



(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 201132800 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099146219

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C23C22/27 (2006.01)**

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/25 日本

2009-294324

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：篠崎健作 SHINOZAKI, KENSAKU (JP) ; 鈴木昭利 SUZUKI, AKITOSHI (JP) ; 鶴
田隆宏 TSURUTA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

銅箔及銅箔之製造方法

(57)摘要

本發明係提供以超音波焊接銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。本發明之表面處理銅箔，其特徵在於：於銅箔之至少單面形成有機防鏽皮膜，表示單面厚度之電雙層電容量的倒數(1/C)之值為 $0.3 \sim 0.8 \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 。有機防鏽皮膜，係以三唑化合物、二羧酸類、胺類或以四唑化合物、二羧酸類、胺類形成。



(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 201132800 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099146219

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C23C22/27 (2006.01)**

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/25 日本

2009-294324

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：篠崎健作 SHINOZAKI, KENSAKU (JP) ; 鈴木昭利 SUZUKI, AKITOSHI (JP) ; 鶴
田隆宏 TSURUTA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

銅箔及銅箔之製造方法

(57)摘要

本發明係提供以超音波焊接銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。本發明之表面處理銅箔，其特徵在於：於銅箔之至少單面形成有機防鏽皮膜，表示單面厚度之電雙層電容量的倒數(1/C)之值為 $0.3 \sim 0.8 \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 。有機防鏽皮膜，係以三唑化合物、二羧酸類、胺類或以四唑化合物、二羧酸類、胺類形成。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於銅箔。

本發明特別是關於將銅箔與銅箔，或銅箔與別的金屬材料藉由超音波焊接法焊接之超音波焊接性優良的銅箔，以及其製造方法。

【先前技術】

用於汽車等的電子零件，近幾年隨著高密度化，對其電性連接部要求可靠度更高者。特別是關於端子與銅箔等異種金屬的接合部，要求更確實的接合。

此外，近幾年作為鋰離子二次電池等的非水溶劑二次電池的負極集電體的銅箔或者銅箔與壓接端子的連接係以超音波焊接進行，要求很強的接合強度。

滿足如此之要求的焊接法之一有超音波焊接。

超音波焊接法，係以對接合面附加一定壓力的狀態施加超音波振動，則被接合面被摩擦，氧化膜及不純物被機械性清除的同時，引發原子擴散而相互接合。

該超音波焊接法由於比阻抗焊接接合溫度較低，故較不易傷到焊接對象。特別是以異種金屬的接合，在其接合部不會看到產生脆弱的生成物，且有低成本之優點。

一般而言，已知加強超音波焊接的振動・壓力・時間等的焊接條件，可得很強的接合強度，但有焊頭前端的焊嘴片及焊座的消耗變快的缺點。由於焊嘴及焊座很貴，故

由成本面，要求即使以較弱的焊接條件亦可得到強固的接合力之各種條件。

銅箔不對其表面進行防鏽處理在焊接性較優良。但是，不施以防鏽處理，則銅箔表面在大氣中容易氧化而不適於實用。為防止該銅箔表面的氧化，已知有形成防鏽皮膜之方法。形成防鏽皮膜之方法，已知有於酸性浴(pH1-2)進行鉻酸鹽處理，形成被稱為鉻酸鹽披膜之形成鉻氫氧化物膜之方法，及浸漬於包含三唑化合物、四唑化合物的溶液中形成有機防鏽皮膜之方法。

如此地施以防鏽披膜之銅箔，雖然在大氣中不容易變色，但另一方面防鏽披膜厚度較厚時，以超音波焊接之接合強度有發生不充分之情形。其理由，係因為防鏽披膜覆蓋銅箔表面，故即使施加超音波振動，亦難以清除表面，使純銅無法露出表面，而難以產生原子擴散，減弱接合力。

本發明者們先前做了在銅箔表面薄薄地形成鉻水和氧化物之銅箔超音波焊接性優良的提案(參照專利文獻1)。

但是，由於在鉻水和氧化物處理需使用鉻金屬而需留意環境問題，此外，亦有被指出於鉻水和氧化物皮膜根據加熱條件，並不適於高溫處理。

然而，在左右非水溶劑二次電池之性能之條件之一係集電體與活物質之密著性將成問題。採用銅箔作為該電池之集電體時，於銅箔表面存在著鉻水和氧化物皮膜作為防鏽披膜，則會降低集電體(銅箔)與活物質之接著強度之實驗結果。

此外，在於非水溶劑二次電池，在於集電體(銅箔)設置活物質之製造步驟中需以 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 加熱(乾燥)數分鐘~10 分鐘左右。於該加熱在銅箔表面生成某個厚度以上的氧化膜，則會對電池特性帶來不良影響的同時，如上所述表面將難以被清除而對超音波焊接性帶來不良影響的實驗結果。

此外，在於專利文獻 2，提案有形成有表示表面的厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.1\sim 0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 以下的防鏽披膜之銅箔，適合非水溶劑二次電池之負極集電體用銅箔。但是， $1/C$ 值即使在該範圍內，僅以三唑系防鏽劑單獨塗佈之防鏽處理，由於三唑系防鏽劑與溶劑的親和性並不充分，塗佈防鏽劑後的乾燥步驟，或者在於製造非水溶劑二次電池之乾燥步驟，三唑系防鏽劑成分的一部分變成粉狀而析出銅箔表面。

析出在銅箔表面之三唑系防鏽劑的粉狀體存在於銅箔表面，則使用銅箔作為非水溶劑二次電池之負極集電體時，會阻礙集電體(銅箔)與活物質之密著。此外，超音波焊接時由於該粉狀體無法由銅箔表面清除之狀態而殘留，故會對超音波焊接性帶來不良影響。

[先行之技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2009-068042 號公報

[專利文獻 2] 日本專利第 3581784 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

本發明者們，發現將複數銅箔與銅箔超音波焊接時，或將銅箔與例如壓接端子等的其他的金屬以超音波進行焊接時，設於銅箔表面之防鏽皮膜之種類及其厚度，會大大地影響超音波焊接性(接合強度)，而達至完成本發明。

此外本發明者們，推測於銅箔藉由超音波焊接之接合力，銅箔表面的粗糙度(Rz)亦會有影響。即，對表面粗糙度粗糙的銅箔施加超音波振動使之相互接合時，表面粗糙度粗糙的銅箔接合強度較弱。此係由於粗糙度(Rz)粗而接合時的接觸變的局部，在凹凸的凸的部分會發生接合，但在凹的部分不會發生接合，而接合強度變小。

因此，強烈地期望能有銅箔與銅箔或者銅箔與異種金屬的焊接性優良，或採用銅箔作為電池的集電體時與活物質之密著性、高溫穩定性優良的銅箔。

再者，本發明者們，發現於上述銅箔表面有無粉狀體之析出會影響銅箔在以超音波焊接之接合力。即，可推測於銅箔表面存在有防鏽劑粉狀體時，於超音波焊接時之銅箔與銅箔，或者銅箔與異種金屬之接觸面積，會因防鏽劑粉末體成為障礙而變小，粉存在末體之部分無法充分地清除而接合強度變小。

因此，以超音波焊接接合銅箔與銅箔，或者銅箔與其他的金屬時，期望可提供超音波焊接性優良的銅箔。

此外，亦期望可提供該銅箔之表面處理方法。

再者，期望可提供超音波焊接性優良的同時，作為電池集電體與活物質之密著性優良的銅箔。

[用以解決課題的手段]

本發明係一種表面處理銅箔及其製造方法，其係至少於銅箔之單面，形成表示厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值超過 $0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 、 $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 以下之有機防鏽皮膜。

上述有機防鏽皮膜，以三唑化合物、二羧酸類、胺類或四唑化合物、二羧酸、胺類形成為佳。

本發明之表面處理銅箔之製造方法，其特徵在於：至少於銅箔之單面，形成表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，於銅箔表面以含有三唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸、乾燥形成。

本發明之表面處理銅箔之製造方法，其特徵在於：至少於銅箔之單面，形成表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，於銅箔表面以含有四唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸、乾燥形成。

上述銅箔之至少形成有有機防鏽皮膜之面之粗糙度 R_z (以 JISB0601-1994 規定之 10 點平均粗糙度)以 $2.0\mu\text{m}$ 以下為佳。

[發明效果]

根據本發明，可提供以超音波焊接之銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。

此外，本發明之超音波焊接性優良的銅箔表面處理方法，可容易地製造，以超音波焊接之銅箔與銅箔，或者銅箔與其他的金屬的焊接性優良的表面處理銅箔。

再者，本發明可提供超音波焊接性優良的同時，作為電池的集電體與活物質之密著性優良的表面處理銅箔。

【實施方式】

本發明的實施形態之表面處理銅箔，係於銅箔（在於本發明之實施形態，無需個別表現電解銅箔、壓延銅箔時，將該等總稱以銅箔表現）之至少單面，形成表示表面的厚度之電雙層電容量的倒數（ $1/C$ ）之值超過 $0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 、 $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 以下的有機防鏽皮膜。

再者，有機防鏽皮膜的厚度，係以市售之直接讀取式電雙層電容量測定器測定銅箔表面之電雙層電容量（ C ： μF ），如（1）式所示，算出其倒數值（ $1/C$ ）。

$$1/C = A \cdot d + B \cdots \cdots (1)$$

（ d 係形成於銅箔表面之電雙層之厚度， A 、 B 為係數）

在於本發明之實施形態之表面處理銅箔之電雙層電容量的倒數（ $1/C$ ）之值，係設定於 $0.3 \sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之範圍內。

$1/C$ 之值低於 $0.1\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之狀態，則防鏽皮膜的厚度並不充分，在於室溫無法充分地防止大氣中的水分與銅表面的接觸，故保管・運輸時容易在表面發生氧化・變色。此外，以 $0.1 \sim 0.3\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 的範圍，則雖然保管・運輸時不容易發生表面的氧化・變色，但在如製造非水溶劑二次電

池之負極集電體之乾燥步驟之 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的高溫環境，防鏽皮膜的強度在防止氧化變的不充分，氧化膜厚將過度地增加而會降低焊接性。此外，超過 $0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ ，則雖然不容易變色及氧化，但因防鏽皮膜的厚度變的過度而會降低接合強度。

有機防鏽皮膜的厚度會影響焊接性的理由，可認為係由於如上所述有機防鏽披膜覆蓋著銅箔表面，故覆蓋厚度很厚時，即使施加超音波振動，亦難以清除表面，純銅無法露出表面，故難以發生原子擴散，使接合能力較弱。

銅箔表面的粗糙度，亦會影響超音波焊接的接合力。對 JISB0601-1994 所規定之 10 點平均粗糙度 (R_z) 超過 $2.0\mu\text{m}$ 的銅箔施加超音波振動時，接合強度會變小。

將 R_z 超過 $2.0\mu\text{m}$ 之銅箔與銅箔超音波接合，觀察該銅箔之接合部斷面，則出現很多空隙。此可認為係由於粗糙度粗而接合時之接觸變的局部，凹凸的凸的部分雖然會發生接合，凹的部分相互無法發生接合，該部分成為空隙，而使接合強度變小。

本發明之實施形態之表面處理銅箔，係至少將銅箔之單面，浸漬於三唑化合物、二羧酸類、胺類、或四唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液，於銅箔表面形成有機防鏽皮膜為佳。

在於本發明之實施形態，三唑化合物，可舉：苯並三唑、甲苯並三唑、羧苯並三唑、氯苯並三唑、乙基苯並三唑、萘三唑等。

在於本發明之實施形態，四唑化合物，可舉：1H-四唑、單乙醇胺鹽等。

在於本發明之實施形態，二羧酸類，可舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、苯二甲酸等。

在於本發明之實施形態，胺類，可舉：單烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、單環己基胺、二環己基胺等的單胺類；以1~4個烷基取代之二胺類；烷基之至少1個具有如羥基或聚氧乙烯基之親水基之烷基單胺、烷基二胺等。具體而言，可舉：單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、單甲基乙醇胺、單乙基乙醇胺、單丁基乙醇胺等。

三唑化合物、二羧酸類、胺類的調合比例，以重量對三唑化合物，二羧酸類以0.4倍~2倍左右、胺類以0.5~2倍左右為有效。即使加入2倍以上的二羧酸類，亦無法期望防鏽功能的提升，此外，低於0.4倍，則由於無法顯現防鏽功能的效果。此外，即使加入2倍以上的胺類，亦無法期望防鏽功能的提升，此外，低於0.5倍，則無法顯現提升三唑化合物與溶劑之水的親和性的效果。於銅箔表面形成防鏽皮膜之三唑化合物、二羧酸、胺類的溶液的濃度以50~6,000ppm為佳。低於50ppm，則無法形成可保持防鏽功能之程度的厚度之有機防鏽皮膜，超過6,000ppm，則有機防鏽皮膜的厚度變的過厚而阻礙超音波焊接時之接合條件，且無法期望防鏽功能提升的效果。

三唑化合物、二羧酸、胺類的溶液的pH以6~9為佳。

此外，對銅箔表面形成皮膜時之溶液溫度以 30~70℃ 即可，惟亦可按照需要進一步加溫使用。再者，使溶液溫度為 30℃ 以下，則形成之防鏽皮膜會成為脆弱者，無法完全防止大氣中的水分與銅的接觸，無法期待防鏽功能的提升。

四唑化合物、二羧酸類與胺類的調合比例，以重量對四唑化合物，二羧酸類以 0.4~2 倍左右、胺類以 0.5~2 倍左右為有效。即使，加入 2 倍以上二羧酸類，亦無法期望防鏽功能的提升，此外，低於 0.4 倍，則無法顯現防鏽功能的效果。此外，即使加入 2 倍以上胺類，亦無法期望防鏽功能的提升，此外，低於 0.5 倍，則無法顯現提升四唑化合物與溶劑之水的親和性的效果。

於銅箔表面上形成防鏽皮膜的四唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液的共計濃度以 50~6,000ppm 為佳。低於 50ppm，則無法形成可保持防鏽功能之程度的厚度之有機防鏽皮膜，超過 6,000ppm，則有機防鏽皮膜的厚度變的過厚而阻礙超音波焊接時之接合條件，且無法期望防鏽功能提升的效果。

四唑化合物、二羧酸、胺類的溶液的 pH 以 6~9 為佳對銅箔表面形成皮膜時之溶液溫度以 30~70℃ 即可，惟亦可按照需要進一步加溫使用。再者，使溶液溫度為 30℃ 以下，則形成之防鏽皮膜會成為脆弱者，無法完全防止大氣中的水分與銅的接觸，無法期待防鏽功能的提升。

銅箔對溶液的浸漬時間，只要以三唑化合物、四唑化合物、二羧酸類、及胺類的溶解濃度、溶液溫度或形成之

有機防鏽皮膜之厚度之關係適宜決定即可，通常只要 0.5~30 秒程度即可。

有機防鏽皮膜之形成方法，以電解銅箔的時候則進行酸洗、水洗，或水洗・乾燥處理，之後，將銅箔浸漬在加入二羧酸、胺類之三唑化合物之防鏽劑溶液，或加入二羧酸、胺類之四唑化合物之防鏽劑溶液，披著有機防鏽皮膜浸漬。此外，進行酸洗、水洗，或水洗・乾燥處理之後，浸漬於防鏽劑溶液之前的一段時間，因暴露於大氣而於銅箔表面形成 20Å 程度的極薄的氧化銅膜，但並不會對超音波焊接性或耐變色性等本發明之代表性特性帶來影響。此外，於溶劑根據三唑化合物及四唑化合物的種類，可使用水或烴系溶劑，使用任一方本發明的效果均不變。

壓延銅箔的時候，將殘留於表面的壓延油脫脂處理，將脫脂後之銅箔水洗，或者水洗・乾燥處理，將該脫脂後的銅箔浸漬於加入二羧酸、胺類之三唑化合物的防鏽劑溶液或加入二羧酸、胺類之四唑化合物的防鏽劑溶液，披著有機防鏽皮膜。

再者，於脫脂處理後進行酸洗、水洗，或水洗・乾燥處理之後，浸漬於防鏽劑溶液之前的一段時間，因暴露於大氣而於銅箔表面形成 20Å 程度的極薄的氧化銅膜，但並不會對超音波焊接性或耐變色性等本發明之代表性特性帶來影響。此外，於溶劑根據三唑化合物及四唑化合物的種類，可使用水或烴系溶劑，使用任一方本發明的效果均不變。

作為以有機防鏽劑進行銅箔之表面處理之前的處理方法，酸洗以浸漬於 $\text{H}_2\text{SO}_4=5\sim 200\text{g/l}$ ，溫度 $=10^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 稀硫酸的方法很有效。此外，脫脂之情形，則於 $\text{NaOH}=5\sim 200\text{g/l}$ ，溫度 $=10^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 的水溶液中，以電流密度 $=1\sim 10\text{A/dm}^2$ ，進行陰極或/陽極電解脫脂 0.1 分鐘~5 分鐘很有效。

[實施例及比較例]

[銅箔的製造]

電解液

銅： $70\sim 130\text{g/l}$

硫酸： $80\sim 140\text{g/l}$

添加劑：3-腓基 1-丙烷硫酸鈉 $=1\sim 10\text{ppm}$

羥基乙基纖維素 $=1\sim 100\text{ppm}$

低分子量膠(分子量 3,000) $=1\sim 50\text{ppm}$

氯化物離子濃度 $=10\sim 50\text{ppm}$

溫度： $50\sim 60^\circ\text{C}$

使用該電解液，於陽極使用貴金屬氧化物披覆鈦電極，陰極使用鈦製旋轉滾筒，以電流密度 $=50\sim 100\text{A/dm}^2$ 製造厚度 $6\sim 20\mu\text{m}$ 的電解銅箔。製造之銅箔的兩面的表面粗糙度(Rz)示於表 1。

[表 1]

	苯並三唑濃度 (ppm)	丙二酸濃度 (ppm)	四乙基胺濃度 (ppm)	液溫 (°C)	光澤面粗糙度 (Rz)	霧面粗糙度 (Rz)	箔厚 (μm)
實施例 1	50	20	60	30	1.62	1.53	12
實施例 2	150	60	180	30	1.43	1.36	6
實施例 3	250	100	300	30	1.38	1.26	18
實施例 4	150	60	180	50	1.40	1.27	20
實施例 5	150	60	180	70	1.62	1.53	12
實施例 6	500	200	600	50	1.28	1.17	14
實施例 7	1000	400	1200	50	1.38	1.26	18
實施例 8	2000	800	2400	50	1.56	1.53	8
實施例 9	250	50	300	30	1.62	1.53	12
比較例 1	50			30	1.62	1.53	12
比較例 2	250			30	1.43	1.36	6
比較例 3	500			30	1.38	1.26	18
比較例 4	2000			30	1.40	1.27	20
比較例 5	50	20		30	1.62	1.53	12
比較例 6	250	100		30	1.28	1.17	14
比較例 7	500	200		30	1.62	1.53	18
比較例 8	2000	800		30	1.56	1.43	8
比較例 9	50		60	30	1.43	1.29	10
比較例 10	250		180	30	1.62	1.53	12
比較例 11	500		300	30	1.43	1.29	10
比較例 12	2000		180	30	1.29	1.16	16
比較例 13	500	100	600	20	1.38	1.26	18
比較例 14	500	100	600	20	1.38	1.26	18
比較例 15	1000	400	1200	30	2.22	2.38	14

	鉻酸濃度 (ppm)	液溫 (°C)	光澤面粗糙度 (Rz)	霧面粗糙度 (Rz)	箔厚 (μm)
比較例 16	1000	30	1.29	1.16	16

〔 皮膜形成用有機化合物 〕

將製造之銅箔浸漬於表 1 所示組成之防鏽溶液，對銅箔表面施以防鏽皮膜。再者，液溫為 20~70°C、pH 為 6~9。

〔 防鏽溶液 〕

三唑化合物：苯並三唑

四唑化合物：1H-四唑·單乙醇胺鹽

二羧酸類：丙二酸

胺類：三乙醇胺

〔鉻酸鹽處理〕

將銅箔浸漬於溶解 $\text{CrO}_3=1\text{g/l}$ 之水溶液中後進行乾燥。

〔形成於表面之有機防鏽披膜之厚度〕

將製作之附有防鏽皮膜之銅箔表面的介電體層之厚度，以電雙層電容量 ($C: \mu\text{F}$) 測定，根據下式測定其厚度。

$$1/C = A \cdot d + B \dots (1)$$

其中， d 係形成於銅箔表面之電氣雙層層之厚度，

A 、 B 為係數。

再者， $1/C$ 之測定使用日置電機(股)製之化學阻抗計 -HIOKI3532-80。將測定結果 ($1/C$) 之值示於表 2。

此外，於表 3 表示鉻酸鹽之附著量。鉻酸鹽皮膜由於無法以 $1/C$ 評估，故以鉻酸鹽處理之鉻附著量示於表 3。

[表 2]

	1/C 值	
	M 面	S 面
實施例 1	0.338	0.493
實施例 2	0.369	0.541
實施例 3	0.416	0.613
實施例 4	0.490	0.684
實施例 5	0.537	0.780
實施例 6	0.559	0.854
實施例 7	0.520	0.670
實施例 8	0.795	0.814
實施例 9	0.644	0.698
比較例 1	0.102	0.113
比較例 2	0.107	0.116
比較例 3	0.111	0.120
比較例 4	0.141	0.156
比較例 5	0.153	0.170
比較例 6	0.161	0.174
比較例 7	0.167	0.180
比較例 8	0.212	0.234
比較例 9	0.179	0.198
比較例 10	0.187	0.203
比較例 11	0.194	0.210
比較例 12	0.247	0.273
比較例 13	0.132	0.140
比較例 14	0.126	0.132
比較例 15	0.518	0.645

[表 3]

鉻酸鹽量 (mg/dm²)

	M 面	S 面
比較例 16	0.02	0.02

〔耐氧化性比較及防鏽劑成分有無析出〕

採用本發明之實施例之表面處理銅箔作為 Li 離子二

次電池之集電體時，在於電池之電極製造步驟將活物質塗佈於集電體(銅箔)後，以 100~160℃ 乾燥。該乾燥不充分而水分被帶入 Li 離子二次電池時，會對電池的循環特性及充放電容量帶來很大的影響。因此，銅箔需於該乾燥步驟難以氧化。因此測定實施例與比較例之耐氧化性。

測定係將表面處理銅箔於大氣烘箱中以 160℃×10 分鐘加熱後，使用陰極還原法測定。將測定結果示於表 4。

此外，觀察加熱後是否有防鏽劑成分之析出(粉狀體)(無粉狀體析出=○，有=x)，將結果示於表 5。

[恆溫恆濕試驗及其結果]

將製作之表面處理銅箔，於設定為溫度 60℃、濕度 90% 之恆溫恆濕槽放置 10 天後觀察其外觀，評估惡化度。將評估結果一併表示於表 4。

評估係於表面沒有看到異常者為○，稍微變色者為△，看到變色者為x。

[表 4]

加熱後的氧化膜厚與恆溫 60℃、恆濕 90%、10 天後的外觀

	160℃×10 分鐘後的氧化量(Å)		恆溫恆濕後的外觀	
	光澤面	霧面	光澤面	霧面
實施例 1	248	217	○	○
實施例 2	220	202	○	○
實施例 3	196	192	○	○
實施例 4	194	189	○	○
實施例 5	188	176	○	○
實施例 6	195	179	○	○
實施例 7	212	182	○	○
實施例 8	193	187	○	○
實施例 9	197	186	○	○
比較例 1	362	335	x	x
比較例 2	345	328	x	x

比較例 3	333	307	×	×
比較例 4	314	310	×	×
比較例 5	341	311	△	△
比較例 6	320	302	△	△
比較例 7	315	290	△	△
比較例 8	297	293	△	△
比較例 9	328	301	△	△
比較例 10	311	297	△	△
比較例 11	306	294	△	△
比較例 12	291	283	△	△
比較例 13	340	314	×	×
比較例 14	320	301	×	×
比較例 15	224	209	○	○
比較例 16	432	385	×	×

[表 5]

	殘 渣	
	光澤面	霧 面
實施例 1	○	○
實施例 2	○	○
實施例 3	○	○
實施例 4	○	○
實施例 5	○	○
實施例 6	○	○
實施例 7	○	○
實施例 8	○	○
實施例 9	○	○
比較例 1	×	×
比較例 2	×	×
比較例 3	×	×
比較例 4	×	×
比較例 5	×	×
比較例 6	×	×
比較例 7	×	×
比較例 8	×	×
比較例 9	○	○
比較例 10	○	○
比較例 11	○	○
比較例 12	○	○
比較例 13	×	×
比較例 14	×	×
比較例 15	○	○
比較例 16	○	○

〔超音波焊接之焊接性之評估〕

將超音波焊接的條件示於表 6。以表 6 的條件將實施例與比較例之銅箔對表 7 所示材料組成之壓接端子進行超音波焊接。將結果示於表 8。再者，評估結果係重疊的銅箔全部與對方的壓接端子完全被焊接者為○，有與對方的壓接端子焊接但重疊的銅箔與銅箔的焊接並不充分者為△，銅箔與對方的壓接端子之焊接不充分者為×

〔表 6〕

超音波焊接的條件

條件	振幅	壓力	時間	頻率
內容	80% 100%=47 μm	40PSI	0.3S	20KHz

〔表 7〕

平板材質	平板厚度	銅箔厚度	銅箔片數	銅箔種類
銅版	200 μm	10 μm	50 片	電解箔

〔表 8〕

焊接性

實施例 1	○
實施例 2	○
實施例 3	○
實施例 4	○
實施例 5	○
實施例 6	○
實施例 7	○
實施例 8	○
實施例 9	○
比較例 1	×
比較例 2	×
比較例 3	×
比較例 4	×
比較例 5	△
比較例 6	△
比較例 7	△
比較例 8	△

比較例 9	△
比較例 10	△
比較例 11	△
比較例 12	△
比較例 13	×
比較例 14	×
比較例 15	×
比較例 16	×

設有包含三唑化合物、二羧酸、胺的防鏽皮膜之實施例 1~8、設有包含四唑化合物、二羧酸、胺的防鏽皮膜之實施例 9，高溫的氧化量均抑制在最小限度，並沒有看到外觀的惡化及粉狀體的析出。再者，即使是暴露在高溫多濕的環境下也沒有看到外觀的惡化，超音波焊接性亦優良。

因此，由於該表面處理銅箔的超音波焊接性優良使電子零件等的組裝容易，此外，即使將該銅箔使用於作為 Li 電池等的非水溶液二次電池用之集電體使用亦可得到優良的效果。

另一方面，僅以三唑化合物所組成之溶液形成防鏽皮膜之比較例 1~4，高溫加溫後的氧化嚴重，並且因粉狀體的析出，結果焊接性不佳。再者，由於防鏽膜脆弱，抑制銅箔與大氣中的水分接觸的功能並不充分，故在高溫高濕環境暴露後的變色亦很嚴重。

由三唑化合物、二羧酸的 2 成分所組成之溶液所形成之防鏽皮膜之比較例 5~8，由於二羧酸強化了防鏽膜，故高溫高濕環境暴露後的變色稍微較比較例 1~4 抑制。但是，高溫加溫後的氧化膜，粉狀體的析出並未受到抑制，結果焊接性稍差。

由三唑化合物與胺的 2 成分所組成之溶液所形成之防鏽皮膜之比較例 9~12，以胺提升三唑化合物與作為溶劑之水的親和性，於高溫加溫後並未確認到粉狀體之析出。但是防鏽膜脆弱，並未抑制高溫加溫後發生氧化膜，及高溫高濕環境暴露後的變色，結果焊接性稍差。

由三唑化合物、二羧酸、胺的 3 成分所組成之溶液以 20℃ 形成之防鏽皮膜之比較例 13，由四唑化合物、二羧酸、胺的 3 成分所組成之溶液以 20℃ 形成之防鏽皮膜之比較例 14，由於形成之防鏽皮膜強度並不充分，因抑制銅箔與大氣中水分接觸的功能並不充分，故高溫高濕環境暴露後之變色嚴重。此外，無法抑制高溫加溫後的氧化膜及粉狀體之析出，結果焊接性差。

再者，光澤面及霧面的粗糙度(Rz)關於超過 2.0 的銅箔試著做超音波焊接之比較例 15，由於粗糙度的 Rz 值大接合時的接觸變的局部，由於銅箔與焊接對方之平板端子接合強度小，超音波焊接性並不充分。

除此之外，進行鉻酸鹽處理之比較例 16，雖然完全沒有粉狀體的析出，但是抑制銅箔與大氣中的水分接觸之功能並不充分，高溫高濕環境暴露後變色嚴重。此外，無法抑制高溫加熱後之氧化膜，結果焊接性差。

根據如上所述之本發明，可提供以超音波焊接之銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。

此外，根據本發明之超音波焊接性優良的銅箔表面處

理方法，可容易地製造以超音波焊接銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

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：99146219

※申請日：99.12.27

※IPC 分類：

C23C 22/57 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅箔及銅箔之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供以超音波焊接銅箔與銅箔，或銅箔與其他的金屬之焊接性優良的表面處理銅箔。本發明之表面處理銅箔，其特徵在於：於銅箔之至少單面形成有機防鏽皮膜，表示單面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3 \sim 0.8 \text{ cm}^2 / \mu\text{F}$ 。有機防鏽皮膜，係以三唑化合物、二羧酸類、胺類或以四唑化合物、二羧酸類、胺類形成。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種表面處理銅箔，於銅箔之至少單面，形成表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的表面處理銅箔，其中上述銅箔之形成有機防鏽皮膜之表面粗糙度以 JISB0601-1994 所規定之 10 點平均粗糙度(R_z)為 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的表面處理銅箔，其中上述有機防鏽皮膜係以三唑化合物、二羧酸類、胺類所形成。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的表面處理銅箔，其中上述有機防鏽皮膜係以四唑化合物、二羧酸類、胺類所形成。

5. 一種表面處理銅箔之製造方法，將形成於銅箔之至少單面，表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，藉由使銅箔表面與含有三唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸，乾燥形成。

6. 一種表面處理銅箔之製造方法，將形成於銅箔之至少單面，表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，藉由使銅箔表面與含有四唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸，乾燥形成。

7. 一種表面處理銅箔的製造方法，將形成於以 JISB0601-1994 所規定之 10 點平均粗糙度(R_z)為 $2.0\mu\text{m}$

以下的銅箔之至少單面，表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，藉由使在銅箔表面與含有三唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸・乾燥形成。

8. 一種表面處理銅箔的製造方法，將形成於以 JISB0601-1994 所規定之 10 點平均粗糙度(R_z)為 $2.0\mu\text{m}$ 以下的銅箔之至少單面，表示表面厚度之電雙層電容量的倒數($1/C$)之值為 $0.3\sim 0.8\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之有機防鏽皮膜，藉由使在銅箔表面與含有四唑化合物、二羧酸類、胺類的溶液接觸・乾燥形成。

201132800

八、圖式：無

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