



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0117865
 (43) 공개일자 2013년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25D 1/04 (2006.01) C25D 1/00 (2006.01)
 HO1M 4/66 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7022228
 (22) 출원일자(국제) 2012년02월23일
 심사청구일자 2013년08월22일
 (85) 번역문제출일자 2013년08월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/054383
 (87) 국제공개번호 WO 2012/121020
 국제공개일자 2012년09월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-047631 2011년03월04일 일본(JP)

(71) 출원인
 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이사
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
 (72) 발명자
 고히키 미치야
 일본 이바라키켄 히타치시 시로가네쵸 3쵸메 3방
 1고 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이사
 히타치지교쇼 도하쿠세이조우부 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

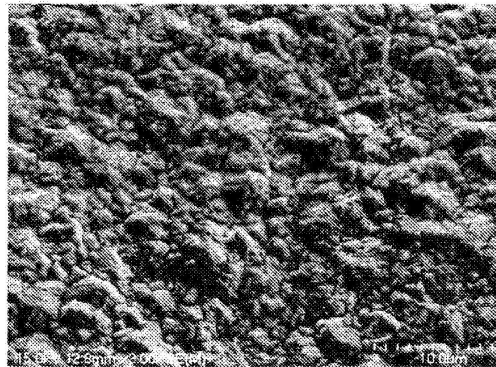
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **강도가 높고, 이상 전착에 의한 돌기 형상이 적은 전해 구리박 및 그 제조 방법**

(57) 요약

상대 인장 강도가 높고, 또한 표면 조도 Rz 2.0 μm 이하이며, 이상 전착에 의한 돌기 형상수가 적은 전해 구리박, 특히 이차 전지용 부극 집전체에 유용한 전해 구리박을 제공하는 것을 과제로 한다. 상태에 있어서의 인장 강도(이하, 「상대 인장 강도」라고 칭한다.)가, 45 kgf/mm² ~ 70 kgf/mm² 이고, 높이가 1.0 μm 이상, 직경이 4.0 μm 이상인 이상 전착에 의한 돌기 형상의 개수가 20 개/cm² 이하이며, 표면 조도 Rz 2.0 μm 이하인 것을 특징으로 하는 전해 구리박.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

표면 조도 Rz 2.0 μm 이하이고, 높이는 1.0 μm 이상, 직경은 4.0 μm 이상인 이상 전착에 의한 돌기 형상의 개수가 20 개/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 전해 구리박.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
항장력이 45 ~ 70 kg/mm² 인 것을 특징으로 하는 전해 구리박.

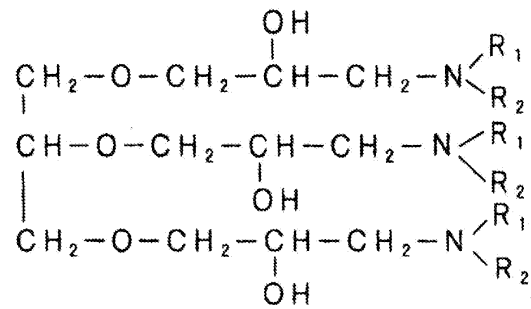
청구항 3

제 1 항에 있어서,
이차 전지 부극 집전체용 구리박인 것을 특징으로 하는 전해 구리박.

청구항 4

황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조하는 방법으로서, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 하기 일반식 (1)로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용하여, 전해액 온도를 60 ~ 65 °C 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 120 A/dm² 로 하여 전해하는 것을 특징으로 하는 전해 구리박의 제조 방법.

[화학식 4]

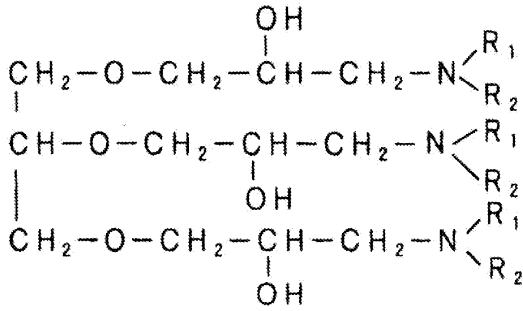


(일반식 (1) 중, R1 및 R2 는 하이드록시알킬기, 에테르기, 아릴기, 방향족 치환 알킬기, 불포화 탄화수소기, 알킬기로 이루어지는 1 군에서 선택되는 것이고, A 는 에폭시 화합물 잔기를, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

청구항 5

황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조하는 방법으로서, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 하기 일반식 (1)로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용하여, 전해액 온도를 60 ~ 65 °C 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 120 A/dm² 로 하여 전해함으로써, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 전해 구리박을 제조하는 것을 특징으로 하는 전해 구리박의 제조 방법.

[화학식 5]



(일반식 (1) 중, R1 및 R2 는 하이드록시알킬기, 에테르기, 아틸기, 방향족 치환 알킬기, 불포화 탄화수소기, 알킬기로 이루어지는 1 군에서 선택되는 것이고, A 는 에폭시 화합물 잔기를, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 표면 조도가 작고, 강도가 높으며, 이상 전착에 의한 돌기 형상이 적은 전해 구리박 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 이차 전지 부극(負極) 집전체에 유용한 전해 구리박에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기 도금에 의해 제조되는 전해 구리박은, 전기·전자 관련 산업의 발전에 크게 기여하고 있으며, 인쇄 회로재나 이차 전지 부극 집전체로서 불가결한 존재가 되었다. 전해 구리박의 제조의 역사는 오래되었지만 (특허 문헌 1 및 특허문헌 2 참조), 최근에는 이차 전지 부극 집전체로서 그 유용성이 재확인되고 있다.

[0003] 전해 구리박의 제조예를 나타내면, 예를 들어 전해조 중에, 직경 약 3000 mm, 폭 약 2500 mm 의 티탄제 또는 스테인리스제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다.

[0004] 이 전해조 중에, 구리, 황산, 아교를 도입하여 전해액으로 한다. 그리고, 선속, 전해액은, 전류 밀도를 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조하고 있다.

[0005] 이 전해 구리박 제조 방법은 제조 비용의 저감화를 도모할 수 있고, 수 μm 정도의 매우 얇은 층두께로부터 70 μm 정도의 두꺼운 구리박까지 제조하는 것이 가능하며, 또한 전해 구리박의 편면이 적당한 조도를 갖기 때문에, 수지와와의 접착 강도가 높다는, 많은 이점을 갖고 있다.

[0006] 최근, 차재용 전지 부극재용 구리박으로서 전해 구리박이 사용되지만, 그 특성으로서 전해 구리박의 강도가 높을 것이 요구되고 있다. 종래, 제조되고 있는 전해 구리박은, 이 고강도의 요구에 부응할 수 있는 특성을 갖고 있다. 그러나, 구리층 형성 과정에 있어서 이상 전착에 의해 핵성장이 급속히 진행된 돌기 형상이 50 개/cm² 의 밀도로 발생한다는 문제가 있다.

[0007] 또한, 이상 전착에 의한 돌기 형상은, 높이가 1.0 μm 이상, 직경이 4.0 μm 이상인 원주상의 돌기 형상이지만, 종래의 전해 구리박에서는, 높이는 1.0 ~ 5.0 μm 이고 평균적으로는 2.7 μm, 직경은 4.0 ~ 20.0 μm 이고 평균적으로는 9.8 μm 의 분포를 갖고 있다.

[0008] 대표적인 이상 전착에 의한 돌기 형상을 도 1 에 나타낸다. 또, 이상 전착에 의한 돌기 형상의 수량은 전자현미경 관찰에 의해 측정하고, 그 높이 및 사이즈는 3 차원 표면 형상 측정 장치 (VEECO 사 제조 : NT1100) 로 측정한 것이다.

[0009] 이상 전착에 의한 돌기 형상은, 전해 구리박의 제조 공정에서 발생하는 전착 공정에 원인이 있는 것으로 생각된다. 이상 전착에 의한 돌기 형상은, 구리박 특성에 직접적인 영향을 주는 것은 아니지만, 최대한 저감시킬 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평7-188969호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-107786호

발명의 내용

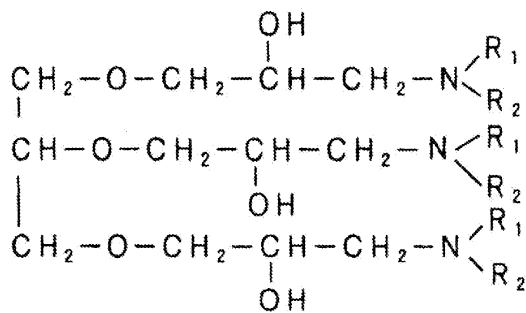
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은, 표면 조도가 작고, 강도가 높으며, 이상 전착에 의한 돌기 형상이 적은 전해 구리박 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 이차 전지 부극 집전체에 유용한 전해 구리박을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

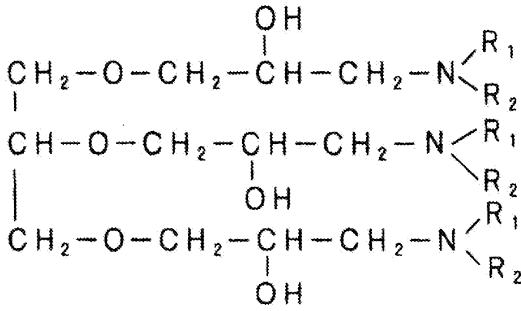
- [0012] 본원은, 다음의 발명을 제공하는 것이다.
- [0013] (1) 표면 조도 Rz 2.0 μm 이하이고, 높이가 1.0 μm 이상, 직경이 4.0 μm 이상인 이상 전착에 의한 돌기 형상의 개수가 20 개/ cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 전해 구리박.
- [0014] (2) 항장력이 45 ~ 70 kg/mm^2 인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 에 기재된 전해 구리박.
- [0015] (3) 이차 전지 부극 집전체용 구리박인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 전해 구리박.
- [0016] (4) 황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조하는 방법으로서, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 하기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용하여, 전해액 온도를 60 ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 110 A/dm^2 로 하여 전해하는 것을 특징으로 하는 전해 구리박의 제조 방법.

[0017] [화학식 1]



- [0018]
- [0019] (일반식 (1) 중, R1 및 R2 는 하이드록시알킬기, 에테르기, 알킬기, 방향족 치환 알킬기, 불포화 탄화수소기, 알킬기로 이루어지는 1 군에서 선택되는 것이고, A 는 에폭시 화합물 잔기를, n 은 1 이상의 정수 (整數) 를 나타낸다.)
- [0020] (5) 황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조하는 방법으로서, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 하기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용하여, 전해액 온도를 60 ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 120 A/dm^2 로 하여 전해함으로써, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 전해 구리박을 제조하는 것을 특징으로 하는 전해 구리박의 제조 방법.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] (일반식 (1) 중, R1 및 R2 는 하이드록시알킬기, 에테르기, 아틸기, 방향족 치환 알킬기, 불포화 탄화수소기, 알킬기로 이루어지는 1 군에서 선택되는 것이고, A 는 에폭시 화합물 잔기를, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

발명의 효과

[0024] 본 발명은, 강도가 높고, 또한 이상 전착에 의한 돌기 형상이 적은 전해 구리박 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 이차 전지 부극 집전체에 유용한 전해 구리박을 제공할 수 있는 우수한 효과를 갖고 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 은 이상 전착 입자의 형상을 나타내는 현미경 사진이다.

도 2 는 실시예 1 의 대표적인 표면 상태의 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다.

도 3 은 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제를 함유하고 있지 않은 비교예 1 의 표면 상태의 전자 현미경 사진을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은, 전해 구리박 중에, 이상 전착에 의한 돌기 형상이 적고, 또한 고강도를 발현할 수 있는 전해 구리박을 제공하는 것이다. 본원 발명의 전해 구리박은, 이차 전지 부극 집전체용 구리박으로서 특히 유용하다.

[0027] 구체적으로는, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용함으로써 도금 과정에서의 구리층 성장을 억제한다.

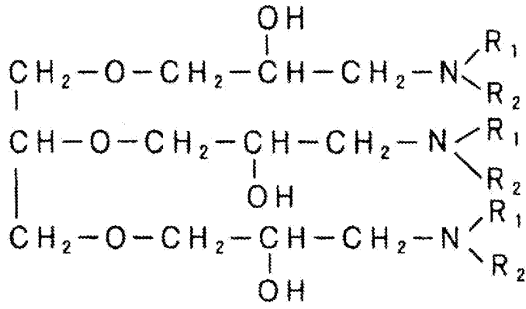
[0028] 즉, 이로써 이상 전착을 억제할 수 있어, 표면 조도가 Rz : 2.0 μm 이하이고, 45 kgf/mm² ~ 70 kgf/mm² 의 고강도이며 또한 이상 전착에 의한 돌기 형상을 20 개/cm² 의 발생 밀도로 저감시킨 전해 구리박을 제공하는 것이다.

[0029] 일반적으로 구리층은 입계의 핵발생과 핵생성의 진행에 의해 형성된다. 종래의 제조 방법은 첨가제에 의해, 핵생성보다 핵발생의 비율을 많게 함으로써 미세 입계를 형성시키고, 저조도, 고강도 특성을 발현한다. 그러나, 종래의 제조 방법에서는, 핵발생의 발생 속도가 핵생성 속도에 맞지 않아, 일부 핵생성이 진행됨으로써 이상 전착에 의한 돌기 형상이 발생하는 문제가 생기고 있다.

[0030] 본 발명은 첨가제로서 종래 첨가제인 아교 외에 새롭게 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물을 첨가함으로써, 구리층의 형성 속도를 전체적으로 억제하고, 핵발생의 발생 속도와 핵생성 속도를 조정하여, 이상 전착에 의한 돌기 형상의 개수를 저감시킨 것이다.

[0031] 이상의 황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조하는 방법에 있어서, 평균 입경 5 ~ 15 μm 사이즈의 이상 전착 입자가 20 개/cm² 이하이고, 강도가 45 ~ 70 kg/mm² 이며, 또한 표면 조도가 Rz 2.0 μm 이하인 전해 구리박을 제조하기 위해서는, 아교 : 2 ~ 5 massppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 함유하는 전해액을 사용하여, 전해액 온도를 60 ~ 65 °C 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 110 A/dm² 로 하여 전해하는 것이 바람직한 조건이다.

[0032] [화학식 3]



[0033]

[0034] 상기 일반식 (1) 중, R1 및 R2 는 하이드록시알킬기, 에테르기, 아릴기, 방향족 치환 알킬기, 불포화 탄화수소기, 알킬기로 이루어지는 1 군에서 선택되는 것이고, A 는 에폭시 화합물 잔기를, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0035] 본원 발명의 전해 구리박은, 황산계 구리 전해액을 사용한 전해법에 의해 전해 구리박을 제조한다. 본원 발명은, 전해조 중에, 직경 약 3000 mm, 폭 약 2500 mm 의 티탄제 또는 스테인리스제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한 종래의 전해 구리박 제조 장치를 사용하여 제조할 수 있다. 이 장치의 예는 일례이며, 장치의 사양에 특별히 제한은 없다.

[0036] 이 전해조 중에, 구리 농도 : 80 ~ 110 g/l, 황산 농도 : 70 ~ 110 g/l, 아교 농도 : 2.0 ~ 10.0 ppm, 1 분자 중에 1 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 아민 화합물을 부가 반응시킴으로써 얻어지는 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 3 ~ 10 massppm 을 도입하여 전해액으로 한다.

[0037] 그리고, 전속 : 1.5 ~ 5.0 m/s, 전해액은 : 60 °C ~ 65 °C, 전류 밀도 : 60 ~ 120 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조한다.

[0038] 즉, 상기와 같이, 전해액 온도를 60 ~ 65 °C 로 하고, 전류 밀도를 60 ~ 120 A/dm² 로 하여 전해하는 것이, 상기의 특성을 갖는 전해 구리박을 얻는 바람직한 조건이다. 특히 전해액온의 조정은 중요하다. 상세한 내용은, 실시예 및 비교예에서 설명한다.

[0039] 이 전해의 표면 또는 이면, 나아가서는 양면에, 필요에 따라 조화 처리를 실시할 수 있다. 예를 들어, 평균 표면 조도 Ra 를 0.04 ~ 0.20 μm 로 할 수 있다. 이 경우, 평균 표면 조도 Ra 의 하한을 0.04 μm 로 하는 이유는, 미세한 입자를 형성하여, 밀착성을 양호하게 하기 위함이다.

[0040] 이로써, 예를 들어 이차 전지의 활물질층을 최대한 많이 도포하는 것이 가능해져, 전지의 전기 용량을 높일 수 있다. 한편, 상한을 0.20 μm 로 하는 이유는, 중량 두께의 편차를 적게 하기 위함이다. 이로써, 예를 들어 이차 전지의 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 이들 표면 조도는 일례를 나타내는 것이며, 전해 구리박의 용도에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0041] 또, 이차 전지용 부극 집전체용 구리박을 예를 들면, 조화 처리면의 조화 입자의 평균 직경을 0.1 ~ 0.4 μm 로 하는 것이 바람직하다. 조화 입자는, 미세한 입자인 것과 함께, 그 미세 입자가 보다 균일한 것이 바람직하다. 이것도, 상기와 마찬가지로, 전지 활물질의 밀착성을 향상시키고, 활물질을 최대한 많이 도포하여 전지의 전기 용량을 높이기 위하여 바람직한 형태이다.

[0042] 또, 이차 전지용 부극 집전체용 구리박은, 조화 처리층의 최대 높이를 0.2 μm 이하로 하는 것이 바람직하다. 이것도 조화 처리층의 두께 편차를 저감시키고, 전지 활물질의 밀착성을 향상시키고, 활물질을 최대한 많이 도포하여 전지의 전기 용량을 높이기 위하여 바람직한 형태이다. 본원 발명은, 이 조화 입자의 두께를 0.2 μm 이하로 하는 지표를 기초로 관리하여, 이것을 달성할 수 있다.

[0043] 이차 전지용 부극 집전체용 구리박은, 조화 입자로서, 구리, 코발트, 니켈의 1 종의 도금 또는 이들의 2 종 이상의 합금 도금을 형성할 수 있다. 통상적으로, 구리, 코발트, 니켈의 3 자의 합금 도금에 의해 조화 입자를 형성한다. 또한, 이차 전지용 부극 집전체용 구리박은, 내열성 및 내후 (내식) 성을 향상시키기 위하여,

압연 구리 합금박의 표리 양면의 조화 처리면 상에, 코발트-니켈 합금 도금층, 아연-니켈 합금 도금층, 크로메이트층에서 선택한 1 종 이상의 방청 처리층 또는 내열층 및/또는 실란 커플링층을 형성하는 것이 바람직한 형태의 요소이다.

[0044] 이상에 의해, 본 발명의 이차 전지용 부극 집전체용 구리박은, 표리 양면 조화 처리 후의 압연 구리 합금박의 구리박 폭 방향의 중량 두께 편차를 0.5 % 이하로 할 수 있어, 우수한 이차 전지용 부극 집전체용 구리박을 제공할 수 있다.

[0045] 본 발명의 이차 전지용 부극 집전체용 구리박 상의 조화 처리를, 예를 들어 구리의 조화 처리 또는 구리-코발트-니켈 합금 도금 처리를 실시할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 구리의 조화 처리는 다음과 같다.

[0047] 구리 조화 처리

[0048] Cu : 10 ~ 25 g/l

[0049] H₂SO₄ : 20 ~ 100 g/l

[0050] 온도 : 20 ~ 40 °C

[0051] Dk : 30 ~ 70 A/dm²

[0052] 시간 : 1 ~ 5 초

[0053] 또, 구리-코발트-니켈 합금 도금 처리에 의한 조화 처리는 다음과 같다. 전해 도금에 의해, 부착량이 15 ~ 40 mg/dm² 구리-100 ~ 3000 µg/dm² 코발트-100 ~ 500 µg/dm² 니켈인 3 원계 합금층을 형성하도록 실시한다. 이 3 원계 합금층은 내열성도 구비하고 있다.

[0054] 이러한 3 원계 구리-코발트-니켈 합금 도금을 형성하기 위한 일반적인 욕 및 도금 조건은 다음과 같다.

[0055] (구리-코발트-니켈 합금 도금)

[0056] Cu : 10 ~ 20 g/리터

[0057] Co : 1 ~ 10 g/리터

[0058] Ni : 1 ~ 10 g/리터

[0059] pH : 1 ~ 4

[0060] 온도 : 30 ~ 50 °C

[0061] 전류 밀도 D_k : 20 ~ 50 A/dm²

[0062] 시간 : 1 ~ 5 초

[0063] 조화 처리 후, 조화면 상에 코발트-니켈 합금 도금층을 형성할 수 있다. 이 코발트-니켈 합금 도금층은, 코발트의 부착량이 200 ~ 3000 µg/dm² 이고, 또한 코발트의 비율을 60 ~ 70 질량% 로 한다. 이 처리는 넓은 의미에서 일종의 방청 처리로 볼 수 있다.

[0064] 코발트-니켈 합금 도금의 조건은 다음과 같다.

[0065] (코발트-니켈 합금 도금)

[0066] Co : 1 ~ 20 g/리터

[0067] Ni : 1 ~ 20 g/리터

[0068] pH : 1.5 ~ 3.5

[0069] 온도 : 30 ~ 80 °C

- [0070] 전류 밀도 D_k : 1.0 ~ 20.0 A/dm²
- [0071] 시간 : 0.5 ~ 4 초
- [0072] 코발트-니켈 합금 도금 상에 추가로, 아연-니켈 합금 도금층을 형성할 수 있다. 아연-니켈 합금 도금층의 총량을 150 ~ 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 로 하고, 또한 니켈의 비율을 16 ~ 40 질량% 로 한다. 이것은, 내열 방청층이라는 역할을 갖는다.
- [0073] 아연-니켈 합금 도금의 조건은 다음과 같다.
- [0074] (아연-니켈 합금 도금)
- [0075] Zn : 0 ~ 30 g/리터
- [0076] Ni : 0 ~ 25 g/리터
- [0077] pH : 3 ~ 4
- [0078] 온도 : 40 ~ 50 °C
- [0079] 전류 밀도 D_k : 0.5 ~ 5 A/dm²
- [0080] 시간 : 1 ~ 3 초
- [0081] 이 후, 필요에 따라, 다음의 방청 처리를 실시할 수도 있다. 바람직한 방청 처리는, 크롬 산화물 단독의 피막 처리 혹은 크롬 산화물과 아연/아연 산화물의 혼합물 피막 처리이다. 크롬 산화물과 아연/아연 산화물의 혼합물 피막 처리란, 아연염 또는 산화아연과 크롬산염을 함유하는 도금욕을 사용하여 전기 도금에 의해 아연 또는 산화아연과 크롬 산화물로 이루어지는 아연-크롬기 혼합물의 방청층을 피복하는 처리이다.
- [0082] 도금욕으로는, 대표적으로는, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등의 중크롬산염이나 CrO_3 등의 적어도 1 종과, 수용성 아연염, 예를 들어 ZnO , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등 적어도 1 종과, 수산화알칼리의 혼합 수용액이 사용된다. 대표적인 도금욕 조성과 전해 조건에는 다음과 같다. 이렇게 하여 얻어진 구리박은, 우수한 내열성 박리 강도, 내산화성 및 내염산성을 갖는다.
- [0083] (크롬 방청 처리)
- [0084] $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 혹은 CrO_3) : 2 ~ 10 g/리터
- [0085] NaOH 혹은 KOH : 10 ~ 50 g/리터
- [0086] ZnO 혹은 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.05 ~ 10 g/리터
- [0087] pH : 3 ~ 13
- [0088] 욕온 : 20 ~ 80 °C
- [0089] 전류 밀도 D_k : 0.05 ~ 5 A/dm²
- [0090] 시간 : 5 ~ 30 초
- [0091] 애노드 : Pt-Ti 판, 스테인리스 강판 등
- [0092] 크롬 산화물은 크롬량으로서 15 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 이상, 아연은 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 이상의 피복량이 요구된다.
- [0093] 마지막으로, 필요에 따라, 구리박과 수지 기판의 점착력의 개선을 주목적으로 하여, 방청층 상의 적어도 조화면에 실란 커플링제를 도포하는 실란 처리가 실시된다. 이 실란 처리에 사용하는 실란 커플링제로는, 올레핀계 실란, 에폭시계 실란, 아크릴계 실란, 아미노계 실란, 메르캅토계 실란을 들 수 있지만, 이들을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0094] 도포 방법은, 실란 커플링제 용액의 스프레이에 의한 분사, 코터에서의 도포, 침지, 흘림 등 어느 것이어도 된다. 예를 들어, 일본 특허공보 소60-15654호는, 구리박의 조면층에 크로메이트 처리를 실시한 후 실란 커플

링제 처리를 실시함으로써 구리박과 수지 기관의 접촉력을 개선하는 것을 기재하고 있다. 상세한 내용은 이것을 참조해 주길 바란다. 이 후, 필요하다면, 구리박의 연성을 개선하는 목적으로 소둔 처리를 실시하는 경우도 있다.

[0095] 상기에 대해서는, 주로 이차 전지용 부극 집전체에 적용하는 본원 발명의 전해 구리박에 대한 추가적인 표면 처리층에 대하여 설명하였지만, 전해 구리박의 용도에 따라 이들을 임의로 적용할 수 있는 것은 말할 필요도 없다. 본 발명은 이들을 모두 포함하는 것이다.

[0096] 실시예

[0097] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 설명한다. 또한, 본 실시예는 어디까지나 일례이며, 이 예에만 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명에 포함되는 다른 양태 또는 변형을 포함하는 것이다.

[0098] (실시예 1)

[0099] 전해조 중에, 직경 약 3133 mm, 폭 2476.5 mm 의 티탄제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다. 이 전해조 중에, 구리 농도 : 90 g/l, 황산 농도 : 80 g/l, 아교 농도 : 3 ppm, 또한 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 10 massppm 을 도입하여 전해액으로 하였다.

[0100] 그리고, 선속 : 3.0 m/s, 전해액은 : 60 °C, 전류 밀도 : 84 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조하였다.

[0101] 이 조건을 표 1 에 나타낸다. 이와 같이 하여 제조한 전해 구리박의 강도 (상대 인장 강도), Rz 표면 조도, 이상 전착에 의한 돌기 형상수를 조사하였다. 그 결과, 강도 (상대 인장 강도) : 61.7 kgf/mm², Rz 표면 조도 : 1.3 μm, 이상 전착에 의한 돌기 형상수 : 1 개/cm² 가 되었다.

[0102] 모두 본원 발명의 조건을 만족하였다. 또, 대표적인 표면 상태의 전자 현미경 사진을 도 2 에 나타낸다. 도 2 로부터, 분명하게 이상 전착에 의한 돌기 형상의 발생이 억제되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이하의 실시예 및 비교예의 결과도 표 1 에 나타낸다.

표 1

	2~5 아교 농도 (massppm)	3~10 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 (massppm)	60~65 전해액 온도(°C)	60~120 전류 밀도(A/dm ²)	45~70 항장력(kgf/mm ²)	2이하 Rz 표면 조도 (μm)	20이하 이상 전착에 의한 돌기 형상수 (개/cm ²)
실시예1	3	3	60	85	54.1	1.3	1
실시예2	3	3	60	85	59.3	1.4	1
실시예3	3	0	60	85	61.7	1.8	1
실시예4	3	3	60	91	58.3	1.5	1
실시예5	3	3	60	73	58.5	1.6	1
실시예6	3	3	60	85	57.7	1.4	1
실시예7	3	3	60	120	61.2	1.7	10
실시예8	3	3	64	85	52.1	1.2	2
비교예1	0	0	60	85	56.3	3.2	0.1
비교예2	3	3	60	85	55.9	1.5	53
비교예3	3	1	60	85	58.7	1.4	52
비교예4	3	3	57	85	59.3	1.6	25
비교예5	3	12	60	85	65.2	2.1	1
비교예6	3	3	60	48	44.3	1.5	0.1
비교예7	3	3	60	133	71.3	2.2	35
비교예8	7	3	57	85	62.3	1.4	53

[0103]

[0104] (실시예 2)

[0105] 전해조 중에, 직경 약 3133 mm, 폭 2476.5 mm 의 티탄제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다. 이 전해조 중에, 구리 농도 : 90 g/l, 황산 농도 : 80 g/l, 아교 농도 : 3 ppm, 또한 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 5 massppm 을 도입하여 전해액으로 하였다. 그리고, 선속 : 3.0 m/s, 전해액은 : 63 °C, 전류 밀도 : 84 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리 박을 제조하였다.

[0106] 이와 같이 하여 제조한 전해 구리박의 강도 (상태 인장 강도), Rz 표면 조도, 이상 전착에 의한 돌기 형상수를 조사하였다. 그 결과, 강도 (상태 인장 강도) : 59.3 kgf/mm², Rz 표면 조도 : 1.4 μm, 이상 전착에 의한 돌기 형상수 : 8 개/cm² 가 되었다.

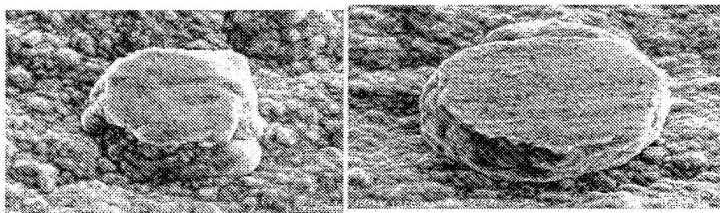
[0107] 모두 본원 발명의 조건을 만족하였다.

[0108] (실시예 3)

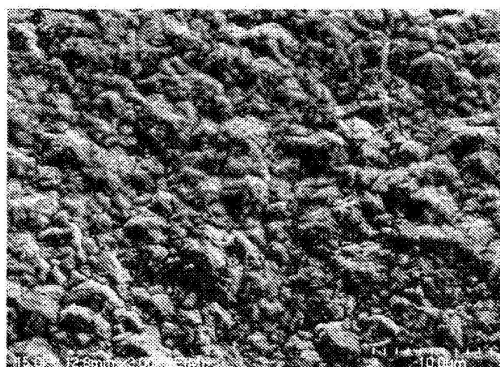
- [0109] 전해조 중에, 직경 약 3133 mm, 폭 2476.5 mm 의 티탄제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다. 이 전해조 중에, 구리 농도 : 90 g/l, 황산 농도 : 80 g/l, 아교 농도 : 3 ppm, 또한 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제를 3 massppm 을 도입하여 전해액으로 하였다.
- [0110] 그리고, 선속 : 3.0 m/s, 전해액은 : 63 ℃, 전류 밀도 : 109 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조하였다.
- [0111] 이와 같이 하여 제조한 전해 구리박의 강도 (상태 인장 강도), Rz 표면 조도, 이상 전착에 의한 돌기 형상수를 조사하였다. 그 결과, 강도 (상태 인장 강도) : 57.0 kgf/mm², Rz 표면 조도 : 1.3 μm, 이상 전착에 의한 돌기 형상수 : 12 개/cm² 가 되었다.
- [0112] 모두 본원 발명의 조건을 만족하였다.
- [0113] (비교예 1)
- [0114] 전해조 중에, 직경 약 3133 mm, 폭 2476.5 mm 의 티탄제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다. 이 전해조 중에, 구리 농도 : 90 g/l, 황산 농도 : 80 g/l, 아교 농도 : 3 ppm, 또한 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 0 massppm 을 도입하여 전해액으로 하였다.
- [0115] 그리고, 선속 : 3.0 m/s, 전해액은 : 57 ℃, 전류 밀도 : 84 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조하였다.
- [0116] 이 조건을 표 1 에 나타낸다. 이와 같이 하여 제조한 전해 구리박의 강도 (상태 인장 강도), Rz 표면 조도, 이상 전착에 의한 돌기 형상수를 조사하였다. 그 결과, 강도 (상태 인장 강도) : 55.9 kgf/mm², Rz 표면 조도 : 1.5 μm, 이상 전착에 의한 돌기 형상수 : 53 개/cm² 가 되었다.
- [0117] 모두 본원 발명의 조건을 만족하지 않았다. 또, 대표적인 표면 상태의 전자 현미경 사진을 도 3 에 나타낸다. 도 3 으로부터, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제를 함유하고 있지 않은 상태에서는, 이상 전착에 의한 돌기 형상이 발생하기 쉬운 상태인 것을 확인할 수 있다.
- [0118] (비교예 2)
- [0119] 전해조 중에, 직경 약 3133 mm, 폭 2476.5 mm 의 티탄제의 회전 드럼과, 드럼의 주위에 5 mm 정도의 극 간 거리를 두고 전극을 배치한다. 이 전해조 중에, 구리 농도 : 90 g/l, 황산 농도 : 80 g/l, 아교 농도 : 3 ppm, 또한 상기 일반식 (1) 로 나타내는 특정 골격을 갖는 아민 화합물과 유기 황 화합물의 첨가제 : 1 massppm 을 도입하여 전해액으로 하였다.
- [0120] 그리고, 선속 : 3.0 m/s, 전해액은 : 57 ℃, 전류 밀도 : 97 A/dm² 로 조절하고, 회전 드럼의 표면에 구리를 석출시키고, 회전 드럼의 표면에 석출된 구리를 박리하여, 연속적으로 구리박을 제조하였다.
- [0121] 이 조건을 표 1 에 나타낸다. 이와 같이 하여 제조한 전해 구리박의 강도 (상태 인장 강도), Rz 표면 조도, 이상 전착에 의한 돌기 형상수를 조사하였다. 그 결과, 강도 (상태 인장 강도) : 58.7 kgf/mm², Rz 표면 조도 : 1.4 μm, 이상 전착에 의한 돌기 형상수 : 52 개/cm² 가 되었다.
- [0122] 모두 본원 발명의 조건을 만족하지 않았다.
- [0123] 산업상 이용가능성
- [0124] 본 발명은, 상태 인장 강도가 높고, 또한 표면 조도 Rz 2.0 μm 이하인 전해 구리박을 제공할 수 있고, 또한 이상 전착에 의한 돌기 형상수가 적은 전해 구리박을 제공할 수 있기 때문에, 특히 이차 전지용 부극 집전체용 전해 구리박에 유용하다.

도면

도면1



도면2



도면3

