

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 128**

51 Int. Cl.:

C25D 1/04 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2018** **E 18188418 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022** **EP 3608446**

54 Título: **Lámina de cobre que tiene características de docilidad y carga/descarga mejoradas, electrodo que incluye la misma, batería secundaria que incluye la misma y método para fabricar la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2023

73 Titular/es:

SK NEXILIS CO., LTD. (100.0%)
2, 3 sandan 2-gil
Buk-myeon, Jeongeup-si, Jeollabuk-do, KR

72 Inventor/es:

CHAE, YOUNG WOOK;
KIM, YOUNG HYUN y
JIN, SHAN HUA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 933 128 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lámina de cobre que tiene características de docilidad y carga/descarga mejoradas, electrodo que incluye la misma, batería secundaria que incluye la misma y método para fabricar la misma

Antecedentes de la descripción

5 Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a una lámina de cobre que tiene características de docilidad y carga/descarga mejoradas, un electrodo que incluye la misma, una batería secundaria que incluye la misma y un método para fabricar la misma.

Descripción de la técnica relacionada

10 Las láminas de cobre se usan para fabricar una variedad de productos tales como ánodos para baterías secundarias y placas de circuito impreso flexibles (FPCB)

En particular, se hace referencia a una lámina de cobre formada por galvanoplastia como "lámina de cobre electrolítico". Tal lámina de cobre electrolítico se fabrica mediante un proceso de rollo a rollo (RTR) y se usa para fabricar ánodos para baterías secundarias y placas de circuito impreso flexibles (FPCB) a través de un proceso de RTR. Es conocido que el proceso de RTR es adecuado para la producción en masa.

15 En general, una lámina de cobre electrolítico se produce mediante un proceso de rollo a rollo con una máquina de fabricación de láminas y el recubrimiento de un material activo en el proceso de fabricación de una batería secundaria también se lleva a cabo mediante el proceso de rollo a rollo. Recientemente, en un intento de aumentar la capacidad de las baterías secundarias, se usa una lámina de cobre ultradelgada. Cuando la lámina de cobre tiene un espesor delgado de aproximadamente 10 µm o menos, el fenómeno de deslizamiento ocurre con frecuencia entre el rollo y la lámina de cobre. El deslizamiento frecuente da como resultado flacidez y desgarros de la lámina de cobre, lo que hace que sea imposible realizar un proceso continuo y, de este modo, causa un deterioro en la docilidad o manejabilidad. En casos graves, es imposible fabricar electrodos.

20 El documento WO 2015/104999 A1 describe una lámina de cobre electrolítico que exhibe excelentes propiedades de manejo durante la producción de una batería secundaria y que no sufre una disminución en la resistencia a la tracción incluso después de ser calentada a 150 °C durante 1 hora.

El documento EP 1.748.092 A1 describe una lámina de cobre de alta adherencia incluso cuando la rugosidad Rz de una superficie nodular de la lámina de cobre es baja.

25 El documento KR 2018-0054985 A describe una lámina de cobre electrolítico con un rizado minimizado y un método de fabricación de la misma que puede evitar dobleces y/o arrugas durante un proceso de rollo a rollo (RTR).

El documento US 2014/199588 A1 describe una lámina de cobre que evita la rotura de un colector de corriente (lámina de cobre) mientras que se mantiene la adhesividad entre el colector de corriente (lámina de cobre) y el material activo.

30 Por consiguiente, hay una necesidad de suprimir el deslizamiento de las láminas de cobre, y prevenir o suprimir la flacidez o el desgarramiento de las láminas de cobre.

Compendio de la descripción

Por lo tanto, la presente descripción se ha hecho en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente descripción proporcionar una lámina de cobre, un electrodo que incluye la misma, una batería secundaria que incluye la misma y un método para fabricar la misma. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

35 Otro objeto de la presente descripción es proporcionar una lámina de cobre que sea capaz de evitar el deslizamiento y, de este modo, minimizar la flacidez o el desgarramiento. En particular, otro objeto de la presente descripción es proporcionar una lámina de cobre que sea capaz de evitar la aparición de un deslizamiento en el proceso de fabricación a pesar del espesor delgado y, de este modo, proporcionar una excelente capacidad de procesamiento de rollo a rollo (RTR).

40 Otro objeto de la presente descripción es proporcionar un electrodo para baterías secundarias que incluya la lámina de cobre y una batería secundaria que incluya el electrodo para baterías secundarias y, de este modo, tenga un excelente mantenimiento de la capacidad.

Es otro objeto de la presente descripción proporcionar una película laminada de lámina de cobre flexible que incluya la lámina de cobre.

Otro objeto de la presente descripción es proporcionar un método para fabricar una lámina de cobre que sea capaz de evitar el deslizamiento y, de este modo, minimizar la aparición de flacidez o desgarros.

Además de los aspectos de la presente descripción mencionados anteriormente, otras características y ventajas de la presente descripción se describirán a continuación y se entenderán claramente a partir de la descripción por los expertos en la técnica.

Los presentes inventores descubrieron que el deslizamiento de la lámina de cobre se relaciona estrechamente con el coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre y la diferencia en la relación de área de superficie entre dos superficies de la lámina de cobre, y a medida que aumenta la diferencia en la relación de área de superficie entre dos superficies de la lámina de cobre, aumentan las diferencias en la cantidad y uniformidad del material activo recubierto sobre dos superficies de la lámina de cobre, lo que puede causar el deterioro de la eficiencia de carga/descarga de la batería secundaria. Además, los presentes inventores descubrieron que el coeficiente de fricción dinámica y la relación de área de superficie de una superficie en la dirección de la superficie mate se puede controlar controlando un aditivo en el proceso de fabricación de la lámina de cobre y el coeficiente de fricción dinámica y la relación de área de superficie de una superficie en la dirección de la superficie brillante se puede controlar ajustando la rugosidad de un cepillo de abrillantado.

Por consiguiente, según la presente descripción, las características de docilidad y carga/descarga de la lámina de cobre se mejoran controlando tanto el coeficiente de fricción dinámica como la relación de área de superficie de la lámina de cobre.

De acuerdo con la presente descripción, los objetos anteriores y otros se pueden lograr mediante la provisión de una lámina de cobre que incluye una capa de cobre que tiene una superficie mate y una superficie brillante, en donde la lámina de cobre tiene una primera superficie de una dirección de la superficie mate de la capa de cobre y una segunda superficie de una dirección de la superficie brillante de la capa de cobre, en donde un coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie se designa por μk_1 y un coeficiente de fricción dinámica de la segunda superficie se designa por μk_2 , y μk_1 y μk_2 satisfacen las siguientes Ecuaciones 1 y 2:

Ecuación 1

$$0,4 \leq \mu k_1 \leq 0,5$$

Ecuación 2

$$|\mu k_1 - \mu k_2| \leq 0,2$$

una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la primera superficie se designa mediante Fs_1 , una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la segunda superficie se designa mediante Fs_2 , y Fs_1 y Fs_2 satisfacen las siguientes Ecuaciones 3 y 4:

Ecuación 3

$$4,0 \leq Fs_1 \leq 6,5$$

Ecuación 4

$$|Fs_1 - Fs_2| \leq 2,0$$

en donde la lámina de cobre tiene un espesor de 4 μm a 35 μm . La lámina de cobre puede tener una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm² o más a temperatura ambiente.

La lámina de cobre puede incluir además una película anticorrosiva dispuesta sobre la capa de cobre.

La película anticorrosiva puede incluir al menos uno de cromo (Cr), un compuesto de silano o un compuesto de nitrógeno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un electrodo para baterías secundarias que incluye la lámina de cobre según la presente descripción y una capa de material activo dispuesta sobre la lámina de cobre.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona una batería secundaria que incluye un cátodo, un ánodo frente al cátodo, un electrolito dispuesto entre el cátodo y el ánodo para proporcionar un entorno que permita que los iones de litio se muevan, y un separador para aislar eléctricamente (aislar) el cátodo del ánodo, en donde el ánodo incluye la lámina de cobre según la presente descripción y una capa de material activo dispuesta sobre la lámina de cobre.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona una película laminada de lámina de cobre flexible que incluye una membrana de polímero, y la lámina de cobre según la presente descripción dispuesta sobre la membrana de polímero.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un método para fabricar una lámina de cobre que incluye aplicar una densidad de corriente de 30 a 80 ASD (A/dm^2) a una placa de electrodo y un tambor de electrodo giratorio separados uno de otro en un electrolito que contiene iones de cobre para formar una capa de cobre, en donde el electrolito incluye de 60 a 120 g/L de iones de cobre, de 80 a 150 g/L de ácido sulfúrico, 50 mg/L o menos de cloro (Cl) y un aditivo orgánico, en donde el aditivo orgánico contiene al menos uno de 3 a 100 mg/L del ingrediente A y de 5 a 50 mg/L del ingrediente B, y de 1 a 20 mg/L del ingrediente C, en donde el ingrediente A es ácido sulfónico o una sal metálica del mismo, el ingrediente B es un polímero soluble en agua no iónico, y el ingrediente C es un compuesto orgánico heterocíclico que contiene nitrógeno (N) o azufre (S).

El ingrediente A incluye al menos uno seleccionado de una sal disódica de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro, ácido de 3-mercapto-1-propanosulfónico, una sal sódica de 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfonato, una sal sódica de 3-[(amino-iminometil)tio]-1-propanosulfonato, una sal sódica de o-etilditiocarbonato-S-(3-sulfopropil)-éster, una sal sódica de ácido de 3-(benzotiazolil-2-mercapto)-propil-sulfónico y una sal sódica de ácido etilenditiopropilsulfónico.

El ingrediente B incluye al menos uno seleccionado de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, un copolímero de polietilenpolipropileno, poliglicerina, polietilenglicol dimetil éter, hidroxietilencelulosa, alcohol polivinílico, éter poliglicol de ácido esteárico y éter poliglicol de alcohol esteárico

El ingrediente B tiene un peso molecular de 500 a 25.000.

El ingrediente C incluye al menos uno seleccionado de 2-mercaptobenzotiazol (2 MBT), ácido de 3-(benzotiazol-2-mercapto)-pirosulfúrico, 2-mercaptopiridina, 3-(5-mercapto-1H-tetrazol) bencenosulfonato, 2-mercaptobenzotiazol, dimetilpiridina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, pirimidina, piridazina, pirinolina, oxazol, tiazol, 1-metilimidazol, 1-bencilimidazol, 1-metil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-etil-4-metilimidazol, N-metilpirrol, N-etilpirrol, N-butilpirrol, N-metilpirrolina, N-etilpirrolina, N-butilpirrolina, purina, quinolina, isoquinolina, N-metilcarbazol, N-etilcarbazol y N-butilcarbazol.

El método puede incluir además formar una película anticorrosiva sobre la capa de cobre.

La descripción general de la presente descripción dada anteriormente se proporciona solamente para ilustración o descripción de la presente descripción y no se debería interpretar como que limita el alcance de la presente descripción.

Breve descripción de los dibujos

Los anteriores y otros objetos, características y otras ventajas de la presente descripción se entenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos que se acompañan, en los que:

la FIG. 1 es una vista en sección esquemática que ilustra una lámina de cobre según una realización de la presente descripción;

la FIG. 2 es una vista en sección esquemática que ilustra una lámina de cobre según otra realización de la presente descripción;

la FIG. 3 es una vista en sección esquemática que ilustra un electrodo para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción;

la FIG. 4 es una vista en sección esquemática que ilustra un electrodo para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción;

la FIG. 5 es una vista en sección esquemática que ilustra una batería secundaria según otra realización de la presente descripción;

la FIG. 6 es una vista en sección que ilustra una película laminada de lámina de cobre flexible según otra realización de la presente descripción;

la FIG. 7 es una vista esquemática que ilustra un método para fabricar la lámina de cobre mostrada en la FIG. 2;

la FIG. 8A es una imagen de superficie tridimensional que muestra una primera superficie S1 de la lámina de cobre según el Ejemplo de Preparación 1 y FIG. 8B es una imagen de superficie tridimensional que muestra la segunda superficie S2 de la lámina de cobre; y

la FIG. 9 es una vista esquemática que ilustra una prueba de parpadeo.

Descripción detallada de la divulgación

Ahora se hará referencia en detalle a las realizaciones preferidas de la presente descripción, ejemplos de las cuales se ilustran en los dibujos que se acompañan.

Los expertos en la técnica apreciarán que son posibles diversas modificaciones, adiciones y sustituciones, sin apartarse del alcance y espíritu de la descripción como se describe en las reivindicaciones que se acompañan. Por consiguiente, la presente descripción abarca la descripción definida en las reivindicaciones, y las modificaciones y alteraciones que caen dentro del alcance de los equivalentes a las mismas.

Las formas, tamaños, relaciones, ángulos y números descritos en los dibujos para describir las realizaciones de la presente descripción son meramente ejemplos y, de este modo, la presente descripción no está limitada a los detalles ilustrados. Números de referencia iguales se refieren a elementos iguales en toda la especificación.

En el caso en que se usen “comprender”, “tener” e “incluir” descritos en la presente especificación, otra parte también puede estar presente a menos que se use “solamente”. Los términos en una forma singular pueden incluir las formas plurales a menos que se indique al contrario. Al construir un elemento, el elemento se interpreta como que incluye una región de error aunque no haya una descripción explícita del mismo.

Al describir una relación posicional, por ejemplo, cuando el orden posicional se describe como “sobre”, “encima”, “debajo” y “siguiente”, al menos otra parte puede estar presente entre dos partes, a menos que se use “solo” o “directo”.

Al describir una relación temporal, por ejemplo, cuando el orden temporal se describa como “después”, “posterior”, “siguiente” y “antes”, se puede incluir un caso que no es continuo, a menos que se use “solo” o “directo”.

Se entenderá que, aunque los términos “primero”, “segundo”, etc. se pueden usar en la presente memoria para describir diversos elementos, estos elementos no deberían estar limitados por estos términos. Estos términos solamente se usan para distinguir un elemento de otro. Por ejemplo, un primer elemento se podría denominar segundo elemento y, de manera similar, un segundo elemento se podría denominar primer elemento, sin apartarse del alcance de la presente descripción.

Se debería entender que el término “al menos uno” incluye todas las combinaciones relacionadas con uno o más artículos.

Las características de diversas realizaciones de la presente descripción se pueden acoplar o combinar total o parcialmente unas con otras, y se pueden hacer interactuar diversamente unas con otras y accionar técnicamente como los expertos en la técnica pueden comprender suficientemente. Las realizaciones de la presente descripción se pueden llevar a cabo independientemente unas de otras, o se pueden llevar a cabo juntas en una relación dependiente conjuntamente.

La FIG. 1 es una vista en sección esquemática que ilustra una lámina de cobre 100 según una realización de la presente descripción.

La lámina de cobre 100 según la realización de la presente descripción incluye una capa de cobre 110. La capa de cobre 110 tiene una superficie mate MS y una superficie brillante SS opuesta a la superficie mate MS.

La capa de cobre 110, por ejemplo, se puede formar en un tambor de electrodo giratorio mediante galvanoplastia (ver la FIG. 7). En este momento, la superficie brillante SS se refiere a una superficie de la capa de cobre 110 que entra en contacto con el tambor de electrodo giratorio durante la galvanoplastia y la superficie mate MS se refiere a una superficie que está dispuesta opuesta a la superficie brillante SS.

La superficie brillante SS generalmente tiene una rugosidad de superficie Rz menor que la de la superficie mate MS, pero la realización de la presente descripción no se limita a la misma. La rugosidad de superficie Rz de la superficie brillante SS puede ser igual o mayor que la rugosidad de superficie Rz de la superficie mate MS.

Haciendo referencia a la FIG. 1, la lámina de cobre 100 incluye además una película anticorrosiva 210 dispuesta sobre la capa de cobre 110. La película anticorrosiva 210 también se puede omitir.

La película anticorrosiva 210 se puede disponer sobre al menos una de la superficie mate MS o la superficie brillante SS de la capa de cobre 110. Haciendo referencia a la FIG. 1, la película anticorrosiva 210 está dispuesta sobre la superficie mate MS, pero las realizaciones de la presente descripción no se limitan a la misma. Es decir, la película anticorrosiva 210 se puede disponer solamente sobre la superficie brillante SS, o tanto sobre la superficie mate MS como sobre la superficie brillante SS.

La película anticorrosiva 210 protege la capa de cobre 110 para evitar que la capa de cobre 110 se oxide o desnaturalice durante el almacenamiento o la distribución. Por consiguiente, la película anticorrosiva 210 también se denomina “capa protectora”.

Según una realización de la presente descripción, la película anticorrosiva 210 puede incluir al menos uno de cromo (Cr), un compuesto de silano o un compuesto de nitrógeno.

Por ejemplo, la película anticorrosiva 210 se puede preparar a partir de un líquido anticorrosivo que contiene cromo (Cr), es decir, un líquido anticorrosivo que contiene un compuesto de cromato.

Según una realización de la presente descripción, la lámina de cobre 100 tiene una primera superficie S1 que corresponde a una superficie de la dirección de la superficie mate MS en base a la capa de cobre 110 y una segunda superficie S2 que corresponde a una superficie de la dirección de la superficie brillante SS. Haciendo referencia a la FIG. 1, la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 es una superficie de la película anticorrosiva 210 y la segunda superficie S2 de la misma es una superficie brillante SS. Según una realización de la presente descripción, se puede omitir la película anticorrosiva 210. Cuando se omite la película anticorrosiva 210, la superficie mate MS de la capa de cobre 110 corresponde a la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100.

Según una realización de la presente descripción, la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 tienen cada una un coeficiente de fricción dinámica (μ_k).

Específicamente, el coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 se designa mediante μ_{k1} y el coeficiente de fricción dinámica de la segunda superficie S2 se designa mediante μ_{k2} . En este caso, μ_{k1} y μ_{k2} satisfacen las siguientes Ecuaciones 1 y 2:

Ecuación 1

$$0,4 \leq \mu_{k1} \leq 0,5$$

Ecuación 2

$$|\mu_{k1} - \mu_{k2}| \leq 0,2$$

Es decir, la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 tiene un coeficiente de fricción dinámica (μ_{k1}) de 0,4 a 0,5 y la diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 es 0,2 o menos.

El coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre 100 se puede medir usando un Tribogear 14FW disponible en Haydon Corporation, Inc. de acuerdo con las regulaciones de la norma ASTM D1894. Específicamente, una bola de acero inoxidable (bola de SUS) se pone en contacto con la lámina de cobre 100 y se mueven mutuamente mientras que se aplica una carga a la bola de acero inoxidable (SUS), de modo que se puede medir el coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre 100. En este caso, el coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre 100 se puede medir a una velocidad de 100 mm/min usando una bola de acero inoxidable (bola de SUS) de 10 mm (diámetro) a una distancia de medición de 10 mm y una carga aplicada de 100 g. El coeficiente de fricción dinámica se mide tres veces y se usa la media de las mismas.

Cuando el coeficiente de fricción dinámica (μ_{k1}) de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 es menor que 0,4, en el proceso de fabricación de la lámina de cobre 100 u otro producto, por ejemplo, una batería secundaria, usando la lámina de cobre 100 mediante un proceso de rollo a rollo (RTR), ocurre un deslizamiento, haciendo de este modo que la lámina de cobre 100 se arrugue.

Por otra parte, cuando el coeficiente de fricción dinámica (μ_{k1}) de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 es mayor que 0,5, se puede evitar o suprimir el deslizamiento, pero la superficie de la lámina de cobre 100 es excesivamente rugosa y, por ejemplo, en el proceso de fabricación de un electrodo para baterías secundarias, la lámina de cobre 100 se puede recubrir de manera no uniforme con un material activo.

Mientras tanto, cuando la diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 es mayor que 0,2, las diferencias en las características de superficie entre dos superficies de la lámina de cobre 100 son grandes, lo que puede hacer que las dos superficies de la lámina de cobre 100 sean recubiertas de manera diferente con un material activo en proceso de fabricación de un electrodo para baterías secundarias. Por consiguiente, la diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 se ajusta a 0,2 o menos.

El coeficiente de fricción dinámica (μ_{k1}) de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 se puede controlar controlando un aditivo en el proceso de fabricación de la capa de cobre 110. Además, el coeficiente de fricción dinámica (μ_{k2}) de la segunda superficie S2 de la lámina de cobre se puede controlar controlando el grano (rugosidad) de un cepillo usado para abrillantar (pulir) la superficie de un tambor de electrodo giratorio en el proceso de fabricación de la capa de cobre 110 (ver la FIG. 7).

La segunda superficie S2 de la lámina de cobre puede tener un coeficiente de fricción dinámico (μ_{k2}) de 0,2 a 0,7.

Además, la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 tienen, cada una, una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_s).

Específicamente, la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional, para la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100, se designa mediante F_{s1} y la relación de área de superficie tridimensional a

área de superficie bidimensional de la segunda superficie S2 se designa mediante Fs2, en donde Fs1 y Fs2 satisfacen las siguientes Ecuaciones 3 y 4:

Ecuación 3

$$4,0 \leq Fs1 \leq 6,5$$

5 Ecuación 4

$$|Fs1 - Fs2| \leq 2,0$$

En la presente descripción, también se puede hacer referencia a “relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs)” simplemente como “relación de área de superficie” o designar mediante “Fs”.

10 La relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs) se puede medir con un microscopio tridimensional (3D). Por ejemplo, la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs) se puede medir usando un VK-9710, como microscopio láser 3D en color, disponible en Keyence Corporation. En este momento, el aumento es de 50x y el tamaño de la muestra de la lámina de cobre 100 es de 1 cm x 1 cm.

15 Específicamente, la lámina de cobre 100 se corta a un tamaño de 1 cm x 1 cm para producir una muestra y la muestra de lámina de cobre se observa con un aumento de 50x usando un VK-9710 como microscopio láser 3D en color, disponible en Keyence Corporation para medir un área de superficie tridimensional. La relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs) corresponde a un valor que se obtiene dividiendo un área de superficie tridimensional de la muestra de lámina de cobre correspondiente medida tridimensionalmente, por un área de superficie plana bidimensional (1 cm²) de la muestra de lámina de cobre correspondiente. Aquí, el área de superficie real es un área de superficie tridimensional que se obtiene moviendo una lente del microscopio a lo largo del eje Z y ajustando el enfoque.

Según una realización de la presente descripción, la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs) se puede obtener mediante la siguiente Ecuación 5:

Ecuación 5

$$25 \quad Fs = (\text{Área de superficie tridimensional de la muestra}) / (\text{Área de superficie plana bidimensional de la muestra})$$

Cuando la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la primera superficie S1, “Fs1”, de la lámina de cobre 100 es menor que 4,0, la superficie de la lámina de cobre 100 es excesivamente plana, y el material activo se puede separar fácilmente de la lámina de cobre 100 en un ánodo para baterías secundarias usando la lámina de cobre 100.

30 Cuando la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la primera superficie S1, “Fs1”, de la lámina de cobre 100 es mayor que 6,5, la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 es excesivamente rugosa y, en el proceso de fabricación de un ánodo para baterías secundarias que usa la lámina de cobre 100, la lámina de cobre 100 se puede recubrir de manera no uniforme con un material activo, causando de este modo el deterioro de la eficiencia de carga/descarga de las baterías secundarias.

35 Además, cuando la diferencia en la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 es mayor que 2,0, la diferencia en el área de superficie de contacto entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100 llega a ser grande, lo que causa un aumento en la diferencia en la cantidad de recubrimiento de material activo entre ambas superficies de la lámina de cobre 100 y deterioro en la eficiencia de carga/descarga de las baterías secundarias.

40 Según una realización de la presente descripción, la lámina de cobre 100 tiene una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm² o más a temperatura ambiente (25±15 °C). La resistencia a la tracción se puede medir con una máquina de ensayo universal (UTM) de acuerdo con las regulaciones del manual de métodos de ensayo IPC-TM-650. Según una realización de la presente descripción, la resistencia a la tracción se mide con una máquina de prueba universal disponible en Instron Corporation. En este momento, la anchura de una muestra para medir la resistencia a la tracción es de 12,7 mm, la distancia entre mordazas es de 50 mm y la velocidad de medición es de 50 mm/min.

45 Los materiales activos de alta capacidad usados para baterías secundarias de alta capacidad experimentan una gran expansión de volumen durante la carga/descarga. Por consiguiente, una lámina de cobre 100 con una alta resistencia a la tracción que puede responder a la expansión de volumen de materiales activos de alta capacidad se usa preferiblemente como colector de corriente para electrodos para baterías secundarias de alta capacidad. Es decir, la lámina de cobre 100 usada como colector de corriente recibe una tensión debido a la expansión y contracción de los materiales activos que ocurren tras la carga/descarga de los electrodos. Cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre 100 es menor que 40 kgf/mm², la lámina de cobre no resiste tal tensión, haciendo

de este modo que la lámina de cobre 100 se arrugue, deforme o rompa. Con el fin de evitar este fenómeno, la lámina de cobre 100 según una realización tiene una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm² o más.

Mientras tanto, cuando la resistencia a la tracción de la lámina de cobre 100 es excesivamente alta, la lámina de cobre 100 llega a ser más quebradiza y, de este modo, no se extiende en respuesta a la fuerza aplicada localmente a la lámina de cobre 100 durante un proceso de rollo a rollo, haciendo de este modo que la lámina de cobre 100 se desgarre. Por ejemplo, en el proceso de producción de la lámina de cobre o en el proceso de producción de un electrodo para baterías secundarias que usan la lámina de cobre, puede ocurrir un desgarro, lo que puede dificultar la obtención estable de productos. De este modo, la resistencia a la tracción de la lámina de cobre 100 se puede ajustar a 65 kgf/mm² o menos.

Según una realización de la presente descripción, la lámina de cobre 100 tiene un alargamiento del 2 % o más a temperatura ambiente de 25±15 °C. El alargamiento se puede medir usando una máquina de ensayo universal (UTM) de acuerdo con las regulaciones del manual de métodos de ensayo IPC-TM-650. Según una realización de la presente descripción, se puede usar el equipo disponible en Instron Corporation. En este momento, la anchura de una muestra para medir la resistencia a la tracción es de 12,7 mm, la distancia entre mordazas es de 50 mm y la velocidad de medición es de 50 mm/min.

Cuando el alargamiento de la lámina de cobre 100 es menor que el 2 %, la lámina de cobre 100 no se extiende lo suficiente en respuesta a la expansión de volumen del material activo de alta capacidad usado para las baterías secundarias de alta capacidad y, de este modo, se puede desgarrar.

Más específicamente, la lámina de cobre 100 puede tener un alargamiento del 2 al 10 %.

La lámina de cobre 100 tiene un espesor de 4 µm a 35 µm. Cuando el espesor de la lámina de cobre 100 es menor que 4 µm, la docilidad se deteriora en el proceso de fabricación de un electrodo para baterías secundarias o una batería secundaria que usa la lámina de cobre 100. Cuando el espesor de la lámina de cobre 100 es mayor que 35 µm, se aumenta el espesor del electrodo para baterías secundarias que usan la lámina de cobre 100 y hay una dificultad al realizar la baterías secundarias de alta capacidad debido al espesor.

La FIG. 2 es una vista en sección esquemática que ilustra una lámina de cobre 200 según otra realización de la presente descripción. De aquí en adelante, se omitirá la descripción de los componentes constituyentes dada anteriormente para evitar repeticiones.

Haciendo referencia a la FIG. 2, la lámina de cobre 200 según otra realización de la presente descripción incluye una capa de cobre 110 y dos películas anticorrosivas 210 y 220, cada una dispuesta sobre la superficie mate MS y la superficie brillante SS de la capa de cobre 110. En comparación con la lámina de cobre 100 mostrada en la FIG. 1, la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2 incluye además una película anticorrosiva 220 dispuesta sobre la superficie brillante SS de la capa de cobre 110.

Por conveniencia de la descripción, se hace referencia a la película anticorrosiva 210 dispuesta sobre la superficie mate MS de la capa de cobre 100, entre dos películas anticorrosivas 210 y 220, como "primera capa protectora" y se hace referencia a la película anticorrosiva 220 dispuesta sobre la superficie brillante SS como "segunda capa protectora".

Además, la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2 tiene una primera superficie S1 que es una superficie de una dirección de la superficie mate MS, basada en la capa de cobre 110 y una segunda superficie S2 que es una superficie de una dirección de la superficie brillante SS. En este caso, la primera superficie S1 de la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2 es la superficie de la película anticorrosiva 210 dispuesta sobre la superficie mate MS, y la segunda superficie S2 es la superficie de la película anticorrosiva 220 dispuesta sobre la superficie brillante SS.

Según otra realización de la presente descripción, cada una de las dos películas anticorrosivas 210 y 220 puede incluir al menos uno de cromo (Cr), un compuesto de silano o un compuesto de nitrógeno.

Con respecto a la lámina de cobre 200 según otra realización de la presente descripción, un coeficiente de fricción dinámica (µk1) de la primera superficie S1 es de 0,4 a 0,5 y una diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 es de 0,2 o menos.

Además, la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (Fs1) de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 200 es de 4,0 a 6,5 y una diferencia en la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 es de 2,0 o menos.

Según otra realización de la presente descripción, la lámina de cobre 200 tiene una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm² o más a temperatura ambiente de 23±15 °C, un alargamiento del 2 % o más y un espesor de 4 µm a 35 µm.

La FIG. 3 es una vista en sección esquemática que ilustra un electrodo 300 para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción.

El electrodo 300 para baterías secundarias mostrado en la FIG. 3 se puede aplicar, por ejemplo, a la batería secundaria 500 mostrada en la FIG. 5.

5 Haciendo referencia a la FIG. 3, el electrodo 300 para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción incluye una lámina de cobre 100 y una capa de material activo 310 dispuesta sobre la lámina de cobre 100. En este caso, la lámina de cobre 100 se usa como colector de corriente.

Específicamente, la lámina de cobre 100 tiene una primera superficie S1 y una segunda superficie S2, y una capa de material activo 310 está dispuesta sobre al menos una de la primera superficie S1 o la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100. Además, la capa de material activo 310 se puede disponer sobre una película anticorrosiva 210.

10 La FIG. 3 muestra que la lámina de cobre 100 mostrada en la FIG. 1 se usa como colector de corriente. No obstante, la realización de la presente descripción no se limita al mismo y la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2 se puede usar como colector de corriente del electrodo 300 para baterías secundarias.

Además, la configuración en la que la capa de material activo 310 se dispone solamente sobre la primera superficie S1 de la lámina de cobre 100 se ilustra en la FIG. 3, pero otras realizaciones de la presente descripción no se limitan a la misma. La capa de material activo 310 se puede disponer tanto sobre la primera superficie S1 como sobre la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100, o solamente sobre la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 100.

La capa de material activo 310 mostrada en la FIG. 3 incluye un material activo de electrodo, en particular, un material activo de ánodo. Es decir, el electrodo 300 para baterías secundarias mostrado en la FIG. 3 se puede usar como ánodo.

La capa de material activo 310 puede incluir al menos uno de carbono, un metal, un óxido de metal o un compuesto de un metal y carbono. El metal puede incluir al menos uno de Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe. Además, con el fin de aumentar la capacidad de carga/descarga de las baterías secundarias, la capa de material activo 310 puede incluir silicio (Si).

25 La carga/descarga repetida de las baterías secundarias hace que la capa de material activo 310 se expanda y contraiga alternativamente, lo que da como resultado la separación de la capa de material activo 310 y la lámina de cobre 100, y el deterioro en las eficiencias de carga/descarga de la batería secundaria. En particular, la capa de material activo 310 que incluye el silicio (Si) sufre una gran expansión y contracción.

30 Según otra realización de la presente descripción, la lámina de cobre 100 usada como colector de corriente puede contraerse y expandirse en respuesta a la contracción y expansión de la capa de material activo 310 y, de este modo, no se deforma ni desgarrar, aunque la capa de material activo 310 se contraiga y expanda. Como resultado, la separación entre la lámina de cobre 100 y la capa de material activo 310 no ocurre. Por lo tanto, una batería secundaria que incluye el electrodo 2300 para baterías secundarias tiene una excelente eficiencia de carga/descarga y una tasa de mantenimiento de la capacidad superior.

35 La FIG. 4 es una vista en sección esquemática que ilustra un electrodo 400 para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción.

El electrodo 400 para baterías secundarias según otra realización de la presente descripción incluye una lámina de cobre 200 y capas de material activo 310 y 320 dispuestas sobre la lámina de cobre 200. La lámina de cobre 200 incluye una capa de cobre 110 y películas anticorrosivas 210 y 220 dispuestas sobre superficies MS y SS opuestas de la capa de cobre 110.

40 Específicamente, el electrodo 300 para baterías secundarias mostrado en la FIG. 4 incluye dos capas de material activo 310 y 320 dispuestas sobre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 200. Aquí, se hace referencia a la capa de material activo 310 dispuesta sobre la primera superficie S1 de la lámina de cobre 200 como "primera capa de material activo" 310 y se hace referencia a la capa de material activo 320 dispuesta sobre la segunda superficie S2 de la lámina de cobre 200 como "segunda capa de material activo" 320.

Las dos capas de material activo 310 y 320 se pueden producir de la misma manera y usando el mismo material, o de una manera diferente y usando un material diferente.

La FIG. 5 es una vista en sección esquemática que ilustra una batería secundaria 500 según otra realización de la presente descripción. La batería secundaria 500 mostrada en la FIG. 5 es, por ejemplo, una batería secundaria de litio.

Haciendo referencia a la FIG. 5, la batería secundaria 500 incluye un cátodo 370, un ánodo 340 frente al cátodo 370, un electrolito 350 dispuesto entre el cátodo 370 y el ánodo 340 para proporcionar un entorno que permita que los iones se muevan, y un separador 360 para aislar eléctricamente (aislar) el cátodo 370 del ánodo 340. Aquí, los iones que pasan a través del cátodo 370 y el ánodo 340 son, por ejemplo, iones de litio. El separador 360 separa el cátodo

370 del ánodo 340 para evitar que las cargas de corriente generadas en un electrodo a través de la batería secundaria 500 se muevan a otro electrodo y luego que se consuman innecesariamente. Haciendo referencia a la FIG. 5, el separador 360 está dispuesto en el electrolito 350.

5 El cátodo 370 incluye un colector de corriente de cátodo 371 y una capa de material activo de cátodo 372. El colector de corriente de cátodo 371 puede ser una lámina de aluminio.

El ánodo 340 incluye un colector de corriente de ánodo 341 y una capa de material activo 342. La capa de material activo 342 del ánodo 340 incluye un material activo de ánodo.

10 Las láminas de cobre 100 y 200 mostradas en la FIG. 1 o 2 se pueden usar como el colector de corriente de ánodo 341. Además, los electrodos 300 y 400 para baterías secundarias mostrados en la FIG. 3 o 4, respectivamente, se puede usar como el ánodo 340 de la batería secundaria 500 mostrado en la FIG. 5.

La FIG. 6 es una vista en sección esquemática que ilustra una película laminada de lámina de cobre flexible 600 según otra realización de la presente descripción.

15 La película laminada de lámina de cobre flexible 600 según otra realización de la presente descripción incluye una membrana de polímero 410 y una lámina de cobre 100 dispuesta sobre la membrana de polímero 410. La película laminada de lámina de cobre flexible 600 que incluye la lámina de cobre 100 mostrada en la FIG. 1 se ilustra en la FIG. 6, pero otras realizaciones de la presente descripción no se limitan a la misma. Por ejemplo, la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2 u otra lámina de cobre se puede usar para la película laminada de lámina de cobre flexible 600.

20 La membrana de polímero 410 es flexible y no conductora. No hay ninguna limitación particular en cuanto al tipo de membrana de polímero 410. La membrana de polímero 410, por ejemplo, incluye poliimida.

Por ejemplo, la película laminada de lámina de cobre flexible 600 se puede producir laminando una película de poliimida y la lámina de cobre 100 mediante una prensa de rodillos. Alternativamente, la película laminada de lámina de cobre flexible 600 se puede producir recubriendo la lámina de cobre 100 con una solución de precursor de poliimida y luego tratando térmicamente también la lámina de cobre 100 resultante.

25 La lámina de cobre 100 tiene una capa de cobre 110 que tiene una superficie mate MS y una superficie brillante SS, y una película anticorrosiva 210 dispuesta sobre al menos una de la superficie mate MS y la superficie brillante SS de la capa de cobre 110. En este caso, se puede omitir la película anticorrosiva 210.

30 Haciendo referencia a la FIG. 6, la membrana de polímero 410 se dispone sobre la película anticorrosiva 210, pero la otra realización de la presente descripción no se limita a la misma. La membrana de polímero 410 se puede disponer sobre la superficie brillante SS de la capa de cobre 110.

De aquí en adelante, un método para fabricar una lámina de cobre 200 según otra realización de la presente descripción se describirá en detalle con referencia a la FIG. 7.

La FIG. 7 es una vista esquemática que ilustra un método para fabricar la lámina de cobre 200 mostrada en la FIG. 2.

35 En primer lugar, se aplica una densidad de corriente de 30 a 80 ASD (A/dm^2) a una placa de electrodo 13 y un tambor de electrodo giratorio 12 separados uno de otro en un electrolito 11 que contiene iones de cobre para formar una capa de cobre 110. La capa de cobre 110 se forma por galvanoplastia. En este momento, el hueco entre la placa de electrodo 13 y el tambor de electrodo giratorio 12 se puede ajustar en el rango de 8 a 13 mm.

40 Cuando la densidad de corriente aplicada a la placa de electrodo 13 y al tambor de electrodo giratorio 12 es menor que 30 ASD, se facilita la producción de granos de cristal y, cuando la densidad de corriente es mayor que 80 ASD, los granos de cristal rápidamente llegan a ser más finos.

45 Las características de superficie de la superficie brillante SS de la capa de cobre 110 se pueden cambiar dependiendo del nivel de abrillantado o pulido de la superficie del tambor de electrodo giratorio 12. Con el fin de controlar el coeficiente de fricción dinámica (μ_k) y la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_s) de la superficie de la dirección de la superficie brillante SS (segunda superficie S2), la superficie del tambor de electrodo giratorio 12 se pule con un cepillo de pulido que tenga un grano de #1500 a #2500.

En el proceso de formación de la capa de cobre 110, el electrolito 11 se mantiene a una temperatura de 40 a 60 °C.

50 Mientras tanto, controlando la composición del electrolito 11, se pueden controlar las características de superficie de la superficie mate MS de la capa de cobre 110. Es decir, controlando la composición del electrolito 11, se puede controlar el coeficiente de fricción dinámica (μ_{k1}) y la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_{s1}) de la primera superficie S1 de la lámina de cobre 200.

Según una realización de la presente invención, el electrolito 11 incluye de 60 a 120 g/L de iones de cobre, de 80 a 150 g/L de ácido sulfúrico, 50 mg/L o menos de cloro (Cl) y un aditivo orgánico.

En el electrolito 11 que tiene esta composición y concentración, el cobre se puede depositar fácilmente sobre el tambor de electrodo giratorio 12.

5 Según una realización de la presente invención, el cloro (Cl) incluye iones de cloro (Cl⁻) y átomos de cloro presentes en una molécula. El cloro (Cl) se puede usar, por ejemplo, para eliminar los iones de plata (Ag) incorporados en el electrolito 11 en el proceso de formación de la capa de cobre 110. Específicamente, el cloro (Cl) induce la precipitación de iones de plata (Ag) en forma de cloruro de plata (AgCl). El cloruro de plata (AgCl) se puede eliminar filtrando.

10 Con el fin de evitar una reacción innecesaria por cloro (Cl) excesivo, la concentración de cloro (Cl) en el electrolito 11 se ajusta a 50 mg/L o menos.

El electrolito 11 incluye dos o más aditivos orgánicos. Los aditivos orgánicos pueden incluir al menos uno del ingrediente A y el ingrediente B y el ingrediente C.

15 Específicamente, el aditivo orgánico incluye al menos uno de 3 a 100 mg/L de ingrediente A y de 5 a 50 mg/L de ingrediente B.

Además, el aditivo orgánico incluye de 1 a 20 mg/L de ingrediente C.

20 El ingrediente A es ácido sulfónico o una sal metálica del mismo. El ingrediente A, por ejemplo, incluye al menos uno seleccionado de una sal disódica de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro (SPS), ácido de 3-mercapto-1-propanosulfónico, una sal sódica de 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfonato, una sal sódica de 3-[(amino-iminometil)tio]-1-propanosulfonato, una sal sódica de o-etilditiocarbonato-S-(3-sulfopropil)-éster, una sal sódica de ácido de 3-(benzotiazolil-2-mercapto)-propilsulfónico y una sal sódica de ácido etilenditiopropilsulfónico.

25 El ingrediente A puede mejorar las características de rizado de láminas de cobre de alta resistencia, así como el brillo de la lámina de cobre 200. Cuando la concentración del ingrediente A es menor que 3 mg/L, el brillo de la lámina de cobre 200 se deteriora y, cuando la concentración del ingrediente A es mayor que 100 mg/L, se aumenta la rugosidad de la lámina de cobre 200 y se deteriora la resistencia. Más específicamente, el ingrediente A en el electrolito 11 puede tener una concentración de 3 a 30 mg/L.

30 El ingrediente B es un polímero soluble en agua no iónico. El ingrediente B, por ejemplo, incluye al menos uno seleccionado de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, un copolímero de polietileno-polipropileno, poliglicerina, polietilenglicol dimetil éter, hidroxietilencelulosa, alcohol polivinílico, éter poliglicol de ácido esteárico y éter poliglicol de alcohol esteárico, pero el tipo de ingrediente B no se limita a estos y se pueden usar otros polímeros solubles en agua no iónicos útiles para la lámina de cobre 200 de alta resistencia.

El ingrediente B evita un rápido aumento de la rugosidad y un deterioro de la resistencia de la lámina de cobre 200.

35 Cuando la concentración del ingrediente B es menor que 5 mg/L, desventajosamente, la rugosidad de la lámina de cobre 200 o la capa de cobre 110 se mejora rápidamente y la resistencia de la lámina de cobre 200 se deteriora. Mientras tanto, aunque la concentración del ingrediente B es mayor que 50 mg/L, en comparación con el caso en donde la concentración del ingrediente B es 50 mg/L, casi no hay variación en las propiedades físicas tales como apariencia, brillo, rugosidad, resistencia y alargamiento de la lámina de cobre 200. Por consiguiente, sin aumentar los costes de fabricación y desperdiciar materia prima aumentando innecesariamente la concentración del ingrediente B, la concentración del ingrediente B se puede ajustar al rango de 5 a 50 mg/L.

40 Además, el ingrediente B tiene un peso molecular de 500 a 25.000. Cuando el peso molecular del ingrediente B es menor que 500, los efectos del ingrediente B en evitar un rápido aumento de la rugosidad y un deterioro de la resistencia de la lámina de cobre 200 son insuficientes y cuando el peso molecular del ingrediente B es mayor que 25.000, la capa de cobre 110 no se puede formar fácilmente debido al gran peso molecular del ingrediente B. Más específicamente, el ingrediente B puede tener un peso molecular de 1.000 a 10.000.

45 El ingrediente C es un compuesto orgánico heterocíclico que contiene nitrógeno (N) o azufre (S). El ingrediente C es particularmente preferiblemente un aditivo orgánico de piridina.

50 El ingrediente C, por ejemplo, incluye al menos uno seleccionado de 2-mercaptobenzotiazol (2MBT), ácido de 3-(benzotiazol-2-mercapto)-pirosulfúrico, 2-mercaptopiridina, 3-(5-mercapto-1H-tetrazol)benzenosulfonato, 2-mercaptobenzotiazol, dimetilpiridina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, pirimidina, piridazina, pirinolina, oxazol, tiazol, 1-metilimidazol, 1-bencilimidazol, 1-metil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-etil-4-metilimidazol, N-metilpirrol, N-etilpirrol, N-butilpirrol, N-metilpirrolina, N-etilpirrolina, N-butilpirrolina, purina, quinolina, isoquinolina, N-metilcarbazol, N-etilcarbazol y N-butilcarbazol.

El ingrediente C puede reducir la aparición de rizados o arrugas en la lámina de cobre 200. Cuando la concentración del ingrediente C es menor que 1 mg/L, la resistencia a la tracción de la lámina de cobre 200 se deteriora, lo que

dificulta producir la lámina de cobre 200 de alta resistencia. Por otra parte, cuando la concentración del ingrediente C es mayor que 20 mg/L, se aumenta la resistencia a la tracción de la lámina de cobre 200, pero el rizado de la lámina de cobre 200 llega a ser más grave.

5 El electrolito 11 se puede circular a un caudal de 35 a 45 m³/hora. Es decir, con el fin de eliminar las impurezas sólidas presentes en el electrolito 11 durante la galvanoplastia, el electrolito 11 se puede circular a un caudal de 35 a 45 m³/hora.

Luego, la capa de cobre 110 se limpia en un baño de limpieza 20.

10 Por ejemplo, limpieza con ácido para eliminar impurezas, por ejemplo, ingredientes de resina u óxido natural sobre la superficie de la capa de cobre 110 y la limpieza con agua para eliminar la solución ácida usada para la limpieza con ácido se puede realizar secuencialmente. El proceso de limpieza se puede omitir.

Entonces, las películas anticorrosivas 210 y 220 se forman en la capa de cobre 110.

Haciendo referencia a la FIG. 7, la capa de cobre 110 se sumerge en un líquido anticorrosivo 31 contenido en el baño anticorrosión 30, para formar las películas anticorrosivas 210 y 220 sobre la capa de cobre 110. Aquí, el líquido anticorrosivo 31 incluye cromo y el cromo (Cr) está presente en forma de ion en el líquido anticorrosivo 31.

15 El líquido anticorrosivo 31 puede incluir de 0,5 a 5 g/L de cromo. Para formar las películas anticorrosivas 210 y 220, la temperatura de la solución anticorrosiva 31 se puede mantener en de 20 a 40 °C. Se hace referencia a las películas anticorrosivas 210 y 220 formadas de este modo como "capas protectoras".

Mientras tanto, las películas anticorrosivas 210 y 220 pueden incluir un compuesto de silano a través de tratamiento con silano y un compuesto de nitrógeno a través de tratamiento con nitrógeno.

20 La lámina de cobre 200 se produce mediante la formación de estas películas anticorrosivas 210 y 220.

Luego, la lámina de cobre 200 se limpia en un baño de limpieza 40. Tal proceso de limpieza se puede omitir.

Luego, se realiza un proceso de secado y luego se enrolla la lámina de cobre 200 en una bobinadora (WR).

25 De aquí en adelante, la presente descripción se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos de Preparación y los Ejemplos Comparativos. Los Ejemplos de Preparación y los Ejemplos Comparativos solamente se proporcionan para una mejor comprensión de la presente descripción y no se deberían interpretar como que limitan el alcance de la presente descripción.

Ejemplos de preparación 1-5 y ejemplos comparativos 1-6

30 Se produjo una lámina de cobre usando una máquina de fabricación de láminas que incluye un baño electrolítico 10, un tambor de electrodo giratorio 12 dispuesto en el baño electrolítico 10 y una placa de electrodo 13 separada del tambor de electrodo giratorio 12. El electrolito 11 fue una solución de sulfato de cobre, la concentración de iones de cobre del electrolito 11 fue de 80 g/L, una concentración de ácido sulfúrico fue de 100 g/L, la concentración de cloro fue de 20 mg/L y la temperatura del electrolito 11 se mantuvo en 55 °C.

35 Los aditivos orgánicos contenidos en el electrolito 11 fueron una sal disódica de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro (SPS, ingrediente A), polietilenglicol (PEG, ingrediente B) y 2-mercaptobenzotiazol (2MBT, ingrediente C). Los contenidos de los mismos se muestran en la Tabla 1.

40 El tambor de electrodo giratorio 12 se pulió y abillantó con un cepillo de abrillantado para pulido de tambor con una rugosidad de #2000. Aplicando las mismas condiciones de pulido y abrillantado a los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6, se impartieron un coeficiente de fricción dinámica y una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional sustancialmente iguales a la segunda superficie S1 de la lámina de cobre dispuesta en la dirección de la superficie brillante SS de la capa de cobre 110 de los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6.

45 En primer lugar, se aplicó una densidad de corriente de 50 ASD (A/dm²) entre el tambor de electrodo giratorio 12 y la placa de electrodo 13 para formar una capa de cobre 110. Luego, la capa de cobre 110 se limpió en un baño de limpieza 20. Luego, la capa de cobre 110 se sumergió en el líquido anticorrosivo 31 contenido en el baño anticorrosión 30 para formar las películas anticorrosivas 210 y 220 que incluían cromo sobre la superficie de la capa de cobre 110. En este momento, la temperatura del líquido anticorrosivo 31 se mantuvo a 30 °C y el líquido anticorrosivo 31 incluyó 2,2 g/L de cromo (Cr). Como resultado, se produjeron láminas de cobre según los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6.

El espesor de la lámina de cobre producida fue de 6 µm.

50

TABLA 1

	Concentración de aditivo (mg/L)		
	SPS (Ingrediente A)	PEG (Ingrediente B)	2MBT (Ingrediente C)
Ejemplo de Preparación 1	3	5	5
Ejemplo de Preparación 2	7	-	10
Ejemplo de Preparación 3	10	10	3
Ejemplo de Preparación 4	5	7	7
Ejemplo de Preparación 5	-	5	5
Ejemplo Comparativo 1	10	-	-
Ejemplo Comparativo 2	-	10	-
Ejemplo Comparativo 3	20	20	-
Ejemplo Comparativo 4	-	-	5
Ejemplo Comparativo 5	5	-	25
Ejemplo Comparativo 6	-	5	25

Se midieron (i) el coeficiente de fricción dinámica, (ii) la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional, (iii) la resistencia a la tracción de las láminas de cobre según los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6 producidos de este modo y (iv) se observó si ocurrieron o no arrugas. Además, se produjo una batería secundaria usando una lámina de cobre y (v) se evaluó la tasa de mantenimiento de la capacidad de la misma.

(i) Coeficiente de fricción dinámica

Los coeficientes de fricción dinámica de la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 de las láminas de cobre producidas en los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6 se midieron usando un Tribogear 14FW disponible en Haydon Corporation, Inc. de acuerdo con las regulaciones de la norma ASTM D1894. Específicamente, una bola de acero inoxidable (bola de SUS) se puso en contacto con la lámina de cobre 100 y se movieron mutuamente mientras que se aplicaba una carga a la bola de acero inoxidable (SUS), de modo que se midió el coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre 100. En este caso, el coeficiente de fricción dinámica de la lámina de cobre 100 se midió a una velocidad de 100 mm/min usando una bola de acero inoxidable (bola de SUS) de 10 mm (diámetro) a una distancia de medición de 10 mm y una carga aplicada de 100g. El coeficiente de fricción dinámica se midió tres veces y la media del mismo se muestra en la Tabla 2.

(ii) Relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional

La relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_s) se midió usando un VK-9710 disponible en Keyence Corporation. Específicamente, la lámina de cobre 100 se cortó a un tamaño de 1 cm x 1 cm para producir una muestra y la muestra de lámina de cobre se observó con un aumento de 50x usando un VK-9710, como microscopio láser 3D en color, disponible en Keyence Corporation, para medir un área de superficie tridimensional. La relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_s) corresponde a un valor obtenido dividiendo un área de superficie tridimensional de la muestra de lámina de cobre correspondiente medida tridimensionalmente por un área de superficie plana bidimensional (1 cm²) de la muestra de lámina de cobre correspondiente (ver Ecuación 5). Aquí, el área de superficie tridimensional es un área obtenida moviendo una lente del microscopio a lo largo del eje Z y ajustando el enfoque.

La FIG. 8A es una imagen de superficie tridimensional que muestra la primera superficie S1 de la lámina de cobre según el Ejemplo de Preparación 1 y la FIG. 8B es una imagen de superficie tridimensional que muestra la segunda superficie S2.

La relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (F_s) se puede obtener mediante la siguiente Ecuación 5:

Ecuación 5

$$F_s = (\text{área de superficie tridimensional de la muestra})/(\text{área de superficie bidimensional de la muestra})$$

(iii) Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se midió usando una máquina de ensayo universal de acuerdo con las especificaciones del manual de métodos de ensayo IPC-TM-650. Específicamente, la resistencia a la tracción se mide con una máquina de ensayo universal disponible en Instron Corporation. La anchura de la muestra de medición de la resistencia a la tracción fue de 12,7 mm, la distancia entre mordazas fue de 50 mm y la velocidad de medición fue de 50 mm/min.

(iv) Aparición de arrugas

La FIG. 9 es una vista esquemática que ilustra una prueba de arrugas.

Como se muestra en la FIG. 9, las láminas de cobre CF de los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6 se colgaron en un primer rollo R1 y un segundo rollo R2, la desalineación se formó intencionalmente en un ángulo (θ) de $1,5^\circ$ en el segundo rollo, y se observó si ocurrieron o no arrugas cuando la lámina de cobre se movió en la dirección D1. En la Tabla 2, un caso en donde ocurren arrugas se designa mediante "O" y un caso en donde no ocurren arrugas se designa mediante "X".

(v) Evaluación de la tasa de mantenimiento de la capacidad

1) Producción de ánodo

100 partes en peso de un material de ánodo compuesto de silicio/carbono disponible comercialmente para un material activo de ánodo se mezclaron con 2 partes en peso de caucho de estireno butadieno (SBR) y 2 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC), y se preparó una suspensión para un material activo de ánodo usando agua destilada como solvente. Unas láminas de cobre con una anchura de 10 cm producidas en los Ejemplos de Preparación 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-6 se recubrieron hasta un espesor de 40 μm con la suspensión para un material activo de ánodo usando una rasqueta, se secaron a 120 $^\circ\text{C}$ y se prensaron a una presión de 1 ton/cm² para producir un ánodo para baterías secundarias.

2) Producción de electrolito

LiPF₆ como soluto se disolvió en una concentración de 1M en un solvente orgánico no acuoso que consiste en carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) mezclados en una relación de 1:2 para preparar un electrolito básico. 99,5 % en peso del electrolito básico se mezcló con el 0,5 % en peso de anhídrido succínico para preparar un electrolito no acuoso.

3) Producción de cátodo

Se mezcló óxido de manganeso y litio (Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O₄) con óxido de manganeso y litio (o-LiMnO₂) que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en una proporción en peso de 90:10 para producir un material activo de cátodo. El material activo de cátodo, el negro de humo y el PVDF [poli(fluoruro de vinilideno)] como aglutinante se mezclaron en una proporción en peso de 85:10:5, y la mezcla resultante se mezcló con NMP como solvente orgánico para preparar una suspensión. Ambas superficies de una lámina de aluminio (Al) con un espesor de 20 μm se recubrieron con la suspensión preparada de este modo y se secaron para producir un cátodo.

4) Producción de batería secundaria de litio para pruebas

El cátodo y el ánodo se dispusieron en una lata de aluminio de manera que el cátodo y el ánodo se aislaron con la lata de aluminio, y se dispusieron un electrolito no acuoso y un separador para producir una batería secundaria de litio de tipo moneda. El separador usado fue polipropileno (Celgard 2325; espesor 25 μm , tamaño medio de poro $\phi 28$ nm, porosidad 40 %).

5) Medición de tasa de mantenimiento de la capacidad

La batería secundaria de litio producida de este modo se operó a un voltaje de carga de 4,3 V y un voltaje de descarga de 3,4V y se midió la capacidad por gramo del ánodo.

Luego, se realizaron pruebas de carga-descarga de 500 ciclos a una temperatura alta de 50 $^\circ\text{C}$ a una tasa de corriente (tasa C) de 0,2 y se calculó la tasa de mantenimiento de la capacidad. Cuando la tasa de mantenimiento de la capacidad fue del 90 % o menos, se determinó que la lámina de cobre no era adecuada para un colector de corriente de ánodo para baterías de iones de litio.

La tasa de mantenimiento de la capacidad se calculó mediante la siguiente Ecuación 6.

ES 2 933 128 T3

Ecuación 6

Tasa de mantenimiento de la capacidad (%) = [(capacidad después de 500 ciclos de carga/descarga)/(capacidad después de un ciclo de carga/descarga)] x 100

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

	Coeficiente de fricción dinámica			Fs			Resistencia a la tracción (kgf/mm ²)	Tasa de mantenimiento de la capacidad (%)	Aparición de arrugas
	Primera superficie	Segunda superficie	Diferencia	Primera superficie	Segunda superficie	Diferencia			
Ejemplo de Preparación 1	0,46	0,32	0,15	5,1	5,7	0,6	46	93	X
Ejemplo de Preparación 2	0,41	0,33	0,06	6,5	5,7	1,2	55	91	X
Ejemplo de Preparación 3	0,45	0,33	0,12	5,7	5,8	0,1	43	91	X
Ejemplo de Preparación 4	0,49	0,32	0,17	4,0	5,8	1,8	48	90	X
Ejemplo de Preparación 5	0,42	0,32	0,10	4,3	5,7	1,4	47	91	X
Ejemplo Comparativo 1	0,36	0,33	0,03	2,0	5,7	3,7	32	80	O
Ejemplo Comparativo 2	0,55	0,33	0,22	2,3	5,8	3,5	34	79	O
Ejemplo Comparativo 3	0,46	0,33	0,13	3,5	5,7	2,2	33	82	X
Ejemplo Comparativo 4	0,38	0,32	0,06	6,1	5,7	0,4	46	91	O
Ejemplo Comparativo 5	0,32	0,33	0,01	6,3	5,7	0,6	61	90	O
Ejemplo Comparativo 6	0,31	0,33	0,02	6,2	5,8	0,4	60	91	O

5 Como se puede ver a partir de la Tabla 2, las láminas de cobre según los Ejemplos de Preparación 1-5 tuvieron un coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1 de 0,4 a 0,5 y tuvieron una diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2, de 0,2 o menos, de modo que casi no ocurrió ningún deslizamiento y, de este modo, no ocurrieron arrugas en la lámina de cobre. Además, la relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional (de aquí en adelante, a la que se hace referencia como "Fs") de la primera superficie S1 según los Ejemplos de Preparación 1-5 fue de 4,0 a 6,5 y la diferencia en Fs

entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 fue de 2,0 o menos. Por consiguiente, la batería secundaria producida usando la lámina de cobre exhibió una tasa de mantenimiento de la capacidad excelente del 90 % o más.

5 En el Ejemplo Comparativo 1, la diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 fue de 0,2 o menos, pero el coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1 fue menor que 0,4. Por consiguiente, la lámina de cobre se arrugó. Además, la Fs de la primera superficie S1 fue menor que 4,0 y la diferencia de Fs entre la primera superficie S1 y la segunda superficie fue mayor que 2. Por consiguiente, se deterioró la tasa de mantenimiento de la capacidad

10 En el Ejemplo Comparativo 2, el coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1 de la lámina de cobre fue mayor que 0,5 y la diferencia en el coeficiente de fricción dinámica entre la primera superficie S1 y la segunda superficie S2 fue mayor que 0,2. Por consiguiente, la lámina de cobre se arrugó. Además, la tasa de mantenimiento de la capacidad de la batería secundaria se deterioró debido a la gran diferencia en Fs entre la primera superficie S1 y la segunda superficie.

15 En el Ejemplo Comparativo 3, las características del coeficiente de fricción dinámica fueron buenas, pero la Fs de la primera superficie S1 de la lámina de cobre fue menor que 4,0, y la diferencia en Fs entre la primera superficie S1 y la segunda superficie fue mayor que 2. Por consiguiente, se deterioró la tasa de mantenimiento de la capacidad de la batería secundaria.

Además, en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, dado que no se usó 2MBT, el ingrediente C del aditivo orgánico, la lámina de cobre tuvo una resistencia a la tracción reducida e insuficiente de menos de 40 kgf/mm².

20 Las baterías secundarias que usan materiales activos a base de metal para alta capacidad requieren láminas de cobre electrolítico de alta resistencia, porque se expanden volumétricamente severamente tras la carga/descarga. No obstante, las láminas de cobre de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 no satisficieron estos requisitos.

25 En el Ejemplo Comparativo 4, solamente se usó el ingrediente C, 2MBT como aditivo orgánico y la lámina de cobre satisfizo los requisitos de Fs. Por consiguiente, la lámina de cobre impartió una tasa de mantenimiento de la capacidad excelente a la batería secundaria y tuvo una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm² o más, pero tuvo un coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1, de menos de 0,4. Por consiguiente, la lámina de cobre se arrugó.

30 En los Ejemplos Comparativos 5 y 6, el ingrediente C, 2MBT, se usó en exceso como aditivo orgánico. En este caso, la tasa de mantenimiento de la capacidad de la batería secundaria y la resistencia a la tracción de la lámina de cobre fueron excelentes, pero el coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie S1 de la lámina de cobre fue menor que 0,4 y la lámina de cobre se arrugó de este modo.

Según las realizaciones de la presente descripción, en el proceso de fabricación de una lámina de cobre, también es posible evitar la aparición de deslizamientos, así como la aparición de arrugas o desgarros en la lámina de cobre. Por consiguiente, la lámina de cobre según otra realización de la presente descripción tiene una capacidad de procesamiento de rollo a rollo (RTR), docilidad o manejabilidad excelente.

35 Además, según otra realización de la presente descripción, el coeficiente de fricción dinámica y la relación de área de superficie de la dirección de la superficie mate se pueden controlar controlando un aditivo en el proceso de producción de la lámina de cobre, y el coeficiente de fricción dinámica y la relación de área de superficie de la dirección de la superficie brillante se pueden controlar controlando la rugosidad de un cepillo de abrillantar, de modo que se pueda controlar la diferencia en la relación de área de superficie entre las dos superficies.

40 Según otra realización de la presente descripción, controlando el coeficiente de fricción dinámica y la relación de área de superficie de la lámina de cobre, se puede mejorar la docilidad de la lámina de cobre y se pueden realzar las características de carga/descarga de la batería secundaria producida usando la lámina de cobre.

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de cobre (100; 200) que comprende una capa de cobre (110) que tiene una superficie mate (MS) y una superficie brillante (SS),
en donde la lámina de cobre (100; 200) tiene un espesor de 4 μm a 35 μm ,
5 en donde la lámina de cobre (100; 200) tiene una primera superficie (S1) de una dirección de la superficie mate (MS) de la capa de cobre (110) y una segunda superficie (S2) de una dirección de la superficie brillante (SS) de la capa de cobre (110),
en donde un coeficiente de fricción dinámica de la primera superficie (S1) se designa por $\mu\text{k}1$ y un coeficiente de fricción dinámica de la segunda superficie (S2) se designa por $\mu\text{k}2$, y $\mu\text{k}1$ y $\mu\text{k}2$ satisfacen las siguientes Ecuaciones 1 y 2:
10 Ecuación 1
$$0,4 \leq \mu\text{k}1 \leq 0,5$$

Ecuación 2
$$|\mu\text{k}1 - \mu\text{k}2| \leq 0,2$$

15 una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la primera superficie (S1) se designa mediante $\text{Fs}1$, una relación de área de superficie tridimensional a área de superficie bidimensional de la segunda superficie (S2) se designa mediante $\text{Fs}2$, y $\text{Fs}1$ y $\text{Fs}2$ satisfacen las siguientes Ecuaciones 3 y 4:
Ecuación 3
$$4,0 \leq \text{Fs}1 \leq 6,5$$

20 Ecuación 4
$$|\text{Fs}1 - \text{Fs}2| \leq 2,0$$

2. La lámina de cobre (100; 200) según la reivindicación 1, en donde la lámina de cobre (100; 200) tiene una resistencia a la tracción de 40 kgf/mm^2 o más a temperatura ambiente.
3. La lámina de cobre (100; 200) según la reivindicación 1, que comprende además una película anticorrosiva (210; 220) dispuesta sobre la capa de cobre (110).
25 4. La lámina de cobre (100; 200) según la reivindicación 1, en donde la película anticorrosiva (210; 220) comprende al menos uno de cromo (Cr), un compuesto de silano o un compuesto de nitrógeno.
5. Un electrodo para baterías secundarias (300; 400) que comprende:
la lámina de cobre (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
30 una capa de material activo (310; 320) dispuesta sobre la lámina de cobre (100; 200).
6. Una batería secundaria (500) que comprende:
un cátodo (370);
un ánodo (340) frente al cátodo (370);
un electrolito (350) dispuesto entre el cátodo (370) y el ánodo (340) para proporcionar un entorno que permita que
35 los iones de litio se muevan; y
un separador (360) para aislar eléctricamente (aislar) el cátodo (370) del ánodo (340),
en donde el ánodo (340) comprende:
la lámina de cobre (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
una capa de material activo (310; 320) dispuesta sobre la lámina de cobre (100; 200).
40 7. Una película laminada de lámina de cobre flexible (600) que comprende:
una membrana de polímero (410); y

la lámina de cobre (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 dispuesta sobre la membrana de polímero (410).

- 5 8. Un método para fabricar una lámina de cobre (100; 200) que comprende aplicar una densidad de corriente de 30 a 80 ASD (A/dm²) a una placa de electrodo (13) y un tambor de electrodo giratorio (12) separados uno de otro en un electrolito (11) que contiene iones de cobre para formar una capa de cobre (110),

en donde una superficie del tambor de electrodo giratorio (12) se pule con un cepillo de pulir que tiene un grano de #1500 a #2500, y

en donde el electrolito (11) comprende:

de 60 a 120 g/L de iones de cobre;

- 10 de 80 a 150 g/L de ácido sulfúrico;

50 mg/L o menos de cloro (Cl); y

un aditivo orgánico,

en donde el aditivo orgánico comprende:

al menos uno de 3 a 100 mg/L de ingrediente A y de 5 a 50 mg/L de ingrediente B; y

- 15 de 1 a 20 mg/L de ingrediente C,

en donde el ingrediente A es ácido sulfónico o una sal metálica del mismo,

el ingrediente B es un polímero soluble en agua no iónico, y

el ingrediente C es un compuesto orgánico heterocíclico que contiene nitrógeno (N) o azufre (S).

- 20 9. El método según con la reivindicación 8, en donde el ingrediente A comprende al menos uno seleccionado de una sal disódica de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro (SPS), ácido de 3-mercapto-1-propanosulfónico, una sal sódica de 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfonato, una sal sódica de 3-[(amino-iminometil)tio]-1-propanosulfonato, una sal sódica de o-etilditiocarbonato-S-(3-sulfopropil)-éster, una sal sódica de ácido de 3-(benzotiazolil-2-mercapto)-propilsulfónico y una sal sódica de ácido etilenditiopropilsulfónico.

- 25 10. El método según la reivindicación 8, en donde el ingrediente B comprende al menos uno seleccionado de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol, un copolímero de polietilénpolipropileno, poliglicerina, polietilenglicol dimetil éter, hidroxietilencelulosa, alcohol polivinílico, éter poliglicol de ácido esteárico y éter poliglicol de alcohol esteárico.

11. El método según la reivindicación 8, en donde el ingrediente B tiene un peso molecular de 500 a 25.000.

- 30 12. El método según la reivindicación 8, en donde el ingrediente C comprende al menos uno seleccionado de 2-mercaptobenzotiazol (2MBT), ácido de 3-(benzotiazol-2-mercapto)-pirosulfúrico, 2-mercaptopiridina, 3-(5-mercapto-1H-tetrazol)bencenosulfonato, 2-mercaptobenzotiazol, dimetilpiridina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, pirimidina, piridazina, pirinolina, oxazol, tiazol, 1-metilimidazol, 1-bencilimidazol, 1-metil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-etil-4-metilimidazol, N-metilpirrol, N-etilpirrol, N-butilpirrol, N-metilpirrolina, N-etilpirrolina, N-butilpirrolina, purina, quinolina, isoquinolina, N-metilcarbazol, N-etilcarbazol y N-butilcarbazol.

- 35 13. El método según la reivindicación 8, que comprende además formar una película anticorrosiva (210; 220) sobre la capa de cobre (110).

14. El método según la reivindicación 13, la película anticorrosiva (210; 220) comprende al menos uno de cromo (Cr), un compuesto de silano o un compuesto de nitrógeno.

FIG. 1

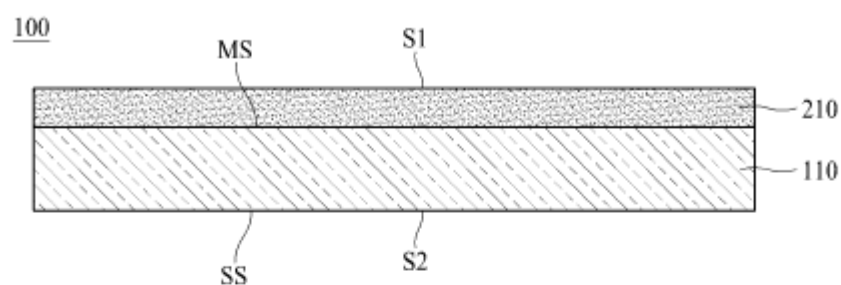


FIG. 2

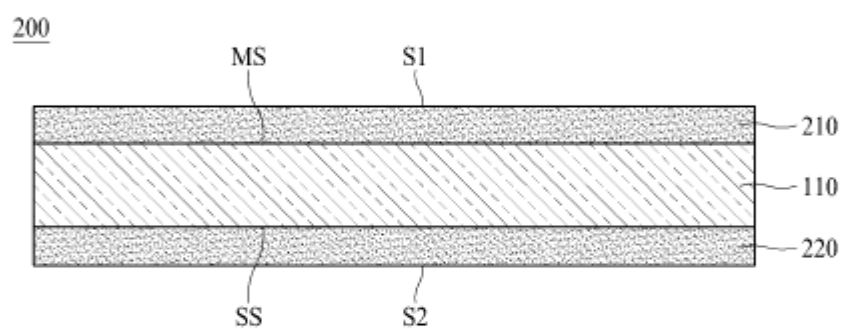


FIG. 3

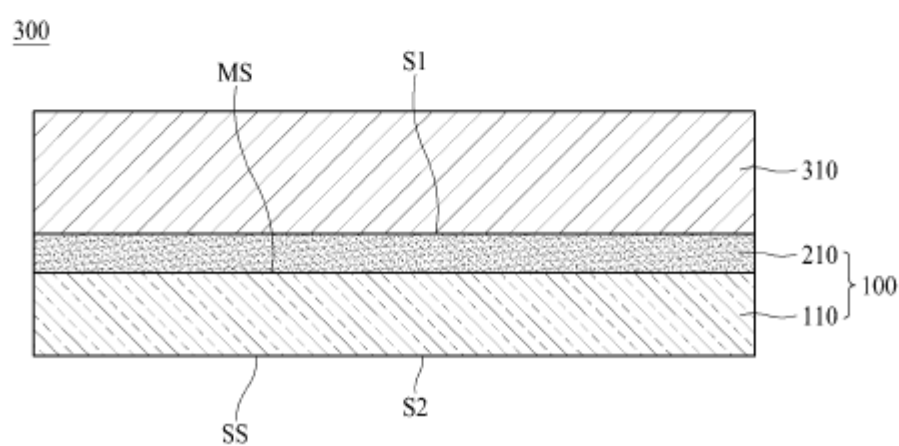


FIG. 4

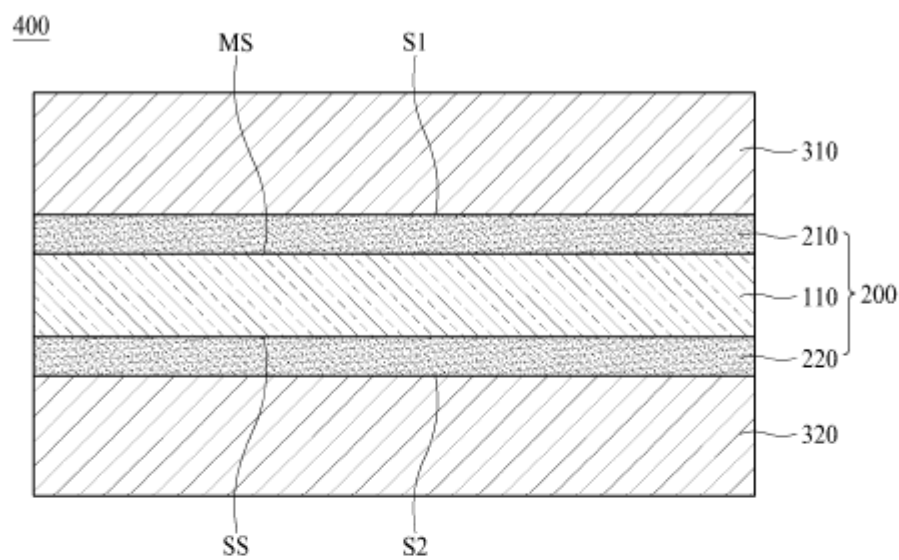


FIG. 5

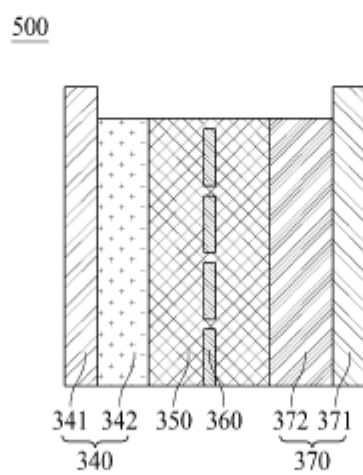


FIG. 6

600

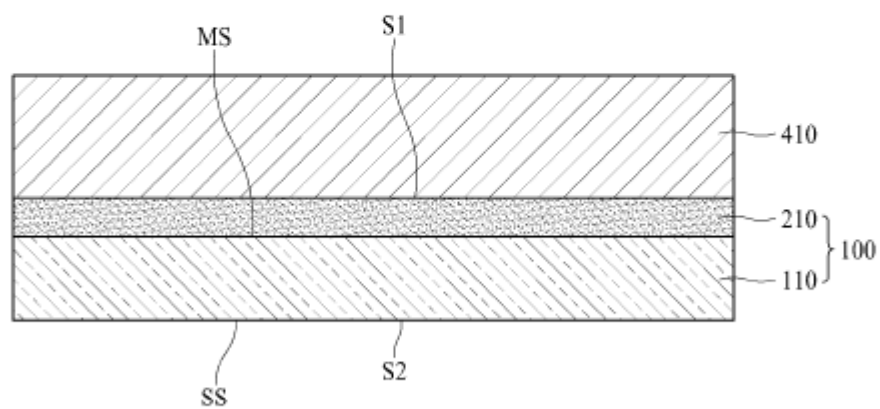


FIG. 7

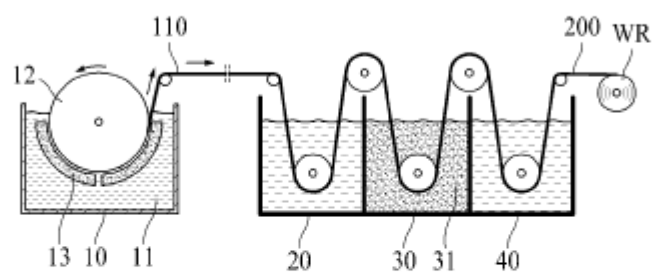


FIG. 8A

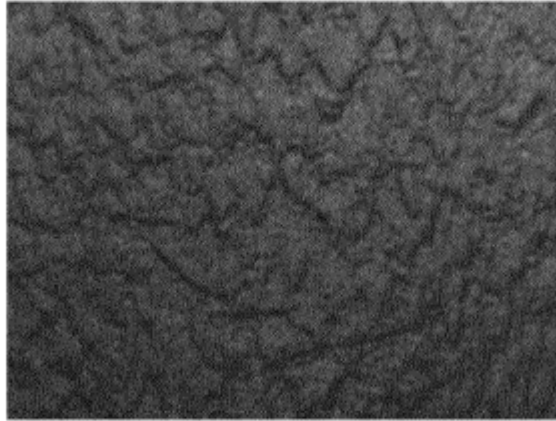


FIG. 8B



FIG. 9

