $\Delta R a$ とは、測定した10点のR aのうち、最大値であるR a_{max}と最小値であるR a_{min}の差である。ただし、ここでいう任意の10点は、各測定点がお互いの近傍での10点を意味するものではなく、たとえば、コイル状の場合であれば、得られた長さに応じて、圧延方向に少なくとも1

50 mm間隔、好ましくは400 mm間隔、より好ましくは1 m間隔以上で10点を選択する。各測定点における R_a は測定点近傍を3回測定した平均値で与えられる。なお、各測定点は、幅方向中央の R_a とする。また、電池を分解した場合には複数重ねられた負極用銅箔のシートであっても150 mm以上の測定間隔が確保できるのであれば、そのシートに対して表面粗さの測定をすることができる。

[0023] 本発明に係る銅箔は圧延平行方向における表面粗さ R_a の平均 ($R_{a_{avg}}$) について、 $0.01 \sim 0.15 \mu m$ を満たすことを特徴としている。 $0.01 \mu m \leq R_a \leq 0.15 \mu m$ を条件としたのは、 R_a が $0.01 \mu m$ 未満だと表面が平滑で負極活物質との十分な接着性が得られない一方で、 $0.15 \mu m$ を超えるとたとえ、最終パス前の圧延で粗さを小さくして表面粗さのばらつきが少ない状態にしても最終パスの圧延でばらついてしまうからである。しかし、表面傷等の表面欠陥の少ない外観品質が安定的に作りこめるという観点から考えると $R_a 0.03 \mu m$ 以上が望ましく、 $0.03 \mu m \leq R_a \leq 0.1 \mu m$ がより好ましい範囲である。

[0024] また、 $\Delta R_a = R_{a_{max}} - R_{a_{min}}$ が $0.025 \mu m$ 以下を満たすことも特徴としている。 $\Delta R_a = R_{a_{max}} - R_{a_{min}}$ が $0.025 \mu m$ 以下を条件としたのは、製品である最終圧延後の銅箔の ΔR_a が $0.025 \mu m$ 以下であれば、最終圧延の最終パス前の ΔR_a が $0.025 \mu m$ 以下であることを意味することができるからである。最終圧延の最終パス前の ΔR_a が $0.025 \mu m$ 以下であれば、最終圧延の最終パス時での表面粗さのばらつき（変動）による板厚制御への影響は小さく、最終パスでのすなわち、製品の板厚精度が向上する。 ΔR_a が $0.025 \mu m$ を超える場合には、最終圧延の最終パス前の ΔR_a が $0.25 \mu m$ を超えている場合が多く、その場合には表面粗さの大きいところと表面粗さの小さいところの粗さが最終圧延の最終パスの板厚制御に与える影響が異なり、結果としてその条における最終圧延板厚のばらつきが大きくなる。 ΔR_a は好ましくは $0.025 \mu m$ 以下であり、より好ましくは $0.020 \mu m$ 以下である。

- [0025] 一方で、圧延銅箔においては、ロール目によって定まる表面粗さとは別に、オイルピットとよばれる圧延銅箔特有のくぼみが表面上に多数存在する。オイルピットは圧延油が被圧延材に押し込まれて発生するくぼみであり、圧延油の油膜の厚さによって表面上のオイルピットの密度が異なることとなる。表面上のオイルピットの密度が異なれば、重量法で求められる銅箔の板厚にも影響を与え、ばらつきの要因となる。従って、オイルピットは銅箔表面上に均一に分布しているほうが望ましい。
- [0026] オイルピットの発生量は、圧延平行方向における表面粗さ RS_m を指標とすることができる。 RS_m が大きい場合には表面上のオイルピットが少なく、 RS_m が小さい場合にはオイルピットの量が多いことを示す。板厚精度の特定に影響を与えるのは、オイルピットの分布のばらつきであることから、圧延平行方向における表面粗さ RS_m の平均 ($RS_{m_{avg}}$) に対する $\Delta RS_m = RS_{m_{max}} - RS_{m_{min}}$ の比 ($\Delta RS_m / RS_{m_{avg}}$) を指標とした。 $\Delta RS_m / RS_{m_{avg}}$ が小さいほど、オイルピットが銅箔表面上に均一に分布していることを示す。 $RS_{m_{avg}}$ で割ることとしたのは、分布のばらつきにおいては、 ΔRS_m が大きいからといって必ずしもばらつきは大きいとはいえないからである。すなわち、たとえ、同じ ΔRS_m でも、 $RS_{m_{avg}}$ が大きければ分布のばらつきとしては大きくないためその影響は小さく、 $RS_{m_{avg}}$ が小さい場合には分布のばらつきとして大きいため影響が大きくなる。
- [0027] 圧延速度を速く、圧延油の粘度を高く、又は1パス当たりの圧下率を小さくすることでオイルピットの発生量が増加し、 RS_m が小さくなりやすい。逆に、圧延速度を遅く、圧延油の粘度を低く、又は1パス当たりの圧下率を大きくすることでオイルピットの発生量が減少し、 RS_m が大きくなりやすい。
- [0028] RS_m は粗さ曲線が平均線と交差する交点から求めた山谷一周期の間隔の平均値であり、JIS B0601:2001に準拠して測定される。本発明において表面粗さ RS_m の平均 ($RS_{m_{avg}}$) は任意の10点の平均であり、 ΔRS_m とは測定した10点の R_a のうち、最大値である $RS_{m_{max}}$ と最小値で

ある RS_{min} の差である。ただし、ここでいう任意の10点は、各測定点がお互いの近傍での10点を意味するものではなく、たとえば、コイル状の場合であれば、得られた長さに応じて、圧延方向に少なくとも150mm間隔、好ましくは400mm間隔、より好ましくは1m間隔以上で10点を選択する。各測定点における RS は測定点近傍を3回測定した平均値で与えられる。なお、各測定点は、幅方向中央の RS とする。また、電池を分解した場合には複数重ねられた負極用銅箔のシートであっても150mm以上の測定間隔が確保できるのであれば、そのシートに対して表面粗さの測定をすることができる。

[0029] 本発明に係る銅箔の好ましい一実施形態においては、 $\Delta RS / RS_{avg}$ が0.5以下である。

[0030] 本発明に係る銅箔の好ましい一実施形態においては、銅箔の板厚の最大値(t_{max})と板厚の平均値(t_{avg})との差、又は最小値(t_{min})と板厚の平均値(t_{avg})との差のいずれか大きい方の値の、板厚の平均値(t_{avg})に対する割合が1.3%以下とすることができる。この割合は好ましくは1.2%以下とすることもでき、より好ましくは1.1%以下とすることもできる。

[0031] 次に、本発明に係る銅箔の製造方法について説明する。表面粗さ R_a の制御はワークロールの表面粗さの調整により行うことができ、例えば、 R_a の大きなワークロールを使用すれば得られる圧延銅箔の R_a も大きくなり、逆に、 R_a の小さなワークロールを使用すれば得られる圧延銅箔の R_a も小さくなる。一方、一般的にばらつきの値自体は平均値が大きい方が大きくなる。表面粗さ R_a のばらつきの値についても同様で、表面粗さ R_a の平均値が大きいほうがばらつきの値も大きいので、表面粗さ R_a のばらつきの値を低減するため、表面粗さ R_a の平均値を小さくすればよい。

[0032] ただし、各々の製品においては、負極活物質との密着性などの観点から求められる表面粗さの要求があるので、最終的には求められる値に作りこむ必要がある。また、冷間圧延においては、圧延速度を高く設定できるという圧延効率の観点では表面粗さがある程度粗いほうがよい。

そこで、例えば、最終冷間圧延の最終パス直前の1パスについてのみ表面粗さの小さいワークロールを用いて表面粗さの小さな、すなわち表面が平滑な銅箔を作り込み、最終パスで表面粗さの大きなワークロールを用いて所望の表面粗さ R_a を作り込む。

これにより、高い厚み精度を得ながら所望の表面粗さを有し、活物質との密着性の良好な銅箔を得ることができる。すなわち、最終パスの2パス前までは表面粗さ R_a の粗いロールでよく、最終パス直前の1パスのみ、前パス及び最終パスより小さい粗さのロールを用いる。

[0033] 最終パス直前の1パスのみならず、それ以前のパスについても表面粗さの小さなワークロールを使用してもよいが、表面粗さの小さいロールは、圧延速度を上げることが出来ないため、生産性の観点からは望まれない。そこで通常は最終パス直前のパスに使用するワークロールのみ表面粗さを小さくする。ただし、生産性の観点を無視すれば、最終パス直前の1パスよりも前のパスについても表面粗さの小さいロールとする方が表面粗さのばらつきの低減効果は高い。例えば最終パス直前の2パスだけ表面粗さの小さいロールとするのでも効果はある。

[0034] 最終パスにおいて、銅箔の圧延平行方向における R_a の平均($R_{a_{avg}}$)が $0.01 \sim 0.15 \mu m$ となるように、ワークロールは表面粗さ R_a が $0.01 \mu m$ を超えるものを用いることになるため、表面粗さのばらつきの値を小さくするためには、最終パス直前の1パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a は、最終パスに用いられるワークロールより小さくしなければならない。したがって、最終パス直前の1パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a は、 $0.01 \mu m$ 以下が望ましい。

しかしながら、表面粗さ R_a が $0.01 \mu m$ 以下で表面傷等の外観上の問題ないロールを安定的に作製することは、高い技術を要し、コスト的にも割高となる。

したがって、より好ましい範囲は、最終パスにおいて使用するワークロールは表面粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 以上であるのが好ましく、ゆえに最終パス

直前の1パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a は、 $0.03\mu\text{m}$ 未満とすることが望ましい。

[0035] 表面粗さ R_{Sm} のばらつきを低減するためには、オイルピットの分布を均一にすることが重要となる。オイルピットの分布を均一にするには、いくつかの要因の中でも圧延油の粘度を圧延中に一定に保つことが重要である。圧延油の粘度は圧延油の種類によって基本的に定まるが、圧延中の加工熱によって圧延油が徐々に上昇することで粘度が低下する。圧延油の粘度の変化に伴い、圧延油が銅箔表面へ押し込まれる度合いが変化すると、オイルピット分布のばらつきにつながる。

例えば、圧延油は、圧延前の温度調整においては 25°C 前後に保たれる時、圧延油を圧延中のワークロールに噴射すると加工熱によって上昇したワークロール等からの熱が伝わり、圧延油は 40°C くらいまで上昇する。この状態で維持できれば、オイルピットの分布のばらつきは少なく、銅箔形状には問題ない。しかしながら、圧延油の温度制御が十分でなく、圧延油温度が 40°C を超えてばらつく場合には、銅箔の表面性状がばらつきやすくなるだけでなく、板形状にも影響を与える。従って、圧延中の圧延油の温度を 40°C 程度に調整するためには、ロール噴射前の圧延油温度、圧延速度、加工度等を総合的に調整する必要がある。

[0036] 本発明に係る圧延銅箔を材料とする集電体とその上に形成された活物質層によって構成された負極を用いて、慣用手段によりリチウムイオン電池を作製することができる。リチウムイオン電池には、電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担うリチウムイオン一次電池用及びリチウムイオン二次電池が含まれる。負極活物質としては、限定的ではないが、炭素、珪素、スズ、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、アルミニウム、インジウム、リチウム、酸化スズ、チタン酸リチウム、窒化リチウム、インジウムを固溶した酸化錫、インジウム－錫合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－インジウム合金等が挙げられる。

実施例

[0037] 以下、本発明の実施例を示すが、これらは本発明をより良く理解するために提供するものであり、本発明が限定されることを意図するものではない。

[0038] <例 1（表面粗さ R_a のばらつきの影響）>

[圧延銅箔の製造]

タフピッチ銅のインゴットを熱間圧延した後、焼鈍と冷間圧延を繰り返し、最後に冷間圧延を行って圧延方向長さが 10 m 以上で設定厚み 10 μ m の圧延銅箔（No. 1～6）を得た。最終冷間圧延において、最終パス直前の 1 パスにのみ用いたワークロールの表面粗さ、及び最終パスに用いたワークロール表面粗さを表 1 に示す。用いた圧延油の粘度は 7.0 cSt（40℃）であり、最終冷間圧延における圧延油の温度は 40℃前後に制御した。ワークロールの表面粗さは、JIS B0601:2001 に従い、接触式の表面粗さ計にて測定した。

[0039] 得られた圧延銅箔をガラス板上に乗せて固定し、レーザーテック社のコンフォーカル顕微鏡 HD100D を用い、 $R_{a\text{avg}}$ 、 ΔR_a 、 $RS_{m\text{avg}}$ 、及び ΔRS_m を先述した測定方法に基づいて算出した。結果を表 1 に示す。

[0040] [板厚精度評価]

圧延銅箔の板厚は、重量法（IPC-TM-650）に準拠して測定した。得られた銅箔から任意の 10 m の圧延方向長さを選択し、これについて 1 m おきに板厚を 10 点測定した。各測定点の板厚 T は 3 回測定した平均値を取った。10 点の T の平均値を T_{avg} 、10 点の T の最大値を T_{max} 、10 点の T の最小値を T_{min} とした。表 1 には $(T_{\text{avg}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{avg}}$ 及び $(T_{\text{max}} - T_{\text{avg}}) / T_{\text{avg}}$ の大きい方を「板厚ばらつき (%)」として記載した。

[0041] No. 1～No. 4 は発明例であり、板厚のばらつきを 1.3% 以下に抑えることができた。

No. 5 は最終パス直前の 1 パスの表面粗さが大きかったため、 ΔR_a が十分に制御できなかった。No. 6 は最終パス直前の 1 パスのワークロールの表面粗さを大きくするかわりに、最終パスのワークロールの表面粗さを小さくしたが、依然として ΔR_a が十分に制御できなかった。

[0042] [表1]

No.	区分	ワークロール 表面粗さRa		平均Ra	R _{max}	R _{min}	ΔRa	板厚ばらつき
		最終パス前	最終パス	μm	μm	μm	μm	%
1	発明例	0.02	0.03	0.032	0.038	0.026	0.012	1.25
2	発明例	0.01	0.05	0.054	0.063	0.042	0.021	1.18
3	発明例	0.01	0.07	0.068	0.082	0.059	0.023	1.23
4	発明例	0.015	0.04	0.01	0.011	0.009	0.002	1.2
5	比較例	<u>0.04</u>	0.03	0.043	0.054	0.028	<u>0.026</u>	1.35
6	比較例	<u>0.04</u>	<u>0.02</u>	0.026	0.042	0.012	<u>0.03</u>	1.34

[0043] <例2（オイルピットの分布の影響）>

[圧延銅箔の製造]

タフピッチ銅のインゴットを熱間圧延した後、焼鈍と冷間圧延を繰り返し、最後に冷間圧延を行って圧延方向長さが10m以上で設定厚み10μmの圧延銅箔（No. 7～12）を得た。最終冷間圧延において、最終パス前まで用いたワークロールの表面粗さRaを0.010μm、及び最終パスに用いたワークロール表面粗さRaを0.050μmとした。用いた圧延油の粘度は7.0cSt（40℃）であり、発明例は、最終冷間圧延中の圧延油の温度を40℃前後となるように調整した。各種特性評価は例1と同様の方法で行った。試験結果を表2に示す。

[0044] 発明例No. 7～9は最終圧延機の圧延油の温度管理が40℃に管理されているため、オイルピットの分布は均一となり、ばらつきは少なく、板厚のばらつきは1.2%未満と小さかった。

発明例No. 10～12は、最終冷間圧延機中の圧延油の温度の管理以外は発明例No. 7～9と同じ条件で実施した。ここでは最終冷間圧延機中の圧延油の温度の管理を十分には行なわなかったため、40℃を超えて45℃程度にまで上昇した。測定では確認できないが局部的には50℃を超える部分もあったと想定される。その結果、オイルピットの分布は均一化することができず、板厚のばらつきが1.2%を超えるケースが見られた。

[0045] [表2]

		圧延油温度		平均Ra μm	Rmax μm	Ramin μm	ΔRa μm	平均RSm μm	RSmax μm	RSmin μm	ΔRSm μm	ΔRSm/平均RSm	板厚ばらつき %
No.	区分	℃											
7	発明例	40		0.064	0.073	0.055	0.018	28	35	21	14	0.500	1
8	発明例	40		0.058	0.069	0.046	0.023	18	22	15	7	0.389	0.09
9	発明例	40		0.054	0.062	0.043	0.019	40	48	32	16	0.400	1.03
10	発明例	>40		0.062	0.068	0.045	0.023	28	36	20	18	0.643	1.21
11	発明例	>40		0.053	0.063	0.043	0.02	18	24	13	11	0.611	1.22
12	発明例	>40		0.054	0.061	0.041	0.02	40	58	30	28	0.700	1.23

請求の範囲

- [請求項1] 圧延平行方向における表面粗さ R_a の平均 ($R_{a_{avg}}$) が $0.01 \sim 0.15 \mu m$ であり、 $\Delta R_a = R_{a_{max}} - R_{a_{min}}$ が $0.025 \mu m$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン電池集電体用銅箔。
- [請求項2] 銅箔の板厚が $5 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池集電体用銅箔。
- [請求項3] 銅箔の板厚の最大値 (t_{max}) と板厚の平均値 (t_{avg}) との差、又は最小値 (t_{min}) と板厚の平均値 (t_{avg}) との差のいずれか大きい方の値の、板厚の平均値 (t_{avg}) に対する割合が 1.3% 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウムイオン電池集電体用銅箔。
- [請求項4] 圧延平行方向における表面粗さ R_{Sm} の平均 ($R_{Sm_{avg}}$) に対する $\Delta R_{Sm} = R_{Sm_{max}} - R_{Sm_{min}}$ の比 ($\Delta R_{Sm} / R_{Sm_{avg}}$) が 0.5 以下であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項記載のリチウムイオン電池集電体用銅箔。
- [請求項5] リチウムイオン二次電池負極集電体用である請求項1～4何れか一項記載のリチウムイオン電池集電体用銅箔。
- [請求項6] 請求項1～5何れか一項記載の銅箔を集電体として備えたリチウムイオン電池。
- [請求項7] 最終冷間圧延工程において、最終パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 以上であり、最終パス直前の1パスに用いられるワークロールの表面粗さ R_a が $0.03 \mu m$ 未満であることを特徴とするリチウムイオン電池集電体用銅箔の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01) i, H01M4/70(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/66, H01M4/70

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2003-223899 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 August 2003 (08.08.2003), claim 1; paragraph [0031] (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-215604 A (Hitachi Cable, Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraph [0016] (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-202635 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraph [0017] (Family: none)	1-7



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

17 June, 2011 (17.06.11)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057440

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 2002-373644 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), entire text & US 2002/0177044 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/66, H01M4/70

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2003-223899 A (松下電器産業株式会社) 2003. 08. 08, 【請求項 1】, 【0031】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2009-215604 A (日立電線株式会社) 2009. 09. 24, 【0016】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2006-202635 A (古河サーキットフォイル株式会社) 2006. 08. 03, 【0017】 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

1 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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	JP 2002-373644 A (三洋電機株式会社) 2002. 12. 26, 全文 & US 2002/0177044 A1	1-7