



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201216546 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099124469

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/11 日本

JP2009-210574

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：黑崎郁也 KUROSAKI, IKUYA (JP)；相場玲宏 AIBA, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 36 頁

(54)名稱

鋰離子電池集電器用銅箔

(57)摘要

本發明提供一種與負極活性物質之接著性及防鏽性均衡提升之鋰離子電池集電器用銅箔。鋰離子電池集電器用銅箔，於銅箔表面之至少一部分形成有唑化合物及矽烷偶合劑之混合層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201216546 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099124469

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/11 日本

JP2009-210574

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：黑崎郁也 KUROSAKI, IKUYA (JP)；相場玲宏 AIBA, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 36 頁

(54)名稱

鋰離子電池集電器用銅箔

(57)摘要

本發明提供一種與負極活性物質之接著性及防鏽性均衡提升之鋰離子電池集電器用銅箔。鋰離子電池集電器用銅箔，於銅箔表面之至少一部分形成有唑化合物及矽烷偶合劑之混合層。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池集電器用銅箔，特別是關於一種鋰離子二次電池負極集電器用銅箔。

【先前技術】

鋰離子電池，具有能量密度高、可得較高電壓的特徵，而常被利用於筆記型電腦、攝影機、數位相機、行動電話等小型電子機器。而作為汽車或一般家庭之分散配置型電源等大型機器之電源的利用亦已為實用階段。

鋰離子電池之電極體，一般而言，係如圖 1 所示，具有正極 11、隔板 12 及負極 13 捲繞或積層幾十層之堆疊構造。典型上，正極係由鋁箔所構成之正極集電器與設置於其表面之以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 LiMn_2O_4 等鋰複合氧化物作為材料之正極活性物質所構成，而負極係由以銅箔構成之負極集電器與設置於其表面之以碳等作為材料之負極活性物質所構成。正極彼此與負極彼此係分別以各片狀端子(14,15)熔接。又，正極與負極係與鋁或鎳製之片狀端子連接，而其亦可以熔接來進行。熔接通常係以超音波熔接來進行。

對作為負極之集電器使用之銅箔所要求的特性，可舉與負極活性物質之密合性、與銅箔或片狀端子之超音波熔接性、以及防鏽性。

用以改善與活性物質之密合性之一般方法，可舉稱為事先粗化處理之於銅箔表面形成凹凸的表面處理。粗化處

理之方法，已知有噴砂處理、藉由粗面輥所進行之壓延、機械研磨、電解研磨、化學研磨及電沉積粒子之鍍敷等方法，該等之中，特別以電沉積粒子之鍍敷最為常用。該技術，係為了下述目的而進行：使用硫酸銅酸性鍍敷浴，於銅箔表面將銅電沉積為多數之樹枝狀或小球狀，形成微細之凹凸，藉定準效應謀求密合性的改善，或於體積變化大之活性物質膨脹時，使應力集中於活性物質層之凹部而形成龜裂，防止因應力集中於集電器界面所導致之剝離(例如，日本特許第 3733067 號公報)。

作為提升防鏽性之方法，已知有對銅箔表面進行鉻酸處理或矽烷偶合處理之方法。矽烷偶合處理，亦可得到提升密合性之效果。例如，於日本特開 2008-184657 號公報，記載有：於銅箔之至少一面，形成以選自鎳、鈷、鎢、鉬之中至少一者以上之金屬或該等金屬與類金屬之磷或硼之間所形成之障壁層，接著，於所形成之障壁層上，實施以三價鉻作為鉻源之鉻酸處理，於所得之三價鉻酸鹽被膜上施以矽烷偶合處理，藉此提升密合性及防鏽性。此處，矽烷偶合處理之條件，係記載使矽烷偶合劑之濃度為 0.5mL/L 以上、10mL/L 以下，以液溫 30℃ 浸漬 5 秒鐘後，立即由處理液取出使其乾燥。

專利文獻 1：日本特許第 3733067 號公報

專利文獻 2：日本特開 2008-184657 號公報

【發明內容】

如上，用以提升作為鋰離子電池之集電器使用之銅箔

之密合性及防鏽性的技術開發雖在進行中，但關於該等特性經均衡提升之銅箔，於實際現況中仍然沒有能滿足者。因此，本發明之第一課題在於，提供一種密合性及防鏽性之特性經均衡提升的鋰離子電池集電器用銅箔。再者，本發明之第二課題在於，提供一種製造此種銅箔之方法。再者，本發明之第三課題在於，提供一種將本發明之銅箔作為集電器使用之鋰離子電池。

本發明人為了解決上述課題而經反覆研究後，藉由銅箔表面之矽烷偶合處理，確認活性物質之密合性，並確認較未實施矽烷偶合處理之銅箔具更良好之防鏽性。然而，關於防鏽性，相較於廣泛使用於銅之以唑系化合物所進行之表面處理，確認為較差。因此，進一步反覆研究後，發現藉由以矽烷偶合劑與唑系表面處理劑的混合液進行表面處理，為解決問題的契機。經詳細探討後，得知藉由以矽烷偶合劑與唑系表面處理劑的混合液對銅箔表面進行表面處理，相較於單獨使用各表面處理劑之濃度時，可以較低濃度均衡得到充分之活性物質密合性及防鏽性的效果。該效果，係於分別單獨重複進行使用矽烷偶合劑之表面處理與使用唑系表面處理劑之表面處理(重覆塗布表面處理劑)時無法得到者。亦即，發現藉由以矽烷偶合劑與唑系表面處理劑的混合液進行表面處理，可提供以往無法得到之密合性及防鏽性之均衡性優異的銅箔。

以上述見解為基礎所完成之本發明於一態樣，係於銅箔表面之至少一部分形成有唑化合物及矽烷偶合劑之混合

層的鋰離子電池集電器用銅箔。

本發明之銅箔，於一實施形態中，以 XPS 之深度方向分析檢測 Si 及 N，且 C 檢測量大於背景程度(background level)之深度範圍的平均值 D_0 為 1.0~5.0nm。

本發明之銅箔，於另一實施形態中，於該銅箔表面與該混合層之間，形成有以唑化合物或鉻酸鹽層所構成之中間層。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，該唑化合物係苯并三唑系化合物。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，該苯并三唑系化合物為 1,2,3-苯并三唑。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，該矽烷偶合劑於分子內含有 N。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，該於分子內含有 N 之矽烷偶合劑，含有咪唑基。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，該含有咪唑基之矽烷偶合劑，係藉由 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷與咪唑的反應而得。

本發明之銅箔，於再另一實施形態中，係鋰離子二次電池負極集電器用。

本發明，於另一態樣，係將本發明之銅箔作為集電器使用之鋰離子電池。

本發明，於再另一態樣，係鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，其含有下述步驟：對於銅箔表面之至少一部

分，以唑化合物及矽烷偶合劑的混合液實施表面處理，以形成該唑化合物及該矽烷偶合劑之混合層。

本發明之鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，於一實施形態中，該混合液含有唑化合物 $1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、及矽烷偶合劑 $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

藉由本發明之銅箔，可均衡提升與負極活性物質之接著性、及防鏽性。因此，適用作為鋰離子電池之集電器。

【實施方式】

1. 銅箔基材

本發明中，銅箔可為電解銅箔或壓延銅箔之任一者。又，「銅箔」亦包含銅合金箔。銅箔之材料，並無特別限制，可視用途或要求特性適當地加以選擇。例如，並非限定，當為壓延銅箔時，可舉例如高純度之銅(無氧銅或精銅等)、及添加有 Ni、Si、Sn、Cr、Zn、Ag、Fe、Zr、P 等中之至少 1 種元素的銅合金。

銅箔的厚度並無特別限制，可視要求特性適當地加以選擇。一般為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，但當作為鋰二次電池負極之集電器使用時，將銅箔薄壁化可得到更高容量之電池。由該觀點考量，典型上為 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更典型為 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 左右。

2. 表面處理

表面處理，係使用唑系化合物及矽烷偶合劑的混合液進行。表面處理，係藉由如下方式進行：藉由浸漬、塗布及噴霧等使混合液接觸於銅箔之上下面中要求與負極活性物質之密合性的至少一面，然後，進行乾燥以使唑系化合

物及矽烷偶合劑與銅箔表面的銅反應，而固定於銅箔表面。

於本發明，利用唑系化合物之防鏽性，藉由其與矽烷偶合劑之混合層，以均衡提升對負極活性物質之接著性及防鏽性。由該觀點，唑系化合物，較佳為一般已知具有特佳防鏽性之苯并三唑系化合物。又，苯并三唑系化合物，並無限定，於上述本發明之目的上任一種皆可。苯并三唑系化合物，可舉例如 1,2,3-苯并三唑、1-甲基苯并三唑、羧基苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]苯并三唑、甲苯基三唑、萘并三唑、5-硝基苯并三唑、及啡井三唑等苯并三唑系化合物。

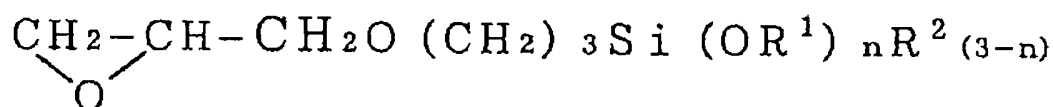
矽烷偶合劑，係於分子內同時具有與有機材料反應鍵結之官能基、及與無機材料反應鍵結之官能基的有機矽化合物。與有機材料反應鍵結之官能基，可舉例如乙烯基、環氧基、苯乙烯基、丙烯氧基、甲基丙烯氧基、胺基、N-苯基胺基丙基、脲基、氯丙基、巰基、異氰酸酯基、硫基(sulfide group)、己基、咪唑基等，以分子內含 N 者為佳，特佳為咪唑基。與無機材料反應鍵結之官能基，可舉例如氯基等鹵素基、烷氧基、乙醯氧基、異丙烯氧基(isopropenoxy)等。矽烷偶合劑亦可組合 2 種以上使用。

矽烷偶合劑之具體例，可舉例如 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙

烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基、三甲氧基矽烷、N-(對乙烯基苄基)-N-(三甲氧基矽基丙基)乙二胺、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、雙(3-(三乙氧基矽基)丙基)二硫化物、雙(3-(三乙氧基矽基)丙基)四硫化物、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、二烯丙基二甲基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、及3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷。

於本發明可使用之矽烷偶合劑，亦可例示如日本特開平 6-256358 號公報所記載之以唑系化合物與環氧矽烷系化合物之反應所得之矽烷偶合劑，將其全部內容援用於本說明書。

環氧矽烷系化合物，特佳為以下之通式：



(式中， R^1 、 R^2 可為相同或相異之氫或碳數為 1~3 的烷基， n 為 1~3。)所示之環氧矽烷偶合劑(例如，3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷)。唑系化合物，特佳為苯并咪唑、咪唑。於本發明所使用之矽烷偶合劑，特佳為由該等矽烷偶合劑與咪唑之反應所得之咪唑矽烷。唑系化合物與環氧矽烷系化合物之反應，可以日本特開平 6-256358 號公報所說明之條件來進行。例如，以 80~200℃，對唑系化合物 1 莫耳，滴下 0.1~10 莫耳之環氧矽烷系化合物，使其反應 5 分鐘~2 小時。此時，溶劑並不特別需要，亦可使用氯仿、二噁烷、甲醇、乙醇等有機溶劑。

以往，為了提升與負極活性物質之密合性、防鏽性，而於銅箔表面形成矽烷偶合劑之有機被膜，但若與藉唑系化合物之表面處理相比，防鏽性較差。另一方面，於銅箔之防鏽處理上，係廣泛使用唑系化合物，若與矽烷偶合處理相比，雖具有較優異之防鏽性，但活性物質密合性較差。作為擷取該等兩者之優點的方法，而考量於一表面處理後再進行另一表面處理，亦即進行表面塗布或重疊塗布。然而，當於以唑系化合物進行表面處理後，再以矽烷偶合劑進行表面處理時，唑系化合物之防鏽性會降低，又，當於以矽烷偶合劑進行表面處理後，再以唑系化合物進行表面處理時，以矽烷偶合劑進行表面處理所產生之活性物質密合性的效果會降低，因此，無法兼顧密合性與防鏽性。因此，於本發明，藉由以矽烷偶合劑與唑系化合物之混合液進行一次表面處理，可兼顧以矽烷偶合劑進行表面處理所

得之密合性、與以唑系化合物進行表面處理所得之防鏽性。

並且，當以矽烷偶合劑與唑系化合物之混合液進行表面處理時，僅需以較分別單獨使用時更低之濃度即可得充分之效果。亦即，發現以該表面處理所形成之銅箔表面之混合層的平均厚度即使薄，亦可得到充分之密合性及防鏽性。又，若使混合層的平均厚度薄，則由於超音波熔接性佳，而能均衡具備優異之密合性、防鏽性及超音波熔接性。

此處，負極活性物質，係以黏合劑賦予接著性。該黏合劑會對負極活性物質與集電器之銅箔的密合性造成影響。黏合劑之種類，有使用以 PVDF(聚偏二氟乙烯)為代表之黏合劑的溶劑系、與使用以 SBR(苯乙烯丁二烯橡膠)為代表之黏合劑的水系。當初雖一直使用溶劑系黏合劑，但由於成本與環境面上的考量，水系黏合劑之使用持續增加。一般而言，水系黏合劑，與溶劑系黏合劑相較之下，有與銅箔之密合性較差的問題。對於此種問題，已知有藉由改進負極漿料、塗布條件來確保密合性。相對於此，本發明之表面處理，於溶劑系黏合劑及水系黏合劑兩者皆具效果，特別是對於密合性低的水系黏合劑有效。因此，無須藉由改進負極漿料、塗布條件等來確保密合性，製造效率佳。

於以矽烷偶合劑與唑系化合物所形成之混合層與銅箔之間，亦可再形成以唑系化合物所構成之中間層。於該場合，由於最表面存在有矽烷偶合劑與唑系化合物所形成之混合層，故除了如上述可均衡具備優異之密合性、防鏽性

及超音波熔接性外，並且由於混合層與銅箔之間形成有以唑系化合物所構成之中間層，故能更加提升防鏽性。又，亦可形成鉻酸處理層作為中間層。鉻酸處理層由於亦具有防鏽性，故藉由設置以鉻酸處理層所形成之中間層，可更加提升防鏽性。並且，例如，亦可對銅箔表面進行矽烷偶合處理，於其上設置混合層，來代替在矽烷偶合劑與唑系化合物所形成之混合層與銅箔之間設置中間層。藉此，可更加提升密合性。

以矽烷偶合劑與唑系化合物之混合液所形成之混合層，難以正確地解明其構造，但作為化學構造解析，藉由將銅箔表面以傅立葉轉換型紅外線光譜儀(FT-IR 裝置)進行分析，檢測出 Si-OH 基、Si-O-Si 基，以飛行時間二次離子質譜儀(TOF-SIMS 裝置)可檢測出唑系化合物。而藉由該等檢測結果確認矽烷偶合劑與唑系化合物的存在後，再組合 X 射線光電子光譜儀(XPS 裝置)與氫濺鍍，進行深度方向之元素分析，藉由各元素之分布情形，來判定是否形成有矽烷偶合劑與唑系化合物之混合液所形成之混合層、或是否形成有矽烷偶合劑與唑系化合物之單獨之層。又，藉由該深度方向之元素分析，來決定混合層之厚度。以 XPS 裝置檢測 Si 及 N，且以 C 檢測量大於背景程度之深度範圍作為混合層的厚度，並對其測量複數部位，而將其平均值 D_0 作為混合層的平均厚度。混合層之平均厚度，由謀求密合性、防鏽性及超音波熔接性共存的觀點考量， D_0 以 1.0~5.0nm 為佳、1.5~4.0nm 為更佳。又，即使當混合

層與銅箔之間進一步形成有中間層時，混合層及中間層之合計的平均厚度， D_0 同樣地以 $1.0 \sim 5.0 \text{ nm}$ 為佳、 $1.5 \sim 4.0 \text{ nm}$ 為更佳。又，當形成有混合層與中間層時，該等厚度之比例，以混合層較大為佳。於圖 2，顯示測定有機被膜之厚度時所得之 XPS 裝置所測得之 N、Si、C 之縱深分析之例。

矽烷偶合劑及唑系化合物，可溶解於乙醇或水等溶劑來使用。

又，一般而言，若提高矽烷偶合劑及唑系化合物的濃度，則所形成之有機被膜會變厚，若減低濃度則會變薄。以 $\text{pH}6.0 \sim 9.0$ (較佳為 $\text{pH}6.5 \sim 8.0$) 之範圍來處理混合有兩者之溶液，藉此形成矽烷偶合劑及唑系化合物的混合層。

表面處理所使用之矽烷偶合劑及唑系化合物的混合液中，矽烷偶合劑濃度，為 $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，較佳為 $3 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，唑系化合物之濃度，為 $1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，較佳為 $2 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。藉由以該等濃度範圍之混合液來進行表面處理，可形成密合性、防鏽性及超音波熔接性之均衡良好的混合層。

可使用藉由以本發明之銅箔作為材料之集電器、與形成於其上之活性物質層所構成的負極，藉由慣用手段來製作鋰離子電池。鋰離子電池，包含以電解質中之鋰離子負責導電的鋰離子一次電池用及鋰離子二次電池。負極活性物質並無限定，可舉例如碳、矽、錫、鍺、鉛、銻、鋁、銦、鋰、氧化錫、鈦酸鋰、氮化鋰、固溶有銦之氧化錫、銦－錫合金、鋰－鋁合金、鋰－銦合金等。

[實施例]

以下，揭示本發明之實施例，但該等係為了更加理解本發明而提供者，並非用來限定本發明。

(實施例 1)

為了探討以唑系化合物及矽烷偶合劑之混合劑所進行之表面處理對特性所造成的影響，以如下之條件製作實施例及比較例。將各種條件及試驗結果示於後述之表 1。

[壓延銅箔之製造]

製造厚度 200mm、寬度 600mm 之精銅的鑄錠，以熱軋壓延至 10mm。

接著，反覆進行退火與冷軋，最後以冷軋，使工作輥徑為 60mm、工作輥表面粗糙度 Ra 為 $0.03\mu\text{m}$ 、最後道次 (final pass) 之壓延速度為 400m/分、加工度為 20%，精加工成厚度 $10\mu\text{m}$ 。壓延油的黏度為 $9.0\text{cSt}(25^{\circ}\text{C})$ 。所得之壓延銅箔之 Ra 為 $0.11\mu\text{m}$ 。

[電解銅箔之製造]

使用日本特許第 4115240 號之實施例所記載之電解液進行電解，製造 $10\mu\text{m}$ 之電解銅箔。所得之電解銅箔之 Ra 為 $0.12\mu\text{m}$ 。

[表面處理]

準備表 1 所記載之濃度的唑系化合物及矽烷偶合劑各單獨之水溶液、及混合有兩者之混合液，將上述所製造之板厚 $10\mu\text{m}$ 之壓延銅箔及電解銅箔浸漬於其中 3 秒鐘後，以乾燥機進行乾燥。接著，進行於活性物質之塗布及密合

性評價。唑系化合物，係使用 1,2,3- 苯并三唑(以下，稱為 BTA)，矽烷偶合劑，係使用日礦金屬股份有限公司製之咪唑矽烷(IS-1000)，僅實施例 1~8 使用信越化學工業股份有限公司製之 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷。

[防鏽性]

- (1) 將銅箔裁切成 30mm×60mm 之大小。
- (2) 將試樣(1)置入硫化氫暴露試驗機(H_2S : 3ppm、40℃、50RH%)，保持 20 分鐘。
- (3) 將試樣從(2)之試驗機取出，確認銅箔表面之色調。
- (4) 將試驗後之銅箔表面的色調與試驗前相同者評價為「○」，與試驗前相比，變色成淡紅褐色者評價為「△」、表面整體變色成紫色或藍色者則評價為「×」。

[與活性物質之密合性]

- (1) 將平均粒徑 $9\mu\text{m}$ 之人工石墨與聚偏二氟乙烯以重量比 1:9 混合，將其分散於溶劑 N-甲基-2-吡咯烷酮。
- (2) 將上述之活性物質塗布於銅箔表面。
- (3) 將塗布有活性物質之銅箔以乾燥機加熱 $90^\circ\text{C} \times 30$ 分鐘。又，此時矽烷偶合劑，由於在銅表面未鍵結有 OH 基，故幾乎不會因與未反應之矽烷偶合劑的脫水反應而與銅表面發生反應。
- (4) 乾燥後，裁切成 20mm 見方，施加 $1.5\text{ 噸} / \text{mm}^2 \times 20$ 秒鐘之荷重。
- (5) 對上述樣品，以切刀形成棋盤格狀之割痕，貼上市

售之黏著膠帶(Cellotape(註冊商標))，放置重量 2kg 之滾輪來回行進 1 次以壓接黏著膠帶。

(6) 剝下黏著膠帶，殘留於銅箔上之活性物質，將表面之影像載入 PC，以二元化(binarization)區分銅表面之金屬光澤部分與殘留活性物質之黑色部分，計算出活性物質之殘留率。殘留率，取各樣品三個的平均值。活性物質密合性之判定，將殘留率未達 50% 評價為「×」，50% 以上、未達 70% 評價為「△」，70% 以上、未達 90% 評價為「○」，90% 以上則評價為「◎」。

[超音波熔接性]

(1) 將銅箔裁切成 100mm×150mm 之大小，重疊 30 片。

(2) 於 Branson 公司製之致動器(型號: Ultraweld L20E)安裝震盪頭(horn)(間距 0.8mm、高度 0.4mm)。砧(anvil)係使用 0.2mm 間距。

(3) 熔接條件，為壓力 40psi、振幅 60 μ m、振動數 20kHz、熔接時間 0.1 秒。

(4) 以上述條件熔接後，將銅箔一片一片剝離時，當 21 片以上之銅箔於熔接部分破裂時評價為「◎」、11~20 片之銅箔於熔接部分破裂時評價為「○」、1~10 片之銅箔於熔接部分破裂時評價為「△」、銅箔 1 片也無破裂時評價為「×」。又，在將銅箔剝離之前，以立體顯微鏡以 20 倍放大觀察接觸於震盪頭之最表層之銅箔的熔接部分，於確認未產生裂痕後，實施剝離試驗。

[有機被膜之判定]

進行有機被膜為混合層、或混合層與中間層、或者是以矽烷偶合劑或 BTA 單獨所形成之層的判定。具體而言，係以傅立葉轉換型紅外線光譜儀(FT-IR 裝置)對銅箔表面進行分析，藉此檢測 Si-OH 基、Si-O-Si 基，以飛行時間二次離子質譜儀(TOF-SIMS 裝置)檢測唑系化合物。而由該等檢測結果確認矽烷偶合劑與唑系化合物的存在。並且組合 X 射線光電子光譜儀(XPS 裝置)與氫濺鍍，進行深度方向之元素分析，藉由各元素之分布情形，決定有機被膜為(A)混合層、或(B)混合層與中間層、或(C)以矽烷偶合劑所形成之單獨層、或(D)以 BAT 所形成之單獨層。

[有機被膜之厚度]

有機被膜(混合層、混合層與中間層、或者以矽烷偶合劑或 BTA 單獨所形成之層)之厚度，係一邊濺鍍，一邊以 XPS 裝置對銅箔之深度方向進行元素分析，檢測 Si 及 N，且將 C 檢測量大於背景程度之深度範圍(SiO_2 換算)作為有機被膜厚度，將任意 5 處之平均值作為有機被膜厚度之平均值。

- 裝置：XPS 裝置(ULVAC-PHI公司，型式 5600MC)
- 真空度： $5.7 \times 10^{-7} \text{Pa}$
- X 射線：單色 $\text{AlK}\alpha$ 、X 射線輸出 210W、入射角 45° 、取出角 45°
- 離子射線：離子種類 Ar^+ 、加速電壓 3kV、掃描面積 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 、濺鍍速度 $2.3\text{nm}/\text{min}$ (SiO_2 換算)

[表 1]

No.	箔種類	矽烷濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L	BAT 濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L	有機 被膜	有機被膜厚度 nm	防鏽性	密合性	超音波熔接性
1-1	實施例 壓延銅箔	1	1	A	1.1	△	○	◎
1-2		3	2	A	1.8	○	◎	◎
1-3		3	10	A	3.6	○	◎	○
1-4		15	2	A	3.2	○	◎	◎
1-5		30	2	A	4.8	○	◎	△
1-6		3	20	A	4.7	○	◎	△
1-7*		1	1	B	1.9	○	○	◎
1-8*		3	10	A	3.8	○	◎	○
1-9	電解銅箔	3	1	A	1.3	△	○	◎
1-10		3	2	A	1.6	○	◎	◎
1-11		3	6	A	2.4	○	◎	○
1-12		—	—	—	0	×	×	◎
1-13	比較例 壓延銅箔	—	2	D	1.3	×	×	◎
1-14		—	10	D	4.1	△	×	△
1-15		—	40	D	7.1	○	×	×
1-16		3	—	C	1.2	×	×	◎
1-17		15	—	C	2.7	×	△	○
1-18		30	—	C	4.7	×	○	△
1-19*		3	2	D+C	1.1	×	△	◎
1-20*		3	10	C+D	4.2	△	×	◎

有機被膜：A…混合層、B…混合層及中間層、C…單獨層(矽烷)、D…單獨層(BTA)

1-7*：以濃度 2×10^{-4} mol/L 之 BTA 進行表面處理後，以表 1 所示之混合液進行表面處理

1-8*：矽烷偶合劑為 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基矽烷

1-19*：僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理

1-20*：僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理

(評價結果)

實施例 1-1~1-6 及 1-9~1-11，係使用壓延銅箔或電解銅箔，而以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理，再者，BTA 與矽烷偶合劑之混合有機被膜厚度在 1.0~5.0nm 之範圍。因此，熔接性、防鏽性及密合性全部皆顯示出良好的特性。

實施例 1-7，係於以 BTA 進行表面處理後，再以與實施例 1-1 同濃度之 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理，由於在 BTA 與矽烷偶合劑之混合層與銅箔之間，進一步存在有 BTA 之中間層，故與實施例 1-1 相較之下，防鏽性更佳。又，此處之有機被膜厚度，係上述 2 層之合計，由於處於 1.0~5.0nm 之範圍，故熔接性亦良好。關於密合性，由於混合層位於最表層，故良好。

實施例 1-8，係使用 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷作為矽烷偶合劑，而與使用咪唑矽烷時同樣地，熔接性、防鏽性及密合性皆顯示良好的特性。

比較例 1-12，未實施表面處理，於表面未存在有機被膜，熔接性雖良好，但防鏽性與密合性差。

比較例 1-13~1-15，係僅以 BTA 進行表面處理，處理液濃度愈低，熔接性愈佳，而處理液濃度愈高，防鏽性愈佳。然而，無論是何種濃度，密合性皆差，顯示出僅以 BTA 的話，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 1-16~1-18，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理，處理液濃度愈低，熔接性愈佳，而處理液濃度愈高，

密合性愈佳。然而，無論是何種濃度，防鏽性皆差，顯示出僅以矽烷偶合劑的話，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 1—19，係僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0~5.0nm 之範圍，但防鏽性差，顯示出無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 1—20，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0~5.0nm 之範圍，但密合性差，顯示出無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

(實施例 2)

為了探討有機被膜厚度、與防鏽性及超音波熔接性的關係，進行以下之實驗作為實施例 2。

作為本發明之實施例，形成具有矽烷偶合劑及唑系化合物之混合層，而其混合層(有機被膜)厚度在 1.0~5.0nm 之範圍外的實施例 2—1 及 2—2。實施例 2—1 及 2—2，係一邊調整混合液中之唑系化合物及矽烷偶合劑的濃度，一邊以上述實施例 1 所記載之方法形成。

更具體而言，於實施例 2—1，係使用壓延銅箔，混合液中之矽烷濃度為 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、BAT 濃度為 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。藉此所形成之實施例 2—1 的有機被膜厚度為 0.8nm。

於實施例 2-2，係使用壓延銅箔，混合液中之矽烷濃度為 $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、BAT 濃度為 $30 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。藉此所形成之實施例 2-2 的有機被膜厚度為 5.6nm。

又，作為比較例，與上述之實施例 1 所記載之方法，製作具有與實施例 2-1 及 2-2 同樣的有機被膜厚度，而有機被膜僅以唑系化合物或矽烷偶合劑之任一者所構成之比較例 2-3 及 2-4。

更具體而言，於比較例 2-3，係使用壓延銅箔，僅以矽烷偶合劑進行表面處理。處理液中之矽烷濃度為 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。藉此所形成之比較例 2-3 的有機被膜厚度為 0.9nm。

於比較例 2-4，係使用壓延銅箔，僅以 BTA 進行表面處理。處理液中之 BTA 濃度為 $30 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。藉此所形成之比較例 2-4 的有機被膜厚度為 5.4nm。

將實施例 2 之試驗條件及評價結果示於表 2。

[表 2]

No.		矽烷濃度 $\times 10^{-4} \text{mol/L}$	BAT 濃度 $\times 10^{-4} \text{mol/L}$	有機被膜	有機被膜 厚度 nm	防鏽性	超音波 熔接性
實施例	2-1	1.5	1	A	0.8	△	◎
	2-2	3.0	30	A	5.6	○	△
比較例	2-3	1.5	—	C	0.9	×	◎
	2-4	—	30	D	5.4	○	×

有機被膜：A…混合層、B…混合層及中間層、C…單獨層(矽烷)、D…單獨層(BTA)

(評價結果)

實施例 2-1，有機被膜厚度未達 1.0nm，與實施例 1

—9 相比，防鏽性較差，而若與具有同樣有機被膜厚度之比較例 2—3 相比，則超音波熔接性優異。

實施例 2—2，有機被膜厚度超過 5.0nm，與實施例 1—9 相比，超音波熔接性較差，而若與具有同樣有機被膜厚度之比較例 2—4 相比，則超音波熔接性優異。

(實施例 3)

將表 3 所示之各種銅合金使用作為銅箔基材。此等全部，係將各元素添加至無氧銅中之熔融液，製造鑄錠，反覆進行退火及壓延，壓延至厚度 6~20 μm ，藉此製得。

接著，準備表 3 所記載之濃度之唑系化合物及矽烷偶合劑單獨的水溶液、及混合有兩者的水溶液，將以上述方式所製得之各種銅合金箔浸漬 5 秒鐘後，以乾燥機乾燥。接著，進行對活性物質之塗布及密合性評價。

使用 1,2,3-苯并三唑(BAT)作為唑系化合物、使用日礦金屬公司製之咪唑矽烷(IS-1000)作為矽烷偶合劑。

對於防鏽性、活性物質密合性、有機被膜判定及膜厚，以與實施例 1 相同方法進行評價，超音波熔接性則以如下方式進行評價。

評價結果示於表 3。

[超音波熔接性]

(1) 將銅箔裁切成 100mm×150mm 之大小，板厚 6 μm 時重疊 50 片，板厚 10 μm 時重疊 30 片，板厚 20 μm 時則重疊 15 片。

(2) 於 Branson 公司製之致動器(型號: Ultraweld L20E)

安裝震盪頭(間距 0.8mm、高度 0.4mm)。砧係使用 0.2mm 間距。

(3) 熔接條件，為壓力 40psi、振幅 $60\mu\text{m}$ 、振動數 20kHz、熔接時間 0.1 秒。

(4) 以上述條件熔接後，將銅箔一片一片剝離時，將板厚 $6\mu\text{m}$ 時 35 片以上、板厚 $10\mu\text{m}$ 時 21 片以上、板厚 $20\mu\text{m}$ 時 11 片以上之銅箔於熔接部分破裂的情形評價為「◎」；將板厚 $6\mu\text{m}$ 時 18~34 片、板厚 $10\mu\text{m}$ 時 11~20 片、板厚 $20\mu\text{m}$ 時 6~10 片之銅箔於熔接部分破裂的情形評價為「○」；將板厚 $6\mu\text{m}$ 時 1~17 片、板厚 $10\mu\text{m}$ 時 1~10 片、板厚 $20\mu\text{m}$ 時 1~5 片之銅箔於熔接部分破裂的情形評價為「△」；銅箔 1 片也無破裂的情形則評價為「×」。又，在將銅箔剝離之前，以立體顯微鏡以 20 倍放大觀察接觸於震盪頭之最表層之銅箔的熔接部分，於確認未產生裂痕後，實施剝離試驗。

[表 3]

No.	銅合金之成分	箔厚 μm	矽烷濃度 ×10 ⁻⁴ mol/L	BAT 濃度 ×10 ⁻⁴ mol/L	有機 被膜	有機被膜 厚度 nm	防鏽性	密合性	超音波 熔接性
實施例	3-1	20	1	1	A	1.2	△	○	◎
	3-2		15	4	A	3.3	○	◎	○
	3-3*	6	1	1	B	1.7	○	○	◎
	3-4		30	2	A	4.5	○	◎	△
	3-5	10	3	2	A	2.0	○	◎	◎
	3-6	20	3	2	A	1.6	○	◎	◎
	3-7		3	2	A	1.7	○	◎	◎
	3-8		3	2	A	1.6	○	◎	◎
比較例	3-9	20	30	—	C	4.5	×	◎	△
	3-10*		3	2	C+D	1.2	×	○	◎
	3-11	6	—	10	D	3.0	○	×	○
	3-12*		3	10	D+C	4.2	○	×	△

有機被膜：A…混合層、B…混合層及中間層、C…單獨層(矽烷)、D…單獨層(BTA)

3-3*：以濃度 2×10⁻⁴mol/L 之 BTA 進行表面處理後，以表 1 所示之混合液進行表面處理

3-10*：僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理

3-12*：僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理

(評價結果)

實施例 3-1~3-8，係以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理，再者，BTA 與矽烷偶合劑之混合有機被膜在 1.0~5.0nm 之範圍。因此，熔接性、防鏽性及密合性全部皆顯示出良好的特性。

比較例 3-9，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理，故防鏽性不足。

比較例 3-10，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0~5.0nm 之範圍，但密合性差，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 3-11，係僅以 BTA 進行表面處理，故密合性不足。

比較例 3-12，係僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0~5.0nm 之範圍，但防鏽性差，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

(實施例 4)

為了探討當使用水系黏合劑時，以唑系化合物及矽烷偶合劑之混合劑所進行之表面處理對特性所造成的影響，以如下之條件製作實施例及比較例。將各種條件及試驗結果示於表 4。又，壓延銅箔及電解銅箔之製造及防鏽性、超音波熔接性、有機被膜之判定與厚度之評價，與實施例 1 相同。

[表面處理]

準備表 4 所記載之濃度的唑系化合物及矽烷偶合劑各別單獨之水溶液、及混合有兩者之水溶液，將板厚 $10\mu\text{m}$ 之壓延銅箔及電解銅箔浸漬於其中 5 秒鐘後，以乾燥機乾燥。接著，進行活性物質之塗布及密合性評價。唑系化合物係使用 BTA，矽烷偶合劑則是使用日礦金屬公司製之咪唑矽烷 (IS-1000)。

[與活性物質之密合性]

與活性物質之密合性，係以剝離強度之測定進行評價。

(1) 混合水與 CMC(羧基甲基纖維素)，並加以攪拌。

(2) 將石墨加入上述之混合液，進行攪拌，再加入水。

(3) 將 SBR 加入上述混合液，進行攪拌，並加水使黏度為 $3000\sim 4000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

又，此處，CMC 與石墨與 SBR 之添加比率，以重量比計為 1：98：1。

(4) 使用刮刀片將(3)塗布於銅箔表面上至一定厚度。

(5) 依序以 $60^{\circ}\text{C}\times 10\text{分}$ 、 $120^{\circ}\text{C}\times 10\text{分}$ 進行乾燥。

(6) 施加 $1.5\text{噸}/\text{mm}^2\times 20\text{秒鐘}$ 之荷重進行加壓。

(7) 將上述樣品裁切成寬度 15mm。

(8) 將雙面膠貼於支持板，再將銅箔之活性物質側貼於雙面膠。

(9) 一邊剝下銅箔，一邊測定剝離強度，並計算出平均剝離強度。

剝離強度，係以依據 JIS C 6471 之方法，以剝下角度

90° 進行測定。

活性物質密合性之判定，對樣品寬度 15mm，將平均剝離強度未達 100mN 評價為「×」，100mN 以上、未達 150mN 評價為「△」，150mN 以上、未達 200mN 評價為「○」、200mN 以上則評價為「◎」。

[表 4]

No.	箔種類	矽烷濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L	BAT 濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L	有機被膜	有機被膜厚度 nm	防鏽性	密合性	超音波熔接性
4-1	實施例	1	1	A	1.1	△	○	◎
4-2		3	2	A	1.8	○	◎	◎
4-3		3	10	A	3.6	○	◎	○
4-4		15	2	A	3.2	○	◎	○
4-5		30	2	A	4.8	○	◎	△
4-6		3	20	A	4.7	○	◎	△
4-7*		1	1	B	1.9	○	○	◎
4-8		3	1	A	1.3	△	◎	◎
4-9		3	2	A	1.6	○	◎	◎
4-10		3	6	A	2.4	○	◎	○
4-11	比較例	—	—	—	0	×	×	◎
4-12		—	2	D	1.3	△	×	◎
4-13		—	40	D	7.1	○	×	×
4-14		3	—	C	1.2	×	◎	◎
4-15		30	—	C	4.7	×	◎	△
4-16*		3	2	D+C	1.1	×	○	◎
4-17*		3	10	C+D	4.2	○	×	△

有機被膜：A…混合層、B…混合層及中間層、C…單獨層(矽烷)、D…單獨層(BTA)

4-7*：以濃度 2×10^{-4} mol/L 之 BTA 進行表面處理後，以表 1 所示之混合液進行表面處理

4-16*：僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理

4-17*：僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理

(評價結果)

實施例 4-1~4-6 及 4-8~4-10，係使用壓延銅箔或電解銅箔，而以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理，再者，BTA 與矽烷偶合劑之混合有機被膜在 1.0~5.0nm 之範圍。因此，熔接性、防鏽性及密合性全部皆顯示出良好的特性。

實施例 4-7，係於以 BTA 進行表面處理後，再以與實施例 4-1 同濃度之 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理，由於在 BTA 與矽烷偶合劑之混合層與銅箔之間，進一步存在有 BTA 之中間層，故與實施例 4-1 相較之下，防鏽性更佳。又，此處之有機被膜厚度，係上述 2 層之合計值，由於處於 1.0~5.0nm 之範圍，故熔接性亦良好。關於密合性，由於混合層位於最表層，故良好。

比較例 4-11，未實施表面處理，表面未存在有機被膜，熔接性雖佳，但防鏽性與密合性差。

比較例 4-12 及 4-13，係僅以 BTA 進行表面處理，當處理液濃度低時熔接性佳，而當處理液濃度高時防鏽性佳。然而，無論是何種濃度，密合性皆差，顯示出僅以 BTA 的話，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 4-14~4-15，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理，當處理液濃度低時熔接性佳，而當處理液濃度高時密合性佳。然而，無論是何種濃度，防鏽性皆差，顯示出僅以矽烷偶合劑的話，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 4－16，係僅以 BTA 進行表面處理後，僅以矽烷偶合劑進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0～5.0nm 之範圍，但防鏽性差，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

比較例 4－17，係僅以矽烷偶合劑進行表面處理後，僅以 BTA 進行表面處理，未以 BTA 與矽烷偶合劑之混合液進行表面處理。因此，有機被膜厚度雖在 1.0～5.0nm 之範圍，但密合性差，無法同時滿足熔接性、防鏽性及密合性。

【圖式簡單說明】

圖 1，係顯示鋰離子電池之堆疊構造之示意圖。

圖 2，係測定有機被膜之厚度時所得之 XPS 之縱深分析之例，上圖表示 N 之縱深分析，中圖表示 Si 之縱深分析、下圖則表示 C 之縱深分析。

【主要元件符號說明】

11	正極
12	隔板
13	負極
14、15	片狀端子

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99124469

※申請日：99.7.26

※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池集電器用銅箔

二、中文發明摘要：

本發明提供一種與負極活性物質之接著性及防鏽性均衡提升之鋰離子電池集電器用銅箔。鋰離子電池集電器用銅箔，於銅箔表面之至少一部分形成有唑化合物及矽烷偶合劑之混合層。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子電池集電器用銅箔，其係於銅箔表面之至少一部分形成有唑化合物及矽烷偶合劑之混合層。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，以 XPS 之深度方向分析檢測 Si 及 N，且 C 檢測量大於背景程度(background level)之深度範圍的平均值 D_0 為 1.0～5.0nm。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，於該銅箔表面與該混合層之間，形成有以唑化合物或鉻酸鹽層所構成之中間層。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，該唑化合物係苯并三唑系化合物。

5.如申請專利範圍第 4 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，該苯并三唑系化合物為 1,2,3-苯并三唑。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，該矽烷偶合劑含有咪唑基。

7.如申請專利範圍第 6 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其中，該含有咪唑基之矽烷偶合劑，係藉由 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷與咪唑的反應而得之咪唑矽烷(imidazole silane)。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰離子電池集電器用銅箔，其係鋰離子二次電池負極集電器用。

9.一種鋰離子電池，係將申請專利範圍第 1 或 2 項之銅箔作為集電器使用。

10.一種鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，其含有下述步驟：對於銅箔表面之至少一部分，以唑化合物及矽烷偶合劑的混合液實施表面處理，以形成該唑化合物及該矽烷偶合劑之混合層。

11.如申請專利範圍第 10 項之鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，其中，該混合液含有唑化合物 $1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、及矽烷偶合劑 $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

八、圖式：

(如次頁)

10.一種鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，其含有下述步驟：對於銅箔表面之至少一部分，以唑化合物及矽烷偶合劑的混合液實施表面處理，以形成該唑化合物及該矽烷偶合劑之混合層。

11.如申請專利範圍第 10 項之鋰離子電池集電器用銅箔之製造方法，其中，該混合液含有唑化合物 $1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、及矽烷偶合劑 $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

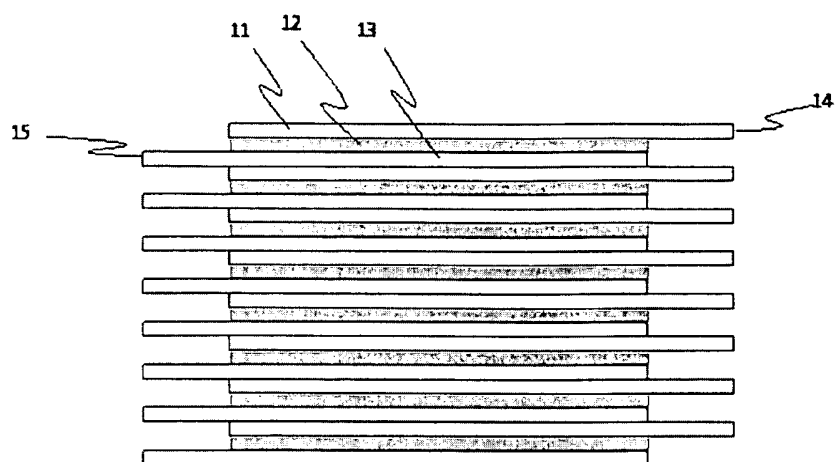
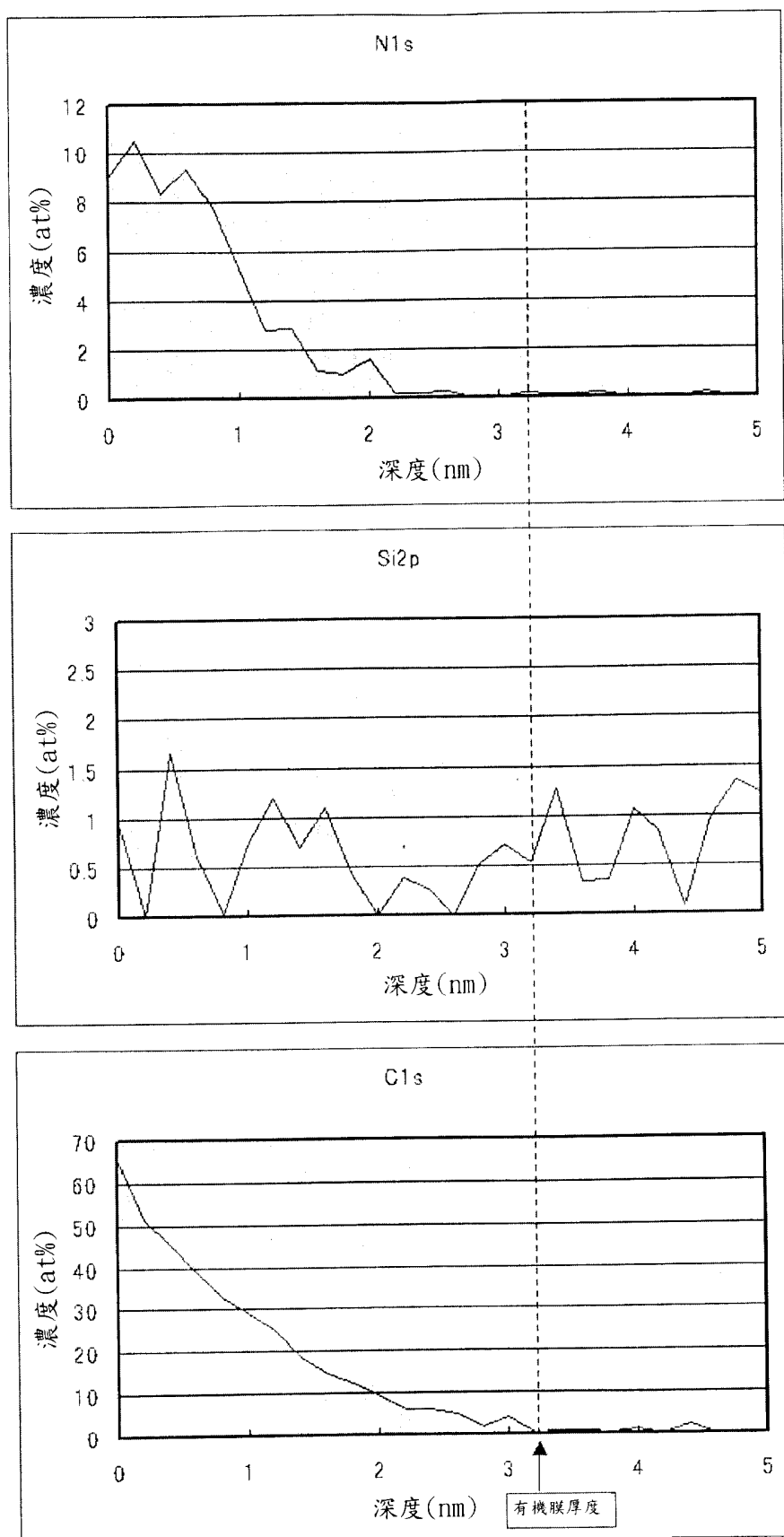


圖2



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無