

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 5월 27일 (27.05.2021)



(10) 국제공개번호
WO 2021/101177 A1

(51) 국제특허분류:

C25D 1/04 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) *C23C 22/24* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/015966

(22) 국제출원일: 2020년 11월 13일 (13.11.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0150119 2019년 11월 21일 (21.11.2019) KR

(71) 출원인: 에스케이넥실리스 주식회사 (SK NEXILIS CO., LTD.) [KR/KR]; 56137 전라북도 정읍시 북면 3산단2길 2, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: 김선화 (JIN, Shan Hua); 56137 전라북도 정읍시 북면 3산단2길 2, Jeollabuk-do (KR). 이안나 (LEE, An Na); 56137 전라북도 정읍시 북면 3산단2길 2, Jeollabuk-do (KR). 김승민 (KIM, Seung Min); 56137 전라북도 정읍시 북면 3산단2길 2, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천문 (ASTRAN INT'L IP GROUP); 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

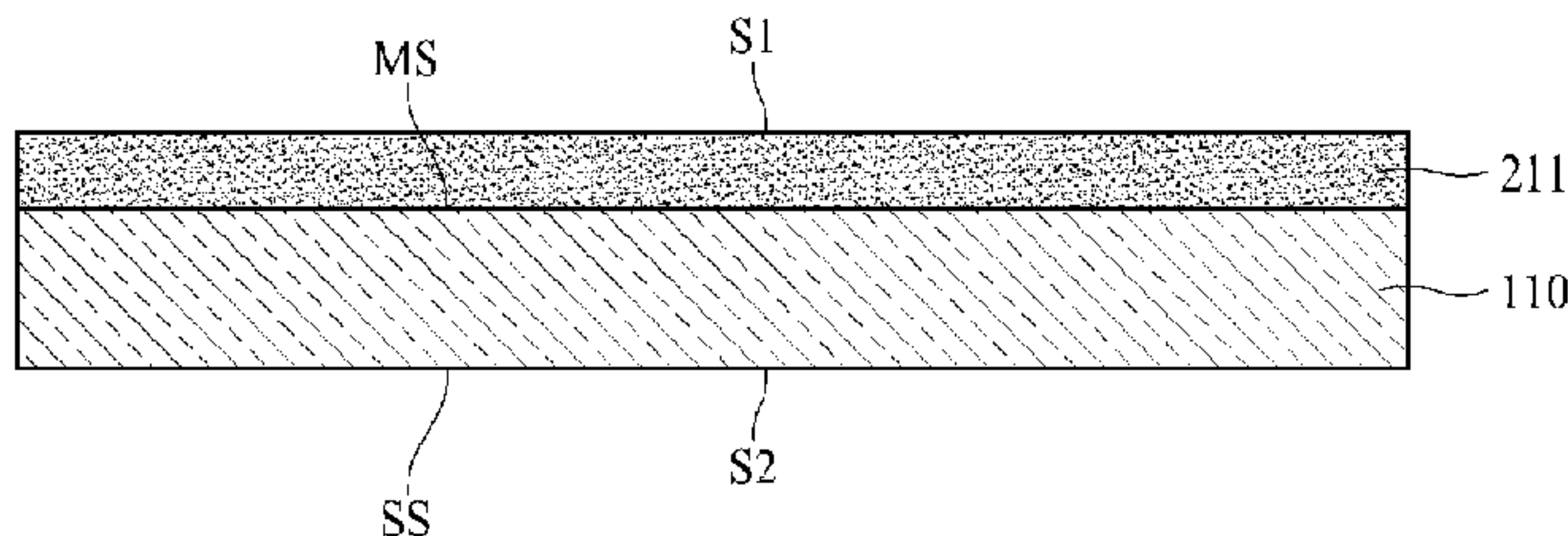
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: COPPER FOIL WITH ANTI-WRINKLE PROPERTY, ELECTRODE COMPRISING SAME, SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 주름 발생이 방지된 동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법

101



(57) Abstract: Provided in one embodiment of the present invention is a copper foil, which comprises a copper layer having a matte surface and a shiny surface, and an anticorrosive film arranged on the copper layer, and has a residual stress of 0.5-25 MPa on the basis of the absolute value thereof, wherein the copper layer comprises copper and carbon (C), the amount of carbon (C) in the copper layer is 2-20 ppm, the copper layer has a plane (111), a plane (200), a plane (220) and a plane (311) including crystalline particles, the ratio of the diffraction intensity of the plane (220) to the sum of the diffraction intensities of the plane (111), the plane (200), the plane (220) and the plane (311) is 10-40%, and the crystalline particles of the plane (220) have an average particle size of 70-120 nm at room temperature.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예는, 매트면 및 샤이니면을 갖는 구리층; 및 상기 구리층 상에 배치된 방청막; 을 포함하고, 절대값 기준으로 0.5 내지 25 Mpa의 잔류응력(residual stress)을 가지며, 상기 구리층은, 구리; 및 탄소(C); 를 포함하고, 상기 구리층에 있어서, 대한 상기 탄소(C)의 함량은 2 내지 20 ppm 이고, 상기 구리층은 결정질(crystalline) 입자로 포함하는 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면을 가지며, 상기 (111)면, 상기 (200)면, 상기 (220)면 및 상기 (311)면의 회절강도의 합 중에서 상기 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40% 이고, 상온에서 상기 (220)면의 상기 결정질 입자는 70 내지 120 nm의 평균 입자크기를 가지는, 동박을 제공한다.

WO 2021/101177 A1

명세서

발명의 명칭: 주름 발생이 방지된 동박, 그것을 포함하는 전극,
그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 주름 또는 말림(curl)의 발생이 방지된 동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지로 바꾸어 저장하였다가 전기가 필요할 때 화학 에너지를 다시 전기 에너지로 변환시킴으로써 전기를 발생시키는 에너지 변환 기기의 일종이다. 이차전지는 재충전이 가능하다는 점에서 충전식 전지(rechargeable battery)로도 지칭된다.
- [3] 이러한 이차전지 중 리튬 이차전지는 높은 작동전압, 높은 에너지 밀도 및 우수한 수명 특성을 갖는다. 최근, 스마트폰, 노트북 등 휴대용 전자 기기의 사용 증가 및 전기 자동차의 상용화에 따라, 리튬 이차전지의 수요가 급증하고 있다. 이러한 이차전지는 동박으로 이루어진 음극 집전체를 포함하는데, 동박들 중, 전해 동박이 이차전지의 음극 집전체로 널리 사용되고 있다. 이차전지에 대한 수용 증가와 더불어, 고용량, 고효율 및 고품질의 이차전지에 대한 수요가 증가함에 따라, 이차전지의 특성을 향상시킬 수 있는 동박이 요구되고 있다. 특히, 이차전지의 고용량화 및 안정적인 용량 유지를 담보할 수 있는 동박이 요구되고 있다.
- [4] 한편, 동박의 두께가 얇을수록 동일 공간에 포함될 수 있는 활물질의 양이 증가하고, 집전체수가 증가될 수 있어 이차전지의 용량이 증가될 수 있다. 그러나, 동박이 얇을수록 말림(curl)이 발생되어, 동박의 권취시 에지(Edge)부 말림으로 인한 동박의 찢김 또는 주름(wrinkle)과 같은 불량 발생하기 때문에 극박막(very thin film) 형태의 동박을 제조하는데 어려움이 있다. 따라서, 매우 얇은 두께를 갖는 동박의 제조를 위해, 동박의 말림(Curl)이 방지되어야 한다.
- [5] 한편, 음극 집전체로 사용되는 전해 동박은 약 30 내지 40kgf/mm² 정도의 인장강도를 갖는데, 고용량 리튬 이차전지 제조를 위해, 고용량 특성을 갖는 금속계 또는 복합계 활물질이 최근 각광받고 있다. 금속계 또는 복합계 활물질은 충방전 과정에서 부피팽창이 심하기 때문에, 동박이 활물질의 부피 팽창에 대응할 수 있어야 한다.
- [6] 이러한 점들을 고려할 때, 동박의 제조 과정뿐 아니라 동박을 이용한 이차전지용 전극 또는 이차전지의 제조과정에서 동박에서 말림(Curl), 주름 또는 찢김이 발생하지 않아야 한다. 특히, 롤투롤(Roll to Roll, RTR) 공정에 의한 동박 또는 동박을 이용한 이차전지용 전극의 제조과정에서, 권취 과정 또는 활물질의 코팅과정에서 동박이 찢어지는 등의 불량이 발생하지 않아야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 위와 같은 요구를 만족할 수 있는 동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 동박의 제조방법에 관한 것이다.
- [8] 본 발명의 일 실시예는 얇은 두께를 가지더라도, 제조 과정에서 말림, 주름 또는 찢김이 발생되지 않는 동박을 제공하고자 한다. 또한, 본 발명의 일 실시예는, 동박을 이용한 이차전지용 전극 또는 이차전지의 제조 과정에서 말림, 주름 또는 찢김이 발생되지 않는 동박을 제공하고자 한다.
- [9] 본 발명의 다른 일 실시예는 이러한 동박을 포함하는 이차전지용 전극, 및 이러한 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.
- [10] 본 발명의 또 다른 일 실시예는, 말림, 주름 또는 찢김의 발생이 방지된 동박의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [11] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 일 실시예는 동박을 구성하는 구리층의 결정배향성을 제어하여, 동박의 말림(Curl)현상을 제어하고자 한다. 또한, 동박 내부의 잔류응력을 감소시킴으로써, 동박에서 말림(Curl)이 발생하는 것을 최대한 억제하고자 한다.
- [13] 이를 위해 본 발명의 일 실시예는, 매트면 및 샤이니면을 갖는 구리층; 및 상기 구리층 상에 배치된 방청막;을 포함하고, 절대값 기준으로 0.5 내지 25 Mpa의 잔류응력(residual stress)을 가지며, 상기 구리층은, 구리; 및 탄소(C);를 포함하고, 상기 구리층에 있어서, 상기 탄소(C)의 함량은 2 내지 20 ppm 이고, 상기 구리층은 결정질(crystalline) 입자를 포함하는 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면을 가지며, 상기 (111)면, 상기 (200)면, 상기 (220)면 및 상기 (311)면의 회절강도의 합 중에서 상기 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40%이고, 상온에서 상기 (220)면의 상기 결정질 입자는 70 내지 120 nm의 평균 입자크기를 가지는, 동박을 제공한다.
- [14] 상기 잔류응력은 상기 (111)면, 상기 (200)면, 상기 (220)면 및 상기 (311)면 중 적어도 하나에 대하여 측정된 것이다.
- [15] 상기 잔류응력은 상기 (200)면에 대하여 측정된 것이다.
- [16] 130 °C에서 30분 열처리 후, 2 내지 20%의 연신율을 갖는다.
- [17] 상기 동박은, 상기 매트면 방향의 제1 면 및 상기 샤이니면 방향의 제2면을 가지며, 상기 제1 면과 상기 제2 면의 표면조도 Ra 차이가 0.5 μ m 이하이다.
- [18] 또한, 상기 동박은, 상기 매트면 방향의 제1 면 및 상기 샤이니면 방향의 제2면을 가지며, 상기 제1 면과 상기 제2 면의 표면조도 Rz JIS 차이가 0.5 μ m 이하이다.

- [19] 상기 동박은 2 내지 20 μ m의 두께를 갖는다.
- [20] 상기 방청막은 크롬, 실란 화합물 및 질소 화합물 중 적어도 하나를 포함한다.
- [21] 본 발명의 다른 일 실시예는, 상기의 동박; 및 상기 동박의 적어도 일면에 배치된 활물질층;을 포함하는 이차전지용 전극을 제공한다.
- [22] 본 발명의 다른 일 실시예는, 양극(cathode); 상기 양극과 대향 배치된 음극(anode); 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되어 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator);을 포함하고, 상기 음극은, 상기 동박 및 상기 동박 상에 배치된 활물질층을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [23] 본 발명의 다른 일 실시예는, 구리 이온을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 30 내지 70 ASD(A/dm²)의 전류밀도로 통전시켜 구리층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 전해액은, 70 내지 100 g/L의 구리 이온; 70 내지 150 g/L의 황산; 1 내지 45 ppm의 염소(Cl); 0.6 g/L 이하의 비소(As) 이온; 0.01 내지 0.1 ml/L의 과산화수소; 및 유기 첨가제;를 포함하며, 상기 유기 첨가제는 광택제(A 성분), 감속제(B 성분), 레벨링제(C 성분) 및 조도 조절제(D 성분) 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 광택제(A 성분)는 술폰산 또는 그 금속염을 포함하고, 상기 감속제(B 성분)는 비이온성 수용성 고분자를 포함하고, 상기 레벨링제(C 성분)는 질소(N) 및 황(S) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 조도 조절제(D 성분)는 질소 함유 헥테로고리 4급 암모늄염 또는 그 유도체를 포함하는, 동박의 제조방법을 제공한다.
- [24] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리범위를 제한하지 않는다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박을 구성하는 구리층의 결정배향성이 제어되고, 동박 내부의 잔류응력이 감소되어, 동박의 말림(Curl)이 감소된다. 이에 따라, 동박의 제조 과정에서 말림, 주름 또는 찢김이 발생이 방지된다. 또한, 이러한 동박이 사용되는 경우 이차전지용 전극 또는 이차전지의 제조 과정에서 동박의 말림, 주름 또는 찢김이 방지된다.

도면의 간단한 설명

- [26] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.
- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 동박의 개략적인 단면도이다.
- [28] 도 2는 오제 전자(Auger electron)의 발생을 설명하는 개략도이다.
- [29] 도 3은 동박의 XRD 그래프에 대한 예시이다.
- [30] 도 4는 동박 내부의 잔류응력에 대한 XRD 그래프의 예시이다.

- [31] 도 5은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 동박의 개략적인 단면도이다.
- [32] 도 6는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 개략적인 단면도이다.
- [33] 도 7는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 개략적인 단면도이다.
- [34] 도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지의 개략적인 단면도이다.
- [35] 도 9은 도 3에 도시된 동박의 제조 공정에 대한 개략도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.
- [37] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물 범위 내의 변경과 변형을 모두 포함한다.
- [38] 본 발명의 실시예들을 설명하기 위해 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로, 본 발명이 도면에 도시된 사항에 의해 한정되는 것은 아니다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 구성 요소는 동일 참조 부호로 지칭될 수 있다.
- [39] 본 명세서에서 언급된 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이라는 표현이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소가 단수로 표현된 경우, 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함한다. 또한, 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석된다.
- [40] 위치 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~상에', '~상부에', '~하부에', '~옆에' 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이라는 표현이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수 있다.
- [41] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간적 선후 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이라는 표현이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우가 포함될 수 있다.
- [42] 다양한 구성요소들을 서술하기 위해, '제1', '제2' 등과 같은 표현이 사용되지만, 이들 구성요소들은 이러한 용어에 의해 제한되지 않는다. 이러한 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있다.
- [43] "적어도 하나"의 용어는 하나 이상의 관련 항목으로부터 제시 가능한 모든 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [44] 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하고, 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관 관계로 함께

실시될 수도 있다.

[45] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 동박(101)의 개략적인 단면도이다.

[46] 본 발명의 일 실시예에 따른 동박(101)은 구리층(110)을 포함한다. 구리층(110)은 매트면(matte surface)(MS) 및 그 반대편의 샤이니면(shiny surface)(SS)을 갖는다.

[47] 구리층(110)은, 예를 들어, 전기 도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있다(도 9 참조). 이 때, 샤이니면(SS)은 전기 도금 과정에서 회전 음극드럼과 접촉하였던 면을 지칭하고, 매트면(MS)은 샤이니면(SS)의 반대 편 면을 지칭한다.

[48] 일반적으로 샤이니면(SS)은 매트면(MS)에 비해 낮은 표면조도를 갖는다. 그러나, 본 발명의 일 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며 샤이니면(SS)의 표면조도가 매트면(MS)의 표면조도와 동일하거나 더 높을 수도 있다. 예를 들어, 구리층(110)의 제조에 사용되는 회전 음극드럼(12)(도 9 참조)의 연마 정도에 따라, 샤이니면(SS)의 표면조도는 매트면(MS)의 표면조도(Rz JIS)보다 낮을 수도 있고 높을 수도 있다. 회전 음극드럼(12)의 표면은 #800 ~ #3000 범위의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시에 의해 연마될 수 있다.

[49] 도 1을 참조하면, 동박(101)은 구리층(110) 상에 배치된 방청막(211)을 포함한다. 방청막(211)은 생략될 수도 있다.

[50] 방청막(211)은 구리층(110)의 매트면(MS) 및 샤이니면(SS) 중 적어도 하나에 배치될 수 있다. 도 1을 참조하면, 방청막(211)이 매트면(MS)에 배치된다. 그러나, 본 발명의 일 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 방청막(211)이 샤이니면(SS)에만 배치될 수도 있고, 매트면(MS)과 샤이니면(SS) 모두에 배치될 수도 있다.

[51] 방청막(211)은 구리층(110)을 보호하여, 보존 또는 유통 과정에서 구리층(110)이 산화되거나 변질되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 방청막(211)을 보호층이라고도 한다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 방청막(211)은 크롬(Cr), 실란 화합물 및 질소 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[53] 예를 들어, 크롬(Cr)을 포함하는 방청액, 즉, 크롬산 화합물을 포함하는 방청액에 의하여 방청막(211)이 만들어질 수 있다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)은 구리층(110)을 기준으로 매트면(MS) 방향의 표면인 제1 면(S1) 및 샤이니면(SS) 방향의 표면인 제2 면(S2)을 갖는다. 도 1을 참조하면, 동박(101)의 제1 면(S1)은 방청막(211)의 표면이며, 제2 면(S2)은 샤이니면(SS)이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 방청막(211)은 생략될 수도 있으며, 방청막(211)이 생략되는 경우, 구리층(110)의 매트면(MS)이 동박(101)의 제1 면(S1)이 된다.

[55] 구리층(110)은 구리(Cu) 및 비구리 성분(non-copper element)으로 탄소(C)를 포함한다. 비구리 성분(non-copper element)은 구리층(110)에 포함된 구리 이외의

성분이라는 점에서 불순물이라고도 할 수 있다. 탄소(C)는 각종 유기 첨가제 및 유기 첨가제의 분해물, 유기 불순물에 의해서 유래된다.

[56] 구리층(110)의 탄소(C) 함량은 2 내지 20 ppm 이다. 탄소(C)의 함량이 2 ppm 미만인 경우, 결정립 조대화 경향이 적어지고, 말림(Curl) 현상이 증가하게 된다. 반면, 탄소(C)의 함량이 20 ppm 초과인 경우, 탄소(C)를 포함한 유기 첨가제를 과량으로 사용한 것으로, 과도한 불순물에 의한 동박 내부의 결함이 증가하고, 불균일한 내부 에너지에 의해 잔류응력이 증가하게 된다. 따라서, 구리층(110)의 인장강도, 연신율 및 전기 전도성이 저하될 수 있다.

[57] 동박(100)의 구리층(110)에 포함된 탄소(c)의 함량은 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy: AES)에 의해 측정될 수 있다.

[58]

[59] 도 2는 오제 전자(Auger electron)의 발생을 설명하는 개략도이다.

[60] 오제 효과는 원자나 이온에서 방출되는 전자로 인해 다른 전자가 방출되는 물리적 현상을 말한다. 이때 발생하는 두 번째 방출전자를 오제 전자(Auger electron)라고 한다.

[61] 원자의 안쪽 준위(1s)에서 전자(E1) 하나가 제거되어 빈자리를 남게 되면, 높은 준위(2s)의 전자(E2) 하나가 빈자리를 채우게 되면서 높은 준위(2s)와 빈자리의 준위 차이만큼의 에너지가 발생한다. 이와 같이 발생된 에너지는 광자의 형태로 방출되거나 두 번째 전자를 추가로 방출하는 데 사용된다.

[62] 이와 같이 방출된 에너지가 두 번째 방출하는데 사용되어, 두 번째 전자가 원자 밖으로 방출되는 현상이 오제 효과이며, 이 때 방출된 전자를 오제 전자(EAuger)라고 한다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 오제 전자 분광법(AES)에 따라, 아르곤(Ar) 이온빔이 시료에 조사되어 시료가 식각되면서 방출되는 오제 전자(Auger electron)를 분석하여 원자의 함량을 검출한다.

[64] 구체적으로, 동박(100)을 절단하여 2cmX2cm의 측정용 샘플을 제조하고, 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy: AES)용 기기인 PHI700 (ULVAC-PHI, INC.)을 이용하여 샘플의 표면으로부터 원자의 개수들을 측정할 수 있다. 분석 조건은 다음과 같다.

[65] - 전자 에너지 분석기(Electron Energy Analyzer): CMA(Cylindrical Mirror Analyzer)

[66] - 전자빔 에너지(Electron Beam Energy): 5 KeV

[67] - 타겟 전류(Target Current): 10 nA

[68] - 틸트(Tilt): 30 degrees

[69] - 스퍼터링 식각율(Sputtering Etching Rate): SiO₂ 기준 133 Å/min (3 KV의 아르곤 이온빔)

[70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)은 결정면을 가지며, 구리층(110)의 결정면인 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면의

회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40%이다.

- [71] 보다 구체적으로, 구리층(110)은 복수의 결정면을 가지며, 결정면은 밀러 지수(Miller Index)를 이용하여 표현될 수 있다. 구체적으로, 구리층(110)의 결정면은 (hkl)면으로 표시될 수 있다. 이러한 결정면들은 각각 회절강도를 가지며, 결정면들의 회절강도는 X-선 회절(XRD)을 이용하여 측정 또는 계산될 수 있다.
- [72] 이하, 도 3을 참조하여, 동박(101)을 구성하는 구리층(110)의 결정면들의 회절강도를 측정 및 산출하는 방법을 설명한다.
- [73] 도 3은 동박의 XRD 그래프에 대한 예시이다. 보다 구체적으로, 도 3은 동박(101)을 구성하는 구리층(110)의 XRD 그래프이다. 도 3의 피크는 각각 결정면에 대응된다.
- [74] 회절강도 측정을 위해, 먼저, 30° 내지 95°의 회절각(2θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)에 의해, n개의 결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프를 구한다[Target: Copper K alpha 1, 2θ interval: 0.01°, 2θ scan speed: 3°/min]. 도 3을 참조하면, 구리층(110)에서 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면에 해당하는 4개의 피크를 포함하는 XRD 그래프가 얻어진다. 이 경우, n은 4이다.
- [75] 다음, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구한다.
- [76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)의 결정면인 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중에서 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율을 다음 식 1에 의하여 산출한다.
- [77] [식 1]
- [78] (hkl)면의 회절강도 비율 = $100 * I(hkl) / \{I(111) + I(200) + I(220) + I(311)\}$
- [79] (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합에 대한 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10% 미만이면, 구리층(110)에서 (111)면 및 (200)면의 성장이 상대적으로 높아져 (111)면 및 (200)면이 우선 배향되고, 그에 따라 구리층(110)의 결정조직이 지나치게 미세하게 되며, 불순물의 혼입도 증가하게 된다. 그 결과, 동박(101)의 잔류응력이 증가되어 동박(101)에서 말림(Curl)의 발생이 증가할 수 있다.
- [80] (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합에 대한 (220)면의 회절강도의 비율이 40%를 초과하면, 구리층(110)에서 (111)면 및 (200)면의 성장이 상대적으로 작아져 구리층(110)의 미세결정조직이 줄어들며, 그에 따라 동박(101)의 강도가 낮아진다.
- [81] 이에, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)의 결정구조에 있어서 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40%의 범위로 조정된다.
- [82] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)의 결정배향성을 제어하여, 동박(101)의 말림(curl)을 방지할 수 있고, 그에 따라 동박(101)에서 주름이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

- [83] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)의 구리층(110)은 결정성을 가지며, 구리층(110)의 각 결정면 (hkl)은 결정질(crystalline) 입자를 포함한다. 다시 말해, 구리층(110)이 결정질(crystalline) 입자를 포함하고, 구리층(110)의 결정성에 따라 구리층(110)을 포함하는 동박(101)의 물리적, 기계적 특성이 달라질 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 결정질(crystalline) 입자는 특정 다면체의 외형을 가지거나, 또는 특정 다면체의 외형을 가지고 있지 않더라도 원자의 주기적인 배열로 이루어진 결정 격자에 의해 X선 회절 현상이 확인될 수 있는 입자를 모두 포함한다.
- [85] 구리층(110)에 포함된 결정질(crystalline) 입자는, 70 내지 120 nm의 평균 입자크기를 갖는다. 보다 구체적으로, 구리층(110)을 두께 방향으로 절단한 구리층(110)의 단면에 걸쳐, 결정질(crystalline) 입자의 평균 입자크기는 70 내지 120 nm 이다.
- [86] 구리층(110)에 포함된 결정질(crystalline) 입자의 평균 입자크기는, 상기 설명한 X선 회절법(XRD)을 이용하여 측정 또는 계산될 수 있다. 결정질(crystalline) 입자의 평균 입자크기는, 각 결정면들의 XRD 피크 값의 반가폭을 적용하여 계산될 수 있다.
- [87] 반가폭이란, 두 개의 물리적 양의 관계를 그래프로 나타낼 경우, 그래프의 형태가 피크를 이룰 때, 피크의 세로축의 값이 피크의 최대값의 반이 되는 곳의 가로축의 폭을 말한다.
- [88] 구리층(110)에 포함된 결정질 입자가 미세하고, 그 평균 입자크기가 작은 경우, 동박(100)이 고강도를 가질 수 있다. 결정질 입자의 평균 입자크기와 관련하여, 전해액에 첨가된 유기 첨가제로부터 유래된 질소(N) 또는 황(S)성분은 구리층(110)의 결정립 구조에 공석되어, 열처리 후에도 구리층(110)에 포함된 결정질 입자의 평균 입자크기가 커지지 않도록 하는 핀(pin) 효과를 나타낸다.
- [89] 예를 들어, 전해액을 이용한 전해 도금에 의해 구리층(110)이 제조될 때, 전해액에 질소(N) 및 황(S) 중 적어도 하나를 포함하는 사슬 형태 또는 고리 형태의 유기물 중 적어도 1종이 첨가되는 경우, 유기물의 원소들이 구리층(110)에 공석(incorporation)된다. 이와 같이 공석된 원소들은 구리층(110)의 비구리 성분, 즉, 불순물이 된다. 이러한 비구리 성분은, 전해 도금에 의한 구리층(110)의 형성 과정에서 구리 성분이 미세하게 전착되도록 하며, 그에 따라, 작은 결정립으로 이루어진 구리층(110) 및 동박(100)이 형성되도록 한다. 이러한 동박(100)은 고강도 특성을 가질 수 있다.
- [90] 상온에서 구리층(110)에 포함된 결정질 입자의 평균 입자크기가 70 nm 미만인 경우, 상대적으로 (111)면, (200)면의 성장이 상대적으로 높아져 (111)면 및 (200)이 우선 배향되고, 그에 따라 구리층(110)의 결정조직이 지나치게 미세하게 되며, 불순물의 혼입도 증가하게 된다. 그 결과, 동박(101)의 잔류응력이 증가되어 동박(101)에서 말림(Curl)의 발생이 증가할 수 있다. 반면, 구리층(110)에 포함된 결정질 입자의 평균 입자크기가 120 nm를 초과하는 경우,

구리층(110)의 미세 결정 조직이 줄어들며, 동박(100)의 고강도 구현이 어려워진다.

- [91] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)은 절대값 기준으로 0.5 내지 25Mpa의 잔류응력(residual stress)을 갖는다.
- [92] 잔류응력은 물체에 외력이 가해지지 않았음에도 불구하고, 물체 내부에 잔존하는 응력이다. 잔류응력은 가공되거나 열처리된 물체의 내부에 생성된 응력으로, 물체의 처리 이력에 따라 인장 응력 또는 압축 응력이 물체에 잔존할 수 있다. 이러한 잔류응력은 물체를 파괴시키거나 손상시키는 원인이 될 수도 있다.
- [93] 절대값 기준으로 동박(101)이 큰 잔류응력을 갖는 경우, 동박의 말림(Curl)이 심해진다. 말림(Curl) 현상은 박막 형태의 동박에서 심하게 발행하기 때문에, 박막 형태의 동박 제조시 특히 말림(curl) 현상을 제어하는 것이 중요하다.
- [94] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박의 잔류응력을 조정함으로써 동박의 말림(Curl)을 방지한다.
- [95] 구체적으로, 잔류응력이 양수이면 인장응력이, 음수이면 압축응력이 동박(101)에 존재하는 것을 의미한다. 동박(101)의 제조과정에서 사용된 유기 첨가제의 구성에 따라 동박은 인장응력 혹은 압축응력 형태의 잔류응력을 가질 수 있다.
- [96] 동박(101)의 잔류응력이 0.5Mpa 미만이면, 구리층(110) 형성을 위한 전착 과정에서 결정단면의 불균일로 인해 동박(101)의 표면이 거칠어질 수 있다. 이 경우, 동박(101)을 이용한 이차전지용 전극의 제조과정에서 동박(101)의 표면에서 활물질이 균일하게 코팅되지 않을 수 있으며, 이차전지의 충방전 용량 유지율 또는 안정성이 저하될 수 있다.
- [97] 동박(101)을 구성하는 구리층(110)을 제조하기 위한 도금 공정 중 수소의 부분적인 공석(incorporation) 또는 결정립의 자가성장 등에 의해 동박(101)은 절대값 기준으로 0.5Mpa 이상의 잔류응력을 가질 수 있다. 동박(101)의 잔류응력의 절대값이 25Mpa를 초과하면 이차전지의 제조공정에서 동박(101)에 말림(curl) 또는 주름이 등 발생할 수 있어, 작업성이 저하되며 이차전지의 불량률이 증가된다.
- [98] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)의 잔류응력이 절대값 기준으로 0.5 내지 25Mpa의 범위가 되도록 한다. 이를 위해 구리층(110)의 결정배향 성이 조정될 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)의 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면 회절 강도의 차지 비율이 10 내지 40%이 되도록 하여, 동박(101)의 잔류응력이 절대값 기준으로 0.5 내지 25Mpa의 범위가 되도록 한다.
- [99] 동박(101)의 잔류응력은 구리층(110)의 결정면 중 적어도 하나에서 측정될 수 있다. 즉, 구리층(110)의 결정면 중 적어도 하나에서 측정된 잔류응력을 동박(101)의 잔류응력이라고 할 수 있다. 예를 들어, 동박(101)의 잔류응력은

구리층(110)의 결정면 중 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면 중 적어도 한 면에서 측정될 수 있다. 즉, (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면 중 적어도 한 면에 대하여 측정된 잔류응력이 동박(101)의 잔류응력이 될 수 있다.

[100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 잔류응력 측정기에 의해 동박(101)의 잔류응력이 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 구리층(110)의 결정면에 대한 X-선 회절(XRD)를 이용하는 잔류응력 측정기에 의해 구리층(110) 각 결정면의 잔류응력이 측정될 수 있다.

[101] 예를 들어, X-선 회절(XRD) 잔류응력 측정기인 Bruker社의 D8 DISCOVER™에 의해 동박(101)의 잔류응력이 측정될 수 있다. 이 때, X-선 회절 분석 조건은 다음과 같이 설정될 수 있다.

[102] Target: 3kW x-ray tube with Cu target

[103] 출력: 40kV, 40mA

[104] 파장: 1.5406Å

[105] 측정범위: 30 ~ 100 degree

[106] scan axis: Theta-2Theta

[107] scan speed: 2deg/min

[108] 도 4는 동박 내부의 잔류응력에 대한 XRD 그래프의 예시이다. 도 4는 특히 구리층(110)의 (200)면의 잔류응력 측정을 위한 XRD 결과를 도시하고 있다.

[109] 잔류응력 측정시 구리의 결정면 중 어느 하나를 선정하여 2θ 값은 고정하고, θ 값만 360°로 돌려가면서 측정한다. 구리층(110)의 4개의 주 결정면인 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면에 대하여 각각 잔류응력이 측정될 수 있다.

[110] 특히, XRD 그래프에 있어서, 강도(intensity)는 낮지만 해상도(resolution)가 좋은 결정면의 잔류응력을 측정하여, 그 측정값을 동박(101)의 잔류응력으로 판정할 수 있다. 예컨대, 구리층(110)의 (200)면은 고각(高角)에서 우수한 측정 해상도(resolution)를 가지며, 높은 신뢰도를 갖는다. 따라서, 구리층(110)의 (200)면에 대하여 측정된 잔류응력이 동박(101)의 잔류응력이 될 수 있다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101) 130 °C에서 30분 열처리 후, 2 내지 20%의 연신율을 갖는다. 연신율은 IPC-TM-650 Test Method Manual에 규정된 방법에 따라 만능시험기(UTM)에 의해 측정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 Instron社의 설비가 사용될 수 있다. 이때, 연신율 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min이다.

[112] 130 °C에서 30분 열처리 후, 동박(101)의 연신율이 2% 미만이면, 동박(101)이 이차전지의 집전체로 사용될 때 고용량용 활물질의 큰 부피 팽창에 대응하여 동박(101)이 충분히 늘어나지 못하고 찢어질 위험이 있다. 반면, 연신율이 20%를 초과하여 과도하게 크면, 이차전지용 전극 제조공정에서 동박(101)이 쉽게 늘어나서 전극의 변형이 발생될 수 있다.

[113] 또한, 동박(101)은 25±15 °C의 상온에서 2 내지 20%의 연신율을 가질 수 있다.

[114] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의

표면조도 Ra 차이는 $0.5\mu\text{m}$ 이하이다.

- [115] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면조도 Ra를 산술평균조도라고도 한다. 표면조도 Ra는 표면조도 프로파일에 있어서, 측정 구간(기준 길이)의 중심선에서 위쪽과 아래쪽 전체 면적의 합을 구하고 그 합을 측정 구간의 길이로 나눈 값으로 결정된다. 표면조도 Ra는 JIS B 0601-2001 규격에 따라, 표면조도 측정기(M300, Mahr)에 의해 측정될 수 있다.
- [116] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 동박(101)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도 Rz JIS 차이는 $0.5\mu\text{m}$ 이하이다.
- [117] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 표면조도 Rz JIS를 십점 평균 조도라고도 한다. 표면조도 Rz JIS는 표면조도 프로파일에 있어서, 샘플구간의 중심선으로부터 위쪽으로 가장 멀리 떨어진 5곳의 거리의 합(절대값)과, 아래쪽으로 가장 멀리 떨어진 5곳의 거리의 합(절대값)을 더하여 5로 나눈 값으로 결정된다. 표면 조도 Rz JIS는 JIS B 0601-2001 규격에 따라 표면조도 측정기(M300, Mahr)에 의해 측정된다.
- [118] 동박(101)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도 (Ra 또는 Rz JIS) 차이가 $0.5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 동박(101)이 이차전지용 전극의 전류 집전체로 사용될 때, 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도(Ra 또는 Rz JIS) 차이로 인해 활물질이 제1 면(S1)과 제2 면(S2) 양면에서 균등하게 코팅되지 않는다. 그에 따라, 이차 전지의 충방전시 양면(S1, S2)의 전기적 및 물리적 특성의 차이가 발생할 수 있고, 이로 인해 이차 전지의 용량 유지율 및 수명이 저하될 수 있다.
- [119] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)은 각각 $0.80\mu\text{m}$ 내지 $1.30\mu\text{m}$ 의 표면조도(Ra)를 가질 수 있다.
- [120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(101)은 $2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 동박(101)이 이차전지에서 전극의 집전체로 사용될 때, 동박(101)의 두께가 얇을수록 동일한 공간 내에 보다 많은 집전체가 수용될 수 있으므로 이차전지의 고용량화에 유리하다. 그러나, 동박(101)의 두께가 $2\mu\text{m}$ 미만인 경우, 동박(101)을 이용한 이차전지용 전극 또는 이차전지의 제조 과정에서 작업성이 저하된다.
- [121] 반면, 동박(101)의 두께가 $20\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 동박(101)을 이용한 이차전지용 전극의 두께가 커지고, 이러한 큰 두께로 인하여 이차전지의 고용량 구현에 어려움이 발생할 수 있다.
- [122] 도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 동박(102)의 개략적인 단면도이다. 이하, 중복을 피하기 위하여 이미 설명된 구성요소에 대한 설명은 생략된다.
- [123] 도 5를 참조하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 동박(102)은 구리층(110) 및 구리층(110)의 매트면(MS)과 샤이니면(SS)에 각각 배치된 두 개의 방청막(211, 212)을 포함한다. 도 1에 도시된 동박(101)과 비교하여, 도 5에 도시된 동박(102)은 구리층(110)의 샤이니면(SS)에 배치된 방청막(212)을 더 포함한다.
- [124] 설명의 편의를 위해, 두 개의 방청막(211, 212) 중 구리층(110)의 매트면(MS)에 배치된 방청막(211)을 제1 보호층이라고 하고, 샤이니면(SS)에 배치된

방청막(212)을 제2 보호층이라고도 한다.

[125] 또한, 도 5에 도시된 동박(102)은, 구리층(110)을 기준으로, 매트면(MS) 방향의 표면인 제1 면(S1)과 샤이니면(SS) 방향의 표면인 제2 면(S2)을 갖는다. 여기서, 동박(102)의 제1 면(S1)은 매트면(MS)에 배치된 방청막(211)의 표면이고, 제2 면(S2)은 샤이니면(SS)에 배치된 방청막(212)의 표면이다.

[126] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 두 개의 방청막(211, 212)은 각각 크롬(Cr), 실란 화합물 및 질소 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[127] 도 5에 도시된 동박(102)의 구리층(110)은 결정구조를 가지며, 결정구조의(111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율은 10 내지 40%이다.

[128]

[129] *동박(102)은 절대값 기준으로 0.5 내지 25 Mpa의 잔류응력(residual stress)을 가진다. 잔류응력은 구리층(110)의 결정면 중 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면 중 적어도 하나에 대하여 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 잔류응력은 (200)면에 대하여 측정될 수 있다.

[130] 130 °C에서 30분 열처리 후, 열처리 후, 동박(102)은 2 내지 20%의 연신율을 가지며, 동박(102)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도 Ra 또는 표면조도 Rz JIS 차이가 0.5 μ m 이하이다.

[131] 도 5의 동박(102)은 2 내지 20 μ m의 두께를 갖는다.

[132] 도 6은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(103)의 개략적인 단면도이다. 도 6에 도시된 이차전지용 전극(103)은, 예를 들어, 도 8에 도시된 이차전지(105)에 적용될 수 있다.

[133] 도 6을 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(103)은 동박(101) 및 동박(101) 상에 배치된 활물질층(310)을 포함한다. 여기서, 동박(101)은 구리층(110) 및 구리층(110) 상에 배치된 방청막(211)을 포함하며, 전류 집전체로 사용된다.

[134] 구체적으로, 동박(101)은 제1 면(S1)과 제2 면(S2)을 가지며, 활물질층(310)은 동박(101)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2) 중 적어도 하나에 배치된다. 활물질층(310)은 방청막(211) 상에 배치될 수 있다.

[135] 도 6에 전류 집전체로 도 1의 동박(101)이 이용된 예가 도시되어 있다. 그러나, 본 발명의 또 다른 일 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 도 3에 도시된 동박(102)이 이차전지용 전극(103)의 집전체로 사용될 수도 있다.

[136] 또한, 동박(101)의 제1 면(S1)에만 활물질층(310)이 배치된 구조가 도 4에 도시되어 있으나, 본 발명의 또 다른 일 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 동박(101)의 제1 면(S1)과 제 2면(S2) 모두에 활물질층(310)이 각각 배치될 수 있다. 또한, 활물질층(310)은 동박(101)의 제 2면(S2)에만 배치될 수도 있다.

[137] 도 6에 도시된 활물질층(310)은 전극 활물질로 이루어지며, 특히 음극 활물질로 이루어질 수 있다. 즉, 도 6에 도시된 이차전지용 전극(103)은 음극으로 사용될 수

있다.

- [138] 활물질층(310)은, 탄소, 금속, 금속의 산화물 및 금속과 탄소의 복합체 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 금속으로, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 또한, 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, 활물질층(310)은 실리콘(Si)을 포함할 수 있다.
- [139] 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(310)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 활물질층(310)과 동박(101)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 특히, 실리콘(Si)을 포함하는 활물질(310)은 팽창과 수축의 정도가 크다.
- [140] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 집전체로 사용된 동박(101)이 활물질층(310)의 수축 및 팽창에 대응하여 수축 및 팽창할 수 있기 때문에, 활물질층(310)이 수축 및 팽창하더라도 의해 동박(101)이 변형되거나 찢어지지 않는다. 그에 따라, 동박(101)과 활물질층(310) 사이에서 분리가 발생되지 않는다. 따라서, 이러한 이차전지용 전극(103)을 포함하는 이차전지는 우수한 충방전 효율 및 우수한 용량 유지율을 갖는다.
- [141] 도 7은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(104)의 개략적인 단면도이다.
- [142] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(104)은 동박(102) 및 동박(102) 상에 배치된 활물질층(310, 320)을 포함한다. 동박(102)은 구리층(110) 및 구리층(110)의 양면에 배치된 방청막(211, 212)을 포함한다.
- [143] 구체적으로, 도 7에 도시된 이차전지용 전극(104)은 동박(102)의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)에 각각 배치된 두 개의 활물질층(310, 320)을 포함한다. 여기서, 동박(102)의 제1 면(S1) 상에 배치된 활물질층(310)을 제1 활물질층이라 하고, 동박(102)의 제2 면(S2)에 배치된 활물질층(320)을 제2 활물질층이라고도 한다.
- [144] 두 개의 활물질층(310, 320)은 서로 동일한 재료에 의해 동일한 방법으로 만들어질 수도 있고, 다른 재료 또는 다른 방법으로 만들어질 수도 있다.
- [145] 도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이차전지(105)의 개략적인 단면도이다. 도 8에 도시된 이차전지(105)는, 예를 들어, 리튬 이차전지이다.
- [146] 도 8을 참조하면, 이차전지(105)는, 양극(cathode)(370), 양극(370)과 대향 배치된 음극(anode)(340), 양극(370)과 음극(340) 사이에 배치되어 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte)(350), 및 양극(370)과 음극(340)을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)(360)을 포함한다. 여기서, 양극(370)과 음극(340) 사이에서 이동하는 이온은, 예를 들어, 리튬 이온이다. 분리막(360)은 하나의 전극에서 발생된 전하가 이차전지(105)의 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위해 양극(370)과 음극(340)을 분리한다. 도 6을 참조하면, 분리막(360)은 전해질(350) 내에 배치된다.
- [147] 양극(370)은 양극 집전체(371) 및 양극 활물질층(372)을 포함한다. 양극

- 집전체(371)로 알루미늄 호일(foil)이 사용될 수 있다.
- [148] 음극(340)은 음극 집전체(341) 및 활물질층(342)을 포함한다. 음극(340)의 활물질층(342)은 음극 활물질을 포함한다.
- [149] 음극 집전체(341)로, 도 1 또는 도 5에 개시된 동박(101, 102)이 사용될 수 있다. 또한, 도 6 또는 도 7에 도시된 이차전지용 전극(103, 104)이 도 8에 도시된 이차전지(105)의 음극(340)으로 사용될 수 있다.
- [150] 이하, 도 9을 참조하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 동박(102)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [151] 도 9은 도 5에 도시된 동박(102)의 제조방법에 대한 개략도이다.
- [152] 동박(102)을 제조하기 위해, 먼저 구리 이온을 포함하는 전해액(11)이 제조된다. 전해액(11)은 전해조(10)에 수용된다.
- [153] 다음, 전해액(11) 내에 서로 이격되어 배치된 양극판(13) 및 회전 음극드럼(12)이 30 내지 70 ASD(A/dm²)의 전류밀도로 통전되어 구리층(110)이 형성된다. 구리층(110)은 전기 도금의 원리에 의해 형성된다. 양극판(13)과 회전 음극드럼(12) 사이의 간격은 8 내지 13 mm의 범위로 조정될 수 있다.
- [154] 양극판(13)과 회전 음극드럼(12) 사이에 인가되는 전류밀도가 30 ASD 미만인 경우 구리층(110) 결정립 생성이 증가하고, 70 ASD를 초과하는 경우 결정립의 미세화가 가속화된다. 보다 구체적으로, 전류밀도는 40 ASD 이상으로 조정될 수 있다.
- [155] 구리층(110)의 샤이니면(SS)의 표면 특성은 회전 음극드럼(12)의 표면의 버핑 또는 연마 정도에 따라 달라질 수 있다. 샤이니면(SS) 방향의 표면 특성 조정을 위해, 예를 들어, #800 ~ #3000의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 회전 음극드럼(12)의 표면이 연마될 수 있다.
- [156] 구리층(110) 형성 과정에서, 전해액(11)은 40 내지 70 °C 온도로 유지된다. 보다 구체적으로, 전해액(11)의 온도는 50 °C 이상으로 유지될 수 있다. 이 때, 전해액(11)의 조성이 조정됨으로써 구리층(110)의 물리적, 화학적 및 전기적 특성이 제어될 수 있다.
- [157] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전해액(11)은 70 내지 100 g/L의 구리 이온, 70 내지 150 g/L의 황산, 1 내지 45 ppm의 염소(Cl), 0.6 g/L 이하의 비소(As) 이온 및 유기 첨가제를 포함한다.
- [158] 구리의 전착에 의한 구리층(110)의 형성이 원활해지도록 하기 위해, 전해액(11) 내의 구리 이온 농도와 황산의 농도는 각각 70 내지 100 g/L의 및 70 내지 150 g/L로 조정된다.
- [159] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 염소(Cl)는 염소 이온(Cl⁻) 및 분자 내에 존재하는 염소 원자를 모두 포함한다. 염소(Cl)는, 예를 들어, 구리층(110)이 형성되는 과정에서 전해액(11)으로 유입된 은(Ag) 이온의 제거에 사용될 수 있다. 구체적으로, 염소(Cl)는 은(Ag) 이온을 염화은(AgCl) 형태로 침전시킬 수 있다. 이러한 염화은(AgCl)은 여과에 의해 제거될 수 있다.

- [160] 염소(Cl)의 농도가 1 ppm 미만인 경우 은(Ag) 이온의 제거가 원활하게 이루어지지 않는다. 반면, 염소(Cl)의 농도가 45 ppm을 초과하는 경우 과량의 염소(Cl)에 의한 불필요한 반응이 생길 수 있다. 따라서, 전해액(11) 내의 염소(Cl) 농도는 1 내지 45 ppm의 범위로 관리된다. 보다 구체적으로, 염소(Cl)의 농도는 25 ppm 이하로 관리될 수 있으며, 예를 들어, 5 내지 25 ppm의 범위로 관리될 수 있다.
- [161] 전해액(11) 내에서 비소(As) 이온의 농도는 0.05 내지 0.6 g/L 로 관리된다. 보다 구체적으로, 전해액(11) 내에서 비소(As) 이온의 농도는 0.1 내지 0.3 g/L 로 관리된다. 다만, 전해액(11) 내에서 비소(As)는, 예를 들어, 3가 또는 5가의 이온 상태(As^{3+} 또는 As^{5+})로 존재할 수 있다. 비소(As)는 5가의 이온인 경우에 3가의 이온인 경우보다 흡착성이 더욱 우수하기 때문에, 더 낮은 농도로 관리하여야 한다. 따라서, 5가 이온의 비소(As)를 포함하는 경우에, 비소 이온(As^{5+})의 농도는 0.3 g/L 이하로 관리된다. 반면에, 3가의 비소 이온(As^{3+})을 포함하는 경우에는 비소(As) 이온의 농도는 0.6 g/L 이하로 관리된다. 그러나, 본 발명의 일 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [162] 비소 이온(As^{5+})은 일정 농도 구간에서는 구리(Cu)의 환원반응을 촉진하는 가속제 역할을 한다. 비소 이온(As^{5+})의 농도가 0.3 g/L 이하인 경우 구리층(110) 형성 과정에서 결정면 기준으로 (220)면이 우선 성장된다.
- [163] 반면, 비소 이온(As^{5+})의 농도가 0.3 g/L를 초과하는 경우, 구리 이온인 Cu^{2+} 또는 Cu^{1+} 가 구리(Cu)로 환원될 때 불용성 화합물이 형성되어 불순물이 구리층(110)에 함께 전착(공석)될 수 있다. 또한, 비소 이온(As^{5+})의 농도가 높은 경우, 구리층(110) 형성 과정에서 결정면 기준으로 (311)면, (111)면 및 (100)면이 우선 성장되며, (220)면의 성장이 억제될 수 있다.
- [164] 따라서, 구리층(110)의 결정구조에 있어서 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40%가 되도록 하기 위해, 전해액(11) 내의 비소 이온(As^{5+}) 농도는 0.3 g/L 이하로 조정된다.
- [165] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리층(110)의 결정배향성을 위해 전해액(11) 내에서 비소(As) 이온은 0.05 g/L 이상의 농도를 가질 수 있다. 즉, 전해액(11) 내에서 비소(As) 이온은 0.05 내지 0.6 g/L의 농도를 가질 수 있다.
- [166] 전해액(11)에 포함된 유기 첨가제는, 광택제(A 성분), 감속제(B 성분), 레벨링제(C 성분) 및 조도 조절제(D 성분) 중 적어도 하나를 포함한다. 전해액(11) 내에서 유기 첨가제는 1 내지 150ppm의 농도를 갖는다.
- [167] 유기 첨가제는 광택제(A 성분), 감속제(B 성분), 레벨링제(C 성분) 및 조도 조절제(D 성분) 중 둘 이상을 포함할 수 있고, 네 가지 성분 모두를 포함할 수도 있다. 이러한 경우라 하더라도, 유기 첨가제의 농도는 150ppm 이하이다. 유기 첨가제가 광택제(A 성분), 감속제(B 성분), 레벨링제(C 성분) 및 조도 조절제(D 성분)를 모두 포함하는 경우, 유기 첨가제는 10 내지 150 ppm의 농도를 가질 수

있다.

[168] 광택제(A 성분)는 술폰산 또는 그 금속염을 포함한다. 광택제(A 성분)는 전해액(11) 내에서 1 내지 50 ppm의 농도를 가질 수 있다.

[169] 광택제(A 성분)는 전해액(11)의 전하량을 증가시켜 구리의 전착 속도를 증가시키고 동박의 말림(Curl) 특성을 개선하며, 동박(102)의 광택을 증진시킬 수 있다. 광택제(A 성분)의 농도가 1 ppm 미만이면 동박(102)의 광택이 저하되고, 50 ppm을 초과하면 동박(102)의 조도가 상승되고 강도가 저하될 수 있다.

[170] 보다 구체적으로, 광택제(A 성분)는 전해액(11) 내에서 5 내지 30 ppm의 농도를 가질 수 있다.

[171] 광택제는, 예를 들어, 비스-(3-술포프로필)-디설파이드 디소듐염[bis-(3-Sulfopropyl)-disulfide disodium salt](SPS), 3-머캅토-1-프로판술폰산, 3-(N,N-디메틸티오카바모일)-티오프로판술폰네이트 소듐염, 3-[(아미노-이미노메틸)티오]-1-프로판술폰네이트 소듐염, o-에틸디티오카보네이트-S-(3-설포프로필)-에스테르 소듐염, 3-(벤조티아졸릴-2-머캅토)-프로필-술폰산 소듐염 및 에틸렌디티오디프로필술폰산 소듐염(ethylenedithiodipropylsulfonic acid sodium salt) 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[172] 감속제(B 성분)는 비이온성 수용성 고분자를 포함한다. 감속제(B 성분)는 전해액(11) 내에서 5 내지 50 ppm의 농도를 가질 수 있다.

[173] 감속제(B 성분)는 구리의 전착 속도를 감소시켜 동박(102)의 급격한 조도 상승 및 강도 저하를 방지한다. 이러한 감속제(B 성분)는 억제제 또는 suppressor라고도 불려진다.

[174] 감속제(B 성분)의 농도가 5 ppm 미만이면 동박(102)의 조도가 급격히 상승하며, 동박(102)의 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반면, 감속제(B 성분)의 농도가 50 ppm을 초과하더라도, 동박(102)의 외관, 광택, 조도, 강도, 연신율 등의 물성 변화가 거의 없다. 따라서, 감속제(B 성분)의 농도를 불필요하게 높여 제조 비용을 상승시키고 원료를 낭비할 필요 없이, 감속제(B 성분)의 농도를 5 내지 50 ppm의 범위로 조정할 수 있다.

[175] 감속제(B 성분)는, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌폴리프로필렌 코폴리머, 폴리글리세린, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 하이드록시에틸렌셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 스테아릭산 폴리글리콜 에테르 및 스테아릴 알코올 폴리글리콜 에테르 중에서 선택된 적어도 하나의 비이온성 수용성 고분자를 포함할 수 있다. 그러나, 감속제의 종류가 이에 한정되는 것은 아니며, 고강도 동박(102)의 제조에 사용될 수 있는 다른 비이온성 수용성 고분자가 감속제로 사용될 수 있다.

[176] 감속제(B 성분)로 사용되는 비이온성 수용성 고분자는 500 내지 30,000의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 감속제(B 성분)의 수평균 분자량이 500 미만이면 감속제(B 성분)에 의한 동박(102)의 조도 상승 방지 및 강도 저하 방지의 효과가

미미하며, 30,000을 초과하면 감속제(B 성분)의 큰 분자량으로 인해 구리층(110)의 형성이 용이하게 이루어지지 않을 수 있다.

[177] 보다 구체적으로, 감속제(B 성분)로 사용되는 비이온성 수용성 고분자는 1,000 내지 10,000의 분자량을 가질 수 있다

[178] 레벨링제(C 성분)는 질소(N) 및 황(S) 중 적어도 하나를 포함한다. 즉, 레벨링제(C 성분)는 하나의 분자 내에 하나 이상의 질소 원자(N), 또는 하나 이상의 황 원자(S)를 포함할 수 있으며, 하나 이상의 질소 원자(N)와 하나 이상의 황 원자(S)를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 레벨링제(C 성분)는 질소(N) 및 황(S) 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물이다.

[179] 레벨링제(C 성분)는 구리층(110)에 과도하게 높은 피크나 과도하게 큰 돌기가 생성되는 것을 방지하여, 구리층(110)이 거시적으로 평탄해지도록 한다. 레벨링제(C 성분)는 전해액(11) 내에서 1 내지 20 ppm의 농도를 가질 수 있다.

[180] 레벨링제(C 성분)의 농도가 1 ppm 미만인 경우, 동박(102)의 강도가 저하되어 고강도 동박(102)을 제조하는 데 어려움이 발생한다. 반면, 레벨링제(C 성분)의 농도가 20 ppm을 초과하는 경우, 동박(102)의 표면조도가 과도하게 상승하여 강도가 저하될 수 있으며, 동박(102)의 표면에 핀홀이나 컬(Curl)이 발생되어, 동박(102) 제조 후 와인더(WR)로부터 분리하는 데 어려움이 생길 수 있다.

[181] 레벨링제(C 성분)는, 예를 들어, 티오우레아(TU), 디에틸티오우레아, 에틸렌티오우레아, 아세틸렌티오우레아, 디프로필티오우레아, 디부틸티오우레아, N-트리플루오로아세틸티오우레아(N-trifluoroacetylthiourea), N-에틸티오우레아(N-ethylthiourea), N-시아노아세틸티오우레아(N-cyanoacetylthiourea), N-알릴티오우레아(N-allylthiourea), o-톨릴티오우레아(o-tolylthiourea), N,N'-부틸렌티오우레아(N,N'-butylene thiourea), 티오졸리딘티올(thiazolidinethiol), 4-티아졸리티올(4-thiazolinethiol), 4-메틸-2-피리미딘티올(4-methyl-2-pyrimidinethiol) 및 2-티오우라실(2-thiouracil), 3-(벤조트리아졸-2-머캅토)-프로술포닉산, 2-머캅토피리딘, 3(5-머캅토 1H-테트라졸)벤젠술포네이트, 2-머캅토벤조싸이아졸, 디메틸피리딘, 2,2'-비피리딘, 4,4'-비피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피리미딘, 피리놀린, 옥사졸, 티아졸, 1-메틸이미다졸, 1-벤질이미다졸, 1-메틸-2메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-에틸-4-메틸이미다졸, N-메틸피롤, N-에틸피롤, N-부틸피롤, N-메틸피롤린, N-에틸피롤린, N-부틸피롤린, 피리미딘, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, N-메틸카르바졸, N-에틸카르바졸 및 N-부틸카르바졸 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

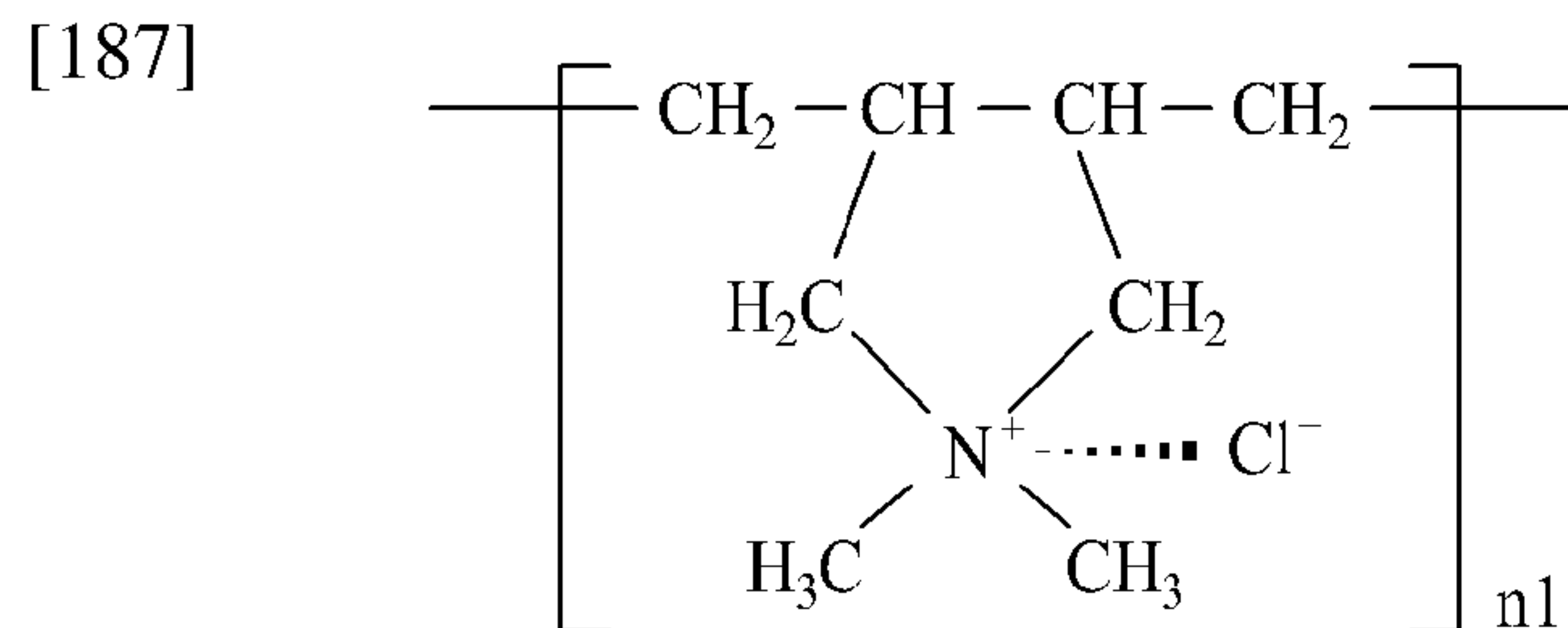
[182] 조도 조절제(D 성분)는 질소 함유 헤테로고리 4급 암모늄염 또는 그 유도체를 포함한다.

[183] 조도 조절제(D 성분)는 동박(102)의 광택도 및 평탄성을 향상시킨다. 조도 조절제(D 성분)는 전해액(11) 내에서 0.01 내지 50 ppm의 농도를 가질 수 있다.

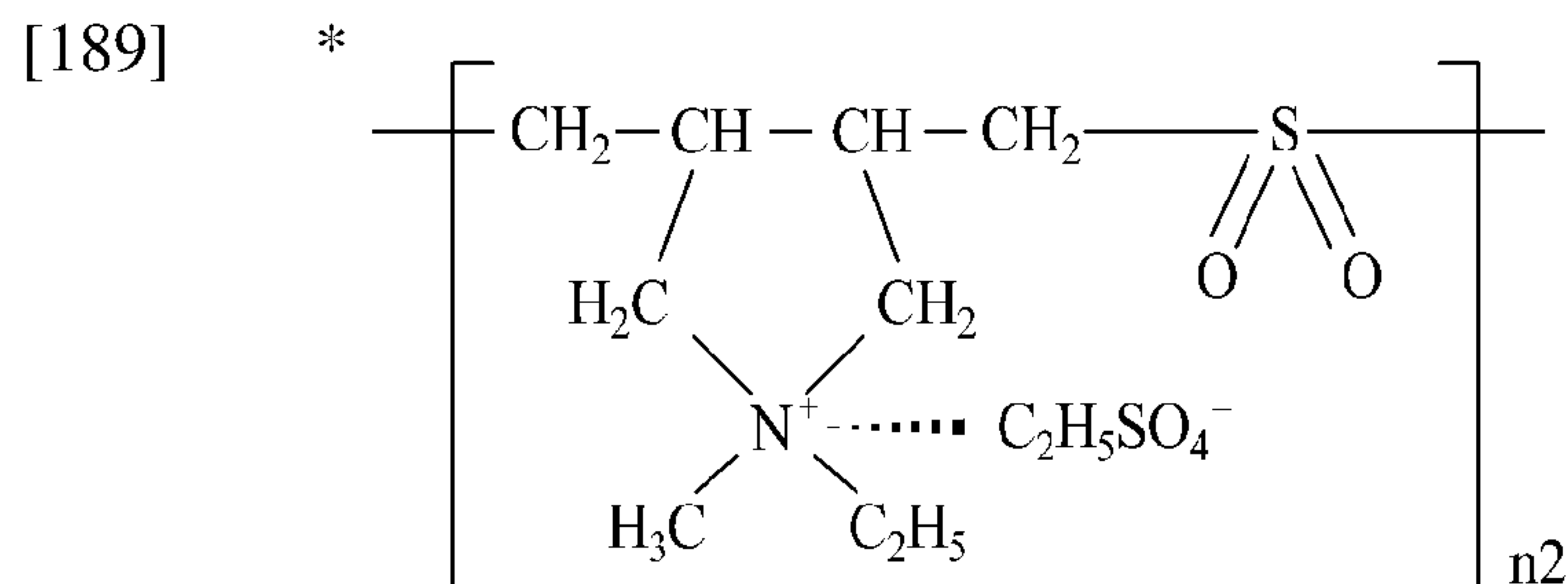
[184] 조도 조절제(D 성분)의 농도가 0.01 ppm 미만인 경우, 동박(102)의 광택도 및 평탄성 향상 효과가 나타나지 않을 수 있다. 반면, 조도 조절제(D 성분)의 농도가 50 ppm을 초과하는 경우, 동박(100)의 제1 면(S1), 즉 매트면(MS) 방향의 표면 광택이 불균일해지고 표면 거칠기가 급격히 상승하는 문제가 있으며, 희망하는 조도 범위를 확보하는데 어려움이 있다. 보다 구체적으로, 조도 조절제(D 성분)는 전해액(11) 내에서 3 내지 20 ppm의 농도를 가질 수 있다.

[185] 조도 조절제(D 성분)는 하기 화학식 1 내지 6으로 표현되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 조도 조절제(D 성분)는 하기 화학식 6으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

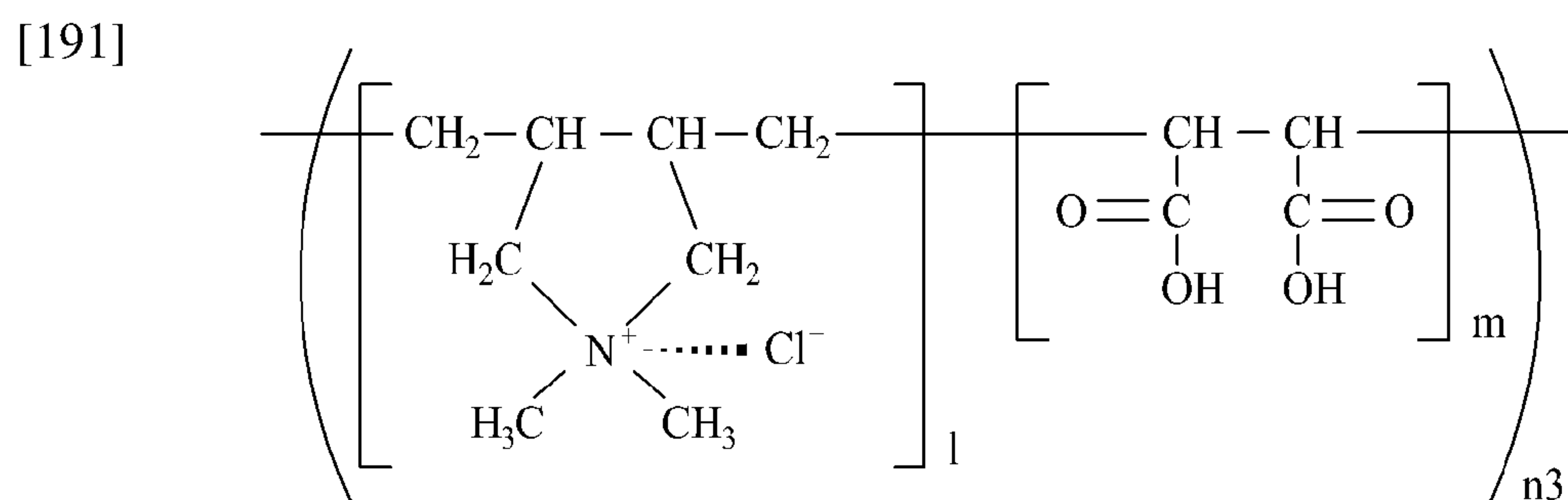
[186] [화학식 1]



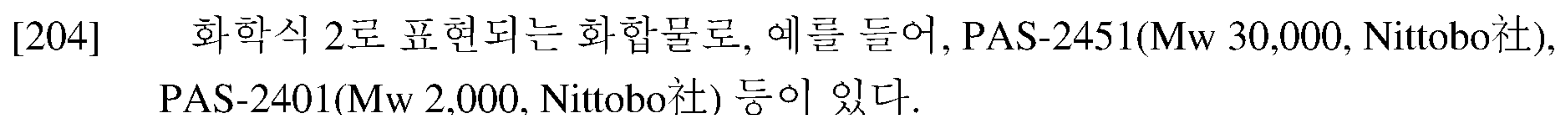
[188] [화학식 2]



[190] [화학식 3]



[192] [화학식 4]



- [205]
- [206] 화학식 3으로 표현되는 화합물로, 예를 들어, PAS-2351(Mw 25,000, Nittobo社) 등이 있다.
- [207] 화학식 4로 표현되는 화합물로, 예를 들어, PAS-A-1(Mw 5,000, Nittobo社), PAS-A-5(Mw 4,000, Nittobo社) 등이 있다.
- [208] 화학식 5로 표현되는 화합물로, 예를 들어, PAS-J-81L(Mw 10,000, Nittobo社), PAS-J-41(Mw 10,000, Nittobo社) 등이 있다.
- [209] 화학식 6으로 표현되는 화합물로, 예를 들어, PAS-21(Mw 5,000, Nittobo社) 등이 있다.
- [210] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유기 첨가제를 포함하는 전해액(11)은 과산화수소(H_2O_2)를 더 포함할 수 있다. 연속 도금되는 전해액(11)에는 유기 첨가제에 의해 유기 불순물이 존재하는데, 과산화수소를 처리함으로써 유기 불순물을 분해하여 동박 내부의 탄소(C)의 함량을 적절하게 조절할 수 있다. 전해액(11) 내의 TOC 농도가 높을수록 구리층(110)으로 유입되는 탄소(C) 원소의 양이 증가하며, 그에 따라 열처리시 구리층(110)으로부터 이탈되는 전체 원소의 양이 증가하여, 열처리 후 동박(102)의 강도가 저하되는 원인이 된다.
- [211] 첨가하는 과산화수소의 양은 전해액 L당 0.01 내지 0.1 ml의 과산화수소를 첨가한다. 구체적으로, 전해액 L당 0.05 내지 0.08 ml의 과산화수소를 첨가하는 것이 바람직하다. 과산화수소 첨가량이 0.01 ml/L 미만인 경우에는, 유기 불순물 분해 효과가 거의 없기 때문에 무의미하다. 과산화수소 첨가량이 0.1 ml/L 초과인 경우에는, 유기 불순물이 과도하게 분해되어, 광택제, 감속제, 레벨링제 및 조도 조절제 등의 유기 첨가제의 효과도 억제된다.
- [212] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전해액(11) 내에 첨가되는 유기 첨가제, 특히, 질소(N) 또는 황(S)을 포함하는 유기 첨가제의 농도를 조정하여 구리층(110) 내에 일정한 양의 탄소(C), 수소(H), 질소(N) 또는 황(S)이 공석되도록 할 수 있다. 이러한 공석에 의해 구리층(110)의 결정배향성이 제어될 수 있다.
- [213] 구리층(110)을 형성하는 단계는, 활성탄을 이용하여 전해액(11)을 여과하는 단계, 규조토를 이용하여 전해액(11)을 여과하는 단계 및 전해액(11)을 오존(O_3)으로 처리하는 단계 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [214] 구체적으로, 전해액(11) 여과를 위해, 전해액(11)은 35 내지 45 m^3 /hour의 유량으로 순환될 수 있다. 즉, 구리층(110) 형성을 위한 전기 도금이 수행되는 동안 전해액(11)에 존재하는 고형 불순물을 제거하기 위해, 35 내지 45 m^3 /hour의 유량으로 여과가 수행될 수 있다. 이 때, 활성탄 또는 규조토가 사용될 수 있다.
- [215] 전해액(11)의 청정도를 유지하기 위해, 전해액(11)이 오존(O_3)으로 처리될 수도 있다.
- [216] 또한, 전해액(11)의 청정도를 위해, 전해액(11)의 원료가 되는 구리 와이어(Cu wire)가 세정될 수 있다.
- [217] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전해액(11)을 제조하는 단계는, 구리 와이어를

열처리하는 단계, 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계, 산세된 구리 와이어를 수세하는 단계 및 수세된 구리 와이어를 전해액용 황산에 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[218]

[219] 보다 구체적으로, 전해액(11)의 청정도 유지를 위해서 고순도(99.9%이상) 구리 와이어(Cu wire)를 750 °C내지 850 °C의 전기로에서 열처리하여 구리 와이어에 묻어있는 각종 유기 불순물을 태워버린 후, 10% 황산 용액을 이용하여 10 내지 20분간 열처리된 구리 와이어를 산세하고, 증류수를 이용하여 산세된 구리 와이어를 수세하는 과정을 순차적으로 거쳐, 전해액(11) 제조용 구리가 제조될 수 있다. 수세된 구리 와이어를 전해액용 황산에 투합하여 전해액(11)을 제조할 수 있다.

[220] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동박(102)의 특성을 만족시키기 위해 전해액(11) 내의 전체 유기 탄소(TOC)의 농도는 200ppm 이하로 관리된다. 즉, 전해액(11)은 200ppm 이하의 전체 유기 탄소(TOC) 농도를 가질 수 있다.

[221] 이와 같이 제조된 구리층(110)은 세정조(20)에서 세정될 수 있다.

[222] 예를 들어, 구리층(110) 표면 상의 불순물, 예를 들어, 수지 성분 또는 자연 산화막(natural oxide) 등을 제거하기 위한 산세(acid cleaning) 및 산세에 사용된 산성 용액 제거를 위한 수세(water cleaning)가 순차적으로 수행될 수 있다. 세정 공정은 생략될 수도 있다.

[223] 다음, 구리층(110) 상에 방청막(211, 212)이 형성된다.

[224] 도 7을 참조하면, 방청조(30)에 담긴 방청액(31) 내에 구리층(110)을 침지하여, 구리층(110) 상에 방청막(211, 212)을 형성할 수 있다. 방청액(31)은 크롬을 포함할 수 있으며, 크롬(Cr)은 방청액(31) 내에서 이온 상태로 존재할 수 있다.

[225] 방청액(31)은 1 내지 10 g/L의 크롬을 포함할 수 있다. 방청막(211, 212) 형성을 위해, 방청액(31)의 온도는 20 내지 40 °C로 유지될 수 있다. 구리층(110)은 방청액(31) 내에 1 내지 30초 정도 침지될 수 있다.

[226] 한편, 방청막(211, 212)은 실란 처리에 의한 실란 화합물을 포함할 수도 있고, 질소 처리에 의한 질소 화합물을 포함할 수도 있다.

[227] 이러한 방청막(211, 212) 형성에 의해 동박(102)이 만들어진다.

[228] 다음, 동박(102)이 세정조(40)에서 세정된다. 이러한 세정 공정은 생략될 수 있다.

[229] 다음, 건조 공정이 수행된 후 동박(102)이 와인더(WR)에 권취된다.

[230] 이하, 제조예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 제조예들 및 비교예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 제조예들 또는 비교예들에 의해 한정되지 않는다.

[231] 제조예 1-4 및 비교예 1-4

[232] 전해조(10), 전해조(10)에 배치된 회전 음극드럼(12) 및 회전 음극드럼(12)과 이격되어 배치된 양극판(13)을 포함하는 제박기를 이용하여 동박을 제조하였다.

전해액(11)은 황산동 용액이다. 전해액(11) 내의 구리이온 농도는 87g/L, 황산의 농도는 110g/L, 과산화수소(H_2O_2)의 농도는 0.05 내지 0.08ml/L로 유지, 전해액의 온도는 55 °C 전류밀도는 60ASD로 설정되었다.

[233] 또한, 전해액(11)에 포함된 비소(As) 이온(As^{3+} 및 As^{5+})의 농도, 염소(Cl) 농도 및 유기 첨가제의 농도는 하기 표 1과 같다.

[234] 유기 첨가제 중 광택제(A 성분)로 비스-(3-술포프로필)-디설파이드 디소디움염(SPS)가 사용되었고, 감속제(B 성분)로 폴리에틸렌 글리콜(PEG)이 사용되었고, 레벨링제(C 성분)로 티오우레아(TU)가 사용되었으며, 조도 조절제(D 성분)로 상기 화학식 6으로 표현되는, 디알릴아민으로부터 유도된 고리화 중합체(PAS-21™, Nittobo社, Mw. 5,000)가 사용되었다.

[235] 회전 음극드럼(12)과 양극판(13) 사이에 60 ASD의 전류 밀도로 전류를 인가하여 구리층(110)을 제조하였다. 다음, 구리층(110)을 방청액에 약 2초간 침지시켜서 구리층(110)의 표면에 크로메이트 처리를 하여 방청막(211, 212)을 형성함으로써 동박(102)을 제조하였다. 방청액으로 크롬산을 주성분으로 하는 방청액이 사용되었으며, 크롬산의 농도는 5g/L 이었다.

[236] 그 결과, 제조예 1-4 및 비교예 1-4의 동박들이 제조되었다.

[237] [표1]

	As^{3+} (g/L)	As^{5+} (g/L)	Cl(ppm)	SPS(A 성분)(ppm)	PEG(B 성분)(ppm)	TU(C 성분)(ppm)	PAS-2401(D 성분)(ppm)
제조예 1	-	0.05	17	5	15	1	5
제조예 2	0.1	0.1	22	30	30	-	-
제조예 3	0.6	-	5	-	-	-	-
제조예 4	-	0.28	35	10	12	8	-
비교예 1	0.35	-	20	5	15	22	10
비교예 2	-	0.22	18	55	35	-	55
비교예 3	0.45	-	5	-	-	-	-
비교예 4	-	1.2	55	15	15	3	5

[238] TU: thiourea PAS-2401: 디아릴메틸에틸암모늄에틸염.이산화황 공중합체(Mw 2,000, Nittobo社)

[239] 이와 같이 제조된 제조예 1-4 및 비교예 1-4의 동박들에 대해 (i) 잔류응력 (ii) (220)면 결정질 입자 크기 (iii) (220)면의 회절강도가 차지하는 비율 (iv) 탄소(C)의 함량 (v) 열처리 후 연신율 (vi) 동박의 제1 면과 제2 면의 표면조도(R_a 또는 R_z JIS) 차이 및 (vii) 동박의 말림(curl)을 측정하였다.

- [240] 또한, 동박을 이용하여 이차전지를 제조하고, 이차전지에 대해 충방전을 실시한 후 (viii) 이차전지를 해체하여 주름 발생 여부를 관찰하였다.
- [241] (i) 잔류응력 측정
- [242] X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 동박의 잔류 응력을 측정하였다. 보다 구체적으로, 구리층(110) 결정면에 대한 X-선 회절(XRD)를 이용하여, 각 결정면의 잔류응력을 측정하였다.
- [243] 상온에서 동박에 대한 X-선 회절 분석 조건은 다음과 같다.
- [244] 측정 기기(모델명): Bruker D8 DISCOVER
- [245] Target: 3kW x-ray tube with Cu target
- [246] 출력: 40kV, 40mA
- [247] 파장: 1.5406Å
- [248] 측정범위: 30 ~ 100 degree
- [249] scan axis: Theta-2Theta
- [250] scan speed: 2deg/min
- [251] 구체적으로, 동박을 구성하는 구리층(110) 결정면의 잔류응력 측정 조건은 다음 표 2와 같다.

[252] [표2]

Anode material	Cu
K-Alpha1 wavelength	1.540598
K-Alpha2 wavelength	1.544426
Ratio K-Alpha2/K-Alpha1	0.5
Divergence slit	Fixed 3.00mm
Monochromator used	YES
Generator voltage	40
Tube current	20
Scan axis	Psi
Scan range	-74.75~74.75
Scan step size	0.5
No. of points	299
Scan type	CONTINUOUS
2Theta	89.9805
Omega	44.9903
Phi	0
X	2
Y	4
Z	9.175
Time per step	3

- [253] (ii) (220)면의 결정질 입자 크기 측정제조에 1-4 및 비교예 1-4에서 제조된 동박을 구성하는 구리층(110)의 결정면 (220)면의 결정질 입자의 평균 입자크기를 측정하였다.
- [254] X선 회절법(XRD)을 이용하여 측정 또는 계산될 수 있다. 결정질(crystalline) 입자의 평균 입자크기는, 각 결정면들의 XRD 피크 값의 반가폭을 적용하여 계산될 수 있다.
- [255] (iii) (220)면의 회절강도가 차지하는 비율 측정
- [256] 제조에 1-4 및 비교예 1-4에서 제조된 동박을 구성하는 구리층(110)의 결정면인 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율을 측정하였다.
- [257] 먼저, 30° 내지 95°의 회절각(2θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)에 의해, n개의

결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프가 얻었다[Target: Copper K alpha 1, 2θ interval: 0.01°, 2θ scan speed: 3°/min]. 도 2b를 참조하면, 구리층(110)의 경우, (111)면, (200)면, (220)면, 및 (311)면에 해당하는 4개의 피크들을 포함하는 XRD 그래프가 얻어질 수 있다. 여기서, n은 4이다.

[258] 다음, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구하였다.

[259] 구리층(110)의 결정면인 (111)면, (200)면, (220)면 및 (311)면의 회절강도의 합 중에서 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율을 다음 식 1에 의하여 산출한다.

[260] [식 1]

[261] (hkl)면의 회절강도 비율 = $100 \cdot I(hkl) / \{I(111) + I(200) + I(220) + I(311)\}$

[262] (iv) 탄소(C)의 함량

[263] 제조예 1-4 및 비교예 1-4의 동박을 절단하여 2cmX2cm의 측정용 샘플을 제조하고, 오제 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy: AES)용 기기인 PHI700 (ULVAC-PHI, INC.)을 이용하여 샘플의 표면으로부터 원자의 개수들을 측정함으로써 탄소(C) 성분의 함량을 계산하였다.

[264] 분석 조건은 다음과 같다.

[265] - 전자 에너지 분석기(Electron Energy Analyzer): CMA(Cylindrical Mirror Analyzer)

[266] - 전자빔 에너지(Electron Beam Energy): 5 KeV

[267] - 타겟 전류(Target Current): 10 nA

[268] - 틸트(Tilt): 30 degrees

[269] - 스퍼터링 식각율(Sputtering Etching Rate): SiO₂ 기준 133 Å/min (3 KV의 아르곤 이온빔)

[270] (v) 열처리 후 연신율 측정

[271] 제조예 1-4 및 비교예 1-4에서 제조된 동박을 130 °C에서 30분 열처리 후, 동박의 연신율을 측정하였다.

[272] 연신율은 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 따라 만능시험기(UTM)에 의해 측정되었다. 구체적으로, Instron사(社)의 만능시험기를 이용하여 연신율을 측정하였다. 연신율 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이고, 측정 속도는 50 mm/min 였다.

[273] (vi) 동박의 제1 면과 제2 면의 표면조도(Ra 또는 Rz JIS) 차이(ΔRa 또는 ΔRz JIS)

[274] JIS B 0601-2001 규격에 따라 표면조도 측정기(M300, Mahr)를 이용하여, 제조예 1-4 및 비교예 1-4에서 제조된 동박의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도(Ra 또는 Rz JIS)를 각각 측정하였다. 측정 결과를 이용하여, 동박의 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 표면조도(Ra 또는 Rz JIS)의 차이(ΔRa 또는 ΔRz JIS)를 계산하였다.

[275] (vii) 동박의 말림(curl) 측정

[276] 제조예 1-4 및 비교예 1-4에서 제조된 동박을 폭방향을 따라 30cm의 폭으로 절단(30cm X 30cm)하여 샘플을 준비하였다. 샘플의 매트면(MS) 방향인 제1

면(S1)이 위로 향하도록 지지대에 배치한 후, 지지대부터 솟아 있는 높이를 측정하였다. 샘플의 4곳에서 측정한 높이의 평균값을 계산하여 동박의 말림(curl) 값을 산정하였다.

[277] (viii) 주름 및 찢김 발생 관찰

[278] 1) 음극 제조

[279] 상업적으로 이용가능한 음극 활물질용 실리콘/카본 복합 음극재 100 중량부에 2 중량부의 스티렌부타디엔고무(SBR) 및 2 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합하고, 증류수를 용제로 이용하여 음극 활물질용 슬러리를 조제하였다. 닥터 블레이드를 이용하여 10cm 폭을 가진 제조예 1-4 및 비교예 1-4의 동박 상에 40 μ m 두께로 음극 활물질용 슬러리를 도포하고, 이를 120 °C에서 건조하고, 1 ton/cm²의 압력을 가하여 이차전지용 음극을 제조하였다.

[280] 2) 전해액 제조

[281] 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질인 LiPF₆을 1M의 농도로 용해하여 기본 전해액을 제조하였다. 99.5중량%의 기본 전해액과 0.5중량%의 숙신산 무수물(Succinic anhydride)을 혼합하여 비수전해액을 제조하였다.

[282] 3) 양극 제조

[283] Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O₄인 리튬 망간 산화물과 o-LiMnO₂인 orthorhombic 결정구조의 리튬 망간 산화물을 90:10(중량비)의 비로 혼합하여, 양극 활물질을 제조하였다. 양극 활물질, 카본 블랙, 및 결합제인 PVDF[Poly(vinylidene fluoride)]를 85:10:5 (중량비)로 혼합하고, 이를 유기 용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 두께 20 μ m의 Al박(foil) 양면에 도포한 후 건조하여 양극을 제조하였다.

[284] 4) 시험용 리튬 이차전지 제조

[285] 알루미늄 캔의 내부에, 알루미늄 캔과 절연되도록 양극과 음극을 배치하고, 그 사이에 비수전해액 및 분리막을 배치하여, 코인 형태의 리튬 이차전지를 제조하였다. 사용된 분리막은 폴리프로필렌(Celgard 2325; 두께 25 μ m, average pore size ϕ 28 nm, porosity 40%)이었다.

[286] 5) 이차전지의 충방전

[287] 이와 같이 제조된 리튬 이차전지를 이용하여, 4.3V 충전 전압 및 3.4V 방전 전압으로 전지를 구동하고, 50 °C의 고온에서 0.2C율(current rate, C-rate)로 100회의 충/방전을 수행하였다.

[288] 6) 주름 또는 찢김 발생 여부

[289] 100회의 충방전 후 이차전지를 분해하여 동박에 주름 또는 찢김이 발생되는지 여부를 관찰하였다. 동박에 주름 또는 찢김이 발행한 경우를 "발생"으로 표시하고, 발생하지 않은 경우를 "없음"으로 표기하였다.

[290] 이상의 시험 결과는 표 3 및 4와 같다.

[291] [표3]

구분	잔류응력(Mpa)				(220)면결 정질 입자 크기	(220)회절 강도 비율 (%)	탄소(C) 함량
	(111)면	(200)면	(220)면	(311)면			
제조예 1	2.3	2.4	2.4	2.2	86	15.4	8.7
제조예 2	14.2	15.7	16.1	15.1	75	11.9	11.9
제조예 3	7.3	8.9	7.9	8.2	93	22.2	18.1
제조예 4	28.1	23.5	22.5	24.3	91	19.3	10.3
비교예 1	34.1	16.6	17.6	17.2	57	17.2	10.4
비교예 2	35.1	28.8	29.9	31.1	46	0.5	0.9
비교예 3	37.5	28.2	27.1	27.2	44	8.8	1.8
비교예 4	- 7.7	- 8.1	- 7.9	- 8.3	115	35.9	18.9

[292] [표4]

구분	열처리 후연신 율	제1 면 Ra or Rz(μm)	제2 면 Ra or Rz(μm)	ΔRz JIS (μm)	말림 (mm)	주름	찢김
제조예 1	4.2	1.12	1.09	0.03	11	없음	없음
제조예 2	5.4	1.23	1.15	0.08	13	없음	없음
제조예 3	6.2	0.89	0.85	0.04	9	없음	없음
제조예 4	5.1	1.10	0.98	0.12	11	없음	없음
비교예 1	3.9	1.19	0.88	0.31	19	없음	발생
비교예 2	1.9	2.54	3.06	0.52	말림	발생	발생
비교예 3	2.2	2.19	1.51	0.68	말림	없음	발생
비교예 4	4.1	0.91	0.94	0.03	3	발생	발생

[293] 표 1 및 표 3, 4를 참조하면, 다음과 같은 결과를 확인할 수 있다.비소(As) 이온과 레벨링제(C 성분)를 과량으로 포함하는 전해액에 의해 제조된 비교예 1의 동박에서 (111)면의 높은 잔류 응력을 가지며, 결정질 입자의 크기가 기준치보다 작으며, 말림(curl)과 찢김이 발생하였다.

[294] 광택제(A 성분)를 과량으로 포함하는 전해액에 의해 제조된 비교예 2의 동박은 높은 잔류 응력을 가지며, 결정질 입자의 크기가 기준치보다 작았다. 또한, (220)면의 회절강도 비율, 탄소(C) 함량 및 열처리 후 연신율이 기준치 이하이며, 제1 면과 제2 면의 표면조도 차이도 크고, 주름, 말림(curl)과 찢김이 발생하였다.

- [295] 비소(As) 이온이 과량으로 포함하는 전해액에 의해 제조된 비교예 3의 동박은 높은 잔류 응력을 가지며, 결정질 입자의 크기가 기준치보다 작았다. 또한, (220)면의 회절강도 비율 및 탄소(C) 함량이 기준치 이하이며, 제1 면과 제2 면의 표면조도 차이도 크고, 말림(curl)과 찢김이 발생하였다.
- [296] 비소(As) 이온과 염소(Cl)를 과량으로 포함하는 전해액에 의해 제조된 비교예 4의 동박에서 낮은 잔류 응력을 가지며, 주름과 찢김이 발생하였다.
- [297] 반면, 본 발명에 따른 제조예 1-4의 동박에서는 20mm 이하의 말림(curl)이 발생하였으며, 주름과 찢김이 발생하지 않았다.
- [298] 이상에서 설명된 본 발명은 전술한 제조예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 표현되며, 특허청구범위의 의미, 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.
- [299] [부호의 설명]
- [300] 101, 102: 동박
- [301] 211, 212: 방청막
- [302] 310, 320: 활물질층
- [303] 103, 104: 이차전지용 전극
- [304] MS: 매트면
- [305] SS: 샤이니면

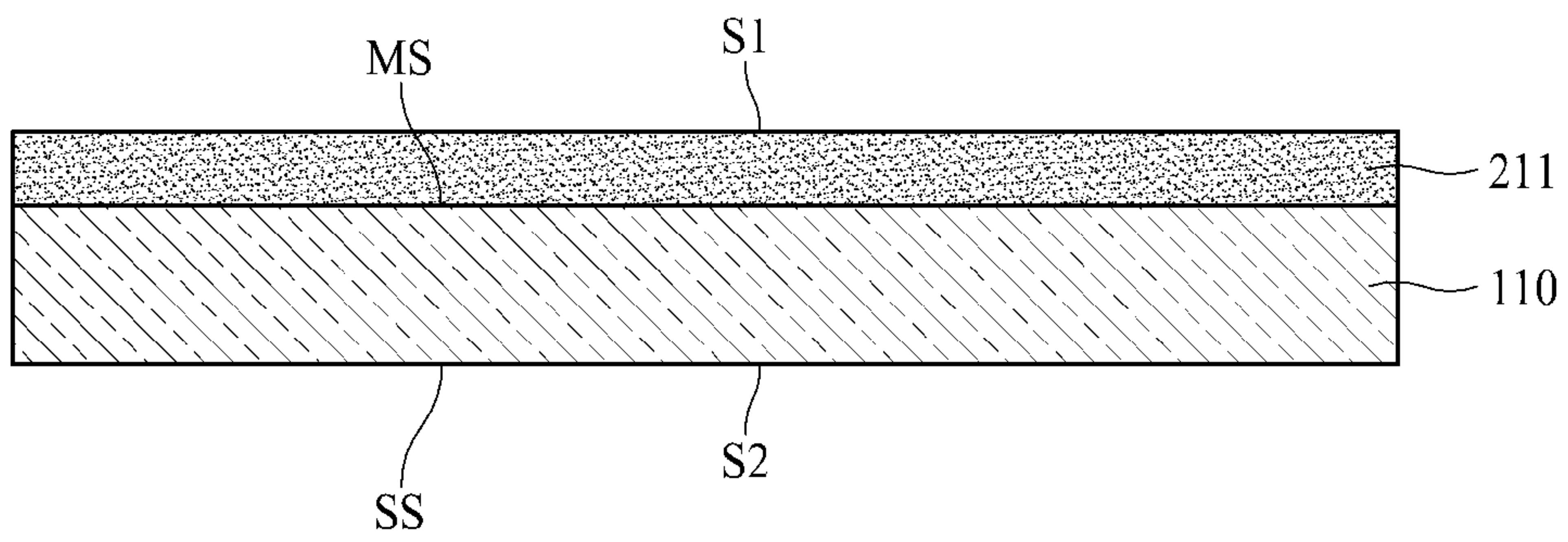
청구범위

- [청구항 1] 매트면 및 사이니면을 갖는 구리층; 및
상기 구리층 상에 배치된 방청막;을 포함하고,
절대값 기준으로 0.5 내지 25 Mpa의 잔류응력(residual stress)을 가지며,
상기 구리층은,
구리; 및
탄소(C);를 포함하고,
상기 구리층에 있어서, 상기 탄소(C)의 함량은 2 내지 20 ppm 이고,
상기 구리층은 결정질(crystalline) 입자를 포함하는 (111)면, (200)면,
(220)면 및 (311)면을 가지며,
상기 (111)면, 상기 (200)면, 상기 (220)면 및 상기 (311)면의 회절강도의 합
중에서 상기 (220)면의 회절강도가 차지하는 비율이 10 내지 40%이고,
상온에서 상기 (220)면의 상기 결정질 입자는 70 내지 120 nm의 평균
입자크기를 가지는, 동박.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 잔류응력은 상기 (111)면, 상기 (200)면, 상기 (220)면 및 상기 (311)면
중 적어도 하나에 대하여 측정된 것인, 동박.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 잔류응력은 상기 (200)면에 대하여 측정된 것인, 동박.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
130 °C에서 30분 열처리 후, 2 내지 20%의 연신율을 갖는, 동박.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 매트면 방향의 제1 면 및 상기 사이니면 방향의 제2면을 가지며,
상기 제1 면과 상기 제2 면의 표면조도 Ra 차이가 0.5 μ m 이하인, 동박.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 매트면 방향의 제1 면 및 상기 사이니면 방향의 제2면을 가지며,
상기 제1 면과 상기 제2 면의 표면조도 Rz JIS 차이가 0.5 μ m 이하인, 동박.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
2 내지 20 μ m의 두께를 갖는 동박.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 방청막은 크롬, 실란 화합물 및 질소 화합물 중 적어도 하나를
포함하는 동박.
- [청구항 9] 동박; 및
상기 동박의 적어도 일면에 배치된 활물질층;을 포함하며,
상기 동박은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 동박인,
이차전지용 전극.
- [청구항 10] 양극(cathode);

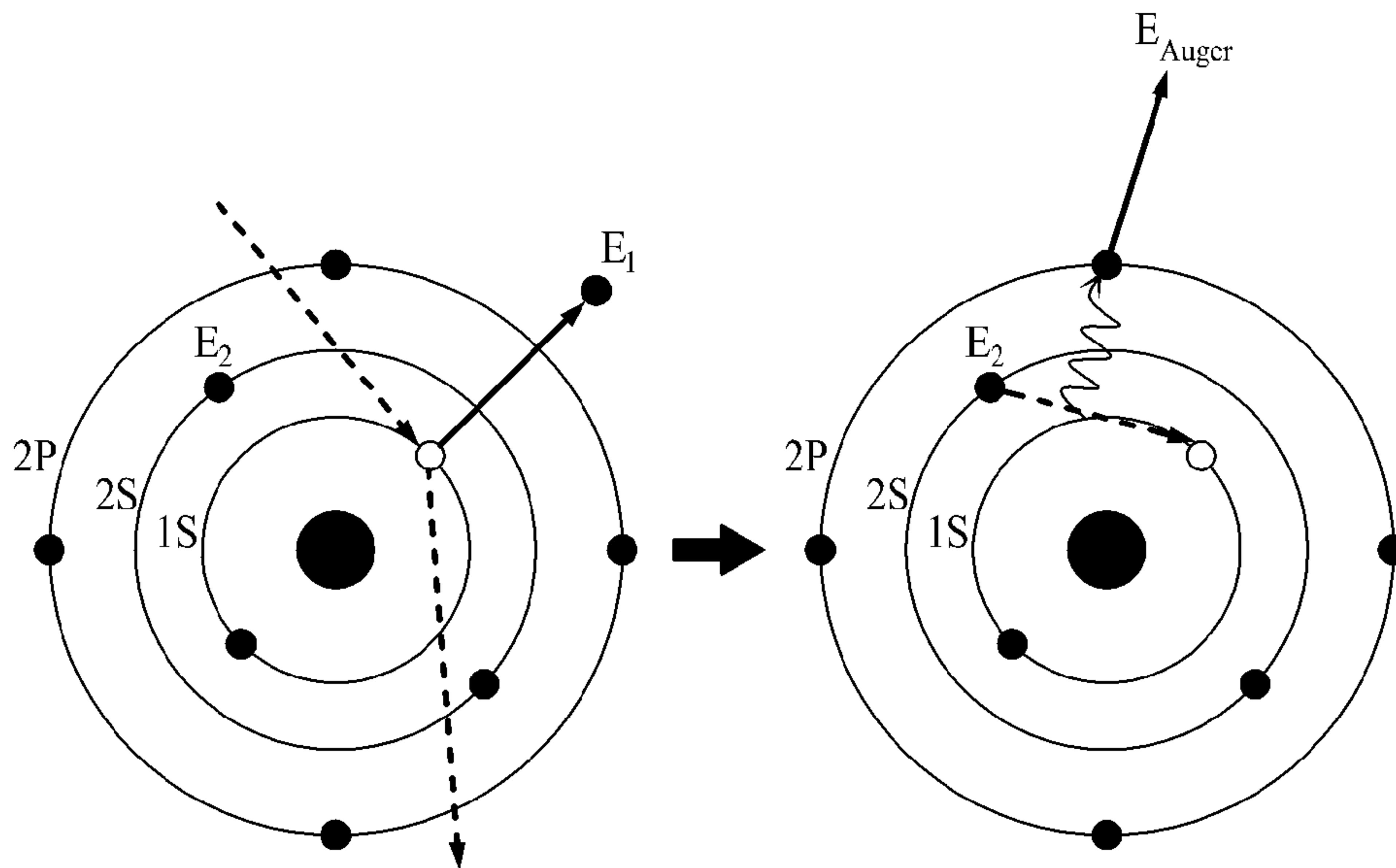
상기 양극과 대향 배치된 음극(anode);
 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되어 리튬 이온이 이동할 수 있는
 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및
 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator);을
 포함하고,
 상기 음극은,
 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 동박; 및
 상기 동박 상에 배치된 활물질층;
 을 포함하는 이차전지.

[청구항 11] 구리 이온을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 및
 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 30
 내지 70 ASD(A/dm²)의 전류밀도로 통전시켜 구리층을 형성하는 단계;를
 포함하며,
 상기 전해액은,
 70 내지 100 g/L의 구리 이온;
 70 내지 150 g/L의 황산;
 1 내지 45 ppm의 염소(Cl);
 0.6 g/L 이하의 비소(As) 이온;
 0.01 내지 0.1 ml/L의 과산화수소; 및
 유기 첨가제;를 포함하며,
 상기 유기 첨가제는 광택제(A 성분), 감속제(B 성분), 레벨링제(C 성분) 및
 조도 조절제(D 성분) 중 적어도 하나를 포함하며,
 상기 광택제(A 성분)는 술폰산 또는 그 금속염을 포함하고,
 상기 감속제(B 성분)는 비이온성 수용성 고분자를 포함하고,
 상기 레벨링제(C 성분)는 질소(N) 및 황(S) 중 적어도 하나를 포함하고,
 상기 조도 조절제(D 성분)는 질소 함유 헤테로고리 4급 암모늄염 또는 그
 유도체를 포함하는,
 동박의 제조방법.

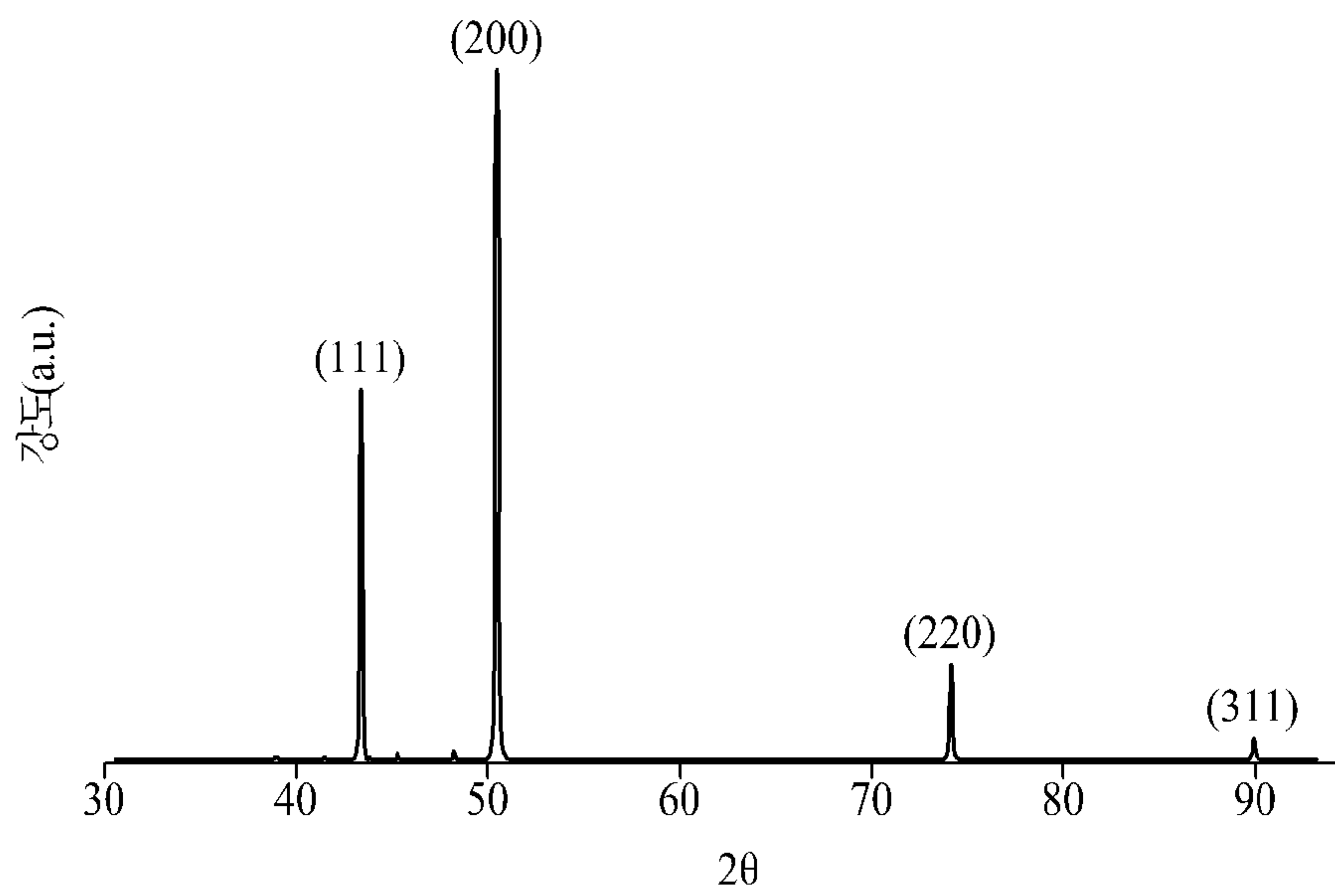
[도1]

101

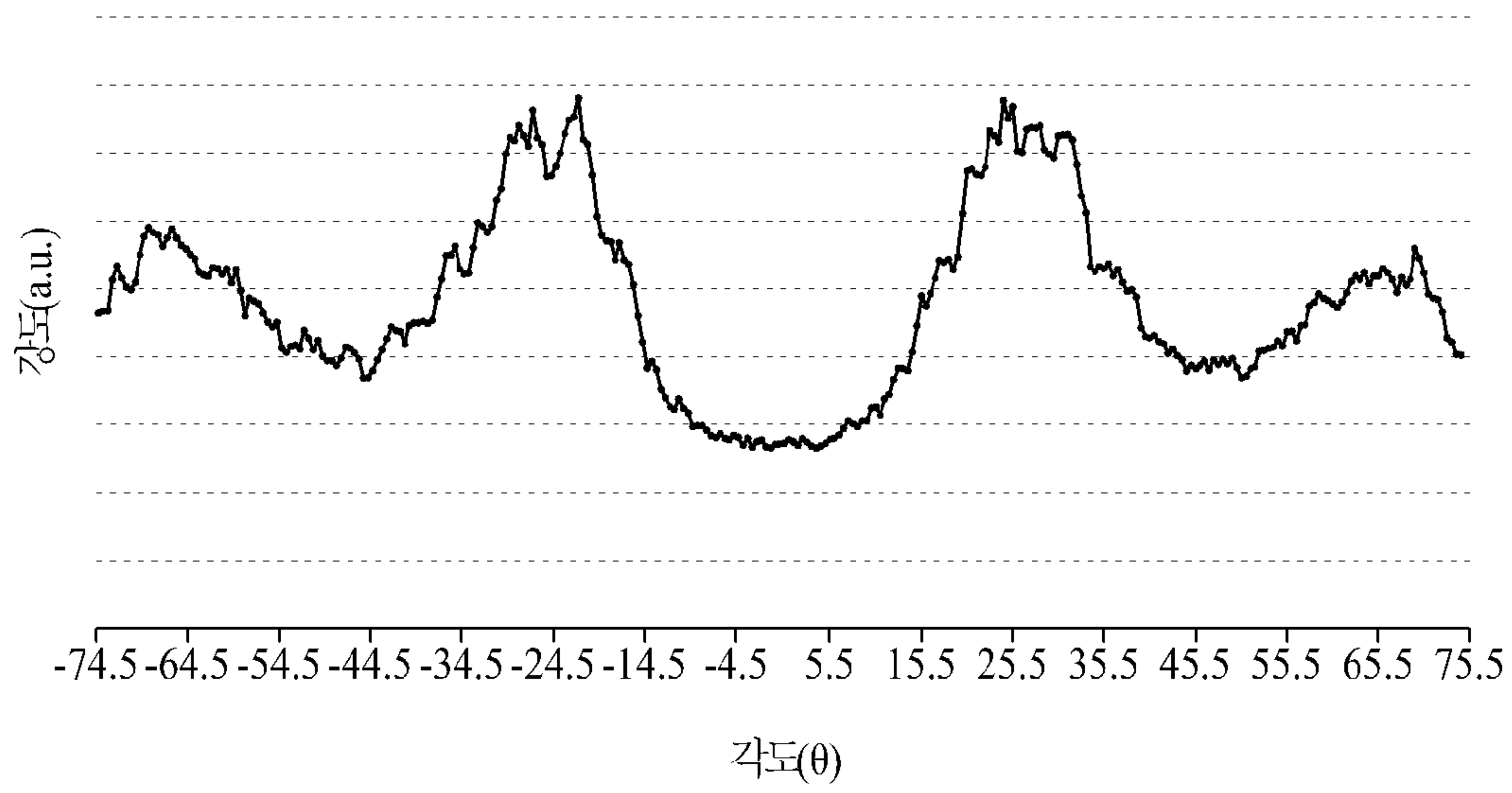
[도2]



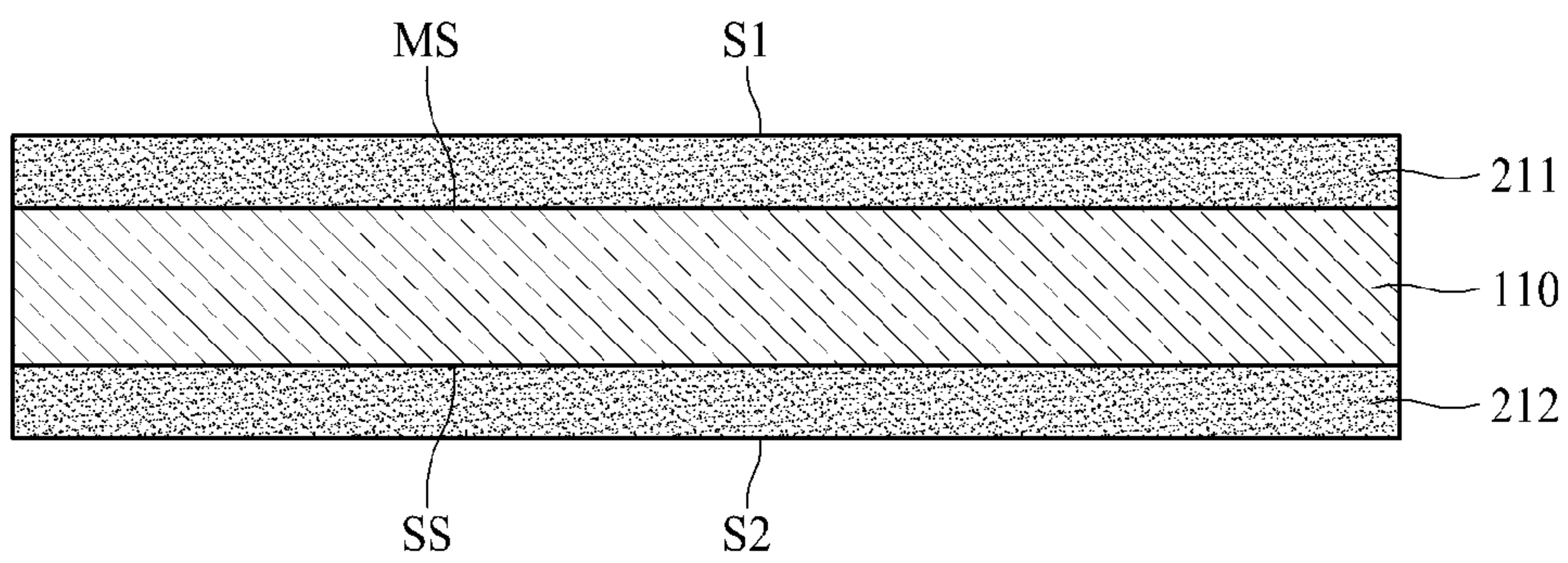
[도3]



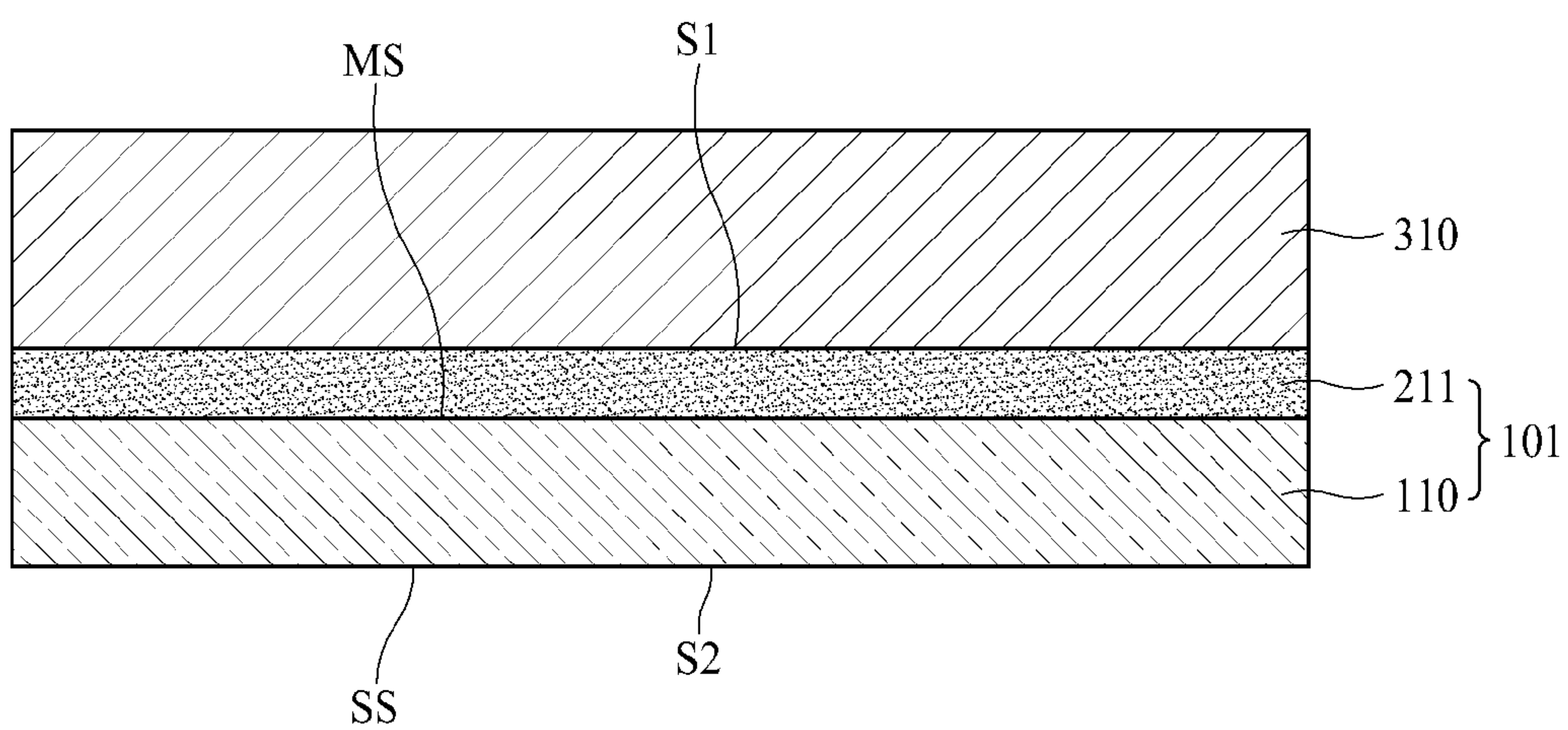
[도4]



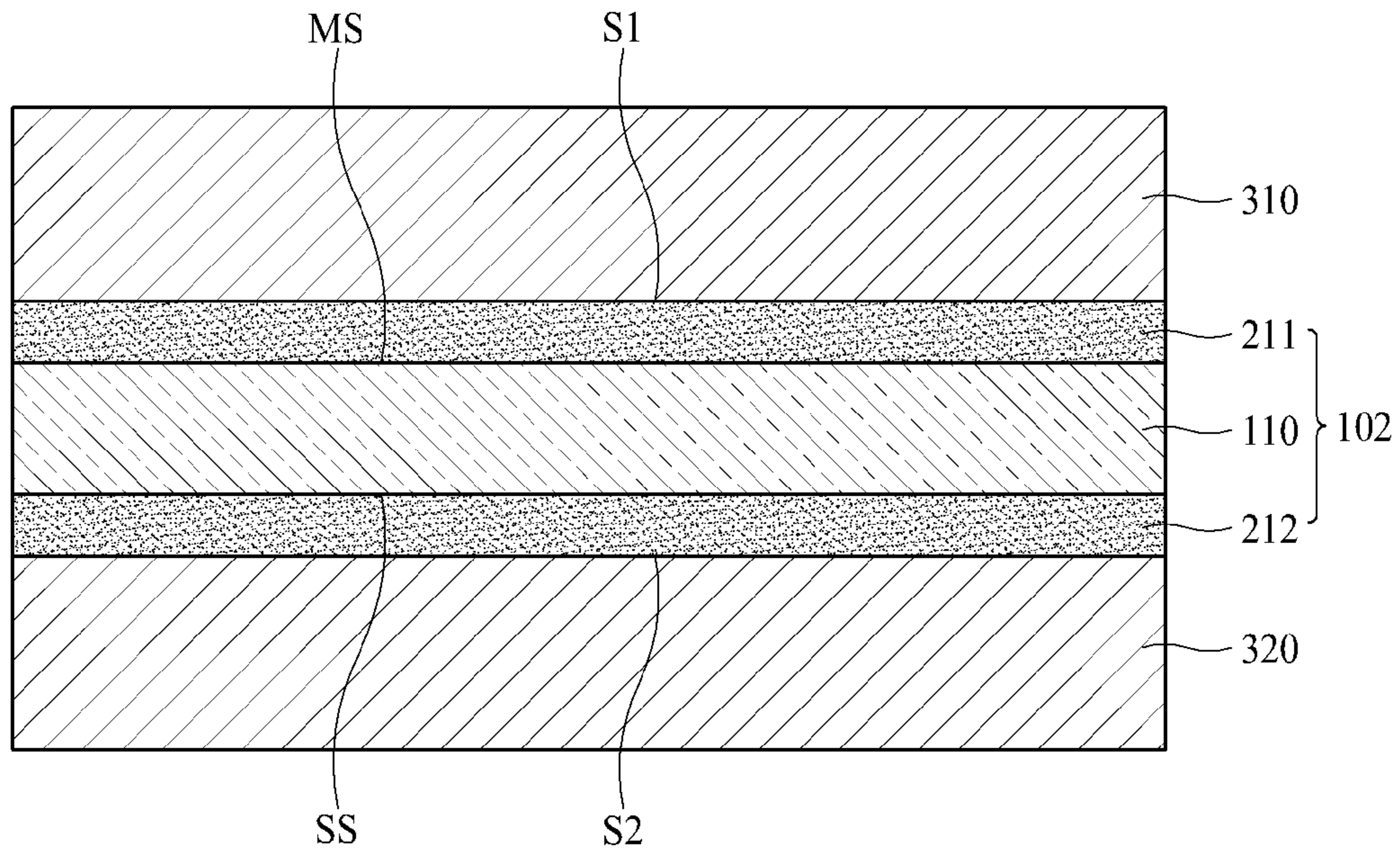
[도5]

102

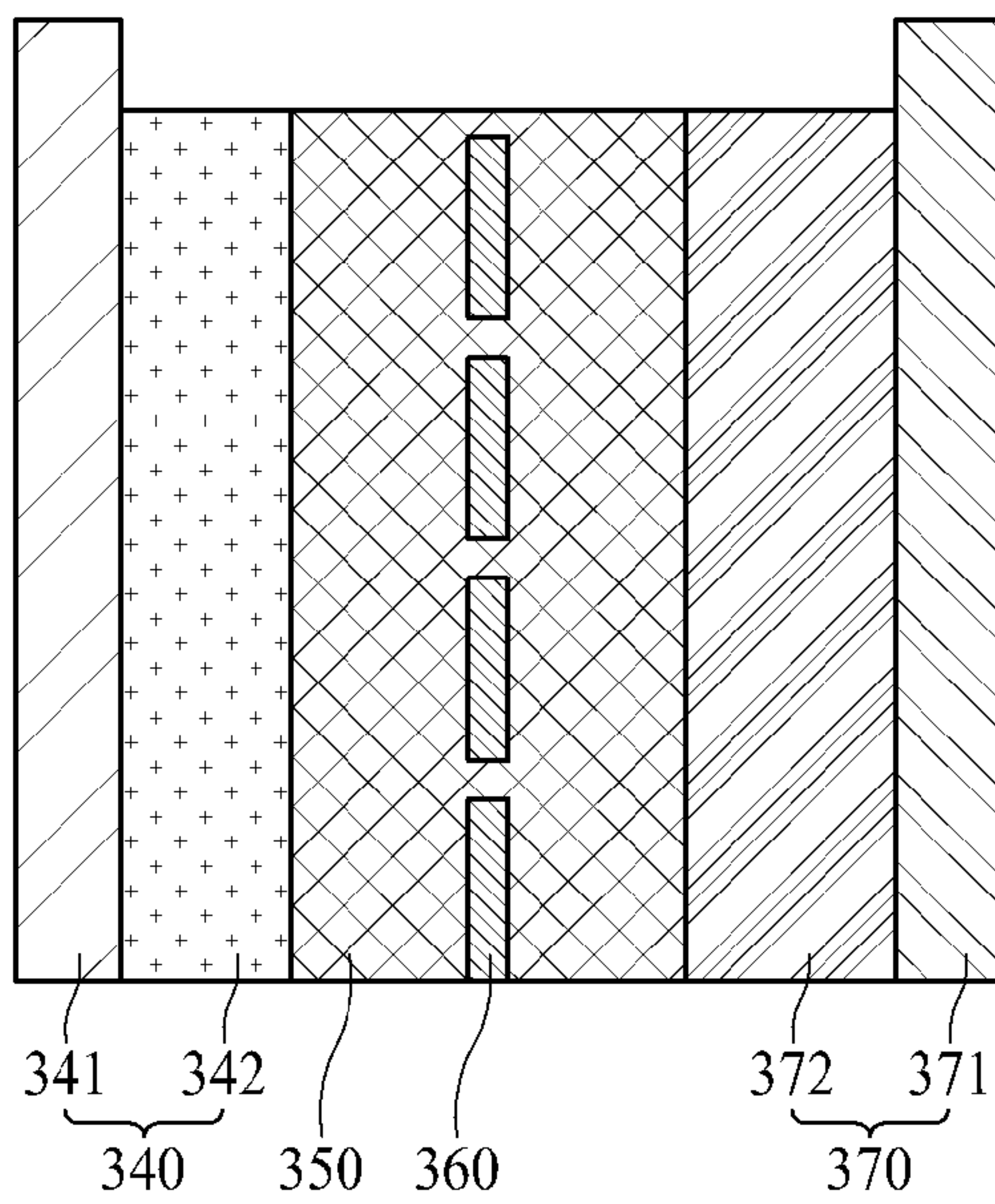
[도6]

103

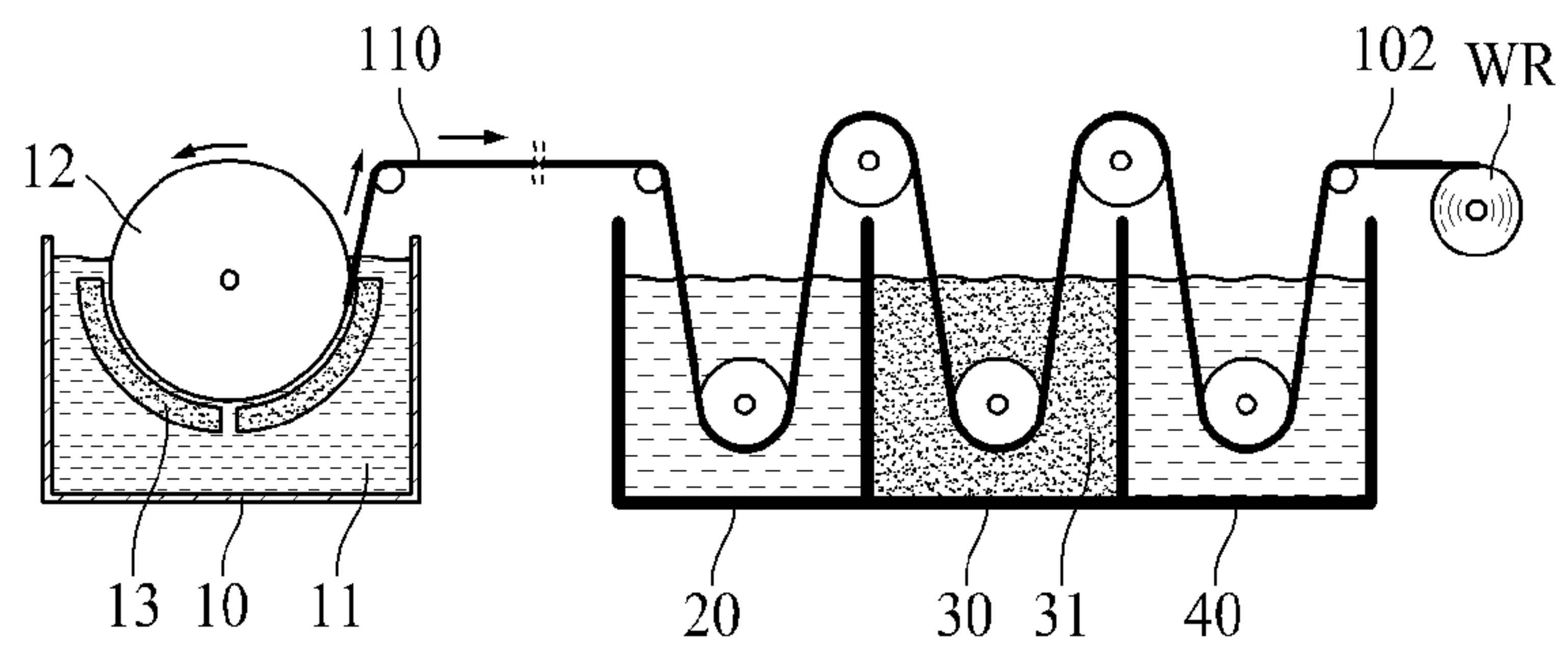
[도7]

104

[도8]

105

[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/015966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 1/04(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; C23C 22/24(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)

C25D 1/04(2006.01); B32B 15/04(2006.01); C22C 38/08(2006.01); C25D 3/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/66(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 동박(copper film), 잔류응력(residual stress), 결정질(crystalline), 회절강도(diffraction intensity), 전해도금(electroplating)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0012922 A (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.) 11 February 2019 (2019-02-11) See paragraphs [0065]-[0210]; claims 1-22; and table 3.	1-11
Y	KR 10-2019-0074107 A (POSCO) 27 June 2019 (2019-06-27) See paragraph [0029]; and claim 3.	1-10
Y	KR 10-2016-0021174 A (CHANG CHUN PETROCHEMICAL CORPORATION) 24 February 2016 (2016-02-24) See paragraph [0012]; and claim 10.	11
A	KR 10-2015-0041577 A (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) See claim 1; and figure 1.	1-11
A	US 2019-0249322 A1 (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15) See claims 1-16; and figure 6.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

03 March 2021

Date of mailing of the international search report

03 March 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/015966

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0012922	A	11 February 2019	CN	110997983	A	10 April 2020
				EP	3663438	A1	10 June 2020
				JP	2020-530878	A	29 October 2020
				TW	201910558	A	16 March 2019
				TW	I684679	B	11 February 2020
				US	2020-0181790	A1	11 June 2020
				WO	2019-027174	A1	07 February 2019
KR	10-2019-0074107	A	27 June 2019	KR	10-2065216	B1	10 January 2020
				TW	201929286	A	16 July 2019
				TW	I678826	B	01 December 2019
				WO	2019-124696	A1	27 June 2019
KR	10-2016-0021174	A	24 February 2016	CN	103911633	A	09 July 2014
				CN	103911633	B	28 December 2016
				JP	2014-132106	A	17 July 2014
				JP	5696179	B2	08 April 2015
				KR	10-1890775	B1	23 August 2018
				KR	10-2014-0090069	A	16 July 2014
				MY	162468	A	15 June 2017
				TW	201428137	A	16 July 2014
				TW	I539033	B	21 June 2016
				US	2014-0193660	A1	10 July 2014
				US	9365942	B2	14 June 2016
KR	10-2015-0041577	A	16 April 2015	KR	10-1605071	B1	23 March 2016
				KR	10-2014-0050541	A	29 April 2014
				WO	2014-061983	A9	24 April 2014
US	2019-0249322	A1	15 August 2019	CN	109952674	A	28 June 2019
				EP	3540832	A1	18 September 2019
				EP	3540832	A4	21 October 2020
				JP	2019-536211	A	12 December 2019
				JP	6818141	B2	20 January 2021
				KR	10-1755203	B1	10 July 2017
				TW	201817922	A	16 May 2018
				TW	I634239	B	01 September 2018
				US	2020-0165738	A1	28 May 2020
				WO	2018-088646	A1	17 May 2018

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25D 1/04(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; C23C 22/24(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C25D 1/04(2006.01); B32B 15/04(2006.01); C22C 38/08(2006.01); C25D 3/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/66(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 동박(copper film), 잔류응력(residual stress), 결정질(crystalline), 회절강도(diffraction intensity), 전해도금(electroplating)

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0012922 A (케이씨에프테크놀로지스 주식회사) 2019.02.11 단락 [0065]-[0210]; 청구항 1-22; 및 표 3	1-11
Y	KR 10-2019-0074107 A (주식회사 포스코) 2019.06.27 단락 [0029]; 및 청구항 3	1-10
Y	KR 10-2016-0021174 A (창춘 페트로케미칼 컴퍼니 리미티드) 2016.02.24 단락 [0012]; 및 청구항 10	11
A	KR 10-2015-0041577 A (일진머티리얼즈 주식회사) 2015.04.16 청구항 1; 및 도면 1	1-11
A	US 2019-0249322 A1 (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 2019.08.15 청구항 1-16; 및 도면 6	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2021년03월03일(03.03.2021)

국제조사보고서 발송일

2021년03월03일(03.03.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

방승훈

전화번호 +82-42-481-5560

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0012922 A	2019/02/11	CN 110997983 A	2020/04/10
		EP 3663438 A1	2020/06/10
		JP 2020-530878 A	2020/10/29
		TW 201910558 A	2019/03/16
		TW I684679 B	2020/02/11
		US 2020-0181790 A1	2020/06/11
		WO 2019-027174 A1	2019/02/07
KR 10-2019-0074107 A	2019/06/27	KR 10-2065216 B1	2020/01/10
		TW 201929286 A	2019/07/16
		TW I678826 B	2019/12/01
		WO 2019-124696 A1	2019/06/27
KR 10-2016-0021174 A	2016/02/24	CN 103911633 A	2014/07/09
		CN 103911633 B	2016/12/28
		JP 2014-132106 A	2014/07/17
		JP 5696179 B2	2015/04/08
		KR 10-1890775 B1	2018/08/23
		KR 10-2014-0090069 A	2014/07/16
		MY 162468 A	2017/06/15
		TW 201428137 A	2014/07/16
		TW I539033 B	2016/06/21
		US 2014-0193660 A1	2014/07/10
KR 10-2015-0041577 A	2015/04/16	US 9365942 B2	2016/06/14
		KR 10-1605071 B1	2016/03/23
		KR 10-2014-0050541 A	2014/04/29
US 2019-0249322 A1	2019/08/15	WO 2014-061983 A9	2014/04/24
		CN 109952674 A	2019/06/28
		EP 3540832 A1	2019/09/18
		EP 3540832 A4	2020/10/21
		JP 2019-536211 A	2019/12/12
		JP 6818141 B2	2021/01/20
		KR 10-1755203 B1	2017/07/10
		TW 201817922 A	2018/05/16
		TW I634239 B	2018/09/01
		US 2020-0165738 A1	2020/05/28
		WO 2018-088646 A1	2018/05/17