



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I869718 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：111139558

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : C22C9/02 (2006.01)

C22F1/08 (2006.01)

B21B38/04 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2021/11/17 日本

2021-187377

(71)申請人：日商 J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岡部史弥 OKABE, FUMIYA (JP)

(74)代理人：廖鈺達

(56)參考文獻：

TW 201708549A

TW 202033782A

CN 103938015A

JP 2011-216463A

JP 2012243454A

審查人員：石博文

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

二次電池用軋製銅箔、以及使用該銅箔的二次電池負極和二次電池

(57)摘要

本發明提供一種在熱處理後也保持高強度的具有耐熱性的二次電池用軋製銅箔。所述二次電池用軋製銅箔，含有 0.05 ~ 0.15 重量%的 Zr、0.05 重量%以下的氧，餘量由 Cu 以及不可避免的雜質構成，350°C×3 小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為 500MPa 以上，所述熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為 15%以下。



公告本

I869718

【發明摘要】

【中文發明名稱】 二次電池用軋製銅箔、以及使用該銅箔的二次電池負極和二次電池

【中文】

本發明提供一種在熱處理後也保持高強度的具有耐熱性的二次電池用軋製銅箔。所述二次電池用軋製銅箔，含有0.05～0.15重量%的Zr、0.05重量%以下的氧，餘量由Cu以及不可避免的雜質構成，350℃×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa以上，所述熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 二次電池用軋製銅箔、以及使用該銅箔的二次電池負極和二次電池

【技術領域】

【0001】 本發明，涉及一種二次電池用軋製銅箔，以及使用該銅箔的二次電池負極和二次電池。

【先前技術】

【0002】 二次電池，尤其是鋰離子二次電池具有能量密度高，能夠得到比較高的電壓的特徵，經常被用於筆記本電腦、攝像機、數位相機、便攜電話等小型電子設備。另外，鋰離子二次電池，也開始被用於電動汽車、一般家庭的分散配置型電源等大型設備的電源，與其他的二次電池相比，由於重量輕且能量密度高，因此在各種需要電源的設備中廣泛使用。

【0003】 鋰離子二次電池的電極體，通常具有捲曲結構或者各電極進行層疊的堆疊結構。通常，鋰離子二次電池的正極，由鋁箔製成的集電體和設於其表面的以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等鋰複合氧化物為材料的正極活性物質構成，負極由銅箔製成的集電體和設於其表面的以碳等為材料的負極活性物質構成。

【0004】 例如，專利文獻1（日本特開2016－191139號公報）中公開了一種二次電池用軋製銅箔，其特徵在於，合計含有100～500重量ppm的從Ti和Zr的群組中選擇的1種以上，氧濃度為50重量ppm以下，在350℃下進行1小時的熱處理後的遵照JIS－Z2241的與軋製方向平行

的抗拉强度為350MPa以上，並且該熱處理後的導電率為90%IACS以上，熱處理的前後，抗拉强度的變化率為10%以下，在銅箔表面的 $1000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑在 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的Zr或Ti的夾雜物為10個以下。並且公開了該二次電池用軋製銅箔，其强度、耐熱性以及導電性優良。

【0005】 另外，專利文獻2（日本特開2019－077891號公報）中，公開了一種軋製平行方向上的抗拉强度為600MPa以上，斷裂伸長率為2.0%以上，並且，垂直於軋製方向的抗拉强度為640MPa以上，斷裂伸長率為3.5%以上的二次電池用軋製銅箔。並且公開了該二次電池用軋製銅箔，能夠良好地抑制伴隨著活性物質的體積變化而產生應力等所導致的銅箔的斷裂。

【0006】 現有技術文獻

【0007】 專利文獻

【0008】 專利文獻1：日本特開2016－191139號公報

【0009】 專利文獻2：日本特開2019－077891號公報

【發明內容】

【0010】 發明要解決的技術問題

【0011】 然而，作為下一代的鋰離子二次電池，期望Si系活性物質的高濃度化，根據用途，需要Si系活性物質的濃度與現有的相比大幅上升。Si系活性物質，由於在充放電時體積變化率較大，因此為了強有力地緊貼於集電體銅箔，通常使用溶劑系粘合劑。根據溶劑系粘合劑的種類，乾燥溫度最大達到350℃，並且有2～3小時左右的長時間化的情況，在現有的二次電池用軋製銅箔中，若耐熱性不足，則無法維持其强度。

【0012】 並且，其結果是，存在二次電池用軋製銅箔的軟化或強度不足，導致在充放電初期電池外觀有褶皺或膨脹，或者在充放電循環後發生特性劣化（形狀寸法變化，伴隨著Li析出的電池容量劣化）的問題。因此，需要通過提高耐熱性，來抑制二次電池用軋製銅箔的強度降低。

【0013】 本發明鑒於上述技術問題而提出，在一實施方式中，其要解決的技術問題是，提供一種在熱處理後也保持有高強度的具有耐熱性的二次電池用軋製銅箔。本發明在其他的實施方式中，要解決的技術問題在於，提供一種使用這樣的二次電池用軋製銅箔的二次電池負極以及二次電池。

【0014】 解決技術問題的方法

【0015】 本發明人經過深入研究，結果發現，通過以比現有技術更高的濃度添加Zr，能夠得到即使在嚴苛的熱處理條件下進行熱處理，熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率也較低的二次電池用軋製銅箔。本發明技術上述見解而完成，如下所示例。

【0016】 [1]

【0017】 一種二次電池用軋製銅箔，含有0.05～0.15重量%的Zr、0.05重量%以下的氧，餘量由Cu以及不可避免的雜質構成，

【0018】 350℃×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa以上，所述熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下。

【0019】 [2]

【0020】 如[1]所述的二次電池用軋製銅箔，其中，所述熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為550MPa以上。

【0021】 [3]

【0022】 如〔1〕或〔2〕所述的二次電池用軋製銅箔，其中，在銅箔表面的每 $5000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑為 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數為 $0.05 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 以下。

【0023】 〔4〕

【0024】 如〔1〕～〔3〕中任一項所述的二次電池用軋製銅箔，其中，在銅箔表面的每 $5000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑大於 $5\mu\text{m}$ 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數為 $0 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 。

【0025】 〔5〕

【0026】 如〔1〕～〔4〕中任一項所述的二次電池用軋製銅箔，其中，厚度為 $10\mu\text{m}$ 以下。

【0027】 〔6〕

【0028】 如〔1〕～〔5〕中任一項所述的二次電池用軋製銅箔，其中，所述熱處理後的導電率為60%IACS以上。

【0029】 〔7〕

【0030】 一種具有如〔1〕～〔6〕中任一項所述的二次電池用軋製銅箔的二次電池負極。

【0031】 〔8〕

【0032】 一種具有如〔1〕～〔6〕中任一項所述的二次電池用軋製銅箔的二次電池。

【0033】 發明的效果

【0034】 根據本發明，能夠提供一種在熱處理後也保持高強度的具有耐熱性的二次電池用軋製銅箔，以及使用該銅箔的二次電池用軋製銅箔的二次電池負極和二次電池。

【圖式簡單說明】

【0035】 無

【實施方式】

【0036】 接著，對本發明的實施方式進行詳細說明。本發明不限於以下的實施方式，應當理解的是，在不脫離本發明的趣旨的範圍內，能夠基於本領域技術人員的通常的知識，加以適當的設計的變更、改良等。

【0037】 （二次電池用軋製銅箔的組成）

【0038】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，含有0.05～0.15重量%的Zr。當Zr的含有量小於0.05重量%時，耐熱性不充分，下文所述的熱處理後的銅箔的抗拉強度的降低很顯著。基於該觀點，Zr的含有量優選大於0.05重量%，更優選為0.06重量%以上，還更優選為0.07重量%以上，進一步優選為0.08重量%以上。

【0039】 當Zr的含有量超過0.15重量%時，Cu－Zr金屬化合物處於平衡狀態，因此析出物容易粗大化，在軋製步驟中容易產生針孔，製造性令人擔憂。基於該觀點，Zr的含有量優選為0.14重量%以下，更優選為0.13重量%以下，還更優選為0.12重量%以下，進一步優選為0.11重量%以下。

【0040】 本發明的二次電池用軋製銅箔的材料，即，作為含有Zr的基體的銅，優選符合JIS－H3100－C1100（2018）標準的精煉銅（tough-pitch copper），或者符合JIS－H3100－C1020（2018）標準的無氧銅。它們的組成接近純銅，因此銅箔的導電率不會降低，適合集電體。銅箔中含有的氧濃度，在精煉銅的情況下為0.05重量%（即，500

重量ppm)以下，在無氧銅的情況下為0.001重量%(即，10重量ppm)以下。氧含有量的下限沒有特別限定，典型地為1重量ppm以上。

【0041】 本發明的銅箔，由工業上使用的銅形成，含有不可避免的雜質。作為該不可避免的雜質的P、Fe、Mg、S、Ge和Ti，即使微少量存在，銅箔的彎曲變形也容易導致晶體取向旋轉，也容易引入剪切帶，在集電體重複進行彎曲變形時容易產生裂紋或斷裂，因此不優選。因此，本發明的銅箔，優選將作為不可避免的雜質的從P、Fe、Mg、S、Ge和Ti構成的群組中選擇的1種或2種以上的合計，控制在0.002重量%以下。

【0042】 需要說明的是，本說明書中的用語“銅箔”在單獨使用時也包括銅合金箔，單獨使用“精煉銅和無氧銅”時，也包括以精煉銅和無氧銅為基體的銅合金箔。

【0043】 (二次電池用軋製銅箔的抗拉強度)

【0044】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔的特徵之一在於，350°C×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa以上，熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下。

【0045】 在本發明中，抗拉強度是指，在常溫(23°C)下，在軋製平行方向上實施基於IPC-TM-650 Test Method 2.4.18(2012)的抗拉強度試驗的情況下的值。350°C×3小時的熱處理後的軋製平行方向的抗拉強度是指，在350°C下加熱3小時後，空冷到常溫(23°C)，之後在軋製平行方向上實施基於IPC-TM-650 Test Method 2.4.18(2012)的抗拉強度試驗的情況下的值。熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率是指，與熱處理前的軋製平行方向的抗拉強度相比，熱處理

後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化量的絕對值的比率。通常，某個一定程度以上的熱處理，會導致軋製平行方向上的抗拉強度降低。

【0046】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，即使在 $350^{\circ}\text{C}\times 3$ 小時這樣的嚴苛的條件下進行熱處理之後，在軋製平行方向上也示出了 500MPa 以上的抗拉強度。另外，熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為 15% 以下。由此，在含有大量Si系活性物質的二次電池中，即使通過溶劑系粘合劑的乾燥等受過熱經歷，也能夠維持高的抗拉強度，能夠抑制初期充放電時的褶皺、變形，充放電循環後的Li析出，電池容量劣化，形狀尺寸變化等問題的產生。基於該觀點，二次電池用軋製銅箔的 $350^{\circ}\text{C}\times 3$ 小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度優選為 510MPa 以上，更優選為 520MPa 以上，還更優選為 530MPa 以上，進一步優選為 540MPa 以上，更進一步優選為 550MPa 以上。

【0047】 基於同樣的觀點，二次電池用軋製銅箔，熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率優選為 14% 以下，更優選為 13% 以下，還更優選為 12% 以下，進一步優選為 11% 以下。

【0048】 (Zr夾雜物的個數)

【0049】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，銅箔表面的每 $5000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數為 $0.05 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 以下。Zr夾雜物，通常為氧化物。若上述夾雜物較多，則軋製步驟中產生針孔、銅箔的斷裂的風險升高，高加工度下的軋製變得困難，基於高强度化的觀點，是不期望的。另外，若上述夾雜物較多，則有塗覆電極活性物質並組裝電池之後夾雜物脫落且電池的動作產生不良狀況的擔憂。

【0050】 基於以上的觀點，銅箔表面的每 $5000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數，優選為 $0.04 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 以下，更優選為 $0.03 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 以下。

【0051】 另外，本實施方式的二次電池用軋製銅箔，銅箔表面的每 $5000\mu\text{m}^2$ 的範圍內，長徑超過 $5\mu\text{m}$ 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數，優選為 $0 / (5000\mu\text{m}^2 \cdot \text{重量ppm})$ 。通過儘量減少粗大的夾雜物的個數，能以高加工度進行軋製，容易實現高强度化。

【0052】 減少二次電池用軋製銅箔的銅箔表面的Zr夾雜物的方法沒有特別限定，例如，能夠採用：減少作為二次電池用軋製銅箔的原料的銅合金錠中的氧濃度的方法，在氬氣等惰性氣氛下熔解鑄造錠的方法，分離並除去在熔解中產生的夾雜物的方法。分離方法沒有特別限定，根據需要的夾雜物的水平，能夠採取離心分離、浮上分離、吸附劑分離等公知的方式中的1種或多種以上。

【0053】 Zr夾雜物的個數，在 $350^\circ\text{C} \times 3$ 小時的熱處理的前後會發生變化，因此選用熱處理前測量的個數。需要說明的是，Zr夾雜物的長徑的測定方法在下文描述。

【0054】 （二次電池用軋製銅箔的厚度）

【0055】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，厚度優選為 $10\mu\text{m}$ 以下。通過使得厚度為 $10\mu\text{m}$ 以下，能夠提高電池的每單位重量的能量密度。二次電池用軋製銅箔的厚度沒有特別的下限，例如通過選用 $5\mu\text{m}$ 以上，能夠使得操作性良好。

【0056】 （二次電池用軋製銅箔的導電率）

【0057】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，350℃×3小時的熱處理後的導電率優選為60%IACS（International Annealed Copper Standard：國際退火銅標準）以上。由此，能夠有效地將二次電池用軋製銅箔用作電子材料。二次電池用軋製銅箔的350℃×3小時的熱處理後的導電率，更優選為70%IACS以上，還更優選為80%IACS以上。需要說明的是，導電率能夠遵照JIS H0505（2018）進行測量。

【0058】 （二次電池用軋製銅箔的製造方法）

【0059】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔的製造方法沒有特別限定，通常地軋製銅箔在鑄造錠之後，進行熱軋制，接著適當地重複進行退火和冷軋制，並進行最終冷軋制，由此製造。有時在各步驟之間或者各步驟中夾有適當的酸洗。

【0060】 並且，提高最終冷軋制步驟的總加工度，有利於二次電池用軋製銅箔的高強度化。另外，通過提高最終冷軋制步驟的總加工度，能夠起到減少熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率以及提高導電率的效果。在本發明的一實施方式中，最終冷軋制步驟的總加工度 η 優選為6.0以上，最終冷軋制步驟的總加工度 η 更優選為6.5以上。

【0061】 最終冷軋制步驟的總加工度 η ，用下述式表示。

【0062】 $\eta = \ln(T0 / T1)$

【0063】 式中，T0：最終冷軋制步驟前的材料的厚度，T1：最終冷軋制步驟結束的時刻的材料的厚度。

【0064】 （二次電池負極以及二次電池）

【0065】 本實施方式的二次電池用軋製銅箔，作為集電體，能夠合適地用於二次電池負極。因此，本發明在另一方面，是一種包括本發明的二次電池用軋製銅箔的二次電池負極或二次電池。

【0066】 實施例

【0067】 以下，通過實施例具體地對本發明進行說明，但是這裏的說明僅僅是爲了示例，並非意在僅限於此。

【0068】 使用具有表1的實施例1以及比較例1～5所示的組成的錠來製造銅箔。最終冷軋制步驟中的總加工度，爲表1所示的加工度 η 。需要說明的是，比較例4在熱軋制後的階段觀察到了大量的Zr夾雜物，因此未實施最終冷軋制步驟。

【0069】 需要說明的，實施例1與比較例1和比較例2，在錠製造時採用了上文所述的將熔解中產生的夾雜物分離的方法，實施例2、3以及比較例6是以實施例1以及比較例1～5爲基礎想到的變形例。這些變形例記載於表1以及表2的下半部分。

【0070】 [表1]

製造條件	夾雜物 除去手段	銅箔的組成(重量ppm)			加工度 η
		Zr	Sn	氧	
實施例1	採用	900	0	10	6.5以上
比較例1	採用	150	0	10	2.3
比較例2	採用	900	0	10	2.3
比較例3	—	190	0	10	2.3
比較例4	—	900	0	10	—
比較例5	—	0	1200	10	6.5以上
實施例2	採用	500	0	10	6.5以上
實施例3	採用	1500	0	10	6.5以上
比較例6	採用	2000	0	10	6.5以上

【0071】 對於如此得到的各試驗片，進行以下的特性評價。其結果在表2中示出。

【0072】 <抗拉强度>

【0073】 製作長度方向100mm，寬度方向12.7mm的試驗片，遵照IPC—TM—650 Test Method 2.4.18（2012），使用拉伸試驗機與軋製方向平行地進行拉伸試驗，實施抗拉強度的測定。抗拉強度的數值，採用N=5中的除去最大值和最小值後的3個平均值。另外，對於各例的試驗片，在350°C×3小時的熱處理前後的兩種情況下實施抗拉強度的測定，同樣地算出抗拉強度的數值。熱處理在熱風乾燥爐中實施。在爐內預熱到350°C的狀態下放入試驗片，經過3小時後，立即從爐內中取出試驗片進行空冷。冷卻到常溫後，實施各種評價。

【0074】 <導電率>

【0075】 以試驗片的長度方向平行於軋製方向的方式採取試驗片，按照JIS H0505（2018），使用4端子法對導電率（EC：%IACS）進行測定。對於各例的試驗片，在350°C×3小時的熱處理前後的兩種情況下實施導電率的測定。

【0076】 <Zr夾雜物的個數>

【0077】 在熱軋制步驟之後，以及最終冷軋制步驟之後，調查Zr夾雜物的個數。熱軋制板，對軋製面進行機械研磨之後通過電解拋光溶出銅並且讓夾雜物顯現出來。最終冷軋制步驟後的銅箔，通過對銅箔表面進行電解拋光溶出銅並且讓夾雜物顯現出來。機械研磨，依次使用#150、#600、#1200、#2400研磨紙以及3μm、1μm金剛石膏實施濕式研磨。使用各研磨紙、金剛石膏進行研磨，直到以更粗的目數實施研磨後的研磨痕迹消失為止。電解拋光，使用專用的混合液（蒸餾水250ml、乙醇125ml、磷酸125ml、丙醇25ml、尿素2.5g），在常溫、電壓10V下實施10秒鐘。之後，使用場致發射型掃描電子顯微鏡（日本電子公司製造JSM—IT500HR）以1000倍的觀察倍率、1000μm²的觀察

視野觀察反射電子像，通過圖像分析提取出與銅箔基質的色調不同的部位，並且將與提取出的各部位的外周相接的兩條平行直線的間隔中最大的值，當做長徑。對於上述觀察視野內的各粒子，分別測定長徑，並且對長徑為 $1\sim 5\mu\text{m}$ 、以及長徑超過 $5\mu\text{m}$ 的粒子的個數進行計數。觀察可以使用二次電子像和反射電子像中的任一者進行，但是優選使用容易識別夾雜物的反射電子像觀察。

【0078】 〔表2〕

【0079】

	厚度 (mm)	350°C×3小時的熱處理					銅箔的夾雜物固數				
		熱處理前 軋製平行 方向的 抗拉強度 (Mpa)	熱處理前後 抗拉強度 變化率(%)	熱處理前 導電率 (%IACS)	熱處理後 導電率 (%IACS)	熱處理前後 導電率 變化率(%)	熱壓製後 1μm~5μm的 夾雜物個數 (/100mm ²)	尺寸 1~5μm (/5000μm ²)	尺寸 5μm~ (/5000μm ²)	每單位Zr濃度的 尺寸 1~5 μm (/5000 μm ² ・重 量ppm)	
實施例1	0.008	621	555	10.6	77.6	87.1	12.2	84	24.8	0	0.028
比較例1	0.008	529	433	18.1	88.8	91.4	2.9	19	2.3	0	0.015
比較例2	0.008	545	469	13.9	90.4	91.9	1.7	84	34.3	0	0.038
比較例3	0.01	520	421	19.0	88.1	92.2	4.7	101	14.2	2	0.071
比較例4	0.18	—	—	—	—	—	—	173	—	—	—
比較例5	0.01	551	239	56.6	82.3	90.4	9.8	—	—	—	—
實施例2	0.008	600	540	10.0	87.0	91.0	4.6	47	13.8	0	0.028
實施例3	0.008	640	580	9.4	68.0	80.0	17.6	141	41.3	0	0.028
比較例6	0.008	660	600	9.1	62.0	75.0	21.0	188	55.1	2	0.028

【0080】 (考察)

【0081】 如表2所示，通過含有0.05～0.15重量%的Zr，並使得最終冷軋制步驟的總加工度 η 為6.5以上，能夠得到350°C×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa以上，熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下的二次電池用軋製銅箔。

【0082】 實施例2，是對於實施例1使得Zr含有量為0.05重量%的變形例。由於Zr含有量的減少，因此抗拉強度降低、導電率增加。然而，可認為由於最終冷軋制步驟的總加工度 η 較高，因此熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下，能夠充分確保熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa。另外，可認為銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑1 μm ～5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數沒有變化。

【0083】 實施例3，是對於實施例1使得Zr含有量為0.15重量%的變形例。由於Zr含有量的增加，因此抗拉強度增加、導電率降低。然而，可認為由於最終冷軋制步驟的總加工度 η 較高，因此熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下，能夠充分確保熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為500MPa。另外，可認為銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑1 μm ～5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數沒有變化。

【0084】 比較例1以及2，由於最終冷軋制步驟的總加工度 η 不充分，因此350°C×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度小於500MPa。

【0085】 比較例3，由於Zr的含有量少，最終冷軋制步驟的總加工度 η 也不充分，因此350°C×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉

強度小於500MPa。另外，由於沒有使用上述的夾雜物除去方法，因此比較例3中Zr夾雜物的個數很多。

【0086】 比較例4，熱軋制後產生了大量的Zr夾雜物，沒有實施最終冷軋制步驟。

【0087】 比較例5，雖然最終冷軋制步驟的總加工度 η 充分，但是不含有Zr而含有Sn，因此耐熱性不充分，350°C×3小時的熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率超過15%。

【0088】 比較例6，是對於實施例1使得Zr含有量為0.20重量%的變形例。由於Zr含有量的增加，因此抗拉強度增加、導電率降低。另外，可認為銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑1 μm ～5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數沒有變化。另一方面，可認為由於夾雜物變得容易粗大化，因此銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑超過5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數顯著增大。

【0089】 使用實施例1的銅箔試料的鋰離子電池，在模擬實際使用的充放電循環試驗中，目視確認試驗後的電池單元的外觀以及活性物質的外觀發現，沒有看到電池單元的膨脹或在活性物質上的白色圖案的Li析出。

【0090】 另一方面，使用比較例1以及比較例2的銅箔試料的鋰離子電池，在充放電循環試驗後電池單元有多個出現膨脹的位置，可發現活性物質上有白色圖案的Li析出。

【0091】 以上所述僅為本發明較佳可行實施例而已，舉凡應用本發明說明書及申請專利範圍所為之等效變化，理應包含在本發明之專利範圍內。

【符號說明】

【0092】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種二次電池用軋製銅箔，含有0.05～0.15重量%的Zr、0.05重量%以下的氧，餘量由Cu以及不可避免的雜質構成，350℃×3小時的熱處理後的軋製平行方向上的抗拉強度為550MPa以上，所述熱處理前後的軋製平行方向上的抗拉強度的變化率為15%以下。

【請求項2】如請求項1所述之二次電池用軋製銅箔，其中，銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑1 μm ～5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數為0.05／（5000 μm^2 ·重量ppm）以下。

【請求項3】如請求項1或2所述之二次電池用軋製銅箔，其中，銅箔表面的每5000 μm^2 的範圍內，長徑超過5 μm 的Zr夾雜物的每單位Zr濃度的個數為0／（5000 μm^2 ·重量ppm）。

【請求項4】如請求項1或2所述之二次電池用軋製銅箔，其中，厚度為10 μm 以下。

【請求項5】如請求項1或2所述之二次電池用軋製銅箔，其中，所述熱處理後的導電率為60%IACS以上。

【請求項6】一種具有如請求項1或2所述之二次電池用軋製銅箔的二次電池負極。

【請求項7】一種具有如請求項1或2所述之二次電池用軋製銅箔的二次電池。