



(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 201529901 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：103130950

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C25D1/04 (2006.01)* *C25D3/38 (2006.01)*
H01M4/66 (2006.01) *C25D7/06 (2006.01)*

(30)優先權：2013/09/11 日本 2013-188591
 2014/07/28 日本 2014-152698

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：齋藤貴広 SAITO, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

電解銅箔、可撓性電路板及電池

(57)摘要

本發明提供一種適用於電路板或電池之用途、且兼顧柔軟性與剛性的電解銅箔。一種用於電路板或電池之用途的電解銅箔，其中，在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向所測定的 SIMS(二次離子質量分析)中顯現的氮(N)、或硫(S)、或是氯(Cl)之各強度曲線中，電解銅箔的厚度設為 x [μm] 時，在滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ 條件之深度 dp [μm] 的位置，存在有氮(N)、或硫(S)、或是氯(Cl)的峰值。較佳為，設強度[計數值]為 $I(dp)$ ，設從顯示該峰值之深度 dp 到遠離 $x/8$ 之位置的強度為 $I(dp-x/8)$ 、 $I(dp+x/8)$ 時，分別滿足以下之條件：

$$I(dp) \geq 100$$

$$I(dp-x/16) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp+x/16) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)。$$

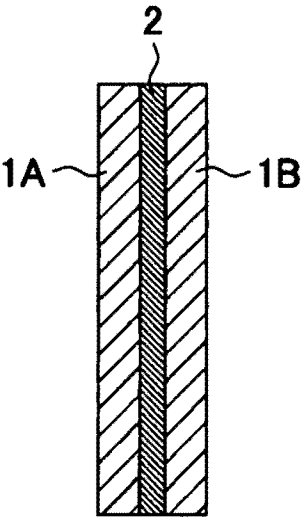


圖 1

1(1A、1B) . . . 不
純物含量相對較少且
持有柔軟性之銅層
2 . . . 不純物含量相
對較多且持有剛性之
銅層

發明摘要

※ 申請案號：103130950

※ 申請日：103.9.9

※IPC 分類：C15D 1/04 (2006.01)

C15D 3/38 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

C15D 7/06 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電解銅箔、可撓性電路板及電池

【中文】

【課題】 本發明提供一種適用於電路板或電池之用途、且兼顧柔軟性與剛性的電解銅箔。

【解決手段】 一種用於電路板或電池之用途的電解銅箔，其中，在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向所測定的 SIMS (二次離子質量分析) 中顯現的氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 之各強度曲線中，電解銅箔的厚度設為 x [μm] 時，在滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ 條件之深度 dp [μm] 的位置，存在有氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 的峰值。較佳為，設強度 [計數值] 為 $I(dp)$ ，設從顯示該峰值之深度 dp 到遠離 $x/8$ 之位置的強度為 $I(dp-x/8)$ 、 $I(dp+x/8)$ 時，分別滿足以下之條件：

$$I(dp) \geq 100$$

$$I(dp-x/16) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp+x/16) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)。$$

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1 (1A、1B)：不純物含量相對較少且持有柔軟性之銅層

2：不純物含量相對較多且持有剛性之銅層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電解銅箔、可撓性電路板及電池

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種銅箔，更詳細而言，係有關於一種適用於電路板與電池之用途中，兼具柔軟性與剛性的電解銅箔。

【先前技術】

【0002】 在各種電子機器類中，為使用電路板來作為基板或連接材料，一般而言，電路板的導電層為使用銅箔。此外，鋰離子電池等電池亦廣泛使用銅箔來作為負極材料。

【0003】 上述電路板或電池，一般為採用壓延銅箔或電解銅箔。作為電路板用銅箔或電池用銅箔使用之壓延銅箔，為了抑制在製程中所施加熱履歴裡的結晶成長，必須添加金屬等作為必須成分。因此，降低銅箔原本的導電性，此外，亦增加製造成本，有比電解銅箔更差之不良情況產生。因此，傾向於廣泛使用生產性高、且易薄層化的電解銅箔，來作為電路板用銅箔或電池用銅箔。

【0004】 於電路板或電池中所採用的電解銅箔中，為了使其具有適於其用途的機械特性，多以添加有機化合物與氫的電解液來製箔。利用已添加有機化合物與氫的電解液進行製箔，控制結晶中之不純物擷取量，藉此，得以製造具有適用於各用途之柔軟性與剛性的電解銅箔。

【0005】 在要求柔軟性之用途中，為需要對於結晶之不純物擷取量少的電解銅箔。因此，採用有如使用特殊有機化合物、或是減少有機化合物或氯的添加量的製造方法，企圖在銅箔中不至於擷取上述有機化合物及其分解物與氯。

【0006】 此外，在要求柔軟性之用途的電解銅箔中，其製造方法便是藉由不添加有機化合物與氯而防止結晶中之不純物的擷取，但在該種情況下，由於無法期待有機化合物所能發揮的界面活性作用，因此要求電解液需要相當潔淨至儘可能不含油分等不純物，進而造成有製造成本的提高之不佳情形。

【0007】 另一方面，在要求剛性的用途中，則需要結晶中之不純物擷取量多的電解銅箔。因此，一般所採用的製造方法，為添加具有特殊官能基、具有強力吸附力的有機化合物，將該種有機化合物及其分解物與氯擷取至銅箔中。

【0008】 作為電路板用途為要求可撓性電路板可承受反覆的彎曲、伸縮之柔軟性，作為電池用途為要求可承受在充放電中反覆的膨脹收縮之剛性。然而，過去的電解銅箔係極難同時滿足後述情況，即：為了使其具有剛性，而增加結晶中之不純物擷取量；以及為了使其具有柔軟性，而減少結晶中之不純物擷取量。

【0009】 專利文獻 1（專利 4827952 號公報）為揭示一種因使用特殊有機化合物而使得不純物含量少的電解銅箔。不過，該發明之電解銅箔雖然柔軟性佳，但剛性卻不佳。

【0010】 專利文獻 2（專利 3850155 號公報）為揭示一種因使用潔淨電解液而使得不純物含量少的電解銅箔。不過，該發

明之電解銅箔亦係雖然柔軟性佳，但剛性卻不佳。

【0011】 專利文獻 3（特開 2009-221592 號公報）為揭示一種因使用複數個含氮系有機化合物而使得不純物含量多的電解銅箔。不過，該發明之電解銅箔雖然剛性佳，但柔軟性卻不佳。

【0012】 專利文獻 4（專利 5180815 號公報）為揭示一種電解銅箔，其特徵為以相異兩位準以上的電流密度所製造。不過，該發明之目的在於析出面之低曲線化，並無法兼顧柔軟性與剛性。

【先行技術文獻】

【專利文獻】

【0013】

【專利文獻 1】日本專利 4827952 號公報（特開 2010-037654 號公報）。

【專利文獻 2】日本專利 3850155 號公報（特開 2000-182623 號公報）。

【專利文獻 3】日本專利特開 2009-221592 號公報。

【專利文獻 4】日本專利 5180815 號公報（WO2007/105635）。

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0014】 本發明為提供一種電解銅箔，其適用於電路板或電池之用途，且兼顧柔軟性與剛性。

【用以解決課題之手段】

【0015】 本發明之電解銅箔，較佳為具有：第 1 鍍層，不純物含量相對較多且持有剛性；以及，第 2 鍍層，形成於該第 1 鍍層兩側，不純物含量相對較少且持有柔軟性。本發明之電解銅箔，係為一種用於電路板或電池的電解銅箔，其中，在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向，在以一次離子為銫離子 (Cs^+)、加速電壓為 5kV、濺射區域為 $200\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ 、分析區域為前述濺射區域之中央部 9% 為條件所測定的 SIMS (二次電子質量分析) 強度曲線中，當將在由前述表面起算的深度 $d\ [\mu\text{m}]$ 中之強度[計數值]設為 $I(d)$ 、電解銅箔的厚度設為 $x\ [\mu\text{m}]$ 時，在滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x\ [\mu\text{m}]$ 條件之深度 $dp\ [\mu\text{m}]$ 中，存在有以二次(檢出)離子 ($^{14}\text{N}^{63}\text{Cu}^-$) 所測定之氮 (N)、或以二次(檢出)離子 ($^{34}\text{S}^-$) 所測定之硫 (S)、抑或是以二次(檢出)離子 ($^{35}\text{Cl}^-$) 所測定之氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 的峰值。

較佳為，該峰值的強度 $I(dp)$ 為分別滿足

$$I(dp) \geq 100$$

$$I(dp-x/16) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp+x/16) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

之條件。

【0016】 本發明之電解銅箔，係為一種用於電路板或電池的電解銅箔，其中，在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向所測定的 SIMS (二次電子質量分析) 強度曲線中，在

由前述表面起算的深度 d [μm] 中，當將強度[計數值]設為 I (d)、將電解銅箔的厚度設為 x [μm] 時，在滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ [μm] 條件的深度 dp [μm] 中，存在有氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 的峰值，該該峰值強度 I (dp) 為分別滿足

$$I (dp) \geq 100$$

$$I (dp - x/16) \geq 1.5 \times I (dp - x/8)$$

$$I (dp + x/16) \geq 1.5 \times I (dp + x/8)$$

$$I (dp) \geq 3.5 \times I (dp - x/8)$$

$$I (dp) \geq 3.5 \times I (dp + x/8)$$

之條件。

【0017】 本發明之電路板用電解銅箔可適用於可撓性電路板。

另外，本發明之電池用電解銅箔可適用於電池。

【0018】 因應需要，本發明之電解銅箔可在提升密接性、提升防鏽機能、提升耐藥品性等目的下，實施各種表面處理。

【發明效果】

【0019】 藉由本發明，將可提供一種電解銅箔，其具有之三層構造，為在持有不純物含量少之柔軟性的銅層內部，存在持有不純物含量多之剛性的銅層，適用於電路板與電池之用途，且兼顧柔軟性與剛性。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 所示為說明本發明之三層構造銅箔的模式圖。

圖 2 所示為筒式製箔裝置的說明圖。

圖 3 所示為在本發明一實施形態之三層構造銅箔中，於厚度方向所測定之 SIMS 強度曲線的模式圖。

圖 4 所示為在本發明一實施形態之三層構造銅箔中，由 S 面測定厚度方向之氮的 SIMS 強度曲線之一例。

【實施方式】

【0021】 本發明之電解銅箔係例如如圖 1 所例示，包含：不純物含量相對較少且持有柔軟性之銅層，亦即，中央鍍層 2；以及，形成在層 2 兩側，不純物含量相對較多且持有剛性之銅層，亦即，外側鍍層 1A、1B。

本發明之電解銅箔係例如藉由如圖 2 所示之電解製箔裝置而製成箔。電解製箔裝置係由：旋轉之筒狀陰極 5（表面為 SUS 或鈦製）；相對於該陰極 5 為配置成同心圓狀的第一陽極 3A、3B（被覆鉛氧化物或被覆貴金屬氧化物之鈦電極）；以及可和第一陽極 3A、3B 獨立進行供電，藉由夾設於第一陽極 3A、3B 而配置在底部側的第二陽極 4（被覆鉛或貴金屬氧化物之鈦電極），所構成。將電解液 6 供給至該製箔裝置的同時，使電流流至陽極與陰極之間，進而使指定厚度的銅電析至陰極 5 表面，之後，旋轉滾輪 8A、8B，由陰極 5 表面將銅剝取成箔狀。

此外，將在此種階段的銅箔 7 稱之為電解銅箔，將與電解銅箔 7 之電解液 6 接觸的面稱之為析出面或無光澤面（M 面）、且將與筒狀之陰極 5 接觸的面稱之為光澤面或光滑面（S 面）。上述內容雖然是針對採用筒狀陰極 5 的製箔裝置來說明，但亦具有將陰極形成為板狀，以製箔裝置製造銅箔的例子存在。

【0022】 利用圖 2 所示之裝置製箔成電解銅箔 7 時，為使用硫酸銅電鍍液作為電解液 6。硫酸銅電鍍液的硫酸濃度為 20~150 g/L（公升），特別以 30~120 g/L 為佳。當硫酸濃度未達 20 g/L 時，因為電流難以在陽極與陰極間流動，故而實際上的操作為相當困難，再者，電鍍的均一性、電附著性也會變差。而當硫酸濃度超過 150 g/L 時，由於銅的溶解度將會下降，因此無法獲得充分的銅濃度，故而實際上的操作為相當困難。此外，還會促使電解製箔裝置等設備的腐蝕。

【0023】 銅濃度為 40~150 g/L，特別以 60~120 g/L 為佳。當銅濃度未達 40 g/L 時，在電解銅箔的製造中，將難以確保實際上可操作的電流密度。而將銅濃度提升到比 150 g/L 還高時，則需要相當高的溫度，實際上並不可行。

【0024】 為使本發明之電解銅箔持有其用途所必須的柔軟性與剛性，在硫酸銅電鍍液中添加有機化合物與氫。添加在硫酸銅電鍍浴中的有機化合物，以下述有機化合物所構成，即：一般而言定義為光亮劑或促進劑的含硫系有機化合物；一般而言定義為均勻劑或平滑劑的含氮系有機化合物；一般而言定義為聚合物或抑制劑的高分子有機化合物。各有機化合物可依照表面平滑性等，利用除了剛性、柔軟性以外而所要求的特性來做適當的組合、使用。

具體而言，當要求表面平滑性的情況下，多使用光亮劑、均勻劑、以及聚合物之三種構成，或者是光亮劑、以及均勻劑或聚合物中任一方之兩種構成。此外，尤其在不要表面平滑

性的情況下，多為採用均勻劑與聚合物之兩種構成，或者是僅由均勻劑或聚合物中任一方的一種構成。

添加在硫酸銅電鍍浴中的氯，主要的作用在於做為一種觸媒，用以促進添加劑的吸附。

【0025】 添加於硫酸銅電鍍浴之上述有機化合物的濃度並未有特別限定，只要進行適當的調整，使其避免平滑性 μ 光澤性的不足、或燒焦、異常析出不良等異常現象的產生即可，當重視柔軟性的情況下，則稍微減少有機化合物（不純物含量）的量，當重視剛性的情況下，則稍微增加有機化合物（不純物含量）的量為佳。

【0026】 氯濃度為 0~100 ppm，特別以 20~50 ppm 為佳。雖然 0 ppm 亦能獲得本發明之特性，但並無因氯而有促進添加劑之吸附效果，故而必須投入多量的添加劑。此外，若含量高於 100 ppm 時則沒有特別之效果，反而會促進電解製箔裝置等設備的腐蝕，因此不佳。

【0027】 電解浴溫度為 25~80℃，特別以 30~70℃ 為佳。當浴溫未達 25℃ 時，在電解銅箔的製造中，將難以確保充分的銅濃度、電流密度，因此實際上並不可行。此外，若溫度高於 80℃ 時，在作業的操作上以及設備上將有其困難性，實際上並不可行。

【0028】 上述的電解條件中，可從其各自的範圍，在不至於引起銅析出、電鍍燒焦等不良情況的條件下進行適當的調整。

【0029】 由於剛製造出電解銅箔後之 S 面的表面粗度會轉印出陰極 S 的表面粗度，因此在要求表面平滑性的情況下，較

佳為減低陰極 5 的表面粗度。然而，將陰極 5 的表面粗度設定成使電解銅箔之 S 面的表面粗度 R_z 形成為未達 $0.1 \mu\text{m}$ 的條件，從目前的研磨技術等來判斷時，要達到所要求的平滑度是相當困難，且不適用於量產製造。

此外，S 面的粗度可由後工程的粗化處理來做調整，因此，無須冒著銅箔有可能從陰極 5 剝落的危險，來粗化陰極 5 的表面粗度，因此，沒必要將所製成箔狀的銅箔 S 面的粗度 R_z 形成為 $5.0 \mu\text{m}$ 以上。

【0030】 電解銅箔之 M 面的粗度 R_z ，可藉由各種有機化合物的組合，使得表面具有光澤性等而進行控制。依照用途而適當組合、調整各種有機化合物。

【0031】 此外，電解銅箔的厚度較佳為 $3 \mu\text{m} \sim 210 \mu\text{m}$ 。厚度未達 $3 \mu\text{m}$ 的銅箔，由於處理技術等關係方面製造條件較嚴苛，也較不實際。由目前銅箔的使用狀況來看，厚度的上限為 $210 \mu\text{m}$ 左右。厚度為 $210 \mu\text{m}$ 以上的電解銅箔，將難以將其作為電路板或電池用的銅箔來使用，另外，也喪失了使用電解銅箔的成本優勢。

【0032】 在第一陽極 3（3A、3B）中，電流密度為 $20 \sim 200 \text{A}/\text{dm}^2$ ，特別以 $30 \sim 120 \text{A}/\text{dm}^2$ 為佳。當第一陽極 3 之電流密度未達 $20 \text{A}/\text{dm}^2$ 時，在製造電解銅箔方面將造成生產效率相當的低，因而不切實際。此外，若是提高成高於 $200 \text{A}/\text{dm}^2$ 時，則需要相當高的銅濃度、高溫、高流速，因此會對電解銅箔製造裝置造成較大的負擔，故而不切實際。

【0033】 在本實施形態中，為使用第一陽極 3A、3B 與第二陽極 4 之兩種種類的陽極。雖然並未清楚其機構，但在底部之第二陽極 4 附近已電鍍的層，為比上部之第一陽極 3 附近已電鍍的層，含有更多的有機化合物、其分解物、以及氯作為不純物的，將其等分析為氮（N）或硫（S）、抑或氯（Cl）。因此，如圖 2 所示，當將第二陽極 4 配置成包夾於第一陽極 3A、3B 時，獲得如圖 1 中模式性顯示的三層構造之銅箔，即，電鍍於第二陽極 4 附近之上述不純物量相對較多的銅層，為被夾設在電鍍於第一陽極 3 附近之上述不純物量相對較少的銅層。圖 1 為模式性的揭示有電鍍於第一陽極 3A 附近的層 1A、電鍍於第二陽極 4 附近的中央鍍層 2、以及電鍍於第一陽極 3B 附近的層 1B。

【0034】 上述三層構造的銅箔，並非只要形成三層構造即可，中央鍍層 2 的厚度比例也是相當重要的。當中央鍍層 2 相對過薄時，則會造成剛性不足，當中央鍍層 2 相對性過厚時，則會造成柔軟性不足。該種比例，為隨著對於第二陽極 4 之電流密度與第一陽極 3（3A、3B）之電流密度、以及第二陽極 4 之長度的陽極整體（第一陽極 3（3A、3B）長度與第二陽極 4 長度的合計長度）長度而成比例來決定。

【0035】 在第二陽極 4 中，電流密度的比例較佳為第一陽極 3（3A、3B）的 10~80%，其比例特別以 30~60% 為佳。當第二陽極 4 之電流密度的比例未達第一陽極 3 的 10% 時，為了要確保中央鍍層 2 的比例，而須大幅增加對於第二陽極 4 長度之陽極整體長度的比例，就結果而言，由於會造成整體電流密度

的大幅下降、生產效率低落，因此避免該種情況較佳。此外，當比例高於 80%時，將會減少前述層 1 與前述層 2 的不純物擷取量之差異，進而無法獲得本發明所要求的特性。

【0036】 當將對於第二陽極 4 長度之陽極整體長度的比例設為 $L4 [\%]$ ，將第一陽極 3 (3A、3B) 的電流密度設為 $CD3$ ，將第二陽極 4 的電流密度設為 $CD4$ 時，以滿足下述式 1 所揭示之範圍為佳。

$$5 \leq ((CD4 * L4) / ((CD3 * (100 - L4)) + (CD4 * L4))) * 100 \leq 20 \quad (\text{式 1})$$

在上述式 1 中，若 $L4$ 未達 5 時，由於外部鍍層 1A、1B 將形成相對性的過厚，因而造成剛性不足，若、 $L4$ 大於 20 時，則中央鍍層 2 將相對過厚，進而造成柔軟性不足。

【0037】 本實施形態的銅箔係，在由 S 面或 M 面表面測定厚度方向之 SIMS 強度曲線中，氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 的強度〔計數值〕峰值，為存在於厚度方向之中央部附近的中央鍍層 2。在厚度 $x \mu m$ 之銅箔中，中央鍍層 2 以存在於滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x [\mu m]$ 的深度 $dp [\mu m]$ 為佳。

【0038】 如上所述，為了獲得本發明所要求的特性，中央鍍層 2 的厚度比例是相當重要的，必須使中央鍍層 2 的厚度不至於過薄，即使 SIMS 強度曲線之峰值的山型不至過於尖銳，且必須使中央鍍層 2 的厚度不至於過厚，即使 SIMS 強度曲線之峰值的山型不至過於平緩。

具體而言，設定從前述 dp 間隔一定距離的兩處之強度 I 作為指標。而所謂的中央鍍層 2 的厚度不至於過薄，便是指以

($dp \pm x/16$) 所表示的位置之強度 I 作為指標，而所謂的不至於過厚，便是指以 ($dp \pm x/8$) 所表示的位置之強度 I 作為指標。

【0039】 在本實施形態之 SIMS 中，上述峰值的強度 I (dp)，若是滿足下式

$$I(dp - x/16) \geq 1.5 \times I(dp - x/8)$$

$$I(dp + x/16) \geq 1.5 \times I(dp + x/8)$$

之條件時，則中央鍍層 2 的厚度將不會過薄，故而為佳，此外，若是滿足

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp - x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp + x/8)$$

之條件時，則中央鍍層 2 的厚度將不會過厚，更甚者，由於外部鍍層 1A、1B 與中央鍍層 2 之不純物擷取量的差異形成為明確，因此為佳。此外，若是滿足

$$I(dp) \geq 3.5 \times I(dp - x/8)$$

$$I(dp) \geq 3.5 \times I(dp + x/8)$$

之條件時，則外部鍍層 1A、1B 與中央鍍層 2 之不純物擷取量的差異將更加明確，故而為佳。

在此，於本實施形態之 SIMS 中，若非一定數值以上的強度〔計數值〕，則難以與雜訊進行區隔，因此，上述峰值的強度 $I(dp)$ 之〔計數值〕以 100 以上為佳。若 $I(dp)$ 為 100 以上時，則滿足上述式之 $1.5 \times I(dp \pm x/8)$ 為必須要 67 以上，滿足 $3.5 \times I(dp \pm x/8)$ 為必須要 29 以上，故而形成足以與雜訊做區隔之較大值。

【0040】 將上述內容，於圖 1 所例示的本發明一實施形態之三層構造銅箔中，參照圖 3 所示模式圖之於厚度方向測定的 SIMS 強度曲線來進行說明。

首先，氮（N）、或硫（S）、或是氯（Cl）之強度〔計數值〕峰值 $I(dp)$ 存在於滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ 〔 μm 〕的深度 dp 〔 μm 〕中。接著，由 dp 〔 μm 〕而在厚度方向偏移 $-x/16$ 〔 μm 〕的位置上所存在的強度 $I(dp-x/16)$ ，形成為同樣是由 dp 〔 μm 〕偏移 $-x/8$ 〔 μm 〕的位置上所存在的強度 $I(dp-x/8)$ 之 1.5 倍以上。同樣的，由 dp 〔 μm 〕而在厚度方向偏移 $+x/16$ 〔 μm 〕的位置上所存在的強度 $I(dp+x/16)$ ，形成為同樣是由 dp 〔 μm 〕偏移 $+x/8$ 〔 μm 〕的位置上所存在的強度 $I(dp+x/8)$ 的 1.5 倍以上。再者， $I(dp)$ 係形成為 $I(dp-x/8)$ 及 $I(dp+x/8)$ 的 1.5 倍以上（更佳為 3.5 倍以上）。

【0041】 在圖 1 所例示之本發明一實施形態之三層構造銅箔中，於圖 4 揭示由 S 面測定厚度方向之氯的 SIMS 強度曲線之一例。將厚度為 $16 \mu m$ 之銅箔之滿足 $4.8 \geq dp \geq 11.2$ 〔 μm 〕之由 S 面起算的深度 $dp=7.5$ 〔 μm 〕中，存在有氯（Cl）的強度〔計數值〕為表示 3540 之峰值的「分析點 A」，可理解到該峰值強度 $I(7.5)$ 為滿足

$$I(7.5) = 3540 > 100$$

$$I(6.5) = 998 > 1.5 \times I(5.5) = 1.5 \times 500 \doteq 750$$

$$I(8.5) = 654 > 1.5 \times I(9.5) = 1.5 \times 303 \doteq 455$$

$$I(7.5) = 3540 > 3.5 \times I(5.5) = 3.5 \times 500 \doteq 1750$$

$$I(7.5) = 3540 > 3.5 \times I(9.5) = 3.5 \times 303 \doteq 1061$$

之條件。

另外，雖然在圖 4 之 SIMS 強度曲線中，於表面附近存在有不純物含量較高的區域，但這是檢測到附著在分析處附近之銅箔表面的不純物之實際上無法避免的現象，並不至於影響到銅層。

在本例中，雖是由 S 面進行測定，但從 M 面測定仍有相同的結果。

【0042】 在要求如上述之柔軟性的用途中，需要不純物含量較少的電解銅箔。此外，在要求剛性的用途中，則需要不純物含量較多的電解銅箔。

對此，於圖 1 所例示之本實施形態的三層構造電解銅箔係構成爲，存在有：相對具有柔軟性的銅層（外部鍍層 1A、1B），其不純物的含量相對較少，位於在彎曲、伸縮時之變形量最大的表層部側；以及相對具有剛性的銅層（中央鍍層 2），其不純物的含量相對較多，位在負荷集中的中央部附近。藉由此種結構，將可提供一種電解銅箔，其係兼顧作爲電路板用途之在可撓性電路板中的耐反覆彎曲、伸縮之柔軟性，以及作爲電池用途之在充放電中的耐反覆膨脹收縮的剛性。

【0043】 如同圖 2 中所揭示之內容，第二陽極 4 並非一定要配置在第一陽極 3（3A、3B）之整體長度的中央。當 M 面側的變形形成最大的情況下，亦可將旋轉筒狀之陰極 5 的表面靠近浸漬電解液 6 側（在圖 2 裡爲左側）而配置第二陽極 4。藉此，不純物含量相對較多的銅層爲設置在較中央部處爲更靠近 S 面側，由於 M 面側之不純物含量相對較少的銅層較厚，

更加提升因應變形之柔軟性。同樣的，當 S 面側的變形形成最大的情況下，可將第二陽極 4 設置在靠近旋轉之筒狀陰極 5 的表面遠離電解液 6 側。(圖 2 中右側)

如此，層 2 的位置為隨著第二陽極 4 的位置，而由中央部移動至 S 面側或 M 面側。因此，在本說明書中，為將中央鍍層 2 的位置定義為中央部附近。

此外，於圖 2 中雖然揭示三層構造的電解銅箔，然而，當然可製造出四層構造以上的電解銅箔，而使電流密度以更多階段來進行變化。

【0044】 此外，使用用途為電路板與電池的銅箔，在其製造工程中，雖然實施 150~350℃ 的熱處理，但即使是實施該種熱處理，仍如圖 1 所例示，依舊維持本發明之電解銅箔的三層構造。更具體而言，即使實施熱處理，依舊維持其構造，即：在表層部附近之外部鍍層 1，存在有不純物含量相對較少的銅層；且在中央部附近之中央鍍層 2，存在有不純物含量相對較多的銅層。

【0045】 亦可假設有一種製造方法，其係將與本發明同樣的三層構造，以採用於各層分別相異之設備或電解液、添加劑所構成。不過，在與本發明之單一設備、電解液、添加劑構成相互比較之下，將可容易預料其製造成本與成品率將大幅惡化，此外，在厚度較薄的製箔過程中，特別在第一層的處理能力方面將可預想到相當的困難，故而不切實際。

【0046】 以下，將本發明依據三層構造的銅箔，針對其實施例而進行詳細說明，但本發明並非僅限定於此。

【0047】 (1) 製箔

實施例 1~9、比較例 1~8

於表 1 揭示電解液組成等之製造條件。將表 1 所示組成之硫酸銅電鍍液通過活性碳濾器而進行潔淨處理，同樣的，添加表 1 所示之添加劑而形成所指定的濃度。

將圖 2 所示之第一陽極 3 與第二陽極 4 調整成於表 2 所示的電流密度與陽極長度，同樣的，藉由圖 2 所示之旋轉筒式製箔裝置，製造出厚度 12 μm 的電解銅箔。

【0048】 比較例 9

比較例 9 係於專利文獻 4 中所記載之實施例 3 的重現實驗。為重現、調製實施例 3 中所組成的硫酸銅電鍍液。將其添加作為添加劑之 MPS-Na、DDAC 聚合物（SENKA（株）製 unisense：FPA100L）及氯酸，形成為所指定的濃度。電解條件則設定成，第 1 階段電解之電流密度為 74A/dm²、第 2 階段電解之電流密度為 52A/dm²，利用旋轉筒式製箔裝置而製造出厚度 12 μm 的電解銅箔。

【0049】

【表 1】

共通電解條件		
Cu	H ₂ SO ₄	浴溫
(g/L)	(g/L)	(°C)
85	90	55

No	有機化合物			氯
	光亮劑	均勻劑	聚合物	
	MPS	膠	PEG	
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
實施例 1	2	50	300	30
實施例 2、比較例 1~4	10	100	250	30
實施例 3	25	100	500	35
實施例 4	50	250	1000	35
實施例 5、比較例 5	5	-	100	25
實施例 6、比較例 6~7	-	50	250	30
實施例 7、比較例 8	-	-	500	25
實施例 8	-	250	1000	0
實施例 9	100	-	1000	0

MPS:3-巰基-1-丙磺酸

PEG:聚乙二醇（平均分子量：6000）

【0050】

【表 2】

No.	電流密度			第二陽極 4 之長度 對整體陽 極之長度 的比例L ₄	式 1
	第一陽極 3	第二陽極 4	第二陽極 4 電流密 度對第一 陽極 3 電 流密度的 比例		
	(A/dm ²)	(A/dm ²)	(%)	(%)	
實施例 1, 8, 9	50	20	40	15	7
實施例 2	45	25	56	20	12
實施例 3	55	20	36	20	8
實施例 4	60	35	58	25	16
實施例 5	60	35	58	20	13
實施例 6	60	30	50	15	8
實施例 7	60	30	50	20	11
比較例 1	45	45	100	15	15
比較例 2	45	40	89	15	14
比較例 3	45	25	56	2	1
比較例 4	45	25	56	50	36
比較例 5	60	55	92	15	14
比較例 6	60	55	92	15	14
比較例 7	60	30	50	2	1
比較例 8	60	55	92	15	14

【0051】 將各實施例、各比較例的電解銅箔分割成 3 樣品（樣品 1~3）。樣品 1 使用在 SIMS 分析，樣品 2 使用在柔軟性評估實驗，樣品 3 則使用在剛性評估實驗。

以下詳述各分析、實驗的內容。

【0052】 （1）SIMS 分析

使用樣品 1，進行 SIMS（二次離子質譜儀（Secondary Ion Mass Spectrometer））分析。

分析裝置及分析條件為如下所述。

分析裝置

Physical Electronics 社製：「PHI 6650」

分析條件

一次離子：Cs⁺（5kV，100nA）

二次（檢出）離子

氮（N）：14N63Cu⁺

硫（S）：34S⁺

氯（Cl）：35Cl⁺

濺射面：S 面

濺射區域：200 μm×400 μm

（閘區域（分析區域）：濺射區域之中央部的 9%）

濺射時間：直到貫通 M 面為止

此外，由於厚度 x 為 12 μm，因此 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ [μm] 係形成

$$0.3 \times 12 \geq dp \geq 0.7 \times 12 \rightarrow 3.6 \geq dp \geq 8.4。$$

SIMS 分析裡的判斷係為，由 S 面測定厚度方向的 SIMS 強度曲線中，在滿足 $3.6 \leq dp \leq 8.4$ [μm] 的深度 dp [μm] 中，存在有氮 (N)、或硫 (S)、或是氯 (Cl) 的峰值，該峰值的強度 $I (dp)$ 為分別滿足

$$\begin{aligned} I (dp) &\geq 100 \\ I (dp - 0.75) &\geq 1.5 \times I (dp - 1.5) \\ I (dp + 0.75) &\geq 1.5 \times I (dp + 1.5) \\ I (dp) &\geq 1.5 \times I (dp - 1.5) \\ I (dp) &\geq 1.5 \times I (dp + 1.5) \end{aligned}$$

之條件的樣品，則標記為 ○ (合格)，且將分別滿足

$$\begin{aligned} I (dp) &\geq 100 \\ I (dp - 0.75) &\geq 1.5 \times I (dp - 1.5) \\ I (dp + 0.75) &\geq 1.5 \times I (dp + 1.5) \\ I (dp) &\geq 3.5 \times I (dp - 1.5) \\ I (dp) &\geq 3.5 \times I (dp + 1.5) \end{aligned}$$

之條件的樣品標記為 ⊙ (優)，除此以外的樣品則評估標記為 × (不合格)。將其結果記載於表 3。

【0053】

【表 3】

No	SIMS 評估 峰値	氮 (N)					硫 (S)					氯 (C l)				
		I(dp-1.5)	I(dp-0.75)	I(dp) * 100 % 以上	I(dp+0.75)	I(dp+1.5)	I(dp-1.5)	I(dp-0.75)	I(dp) * 100 % 以上	I(dp+0.75)	I(dp+1.5)	I(dp-1.5)	I(dp-0.75)	I(dp) * 100 % 以上	I(dp+0.75)	I(dp+1.5)
		(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)	(計數値)
實施例 1	○(Cl)	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	719	1287	1597	1311	724
實施例 2	◎(Cl)	-	-	無	-	-	109	174	214	187	111	6878	18478	29997	19456	7114
實施例 3	◎(Cl)	-	-	無	-	-	142	224	254	236	144	2687	15123	32157	13287	2447
實施例 4	○(Cl)	-	-	無	-	-	218	354	412	349	209	81358	150879	177387	142258	75589
實施例 5	○(Cl)	-	-	無	-	-	117	179	198	184	117	307	546	689	589	311
實施例 6	◎(Cl)	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	4127	10059	18798	9818	3998
實施例 7	○(Cl)	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	135	222	297	231	133
實施例 8	○(N)	124	221	254	234	134	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-
實施例 9	○(S)	-	-	無	-	-	134	226	289	239	144	-	-	無	-	-
比較例 1	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	734	731	755	749	744
比較例 2	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	714	754	856	766	724
比較例 3	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	755	768	899	759	746
比較例 4	x	-	-	無	-	-	178	184	191	189	184	26814	27488	28741	28100	27499
比較例 5	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	305	334	364	348	328
比較例 6	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	4117	4498	4874	4387	3968
比較例 7	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	4015	4158	4987	4199	4028
比較例 8	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	128	139	157	135	121
比較例 9	x	-	-	無	-	-	-	-	無	-	-	1684	1845	1944	1945	2013

【0054】 （2）柔軟性評估實驗使用樣品 2，於氮氛圍氣中，在一般可撓性電路板用途之製造工程中得以負荷的熱處理作業裡，進行相當於 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 小時的熱處理之後，裁斷成長度 $130\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的實驗片，依據下述條件來進行將銅箔破斷為止的 MIT 彎曲實驗。在本實驗中，施加不至於使樣品出現撓曲程度的荷重來進行彎曲實驗，藉此進行柔軟性評估。

彎曲半徑 R：0.38mm

彎曲角度： $\pm 135^{\circ}$

彎曲速度：175 次/分

荷重：10g

將彎曲次數達 800 次以上仍未破斷的樣品標記為○（合格），特別是次數達 1000 次以上仍未破斷的樣品標記為◎（優），而不到 800 次便破斷的樣品則評估標記為×（不合格），將其結果記載於表 4。

【0055】 （3）剛性評估實驗

使用樣品 3，於氮氛圍氣中，進行相當於在一般電池用途之製造工程中得以負荷的熱處理作業之 $150^{\circ}\text{C} \times 1$ 小時的熱處理之後，裁斷成長度 $130\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的實驗片，依據下述條件來進行將銅箔破斷為止的 MIT 彎曲實驗。在本實驗中，對樣品施加重負荷來進行彎曲實驗，藉此來進行剛性評估。

彎曲半徑 R：0.80mm

彎曲角度： $\pm 135^{\circ}$

彎曲速度：175 次/分

荷重：500g

將彎曲次數達 300 次以上仍未破斷的樣品標記為○（合格），特別是次數達 400 次以上仍未破斷的樣品標記為◎（優），而不到 300 次便破斷的樣品則評估標記為×（不合格），將其結果記載於表 4。

【0056】

【表 4】

No	柔軟性評估實驗	剛性評估實驗
	評估	評估
實施例 1	○	○
實施例 2	◎	◎
實施例 3	◎	◎
實施例 4	○	◎
實施例 5	◎	○
實施例 6	◎	◎
實施例 7	○	○
實施例 8	○	○
實施例 9	○	○
比較例 1	×	◎
比較例 2	×	◎
比較例 3	×	◎
比較例 4	×	◎
比較例 5	◎	×
比較例 6	×	○
比較例 7	×	○
比較例 8	○	×
比較例 9	×	◎

【0057】 實施例 1~9 係可由表 3 明顯得知，由 S 面測定厚度方向的 SIMS 強度曲線中，在滿足 $3.6 \geq dp \geq 8.4$ [μm] 的深度 dp [μm] 中，氮（N）、或硫（S）、或是氯（Cl）的峰值強度 I（dp）為分別滿足

$$I \left(dp \right) \geq 100$$

$$I \left(dp-0.75 \right) \geq 1.5 \times I \left(dp-1.5 \right)$$

$$I \left(dp+0.75 \right) \geq 1.5 \times I \left(dp+1.5 \right)$$

$$I \left(dp \right) \geq 1.5 \times I \left(dp-1.5 \right)$$

$$I \left(dp \right) \geq 1.5 \times I \left(dp+1.5 \right)$$

之條件。特別是實施例 2、3、以及實施例 6 為分別滿足

$$I \left(dp \right) \geq 100$$

$$I \left(dp-0.75 \right) \geq 1.5 \times I \left(dp-1.5 \right)$$

$$I \left(dp+0.75 \right) \geq 1.5 \times I \left(dp+1.5 \right)$$

$$I \left(dp \right) \geq 3.5 \times I \left(dp-1.5 \right)$$

$$I \left(dp \right) \geq 3.5 \times I \left(dp+1.5 \right)$$

之條件。據此，實施例 1~9 係構成爲，在深度方向中，氮（N）、或硫（S）、或是氯（Cl）之含有量顯示爲峰值之層的前述層 2，形成爲以較佳的厚度比例而存在於中央部附近。其結果，係可容易觀察到實施例 1~9 形成爲一種三層構造的銅箔，其構造爲，於中央部附近之不純物含量相對較多之具有剛性的銅層，爲以較佳的比例，夾設在位於表層部附近之不純物含量相對較少之具柔軟性的銅層之中。

實施例 1~9 係可由表 4 所明顯得知，其等兼具有優越的柔軟性與剛性，特別是在實施例 2、3、以及實施例 6 任一方，均獲得標記爲◎（優）的評估結果。

【0058】比較例 1~8 係可由表 3 所明顯得知，由 S 面測定厚度方向的 SIMS 強度曲線中，在滿足 $3.6 \geq dp \geq 8.4 \left[\mu m \right]$ 的深

度 $dp [\mu m]$ 中，雖然存在有硫 (S)、或氯 (Cl) 的峰值強度 $I (dp)$ 達 $I (dp) \geq 100$ 的分析點，但是，其分別並未滿足於

$$I (dp - 0.75) \geq 1.5 \times I (dp - 1.5)$$

$$I (dp + 0.75) \geq 1.5 \times I (dp + 1.5)$$

$$I (dp) \geq 1.5 \times I (dp - 1.5)$$

$$I (dp) \geq 1.5 \times I (dp + 1.5)$$

之條件。呈現出此種分析結果的比較例 1~8 係為，並未存在有厚度方向之不純物含量於厚度方向呈現出一定、且明確之峰值的層，也就是並無前述層 2 的存在，或是意味著並未符合前述層 2 之較佳的厚度，故可判斷比較例並未形成如實施例之具有適當厚度比例的三層構造。

從而，比較例 1~8 係可由表 4 所明顯得知，並無法兼顧柔軟性與剛性。

【0059】 比較例 9 亦可由表 3 所明顯得知，由 S 面測定厚度方向的 SIMS 強度曲線中，在滿足 $3.6 \leq dp \leq 8.4 [\mu m]$ 的深度 $dp [\mu m]$ 中，雖然存在有氯 (Cl) 的峰值強度 $I (dp)$ 達 $I (dp) \geq 100$ 的分析點，但是，其分別並未滿足於

$$I (dp - 0.75) \geq 1.5 \times I (dp - 1.5)$$

$$I (dp + 0.75) \geq 1.5 \times I (dp + 1.5)$$

$$I (dp) \geq 1.5 \times I (dp - 1.5)$$

$$I (dp) \geq 1.5 \times I (dp + 1.5)$$

之條件。比較例 9 所呈現出的分析結果為， $I (dp)$ 為高於 $I (dp - 1.5)$ ，且低於 $I (dp + 1.5)$ ，此結果為意味著厚度方向之不純物含量的分布狀態形成為，S 面側為低、M 面側為高之

傾斜狀的分布，如同實施例所示，可判斷比較例中銅層並未形成三層構造之狀態。

在作為比較例 9 之基礎的專利文獻 4 中所記載的製造方法裡，有關電流條件方面，僅記載第 1 階段電解以後降低電流密度，並無如實施本發明製造方法中，僅降低該當於銅箔中央部之處的電流密度的操作之電解條件。據此，可判斷利用專利文獻 4 中所記載的製造方法，並無法形成於不純物含量相對較少且持有柔軟性之銅層內部存在不純物含量相對較多且持有剛性之銅層的三層構造。

此外，專利文獻 4 與本發明所要求的特性完全相異，再者，於專利文獻 4 的本文中並未提及銅箔中有關不純物含量的敘述，因此，僅以假設、類推的行為，係相當難以達到本發明所述之內容。

【0060】 利用本發明，將可提供一種適用於電路板與電池之用途，且兼顧柔軟性與剛性電解銅箔，其所形成的三層構造係構成爲，在不純物含量相對較少且持有柔軟性之銅層之內部，存在有不純物含量相對性較多的剛性銅層。

【0061】 此外，本發明係可將原本需要複數個設備、工程之三層構造的特殊電解銅箔，以單一設備、電解液、添加劑構成來製造，也因為可由單一的設備、電解液、添加劑構成來進行製造，因而具有優越的生產性與穩定性。

【符號說明】

【0062】

1 (1A、1B)：不純物含量相對較少且持有柔軟性之銅層

- 2：不純物含量相對較多且持有剛性之銅層
- 3（3A、3B）：第一陽極
- 4：第二陽極
- 5：陰極
- 6：電解液
- 7：電解銅箔

申請專利範圍

1. 一種電解銅箔，具有：

第 1 鍍層，不純物含量相對較多且持有剛性；以及

第 2 鍍層，形成於該第 1 鍍層兩側，不純物含量相對較少且持有柔軟性。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解銅箔，其中，在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向，在以一次離子為鈹離子 (Cs^+)、加速電壓為 5kV、濺射區域為 $200\text{ }\mu\text{m}\times 400\text{ }\mu\text{m}$ 、分析區域為前述濺射區域之中央部 9% 為條件所測定的 SIMS (二次電子質量分析) 強度曲線中，在由前述表面起算的深度 $d\text{ [}\mu\text{m]}$ 中，當將強度[計數值]設為 $I(d)$ 、電解銅箔的厚度設為 $x\text{ [}\mu\text{m]}$ 時，在滿足 $0.3x\geq dp\geq 0.7x\text{ [}\mu\text{m]}$ 條件之深度 $dp\text{ [}\mu\text{m]}$ 中，存在有以二次(檢出)離子 ($^{14}\text{N}^{63}\text{Cu}^+$) 所測定之氮(N)、或以二次(檢出)離子 ($^{34}\text{S}^+$) 所測定之硫(S)、抑或是以二次(檢出)離子 ($^{35}\text{Cl}^+$) 所測定之氯(Cl) 的峰值。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之電解銅箔，其中，前述峰值的強度 $I(dp)$ ，分別滿足以下之條件：

$$I(dp) \geq 100$$

$$I(dp-x/16) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp+x/16) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)。$$

4. 一種電解銅箔，使用在電路板或電池，

其特徵在於：

在由該電解銅箔之 S 面或 M 面表面於厚度方向所測定的 SIMS（二次電子質量分析）強度曲線中，在由前述表面起算的深度 d [μm] 中，當將強度[計數值]設為 $I(d)$ 、電解銅箔的厚度設為 x [μm] 時，在滿足 $0.3x \geq dp \geq 0.7x$ [μm] 條件之深度 dp [μm] 中，存在有氮（N）、或硫（S）、或是氯（Cl）的峰值，該峰值強度 $I(dp)$ 為分別滿足以下之條件：

$$I(dp) \geq 100$$

$$I(dp-x/16) \geq 1.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp+x/16) \geq 1.5 \times I(dp+x/8)$$

$$I(dp) \geq 3.5 \times I(dp-x/8)$$

$$I(dp) \geq 3.5 \times I(dp+x/8)。$$

5. 一種可撓性電路板，使用申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述的電解銅箔。
6. 一種電池，使用申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述的電解銅箔。

圖式

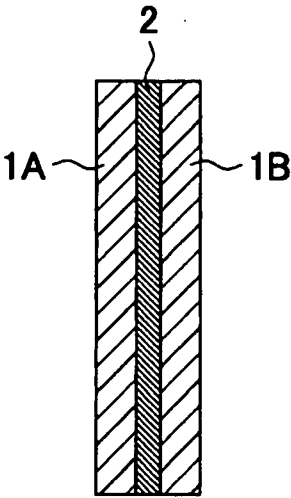


圖1

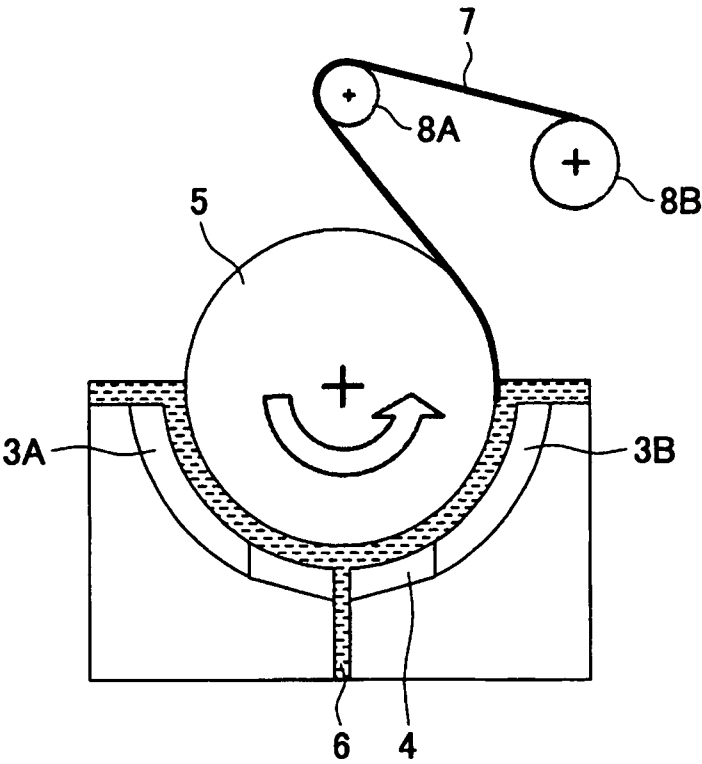


圖2

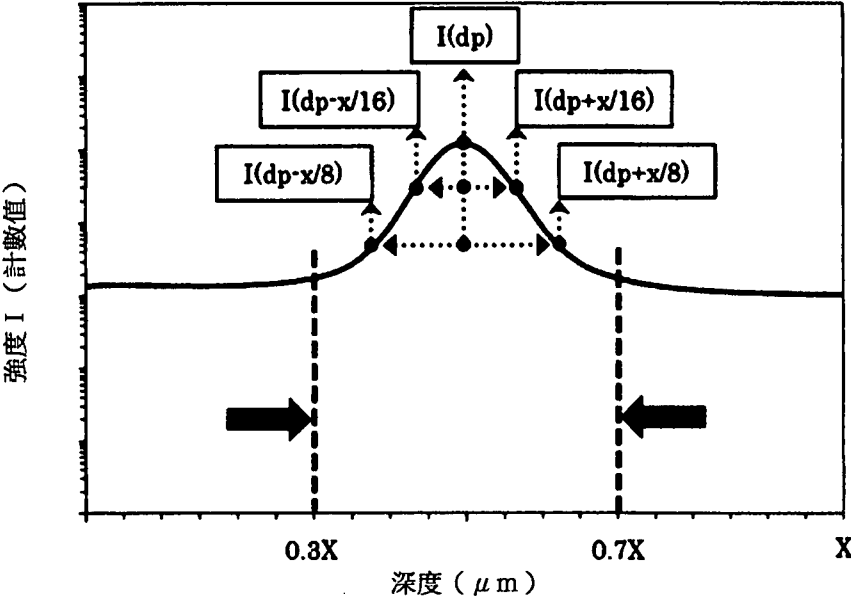


圖3

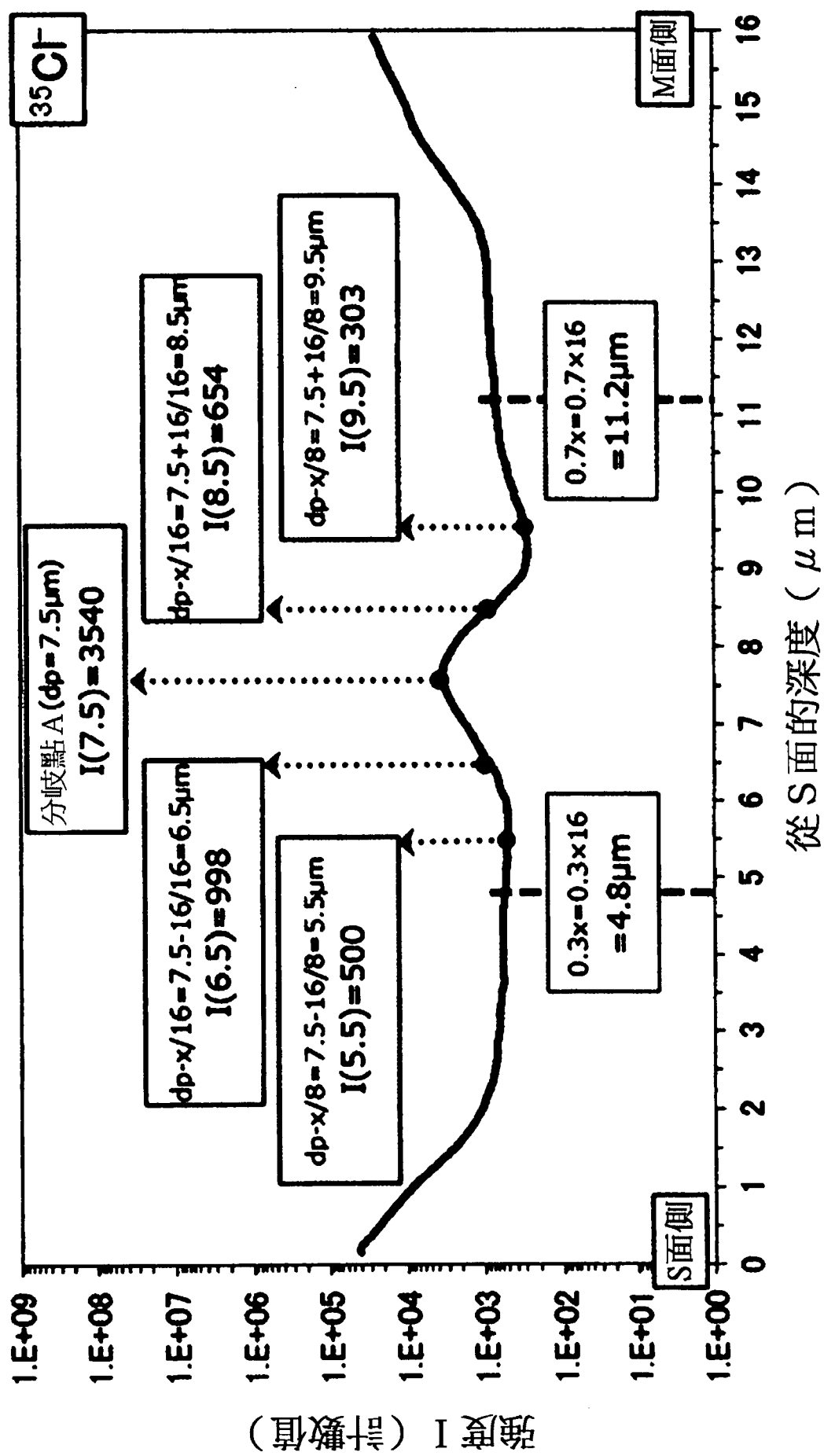


圖4