

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0109544 (43) 공개일자 2012년10월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23F 11/00 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)		(71) 출원인 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
(21) 출원번호 10-2012-7017650		(72) 발명자 시노자키, 켄사쿠 일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 씨/오
(22) 출원일자(국제) 2010년12월24일 심사청구일자 없음		스즈키, 아키토시 일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 씨/오
(85) 번역문제출일자 2012년07월06일		츠루타, 타카히로 일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 씨/오
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/073419		(74) 대리인 한라특허법인
(87) 국제공개번호 WO 2011/078357 국제공개일자 2011년06월30일		
(30) 우선권주장 JP-P-2009-294324 2009년12월25일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 동박 및 동박의 제조 방법

(57) 요 약

초음파 용접에 의한 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속과의 용접성이 우수한 표면 처리 동박을 제공한다. 본 발명의 표면 처리 동박은 동박의 적어도 편면에 유기 방청 피막이 형성되고, 편면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3 \sim 0.8 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 인 것을 특징으로 하는 표면 처리 동박이다. 유기 방청 피막은 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류로, 또는 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류로 형성되어 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

동박의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 표면 처리 동박.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 동박의 유기 방청 피막이 형성되는 면의 표면 거칠기가, JISB 0601-1994에서 규정하는 10점 평균 거칠기 (R_z)로 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 표면 처리 동박.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유기 방청 피막이 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 표면 처리 동박.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 유기 방청 피막이 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 표면 처리 동박.

청구항 5

동박의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 표면 처리 동박의 제조 방법.

청구항 6

동박의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 표면 처리 동박의 제조 방법.

청구항 7

JISB 0601-1994에서 규정하는 10점 평균 거칠기(R_z)가 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 동박의 적어도 편면에 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 표면 처리 동박의 제조 방법.

청구항 8

JISB 0601-1994에서 규정하는 10점 평균 거칠기(R_z)가 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 동박의 적어도 편면에 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 표면 처리 동박의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 동박에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 특히, 동박 상호, 혹은 동박과 다른 금속 재료를 초음파 용접법에 의해 용접하는, 초음파 용접성이

우수한 동박 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 자동차 등에 이용되는 전자 부품의 경우, 근래의 고밀도화에 수반하여, 그 전기 접속부는 보다 신뢰성이 높은 것이 요구된다. 특히, 단자와 동박 등의 이중 금속끼리의 접합부에 대해서는, 보다 확실하게 접합되는 것이 요구되고 있다.
- [0004] 또한, 근래 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 용매 이차 전지의 부극 집전체로서의 동박끼리, 혹은 동박과 탭 단자의 접속은 초음파 용접에 의해 수행되고 있으며, 강한 접합 강도가 요구되고 있다.
- [0005] 이러한 요구를 만족시키는 용접법의 하나로 초음파 용접이 있다.
- [0006] 초음파 용접법은 접합면에 일정한 압력을 가한 상태에서 초음파 진동을 인가하면, 피접합면이 마찰되어 산화 피막이나 불순물이 기계적으로 클리닝됨과 동시에, 원자 확산이 유기되어 서로 접합된다.
- [0007] 이 초음파 용접법은 저항 용접에 비해 접합 온도가 낮기 때문에 용접 대상에 쉽게 손상을 주지 않는다. 특히, 이중 금속끼리의 접합에서는 그 접합부에 부서지기 쉬운 생성물이 나타나지 않으며, 저비용이라는 이점이 있다.
- [0008] 일반적으로 초음파 용접의 진동, 압력, 시간 등의 용접 조건을 강하게 하면 강한 접합 강도가 얻어지는 것은 알려져 있지만, 혼 선단의 칩 및 앤빌의 소모가 빨라진다는 결점이 있다. 칩 및 앤빌은 고가이기 때문에, 비용면에서 약한 용접 조건에서도 강한 접합력을 갖는 각종 조건이 요구되고 있다.
- [0009] 동박은 그 표면에 방청 처리를 실시하지 않는 편이 용접성은 우수하다. 그러나, 방청 처리를 실시하지 않으면 동박 표면은 대기 중에서 쉽게 산화되어 버려 실용에는 적합하지 않다. 이 동박 표면의 산화를 방지하기 위하여, 방청 피막을 형성하는 방법이 알려져 있다. 방청 피막의 형성 방법으로는, 산성욕(pH 1~2)에서 크로메이트 처리를 수행하여 크로메이트 피막이라 불리는 크롬 수화 산화물막을 형성하는 방법, 및 트리아졸 화합물, 테트라졸 화합물을 포함하는 용액 중에 침적하여 유기 방청 피막을 형성하는 방법이 알려져 있다.
- [0010] 이와 같이 방청 피막을 실시한 동박은 대기 중에서 쉽게 변색되지 않지만, 한편으로 방청 피막의 두께가 두꺼운 경우, 초음파 용접에 의한 접합 강도가 충분하지 않은 사태가 발생하는 경우가 있다. 그 이유는 방청 피막이 동박 표면을 덮고 있기 때문에, 초음파 진동을 인가하여도 표면이 클리닝되기 어려워 순동이 표면으로 나오지 않기 때문에, 원자 확산이 일어나기 어려워 접합력이 약해지기 때문으로 생각된다.
- [0011] 본 발명자들은 앞서 크롬 수화 산화물을 동박 표면에 얇게 형성한 동박이 초음파 용접성이 우수하다는 제안을 하였다(일본 특허공개 2009-068042호 공보 참조).
- [0012] 그러나, 크롬 수화 산화물의 처리에는 크롬 금속을 다루기 때문에 환경 문제에 유의할 필요가 있으며, 또한, 크롬 수화 산화물 피막은 가열 조건에 따라서는 고온 처리에 적합하지 않다는 지적이 있다.
- [0013] 한편, 비수 용매 이차 전지의 성능을 좌우하는 조건의 하나로 집전체와 활물질의 밀착성이 문제가 된다. 동박을 이 전지의 집전체로서 채용하는 경우, 동박 표면에 방청 피막으로서 크롬 수화 산화물 피막이 존재하면 집전체(동박)와 활물질과의 접착 강도가 저하한다는 실험 결과가 나와 있다.
- [0014] 또한, 비수 용매 이차 전지에 있어서, 집전체(동박)에 활물질을 처리하는 제조 공정 중에 100~160℃에서 수분~10분 정도 가열(건조)하는 것이 필요해진다. 이 가열로 동박 표면에 어떤 두께 이상의 산화막이 생성되면 전지의 특성에 악영향을 미침과 동시에, 상술한 바와 같이 표면이 클리닝되기 어려워지기 때문에 초음파 용접성에 악영향을 미친다는 실험 결과가 나와 있다.
- [0015] 또한, 일본 특허 제 3581784호 공보에서는, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 이하인 방청 피막이 형성되어 있는 동박이, 비수 용매 이차 전지의 부극 집전체용 동박으로서 우수하다는 제안이 개시되어 있다. 그러나, $1/C$ 치가 이 범위 내라도, 트리아졸계 방청제를 단독으로 도포했을 뿐인 방청 처리에서는 트리아졸계 방청제와 용매와의 친화성이 불충분하고, 방청제를 도포 후의 건조 공정, 혹은 비수 용매 이차 전지의 제조에서의 건조 공정에 있어서 트리아졸계 방청제 성분의 일부가 분말 상태가 되어 동박 표면에 표출되는 경우가 있다.
- [0016] 동박 표면에 표출된 트리아졸계 방청제의 분상체(粉狀體)가 동박 표면에 존재하면, 동박을 비수 용매 이차 전지의 부극 집전체로서 사용했을 때, 집전체(동박)와 활물질과의 밀착을 저해한다. 또한, 초음파 용접시에는 그 분상체에 의해 동박 표면이 클리닝되지 않는 상태로 남기 때문에, 초음파 용접성에 악영향을 미친다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명자들은, 복수의 동박 상호를 초음파 용접하는 경우, 혹은 동박과 예를 들면 탭 단자 등의 다른 금속을 초음파로 용접을 수행하는 경우에, 동박 표면에 설치한 방청 피막의 종류와 그 두께가 초음파 용접성(접합 강도)에 크게 영향을 미치는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0018] 또한, 본 발명자들은 동박의 초음파 용접에 의한 접합력에는, 동박의 표면의 거칠기(Rz)도 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 즉, 표면 거칠기가 거친 동박에 초음파 진동을 인가하여 상호 접합한 경우, 표면 거칠기가 거친 동박은 접합 강도가 약하다. 이것은, 거칠기(Rz)가 거칠기 때문에 접합시의 접촉이 국부적이 되어, 요철의 철(凸) 부분에서는 접합이 일어나지만, 요(凹) 부분에서는 접합이 일어나지 않아, 접합 강도가 작아지는 것으로 추정된다.
- [0019] 이 때문에, 동박과 동박, 혹은 동박과 이종 금속과의 용접성이 뛰어나고, 또한, 동박을 전지의 집전체로서 채용할 때의 활물질과의 밀착성, 고온 안정성이 우수한 동박에 대한 요구가 강해지고 있다.
- [0020] 또한, 본 발명자들은 동박의 초음파 용접에 의한 접합력에는 상술한 동박 표면에 표출되는 분상체의 유무가 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 즉, 동박 표면에 방청제의 분상체가 존재하는 경우, 초음파 용접시에 동박과 동박, 혹은 동박과 이종 금속과의 접촉 면적이 방청제 분말체가 저해가 작용하여 작아지고, 분말체 존재 부분이 충분히 클리닝되지 않아 접합 강도가 작아지는 것으로 추정하였다.
- [0021] 따라서, 본 발명은 초음파 용접으로 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속을 접합하는 경우, 초음파 용접성이 우수한 동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 이 동박의 표면 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 초음파 용접성이 우수함과 동시에, 전지의 집전체로서 활물질과의 밀착성이 우수한 동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명은 동박의 적어도 편면에, 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 를 초과하고, $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 이하인 유기 방청 피막이 형성되어 있는 표면 처리 동박과, 그 제조 방법이다.
- [0025] 상기 유기 방청 피막이 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류, 혹은 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류로 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 표면 처리 동박의 제조 방법은, 동박의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 표면 처리 동박의 제조 방법은, 동박의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 인 유기 방청 피막을, 동박 표면에 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류를 함유하는 용액을 접촉, 건조시켜 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 동박의 적어도 유기 방청 피막이 형성되는 면의 거칠기(Rz; JISB 0601-1994에서 규정하는 10점 평균 거칠기)는 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의해, 초음파 용접에 의한 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속과의 용접성이 우수한 표면 처리 동박을 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 초음파 용접성이 우수한 동박의 표면 처리 방법은 초음파 용접에 의한 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속과의 용접성이 우수한 표면 처리 동박을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 초음파 용접성이 우수함과 동시에, 전지의 집전체로서 활물질과의 밀착성이 우수한 표면 처리 동박을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명의 실시 형태의 표면 처리 동박은, 동박(본 발명의 실시 형태에 있어서, 전해 동박, 압연 동박을 별도로 표현할 필요가 없을 때에는, 이들을 총칭하여 동박이라고 표현한다)의 적어도 편면에, 표면의 두께를 나타내는 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치가 $0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 를 초과하고, $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 이하인 유기 방청 피막이 형성되어 있다.
- [0033] 또한, 유기 방청 피막의 두께는 시판하는 직독식 전기 이중층 용량 측정기로 동박 표면의 전기 이중층 용량($C:\mu\text{F}$)을 측정하여, 식 (1)에 나타내는 바와 같이 그 역수치($1/C$)로 산출하였다.
- [0034] 식 1
- [0035] $1/C=A^2d+B$
- [0036] (d 는 동박 표면에 형성되어 있는 전기 이중층의 두께, A , B 는 정수)
- [0037] 본 발명의 실시 형태의 표면 처리 동박에서의 전기 이중층 용량의 역수($1/C$)치는 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 의 범위 내로 설정된다.
- [0038] $1/C$ 치가 $0.1\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 를 밑도는 상태에서는 방청 피막의 두께가 불충분하여, 실온에서 대기 중의 수분과 구리 표면과의 접촉을 충분히 방지할 수 없기 때문에, 보관, 수송시에 표면의 산화, 변색이 발생하기 쉽다. 또한, $0.1\sim 0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 의 범위에서는, 보관, 수송시의 표면의 산화, 변색은 잘 발생하지 않지만, 비수 용매 이차 전지 부극 집전체의 제조에 있어서 건조 공정과 같은 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 의 고온인 환경에서는, 방청 피막의 강도가 산화를 방지하기에는 불충분해져, 산화막 두께가 과도하게 증가하기 때문에 용접성이 떨어진다. 또한, $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 을 초과하면 변색 및 산화는 잘 발생하지 않지만, 방청 피막의 두께가 과도해지기 때문에 접합 강도가 떨어지기 때문이다.
- [0039] 유기 방청 피막의 두께가 용접성에 영향을 미치는 이유는, 상술한 바와 같이 유기 방청 피막이 동박 표면을 덮고 있기 때문에, 피복 두께가 두꺼운 경우에는 초음파 진동을 인가하여도 표면이 클리닝되기 어려워 순동이 표면으로 나오지 않기 때문에, 원자 확산이 일어나기 어려워 접합력이 약할 것으로 생각된다.
- [0040] 초음파 용접의 접합력에는 동박 표면의 거칠기도 영향을 미친다. JISB 0601-1994에서 규정하는 10점 평균 거칠기(R_z)로 $2.0\mu\text{m}$ 를 넘는 동박에 초음파 진동을 인가한 경우, 접합 강도가 작아진다.
- [0041] R_z 로 $2.0\mu\text{m}$ 를 넘는 동박 상호를 초음파 접합하고, 그 동박의 접합부 단면을 관찰하면, 보이드의 발생이 많다. 이것은, 거칠기가 거칠기 때문에 접합시의 접촉이 국부적이 되어, 요철의 철(凸) 부분에서는 접합이 일어나지만, 요(凹) 부분 상호에서는 접합이 일어나지 않아, 그 부분이 보이드가 되어 접합 강도가 작아질 것으로 생각된다.
- [0042] 본 발명의 실시 형태의 표면 처리 동박은 그 적어도 편면을, 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류, 또는 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류의 용액에 동박을 침적하여, 동박의 표면에 유기 방청 피막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 실시 형태에 있어서, 트리아졸 화합물로는 벤조트리아졸, 토릴트리아졸, 카복시벤조트리아졸, 클로로벤조트리아졸, 에틸벤조트리아졸, 나프토티리아졸 등을 들 수 있다.
- [0044] 본 발명의 실시 형태에 있어서 테트라졸 화합물로는 1H-테트라졸?모노에탄올아민염 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 발명의 실시 형태에 있어서, 디카본산류로는 옥살산, 말론산, 호박산, 글루타르산, 아디핀산, 피멜린산, 프탈산 등을 들 수 있다.
- [0046] 본 발명의 실시 형태에 있어서, 아민류로는 모노알킬아민, 디알킬아민, 트리알킬아민, 모노시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등의 모노아민류, 1~4개의 알킬기로 치환된 디아민류, 알킬기 중 적어도 1개가 수산기나 폴리옥시에틸렌기와 같은 친수성기를 갖는 알킬모노아민, 알킬디아민 등이 있다. 구체적으로는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 모노메틸에탄올아민, 모노에틸에탄올아민, 노부틸에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0047] 트리아졸 화합물, 디카본산류, 아민류의 배합 비율은 중량으로 트리아졸 화합물에 대하여 디카본산류를 0.4배~2배, 아민류를 0.5~2배가 유효하다. 디카본산류를 2배 이상 가하여도 그 이상 방청 기능의 향상을 기대할 수 없고, 또한, 0.4배를 밑돌면 방청 기능 효과가 발현하지 않기 때문이다. 또한, 아민류를 2배 이상 가하여도 그 이상 방청 기능의 향상을 기대할 수 없으며, 또한, 0.5배를 밑돌면 트리아졸 화합물과 용매인 물과의 친화성 향

상의 효과가 발현하지 않기 때문이다. 동박 표면에 방청 피막을 형성하는 트리아졸 화합물, 디카본산, 아민류와 용액의 농도는 50~6,000ppm으로 하는 것이 바람직하다. 50ppm을 밀돌면 방청 기능을 유지할 수 있을 정도의 두께의 유기 방청 피막이 되지 않고, 6,000ppm을 넘으면 유기 방청 피막의 두께가 두꺼워져 초음파 용접에서의 접합 조건을 저해하게 되어, 방청 기능 향상의 효과도 그다지 기대할 수 없기 때문이다.

[0048] 트리아졸 화합물, 디카본산, 아민류 용액의 pH는 6~9가 바람직하다. 또한, 동박 표면에 대한 피막 형성시의 용액의 온도는 30~70℃이면 되지만, 필요에 따라 더 가온하여 사용할 수도 있다. 또한, 용액 온도를 30℃ 미만으로 하면, 형성되는 방청 피막이 취약한 것이 되어 대기 중의 수분과 구리의 접촉을 끝까지 막을 수 없어, 방청 기능의 향상을 기대할 수 없다.

[0049] 테트라졸 화합물, 디카본산류와 아민류의 배합 비율은 중량으로 테트라졸 화합물에 대하여 0.4~2배위, 아민류를 0.5~2배위가 유효하다. 디카본산류를 2배 이상 가하여도 그 이상 방청 기능의 향상을 기대할 수 없고, 또한 0.4배를 밀돌면 방청 기능 효과가 발현되지 않기 때문이다. 또한, 아민류를 2배 이상 가하여도 그 이상 방청 기능의 향상을 기대할 수 없으며, 또한, 0.5배를 밀돌면 테트라졸 화합물과 용매와의 친화성 향상의 효과가 발현되지 않기 때문이다.

[0050] 동박 표면에 방청 피막을 형성하는 테트라졸 화합물, 디카본산류, 아민류의 용액의 합계 농도는 50~6,000ppm으로 하는 것이 바람직하다. 50ppm을 밀돌면 방청 기능을 유지할 수 있을 정도의 두께의 유기 방청 피막이 되지 않고, 6,000ppm을 넘으면 유기 방청 피막의 두께가 두꺼워져 초음파 용접에서의 접합 조건을 저해하게 되어, 방청 기능 향상의 효과도 그다지 기대할 수 없기 때문이다.

[0051] 테트라졸 화합물, 디카본산, 아민류의 용액의 pH는 6~9가 바람직하다. 또한, 동박 표면으로의 피막 형성시의 용액의 온도는 30~70℃이면 되지만, 필요에 따라 더 가온하여 사용할 수도 있다. 또한, 용액 온도를 30℃ 미만으로 하면, 형성되는 방청 피막이 취약한 것이 되어 대기 중의 수분과 구리와의 접촉을 끝까지 막을 수 없어, 방청 기능의 향상을 기대할 수 없다.

[0052] 용액으로의 침적 시간은 트리아졸 화합물, 테트라졸 화합물, 디카본산류 및 아민류의 용해 농도, 용액 온도나 형성하는 유기 방청 피막의 두께와의 관계로 적절하게 정할 수 있는데, 통상 0.5~30초 정도면 된다.

[0053] 유기 방청 피막의 형성 방법은, 전해 동박의 경우에는 산 세정하여, 수세 내지는 수세?건조 처리를 수행하고, 그 후 동박을 트리아졸 화합물에 디카본산, 아민류를 가한 방청제 용액, 혹은 테트라졸 화합물에 디카본산, 아민류를 가한 방청제 용액에 침적하여, 유기 방청 피막을 피착한다. 또한, 산 세정하여, 수세 내지는 수세 건조 처리를 수행한 후, 방청제 용액에 침적시킬 때까지의 동안에 대기에 노출됨으로써 20Å 정도의 매우 얇은 산화 구리의 막이 동박 표면에 형성되는 경우가 있지만, 초음파 용접성이나 내변색성 등 본 발명의 대표적인 특성에 영향을 주는 것은 아니다. 또한, 용매에는 트리아졸 화합물 및 테트라졸 화합물의 종류에 따라, 물 또는 탄화수소계의 용제가 이용되는데, 어느 쪽을 이용하여도 본 발명의 효과는 변하지 않는다.

[0054] 압연 동박의 경우에는, 표면에 남는 압연유를 탈지 처리하여, 탈지 후의 동박을 수세 내지는 수세, 건조 처리하고, 이 탈지 후의 동박을 트리아졸 화합물에 디카본산, 아민류를 가한 방청제 용액, 혹은 테트라졸 화합물에 디카본산, 아민류를 가한 방청제 용액에 침적하여, 유기 방청 피막을 피착한다. 또한, 탈지 처리 후에 산 세정하여, 수세 내지는 수세 건조 처리를 수행한 후, 방청제 용액에 침적시킬 때까지의 동안에 대기에 노출됨으로써 20Å 정도의 매우 얇은 산화구리의 막이 동박 표면에 형성되는 경우가 있지만, 초음파 용접성 등 본 발명의 대표적인 특성에 영향을 주는 것은 아니다. 또한, 용매에는 트리아졸 화합물 및 테트라졸 화합물의 종류에 따라, 물 또는 탄화수소계의 용제가 이용되는데, 어느 쪽을 이용하여도 본 발명의 효과는 변하지 않는다.

[0055] 유기 방청제에 의한 동박의 표면 처리를 수행하기 전의 처리 방법으로서, 산 세정은 $H_2SO_4=5\sim 200g/l$, 온도=10~80℃의 회황산에 침적하는 방법이 효과적이다. 또한, 탈지의 경우에는 $NaOH=5\sim 200g/l$, 온도=10~80℃의 수용액 중에서, 전류 밀도= $1\sim 10A/dm^2$, 0.1분~5분으로 음극 또는/및 양극 전해 탈지를 수행하는 것이 효과적이다.

[0056] [실시에 및 비교예]

[0057] (동박의 제조)

[0058] 전해액

[0059] 구리: 70~130g/l

[0060] 황산: 80~140g/l

[0061] 첨가제: 3-머캅토1-프로판술폰산나트륨=1~10ppm

[0062] 하이드록시에틸셀룰로오스=1~100ppm

[0063] 저분자량 아교(분자량 3,000)=1~50ppm

[0064] 염화물 이온 농도=10~50ppm

[0065] 온도: 50~60℃

[0066] 이 전해액을 이용하여, 애노드에는 귀금속 산화물 피복 티탄 전극, 캐소드에는 티탄제 회전 드럼을 이용하여, 전류 밀도=50~100A/dm²로 두께 6~20 μ m의 전해 동박을 제조하였다. 제조한 동박의 양면의 표면 조도(Rz)를 표 1에 나타낸다.

표 1

	벤조트리아졸 농도 (ppm)	말론산 농 도 (ppm)	테트라에틸아 민 농도 (ppm)	액온 (℃)	광택면 거 칠기 (Rz)	매트면 거 칠기 (Rz)	박 두께 (μ m)
실시예 1	50	20	50	30	1.62	1.53	12
실시예 2	150	50	180	30	1.43	1.36	6
실시예 3	250	100	300	30	1.38	1.26	18
실시예 4	150	50	180	50	1.40	1.27	20
실시예 5	150	50	180	70	1.62	1.53	12
실시예 6	500	200	500	50	1.28	1.17	14
실시예 7	1000	400	1200	50	1.38	1.26	18
실시예 8	2000	800	2400	50	1.56	1.53	8
실시예 9	250	50	300	30	1.62	1.53	12
비교예 1	50			30	1.62	1.53	12
비교예 2	250			30	1.43	1.36	6
비교예 3	500			30	1.38	1.26	18
비교예 4	2000			30	1.40	1.27	20
비교예 5	50	20		30	1.62	1.53	12
비교예 6	250	100		30	1.28	1.17	14
비교예 7	500	200		30	1.62	1.53	18
비교예 8	2000	800		30	1.56	1.43	8
비교예 9	50		50	30	1.43	1.29	10
비교예 10	250		180	30	1.62	1.53	12
비교예 11	500		300	30	1.43	1.29	10
비교예 12	2000		180	30	1.29	1.16	16
비교예 13	500	100	500	20	1.38	1.26	18
비교예 14	500	100	500	20	1.38	1.26	18
비교예 15	1000	400	1200	30	2.22	2.38	14

	크롬산 농 도 (ppm)	액온(℃)	광택면 거 칠기 (Rz)	매트면 거 칠기 (Rz)	박 두께 (μ m)
비교예 16	1000	30	1.29	1.16	16

[0067]

[0068] (피막 형성용 유기 화합물)

[0069] 제조한 동박을 표 1에 나타낸 조성의 방청 용액에 침적하여, 동박 표면에 방청 피막을 처리하였다. 또한, 액온은 20~70℃, pH는 6~9로 하였다.

[0070] (방청 용액)

[0071] 트리아졸 화합물: 벤조트리아졸

[0072] 테트라졸 화합물: 1H-테트라졸?모노에탄올아민염

- [0073] 디카본산류: 말론산
- [0074] 아민류: 트리에탄올아민
- [0075] (크로메이트 처리)
- [0076] $\text{CrO}_3=1\text{g/l}$ 을 용해한 수용액 중에 동박을 침적한 후 건조를 수행하였다.
- [0077] (표면에 형성한 유기 방청 피막의 두께)
- [0078] 작성한 방청 피막을 구비한 동박 표면의 유전체층의 두께를, 전기 이중층 용량($C: \mu\text{F}$)을 측정하여, 다음 식에 기초하여 그 두께를 측정하였다.
- [0079] 식 2
- [0080] $1/C=A?d+B$
- [0081] 단, d는 동박 표면에 형성되어 있는 전기 이중층의 두께이고, A, B는 정수이다.
- [0082] 또한, 1/C의 측정에는 히오키 전기(주)제 케미컬 인피던스미터-HIOKI 3532-80을 이용하였다. 측정 결과(1/C)의 값을 표 2에 나타낸다. 또한, 크로메이트 부착량을 표 3에 나타낸다. 크로메이트 피막은 1/C로는 평가할 수 없기 때문에, 크로메이트 처리에서의 크롬 부착량으로 표 3에 나타낸다.

표 2

[0083]

	1/C치	
	M면	S면
실시예 1	0.338	0.493
실시예 2	0.369	0.541
실시예 3	0.416	0.613
실시예 4	0.490	0.684
실시예 5	0.537	0.780
실시예 6	0.559	0.854
실시예 7	0.520	0.670
실시예 8	0.795	0.814
실시예 9	0.644	0.698
비교예 1	0.102	0.113
비교예 2	0.107	0.116
비교예 3	0.111	0.120
비교예 4	0.141	0.156
비교예 5	0.153	0.170
비교예 6	0.161	0.174
비교예 7	0.167	0.180
비교예 8	0.212	0.234
비교예 9	0.179	0.198
비교예 10	0.187	0.203
비교예 11	0.194	0.210
비교예 12	0.247	0.273
비교예 13	0.132	0.140
비교예 14	0.126	0.132
비교예 15	0.518	0.645

표 3

[0084]

크로메이트량(mg/dm^2)

	M면	S면
비교예 16	0.02	0.02

[0085] (내산화성 비교 및 방청제 성분 표출의 유무)

[0086] 본 발명의 실시예의 표면 처리 동박을 Li 이온 이차 전지의 집전체로서 채용하는 경우, 전지의 전극 제조 공정 에 있어서 집전체(동박)에 활물질을 도포한 후 100~160℃로 건조한다. 이 건조가 불충분하여 수분이 Li 이온 이차 전지에 들어간 경우, 전지의 사이클 특성 및 충방전 용량에 큰 영향을 준다. 이 때문에 동박에는 이 건조 공 정에서 잘 산화되지 않는 것이 요구된다. 실시예와 비교예의 내산화성을 측정하였다.

[0087] 측정은 표면 처리 동박을 대기 오븐 중에서 160℃×10분 가열한 후 캐소드 환원법을 이용하여 측정하였다. 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0088] 또한, 가열 후의 방청제 성분의 표출(분상체)의 유무(분상체 표출 없음=○, 있음=×)를 관찰하여 결과를 표 5에 나타낸다.

[0089] (항온 항습 시험과 그 결과)

[0090] 작성한 표면 처리 동박을 온도 60℃, 습도 90%로 설정한 항온 항습조에 10일간 방치한 후 그 외관을 관찰하여 열화도를 평가하였다. 평가 결과를 표 4에 병기하여 나타낸다.

[0091] 평가는 표면에 이상이 보이지 않은 것을 ○, 약간 변색한 것을 △, 변색이 보인 것을 ×로 하였다.

표 4

[0092] 가열 후의 산화막 두께와 항온 60℃, 항습 90%, 10일 후의 외관

	160℃×10분 후의 산화량(Å)		항온항습 후의 외관	
	광택면	매트면	광택면	매트면
실시예 1	248	217	○	○
실시예 2	220	202	○	○
실시예 3	196	192	○	○
실시예 4	194	189	○	○
실시예 5	188	176	○	○
실시예 6	195	179	○	○
실시예 7	212	182	○	○
실시예 8	193	187	○	○
실시예 9	197	186	○	○
비교예 1	362	335	×	×
비교예 2	345	328	×	×
비교예 3	333	307	×	×
비교예 4	314	310	×	×
비교예 5	341	311	△	△
비교예 6	320	302	△	△
비교예 7	315	290	△	△
비교예 8	297	293	△	△
비교예 9	328	301	△	△
비교예 10	311	297	△	△
비교예 11	306	294	△	△
비교예 12	291	283	△	△
비교예 13	340	314	×	×
비교예 14	320	301	×	×
비교예 15	224	209	○	○
비교예 16	432	385	×	×

표 5

[0093]

	잔사	
	광택면	매트면
실시예 1	○	○
실시예 2	○	○
실시예 3	○	○

실시예 4	○	○
실시예 5	○	○
실시예 6	○	○
실시예 7	○	○
실시예 8	○	○
실시예 9	○	○
비교예 1	×	×
비교예 2	×	×
비교예 3	×	×
비교예 4	×	×
비교예 5	×	×
비교예 6	×	×
비교예 7	×	×
비교예 8	×	×
비교예 9	○	○
비교예 10	○	○
비교예 11	○	○
비교예 12	○	○
비교예 13	×	×
비교예 14	×	×
비교예 15	○	○
비교예 16	○	○

[0094] (초음파 용접의 용접성 평가)

[0095] 초음파 용접의 조건을 표 6에 나타낸다. 표 6의 조건으로 실시예와 비교예의 동박에 대하여 표 7에 나타내 재료로 이루어지는 탭 단자에 초음파 용접을 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다. 또한 평가 결과는 중첩한 동박 모두와 상대편 탭 단자가 완전히 용접되어 있는 것을 ○, 상대편 탭 단자와는 용접 가능했지만 중첩한 동박 상호의 용접이 불충분한 것을 △, 동박과 상대편 탭 단자와의 용접이 불충분한 것을 ×로 하였다.

표 6

[0096] 초음파 용접의 조건

조건	진폭	압력	시간	주파수
내용	80% 100%=47 μ m	40PSI	0.3S	20KHz

표 7

탭 재질	탭 두께	동박 두께	동박 매수	동박 종류
동판	200 μ m	10 μ m	50매	전해박

표 8

용접성	
실시예 1	○
실시예 2	○
실시예 3	○
실시예 4	○
실시예 5	○
실시예 6	○
실시예 7	○
실시예 8	○
실시예 9	○

비교예 1	×
비교예 2	×
비교예 3	×
비교예 4	×
비교예 5	△
비교예 6	△
비교예 7	△
비교예 8	△
비교예 9	△
비교예 10	△
비교예 11	△
비교예 12	△
비교예 13	×
비교예 14	×
비교예 15	×
비교예 16	×

- [0099] 트리아졸 화합물, 디카본산, 아민을 포함하는 방청 피막을 설치한 실시예 1~8, 테트라졸 화합물, 디카본산, 아민을 포함하는 방청 피막을 설치한 실시예 9는 모두 고온에서의 산화량이 최소한으로 억제되고 있었으며, 외관의 열화 및 분상체의 표출이 보이지 않았다. 또한, 고온 다습 환경 하에 노출된 후에도 외관의 열화가 보이지 않고, 초음파 용접성도 우수하다.
- [0100] 따라서, 이 표면 처리 동박은 초음파 용접성이 우수하기 때문에 전자 부품 등의 조립이 용이해지고, 또한, 이 동박을 Li 전지 등의 비수 용액 이차 전지용 집전체로서 사용하여도 우수한 효과를 가져온다.
- [0101] 한편, 트리아졸 화합물만으로 이루어진 용액으로 방청 피막을 형성한 비교예 1~4는 고온 가습 후의 산화가 심하고, 또한 분상체의 표출에 의해 용접성은 떨어지는 결과가 되었다. 또한, 방청막이 취약하여 동박과 대기 중의 수분의 접촉을 억제하는 기능이 충분하지 않기 때문에, 고온 고습 환경 노출 후의 변색도 심했다.
- [0102] 트리아졸 화합물, 디카본산 두 성분으로 이루어지는 용액으로 방청 피막을 형성한 비교예 5~8은 디카본산이 방청막을 강화하기 때문에, 고온 고습 환경 노출 후의 변색은 비교예 1~4에 비교하면 다소 억제되고 있다. 그러나, 고온 가습 후의 산화막, 분상체의 표출은 억제되지 않아 용접성은 다소 떨어지는 결과가 되었다.
- [0103] 트리아졸 화합물과 아민의 두 성분으로 이루어진 용액으로 방청 피막을 형성한 비교예 9~12에서는, 아민에 의해 트리아졸 화합물과 용매인 물과의 친화성이 향상되어, 고온 가습 후의 분상체의 표출은 확인되지 않았다. 그러나, 방청막은 취약하여, 고온 가습 후의 산화막의 발생 및 고온 고습 환경 노출 후의 변색은 억제되지 않아, 용접성은 다소 떨어지는 결과가 되었다.
- [0104] 트리아졸 화합물, 디카본산, 아민의 3성분으로 이루어진 용액으로 20℃에서 방청 피막을 형성한 비교예 13, 테트라졸 화합물, 디카본산, 아민의 3성분으로 이루어진 용액으로 20℃에서 방청 피막을 형성한 비교예 14에서는, 형성되는 방청 피막의 강도가 충분하지 않기 때문에, 동박과 대기 중의 수분의 접촉을 억제하는 기능이 충분하지 않아, 고온 고습 환경 노출 후의 변색도 심했다. 또한, 고온 가습 후의 산화막 및 분상체의 표출은 억제할 수 없어, 용접성은 떨어지는 결과가 되었다.
- [0105] 또한, 광택면 및 매트면의 거칠기(Rz)가 2.0을 넘는 동박에 대하여 초음파 용접을 시도한 비교예 15에서는, 거칠기의 Rz치가 크기 때문에 접합시의 접촉이 국부적으로 되어, 동박과 용접 상대편 탭 단자와의 접합 강도가 작기 때문에, 초음파 용접성은 충분하지 않았다.
- [0106] 이 외에, 크로메이트 처리를 수행한 비교예 16은, 분상체의 표출은 전혀 없지만, 동박과 대기 중의 수분의 접촉을 억제하는 기능이 충분하지 않아 고온 고습 환경 노출 후의 변색이 심했다. 또한, 고온 가열 후의 산화막을 억제할 수 없어 용접성은 떨어지는 결과가 되었다.
- [0107] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 초음파 용접에 의한 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속과의 용접성이 우수한 표면 처리 동박을 제공할 수 있다.
- [0108] 또한, 본 발명의 초음파 용접성이 우수한 동박의 표면 처리 방법에 따르면, 초음파 용접에 의한 동박끼리, 혹은 동박과 다른 금속과의 용접성이 우수한 표면 처리 동박을 용이하게 제조할 수 있다.