



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I623650 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：106131770

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 15 日

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

C25D3/38 (2006.01)

(30)優先權：2016/10/03 美國

15/284,011

(71)申請人：長春石油化學股份有限公司(中華民國) CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD. (TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：賴耀生 LAI, YAO SHENG (TW)；鄭桂森 CHENG, KUEI SEN (TW)；周瑞昌 CHOU, JUI CHANG (TW)

(74)代理人：鄭人文；潘柏均

(56)參考文獻：

TW 201317399A1

JP 2009-185384A

US 2013/0108887A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 34 頁

(54)名稱

具有均勻厚度的銅箔及其製造方法

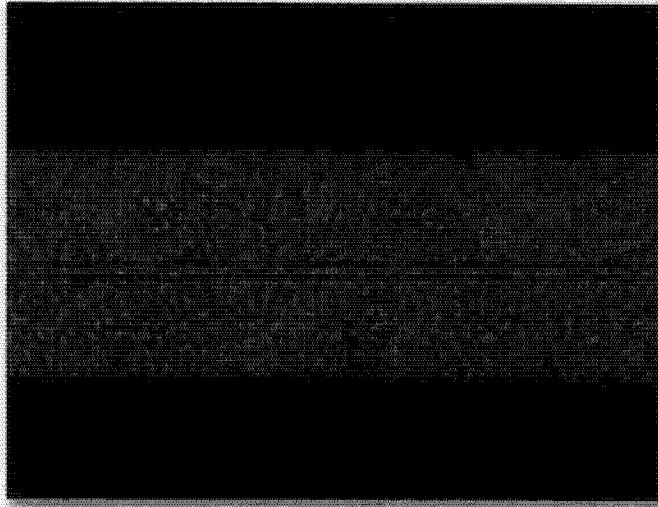
COPPER FOIL HAVING UNIFORM THICKNESS AND METHODS FOR MANUFACTURING THE COPPER FOIL

(57)摘要

本發明涉及一種具有均勻厚度之改良的電解銅箔及製造該電解銅箔的方法。該電解銅箔通常具有橫越於該電解銅箔的橫截面區域之 1 至 4 個界面線，及小於 2.0% 之重量偏差。本發明復涉及用於製造電解銅箔的方法，其包括添加一或多個絕緣遮罩於尺寸穩定陽極的表面上。該絕緣遮罩被切割以對應於該電解銅箔的變化區域，使得該絕緣遮罩產生對電沉積過程的干擾以平均該變化。

The present disclosure relates to an improved electrodeposited copper foil having uniform thickness and methods for manufacturing the electrodeposited copper foil. The electrodeposited copper foil typically has one to four interfacial lines through the cross-sectional area of the electrodeposited copper foil and a weight deviation less than 2.0%. The disclosure also relates to a process for making the electrodeposited copper foil that includes the addition of one or more insulative masks to the surface of a dimensionally stable anode. The insulative mask is cut to correspond to areas of variation in electrodeposited copper foil, such that the insulative mask causes interferences with the electrodeposition process to even out the variation.

指定代表圖：



第6圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有均勻厚度的銅箔及其製造方法

COPPER FOIL HAVING UNIFORM THICKNESS AND
METHODS FOR MANUFACTURING THE COPPER FOIL

【技術領域】

本發明涉及一種具有均勻厚度之改良的電解銅箔、以及製造該電解銅箔的方法。

【先前技術】

電解銅箔係應用於各種產品。舉例而言，其為印刷電路板不可或缺的一部分。雙面光澤銅箔塗覆有電極活性材料並用作鋰離子二次電池的負極板。因此，許多電子產品至少部分地仰賴電解銅箔。

一種典型用於製造電解銅箔之裝置係包括金屬陰極輥筒及不溶性尺寸穩定陽極(DSA)(亦稱為不溶性金屬陽極)，該金屬陰極輥筒係可旋轉並具有鏡面拋光表面。該不溶性金屬陽極係裝置於該金屬陰極輥筒約下半部分並圍繞該金屬陰極輥筒。電解銅箔之連續製造係藉由該裝置令銅電解液流動於該陰極輥筒和該陽極之間，並提供直流電於其中，以使銅電沉積於該陰極輥筒上，以及當得到預定厚度時自陰極輥筒上分離電解銅箔。

電解銅箔的厚度變化是由多個可變的製程參數決定。電解銅箔的生產效率，特別是超薄銅箔的生產效率，

係由於在加工過程中原箔的撕裂傾向而降低。當銅箔中出現厚度變化時，這個問題尤其嚴重。該銅箔的薄區域比厚區域脆弱，進一步而言，厚度的變化導致其它問題，例如，銅箔的捲曲和皺紋的形成(有時稱為伸長皺紋)。此外，在電池和電路板等的電子裝置中使用厚度變化大的銅箔，會由於劣化或故障而縮短這些裝置的壽命。

【發明內容】

本發明涉及一種具有均勻厚度之改良的電解銅箔、以及製造該電解銅箔的方法。如上所述，電解銅箔在部分浸沒於含銅電解液(例如硫酸銅/硫酸水溶液)中的旋轉圓柱形輥筒上製造。當輥筒旋轉時，在其外表面上鍍覆一銅層。然後將該銅層從輥筒連續地剝離並捲起。輥筒的表面和尺寸穩定陽極的表面不完全均勻。表面上的干擾可由例如不完全拋光及/或有機或無機污染的堆積引起。由於該干擾，銅在輥筒表面上的電沉積是不均勻的。因此，電解銅箔的厚度也不均勻。電沉積只發生在輥筒和尺寸穩定陽極導電的區域。因此，在受干擾而抑制導電性的區域中，銅將不會在該輥筒的表面上繼續形成(構建)。

進行電沉積以產生一測試銅箔。該測試銅箔係用來區分在電解銅箔中哪些沿著輥筒的區域產生較厚的區域以及哪些區域產生較薄的區域。測定該測試銅箔的厚度輪廓；厚度輪廓的示例如第 2 圖所示，點 A、B、C 及 D 太厚，而點 E 太薄。為了減少或消除厚度變化，切割一個或多個絕緣遮罩(或板)以對應於厚度輪廓。該厚度輪廓代表沿著該

輥筒幅方向的導電率和電鍍時間，並從而用作裁切一個或多個絕緣遮罩成型的參考指標。例如，第 2 圖中所示的厚度輪廓可用於構建第 3 圖中所示的絕緣遮罩。

第 3 圖中的絕緣遮罩在點 A、B、C 和 D 處較厚，在點 E 處較薄。該絕緣遮罩附接到該尺寸穩定陽極。遮罩較厚的部分將減少電鍍時間(造成干擾)，使得較少的銅沿著該輥筒的相應區域中電沉積。相反地，遮罩較薄的部分將允許更多的電鍍時間，因此在沿著該輥筒的相應區域中形成更多的銅。因此，該電解銅箔中的「峰」和「谷」(或變化)變得最小化或消除。

在一些實施例中，使用以逐步方式逐漸調整偏差的多個遮罩是有用的。使用多個遮罩會減少任何單個遮罩對沉積過程的總體影響。多個遮罩導致形成多個界面線。

界面線係在銅的兩個不同的晶粒之間的界面形成的一條線。該等不同的晶粒的產生，來自於該陰極輥筒及該尺寸穩定陽極之間的該絕緣遮罩所引起的干擾。每個絕緣遮罩會在該輥筒與該尺寸穩定陽極之間造成一個干擾。銅晶粒的生長會受到干擾，因此形成不同晶粒的層。在該電解銅箔中形成的界面線可藉由沿著該電解銅箔的橫向(TD)方向蝕刻該橫截面區域來觀察，如第 6 圖及第 7 圖所示。

本發明的電解銅箔通常具有 1 至 4 個界面線，其橫越於該電解銅箔的橫截面區域。此外，該電解銅箔通常具有小於 2.0% 的重量偏差。在一些情況下，該電解銅箔包括橫越於該電解銅箔的橫截面區域之 1 至 4 個界面線，重量偏

差小於 2.0%，具有 2 微米或以下的表面粗糙度(Rz)的沉積面，以及拉伸強度為 30 公斤力/平方毫米至 40 公斤力/平方毫米。

本發明復有關於用於製造電解銅箔的方法，其包括添加一或多個絕緣遮罩於尺寸穩定陽極的表面上。該一或多個絕緣遮罩被切割以對應於該電解銅箔的變化區域，使得該絕緣遮罩對電沉積過程產生干擾以平衡該變化。

本文所述之製造該電解銅箔的方法通常包括：在連接到負電荷的輓筒的至少一部分周圍提供硫酸銅電解液；將一個或多個絕緣遮罩定位在尺寸穩定陽極的表面上，以及對硫酸銅電解液進行電化學反應，從而獲得具有均勻厚度之改良的電解銅箔。

最後，本發明涉及包含本文所述的電解銅箔的電路板及負極(陽極)；電池(例如鋰離子二次電池)，其包括正極(陰極)、負極(該負極包括本文所述的電解銅箔)和電解液；以及包括該電池及/或該電路板的電子裝置。

【圖式簡單說明】

以下透過例示性之參考附圖說明本發明的實施方式，其中：

第 1 圖係顯示電解銅箔的典型製程；

第 2 圖係電解銅箔的厚度輪廓的實例；

第 3 圖係與第 2 圖之電解銅箔的厚度輪廓相對應的絕緣遮罩之輪廓；

第 4 圖係非水性電解液鋰離子二次電池之剖面圖；

第 5 圖係硬幣型鋰離子二次電池之剖面圖；

第 6 圖係界面線橫越之電解銅箔之剖面圖；以及

第 7 圖係界面線形成於電解銅箔之圖，可藉由沿著該電解銅箔的橫向(TD)方向蝕刻該橫截面區域來觀察界面線。

咸知，本發明的各種實施態樣不應限於上述圖式示意之設置與手段。

【實施方式】

本發明的電解銅箔包括橫越於該電解銅箔的橫截面區域的 1 至 4 個界面線，及小於 2.0%之重量偏差。於一些實施例中，該電解銅箔具有重量偏差小於 1.9、1.8、1.7、1.6、1.5、1.4、1.3、1.2、1.1、或 1.0%。因此，該重量偏差可能係自 1.0 至 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、或 2.0%；或自 1.2 至 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、或 2.0 %；或自 1.4 至 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、或 2.0%；或自約 1.4 至約 1.6%。

該電解銅箔具有輓筒側和沈積側。與鈦輓筒的表面接觸的電解銅箔的一側稱為「輓筒側」，而該電解銅箔之相反側被稱為「沉積面(該電解銅箔與銅電解液接觸的表面)」。該電解銅箔的沉積面可以具有特定的粗糙度，粗糙度係表面紋理的一個要素，其係由一實際表面與其理想形式之正交向量方向上的偏差進行定量。若偏差大，則該表面為粗糙；若偏差小，則該表面為平滑。

粗糙度通常以 Ra 或 Rz 值表達，Ra(算術平均粗糙度)係定義為測量長度上中心線到粗糙度曲線之所有絕對距離

的算術平均值， R_z (十點平均粗糙度)係定義為測量長度上 5 個連續取樣長度之最大峰谷高度的平均值，該值約相當於從微切片技術測定的曲線值。對於高頻電性性能中最常使用的測量為 R_q 值，這亦被認為是掃描區域中峰谷測量的均方根(RMS)。咸知，銅表面的粗糙度係用物理探針方法測量，該方法為公眾所習知之試驗方法，但由於探針針頭觸及谷深的限制，其可能呈現較為平滑的曲線。還有通常被視為更精確的雷射表面輪廓儀測量方法，然而仍可考量多種不同的技術及方法。

通常，該銅箔的沉積面具有 2 微米或更小的表面粗糙度(R_z)。在一些情況下，該銅箔的沉積面具有 1.9、1.8、1.7、1.6、1.5 微米或更小的表面粗糙度(R_z)。例如，表面粗糙度(R_z)可以係自 0.5 至 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 微米；或自 0.8 至 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 微米；或自 1 至 1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 微米；或自 1.2 至 1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 微米；或自 1.4 至 1.6、1.7、1.8、1.9 或 2 微米；或自 1.4 至 1.9 微米；或自約 1.43 至約 1.93 微米。

電解銅箔的厚度均勻性及電解銅箔的製造過程影響其拉伸強度，拉伸強度是指當材料被延展或拉伸至故障或斷裂前能夠承受的最大應力。拉伸強度不同於抗壓強度，其數值亦相當不同。伸長率及拉伸強度係使用 IPC-TM-650 進行測量，而粗糙度係使用 JIS B 0601-1994 進行測量。

通常，本發明的電解銅箔的拉伸強度具有 30 公斤力/平方毫米(kgf/mm²)至 40 公斤力/平方毫米的拉伸強度。在

一些實施例，該拉伸強度可以大於 30 公斤力/平方毫米且小於 40 公斤力/平方毫米，例如，自 32 公斤力/平方毫米至 40 公斤力/平方毫米，或自 30 公斤力/平方毫米至 38 公斤力/平方毫米。此外，該拉伸強度可以係 32 公斤力/平方毫米至 40 公斤力/平方毫米，或者這二個值之間的任何整數。

本發明係有關於負極，其包括負極集電體上的負極活性物質，其中該負極集電體包含所述之電解銅箔。通常，該負極活性物質層包括碳材料。舉例而言，該碳材料可以係選自非石墨化碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃狀碳、碳纖維、活性碳及碳黑之所組成群組。此外，該負極活性物質層可包含導電材料、黏著劑及非水性溶液。舉例而言，黏著劑可以是，例如，聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚醯亞胺(PI)或其組合；非水性溶劑可以是，例如，1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

本發明進一步係關於鋰離子二次電池，其包括正極、如上所述之負極、介於正極與負極之間的隔離膜及電解液。該正極可包含複合鋰氧化物。該鋰離子二次電池可應用於電子裝置，例如電源工具、電動車輛、行動電話、平板電腦、或便攜式電子裝置。

本發明的電解銅箔可用於電池、包含電池的電子裝置、及/或電子裝置本身(而非用於電池)。例如，該電解銅箔可以應用於電子裝置，例如電源工具、汽車、包含電動汽車的電動運載工具、行動電話、平板電腦、其他便攜式

電子裝置等。

本發明的電解銅箔還可用於製造印刷電路板(PCB)。PCB 使用導電軌道、焊盤及由層壓到非導電基板上的銅片蝕刻的其它特徵來機械地支撐並電連接電子組件。該組件(例如，電容器、電阻器或主動元件)通常焊接在 PCB 上。進階 PCB 可以包含嵌入在基板中的組件。PCB 可以是單面(一個銅層)、雙面(兩個銅層)或多層(外層和內層)。不同層上的導體與通孔連接。多層 PCB 允許更高的元件密度。

本發明之電解銅箔可藉由使用一或多個絕緣遮罩或板以電沉積製程來製造。舉例而言，該製程可以包括如下所述一或多個步驟：

- 在連接到負電荷的輓筒之至少一部分周圍提供硫酸銅電解液；
- 電沉積一測試銅箔並測定其厚度輪廓；
- 製備對應於所述厚度輪廓的一個或多個絕緣遮罩；
- 將一個或多個絕緣遮罩定位在尺寸穩定陽極的表面上；
- 在硫酸銅電解液中進行電化學反應，以獲得如本發明所述的電解銅箔；
- 從該輓筒剝離該電解銅箔；以及
- 將該電解銅箔捲繞成捲。

輓筒的至少一部分周圍的硫酸銅電解液可為所屬技術領域中所習知的標準、公知的硫酸銅電解液。通常，於硫酸銅電解液中加入有機添加劑(例如，低分子量的凝膠

(如明膠)、羥乙基纖維素(HEC)或聚乙二醇(PEG))或具有細晶化效果的含硫化合物(例如 3-巰基-1-丙烷磺酸鈉(MPS)、聚二硫二丙烷磺酸鈉(SPS))以改變電解銅箔的結晶相。

第 1 圖係顯示電解銅箔的典型製造流程，該銅箔係於電解浴 2 中電沉積於陰極輥筒 1；隨後，該電解銅箔 3 通過一系列導輥 4。最後，該電解銅箔成卷 5。該測試銅箔可以這種方式產生。在一些情況下，也可以包括後電沉積處理，例如，可施以粗化粒子層、防銹、金屬或金屬合金電鍍或有機處理，該電解銅箔可以被切割或切片，及/或進一步以負極活性物質處理。

測試銅箔的厚度輪廓可以使用 X 射線厚度計(Futech Accurex，型號：PRF7X)測定。

厚度輪廓之示例如第 2 圖所示，點 A、B、C 和 D 表示該電解銅箔太厚的區域，點 E 表示該電解銅箔太薄的區域。為了減少或消除厚度偏差，一個或多個絕緣遮罩(或多個板)被切割以對應於厚度輪廓(因為厚度輪廓是沿著該輥筒幅方向的導電率和電鍍時間所表示)，例如，對應於第 2 圖的厚度輪廓的絕緣遮罩示意於第 3 圖中。該絕緣遮罩在點 A、B、C 和 D 處較厚，在點 E 處較薄。遮罩的較厚部分減少了沿著該輥筒的區域中的電鍍時間(造成干擾)，使得較少的銅電沉積於這些區域。相反地，遮罩的較薄部分將允許更多的電鍍時間，因此在沿著該輥筒的這些區域中形成更多的銅。因此，銅箔中的「峰」和「谷」(或變化)

被最小化或消除。一個或多個絕緣遮罩可以由例如 T_g (玻璃轉移溫度)超過 45°C 的聚合物製成，該聚合物為例如，聚醯胺、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚 2-甲基丙烯酸甲酯、對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醯亞胺、液晶聚合物、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚乳酸、聚砒、聚醚砒、聚醚醯亞胺、聚醯胺-醯亞胺及聚丙烯腈，但不限於上述材料。

使用鏤鋸切割尺寸為 1380 毫米(寬) $\times$ 200 毫米(長) $\times$ 1 毫米(厚)的標準絕緣材料以對應於該測試銅箔的厚度輪廓。

將一個或多個絕緣遮罩置於尺寸穩定陽極的表面上。在一些情況下，一個或多個絕緣遮罩覆蓋該尺寸穩定陽極的 3%至 20%。如果該絕緣遮罩覆蓋的面積太小，該絕緣遮罩的影響不足以對該電解銅箔的厚度進行顯著調整。另一方面，若一個或多個絕緣遮罩覆蓋該尺寸穩定陽極太多區域，則由於較低的導電面積(電流密度=(電流/陽極的導電面積))而導致較高的電流密度，較高的電流密度導致較高的表面粗糙度。

絕緣遮罩的數量對應於界面線的數量。雖然多個遮罩可以有效地改善該電解銅箔的厚度偏差，但太多的界面線可能影響該電解銅箔的強度，從而降低拉伸強度。因此，遮罩的數量(以及所致界面線的數量)通常係自 1 至 4，但在一些情況下，可以包括多於 4，例如，遮罩的數量(以及所致界面線的數量)可以係自 1 至 8，或自 1 至 5、6 或 7。

如上所述，該電解銅箔係特別適用於用作負極集電體。通常，銅箔在一側或兩側塗覆有負極活性材料(或僅為「活性材料」)。活性材料可以在負極集電體上或周圍形成一層或多層，並且通常包含碳材料。在這種情況下，有時將活性物質稱為「碳質材料」。負極集電體適合用於鋰離子二次電池。這些電池通常包括能夠嵌入和嵌出鋰離子的正極(陰極)及負極(陽極)、在正極和負極之間的隔離膜、及電解液。

關於可併入本發明的電解銅箔的二次電池的結構或類型，沒有特別的限制，且該二次電池可以是包含透過隔離膜堆疊的負極和正極之堆疊型或是包含螺旋捲繞在一起的連續電極和隔離膜之螺旋捲繞型。關於該二次電池的形式，並沒有特別的限制，而該二次電池可為廣泛用於筆記型個人電腦(PC)等之圓柱型二次電池、用於行動電話之矩形型(矩形圓柱型)二次電池、鈕扣型二次電池或硬幣型二次電池。就用於二次電池中之封裝材料而言，可以使用典型的鋁罐、不銹鋼罐、複層膜等。

第 4 圖顯示圓柱型二次電池的剖面結構。在具有實質上中空的圓柱狀電池罐 10 中，提供一個藉由將帶狀正極 22 和負極 23 與兩者間的隔離膜 24 捲繞而得的捲繞電極體 21。電池罐 10 係由例如鍍鎳(Ni)之鐵(Fe)所製造。電池罐 10 的一端係封閉的，另一端係開放的。一對絕緣板 11 和 12 係垂直放置於捲繞電極體的周圍表面，以夾住捲繞電極體 21。

電池蓋 13 以及設置在電池蓋 13 內側的安全閥機構 15 與 PTC(正溫度係數(positive temperature coefficient))裝置 16 皆連接到電池罐 10 的開放端，藉由墊片 17 填隙，使電池罐 10 係密封的。電池蓋 13 是由例如類似該電池罐 10 的材料所製成，該安全閥機構 15 係藉由 PTC 裝置 16 而被電連接到電池蓋 13。當內部短路發生或由於外部加熱或類似狀況造成電池的內部壓力增大到預定值以上，盤板 14 會上下顛倒，從而斷開電池蓋 13 和捲繞電極體 21 間之電連接。當溫度升高，該 PTC 裝置 16 係由增加電阻值來限制電流，從而防止異常升溫引起的大電流。該 PTC 裝置 16 係由例如鈦酸鋇系半導體陶瓷混合導電粒子和聚合物材料所製。該墊片 17 係由例如絕緣材料製造，並將瀝青施加於其上。

捲繞電極體 21 係纏繞，舉例而言，以中心軸 25 為中心。鋁(Al)製之正極導柄 26 係連接到正極 22，及鎳(Ni)製之負極導柄 27 係連接到負極 23。該正極導柄 26 藉由焊接到安全閥機構 15 來電連接到電池蓋 13，而負極導柄 27 藉由焊接來電連接到電池罐 10。

正極 22 係由例如正極混合物層及正極集電體層所組成，該結構為正極混合物層設置在正極集電體層之一側或兩側上。正極集電體層係由例如鋁箔、鎳箔或不銹鋼箔等金屬箔所製。正極混合物層含有例如下文中描述之含錳的複合氧化物和含鎳的複合氧化物，且視需要地進一步含有石墨等導電材料及聚偏二氟乙烯等黏著劑。

負極 23 具有一結構，其中，舉例而言，如同正極 22，

負極混合物層係設置在負極集電體層之一或兩側上。負極集電層係由本發明的銅箔所形成。以鋰金屬電位作為基準，該負極能夠在例如 2 V 以下的電位下嵌入或嵌出鋰。

對於能夠嵌入和嵌出鋰的負極的材料實例為能夠與鋰形成合金或化合物的金屬或半導體、以及該等合金與化合物。這些材料係優選的，因為能夠獲得優異的電容。該金屬、該半導體及其合金和化合物的實例為鎂(Mg)、硼(B)、鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)、矽(Si)、鍺(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、砷(As)、銻(Sb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、銀(Ag)、鋅(Zn)、鈦(Hf)、鋯(Zr)、釔(Y)及其合金與化合物。其它能與鋰形成合金及化合物之金屬及半導體的化合物的實例係含有至少一種非金屬元素和一種除碳(C)之外的 4B 族元素。

能夠嵌入和嵌出鋰的負極的材料實例係碳材料、金屬氧化物和聚合物化合物。最佳係碳材料，因為這些材料可以得到優異的循環特性。碳材料的實例有非石墨碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃狀碳、高聚物煅燒材料、碳纖維、活性碳和炭黑。焦炭包括瀝青焦炭、針狀焦炭和石油焦炭。高聚物煅燒材料係藉由於適當溫度燒製酚醛樹脂或呋喃樹脂等高聚合材料以便被碳酸化而得到的材料。金屬氧化物的實例係氧化鐵、氧化釔和氧化鋁，而高聚合材料的實例係聚乙炔和聚吡咯。

隔離膜 24 係舉例由如聚丙烯或聚乙烯之聚烯烴系材料製成的多孔膜、或由如陶瓷不織布之無機材料製成的多孔膜所構成，亦可使用其中兩種或多種多孔膜堆疊的結構。

隔離膜 24 浸漬於液態電解質，藉由溶解例如鋰鹽在溶劑中作為電解質鹽而得到該電解質。適當的非水性溶劑的實例係碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈酯 (ester propionitrile)、苯甲醚酯、乙酸酯、丁酸酯及丙酸酯。可單獨使用這些非水性溶劑，或混合使用兩種或更多種非水性溶劑。

鋰鹽的實例係 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 及 LiBr ，可單獨使用該材料，或混合使用兩種或更多種鋰鹽。

當二次電池充電時，舉例而言，鋰離子從正極 22 被嵌出並經過浸有隔離膜 24 之電解質而嵌入負極 23 中。當二次電池放電時，舉例而言，鋰離子從負極 23 嵌出並經過浸有隔離膜 24 之電解質而嵌入正極 22 中。正極 22 上形成包含該第一元素之含錳複合氧化物和包含第二元素之含鎳複合氧化物，以使電池即使保存在高溫下後也可維持其電池容量，從而獲得高的容量保持率。此外，當在高電位截止條件下(例如，3.3 伏特)進行高負載放電，可得到大的放電量。

第 5 圖係表示硬幣型鋰離子二次電池的剖面圖。該二次電池 50 包含容置於封裝杯 34 之負極 31 及容納於封裝罐 35 之正極 32，其通過隔離膜 33 堆疊。封裝杯 34 和封裝罐

35 的邊緣藉由填隙絕緣密封墊 36 以封閉電池。每個封裝杯 34 和封裝罐 35 係由金屬製成，如不銹鋼或鋁(Al)。

該負極集電體 31a 包括本發明的銅箔，該銅箔係能夠與負極活性物質層 31b 一起形成合金。在這種情況下，合金的形成改善了負極活性物質層 31b 和負極集電體 31a 間之附著，因此，該負極活性物質能防止充電或放電過程由於膨脹或收縮之間引起的微粉化(finely divided)，從而防止負極活性物質層 31b 自負極集電體 31a 剝離。此外，可以得到改善負極 31 的電子傳導的優點。

該負極集電體 31a 可以由單層或多層銅箔製成。當負極集電體係由多層製成時，係以該與負極活性物質層 31b 接觸的層是由能與矽一起形成合金的金屬材料製成以及其它層是由不與鋰一起形成介金屬化合物的金屬材料製成為佳。

該負極集電體 31a 之待形成負極活性物質層 31b 之表面可以被粗糙化。負極活性物質層 31b 包含選自矽單質及其化合物以及錫單質及其化合物中的至少一者作為負極活性物質，而以含有矽為特佳。矽具有與鋰離子一起形成合金之優異能力及從合金鋰提取鋰離子的優異能力，而且，當矽用於形成鋰離子二次電池，可以實現具有大能量密度的二次電池。矽可包含在任何形式的單質、合金、化合物及其混合物之中。

該負極活性物質層 31b 可以是具有厚度為約 70 到 80 微米的塗層類型，或是具有厚度為約 5 至 6 微米的薄膜類

型。

塗層類型的負極活性物質層 31b 係形成在負極集電體 31a 上，並由矽單質及其化合物以及錫單質及其化合物中的至少一者所製成的負極活性物質細顆粒、及視需要的碳材料等的導體及聚醯亞胺或聚氟乙烯等的黏著劑所製成。薄膜類型的負極活性物質層 31b 係形成在負極集電體 31a 上，並由矽單質及其化合物以及錫單質及其化合物中的至少一者製成的負極活性物質 31b 所製成。

負極活性物質層 31b 可含有氧作為構成元素。氧可以抑制負極活性物質層 31b 的膨脹與收縮，並防止放電容量的降低。其可能的原因係至少一部分包含在負極活性物質層 31b 的氧與矽鍵結，且該矽鍵結可以以一氧化矽或二氧化矽的形式存在，或者是以另一亞穩狀態(metastable state)存在。在一些情況下，負極活性物質層 31b 的氧含量在 3 至 45 原子%的範圍內。負極活性物質層 31b 可含有矽及氧以外的至少一種構成元素。這些元素之實例包含鈷(Co)、鐵(Fe)、錫(Sn)、鎳(Ni)、銅(Cu)、錳(Mn)、鋅(Zn)、銦(In)、銀(Ag)、鈦(Ti)、鍺(Ge)、鉍(Bi)、銻(Sb)及鉻(Cr)。

正極 32 包含正極集電體 32a 以及形成在正極集電體 32a 上的正極活性物質層 32b，該正極集電體 32a 通常係由金屬材料製成，諸如鋁、鎳或不銹鋼。正極活性物質層 32b 可包含，例如，能夠在該充電過程中嵌出鋰離子及在放電過程中嵌入鋰離子之至少一種材料、及視需要的導體(如碳材料)、及黏著劑(如聚偏二氟乙烯)作為正極活性物質。

作為能夠嵌出和嵌入鋰離子的材料，較佳為鋰-過渡金屬複合氧化物，其包括鋰和過渡金屬元素 M，且以例如通式： Li_xMO_2 所示。當鋰-過渡金屬複合氧化物係用在鋰離子二次電池時，氧化物可以產生高電動勢，並具有高密度，因此可以進一步提高二次電池的容量。上述式中，M 表示至少一種過渡金屬元素，較佳地，例如，至少一種選自鈷和鎳之元素，並且 x 取決於電池的充電狀態(或放電狀態)，且通常該值的範圍為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 。該鋰-過渡金屬複合氧化物的具體實例包括 LiCoO_2 和 LiNiO_2 。

當顆粒狀鋰-過渡金屬複合氧化物用作正極活性物質時，無論係可以原樣使用粉末狀或至少部分係顆粒狀的鋰-過渡金屬複合氧化物，可能已經形成一表面層係包含至少一個選自具有一種與該鋰-過渡金屬複合氧化物之組成物不同的氧化物、鹵化物、磷酸鹽及硫酸鹽所組成的群組。在後者的情況下，可改善其穩定性，從而能夠更可靠地抑制放電容量的降低。在這種情況下，表面層的組成元素和鋰-過渡金屬複合氧化物的組成元素可擴散進入彼此。

該正極活性物質層 32b 可包含選自屬於元素週期表第 2 族、第 3 族或第 4 族之單質及化合物所組成群組的至少一者。該屬於第二族之元素之實例包含鎂(Mg)、鈣(Ca)和銦(Sr)，該屬於第三族之元素之實例包含釷(Sc)和釔(Y)，該屬於第四族之元素之實例包含鈦(Ti)和鋯(Zr)。上述元素可以固體溶液的形式存在於正極活性物質或以單質或化合物的形式存在於正極活性物質的晶粒邊界。

隔離膜 33 分隔正極 32 及負極 31，並防止由於這些電極接觸造成的電流短路，並允許鋰離子通過。作為隔離膜 33 的材料，例如，具有數個微孔的微孔聚乙烯或聚丙烯薄膜係合適的。

電解液包括，例如溶劑和溶解在該溶劑中的電解質鹽，視需要也可以含有添加劑。在電解液中使用的溶劑的實例包括非水性溶劑，舉例而言，環狀碳酸酯，如 1,3-二氧戊環-2-酮(碳酸乙烯酯；EC)及 4-甲基-1,3-二氧戊環-2-酮(碳酸丙烯酯；PC)；及鏈狀碳酸酯，如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)。這些溶劑可以單獨使用，但以組合使用兩種或多種溶劑為佳。例如，當組合使用高介電常數的溶劑(如碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯)和低黏度溶劑(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯)時，可達到電解質鹽之高溶解能力和高離子傳導。該溶劑可以含有磺內酯(sultone)。

電解液可以原樣使用或以具有電解液之聚合物化合物所製之所謂凝膠電解質的形式使用。在上述後者情況下，隔離膜 33 可浸漬於電解質，或電解質可以設置在隔離膜 33 和負極 31 或正極 32 之間的層的形式存在。較佳的聚合物材料係例如含偏二氟乙烯之聚合物，它具有高氧化還原穩定性。作為聚合物化合物，較佳的係由聚合性化合物聚合而成的化合物。聚合性化合物的實例包括單官能丙烯酸酯，如丙烯酸酯；單官能甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸酯；多官能丙烯酸酯，如二丙烯酸酯和三丙烯酸酯；多官

能甲基丙烯酸酯，如二甲基丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯；丙烯腈；和甲基丙烯腈，其中較佳的係容易聚合並具有高聚合性化合物反應性之具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基之酯。

第 6 圖係具有界面線橫越的電解銅箔的剖面圖，第 7 圖係顯示係該界面線形成於該電解銅箔之圖，界面線係藉由沿著該電解銅箔的橫向(TD)方向蝕刻該橫截面區域來觀察。

實施例

將銅線溶解在 50 重量%的硫酸水溶液以製備含 320 克/升(g/l)的硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和 100 克/升的硫酸的硫酸銅電解液。於每升的硫酸銅電解液中加入 5.31 毫克(mg)的明膠(2CP：廣榮化學工業股份有限公司)、2.89 毫克的 3-巰基-1-丙烷磺酸鈉(MPS：HOPAX 公司)、0.21 毫克的硫脲(Chem-Lab)、以及 25 毫克的氯離子。隨後，在 45°C 的液溫和 34 安培/平方分米(A/dm^2)的電流密度製備厚度為 12 微米之電解銅箔。

隨後，該電解銅箔之厚度輪廓係藉由 X 射線厚度計(Futech Accurex，型號：PRF7X)測定。

爾後，多種不同尺寸的絕緣遮罩係切割成對應上述該厚度輪廓，該絕緣遮罩係由聚氯乙烯製成，具有 1380 毫米(寬) $\times$ 200 毫米(長) $\times$ 1 毫米(厚)的標準尺寸，並使用鏤鋸切割成對應該測試銅箔之厚度輪廓。

使用各種尺寸及數量的遮罩重複上述電沉積製程，以產生各種電解銅箔，將結果示於下表中。

	遮罩面積 /陽極面積 (%)	絕緣遮 罩板 之數量	重量 偏差 (%)	沉積面之 粗糙度 (Rz) (微米)	拉伸強度 (公斤力/ 平方毫米)	界面線 之數量
實施例 1	6	1	1.4	1.43	40.6	1
實施例 2	6	2	1.5	1.45	37.5	2
實施例 3	9	2	1.8	1.62	38.1	2
實施例 4	9	3	1.6	1.64	36.2	3
實施例 5	12	3	1.7	1.91	35.7	3
實施例 6	12	4	1.5	1.93	33.4	4
比較例 1	0	0	4.1	1.38	41.3	0
比較例 2	3	1	3.5	1.39	40.5	1
比較例 3	3	2	3.3	1.37	38.9	2
比較例 4	15	1	1.8	2.05	40.9	1
比較例 5	15	6	3.7	2.13	27.8	6
比較例 6	18	3	1.9	2.25	35.5	3
比較例 7	18	5	3.3	2.28	29.3	5

測量方法

重量偏差：該電解銅箔被切割成 50 毫米×50 毫米(長×寬)的小片。使用微量天平(Mettler Toledo International Inc. 製造的 AG-204 型)測量該測試片。對於每個測試片，將讀

數的重量值乘以 400 以獲得面積重量(克/平方米(g/m^2))。重量偏差定義為((最大面積重量-最小面積重量)/平均面積重量) $\times 100$ 。

$$\text{重量偏差 (\%)} = \frac{\text{最大面積重量 } (\text{g/m}^2) - \text{最小面積重量 } (\text{g/m}^2)}{\text{平均面積重量 } (\text{g/m}^2)} \times 100$$

拉伸強度：拉伸強度係藉由 IPC-TM-650 進行測量，切割電解銅箔以獲得 100 毫米 $\times$ 12.7 毫米(長 $\times$ 寬)尺寸的測試樣品。測試樣品係於室溫(約 25°C)下在 50 毫米的夾頭距離及 50 毫米/分鐘的十字頭速度(crosshead speed)的條件下使用島津股份有限公司(Shimadzu Corporation)型號為 AG-I 之試驗機測量。

粗糙度：粗糙度係根據 JIS B 0601-1994 並使用 Kosaka Laboratory 股份有限公司製的 α 型表面粗糙度測量儀(型號：SE 1700)進行測量。該測量結果係顯示 10 點的平均值。

界面線：將電解銅箔的試樣固定於環氧樹脂上。使用 Al_2O_3 磨料拋光橫截面區域。將 10 毫升的 25% NH_4OH 溶液與 4 毫升的 30% H_2O_2 溶液混合以製備顯影劑組成物。該顯影劑組成物用於輕輕潤濕樣品的橫截面區域的表面。用顯微鏡識別界面線的總數。

上述實施例僅用於說明本發明原理和其效果，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權利保護範圍係由所附之申請專利範圍所定義。只要不影響本發明之效果及實施目的，應涵蓋於本文

揭露之技術內容中。

術語「一」和「該」應理解為涵蓋複數及單數。

表述「至少一個」係指一個或多個，藉以表達包括各個組分及其混合/組合。

術語「約」所指為數值時，係特別指可以四捨五入的測量值。例如，「約 1.5」係 1.45 至 1.54。無論術語「約」是否與任何特定值結合(或不存在)闡述於本文中，本文所闡述的所有數值可以經或未經術語「約」修飾。

本文所有範圍和值都係包含及可合併的。關於實施例，落在本文中所述的範圍內之任何數值或點，可以作為最小值或最大值以導出下位範圍等。

【符號說明】

- 1 陰極輥筒
- 2 電解浴
- 3 電解銅箔
- 4 導輥
- 5 銅箔成卷
- 10 電池罐
- 11, 12 絕緣板
- 13 電池蓋
- 14 盤板
- 15 安全閥機構
- 16 PTC 裝置
- 17 墊片

21	電 極 體
22, 32	正 極
23, 31	負 極
24, 33	隔 離 膜
25	中 心 軸
26	正 極 導 柄
27	負 極 導 柄
31a	負 極 集 電 體
31b	負 極 活 性 物 質 層
32a	正 極 集 電 體
32b	正 極 活 性 物 質 層
34	封 裝 杯
35	封 裝 罐
36	絕 緣 密 封 墊
50	二 次 電 池
A, B, C, D, E	點

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：106131770

※ 申請日：106/09/15

※ I P C 分類：C25D 1/04 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01)**【發明名稱】(中文/英文)**

具有均勻厚度的銅箔及其製造方法

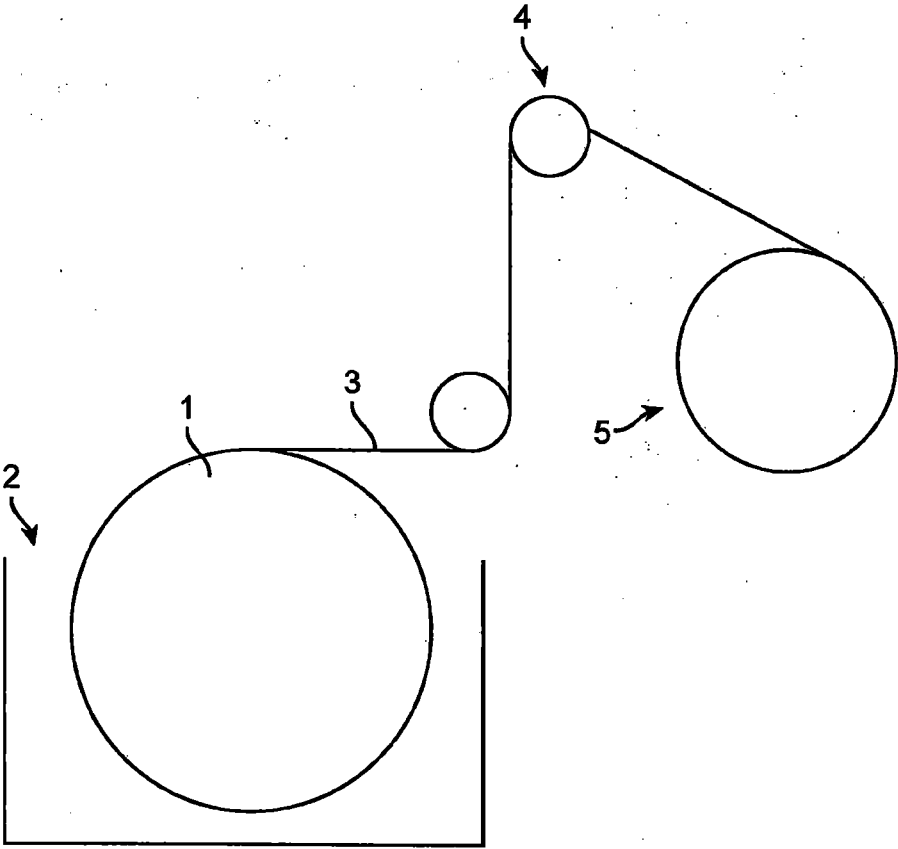
COPPER FOIL HAVING UNIFORM THICKNESS AND
METHODS FOR MANUFACTURING THE COPPER FOIL**【中文】**

本發明涉及一種具有均勻厚度之改良的電解銅箔及製造該電解銅箔的方法。該電解銅箔通常具有橫越於該電解銅箔的橫截面區域之 1 至 4 個界面線，及小於 2.0% 之重量偏差。本發明復涉及用於製造電解銅箔的方法，其包括添加一或多個絕緣遮罩於尺寸穩定陽極的表面上。該絕緣遮罩被切割以對應於該電解銅箔的變化區域，使得該絕緣遮罩產生對電沉積過程的干擾以平均該變化。

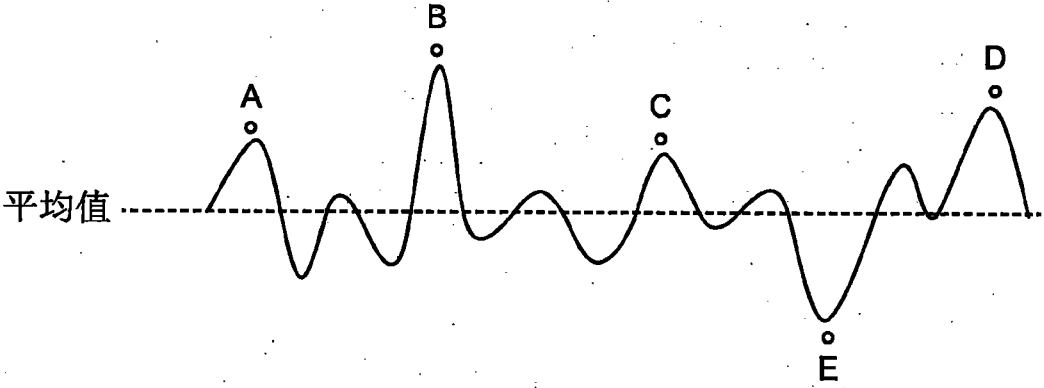
【英文】

The present disclosure relates to an improved electrodeposited copper foil having uniform thickness and methods for manufacturing the electrodeposited copper foil. The electrodeposited copper foil typically has one to four interfacial lines through the cross-sectional area of the electrodeposited copper foil and a weight deviation less than 2.0%. The disclosure also relates to a process for making the electrodeposited copper foil that includes the addition of one or more insulative masks to the surface of a dimensionally stable anode. The insulative mask is cut to correspond to areas of variation in electrodeposited copper foil, such that the insulative mask causes interferences with the electrodeposition process to even out the variation.

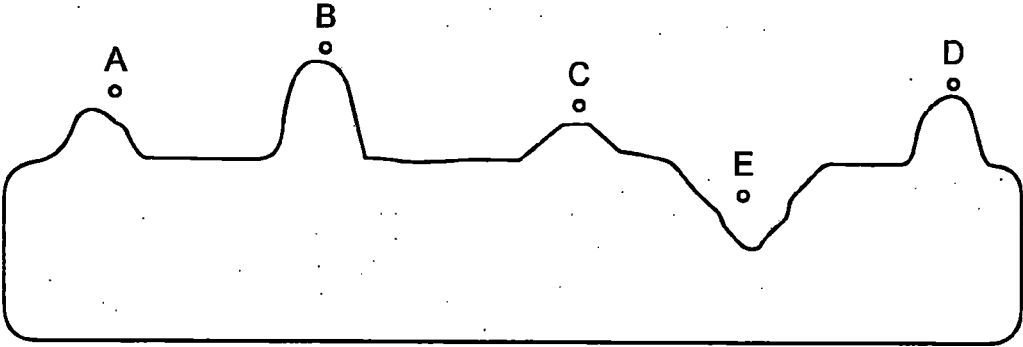
圖式



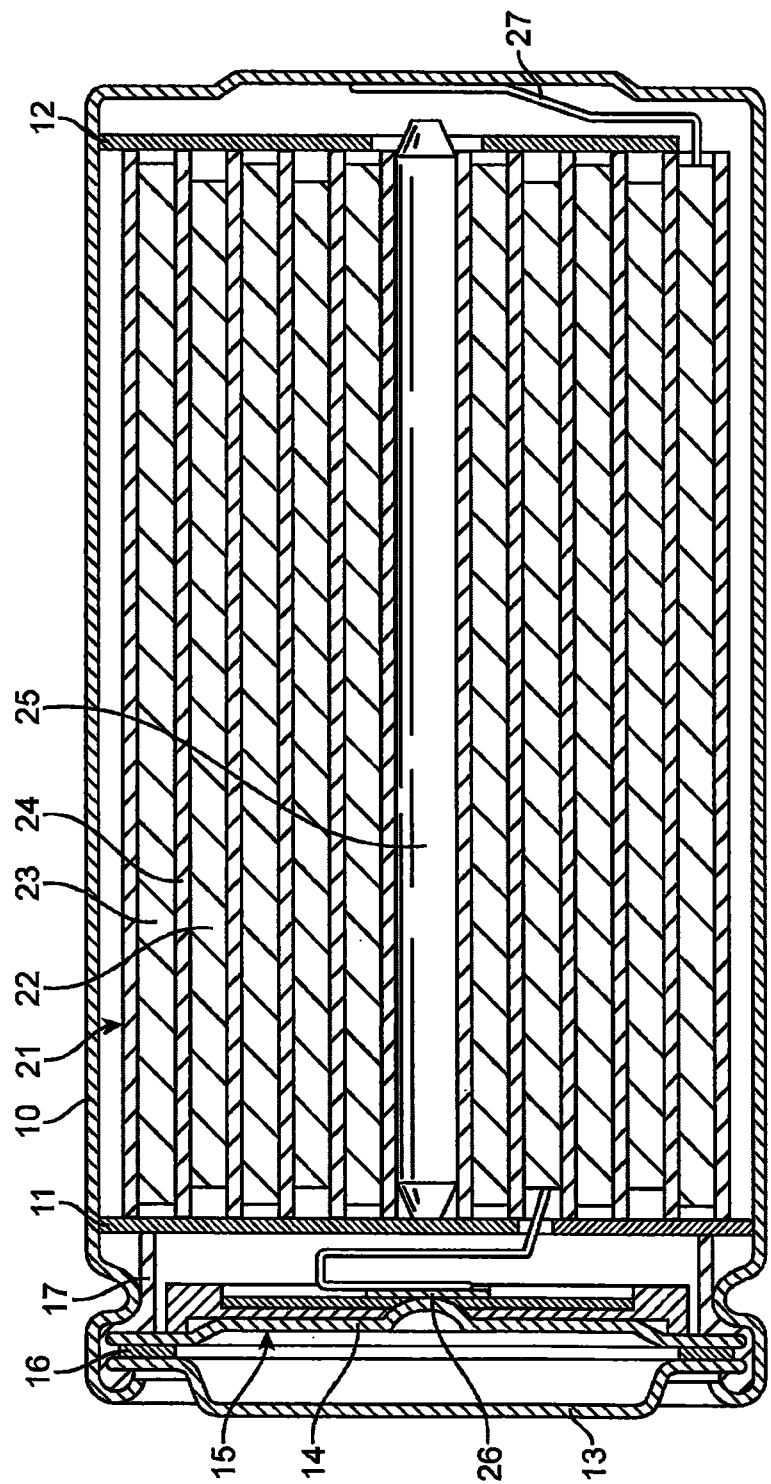
第1圖



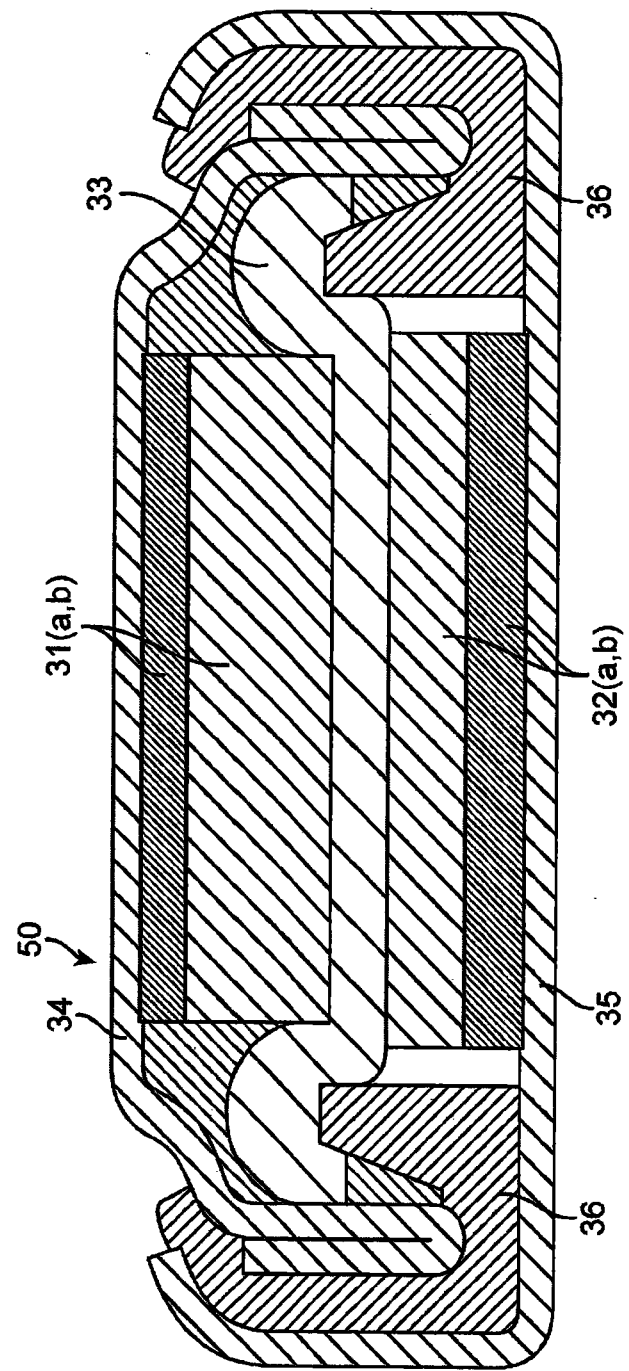
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 6 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

申請專利範圍

1. 一種電解銅箔，包括：
 - (a) 1 至 4 個界面線，其橫越於該電解銅箔的橫截面區域；以及
 - (b) 小於 2.0%之重量偏差；
 - (c) 表面粗糙度(Rz)為 2 微米以下之沉積面。
2. 如請求項 1 之電解銅箔，其中，該(b)重量偏差係小於 1.6%。
3. 如請求項 2 之電解銅箔，其中，該(b)重量偏差係 1.4 至 1.6%。
4. 如請求項 1 之電解銅箔，包括(c)表面粗糙度(Rz)為 1.43 微米至 1.93 微米的沉積面。
5. 如請求項 1 之電解銅箔，復包括：
 - (d) 30 公斤力/平方毫米至 40 公斤力/平方毫米之拉伸強度。
6. 一種電解銅箔，包括：
 - (a) 1 至 4 個界面線，其橫越於該電解銅箔的橫截面區域；
 - (b) 小於 2.0%之重量偏差；
 - (c) 表面粗糙度(Rz)為 2 微米以下之沉積面；以及
 - (d) 30 公斤力/平方毫米至 40 公斤力/平方毫米之拉伸強度。
7. 如請求項 6 之電解銅箔，其中，該(b)重量偏差係小於 1.6%。

8. 如請求項 6 之電解銅箔，其中，該(b)重量偏差係 1.4 至 1.6%。
9. 如請求項 6 之電解銅箔，其中，該沉積面之表面粗糙度(Rz)係 1.43 微米至 1.93 微米。
10. 一種負極，包括：
負極集電體，係包括如請求項 1 之電解銅箔；以及
負極活性物質層，係形成於該負極集電體上。
11. 如請求項 10 之負極，其中，該負極活性物質層包含碳材料。
12. 如請求項 11 之負極，其中，該碳材料係選自非石墨化碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃狀碳、碳纖維、活性碳及碳黑所組成之群組。
13. 一種鋰離子二次電池，包括：
正極；
如請求項 10 之負極；
位於正極和負極之間的隔離膜；以及
電解液。
14. 如請求項 13 之鋰離子二次電池，其中，該正極係包括複合鋰氧化物。
15. 一種電子裝置，包括如請求項 14 之鋰離子二次電池，
該電子裝置係選自電源工具、電動運載工具、行動電話、平板電腦及便攜式電子裝置所組成之群組。
16. 一種印刷電路板，包括如請求項 1 之電解銅箔。
17. 一種用於製造如請求項 1 之電解銅箔之方法，包括：

- a. 在連接到負電荷的輓筒之至少一部分周圍提供硫酸銅電解液；
 - b. 將一個或多個絕緣遮罩定位在尺寸穩定陽極的表面上；
 - c. 在該硫酸銅電解液中進行電化學反應，以在該輓筒上獲得該電解銅箔，且該電解銅箔包括：
 - (i) 1 至 4 個界面線，其橫越於該電解銅箔的橫截面區域；以及
 - (ii) 小於 2.0% 之重量偏差。
18. 如請求項 17 之方法，其中，該一或多個絕緣遮罩遮蓋該尺寸穩定陽極之面積的 6% 至 12%。