



(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 I687552 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：108103767

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 31 日

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

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2018/02/01 南韓

10-2018-0013092

(71)申請人：南韓商K C F 科技有限公司 (南韓) KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. (KR)
南韓(72)發明人：金昇玟 KIM, SEUNG-MIN (KR)；安重圭 AN, JOONG KYU (KR)；金善花 JIN,
SHAN HUA (CN)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

TW I504504

CN 104603333B

KR 2017-0048754A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 18 頁

(54)名稱

具有高溫尺寸穩定性和織構穩定性的電解銅箔及其製造方法

(57)摘要

本發明揭示了一種電解銅箔及其製造方法，電解銅箔在鋰二次電池的製造方法的高溫環境下具有高尺寸穩定性和織構穩定性。電解銅箔在 30 至 190°C 的溫度範圍內的熱膨脹係數為 17.1 至 22 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ ，電解銅箔 (220) 平面的半高寬的交變率在 190°C 下熱處理 30 分鐘為 0.81 至 1.99，電解銅箔的橫向重量偏差為 5% 或更小。

An electrolytic copper foil having high dimensional stability and texture stability in a high-temperature environment of a process of manufacturing a lithium secondary battery and a method of manufacturing the same are disclosed. The coefficient of thermal expansion of the electrolytic copper foil in a temperature range of 30 to 190 °C is 17.1 to 22 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, the alteration rate of the full width at half maximum of (220) plane of the electrolytic copper foil due to heat treatment at 190 °C for 30 minutes is 0.81 to 1.19, and the lateral weight deviation of the electrolytic copper foil is 5 % or less.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 110 . . . 電解銅箔
- 110a . . . 第一表面
- 110b . . . 第二表面
- 111 . . . 銅膜
- 112 . . . 第一鈍化層
- 113 . . . 第二鈍化層

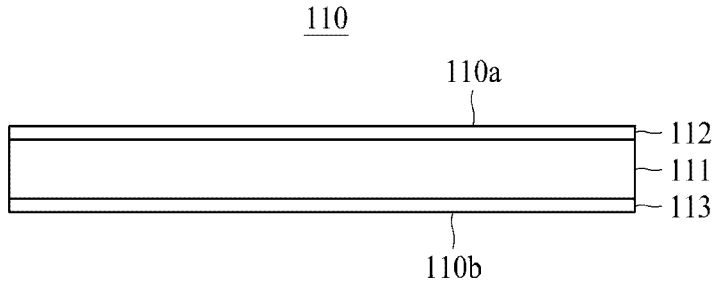


圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 具有高溫尺寸穩定性和織構穩定性的電解銅箔及其製造方法

【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL HAVING HIGH-TEMPERATURE DIMENSIONAL STABILITY AND TEXTURE STABILITY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種電解銅箔，更具體地涉及一種在鋰二次電池的製造方法的高溫環境下具有高尺寸穩定性和織構穩定性的電解銅箔及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 隨著便攜式電子設備（例如行動電話和膝上型電腦）的使用的增加以及混合動力電動車輛的傳播，對鋰二次電池的需求急劇增加。

【0003】 在鋰二次電池中，電解銅箔主要用於負極集電體的材料。電解銅箔通過使用電鍍方法的箔製造製程製造。在製造電解銅箔時，在不能精確控制生產條件的情況下，在製造薄膜時可能發生大量皺紋或撕裂。銅箔產品的這種缺陷是生產銅箔時製造成本增加的主要原因。此外，捲曲和皺紋是鋰二次電池質量惡化和總質量控制費用增加的主要原因。

【0004】 同時，在使用所製造的電解銅箔製造鋰二次電池的過程中也可能發生皺紋或撕裂。這種現象可能是由銅箔的物理性質引起的，或者可能是由鋰二次電池的製造環境或隨著時間的推移暴露於製造環境而引起電解銅箔的變化。

【發明內容】

【0005】 因此，本發明涉及一種電解銅箔，其能夠防止由上述相關技術

的限制和缺點導致的問題及其製造方法。

【0006】 本發明的一個目的是提供一種電解銅箔，其配置成使得電解銅箔在製造二次電池的過程中暴露時，電解銅箔起皺和/或撕裂的可能性降低。

【0007】 本發明的另一個目的是提供一種製造電解銅箔的方法，該電解銅箔製造成使得當在製造二次電池的過程中暴露時，電解銅箔起皺和/或撕裂的可能性降低。

【0008】 根據本發明的一個方面，通過提供具有第一表面和第二表面的電解銅箔可以實現上述和其他目的，其中在溫度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度從 30°C 升至 190°C 時測量該電解銅箔的一熱膨脹係數為 $17.1\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 至 $22\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ ，在 190°C 下熱處理該電解銅箔 30 分鐘後，得到該電解銅箔的一 (220) 面的一半高寬的一交變率是 0.81 至 1.19，該 (220) 面的該半高寬是使用下面的等式 1 計算的，

(等式 1)

(220) 平面的半高寬交變率 = (220) 平面熱處理後的半高寬 / (220) 平面的熱處理前的半高寬，並且

該電解銅箔的一橫向重量偏差為 5% 或更小。

【0009】 該電解銅箔的該第一表面的十點平均粗糙度 (Rz) 與該第二表面的 Rz 之一差值可以為 $0.65\mu\text{m}$ 或更少，以及該電解銅箔的該第一表面的算術平均粗糙度 (Ra) 與該第二表面的 Ra 之一差值可以為 $0.18\mu\text{m}$ 或更少。

【0010】 該電解銅箔可以包括一第一鈍化層和一第二鈍化層，該第一鈍化層形成該第一表面，該第二鈍化層形成該第二表面，該第一鈍化層和該第二鈍化層均為一防銹層。

【0011】 該電解銅箔的一厚度可以為 $4\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

【0012】 該第一表面的 Rz 和該第二表面的 Rz 可以為 $2.5\mu\text{m}$ 或更小。

【0013】 根據本發明的另一方面，提供了一種製造電解銅箔的方法，該方法為在藉由施加電流在設置在電解槽的電解液中以便彼此間隔開的一正極

板和一旋轉負極滾筒之間，以在該旋轉負極滾筒上電鍍銅膜，其中該電解液包含 70 克/升至 100 克/升的銅離子、80 克/升至 130 克/升的硫酸、55ppm 或更少的 Pb^{2+} 離子、和 2ppm 至 17ppm 的 4-巰基吡啶，該電解液中的一總有機碳含量 (TOC) 為 450 ppm 或更低，該正極板與該旋轉負極滾筒之間的一距離為 5 公釐(mm)至 15 公釐，以及該正極板與該旋轉負極滾筒之間的一最大距離和一最小距離之間的差異為 0.2mm 或更小。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 是示意性地示出根據本發明的實施例的電解銅箔的截面圖。

圖 2 是示意性地示出根據本發明的用於製造電解銅箔的設備的視圖。

【實施方式】

【0015】 現在將詳細參考本發明的優選實施例，其示例在圖式中示出。

【0016】 當製造電解銅箔時，使用各種有機添加劑和金屬添加劑以控制薄膜的特性。在電解電鍍製程中，有機添加劑和金屬添加劑尚未與銅有產生反應。通常，已知銅的尺寸變化取決於溫度變化，即銅的熱膨脹係數 (CTE) 約為 $16.5\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。然而，由於在製造銅薄膜時添加的添加劑尚未被使用而仍然存在於銅薄膜中，熱膨脹係數與理論值不同。因此，考慮到製造鋰二次電池的後續製程，有必要適當地控制在製造電解銅箔時添加的添加劑的種類和濃度。

【0017】 圖 1 是示意性地示出根據本發明的實施例的電解銅箔的截面圖。

【0018】 參考圖 1，電解銅箔 110 具有第一表面 110a 和第二表面 110b。

【0019】 電解銅箔 110 包括銅膜 111。可選地，根據本發明一實施例的電解銅箔 110 還可以包括形成第一表面 110a 的第一鈍化層 112，以及形成第二表面 110b 的第二鈍化層 113。第一鈍化層 112 和第二鈍化層 113 中的每一個層

皆可以是防銹層。

【0020】 在本發明的一實施例中，電解銅箔 110 具有預定的厚度，例如，厚度為 $4\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。在銅箔的厚度小於 $4\mu\text{m}$ 的情況下，電池製造製程中的可加工性會劣化。在銅箔的厚度大於 $30\mu\text{m}$ 的情況下，由於銅箔的厚度大，在製造鋰二次電池時難以實現鋰二次電池的高容量。

【0021】 通過電鍍在旋轉負極滾筒上形成電解銅箔 110。電解銅箔 110 具有光澤表面（S 表面），其是在電鍍期間與旋轉負極滾筒直接接觸的表面，以及與光澤表面相對的無光澤表面（M 表面）。例如，在本發明的一實施例中，第一表面 110a 可以是 S 表面，並且第二表面 110b 可以是 M 表面。

【0022】 為了在製造二次電池的過程中抑制皺紋和撕裂的發生，根據本發明一實施例的電解銅箔 110 具有在受控制範圍內的熱膨脹係數。

【0023】 具體地，根據本發明一實施例的電解銅箔在 30°C 至 190°C 的溫度範圍內具有 $17.12\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 至 $22\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 的熱膨脹係數，並且在這個溫度範圍內製造鋰二次電池。當溫度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度從 30°C 升至 190°C 時，可測量電解銅箔在 30°C 至 190°C 溫度範圍內的熱膨脹係數。在該溫度範圍內的熱膨脹係數小於 $17.1\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 的情況下，由於溫度升高引起的尺寸變化小，因此在二次電池製造過程中，銅箔可能因應力和熱能而被撕裂。另一方面，在熱膨脹係數大於 $22\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 的情況下，在製造鋰二次電池的過程中，銅箔可能因加熱而變形，因而在銅箔中可能會形成皺紋。

【0024】 此外，在二次電池製造過程中，在銅箔放置於預定的溫度範圍下，根據本發明一實施例的電解銅箔的晶體結構的變化保持在預定範圍內。具體地，在本發明的一實施例中，對應於電解銅箔的（220）面的 XRD 圖案上的特徵峰的半高寬（下文中，稱為「（220）平面的半高寬」）受到控制以便維持在預定範圍內。

【0025】 在本發明的一實施例中，可藉由以下等式 1 表示（220）面的半高寬的交變率(Alteration rate)。電解銅箔在 190°C 下熱處理 30 分鐘的情況

下，由於熱處理而引起(220)面的半高寬的交變。優選地，在第一表面 110a 和第二表面 110b 的(220)面的半高寬的交變率皆是 0.81 到 1.19。

【0026】 (等式 1)

【0027】 (220)平面的半高寬交變率= (220)平面熱處理後的半高寬/
(220)平面的熱處理前的半高寬

【0028】 在(220)面的半高寬的交變率偏離 0.81 至 1.19 的範圍的情況下，經熱處理後的晶粒的變化過大，因此在卷對卷製程(roll-to-roll process)中可加工性顯著降低。具體地，在(220)面的半高寬的交變率大於 1.19 的情況下，晶粒的尺寸過於減小，因而在銅箔中容易形成皺紋。另一方面，在(220)面的半高寬的交變率小於 0.81 的情況下，晶體粒子的尺寸過於增加，因此在卷對卷製程中熱處理後，當對銅箔施加拉力時，銅箔容易撕裂。在本發明的一實施例中，電解銅箔的橫向重量偏差保持在 5%或更小。在電解銅箔的橫向重量偏差大於 5%的情況下，當在製造鋰二次電池時在卷對卷製程中將拉力施加到銅箔上時，在銅箔的具有大的橫向重量偏差的部分中形成皺紋。

【0029】 此外，根據本發明一實施例的電解銅箔的 M 表面和 S 表面的表面粗糙度保持在預定範圍內。在本發明的說明書中，表面粗糙度是根據 JIS B 0601 (2001) 標準測量的粗糙度數值。

【0030】 在根據本發明的電解銅箔中，第一表面 110a 的 Rz 與第二表面 110b 的 Rz 之間的差值可以是 0.65 μm 或更小，並且第一表面 110a 的 Ra 與第二表面 110b 的 Ra 之間的差值可以是 0.18 μm 或更小。在 Rz 差值大於 0.65 μm 並且 Ra 差值大於 0.18 μm 的情況下，在第一表面 110a 處的負極材料和銅箔之間的粘附力可以與在負極材料被塗覆之後的第二表面 110b 處的負極材料和銅箔之間的粘附力不同，因此，在製造電極之後，電極可以在粘合力大的方向上彎曲。此外，在本發明的一實施例中，優選第一表面 110a 和第二表面 110b 中的每一個的 Rz 為 2.5 μm 或更小。在 Rz 大於 2.5 μm 的情況下，可以降低銅箔與負極材料的粘附力。

【0031】 圖 2 是示意性地示出根據本發明的用於製造電解銅箔的設備的視圖。

【0032】 如圖 2 所示，正極板 30 和旋轉負極滾筒 40 設置在電解槽 10 的電解液 20 中，以便彼此間隔開。在旋轉負極滾筒 40 沿預定方向旋轉的同時，旋轉負極滾筒 40 和正極板 30 之間施加電力，以透過電解液 20 的導電進行電鍍。鍍在旋轉負極滾筒 40 表面上的銅膜 111 在被導輓 80 引導的同時纏繞在捲繞輓（未示出）上。

【0033】 可以使用硫酸銅電解液、焦磷酸銅電解液或氨基磺酸銅電解液作為電解液 20 來沉積成電解銅箔。在本發明的一實施例中，硫酸銅電解液適合作為電解液，因此優選使用。

【0034】 正極板 30 可包括彼此電性絕緣的第一正極板 31 和第二正極板 32。由第一正極板 31 和第二正極板 32 中的每一個所供應的電流的密度可以是 30 A/dm^2 至 80 A/dm^2 。

【0035】 在本發明的實施例中，電解液 20 可包括 70 至 100g/L 的銅離子和 80g/L 至 130g/L 的硫酸。

【0036】 此外，電解液 20 還可包括有機添加劑。羥乙基纖維素（HEC）、有機硫化物、有機氮化物或其混合物可用作有機添加劑。在本發明的一實施例中，優選使用 4-巰基吡啶作為有機添加劑。另外，包含本發明一實施例的電解液 20 中的有機添加劑的總有機碳含量（TOC）限於 450ppm 或更低。

【0037】 在本發明的一實施例中，為了調節銅箔的（220）面的半高寬，可以調節有機添加劑的濃度，特別是 4-巰基吡啶（4-mercaptopyridine）的濃度。優選地，4-巰基吡啶的濃度為 2 至 17ppm 。如下所述，在 4-巰基吡啶的濃度小於 2ppm 的情況下，由熱處理引起的（220）面的半高寬的交變率小於 0.81 。另一方面，在 4-巰基吡啶的濃度大於 17ppm 的情況下，由熱處理引起的（220）面的半高寬的交變率大於 1.19 。

【0038】 銅箔的（220）面的半高寬也可以根據電流的密度或電解液的

流速而改變。在本發明中，優選地，供應的電流密度為 30 A/dm^2 至 80 A/dm^2 ，電解液 20 的溫度保持在 50°C 至 70°C ，並且供應進入電解槽 10 的電解液 20 的流速為 35 立方米/小時至 46 立方米/小時。

【0039】 此外，在本發明的一實施例中，優選電解液 20 中的 Pb^{2+} 濃度為 55ppm 或更低。為了控制由於鋰二次電池的製造期間的溫度變化的銅箔的熱膨脹係數，將電鍍液中的 Pb^{2+} 濃度控制在適當的範圍內。在電鍍液中 Pb^{2+} 的濃度大於 55ppm 的情況下， Pb^{2+} 也沉積在電解鍍銅箔上，由此銅箔的延展性增加，並且，在 30°C 至 190°C 的溫度範圍內的銅箔的熱膨脹係數超過 $22\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ 。為此，使用不含 Pb 的銅線，或者將氯引入電解液中以 PbCl_2 的形式沉澱鉛 (Pb) 離子，從而控制電鍍液中 Pb^{2+} 的濃度以使其在期望的範圍。因此，可以防止 Pb^{2+} 被引入電解銅箔中。

【0040】 同時，為了將銅箔的重量偏差控制在 5% 或更小，旋轉負極滾筒 40 和正極板 30 之間的距離必須基本均勻地保持在 5 公釐 (mm) 到 15mm 的範圍內。另外，旋轉負極滾筒 40 和正極板 30 之間的最大距離和最小距離之間的差值必須保持在 0.2mm 或更小。在差值大於 0.2mm 的情況下，製造的銅箔的橫向重量偏差超過 5%。

【0041】 通過電鍍製造的銅膜沿著導輓 80 引入防銹處理浴 50 中。在本發明的一實施例中，防銹處理溶液 60 包括鉻酸鹽。重鉻酸鹽，例如 $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ （其中，M 是一價金屬），或鉻酸的混合物，例如氧化鉻 (CrO_3)、鹼金屬氫氧化物和酸可以用作鉻酸鹽。另外，防銹處理溶液 60 還包括鋅鹽，例如氧化鋅 (ZnO) 或 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。根據需要，防銹處理溶液 60 可以進一步包括有機添加劑，例如矽烷化合物或氮化合物。

【0042】 在本發明中，可以使用電沉積方法進行防銹處理，而不是使用上述浸漬方法。

【0043】 在下文中，將詳細描述本發明的優選示例。

【0044】 <電解銅箔的製造>

【0045】 設置在電解槽中的電解液中而彼此間隔開的正極板和旋轉負極滾筒使用與圖 2 中所示相同的裝置進行導電，以形成在旋轉負極滾筒上的銅膜。

【0046】 使用 75g / L 的銅離子和 105g / L 的硫酸製備電解液，並加入 4-巰基吡啶作為添加劑。另外，添加氯離子以調節鉛 (Pb) 的濃度。

【0047】 製造的銅箔的製造條件如下表 1 所示。

【0048】 [表 1]

	TOC (ppm)	Pb ²⁺ (ppm)	4-巰基吡啶 (ppm)	旋轉負極滾筒和正極板之間的最大距離和最小距離之間的差值 (mm)
實施例 1	450	22	9	0.07
實施例 2	225	55	9	0.07
實施例 3	225	22	2	0.07
實施例 4	225	22	17	0.07
實施例 5	225	22	9	0.20
比較例 1	455	22	9	0.07
比較例 2	225	56	9	0.07
比較例 3	225	22	1	0.07
比較例 4	225	22	18	0.07
比較例 5	225	22	9	0.21

【0049】 測量製造的電解銅箔樣品的性質(實施例 1 至實施例 5 和比較例 1 至比較例 5)。電解銅箔樣品的各自性質如下測量。

【0050】 [熱膨脹係數]

【0051】 以 5°C/分鐘的速度將溫度從 30°C 升高至 190°C，同時使用熱機械分析儀（TMA）測量每個銅箔樣品的熱膨脹係數。

【0052】 〔（220）面的半高寬交變率〕

【0053】 在銅（Cu）靶（Cu K_{α1} 射線），掃描速度 3°/分鐘和 2θ 距離為 0.01° 的條件下，從每個銅箔樣品的 M 表面獲得 XRD 圖案，並且從得到的 XRD 圖案得到（220）面的半高寬。

【0054】 每個銅箔樣品在 190°C 下熱處理 30 分鐘，並且使用相同的方法獲得（220）面的半高寬。隨後，使用下面的等式 1 計算由熱處理導致的（220）面的半高寬的交變率。

【0055】 （等式 1）

（220）平面的半高寬交變率=（220）平面熱處理後的半高寬/（220）平面的熱處理前的半高寬

【0056】 〔銅箔的表面輪廓〕

【0057】 在測量壓力為 0.75mN 的條件下，Rz 和 Ra 根據 JIS B 0601(2001) 標準使用 Mitutoyo Company 的觸針尖測量，型號名稱為 SJ-310，半徑為 2μm。此時，不包含截止長度的測量長度為 4mm，第一階段和最後階段的截止長度為 0.8mm，並且取三次進行測量所得的平均值。

【0058】 測量每個銅箔樣品的 M 表面和 S 表面的 Rz 和 Ra，並且計算它們之間的差值。

【0059】 〔橫向重量偏差〕

【0060】 從位於其橫向方向上的每個電解銅箔的左點，中心點和右點取樣品，每個樣品具有 5cm×5cm 的尺寸，並測量三個樣品各自的重量。隨後，獲得測量值的算術平均值和標準偏差，並且使用下面的等式 2 計算重量偏差。

【0061】 [等式 2]

重量偏差（%）=（標準偏差/算術平均值）×100

【0062】 〔撕裂和起皺〕

【0063】 在以下實施例的負極製造條件下，在二次電池的製造期間，用肉眼觀察在卷對卷製程期間負極是否撕裂和起皺。

【0064】 〔電極彎曲〕

【0065】 根據以下實施例製造負極，並且當電極在一個方向上彎曲 5mm 或更多時，確定電極有缺陷。在電極製造後，將電極切割成 10×10cm 的尺寸。將電極的切割部分放在平板玻璃板上，測量平板玻璃板上電極部分四角的高度，並且將測量值的平均值作為電極的彎曲值。測量電極的相對表面的彎曲，並且將較高的彎曲值作為電極的彎曲值。

【0066】 <負極的製造>

【0067】 使用根據實施例和比較例製造的每個電解銅箔製備寬度為 10cm 的集電器。在集電器上，將 2wt% 的丁苯橡膠 (styrene butadiene rubber, SBR) 和 2wt% 的羧甲基纖維素 (carboxymethyl cellulose, CMC) 與作為負極活性材料的 100wt% 的人造石墨和氧化矽 (SiO_2) 混合，使用蒸餾水作為溶劑以製造漿料。

【0068】 隨後，將每個電解銅箔的樣品塗抹，以免起皺和皺紋，使用刮棒塗佈機將負極材料塗佈在銅箔上，使負載的負極材料的量為 $9.0 \pm 0.5 \text{ mg / cm}^2$ 。此時，刮棒塗佈機的塗佈速度為 10 mm / s 至 15 mm / s。將塗覆有負極材料的銅箔在 100°C 下乾燥 15 分鐘。使用輥壓機將乾燥的銅箔樣品分四個階段壓制，使得電極的密度為 $1.55 \pm 0.05 \text{ g / cc}$ ，以製造負極。

【0069】 <鋰二次電池的製造>

【0070】 將碳酸亞乙酯 (ethylene carbonate, EC) 和碳酸甲乙酯 (ethyl methyl carbonate, EMC) 以 1:2 的比例相互混合而得到的非水有機溶劑。將作為溶質的 1M LiPF_6 溶解在非水有機溶劑中以製備鹼性電解液，並且將 99.5wt% 的鹼性電解液和 0.5wt% 的琥珀酸酐相互混合以製備非水電解液。

【0071】 為了製造正極活性材料，將鋰錳氧化物，如 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ ，和具有正交晶體結構的鋰錳氧化物，如 o-LiMnO_2 以 90:10 的重量比相互混合

。將作為粘合劑的正極活性材料、炭黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 以 85 : 10 : 5 的重量比在作為有機溶劑的 NMP 中彼此混合，以製造泥漿。將製造的漿料塗佈到厚度為 20 μm 的 Al 箔的相對表面上並乾燥以製造正極。使用製造的正極、負極和電解液製造鋰二次電池。

【0072】 下面的表 2 顯示了根據本發明的實施例製造的電解銅箔樣品的物理性質的測量結果。

【0073】 [表 2]

	熱膨脹係數 ($\mu\text{m}/\text{mK}$)	(220) 面的半高寬的交變率	重量偏差 (%)	Rz 差值 (μm)	Ra 差值 (μm)	撕裂	起皺	電極彎曲
實施例 1	17.10	0.98	2.5	0.65	0.18	無	無	好
實施例 2	22.00	0.99	2.5	0.64	0.15	無	無	好
實施例 3	19.2	0.81	2.5	0.31	0.18	無	無	好
實施例 4	19.2	1.19	2.5	0.31	0.05	無	無	好
實施例 5	19.2	0.98	5.0	0.31	0.05	無	無	好
比較例 1	17.00	0.99	2.5	0.66	0.19	有	無	不好
比較例 2	22.20	0.99	2.5	0.67	0.20	無	有	不好
比較例 3	19.2	0.79	2.5	0.67	0.20	有	無	不好
比較例 4	19.2	1.22	2.5	0.68	0.21	無	有	不好
比較例 5	19.2	0.98	5.2	0.71	0.21	無	有	不好

【0074】 參照表 2，根據實施例 1 至 5 製造的電解銅箔樣品具有 17.1 至 22.0 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的熱膨脹係數和 0.81 至 1.19 的 (220) 面的半高寬的交變率。在製造二次電池的過程中，具有上述熱膨脹係數的樣品沒有被撕裂或起皺，即每

個樣品保持在良好狀態。相反，比較例 1 的樣品的熱膨脹係數為 $17.00\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由於這種低熱膨脹係數，在製造二次電池的過程中樣品被撕裂。比較例 2 的樣品具有 $22.20\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高熱膨脹係數，由此樣品起皺。另外，比較例 3 和 4 的樣品具有在適當範圍內的熱膨脹係數；然而，樣品的 (220) 面的半高寬的交變率偏離預定範圍，由此樣品被撕裂或起皺。

【0075】 另外，比較例 5 的樣品具有與實施例 5 類似的熱膨脹係數和 (220) 面的半高寬的交變率。然而，樣品因為具有高的重量偏差值而起皺。

【0076】 同時，在根據比較例 1 至 5 製造的每個銅箔樣品的情況下，M 表面與 S 表面之間的 Rz 差值偏離預定範圍 (0.3 至 0.65)，或 M 表面和 S 表面之間的 Ra 差值偏離預定範圍 (0.05 至 0.18)，這導致電極彎曲。

【0077】 根據以上描述顯而易見，根據本發明，通過在製造電解銅箔的過程中控制電解銅箔的物理性質，可以提供一種電解銅箔，其配置成使得在隨後的製造二次電池的過程中電解銅箔起皺和/或撕裂的可能性降低。

【0078】 對於本領域技術人員來說顯而易見的是，上面描述的本發明不限於上述實施例和圖式，並且在不脫離本發明的精神或範圍的情況下，可以在本發明中進行各種替換、修改和變化。因此，本發明的範圍由所附權利要求限定，並且旨在從權利要求的含義、範圍和等同概念導出的所有變型或修改都落入本發明的範圍內。

【符號說明】

【0079】

10 電解槽

20 電解液

30 正極板

31 第一正極板

32 第二正極板

40 旋轉負極滾筒

- 50防銹處理浴
- 60防銹處理溶液
- 80導輓
- 110電解銅箔
- 110a第一表面
- 110b第二表面
- 111銅膜
- 112第一鈍化層
- 113第二鈍化層
- 100次基板
- 200氧化膜層
- 300薄膜層
- 310晶種層
- 320主層
- 330研磨表面



I687552

【發明摘要】

【中文發明名稱】 具有高溫尺寸穩定性和織構穩定性的電解銅箔及其製造方法

【英文發明名稱】 ELECTROLYTIC COPPER FOIL HAVING HIGH-TEMPERATURE DIMENSIONAL STABILITY AND TEXTURE STABILITY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

【中文】

本發明揭示了一種電解銅箔及其製造方法，電解銅箔在鋰二次電池的製造方法的高溫環境下具有高尺寸穩定性和織構穩定性。電解銅箔在 30 至 190°C 的溫度範圍內的熱膨脹係數為 17.1 至 22 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ ，電解銅箔 (220) 平面的半高寬的交變率在 190°C 下熱處理 30 分鐘為 0.81 至 1.99，電解銅箔的橫向重量偏差為 5% 或更小。

【英文】

An electrolytic copper foil having high dimensional stability and texture stability in a high-temperature environment of a process of manufacturing a lithium secondary battery and a method of manufacturing the same are disclosed. The coefficient of thermal expansion of the electrolytic copper foil in a temperature range of 30 to 190 °C is 17.1 to 22 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, the alteration rate of the full width at half maximum of (220) plane of the electrolytic copper foil due to heat treatment at 190 °C for 30 minutes is 0.81 to 1.19, and the lateral weight deviation of the electrolytic copper foil is 5 % or less.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

110 電解銅箔

110a 第一表面

110b 第二表面

111 銅膜

112 第一鈍化層

113 第二鈍化層

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種電解銅箔，具有一第一表面和一第二表面，其中

在溫度以 5°C/分鐘的速度從 30°C 升至 190°C 時測量該電解銅箔的一熱膨脹係數為 $17.1\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 至 $22\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ ；

在 190°C 下熱處理該電解銅箔 30 分鐘後，得到該電解銅箔的一 (220) 面的一半高寬的一交變率(alteration rate)是 0.81 至 1.19，該 (220) 面的該半高寬是使用下面的等式 1 計算的，

(等式 1)

(220) 平面的半高寬交變率= (220) 平面熱處理後的半高寬/ (220) 平面的熱處理前的半高寬，並且

該電解銅箔的一橫向重量偏差小於或等於 5%。

【第2項】如請求項 1 所述之該電解銅箔，其中

該電解銅箔的該第一表面的十點平均粗糙度(Rz)與該第二表面的十點平均粗糙度之差值小於或等於 $0.65\mu\text{m}$ ；以及

該電解銅箔的該第一表面的算術平均粗糙度(Ra)與該第二表面的算術平均粗糙度之差值小於或等於 $0.18\mu\text{m}$ 。

【第3項】如請求項 2 所述之該電解銅箔，其中該電解銅箔包括一第一鈍化層和一第二鈍化層，該第一鈍化層形成該第一表面，該第二鈍化層形成該第二表面，並且該第一鈍化層和該第二鈍化層均為一防銹層。

【第4項】如請求項 1 所述之該電解銅箔，其中該電解銅箔的一厚度為 $4\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

【第5項】如請求項 1 所述之該電解銅箔，其中該第一表面的十點平均粗糙度和該第二表面的十點平均粗糙度小於或等於 $2.5\mu\text{m}$ 。

【第6項】一種電解銅箔的製造方法，該方法為施加電流在一正極板和一旋轉負極滾筒之間，以在該旋轉負極滾筒上電鍍銅膜，該正極板和該旋轉負極滾筒設置在電解槽的電解液中而彼此間隔開；其中

該電解液包含 70 克/升至 100 克/升的銅離子、80 克/升至 130 克/升的硫酸、55ppm 或更少的 Pb^{2+} 離子、和 2ppm 至 17ppm 的 4-巰基吡啶，該電解液中的總有機碳含量（TOC）為 450 ppm 或更低，該正極板與該旋轉負極滾筒之間的距離為 5 公釐至 15 公釐；以及

該正極板與該旋轉負極滾筒之間的最大距離和最小距離之間的差異為 0.2 公釐或更小。

【發明圖式】

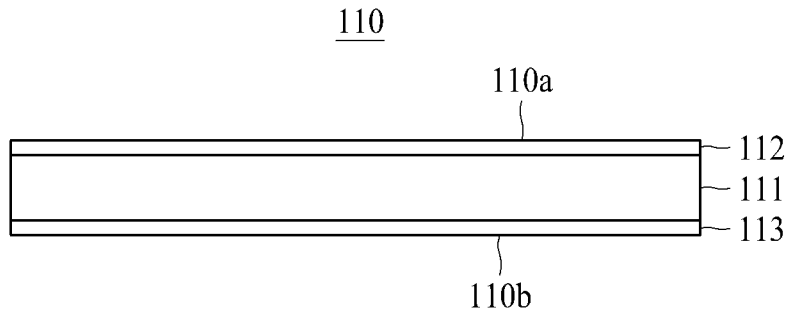


圖 1

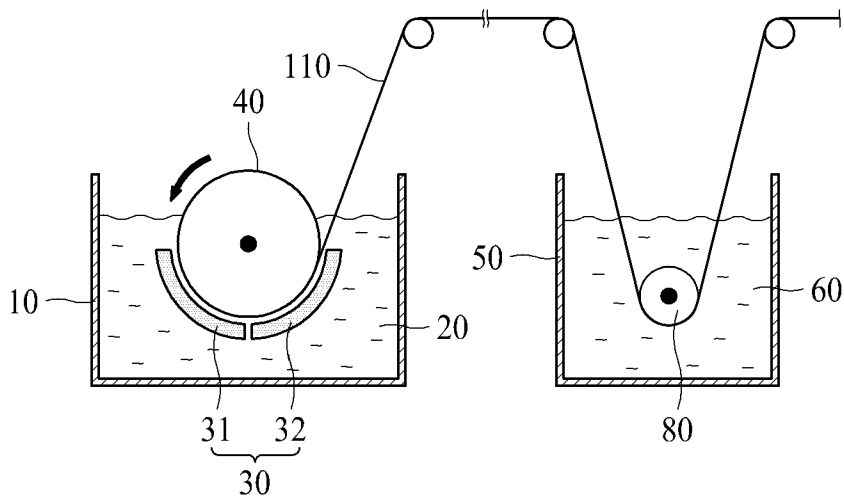


圖 2