

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

膜及制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于储能单元材料技术领域，具体涉及一种膜及制备工艺。

背景技术

[0002] 随着工业的发展和化石能源的枯竭，环境污染和能源匮乏的压力越来越大，寻找新的能源和发展新的节能工具。

[0003] 锂储能单元的负极材料是铜箔，现有的铜箔最大的厚度只能做到 6 微米。随着储能单元技术的发展，对于储能单元的体积和重量都有了更高的要求，逐渐出现了一种超薄储能单元负极集流体结构，其在塑料基层上镀铜层，能达到比较好的厚度，但是在储能单元的充放电使用过程中，镀铜层与塑料基层的接合强度较弱，容易脱落

现有技术中的镀铜层也就是功能层，采用一次镀的工艺，即一次电镀到所需的厚度的铜层，存在工艺复杂，成本高，其同时也存在一次镀会造成膜面打皱、针孔多、电阻率低等问题。

发明内容

[0004] 本发明的发明目的在于克服现有技术存在的问题，提供一种成本低、工艺简单、外观性能好的膜。

[0005] 本发明的另一发明目的在于提出一种成本低、工艺简单、外观性能好的膜制备工艺。

[0006] 本发明技术方案如下：

膜，包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第一复合铜层和第二复合铜层构成，所述第一复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 1~500 次形成，所述第二复合铜层设置为将铜金属加工在第一复合铜层表面重复 1~500 次形成。

[0007] 其中，第一复合铜层经 PVD 工艺重复 1~30 次形成，第二复合铜层经电镀工艺重复 1~10 次形成。

[0008] 其中，所述功能层由第一复合铜层和在其外层的第二复合铜层构成，先在粘结层上沉积第一复合铜层，然后在第一复合铜层上镀第二复合铜层，所述第一复合铜层的厚度小于第二复合铜层的厚度。

[0009] 其中，第一复合铜层与第二复合铜层的厚度之和为 30~2500nm。

[0010] 膜，包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第一复合铜层构成，所述第一复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 2~500 次形成。

[0011] 其中，第一复合铜层厚度为 15~1500nm。

[0012] 其中，包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第二复合铜层构成，所述第二复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 2~500 次形成。

[0013] 其中，第二复合铜层的厚度为 15~1500nm。其中，所述粘结层为金属材料层，所述金属材料层的金属为 Ti、W、Cr、Ni、Ni 合金、Cr 合金其中一种。

[0014] 其中，所述粘结层为非金属材料层，所述非金属为 PVDC、NIO、Si、PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5≤x≤2)、AlO_x (1≤x≤1.5)、AlO_x (1≤x≤1.5) 和三聚氰胺的组合其中一种。

[0015] 其中，所述粘结层为金属材料层和非金属材料层构成的复合材料层，所述金属材料层的金属为 Ti、W、Cr、Ni、Ni 合金、Cr 合金其中一种，所述非金属材料层为所述非金属为 PVDC、NIO、Si、PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5≤x≤2)、AlO_x (1≤x≤1.5)、AlO_x (1≤x≤1.5) 和三聚氰胺的组合其中一种。

[0016] 其中，所述金属材料层设置为 1~10 层金属材料构成。

[0017] 其中，所述金属材料层设置为 1~2 层金属材料构成。

[0018] 其中，所述金属材料层的金属为所述 Ni 合金，所述 Ni 合金为 NiCu 合金、NiCr 合金、NiV 合金其中一种；

以质量百分比计，当为 NiCu 合金时，由 60%~80%的 Ni 和 20%~40%的 Cu 组成；

当为 NiCr 合金时，由 70%~90%的 Ni 和 10%~30%的 Cr 组成；当为 NiV 合金时，由 80%~95%的 Ni 和 5%~20%的 V 组成。

[0019] 其中，所述金属材料层的金属为所述 Cr 合金，所述 Cr 合金为 CrCu 合金、CrV 合金或 CrCo 合金其中一种；

以质量百分比计，当为 CrCu 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Cu 组成；

当为 CrV 合金时，由 40%~80%的 Cr 和 20%~60%的 V 组成；

当为 CrCo 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Co 组成。其中，金属材料层的厚度为 3~40nm。

[0020] 其中，当所非金属材料层的非金属材料为 SiO_x (1.5≤x≤2) 时，非金属材料层的厚

度为 10~40nm。

[0021] 其中，当所非金属材料层的非金属材料为 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) 时，非金属材料层的厚度为 3~40nm。

[0022] 其中，所述非金属材料层设置为 1~10 层。

[0023] 其中，所述非金属材料层设置为 1~2 层。

[0024] 其中，非金属材料层的厚度为 3~40nm。

[0025] 其中，所述金属材料层设置为 1~10 层；所述非金属材料层设置为 1~10 层。

[0026] 其中，金属材料层的厚度为 1.5~28.5nm；非金属材料层的厚度为 1.5~30nm。

[0027] 其中，所述保护层为金属材料层，所述金属材料层的金属为 Cr、Ni、Ni 合金、Cr 合金其中一种。

[0028] 其中，所述保护层为非金属材料层，所述保护层为非金属材料层时，所述非金属材料为葡萄糖络合物、重铬酸钾其中一种。

[0029] 其中，所述保护层设置于功能层外，经镀膜工艺重复 1~20 次形成。

[0030] 其中，所述保护层的厚度为 2~100nm。

[0031] 其中，所述基层的材料为 OPP、PET、PI、PS、PPS、CPP、PEN、PVC、SPS、PEEK、PES、PPSU、无纺布的其中一种或两种和两种以上，两种及两种以上时，通过共挤工艺加工为基层。

[0032] 其中，所述基层的厚度为 1.2~12 μm 。

[0033] 其中，优选基层的厚度为 1.2~6 μm 。

[0034] 本发明的另一发明目的，通过下述技术方案实现：

一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~500 次形成的第一复合铜层；

步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。

[0035] 一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层；所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~500 次的第二复合铜层；

步骤三、在功能层外形成保护层。

[0036] 一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为第一复合铜层和第二复合铜层，其为将铜金属加工于粘结层外重复 1~500 次的第一复合铜层；其为将铜金属加工于第一复合铜层重复 2~500 次的第二复合铜层

步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。

[0037] 其中，所述步骤一中 S1.在基层正反两面通过 PVD 工艺或通过 CVD 工艺或 ALD 工艺的其中一种形成粘结层；

其中，所述步骤二中 S2. 将经过 S1 镀有粘结层的基层通过 PVD 工艺或水电镀工艺或 CVD 工艺的其中一种在镀有粘结层的基层表面形成一层镀铜层，根据实际需要可每次沉积 5~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层。

[0038] 其中，所述步骤三中，S3.将 S2 处理后的带有功能层的基层经 PVD 工艺或 CVD 工艺或电镀工艺或表面涂覆工艺的其中一种在功能层表面上形成保护层。

[0039] 其中，当所述粘结层为金属材料层时，其工艺为磁控溅射工艺；当所述粘结层为非金属材料层时，所述非金属材料层的工艺方法为 CVD 工艺或 ALD 工艺的其中一种，CVD 工艺包括 CVD 直接反应制氧化物类工艺、CVD 离子辅助氧化工艺、CVD 反应制备其它化合物工艺、氧化反应磁控工艺的其中一种。

[0040] 其中，所述功能层为第一复合铜层和第二复合铜层时，所述第一复合铜层的工艺方法为 PVD 工艺、CVD 工艺的其中一种；第二复合铜层的工艺方法为水电镀工艺、化学镀工艺的其中一种。

[0041] 其中，功能层的表面层为第一复合铜层时，所述保护层为金属材料层，当功能层的表面层为第二复合铜层时，保护层为非金属材料层。

[0042] 其中，所述保护层为金属材料层时，其制备工艺方法为 PVD 工艺；所述保护层为非金属材料层时，其制备工艺方法为水电镀工艺和表面涂覆工艺其中一种。本发明的有益之处：

1、本发明使用复合铜层代替了原有的单铜层，其制造成本大大降低，工艺简单，加工效率更高；用多工艺代替单工艺，使得镀铜效率更高，成本更低，从而大大降低了工艺的复杂性，降低难度，工艺成本降低，同时提升了镀铜的效率。

[0043] 2、，采用本发明可以使得满足膜的导电性能的前提下，同时产品的膜面不起皱，针孔更少，缺陷更少，外观性能更好。

[0044] 3、该膜制备成型后具备双面均可导电的特性，膜面方阻为 $10000\sim 5\text{m}\Omega$ ，；膜面电阻率为 $1.8\times 10\text{E}\sim 8\sim 2.5\times 10\text{E}\sim 8\Omega.\text{m}$ ，膜面 TD 与 MD 断裂拉伸率 $\geq 6\%$ ；膜面 TD 与 MD 拉伸强度 $\geq 200\text{MPa}$ ；表面张力测试达因值 ≥ 42 。

附图说明

[0045] 图 1 是本发明的 PAB1B2C 结构示意图。

[0046] 图 2 是本发明的 PAB2B1C 结构示意图。

[0047] 图 3 是本发明的 PAB1C 结构示意图。

[0048] 图 4 是本发明的 PAB2C 结构示意图。

[0049] 图 5 是本发明的 PA1A2BC 结构示意图。

[0050] 图 6 是本发明的 PA2A1BC 结构示意图。

[0051] 图 7 是本发明的 PA1BC 结构示意图。

[0052] 图 8 是本发明的 PA2BC 结构示意图。

[0053] 图 9 是本发明的 PABC1 结构示意图。

[0054] 图 10 是本发明的 PABC2 结构示意图。

[0055] 图 11 是本发明的 PA1A2B1C 结构示意图。

[0056] 图 12 是本发明的 PA1A2B2C 结构示意图。

[0057] 图 13 是本发明的 PA1A2B1B2C 结构示意图。

[0058] 图 14 是本发明的 PA1B1C 结构示意图。

[0059] 图 15 是本发明的 PA1B2C 结构示意图。

[0060] 图 16 是本发明的 PA1B1B2C 结构示意图。

[0061] 图 17 是本发明的 PA2B1C 结构示意图。

[0062] 图 18 是本发明的 PA2B2C 结构示意图。

[0063] 图 19 是本发明的 PA2B1B2C 结构示意图。

[0064] 图 20 是本发明的 PA1A2BC1 结构示意图。

[0065] 图 21 是本发明的 PA1A2BC2 结构示意图。

[0066] 图 22 是本发明的 PA1A2B1B2C1 结构示意图。

[0067] 图 23 是本发明的 PA1A2B1B2C2 结构示意图。附图标记如下：

P——基层、A1——金属材料粘结层、A2——非金属材料粘结层、B1——第一复合铜层、B2——第二复合铜层、C1——金属材料保护层、C2——非金属材料保护层。

具体实施方式

[0068] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0069] 实施例 1

如图 1 所示，膜，所述结构包括基层；然后在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第一复合铜层和/或第二复合铜层构成。

[0070] 本实施例的方案为功能层由第一复合铜层构成，第一复合铜层经沉积工艺 2~500 次形成。

[0071] 将一次镀改为多次镀，即每次镀较小厚度的一层铜层，然后继续镀第二层铜层，重复 2~500 次，这样使膜在满足导电需求的情况下，工艺简化，导致成本降低，同时膜面不起皱、无针孔、外观性能好，该膜制备成型后具备双面均可导电的特性，膜面方阻为 10000~5mΩ，；膜面电阻率为 $1.8 \times 10E \sim 8 \sim 2.5 \times 10E \sim 8 \Omega \cdot m$ ，膜面 TD 与 MD 断裂拉伸率 $\geq 3\%$ ；膜面 TD 与 MD 拉伸强度 $\geq 200MPa$ ；表面张力测试达因值 ≥ 38 。

[0072] 上述的功能层的表面方阻和电阻率经过测试均达到储能单元加工参数，满足超薄负极集流体要求的性能。

[0073] 第一复合铜层在不同重复次数的加工时的参数和外观性能如下表：

次数	2	4	50	100	300	500
工艺	PVD	PVD	PVD	PVD	PVD	PVD
厚度	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm
成本	100%	100%	127%	180%	400%	600%
针孔	无	无	无	无	无	无
厚度一致性	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$

由上述数据可知，第一复合铜层在加工厚度一致的情况下，次数越多，工艺成本的递增幅度越大，其外观性能均保持良好的状态。厚度一致性变低。因此，优选重复 2~30 次。

[0074] 当功能层为第一复合铜层时，第一复合铜层厚度为 15~1500nm，

一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~500 次形成的第一复合铜层；

步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。

[0075] 实施例 2

本发明的膜的实施方式之一，如图 2 所示，本实施例的主要技术方案与实施例 1 基本相同，

在本实施例中未作解释的特征，采用实施例 1 中的解释，再次不在进行赘述，本实施例与实施例 1 的区别在于：本实施例的方案为功能层由第二复合铜层构成，第二复合铜层经沉积工艺 2~500 次形成。

[0076] 所述功能层经镀膜工艺重复 2~500 次形成。

[0077] 功能层为第二复合铜层时，第二复合铜层的厚度为 15~1500nm。

[0078] 第二复合铜层在加工厚度一致的情况下，次数不同，次数越多，工艺成本的递增幅度越高，优选 2~50 次。

次数	2	4	50	100	300	500
工艺	电镀	电镀	电镀	电镀	电镀	电镀
厚度	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm
成本	100%	100%	127%	180%	400%	600%
针孔	无	无	无	无	无	无
厚度一致性	≤±5%	≤±5%	≤±10%	≤±10%	≤±10%	≤±10%

[0079] 所述粘结层为非金属材料层，所述非金属为 PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5≤x≤2)、AlO_x (1≤x≤1.5)、AlO_x (1≤x≤1.5) 和三聚氰胺的组合其中一种。非金属材料层作为粘结层，化学稳定性更好，耐腐蚀，有效提高粘结层在储能单元结构内的稳定性，使整个负极集流体使用寿命延长。

[0080] 所述非金属材料层设置为 1~10 层，优选的所述非金属材料层设置为 1~2 层。采用此种设计的非金属材料层的性能较好、成本较低、工艺简单。

[0081] 非金属材料层的厚度为 3~30nm。一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层；所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~ 500 次的第二复合铜层；

步骤三、在功能层外形成保护层。

[0082] 实施例 3

本发明的膜的实施方式之一，如图 3 所示，本实施例的主要技术方案与实施例 1、实施例 2 基本相同，在本实施例中未作解释的特征，采用实施例 1、实施例 2 中的解释，再次不在进行赘述，本实施例与实施例 1、实施例 2 的区别在于：本实施例为最佳实施例。本实施例的方案为功能层由第一复合铜层和第二复合铜层构成，第一复合铜层由 PVD 工艺沉积 1~500 形成，第二复合铜层经电镀工艺 1~500 次形成。

[0083] 优选的，第一复合铜层经沉积工艺重复 1~30 次，第二复合铜层经镀膜工艺重复 1~10 次。

[0084] 所述功能层由第一复合铜层和在其外层附着的第二复合铜层构成，先在粘结层上沉积第一复合铜层，然后在第一复合铜层上镀第二复合铜层，第一复合铜层的厚度小于第二复合铜层的厚度。PVD 工艺相比电镀工艺的成本要高，因此第一复合铜层的厚度小于第二复合铜层的厚度时，总的加工成本能够有效降低。所述复合铜层为第一复合铜层和第二复合铜层，所述第一复合铜层的工艺方法为 PVD 工艺、CVD 工艺的其中一种；第二复合铜层的工艺方法为水电镀工艺、化学镀工艺的其中一种。

[0085] 当功能层为第一复合铜层和第二复合铜层时，第一复合铜层与第二复合铜层的厚度之和为 30~2500nm。

	一次镀	第一复合铜层	第二复合铜层	第一复合铜层和第二复合铜层
次数	1	2~50	2~10	2~50
工艺	电镀	PVD	电镀	PVD+电镀
厚度	1500nm	1500nm	1500nm	1500nm
方阻电 阻率	$\leq 5.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 5.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 2.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 5.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$
成本	200%	200%	120%	100%
外观	易变形、打皱、膜面品质差、无法满足产品需求	膜面易变形，打皱可控，可满足产品要求	外观质量好	外观质量好
针孔	多	无	无	无

[0086] 第一复合铜层和第二复合铜层在加工厚度一致的情况下，次数不同，对比数据如下表

次数	2	4	50	100	300	500
工艺	PVD+ 电 镀	PVD+ 电 镀	PVD+ 电 镀	PVD+电镀	PVD+ 电 镀	PVD+ 电 镀
厚度	1000nm	1000nm	1000nm	1000nm	1000nm	1000nm
PVD 加工 厚度	20	80	400	600	800	980
电镀加工 厚度	980	920	600	400	200	20
成本	100%	100.61%	127%	180%	400%	600%
针孔	有	无	无	无	无	无
厚度一致 性	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$	$\leq \pm 10\%$
电阻率	$\leq 2.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 2.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 4.2 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 4.4 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 4.8 \times 10E \sim 8\Omega.m$	$\leq 5.5 \times 10E \sim 8\Omega.m$

所述粘结层为金属材料层和非金属材料层构成的复合材料层，所述金属材料层的金属为 Cr、Ni 合金、Cr 合金其中一种，所述非金属材料层为所述非金属为 PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5 ≤ x ≤ 2)、AlO_x (1 ≤ x ≤ 1.5)、AlO_x (1 ≤ x ≤ 1.5) 和三聚氰胺的组合之

一。采用金属材料层和非金属材料层构成的复合材料层，其兼具了金属材料层的导电性、物理性能，也同时具有非金属材料层的耐腐蚀特性，使用时，能够有效保证粘结强度，并且适用范围广，性能优异。

[0087] 粘结层的成本极大降低，相比镍，采用合金和非金属材料可以使粘结层成本降低约20%，沉积效率提升20%。

[0088] 所述金属材料层设置为1~10层金属材料构成。本发明的金属材料层通过镀膜或沉积工艺，将金属材料沉积在塑料基层表面形成。

[0089] 所述金属材料层设置为1~2层金属材料构成。结合强度和工艺成本，优选1~2层。

[0090] 所述金属材料层的金属为所述Ni合金，所述Ni合金为NiCu合金、NiCr合金、NiV合金其中一种；

所述金属材料层的金属为所述Ni合金，所述Ni合金为NiCu合金、NiCr合金、NiV合金其中一种；

以质量百分比计，当为NiCu合金时，由60%~80%的Ni和20%~40%的Cu组成；当为NiCr合金时，由70%~90%的Ni和10%~30%的Cr组成；

当为NiV合金时，由80%~95%的Ni和5%~20%的V组成。

[0091] 其中，所述金属材料层的金属为所述Cr合金，所述Cr合金为CrCu合金、CrV合金或CrCo合金其中一种；

以质量百分比计，当为CrCu合金时，由60%~90%的Cr和10%~40%的Cu组成；

当为CrV合金时，由40%~80%的Cr和20%~60%的V组成；

当为CrCo合金时，由60%~90%的Cr和10%~40%的Co组成。

[0092] 采用上述组分的铬合金，沉积效率提升约20%，工艺难度大大降低。

[0093] 金属材料层的厚度为3~30nm。采用上述范围种方案的金属材料层的方阻较佳，稳定性较好，并且成本低，可以降低约50%的原料成本，并且可以做的更薄，反复沉积或镀可以在保持结合强度的同时，做的更薄，原料成本降低。

[0094] 所述金属材料层设置为1~10层；所述非金属材料层设置为1~10层。

[0095] 为金属材料层为1~2层，非金属材料层为1~2层。采用此种设计兼具了成本与性能的优势。

[0096] 金属材料层的厚度为1.5~28.5nm；非金属材料层的厚度为1.5~30nm，当非金属材料层为的材料为 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) 时，非金属材料层厚度为8~15nm，粘结层的厚度为

3~40nm。

[0097] 实施例 4

本发明的膜的实施方式之一，本实施例的主要技术方案与实施例 1、实施例 2、实施例 3 基本相同，在本实施例中未作解释的特征，采用实施例 1、实施例 2、实施例 3 中的解释，再次不在进行赘述，本实施例与实施例 1、实施例 2、实施例 3 的区别在于：

所述基层为 OPP、PET、PI、PS、PPS、CPP、PEN、PVC、SPS、PEEK、PES、PPSU、无纺布的其中一种或两种及两种以上，其以共挤工艺加工而成。上述的基层材料能够满足物理性能的同时，更薄，更易加工，物理性能和化学性能优异。

[0098] 所述基层的厚度为 1.2~12 μm 。优选基层的厚度为 1.2~6 μm 。

[0099] 实施例 5

本发明的膜的实施方式之一，本实施例的主要技术方案与实施例 1、实施例 2、实施例 3 基本相同，在本实施例中未作解释的特征，采用实施例 1、实施例 2、实施例 3 中的解释，再次不在进行赘述，本实施例与实施例 1、实施例 2、实施例 3 的区别在于：

所述保护层为金属材料层，所述金属材料层的金属是 Ni、Cr、Ni 合金、Cr 合金的其中一种。所述保护层还可以是非金属材料层，所述非金属材料层的非金属材料为葡萄糖络合物、重铬酸钾其中一种。

[0100] 其中，所述保护层设置于功能层外，经镀膜工艺重复 1~20 次。

[0101] 其中，所述保护层的厚度为 2~100nm。

[0102] 所述金属材料层的金属为所述 Ni 合金，所述 Ni 合金为 NiCu 合金、NiCr 合金、NiV 合金其中一种；

以质量百分比计，当为 NiCu 合金时，由 60%~80%的 Ni 和 20%~40%的 Cu 组成；

当为 NiCr 合金时，由 70%~90%的 Ni 和 10%~30%的 Cr 组成；

当为 NiV 合金时，由 80%~95%的 Ni 和 5%~20%的 V 组成。

[0103] 其中，所述金属材料层的金属为所述 Cr 合金，所述 Cr 合金为 CrCu 合金、CrV 合金或 CrCo 合金其中一种；

以质量百分比计，当为 CrCu 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Cu 组成；

当为 CrV 合金时，由 40%~80%的 Cr 和 20%~60%的 V 组成；

当为 CrCo 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Co 组成。

[0104] 非金属材料层会在功能层表面形成一层有机物保护层，化学稳定性强，具有非常优秀的抗腐蚀性。合金金属层在功能层表面形成一层混合钝化膜，在高温下发挥防腐性能。

[0105] 单质金属在功能层表面形成一层混合钝化膜，在较高温下发挥防腐性能。

	非金属	合金金属	单质金属
成分	葡萄糖络合物	铬合金	铬
工作方式	浸泡	电镀	电镀
清洗	不需要水洗+烘干	需要水洗+烘干	不需要水洗+烘干
抗氧化性能	100°C, 15 分钟	180~200°C, 15 分钟	150°C, 15 分钟
有效期	三个月	大于一年	大于一年
成本	78%	85%	88%

[0106] 实施例 6

本发明的膜的实施方式之一，本实施例的主要技术方案与实施例 1、实施例 2、实施例 3 基本相同，在本实施例中未作解释的特征，采用实施例 1、实施例 2、实施例 3 中的解释，再次不在进行赘述，本实施例与实施例 1、实施例 2、实施例 3 的区别在于：

一种膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、在基层上形成粘结层；

步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为第一复合铜层和第二复合铜层，其为将铜金属加工于粘结层外重复 1~ 500 次的第一复合铜层；其为将铜金属加工于第一复合铜层重复 2~500 次的第二复合铜层

步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。

[0107] 采用上述工艺，能够有效降低材料成本，其物理性能和化学性能均优于传统技术，可有效降低材料成本，

所述步骤一中 S1.在基层正反两面通过电阻式蒸发工艺、高频坩埚蒸发工艺、电子束热蒸发工艺或通过 CVD 直接反应制氧化物类工艺或 CVD 离子辅助氧化工艺或 CVD 反应制备其它化合物工艺或磁控溅射工艺或氧化反应磁控工艺或 ALD 工艺的其中一种形成粘结层；

其技术参数与使用镍作为粘结层的基本相同，但是能够有效降低材料成本，其物理性能和化学性能均优于传统技术，可有效降低材料成本。

[0108] 所述步骤二中 S2. 将经过 S1 镀有粘结层的基层通过 PVD 工艺或水电镀工艺或 CVD 工艺的其中一种在镀有粘结层或部分功能层的基层表面形成一层镀铜层，根据实际需要可每次沉积 5~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层。

[0109] 所述步骤三中，S3.将 S2 处理后的带有功能层的膜经 PVD 工艺或水电镀工艺或表面涂覆工艺或化学反应工艺的其中一种在功能层表面上形成一层镀层，即保护层。

[0110] 当所述粘结层为金属材料层时，其工艺为磁控溅射工艺的；当所述粘结层为非金属材料层时，所述非金属材料层的工艺方法为 CVD 直接反应制氧化物类工艺、CVD 离子辅助氧化工艺、CVD 反应制备其它化合物工艺、氧化反应磁控工艺、ALD 工艺的其中一种。采用

上述工艺的组合，加工效率最高。

[0111] 所述复合铜层为第一复合铜层和第二复合铜层，所述第一复合铜层的工艺方法为 PVD 工艺、CVD 工艺的其中一种；第二复合铜层的工艺方法为水电镀工艺、化学镀工艺的其中一种。采用上述工艺的组合，加工效率高。

[0112] 功能层的表面层为第一复合铜层时，所述保护层为金属材料层，当功能层的表面层为第二复合铜层时，保护层为非金属材料层。采用上述工艺的组合，加工效率高。

[0113] 所述保护层为金属材料层时，其制备工艺方法为 PVD 工艺；所述保护层为非金属材料层时，其制备工艺方法为水电镀工艺和表面涂覆工艺其中一种。采用上述工艺的组合，加工效率最高，工艺成本低。

[0114] 粘结层的工艺流程如下：

S1-1. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa，采用坩埚高频加热的方式或采用电阻式加热的方式或采用电子束加热的方式作为蒸发源，蒸发源蒸镀原料为铬、镍合金、铬合金或非金属 SiC、Si₃N₄、SiO₂ 或 Al₂O₃，纯度 $\geq 99.9\%$ ，调整好收放卷速度，蒸发的原子或分子在移动的基层上形成一层粘结层；（PVD）

S1~2. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa，采用坩埚高频加热的方式或采用电阻式加热的方式或采用电子束加热的方式作为蒸发源，利用蒸发源附近或蒸发源至贴鼓膜面之间或主鼓附近的送氧机构通氧结构通入压缩氧气，调整好通气量。蒸发源蒸镀原料为金属铝丝、铝锭、硅，纯度 $\geq 99.9\%$ ，调整好收放卷速度，蒸发的原子与氧气反应并在移动的基层上形成一层 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)，即粘结层；（CVD 直接反应制氧化物类）

S1~3. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa，采用坩埚高频加热的方式或采用电阻式加热的方式或采用电子束加热的方式作为蒸发源，利用蒸发源附近或蒸发源至贴鼓膜面之间或主鼓附近的送氧机构通氧结构通入压缩氧气，同时在蒸发源附近或蒸发源至贴鼓膜面之间或主鼓附近增加一套离子辅助沉积设备对氧气进行电离，调整好电流、电压和通气量。蒸发源蒸镀原料为金属铝丝、铝锭、硅，纯度 $\geq 99.9\%$ ，调整好收放卷速度，蒸发的原子与氧气反应并在移动的基层上形成一层 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)，即粘结层；（CVD 离子辅助氧化）

S1~4. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的 CVD 设备中。①采用氧化亚硅，或三甲基铝或氯化铝作为原料，采用氧气，臭氧，水分，或二氧化碳作为反应气源，调整好反应配比，收卷速度，放卷速度，采用化学气相沉积的方法即可在膜上沉积一层 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)；②采用氯化硅和甲烷作为原料，采用氩气或氢气作为反应气源，调整好反应配比，收卷速度，放卷速度，采用化学气相沉积的方法即可在膜上沉积一层 SiC ；③采用氯化硅作为原料，采用氮气和氢气作为反应气源，调整好反应配比，收卷速度，放卷速度，采用化学气相沉积的方法即可在膜上沉积一层 Si_3N_4 ；④采用氢化硅和氨气作为原料，采用氩气和氢气作为反应气源，调整好反应配比，收卷速度，放卷速度，采用化学气相沉积的方法即可在膜上沉积一层 Si_3N_4 ；即粘结层。(CVD 反应制备其它化合物)

S1~5. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{Pa}$ ，利用磁控溅射在基层表面上镀膜，靶材为金属时包含镍、铬或者镍合金、铬合金、靶材为非金属时包含 PTFE、PP、PE、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 AlO_x 和三聚氰胺；采用惰性气体为溅射气体，如氮气、氩气、氦气等。调整好放卷速度、收卷速度，溅射的离子在移动的基层上形成一层磁控溅射镀层，即粘结层。靶材为金属时纯度 $\geq 99.9\%$ ，靶材为非金属时纯度 $\geq 99.8\%$ 。(磁控溅射)

S1~6. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{Pa}$ ，利用磁控溅射在基层表面上镀膜，靶材为铝、或硅，纯度 $\geq 99.9\%$ ；采用氧气、臭氧或离子化的氧气为溅射气体，在溅射靶材的过程中将靶材氧化。调整好放卷速度、收卷速度，溅射的靶材离子和通入的气体分子或离子反应，在移动的基层上形成一层磁控溅射镀层 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)，即粘结层。(氧化反应磁控)

S1~7. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面或双面可往返的 ALD 设备中，在设备内通入原料氧化亚硅或三甲基铝，以及氧源氧气或者水，将原料和氧源依次通入反应腔体内，最后在膜上反应生成一层 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 或 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)，即粘结层。(ALD)

S2~1. 将经过 S1 镀有粘结层、或者采用其它 S2 方式镀有部分功能层的膜卷料置入含有等离子装置的单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{Pa}$ ，在进入蒸发区前，先通过等离子设备电离惰性气体如氮气、氩气、

氩气等，对膜表面进行清洁，然后进入蒸镀区，采用坩埚高频加热的方式、或采用电阻式加热的方式、或采用电子枪加速电子作为蒸发源，采用蒸发的方式对纯度 $\geq 99.9\%$ 的铜进行加热，调整好放卷速度、收卷速度和蒸发量，铜在蒸发源中持续熔化、蒸发，在镀有粘结层或部分功能层的膜表面形成一层镀铜层，根据实际需要可每次沉积 5~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层；（PVD）

S2~2. 将经过 S1 镀有粘结层、或者采用其它 S2 方式镀有部分功能层的膜卷料置入含有等离子装置的单面或双面可往返的真空磁控溅射镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 10^{-5} ~ 10^{-1} Pa，在进入镀膜区前，先通过等离子设备电离惰性气体如氮气、氩气、氦气等，对膜表面进行清洁，然后进入镀膜区，采用磁控溅射的方式对纯度 $\geq 99.9\%$ 的铜进行激发，调整好放卷速度、收卷速度和蒸发量，在镀有粘结层或部分功能层的膜表面形成一层镀铜层，根据实际需要可每次沉积 2~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层；（磁控溅射）

S2~3. 将经过 S1 镀有金属或金属合金粘结层、或者采用 S2 镀有部分功能层的可导电的膜卷料置于卷对卷的水电镀设备中，所述可导电的膜，其特征在于，膜面方块电阻为 $10000 \sim 5.5\text{m}\Omega$ ，调好适当的收放卷速度、电流、铜离子浓度、光亮剂浓度、辅助剂浓度、PH 值和电解液温度，根据实际需要可每次沉积 2~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层；（水电镀）

S2~4. 将经过 S1 镀有粘结层、或者采用其它 S2 方式镀有部分功能层的膜卷料置于 CVD 设备中。采用氯化亚铜，或氯化铜或丁基铜或碘化铜做为原料，采用氢气或氩气作为反应气源，调整好反应配比，收卷速度，放卷速度，采用化学气相沉积的方法即可在膜上沉积一层铜镀层，即为功能层；（CVD）

S2~5. 将经过 S1 镀有金属或金属合金粘结层、或者采用 S2 镀有部分功能层的膜卷料置于卷对卷的化学镀膜设备中，以钠盐作为主盐，以硫酸铜为主原料，以酒石酸钾钠和 EDTA 二钠盐等作为络合剂，以氢氧化钠调整适当的 PH 值为 11.5~13，以甲醛作为还原剂，以亚铁氰化钾、 α, α' -联吡啶、甲基二氯硅烷等作为稳定剂，调整好适当的收放卷速度，根据实际需要可每次沉积 2~2500nm，重复 2~500 次获得总厚度达标的功能层；（化学镀）

S3~1. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 10^{-4} ~ 10^{-1} Pa，采用坩埚高频加热的方式、或采用电阻式加热的方式、或采用电子束加热的方式作为蒸发源，蒸发源蒸镀原料为金属镍、铬、镍合金、铬合金纯度 $\geq 99.9\%$ ，调整好放卷速度、收卷速度，蒸发的原子或分子在功能

层表面上形成一层镀层，即保护层；（PVD）

S3~2. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入单面或双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $10^{-5} \sim 10^{-10}$ Pa，利用磁控溅射在膜表面功能层上镀膜，靶材为镍、铬或者镍合金、铬合金，靶材纯度 $\geq 99.9\%$ ，调整好放卷速度、收卷速度，溅射的离子在功能层表面上形成一层磁控溅射镀层，即保护层。（磁控溅射）

S3~3. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入卷对卷的水电镀设备或装置中，所述卷对卷水电镀装置可以包含在 S2 工艺的水电镀设备中，也可以是独立的一套设备，采用卷绕走膜的方式使物料浸入溶液池的溶液内，所述溶液池的溶液中溶解有适当浓度的重铬酸钾、或葡萄糖、或其它具备抗氧化性能的有机质，调好适当的收放卷速度、电流、浓度、PH 值和温度，即可在功能层表面上形成一层镀层，即保护层。（水电镀）

S3~4. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入单面或双面的卷对卷表面涂覆设备或装置中，所述卷对卷表面涂覆装置可以包含在 S2 工艺的设备中，也可以是独立的一套设备，采用卷绕走膜的方式使物料通过涂覆装置，所述涂覆装置可将适当浓度的重铬酸钾、或葡萄糖、或其它具备抗氧化性能的有机质均匀地涂覆在功能层表面，调好适当的收放卷速度，即可在功能层表面上形成一层涂覆层，即保护层。（表面涂覆）

一种膜的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将经过电晕处或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入双面真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $5 \times 10^{-3} \sim 3$ Pa，利用磁控溅射在基层表面上镀膜，靶材为镍铜合金，镍的含量为 20%，铜的含量为 80%，靶材纯度（镍+铜的含量） $\geq 99.995\%$ ，收放卷走膜速度为 100m/min，靶功率为 30Kw，氩气量为 2000SCCM，通入氩气走膜时的工作真空为 $6 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ Pa，溅射的离子在移动的基层上形成一层磁控溅射镀层约为 3nm。一遍完成后，开仓清洁设备，重复上述工艺条件 10 遍，每遍均可获得一层 3nm 的磁控溅射镀层，10 遍即可在膜两面均获得一共 30nm 的镍镀层即为粘结层，该粘结层膜面方阻为 $6 \sim 1 \Omega$ 。

[0115] S2.将经过 S1 镀有金属合金粘结层的膜卷料置于卷对卷的水电镀设备中，收放卷速度调整为 10m/min、电流 500000A、铜离子浓度适当、光亮剂浓度适当、辅助剂浓度适当、PH 值 7~13，电解液温度 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ ，一次即可在膜两面均获得 1500nm 的功能层；

S3. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入单面卷对卷表面涂覆设备或装置中，采用卷绕走膜的方式使物料通过涂覆装置，所述涂覆装置可将适当浓度的重铬酸钾溶液均匀地涂覆在功能层表面，收放卷速度 80m/min，即可在功能层表面上涂覆一层保护层，对应厚度为 $5 \sim$

8nm。

[0116] 一种膜的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入单面真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $8 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa，采用坩埚加热的方式作为蒸发源，利用蒸发源附近的通氧结构通入压缩氧气，通氧量为 12000SCCM，。蒸发源蒸镀原料为金属铝丝，纯度 $\geq 99.99\%$ ，收放卷速度为 1200m/min，蒸发的原子与氧气反应并在移动的基层上形成一层 AlO_x ， $x=1 \sim 1.5$ ，即粘结层，粘结层厚度为 2~30nm；

S2. 将经过 S1 镀有粘结层的膜卷料置入含有等离子装置的双面可往返的真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $8 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa，在进入蒸发区前，先通过等离子设备电离惰性气体如干燥空气，干燥空气通入量为 3000SCCM，等离子功率为 50Kw，对膜表面进行清洁，然后进入蒸镀区，采用石墨坩埚中频加热的方式作为蒸发源，采用坩埚加热蒸发的方式对纯度 $\geq 99.99\%$ 的铜锭进行加热，收放卷走膜速度为 800m/min，普冷温度设置为 $\sim 50^\circ C$ ，中频电源电流为 30A，铜在蒸发源中持续熔化、蒸发，在镀有粘结层膜上下表面形成一层镀铜层，每次可获得 10nm 的镀层，设备往返重复 10 次获得总厚度为 90~100nm 的功能层 B1；此时膜面方阻为 300~200m Ω 。

[0117] S2. 将经过 S2 镀有部分金属功能层的膜卷料置于卷对卷的水电镀设备中，收放卷速度调整为 20m/min、电流 3000A、铜离子浓度适当、光亮剂浓度适当、辅助剂浓度适当、PH 值 7~13，电解液温度 15~25 $^\circ C$ ，一次即可在膜两面均获得 1500nm 的功能层 B2；此时 B1 和 B2 共同构成 1600nm 的功能层；

S3. 将 S2 处理后的带有功能层的卷料置入单面卷对卷表面涂覆设备或装置中，采用卷绕走膜的方式使物料通过涂覆装置，所述涂覆装置可将适当浓度的重铬酸钾溶液均匀地涂覆在功能层表面，收放卷速度 80m/min，即可在功能层表面上涂覆一层保护层，对应厚度为 5~8nm。

[0118] 一种膜的制备方法，包括如下步骤：

S1. 将经过电晕或等离子处理后的基层或未经处理的基层卷料置入双面真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $5 \times 10^{-3} \sim 3Pa$ ，利用磁控溅射在基层表面上镀膜，靶材为氧化铝，靶材纯度 $\geq 99.995\%$ ，收放卷走膜速度为 10m/min，靶功率为 80Kw，氧气量为 2000SCCM，通入氧气走膜时的工作真空为 $6 \times 10^{-3} Pa \sim 9 \times 10^{-3} Pa$ ，溅射的氧离子在移动的基层上形成一层磁控溅射镀层约为 5nm。一遍完成后，开仓清洁设备，重复上述工艺条件 5 遍，每遍均可获得一层 5nm 的磁控溅射镀层，5 遍即可在膜两面均获得一共

25nm 的氧化铝镀层即为粘结层 A2。

[0119] S1. 将经过 S1 处理后的带有粘结层 A2 的卷料置入双面真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，利用磁控溅射在膜表面上镀膜，靶材为金属铬，铬靶材纯度 $\geq 99.99\%$ ，收放卷走膜速度为 30m/min，靶功率为 20Kw，氩气量为 600SCCM，通入氩气走膜时的工作真空为 $6 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，溅射的离子在移动的基层上形成一层磁控溅射镀层约为 5~9nm。一遍完成后，开仓清洁设备，重复上述工艺条件 2 遍，每遍均可获得一层 5~9nm 的磁控溅射镀层，2 遍即可在膜两面均获得一共 10~18nm 的铬镀层即为粘结层 A1。此时 A2 和 A1 共同构成 35~43nm 的粘结层；

S2. 将经过 S1 处理后的带有 35~43nm 的粘结层的卷料置入双面往返真空镀膜机真空室内，将真空室密封，逐级抽真空至真空度达到 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，利用磁控溅射在膜表面上镀膜，靶材为金属铜，铜靶材纯度 $\geq 99.995\%$ ，收放卷走膜速度为 10m/min，靶功率为 10Kw，氩气量为 530SCCM，通入氩气走膜时的工作真空为 $6 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，溅射的离子在移动的基层上形成一层磁控溅射铜镀层为 60nm。一遍完成后，无需开仓清洁，往返重复上述工艺条件 20 遍，每遍均可获得一层 60nm 的磁控溅射镀层，20 遍即可在膜两面均获得一共 1200nm 的铜镀层即为功能层 1，即为 B1，此时膜面方阻为 15~17m Ω 。

[0120] S4. 将 S3 处理后的带有功能层的卷料置入单面卷对卷表面涂覆设备或装置中，采用卷绕走膜的方式使物料通过涂覆装置，所述涂覆装置可将适当浓度的重铬酸钾溶液均匀地涂覆在功能层表面，收放卷速度 80m/min，即可在功能层表面上涂覆一层保护层，对应厚度为 5~8nm。

[0121] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

1. 膜，其特征在于：包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层包括由第一复合铜层和第二复合铜层构成，所述第一复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 1~500 次形成，所述第二复合铜层设置为将铜金属加工在第一复合铜层表面重复 1~500 次形成。
2. 根据权利要求 1 所述的膜，其特征在于，第一复合铜层经 PVD 工艺重复 1~30 次形成，第二复合铜层经电镀工艺重复 1~10 次形成。
3. 根据权利要求 1 所述的膜，其特征在于：所述功能层由第一复合铜层和在其外层的第二复合铜层构成，先在粘结层上沉积第一复合铜层，然后在第一复合铜层上镀第二复合铜层，所述第一复合铜层的厚度小于第二复合铜层的厚度。
4. 根据权利要求 1 所述的膜，其特征在于，第一复合铜层与第二复合铜层的厚度之和为 30~2500nm。
5. 膜，其特征在于，包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第一复合铜层构成，所述第一复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 2~500 次形成。
6. 根据权利要求 5 所述的膜，其特征在于：第一复合铜层厚度为 15~1500nm。
7. 膜，其特征在于：包括基层，在所述基层的正反两面分别依次设置有粘结层、功能层、保护层，所述功能层由第二复合铜层构成，所述第二复合铜层设置为将铜金属加工在粘结层表面重复 2~500 次形成。
8. 根据权利要求 7 所述的膜，其特征在于：第二复合铜层的厚度为 15~1500nm。
9. 根据权利要求 1 至 8 任意一项所述的膜，其特征在于：所述粘结层为金属材料层，所述金属材料层的金属为 TI、W、Cr、NI、Ni 合金、Cr 合金其中一种。
10. 根据权利要求 9 所述的膜，其特征在于：所述粘结层为非金属材料层，所述非金属材料层的材料为 PVDC、NIO、Si、PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5≤x≤2)、AlO_x (1≤x≤1.5)、AlO_x (1≤x≤1.5) 和三聚氰胺的组合其中一种。
11. 根据权利要求 9 所述的膜，其特征在于：所述粘结层为金属材料层和非金属材料层构成的复合材料层，所述金属材料层的金属为 TI、W、Cr、NI、Ni 合金、Cr 合金其中一种，所述非金属材料层为所述非金属为 PVDC、NIO、Si、PTFE、PP、PE、SiC、Si₃N₄、SiO_x (1.5≤x≤2)、AlO_x (1≤x≤1.5)、AlO_x (1≤x≤1.5) 和三聚氰胺的组合其中一种。
12. 根据权利要求 9 或 11 所述的膜，其特征在于：所述金属材料层设置为 1~10 层金属材料构成。

13. 根据权利要求 9 或 11 所述的膜，其特征在于，所述金属材料层设置为 1~2 层金属材料构成。
14. 根据权利要求 9 或 11 所述的膜，其特征在于，所述金属材料层的金属为所述 Ni 合金，所述 Ni 合金为 NiCu 合金、NiCr 合金、NiV 合金其中一种；
以质量百分比计，当为 NiCu 合金时，由 60%~80%的 Ni 和 20%~40%的 Cu 组成；
当为 NiCr 合金时，由 70%~90%的 Ni 和 10%~30%的 Cr 组成；
当为 NiV 合金时，由 80%~95%的 Ni 和 5%~20%的 V 组成。
15. 根据权利要求 9 或 11 所述的膜，其特征在于，所述金属材料层的金属为所述 Cr 合金，所述 Cr 合金为 CrCu 合金、CrV 合金或 CrCo 合金其中一种；
以质量百分比计，当为 CrCu 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Cu 组成；
当为 CrV 合金时，由 40%~80%的 Cr 和 20%~60%的 V 组成；
当为 CrCo 合金时，由 60%~90%的 Cr 和 10%~40%的 Co 组成。
16. 根据权利要求 9 或 11 所述的膜，其特征在于，金属材料层的厚度为 3~40nm。
17. 根据权利要求 10 或 11 所述的膜，其特征在于：当所非金属材料层的非金属材料为 SiO_x ($1.5 \leq x \leq 2$) 时，非金属材料层的厚度为 10~40nm。
18. 根据权利要求 10 或 11 所述的膜，其特征在于：当所非金属材料层的非金属材料为 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) 时，非金属材料层的厚度为 3~40nm。
19. 根据权利要求 10 或 11 所述的膜，其特征在于：所述非金属材料层设置为 1~10 层。
20. 根据权利要求 10 或 11 所述的膜，其特征在于：所述非金属材料层设置为 1~2 层。
21. 根据权利要求 10 或 11 所述的膜，其特征在于：非金属材料层的厚度为 3~40nm。
22. 根据权利要求 11 所述的膜，其特征在于，所述金属材料层设置为 1~10 层；所述非金属材料层设置为 1~10 层。
23. 根据权利要求 11 所述的膜，其特征在于，金属材料层的厚度为 1.5~28.5nm；非金属材料层的厚度为 1.5~30nm。
24. 根据权利要求 1 至 8 任意一项所述的膜，其特征在于：所述保护层为金属材料层，所述金属材料层的金属为 Cr、Ni、Ni 合金、Cr 合金其中一种。
25. 根据权利要求 1 至 8 任意一项所述的膜，其特征在于：所述保护层为非金属材料层，所述保护层为非金属材料层时，所述非金属材料为葡萄糖络合物、重铬酸钾其中一种。
26. 根据权利要求 25 所述的膜，其特征在于，所述保护层设置于功能层外，经镀膜工艺重复 1~20 次形成。

27. 根据权利要求 26 所述的膜，其特征在于，所述保护层的厚度为 2~100nm。
28. 根据权利要求 1 至 8 任意一项所述的膜，其特征在于，所述基层的材料为 OPP、PET、PI、PS、PPS、CPP、PEN、PVC、SPS，PEEK、PES、PPSU、PE、无纺布的其中一种或两种或两种以上。
29. 根据权利要求 28 所述的膜，其特征在于：所述基层的厚度为 1.2~12 μm 。
30. 根据权利要求 28 所述的膜，其特征在于：所述基层的厚度为 1.2~6 μm 。
31. 一种膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
步骤一、在基层上形成粘结层；
步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~ 500 次形成的第一复合铜层；
步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。
32. 一种膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
步骤一、在基层上形成粘结层；
步骤二、在粘结层外形成功能层；所述功能层为复合铜层，其为将铜金属重复 2~ 500 次的第二复合铜层；
步骤三、在功能层外形成保护层。
33. 一种膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
步骤一、在基层上形成粘结层；
步骤二、在粘结层外形成功能层，所述功能层为第一复合铜层和第二复合铜层，其为将铜金属加工于粘结层外重复 1~ 500 次的第一复合铜层；其为将铜金属加工于第一复合铜层重复 1~500 次的第二复合铜层；
步骤三、在功能层外形成金属材料保护层或非金属材料保护层。
34. 根据权利要求 31 至 33 任意一项所述的一种膜的制备方法，其特征在于：所述步骤一中在基层正反两面通过 PVD 工艺或 CVD 工艺或 ALD 工艺其中一种形成粘结层。
35. 根据权利要求 31 至 33 任意一项所述的一种膜的制备方法，其特征在于：所述步骤二中将经过步骤一设置有粘结层的基层通过 PVD 工艺或电镀工艺或 CVD 工艺的其中一种在粘结层的表面形成一层镀铜层，根据设定厚度每次沉积 5~2500nm，重复 2~500 次获得设定总厚度的功能层。
36. 根据权利要求 31 至 33 任意一项所述的一种膜的制备方法，其特征在于：所述步骤三中，将步骤二处理后的带有功能层的基层经 PVD 工艺或 CVD 工艺或电镀工艺或表面涂覆工

艺的其中一种在功能层表面上形成保护层。

37. 根据权利要求 34 所述的膜的制备工艺，其特征在于，当所述粘结层为金属材料层时，其工艺为 PVD 工艺；当所述粘结层为非金属材料层时，所述非金属材料层的工艺方法为 CVD 直接反应制氧化物类工艺、CVD 离子辅助氧化工艺、CVD 反应制备其它化合物工艺、ALD 工艺的其中一种。

38. 根据权利要求 33 所述的膜的制备工艺，其特征在于：所述功能层为第一复合铜层和第二复合铜层，所述第一复合铜层的工艺方法为 PVD 工艺、CVD 工艺的其中一种；第二复合铜层的工艺方法为电镀工艺、化学镀工艺的其中一种。

39. 根据权利要求 36 所述的膜的制备工艺，其特征在于：所述保护层为金属材料层时，其制备工艺方法为 PVD 工艺；所述保护层为非金属材料层时，其制备工艺方法为电镀工艺和表面涂覆工艺其中一种。

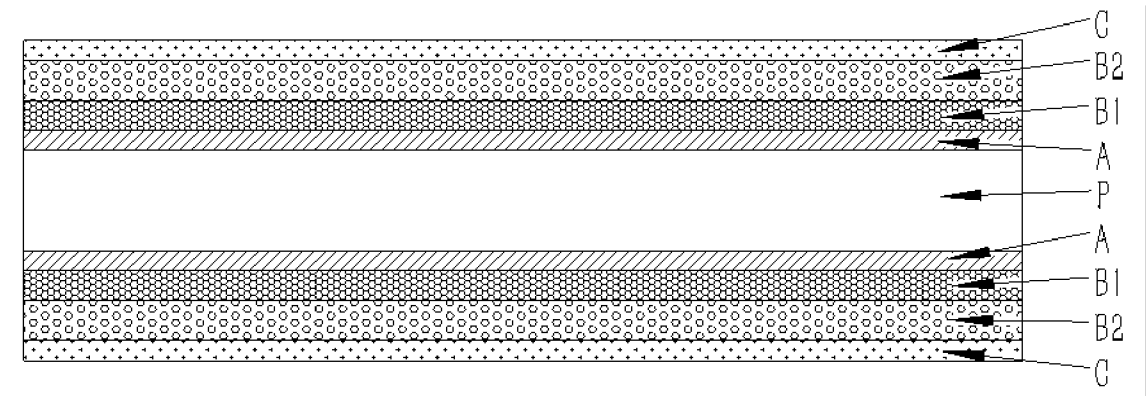


图 1

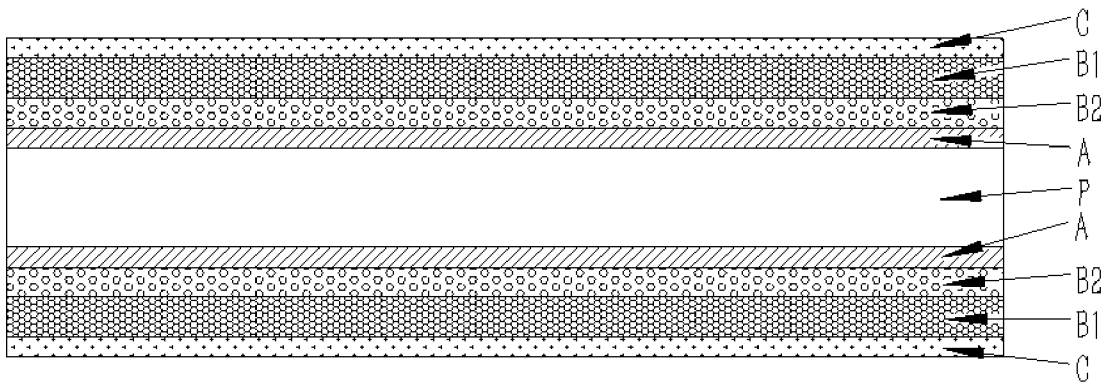


图 2

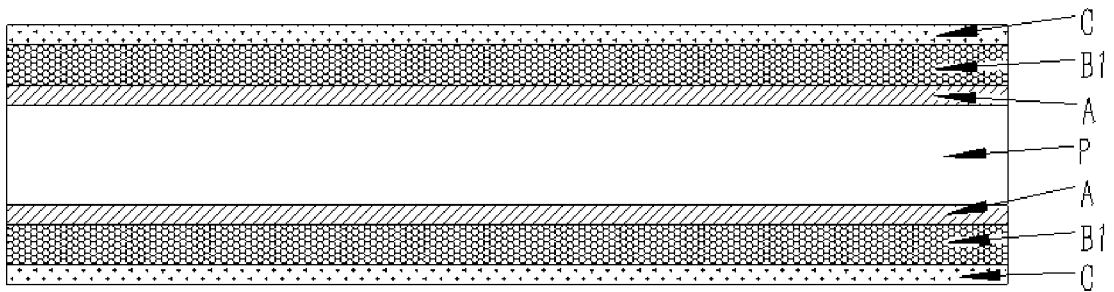


图 3

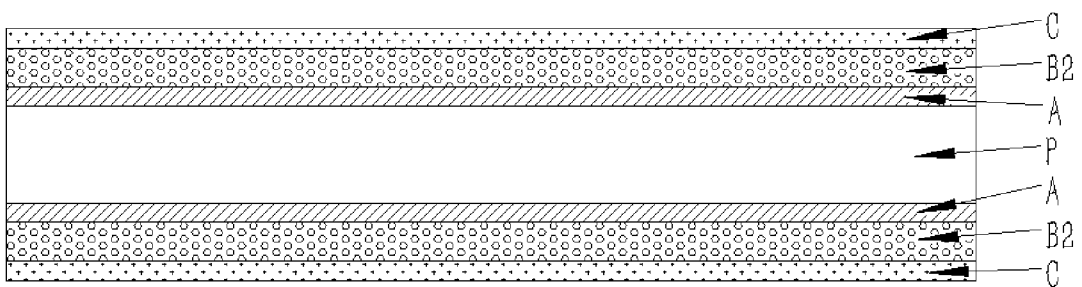


图 4

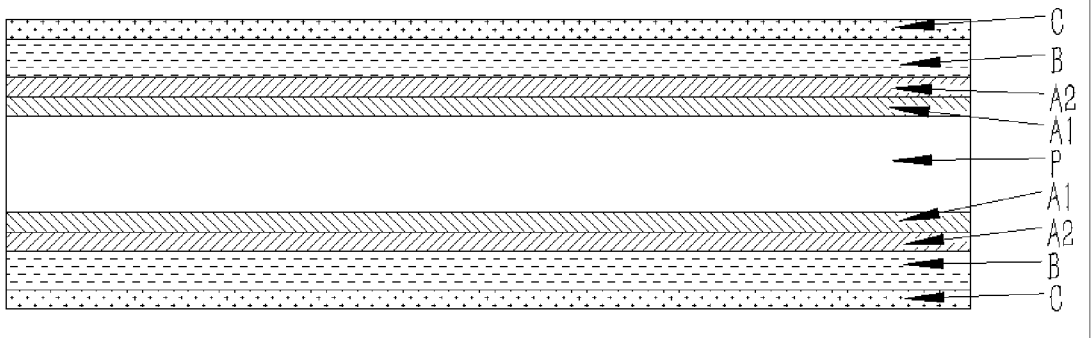


图 5

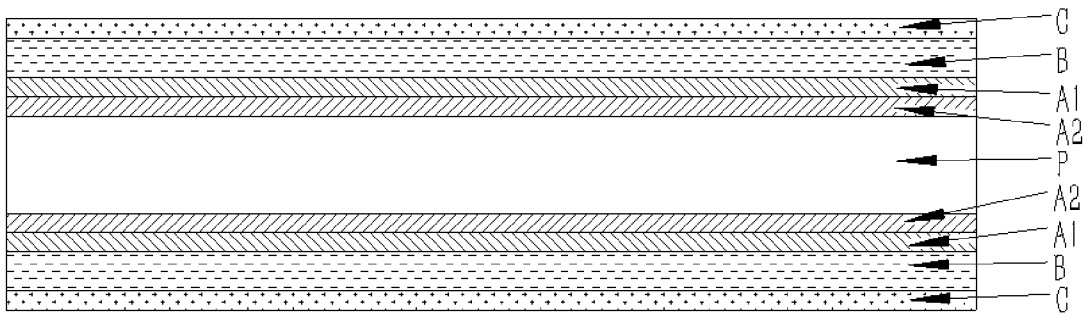


图 6

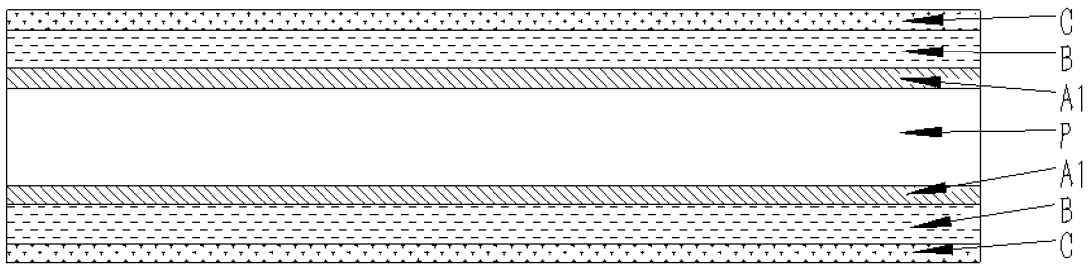


图 7

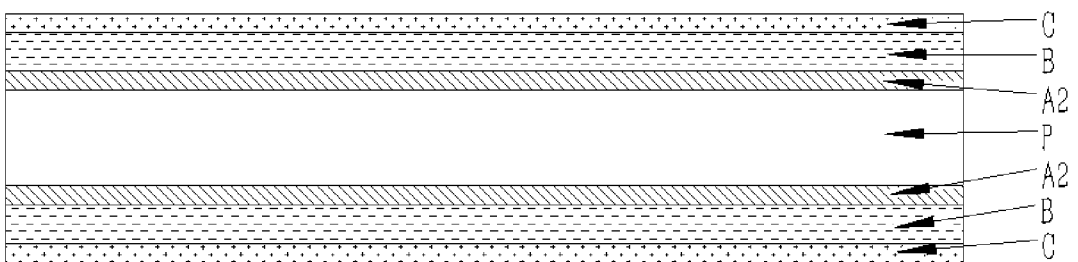


图 8

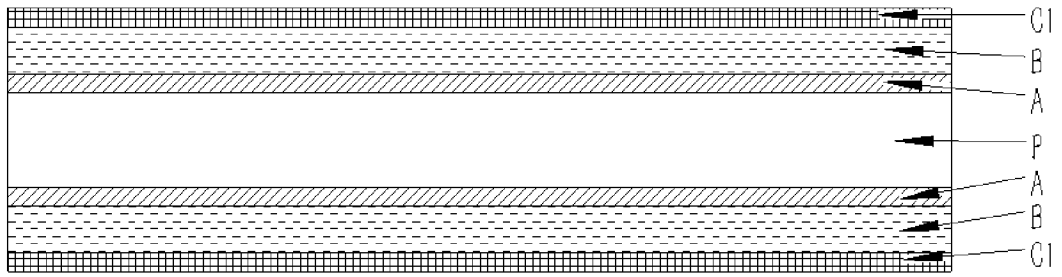


图 9

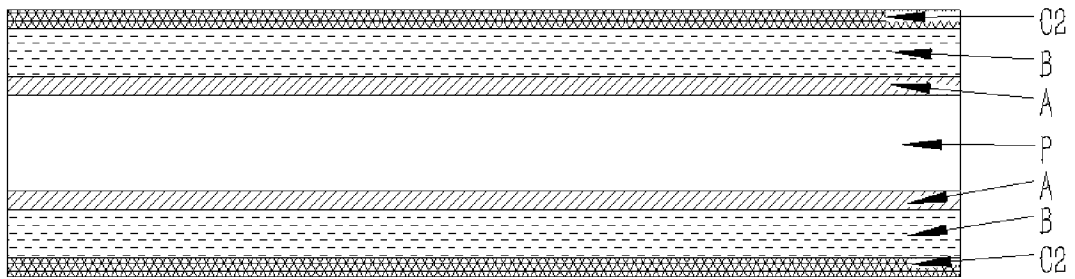


图 10

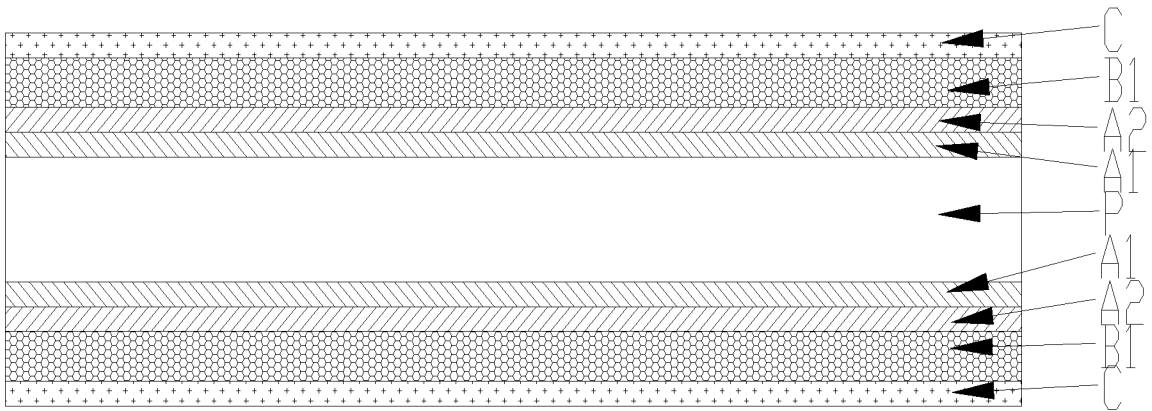


图 11

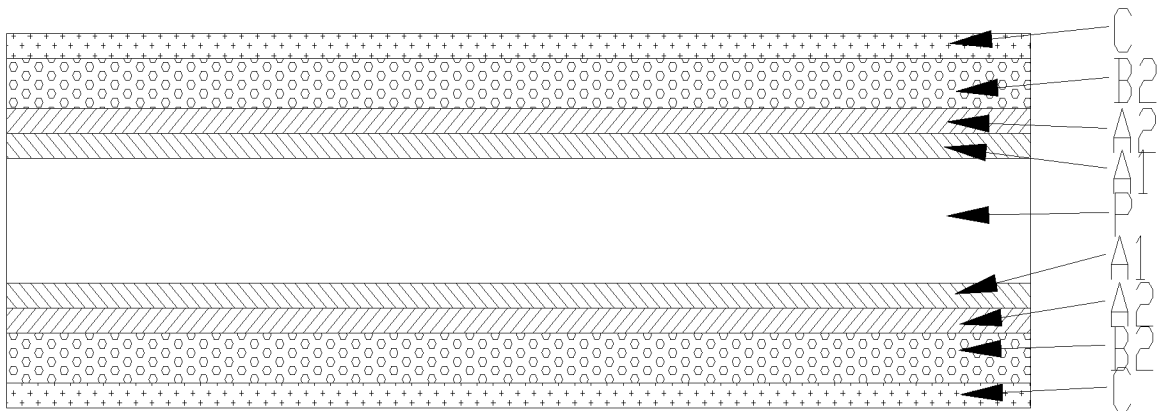


图 12

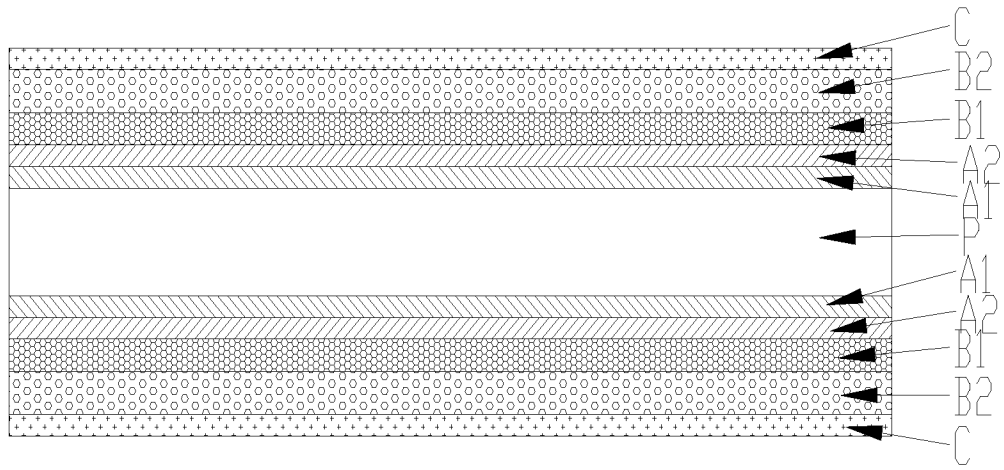


图 13

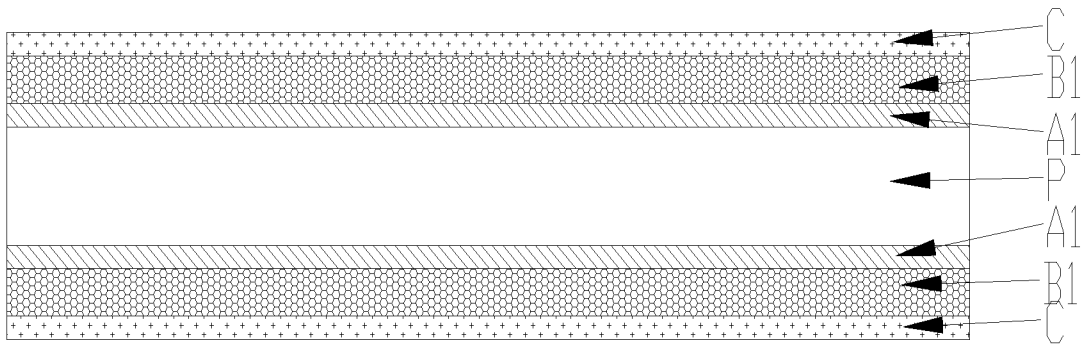


图 14

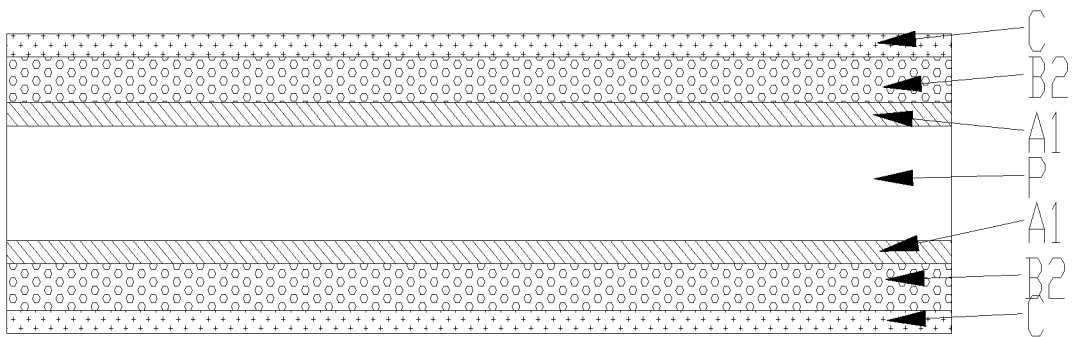


图 15

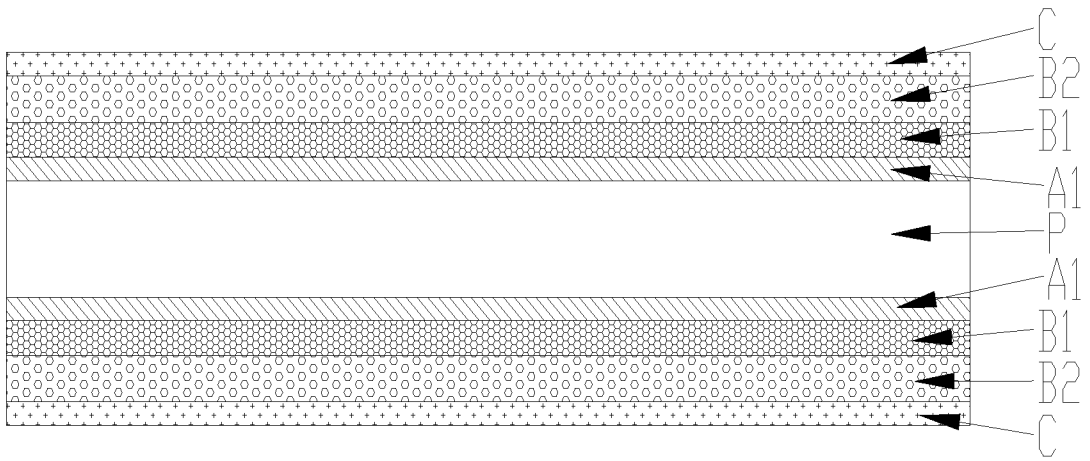


图 16

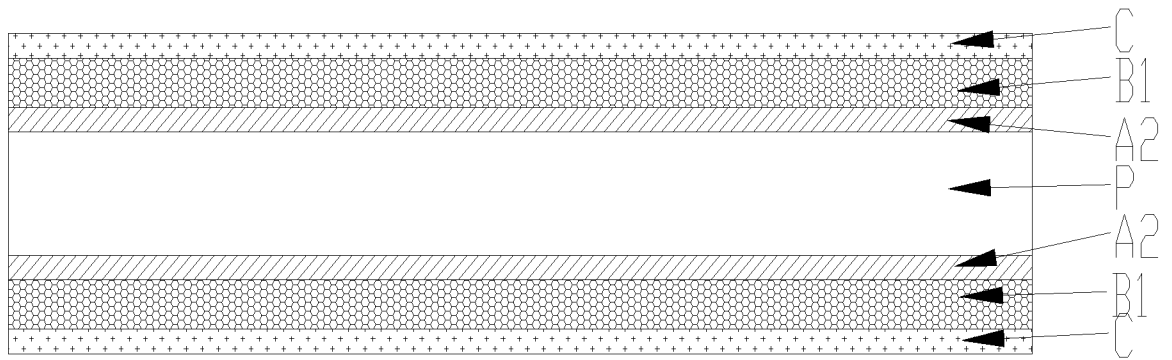


图 17

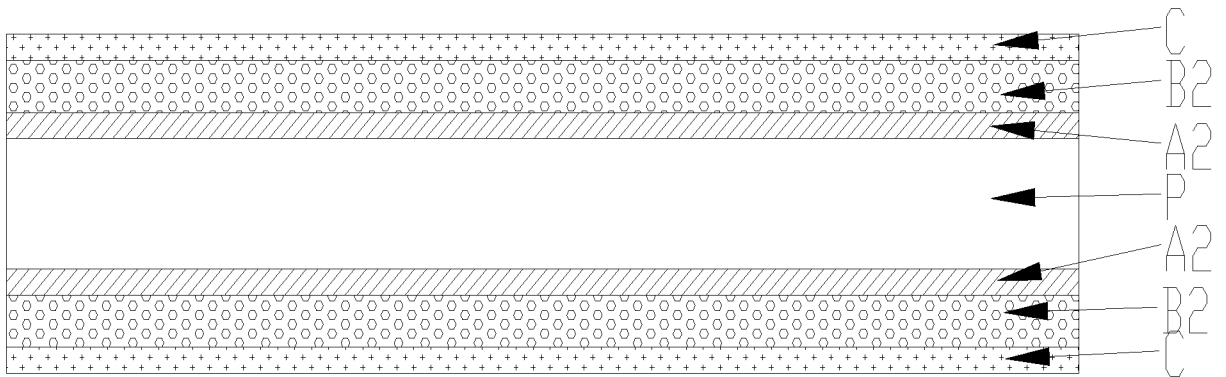


图 18

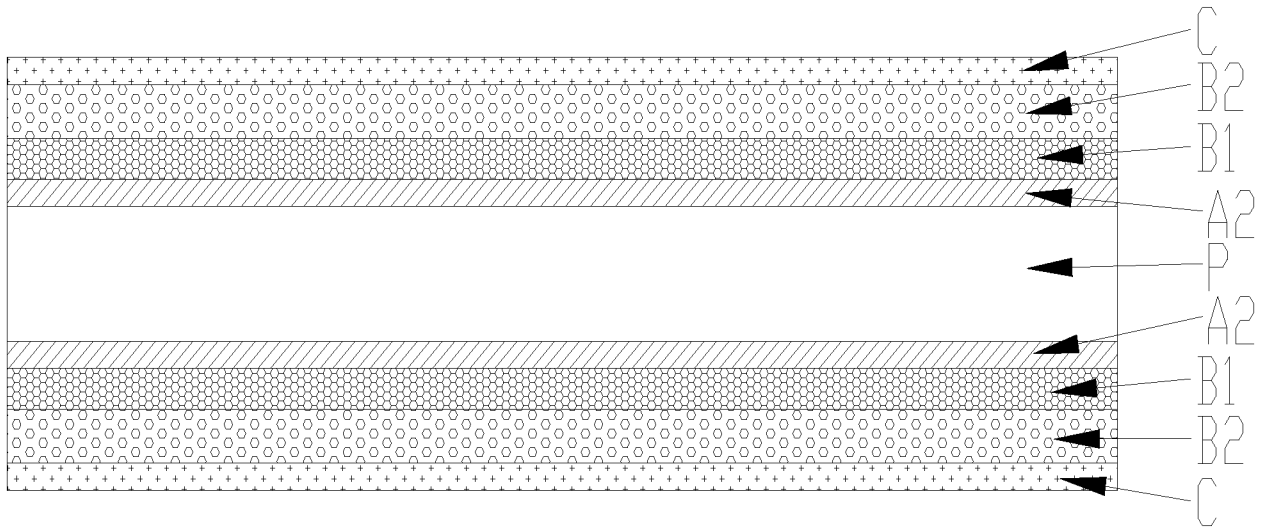


图 19

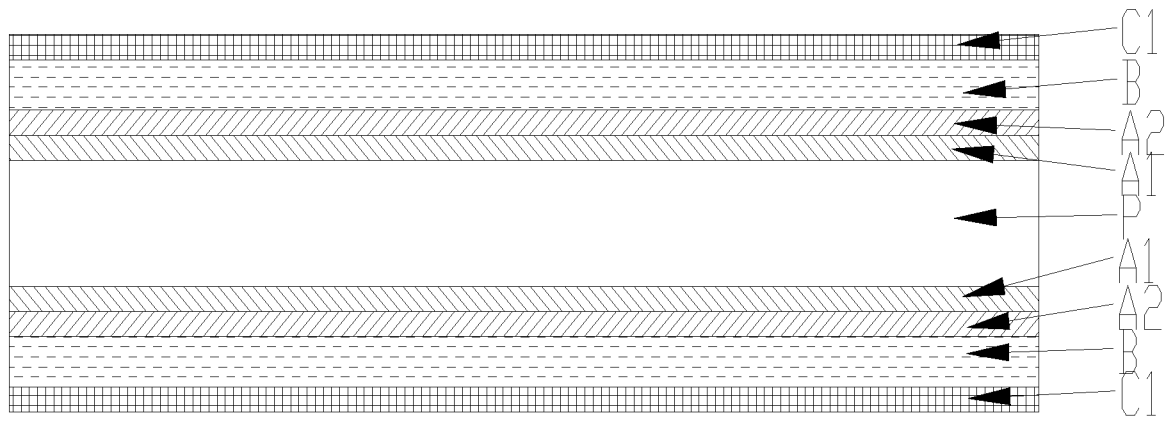


图 20

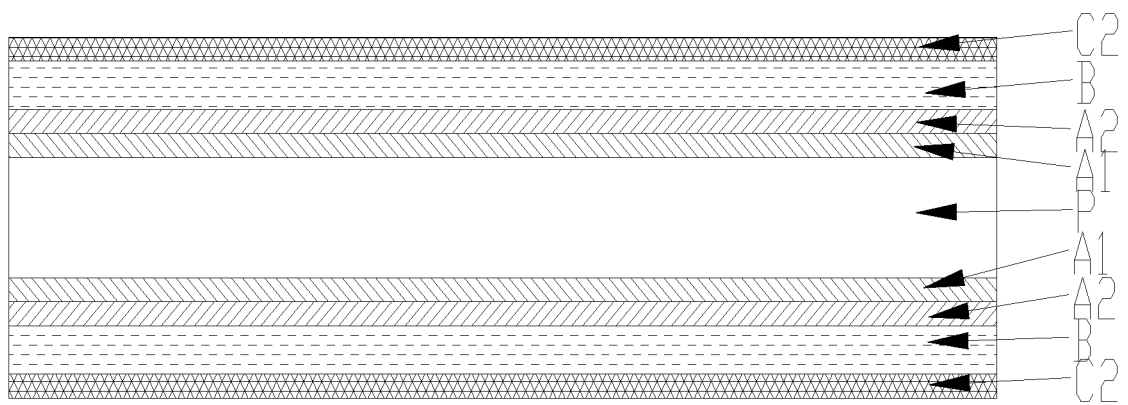


图 21

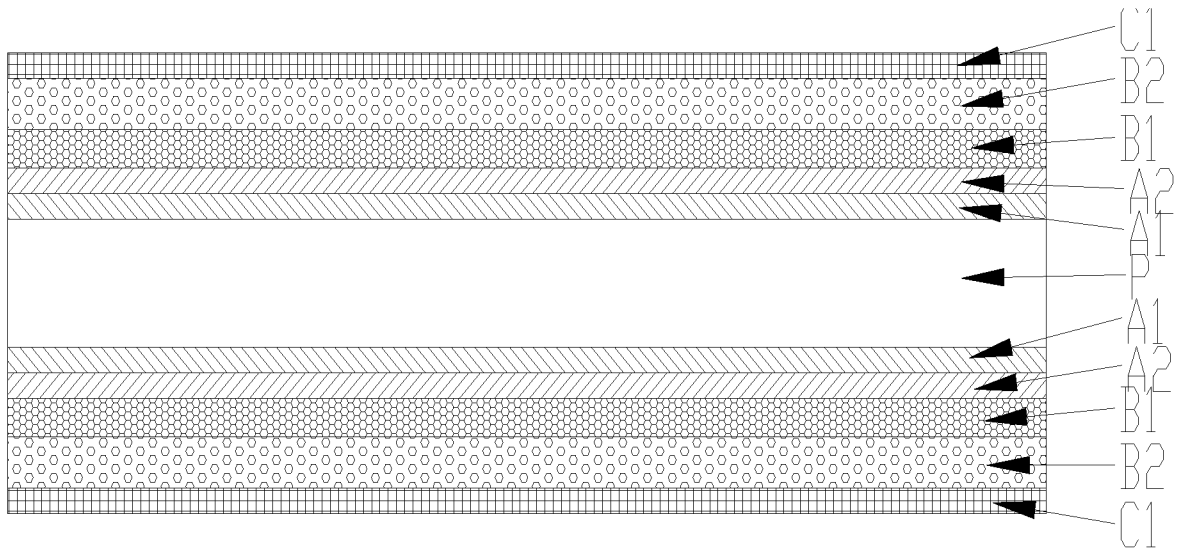


图 22

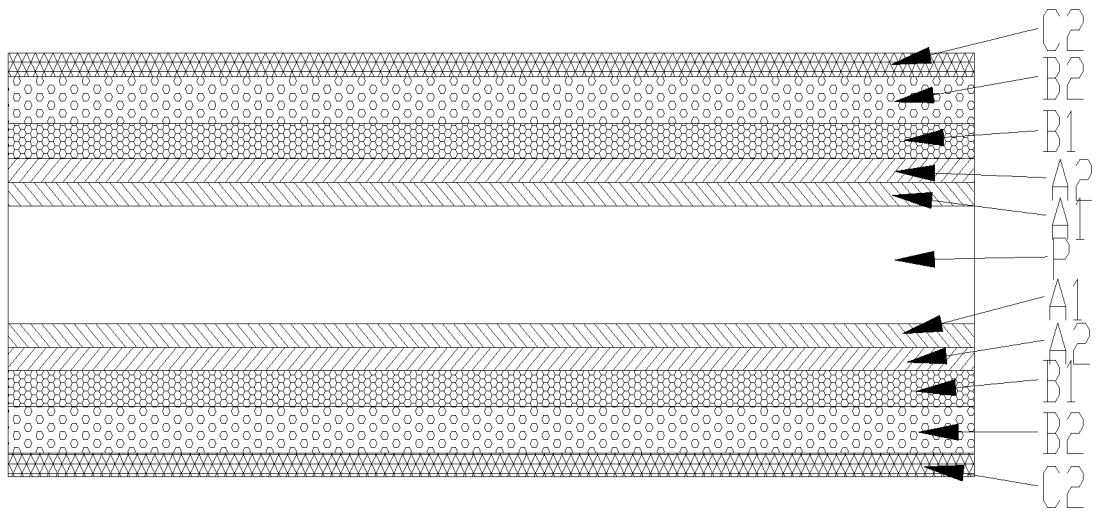


图 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/114847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; C23C 14/22(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)		
H01M, C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNTXT, USTXT, WOTXT, EPTXT, DWPL, CNKI, ISI Web of Knowledge: 锂, 电池, 储能, Cu, 铜, 负极集流体, 魏鼎, 深圳市元子科技有限公司, 往返, 重复, 真空, 镀膜, PVD, CVD, ALD, 电镀, 涂覆, cathode, multilayer, film, copper, coat +, sputter+, evaporation, battery, lithium, round trip, vacuum		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107369810 A (SHENZHEN XINZHIMEI TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 November 2017 (2017-11-21) description, paragraphs 0008-0023, and figure 1	1-39
Y	CN 108624860 A (ANHUI JINMEI NEW MATERIAL TECH CO., LTD.) 09 October 2018 (2018-10-09) description, paragraphs 0005-0014 and 0029, and figure 1	1-39
A	CN 101736302 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 16 June 2010 (2010-06-16) particular embodiments, and figures 1-4	1-39
A	WO 2018168468 A1 (HITACHI METALS LTD.) 20 September 2018 (2018-09-20) specific embodiments, and figures 1-11	1-39
A	CN 102884660 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 16 January 2013 (2013-01-16) specific embodiments, and figures 1-6	1-39
A	CN 106972175 A (CHANGCHUN PETROCHEMICAL CO LTD) 21 July 2017 (2017-07-21) specific embodiments	1-39
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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		Date of mailing of the international search report
17 July 2019		07 August 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/114847

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107369810	A	21 November 2017	EP	3389122	A1	17 October 2018
				US	2018301709	A1	18 October 2018
				KR	20180116096	A	24 October 2018
				CN	106981665	A	25 July 2017
				JP	2018181823	A	15 November 2018
CN	108624860	A	09 October 2018	None			
CN	101736302	A	16 June 2010	CN	101736302	B	04 July 2012
WO	2018168468	A1	20 September 2018	JP	WO2018168468	A1	28 March 2019
				KR	20190033642	A	29 March 2019
				CN	109792056	A	21 May 2019
				EP	3506404	A4	03 July 2019
				EP	3506404	A1	03 July 2019
				JP	6394842	B1	26 September 2018
CN	102884660	A	16 January 2013	WO	2011108467	A1	09 September 2011
				EP	2544282	A1	09 January 2013
				US	2013071755	A1	21 March 2013
				KR	20130027484	A	15 March 2013
				TW	201203669	A	16 January 2012
CN	106972175	A	21 July 2017	TW	201725771	A	16 July 2017
				CN	106972175	B	22 February 2019
				TW	I600200	B	21 September 2017
				JP	6246398	B2	13 December 2017
				KR	20170085454	A	24 July 2017
				US	9647272	B1	09 May 2017
				JP	2017186649	A	12 October 2017
				KR	101806953	B1	08 December 2017
CN	102779988	A	14 November 2012	CN	102779988	B	27 April 2016

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; C23C 14/22(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M, C23C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, USTXT, WOTXT, EPTXT, DWPI, CNKI, ISI Web of Knowledge: 锂, 电池, 储能, Cu, 铜, 负极集流体, 魏鼎, 深圳市元子科技有限公司, 往返, 重复, 真空, 镀膜, PVD, CVD, ALD, 电镀, 涂覆, cathode, multilayer, film, copper, coat+, sputter+, evaporation, battery, lithium, round trip, vacuum</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107369810 A (深圳鑫智美科技有限公司) 2017年 11月 21日 (2017 - 11 - 21) 说明书第0008-0023段, 图1</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108624860 A (安徽金美新材料科技有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0005-0014、0029段, 图1</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101736302 A (西安交通大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 具体实施方式及图1-4</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018168468 A1 (HITACHI METALS LTD.) 2018年 9月 20日 (2018 - 09 - 20) 具体实施方式及图1-11</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102884660 A (古河电气工业株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 具体实施方式及图1-6</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106972175 A (长春石油化学股份有限公司) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 具体实施方式</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102779988 A (常州大学) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 具体实施方式</td> <td>1-39</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 107369810 A (深圳鑫智美科技有限公司) 2017年 11月 21日 (2017 - 11 - 21) 说明书第0008-0023段, 图1	1-39	Y	CN 108624860 A (安徽金美新材料科技有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0005-0014、0029段, 图1	1-39	A	CN 101736302 A (西安交通大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 具体实施方式及图1-4	1-39	A	WO 2018168468 A1 (HITACHI METALS LTD.) 2018年 9月 20日 (2018 - 09 - 20) 具体实施方式及图1-11	1-39	A	CN 102884660 A (古河电气工业株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 具体实施方式及图1-6	1-39	A	CN 106972175 A (长春石油化学股份有限公司) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 具体实施方式	1-39	A	CN 102779988 A (常州大学) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 具体实施方式	1-39
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 107369810 A (深圳鑫智美科技有限公司) 2017年 11月 21日 (2017 - 11 - 21) 说明书第0008-0023段, 图1	1-39																								
Y	CN 108624860 A (安徽金美新材料科技有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0005-0014、0029段, 图1	1-39																								
A	CN 101736302 A (西安交通大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 具体实施方式及图1-4	1-39																								
A	WO 2018168468 A1 (HITACHI METALS LTD.) 2018年 9月 20日 (2018 - 09 - 20) 具体实施方式及图1-11	1-39																								
A	CN 102884660 A (古河电气工业株式会社) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 具体实施方式及图1-6	1-39																								
A	CN 106972175 A (长春石油化学股份有限公司) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 具体实施方式	1-39																								
A	CN 102779988 A (常州大学) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 具体实施方式	1-39																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 7月 17日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 8月 7日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>唐黎黎</p> <p>电话号码 86-(10)-53962804</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/114847

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107369810	A	2017年 11月 21日	EP	3389122	A1	2018年 10月 17日
				US	2018301709	A1	2018年 10月 18日
				KR	20180116096	A	2018年 10月 24日
				CN	106981665	A	2017年 7月 25日
				JP	2018181823	A	2018年 11月 15日
CN	108624860	A	2018年 10月 9日	无			
CN	101736302	A	2010年 6月 16日	CN	101736302	B	2012年 7月 4日
WO	2018168468	A1	2018年 9月 20日	JP	W02018168468	A1	2019年 3月 28日
				KR	20190033642	A	2019年 3月 29日
				CN	109792056	A	2019年 5月 21日
				EP	3506404	A4	2019年 7月 3日
				EP	3506404	A1	2019年 7月 3日
				JP	6394842	B1	2018年 9月 26日
CN	102884660	A	2013年 1月 16日	WO	2011108467	A1	2011年 9月 9日
				EP	2544282	A1	2013年 1月 9日
				US	2013071755	A1	2013年 3月 21日
				KR	20130027484	A	2013年 3月 15日
				TW	201203669	A	2012年 1月 16日
CN	106972175	A	2017年 7月 21日	TW	201725771	A	2017年 7月 16日
				CN	106972175	B	2019年 2月 22日
				TW	I600200	B	2017年 9月 21日
				JP	6246398	B2	2017年 12月 13日
				KR	20170085454	A	2017年 7月 24日
				US	9647272	B1	2017年 5月 9日
				JP	2017186649	A	2017年 10月 12日
				KR	101806953	B1	2017年 12月 8日
CN	102779988	A	2012年 11月 14日	CN	102779988	B	2016年 4月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)