



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I751024 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：110105073

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/66 (2006.01)**

(30)優先權：2020/03/20 美國

16/825,658

(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：鄭桂森 CHENG, KUEI SEN (TW)；賴耀生 LAI, YAO SHENG (TW)；周瑞昌 CHOU, JUI CHANG (TW)

(74)代理人：鄭人文；潘柏均

(56)參考文獻：

TW 201246675A1

TW 201718948A

TW 201807875A

WO 2019/045374A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

用於鋰離子二次電池的表面處理銅箔

(57)摘要

一種表面處理銅箔，係包括具有第一面及相反之第二面的銅箔以及分別設置於該第一面及第二面上之兩層處理層。每一處理層係提供一處理面，且該處理面係具有 1.2 μm 至 4.6 μm 的範圍內之十點平均粗糙度 Rz 以及 490,000 至 1,080,000 mm^{-2} 的範圍內之峰密度(Spd)。此外，每一處理層中的鉻含量係為 25 至 70 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍。該表面處理銅箔係具有優異之電極活性材料塗佈特性，例如良好之接著性及均勻度。

Surface-treated copper foils including a copper foil having a first side and an opposite-facing second side and two treatment layers disposed on the first side and the second side respectively are described. Each treatment layer provides a treated surface which exhibit a ten-point average roughness Rz in a range of 1.2 μm to 4.6 μm and a peak density (Spd) in a range of 490,000 to 1,080,000 mm^{-2} . Additionally, the Cr content in each of the treatment layers is a range of 25 to 70 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. The surface-treated copper foils have excellent electrode active material coating properties, such as good adhesion and uniformity.

I751024

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於鋰離子二次電池的表面處理銅箔

【英文發明名稱】 SURFACE-TREATED COPPER FOIL FOR
LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES

【中文】

一種表面處理銅箔，係包括具有第一面及相反之第二面的銅箔以及分別設置於該第一面及第二面上之兩層處理層。每一處理層係提供一處理面，且該處理面係具有 $1.2\ \mu\text{m}$ 至 $4.6\ \mu\text{m}$ 的範圍內之十點平均粗糙度 R_z 以及 $490,000$ 至 $1,080,000\ \text{mm}^{-2}$ 的範圍內之峰密度 (Spd)。此外，每一處理層中的鉻含量係為 25 至 $70\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍。該表面處理銅箔係具有優異之電極活性材料塗佈特性，例如良好之接著性及均勻度。

【英文】

Surface-treated copper foils including a copper foil having a first side and an opposite-facing second side and two treatment layers disposed on the first side and the second side respectively are described. Each treatment layer provides a treated surface which exhibit a ten-point average roughness R_z in a range of $1.2\ \mu\text{m}$ to $4.6\ \mu\text{m}$ and a peak density (Spd) in a range of $490,000$ to $1,080,000\ \text{mm}^{-2}$. Additionally, the Cr content in each of the treatment layers is a range of 25 to $70\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$. The surface-treated copper foils have excellent electrode active material coating properties, such as good adhesion and uniformity.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

本案無圖式。

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於鋰離子二次電池的表面處理銅箔

【英文發明名稱】 SURFACE-TREATED COPPER FOIL FOR
LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可用於例如鋰離子二次電池中之集電體的表面處理銅箔。本發明亦關於與活性材料層具有優異接著性的表面處理銅箔。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池係具有高能量及高功率密度之組合，使其作為可攜式電子裝置、電動工具、電動車(EVs)、能量儲存系統(ESS)、行動電話、平板電腦、航太應用、軍事應用及鐵路之技術選擇。電動車(EVs)係包括混合動力電動車(HEVs)、插電式混合動力電動車(PHEVs)、及純電池電動車(BEVs)。若電動車(EVs)取代大部分以化石燃料(例如，汽油、柴油等)作為動力之運輸工具，鋰離子二次電池將顯著減低溫室氣體排放。鋰離子二次電池之高能量效率亦可允許其用於各種電網應用中，包括改善從風、太陽、地熱及其他可再生來源收穫之能量的品質，因此有助於其更廣泛地用於建立永續能源的經濟。

【0003】 因此，鋰離子二次電池引起商業資本以及政府和學術實驗室之基礎研究的強烈興趣。儘管近年來此領域之研究及發展已經大量存在，

且鋰離子二次電池當前已有所使用，但仍需要對於更高容量、更高電流生成以及可進行更多次充放電循環從而延長其使用壽命的電池進行改善。此外，需要改善電池之重量以改善其在多種環境中之應用，諸如車輛、可攜式電子裝置及航太應用。

【0004】 鋰離子二次電池通常包括沉積有活性材料之金屬箔之集電體。因銅為電流之良好導體，故其一般係用作集電體。由於對較低重量之電池的需求變得越來越迫切，需要更薄之集電體以降低鋰離子二次電池之尺寸及重量。此外，為了增加鋰離子二次電池之電容量，係將諸如矽 (Si) 之材料混合或填充至電池之高電容量活性材料中。與碳相反的是，矽基活性材料係具有更高的鋰離子電池容量，因此其能夠達成幾乎每公克能量電容量 (mAh/g) 之十倍。矽基陽極的鋰離子電池係具有更大之能量儲存容量及/或更小之電池尺寸，或更長之電池循環壽命。惟，矽基陽極於應用方面具有限制，因為當插入及取出鋰離子時，矽之尺寸變化高達 400%。這一現象導致活性材料粉碎及容量衰減。此外，矽基陽極材料容易從集電體上脫離，而導致鋰電池故障。

【0005】 另外之挑戰與加工有關。例如，加工係包括以漿料沉積活性材料於銅箔上，於烘箱中以高溫乾燥相結合之銅箔及活性材料，以及後續之壓延步驟。銅箔之斷裂往往於該壓延步驟之後出現。又，由於上述步驟係於環境空氣中發生，該銅箔係暴露於氧氣中而可能被氧化，加劇其損傷之可能性。儘管銅箔通常包括如鉻塗層之防鏽塗層，於一些例子中，若該銅箔未充分塗佈，則無法為該銅箔提供足夠之保護，而若使用過多鉻，則可能增加電極之電阻。

【0006】因此，對於用於鋰離子二次電池中之銅箔仍需要改進。目前需要具有改進之表面特性的銅箔，該表面特性係為例如銅箔與活性材料之接著性。此外，電極上之活性材料的良好均勻度及良好的機械強度使得其能承受加工過程中之損傷，而可進一步滿足其他需求。

【發明內容】

【0007】總體上，本發明係關於一種銅箔，例如可用作鋰離子二次電池中之集電體的電解銅箔。表面處理銅箔係製備為具有與活性材料之高接著性。

【0008】於第一態樣中，本發明係提供一種表面處理銅箔，係包含銅箔及兩層處理層。該銅箔係具有第一面及相反之第二面。該兩層處理層之一者係設置於該第一面，且該兩層處理層之另一者係設置於該第二面。每一處理層係提供一處理面，該處理面係具有 $1.2\ \mu\text{m}$ 至 $4.6\ \mu\text{m}$ 的範圍內之十點平均粗糙度 (ten point average roughness) R_z 和 $490,000$ 至 $1,080,000\ \text{mm}^{-2}$ 的範圍內之峰密度 (peak density, Spd)，以及每一處理層中的鉻含量係為 25 至 $70\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍內。

【0009】於第一態樣之一些選擇中，該處理面係具有 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $3.4\ \mu\text{m}$ 之 R_z 。視需要，該處理面係具有 $490,000$ 至 $950,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd 。視需要，該處理面係具有 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $3.4\ \mu\text{m}$ 之 R_z ，且其係具有 $490,000$ 至 $950,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd 。視需要，該處理面係具有 $490,000$ 至 $900,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd 。

【0010】於第一態樣之一些其他選擇中，每一處理層中的鉻含量係為

25 至 60 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。視需要，每一處理層係包括粗化粒子層及防鏽層。視需要，該銅箔係為電解銅箔。

【0011】同樣於第一態樣中，該表面處理銅箔視需要復具有 36 kg/mm^2 至 60 kg/mm^2 的範圍內之抗張強度 (TS) 以及低於 45% 之抗張強度下降 (tensile strength reduction, TSR)，其中，該 TSR 係如式 I 定義：

$$\text{TSR} = \frac{(\text{TS} - \text{TSa})}{\text{TS}} \times 100\% \quad \text{式 I};$$

其中，TSa 係為該表面處理銅箔於 140 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 分鐘後之剩餘抗張強度。視需要，該表面處理銅箔係具有低於 10% 之 TSR。

【0012】於第二態樣中，本發明係提供一種鋰離子二次電池，係包含根據第一態樣之表面處理銅箔以及塗佈於該處理面之至少一部分的活性材料。視需要，該銅箔係為具有相當於該第一面之輓筒面以及相當於該第二面之沉積面的電解銅箔。視需要，該活性材料僅塗佈於接近該銅箔之沉積面的處理面上。於一些選擇中，該電池係配置為疊片式電池，而於一些其他選擇中，該電池係配置為鈕扣型電池。

【0013】本文所揭示之表面處理銅箔係具有優異之表面特性，例如與活性材料之接著性。此外，於一些具體實施態樣中，塗層之均勻度及機械強度進一步得到改善，使該表面處理銅箔可承受壓延等加工過程之損傷。

【0014】上述之總結並非試圖代表本發明之每一具體實施例或每一態樣。反之，前述總結僅提供本文之新穎態樣及特徵之示例。當結合所附圖式及申請專利範圍時，由下述用以實施本發明的代表性具體實施態樣和方式的詳細說明，上述特徵及優點與本發明的其他特徵及優點將是顯而易

見的。

【實施方式】

【0015】本發明的表面處理銅箔係具有相反之兩面。該表面處理銅箔包含作為主體的銅箔（亦可稱為主體銅箔），所述作為主體的銅箔可以是壓延銅箔或電解銅箔。該銅箔實質上由銅組成（例如，>99 wt%之銅），且該銅箔的第一面及相反之第二面皆經塗佈，以提供於相反之兩面皆具有塗層的表面處理銅箔。該塗層係包括處理層，該處理層係包含 25 至 70 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 的範圍內之鉻含量。每一處理層係提供一處理面，且每一處理層之處理面係具有控制於 1.2 μm 至 4.6 μm 的範圍內之粗糙度 Rz 以及 490,000 至 1,080,000 mm^{-2} 的範圍內之峰密度 (Spd)。

【0016】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係由使用輥筒沉積製得之電解銅箔進行製備，以提供具有輥筒面及沉積面之主體銅箔。如本文中所示，銅箔之「輥筒面」係於電沉積過程中與使用之輥筒接觸之銅箔表面；而「沉積面」係輥筒面的相反面，或係為形成銅箔之電沉積過程中與電解液接觸之銅箔表面。此等術語係關於製造電解銅箔之製造方法，其係包括將轉動之輥筒組件部分地浸沒於含有銅離子之電解液中。因此，於電流之作用下，銅離子被吸引至該輥筒並被還原，導致銅金屬鍍覆於該輥筒表面，並於該輥筒表面形成電解銅箔。於連續製程中，藉由旋轉該輥筒並隨著所形成之銅箔與該輥筒一起轉出該電解液時移除該銅箔。舉例而言，於連續製程中，該銅箔可隨著其形成而被拉離輥筒，並穿行於輥上或通過輥。於一些具體實施態樣中，該輥筒面係相當於第一面，且該沉積面係相

當於第二面。

【0017】根據一些具體實施態樣之表面處理銅箔的一個特徵係為表面粗糙度。如本文所用，「粗糙度」係指表面在正交於實際表面之方向上與理想、完美的平滑表面的偏差。各種量化粗糙度的方法係該領域中已知者。舉例而言，十點平均粗糙度 R_z 係基於在取樣長度 (L) 上對表面進行輪廓分析的表面粗糙度。計算五個最高頂點與五個最低頂點的總和之平均值，其係由式 II 表示：

$$R_z = \frac{|Rp1+Rp2+Rp3+Rp4+Rp5|+|Rv1+Rv2+Rv3+Rv4+Rv5|}{5}。 \text{式 II}$$

於式 II 中： $Rp1$ 、 $Rp2$ 、 $Rp3$ 、 $Rp4$ 及 $Rp5$ 係 L 中最高的頂點至第五高的頂點的高度；而 $Rv1$ 、 $Rv2$ 、 $Rv3$ 、 $Rv4$ 及 $Rv5$ 係 L 中最低點至第五低點的高度。

【0018】於一些具體實施態樣中，業經發現 R_z 可調整銅箔對活性材料之接著性。不受限於任何特定理論，具有非常低 R_z 的銅箔無法為活性材料提供足夠的錨固力，而具有過高的 R_z 無法形成均勻塗層。可藉由例如下述之剝離強度測試來測試接著性。於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔的處理面上的 R_z 係大於或等於 $1.2 \mu\text{m}$ 並且小於或等於 $4.6 \mu\text{m}$ ，例如，約 1.2 、 1.3 、 1.4 、 1.5 、 1.6 、 1.7 、 1.8 、 1.9 、 2.0 、 2.1 、 2.2 、 2.3 、 2.4 、 2.5 、 2.6 、 2.7 、 2.8 、 2.9 、 3.0 、 3.1 、 3.2 、 3.3 、 3.4 、 3.5 、 3.6 、 3.7 、 3.8 、 3.9 、 4.0 、 4.1 、 4.2 、 4.3 、 4.4 、 4.5 或 $4.6 \mu\text{m}$ ，以及以上列出的數值之間的任意者。

【0019】根據一些具體實施態樣之表面處理銅箔的另一特徵係為峰

密度 (Spd)。如本文中所用，「峰密度」、「Spd」及「峰之密度 (density of peaks)」係為相同的術語，且係代表給定表面積中之峰的數量。峰密度 (Spd) 係基於 ISO 25178-2:2012 定義。

【0020】於一些具體實施態樣中，該 Spd 對於表面之接著性可具有強烈的影響。不受限於任何特定理論，如果 Spd 太小，活性材料與表面處理銅箔的表面之間的接觸不足，使其剝離強度低。反之，如果 Spd 太大，如陽極漿料之活性材料漿料可能無法充分地滲透至該表面上的峰之間的凹部內。一旦該漿料已經被乾燥於該表面上，由於漿料之滲透性差造成之接觸不良會導致剝離強度差。於一些具體實施態樣中，該處理面係具有如 $490,000 \text{ mm}^{-2}$ 之低值與如 $1,080,000 \text{ mm}^{-2}$ 之高值之範圍內的 Spd。於一些具體實施態樣中，該 Spd 係小於或等於如 1,000,000、950,000、900,000、800,000、700,000、600,000 或 $500,000 \text{ mm}^{-2}$ 之高值。於一些具體實施態樣中，Spd 係大於或等於如 500,000、600,000、700,000、800,000、900,000 或 $1,000,000 \text{ mm}^{-2}$ 之低值。應理解，一些具體實施態樣可包括上述高值與低值之間的任意值。

【0021】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係包括作為該處理層之一部分的粗化粒子層。於一些具體實施態樣中，粗化粒子層可包括如銅粗化粒子之金屬粗化粒子。舉例而言，可藉由電鍍金屬於銅箔上以形成粗化粒子。於一些具體實施態樣中，該銅粗化粒子可由銅或銅合金製成。於一些具體實施態樣中，該處理層係包括位於金屬粗化粒子上之金屬覆蓋層，例如位於銅粗化粒子上之銅沉積。舉例而言，該金屬覆蓋層有助於防止該金屬粗化粒子剝落。

【0022】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係包括作為該處理層之一部分的防鏽層，該防鏽層可保護該表面處理銅箔免於諸如腐蝕造成的劣化。防鏽層可藉由任何已知方法製備，包括令銅箔或覆蓋有粗化粒子之銅箔浸沒或穿過含有防鏽形成添加劑的溶液，或於銅箔或覆蓋有粗化粒子之銅箔上鍍覆(例如電鍍)金屬或合金膜。舉例而言，電鍍浴係包括鋅、鉻、鎳、鈷、鉬、鈇及其組合之任一者或多者，或者形成防鏽層之有機化合物。該製程可為連續且為製備該表面處理銅箔之整體製程的一部分。

【0023】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係包括兩層處理層，例如位於第一面以及相反之第二面之兩層處理層，且該處理層中之鉻含量係控制於低值與高值之間的範圍內。不歸因於特定機制，如果鉻含量太低，在粗化處理後鉻的表面積覆蓋範圍小，則剝離強度降低。反之，如果鉻含量太高，則鉻的覆蓋範圍太高或太厚會導致高電阻，例如，當該銅箔用於鋰離子電池之電極時。於一些具體實施態樣中，鉻含量係大於或等於 25、30、35、40、45、50、55、60 或 65 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之低值。於一些具體實施態樣中，鉻含量係小於或等於 70、65、60、55、50、45、40、35 或 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之高值。應理解，不同之具體實施態樣可包括上述高值與低值之間的任意鉻含量值。

【0024】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔的特徵係為抗張強度 (TS)。如本文中所用，「抗張強度」係關於材料於例如斷裂為兩個部分之機械性斷裂或破裂之前所能承受之最大抗張應力 (tensile stress)。控制抗張強度 (TS) 以提供能承受因加工（例如在輥之間拉動和壓延）造成之撕裂的表面處理銅箔。抗張強度 (TS) 係與該銅箔中銅之晶粒度有關，因為晶

界增加會增加使該銅箔變形所需的力。當抗張強度 (TS) 太低時，表面處理銅箔可能更容易彎折並撕裂，當抗張強度 (TS) 太高時，表面處理銅箔難以彎折而可能不利於進一步加工。

【0025】 於一些具體實施態樣中，抗張強度 (TS) 係控制於低值與高值之間的範圍內。於一些具體實施態樣中，抗張強度 (TS) 之低值係大於或等於 36、40、45、50 或 55 kg/mm²。於一些具體實施態樣中，抗張強度 (TS) 之高值係小於或等於 60、55、50、45 或 40 kg/mm²。應理解，對於不同具體實施態樣之表面處理銅箔，係包括上述高值與低值之間的任何抗張強度 (TS) 值。

【0026】 於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔的特徵係於加熱至高溫並冷卻至室溫之後的剩餘抗張強度 (TSa)。上述熱處理可模擬銅箔於活性材料漿料之乾燥製程期間經歷之熱歷程。於烘箱烘烤之後，該表面處理銅箔的抗張強度將降低，而會導致該銅箔在例如壓延的進一步加工過程中斷裂。如本文中所用，「抗張強度下降」或「TSR」係為樣品承受於 140 °C 進行 10 分鐘之退火步驟後，剩餘抗張強度 (TSa) 與原始抗張強度 (TS) 相比之百分比，其係藉由前述式 I 定義。不受限於任何特定理論，高 TSR 係表示該表面處理銅箔易於再結晶且為熱不穩定的。於一些具體實施態樣中，本文所載之 TSR 係控制為具有小於或等於 45% 之值。於一些具體實施態樣中，該 TSR 係小於或等於 40%、30% 或 10%。

【0027】 於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係至少部分地塗佈有活性材料。舉例而言，該活性材料可為活性陽極材料，例如包含碳、矽、鍺及其組合或混合物的活性陽極材料。於一些具體實施態樣中，該活性陽

極材料係包含矽。於一些具體實施態樣中，該處理面中僅有一面塗佈有活性材料。於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔係包含具有相當於該第一面之輥筒面及相當於該第二面之沉積面的電解銅箔，且活性材料係至少部分地塗佈於接近該銅箔之沉積面（即該第一面）的處理面。

【0028】於一些具體實施態樣中，該表面處理銅箔可作為如鋰離子二次電池之電池中的集電體。於一些具體實施態樣中，該電池係配置為疊片式電池，例如包括銅負極集電體、負極活性材料、隔離膜、正極活性材料以及正極集電體的疊層結構。於一些其他具體實施態樣中，該電池係配置為鈕扣型電池。

【0029】本文所揭示之具體實施態樣中的表面處理銅箔可用於裝置中，例如其運作需要電力之任何物品或構件。舉例而言，獨立的、分離的和移動式的構件及裝置係需要小且輕的電池。這些裝置可包括但不限於載運工具（例如，汽車、電車、公車、卡車、船、潛艇、飛機）、電腦（例如，微控制器、筆記型電腦、平板電腦）、電話（例如，智慧型手機、無線電話）、個人健康監測及維持設備（例如，血糖監測器、心律調節器）、工具（例如，電鑽、電鋸）、照明裝置（例如，手電筒、緊急照明、標誌）、手持測量裝置（例如，酸鹼度測定計、空氣監測裝置）以及居住單元（例如，太空船中、拖車中、房屋中、飛機內、潛艇內）。

【0030】應理解，於本發明之範疇內，上述及下述提及的技術特徵（諸如實施例）可自由且相互組合以形成新的或較佳的技術方案，為簡潔起見省略之。

實施例及比較例

【0031】 I. 表面處理銅箔的製備

【0032】 藉由溶解銅線於 50 wt%之硫酸水溶液中以製備電解質，從而得到含有 260 至 320 g/L 之硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 及 60 至 100 g/L 之硫酸的硫酸銅電解液。向每公升之硫酸銅電解液中加入：0 至 3.5 mg 之明膠 (DV：Nippi 公司)；0 至 3 mg 之羥乙基纖維素 (LC-400：DAICEL 公司)；0 至 2.4 mg 之 3-巰基-1-丙烷磺酸鈉 (MPS；HOPAX 公司)；0 至 7 mg 之硫脲 (由 Panreac Quimica Sau 製造)；以及 2 至 20 mg 之氯離子。根據上述內容製備 16 種溶液，並於表 1 中分別列出實施例 1 至 12 及比較例 13 至 16 之具體濃度。

【0033】 主體銅箔 (生銅箔) 係藉由在轉動之輥筒上電沉積而製備，該輥筒係部分地浸入上述及表 1 列出之電解液中。該輥筒係作為與陽極電極相對之陰極，使該電解液中之銅離子以連續方式沉積於該輥筒上。使用 25 至 70 A/dm^2 之電流密度並控制電解液的溫度為約 40 至 70°C，以製備具有厚度約至少 7 μm 之銅箔，例如 8 至 20 μm 。製備條件係列述於表 1 中。

【0034】表 1：電解銅箔之製備條件

	硫酸銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	明膠 (mg/L)	羥乙 基纖 維素 (mg/L)	硫脲 (mg/L)	MPS (mg/L)	氯離 子 (mg/L)	溫度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
實施例 1	320	100	3.5	1.5	1.5	1.2	20	45	50
實施例 2	320	100	3.5	1.5	0.8	1.2	20	45	50
實施例 3	320	80	3.5	1.5	0.8	1.2	20	45	30
實施例 4	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
實施例 5	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
實施例 6	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
實施例 7	320	100	3.5	3	2	1.2	20	45	50
實施例 8	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
實施例 9	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	40	60
實施例 10	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
實施例 11	260	100	0	0	0	0	2	45	50
實施例 12	320	100	3.5	1	7	2.4	15	45	50
比較例 13	320	60	3.5	1.5	0.8	1.2	20	45	25
比較例 14	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	50	70
比較例 15	320	100	3.5	1.5	3.5	2.4	15	45	50
比較例 16	320	100	3.5	3	2	1.2	20	45	50

【0035】於製造電解銅箔之後，藉由粗化處理以處理該主體銅箔之兩面。該粗化處理係於 25 至 30°C 之溫度下使用 30 至 60 A/dm² 之電流密度，且於電解液中之停留時間為 3.5 至 7 秒進行電沉積。該電解液係包括 120 至 180 g/L 之硫酸銅 (CuSO₄·5H₂O)、80 至 120 g/L 之硫酸 (H₂SO₄)、3.5 至 5.5 g/L 之氯離子以及 0 至 480 g/L 之硫酸鉻 (Cr₂(SO₄)₃)。表 2 列出 16 個實施例及比較例之粗化處理條件。

【0036】表 2：裸銅箔之粗化處理條件

	硫酸銅 (g/L)	硫酸 (g/L)	氯離子 (g/L)	硫酸鉻 (g/L)	溫度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (秒)
實施例 1	120	100	3.5	350	25	40	3.5
實施例 2	160	100	5.5	350	30	45	5.5
實施例 3	160	120	5.5	350	30	45	5.5
實施例 4	120	100	3.5	0	25	50	5
實施例 5	120	100	3.5	405	25	50	5
實施例 6	120	100	3.5	480	25	60	7
實施例 7	120	100	3.5	250	25	55	3.5
實施例 8	120	100	3.5	100	25	45	4
實施例 9	120	80	3.5	100	25	45	4
實施例 10	120	100	3.5	200	25	40	3.5
實施例 11	120	100	3.5	250	25	50	5
實施例 12	120	100	3.5	250	25	50	5
比較例 13	160	120	5.5	350	30	45	5.5
比較例 14	120	100	3.5	100	25	45	4
比較例 15	180	100	5.5	0	30	45	3.5
比較例 16	120	100	3.5	350	30	30	3.5

【0037】於粗化處理之後，該銅箔係用水沖洗，且經粗化處理之銅箔的兩面均以鉻鍍覆處理。鉻鍍覆浴係含有 1.5 g/L 之 CrO_3 。電鍍係以 5 A/dm² 執行 5 秒，同時該鉻鍍覆浴係維持在 30°C。

【0038】表 3 係列出如上所製備之數種表面處理銅箔。測定其標稱厚度 (normal thickness) 以表徵該表面處理銅箔。表面粗糙度 (Rz)、鉻含量及峰密度 (Spd) 亦可表徵該表面處理銅箔之兩面的特徵。同時，測定抗張強度 (TS) 及抗張強度下降 (TSR)，亦測定伸長率。測定用於評估該表面處理銅箔之性能的特性，例如用於鋰離子電池之性能。使用剝離強度測試評估接著性，如下文所述的測試方法，施加陽極材料至表面處理銅箔之一面。

此外，使用如下文所述之測試方法以評估活性材料塗層之均勻度。

【0039】 表 3：表面處理銅箔

	厚度 (μm)	棍筒面Rz (μm)	沉積面Rz (μm)	棍筒面之 鉛含量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	沉積面之 鉛含量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	棍筒面之 峰密度 (m^{-2})	沉積面之 峰密度 (m^{-2})	棍筒面之 剝離強度 (kg/cm)	沉積面之 剝離強度 (kg/cm)	TS (kg/mm^2)	TSa (kg/mm^2)	TSR (%)	伸長率 (%)	壓延測試 ¹	均勻度 ²
實施例1	10	1.64	1.53	52.8	52.1	534,983	513,965	0.36	0.35	45.5	42	7.7	12.5	O	O
實施例2	10	1.65	1.58	51.1	50.2	691,285	675,951	0.34	0.32	36.4	33.6	7.7	10.8	O	O
實施例3	10	1.66	1.57	51	50.3	510,367	498,526	0.35	0.33	36.5	33.8	7.4	10.7	O	O
實施例4	10	3.02	2.94	32.9	30.2	613,568	590,113	0.36	0.35	56.5	54	4.6	10.2	O	O
實施例5	10	3.12	2.96	57.8	56.5	614,099	591,875	0.41	0.4	56.3	53.6	4.8	10.1	O	O
實施例6	10	4.51	4.32	69.7	68.2	863,254	840,758	0.45	0.43	52.1	50.4	3.3	9.2	O	△
實施例7	10	3.68	3.46	46.8	44.2	530,178	511,637	0.38	0.36	48.2	43.5	9.8	9.8	O	△
實施例8	8	2.12	2.03	36.7	35.6	591,367	570,442	0.32	0.31	52.3	47.8	8.6	7.8	O	O
實施例9	8	2.13	2.04	36.8	35.9	1,079,838	1,056,682	0.34	0.33	52.5	48.1	8.4	7.7	O	△
實施例10	20	1.56	1.52	42.5	41.2	532,281	517,896	0.4	0.39	59.8	55.5	7.2	17.2	O	O
實施例11	10	3.06	2.98	49.3	48.2	615,123	597,865	0.34	0.33	58.2	29.5	49.3	8.5	X	O
實施例12	10	2.98	2.87	45.3	44.2	614,099	593,112	0.42	0.41	65.2	63.6	2.5	4.8	X	O
比較例13	10	1.64	1.57	51.2	50	467,992	449,685	0.26	0.25	36.4	33.7	7.4	10.9	O	O
比較例14	8	2.13	2.05	36.5	35.8	1,105,739	1,086,725	0.22	0.21	52.4	47.9	8.6	7.8	O	X
比較例15	10	1.68	1.54	20.5	19.2	533,127	515,968	0.25	0.24	56.5	53.9	4.6	12.3	O	O
比較例16	10	1.12	1.08	52.2	51.6	534,011	515,789	0.27	0.25	45.2	41.6	8	12.8	O	O

¹壓延測試；「O」表示無斷裂；「X」表示該表面處理銅箔斷裂。

²均勻度係評估塗佈於該表面處理銅箔上的陽極活性材料之平整度：「O」表示平整度佳；「△」表示平整度可接受；「X」表示平整度差。

【0040】上述結果顯示實施例 1 至 12 及比較例 13 至 15 中的表面處理銅箔係具有 $1.2\ \mu\text{m}$ 至 $4.6\ \mu\text{m}$ 的範圍內之受控粗糙度(Rz)。實施例 1 至 12 及比較例 15 和 16 的表面處理銅箔係具有 $490,000$ 至 $1,080,000\ \text{mm}^{-2}$ 之範圍內的峰密度 (Spd)。實施例 1 至 12 及比較例 13、14 和 16 之表面處理銅箔係具有 25 至 $70\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 的範圍內之鉻含量。由上可知，實施例 1 至 12 均符合前述範圍內之粗糙度、峰密度及鉻含量。根據剝離強度測試，實施例 1 至 12 的表面處理銅箔均具有良好的接著性，其係顯示大於 $0.3\ \text{kg}/\text{cm}$ 之剝離強度值。實施例 1 至 12 還具有至少可接受之活性材料均勻度。此外，控制 Rz 於 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $3.4\ \mu\text{m}$ 的範圍內並控制峰密度於 $490,000$ 至 $950,000\ \text{mm}^{-2}$ 的範圍內可進一步改善均勻度，例如實施例 1 至 5、8 及 10。

【0041】從表 3 之數據中亦可看出，除了將粗糙度、峰密度及鉻含量維持於上述範圍之外，如果抗張強度 (TS) 太高，高於約 $60\ \text{kg}/\text{mm}^2$ （實施例 12），或者 TSR 太高，高於約 45%（實施例 11），則壓延測試之性能不佳。

【0042】II.測試方法

【0043】壓延（壓製）測試

【0044】活性材料係使用 90 wt%之粉末形式的矽合金系活性物質（平均粒徑為 0.1 至 $10\ \mu\text{m}$ ）及 10 wt%之聚醯亞胺系接著劑進行製備。將該活性材料分散於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶劑中以形成漿料。該漿料係具有 60 wt%之液固比（60 g 之 NMP：100 g 之活性材料）。塗佈該漿料至表面處理銅箔的一部分表面上，該漿料係以每分鐘 5 公尺之速度塗佈至 $200\ \mu\text{m}$ 之厚度。之後，於設定為 140°C 之烘箱內乾燥 10 分鐘，以將該漿

料乾燥於該銅箔上。可於該銅箔塗佈有活性材料與該銅箔未塗佈活性材料之間處界定為邊界。使用壓製機壓製陽極（銅箔 + 活性材料）。該壓製機之輥的尺寸為 $\phi 250\text{mm} \times 250\text{mm}$ ，其硬度為 62 至 65°HRC，且該輥之材料係為高碳鉻軸承鋼 (SUS2)。使用 1 m/min 壓製（壓延）速度以及 3000 psi 壓力進行壓製。輸送該表面處理銅箔，使塗佈/未塗佈的銅箔之間的邊界大致上垂直於輸送方向且大致上平行於壓輥軸。因此，該壓延測試係評估該表面處理銅箔是否能承受上述壓延處理。隨著輥滾過該邊界，如果表面處理銅箔之邊界處沒有斷裂，則記錄為通過或「O」。反之，若該表面處理銅箔斷裂，則記錄為失敗或「X」。

【0045】剝離強度測試

【0046】製備具有活性材料並且如上述所壓延之陽極。於壓延之後，切割該陽極以獲得尺寸為 200 mm $\times$ 20 mm (長 $\times$ 寬) 之試樣。將 SCOTCH® MAGIC™ (3M 公司) 膠帶貼到試樣之表面上，之後使用 IMADA 之 DS2-20N 型推拉力計測量剝離強度。

【0047】抗張強度及伸長百分比

【0048】使用標準測試方法 IPC-TM-650 測定抗張強度 (TS) 及伸長百分比。切割未經退火或壓延之表面處理銅箔以獲得尺寸為 100 mm $\times$ 12.7 mm (長 $\times$ 寬) 之試樣。於室溫 (約 25°C) 下使用的 AG-I 型試驗機 (島津製作所股份有限公司) 以夾頭距離 50 mm 及十字頭速度 (crosshead speed) 50 mm/min 的條件測量該試樣之抗張強度 (TS) 及伸長百分比。

【0049】除試樣以外，剩餘抗張強度 (TSa) 之測試方法係與上述測試方法相同。用於測試剩餘抗張強度之試樣係切割該表面處理銅箔為 100 mm

× 12.7 mm（長 × 寬），之後於 140℃ 的烘箱中放置 10 分鐘而製備。該試樣從烘箱中移出後，於室溫（約 25℃）冷卻至少 5 分鐘。

【0050】抗張強度下降 TSR 係如式 I 定義：

$$\text{【0051】 } \text{TSR} = \frac{(\text{TS} - \text{TSa})}{\text{TS}} \times 100\% \quad \text{式 I}$$

【0052】鉻含量

【0053】首先，切割該表面處理銅箔為 150 mm × 150 mm 之尺寸作為試樣，以測定鉻含量。施加保護塗層至該表面處理銅箔之一面上，防止該面溶解。乾燥該保護塗層之後，進一步切割該試樣為 100 mm × 100 mm（面積 = 1 dm²）之尺寸。之後放置該試樣於盤內，並以 20 mL 之 18% 的 HCl 溶液於室溫（約 25℃）溶解十分鐘。之後，將該溶液從盤中倒入 50 mL 之容量瓶中。用水沖洗該盤，並將沖洗液加入該容量瓶中以提供 50 mL 之總體積。使用 ICP-AES 測量該溶液中鉻之含量。

【0054】粗糙度 (Rz)

【0055】使用表面粗糙度測量設備（小坂研究所株式會社；SE 1700 系列）檢測該表面處理銅箔的輪廓。使用標準測試方法 JIS B 0601-1994 獲得 Rz。

【0056】峰密度 (Spd)

【0057】表面處理銅箔的峰密度 (Spd) 係根據 ISO 25178-2:2012 使用雷射顯微鏡（由 Olympus 製造，LEXT OLS5000-SAF）之表面紋理分析進行測量。使用下述條件。

【0058】光源：波長為 405 nm。

【0059】物鏡：50X (MPLAPON-100xLEXT)。

【0060】 光學變焦：1.0x。

【0061】 面積：129 μm × 129 μm。

【0062】 解析度：595 像素 × 595 像素。

【0063】 條件：自動移除傾斜。

【0064】 濾波器：S 濾波器 =1 μm，L 濾波器=100 μm。

【0065】 空氣溫度：24 ± 3℃

【0066】 相對濕度：63 ± 3%。

【0067】 均勻度

【0068】 均勻度係評估塗佈於該表面處理銅箔上的活性材料之平整度。如壓延（壓製）測試中所述之製法製備一陽極，其具有活性材料及該表面處理銅箔。於壓延製程之後，從該陽極之塗佈區域切割尺寸為 25 × 5 cm 的陽極條，並進一步從該陽極條中切割五個樣品片，且每一樣品片之尺寸為 5 × 5 cm。之後，藉由式 III 測定重量偏差：

重量偏差百分比 = $\frac{(\text{最大重量}-\text{最小重量})}{\text{平均重量}} \times 100\%$ 。 式 III

均勻度的等級係分配如表 4 所示。

【0069】 表 4：均勻度等級

重量偏差	均勻度
<3%	O（佳）
3%至 5%	Δ（可接受）
>5%	X（差）

【0070】 本文中所用之術語「包含」或「包括」係關於所要求保護的發明必要的組成物、方法及其各自組分，惟其允許包含未指定之元素，無

論該元素是否必要。

【0071】本文中所用之術語「主要由...組成」係指特定具體實施態樣所需之元件。該術語係允許實質上不影響本發明所要求保護之具體實施態樣的基本及新穎或功能特徵的元件之存在。

【0072】術語「由...組成」係指本文揭示之組成物、方法及其各自組分，其係不包含任何於該具體實施態樣之描述中未記載之元件。

【0073】如本說明書及申請專利範圍中所用，除非上下文中另外明確指出，否則單數形式「一」及「該」係包括複數形式。因此，舉例而言，關於「該方法」之描述係包括一種或多種方法，及/或本文所述類型的步驟和/或在閱讀本發明等之後，對於所屬領域具有通常知識者而言是顯而易見的步驟。同樣，除非上下文另外明確指出，否則詞語「或」係旨在包括「及」。

【0074】除了操作的實施例或另外說明以外，在所有情況下，本文中用以表示成分數量及反應條件的數字應理解為皆以術語「約」修飾。術語「約」表示所述數值的 $\pm 5\%$ （例如， $\pm 4\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$ ）。

【0075】若提供一數值範圍，則介於該範圍之上限與下限之間的每一數值且包括該範圍之上限及下限，係視為於本文中揭露。應理解，本文中引述之任何數值範圍係意圖包括該範圍所涵蓋之所有子範圍。例如，「1 至 10」之範圍係旨在包括界於所載之最小值 1 與最大值 10 之間的全部子範圍且包括該最小值及最大值；換言之，具有等於或大於 1 之最小值以及等於或小於 10 之最大值。因為所揭露之數值範圍為連續者，故其係包括界於該最小值與最大值之間的每一個值。除非另外明確指出，否則本說明書所指之各種數值範圍係為近似值。

【0076】除非本文另外定義，否則與本案結合使用之科技術語應具有與所屬技術領域中具通常知識者所一般理解之意。再者，除非文中另有要求，否則單數之術語應包括複數，且複數之術語應包括單數。

【0077】應理解，本發明並不限於本文所述之特定方法、方案及試劑等，因此可能有所變化。本文所用之術語係僅用於描述特定具體實施態樣之目的，且不試圖限制本發明之範疇，該範疇僅為申請專利範圍所界定。

【0078】本文中揭露之任何包括 ASTM、JIS 方法的專利、專利申請案及出版物係藉由引用而明確併入本文以作描述及揭露目的之用，例如，此等出版物中描述之方法可與本發明結合使用。此等出版物僅因為其在本申請案之申請日之前公開而提供。這方面之任何內容皆不應理解為承認本發明人無權憑藉先前之發明或出於任何其它原因而先於此等揭露。所有關於日期之敘述或對此等文件內容之陳述係基於申請人可獲得之訊息，而不構成對該等日期或此等文件內容之正確性的承認。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種表面處理銅箔，係包含：

銅箔，係具有第一面及相反之第二面，以及

兩層處理層，該兩層處理層之一者係設置於該第一面，該兩層處理層之另一者係設置於該第二面，且每一處理層係提供一處理面，

其中，該處理面係具有 $1.2\ \mu\text{m}$ 至 $4.6\ \mu\text{m}$ 的範圍內之十點平均粗糙度 R_z 以及 $490,000$ 至 $1,080,000\ \text{mm}^{-2}$ 的範圍內之峰密度 (Spd)，以及

其中，每一處理層中的鉻含量係為 25 至 $70\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 之範圍。

【請求項2】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，該處理面係具有 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $3.4\ \mu\text{m}$ 的範圍內之十點平均粗糙度 R_z 。

【請求項3】 如請求項第 2 項所述之表面處理銅箔，其中，該處理面係具有 $490,000$ 至 $950,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd。

【請求項4】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，該處理面係具有 $490,000$ 至 $950,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd。

【請求項5】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，該處理面係具有 $490,000$ 至 $900,000\ \text{mm}^{-2}$ 之 Spd。

【請求項6】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，每一該處理層中的鉻含量係為 25 至 $60\ \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 。

【請求項7】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，進一步具有 $36\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 至 $60\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 的範圍內之抗張強度 (TS) 以及低於 45% 之抗張強度下降 (TSR)，其中，該 TSR 係定義為：

$$TSR = \frac{(TS - TSa)}{TS} \times 100\% ;$$

其中，該 TSa 係為該表面處理銅箔於 140 °C 退火 10 分鐘後之剩餘抗張強度。

【請求項8】 如請求項第 7 項所述之表面處理銅箔，其中，該表面處理銅箔係具有低於 10% 之 TSR。

【請求項9】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，每一處理層係包括粗化粒子層及防鏽層。

【請求項10】 如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔，其中，該銅箔係為電解銅箔。

【請求項11】 一種鋰離子二次電池，係包含如請求項第 1 項所述之表面處理銅箔以及塗佈於該處理面之至少一部分的活性材料。

【請求項12】 如請求項第 11 項所述之鋰離子二次電池，其中，該銅箔係為具有相當於該第一面之輓筒面以及相當於該第二面之沉積面的電解銅箔。

【請求項13】 如請求項第 12 項所述之鋰離子二次電池，其中，該活性材料僅塗佈於接近該銅箔之沉積面的處理面上。

【請求項14】 如請求項第 11 項所述之鋰離子二次電池，其係配置為疊片式電池。

【請求項15】 如請求項第 11 項所述之鋰離子二次電池，其係配置為鈕扣型電池。