



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202129018 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109102500

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*C22C9/00 (2006.01)**C25C1/12 (2006.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M10/052(2010.01)**G01N27/62 (2006.01)*

(71)申請人：長春石油化學股份有限公司 (中華民國) CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD. (TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：賴庭君 LAI, TING-CHUN (TW)；賴耀生 LAI, YAO-SHENG (TW)；周瑞昌 CHOU, JUI-CHANG (TW)

(74)代理人：林景郁；閻啓泰

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 26 頁

(54)名稱

電解銅箔、電極及包含其之鋰離子電池

(57)摘要

本創作提供一種電解銅箔、包含其之電極與包含其之鋰離子電池。本創作之電解銅箔含有銅與氯，該電解銅箔沿其厚度以飛行式二次離子質譜分析得到橫軸為相對縱深比例、縱軸為氯銅相對強度的圖譜，該圖譜於相對縱深比例為 20%至 80%中具有一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度為 0.77%至 5.13%，且該氯峰的半高寬為 2.31%至 5.78%，其中該相對縱深比例為縱向深度相對該電解銅箔之厚度的比例，該氯銅相對強度為氯之訊號強度佔銅之訊號強度的比例。據此，本創作能有效減緩電解銅箔之翹曲程度，從而提升電解銅箔應用於鋰離子電池的負極塗佈均勻性和充放電循環壽命表現。

Provided are an electrolytic copper foil, an electrode comprising the same, and a lithium-ion cell comprising the same. The electrolytic copper foil comprises copper and chloride. The electrolytic copper foil is analyzed by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) along its thickness direction to plot a TOF-SIMS spectrum of the relative depth ratio as X-axis and relative intensity of chloride versus copper ions as Y-axis. Said "relative depth ratio" means the ratio of analysis depth relative to thickness of the electrolytic copper foil, and said "relative intensity of Cl/Cu" means the ratio of the intensity of chloride relative to the intensity of copper. There is a chloride peak ranging from 20% to 80% of the relative depth ratio in the spectrum; the maximum relative intensity of Cl/Cu of the chloride peak is from 0.77% to 5.13%, and the full width at half maximum (FWHM) of the chloride peak is from 2.31% to 5.78%. The electrolytic copper foil with the above characteristics mitigates the warpage degree thereof and has an improved coating uniformity for a negative electrode, thus improving the charge-discharge cycle life performance of the lithium-ion cell comprising the same.

指定代表圖：

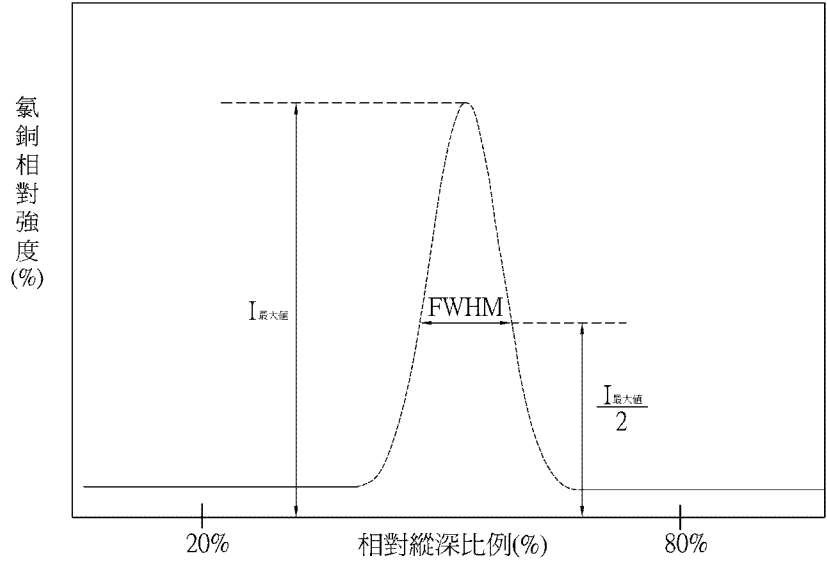


圖 2

202129018

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電解銅箔、電極及包含其之鋰離子電池

【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND ELECTRODE
AND LITHIUM-ION CELL COMPRISING THE SAME

【中文】本創作提供一種電解銅箔、包含其之電極與包含其之鋰離子電池。本創作之電解銅箔含有銅與氯，該電解銅箔沿其厚度以飛行式二次離子質譜分析得到橫軸為相對縱深比例、縱軸為氯銅相對強度的圖譜，該圖譜於相對縱深比例為20%至80%中具有一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%至5.13%，且該氯峰的半高寬為2.31%至5.78%，其中該相對縱深比例為縱向深度相對該電解銅箔之厚度的比例，該氯銅相對強度為氯之訊號強度佔銅之訊號強度的比例。據此，本創作能有效減緩電解銅箔之翹曲程度，從而提升電解銅箔應用於鋰離子電池的負極塗佈均勻性和充放電循環壽命表現。

【英文】

Provided are an electrolytic copper foil, an electrode comprising the same, and a lithium-ion cell comprising the same. The electrolytic copper foil comprises copper and chloride. The electrolytic copper foil is analyzed by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) along its thickness direction to plot a TOF-SIMS spectrum of the relative depth ratio as X-axis and relative intensity of chloride versus copper ions as Y-axis. Said “relative depth ratio” means the ratio of analysis depth relative to thickness of the electrolytic copper foil, and said “relative intensity of Cl/Cu” means the ratio of the intensity of chloride relative to the intensity of copper. There is a chloride peak ranging from 20% to 80% of the relative

depth ratio in the spectrum; the maximum relative intensity of Cl/Cu of the chloride peak is from 0.77% to 5.13%, and the full width at half maximum (FWHM) of the chloride peak is from 2.31% to 5.78%. The electrolytic copper foil with the above characteristics mitigates the warpage degree thereof and has an improved coating uniformity for a negative electrode, thus improving the charge-discharge cycle life performance of the lithium-ion cell comprising the same.

【指定代表圖】 圖2

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電解銅箔、電極及包含其之鋰離子電池

【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND ELECTRODE
AND LITHIUM-ION CELL COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本創作關於一種電解銅箔，尤指一種用於鋰離子電池之電解銅箔。此外，本創作另關於一種包含前述電解銅箔之電極、以及包含前述電極的鋰離子電池。

【先前技術】

【0002】 隨著科技的發展，人類對能源的需求與日俱增，因此儲能技術的發展備受矚目。鋰離子二次電池 (以下簡稱鋰離子電池) 是一種電化學儲能系統，其因具高容量、大功率密度及無記憶效應，所以在日常生活中占有重要的地位。鋰離子電池不僅可應用於小型的科技產品 (例如筆記型電腦、手機、平板電腦等)，還可應用於電動汽機車的領域。

【0003】 鋰離子電池一般包含正極、負極、電解液、隔離膜和電池殼體，並依靠鋰離子在正極和負極之間來回穿梭完成充電、放電的工作，其中鋰離子電池的負極常是由含有活性物質的漿料塗佈在電解銅箔的兩表面上所製得，故電解銅箔的特性與品質對於鋰離子電池的效能影響甚鉅。

【0004】 當電解銅箔的翹曲程度和粗糙度超出可接受的範圍時，將無法確保電極漿料能均勻地塗佈於電解銅箔上，因而劣化鋰離子電池的效能；且此種翹曲的電解銅箔與電極漿料一同碾壓後也會容易產生皺摺，致使此種電解銅

箔無法於後續生產過程中順利製成鋰離子電池的電極，而難以適用於鋰離子電池的領域。

【發明內容】

【0005】 有鑑於此，本創作之目的在於有效減緩或抑制電解銅箔發生翹曲的程度，並且改善活性材料塗佈於電解銅箔之均勻性，藉此設法優化鋰離子電池的充放電循環壽命表現。

【0006】 為達成前述目的，本創作提供一種電解銅箔，此電解銅箔含有銅與氯，該電解銅箔沿其厚度以飛行式二次離子質譜 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) 分析得到橫軸為相對縱深比例、縱軸為氯銅相對強度的圖譜，該圖譜於相對縱深比例為20%至80%中具有一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%至5.13%，且該氯峰的半高寬為2.31%至5.78%，其中該相對縱深比例為縱向深度相對該電解銅箔之厚度的比例，該氯銅相對強度為氯之訊號強度佔銅之訊號強度的比例。

【0007】 本創作藉由調控電解銅箔經TOF-SIMS分析所得的圖譜中於相對縱深比例為20%至80%中之氯峰的最大氯銅相對強度及半高寬，從而控制電解銅箔的銅粒密度、改善電解銅箔的翹曲程度及活性材料在電解銅箔上的塗佈均勻性，進而優化包含此電解銅箔的鋰離子電池之效能。

【0008】 於本說明書中，TOF-SIMS分析係以銫離子 (Cs^+) 為濺射離子源、加速電壓設定為2千電子伏特，離子蝕刻面積為250微米*250微米之條件進行。

【0009】 較佳的，電解銅箔之表面上粒徑為5微米 (μm) 至100 μm 之銅粒的密度控制在小於或等於5顆/平方公尺 (顆/ m^2)。換言之，電解銅箔之銅粒的粒徑不超過100 μm ，且其銅粒密度可控制在小於或等於5顆/平方公尺之範圍。控

制銅粒密度能有助於增加活性材料在電解銅箔上的塗佈均勻性，並且當電解銅箔製成電池後，能降低銅粒導致的電極局部放電所衍生的問題。

【0010】 較佳的，電解銅箔於TOF-SIMS分析得到圖譜中氯峰的最大氯銅相對強度可視需要進一步控制在0.77%至4.70%，從而將電解銅箔之銅粒密度進一步控制在小於或等於3顆/m²。更佳的，氯峰的最大氯銅相對強度可為0.77%至4.61%。

【0011】 較佳的，所述電解銅箔於TOF-SIMS分析得到圖譜中氯峰的半高寬亦可視需要進一步控制在2.31%至4%，使得電解銅箔的翹曲程度降低，更有效地避免電解銅箔受到碾壓後發生破裂或產生皺褶。

【0012】 較佳的，電解銅箔之表面的最大高度相對於十點平均粗糙度的比值 (Ry/Rz)可小於或等於1.75；藉由控制電解銅箔之表面形貌，能有助於增加活性材料在電解銅箔上的塗佈均勻性，進一步提升鋰離子電池的充放電循環壽命表現。更佳的，電解銅箔之表面的最大高度相對於十點平均粗糙度的比值 (Ry/Rz)為1.09至1.7。

【0013】 於其中一實施態樣中，所述電解銅箔可為電解沉積步驟後所形成之原箔。所述原箔可由含有硫酸及硫酸銅為主成分之銅電解液、以含銨元素或其氧化物被覆的鈦板作為不溶性陽極 (dimensionally stable anode, DSA)、以鈦製輥筒作為陰極輥筒 (cathode drum)、並於兩極間通以直流電使銅電解液中的銅離子電解析出且沉積在鈦製陰極輥筒上而後剝離所收捲而得；此原箔包括二位於相反側的表面，此原箔於製程中靠近陰極輥筒的表面稱為「輥筒面 (drum side)」，此原箔於製程中靠近銅電解液的表面稱為「沉積面 (deposited side)」。

【0014】 於另一實施態樣中，所述電解銅箔可為電解沉積步驟後再經表面處理的銅箔，此電解銅箔包含一原箔及設置於該原箔上的一表面處理層。舉

例而言，所述電解銅箔的表面處理層可為防銹處理層。具體來說，電解銅箔實質上不包含一粗化處理層，即，電解沉積步驟後所生成的原箔實質上不經過粗化處理，所述粗化處理之方式涵蓋沉積粗糙化粒子（例如銅-鈷-鎳合金粒子或銅-鎳-磷合金粒子）、或黑化處理 (black oxide treatment)；換言之，該電解銅箔亦可稱之為「未經粗化的電解銅箔」。

【0015】 本創作另提供一種鋰離子電池的電極，其包含如前所述之電解銅箔，該電解銅箔經TOF-SIMS分析所得的圖譜中具有如前所述之氯峰。

【0016】 再者，本創作更提供一種鋰離子電池，其包含如前所述之電解銅箔，該電解銅箔經TOF-SIMS分析所得的圖譜中具有如前所述之氯峰。所述鋰離子電池包含正極、負極及電解液。在一些實施例中，所述鋰離子電池在正極和負極之間可透過隔離膜進行分隔。具體來說，本創作之鋰離子電池尤指鋰離子二次電池 (lithium-ion secondary cell)。

【0017】 依據本創作，所述電解銅箔可適用於作為鋰離子電池的負極，亦可適用於鋰離子電池的正極。所述電解銅箔係適合作為集電體使用，在電解銅箔的一側或兩側塗佈至少一層活性材料，以製成電極。

【0018】 依據本創作，活性材料可區分為正極活性材料及負極活性材料。負極活性材料含有負極活性物質，負極活性物質可為含碳物質、含矽物質、矽碳複合物、金屬、金屬氧化物、金屬合金或聚合物；較佳為含碳物質或含矽物質，但並非僅限於此。具體而言，所述含碳物質可為非石墨碳 (non-graphitizing carbon)、焦炭 (coke)、石墨 (graphite)、玻璃狀碳 (glasslike carbon)、碳纖維 (carbon fiber)、活性碳 (activated carbon)、碳黑 (carbon black)、或高聚煅燒物，但並非僅限於此；其中，焦炭包括瀝青焦炭、針狀焦炭、或石油焦炭等；所述高聚煅燒物係藉由於適當溫度燒製酚醛樹脂 (phenol-formaldehyde resin)、或呋喃樹脂 (furan resin)等高聚合物以便被碳酸化所得。所

述含矽物質具有與鋰離子一起形成合金之優異能力及從合金鋰提取鋰離子的優異能力，而且，當含矽物質用於鋰離子二次電池時可以實現具有大能量密度的優點；含矽物質可與鈷 (Co)、鐵 (Fe)、錫 (Sn)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、錳 (Mn)、鋅 (Zn)、銦 (In)、銀 (Ag)、鈦 (Ti)、鍺 (Ge)、鉍 (Bi)、銻 (Sb)、鉻 (Cr)、鈦 (Ru)、鉬 (Mo)或其組合併用，形成合金材料。所述金屬或金屬合金之元素可選自於下列所組成之群組：鈷、鐵、錫、鎳、銅、錳、鋅、銦、銀、鈦、鍺、鉍、銻、鉻、鈦及鉬，但並非僅限於此。所述金屬氧化物的實例係三氧化二鐵、四氧化三鐵、二氧化鈦、二氧化鉬和三氧化鉬，但並非僅限於此。所述聚合物的實例係聚乙炔 (polyacetylene)和聚吡咯 (polypyrrole)，但並非僅限於此。

【0019】 依據本創作，正極活性材料含有正極活性物質，所述正極活性物質亦可有多種選擇，根據正極活性物質的不同，本創作之鋰離子電池可為鋰鈷電池 (LiCoO_2 cell)、鋰鎳電池 (LiNiO_2 cell)、鋰錳電池 (LiMn_2O_4 cell)、鋰鈷鎳電池 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ cell)、或磷酸鋰鐵電池 (LiFePO_4 cell)等，但並非僅限於此。

【0020】 依據本創作，電解液可包括溶劑、電解質或視情況添加的添加劑。電解液中的溶劑包括非水性溶劑，例如：碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate，EC)、或碳酸丙烯酯 (propylene carbonate，PC)等環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate，DMC)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate，DEC)、或碳酸甲乙酯 (ethyl methyl Carbonate，EMC)等鏈狀碳酸酯類；或是磺內酯類 (sultone)，但並非僅限於此；前述溶劑可以單獨使用也可以組合兩種或多種溶劑一起使用。

【0021】 依據本創作，鋰離子電池可以是包含透過隔離膜堆疊的負極和正極之堆疊型鋰離子電池，也可以是包含螺旋捲繞在一起的連續電極和隔離膜之螺旋捲繞型堆疊型鋰離子電池，而沒有特別的限制。根據不同應用產品，本

創作之鋰離子電池可應用於筆記型個人電腦、行動電話、電動車、及儲能系統，其中儲能系統可製成例如圓柱型二次電池、方形二次電池、或鈕扣型二次電池，並無特別的限制。

【圖式簡單說明】

【0022】 圖1係實施例1至9之電解銅箔之生產流程的示意圖。

【0023】 圖2係試驗例1中各TOF-SIMS圖之示意圖。

【0024】 圖3係利用TOF-SIMS分析實施例8之電解銅箔所得之圖譜。

【實施方式】

【0025】 以下，列舉數種實施例說明本創作之電解銅箔、電極和鋰離子電池的實施方式，同時提供數種比較例作為對照，本領域技術人員可藉由下方實施例和比較例的內容輕易理解本創作能達到的優點及效果。應當理解的是，本說明書所列舉的實施例僅用於示範性說明本創作的實施方式，並非用於侷限本創作的範圍，本領域技術人員可以根據其通常知識在不悖離本創作的精神下進行各種修飾、變更，以實施或應用本創作之內容。

【0026】 《電解銅箔》

【0027】 實施例1至9：電解銅箔

【0028】 實施例1至9係使用如圖1所示的生產設備，依序通過大致上雷同的電解沉積步驟和防鏽處理步驟製得電解銅箔。

【0029】 如圖1所示，製造電解銅箔的設備包含電解沉積裝置10、表面處理裝置20和一系列導輥。所述電解沉積裝置10包括陰極輥筒11、不溶性陽極12、電解液槽13、銅電解液14和入料管15。陰極輥筒11可旋轉並包括可選擇性地由拋光輪（圖未示）進行機械拋光的表面。不溶性陽極12設置於陰極輥筒11的

下方並大致上圍繞陰極輥筒11的下半部分。所述陰極輥筒11和不溶性陽極12彼此相間隔以容置由入料管15通入來自電解液槽13的銅電解液14。表面處理裝置20包括處理槽21和設置於其中的極板22。此外，一系列之導輥包含第一導輥31、第二導輥32、第三導輥33及第四導輥34，其可輸送經電解沉積的原箔，原箔經表面處理後最終於第四導輥34上收卷得到電解銅箔40。

【0030】 利用圖1所示之生產電解銅箔的設備，製造實施例1至9之電解銅箔的方法統一說明如後。

【0031】 首先，配製用於電解沉積步驟的銅電解液14，在進行電解沉積步驟時，控制銅電解液14之入料流量及回流量，使陰極輥筒11等速旋轉，並在陰極輥筒11和不溶性陽極12上施加電流，使得銅電解液14中的銅離子在陰極輥筒11的表面電解沉積形成原箔，而後將原箔自陰極輥筒11上剝離並引導至第一導輥31上。於連續生產原箔的過程中，所述銅電解液14於製程中可被循環使用，電解液槽13中的銅電解液14可流經入料管15而持續通入陰極輥筒11和不溶性陽極12之間，其入料流量以 F_1 表示，當銅電解液14的液面上升後，在溢流的銅電解液14 (其溢流流量以 F_2 表示)中，一部分的銅電解液14回流至電解沉積裝置10中，其回流量以 F_{21} 表示，其餘的銅電解液14 (其流量以 F_{22} 表示)將被抽回電解液槽13中，以供後續再經由入料管15通入陰極輥筒11和不溶性陽極12之間。於此，溢流流量 F_2 為回流量 F_{21} 與流量 F_{22} 二者之總和。

【0032】 於此，銅電解液14之配方和電解沉積之製程條件如下：

(1) 銅電解液14之配方：

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：320克/升 (g/L)、

硫酸：110 g/L、

羥乙基纖維素 (Hydroxyethyl Cellulose，簡稱HEC，購自DAICEL Corporation)：1.5毫克/升 (mg/L)、

低分子量骨膠 (SV，購自Nippi Inc.，分子量介於4000道爾頓 (Dalton，Da)至7000 Da)：3.5 mg/L、

3-巰基-1-丙烷磺酸鈉 (Sodium 3-mercaptopropanesulphonate，簡稱MPS，購自Hopax Company)：4.1 mg/L、

氯離子 (源自於鹽酸，購自RCI Labscan Ltd.)：25 mg/L、及

聚乙二醇/聚丙二醇烷基醚 (polyethylene glycol/polypropylene glycol alkyl ether，作為消泡劑，購自長春石化集團)：100 mg/L至1000 mg/L。

(2) 電解沉積之製程條件：

銅電解液14的總流量：500公升/分鐘 (L/min)至1300 L/min、

銅電解液14的回流比：0.63至1.50、

銅電解液14的溫度：50°C、及

電流密度：35安培/平方分米 (A/dm²)。

【0033】 於此，所述銅電解液14的總流量係指銅電解液14之入料流量F₁與銅電解液14之回流量F₂₁的總合，銅電解液14的回流比係指銅電解液14之回流量F₂₁除以銅電解液14之入料流量F₁之比例。

【0034】 隨後，電解沉積步驟後所生成之原箔係通過第一導輥31、第二導輥32輸送至表面處理裝置20中進行防鏽處理，使原箔浸入充滿鉻防鏽液的處理槽21中，再施以電解沉積以於原箔的輥筒面及沉積面形成鉻防鏽層。

【0035】 於此，鉻防鏽液之配方及防鏽處理之製程條件如下：

(1) 鉻防鏽液之配方：

鉻酸 (CrO₃)：2.0 g/L。

(2) 防鏽處理之製程條件：

液溫：25°C、

電流密度：0.5 A/dm²、及

處理時間：約2秒。

【0036】 經上述條件完成防鏽處理後，將經防鏽處理的原箔導引至第三導輥33加以烘乾，並於第四導輥34上收卷得到厚度約8微米 (μm)的電解銅箔40。

【0037】 應說明的是，根據前述製法，實施例1至9之電解銅箔40未經過粗化處理。

【0038】 比較例1至9：電解銅箔

【0039】 比較例1至9作為實施例1至9的對照，其雖大致上採用如同實施例1至9所採用之方法生產電解銅箔，但銅電解液的總流量、銅電解液的回流比及銅電解液中的消泡劑的濃度各有不同，其分別列於下表1中。

【0040】 試驗例1：飛行式二次離子質譜 (TOF-SIMS)分析

【0041】 本試驗例以實施例1至9之電解銅箔和比較例1至9之電解銅箔為待測樣品，將各待測樣品放置於載台上，使用飛行式二次離子質譜儀 (廠牌：德國 ION-TOF；型號：TOF-SIMS V)，從各待測樣品的表面沿其厚度進行蝕刻掃描分析。分析條件如下所述：

一次離子 (濺射離子源)： Cs^+ 、

二次離子 (檢出離子)： $^{35}\text{Cl}^-$ 、 $^{63}\text{Cu}^-$ 、

加速電壓：2千電子伏特 (2k eV)、

蝕刻方向：電解銅箔之頂面 (靠近原箔之沉積面)朝向電解銅箔之底面 (靠近原箔之輥筒面)蝕刻、

蝕刻面積： $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ 。

【0042】 根據前述分析方法得到各待測樣品的二張TOF-SIMS原始圖譜，其一係以橫軸為蝕刻時間、縱軸為氯之訊號強度的第一原始圖譜，其二係以橫軸為蝕刻時間、縱軸為銅之訊號強度的第二原始圖譜。實驗中以第二原始圖譜

觀察到突起高峰的前一刻之時點判斷已蝕刻掃描至電解銅箔與載台之界面，並以此作為蝕刻終點。於此，可以理解的是，蝕刻起點至蝕刻終點之總蝕刻時間可對應至電解銅箔之厚度，亦即第一、第二原始圖譜中橫軸的蝕刻時間對應至電解銅箔之縱向深度。

【0043】 據此，根據第一、第二原始圖譜可獲得橫軸為相對縱深比例、縱軸為氯銅相對強度的TOF-SIMS圖譜，所述「相對縱深比例」可由縱向深度除以電解銅箔之厚度（即等同於蝕刻時間除以總蝕刻時間）再乘以100%計算所得，所述「氯銅相對強度」可由第一原始圖譜中氯之訊號強度除以第二原始圖譜中銅之訊號強度再乘以100%計算所得。

【0044】 以圖2為例進行說明，各待測樣品之TOF-SIMS圖譜於相對縱深比例為20%至80%之區間內可觀察到一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度 ($I_{\max}$) 為氯之訊號強度相對於銅之訊號強度的最大值，該氯峰的半高寬 (FWHM)係由最大氯銅相對強度之一半 ($I_{\max}/2$)處之兩相對縱深比例的差值所計算而得。於此，應說明的是，若氯峰的半高寬未有實際的交點，則以內差法求得曲線中 $I_{\max}/2$ 處所對應之二個相對縱深比例，由二者的差值計算得到半高寬。如圖3所示，由實施例8之TOF-SIMS圖譜可觀察到氯峰，根據上述分析分法求得氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%，半高寬為3.15%。

【0045】 於此，應說明的是，除了前述蝕刻方向外，利用TOF-SIMS分析的蝕刻方向，亦可由電解銅箔之頂面（靠近原箔之輥筒面）朝向電解銅箔之底面（靠近原箔之沉積面）蝕刻。電解銅箔經上述圖譜分析方法所得之最大氯銅相對強度及其半高寬不受蝕刻方向所影響，亦即，不同的蝕刻方向可得到相似甚至是相同之最大氯銅相對強度及半高寬的測量結果。

【0046】 各待測樣品經上述圖譜分析方法所得之氯峰的最大氯銅相對強度及半高寬之結果列於下表1中。

【0047】 試驗例2：表面粗糙度

【0048】 本試驗例以實施例1至9之電解銅箔和比較例1至9之電解銅箔為待測樣品，根據JIS B 0601：1994的測試方法，使用 α 型式表面粗糙度儀（廠牌：Kosaka Laboratory；型號：SE1700）測量各待測樣品之任一表面之最大高度(Ry)及十點平均粗糙度(Rz)。分析條件如下所述：

探針針頭曲率半徑：2 μm 、

探針錐角角度：90°、

截止值 λ_c ：0.8毫米(mm)、及

基準長度：4 mm。

【0049】 試驗例3：銅粒密度

【0050】 本試驗例以實施例1至9之電解銅箔和比較例1至9之電解銅箔為待測樣品，各待測樣品中於任意位置取樣1平方公尺的面積，先以電荷耦合元件 (Charge-Coupled Device, CCD)相機拍攝各待測樣品，再放大以肉眼觀察該取樣範圍內所生成的銅粒，並計量此取樣面積中粒徑尺寸為5 μm 至100 μm 之銅粒的數量，以此評估其銅粒密度。於此，取銅粒表面相反二點之間的最長距離，此最長距離即為該銅粒的粒徑尺寸。各待測樣品之銅粒密度列於下表1中。

【0051】 試驗例4：翹曲程度

【0052】 本試驗例各自對實施例1至9之電解銅箔和比較例1至9之電解銅箔任意取樣100 mm*100 mm面積為待測樣品，將各待測樣品放置於桌面上，以直尺測量各待測樣品的四個角翹離桌面的距離，並取四個角所量測的最高值作為電解銅箔的翹曲程度，其結果記錄於下表1中。

【0053】 《電極》**【0054】 實施例1A至9A及比較例1A至9A：負極**

第 11 頁，共 19 頁(發明說明書)

【0055】 前述實施例1至9及比較例1至9之電解銅箔之二相反最外側的表面可進一步塗佈含有負極活性物質之負極漿料，以製成鋰離子電池用之負極。

【0056】 具體來說，所述負極可大致上經由如下所述之步驟製得。

【0057】 首先，以100：60之固液比，將100 g的負極活性材料與60 g的溶劑 (*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP))混合，配製成負極漿料。於此，負極活性材料的配方 (各組分之含量係以整體負極活性材料的總重為100 wt%計)如下：

93.9 wt%的負極活性物質 (介相石墨碳微球 (Mesophase Graphite Powder, MGP))、

1 wt%的導電添加劑 (導電碳粉，Super P[®])、

5 wt%的溶劑系黏結劑 (聚偏二氟乙烯，PVDF 6020)、及

0.1 wt%的草酸。

【0058】 接著，將前述負極漿料分別塗佈在電解銅箔之二表面上，並於烘箱中烘乾；再使用碾壓機進行碾壓，以獲得負極。

【0059】 於此，製作負極的製程條件如下：

塗佈速率：5 m/min、

塗佈厚度：各約200 μm、

烘乾溫度：200°C、

碾壓速率：1 m/min、

輾壓壓力：3000磅/平方英吋 (psi)、

碾壓機的輥子尺寸：250 mm (外徑，φ)*250 mm (寬度)、

輥子硬度：62 HRC至65 HRC、

輥子材料：高碳鉻軸承鋼 (SUJ2)。

【0060】 據此，選用實施例1至9和比較例1至9之電解銅箔可分別經由如上所述之方法，製成實施例1A至9A和比較例1A至9A之負極。

【0061】 試驗例5：塗佈均勻性

【0062】 本試驗例係將前述實施例1A至9A及比較例1A至9A之負極分別進行取樣及評價。取樣方式是從各負極的中心，以及由中心往外於上、下、左、右各取一區各自裁切成5公分 (cm)*5 cm的五個待測樣品。評價方式是透過重量偏差之大小進行評量，重量偏差的計算方式是將前述五個待測樣品中最大重量減去最小重量，再除以五個待測樣品的平均重量並乘以100%，公式如下：

$$\text{重量偏差(\%)} = \frac{\text{五個待測樣品中最大重量} - \text{五個待測樣品中最小重量}}{\text{五個待測樣品的平均重量}} \times 100\%$$

【0063】 若重量偏差小於3%，則判斷塗佈均勻性為佳，於下表1中以「O」表示。若重量偏差大於或等於3%，則判斷塗佈均勻性為不佳，於下表1中以「X」表示。

【0064】 《鋰離子電池》**【0065】 實施例1B至9B及比較例1B至9B：鋰離子電池**

【0066】 前述實施例1A至9A及比較例1A至9A之負極可進一步與正極搭配，分別製成實施例1B至9B及比較例1B至9B之鋰離子電池。

【0067】 具體來說，所述鋰離子電池之正極可大致上經由如下所述之步驟製得。

【0068】 首先，以100：195之固液比，將100 g的正極活性材料與195 g的NMP混合，配製成正極漿料。於此，正極活性材料的配方（各組分之含量係以整體正極活性材料的總重為100 wt%計）如下：

89 wt%的正極活性物質 (LiCoO₂)、

5 wt%的導電添加劑 (片狀石墨 (Flaked graphite, KS6))、

1 wt%的導電添加劑 (導電碳粉, Super P[®])、及

5 wt%的溶劑黏結劑 (聚偏二氟乙烯, PVDF 1300)。

【0069】 接著，將正極漿料塗佈在鋁箔上，待溶劑蒸發後，將所述正極和負極裁切至特定大小，再將正極和負極之間夾著微孔性隔離膜（型號Celgard 2400，購自Celgard公司）交替堆疊，放置於壓合模具（型號LBC322-01H，購自新宙邦科技股份有限公司）中並於容器中充滿電解液，再經密封形成層壓型鋰離子電池。所述層壓型鋰離子電池的尺寸為41 mm*34 mm*53 mm。

【0070】 試驗例6：充放電循環壽命表現

【0071】 本試驗例係將選用前述實施例1B至9B及比較例1B至9B之鋰離子電池作為待測樣品，進行充放電循環測試。

【0072】 於此，充放電循環測試的分析條件如下：

充電模式：恆定電流-恆定電壓 (constant current-constant voltage，CCCV)、

放電模式：恆定電流 (constant current，CC)的放電模式、

充電電壓：4.2伏特 (V)、

充電電流：5C、

放電電壓：2.8 V、

放電電流：5C、

測試溫度：55°C。

【0073】 在鋰離子電池經過一系列的充放電循環後，當其電容量下降至初始電容量的80%所執行的充放電循環次數，定義為鋰離子電池的充放電循環壽命。實施例1B至9B之鋰離子電池（分別包含實施例1至9之電解銅箔）和比較例1B至9B之鋰離子電池（分別包含比較例1至9之電解銅箔）經由前述充放電循環測試後所記錄之結果亦列於下表1中。

表1：製作實施例1至9和比較例1至9之電解銅箔所用之銅電解液的製程參數、實施例1至9和比較例1至9之電解銅箔的特性及其應用於負極和鋰離子電池的特性

樣品編號	銅電解液			電解銅箔					負極	鋰離子電池
	總流量 (L/min)	回流比	消泡劑 濃度 (mg/L)	氯峰之 最大氯銅 相對強度 (%)	氯峰之 半高寬 (%)	Ry/Rz	銅粒密度 (顆/m ²)	翹曲程度 (mm)	塗佈 均勻性	充放電循環 壽命 (次)
實施例 1	500	0.67	100	4.61	5.78	1.09	3	3	O	1037
實施例 2	900	0.70	100	4.21	3.97	1.24	3	2	O	1018
實施例 3	1300	0.63	100	5.13	3.07	1.25	5	1	O	939
實施例 4	500	0.67	1000	4.78	3.76	1.19	4	2	O	931
實施例 5	1300	0.63	1000	5.02	2.31	1.31	4	1	O	956
實施例 6	500	1.00	100	2.73	5.34	1.23	1	3	O	947
實施例 7	500	1.50	100	0.91	5.41	1.43	0	3	O	944
實施例 8	1250	1.50	100	0.77	3.15	1.54	0	1	O	924
實施例 9	1250	1.50	1000	0.83	2.88	1.61	0	1	O	971
比較例 1	400	0.67	100	4.79	7.24	1.05	4	7	O	—
比較例 2	1400	0.63	100	5.06	1.61	1.78	5	1	X	547
比較例 3	1400	0.63	1000	4.95	0.88	1.91	4	1	X	554
比較例 4	500	0.67	1500	4.8	1.29	1.84	4	1	X	582

比較例 5	500	0.67	10	4.57	8.57	1.03	3	9	O	—
比較例 6	1300	0.63	10	5	6.71	1.05	4	6	O	—
比較例 7	1300	0.49	100	7.03	3.01	1.14	10	1	X	321
比較例 8	1300	1.60	100	0.29	3	2.02	0	1	X	634
比較例 9	1300	0.55	100	6.30	2.96	1.18	8	1	X	433

【0074】 《實驗結果討論》

【0075】 根據上表1之結果，由於實施例1至9的電解銅箔於經TOF-SIMS分析所得的圖譜中在相對縱深比例為20%至80%間具有一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%至5.13%，且該氯峰的半高寬為2.31%至5.78%，故實施例1至9的電解銅箔在四個角的翹曲程度可控制在小於或等於3 mm之範圍內，並且負極漿料可均勻地塗佈於電解銅箔上，進而令實施例1B至9B之鋰離子電池的充放電循環壽命皆可達900次以上，甚至達1000次以上。

【0076】 反觀比較例1至9的電解銅箔，由於其TOF-SIMS圖譜中的氯峰並未能同時兼具最大氯銅相對強度落在0.77%至5.13%且半高寬落在2.31%至5.78%的二特徵，致使比較例1至9的電解銅箔存在翹曲程度過高及/或負極漿料塗佈於其上之均勻性差的問題，且比較例1B至9B之鋰離子電池的充放電循環壽命皆未能達到650次。實驗結果顯示，比較例1B至9B之鋰離子電池的效能明顯劣於實施例1B至9B之鋰離子電池的效能。

【0077】 於此，應說明的是，當電解銅箔之氯峰的半高寬高於5.78% (如比較例1、5及6)時，電解銅箔的翹曲程度超出預期，已於製程中被預先判斷為不適用於鋰離子電池，故於上表1中未列出比較例1B、5B及6B之鋰離子電池的充放電循環壽命，以「—」標示。

【0078】 進一步比較各電解銅箔於TOF-SIMS圖譜中氯峰的半高寬可知，當電解銅箔之氯峰的半高寬低於2.31% (如比較例2至4)時，負極漿料塗佈於此款電解銅箔上的均勻性較差，使得比較例2B至4B之鋰離子電池的充放電循環壽命未能達到600次。

【0079】 再觀各電解銅箔於TOF-SIMS圖譜中氯峰的最大氯銅相對強度之結果，當電解銅箔之氯峰的最大氯銅相對強度高於5.13% (如比較例7和9)或低於0.77% (如比較例8)時，在製作鋰離子電池時，此種電解銅箔亦存在負極漿料

難以均勻地塗佈於其上之問題，使得比較例7B至9B之鋰離子電池的充放電循環壽命未能達到650次。

【0080】 進一步細究上表1之結果可知，由於實施例1至9的電解銅箔經TOF-SIMS分析所得的圖譜中氯峰同時兼具最大氯銅相對強度為0.77%至5.13%且半高寬為2.31%至5.78%之二特徵，故實施例1至9的電解銅箔的銅粒密度亦可控制在小於或等於5顆/m²，故於製作鋰離子電池的過程中，負極漿料塗佈於實施例1至9之電解銅箔能獲得良好的塗佈均勻性，從而令實施例1B至9B之鋰離子電池具有良好的充放電循環壽命表現。

【0081】 反觀比較例7和比較例9，由於其電解銅箔的銅粒密度過高，使得負極漿料於電解銅箔上的塗佈均勻性相當不理想，導致比較例7B和9B之鋰離子電池的充放電循環壽命表現明顯較差，二者皆未能達到500次。

【0082】 除了電解銅箔之銅粒密度外，實施例1至9的電解銅箔之Ry/Rz的比值均落在1.09至1.7之範圍；反觀比較例2至4及8之電解銅箔，Ry/Rz的比值皆已超出1.7之上限值，故負極漿料於比較例2至4及8之電解銅箔上的塗佈均勻性不好，亦劣化比較例2B至4B及8B之鋰離子電池的充放電循環壽命表現。

【0083】 此外，進一步比較實施例1至9之電解銅箔之氯峰的最大氯銅相對強度發現，當最大氯銅相對強度進一步控制在0.77%至4.70%之範圍時，實施例1、2及6至9之電解銅箔的銅粒密度可進一步控制在3顆/m²以下，確保負極漿料在電解銅箔上能獲得良好的塗佈均勻性。

【0084】 綜上所述，本創作藉由調控電解銅箔經TOF-SIMS分析所得的圖譜中之氯峰的最大氯銅相對強度及半高寬二特徵，能顯著降低電解銅箔的翹曲程度，並且提升負極漿料於電解銅箔上的塗佈均勻性，從而優化鋰離子電池的充放電循環壽命表現及整體效能。

【符號說明】

【0085】

10:電解沉積裝置

11:陰極輥筒

12:不溶性陽極

13:電解液槽

14:銅電解液

15:入料管

20:表面處理裝置

21:處理槽

22:極板

31:第一導輥

32:第二導輥

33:第三導輥

34:第四導輥

40:電解銅箔

F_1 :入料流量

F_2 :溢流流量

F_{21} :回流量

F_{22} :流量

【生物材料寄存】

【0086】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電解銅箔，其含有銅與氯，該電解銅箔沿其厚度以飛行式二次離子質譜分析得到橫軸為相對縱深比例、縱軸為氯銅相對強度的圖譜，該圖譜於相對縱深比例為20%至80%中具有一氯峰，該氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%至5.13%，且該氯峰的半高寬為2.31%至5.78%，其中該相對縱深比例為縱向深度相對該電解銅箔之厚度的比例，該氯銅相對強度為氯之訊號強度佔銅之訊號強度的比例。

【請求項2】如請求項1所述之電解銅箔，其中該氯峰的最大氯銅相對強度為0.77%至4.70%。

【請求項3】如請求項1所述之電解銅箔，其中該氯峰的半高寬為2.31%至4%。

【請求項4】如請求項1至3中任一項所述之電解銅箔，其中該飛行式二次離子質譜分析係以銫離子 (Cs^+) 為濺射離子源、加速電壓設定為2千電子伏特，離子蝕刻面積為250微米*250微米之條件進行。

【請求項5】如請求項1至3中任一項所述之電解銅箔，其中該電解銅箔之表面的最大高度相對於十點平均粗糙度的比值 (R_y/R_z) 為1.09至1.7。

【請求項6】如請求項1至3中任一項所述之電解銅箔，其中該電解銅箔實質上不包含一粗化處理層。

【請求項7】如請求項1至3中任一項所述之電解銅箔，其中該電解銅箔之表面的銅粒密度係小於或等於5顆/平方公尺，且該銅粒之粒徑為5微米至100微米。

【請求項8】如請求項5所述之電解銅箔，其中該電解銅箔之表面的銅粒密度係小於或等於5顆/平方公尺，且該銅粒之粒徑為5微米至100微米。

【請求項9】一種鋰離子電池之電極，其包含如請求項1至8中任一項所述之電解銅箔。

【請求項10】一種鋰離子電池，其包含如請求項9所述之電極。

【發明圖式】

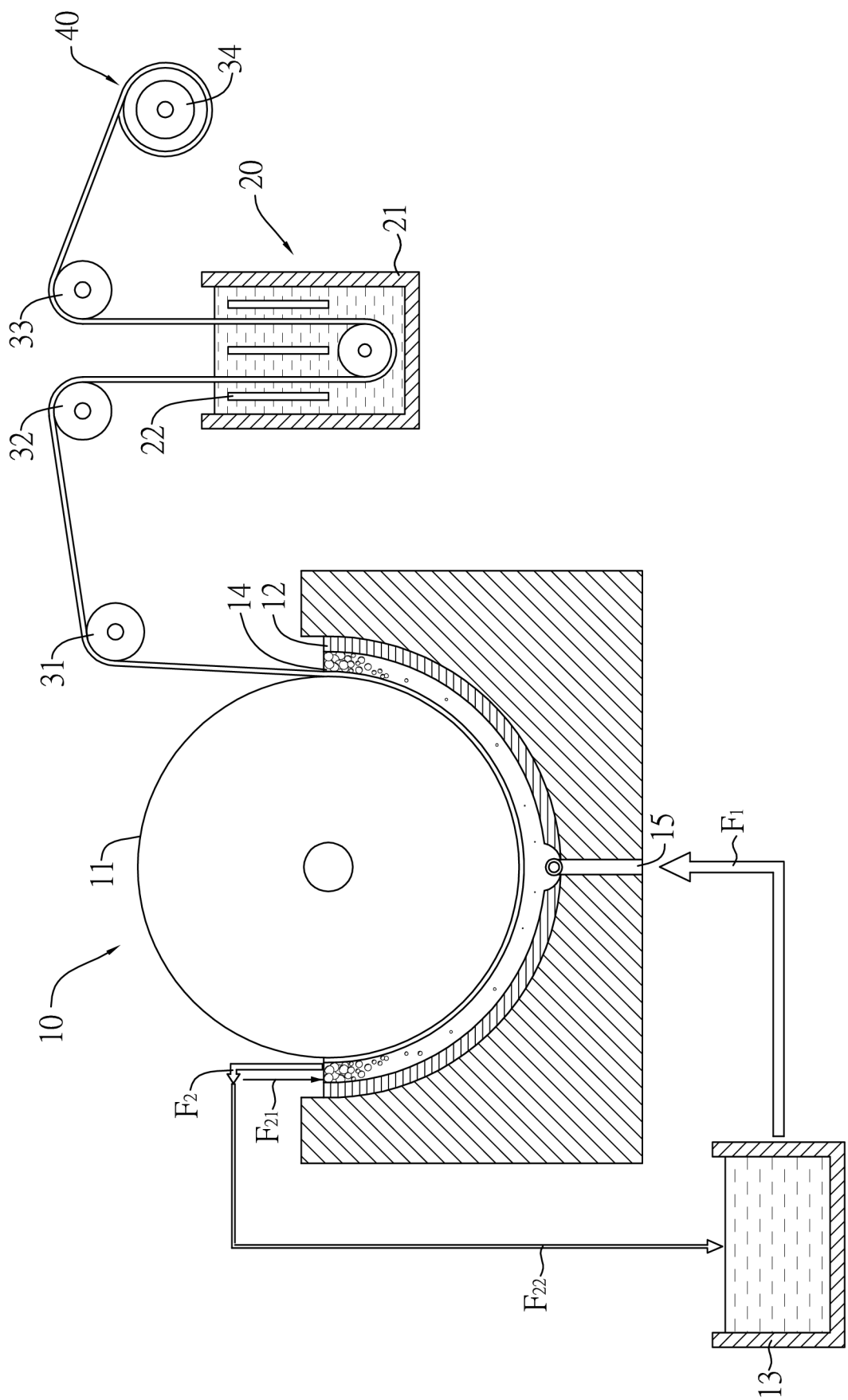


圖 1

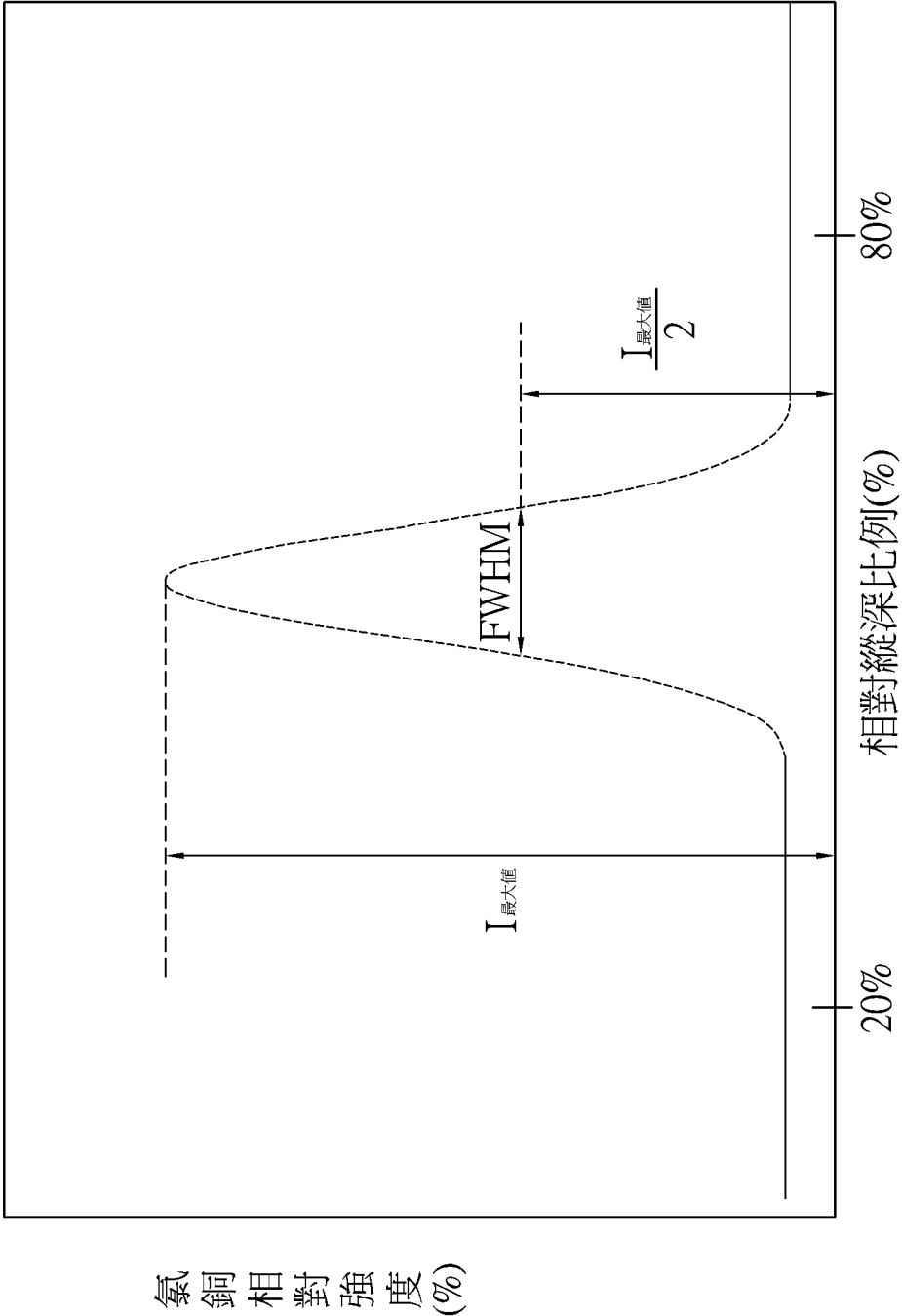


圖 2

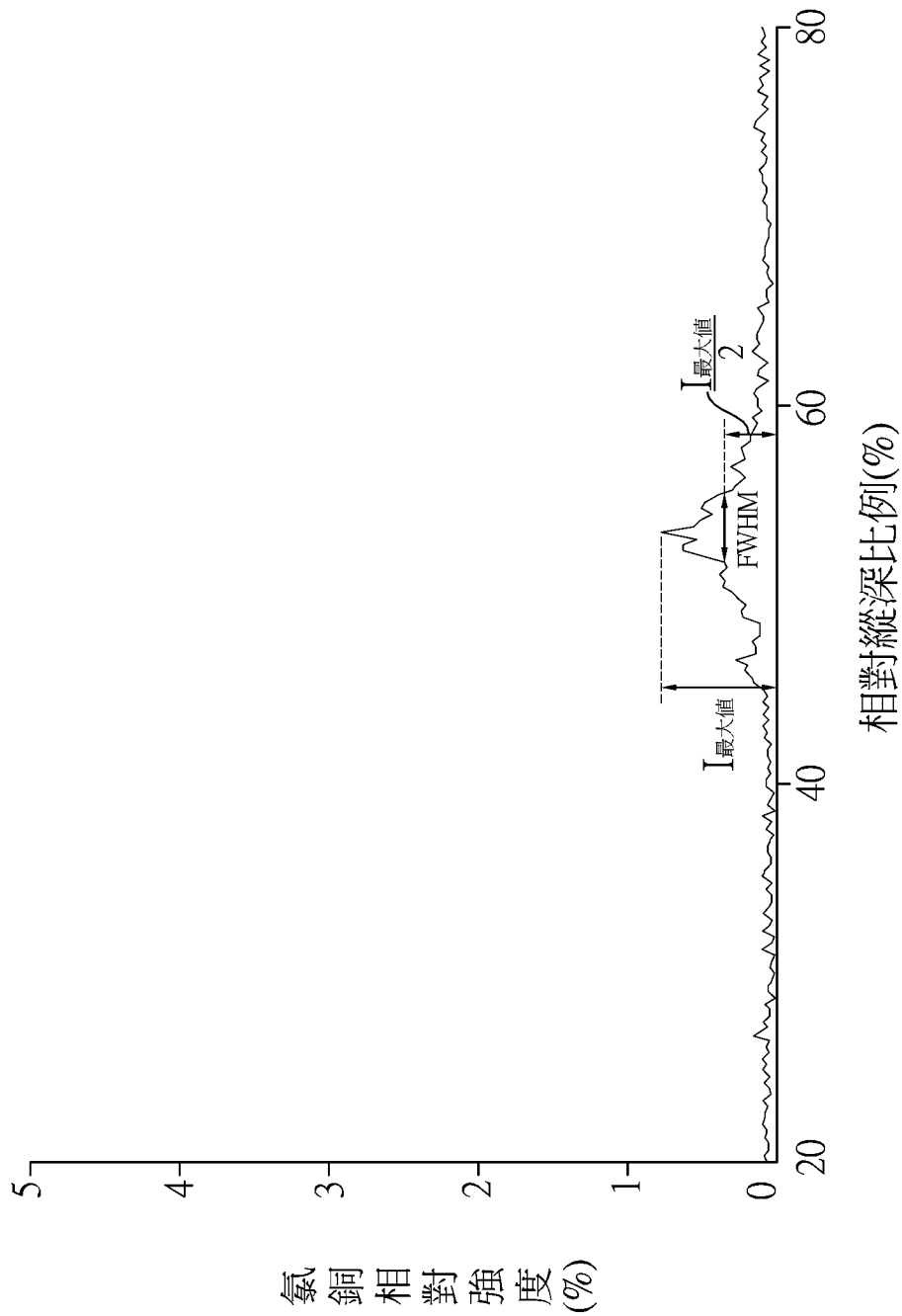


圖 3

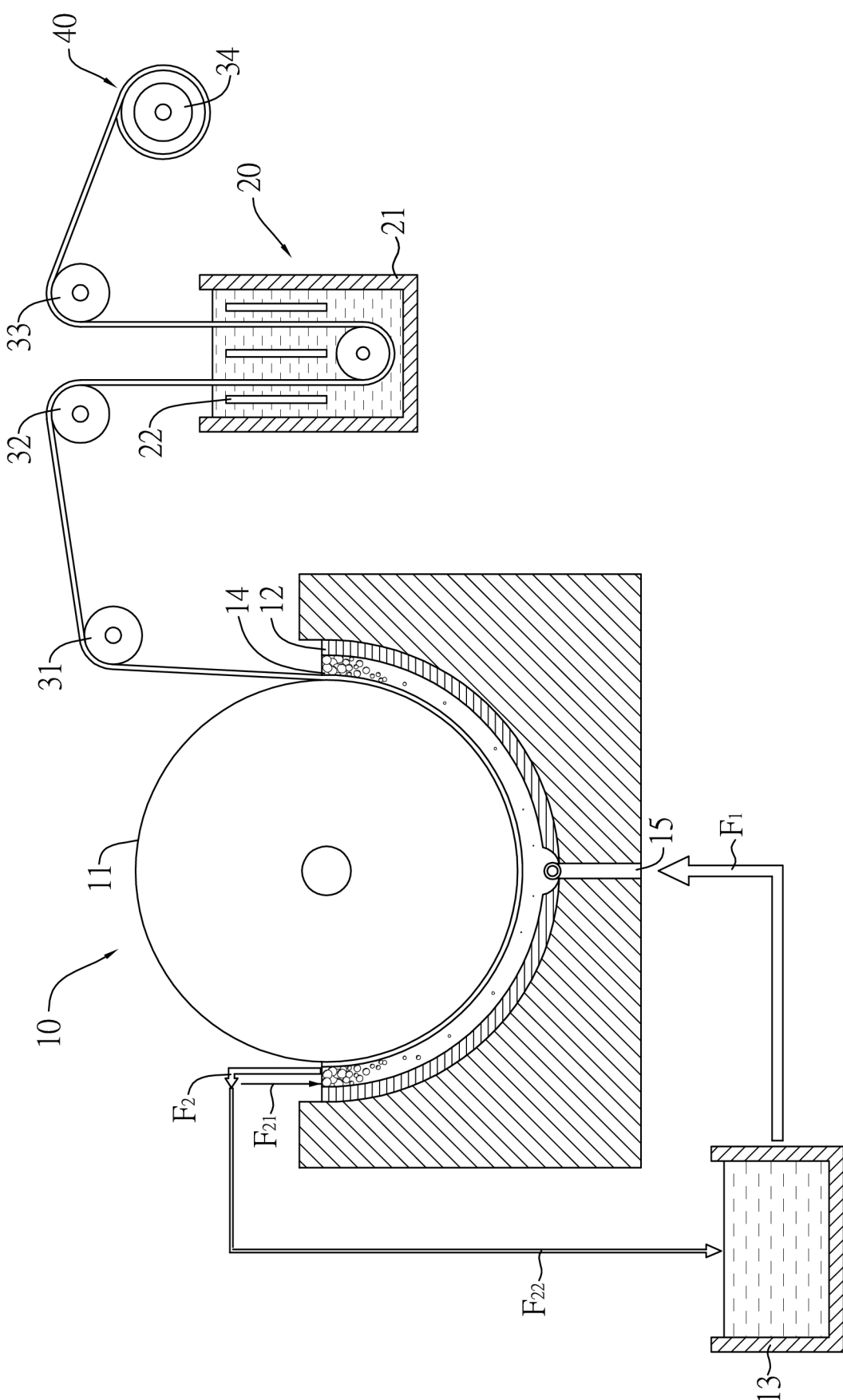


圖 1

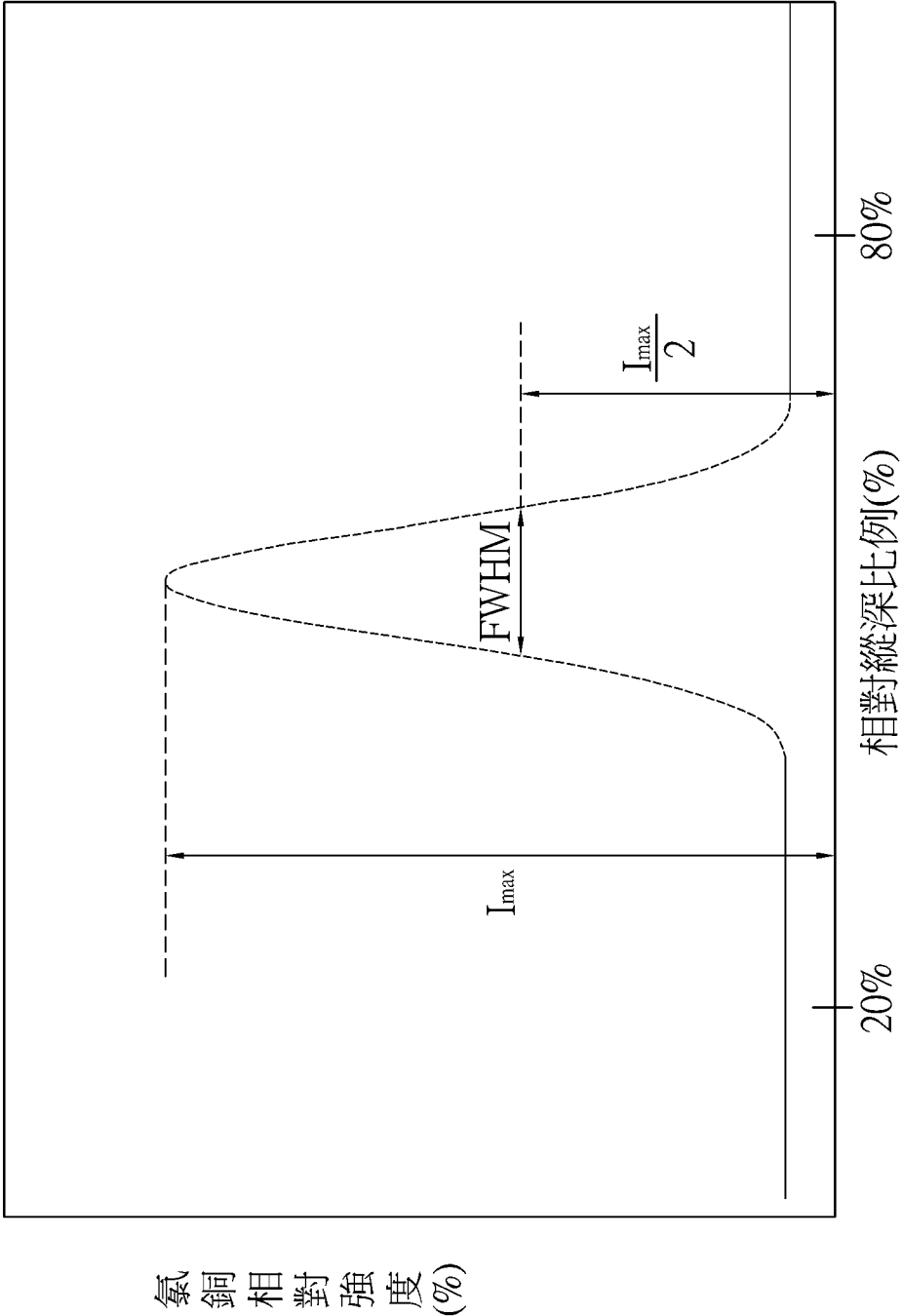


圖 2

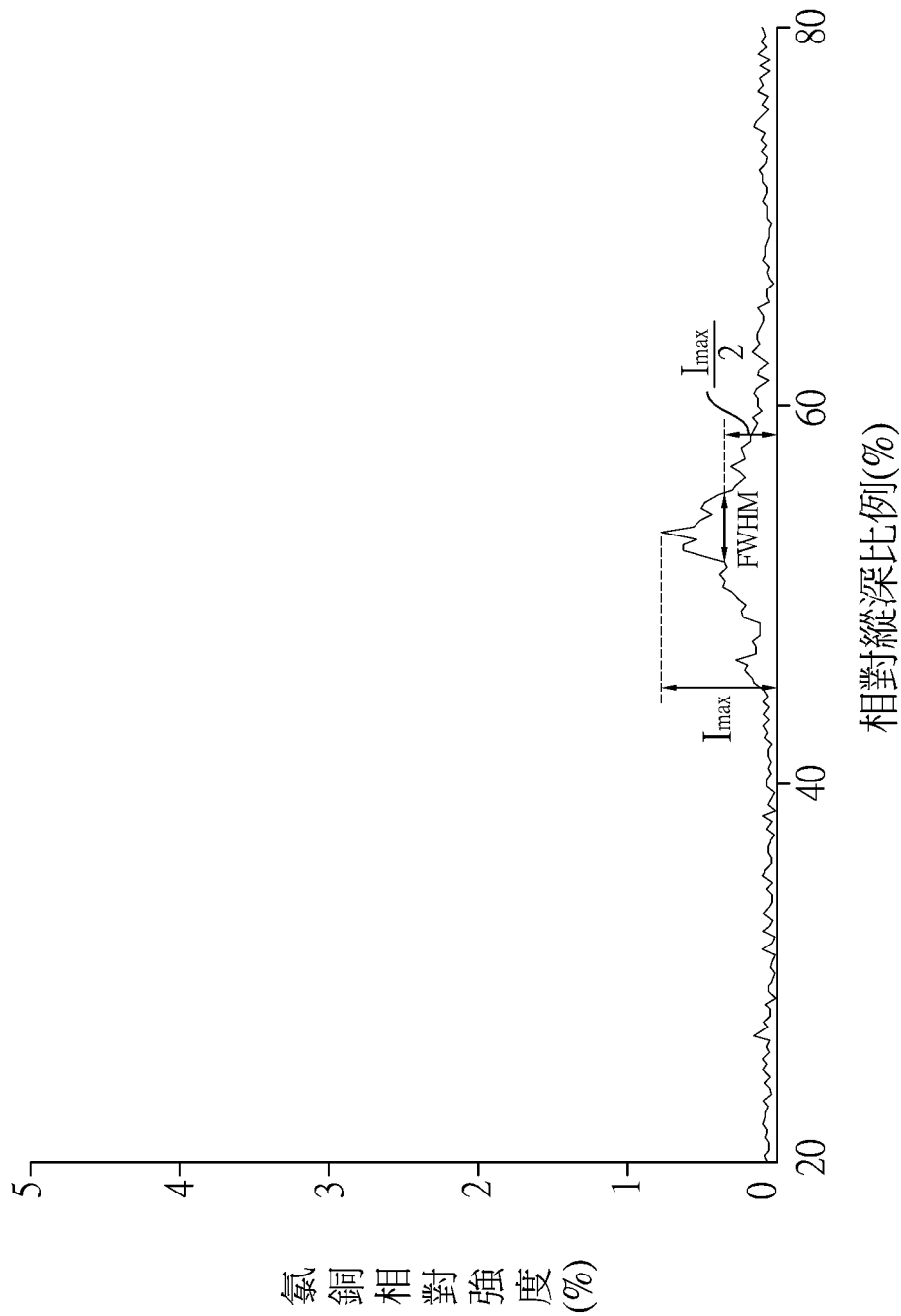


圖 3