



(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 I876554 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：112136707

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl.：

*C23C22/26 (2006.01)**C25D5/48 (2006.01)**C25D1/04 (2006.01)**H01M4/66 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*(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)；謝育淇
HSIEH, YU-CHI (TW)；邱馨慧 CHIU, HSIN-HUI (TW)

(74)代理人：張耀暉；呂昆餘；莊志強

(56)參考文獻：

TW 202311563A

JP 2018-040030A

KR 10-2250785B1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 27 頁

(54)名稱

銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極

(57)摘要

本發明公開一種銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、以及鋰電池的負極。抗氧化銅箔包含銅箔基材及形成於銅箔基材上的抗氧化層。所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物以及含氮雜環化合物。抗氧化銅箔滿足以下的特性：(a) 抗氧化層通過 XRF 測定的鉻含量介於 $5\sim 35\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ ；(b) 抗氧化層通過 XPS 測定的氮含量介於 $0.1\sim 10$ 質量%；(c) 抗氧化銅箔經過 head space-MS 的分析能測定出 C-N 訊號；及 (d) 抗氧化銅箔以 250°C 烘烤 10 分鐘的色差 ΔE 不大於 8。

A surface treatment method of a copper foil, an anti-oxidation copper foil and a cathode of a lithium battery are respectively provided. The anti-oxidation copper foil includes a copper foil base material and an anti-oxidation layer formed on the copper foil base material. The anti-oxidation layer has chromium elements that are derived from a chromic acid compound, and the anti-oxidation layer has nitrogen elements, which are partially derived from an amino-tetrazole compound and a nitrogen-containing heterocyclic compound. The anti-oxidation copper foil meets the following characteristics: (a) a chromium content of the anti-oxidation layer measured by XRF is between $5\sim 35\ \mu\text{g}/\text{m}^2$; (b) a nitrogen content of the anti-oxidation layer measured by XPS is between $0.1\sim 5$ mass%; (c) the anti-oxidation copper foil has a C-N signal through head space-MS analysis; and (d) a color difference ΔE of the anti-oxidation copper foil is not greater than 8 when baked at 250°C for 10 minutes.

指定代表圖：

符號簡單說明：

CF:抗氧化銅箔

1:銅箔基材

1a:抗氧化層

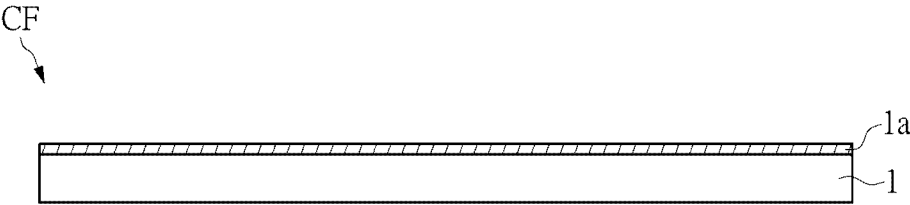


圖3



I876554

【發明摘要】

【中文發明名稱】銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極

【英文發明名稱】SURFACE TREATMENT METHOD OF COPPER FOIL,
ANTI-OXIDATION COPPER FOIL AND CATHODE OF LITHIUM BATTERY

【中文】

本發明公開一種銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、以及鋰電池的負極。抗氧化銅箔包含銅箔基材及形成於銅箔基材上的抗氧化層。所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物以及含氮雜環化合物。抗氧化銅箔滿足以下的特性：

(a) 抗氧化層通過 XRF 測定的鉻含量介於 $5\sim 35\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ ；(b) 抗氧化層通過 XPS 測定的氮含量介於 $0.1\sim 10$ 質量%；(c) 抗氧化銅箔經過 head space-MS 的分析能測定出 C-N 訊號；及 (d) 抗氧化銅箔以 250°C 烘烤 10 分鐘的色差 ΔE 不大於 8。

【英文】

A surface treatment method of a copper foil, an anti-oxidation copper foil and a cathode of a lithium battery are respectively provided. The anti-oxidation copper foil includes a copper foil base material and an anti-oxidation layer formed on the copper foil base material. The anti-oxidation layer has chromium elements that are derived from a chromic acid compound, and the anti-oxidation layer has nitrogen elements, which are partially derived from an amino-tetrazole compound and a nitrogen-containing heterocyclic compound. The anti-oxidation copper foil meets the following characteristics: (a) a chromium content of the anti-oxidation layer measured by XRF is between $5\sim 35\ \mu\text{g}/\text{m}^2$; (b) a nitrogen content of the anti-oxidation layer measured by XPS is between $0.1\sim 5$ mass%; (c)

the anti-oxidation copper foil has a C-N signal through head space-MS analysis;
and (d) a color difference ΔE of the anti-oxidation copper foil is not greater than 8 when baked at 250°C for 10 minutes.

【指定代表圖】圖3。

【代表圖之符號簡單說明】

CF：抗氧化銅箔

1：銅箔基材

1a：抗氧化層

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極

【英文發明名稱】SURFACE TREATMENT METHOD OF COPPER FOIL,
ANTI-OXIDATION COPPER FOIL AND CATHODE OF LITHIUM BATTERY

【技術領域】

【0001】本發明涉及銅箔的技術領域，特別地是涉及一種銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極。

【先前技術】

【0002】在現有銅箔技術的發展中，銅箔的表面形成有抗氧化層是保護銅箔避免氧化的關鍵。若銅箔的表面上未形成有抗氧化層，則銅箔的表面在室溫或高溫的大氣環境下容易產生氧化，從而使該銅箔無法長時間的儲存，並且也不適合經歷高溫的作業（也即，銅箔的耐熱性不佳）。

【0003】現有銅箔的表面形成抗氧化層的方式是通過電鍍的方式以形成鎳（Ni）電鍍層、鋅（Zn）電鍍層、或鎳-鋅（Ni- Zn）合金電鍍層。

【0004】然而，上述包含金屬元素（如：鎳、鋅）的抗氧化層之銅箔並不適合用於鋰電池的應用。若將上述銅箔應用於鋰電池，則該鋰電池的效能及穩定性可能因為鎳及鋅等金屬元素而被降低。

【0005】為了能使銅箔應用於鋰電池，現有技術另發展一種以鉻酸以及葡萄糖作為抗氧化層的成分，以使該銅箔在室溫下不易氧化，並且在180°C的操作溫度下加熱10分鐘熱後，該銅箔的色差 ΔE 可以小於8。也就是說，所述銅箔具一定的耐熱程度。惟，使用鉻酸及葡萄糖作為抗氧化層成分的銅箔在更高的溫度下（如250°C）仍會具有大於8的色差 ΔE ，而使其應用受到限制。

【發明內容】

【0006】 本發明所要解決的技術問題在於，針對現有技術的不足提供一種銅箔的表面處理方法及抗氧化銅箔，可以具有更佳的耐熱程度。舉例而言，本發明所提供的銅箔在250°C的操作溫度下烘烤10分鐘後，該銅箔的色差 ΔE 仍可以小於8。也即，本發明的銅箔相較於現有技術中，使用鉻酸及葡萄糖作為抗氧化層成分的銅箔具有更突出的耐熱程度。

【0007】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的其中一技術方案是，提供一種銅箔的表面處理方法，包括提供一銅箔基材；將所述銅箔基材浸入於包含鉻酸類化合物、氨基四唑化合物、及含氮雜環化合物的一抗氧化液中；使所述銅箔基材於所述抗氧化液中，浸泡或電鍍一預定時間，以於所述銅箔基材的至少一側表面形成一抗氧化層，進而構成一抗氧化銅箔。

【0008】 其中所述抗氧化銅箔滿足以下的特性：（a）所述抗氧化層通過X射線螢光光譜儀（XRF）測定的一鉻含量是介於 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 至 $35\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ ；其中所述抗氧化層中的鉻元素是源自於所述鉻酸類化合物；（b）所述抗氧化層通過X射線光電子能譜儀(XPS)測定的一氮含量介於0.1質量%至10質量%；其中所述抗氧化層中的氮元素是至少部分地源自於所述氨基四唑化合物及所述含氮雜環化合物；（c）所述抗氧化銅箔經過head space-MS的分析，能測定出C-N訊號；及（d）所述抗氧化銅箔以250°C烘烤10分鐘，所述抗氧化層表面烘烤前後的一色差 ΔE 是不大於8。

【0009】 優選地，於所述抗氧化液中，所述鉻酸類化合物的濃度介於0.1 g/L至5 g/L。

【0010】 優選地，所述鉻酸類化合物是選自由：鉻酸（chromic acid）、重鉻酸（dichromic acid）、及重鉻酸鉀（potassium dichromate），所組成的材料群組的至少其中之一。

【0011】 優選地，於所述抗氧化液中，所述氨基四唑化合物的濃度介於0.1 g/L至10 g/L，所述含氮雜環化合物的濃度介於0.1 g/L至10 g/L，並且所述氨基四唑化合物及所述含氮雜環化合物之間的一質量比例是介於1：5至5：1之間。

【0012】 優選地，所述氨基四唑化合物為5-氨基四唑，且所述含氮雜環化合物為雙環含氮雜環化合物。

【0013】 優選地，所述含氮雜環化合物為苯並三唑（benzotriazole）。

【0014】 優選地，所述抗氧化液進一步包含1,5-二氨基四唑、2-氨基-1,3,4-噁二唑、及3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑的至少其中兩種。

【0015】 優選地，所述銅箔基材於所述抗氧化液中浸泡或是電鍍的所述預定時間是介於0.1秒至10秒之間，並且電鍍條件為電流密度介於0.1至5 ASD (A/dm^2)。

【0016】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的另外一技術方案是，提供一種抗氧化銅箔，包括：一銅箔基材；以及一抗氧化層，形成於所述銅箔基材的一側表面上；其中，所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物及含氮雜環化合物；其中，所述抗氧化銅箔滿足以下的特性：（a）所述抗氧化層通過X射線螢光光譜儀（XRF）測定的一鉻含量介於5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 至35 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ；（b）所述抗氧化層通過X射線光電子能譜儀(XPS)測定的一氮含量介於0.1質量%至10質量%；（c）所述抗氧化銅箔經過head space-MS的分析，能測定出C-N訊號；及（d）所述抗氧化銅箔以250°C烘烤10分鐘，所述抗氧化層表面烘烤前後的一色差 ΔE 是不大於8。

【0017】 優選地，所述銅箔基材的厚度是介於1微米至10微米之間，並且所述抗氧化層的厚度介於1奈米至100奈米之間。

【0018】為了解決上述的技術問題，本發明所採用的另外一技術方案是，提供一種鋰電池的負極，其包含如上所述的抗氧化銅箔。

【0019】本發明的其中一有益效果在於，本發明提供的銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極，其能通過“抗氧化銅箔包含銅箔基材及形成於銅箔基材上的抗氧化層。所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物以及含氮雜環化合物”以及“抗氧化銅箔滿足以下的特性：(a)抗氧化層通過XRF測定的鉻含量介於5~35 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ；(b)抗氧化層通過XPS測定的氮含量介於0.1~10 質量%；(c)抗氧化銅箔經過head space-MS的分析能測定出C-N訊號；及(d)抗氧化銅箔以250°C烘烤10分鐘的色差 ΔE 不大於8”的技術方案，以使得本發明的銅箔相較於現有技術中，使用鉻酸及葡萄糖作為抗氧化層成分的銅箔具有更突出的耐熱性能，從而更適合用於做為鋰電池的負極材料，並且使產品能有更廣泛的應用。

【0020】為使能更進一步瞭解本發明的特徵及技術內容，請參閱以下有關本發明的詳細說明與圖式，然而所提供的圖式僅用於提供參考與說明，並非用來對本發明加以限制。

【圖式簡單說明】

【0021】圖1為本發明實施例的銅箔表面處理方法的示意圖。

【0022】圖2為圖1的銅箔表面上形成有抗氧化層的示意圖。

【0023】圖3為本發明實施例的銅箔一側表面形成有抗氧化層的示意圖。

【0024】圖4為本發明實施例的銅箔兩側表面皆具有抗氧化層的示意圖。

【0025】圖5為本發明實施例的銅箔表面處理方法的一變化態樣示意圖。

【0026】圖6為本發明實施例的銅箔表面處理方法另一變化態樣示意圖。

【實施方式】

【0027】 以下是通過特定的具體實施例來說明本發明所公開的實施方式，本領域技術人員可由本說明書所公開的內容瞭解本發明的優點與效果。本發明可通過其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節也可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明的構思下進行各種修改與變更。另外，本發明的附圖僅為簡單示意說明，並非依實際尺寸的描繪，事先聲明。以下的實施方式將進一步詳細說明本發明的相關技術內容，但所公開的內容並非用以限制本發明的保護範圍。

【0028】 應當可以理解的是，雖然本文中可能會使用到“第一”、“第二”、“第三”等術語來描述各種材料或者參數，但這些材料或者參數不應受這些術語的限制。這些術語主要是用以區分一材料與另一材料，或一參數與另一參數。另外，本文中所使用的術語“或”，應視實際情況可能包括相關聯的列出項目中的任一個或者多個的組合。

【0029】 [銅箔的表面處理方法]

【0030】 請參閱圖1至圖6所示，本發明實施例提供一種銅箔的表面處理方法，其包含步驟S110、步驟S120、步驟S130、步驟S140、及步驟S150。必須說明的是，本實施例所載之各步驟的順序與實際的操作方式可視需求而調整，並不限於本實施例所載。

【0031】 所述步驟S110包含：提供一銅箔基材1（copper foil）。

【0032】 所述銅箔基材1可以例如是一電解銅箔（electrolytic copper foil）或一壓延銅箔（rolled copper foil）。在一實施方式中，所述銅箔基材1為電解銅箔，並且所述銅箔基材1適合用於鋰電池負極的製作，但本發明不受限於此。所述銅箔基材1的厚度可以例如是介於1~10微米之間，且優選介於3~8微米。

【0033】 在本發明的一些實施方式中，所述步驟S110進一步包含：將所述銅箔基材1進行水洗，以去除銅箔基材1表面上的雜質或化學殘留物質。

【0034】 所述步驟S120包含：於一液體儲存槽體T中配置一抗氧化液2，並且將所述銅箔基材1浸入於抗氧化液2中（請參閱圖1所示）。

【0035】 其中，所述抗氧化液2至少包含以下（1）至（3）的化合物：

【0036】 （1）鉻酸類化合物；

【0037】 （2）氨基四唑化合物；

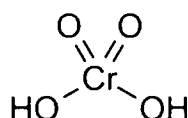
【0038】 （3）含氮雜環化合物。

【0039】 其中，（1）所述鉻酸類化合物於抗氧化液中的濃度優選介於0.1 g/L至5 g/L，並且特優選介於0.1 g/L至2 g/L。

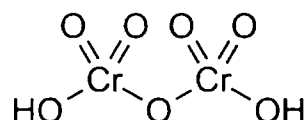
【0040】 在本發明的一些實施方式中，所述鉻酸類化合物是選自由鉻酸（chromic acid）、重鉻酸（dichromic acid）、及重鉻酸鉀（potassium dichromate），所組成的材料群組的至少其中之一。

【0041】 其中，所述鉻酸類化合物優選為鉻酸。

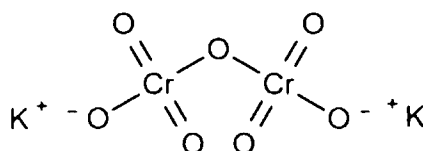
【0042】 鉻酸的化學式為 H_2CrO_4 ，並且化學結構如下。



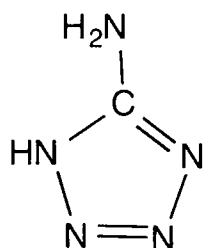
【0043】 重鉻酸的化學式為 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，並且化學結構如下。



【0044】 重鉻酸鉀的化學式為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，並且化學結構如下。



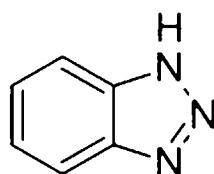
【0045】進一步地說，(2)所述氨基四唑化合物是選用5-氨基四唑(5-aminotetrazole)，其化學式為 HN_4CNH_2 ，並且化學結構如下。



【0046】其中，所述氨基四唑化合物於抗氧化液中的濃度優選介於0.1 g/L至10 g/L，並且特優選介於2 g/L至8 g/L。

【0047】進一步地說，(3)所述含氮雜環化合物為雙環含氮雜環化合物，並且優選為苯並三唑(benzotriazole)。所述雙環含氮雜環化合物還可例如是吲哚啉或1,4-二氮雜二環，但本發明不受限於此。

【0048】其中，苯並三唑的化學式為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ，且化學結構如下。



【0049】其中，所述含氮雜環化合物於抗氧化液中的濃度優選介於0.1 g/L至10 g/L，並且特優選介於2 g/L至8 g/L。

【0050】其中，所述氨基四唑化合物及含氮雜環化合物間的一質量比例優選是介於1:5至5:1、且特優選是介於1:2至2:1，然而，本發明不受限於此。

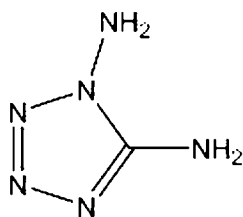
【0051】所述抗氧化液2可以進一步包含以下(4)~(6)含氨基的唑類化合物中的至少其中一種：

【0052】(4) 1,5-二氨基四唑(1,5-diaminotetrazole)；

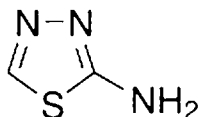
【0053】(5) 2-氨基-1,3,4-噻二唑(2-amino-1,3,4-thiadiazole)；

【0054】(6) 3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑(1H-1,2,4-Triazole-3,5-diamine)。

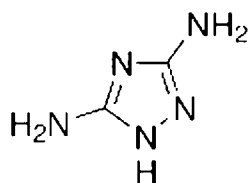
【0055】 其中，1,5-二氨基四唑的化學式為 CH_4N_6 ，且化學結構如下。



【0056】 2-氨基-1,3,4-噻二唑的化學式為 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$ ，且化學結構如下。



【0057】 3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑的化學式為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$ ，且化學結構如下。



【0058】 在本發明的一些實施方式中，所述抗氧化液2包含以下化合物中的至少兩種：1,5-二氨基四唑、2-氨基-1,3,4-噻二唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑。

【0059】 再者，上述（4）～（6）含氨基的唑類化合物，於抗氧化液中的濃度總和介於0.1 g/L至100 g/L，且特優選介於1 g/L至20 g/L。

【0060】 其中，1,5-二氨基四唑的濃度介於1~100 g/L，優選介於1~10 g/L。

【0061】 其中，2-氨基-1,3,4-噻二唑的濃度介於0.1-10 g/L。

【0062】 其中，3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑的濃度介於0.1-10 g/L。

【0063】 然而，本發明不以上述實施例所列舉的濃度範圍為限。

【0064】 在本實施例中，所述抗氧化液2的液體成分為水，如：去離子水（DI）、逆滲透水（RO）、或超純水（MQ），但本發明不受限於此。

【0065】 所述步驟S130包含：使所述銅箔基材1於抗氧化液2中，進行浸泡或是電鍍，以使得所述銅箔基材1的至少一側表面上形成一抗氧化層1a（如圖2及圖3）。所述抗氧化層1a的厚度介於1~100奈米、且優選介於1~30奈米。

【0066】 在本發明另一實施方式中，所述銅箔基材1的兩側表面皆形成有抗氧化層1a（如圖4）。

【0067】 進一步地說，所述銅箔基材1是於抗氧化液2中，浸泡或是電鍍一預定時間，以形成所述抗氧化層1a。

【0068】 在本發明的一些實施方式中，所述預定時間是介於0.1秒至10秒之間，並且優選是介於0.5秒至5秒之間。舉例而言，所述預定時間可以為0.3秒、0.5秒、1秒、3秒、或5秒。

【0069】 再者，所述銅箔基材1於抗氧化液2中的電鍍條件為電流密度介於0.1至5 ASD（即A/dm²，安培每平方分米）。舉例而言，所述電流密度可以為0.5 ASD、0.8 ASD、或1 ASD。

【0070】 值得一提的是，在本實施例中，所述銅箔基材1是以單片銅箔浸泡於抗氧化液2中為例子做說明，但本發明不受限於此。

【0071】 請參閱圖5所示，在本發明一實施方式中，所述銅箔基材1為呈連續狀且可捲曲的片體。所述銅箔基材1能通過設置於液體儲存槽體T內及周圍的多個導輥R，而被導引至抗氧化液2中。

【0072】 再者，所述銅箔基材1能通過多個導輥R的滾動速度的調配，以使得所述銅箔基材1能在所述抗氧化液2中停留並且浸泡所述預定時間。

【0073】 請參閱圖6所示，在本發明另一實施方式中，所述液體儲存槽體T內進一步設置有至少一對電極E，以使浸泡於所述抗氧化液2中的銅箔基材1能通過電極E的通電，而進行電鍍作業。然而，本發明不以上述方式為限。

【0074】 所述步驟S140包含：將具有所述抗氧化層1a的銅箔基材1取出，並進行吹風及乾燥，以去除所述抗氧化層1a中多餘的液體成分（如：水份）。

【0075】 所述步驟S150包含：將具有所述抗氧化層1a的銅箔基材1收卷，以完成抗氧化銅箔CF的製備，但本發明不受限於此。

【0076】 [抗氧化銅箔]

【0077】 請繼續參閱圖3及圖4所示，本發明實施例所提供的抗氧化銅箔CF包含：一銅箔基材1及形成於銅箔基材1一側表面上的一抗氧化層1a（如圖3）。在另一實施方式中，所述銅箔基材1的兩側表面皆形成有抗氧化層1a（如圖4）。

【0078】 所述銅箔基材1的厚度可以例如是介於1~10微米之間，並且優選介於5~8微米。所述抗氧化層1a的厚度介於1~100奈米、且優選介於1~30奈米。

【0079】 所述抗氧化銅箔CF適合用於鋰電池負極（cathode）的製作，並且所述抗氧化銅箔CF具有以下特性（a）~（d）。

【0080】 （a）所述抗氧化銅箔CF的抗氧化層1a通過X射線螢光光譜儀（X-ray fluorescence spectroscopy, XRF）測定的一鉻含量（chromium content）是介於 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ （微克/平方公尺）至 $35\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、且優選介於 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 至 $30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。其中，所述抗氧化層1a中的鉻元素是源自於鉻酸類化合物（即：上述抗氧化液中的鉻酸類化合物，例如：鉻酸、重鉻酸、及/或重鉻酸鉀）。值得一提的是，X射線螢光光譜儀是利用高能量X射線或伽瑪射線撞擊材料激發出的次級X射線，用於元素分析和化學分析，並且能用於定量材料中的鉻含量。

【0081】 （b）所述抗氧化銅箔CF的抗氧化層1a通過X射線光電子能譜儀（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）測定的一氮含量（nitrogen content）是介於0.1質量%至10質量%，優選介於0.1質量%至5質量%，並且更優選介於0.1質量%至2質量%。所述抗氧化層1a中的氮元素是至少部分源自於上述抗氧化液中的氨基四唑化合物及含氮雜環化合物，且另一部份源自於1,5-二氨基四唑、2-氨基-1,3,4-噁二唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑中的至少一種。值得一提的是，XPS是用於測定材料中元素構成、實驗式，及其中所含元素化學態和電子態的定量能譜技術。此種技術用X射線照射所要分析的材料，同時測量從材料表面以下1 nm到10 nm範圍內逸出電子的動能和數量，從而得到X射線光電子能譜。

【0082】 (c) 所述抗氧化銅箔CF經過頂空氣相層析質譜法 (head space-MS/GC) 分析能測定出碳氮訊號 (C-N signal)。測定方法例如是將所述抗氧化銅箔CF加熱至150°C~250°C，樣品所產生的氣體進入質譜儀分析，以輸出質譜的分析結果，並且可以評估質譜的分析結果是否存在碳氮訊號的峰。

【0083】 (d) 所述抗氧化銅箔CF置放於烘箱以250°C烘烤10分鐘。其中，以一色差儀 (chroma meter) 觀察所述抗氧化銅箔CF表面的顏色於烘烤前後的一色差 ΔE 是不大於8。

【0084】 根據上述配置，所述抗氧化銅箔CF在常溫及高溫下皆不易氧化，其相對於現有技術以鉻酸及葡萄糖為抗氧化成份的銅箔有更佳的耐熱程度。

【0085】 值得一提的是在上述形成抗氧化層1a的抗氧化液2中，含氮雜環化合物 (如：苯并三唑) 是用於形成抗氧化層1a的主體，其能提供抗氧化層1a具有基本的抗氧化特性及耐熱程度。氨基四唑化合物 (如：5-氨基四唑) 是用於提升抗氧化層1a的緻密程度，從而有效輔助提升上述抗氧化特性及耐熱程度。抗氧化液2中其餘的含氨基的唑類化合物能形成複方，以補強上述抗氧化特性。

【0086】 [實驗數據測試]

【0087】 以下，參照實施例與比較例詳細說明本發明之內容。然而，以下實施例與比較例僅作為幫助了解本發明，本發明的範圍並不限於這些例子。

【0088】 實施例1：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸、5 g/L的5-氨基四唑、5 g/L的苯并三唑、2 g/L的1,5-二氨基四唑、5 g/L的2-氨基-1,3,4-噁二唑、及2 g/L的3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑。將一銅箔基材 (電解銅箔，具有約6微米的厚度) 進行水洗，並且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對銅箔基材浸泡及電鍍0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，進而得到抗氧化銅箔。而後，將抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，以完成抗氧化銅箔的製備。

【0089】在測試結果方面，實施例1的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為 $20\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ ，以XPS分析得到的一氮含量為0.5質量%，以head space-MS的分析可以得到C-N訊號，並且以 250°C 烘烤10分鐘的一色差 ΔE 不大於8。實施例1的抗氧化銅箔具有較佳的抗氧化特性以及耐熱程度。

【0090】實施例2：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸、5 g/L的5-氨基四唑、5 g/L的苯并三唑、2 g/L的2-氨基-1,3,4-噁二唑、及5 g/L的3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑。將一銅箔基材（電解銅箔具有約6微米的厚度）進行水洗，並且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對銅箔基材處理0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，進而得到抗氧化銅箔。而後，將抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，以完成製備。

【0091】在測試結果方面，實施例2的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為 $20\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ ，以XPS分析得到的一氮含量為0.5質量%，以head space-MS的分析可以得到C-N訊號，並且以 250°C 烘烤10分鐘的一色差 ΔE 不大於8。實施例2的抗氧化銅箔具有較佳的抗氧化特性以及耐熱程度。

【0092】實施例3：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸、5 g/L的5-氨基四唑、5 g/L的1,5-二氨基四唑、2 g/L的2-氨基-1,3,4-噁二唑、及2 g/L的3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑，並且所述抗氧化液未包含苯并三唑。將一銅箔基材（電解銅箔，具有約6微米的厚度）進行水洗，並且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對銅箔基材處理0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，進而得到抗氧化銅箔。而後，將抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，以完成抗氧化銅箔的製備。

【0093】在測試結果方面，實施例3的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為 $20\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ ，以XPS分析得到的一氮含量為0.5質量%，以head space-MS的分析可得C-N訊號，且以 250°C 烘烤10分鐘的一色差 ΔE 大於10。實施例3的抗氧

化銅箔的抗氧化特性及耐熱程度略差於實施例1~2。原因可能為抗氧化層的緻密程度較差。

【0094】 實施例4：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸、5 g/L的苯并三唑、2 g/L的1,5-二氨基四唑、5 g/L的2-氨基-1,3,4-噁二唑、及2 g/L的3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑，且所述抗氧化液未包含5-氨基四唑。將一銅箔基材（電解銅箔，具有約6微米的厚度）進行水洗，並且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對銅箔基材處理0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，進而得到抗氧化銅箔。而後，將該抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，以完成抗氧化銅箔的製備。

【0095】 在測試結果方面，實施例4的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，以XPS分析得到的一氮含量為0.5質量%，以head space-MS的分析可得C-N訊號，且以250°C烘烤10分鐘的一色差 ΔE 大於10。實施例4的抗氧化銅箔的抗氧化特性及耐熱程度略差於實施例1~2。原因可能為抗氧化層的緻密程度較差。

【0096】 比較例1：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸及2 g/L的3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑，且所述抗氧化液未包含5-氨基四唑以及苯并三唑。將一銅箔基材（電解銅箔，具有約6微米的厚度）進行水洗，並且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對該銅箔基材處理0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，以得到抗氧化銅箔。而後，將該抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，從而完成抗氧化銅箔的製備。在測試結果方面，比較例1的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，以XPS分析得到的一氮含量為0質量%（分析不到），以head space-MS的分析未得到C-N訊號，且以250°C烘烤10分鐘的一色差 ΔE 大於20。比較例1的抗氧化銅箔的抗氧化特性及耐熱程度遠差於實施例1~2。

【0097】 比較例2：配置一抗氧化液，其為水溶液、且包含：0.6 g/L的鉻酸及2 g/L的2-氨基-1,3,4-噻二唑，且所述抗氧化液未包含5-氨基四唑以及苯并三唑。將一銅箔基材（電解銅箔，具有約6微米的厚度）進行水洗，且將所述銅箔基材浸入於上述抗氧化液中。以電流密度0.8 ASD的電鍍條件對銅箔基材處理0.5秒，從而於銅箔基材的表面上形成抗氧化層，進而得到抗氧化銅箔。而後，將該抗氧化銅箔自抗氧化液中取出、風乾、及收卷，從而完成抗氧化銅箔的製備。在測試結果方面，比較例2的抗氧化銅箔以XRF分析得到的一鉻含量為20 μg/m²，以XPS分析得到的一氮含量為0質量%（分析不到），以head space-MS的分析未得到C-N訊號，且以250°C烘烤10分鐘的一色差ΔE大於20。比較例2的抗氧化銅箔的抗氧化特性及耐熱程度遠差於實施例1~2。

【0098】 以上關於XRF分析鉻含量、XPS分析氮含量、head space-MS定性C-N訊號、及色差ΔE的分析方式已於上文說明，在此不予以墜述。

【0099】 [表1]

	項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
抗 氧 化 液 配 方	鉻酸 濃度(g/L)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	5-氨基四唑 濃度(g/L)	5	5	5	0	0	0
	苯并三唑 濃度(g/L)	5	5	0	5	0	0
	1,5-二氨基四唑 濃度(g/L)	2	0	5	2	0	0
	2-氨基-1,3,4-噻二唑 濃度(g/L)	5	2	2	5	0	2
	3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑 濃度(g/L)	2	5	2	2	2	0

處理條件	含浸溫度(°C)	室溫	室溫	室溫	室溫	室溫	室溫
	電流密度(ASD)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	含浸/電鍍時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化層測試結果	XRF 鉻含量分析($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	20	20	20	20	20	20
	XPS 氮含量分析(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
	Head space-MS 分析 C-N 訊號(有/無)	有	有	有	有	無	無
	250°C烘烤 10 分鐘 銅箔的色差 ΔE	<8	<8	>10	>10	>20	>20

【0100】 由上述實驗結果可得知，實施例1~2製備而得的抗氧化銅箔以250°C烘烤10分鐘的一色差 ΔE 皆不大於8，表明以同時包含有5-氨基四唑及苯并三唑（即，雙環含氮雜環化合物）的抗氧化液所形成的抗氧化層能使銅箔具有較佳的抗氧化性及耐熱程度。

【0101】 [實施例的有益效果]

【0102】 本發明的其中一有益效果在於，本發明提供的銅箔的表面處理方法、抗氧化銅箔、及鋰電池的負極，其能通過“抗氧化銅箔包含銅箔基材及形成於銅箔基材上的抗氧化層。所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物以及含氮雜環化合物”以及“抗氧化銅箔滿足以下的特性：(a)抗氧化層通過XRF測定的鉻含量介於5~35 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ；(b)抗氧化層通過XPS測定的氮含量介於0.1~10 質量%；(c)抗氧化銅箔經過head space-MS的分析能測定出C-N訊號；及(d)

抗氧化銅箔以250°C烘烤10分鐘的色差 ΔE 不大於8”的技術方案，以使得本發明的銅箔相較於現有技術中，使用鉻酸及葡萄糖作為抗氧化層成分的銅箔具有更突出的耐熱程度，從而更適合做為鋰電池的負極材料，並且使產品能有更廣泛的應用。

【0103】 以上所公開的內容僅為本發明的優選可行實施例，並非因此侷限本發明的申請專利範圍，所以凡是運用本發明說明書及圖式內容所做的等效技術變化，均包含於本發明的申請專利範圍內。

【符號說明】

【0104】

CF、CF'：抗氧化銅箔

1：銅箔基材

1a：抗氧化層

2：抗氧化液

T：液體儲存槽體

R：導輥

E：電極

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種銅箔的表面處理方法，其包括：

提供一銅箔基材；

將所述銅箔基材浸入於包含鉻酸類化合物、氨基四唑化合物、及含氮雜環化合物的一抗氧化液中；

使所述銅箔基材於所述抗氧化液中，浸泡或電鍍一預定時間，以於所述銅箔基材的至少一側表面形成一抗氧化層，進而構成一抗氧化銅箔；

其中，所述抗氧化銅箔滿足以下的特性：

(a) 所述抗氧化層通過 X 射線螢光光譜儀 (XRF) 測定的一鉻含量是介於 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 至 $35\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ ；其中所述抗氧化層中的鉻元素是源自於所述鉻酸類化合物；

(b) 所述抗氧化層通過 X 射線光電子能譜儀(XPS)測定的一氮含量介於 0.1 質量%至 10 質量%；其中所述抗氧化層中的氮元素是至少部分地源自於所述氨基四唑化合物及所述含氮雜環化合物；

(c) 所述抗氧化銅箔經過 head space-MS 的分析，能測定出 C-N 訊號；及

(d) 所述抗氧化銅箔以 250°C 烘烤 10 分鐘，所述抗氧化層表面烘烤前後的一色差 ΔE 是不大於 8。

【請求項2】 如請求項 1 所述的銅箔的表面處理方法，其中，於所述抗氧化液中，所述鉻酸類化合物的濃度介於 0.1 g/L 至 5 g/L，且所述鉻酸類化合物是選自由鉻酸 (chromic acid)、重鉻酸 (dichromic acid)、及重鉻酸鉀 (potassium dichromate) 所組成的材料群組的至少其中之一。

- 【請求項3】 如請求項 1 所述的銅箔的表面處理方法，其中，於所述抗氧化液中，所述氨基四唑化合物的濃度介於 0.1 g/L 至 10 g/L，所述含氮雜環化合物的濃度介於 0.1 g/L 至 10 g/L，並且所述氨基四唑化合物及所述含氮雜環化合物之間的一質量比例是介於 1：5 至 5：1 之間。
- 【請求項4】 如請求項 3 所述的銅箔的表面處理方法，其中，所述氨基四唑化合物為 5-氨基四唑（5-aminotetrazole），並且所述含氮雜環化合物為雙環含氮雜環化合物。
- 【請求項5】 如請求項 4 所述的銅箔的表面處理方法，其中，所述含氮雜環化合物為苯並三唑（benzotriazole）。
- 【請求項6】 如請求項 1 所述的銅箔的表面處理方法，其中，所述抗氧化液進一步包含 1,5-二氨基四唑、2-氨基-1,3,4-噁二唑、及 3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑的至少其中兩種。
- 【請求項7】 如請求項 1 所述的銅箔的表面處理方法，其中所述銅箔基材於所述抗氧化液中浸泡或電鍍的所述預定時間是介於 0.1 秒至 10 秒之間，並且電鍍條件為電流密度介於 0.1 至 5 ASD (A/dm²)。
- 【請求項8】 一種抗氧化銅箔，其包括：
- 一銅箔基材；以及
 - 一抗氧化層，形成於所述銅箔基材的一側表面上；
- 其中，所述抗氧化層具有鉻元素且是源自於鉻酸類化合物，並且所述抗氧化層具有氮元素，其至少部分地源自於氨基四唑化合物及含氮雜環化合物；

其中，所述抗氧化銅箔滿足以下的特性：

- (a) 所述抗氧化層通過 X 射線螢光光譜儀 (XRF) 測定的一鉻含量介於 $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 至 $35 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ；
- (b) 所述抗氧化層通過 X 射線光電子能譜儀(XPS)測定的一氮含量介於 0.1 質量%至 10 質量%；
- (c) 所述抗氧化銅箔經過 head space-MS 的分析，能測定出 C-N 訊號；及
- (d) 所述抗氧化銅箔以 250°C 烘烤 10 分鐘，所述抗氧化層表面烘烤前後的一色差 ΔE 是不大於 8。

【請求項9】 如請求項 8 所述的抗氧化銅箔，其中，所述銅箔基材的厚度是介於 1 微米至 10 微米之間，並且所述抗氧化層的厚度介於 1 奈米至 100 奈米之間。

【請求項10】 一種鋰電池的負極，其包含請求項 8 及請求項 9 中任一項所述的抗氧化銅箔。

【發明圖式】

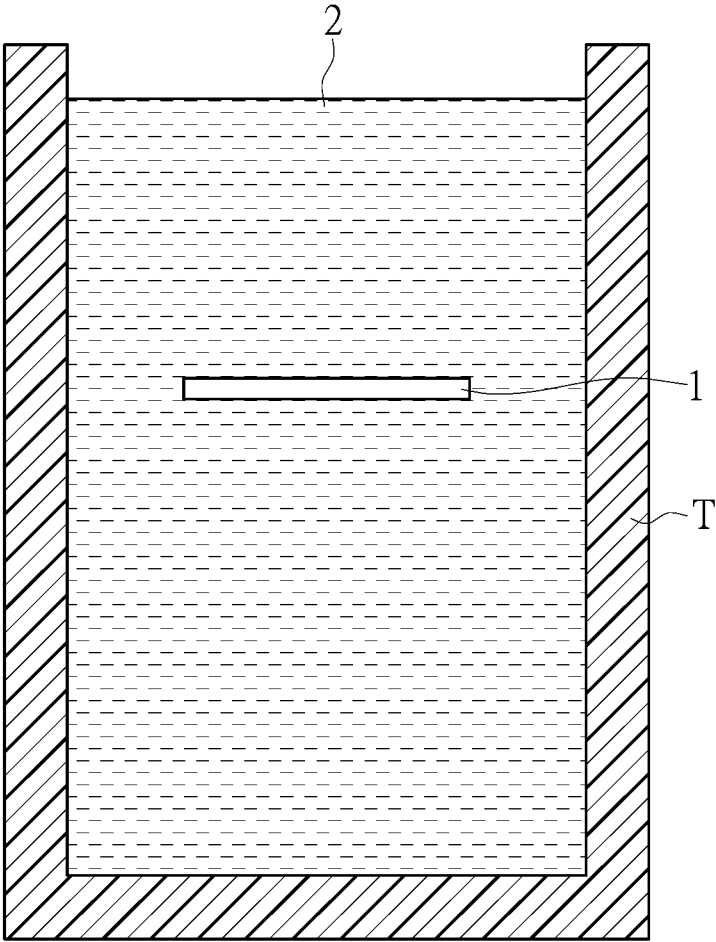


圖1

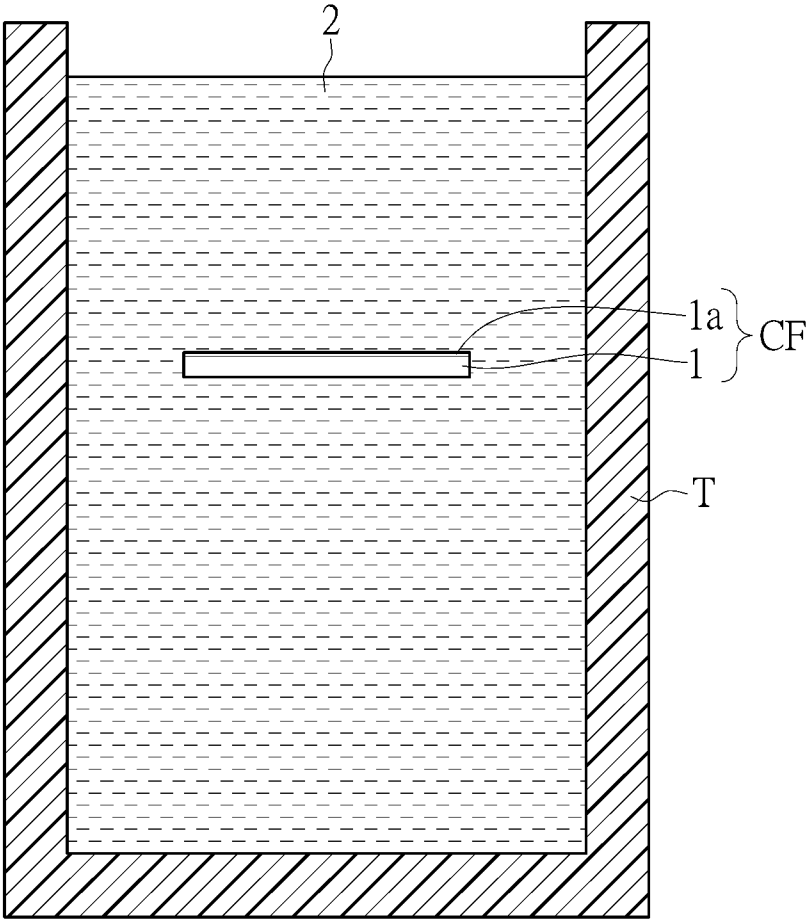


圖2

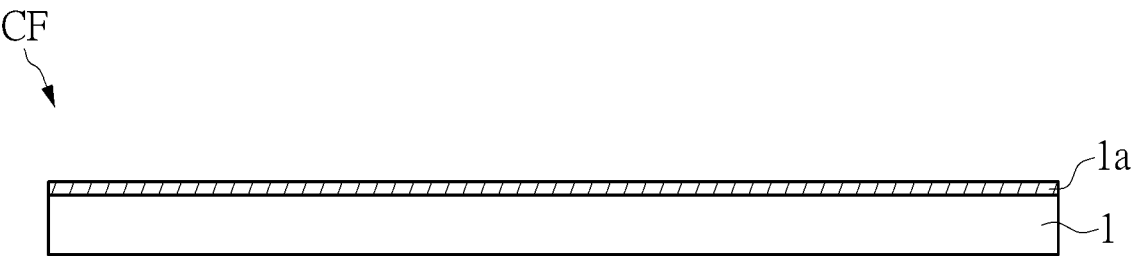


圖3

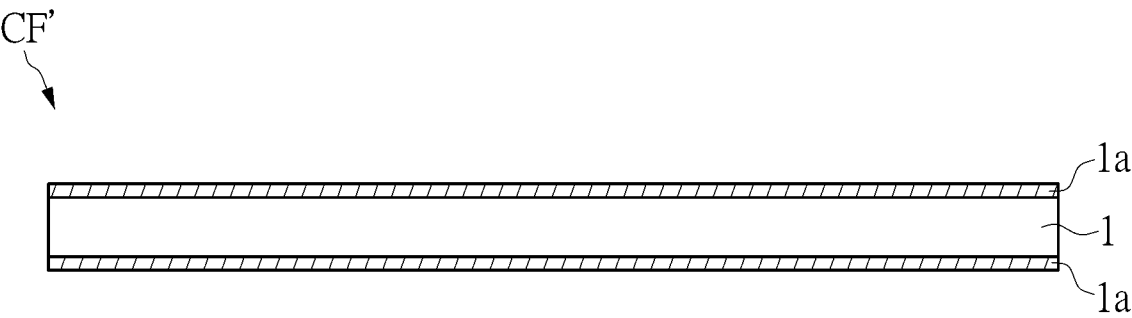


圖4

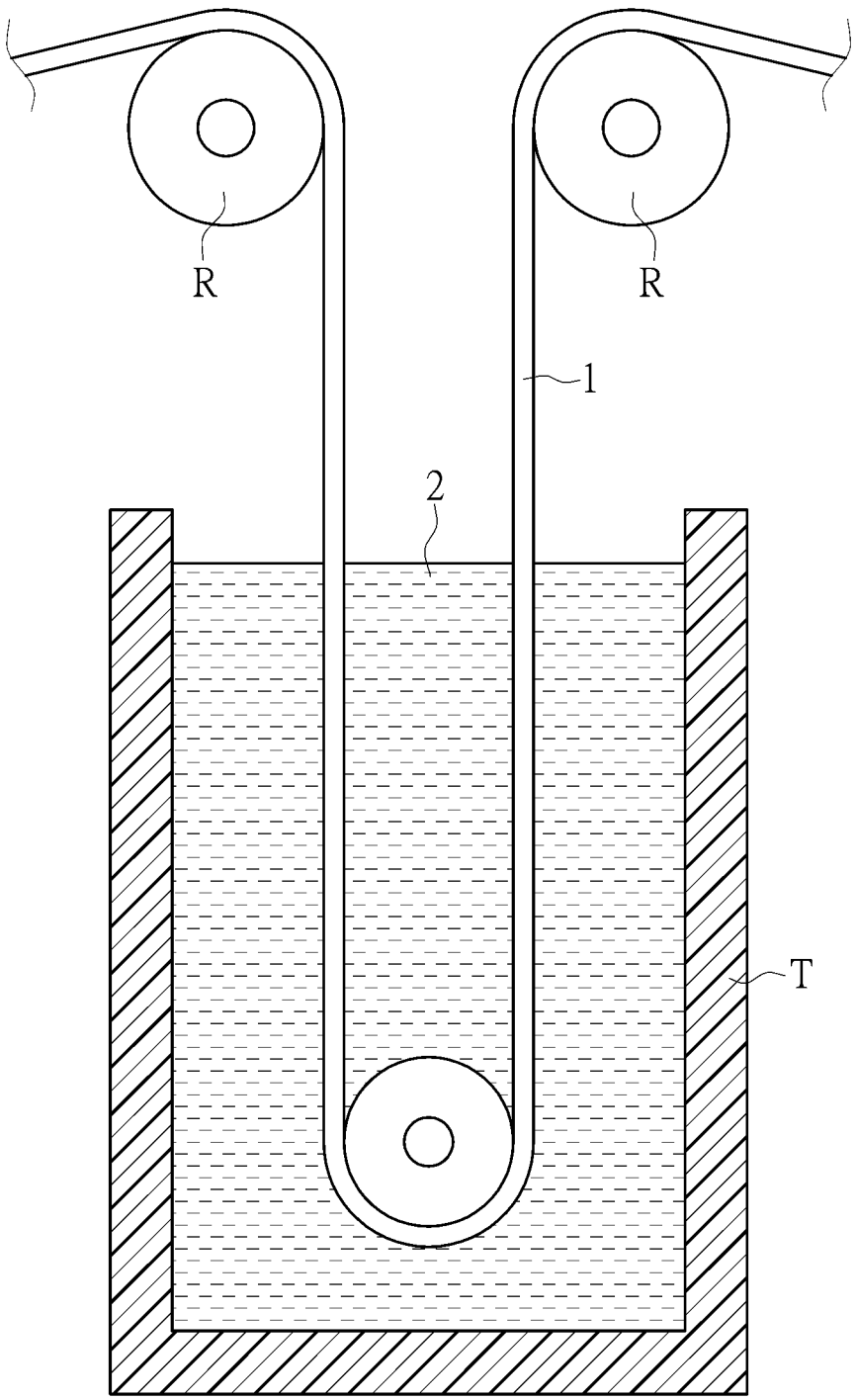


圖5

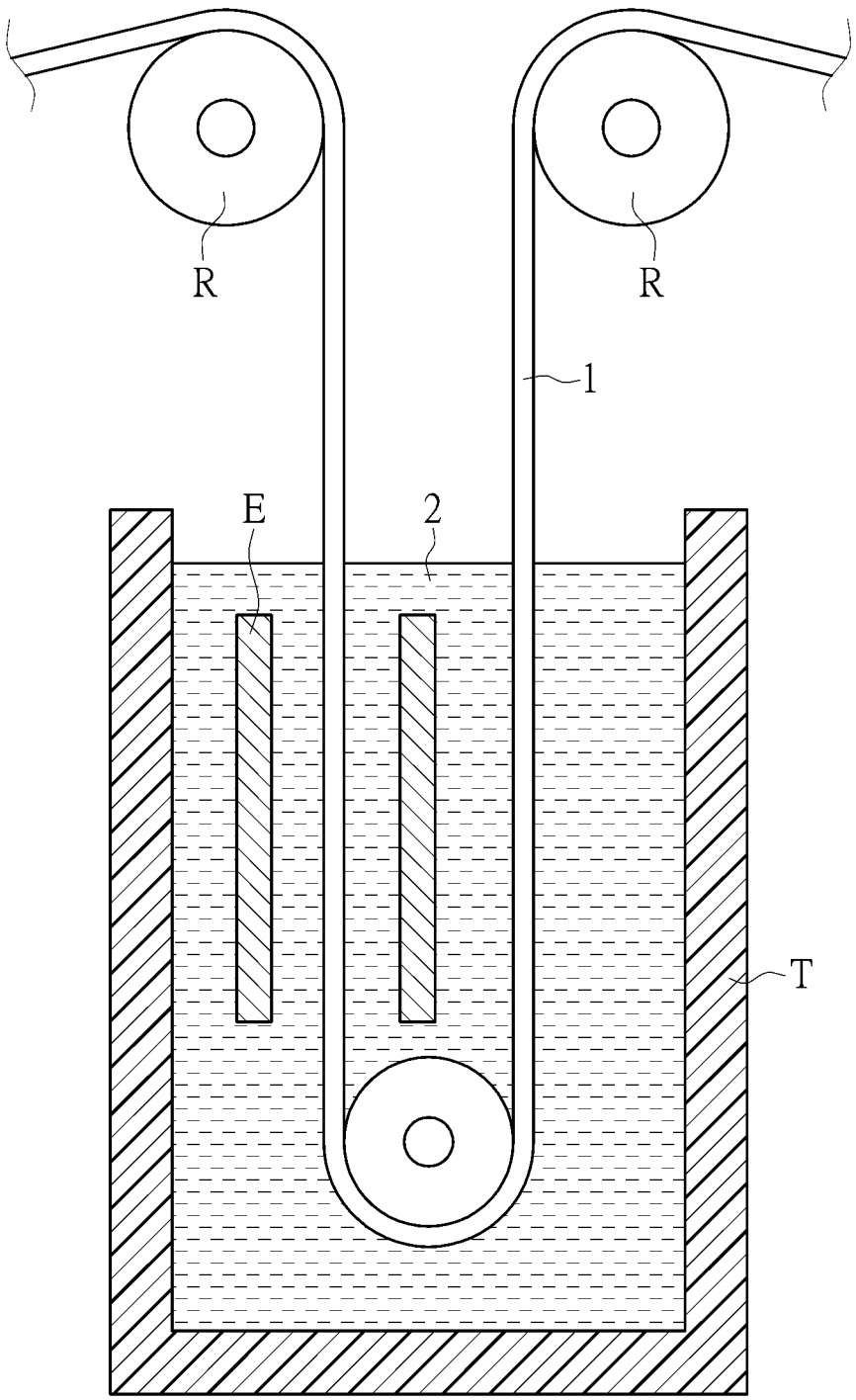


圖6