201725286

(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 201725286 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：105130536 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C25D1/04 (2006.01)* *C25D1/10 (2006.01)*
H01M4/66 (2006.01) *H05K1/09 (2006.01)*

(30)優先權：2015/09/25 日本 2015-188509

(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：藤澤季實子 FUJISAWA, KIMIKO (JP) ；篠崎健作 SHINOZAKI, KENSAKU (JP) ；
胡木政登 EBISUGI, MASATO (JP) ；篠崎淳 SHINOZAKI, JUN (JP)

(74)代理人：葉信金

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 42 頁

(54)名稱

電解銅箔以及使用該電解銅箔之各種製品

(57)摘要

本發明所提供之電解銅箔之厚度小、強度高且捲縮被抑制。

本發明所提供之電解銅箔，常態下的拉伸強度和在 200℃下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350MPa 以上，其特徵在於，電解銅箔之厚度 x 為 10μm 以下，將電解銅箔切割成 100mm×50mm 並靜置於水平台上，將 100mm 之邊作為端部，並利用直尺與電解銅箔之端部平行地壓住從一側端部至 30mm 為止之位置時，在將作為從水平台至另一端部之翹曲量而測出之所述電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式。

指定代表圖：

符號簡單說明：

110・・・銅箔

120・・・直尺

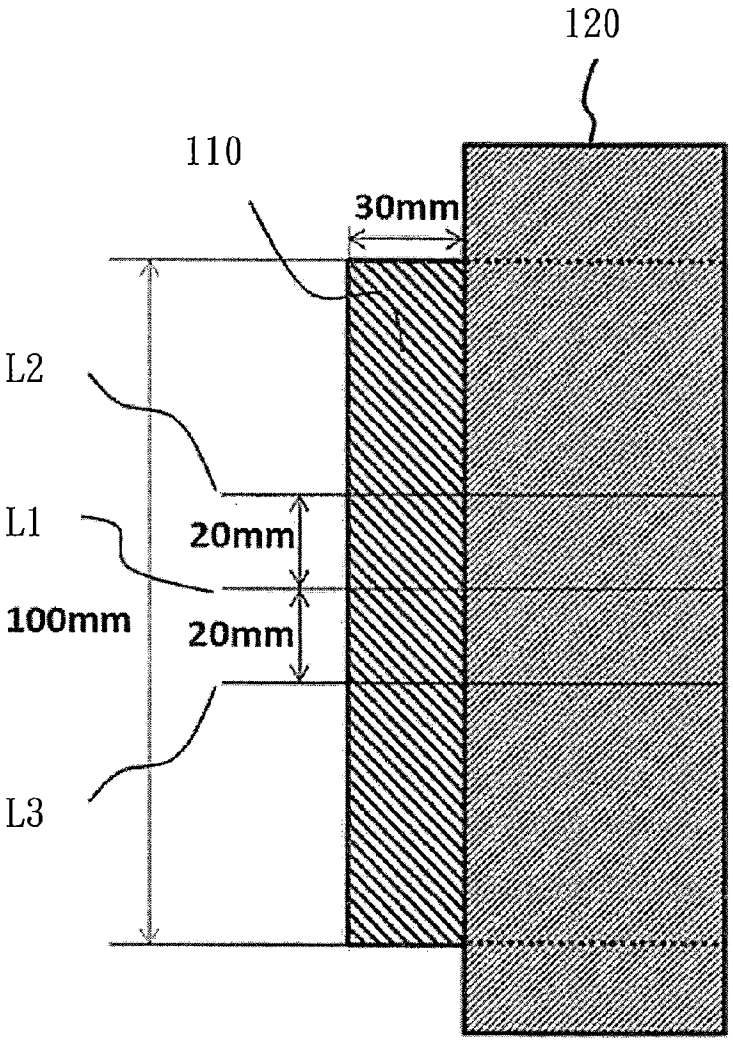


圖2

201725286

發明摘要

※ 申請案號：105130536

※ 申請日：105/09/22　　※IPC 分類：C25B 1/04 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)

【發明名稱】　電解銅箔以及使用該電解銅箔之各種製品

【中文】

本發明所提供之電解銅箔之厚度小、強度高且捲縮被抑制。

本發明所提供之電解銅箔，常態下的拉伸強度和在 200℃下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350 MPa 以上，

其特徵在於，電解銅箔之厚度 x 為 10 μm 以下，

將電解銅箔切割成 100 mm×50 mm 並靜置於水平台上，將 100 mm 之邊作為端部，並利用直尺與電解銅箔之端部平行地壓住從一側端部至 30 mm 為止之位置時，在將作為從水平台至另一端部之翹曲量而測出之所述電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

110　銅箔

120　直尺

【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】　電解銅箔以及使用該電解銅箔之各種製品

【技術領域】

【0001】　本發明係有關於電解銅箔以及使用該電解銅箔之各種製品。

【先前技術】

【0002】　鋰(Li)離子二次電池例如由正極、在負極集電體之表面形成有負極活性物質層之負極以及非水電解質構成，主要用於行動電話及筆記型電腦等。

【0003】　鋰離子二次電池之負極透過例如在由兩面平滑之銅箔構成之負極集電體之表面上，作為負極活性物質層而塗敷如下物質並使其乾燥，進而進行沖壓而形成，其中，上述物質是指：將碳粒子與導電劑一同分散至黏合劑、溶劑中並形成為糊狀之物質。

【0004】　作為上述由銅箔構成之負極集電體，使用對透過電解製成之所謂「未處理電解銅箔」實施防鏽處理所製得的負極集電體。

【0005】　進而，上述電解銅箔不僅可以作為鋰離子二次電池之負極集電體，還可以在剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料等各種領域中使用。

【0006】　最近的 FPC（柔性印刷電路板(Flexible Printed Circuits)）通常分為兩種。一種是利用黏合樹脂將銅箔黏貼在絕緣薄膜（聚醯亞胺、聚酯等）上，並實施蝕刻處理而形成圖案。該種 FPC 通常稱之為三層 FPC。相

對於此，另一種是不使用黏合劑而直接層疊絕緣薄膜（聚醯亞胺、液晶聚合物等）和銅箔而成之 FPC。該種通常稱之為雙層 FPC。

【0007】 FPC 之主要用途是液晶顯示器、等離子顯示器等平板顯示器用、或者攝像機、AV 機器、電腦、計算機終端設備、HDD、移動電話、汽車電子學設備等內部配線用。這些配線由於是折彎安裝在設備中、或者使用於重複彎曲之位置處，因此，作為對於 FPC 用銅箔所要求之特性，抗彎性優異是一個重要特性。

【0008】 銅箔呈厚度越小則抗彎性越優異之趨勢，因此，FPC 用銅箔較佳使用厚度小之薄箔。另外，強度更高之銅箔即使在 FPC 製造製程中也不易產生斷裂或褶皺等，因而較佳使用。

在這樣的現有公知之 FPC 用電解銅箔中，作為強度高、針孔(pinhole)少、捲縮量小且厚度為 12~18 μm 之電解銅箔之例，存在專利文獻 1 所公開之印刷電路板用電解銅箔。

另外，專利文獻 2 中公開了一種製造方法，在開始電沉積（electrodeposition）時使用輔助陽極通以高電流密度之電流而製造電解銅箔時，透過消除通常電沉積部之電解所產生之氣體之影響，從而能夠除去捲縮和針孔。

專利文獻 3 中公開了一種拉伸強度為 45~55 kgf/mm^2、捲縮量低之銅箔。

【先行技術文獻】

【專利文獻】

【0009】 專利文獻 1：日本專利特開平 9-157883 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2001-342590 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2013/008349 號

【發明內容】

【發明所欲解決之課題】

【0010】 但是，上述文獻所記載之現有技術在以下方面尚有改善之餘地。

【0011】 第一，為了實現鋰離子二次電池之小型化和輕量化，要求作為集電體之電解銅箔薄型化。銅箔厚度較佳為 10 μm 以下，進而較佳使用厚度更小在 6 μm 以下之銅箔，5 μm 或 4 μm 之薄銅箔也有需求。在銅箔之薄型化時，必須能夠承受充放電期間活性物質之膨脹收縮所產生之應力，若集電體承受不住活性物質之膨脹收縮，則會對電池之循環特性造成不良影響。因此，銅箔之高強度化成為重要課題。另外，在集電體上形成現有碳系負極構成活性物質層之情況下，製作由作為負極活性物質之碳、作為黏合劑之聚偏氟乙烯樹脂、作為溶劑之 N-甲基吡咯酮構成之糊劑，並塗敷在銅箔（集電體）之兩面並進行乾燥。該情況下，由於是在 150℃ 左右溫度下進行乾燥，因此，作為能夠承受充放電時活性物質之膨脹收縮之銅箔之強度，最好以 150℃ 下加熱處理後之強度進行評價。但是，在使用現有活性物質製造電極之製程中，從縮短製造時間之觀點出發，必須以 200℃ 左右之高溫進行處理。但是，在專利文獻 1 之電解銅箔中，未對 200℃ 下加熱處理後之強度進行測量，200℃ 下加熱處理後是否具有充分強度不明。

【0012】 第二，在電解銅箔中，製成之電解銅箔在從電解鼓（drum）基板上剝離後，會產生基板面側凸起翹曲之現象。由於這是因為銅箔之組

織所引起之現象，因此，即使透過製造後進行捲繞對此進行矯正，而將銅箔解繞時、或者切斷時會再次翹曲，抑制其影響並不容易。在本說明書中，將該銅箔之翹曲現象記載為捲縮。現有普通電解銅箔中也大多或多或少會產生捲縮，但是，銅箔之厚度越薄，另外銅箔之強度越高，則所產生之現象越明顯。（參照圖 1：現有電解銅箔之捲縮量與銅箔厚度之關係之圖表）。

作為鋰離子二次電池製造製程中之活性物質層塗敷方法之一，使用以塗層部之刀輥與銅箔間之間隙來調整活性物質層厚度之方法，在使用捲縮量較大之銅箔時，間隙根據捲縮而變化，從而會產生活性物質層厚度不均勻這一問題。另外，在為了抑制捲縮而加大塗敷時施加於銅箔之張力時，會產生斷裂或者褶皺。

專利文獻 1 所記載之電解銅箔雖說已抑制了捲縮，但是，銅箔之厚度仍為 18 μm 或 12 μm 這一現有厚度。另一方面，在實現鋰離子二次電池之小型化、輕量化所要求之 10 μm 以下厚度之電解銅箔中，對於高強度且耐熱性高之銅箔來說，至今仍難以減小捲縮量。

厚度大之銅箔容易透過線張力來矯正捲縮，少量捲縮不會影響塗敷，但是，厚度小之銅箔不易透過在塗敷線上所施加之張力來抑制銅箔之捲縮，因此，為了以現有條件之張力均勻地進行塗敷，要求捲縮量相比從電解鼓基板上剝離後之銅箔更低之銅箔。

【0013】 第三，在印刷電路板之製造製程中使用厚電解銅箔時，形成線路電路時之蝕刻時間變長，很難形成均勻的配線圖案。尤其是，包裝用銅箔對應於更微細之線路形成，因而較佳使用 9 μm 以下厚度小之銅箔，也需要 7 μm、6 μm 之更薄銅箔。因此，作為使用於精細圖案用途中之銅箔，

要求更薄之銅箔，但是，減小銅箔厚度容易導致銅箔產生捲縮。另外，在柔性印刷電路板之製造製程中，為了緩和銅箔捲縮之影響，需要高度控制線張力，但是，這樣的調整有可能引起銅箔斷裂、褶皺等問題，因而並不理想。尤其是，在作為雙層覆銅箔層壓體製造方法之鑄造製程中，不易控制線張力，銅箔之捲縮容易產生影響。將電解銅箔使用於電磁波屏蔽材料時也是同樣的。但是，專利文獻 1 所記載之電解銅箔雖說已抑制了捲縮，但是，銅箔之厚度仍為 18 μm 或 12 μm 這一現有厚度。另一方面，在實現 FPC 和電磁波屏蔽材料之小型化、輕量化所要求之 10 μm 以下厚度之電解銅箔中，至今仍難以減小捲縮量。

【0014】 本發明係鑒於上述情形而完成的，其目的係在於提供一種厚度小、強度高且捲縮被抑制之電解銅箔。

【用以解決課題之手段】

【0015】 本發明所提供之電解銅箔，常態下的拉伸強度和在 200℃下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350 MPa 以上，

其特徵在於，電解銅箔之厚度 x 為 10 μm 以下，

將電解銅箔切割成 100 mm×50 mm 並靜置於水平台上，將 100 mm 之邊作為端部，並利用直尺與電解銅箔之端部平行地壓住從一側端部至 30 mm 為止之位置時，在將作為從水平台至另一端部之翹曲量而測出之電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式。

【0016】 根據該電解銅箔，雖然銅箔之厚度薄至 10 μm 以下，但活性物質形成時之漿料塗敷性優異，而且，常態下的拉伸強度和在 200℃下加熱

3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350 MPa 以上，因而能夠用作具有良好電池循環特性之鋰離子二次電池用之負極集電體用電解銅箔。

另外，根據該電解銅箔，由於銅箔厚度小、強度高且捲縮被抑制，因此，也可以用作剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料等導電材料用的電解銅箔。

另外，透過使用該電解銅箔，無需大幅變更設備條件，便可對厚度小之銅箔塗敷活性物質。

【0017】 具有如此特性之電解銅箔，雖然目前很難實現，但如後所述，透過形成為表面層之內部應力之影響被大幅抑制之電解銅箔而首次實現。

在使用現有鈦鼓或不鏽鋼鼓，並在作為基板之鼓表面上電解析出銅皮膜從而製造電解銅箔時，與鼓接觸之銅皮膜表層（以下稱為「基板析出面」）中存在內部應力高之層，已知該層會影響捲縮。

尤其是該趨勢在高強度薄銅箔中尤為明顯。

在本發明中，作為實現表面層中內部應力之影響被大幅抑制之電解銅箔之手段，例如，透過減小引起捲縮之表面層之內部應力之方法、或者除去內部應力高之層之方法等，從而實現捲縮量之減小。

【0018】 另外，本發明所提供之鋰離子二次電池負極集電體使用上述電解銅箔。根據該集電體，由於是使用上述電解銅箔，因此，活性物質形成時之漿料塗敷性出色，且能夠得到良好的電池循環特性。

【0019】 另外，本發明所提供之鋰離子二次電池使用上述集電體。根據該鋰離子二次電池，由於是使用上述集電體，因此，活性物質形成時之漿料塗敷性出色，且能夠得到良好電池循環特性。

【0020】 另外，本發明所提供之剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料使用上述電解銅箔。由此，透過使用上述電解銅箔，可以提供具有優異特性之剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料。

【發明效果】

【0021】 根據本發明，能夠提供一種厚度小、強度高且捲縮被抑制，因而具有良好電池循環特性之鋰離子二次電池用負極集電體用的電解銅箔。

【圖式簡單說明】

【0022】 圖 1 是表示根據比較例 4 之製造條件製成之厚度為 6 μm、8 μm、10 μm、12 μm 之電解銅箔以及根據本實施例表 2 之製造條件製成之厚度為 4 μm、5 μm、6 μm、8 μm、10 μm 之電解銅箔之捲縮量與銅箔厚度之關係之圖表。另外，圖 1 中本實施例之厚度為 5 μm、6 μm 之電解銅箔之捲縮量表示平均值。

圖 2 是關於本實施例和比較例之電解銅箔之捲縮量之測量之一說明圖。

圖 3 是關於本實施例和比較例之電解銅箔之捲縮量之測量之一說明圖。

【實施方式】

<用語之說明>

【0023】 在本說明書中，「A~B」表示 A 以上且 B 以下。

【0024】 在本說明書中，將在常溫（=室溫、25℃附近）且大氣壓下，對於在 20℃以上且 50℃以下之大氣壓下製造後保存 1 周以上，且未事先執行加熱處理等之製品進行測量之情況稱之為常態。

【0025】 以下，對本發明之實施方式詳細進行說明。

<電解銅箔>

【0026】 本實施方式之電解銅箔之常態下拉伸強度和在 200℃下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350 MPa 以上，

其特徵在於，電解銅箔之厚度 x 為 10 μm 以下，

將電解銅箔切割成 100 mm×50 mm 且靜置於水平台上，將 100 mm 之邊作為端部，並與電解銅箔之端部平行地利用直尺壓住從一端部至 30 mm 為止之位置時，在將作為從水平台至另一端部之翹曲量而測出之所述電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式。

【0027】 根據該電解銅箔，雖然銅箔之厚度薄至 10 μm 以下，但銅箔之捲縮量小，因而活性物質形成時之漿料塗敷性優異，而且，常態下的拉伸強度和在 200℃下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度為 350 MPa 以上，因而能夠用作具有良好電池循環特性之鋰離子二次電池用之負極集電體用電解銅箔。

另外，根據該電解銅箔，由於銅箔厚度小、強度高且捲縮性被抑制，因此，也可以用作剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料等導電材料用之電解銅箔。

【0028】 該電解銅箔之厚度在 10 μm 以下，厚度更佳為 8 μm 以下，進而更佳為 6 μm 以下。在銅箔之厚度在 10 μm 以下之情況下，能夠實現鋰離子二次電池之小型化和輕量化，能夠提高 FPC、電磁波屏蔽材料之抗彎性。

【0029】 該電解銅箔之常態下的拉伸強度和在 200℃ 下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度較佳為 350 MPa 以上，更佳為 400 MPa 以上。藉由使該兩種狀態下測出之拉伸強度均為 350 MPa 以上，即使在鋰離子二次電池、FPC、電磁波屏蔽材料之製造製程中經過所施加之熱史（heat history）後，也能夠維持高強度。

此外，與 FPC、電磁波屏蔽材料之製造製程中之加熱條件相比，200℃ 下 3 小時之長時間加熱條件為更加嚴苛之條件。即，可知僅將電解銅箔在 200℃ 下加熱 3 小時，然後在常溫下進行測量，拉伸強度在 350 MPa 以上之電解銅箔，具有作為 FPC、電磁波屏蔽材料用之電解銅箔足夠之拉伸強度。此外，呈加熱條件越嚴苛，則加熱後常溫下測出之電解銅箔之拉伸強度之值越小之趨勢。

【0030】 該電解銅箔之常態下的拉伸率和在 200℃ 下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸率較佳為 1.0%以上，更佳為 1.5%以上。透過使該兩種狀態下測出之拉伸率均為 1.0%以上，即使經過鋰離子二次電池、FPC、電磁波屏蔽材料之製造製程中所施加之熱史，發生變形或斷裂之可能性也更低。

本實施方式之電解銅箔較佳減小電解銅箔之基板析出面表面層之壓縮方向之內部應力。由此，能夠更加減小捲縮量。

【0031】 該電解銅箔在將銅箔之捲縮量(mm)設為 y、將厚度(μm)設為 x 時，滿足 y≤40/x 之算式，更佳為滿足 y≤(40/x)-2。在滿足該算式之情況下，銅箔之捲縮量被大幅抑制，從而能夠減少鋰離子二次電池、FPC、電磁波屏蔽材料之製造製程中的問題，因此，能夠高產率地生產高品質鋰離子二次電池、FPC、電磁波屏蔽材料。

・關於本實施方式之電解銅箔之捲縮量之測量

【0032】 將 100 mm×50 mm 之電解銅箔以基板析出面側朝下之方式靜置於水平台上。將該電解銅箔之 100 mm 之邊作為端部，利用直尺與該電解銅箔之端部平行地壓住從一端部至 30 mm 為止之位置，並測量此時從水平台至另一端部之翹曲量。

在長度方向、寬度方向上分別測出 3 點位置處之翹曲量，各方向之測量值取平均時較大的值、即長度方向之測量值之平均值與寬度方向之測量值之平均值相比較大的值作為本實施方式之捲縮值。

在此，電解銅箔透過在金屬基板表面上析出銅，並將其連續剝離且進行捲繞，從而製成長尺製品（電解銅箔），將鼓之旋轉方向、即沿著長尺製品之長邊之方向設為「長度方向」，將與長度方向正交之方向、即銅箔之寬度方向記載為 TD。

此外，圖 2 係顯示本實施例和比較例之電解銅箔之捲縮量之測量之一說明圖。

【0033】 作為捲縮量小的電解銅箔之例，存在專利文獻 1 所記載之印刷電路板用電解銅箔。但是，專利文獻 1 所記載之電解銅箔是銅箔厚度為 18 μm 或 12 μm 的現有厚度之電解銅箔，在該程度厚度之電解銅箔中，抑制捲縮並不困難。

【0034】 通常，在電解銅箔中，呈銅箔厚度變小時銅箔之捲縮變大之趨勢（參照圖 1：表示現有電解銅箔之捲縮量與銅箔厚度之關係之圖表）。因此，在實現鋰離子二次電池、FPC 以及電磁波屏蔽材料之小型化、輕量化所要求之 10 μm 以下厚度之電解銅箔中，至今仍難以減小捲縮量。例如，如後述實施例中所驗證，專利文獻 2 之銅箔中，透過形成為 8 μm 之薄箔，捲縮量變大。另外，在專利文獻 3 之銅箔中，捲縮量小，但在 200℃ 下加熱 3 小時後之拉伸強度低於 350 MPa。

即，透過本實施方式之電解銅箔首次實現了均衡地實現捲縮量和拉伸強度之特性之電解銅箔。

【0035】 在將本實施方式之電解銅箔使用於鋰離子二次電池、剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料時，也可以直接使用透過下述實施方式中所說明之生產方法得到之電解銅箔。在本說明書中，將該製成之電解銅箔稱為「未處理電解銅箔」。

【0036】 另一方面，有時也對未處理電解銅箔實施粗化處理以提高其與塗敷於電解銅箔之活性物質之黏合性，或者實施以賦予耐熱性、耐藥品性以及防鏽性為目的之各種表面處理。在本說明書中，有時將實施表面處理後之銅箔稱為「表面處理電解銅箔」。即，本實施方式之電解銅箔既可以是「未處理電解銅箔」，也可以是「表面處理電解銅箔」。

【0037】 作為用於將本實施方式之電解銅箔形成為「表面處理電解銅箔」之表面處理方法，也可以得到例如實施鉻酸鹽處理形成防鏽處理層之表面、利用電鍍法附著主要成分為銅之粒子而粗化之表面、或者由銅之燒鍍所形成之粉粒狀銅鍍層和在該粉粒狀銅鍍層上透過鍍銅（封裝鍍）形成之不會損害其凹凸形狀之緻密銅鍍層形成之表面、或者透過蝕刻法粗化之表面等。

此外，關於鉻酸鹽處理之條件，作為防鏽皮膜，較佳列舉以下條件。

重鉻酸鉀 1~10 g/L

浸漬處理時間 2~20 秒

此外，本實施方式之電解銅箔之常態下之表面粗糙度較佳為 1.0 μm 以上，更佳為 1.5 μm 以上。由此，例如能夠進一步提高銅箔與層疊於銅箔之物質之黏合率。

<電解銅箔之生產方法>

【0038】 作為本實施方式所涉及之電解銅箔之生產方法，可以採用能夠減小電解銅箔之內部應力之方法、例如減小表面層之內部應力之方法、和除去內部應力高之層之方法等。

・減小表面層之內部應力之方法

【0039】 作為減小表面層之內部應力之方法之例，存在使用具有相鄰原子間距離小於銅之相鄰原子間距離之金屬表面之陰極鼓之方法。作為相鄰原子間距離小於銅之金屬，例如可以舉出鉻或者鉻合金。具體而言，透

過包含利用如下方法得到電解銅箔之製程之方法生產電解銅箔，即：將硫酸濃度為 30~40 g/L 之硫酸-硫酸銅水溶液作為電解液，所述電解液包含添加劑(A)、添加劑(B)以及氯化物離子，使用具有包含貴金屬元素之表面之難溶性陽極、和與該陽極對置且具有包含鉻或鉻合金之表面之陰極鼓，在使陰極鼓以一定速度旋轉之同時，向該兩極之間通以直流電流而在陰極鼓表面上析出銅，將析出之銅從陰極鼓表面剝離並連續進行捲繞。

【0040】 作為陰極鼓，使用具有包含鉻或鉻合金之表面之陰極鼓。

例如，可以適當地使用電鍍鉻或鉻合金之鈦或不鏽鋼製成之鼓等。鉻或鉻合金在表面上形成有均勻氧化皮膜以便剝離銅箔，因而較佳使用。

由於析出初始層（基板析出面側表面層）之內部應力為壓縮應力，然後析出之本體層（bulk layer）之內部應力為拉伸應力，因而銅箔產生捲縮。因此，為了防止銅箔產生捲縮，必須減小基板析出面側表面層之內部應力。經過研究後發現，基板析出面側表面層所產生之壓縮應力受銅與作為基底之陰極鼓表面之金屬之相鄰原子間距離之差影響。具體而言，透過使用由相鄰原子間距離小於銅之相鄰原子間距離之金屬表面構成之陰極鼓，能夠減小基板析出面側表面層之壓縮應力，從而能夠抑制銅箔之捲縮。

當在通常所使用之鈦鼓上析出銅時，基板析出面側表面層之內部應力變為壓縮方向，因而在剝離後導致銅箔捲縮。認為這是因為鈦之相鄰原子間距離大於銅之相鄰原子間距離。鈦呈六方晶體(hcp)結構，晶格間隔 a=3.59 Å、c=5.70 Å，因此，相鄰原子間距離為 3.52 Å，大於銅之相鄰原子間距離 2.55 Å。因此，相對於銅之本體層，基板析出面側表面層之壓縮應力變高。另一方面，透過使用具有小於銅之相鄰原子間距離之金屬表面之陰極鼓，

能夠顯著減小壓縮應力。鉻呈體心立方晶體(bcc)結構，晶格間隔 a=2.9 Å，相鄰原子間距離為 2.08 Å，小於銅之相鄰原子間距離。因此，能够減小基板析出面側表面層之壓縮方向之內部應力。另外，在透過使用由相鄰原子間距離小於銅之相鄰原子間距離之金屬表面構成之陰極鼓，從而減小基板析出面側表面層之壓縮應力之情況下，較佳為陰極鼓表面之金屬皮膜緻密且平滑。在皮膜表面之緻密度高且平滑之情況下，能夠抑制銅之均勻電沉積性降低，不易形成壓縮應力高之初始析出層，從而能夠減小銅箔之捲縮。

具有包含鉻元素之表面之陰極鼓之製造方法，能夠使用在陰極鼓之表面上形成緻密且平滑之鉻皮膜之方法。例如，可以舉出對陰極鼓之表面進行電鍍之電鍍法。透過利用將電解條件優化後之鍍鉻而形成緻密且平滑之鉻皮膜，能夠更加減小基板析出面側表面層之壓縮應力。

因此，使用上述陰極鼓製成之電解銅箔之表面上不存在內部應力高之層，因而能夠抑制捲縮。

此外，電鍍時之電流密度根據電解液組成之不同而不同，但以 1.5 A/dm^2 以下之低電流密度形成之皮膜緻密，故為最佳。

【0041】 作為難溶性陽極(Anode)，較佳使用例如具有包含貴金屬元素之表面之難溶性陽極。此外，貴金屬元素包含例如金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)、鈀(Pd)、銠(Rh)、銥(Ir)、釕(Ru)、鋨(Os)八種元素中至少一種以上元素。

【0042】 在該電解銅箔之生產方法中，較佳使用硫酸濃度為 30~40 g/L 之硫酸-硫酸銅水溶液作為電解液。當硫酸濃度為 30~40 g/L 時，使用上述添加劑製造銅箔能夠得到均勻電沉積性更高之銅箔。

【0043】 在該電解銅箔之生產方法中，較佳使用銅濃度為 40~150 g/L 之硫酸-硫酸銅水溶液作為電解液，銅濃度為 50~100 g/L 更佳。當銅濃度在該範圍內時，具有在製造電解銅箔時，即使在 25~80℃ 之溫度條件下也能夠確保可實施現實操作之電流密度這一優點。

【0044】 進而，較佳該電解銅箔之生產方法中所使用之電解液包含添加劑(A)、添加劑(B)以及氯化物離子。

透過使兩種添加劑(A)、添加劑(B)呈適當濃度所帶來之晶體組織控制效果，能夠抑制熱處理前後之晶粒組織之過度微細化或粗大化、以及熱處理前後之晶體定向比（orientation ratio）之變化，且能夠得到拉伸強度高且捲縮小之電解銅箔。

所添加之氯元素具有例如使上述兩種添加劑(A)、添加劑(B)之效果得到有效發揮之催化劑之作用。

【0045】 該添加劑(A)是硫脲或者硫脲衍生物，更佳為包含碳數為 3 以上之硫脲類化合物之添加劑。

作為硫脲或硫脲衍生物，可以舉出：硫脲（CH_4N_2S）、N,N’-二甲基硫脲（$C_3H_8N_2S$）、N,N’-二乙基硫脲（$C_5H_{12}N_2S$）、四甲基硫脲（$C_5H_{12}N_2S$）、氨基硫脲（CH_5N_3S）、N-烯丙基硫脲（$C_4H_8N_2S$）、亞乙基硫脲（$C_3H_6N_2S$）等的水溶性硫脲、硫脲衍生物。而且，其中尤其較佳為 N-烯丙基硫脲、N,N’-二乙基硫脲以及 N,N’-二甲基硫脲。這些硫脲、硫脲衍生物既可以單獨使用，也可以同時使用兩種以上。

【0046】 在使用這些硫脲、硫脲衍生物之情況下，透過與聚乙二醇、聚烯丙基胺以及聚丙烯醯胺之作用，能夠促進銅之晶核之生成，從而成為微細晶體，因而能夠提高電解銅箔之拉伸強度，故為較佳。

【0047】 該添加劑(A)較佳以相對於電解液為 0.1~100 mg/L 之濃度進行添加，更佳為 1~20 mg/L 之濃度。因為在該範圍內能夠提高電解銅箔之拉伸強度。

【0048】 作為該添加劑(B)，較佳包含選自由聚乙二醇、聚烯丙基胺以及聚丙烯醯胺構成之群中的一種以上。聚乙二醇、聚烯丙基胺以及聚丙烯醯胺既可以單獨使用，也可以同時使用兩種以上。在使用這些添加劑之情況下，能夠提高電解銅箔之拉伸強度，故為較佳。

【0049】 聚乙二醇、聚烯丙基胺以及聚丙烯醯胺均較佳分子量低於 250000，分子量低於 200000 更佳。在分子量低於 250000 之情況下，使晶體微細化之效果更高，從而能夠提高電解銅箔之拉伸強度。

【0050】 該添加劑(B)較佳以相對於電解液為 0.07~60 mg/L 之濃度進行添加，更佳為 1~20 mg/L 之濃度。因為該範圍內能夠提高電解銅箔之拉伸強度，進而能夠抑制因為製造製程中陽極所產生之氧氣泡而產生氣泡，從而能夠抑制氣泡積存在電解槽或電解液供給箱中而導致電解銅箔之連續製造變困難之現象。

【0051】 作為該電解銅箔之生產方法中所使用之氯化物離子之供給源，只要是在電解液中解離而釋放出氯化物離子（氯離子）這樣的無機鹽類即可，較佳為例如 NaCl 或 HCl 等。

【0052】 該氯化物離子較佳以相對於由硫酸-硫酸銅水溶液構成之電解液為 5~40 mg/L 之濃度進行添加，更佳為 10~30 mg/L。

在氯化物離子濃度低於 5 mg/L 之情況下，有時會在電解銅箔上產生大量針孔，另外，有時銅箔之捲縮會變大。另一方面，當氯化物離子之濃度高於 40 mg/L 時，混入銅箔之雜質濃度變高，有時會導致銅箔之拉伸率變低。因為在氯化物離子濃度在 5~40 mg/L 之範圍內時，能夠同時實現高拉伸強度和拉伸率。

【0053】 製造該電解銅箔時之電流密度較佳為 20~200 A/dm^2，尤其更佳為 30~120 A/dm^2。當電流密度在該範圍內時，即便是現實水準之銅濃度、溫度、流速也能夠實現更高生產效率。

【0054】 製造該電解銅箔時之浴溫較佳為 25~80℃，尤其更佳為 30~70℃。當浴溫在該範圍內時，在電解銅箔之製造中，在操作上和設備上不會有無理要求便可確保足夠銅濃度、電流密度。

【0055】 上述電解條件可以從各自範圍適當地調整為不會引起銅之析出、電鍍之燒焦等不良情況這樣的條件後進行。

【0056】 如上所述，由於硫酸濃度為 30~40 g/L，電解液中含有特定添加劑，且使用具有包含鉻或鉻合金之表面之陰極鼓生產電解銅箔，因此，如後述實施例中所驗證那樣，在將銅箔之捲縮量(mm)設為 y、銅箔厚度(μm)設為 x 時，滿足 $y \leq 40/x$ 這一算式，因此，能夠得到形成活性物質時之漿料塗敷性優異，且即使銅箔厚度小也能夠得到良好的電池循環特性之鋰離子二次電池之負極集電體用電解銅箔。

另外，根據該方法，能夠得到銅箔厚度小至 10 μm 以下且強度高，並且捲縮被抑制之電解銅箔，也可以用作剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料等導電材料用電解銅箔。

・內部應力高的層之除去方法

【0057】 作為減小表面層之內部應力之方法之另一例，透過除去電解銅箔之內部應力高之層，能夠減小捲縮量。

作為內部應力高之層之除去方法，例如可以舉出除去電解銅箔之基板析出面等。

作為生產電解銅箔之方法之一例，例如基本上與上述實施方式之方法同樣地生產電解銅箔。但是，在使用具有包含鉻或鉻合金或者鈦族元素之表面之陰極鼓這一點、和具有除去電解銅箔之基板析出面之 0.1 μm 以上厚度之製程這一點上與上述實施方式不同。

【0058】 在該電解銅箔之生產方法中，不同於上述實施方式之情況，陰極鼓之表面不含鉻或鉻合金亦可。即，陰極鼓之表面取代鉻或鉻合金而含有鈦族元素亦可。鈦族元素包括鈦、鋯、鉿、𨧀(Rutherfordium)。

【0059】 例如，作為陰極鼓，可以使用如後述實施例 11~13 那樣未鍍鉻之鈦製鼓。但是，並非排除使用具有包含鉻或鉻合金之表面之陰極鼓，可以與上述實施方式同樣地適當地進行使用。

【0060】 在使用現有鈦鼓或不鏽鋼鼓，並在作為基板之鼓表面上電解析出銅皮膜從而製造電解銅箔時，基板析出面側表面層中存在內部應力高之層，已知該層會對捲縮造成影響。

【0061】 但是，在本實施方式中，由於存在除去電解銅箔之基板析出面之 0.1 μm 以上厚度之製程，因此，能夠透過蝕刻等除去在陰極基板上析出皮膜時所產生之內部應力高之層，從而能夠減小捲縮。

【0062】 此時，作為除去電解銅箔之基板析出面之 0.1 μm 以上厚度之製程，適用物理蝕刻和化學蝕刻之方法。物理蝕刻中存在利用噴砂等進行蝕刻之方法，在化學蝕刻中，作為處理液，含有無機酸或有機酸之液體被廣泛認知。

電解銅箔通常透過在鈦基板上電解析出銅皮膜進行製造，但是，在基板析出面之表層中，存在因為基底金屬與銅皮膜間之相鄰原子間距離之差而產生之壓縮方向之內部應力高之層。該層之厚度為 0.3 μm 以下，電解銅箔之光澤面側表面層之除去目的係在於：除去上述內部應力高之層，從而必須將基板析出面之 0.1 μm 以上厚度除去。

【0063】 另外，在除去電解銅箔之基板析出面側表面層時，較佳除去 0.1 μm 厚。形成於電解銅箔之基板析出面之表層之內部應力高之層，通常厚度為 0.1 μm~0.3 μm，該表層面之溶解之目的係在於：除去上述內部應力高之層，因此，尤其較佳除去 0.1 μm~0.3 μm 厚。

另外，作為現有技術，存在對使用電解銅箔之鋰離子二次電池負極集電體之表面進行蝕刻，從而提高負極集電體之表面與負極活性物質之黏合性之技術。然而，為了提高負極活性物質之黏合性而對銅箔之表面進行蝕刻之目的係在於使銅箔之表面變粗，並無除去內部應力高之層之想法。即，由於使銅箔之表面變粗之程度即可，因此，無需將銅箔之基板析出面之 0.1 μm 以上厚度除去。

【0064】 在該電解銅箔之生產方法中，由於是除去電解銅箔之基板析出面之 0.1 μm 以上厚度，因此，透過利用蝕刻等除去電解銅箔之內部應力高之層，能夠減小捲縮。另外，由於硫酸濃度為 30~40 g/L，電解液中含有特定添加劑，且使用具有包含鉻或鉻合金或鈦族元素之表面之陰極鼓生產電解銅箔，然後，將該電解銅箔之基板析出面之一部分除去，因此，能夠得到形成活性物質時之漿料塗敷性優異，且即使銅箔厚度小也能夠得到良好電池循環特性之鋰離子二次電池之負極集電體用電解銅箔。

另外，根據該方法，能夠得到厚度小且強度高，並且捲縮被抑制之電解銅箔，也可以用作剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料等導電材料用之電解銅箔。

此外，內部應力高之層之除去方法係能夠抑制銅箔之捲縮之方法，但是，增加例如透過蝕刻除去表層之製程。進而，透過蝕刻而導致銅箔表面之平滑性降低。因此，從製造效率和成本之觀點出發，減小基板析出面側表面層之內部應力之方法相比除去內部應力高之層之方法更佳。

<鋰離子二次電池負極集電體>

【0065】 本實施方式之負極集電體是使用本實施方式之電解銅箔之鋰離子二次電池負極集電體。即，本實施方式之電解銅箔能夠適用為用於構成鋰離子二次電池之負極集電體之電解銅箔，其中，該鋰離子二次電池包括正極、在負極集電體之表面上形成負極活性物質層之負極、以及非水電解液。根據該集電體，由於是使用上述電解銅箔，因此，活性物質形成時之漿料塗敷性出色，且能夠得到良好的電池循環特性。

<鋰離子二次電池>

【0066】 本實施方式之鋰離子二次電池是使用上述集電體之鋰離子二次電池。即，該鋰離子二次電池是包括正極、在上述實施方式之負極集電體之表面上形成負極活性物質層之負極、以及非水電解液之鋰離子二次電池。根據該鋰離子二次電池，由於是使用上述集電體，因此，負極活性物質形成時之漿料塗敷性出色，且能夠得到良好的電池循環特性。

【0067】 本實施方式中所使用之負極活性物質是吸收和釋放鋰之物質，較佳為透過將鋰合金化而吸收之活性物質。作為這樣的活性物質材料，可以舉出碳、矽、錫、鍚、鉛、鋅、鎂、鈉、鋁、鉀、銦等。其中，由於其幾何容量高，因而較佳使用碳、矽、錫以及鍚。因此，本實施方式中所使用之負極活性物質層，較佳為以碳、矽、錫或者鍚為主要成分之層，尤其是在以上述實施方式之電解銅箔作為負極集電體之鋰離子二次電池中較佳使用之負極活性物質為天然石墨粉末等的碳。

【0068】 本實施方式之負極活性物質層，最佳採用透過將負極活性物質與黏合劑、溶劑一同形成為糊狀，然後進行塗敷、乾燥、沖壓進行形成之方法。在本實施方式中，負極活性物質層可以形成於負極集電體之單面或雙面上。

【0069】 也可以在本實施方式之負極活性物質層中預先吸收或添加鋰。也可以在形成負極活性物質層時添加鋰。即，也可以透過形成含有鋰之負極活性物質層，從而使負極活性物質層中含有鋰。另外，也可以在形成負極活性物質層之後，在負極活性物質層中吸收或添加鋰。作為在負極

活性物質層中吸收或添加鋰之方法，可以舉出電氣化學方式吸收或添加鋰之方法。

【0070】 本實施方式之鋰離子二次電池中所使用之非水電解質是將溶質溶解於溶劑中而形成之電解質。作為非水電解質之溶劑，作為鋰離子二次電池中所使用之溶劑，可以使用各種溶劑，例如可以舉出：碳酸亞乙酯、碳酸亞丙酯、碳酸亞丁酯、碳酸亞乙烯酯等的環狀碳酸酯；二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、碳酸甲乙酯等的鏈狀碳酸酯。較佳為，使用環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之混合溶劑。另外，也可以使用上述環狀碳酸酯與 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等乙醚類溶劑；γ-丁內酯、環丁碸、乙酸甲酯等鏈狀酯等之混合溶劑。

【0071】 作為非水電解質之溶質，只要是鋰離子二次電池中所使用之溶質即可，例如可以舉出：$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$等。尤其較佳使用 LiXFy（式中，X 是 P、As、Sb、B、Bi、Al、Ga 或者 In，X 為 P、As 或者 Sb 時 y 為 6，X 為 B、Bi、Al、Ga 或者 In 時 y 為 4）、與鋰全氟烷基磺醯亞胺 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$（式中，m 和 n 分別獨立為 1~4 的整數）或者鋰全氟烷基磺酸甲酯 $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$（式中，p、q 以及 r 分別獨立為 1~4 的整數）之混合溶質。其中，尤其較佳使用 $LiPF_6$ 與 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 之混合溶質。

【0072】 另外，作為非水電解質，可以使用在聚環氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯等聚合物電解質中含浸電解液之凝膠狀聚合物電解質；LiI、Li_3N 等無機固體電解質。

【0073】 本實施方式之鋰離子二次電池之電解質，只要作為表現離子導電性之溶質的 Li 化合物和將其溶解、保持之溶劑在電池充放電時或者保存時之電壓下不會分解，便可以無限制地進行使用。

【0074】 另外，作為正極集電體，可以適當地使用例如鋁合金箔等。而且，作為正極所使用之正極活性物質，可以列舉出：$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$、$LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$、$LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O_2$等含鋰過渡金屬氧化物；$MnO_2$等不含鋰之金屬氧化物。另外，除此之外，只要是電化學方式插入、脫離鋰之物質，便可以無限制地進行使用。

<剛性印刷電路板、柔性印刷電路板、電磁波屏蔽材料>

【0075】 在本實施方式中，可以提供使用本實施方式之電解銅箔之剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料。由此，透過使用上述電解銅箔，可以提供具有優異特性之剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料。

【0076】 即，在將本實施方式之電解銅箔使用於剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料中之情況下，在將電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y、銅箔厚度(μm)設為 x 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式，因此，剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料之製造製程之處理能力良好，能夠形成為精細圖案之剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料。

進而，透過使常態下的拉伸強度在 350 MPa 以上，即使銅箔厚度小也具有強度，尤其是在剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料之製造製程中也不易產生斷裂或褶皺等，因而較佳使用。

另外，透過使銅箔之 200℃ 、加熱 3 小時後之拉伸強度在 350 MPa 以上，即使經過製造剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料時所施加之熱史，也能夠維持高強度。

【實施例】

【0077】 以下，基於實施例進一步說明本發明。

<實施例 1~10>

【0078】 使用調製好的電解液，陽極使用貴金屬氧化物覆蓋鈦電極，陰極使用在不鏽鋼(SUS316L)鼓上以下述鍍鉻條件形成 80 μm 厚鍍鉻層之鍍鉻鼓，在電流密度為 40 A/dm^2、浴溫為 45℃ 之條件下，透過電解製箔法製造 4~8 μm 厚之表 1 所示實施例 1~10 之未處理銅箔。此外，實施例 1~10 之製造中所使用之電解液，使用在銅 65 g/L-硫酸 35 g/L 之酸性銅電解浴中分別添加表 2 所示組成之添加劑而調製成的製箔用電解液。

不鏽鋼基板上的鍍鉻條件：

電解液組成

氧化鉻 250 g/L

硫酸 2.5~3.0 g/L

氟矽酸鈉 15~20 g/L

電流密度 1.5 A/dm^2

電鍍時間 8 小時

另外，使用砂紙對電鍍皮膜表面進行研磨至表面粗糙度 Rzjis 變為 0.3 μm 為止。

【0079】

【表 1】

表 1

實施例	常溫		加熱後		表面粗糙度 Rzjis	銅箔厚度	40/x	(40/x)-2	捲縮量	活性物質塗敷性評價	循環壽命
	拉伸強度	拉伸率	拉伸強度	拉伸率							
	MPa	%	MPa	%	μm	μm			mm		循環
1	402	4.2	360	3.7	1.4	6	7	5	4	◎	458
2	430	3.2	418	2.8	1.4	6	7	5	4	◎	461
3	464	3.4	457	2.1	1.4	6	7	5	3	◎	468
4	553	3.8	549	3.2	1.2	10	4	2	2	◎	463
5	708	2.3	703	2.4	1.2	8	5	3	3	◎	481
6	810	2.2	800	2.1	1.1	5	8	6	5	◎	494
7	859	1.6	847	2.0	1.1	5	8	6	5	◎	500
8	853	1.7	859	1.8	1.0	6	7	5	5	◎	473
9	863	1.6	860	1.7	1.0	5	8	6	6	◎	468
10	812	1.8	795	1.7	1.0	4	10	8	6	◎	452

【0080】

【表 2】

表 2

實施例	添加劑(A)種類	濃度 mg/L	添加劑(B)種類	濃度 mg/l	Cl 濃度 mg/L	銅濃度 g/L	硫酸濃度 g/L
1	硫脲	2	聚乙二醇	2	25	65	35
2	亞乙基硫脲	3	聚乙二醇	2	25	65	35
3	硫脲	3	聚烯丙基胺	2	25	65	35
4	亞乙基硫脲	4	聚烯丙基胺	2	25	65	35
5	硫脲	9	聚丙烯醯胺	8	25	65	35
6	N,N’-二乙基硫脲	9	聚乙二醇	10	25	65	35
7	N,N’-二乙基硫脲	9	聚丙烯醯胺	7	25	65	35
8	亞乙基硫脲	12	聚乙二醇	10	25	65	35
9	N,N’-二乙基硫脲	12	聚丙烯醯胺	8	25	65	35
10	N,N-二甲基硫脲	5	聚乙二醇	10	25	65	35

<比較例 1~2>

【0081】 除了陰極使用鈦製鼓之外，利用與實施例 1~10 相同之方法，製造 4~8 μm 未處理電解銅箔，得到表 3 所示比較例 1~2。此外，比較例 1~2 之製造中所使用之電解液，使用在銅 65 g/L-硫酸 35 g/L 之酸性銅電解浴中分別添加表 4 所示組成之添加劑所調製之製箔用電解液。

<比較例 3>

使用市場銷售之電解銅箔（古河電氣工業株式會社製造的 NC-WS 銅箔厚度為 6 μm）。

【0082】

【表 3】

表 3

比較例	常溫		加熱後		表面粗糙度 Rzjis	銅箔厚度	40/x	(40/x)-2	捲縮量	活性物質塗敷性評價	循環壽命
	拉伸強度	拉伸率	拉伸強度	拉伸率							
	MPa	%	MPa	%	μm	μm			mm		循環
1	910	1.2	906	1.4	1.0	4	10	8	11	×	-
2	703	2.1	695	2.3	1.2	8	5	3	9	×	-
3	312	6.2	291	6.6	1.2	6	7	5	4	◎	372
4	409	4.8	398	5.7	2.4	6	7	5	10	×	-
5	558	2.5	486	3.7	1.2	8	5	3	7	×	-
6	430	3.5	421	3.7	1.0	8	5	3	6	×	-
7	512	2.9	250	3.6	3.4	8	5	3	6	×	-
8	509	2.6	342	3.9	2.3	8	5	3	2	◎	380

【0083】

【表 4】

表 4

比較例	添加劑(A)種類	濃度 mg/L	添加劑(B)種類	濃度 mg/L	Cl 濃度 mg/L	銅濃度 g/L	硫酸濃度 g/L
1	硫脲	1	聚乙二醇	2	25	65	35
2	亞乙基硫脲	5	明膠	12	25	65	35
3	古河電氣工業（株）製 NC-WS 6 μm 厚						
4	明膠	3	-	-	20	80	110
5	亞乙基硫脲	4	聚丙烯醯胺	15	25	65	45
6	亞乙基硫脲	2	聚乙二醇	2	25	65	35
7	明膠	5	-	-	0	75	43
8	膠	3	-	-	0	90	80

<比較例 4~5>

【0084】 比較例 4、5 之銅箔使用表 4 所示組成之電解液，且按照專利文獻 1 之實施例之電解條件進行製造。

即，以突出至陽極電解初始部分之溢流表面上方之方式設置網狀高電流量陽極（根據專利文獻 1 設為絕緣板高度 2 mm、陽極高度 50 mm、浸漬液深度 10 mm），在對該陽極通以 110 A/dm^2 電流之同時以表 4 之條件進行電解。接著所實施之通常之電解，在電流密度為 60 A/dm^2、浴溫 50℃ 之條件下實施，製成厚度為 8 μm 和 6 μm 之銅箔。

<比較例 6>

【0085】 除了使用表 4 所示組成之電解液，且在不鏽鋼鼓上鍍鉻之條件為下述條件進行實施之外，比較例 6 之銅箔與實施例 1~10 相同之條件進行製造。

不鏽鋼基板上的鍍鉻條件：

電解液組成

氧化鉻 250 g/L

硫酸 2.5~3.0 g/L

氟矽酸鈉 15~20 g/L

電流密度 4 A/dm^2

電鍍時間 3 小時

<比較例 7>

【0086】 比較例 7 之銅箔使用表 4 所示組成之電解液，且使用專利文獻 2 所記載之設有分離的初始電沉積用析出槽之設備，並且按照專利文獻 2 之實施例之電解條件進行製造。

在製造中，使用下述條件製成 8 μm 厚之銅箔。

電流密度：圓弧狀陽極 40 A/dm^2

輔助陽極：200 A/dm^2

電解液溫度：48℃

電解液供給量：圓弧狀陽極側 120 L/min

輔助陽極側 40 L/min

<比較例 8>

比較例 8 之銅箔使用表 4 所示組成之電解液，且使用專利文獻 3 所記載之設備，並且按照專利文獻 3 之實施例之電解條件進行製造。

在製造中，使用下述條件製成 8 μm 厚之銅箔。

線速：3.0 m/s

電解液溫度：60℃

電流密度：84 A/dm^2

<實施例 11~13>

【0087】 使用調製好的電解液，陽極使用貴金屬氧化物覆蓋鈦電極，陰極使用鈦製鼓，在電流密度為 40 A/dm^2、浴溫為 45℃ 之條件下，透過電解製箔法製造 4~8 μm 厚之未處理銅箔。然後，將以各條件製成之銅箔浸漬在添加過氧化氫之稀硫酸中，將單面約 0.1~0.3 μm 厚度之表層溶解，從而得到表 5 所示實施例 11~13 之銅箔。

此外，實施例 11~13 之製造中所使用之電解液，使用在銅 65 g/L-硫酸 35 g/L 之酸性銅電解液中分別添加表 6 所示組成之添加劑所調製之製箔用電解液。

【0088】

【表 5】

表 5

實施例	常溫		加熱後		表面粗糙度 Rzjis	銅箔厚度	40/x	(40/x)-2	捲縮量	活性物質塗敷性評價	循環壽命
	拉伸強度	拉伸率	拉伸強度	拉伸率							
	MPa	%	MPa	%	μm	μm			mm		循環
11	560	1.6	525	2.6	1.7	4	10	8	9	○	423
12	720	1.5	628	2.2	1.7	6	7	5	6	○	418
13	739	2.1	586	2.9	1.7	8	5	3	3	○	430

【0089】

【表 6】

表 6

實施例	添加劑(A)種類	濃度 mg/L	添加劑(B)種類	濃度 mg/L	Cl 濃度 mg/L	銅濃度 g/L	硫酸濃度 g/L
11	亞乙基硫脲	3	聚烯丙基胺	3	25	65	35
12	硫脲	4	聚烯丙基胺	5	25	65	35
13	亞乙基硫脲	5	聚烯丙基胺	3	25	65	35

<電解銅箔之拉伸強度和拉伸率之測量>

【0090】 測出各電解銅箔（實施例 1~13、比較例 1~8）之常溫下的拉伸強度(MPa)、拉伸率（%）。

【0091】 關於拉伸強度(MPa)、拉伸率（%），也測出以 200℃ 實施 3 小時熱處理後之拉伸強度(MPa)、拉伸率（%）。此外，拉伸強度是使用拉伸試驗機（英斯特朗(Instron)公司製造 1122 型）且根據 IPC-TM-650 在常溫下測出之值。使用沿長度方向切割後之樣品實施測量。測量結果如表 1、3、5 所示。

<捲縮量之測量>

【0092】 如圖 2 所示，將各實施例、各比較例之銅箔沿長度方向和寬度方向分別切成長 100 mm×寬 50 mm 之長方形，並且以基板析出面側朝下之方式靜置於水平台上。此時，以銅箔 110 之左端突出 30 mm 寬之方式，將 KOKUYO 公司製造之 TZ-1343（商品名）之不鏽鋼直尺 120（C 型 JIS1 級 30 cm）作為壓重物放在銅箔 110 上。然後，對於銅箔 110 之縱向中央部分（圖 2 中線 L1 之位置）以及距離銅箔 110 之縱向中央部分 30 mm 之部分（圖 2 中線 L2 與線 L3 之位置）合計 3 點位置，測出端部 111 自銅箔 110

之放置面立起之高度 y(mm)，且計算出 3 點之平均值。將針對長度方向、寬度方向各方向之測量值取平均時較大值作為捲縮值。

<表面粗糙度之測量>

【0093】 關於各電解銅箔（實施例 1~13、比較例 1~8）之十點平均粗糙度 Rzjis，根據 JIS-B-0601-2001 且使用接觸式表面粗糙度計分別進行測量。係針對電解銅箔之粗糙面進行測量。

<鉻酸鹽處理>

【0094】 針對各電解銅箔（實施例 1~13、比較例 1~8），實施鉻酸鹽處理形成防鏽處理層，並將其作為集電體。

銅箔表面之鉻酸鹽處理條件如下。

鉻酸鹽處理條件：

重鉻酸鉀 8 g/L

浸漬處理時間 10 秒

<電池特性之評價>

1.正極之製造

【0095】 混合 $LiCoO_2$ 粉末 90 wt%、石墨粉末 7 wt%以及聚偏氟乙烯粉末 3 wt%，添加將 N-甲基吡咯酮溶解於乙醇中所得之溶液並進行混煉，調製成正極糊劑。將該糊劑均勻地塗敷在 15 μm 厚之鋁箔上，然後在氮氣環境中進行乾燥而使乙醇揮發，接著實施滾軋，製成整體厚度為 100 μm 之

板材。在將該板材切斷為寬度 43 mm、長度 290 mm 之後，利用超聲波焊接於其一端安裝鋁箔之引線端子，從而製成正極。

2.負極之製造

【0096】 混合天然石墨粉末（平均粒徑 10 μm）90 wt%和聚偏氟乙烯粉末 10 wt%，添加將 N-甲基吡咯酮溶解於乙醇所得之溶液並進行混煉，從而製成糊劑。接著，將該糊劑塗敷於所得之實施例、比較例之銅箔兩面上。

將塗敷後之銅箔在氮氣環境中進行乾燥而使乙醇揮發，接著實施滾軋，成型為整體厚度為 110 μm 之板材。在將該板材切斷為寬度 43 mm、長度 285 mm 之後，利用超聲波焊接於其一端安裝鎳箔之引線端子，從而製成負極。

【0097】 在上述負極時，同時對於在電解銅箔之兩面上塗敷包含負極活性物質（天然石墨粉末）之糊劑時之塗敷性進行評價。評價標準如下。

◎：漿料皮膜厚度之寬度方向上的塗膜厚度差小於 3%。

○：漿料皮膜厚度之寬度方向上的塗膜厚度差在 3%以上且小於 5%。

×：漿料皮膜厚度之寬度方向上的塗膜厚度差在 5%以上。

評價結果如表 1、3、5 所示。

3.電池之製作：

【0098】 如上所述製成之正極與負極之間，夾入厚度為 25 μm 之聚丙烯製隔膜且整體進行捲繞，並將其收容於軟鋼表面實施鍍鎳後之電池罐中，將負極之引線端子點焊於罐底。接著，放置絕緣材料之上蓋，插入密

封墊圈後利用超聲波焊接將正極之引線端子與鋁製安全閥進行連接，將由碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯以及碳酸乙烯酯構成之非水電解液注入至電池罐中，然後將蓋子安裝於所述安全閥上，組裝成外徑 14 mm、高度 50 mm 之密閉結構鋰離子二次電池。

4.電池特性之測量

【0099】 將以充電電流 50 mA 將上述電池充電至 4.2V，並以 50 mA 放電至 2.5V 之循環作為 1 循環，實施充放電循環試驗。初次充電時之電池容量與循環壽命如表 1、3、5 所示。此外，循環壽命是指電池之放電容量除以 300 mAh 時之循環數。

<結果之考察>

【0100】 由上述實驗結果可知以下情況。

【0101】 由表 1 可知，實施例 1~10 呈現如下良好特性，並且漿料塗敷性也良好，即：200℃ 加熱 3 小時前後之拉伸強度為 350 MPa 以上，進而，在將銅箔之捲縮量(mm)設為 y、銅箔厚度(μm)設為 x 時，滿足 $y \leq 40/x$，因而循環壽命在 400 循環以上。

【0102】 電解銅箔通常透過在鈦基板上電解析出銅皮膜進行製造，但是，在基板析出面之表層中，存在因為基底金屬之相鄰原子間距離大於銅而產生之壓縮方向之內部應力高之層，該層影響捲縮。另一方面，由於鉻之相鄰原子間距離小於銅，因此，銅皮膜表面層之內部應力被減小，進而，透過利用上述實施例內之鉻皮膜之電鍍方法形成緻密且平滑之鉻皮膜，能

夠進一步抑制光澤面側表面層之內部應力之產生。因此，認為使用上述陰極鼓所製成之銅箔，能夠減小捲縮量。

【0103】 但是，由表 3 可知，比較例 1、2 之銅箔在 200℃ 下加熱 3 小時前後之拉伸強度為 350 MPa 以上，但是不易平滑地塗敷漿料，因而並不理想。另外，比較例 3 之銅箔為市場銷售之現有銅箔，其為 6 μm 之薄箔但捲縮量小，且漿料塗敷性良好，但是，200℃ 加熱 3 小時前後之拉伸強度小於 350 MPa，因此，無法承受充放電時活性物質之體積膨脹收縮所產生之應力，導致銅箔發生變形，循環壽命低於 400 循環，因而並不理想。

【0104】 比較例 4、5 之銅箔是根據專利文獻 1 之實施例製成之銅箔，但是，已知形成為 8 μm 以下之薄箔會導致捲縮量變大。另外，在將銅箔之捲縮量(mm)設為 y、銅箔厚度(μm)設為 x 時，y 大於 40/x，因而漿料塗敷性不佳，從而並不理想。

【0105】 比較例 6 之銅箔，使用與實施例 1~10 同樣實施鍍鉻之不鏽鋼鼓進行製造。但是，由於在不鏽鋼鼓上鍍鉻之條件與實施例不同，因此，所形成之鉻皮膜之緻密度不佳，因此，無法減小銅箔之基板析出面側表面層之內部應力。因此，在基板析出面側表面層上存在壓縮應力高之層，從而可知捲縮量大。因此，漿料塗敷性不佳，因而並不理想。

【0106】 比較例 7 之銅箔是以專利文獻 2 所記載之設備和製造條件製成之銅箔，但是，形成為 8 μm 之薄箔會導致捲縮量變大，漿料塗敷性不佳，因而並不理想。

【0107】 比較例 8 之銅箔是使用專利文獻 3 所記載之設備和製造條件製成之銅箔，其捲縮量小，且漿料塗敷性優異，但是，200℃ 加熱 3 小時前

後之拉伸強度小於 350 MPa，因此，無法承受充放電時活性物質之體積膨脹收縮所產生之應力，從而導致銅箔發生變形，循環壽命低於 400 循環，因而並不理想。

【0108】 另一方面，由表 5 可知，在實施例 11~13 中，以所有條件在 200℃ 下加熱 3 小時後之拉伸強度在 350 MPa 以上，且捲縮量 y(mm)滿足其與銅箔厚度 x(μm)之關係式 $y \leq 40/x$，因此，無論是電池之循環壽命還是漿料塗敷性均呈現優異結果。

【0109】 認為這是因為利用蝕刻除去了在鈦陰極上析出皮膜時所產生之內部應力高之層，因而捲縮減小。析出面表層之溶解對於捲縮之減小有效。即，在實施例 11~13 之電解銅箔中，由於完全除去了因表層之捲縮所產生之層，因此，與比較例 1、2、4~7 之銅箔相比，捲縮量更小，且能夠更加平滑地塗敷漿料，因而循環特性進一步提高。另外，實施例 11~13 中以所有條件在 200℃ 下加熱 3 小時後之拉伸強度在 350 MPa 以上。因此，與比較例 3 之銅箔相比，實施例 11~13 能夠承受充放電時活性物質之體積膨脹收縮所產生之應力，因而循環壽命提高至 400 循環以上。

【0110】 以上，根據實施例對本發明進行了說明。該實施例僅為示例，如本領域一般技術者所理解，能夠得到各種變形例，並且這些變形例也包含在本發明之範圍內。

【0111】 例如，在上述實施例中，並未對電解銅箔之兩面同時實施粗化處理，但是，也可以同時對基板析出面和粗面（電解析出面）

實施粗化處理。該情況下，與負極活性物質（天然石墨粉末）之黏合性提高，電池之循環特性得到改善，因而較佳。

【符號說明】

110	銅箔
120	直尺
111	銅箔之端部
112	銅箔之端部

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

申請專利範圍

1. 一種電解銅箔，其常態下的拉伸強度和在 200℃ 下加熱 3 小時後常溫測出之拉伸強度在 350 MPa 以上，

   其特徵在於，該電解銅箔之厚度 x 在 10 μm 以下，

   將所述電解銅箔切割成 100 mm×50 mm 並靜置於水平台上，將 100 mm 之邊作為端部，並利用直尺與該電解銅箔之端部平行地壓住從一側端部至 30 mm 為止之位置時，在將作為從該水平台至另一端部之翹曲量而測出之該電解銅箔之捲縮量(mm)設為 y 時，滿足 $y \leq 40/x$ 之算式。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解銅箔，其中，滿足 $y \leq (40/x)-2$ 之算式。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電解銅箔，其中，電解銅箔之厚度 x 在 6 μm 以下。

4. 一種鋰離子二次電池負極集電體，其特徵在於，使用申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之電解銅箔。

5. 一種鋰離子二次電池，其特徵在於，使用申請專利範圍第 4 項所述之鋰離子二次電池負極集電體。

6. 一種剛性印刷電路板、柔性印刷電路板或者電磁波屏蔽材料，其特徵在於，使用申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之電解銅箔。

圖式

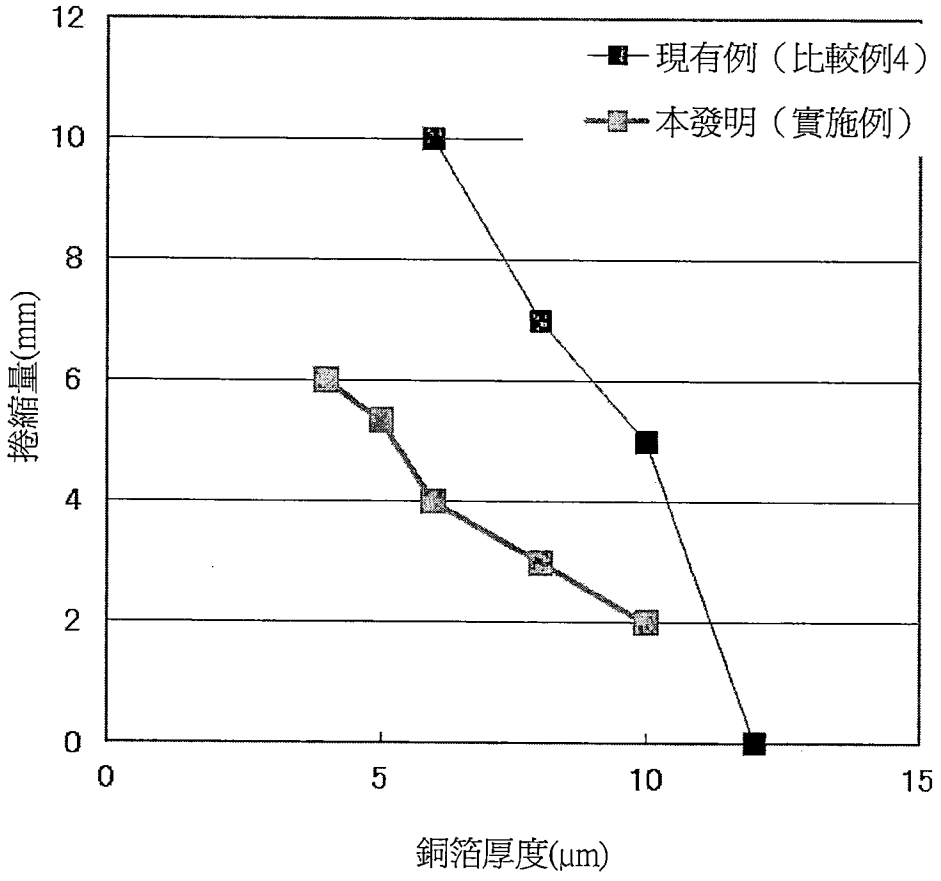


圖1

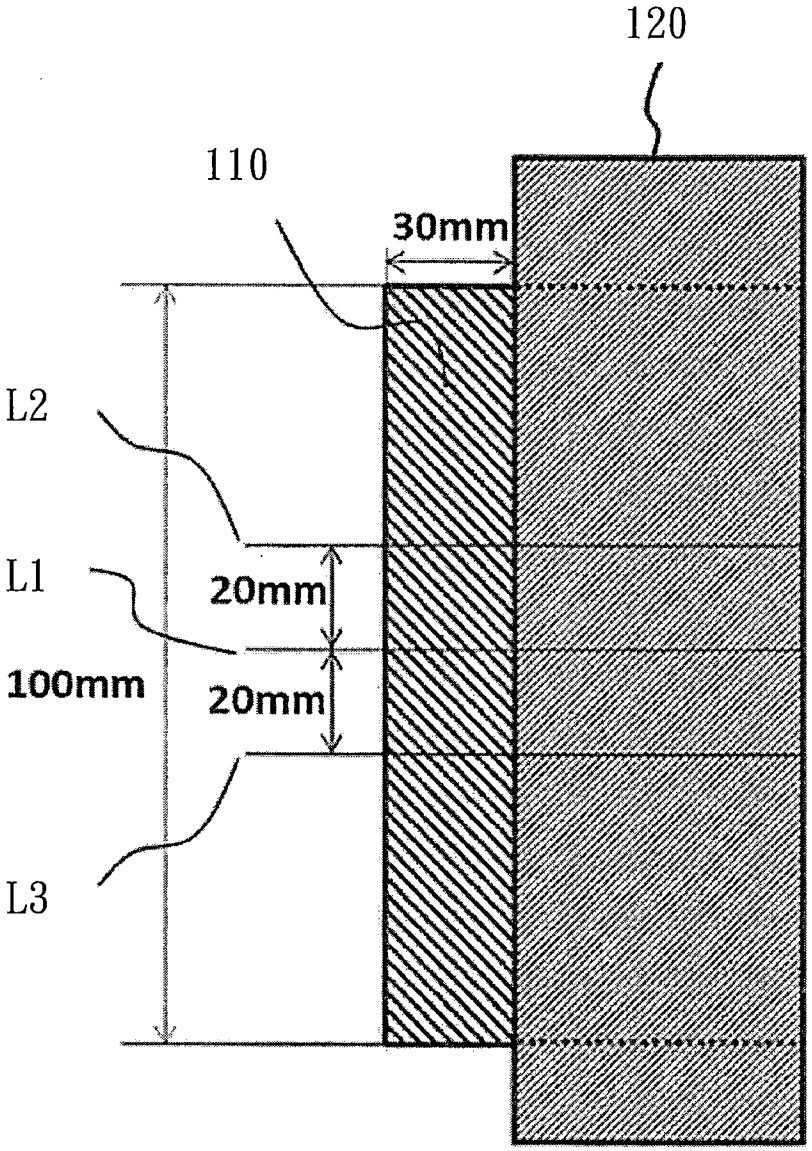


圖2

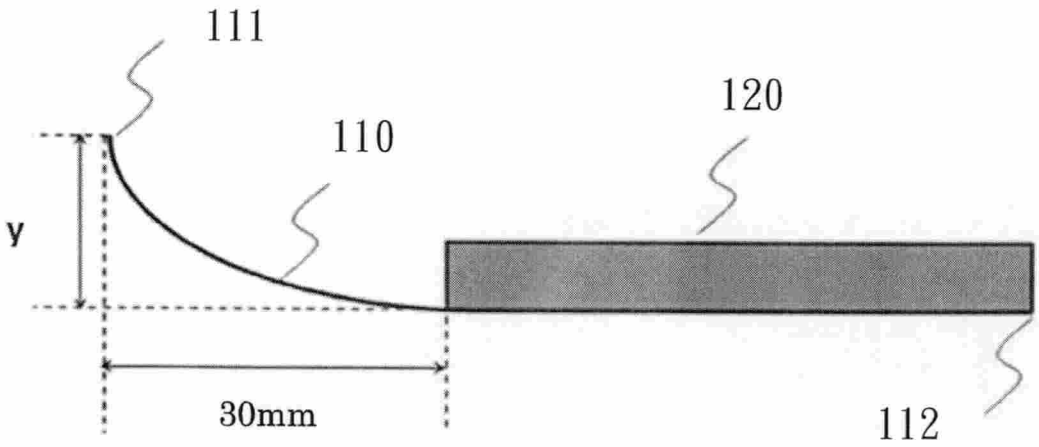


圖3