



(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 I762020 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109138806

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl. : C25D1/04 (2006.01)

H01M4/64 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2019/11/08 南韓

10-2019-0142712

(71)申請人：南韓商 S K 納力世有限公司 (南韓) SK NEXILIS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金英泰 KIM, YOUNG TAE (KR) ; 全相炫 JUN, SANG HYUN (KR) ; 李廷吉 LEE, JEONG GIL (KR) ; 金昇玟 KIM, SEUNG MIN (KR)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

TW 201934808A

KR 10-20190025273A

US 2019/0006658A1

US 2019/0017188A1

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 55 頁

(54)名稱

能防止撕裂或皺褶之缺陷的電解銅箔、包含其之電極、包含其之二次電池以及製造其之方法

(57)摘要

本發明一實施例提供一種電解銅箔，其包含銅層且其電解銅箔的寬度方向重量偏差為 5% 以下，抗拉強度為 25 kgf/mm² 至 62 kgf/mm²，厚度谷深比(VDT)為 3.5 至 66.9，其中寬度方向重量偏差係根據以下方程式 1 計算而得，厚度谷深比係根據以下方程式 2 計算而得。

[方程式 1]

$$\text{寬度方向重量偏差}(\%) = (\text{重量的標準差} / \text{重量的算術平均值}) \times 100$$

[方程式 2]

$$\text{厚度谷深比(VDT)} = [\text{電解銅箔的厚度}] / [\text{粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)}]$$

One embodiment of the present invention provides an electrolytic copper foil includes a copper layer and has a width direction weight deviation of 5% or less calculated according to Equation 1 below, a tensile strength of 25 kgf/mm² to 62 kgf/mm², and a valley depth-to-thickness (VDT) of 3.5 to 66.9 calculated according to Equation 2 below.

[Equation 1]

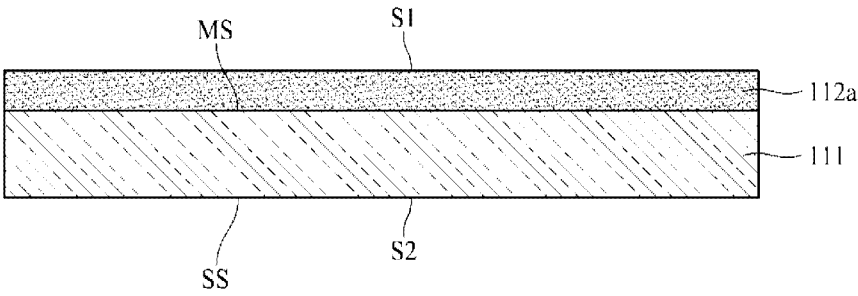
$$\text{width direction weight deviation}(\%) = (\text{standard deviation of weight} / \text{arithmetic mean of weight}) \times 100, \text{ and}$$

[Equation 2]

$$\text{VDT} = [\text{thickness of electrolytic copper foil}] / [\text{maximum valley depth of roughness profile (Rv)}].$$

指定代表圖：

101



【圖1】

符號簡單說明：

- 101: 電解銅箔
- 111: 銅層
- 112a: 第一保護層
- S1: 第一表面
- S2: 第二表面
- MS: 磨砂面
- SS: 光澤面

I762020

【發明摘要】

- 【中文發明名稱】 能防止撕裂或皺褶之缺陷的電解銅箔、包含其之電極、包含其之二次電池以及製造其之方法
- 【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL CAPABLE OF PREVENTING DEFECTS OF TEAR OR WRINKLE THEREOF, ELECTRODE COMPRISING THE SAME, SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

【中文】

本發明一實施例提供一種電解銅箔，其包含銅層且其電解銅箔的寬度方向重量偏差為 5% 以下，抗拉強度為 25 kgf/mm² 至 62 kgf/mm²，厚度谷深比(VDT)為 3.5 至 66.9，其中寬度方向重量偏差係根據以下方程式 1 計算而得，厚度谷深比係根據以下方程式 2 計算而得。

[方程式 1]

寬度方向重量偏差(%) = (重量的標準差/重量的算術平均值)
× 100

[方程式 2]

厚度谷深比(VDT) = [電解銅箔的厚度] / [粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)]

【英文】

One embodiment of the present invention provides an electrolytic copper foil includes a copper layer and has a width direction weight deviation of 5% or less calculated according to Equation 1 below, a tensile strength of 25 kgf/mm² to 62 kgf/mm², and a valley depth-to-thickness (VDT) of 3.5 to 66.9 calculated according to Equation 2 below.

[Equation 1]

width direction weight deviation (%) = (standard deviation of weight/arithmetical mean of weight) × 100, and

[Equation 2]

VDT = [thickness of electrolytic copper foil] / [maximum valley depth of roughness profile (Rv)].

【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

101... 電解銅箔

111... 銅層

112a... 第一保護層

S1... 第一表面

S2... 第二表面

MS... 磨砂面

SS... 光澤面

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 能防止撕裂或皺褶之缺陷的電解銅箔、包含其之電極、包含其之二次電池以及製造其之方法

【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL CAPABLE OF PREVENTING DEFECTS OF TEAR OR WRINKLE THEREOF, ELECTRODE COMPRISING THE SAME, SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電解銅箔，其厚度谷深比(valley depth-to-thickness，VDT)及厚度谷深比偏差經最佳化以防止撕裂或皺褶之缺陷，本發明亦關於包含此電解銅箔的電極、包含此電極的二次電池及製造此電解銅箔的方法。

【先前技術】

【0002】 二次電池為一種能量轉換器，其將電能轉換成化學能，儲存化學能，並在需要電力時藉由將化學能轉換成電能來產生電力。二次電池被用作為電動車輛及可攜式家用電器(例如行動電話及膝上型電腦)的能量來源。二次電池為可充電的，因此亦稱為可充電電池。

【0003】 相較於拋棄式的一次電池而言，二次電池具有經濟及環境上的優勢，作為二次電池，有鉛蓄電池、鎳鎘二次電池、

氫化鎳二次電池及鋰二次電池。

【0004】 尤其，相較於其他二次電池而言，鋰二次電池相對於其尺寸及重量而言可儲存相對大量的能量。因此，在可攜性及移動性相當重要的資訊通訊裝置的領域中，鋰二次電極為較佳的，且其應用範圍亦擴展至混合動力車輛及電動車輛的能量儲存裝置。

【0005】 藉由重複進行包含充電及放電的循環來使用鋰二次電池。當某個裝置使用充滿電的鋰二次電池來運作時，鋰二次電池應具有高的充電/放電容量以增加裝置的運作時間。因此，為了滿足使用者對鋰二次電池的充電/放電容量的需求增加而需要持續進行研究。

【0006】 此種二次電池包含由銅箔製成的陽極集電器。在銅箔之中，電解銅箔被廣泛地用作為二次電池的陽極集電器。隨著對二次電池的需求增加，對於具有高容量、高效率及高品質的二次電池的需求隨之增加，因此需要能夠改善二次電池的特性的銅箔。尤其，需要能給予二次電池高電容並使二次電池能穩定地維持電容及性能的銅箔。

【0007】 隨著銅箔變薄，在相同空間中可包含的主動材料的量可增加，集電器的數量亦可增加。因此，二次電池的容量可增加。

【0008】 然而，隨著銅箔變薄，厚度谷深比會減少，因此在電解銅箔的製造過程中會發生如電解銅箔撕裂的缺陷。因此，難以製造並使用非常薄的薄膜型的銅箔。

【0009】 另一方面，隨著電解銅箔變厚，二次電池的容量及效率會降低，厚度谷深比增加過多會在電解銅箔的製造過程中導致滑移(slip)。因此，會發生如電解銅箔皺褶的缺陷。

【0010】 此外，不僅在電解銅箔的製造過程中，還有在用於二次電池的電極或是使用電解銅箔的二次電池的製造過程中，電解銅箔皆不應發生撕裂或皺褶。尤其，在透過輥對輥(roll-to-roll，RTR)製程製造銅箔或使用銅箔的二次電池的過程中，在主動材料的滾壓製程(rolling process)或塗佈製程(coating process)中，不應發生銅箔的邊緣被撕裂之缺陷。

【0011】 因此，為了製造具有高容量、高效率及高品質的二次電池，並且為了提升電解銅箔及使用其之二次電池的製造良率，需要製造具有適當的厚度谷深比的電解銅箔。為此，應準確控制電解銅箔的製造過程。

【發明內容】

【0012】 本發明係關於能滿足相關技術的限制及需求的電解銅箔、包含此電解銅箔的電極、包含此電極的二次電池以及製造此電解銅箔的方法。

【0013】 本發明係針對提供即使薄但製造過程中仍不會被撕裂或皺褶的電解銅箔。本發明亦針對提供在用於二次電池的電極或使用電解銅箔的二次電池的製造過程中不會被撕裂或皺褶的電解銅箔。

【0014】 本發明亦針對提供包含此電解銅箔的二次電池的電

極以及包含用於二次電池的電極的二次電池。

【0015】 本發明亦針對提供製造電解銅箔的方法，其防止電解銅箔皺褶或撕裂。

【0016】 除了上述本發明之態樣，以下將描述其他特徵及優點，且本領域具有通常知識者從描述中可清楚地理解其他特徵及優點。

【0017】 根據本發明一實施例，一種電解銅箔，其寬度方向重量偏差為 5% 以下，抗拉強度為 25 公斤力/平方毫米(kgf/mm²)至 62 kgf/mm²，厚度谷深比為 3.5 至 66.9，此電解銅箔包含一銅層，其中所述寬度方向重量偏差係根據以下方程式 1 計算而得，厚度谷深比係根據以下方程式 2 計算而得：

【0018】 [方程式 1]

【0019】 寬度方向重量偏差(%) = (重量的標準差/重量的算術平均值) × 100

【0020】 [方程式 2]

【0021】 厚度谷深比 = [電解銅箔的厚度] / [粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)]

【0022】 電解銅箔在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)可為 2.6 以下，並且在寬度方向的厚度谷深比偏差可根據以下方程式 4 計算而得：

【0023】 [方程式 4]

$$DVDT = \frac{VDT_{\max} - VDT_{\min}}{VDT_{\text{Average}}}$$

【0024】

【0025】 電解銅箔的粗糙度輪廓曲線要素(roughness profile element)的平均寬度(RSm)可為 25 微米(μm)至 171 μm 。

【0026】 在電解銅箔中，晶面(200)的半高寬(full width at half maximum，FWMH)變化率(variation ratio) [FWHM(200)]可為 0.81 至 1.19 的範圍且可根據以下方程式 5 計算而得：

【0027】 [方程式 5]

【0028】 [FWHM(200)] = [在熱處理之後的晶面(200)的半高寬] / [在熱處理之前的晶面(200)的半高寬]

【0029】 電解銅箔的厚度可為 4 μm 至 20 μm 。

【0030】 電解銅箔可更包含一保護層，且保護層設置於銅層上。

【0031】 保護層可包含鉻(Cr)、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者。

【0032】 根據本發明另一實施例，用於二次電池的電極包含電解銅箔以及設置於電解銅箔上的主動材料層。

【0033】 根據本發明又另一實施例，一種二次電池包含陰極、陽極、電解質及分隔件，其中電解質提供一環境，鋰離子於該環境中可移動於陰極及陽極之間，分隔件用以電性絕緣陰極與陽極。

【0034】 根據本發明再另一實施例，一種製造電解銅箔的方法包含準備電解質以及使用電解質進行電鍍以形成一銅層，其中

電解質包含濃度為 50 克/公升(g/L)至 100 g/L 之銅離子、濃度為 50 g/L 至 150 g/L 之硫酸、濃度為 1 ppm 至 50 ppm 之氯(Cl)、濃度為 0.25 g/L 之鉛離子(Pb²⁺)及少量的有機添加劑，並且銅層的形成包含以 40 安培/平方公寸(A/dm²)至 80 A/dm² 之電流密度將電流施加於電極板及旋轉鼓之間，電極板及旋轉鼓在電解質中彼此分離。

【0035】 在銅層的形成中，電解質可以 34 立方公尺/小時(m³/hr)至 50 m³/hr 之流量循環。

【0036】 在銅層的形成中，電解質被供給且每分鐘流量偏差可為 10%以下，並且每分鐘流量偏差可根據以下方程式 6 計算而得：

【0037】 [方程式 6]

【0038】 電解質的每分鐘流量偏差 (%) = [(每分鐘的流量最大值-每分鐘的流量最小值) / 每分鐘的流量平均值] × 100

【0039】 有機添加劑可包含緩和劑，緩和劑包含非離子水溶性聚合物。

【0040】 緩和劑可包含選自聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)-聚丙二醇(polypropylene glycol, PPG)共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯(polyethylene)聚丙烯(polypropylene)共聚物、聚丙三醇(polyglycerin)、聚乙二醇二甲醚(polyethylene glycol dimethyl ether)、羥乙基纖維素(hydroxyethylene cellulose)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、硬脂酸聚乙二醇醚(stearic acid

polyglycol ether)及硬脂醇聚乙二醇醚(stearyl alcohol polyglycol ether)之中的至少一非離子水溶性聚合物。

【0041】 緩和劑可包含聚乙二醇聚丙二醇共聚物。

【0042】 聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度可為 5 毫克/公升 (mg/L)至 50 mg/L。

【0043】 聚乙二醇聚丙二醇共聚物的數量平均分子量可為 1,000 至 5,000。

【0044】 電解質可包含濃度為 5 mg/L 至 75 mg/L 的甘胺酸。

【0045】 此方法可更包含在銅層上形成保護層。

【0046】 保護層的形成可包含使用鉻(Cr)、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者對銅層的一表面進行防腐蝕處理 (anti-corrosion treatment)。

【0047】 上述本發明之一般性描述僅旨在說明或解釋本發明，而並不限制本發明的範圍。

【0048】 根據本發明一實施例，在電解銅箔的製造過程中防止皺褶或撕裂發生。可製造出壽命長且即使在重複充電/放電循環時仍能維持高充電/放電容量的二次電池。此外，在使用此電解銅箔時，在用於二次電池的電極或二次電池的製造過程中防止皺褶或撕裂發生。

【圖式簡單說明】

【0049】 附圖包含於此以提供本發明之進一步理解，並合併於本申請案中並構成本申請案的一部分，附圖呈現本發明之實施

例並與說明書一起用以解釋本發明的原理。

圖 1 為根據本發明一實施例之電解銅箔的剖面示意圖。

圖 2 呈現根據 JIS B 0601:2001 標準描述「粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)」之粗糙度輪廓的示例。

圖 3 呈現根據 JIS B 0601:2001 標準描述「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度」之粗糙度輪廓的示例。

圖 4 呈現電解銅箔的 X 光繞射圖的示例。

圖 5 為根據本發明另一實施例之電解銅箔的剖面示意圖。

圖 6 為根據本發明又另一實施例之二次電池的電極的剖面示意圖。

圖 7 為根據本發明再另一實施例之二次電池的電極的剖面示意圖。

圖 8 為根據本發明再另一實施例之二次電池的剖面示意圖。

圖 9 為製造圖 5 所示之銅箔的方法的示意圖。

【實施方式】

【0050】 在下文中，將參考附圖詳細描述本發明之實施例。

【0051】 對本領域具有通常知識者顯而易見的是，在不脫離本發明的精神及範圍下可進行多種修改及變化。因此，只要在落入請求項的範圍及其同等範圍內，本發明涵蓋本發明的修改及變化。

【0052】 在附圖中用於描述本發明示例性實施例而繪示之形狀、尺寸、比例、角度、數量等僅為示例，本發明不限於此。在

通篇說明書中，相同的符號通常表示相同的元件。

【0053】 本文所使用之如「包含」、「具有」及「由...組成」之用語，除非與「僅」之用語一起使用，否則通常旨在允許增加其他元件。除非另有明確說明，否則提及任何單數形式可包含複數形式。即使沒有明確說明，元件仍被解釋為包含一般誤差範圍。

【0054】 當使用如「於...上」、「於...之上」、「於...之下」及「鄰近於」之用語描述兩個部分之間的位置關係時，除非使用「緊接地」或「直接地」之修飾用語，否則一或多個部分可設置於這兩個部分之間。

【0055】 當時間順序關係的描述包含「之後」、「接著」、「下一個」、「之前」等時，除非使用「正好」或「直接」，否則可包含非連續的情況。

【0056】 可使用如第一、第二等之用語描述多個元件，但這些元件不受限於這些用語。這些用語僅用以區分一元件與另一元件。因此，在本發明的範圍內，以下所指之第一元件可為第二元件。

【0057】 「至少一」之用語應理解為包含一或多個相關的項目中可能的任何組合。

【0058】 本發明多個實施例的特徵可部分地或整體地彼此耦合或結合，並可彼此多樣地相互運作且在技術上被驅動。本發明實施例可彼此獨立地實施，或可以相互依賴的關係一起實施。

【0059】 圖 1 為根據本發明一實施例之電解銅箔 101 的剖面示意圖。

【0060】 如圖 1 所示，本發明之電解銅箔 101 包含銅層 111。
銅層 111 具有磨砂面 MS 以及相對於磨砂面 MS 的光澤面 SS。

【0061】 舉例而言，銅層 111 可透過電鍍形成於陽極旋轉鼓（請參見圖 9）。在此情況下，光澤面 SS 係指在電鍍過程中接觸陽極旋轉鼓的一表面，磨砂面 MS 係指相對光澤面 SS 的一表面。

【0062】 對於銅層 111 而言，電解銅箔 101 具有第一表面 S1 及第二表面 S2，其中第一表面 S1 為在磨砂面 MS 的方向上的一表面，第二表面 S2 為在光澤面 SS 的方向上一表面。請參考圖 1，電解銅箔 101 的第一表面 S1 為第一保護層 112a 的一表面，第二表面 S2 為光澤面 SS。根據本發明一實施例，第一保護層 112a 可被省略，當第一保護層 112a 被省略時，銅層 111 的磨砂面 MS 成為第一表面 S1。

【0063】 一般而言，第二表面的表面粗糙度 (Rz) 低於第一表面的表面粗糙度。然而，本發明一實施例不限於此，第二表面的表面粗糙度 (Rz) 可高於或等於第一表面的表面粗糙度 (Rz)。舉例而言，根據用於製造銅層 111 的陽極旋轉鼓 12（請參見圖 9）的拋光程度，第二表面的表面粗糙度可低於或高於第一表面的表面粗糙度 (Rz)。可使用具有 #800 至 #3000 之砂粒 (grit) 的拋光刷 (polishing brush) 來拋光陽極旋轉鼓 12 的一表面。

【0064】 請參考圖 1，電解銅箔 101 包含第一保護層 112a，第一保護層 112a 設置於銅層 111 的磨砂面 MS。第一保護層 112a 可被省略。

【0065】 第一保護層 112a 可設置於銅層 111 的磨砂面 MS 及光澤面 SS 至少其中一者。請參考圖 1，第一保護層 112a 設置於磨砂面 MS。然而，本發明一實施例不限於此，第一保護層 112a 可僅設置於光澤面 SS 或者可設置於磨砂面 MS 及光澤面 SS 兩者。

【0066】 第一保護層 112a 可保護銅層 111 以防止銅層 111 在儲存或分配的過程中被氧化或降解。因此，第一保護層 112a 亦稱為防腐蝕膜。

【0067】 根據本發明一實施例，第一保護層 112a 可包含鉻 (Cr)、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者。

【0068】 舉例而言，第一保護層 112a 可由包含鉻的防腐蝕液 (即，包含鉻酸化合物的防腐蝕液)製成。

【0069】 本發明之電解銅箔 101 在室溫 ($25 \pm 15^{\circ}\text{C}$) 下的抗拉強度可為 25 kgf/mm^2 至 62 kgf/mm^2 。

【0070】 抗拉強度係使用萬能試驗機 (universal testing machine, UTM) 量測而得，在此情況下，樣品於 135°C 之溫度熱處理 10 分鐘後量測抗拉強度。在此情況下，樣品的寬度為 12.7 毫米 (mm)，夾具 (grip) 之間的距離為 50 mm，試驗速度為 50 毫米/分鐘 (mm/min)。

【0071】 當電解銅箔 101 的抗拉強度小於 25 kgf/mm^2 時，電解銅箔 101 容易因在電極的製造過程及/或二次電池的製造過程中的輥對輥製程 (roll-to-roll process) 中所施加的力而變形，因此

會有發生撕裂及/或皺褶的風險。另一方面，當電解銅箔 101 的抗拉強度超過 62 kgf/mm^2 時，在電解銅箔 101 於製造過程中接收張力時，會有電解銅箔 101 被撕裂的高度風險，並會降低在二次電池的製造過程中的可加工性。

【0072】 本發明之電解銅箔 101 的寬度方向重量偏差可為 5% 以下。寬度方向重量偏差可由下述方式獲得。

【0073】 首先，從位於電解銅箔 101 的寬度方向上之左、中、右點採取具有 5 公分(cm)×5 cm 之尺寸的樣品，接著量測三個樣品的重量。隨後，獲得所量測之值的算術平均值及標準差，並根據以下方程式 1 計算寬度方向重量偏差。

【0074】 [方程式 1]

【0075】 寬度方向重量偏差(%) = (重量的標準差/重量的算術平均值) × 100

【0076】 當電解銅箔 101 的寬度方向重量偏差超過 5% 時，在製造電池的輥對輥製程中，皺褶會發生於重量偏差超過 5% 的部分，因此缺陷率會增加。

【0077】 同時，根據本發明一實施例，隨著二次電池重複地充電及放電，主動材料層 120a、120b 交替地收縮及膨脹，造成主動材料層 120a、120b 分離於電解銅箔 101，從而使二次電池的容量降低。因此，為了使電極確保容量保持率(capacity retention rate)及壽命於預定程度以上(即，為了抑制二次電池的容量減少)，電解銅箔 101 相較於主動材料而言應具有優異的可塗佈性，而使得

電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著強度可為高。

【0078】 一般而言，已知可藉由控制電解銅箔 101 的表面粗糙度(Rz)來改善電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著強度。表面粗糙度(Rz)亦稱為十點平均粗糙度(ten-point mean roughness)。藉由將在表面粗糙度輪廓中離樣品部分的中心線向上最遠的五點的距離之和(絕對值)加上離中心線向下最遠的五點的距離之和(絕對值)，再將相加之值除以五而獲得之值定為表面粗糙度(Rz)。表面粗糙度(Rz)可根據 JIS B 0601-2001 標準使用 Mahrsurf M300 粗糙度試驗器(Mahr 公司製造)量測而得。

【0079】 當電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表面 S2 的表面粗糙度(Rz1 及 Rz2)較大時，電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表面 S2 過度地不均勻，因此使陽極主動材料的塗佈均勻性降低。因此，電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著性會顯著地減少。

【0080】 然而，事實上，表面粗糙度(Rz)經過適當地調整的電解銅箔 101(例如被調整成 2.5 μm 以下)不一定會滿足規範所要求之電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著力。也就是說，表面粗糙度(Rz)為 2.5 μm 以下的電解銅箔 101 可能無法總是確保工業所需之二次電池(在充電及放電 500 次後)的容量保持率為 83%以上。

【0081】 尤其，已知當主動材料層 120a、120b 包含矽(Si)以增加二次電池的容量時，電解銅箔 101 的表面粗糙度(Rz)及二次

電池的容量保持率之間的關係較低。

【0082】 根據本發明一實施例，在確保電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著力足夠大以確保二次電池的容量保持率為 83%以上時，發現「厚度谷深比(VDT)」及「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」是比表面粗糙度(Rz)更重要的因子。

【0083】 在下文中，參考圖 2 詳細說明電解銅箔 101 的「厚度谷深比(VDT)」及「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」。

【0084】 可量測並計算「電解銅箔的厚度」及「粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)」，可由「電解銅箔的厚度」及「粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)」的量測值及計算值根據以下方程式 2 透過計算而獲得「厚度谷深比(VDT)」。

【0085】 [方程式 2]

【0086】 厚度谷深比(VDT) = [電解銅箔的厚度] / [粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)]

【0087】 根據以下方程式 3，藉由將電解銅箔 101 的單位面積重量除以密度可得到「電解銅箔的厚度」。首先，從電解銅箔 101 的任意點採取具有 10 cm×10 cm 之尺寸的樣品，接著量測樣品的重量。隨後，藉由將所量測之樣品的重量除以樣品的面積(100 cm²)可獲得電解銅箔 101 的單位面積重量。藉由計算單位體積的重量可得到電解銅箔 101 的密度，並且根據本發明一實施例，電解銅箔 101 的平均密度約為 8.92 g/cm³。

【0088】 [方程式 3]

【0089】 電解銅箔的厚度 = [電解銅箔的單位面積重量] / [電解銅箔的密度]

【0090】 舉例而言，當電解銅箔 101 之樣品(樣品的寬度×長度：10 cm×10 cm)的重量被量測且為 0.89 g 時，可知銅箔的厚度為 $[(0.89 \text{ g}/100 \text{ cm}^2)]/[(8.92 \text{ g}/\text{cm}^3)]$ ，約為 0.0010 cm (即，約 10 μm)。

【0091】 如圖 2 所示，在 JIS B 0601:2001 標準中所定義之「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」係指在表面粗糙度輪廓(取樣長度：4 mm)中離平均線最深的谷的深度。

【0092】 「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」可根據 JIS B 0601-2001 標準使用粗糙度試驗器(Mitutoyo 公司製造)在樣品的一表面上的任意三點量測而得[取樣長度：4 mm，探針尖端半徑：2 μm ，探針尖端錐角(taper angle)：60°，測量力：0.75 mN]，接著可計算出其平均值以獲得上述「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」。粗糙度輪廓係指電解銅箔的一表面的粗糙度輪廓。

【0093】 根據本發明一實施例，電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表面 S2 的 VDT1 及 VDT2 可為 3.5 至 66.9 的範圍。

【0094】 當第一表面 S1 及第二表面 S2 的 VDT1 及 VDT2 小於 3.5 時，相較於銅箔的厚度，銅箔表面的波谷可能過深，因此應力可能作用於波谷而在銅箔的製造過程中造成撕裂。

【0095】 另一方面，當第一表面 S1 及第二表面 S2 的 VDT1 及 VDT2 超過 66.9 時，電解銅箔表面的波谷可能過淺，因此在製

造電解銅箔 101 的輥對輥製程中，電解銅箔 101 可能無法被壓至輥上，從而因滑移(slip)造成皺褶。

【0096】 「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」可為「厚度谷深比(VDT)」的偏差並可透過以下計算獲得。

【0097】 首先，對於「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」，從位於電解銅箔 101 的寬度方向上之左、中、右點採取具有 10 cm×10 cm 之尺寸的樣品，接著量測三個樣品各自的厚度谷深比(VDT)。接下來，計算在三個樣品中量測的厚度谷深比的平均值(VDT_{average})，並且在三個樣品中量測的厚度谷深比之中，最小值以 VDT_{min} 表示，最大值以 VDT_{max} 表示。「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」可由如上述獲得之 VDT_{average}、VDT_{min} 及 VDT_{max} 根據以下[方程式 4]透過計算而獲得。

【0098】 [方程式 4]

$$DVDT = \frac{VDT_{\max} - VDT_{\min}}{VDT_{\text{Average}}}$$

【0099】

【0100】 根據本發明一實施例，電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表現 S2 的 DVDT1 及 DVDT2 可為 2.6 μm² 以下。

【0101】 當第一表面 S1 及第二表現 S2 的 DVDT1 及 DVDT2 超過 2.6 μm² 時，在製造電解銅箔 101 的輥對輥製程中可能會因在寬度方向的厚度谷深比偏差而發生皺褶。

【0102】 在下文中，參考圖 3 詳細說明電解銅箔 101 的「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」。

【0103】 如圖 3 所示，在 JIS B 0601:2001 標準中所定義之「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」係在表面粗糙度輪廓(取樣長度：4 mm)中具有彼此相鄰之一對波峰及波谷的輪廓曲線要素的寬度的平均值。

【0104】 本發明之「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」可根據 JIS B 0601-2001 標準使用粗糙度 SJ-310 試驗器(Mitutoyo 公司製造)在一表面上的任意三點量測而得[取樣長度：4 mm，探針尖端半徑：2 μm ，探針尖端錐角：60°，測量力：0.75 mN]，接著可計算出其平均值以獲得本發明之「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」。

【0105】 根據本發明，第一表面 S1 及第二表面 S2 的粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm1 及 RSm2)為 25 μm 至 171 μm 的範圍。

【0106】 當第一表面 S1 及第二表面 S2 的粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm1 及 RSm2)小於 25 μm 時，因許多不平整的部分而造成不均勻的塗佈，因此電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間的附著力顯著降低，從而減少二次電池的容量保持率。

【0107】 另一方面，當第一表面 S1 及第二表面 S2 的粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm1 及 RSm2)超過 171 μm 時，因缺少能夠物理上結合陽極主動材料之不平整的部分，而可能無法確保電解銅箔 101 及主動材料層 120a、120b 之間有足夠的附著力，從而減少二次電池的容量保持率。

【0108】 根據本發明一實施例，銅層 111 的磨砂面 MS 及光澤面 SS 具有晶面，並且在銅層 111 中磨砂面 MS 及光澤面 SS 各自的晶面(200)的半高寬變化率[FWHM (200)]為 0.81 至 1.19。根據本發明一實施例，銅層 111 的磨砂面 MS 或光澤面 SS 的半高寬亦稱為電解銅箔 101 的半高寬。此外，根據本發明一實施例，銅層 111 的磨砂面 MS 及光澤面 SS 的半高寬變化率亦稱為電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表面 S2 的半高寬變化率[FWHM(hkl)]。

【0109】 在下文中，參考圖 4 詳細說明電解銅箔 101 的晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]。

【0110】 半高寬係在具有波峰的圖形中對應一半峰值之位置點的圖形寬度值。根據本發明一實施例，當觀察銅層 111 的晶面的 X 光繞射(XRD)峰時，半高寬係指在各晶面的一半峰值的圖形寬度值。此外，在本發明一實施例中，半高寬變化率[FWHM(hkl)]係指電解銅箔 101 在熱處理之前的半高寬值與電解銅箔 101 以 105°C 之溫度熱處理 30 分鐘之後的半高寬值之比。晶面(200)的半高寬及半高寬變化率[FWHM(200)]可由下述方式獲得。

【0111】 圖 4 呈現電解銅箔的 X 光繞射圖的示例。更具體而言，圖 4 為構成電解銅箔 101 的銅層 111 的 X 光繞射圖。電解銅箔 101 的銅層 111 可具有多個晶面，晶面可使用米勒指數(Miller Index)表示。具體而言，銅層 111 的晶面可表示為晶面(hkl)。圖 4 之波峰對應晶面。

【0112】 各個晶面可具有半高寬值，半高寬值可使用銅層 111 的 X 光繞射量測而得。在熱處理之前，可量測(hkl)晶面的半高寬，在 105°C 之溫度熱處理 30 分鐘之後，可量測(hkl)晶面的半高寬。此後，半高寬變化率[FWHM(hkl)]可根據以下方程式 5 計算而獲得。

【0113】 [方程式 5]

【0114】 $[FWHM(hkl)] = [在熱處理之後的晶面(hkl)的半高寬] / [在熱處理之前的晶面(hkl)的半高寬]$

【0115】 晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]可由下述方式獲得。

【0116】 首先，在熱處理之前，可以繞射角度(2θ)從 20°至 90°進行 X 光繞射方法[靶：copper K alpha 1，2θ 區間：0.01°，2θ 掃描速度：3°/min]，從而獲得具有對應 n 個晶面(n=4)之波峰的 X 光繞射圖[舉例而言，如圖 4 所示，呈現對應晶面(111)、晶面(200)、晶面(220)及晶面(311)之波峰的 X 光繞射圖]，並獲得晶面的半高寬。

【0117】 在電解銅箔 101 經 105°C 之溫度熱處理 30 分鐘之後，可以如上述相同的方式進行 X 光繞射方法，以獲得具有對應晶面之波峰的 X 光繞射圖以及晶面的半高寬。

【0118】 在晶面的半高寬之中，可根據方程式 5 計算晶面(200)在熱處理之前及之後的半高寬以獲得晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]。

【0119】 當晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]小於 0.81 或超過 1.19 時，因二次電池的製造過程中接收的熱歷程(heat history)，電解銅箔 101 的尺寸會發生顯著的變化，並由於此尺寸變化，在二次電池的製造過程的輥對輥製程中會有使電解銅箔 101 捲曲、撕裂及皺褶的高度風險，從而造成缺陷。

【0120】 根據本發明一實施例，電解銅箔 101 的厚度可為 4 μm 至 20 μm 。

【0121】 當在二次電池中使用電解銅箔 101 作為電極的集電器時，隨著電解銅箔 101 變薄，在相同的空間中可容納更多的集電器，這有助於增加二次電池的容量。然而，當電解銅箔 101 的厚度小於 4 μm 時，在二次電池的電極以及使用電解銅箔 101 的二次電池的製造過程中會顯著地降低可加工性。此外，當電解銅箔 101 的厚度小於 4 μm 時，隨著二次電池重複地充電及放電，電解銅箔 101 亦交替地收縮及膨脹，從而增加使電解銅箔 101 撕裂的風險。

【0122】 另一方面，當電解銅箔 101 的厚度超過 20 μm 時，使用電解銅箔 101 的二次電池的電極的厚度會增加，並因厚度而難以實現二次電池的高容量。

【0123】 圖 5 為根據本發明另一實施例之電解銅箔 102 的剖面示意圖。在下文中，為了避免重複，關於上述元件的描述會被省略。

【0124】 請參考圖 5，根據本發明另一實施例之電解銅箔 102

包含銅層 111、第一保護層 112a 及第二保護層 112b，其中第一保護層 112a 及第二保護層 112b 分別設置於銅層 111 的磨砂面 MS 及光澤面 SS。當與圖 1 所示之電解銅箔 101 比較時，圖 5 所示之電解銅箔 102 更包含第二保護層 112b，第二保護層 112b 設置於銅層 111 的光澤面 SS 上。

【0125】 為了方便說明，在兩個保護層之中，設置於銅層 111 的磨砂面 MS 上的保護層亦稱為第一保護層 112a，設置於光澤面 SS 上的保護層亦稱為第二保護層 112b。

【0126】 此外，對於銅層 111，圖 5 所示之電解銅箔 102 具有第一表面 S1 及第二表面 S2，其中第一表面 S1 為在磨砂面 MS 的方向上的一表面，第二表面 S2 為在光澤面 SS 的方向上的一表面。於此，電解銅箔 102 的第一表面 S1 為設置於磨砂面 MS 的第一保護層 112a 的一表面，第二表面 S2 為設置於光澤面 SS 的第二保護層 112b 的一表面。

【0127】 根據本發明另一實施例，兩個第一保護層 112a 及第二保護層 112b 可各自包含鉻(Cr)、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者。

【0128】 圖 5 所示之電解銅箔 102 在室溫($25\pm 15^{\circ}\text{C}$)下的抗拉強度可為 25 kgf/mm^2 至 62 kgf/mm^2 。

【0129】 圖 5 所示之電解銅箔 102 的寬度方向重量偏差可為 5%以下。

【0130】 圖 5 之電解銅箔 102 的第一表面 S1 及第二表面 S2

的 VDT1 及 VDT2 可為 3.5 至 66.9 的範圍。

【0131】 圖 5 之電解銅箔 102 的第一表面 S1 及第二表面 S2 的 DVDT1 及 DVDT2 可為 $2.6\ \mu\text{m}^2$ 以下。

【0132】 圖 5 之電解銅箔 102 的第一表面 S1 及第二表面 S2 的粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm1 及 RSm2)可為 $25\ \mu\text{m}$ 至 $171\ \mu\text{m}$ 的範圍。

【0133】 圖 5 之銅層 111 的磨砂面 MS 或光澤面 SS 各自的晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]可為 0.81 至 1.19 的範圍。

【0134】 圖 5 之電解銅箔 102 的厚度可為 $4\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 。

【0135】 圖 6 為根據本發明又另一實施例之二次電池的電極 103 的剖面示意圖。圖 6 所示之用於二次電池的電極 103 可應用於例如圖 8 所示之二次電池 105。

【0136】 請參考圖 6，根據本發明又另一實施例之用於二次電池的電極 103 包含電解銅箔 101 以及設置於電解銅箔 101 上的主動材料層 120a。於此，電解銅箔 101 包含銅層 111 及設置於銅層 111 上的第一保護層 112a，並用作為集電器。

【0137】 具體而言，電解銅箔 101 具有第一表面 S1 及第二表面 S2，主動材料層 120a 設置於電解銅箔 101 的第一表面 S1 及第二表面 S2 之至少一者。主動材料層 120a 可設置於第一保護層 112a。

【0138】 圖 6 繪示使用圖 1 之電解銅箔 101 作為集電器之示例。然而，本發明又另一實施例不限於此，可使用圖 5 之電解銅

箔 102 作為二次電池的電極 103 的集電器。

【0139】 此外，圖 6 繪示主動材料層 120a 僅設置於電解銅箔 101 的第一表面 S1 之結構，但本發明又另一實施例不限於此。第一及第二主動材料層(120a、120b)可分別設置於第一表面 S1 及第二表面 S2 兩者。此外，主動材料層 120a(第一主動材料層)可僅設置於電解銅箔 101 的第二表面 S2。

【0140】 圖 6 所示之主動材料層 120a 由電極主動材料製成，具體而言，可由陽極主動材料製成。也就是說，圖 6 所示之用於二次電池的電極 103 可用作為陽極。

【0141】 主動材料層 120a 可包含選自碳、金屬、包含金屬的合金、金屬氧化物及金屬和碳的組合物之中的至少一者作為陽極主動材料。作為金屬，可使用矽(Si)、鍺(Ge)、錫(Sn)、鋰(Li)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、鎘(Cd)、鈾(Ce)、鎳(Ni)及鐵(Fe)至少其中一者。具體而言，為了增加二次電池的充電/放電容量，金屬可進一步包含矽(Si)。

【0142】 隨著二次電池重複地充電及放電，主動材料層 120a 交替地收縮及膨脹而造成主動材料層 120a 與電解銅箔 101 分離，從而使二次電池的充電/放電效率降低。尤其，包含矽(Si)的主動材料層 120a 具有大程度的膨脹及收縮。

【0143】 根據本發明又另一實施例，由於作為集電器的電解銅箔 101 可響應主動材料層 120a 的收縮及膨脹而收縮及膨脹，故即使當主動材料層 120a 收縮及膨脹時，電解銅箔 101 不會因

主動材料層 120a 的收縮及膨脹而變形或撕裂。因此，電解銅箔 101 及主動材料層 120a 不會分離。因此，包含用於二次電池的電極 103 的二次電池具有優異的充電/放電效率及優異的容量保持率。

【0144】 圖 7 為根據本發明再另一實施例之二次電池的電極 104 的剖面示意圖。

【0145】 根據本發明再另一實施例之用於二次電池的電極 104 包含電解銅箔 102 以及設置於電解銅箔 102 的第一及第二主動材料層(120a、120b)。電解銅箔 102 包含銅層 111 以及設置於銅層 111 的兩面的第一保護層 112a 及第二保護層 112b。然而，本發明一實施例不限於此，主動材料層 120a、120b 之任一者可被省略。

【0146】 具體而言，圖 7 所示之用於二次電池的電極 104 包含兩個第一及第二主動材料層(120a、120b)，其中第一及第二主動材料層(120a、120b)分別設置於電解銅箔 102 的第一表面 S1 及第二表面 S2。於此，設置於電解銅箔 102 的第一表面 S1 的主動材料層 120a 亦稱為第一主動材料層，設置於電解銅箔 102 的第二表面 S2 的主動材料層 120b 亦稱為第二主動材料層。

【0147】 兩個第一及第二主動材料層(120a、120b)可透過相同的方法由相同的材料製成，或者可由不同的材料製成或透過不同的方法形成。

【0148】 圖 8 為根據本發明再另一實施例之二次電池 105 的

剖面示意圖。圖 8 所示之二次電池 105 例如為鋰二次電池。

【0149】 請參考圖 8，二次電池 105 包含陰極 370、陽極 340、電解質 350 及分隔件 360。電解質 350 設置於陰極 370 及陽極 340 之間以提供離子可移動的環境。分隔件 360 電性絕緣陰極 370 與陽極 340。於此，移動於陰極 370 及陽極 340 之間的離子例如為鋰離子。分隔件 360 分離陰極 370 與陽極 340 以避免一電極產生的電荷經過二次電池 105 的內部移動至另一電極而被消耗。請參考圖 8，分隔件 360 設置於電解質 350 中。

【0150】 陰極 370 可包含陰極集電器 371 及陰極主動材料層 372，可使用鋁箔作為陰極集電器 371。

【0151】 陽極 340 可包含陽極集電器 341 及陽極主動材料層 342，可使用電解銅箔作為陽極集電器 341。

【0152】 根據本發明一實施例，可使用圖 1 所示之電解銅箔 101 或圖 5 所示之電解銅箔 102 作為陽極集電器 341。此外，可使用圖 6 所示之用於二次電池的電極 103 或圖 7 所示之用於二次電池的電極 104 作為圖 8 所示之二次電池 105 的陽極 340。

【0153】 在下文中，參考圖 9 詳細說明製造根據本發明一實施例之電解銅箔 102 的方法。

【0154】 圖 9 為製造圖 5 所示之電解銅箔 102 的方法的示意圖。

【0155】 製造本發明之電解銅箔 102 的方法包含準備電解質 11 以及使用電解質 11 進行電鍍以形成銅層 111。

【0156】 具體而言，在準備電解質 11 中，首先準備包含銅離子的電解質 11。電解質 11 被容納於電解槽 10 中。

【0157】 隨後，在使用電解質 11 進行電鍍以形成銅層 111 中，以 40 至 80 ASD (A/dm^2) 之電流密度將電流施加於在電解質 11 中被設置為彼此分離的陰極板 13 及陽極旋轉鼓 12，從而在陽極旋轉鼓 12 形成銅層 111。銅層 111 係由電鍍原理形成。

【0158】 當施加於陰極板 13 及陽極旋轉鼓 12 之間的電流的電流密度小於 40 ASD 時，會在銅層 111 促進晶粒(crystal grain)產生，當電流密度超過 80 ASD 時，晶粒會迅速地變細。更具體而言，電流密度可被調整為 50 ASD 以上。

【0159】 銅層 111 的光澤面 SS 的表面特性可根據陽極旋轉鼓 12 的表面的擦光(buffing)或拋光(polishing)程度而改變。為了調整在光澤面 SS 的方向上的表面特性，例如可使用具有 #800 至 #3000 之砂粒(grit)的拋光刷(polishing brush)來拋光陽極旋轉鼓 12 的表面。

【0160】 在形成銅層 111 中，電解質 11 維持於 50°C 至 60°C 之溫度。再者，提供電解質 11 的流量為 $34 \text{ m}^3/\text{hr}$ 至 $50 \text{ m}^3/\text{hr}$ 的範圍，流量偏差維持於每分鐘 10% 以下。在此情況下，藉由調整電解質 11 的組成，可控制銅層 111 的物理、化學及電學性質。

【0161】 根據本發明一實施例，電解質 11 包含濃度為 50 g/L 至 100 g/L 之銅離子、濃度為 50 g/L 至 150 g/L 之硫酸、濃度為 1 ppm 至 50 ppm 之氯(Cl)、濃度為 0.25 g/L 之鉛離子(Pb^{2+})及少量

的有機添加劑。

【0162】 為了透過銅電鍍(electrodeposition)促進銅層 111 的形成，在電解質 11 中銅離子的濃度及硫酸的濃度分別被調整為 50 g/L 至 100 g/L 的範圍及 50 g/L 至 150 g/L 的範圍。

【0163】 電解質 11 中氯的濃度被控制於 1 ppm 至 50 ppm 的範圍。然而，本發明一實施例不限於此。

【0164】 所述氯包含所有的氯離子(Cl^-)及存在於分子中的氯原子。舉例而言，在形成銅層 111 的過程中可使用氯去除引入電解質 11 中的銀(Ag)離子。具體而言，氯可以氯化銀(AgCl)的形式使銀(Ag)離子沉澱。可透過過濾去除氯化銀(AgCl)。

【0165】 當氯的濃度小於 1 ppm 時，銀(Ag)離子無法良好地被移除。另一方面，當氯的濃度超過 50 ppm 時，可能因過多的氯而發生不必要的反應。因此，在電解質 11 中氯的濃度被控制於 1 ppm 至 50 ppm 的範圍。更具體而言，氯的濃度可被控制為 25 ppm 以下，例如 5 ppm 至 25 ppm 的範圍。

【0166】 在電解質 11 中鉛離子(Pb^{2+})的濃度被控制於 0.25 g/L 以下。除了電解質 11 中存在的鉛離子(Pb^{2+})以外，調整鉛離子(Pb^{2+})以使其不被加到其他添加材料中。當電解質 11 中的鉛離子(Pb^{2+})的濃度超過 0.25 g/L 時，應使用離子交換過濾器去除鉛離子(Pb^{2+})。

【0167】 當電解質 11 中的鉛離子(Pb^{2+})的濃度超過 0.25 g/L 時，在形成銅層的過程中，銅會不均勻地沉澱而造成在寬度方向

的厚度谷深比(VDT)的偏差，因此在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)會超過 2.6。

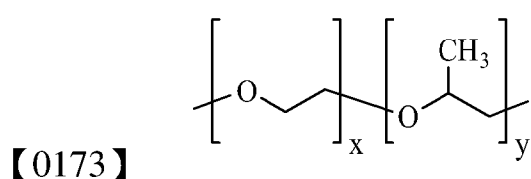
【0168】 同時，根據本發明一實施例，電解質 11 中所包含之少量的有機添加劑可包含緩和劑，緩和劑包含非離子水溶性聚合物。

【0169】 緩和劑降低銅的電鍍速度以防止粗糙度驟增及電解銅箔 102 的強度降低。緩和劑亦稱為抑制劑(inhibitor)或抑制物(suppressor)。

【0170】 緩和劑包含選自聚乙二醇聚丙二醇共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯聚丙烯共聚物、聚丙三醇、聚乙二醇二甲醚、羥乙基纖維素、聚乙烯醇、硬脂酸聚乙二醇醚及硬脂醇聚乙二醇醚之中的至少一非離子水溶性聚合物。具體而言，緩和劑可包含聚乙二醇聚丙二醇共聚物。

【0171】 具體而言，作為緩和劑之非離子水溶性聚合物之中的聚乙二醇聚丙二醇共聚物使銅層 111 在電解銅箔 102 的製造過程中可均勻地電鍍。因此，可調整聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度以調整電解銅箔 102 的厚度谷深比(VDT)。聚乙二醇聚丙二醇共聚物可由以下化學式 1 表示。

【0172】 <化學式 1>



【0174】 在化學式 1 中，各個 x 及 y 獨立地為一或更多的整數。

【0175】 在緩和劑之中，在電解質 11 中聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度可為 5 mg/L 至 50 mg/L。

【0176】 當電解質 11 中聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度小於 5 mg/L 時，在電解銅箔 102 的電鍍過程中，聚乙二醇聚丙二醇共聚物會被局部不均勻地電鍍，因此所形成的波谷具有較大之「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」。因此，會製造出厚度谷深比(VDT)小於 3.5 的電解銅箔 102。

【0177】 當電解質 11 中聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度超過 50 mg/L 時，在電解銅箔 102 的電鍍過程中銅層 111 會具有鏡狀(鏡面)的平滑表面，因此「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」會降低。因此，電解銅箔 102 的厚度谷深比(VDT)會超過 66.9。

【0178】 同時，聚乙二醇聚丙二醇共聚物的數量平均分子量可為 1,000 至 5,000。

【0179】 當聚乙二醇聚丙二醇共聚物的數量平均分子量小於 1,000 時，因聚乙二醇聚丙二醇共聚物所致之銅層 111 的均勻的電鍍效果不顯著，當聚乙二醇聚丙二醇共聚物的數量平均分子量超過 5,000 時，因聚乙二醇聚丙二醇共聚物的分子量大，可能不易形成銅層 111。

【0180】 根據本發明一實施例，電解質 11 可包含甘胺酸($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)。在電解質 11 中甘胺酸的濃度可被調整為 5 mg/L 至

75 mg/L。

【0181】 甘胺酸為添加至電解質 11 中以控制電解質 11 中銅電鍍粒子的尺寸的材料。當銅電鍍粒子的尺寸太小，電解銅箔 102 的抗拉強度會提升。相對於此，當銅電鍍粒子的尺寸太大，電解銅箔 102 的抗拉強度會降低。

【0182】 電解質 11 中甘胺酸的濃度被控制於 5 mg/L 至 75 mg/L 的範圍。然而，本發明一實施例不限於此。

【0183】 當甘胺酸的濃度超過 75 mg/L 時，銅電鍍粒子會被超微細地電鍍(*ultra-finely plated*)，而使得電解銅箔 102 在熱處理之後的抗拉強度超過 62 kgf/mm²。

【0184】 另一方面，當甘胺酸的濃度小於 5 mg/L 時，銅電鍍粒子會被粗略地電鍍(*coarsely plated*)，而使得電解銅箔 102 在熱處理之後的抗拉強度小於 25 kgf/mm²。

【0185】 在形成銅層 111 中，電解質 11 供給位置的每分鐘流量偏差維持在 10%以下。電解質 11 供給位置的流量偏差係用於調整電解銅箔 102 的寬度方向重量偏差。流量偏差可由下述方式獲得。

【0186】 首先，量測電解質 11 供給位置的流量一分鐘，至少量測兩次。藉由使用所量測之每分鐘的流量值，獲得每分鐘的流量平均值、每分鐘的流量最大值及每分鐘的流量最小值。接著，電解質 11 供給位置的流量偏差可根據以下方程式 6 計算而得。

【0187】 [方程式 6]

【0188】 電解質的每分鐘流量偏差(%) = [(每分鐘的流量最大值-每分鐘的流量最小值) / 每分鐘的流量平均值] × 100

【0189】 為了使電解銅箔 102 的寬度方向重量偏差小於或等於 5%，電解質 11 供給位置的每分鐘流量偏差維持於 10%以下。當電解質 11 供給位置的流量偏差超過 10%時，在電解銅箔 102 的寬度方向上會發生電解質 11 供給位置的流量偏差。因此，在銅電解進行時在寬度方向上會發生效率的差異，並因此電解銅箔 102 的重量偏差會超過 5%。

【0190】 如上述製造的銅層 111 可在清洗槽 20 中清洗。

【0191】 舉例而言，可依序進行用以去除在銅層 111 的表面上的雜質(例如樹脂成分或天然氧化物)的酸清洗製程以及用以去除酸清洗所使用之酸溶液的水清洗製程。清洗製程可被省略。

【0192】 根據本發明一實施例，此方法更包含在銅層 111 形成第一保護層 112a 及第二保護層 112b。

【0193】 在形成保護層中，第一保護層 112a 及第二保護層 112b 形成於如上述製造的銅層 111。

【0194】 請參考圖 9，銅層 111 可浸泡於包含於防腐蝕液槽 30 中的防腐蝕液 31，以在銅層 111 形成第一保護層 112a 及第二保護層 112b。

【0195】 防腐蝕液 31 可包含鉻(Cr)、矽烷化合物及氮化合物至少其中之一者。

【0196】 具體而言，浸泡銅層 111 的防腐蝕液 31 可包含鉻

(Cr)，鉻(Cr)可以離子狀態存在於防腐蝕液 31 中。

【0197】 防腐蝕液 31 可包含濃度為 0.5 g/L 至 1.5 g/L 的鉻。為了形成第一保護層 112a 及第二保護層 112b，防腐蝕液 31 的溫度可維持於 20°C 至 40°C 的範圍。銅層 111 可浸泡於防腐蝕液 31 中約 1 至 30 秒鐘。

【0198】 具體而言，將所製造之銅層 111 浸泡於包含濃度為 0.5 g/L 至 1.5 g/L 之鉻的防腐蝕液中(例如在室溫下 2 至 20 秒鐘)並接著乾燥，從而在銅層 111 形成第一保護層 112a 及第二保護層 112b。

【0199】 防腐蝕液可更包含矽烷化合物及氮化合物至少其中之一者。舉例而言，防腐蝕液可包含濃度為 0.5 g/L 至 1.5 g/L 的鉻(Cr)以及濃度為 0.5 g/L 至 1.5 g/L 的矽烷化合物。

【0200】 形成保護層以製造電解銅箔 102。

【0201】 接下來，在清洗槽 40 中清洗電解銅箔 102。此清洗製程可被省略。

【0202】 接下來，在進行乾燥之後，將電解銅箔 102 捲繞於捲繞器 WR。

【0203】 根據本發明，陽極主動材料可應用於如上述製造之電解銅箔 101，從而製造本發明之用於二次電池的電極(即，陽極)。

【0204】 陽極主動金屬可選自由碳、金屬(例如 Si、Ge、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、Fe)、包含金屬之合金、金屬氧化物以及金屬和碳之組合物組成之群組。

【0205】 舉例而言，為了製作陽極主動材料，在將 1 至 3 重量份的苯乙烯丁二烯橡膠(styrene butadiene rubber, SBR)及 1 至 3 重量份的羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose, CMC)混合至 100 重量份的碳之後，使用蒸餾水作為溶劑以製備漿料。隨後，使用刮刀將漿料以 20 μm 至 100 μm 之厚度施加於電解銅箔 102，並於 110°C 至 130°C 之溫度下以 0.5 頓/平方公分(ton/cm^2)至 1.5 ton/cm^2 之壓力加壓。

【0206】 可使用習知的陰極、電解質及分隔件，與透過上述方法製成之本發明之用於二次電池的電極(陽極)一起製造鋰二次電池。

【0207】 在下文中，透過示例及比較例詳細說明本發明。然而，提供以下示例及比較例幫助理解本發明，而本發明的範圍不限於以下示例及比較例。

【0208】 示例 1 至 7 以及比較例 1 至 6

【0209】 藉由使用包含在電解質 11 中設置為彼此分離之陰極板 13 及陽極旋轉鼓 12 的箔製造機，透過以 45 ASD 之電流密度施加電流以進行電鍍來製造銅層 111。電解質 11 為硫酸銅溶液。在電解質 11 中，銅離子的濃度為 75 g/L，硫酸的濃度為 100 g/L，氯(Cl)的濃度為 15 ppm 至 25 ppm 的範圍。電解質的溫度設定為 55°C，電流密度設定為 45 ASD。在電鍍過程中，使用循環幫浦以 37 立方公尺/小時(m^3/hr)之流量使電鍍溶液循環於供應槽及電鍍槽之間，並且電鍍溶液中的細微雜質被供應槽及電鍍槽之間的濾

筒(cartridge filter)去除。

【0210】 此外，電解質 11 中所包含之鉛離子(Pb²⁺)的濃度、聚乙二醇聚丙二醇共聚物(平均分子量為 1,200 g/mol，Sigma-Aldrich 公司製造)的濃度、甘胺酸的濃度以及在電鍍過程中提供電解質的流量偏差呈現於以下表 1。

【0211】 藉由以 45 ASD 之電流密度將電流施加於陽極旋轉鼓 12 及陰極板 13 製造銅層 111。接下來，將銅層 111 浸泡於防腐蝕液約 2 秒鐘以對銅層 111 的表面進行鉻酸處理，以形成第一保護層 112a 及第二保護層 112b，從而製造電解銅箔 102。作為防腐蝕液，使用包含鉻酸作為主要成分的防腐蝕液，鉻酸的濃度為 1.0 g/L。將透過電鍍形成的銅層浸泡於防腐蝕液中並乾燥，從而完成電解銅箔。

【0212】 藉此，製造出示例 1 至 7 以及比較例 1 至 6 之電解銅箔。

【0213】 [表 1]

	Pb ²⁺ (g/L)	聚乙二醇聚丙 二醇共聚物 (mg/L)	甘胺酸 (mg/L)	流量偏差 (%)
示例 1	0.25	25	40	5
示例 2	0.11	5	40	5
示例 3	0.11	50	40	5
示例 4	0.11	25	5	5

示例 5	0.11	25	75	5
示例 6	0.11	25	40	2
示例 7	0.11	25	40	10
比較例 1	0.26	25	40	5
比較例 2	0.11	4	40	5
比較例 3	0.11	51	40	5
比較例 4	0.11	25	4	5
比較例 5	0.11	25	76	5
比較例 6	0.11	25	40	11

【0214】 對示例 1 至 7 及比較例 1 至 6 所製造之電解銅箔量測(i)厚度谷深比(VDT)、(ii)厚度谷深比偏差(DVDT)、(iii)抗拉強度、(iv)重量偏差、(v)粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)及(vi)晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]。

【0215】 此外，使用銅箔製造二次電池，對二次電池進行充電及放電，接著，(vii)拆解二次電池以觀察撕裂及皺褶是否發生於電解銅箔中。

【0216】 (i)厚度谷深比(VDT)

【0217】 各自量測「電解銅箔的厚度」及「粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)」，由「電解銅箔的厚度」及「粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)」的所量測之值根據以下方程式 2 透過計算獲得「厚度谷深比(VDT)」。

【0218】 [方程式 2]

【0219】 厚度谷深比(VDT) = [電解銅箔的厚度] / [粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)]

【0220】 「電解銅箔的厚度」可根據以下方程式 3 藉由將電解銅箔 101 的單位面積的重量除以密度而得知。首先，從電解銅箔 101 的任意點採取具有 10 cm×10 cm 之尺寸的樣品，接著量測樣品的重量。隨後，藉由將所量測之樣品的重量除以樣品的面積(100 cm²)可獲得電解銅箔 101 的單位面積重量。藉由計算單位體積的重量可得到電解銅箔 101 的密度，並且根據本發明一實施例，電解銅箔 101 的平均密度約為 8.92 g/cm³。

【0221】 [方程式 3]

【0222】 電解銅箔的厚度 = [電解銅箔的單位面積重量] / [電解銅箔的密度]

【0223】 「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」可根據 JIS B 0601-2001 標準使用粗糙度試驗器(Mitutoyo 公司製造)在樣品的一表面上的任意三點量測而得[取樣長度：4 mm，探針尖端半徑：2 μm，探針尖端錐角：60°，測量力：0.75 mN]，接著可計算出其平均值以獲得上述「粗糙度輪廓的最大波谷深度(R_v)」。粗糙度輪廓係指電解銅箔的一表面的粗糙度輪廓。

【0224】 (ii)在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)

【0225】 對於「在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)」，從位於電解銅箔 101 的寬度方向上之左、中、右點採取具有 10 cm×10 cm 之尺寸的樣品，接著量測三個樣品各自的厚度谷深比(VDT)。

接下來，計算在三個樣品中量測的厚度谷深比的平均值 ($VDT_{average}$)，並且在三個樣品中量測的厚度谷深比之中，最小值以 VDT_{min} 表示，最大值以 VDT_{max} 表示。「在寬度方向的厚度谷深比偏差 (DVDT)」可由如上述獲得之 $VDT_{average}$ 、 VDT_{min} 及 VDT_{max} 根據以下方程式 4 透過計算而獲得。

【0226】 [方程式 4]

$$DVDT = \frac{VDT_{max} - VDT_{min}}{VDT_{Average}}$$

【0227】

【0228】 (iii) 抗拉強度

【0229】 抗拉強度係使用萬能試驗機 (universal testing machine, UTM) 量測而得，在此情況下，在樣品於 135°C 之溫度熱處理 10 分鐘後，量測抗拉強度。在此情況下，樣品的寬度為 12.7 mm，夾具 (grip) 之間的距離為 50 mm，試驗速度為 50 mm/min。

【0230】 (iv) 重量偏差

【0231】 從位於電解銅箔 101 的寬度方向上之左、中、右點採取具有 5 cm×5 cm 之尺寸的樣品，接著量測三個樣品各自的重量。隨後，獲得所量測之值的算術平均值及標準差，並根據以下方程式 1 計算寬度方向重量偏差。

【0232】 [方程式 1]

【0233】 寬度方向重量偏差 (%) = (重量的標準差/重量的算術平均值) × 100

【0234】 (v) 粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度 (RS_m)

【0235】 「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」可根據 JIS B 0601-2001 標準使用粗糙度試驗器 SJ-310 (Mitutoyo 公司製造)在一表面上的任意三點量測而得[取樣長度：4 mm，探針尖端半徑：2 μ m，探針尖端錐角：60°，測量力：0.75 mN]，接著可計算出其平均值以獲得「粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)」。

【0236】 (vi) 晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]

【0237】 在於 105°C 之溫度下熱處理 30 分鐘之前及之後，可以 20°至 90°之繞射角度 2θ 進行 X 光繞射方法[靶：copper K alpha 1， 2θ 區間：0.01°， 2θ 掃描速度：3°/min]，從而獲得具有對應 n 個晶面(n=4)之波峰的 X 光繞射圖[舉例而言，如圖 4 所示，呈現對應晶面(111)、晶面(200)、晶面(220)及晶面(311)之波峰的 X 光繞射圖]並獲得晶面的半高寬及晶面的半高寬變化率[FWHM(hkl)]。

【0238】 晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]可根據以下方程式 5 透過計算由在各晶面的半高寬之中晶面(200)在熱處理之前及之後的半高寬獲得。

【0239】 [方程式 5]

【0240】 $[FWHM(hkl)] = [\text{晶面}(200)\text{在熱處理之後的半高寬}] / [\text{晶面}(200)\text{在熱處理之前的半高寬}]$

【0241】 (vii) 觀察皺褶及撕裂的發生

【0242】 1)陽極的製造

【0243】 為了製作陽極主動材料，在將 2 重量份之苯乙烯丁

二烯橡膠及 2 重量份之羧甲基纖維素混合至 100 重量份之市售可得的矽/碳組合陽極材料之後，使用蒸餾水作為溶劑製備用於陽極主動材料的漿料。使用刮刀將漿料以 40 μm 之厚度施加於示例 1 至 7 及比較例 1 至 6 之具有 10 cm 之寬度的電解銅箔並於 120°C 之溫度下乾燥，並且對其施加 1 ton/cm^2 之壓力，從而製造用於二次電池的陽極。

【0244】 2)電解質的製備

【0245】 將六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為溶質溶解於濃度為 1M 之非水有機溶劑中，在非水有機溶劑中以 1:2 的比例混合碳酸仲乙酯(ethylene carbonate, EC)及碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, EMC)，從而製備鹼性電解質。藉由混合 99.5%之重量的鹼性電解質及 0.5%之重量的琥珀酸酐(succinic anhydride)製備非水電解質。

【0246】 3)陰極的製造

【0247】 將鋰鎂氧化物($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)以及具有斜方晶系結構(orthorhombic crystal structure)的鋰鎂氧化物(o- LiMnO_2)以 90:10 之比例(重量比)混合，以製備陰極主動材料。將陰極主動材料、碳黑以及作為黏結劑之聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)以 85:10:5 之比例(重量比)混合並與作為有機溶劑之 NMP 混合，以製備漿料。將製備的漿料施加於厚度為 20 μm 之鋁箔的二表面並乾燥，以製備陰極。

【0248】 4)製造測試用鋰二次電池

【0249】 在鋁罐中，陰極及陽極設置為絕緣於鋁罐，非水電解

質及分隔件設置於他們之間，從而製造硬幣形式的鋰二次電池。

所使用之分隔件為聚丙稀(Celgard 2325，厚度為 25 μm ，平均孔徑為 $\phi 28\text{ nm}$ ，孔隙率為 40%)。

【0250】 5)二次電池的充電/放電

【0251】 使用 4.3 V 之充電電壓及 3.4 V 之放電電壓驅動如上述製造之鋰二次電池，並於 50 $^{\circ}\text{C}$ 之高溫下以 0.2C 之電流率(current rate，C-rate)進行 100 次充電及放電。

【0252】 6)皺褶或撕裂的發生

【0253】 在進行 100 次充電及放電之後，將二次電池拆解以觀察皺褶或撕裂是否發生於銅箔中。皺褶或撕裂發生的情況標示為「發生」，皺褶或撕裂未發生的情況標示為「無」。

【0254】 試驗結果呈現於表 2。

【0255】 [表 2]

組別	VDT	DVDT	抗拉強度 (kgf/mm ²)	重量偏差 (%)	RSm (μm)	[FWHM (200)]	撕裂	皺褶
示例 1	35.2	2.6	42	2	87	1.02	無	無
示例 2	3.5	0.9	42	2	25	1.04	無	無
示例 3	66.9	0.9	43	3	171	0.99	無	無
示例 4	36.0	0.8	25	2	85	0.81	無	無
示例 5	36.4	0.8	62	2	87	1.19	無	無
示例 6	35.8	0.8	42	1	87	0.98	無	無
示例 7	35.5	0.9	43	5	86	1.02	無	無
比較例 1	35.8	2.8	43	3	85	1.04	無	發生
比較例 2	3.4	0.9	43	3	23	0.98	發生	無

比較例 3	71.2	0.8	42	2	173	1.02	無	發生
比較例 4	36.1	0.8	24	2	88	0.79	發生	發生
比較例 5	36.0	0.8	64	2	88	1.22	發生	無
比較例 6	36.2	0.9	42	6	85	1.05	無	發生

【0256】 參考表 1 及表 2 可證實以下結果。

【0257】 使用包含過量的鉛離子(Pb^{2+})的電解質製造之比較例 1 之電解銅箔的厚度谷深比偏差(DVDT)為 2.8，大於參考值，並且在電解銅箔中發生皺褶。

【0258】 使用包含少量的聚乙二醇聚丙二醇共聚物的電解質製造之比較例 2 之電解銅箔的厚度谷深比(VDT)為 3.4，小於參考值，且粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(R_{sm})為 23 μm ，小於參考值，並且在電解銅箔中發生撕裂。使用包含過量的聚乙二醇聚丙二醇共聚物的電解質製造之比較例 3 之電解銅箔的厚度谷深比(VDT)為 71.2，大於參考值，且粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(R_{sm})為 173 μm ，大於參考值，並且在電解銅箔中發生皺褶。

【0259】 使用包含少量的甘胺酸的電解質製造之比較例 4 之電解銅箔的抗拉強度為 24 kgf/mm^2 ，小於參考值，且[FWHM (200)]為 0.7，小於參考值，並且在電解銅箔中發生撕裂及皺褶。此外，使用包含過量的甘胺酸的電解質製造之比較例 5 之電解銅箔的抗拉強度為 64 kgf/mm^2 ，大於參考值，且[FWHM (200)]為 1.22，大於參考值，並且在電解銅箔中發生撕裂。

【0260】 比較例 6 之電解銅箔係藉由以每分鐘流量偏差為 11%之高流量偏差值提供電解質 11 而製成，其重量偏差為 6%，

高於參考值，且出現皺褶但沒有撕裂。

【0261】 另一方面，在根據本發明之示例 1 至 7 之銅箔中，所有數值皆位於參考值內，且皆未發生皺褶及撕裂。

【0262】 對於本領域具有通常知識者顯而易見的是，上述本發明不限於上述實施例及圖式，且在不脫離本發明的精神或範圍下可對本發明進行多種替換、修改及變化。因此，本發明的範圍由請求項界定，並表示從請求項的同等概念、範圍及意義衍生的所有變化或修改皆落入本發明的範圍內。

【符號說明】

【0263】

101、102... 電解銅箔

103、104... 電極

105... 二次電池

111... 銅層

112a... 第一保護層

112b... 第二保護層

120a、120b... 主動材料層

340... 陽極

341... 陽極集電器

342... 陽極主動材料層

350... 電解質

360... 分隔件

370...陰極

371...陰極集電器

372...陰極主動材料層

S1...第一表面

S2...第二表面

MS...磨砂面

SS...光澤面

10...電解槽

11...電解質

12...陽極旋轉鼓

13...陰極板

20...清洗槽

30...防腐蝕液槽

31...防腐蝕液

40...清洗槽

WR...捲繞器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電解銅箔，其寬度方向重量偏差為 5%以下，抗拉強度為 25 公斤力/平方毫米至 62 公斤力/平方毫米，厚度谷深比(valley depth-to-thickness，VDT)為 3.5 至 66.9，該電解銅箔包含一銅層，

其中，所述寬度方向重量偏差係根據以下方程式 1 計算而得，厚度谷深比係根據以下方程式 2 計算而得：

[方程式 1]

寬度方向重量偏差(%) = (重量的標準差/重量的算術平均值) × 100，

[方程式 2]

厚度谷深比(VDT) = [電解銅箔的厚度] / [粗糙度輪廓的最大波谷深度(Rv)]。

【請求項2】 如請求項 1 所述之電解銅箔，其中該電解銅箔在寬度方向的厚度谷深比偏差(DVDT)為 2.6 以下，並且

在寬度方向的厚度谷深比偏差係根據以下方程式 4 計算而得：

[方程式 4]

$$DVDT = \frac{VDT_{\max} - VDT_{\min}}{VDT_{\text{Average}}},$$

其中，在該電解銅箔的至少三點量測厚度谷深比，並且

所量測之厚度谷深比之值的平均值以 $VDT_{average}$ 表示，所量測之厚度谷深比之值的最大值以 VDT_{max} 表示，所量測之厚度谷深比之值的最小值以 VDT_{min} 表示。

【請求項3】 如請求項 1 所述之電解銅箔，其中該電解銅箔的粗糙度輪廓曲線要素的平均寬度(RSm)為 25 微米至 171 微米。

【請求項4】 如請求項 1 所述之電解銅箔，其中晶面(200)的半高寬變化率[FWHM(200)]為 0.81 至 1.19 的範圍且係根據以下方程式 5 計算而得：

[方程式 5]

晶面(200)的半高寬變化率 = [在熱處理之後的晶面(200)的半高寬] / [在熱處理之前的晶面(200)的半高寬]。

【請求項5】 如請求項 1 所述之電解銅箔，其中該電解銅箔的厚度為 4 微米至 20 微米。

【請求項6】 如請求項 1 所述之電解銅箔，更包含一保護層，且該保護層設置於該銅層上。

【請求項7】 如請求項 6 所述之電解銅箔，其中該保護層包含鉻、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者。

【請求項8】 一種用於二次電池的電極，包含：

如請求項 1 至 7 所述之電解銅箔；以及
一主動材料層，設置於該電解銅箔上。

【請求項9】 一種二次電池，包含：

一陰極；

一陽極；

一電解質，提供一環境，鋰離子於該環境中可移動於該陰極及該陽極之間；以及

一分隔件，用以電性絕緣該陰極與該陽極，

其中該陽極由如請求項 8 所述之用於二次電池的電極形成。

【請求項10】 一種製造一電解銅箔的方法，包含：

準備一電解質；以及

使用該電解質進行電鍍以形成一銅層，

其中該電解質包含濃度為 50 克/公升至 100 克/公升之銅離子、濃度為 50 克/公升至 150 克/公升之硫酸、濃度為 1 ppm 至 50 ppm 之氯(Cl)、濃度為 0.25 克/公升之鉛離子(Pb^{2+})及一有機添加劑，

該有機添加劑包含一緩和劑，該緩和劑包含一非離子水溶性聚合物，該非離子水溶性聚合物包含一聚乙二醇聚丙二醇共聚物，該聚乙二醇聚丙二醇共聚物的濃度為 5 毫克/公升至 50 毫克/公升，並且

該銅層的形成包含以 40 安培/平方公寸至 80 安培/平方公寸之電流密度將一電流施加於一電極板及一旋轉鼓之間，該電極板及該旋轉鼓在該電解質中彼此分離。

【請求項11】 如請求項 10 所述之方法，其中在該銅層的形成中，該電解質以 34 立方公尺/小時至 50 立方公尺/小時之流量循環。

【請求項12】 如請求項 10 所述之方法，其中在該銅層的形成中，該電解質被供給且每分鐘流量偏差為 10%以下，並且每分鐘流量偏差係根據以下方程式 6 計算而得：

[方程式 6]

電解質的每分鐘流量偏差(%) = [(每分鐘的流量最大值-每分鐘的流量最小值) / 每分鐘的流量平均值] × 100。

【請求項13】 如請求項 10 所述之方法，其中該聚乙二醇聚丙二醇共聚物的數量平均分子量為 1,000 至 5,000。

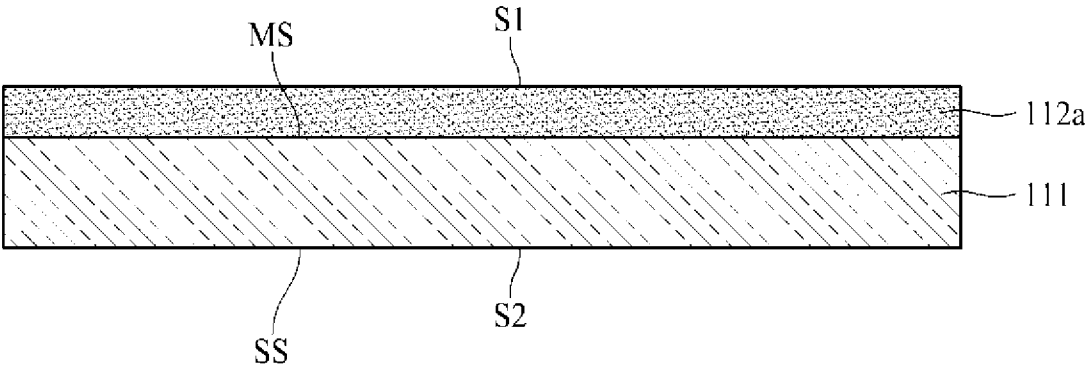
【請求項14】 如請求項 10 所述之方法，其中該電解質包含濃度為 5 毫克/公升至 75 毫克/公升的甘胺酸。

【請求項15】 如請求項 10 所述之方法，更包含在該銅層上形成一保護層。

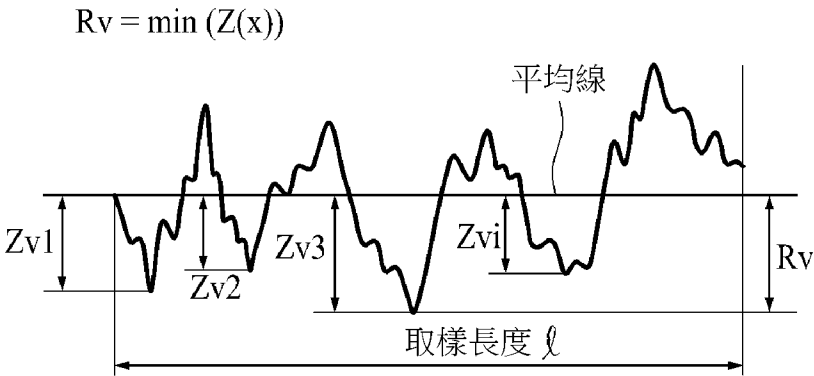
【請求項16】 如請求項 15 所述之方法，其中該保護層的形成包含使用鉻、矽烷化合物及氮化合物至少其中一者對該銅層的一表面進行防腐蝕處理。

【發明圖式】

101

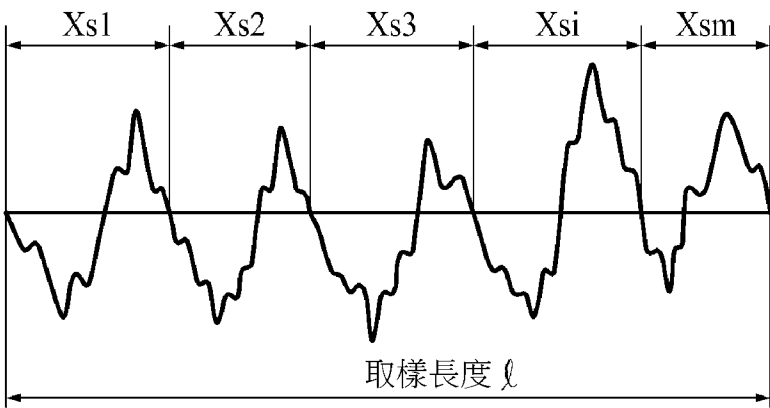


【圖1】

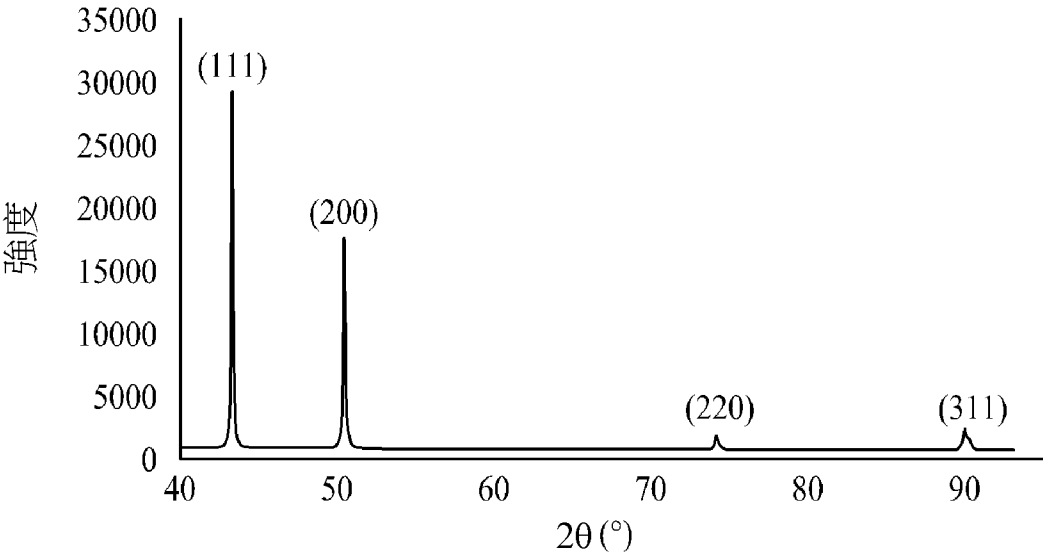


【圖2】

$$RS_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_{si}$$

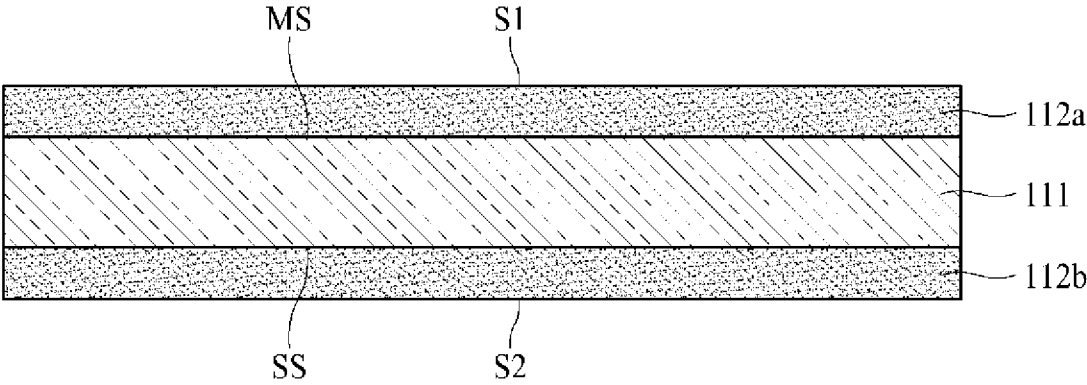


【圖3】



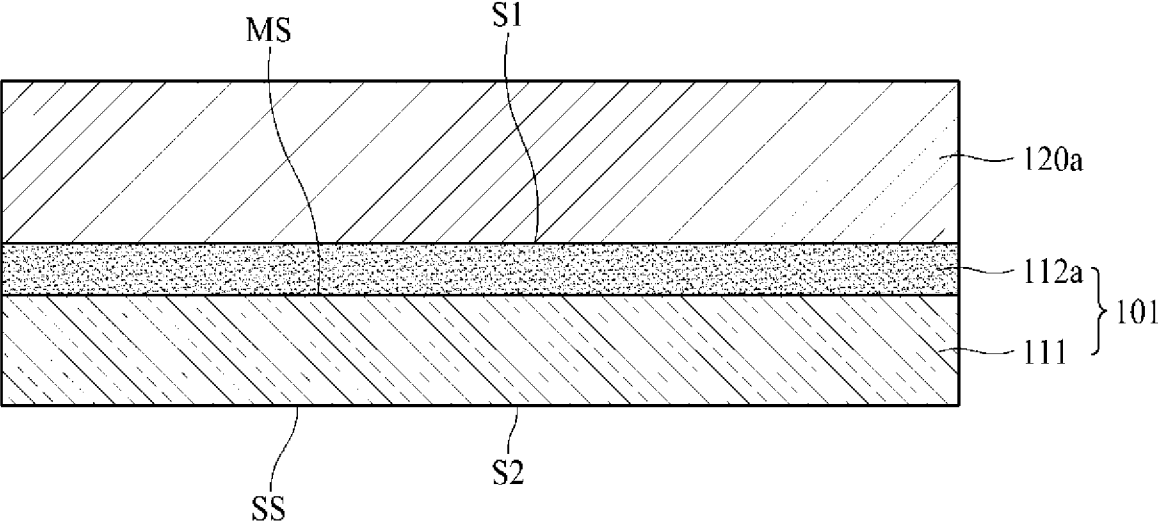
【圖4】

102



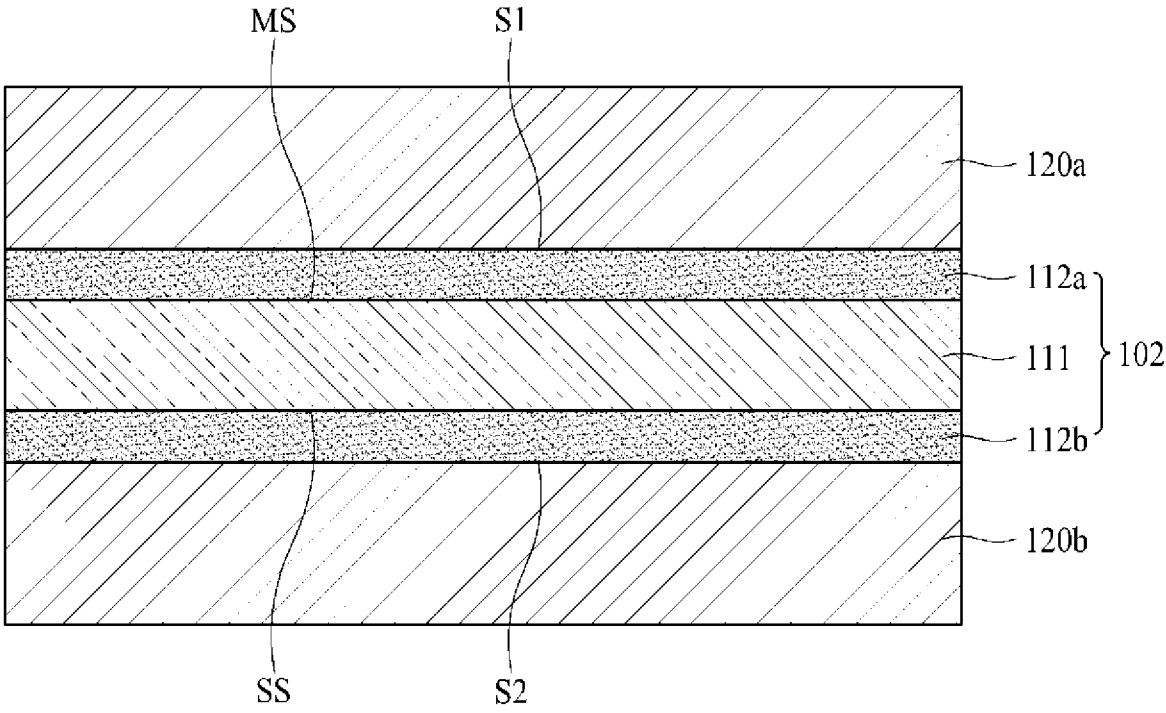
【圖5】

103



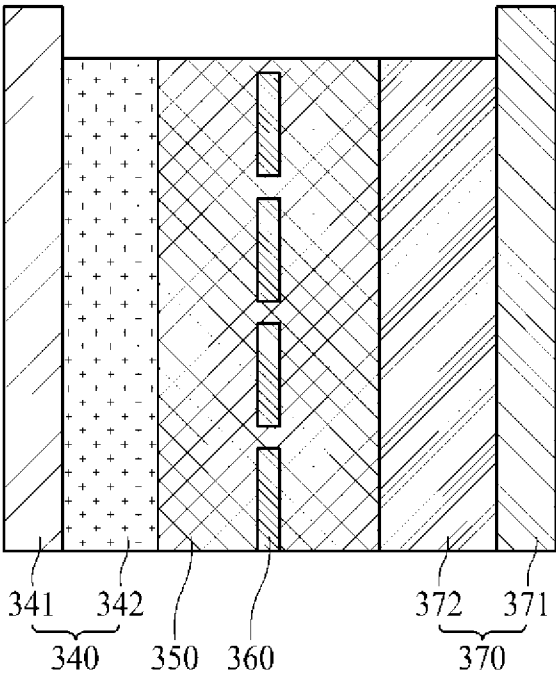
【圖6】

104

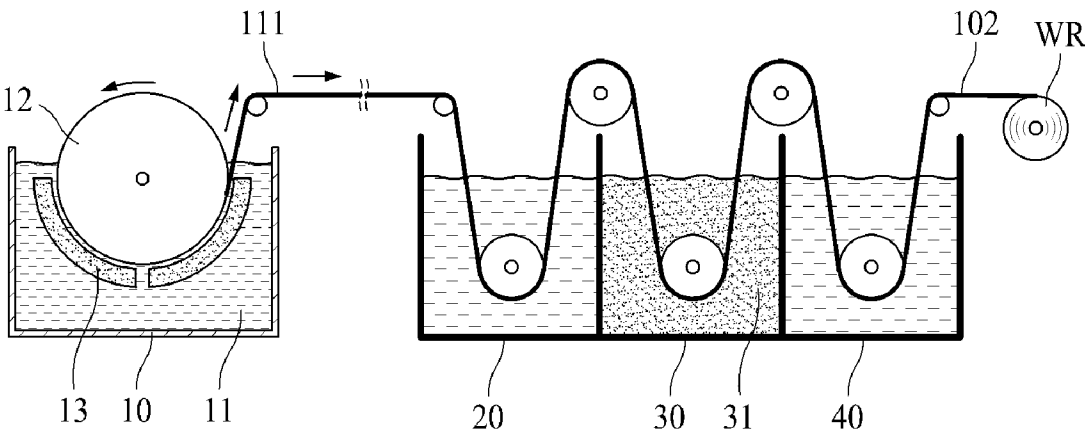


【圖7】

105



【圖8】



【圖9】