



(21) 申請案號：111145238

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 25 日

(51) Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)** **B32B15/20 (2006.01)**
 B32B27/18 (2006.01) **C09D179/02 (2006.01)**
 C09D7/63 (2018.01) **C09D5/24 (2006.01)**
 B05D5/12 (2006.01) **B05D7/14 (2006.01)**
 B05D7/24 (2006.01) **H05K1/09 (2006.01)**

(71) 申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION
(TW)

臺北市敦化北路 201 號

(72) 發明人：廖德超 LIAO, TE-CHAO (TW)；鄭維昇 CHENG, WEI-SHENG (TW)；吳朝棟 WU, CHAO-TUNG (TW)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56) 參考文獻：

CN 1050449C

CN 1158349A

CN 100567427C

CN 102280656A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 16 頁

(54) 名稱

銅箔結構及其製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種銅箔結構及其製造方法，其中銅箔結構包括銅箔層以及導電有機抗氧化層。導電有機抗氧化層設置於銅箔層上，且導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子。

A copper foil structure and a manufacturing method thereof are provided, wherein the copper foil structure includes a copper foil layer and a conductive organic anti-oxidation layer. The conductive organic anti-oxidation layer is disposed on the copper foil layer, and the conductive organic anti-oxidation layer includes organic anti-oxidation and conductive polymers.

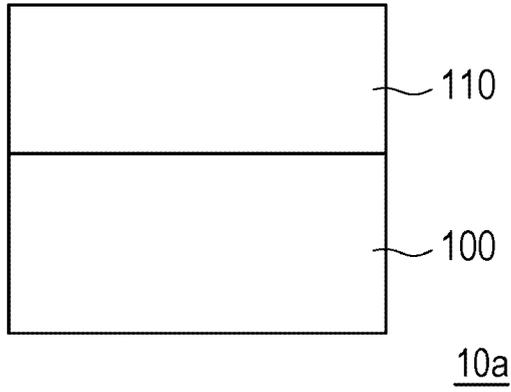
指定代表圖：

符號簡單說明：

10a:銅箔結構

100:銅箔層

110:導電有機抗氧化層



【圖1】



I856435

【發明摘要】

【中文發明名稱】銅箔結構及其製造方法

【英文發明名稱】COPPER FOIL STRUCTURE AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】本發明提供一種銅箔結構及其製造方法，其中銅箔結構包括銅箔層以及導電有機抗氧化層。導電有機抗氧化層設置於銅箔層上，且導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子。

【英文】A copper foil structure and a manufacturing method thereof are provided, wherein the copper foil structure includes a copper foil layer and a conductive organic anti-oxidation layer. The conductive organic anti-oxidation layer is disposed on the copper foil layer, and the conductive organic anti-oxidation layer includes organic anti-oxidation and conductive polymers.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10a:銅箔結構

100:銅箔層

110:導電有機抗氧化層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】銅箔結構及其製造方法

【英文發明名稱】COPPER FOIL STRUCTURE AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種銅箔結構，且特別是有關於一種經表面處理後的銅箔結構與其製造方法。

【先前技術】

【0002】銅箔本身容易氧化生成氧化銅，進而影響導電性。現行技術是在銅箔上再含浸金屬或有機抗氧化劑來進行表面處理，以避免銅面氧化。

【0003】然而，銅箔的表面處理也會對銅箔的應用造成限制。舉例來說，在鋰電池中，陰極可以依序由「銅箔-抗氧化層-電極材料」所構成。此時，若抗氧化層過厚，將使得電極材料與銅箔之間電阻上升，進而影響電極的活性與電池循環維持率；若抗氧化層太薄，將可能會影響其抗氧化能力，不利於電池加工的信賴性。因此，開發一種新的抗氧化層來兼具其抗氧化力且不影響銅箔導電性，是目前業界努力的目標。

【發明內容】

【0004】 本發明提供一種銅箔結構及其製造方法，該銅箔經表面處理後，可有避免銅面氧化並避免電阻上升。

【0005】 本發明的銅箔結構包括銅箔層以及導電有機抗氧化層。導電有機抗氧化層設置於銅箔層上。導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子。

【0006】 在本發明的一實施例中，上述的銅箔結構更包括金屬抗氧化層。金屬抗氧化層設置於銅箔層與導電有機抗氧化層之間。

【0007】 在本發明的一實施例中，上述的銅箔結構更包括金屬抗氧化層。金屬抗氧化層設置於銅箔層上，且導電有機抗氧化層位於銅箔層與金屬抗氧化層之間。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述的導電高分子選自聚苯胺（Polyaniline；PANI）、聚吡咯（Polypyrrole；PPy）、聚噻吩（Polythiophene；PT）以及聚苯硫醚（Polyphenylene sulfide；PPS）之中的至少一者。

【0009】 在本發明的一實施例中，以上述的導電有機抗氧化層的總重量計，導電高分子的含量為 0.01 重量%至 5 重量%。

【0010】 在本發明的一實施例中，上述的導電有機抗氧化層更包括樟腦磺酸（camphorsulfonic acid；CSA），且導電高分子與樟腦磺酸的含量比為 1：0.25 至 1：4。

【0011】 在本發明的一實施例中，上述的有機抗氧化物選自 2-巯基苯并噁唑（2-Mercaptobenzoxazole；MBO）、苯并三唑（Benzotriazole）、4-羧酸基苯并三唑（4-Carboxybenzotriazole）、

5-胺基四唑(5-Aminotetrazole)以及3-胺基三唑(Triazol-3-amine)之中的至少一者。

【0012】 在本發明的一實施例中，以上述的導電有機抗氧化層的總重量計，有機抗氧化物的含量為95重量%至99.9重量%。

【0013】 本發明的銅箔結構的製造方法包括以下步驟。提供銅箔層提供銅箔層。接著，形成導電有機抗氧化層於銅箔層上，其中導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子。

【0014】 在本發明的一實施例中，上述的導電有機抗氧化層更包括樟腦磺酸，且形成導電有機抗氧化層於銅箔層上的方法包括以下步驟。混合樟腦磺酸與導電高分子，得到樟腦磺酸摻雜導電高分子。接著，混合樟腦磺酸摻雜導電高分子與有機抗氧化物，得到導電有機抗氧化溶液。然後，將導電有機抗氧化溶液塗佈於銅箔上，以形成導電有機抗氧化層。

【0015】 基於上述，本發明藉由添加導電高分子於有機抗氧化層中，以形成具有導電性的導電有機抗氧化層。如此一來，除了可防止銅箔的表面氧化外，更同時具有避免電阻值上升的效果。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖1是本發明一實施例的銅箔結構的剖面示意圖。

圖2是本發明另一實施例的銅箔結構的剖面示意圖。

圖3是本發明另一實施例的銅箔結構的剖面示意圖。

【實施方式】

【0017】 以下，將詳細描述本發明的實施例。然而，這些實施例為例示性，且本發明揭露不限於此。

【0018】 在本文中，由「一數值至另一數值」表示的範圍，是一種避免在說明書中一一列舉該範圍中的所有數值的概要性表示方式。因此，某一特定數值範圍的記載，涵蓋該數值範圍內的任意數值以及由該數值範圍內的任意數值界定出的較小數值範圍，如同在說明書中說明文寫出該任意數值和該較小數值範圍一樣。

【0019】 圖 1 是本發明一實施例的銅箔結構的剖面示意圖。請參照圖 1，銅箔結構 10a 包括銅箔層 100 與導電有機抗氧化層 110。導電有機抗氧化層 110 可設置於銅箔層 100 上。具體來說，在本實施例中，導電有機抗氧化層 110 貼附且完全覆蓋於銅箔層 100 的一表面，藉此可避免銅箔 100 暴露於空氣或環境中而形成氧化銅於該表面上，影響銅箔的導電性。

【0020】 在本實施例中，導電有機抗氧化層 110 可包括有機抗氧化物與導電高分子，且導電高分子的導電性大於有機抗氧化物的導電性。具體來說，導電高分子可例如為含氮導電高分子。優選地，導電高分子可例如為（但不限於）聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩以及聚苯硫醚之中的至少一者或多者。在一些實施例中，以導電有機抗氧化層 110 的總重量計，導電高分子的含量可例如為 0.01

重量%至 5 重量%。在一些較佳的實施例中，導電高分子的含量可例如為 0.01 重量%至 2 重量%。當導電高分子的含量小於 0.01 重量%時，提升導電性的效果不佳（即，相當於未添加導電高分子）。當導電高分子的含量大於 5 重量%時，有可能會影響抗氧化的效果。且導電高分子的含量大於 5 重量%時，有可能出現導電高分子相溶性不佳的狀況。當導電高分子的含量落於上述範圍時，所形成的導電有機抗氧化層可具有較佳的導電效果。

【0021】 在本實施例中，有機抗氧化物可例如為（但不限於）2-巯基苯并噁唑、苯并三唑、4-羧酸基苯并三唑、5-胺基四唑以及 3-胺基三唑之中的至少一者或多者。在一些實施例中，以導電有機抗氧化層 110 的總重量計，有機抗氧化物的含量為 95 重量%至 99.99 重量%。當有機抗氧化物的含量小於 95 重量%時，可能會有抗氧化的效果不佳（即，相當於未足量的抗氧化物）。當有機抗氧化物的含量落於上述範圍時，所形成的導電有機抗氧化層可具有較佳的抗氧化效果。值得說明的是，在一些實施例中，有機抗氧化物的含量需配合導電高分子的含量進行調整，藉此達到最佳的抗氧化效果且同時具有防止電阻值上升的性質。

【0022】 此外，導電有機抗氧化層 110 更可包括樟腦磺酸(CSA)。樟腦磺酸可摻雜在導電高分子中，用以幫助導電高分子增加導電性。在一些實施例中，導電高分子與樟腦磺酸的含量比可例如為 1：0.25 至 1：4。在一些較佳的實施例中，導電高分子與樟腦磺酸的含量比可例如為 1：0.5 至 1：1。當導電高分子與樟腦磺酸的含

量比小於 1：0.25 時，增加的導電效果不明顯；當導電高分子與樟腦磺酸的含量比大於 1：4 時，可能會影響到整體抗氧化的效果。當導電高分子與樟腦磺酸的含量比落於上述範圍時，所形成的導電有機抗氧化層可具有較佳的導電效果。

【0023】 請再參照圖 1，在本實施例中，銅箔結構 10a 的製造方法可包括但不限於以下步驟：提供銅箔層 100。接著，形成導電有機抗氧化層 110 於銅箔層 100 上，其中導電有機抗氧化層 110 包括有機抗氧化物與導電高分子。

【0024】 詳細來說，形成導電有機抗氧化層 110 於銅箔層 100 的方法包括（但不限於）以下步驟：將有機抗氧化物與導電高分子均勻混合於溶劑中，來製備導電有機抗氧化塗液。接著，將導電有機抗氧化塗液塗佈於銅箔層 100 的表面上。此處，塗佈的方法可例如是含浸、噴塗等製程，但不以此為限。接著，進行烘烤製程，將導電有機抗氧化塗液中的水分移除，形成導電有機抗氧化層 110。也就是說，導電有機抗氧化層 110 中大致上不含水。需要說明的是，在本實施例中，導電有機抗氧化層 110 顯示為單層，但不以此為限。在一些實施例中，可視需求利用多次塗佈的方式，形成複數層的導電有機抗氧化層 110 於銅箔層 100 上。

【0025】 在一些實施例中，當導電有機抗氧化層 110 包括樟腦磺酸時，製備導電有機抗氧化溶液可能包括但不限於以下兩種方法：<方法 1>將有機抗氧化物、導電高分子以及樟腦磺酸各自添加至溶液中並均勻混合，來形成導電有機抗氧化溶液（例如是本

文實驗例中的實例 2，導電有機抗氧化溶液的製備方法)；或者<方法 2>先混合樟腦磺酸與導電高分子，得到樟腦磺酸摻雜導電高分子；接著，混合樟腦磺酸摻雜導電高分子與有機抗氧化物，得到導電有機抗氧化溶液(例如是本文實驗例中的實例 3，導電有機抗氧化溶液的製備方法)。由於樟腦磺酸可提高導電高分子的導電性，因此，在相同的濃度比例下(即，樟腦磺酸與導電高分子的含量比)，先混合以形成腦磺酸摻雜導電高分子，且接續再形成導電有機抗氧化層(即，<方案 3>)的導電效果，可大於未先混合所形成的導電有機抗氧化層(即，<方案 2>)的導電效果。

【0026】 一般而言，由於銅箔易被氧化而形成氧化銅，因此在銅箔的應用上，大多會先對銅箔進行表面處理，以形成例如有機抗氧化層或/和金屬抗氧化層於銅箔的表面上，藉此來避免氧化銅的生成。然而，太薄的抗氧化層對抑制氧化的效果不佳，太厚的抗氧化層則可能會造成形成披覆在抗氧化層表面(未接觸銅箔的表面)的活性材料與銅箔之間的電阻值增加，進而影響導電性。在本實施例中，藉由添加導電高分子於有機抗氧化層中，以使抗氧化層具有導電性，如此一來，除了可防止銅箔表面的氧化外，更同時兼具避免電阻值上升，維持導電性的效果。

【0027】 圖 2 是本發明另一實施例的銅箔結構 10b 的剖面示意圖。請同時參照圖 1 與圖 2，銅箔結構 10b 與銅箔結構 10a 大致相似，兩者主要的差異處在於：銅箔結構 10b 更包括金屬抗氧化層 120。金屬抗氧化層 120 設置於銅箔層 100 上，且導電有機抗氧化

層 110 位於銅箔層 100 與金屬抗氧化層 120 之間。

【0028】 在本實施例中，相較於具有單層有機抗氧化層 110 的銅箔結構 10a（如圖 1 所示），具有兩層抗氧化層（即，導電有機抗氧化層 110 與金屬抗氧化層 120）的銅箔結構 10b，有較佳的耐熱性質。

【0029】 圖 3 是本發明另一實施例的銅箔結構 10c 的剖面示意圖。請同時參照圖 2 與圖 3，銅箔結構 10c 與銅箔結構 10b 大致相似，兩者主要的差異處在於：在銅箔結構 10c 中，金屬抗氧化層 120 設置於銅箔層 100 與導電有機抗氧化層 110 之間。

【0030】 茲列舉以下實例及比較例來闡明本發明的效果，但本發明的權利範圍不是僅限於實施例的範圍。

實驗例

[銅箔結構的製備]

【0031】 比較例 1-2 的銅箔結構與實例 1-3 的銅箔結構的製造方法已於上文中詳述，於此不在重複贅述。此外，表 1 中的「組成」代表比較例的有機抗氧化層與實例 1-3 的導電有機抗氧化層的組成。

[性能評估]

【0032】 ΔE 值：銅箔含浸抗氧化液後，經熱風吹乾後，於烘箱中（160°C，15 min），利用色差儀分析加熱前後的色差變化。

【0033】 電阻：銅箔含浸抗氧化液後，經熱風吹乾後，利用惠斯登電橋量測電阻值。

【0034】 高溫高溼 ΔE 值：銅箔含浸抗氧化液後，經熱風吹乾後，於置於恆溫恆溼烘箱中設定（ 50°C ， 95% 溼度）24 小時，利用色差儀分析加熱前後的色差變化。

【0035】 表 1

	比較例 1	比較例 2	實例 1	實例 2	實例 3
有機抗氧化層塗液的組成					
水		100	100	100	100
2-巰基苯並噁唑		0.1	0.1	0.1	0.1
苯并三唑		0.2	0.2	0.2	0.2
聚苯胺			0.005	0.005	
樟腦磺酸				0.0025	
樟腦磺酸摻雜聚苯胺					0.0075
性能評估					
ΔE 值(160°C 15 min)		6.18	5.47	6.30	6.36
電阻(Ω)(常溫)	0.05188	0.05450	0.05352	0.05293	0.05024
高溫高溼 ΔE 值(50°C ， 95% 溼度 24 小時)		7.05	5.80	7.36	6.52

【0036】 由表 1 的有機抗氧化層塗液的組成可知，比較例 1、比較例 2、實例 1、實例 2 以及實例 3 的銅箔結構的差異主要在於銅箔層表面的塗層組成。具體來說，比較例 1 為僅有銅箔層，不具有有機抗氧化層；比較例 2 為在銅箔層上塗佈含有有機抗氧化物的有機抗氧化層；實例 1 為在銅箔層上塗佈含有有機抗氧化物與導電高分子的導電有機抗氧化層；實例 2 為在銅箔上塗佈含有有機抗氧化物、導電高分子以及樟腦磺酸的導電有機抗氧化層；實例 3 為在銅箔上塗佈含有樟腦磺酸摻雜導電高分子的導電有機抗氧化

層。

【0037】 由表 1 的性能評估的結果可知，相較於比較例 1 僅有銅箔層的銅箔結構，比較例 2 為在銅箔層上塗佈有機抗氧化層的銅箔結構，後者的電阻值明顯上升（由 0.05188Ω 至 0.05450Ω ），亦即，塗佈有機抗氧化層會降低導電性。接著，相較於比較例 1 與比較例 2，實例 1、實例 2 與實例 3 皆為藉由添加導電高分子於有機抗氧化層中，藉此抑制塗佈有機抗氧化層所增加的電阻值，使導電有機抗氧化層具有導電性，其中，更是以實例 3 具有樟腦磺酸摻雜導電高分子的導電有機抗氧化層的導電性更佳，抑制電阻值下降的效果最為顯著）。

【0038】 此外， ΔE 值為銅箔表面的色差變化，可視為銅箔被氧化的程度。具體來說，當銅箔的表面形成氧化銅時，顏色會發生變化，故可藉此來評估銅箔表面氧化程度。當 ΔE 值小於 8 時，可代表顏色沒有明顯變化。由表 1 中 ΔE 值的結果可知，無論是否添加導電高分子於有機抗氧化層中（比較例 2、實例 1、實例 2、實例 3），其抗氧化的效果相似，換言之，添加導電高分子並不會對抗氧化能力產生不良影響。

【0039】 綜上所述，本發明藉由添加導電高分子於有機抗氧化層中，以使抗氧化層具有導電性，如此一來，除了可防止銅箔表面的氧化外，更同時具有避免電阻值上升的效果。

【0040】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的

精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0041】

10a、10b、10c:銅箔結構

100:銅箔層

110:導電有機抗氧化層

120:金屬抗氧化層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種銅箔結構，包括：

銅箔層；以及

導電有機抗氧化層，設置於所述銅箔層上，其中所述導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子，其中以所述導電有機抗氧化層的總重量計，所述導電高分子的含量為 0.01 重量%至 5 重量%。

【請求項2】 如請求項1所述的銅箔結構，更包括：

金屬抗氧化層，設置於所述銅箔層與所述導電有機抗氧化層之間。

【請求項3】 如請求項1所述的銅箔結構，更包括：

金屬抗氧化層，設置於所述銅箔層上，其中所述導電有機抗氧化層位於所述銅箔層與所述金屬抗氧化層之間。

【請求項4】 如請求項1所述的銅箔結構，其中所述導電高分子選自聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩以及聚苯硫醚之中的至少一者。

【請求項5】 如請求項1所述的銅箔結構，其中所述導電有機抗氧化層更包括樟腦磺酸，且所述導電高分子與所述樟腦磺酸的含量比為1：0.25至1：4。

【請求項6】 如請求項1所述的銅箔結構，其中所述有機抗氧化物選自2-巯基苯并噁唑、苯并三唑、4-羧酸基苯并三唑、5-胺基四唑以及3-胺基三唑之中的至少一者。

【請求項7】 如請求項1所述的銅箔結構，其中以所述導電有機抗氧化層的總重量計，所述有機抗氧化物的含量為95重量%至99.9重量%。

【請求項8】 一種銅箔結構的製造方法，包括：

提供銅箔層；以及

形成導電有機抗氧化層於所述銅箔層上，其中所述導電有機抗氧化層包括有機抗氧化物與導電高分子，其中以所述導電有機抗氧化層的總重量計，所述導電高分子的含量為0.01重量%至5重量%。

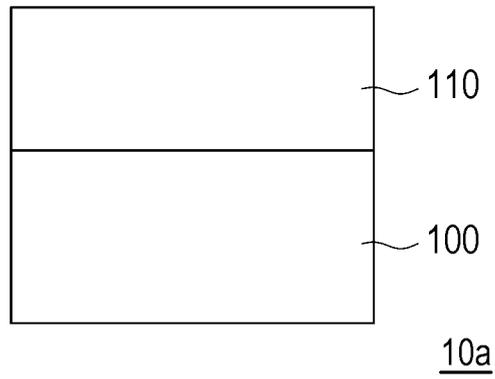
【請求項9】 如請求項8所述的製造方法，其中所述導電有機抗氧化層更包括樟腦磺酸，且形成所述導電有機抗氧化層於所述銅箔層上的方法包括：

混合所述樟腦磺酸與所述導電高分子，得到樟腦磺酸摻雜導電高分子；

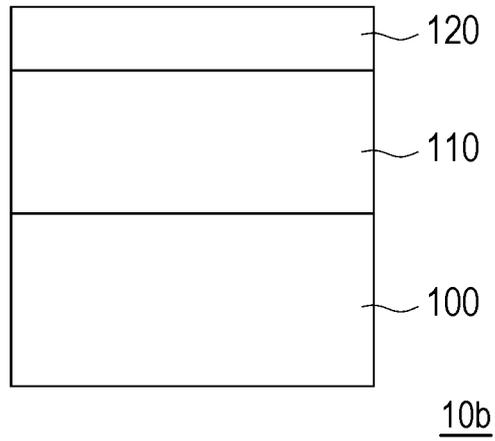
混合所述樟腦磺酸摻雜導電高分子與所述有機抗氧化物，得到導電有機抗氧化塗液；以及

將所述導電有機抗氧化塗液塗佈於所述銅箔層上，以形成所述導電有機抗氧化層。

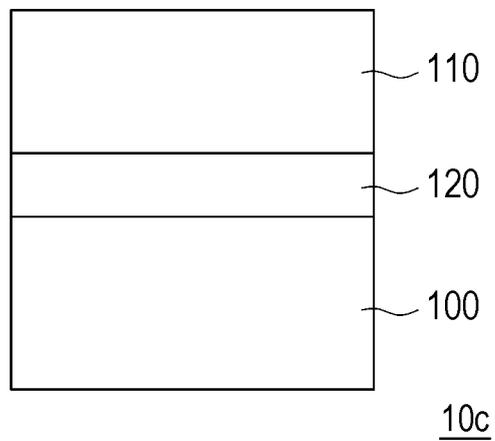
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】