

JP2014065933A ROLLED COPPER FOIL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY COLLECTOR

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

The wording below is an initial machine translation of the original publication. To generate a version using the latest translation technology, go to the original language text and use Patent Translate.

Rolled copper foil for lithium ion secondary battery current collector

The present invention relates to a rolled copper foil for a lithium ion secondary battery current collector having resin adhesiveness suitable for the current collector of a lithium ion secondary battery.

Lithium ion secondary batteries are used as batteries of electronic devices such as mobile personal computers and portable terminals because they can obtain high voltage and high energy density. Furthermore, research and development are actively conducted as batteries for driving hybrid vehicles and electric vehicles.

This lithium ion secondary battery is based on a mechanism in which charge and discharge are repeated by moving lithium ions in the electrolyte between a positive electrode plate and a negative electrode plate insulated by a separator. It is important to find materials of electrolytes, separators, positive plates, and negative plates that can realize this mechanism with high cycle characteristics.

The negative electrode plate used for a lithium ion secondary battery is formed on a negative electrode current collector made of copper foil or copper alloy foil (hereinafter collectively referred to simply as "copper foil") and the current collector. It is generally configured by the negative electrode active material layer. The copper foil constituting this negative electrode current collector is manufactured by electrodeposition of metallic copper from a rolled copper foil manufactured by subjecting a thick-walled strip manufactured by casting to a rolling process and a copper ion. Electrodeposited copper foil is used. The rolled copper foil is characterized in that the copper crystal structure of the copper foil can be controlled by combining the rolling process and the heat treatment.

The negative electrode active material layer formed on the surface of the copper foil is formed to a thickness of about 100 μm . In this negative electrode active material layer, carbon particles such as artificial graphite, natural graphite, or coke are combined with a binder such as polyvinylidene fluoride (PVdF) and a conductive aid, and a solvent such as N-methyl 2-pyrrolidone (NMP). After mixing to a slurry, it is applied to the surface of a copper foil and obtained by drying and solidifying.

In a lithium ion secondary battery, when charge and discharge are repeated, carbon is easily peeled off from the copper foil due to expansion and contraction of carbon particles accompanying absorption and release of lithium, so that the short circuit battery capacity between the electrodes decreases and the cycle characteristics deteriorate. There is a risk of For this reason, high adhesiveness with the carbon which comprises a negative electrode active material layer is requested | required as copper foil for negative electrode collectors. The adhesion to carbon can be improved to some extent by increasing the proportion of the binder in the slurry, but this is not an effective means because the conductivity of the electrode is reduced.

Then, in order to solve this problem, performing the roughening process which forms an unevenness | corrugation on the copper foil surface is performed. As a method of this roughening treatment, methods such as blasting, rolling with rough surface rolls, mechanical polishing, electropolishing, chemical polishing, plating of electrodeposited particles, etc. are known. Plating is often used.

However, roughened particles having non-uniformness and high degree of roughness weaken the anchoring effect, and high adhesion between the negative electrode current collector and the negative electrode active material can not be obtained. Therefore, in order to make the copper foil surface have a complicated structure with roughened particles with low roughness, a method of performing plating treatment and reflow treatment a plurality of times has been taken (see, for example, Patent Document 1).

However, since the method described in Patent Document 1 is expensive, it leads to an increase in price of the lithium ion secondary battery, which hinders the general spread of the lithium ion secondary battery to electronic devices, electric vehicles, and the like.

The object of the present invention is to provide a rolled copper foil for a lithium ion secondary battery current collector, in which adhesion to a resin is improved stably and efficiently.

The inventors of the present invention conducted enthusiasm studies to achieve the above object, and found that there is a certain correlation between the orientation / orientation state of the crystal grains in the rolled surface of the rolled copper foil and the resin adhesion of the copper foil. For example, it is found that the resin adhesion of the copper foil is enhanced without roughening treatment such as plating of electrodeposited particles on the surface of the copper foil, for example, and unexpected results can be obtained. I know that I can form a good product that does not cause problems.

[1] That is, the present invention is an element group mainly composed of Cu, Cr, Zr, Sn, Mg, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Si, B, Bi, Sb, and Mn. It has a copper alloy composition containing 0.1% by weight to 0.5% by weight in total of one or more additional elements selected from the following and unavoidable impurities, and is obtained by X-ray diffraction $2\theta / \theta$ measurement. The ratio of the diffraction peak intensity I [220] in the {220} Cu direction of the copper crystal to the diffraction peak intensity I [200] in the {200} Cu direction is I [220] / I [200] 2.1 It is in the rolled copper foil for lithium ion secondary battery collectors characterized by the above.

[2] In the invention described in the above-mentioned [1], it has at least one additive element selected from Cr, Zr, Sn, Ag, or Ti among the element groups, and 0.10 to 0.4 wt% of Cr, 0.01 to 0.2 wt% of Zr, 0.12 to 0.2 wt% of Sn, It is characterized in that it satisfies either 0.1 to 0.2% by weight of Ag or 0.05 to 0.2% by weight of Ti.

[3] In the invention described in the above [1], any element of Cr, Zr, Sn, Ag, and Ti among the element groups is not contained, and Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Si, B, Bi, Sb, and Mn, and contains at least one of Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Si, B, Bi, Sb, and Mn in a total content of 0.2% by weight It is characterized by including the above.

[4] In the invention described in any of [1] to [3] above, after heating at a temperature of 200 ° C. or less for 1 minute to 20 hours, copper crystal obtained by X-ray diffraction $2\theta / \theta$ measurement The ratio of the diffraction peak intensity I [220] in the {220} Cu direction to the diffraction peak intensity I [200] in the {200} Cu direction is I [220] / I [200] 2.1. Do.

[5] The invention described in the above [4] is characterized in that a peel strength of 60.9 (N / m) or more is realized and the conductivity is 77% or more.

[6] In the invention described in any one of the above [1] to [5], the rolled copper foil for a lithium ion secondary battery current collector has a thickness of 20 μm or less.

ADVANTAGE OF THE INVENTION According to this invention, adhesiveness with resin is favorable and the rolled copper foil for lithium ion secondary battery collectors which can be implement | achieved stably and efficiently is obtained.

It is a flowchart which shows the flow of the manufacturing process of the copper foil for lithium ion secondary battery collectors which concerns on the suitable embodiment of this invention. It is the schematic which shows the relationship of the incident X-ray in X-ray diffraction, a detector, a sample, and a scanning axis. It is a figure which shows typically the atomic arrangement of the rolling surface at the time of {200} Cu surface orientation. It is a figure which shows typically the atomic arrangement of the rolling surface at the time of {220} Cu surface orientation. It is a figure which shows typically an example of the preparation procedures of a peel test piece.

Hereinafter, preferred embodiments of the present invention will be specifically described based on the attached drawings.

(Component of Rolled Copper Foil) The rolled copper foil in this embodiment is suitably used as a material for a lithium ion secondary battery current collector. The rolled copper foil is made of Cu (copper) as a matrix, Cr (chromium), Zr (zirconium), Sn (tin), Mg (magnesium), Ag (silver), Fe (iron), Co (cobalt), Selected from the group of elements consisting of Ni (nickel), Zn (zinc), Ti (titanium), Si (silicon), B (boron), Bi (bismuth), Sb (antimony), and Mn (manganese) A composition containing one or more additive elements, with the balance being inevitable impurities, is used as a basic composition component. As Cu, tough pitch copper or oxygen free copper can be used.

It is selected from an element group consisting of Cr, Zr, Sn, Mg, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Si, B, Bi, Sb, and Mn (more preferable upper limit value of additive elements) The total amount of one or more additional elements is preferably 0.5% by weight or less. Even if the total amount of the additive elements is added more than 0.5% by weight, there is no effect to further improve the heat resistance. When the heat resistance is high, orientation in the {200} Cu direction hardly occurs even in the state after being heated at a temperature of 200 ° C. or less for 1 minute to 20 hours after the final cold rolling step, and the diffraction intensity ratio $I[220]/I[200] \geq 2.1$ is satisfied.

Furthermore, when it is added more than 0.5% by weight, the resistance increases, which causes deterioration of the characteristics of the lithium ion secondary battery such as the discharge rate characteristic of the lithium ion secondary battery manufactured using this copper foil There is a fear.

Among these additive elements, it is desirable to set the content of Cr, Zr, Sn, Ag, and Ti to 0.02% by weight or more in total. Sufficient heat resistance can be obtained by setting the content of these additive elements to 0.02% by weight or more.

Furthermore, in the contents of Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Si, B, Bi, Sb, and Mn, the total amount including the above-described additive elements Cr, Zr, Sn, Ag, and Ti is 0. It is further desirable to set to .1 wt% or more. By making these additive elements more than 0.1% by weight, the heat resistance can be enhanced as compared with the case where the total amount is 0.1% by weight or less.

On the other hand, when Cr, Zr, Sn, Ag and Ti are not contained, the content of Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Si, B, Bi, Sb and Mn should be 0.2% by weight or more. Is preferred. This is because the amount required to obtain heat resistance equivalent to Cr, Zr, Sn, Ag, and Ti is increased.

The thickness of the rolled copper foil is preferably 20 μm or less. In a lithium ion secondary battery manufactured using a rolled copper foil in which the thickness of the rolled copper foil exceeds 20 μm, the volume ratio occupied by the rolled copper foil is large. Therefore, in an environment where a high volume energy density is required, there is a possibility that the negative electrode current collector can not be sufficiently filled with the negative electrode active material.

(Method of Manufacturing Rolled Copper Foil) Referring to FIG. 1, a typical manufacturing process for manufacturing a rolled copper foil according to this embodiment is shown in FIG. The process of manufacturing this rolled copper foil includes a series of melting process, hot rolling process, cold rolling process, intermediate annealing process, material annealing process, final cold rolling process (finish rolling process), and negative electrode plate manufacturing process (Steps 100 to 106, hereinafter, the step is referred to as "S"). By carrying out the treatment in order in these steps, the initial intended rolled copper foil can be effectively obtained.

In this melting step, Cu and Cr of 0.5 wt% or less, Zr, Sn, Mg, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Si, B, Bi, Sb, and Using a melting furnace, one or more additional elements selected from the element group consisting of Mn are melted to manufacture an ingot (ingot) to be a copper alloy material (S100 in FIG. 1).

(Hot rolling process) In the hot rolling process, the ingot is subjected to hot rolling at a predetermined temperature to form a plate (S101 in FIG. 1).

(Cold rolling process, intermediate annealing process, and material annealing process) In this cold rolling process and intermediate annealing process, the work hardening by cold rolling and cold rolling is alleviated in the plate material after hot rolling. The intermediate annealing is repeated as appropriate (S102 to S103 in FIG.

1). This produces a copper strip called "dough". In the dough annealing step (S104 in FIG. 1), it is desirable that the processing strain before the dough annealing step be sufficiently reduced.

(Final Cold Rolling Step) In this final cold rolling step, a finish rolling step is performed on the annealed dough (S105 in FIG. 1). Thereby, a rolled copper foil (finished copper foil) of a predetermined thickness is manufactured. The total processing degree is preferably 85% or more and less than 95%. Thereby, the total number of passes of a rolling process can be reduced with respect to the conventional high processing degree rolling copper foil. In addition to this, it is possible to avoid the difficulty in controlling the rolling process due to excessive work hardening, and to contribute to reducing the load on the manufacturing equipment and reducing the cost of manufacturing. Both high resin adhesion and low cost can be achieved in the rolled copper foil.

(Step of Producing Negative Electrode Plate) The rolled copper foil after the final cold rolling step is subjected to the production of the following negative electrode plate without being subjected to roughening treatment by plating of electrodeposition particles and the like. The negative electrode active material layer is formed directly on the rolled copper foil. The negative electrode active material layer is, for example, particles containing a carbon-based material such as hard carbon or soft carbon, a graphite-based material such as artificial graphite or natural graphite, an oxide-based material such as lithium titanate, or an alloy-based material such as Sn or Si composite material. A mixture uniformly mixed with the resin binder is used.

At this time, the resin binder before application is a solvent-based binder containing a solvent such as n-methyl pyrrolidone (NMP) for the purpose of lowering the viscosity from the viewpoint of uniformity of mixing or coatability on rolled copper foil, etc. Are commonly used but not limited thereto. In addition, for example, a water-based binder may be used for the purpose of suppressing a decrease in handling property due to the use of a solvent and reducing the environmental load. It is also possible to use a resin binder free of solvent or water, as long as uniform mixing and application of the resin binder is possible.

When the resin binder contains a solvent or water, the resin binder is applied and then dried by heat treatment to manufacture a current collector.

As the resin binder, fluorine resin such as polyvinylidene fluoride (PVdF), polyacrylate, styrene-butadiene rubber (SBR), polyimide, etc., possess properties such as desired heat resistance, mechanical strength, or chemical stability. Various resins can be used as long as the resin is used. In the negative electrode plate manufacturing process, for example, heat treatment at 100 to 200 °C. is performed in the drying process after the application of the negative electrode active material and the drying process after the incorporation of the lithium ion secondary battery (S106 in FIG. 1).

In the method for producing a rolled copper foil, a copper crystal obtained by X-ray diffraction $2\theta / \theta$ measurement immediately after the final cold rolling step or after heating for 1 minute to 20 hours at a temperature of 200 °C. or less. The ratio of the diffraction peak intensity $I [220]$ in the $\{220\}$ Cu direction to the diffraction peak intensity $I [200]$ in the $\{200\}$ Cu direction (hereinafter referred to as "diffraction intensity ratio") is $I [220] / I [200]$. It is important to control to have a relationship of $I [220] / I [200] \geq 2.1$. Here, $I [220]$ and $I [200]$ are X-ray diffraction intensities of the $\{220\}$ crystal plane and the $\{200\}$ crystal plane in the rolled surface of the rolled copper foil.

In the final cold rolling step, by performing cold rolling with a high working ratio of 85% or more and less than 95%, the $\{220\}$ Cu face of the rolled surface of the copper foil immediately after the final cold rolling step. The orientation is strong, the orientation of the $\{200\}$ Cu plane is weak, and the upper limit of the diffraction intensity ratio is not particularly limited, but the relationship of the diffraction intensity ratio $I [220] / I [200] \geq 2.1$ is satisfied. More preferably, it is desirable to satisfy the relationship of the diffraction intensity ratio $I [220] / I [200] \geq 5$. This orientation can be determined by an X-ray diffraction method such as the θ - 2θ method.

Referring to FIG. 2, FIG. 2 shows the relationship between incident X-rays, detectors, samples, and scanning axes in X-ray diffraction. In an X-ray diffractometer, the θ axis is generally referred to as the sample axis. A measurement in which the sample 1 and the detector 2 are scanned on the θ axis with respect to the incident X-ray, the scan angle of the sample 1 is θ , and the scan angle of the detector 2 is 2θ is referred to as $2\theta / \theta$ measurement. It is possible to evaluate which crystal plane is dominant in the sample surface (rolled surface) of the rolled copper foil which is a polycrystalline body by the strength of the diffraction peak by the $2\theta / \theta$ measurement. Since the crystal structure of copper is cubic, the angle between the $\{200\}$ Cu plane and the $\{220\}$ Cu plane is 45 °. Also, " $\{\}$ " represents an equivalent surface.

As described above, this rolled copper foil is selected from the group consisting of Cr, Zr, Sn, Mg, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Si, B, Bi, Sb, and Mn. The heat resistance can be improved by adding the total amount of one or more additive elements in an amount of 0.5% by weight or less. Therefore, even in the state after being heated at a temperature of 200 ° C. or less for 1 minute to 20 hours after the final cold rolling step, orientation in the {200} Cu direction hardly occurs, and the diffraction intensity ratio $I [220] / I [200]$ 2.1 is satisfied.

In the final cold rolling step, heating was performed at a temperature of 200 ° C. or less for 1 minute to 20 hours immediately after or after the final cold rolling step by obtaining stronger orientation in the rolling texture {220} Cu direction. Even in the state, orientation in the {200} Cu direction does not easily occur on the rolled surface, and a rolled copper foil having good resin adhesion properties can be stably obtained.

(Consideration on Mechanism of High Resin Adhesion) Depending on the orientation and orientation of crystal grains in the rolled surface of the rolled copper foil, the state of atomic arrangement seen on the copper foil surface is different, and the interatomic distance on the copper foil surface changes. In the {220} Cu plane, as shown in FIG. 3, atoms are arranged at a distance between the closest direction to a certain direction and the direction perpendicular thereto. On the other hand, in the {200} Cu plane, as shown in FIG. 4, the atoms are arranged at the distance between the closest points in a certain direction and the distance between the next and the next in the direction perpendicular thereto.

The resin applied on the copper foil surface is solidified on the copper foil surface in a stable state determined by the atomic force between the atoms on the copper foil surface and the atoms constituting the resin, and the intermolecular force between the resins. It is thought that.

Therefore, by matching the specific periodic molecular structure of the resin which is an organic compound with the interatomic distance on the surface of the copper foil, the stability of the resin solidified on the surface of the copper foil can be improved. It can be considered that the stability can be further improved, leading to the improvement of the resin adhesion of the copper foil.

Hereinafter, as more specific embodiments of the present invention, examples and comparative examples will be described in detail. In this example, a typical example of the rolled copper foil which is the above-mentioned embodiment is given, and it is needless to say that the present invention is not limited to these examples and comparative examples.

The rolled copper foils of Examples 1 to 25 and the rolled copper foils of Comparative Examples 1 to 4 are manufactured without roughening treatment such as plating of electrodeposition particles, and the obtained rolled copper foils are compared and evaluated. The Composition of rolled copper foil in Examples 1 to 25 and Comparative Examples 1 to 4, heat treatment condition after final cold rolling, X-ray diffraction intensity ratio $I [220] / I [200]$, peel strength, and crosscuts The test results are summarized in Table 1 below.

As a method for evaluating the adhesion, polyvinylidene fluoride (PVdF), which is a typical resin solvent for the binder, was applied to the rolled copper foils of Examples 1 to 25 and the rolled copper foils of Comparative Examples 1 to 4 A peel test and a cross cut test were conducted on those obtained by drying later and drying and solidifying the binder on the copper foil surface (hereinafter, referred to as "binder coated copper foil").

(Production of rolled copper foil) Using oxygen-free copper as a base material, a copper alloy having the alloy components shown in Table 1 was melted and cast into an ingot. After cold-rolling and dough annealing were sequentially applied to a plate obtained by subjecting the ingot to hot rolling, final cold-rolling was performed at a high working ratio of 85% or more and less than 95%. Thus, Examples 1 to 25 and Comparative Examples 1 to 4 as rolled copper foil with a thickness of 10 μm were obtained.

(X-Ray Diffraction for Rolled Copper Foil) An X-ray diffraction apparatus (manufactured by Rigaku, model Ultima IV) was used for X-ray diffraction $2\theta / \theta$ measurement on the rolled surface of the rolled copper foil. The measurement results are summarized in Table 1 below.

(Peel Test) FIG. 5 schematically shows an example of the preparation procedure of the peel test piece. The copper foil 4 coated with the binder film 3 (binder coated copper foil) was cut into a rectangular shape of 12.5 mm wide $\times$ 80 mm long, and the strip-like binder coated copper foil was adhered to the reinforcing plate 5. The strong adhesive tape 6 is attached to half of the length of the binder coated copper foil strip. By pulling the

strong adhesive tape 6, a part of the binder film 3 was peeled off from the binder-coated copper foil to obtain a peel test piece. Then, the binder film 3 of the peeled portion was grasped together with the strong adhesive tape 6 by the chuck of the peel tester, and the peel strength was measured at a speed of 5 mm / min when pulling up in the vertical direction. The measurement results are summarized in Table 1 below.

(Tested grid) 100 pieces of each of the rolled copper foils of Examples 1 to 25 and the rolled copper foils of Comparative Examples 1 to 4 were used as test pieces. Using 100 pieces of each test piece, make 25 squares (1 mm square) on the binder film 3 of the binder-coated copper foil with a cutter according to JISH 8602, and stick a cellophane tape on the binder film 3. Then, the binder film 3 was peeled off, and the adhesion was evaluated based on the number of grids not peeled off. Here, the thing which did not peel also 1 mass was made into (circle) mark, what was peeled only by 1-5 mass was made into (triangle | delta) mark, and what peeled by 6 or more squares was evaluated as x mark. The evaluation results are summarized in Table 1 below.

From the results shown in Table 1, Examples 1 to 25 are among element groups consisting of Cr, Zr, Sn, Mg, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, Si, B, Bi, Sb, and Mn. The diffraction intensity in the state heated at a temperature of 200 ° C. or less for 1 minute to 20 hours immediately after the final cold rolling step or after setting the one or more additive elements selected from 0.5% by weight or less. By controlling the ratio to have a relationship of $I [220] / I [200] \geq 2.1$, a target initial rolled copper foil can be stably obtained, and good resin adhesion can be realized. I found that.

In particular, in Examples 1 to 7, while achieving a peel strength of 60.9 (N / m) or more, the results of the cross-cut test are good, and further, a rolled copper foil having a conductivity of 77% or more I was able to get it. Similarly, at least 0.10 to 0.4 wt% Cr, 0.01 to 0.2 wt% Zr, 0.12 to 0.2 wt% Sn, 0.1 to 0.2 wt% It was found that the high peel strength and the result of the cross-cut test were good when either of Ag of 0.05 or Ti of 0.05 to 0.2% by weight was satisfied.

On the other hand, as in Comparative Examples 1 and 2, when the additive element such as Cr is not contained, even after heating for 1 minute to 20 hours at a temperature of 200 ° C. or less after the final cold rolling step, { Orientation in the 200 } Cu direction occurs, and the diffraction intensity ratio can not satisfy the relationship of $I [220] / I [200] \geq 2.1$. As a result, it can be understood that in Comparative Examples 1 and 2, the peel strength is reduced compared to Examples 1 to 25, and it is difficult to realize good resin adhesion.

Also, as in Comparative Examples 3 and 4, even when the additive element such as Cr is contained in the specified range, when the heat treatment condition after the final cold rolling step deviates from the initial target definition, the diffraction intensity ratio Can not satisfy the relationship of $I [220] / I [200] \geq 2.1$. As a result, it can be understood that in Comparative Examples 3 and 4, the peel strength is reduced compared to Examples 1 to 25, and it is difficult to achieve good resin adhesion.

Therefore, as in Comparative Examples 1 to 4, when the conditions of the heat treatment temperature and time after the final cold rolling step deviate from the initial desired specifications even if the content of the additional element is within the specified range, It was found that a rolled copper foil having good adhesion to the resin could not be stably obtained.

From the above, the rolled copper foil for a lithium ion secondary battery current collector of the present invention is a copper foil having good adhesion to a resin, and it is possible to contribute to prolonging the life and safety of lithium ion batteries. It has been demonstrated that it has a very effective effect.

As is apparent from the above description, although typical structural examples of the rolled copper foil for a lithium ion secondary battery current collector of the present invention have been described with reference to the above embodiment, examples, and illustrated examples, The above-described embodiment, examples, and illustration do not limit the invention as claimed. It should be noted that not all combinations of the features described in the above embodiment, examples, and illustrated examples are essential to the means for solving the problems of the present invention, and the present invention Of course, various configurations are possible within the scope of the technical idea of the invention.

DESCRIPTION OF SYMBOLS 1 ... Sample, 2 ... Detector, 3 ... Binder film, 4 ... Copper foil, 5 ... Reinforcement board, 6 ... Strong adhesion tape

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-65933

(P2014-65933A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014. 4. 17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 9/00 (2006. 01)	C 2 2 C 9/00	5 H 0 1 7
C 2 2 C 9/02 (2006. 01)	C 2 2 C 9/02	
C 2 2 C 9/04 (2006. 01)	C 2 2 C 9/04	
C 2 2 C 9/05 (2006. 01)	C 2 2 C 9/05	
C 2 2 C 9/06 (2006. 01)	C 2 2 C 9/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-210309 (P2012-210309)	(71) 出願人	513097296
(22) 出願日	平成24年9月25日 (2012. 9. 25)		株式会社 S H カッパープロダクツ
			茨城県土浦市木田余 3 5 5 O 番地
		(74) 代理人	100137855
			弁理士 沖川 寛
		(72) 発明者	沢井 祥東
			東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
			日立電線株式会社内
		(72) 発明者	外木 達也
			東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
			日立電線株式会社内
		F ターム (参考)	5H017 AA03 AS10 CC03 EE01 EE08
			HH00 HH01 HH03 HH10

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔

(57) 【要約】

【課題】安定して効率よく、樹脂との密着性を向上させたりチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔を提供する。

【解決手段】リチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔は、Cu を主成分とし、Cr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMn からなる元素群の中から選択される 1 種以上の添加元素を総量で 0. 1 重量% ~ 0. 5 重量% と、不可避不純物とを含有する銅合金組成を有しており、X 線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比が、 $I_{[220]}/I_{[200]} > 2. 1$ である。

【選択図】なし

10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Cu を主成分とし、Cr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMnからなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素を総量で0.1重量%～0.5重量%と、不可避不純物とを含有する銅合金組成を有し、

X線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比が $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【請求項 2】

前記元素群のうち、Cr、Zr、Sn、Ag、又はTiの中から選択される1種以上の添加元素を有し、かつ、

これらの元素の少なくとも1種の添加元素の添加量が、

0.10～0.4重量%のCr、

0.01～0.2重量%のZr、

0.12～0.2重量%のSn、

0.1～0.2重量%のAg、又は

0.05～0.2重量%のTi、

のいずれかを満たすことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【請求項 3】

前記元素群のうち、Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiのいずれの元素も含まず、Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb及びMnのうち1種以上を含み、かつ、

Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb及びMnの含有量を総量で0.2重量%以上含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【請求項 4】

200℃以下の温度で1分～20時間加熱した後に、X線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比が $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【請求項 5】

60.9(N/m)以上のピール強度を実現するとともに、導電率が77%以上であることを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【請求項 6】

20μm以下の厚さを有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の集電体に好適な樹脂密着性を有するリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、高い電圧が得られ、エネルギー密度も高いことから、モバイルパソコンや携帯端末などの電子機器のバッテリーとして利用されている。更にはハイブリッド自動車や電気自動車の駆動用電池としても、研究開発が活発に行われている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、電解質中のリチウムイオンがセパレータによって絶縁された正極板と負極板の間を移動することによって充放電を繰り返す仕組みを基本として

いる。この仕組みを高いサイクル特性で実現できる電解質、セパレータ、正極板、及び負極板の材料を見出すことが重要である。

【0004】

リチウムイオン二次電池に使用する負極板としては、銅箔や銅合金箔（以下、総称して単に「銅箔」）を材料とする負極集電体と、その集電体上に形成される負極活物質層とによって構成されるのが一般的である。この負極集電体を構成する銅箔には、鑄造で製造した肉厚の素条に圧延加工を施して製造する圧延銅箔や銅イオンを含む電解液から金属銅を電析させて製造する電解銅箔が使用されている。この圧延銅箔には、圧延加工と加熱処理を組み合わせることによって、銅箔の銅結晶組織を制御できるという特徴がある。

【0005】

銅箔の表面に形成される負極活物質層は、100 μ m程度の膜厚に形成される。この負極活物質層は、人工黒鉛、天然黒鉛、あるいはコークス等のカーボン粒をポリ弗化ビニリデン（PVdF）等のバインダ及び導電助剤と一緒にN-メチル2-ピロリドン（NMP）等の溶剤に混合してスラリー状にした後、これを銅箔の表面に塗布し、乾燥固化させることによって得られる。

【0006】

リチウムイオン二次電池では、充放電を繰り返すと、リチウムの吸蔵・放出に伴うカーボン粒の膨張・収縮によってカーボンが銅箔から剥離しやすく、電極間の短絡電池容量の低下やサイクル特性の劣化等を招くおそれがある。このため、負極集電体用銅箔としては、負極活物質層を構成するカーボンとの高い密着性が要求されている。カーボンとの密着性は、スラリー中のバインダの割合を多くすれば、ある程度向上できるが、電極の導電性が低下してしまうため、有効な手段ではない。

【0007】

そこで、この問題を解決するため、銅箔表面に凹凸を形成する粗化処理を施すことが行われている。この粗化処理の方法としては、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が多用されている。

【0008】

しかしながら、不均一で粗度が高い粗化粒子は逆に投錨効果が弱くなり、負極集電体と負極活物質との間に高い密着性が得られなくなる。そこで、低粗度性の粗化粒子で、銅箔表面上に複雑な構造を持たせるため、複数回のめっき処理やリフロー処理を施す手法が取られている（例えば、特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2009-87561号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1記載の手法は、高コストであるため、リチウムイオン二次電池の高価格化につながり、電子機器や電気自動車などへのリチウムイオン二次電池の一般普及の妨げになる。

【0011】

本発明の目的は、安定して効率よく、樹脂との密着性を向上させたりチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本件発明者等は上記目的を達成すべく熱意検討を行ったところ、圧延銅箔における圧延面の結晶粒の方位・配向状態と銅箔の樹脂密着性との間に、ある特定の相関関係を利用すれば、例えば銅箔表面に電着粒のめっき等の粗化処理を施すことなく、銅箔の樹脂密着性

10

20

30

40

50

が高くなることが判明し、予想外の成果を挙げることができ、実用上に問題が生じない優れた製品が形成できることを知った。

【0013】

〔1〕即ち、本発明は、Cuを主成分とし、Cr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMnからなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素を総量で0.1重量%～0.5重量%と、不可避不純物とを含有する銅合金組成を有し、X線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比が $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔にある。

10

【0014】

〔2〕上記〔1〕に記載の発明にあって、前記元素群のうち、Cr、Zr、Sn、Ag、又はTiの中から選択される1種以上の添加元素を有し、かつ、これらの元素の少なくとも1種の添加元素の添加量が、

0.10～0.4重量%のCr、

0.01～0.2重量%のZr、

0.12～0.2重量%のSn、

0.1～0.2重量%のAg、又は

0.05～0.2重量%のTi、

のいずれかを満たすことを特徴とする。

20

【0015】

〔3〕上記〔1〕に記載の発明にあって、前記元素群のうち、Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiのいずれの元素も含まず、Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb、及びMnのうち1種以上を含み、かつ、Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb、及びMnの含有量を総量で0.2重量%以上含むことを特徴とする。

【0016】

〔4〕上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の発明にあって、200℃以下の温度で1分～20時間加熱した後に、X線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比が $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ であることを特徴とする。

30

【0017】

〔5〕上記〔4〕に記載の発明にあって、60.9(N/m)以上のピール強度を実現するとともに、導電率が77%以上であることを特徴とする。

【0018】

〔6〕上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の発明にあって、リチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔が20μm以下の厚さを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、樹脂との密着性が良好であり、安定して効率的に実現できるリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の好適な実施の形態に係るリチウムイオン二次電池集電体用銅箔の製造工程の流れを示すフロー図である。

【図2】X線回折における入射X線、検出器、試料、及び走査軸の関係を示す概略図である。

【図3】 $\{200\}_{Cu}$ 面配向時の圧延面の原子配列を模式的に示す図である。

【図4】 $\{220\}_{Cu}$ 面配向時の圧延面の原子配列を模式的に示す図である。

【図5】ピール試験片の作製手順の一例を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0021】

以下、本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて具体的に説明する。

【0022】

(圧延銅箔の成分)

この実施の形態における圧延銅箔は、リチウムイオン二次電池集電体用の材料として好適に用いられる。この圧延銅箔は、Cu（銅）を母相として、Cr（クロム）、Zr（ジルコニウム）、Sn（スズ）、Mg（マグネシウム）、Ag（銀）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zn（亜鉛）、Ti（チタン）、Si（ケイ素）、B（ホウ素）、Bi（ビスマス）、Sb（アンチモン）、及びMn（マンガン）からなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素を含有し、残部が不可避免的な不純物からなる構成を基本組成成分としている。Cuとしては、タフピッチ銅や無酸素銅を用いることができる。

10

【0023】

(添加元素のより好ましい上限値について)

Cr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMnからなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素の総量は0.5重量%以下であることが好適である。この添加元素の総量を0.5重量%よりも多く添加しても、それ以上耐熱性を向上させる効果がない。耐熱性が高い場合、最終冷間圧延工程後に200℃以下の温度で1分～20時間加熱された後の状態においても、{200}_{Cu}方向への配向が起こりにくく、回折強度比 $I_{[220]}/I_{[200]} > 2.1$ の関係が満たされる。

20

【0024】

さらに、0.5重量%よりも多く添加した場合、抵抗は上昇するため、この銅箔を用いて製造されたリチウムイオン二次電池の放電レート特性などのリチウムイオン二次電池の特性の劣化を招くおそれがある。

【0025】

(添加元素のより好ましい下限値について)

これらの添加元素のうち、Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiの含有量を総量で0.02重量%以上に設定することが望ましい。これらの添加元素の含有量を0.02重量%以上とすることにより、十分な耐熱性を得ることができる。

30

【0026】

さらに、Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb、及びMnの含有量にあっては、上述の添加元素Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiを含めた総量で0.1重量%以上に設定することが更に望ましい。これらの添加元素を、0.1重量%より多くすることにより、総量が0.1重量%以下の場合に比べて、耐熱性を高めることができるためである。

【0027】

一方、Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiを含まない場合は、Mg、Fe、Co、Ni、Zn、Si、B、Bi、Sb及びMnの含有量を0.2重量%以上とすることが好ましい。これは、Cr、Zr、Sn、Ag、及びTiと同等の耐熱性を得るために必要な量が多くなるためである。

40

【0028】

圧延銅箔の厚さは20μm以下であることが好ましい。この圧延銅箔の厚さが20μmを超える圧延銅箔を用いて製造されたリチウムイオン二次電池は、圧延銅箔の占める体積率が大きくなる。このため、高い体積エネルギー密度を求められる環境下においては、負極集電体に負極活物質を十分に充填できない虞がある。

【0029】

(圧延銅箔の製造方法)

図1を参照すると、図1には、この実施の形態に係る圧延銅箔を製造するための典型的な製造工程が示されている。この圧延銅箔を製造する工程は、溶製工程、熱間圧延工程、冷間圧延工程、中間焼鈍工程、生地焼鈍工程、最終冷間圧延工程（仕上げ圧延工程）、及

50

び負極板製造工程の一連の工程（ステップ100～106、以下、ステップを「S」と称する。）を有する。これらの工程で順番に処理を行うことで初期の目的とする圧延銅箔が効果的に得られる。

【0030】

（溶製工程）

この溶製工程では、Cuと、0.5重量%以下のCr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMnからなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素とを溶解炉を用いて溶製し、銅合金素材となるインゴット（铸塊）を製造する（図1のS100）。

【0031】

（熱間圧延工程）

この熱間圧延工程においては、インゴットを所定の温度で熱間圧延を施して板材を形成する（図1のS101）。

【0032】

（冷間圧延工程、中間焼鈍工程、及び生地焼鈍工程）

この冷間圧延工程、及び中間焼鈍工程においては、熱間圧延後の板材に、冷間圧延と、冷間圧延による加工硬化を緩和する中間焼鈍とを適宜繰り返し行う（図1のS102～S103）。これにより、「生地」と呼ばれる銅条を製造する。この生地焼鈍工程（図1のS104）においては、生地焼鈍工程以前の加工ひずみが十分に緩和されることが望ましい。

【0033】

（最終冷間圧延工程）

この最終冷間圧延工程では、焼鈍した生地に対して仕上げ圧延工程を施す（図1のS105）。これにより、所定厚さの圧延銅箔（仕上げ銅箔）が製造される。総加工度としては85%以上95%未満とすることが好ましい。これにより、従来の高加工度圧延銅箔に対して圧延工程の総パス数を低減できる。これに加えて、過度の加工硬化による圧延加工制御の困難性を回避できるとともに、製造設備への負荷低減と製造の低コスト化とに寄与できる。圧延銅箔における高い樹脂密着性と低コスト化とを両立することができる。

【0034】

（負極板製造工程）

最終冷間圧延工程後の圧延銅箔は、電着粒のめっき等による粗化処理を施すことなく、次の負極板の製造を行う。圧延銅箔の上に直接、負極活物質層を形成する。負極活物質層は、例えば、ハードカーボンやソフトカーボン等の炭素系、人工黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系、チタン酸リチウム等の酸化物系又はSnやSi複合材等の合金系を含む粒子を、樹脂バインダに均一に混合した混合物が使用される。

【0035】

このとき、塗布前の樹脂バインダは、混合の均一性又は圧延銅箔上の塗布性の観点などから、粘度を下げることを目的として、n-メチルピロリドン（NMP）等の溶剤を含む溶剤系バインダが一般的に使用されるがこれに限定されない。また、例えば、溶剤使用によるハンドリング性の低下の抑制や環境負荷軽減を目的として、水系バインダを使用しても良い。樹脂バインダの均一混合及び塗布が可能であれば、溶剤又は水を含まない樹脂バインダを使用することもできる。

【0036】

樹脂バインダが、溶剤や水を含む場合には、樹脂バインダを塗布後、熱処理で乾燥することによって、集電体を製造する。

【0037】

樹脂バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素系樹脂、ポリアクリレート、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）又はポリイミド等、所望の耐熱性、機械的強度、又は化学的安定性などの特性を具備する樹脂であれば様々なものを使用することができる。この負極板製造工程においては、例えば負極活物質塗布後の乾燥工程やリチ

ウムイオン二次電池組み込み後の乾燥工程において、100～200℃の熱処理が行われる（図1のS106）。

【0038】

上記圧延銅箔の製造方法においては、最終冷間圧延工程の直後、あるいはその後に200℃以下の温度で1分～20時間加熱された状態において、X線回折 $2\theta/\theta$ 測定によって得られる銅結晶の $\{220\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[220]}$ と $\{200\}_{Cu}$ 方向の回折ピーク強度 $I_{[200]}$ との比（以下、「回折強度比」という。）が $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ の関係を有するように制御することが肝要である。ここで、 $I_{[220]}$ 及び $I_{[200]}$ は、圧延銅箔の圧延面における $\{220\}$ 結晶面及び $\{200\}$ 結晶面のX線回折強度である。

10

【0039】

上記最終冷間圧延工程において、85%以上95%未満の高加工度での冷間圧延を施すことで、最終冷間圧延工程直後の状態において、銅箔の圧延面で $\{220\}_{Cu}$ 面の配向が強く、 $\{200\}_{Cu}$ 面の配向が弱くなり、回折強度比の上限は特に制限はないが、回折強度比 $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ の関係が満たされる。更に好ましくは、回折強度比 $I_{[220]}/I_{[200]}>5$ の関係を満たすことが望ましい。この配向性は、 $\theta-2\theta$ 法等のX線回折法等で求めることができる。

【0040】

図2を参照すると、図2にはX線回折における入射X線、検出器、試料、及び走査軸の関係が示されている。X線回折装置において、 θ 軸は一般的に試料軸と呼ばれている。入射X線に対して、試料1と検出器2とを θ 軸で走査し、試料1の走査角を θ 、検出器2の走査角を 2θ で走査する測定を $2\theta/\theta$ 測定という。この $2\theta/\theta$ 測定による回折ピークの強度によって、多結晶体である圧延銅箔の試料面（圧延面）において、どの結晶面が優勢であるのかを評価することができる。なお、銅の結晶構造は立方晶であることから、 $\{200\}_{Cu}$ 面と $\{220\}_{Cu}$ 面とのなす角度は45°である。また、「 $\{ \}$ 」は等価な面を表す。

20

【0041】

この圧延銅箔は、上述したように、Cr、Zr、Sn、Mg、Ag、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、Si、B、Bi、Sb、及びMnからなる元素群の中から選択される1種以上の添加元素の総量を0.5重量%以下で添加することで耐熱性の向上が得られる。そのため、最終冷間圧延工程後に200℃以下の温度で1分～20時間加熱された後の状態においても、 $\{200\}_{Cu}$ 方向への配向が起こりにくく、回折強度比 $I_{[220]}/I_{[200]}>2.1$ の関係が満たされる。

30

【0042】

最終冷間圧延工程において、圧延集合組織 $\{220\}_{Cu}$ 方向へのより強い配向を得ることにより、最終冷間圧延工程の直後、あるいはその後に200℃以下の温度で1分～20時間加熱された状態においても、圧延面に $\{200\}_{Cu}$ 方向への配向が起こりにくく、良好な樹脂密着性特性を有する圧延銅箔が安定して得られる。

【0043】

（高い樹脂密着性のメカニズムに関する考察）

40

圧延銅箔における圧延面の結晶粒の方位・配向状態によって、銅箔表面で見られる原子配列の状態が異なり、銅箔表面の原子間距離が変化する。 $\{220\}_{Cu}$ 面では、図3に示すように、ある方向とそれに垂直な方向に対して最近接間の距離で原子が配列することになる。一方、 $\{200\}_{Cu}$ 面では、図4に示すように、ある方向に対しては最近接間の距離、それに垂直な方向に対しては次近接間の距離で原子が配列することになる。

【0044】

銅箔表面に塗布された樹脂は、銅箔表面の原子と樹脂を構成する原子との間の原子間力、及び樹脂同士の分子間力によって決定される安定状態で銅箔表面上に固化され则认为られる。

【0045】

50

そこで、有機化合物である樹脂が有しているある特定の周期的な分子構造と銅箔表面の原子間距離とのマッチングを良くすることで、銅箔表面上に固化される樹脂の安定状態の安定性を更に向上させることができるようになり、銅箔の樹脂密着性を向上させることにつながったと考えられる。

【実施例】

【0046】

以下に、本発明の更に具体的な実施の形態として、実施例及び比較例を挙げて詳細に説明する。なお、この実施例では、上記実施の形態である圧延銅箔の典型的な一例を挙げており、本発明は、これらの実施例及び比較例に限定されるものではないことは勿論である。

10

【0047】

実施例1～25の圧延銅箔、及び比較例1～4の圧延銅箔を電着粒のめっき等の粗化処理を行うことなく製造し、得られた圧延銅箔について比較と評価を行った。実施例1～25、及び比較例1～4における圧延銅箔の組成と、最終冷間圧延後の熱処理条件、X線回折強度比 $I_{[220]} / I_{[200]}$ 、ピール強度、及び基盤目試験の結果とを下記の表1にまとめて示す。

【0048】

【表 1】

	合金組成(重量%)													熱処理前		熱処理条件		熱処理後					
	Cr	Zr	Sn	Mg	Ag	Fe	Co	Ni	Zn	Ti	Si	B	Bi	Sb	Mn	総量	I ₁₂₂₀ /I ₂₀₀₀	温度(°C)	時間(hr.)	I ₁₂₂₀ /I ₂₀₀₀	ピール強度 (N/m)	基盤目 試験	導電率 (%IACS)
実施例	1	0.10														0.10	13.7	100	10	7.9	71.9	○	83.2
	2															0.40	15.1	200	5	8.6	74.3	○	77.5
	3	0.20	0.05													0.25	12.2	100	15	8.2	73.2	○	81.9
	4	0.20		0.05												0.25	7.0	150	10	6.8	63.1	○	82.1
	5	0.10	0.20		0.05											0.35	7.1	100	15	6.3	59.7	○	87.5
	6	0.25		0.10	0.05											0.40	8.0	150	10	7.5	66.0	○	82.0
	7	0.30		0.10	0.10											0.50	9.1	100	20	8.8	76.4	○	82.7
	8		0.02													0.02	11.0	200	5	9.8	75.8	○	91.5
	9		0.10													0.10	10.7	200	10	10.0	82.3	○	85.8
	10		0.20													0.20	10.6	100	10	10.3	81.6	○	82.2
実施例	11		0.01	0.03												0.04	9.7	100	20	8.7	75.2	○	84.3
	12			0.12												0.12	6.7	150	5	6.3	57.8	○	77.9
	13				0.05											0.05	7.4	150	10	4.6	51.1	△	93.3
	14			0.15				0.10								0.25	4.5	150	15	3.7	52.0	△	82.9
	15				0.20								0.10			0.30	6.8	200	10	6.4	59.5	○	88.7
	16					0.40										0.40	4.8	100	20	4.7	52.3	△	77.3
	17						0.20				0.10					0.30	9.2	150	5	8.2	71.0	○	79.2
	18		0.10					0.30			0.10					0.50	3.0	100	15	2.8	48.2	△	77.9
	19		0.10						0.10							0.20	8.8	200	10	8.5	79.2	○	75.2
	20									0.15						0.15	7.2	200	15	6.4	62.8	○	78.8
比較例	21			0.10							0.30					0.40	7.9	150	10	7.4	64.7	○	75.0
	22											0.40				0.40	10.0	100	15	9.7	79.5	○	89.5
	23												0.20			0.20	2.4	150	20	2.1	44.7	△	82.1
	24															0.20	4.6	200	10	4.3	53.3	△	80.1
	25						0.10								0.40	0.50	6.0	150	15	5.8	60.3	○	75.1
	1																1.2	150	1	0.5	35.3	×	97.1
	2																1.1	100	20	0.2	22.9	×	97.1
	3			0.10				0.30			0.10					0.50	3.1	100	25	1.8	35.6	×	75.1
	4	0.20		0.05												0.25	1.5	250	10	1.2	71.9	×	82.1

密着性の評価方法としては、実施例 1～25 の圧延銅箔、及び比較例 1～4 の圧延銅箔に対して、バインダの樹脂溶媒として代表的なポリ弗化ビニリデン（P V d F）を塗布した後に乾燥させ、銅箔表面上にバインダを乾燥固化させたもの（以下、「バインダ塗布銅箔」と称する。）に対して、ピール試験と碁盤目試験とを行った。

【0050】

（圧延銅箔の製作）

無酸素銅を母材にして、表 1 に示す合金成分の銅合金を溶製し、インゴットに鑄造した。このインゴットに熱間圧延を施した板材に対して、冷間圧延、及び生地焼鈍を順に施した後、85%以上95%未満の高加工度で最終冷間圧延を施した。これにより、厚さ10 μ m の圧延銅箔である実施例 1～25、及び比較例 1～4 を得た。

10

【0051】

（圧延銅箔に対する X 線回折）

圧延銅箔の圧延面に対する X 線回折 $2\theta/\theta$ 測定には、X 線回折装置（R i g a k u 製、型式 U l t i m a I V）を用いた。その測定結果を表 1 にまとめて示す。

【0052】

（ピール試験）

図 5 にピール試験片の作製手順の一例を模式的に示す。バインダ膜 3 を塗布した銅箔 4（バインダ塗布銅箔）を幅 12.5 mm×長さ 80 mm の短冊矩形状に切り、補強板 5 に短冊状のバインダ塗布銅箔を接着した。強粘着力テープ 6 をバインダ塗布銅箔の短冊の長さの半分に貼り付ける。強粘着力テープ 6 を引っ張ることで、バインダ塗布銅箔からバインダ膜 3 の一部を引き剥がし、ピール試験片を得た。そして、引き剥がした部分のバインダ膜 3 を強粘着力テープ 6 と一緒にピール試験機のチャックに掴み、垂直方向に引き上げるときの速度を 5 mm/分としてピール強度を測定した。その測定結果を表 1 にまとめて示す。

20

【0053】

（碁盤目試験）

実施例 1～25 の圧延銅箔、及び比較例 1～4 の圧延銅箔を試験片として、100 個ずつ作製した。各試験片を 100 個ずつ使用して、J I S H 8 6 0 2 に準拠して、カッターでバインダ塗布銅箔のバインダ膜 3 に 25 個（1 mm 角）のマス目を作り、そのバインダ膜 3 にセロハンテープを貼着して密着させた後、バインダ膜 3 を剥がし、剥がれなかった碁盤目の個数により接着性を評価した。ここでは、1 マスも剥離しなかったものを○印とし、1～5 マスだけ剥離したものを△印とし、6 マス以上剥離したものを×印として評価した。その評価結果を表 1 にまとめて示す。

30

【0054】

表 1 に示す結果から、実施例 1～25 は、C r、Z r、S n、M g、A g、F e、C o、N i、Z n、T i、S i、B、B i、S b、及び M n からなる元素群の中から選択される 1 種以上の添加元素を 0.5 重量%以下に設定し、最終冷間圧延工程の直後、あるいはその後 200℃以下の温度で 1 分～20 時間加熱された状態における回折強度比が $I_{[220]}/I_{[200]} > 2.1$ の関係を有するように制御することで、初期の目的とする圧延銅箔が安定して得られ、良好な樹脂密着性を実現できるということが分かった。

40

【0055】

特に、実施例 1～7 においては、60.9（N/m）以上のピール強度を実現するとともに、碁盤目試験の結果が良好で、さらに、導電率が 77%以上となる圧延銅箔を得ることができた。同様に、少なくとも、0.10～0.4 重量%の C r、0.01～0.2 重量%の Z r、0.12～0.2 重量%の S n、0.1～0.2 重量%の A g、又は 0.05～0.2 重量%の T i のいずれかを満たす場合に、高いピール強度と、碁盤目試験の結果が良好であることが分かった。

【0056】

一方、比較例 1 及び 2 のように、上記 C r などの添加元素を含有しない場合は、最終冷間圧延工程後に 200℃以下の温度で 1 分～20 時間加熱された後の状態においても、{

50

200} _{cu} 方向への配向が起こり、回折強度比が $I_{[220]} / I_{[200]} > 2.1$ の関係を満たすことはできない。その結果、比較例 1 及び 2 においては、実施例 1～25 に比べてピール強度が低下し、良好な樹脂密着性を実現することは困難であるということが理解できる。

【0057】

また、比較例 3 及び 4 のように、上記 Cr などの添加元素を規定範囲内に含有させても、最終冷間圧延工程後における熱処理条件が初期の目的とする規定から外れると、回折強度比が $I_{[220]} / I_{[200]} > 2.1$ の関係を満たすことはできない。その結果、比較例 3 及び 4 では、実施例 1～25 に比べてピール強度が低下し、良好な樹脂密着性を実現することは困難であるということが理解できる。

10

【0058】

従って、比較例 1～4 のように、上記添加元素の含有量が規定範囲内にあっても、最終冷間圧延工程後における熱処理温度・時間の条件が初期の目的とする規定から外れると、樹脂との密着性が良好な圧延銅箔が安定して得られないということが分かった。

【0059】

以上より、本発明のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔は、樹脂との密着性が良好な銅箔であり、リチウムイオン電池の長寿命化と安全性に寄与し得るなどの産業上極めて有効な効果を有するということが実証された。

【0060】

以上の説明からも明らかなように、本発明のリチウムイオン二次電池集電体用圧延銅箔の代表的な構成例を上記実施の形態、実施例、及び図示例を挙げて説明したが、上記実施の形態、実施例、及び図示例は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。上記実施の形態、実施例、及び図示例の中で説明した特徴の組合せの全てが本発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきであり、本発明の技術思想の範囲内において種々の構成が可能であることは勿論である。

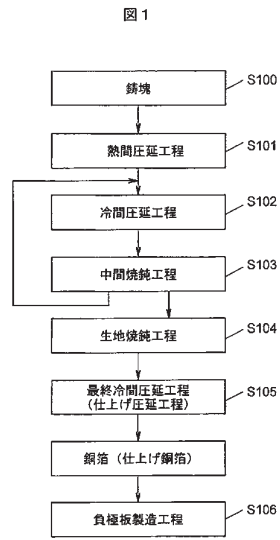
20

【符号の説明】

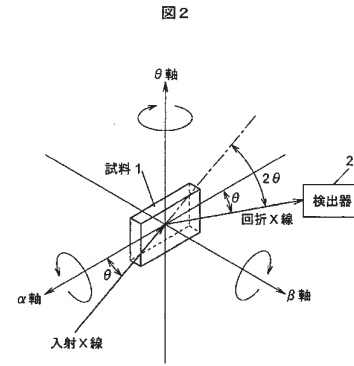
【0061】

1 … 試料、2 … 検出器、3 … バインダ膜、4 … 銅箔、5 … 補強板、6 … 強粘着力テープ

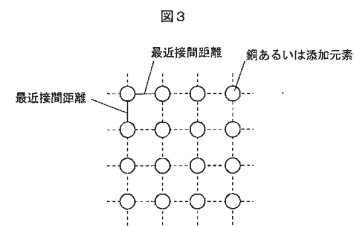
【図 1】



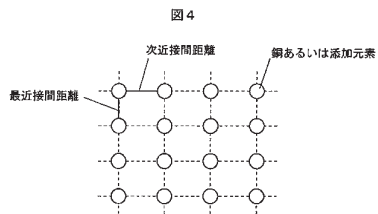
【図 2】



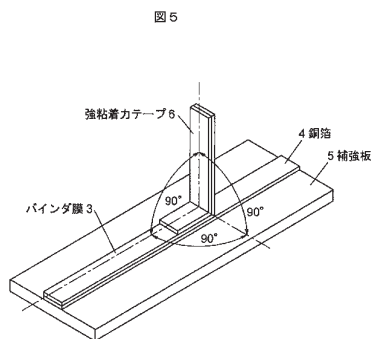
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
<i>C 2 2 C</i>	<i>9/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>9/10</i>		
<i>C 2 2 F</i>	<i>1/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 F</i>	<i>1/08</i>	A	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/66</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/66</i>	A	
<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 0 6	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 2 2	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 5 0 A	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 6 1 C	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 8 3	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 8 5 Z	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 8 6 B	
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	6 9 4 A	