

鋰電池負極集電銅箔特性分析及其產業概況

The Properties and Market Status of Copper Foil for Lithium Secondary Battery

邱秋燕 C. Y. Chiu¹、翁榮洲 J. C. Oung²、

謝登存 D. T. Shieh³、呂學隆 H. L. Lu⁴

工研院材化所(MCL/ITRI)¹ 資深研究員、² 組長、³ 研究員

工研院產經中心(IEK/ITRI)⁴ 研究員

本文比較市售鋰電池負極銅箔（含壓延與電解）與傳統銅箔、高延伸率(High Temperature Elongation; HTE)銅箔及極低粗糙度銅箔(Very Low Profile; VLP)之特性及結構。鋰電池用電解銅箔之粗糙度小於 $1.9\ \mu\text{m}$ ，抗張強度 $30.8\sim 55.8\ \text{kgf/mm}^2$ ，伸長率 $4.8\sim 9.2\%$ ，厚度 $8\sim 10\ \mu\text{m}$ 。由XRD實驗結果得知，鋰電池用壓延銅箔的優選方向為(200)，鋰電池用電解銅箔在(111)面及(200)面有較高的強度，(111)面的織構係數在 $0.72\sim 1.18$ 間，(200)面的織構係數在 $1.32\sim 1.74$ 間，(220)面的織構係數在 $0.36\sim 0.74$ 間。

Five types of commercial copper foil were studied, including RA (Roll Anneal) foil, LIB ED foil (Electrodeposition copper foil for a collector of Lithium-ion battery), standard ED foil, HTE (High temperature elongation) and VLP (Very low profile) copper foil. LIB ED foils have surface roughness less than $1.9\ \mu\text{m}$, tensile strength of 30.8 to $55.8\ \text{kgf/mm}^2$, elongation of 4.8 to 9.2% , and thickness of 8 to $10\ \mu\text{m}$. The RA foil has (200) preferred orientation. LIB ED copper foils have high intensity in (111) and (200) surface, the TC (Texture coefficient) of (111) surface is 0.72 to 1.18 , the TC of (200) surface is 1.32 to 1.74 , and the TC of (220) surface is 0.36 to 0.74 .

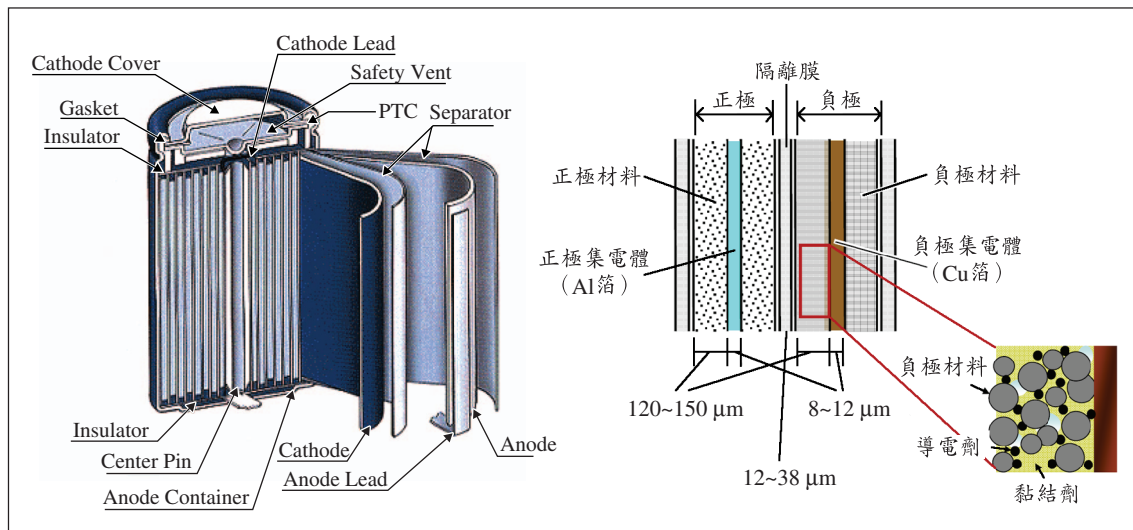
關鍵詞 /Key Words

銅箔(Copper Foil)、繞射分析(XRD)、鋰電池(Li-ion Battery)

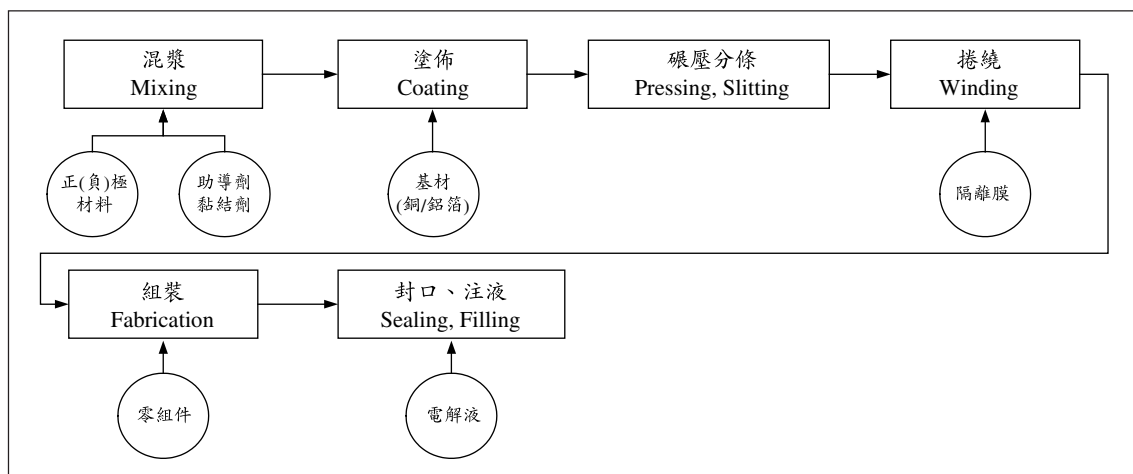
鋰電池結構如圖一所示，包含正極、負極、電解液、隔離膜、罐體及安全裝置等，其製作流程如圖二所示，正負極材料分別混合後塗佈在集電體上，集電體所扮演的角色是在電池充放電時，做為電子的導體，正極集電體以鋁箔為主，負極集電體目前主要以 $8\sim 10\ \mu\text{m}$ 的銅箔為主。負極材料（如碳粉、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、或 Sn/Si 複合粉）、黏結劑、助導劑、溶劑均勻混合

經過濾後，均勻塗佈於銅箔的兩側後烘乾（圖三），然後經輾壓使負極材料能緊密接觸，製成鋰電池的負極極板。銅箔做為塗佈的載體，必須考量銅箔的機械強度、加工特性、表面特性，以及與負極漿料的適配性。

由於鋰電池銅箔採捲對捲連續製程，經塗佈、烘烤、輾壓後再進行分條，在分條過程中，銅箔裁切口的平整度會影響電池的品質與良率，銅箔本身的厚度與強度



▲圖一 鋰電池銅箔構造



▲圖二 鋰電池的製作流程圖



▲圖三 負極漿料塗佈於銅箔烘乾後之照片

也會影響加工段的良率。銅箔摻雜太多雜質或有裁切口不平整問題，在電池充放電過程中，易由雜質處或不平整處生成枝狀結晶或刺穿隔離膜，造成電池內短路或升溫爆炸的問題，所以銅箔在鋰電池的安全性也有一些影響。

鋰電池廠在選用銅箔時，要求的項目包括銅箔的導電性、強度、厚度、延展性、表面粗糙度等特性，以及在加工過程中，銅箔與負極材料間的附著性、烘烤過程中遇熱物性的變化。對電池廠而言，銅箔只要能符合本身的加工製程要求，以及成本的考量下（愈薄愈貴），會希望銅箔的厚度愈薄愈好，亦即在有限的體積下增加負極材料的比例，進而增加電池容量。目前市售鋰電池銅箔厚度約在 8~12 μm ，在加工製程允許下，將銅箔由 12 降至 8 μm ，電池總體容量可增加 3%。

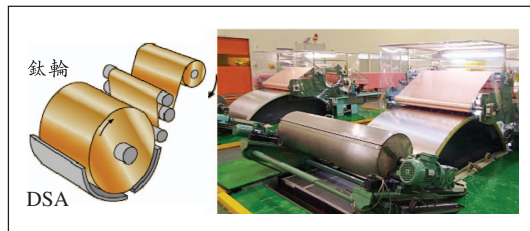
負極材料不論是目前主流的碳系材料，或是未來可能的合金/化合物材料，都會有充放電循環過程中材料體積脹縮的問題，碳系材料的體積變化率較小，現有鋰電池銅箔均可符合需求，但是在合金/化合物系新型負極材料，體積膨脹率較大，多次充放電循環下容易破壞電池極板結構，活性物質與銅箔脫離，造成電池外觀膨脹、縮短電池壽命，甚至進一步造成結構損害短路等問題。因此必須提升銅箔強度與延展性，以保持電池的壽命與安全性。

銅箔依生產方式不同可分為軋壓法和電化學法，軋壓法所製作的稱為壓延銅箔，電化學法所製作的稱為電解銅箔。軋壓法是將塊銅經過多次的軋壓及高溫退火加工至所需的厚度，壓延銅箔最大的優點是粗糙度低($R_z < 1.0 \mu\text{m}$)、撓曲特性佳、延展性

佳，但因多次軋壓、退火，加工成本高且幅寬最大只能達 650 mm，除了動態軟板及少數高頻基板等特定用途外，大部分都改用電解銅箔。電解銅箔製作流程如圖四所示，以一轉動的鈦輪為陰極，鈦輪下方浸於硫酸銅鍍液中進行高速電鍍，藉由控制鈦輪的轉速來控制銅箔的厚度，電鍍後，銅箔從鈦輪表面剝離收捲即成生箔，再經表面處理而成。早期的電解銅箔有晶粒大、粗糙度高、撓曲性差等缺點，近十年來因添加劑的改善及鍍液管理能力加強，各種不同功能的銅箔相繼問世。鋰電池用銅箔早期以壓延銅為主（日本製箔、日立電線），自 2005 年古河電工推出 NC-WS 雙光澤銅箔後，因價格較壓延銅箔便宜，且粗糙度、伸長率、強度均不亞於壓延銅箔，日本（福田金屬、日本電解、三井金屬、日礦金屬）、韓國（日進、LS）、台灣（長春、南亞、金居、李長榮）及中國大陸（聯合、靈寶華鑫、金寶、紅日、聯鑫、梅雁）各銅箔廠相繼投入鋰電池銅箔的開發及生產。鋰電池銅箔的市場占有率如圖五所示，以古河的市占率最高(28.2%)，且 90% 以上使用電解銅箔。

市售鋰電池銅箔特性分析

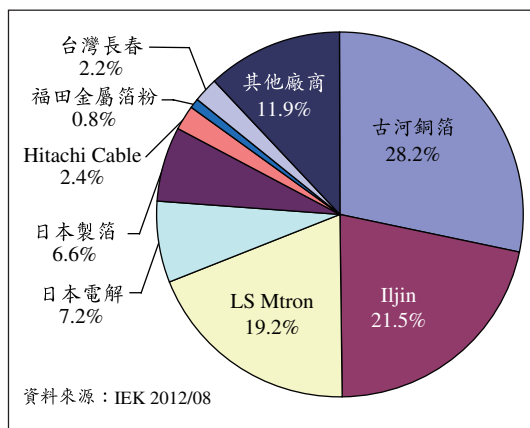
本研究的試片來源為市售之鋰電池銅箔，厚度有 8 與 10 μm 兩種，同時與 12 μm



▲圖四 電解銅箔生產示意圖

▼表一 市售之鋰電池銅箔與 12 μm 傳統銅箔、HTE、VLP 特性比較

產品別	市售鋰電池銅箔							Standard ED(台)	HTE (日)	VLP (日)
	RA (日)	ED 1 (日)	ED 2 (日)	ED 3 (日)	ED 4 (韓)	ED 5 (台)	ED 6 (中)			
厚度	8	8	8	10	10	8	10	12	18	12
S面Rz (μm)	0.8	1.9	1.9	1.3	1.7	1.6	1.6	2.1	1.8	1.8
M面Rz (μm)	0.8	1.6	1.8	1.1	1.1	1.4	1.1	3.8	4.9	2.9
S面Cr含量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	22.1	22.7	27.5	28.6	32.3	33.2	23.3	23.0	16.8	18.0
M面Cr含量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	22.2	29.5	29.2	30.5	21.1	30.6	21.3	43.1	37.5	38.3
強度 (kg/mm^2)	常溫	45.4	30.8	31.5	55.8	31.6	33.6	32.0	60.0	32.5
	180°C	18.2	19.4	18.7	18.1	20.0	19.9	17.2	35.0	20.2
伸長率 (%)	常溫	1.4	9.2	8.6	4.8	8.5	8.4	5.7	7.5	12.0
	180°C	10.5	12.8	8.4	12.6	11.3	11.6	2.6	20.0	15.0



▲圖五 鋰電池銅箔市占率與主要供應商

傳統銅箔、HTE、VLP 進行比較，各銅箔的特性如表一所示。由表一得知，鋰電池銅箔 M 面（鍍液面）的粗糙度較一般傳統銅箔、HTE、VLP 低，且 M 面的粗糙度較 S 面（鈦輪面）低，電解銅箔 S 面的粗糙度取決於鈦輪表面的粗糙度，而 M 面的粗糙度可藉由鍍液中的添加劑加以控制。鍍液中除了硫酸銅、硫酸、氯離子外，加入動物膠或羥乙基纖維素(Hydroxyethyl Cellulose; HEC)、3-巯基-1-丙烷磺酸鈉(Sodium 3-

mercaptopropane Sulphonate; MPS)或聚二硫丙烷磺酸鈉(bis-(3-soldiumsulfopropyl Disulfide; SPS)、聚乙二醇(Polyethylene Glycol; PEG)、硫脲等有機添加劑，以獲得細晶粒銅箔並降低 M 面粗糙度。

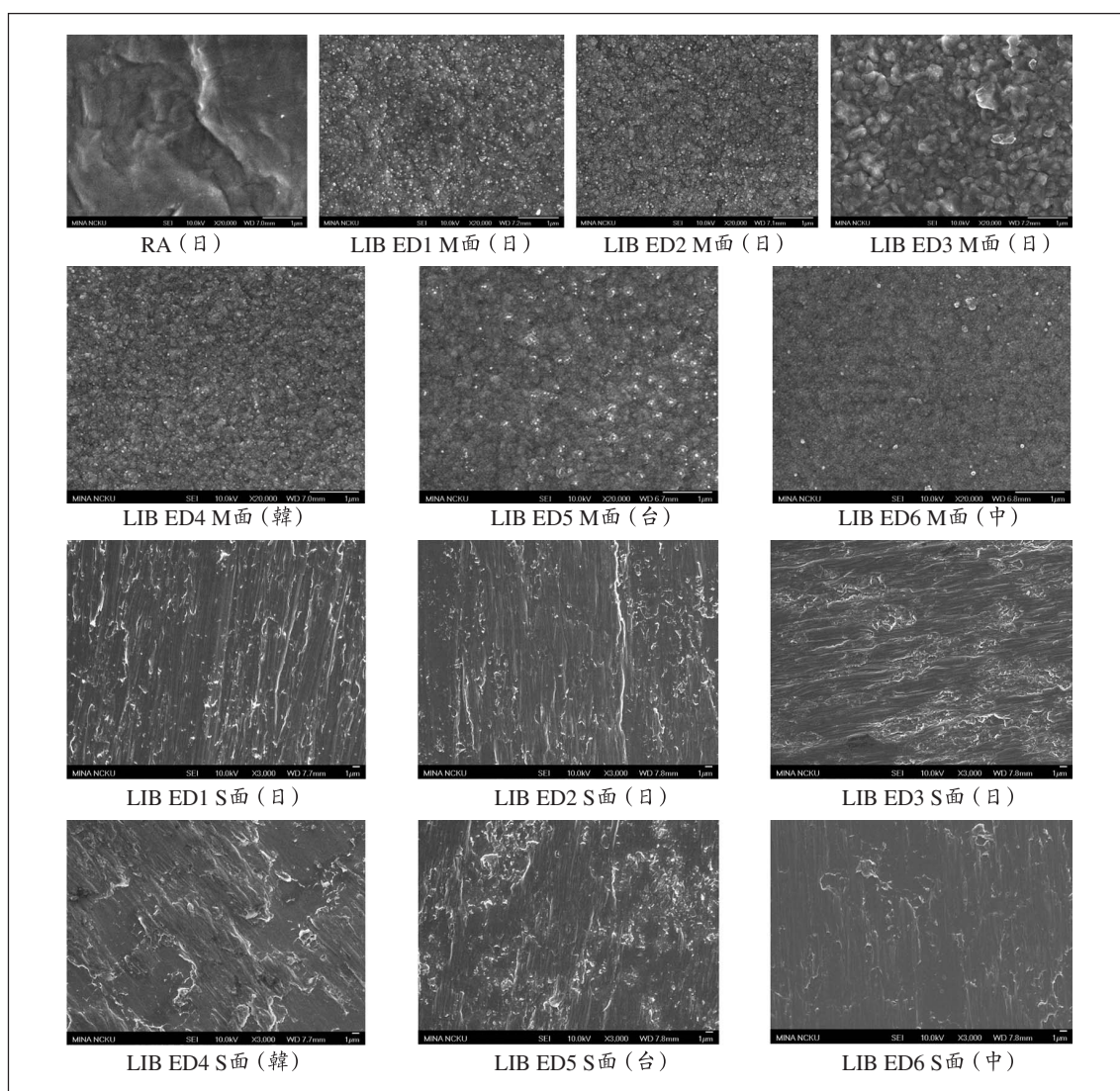
PCB 用的銅箔須與基材在 180°C 以上的高溫壓合，因考慮與基材間的抗撕強度、耐熱性（200°C，80 分鐘不變色）及耐化性，必須經粗化、抗熱、抗氧化、矽烷等處理，因此粗糙度較高（除特殊微瘤化技術），且表面金屬種類較多（如 Cr、Zn、Ni、Co、Si），電池銅箔在負極材料塗佈時，烘烤溫度最高僅 150°C（不超過 10 分鐘），特別在高速充放電時，表面太多金屬雜質會影響銅箔的導電度及焊接性，因此一般市售鋰電池銅箔僅做抗氧化層處理。

由表一得知，市售 LIB ED 銅箔粗糙度小於 1.9 μm ，表面 Cr 含量 21~33 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ，常溫下強度 31~56 kg/mm^2 ，180°C 退火 1 小時後強度 18~24 kg/mm^2 ，常溫伸長率 4.8~9.2%，180°C 退火 1 小時後伸長率 8.4~12.8%。

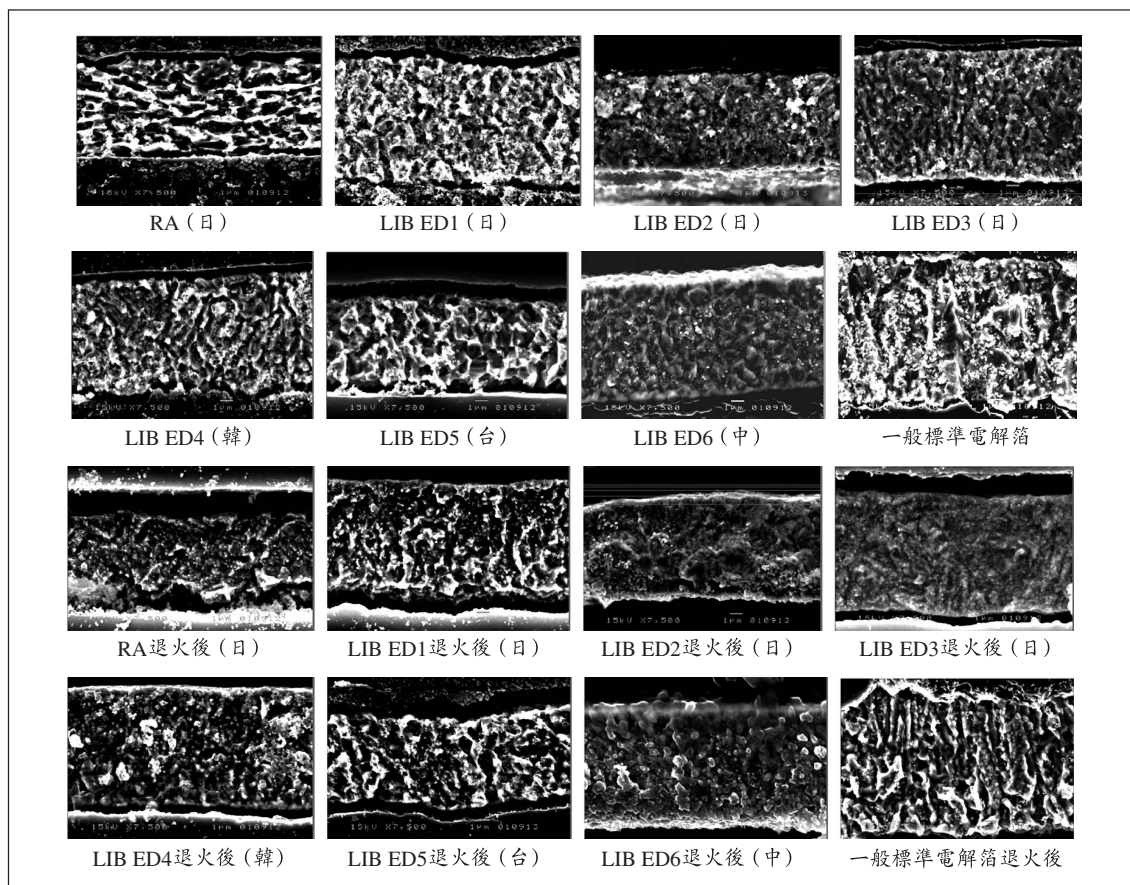
顯微組織觀察

以掃描式電子顯微鏡觀察市售鋰電池銅箔的表面（圖六）與剖面組織（圖七），由圖六可看出壓延銅箔表面與 LIB ED 銅箔 M 面有明顯差異，壓延銅箔表面形貌取決於碾壓過程的輪面，LIB ED 銅箔 M 面有許多細小晶粒，晶粒大小主要由添加劑來控

制，除了 LIB ED3（日）的晶粒與其他產品有明顯的差別外，推測其他幾種銅箔可能使用相似的添加劑。S 面的形貌反應出各家銅箔廠陰極鈦輪的表面。由圖七可看出 RA 與 LIB ED 的組織差異，RA 銅箔結構為層狀組織，但在 150°C 退火 30 分鐘後層狀組織發生變化，有再結晶現象產生。LIB ED 銅箔為許多細晶粒組成，在 150°C 退火 30



▲圖六 市售鋰電池銅箔表面 SEM 圖



▲圖七 市售鋰電池銅箔 150°C 退火前後之剖面 SEM 圖

分鐘後，其金相組織無明顯差異。

XRD 繞射分析及優選方向鑑定

以 X-Ray 繞射分析儀 (MAX SCIENCE 型號: M18XHF) 分析銅箔結晶結構與組織，測量角度為 20~80 度，掃描速度為分鐘 4 度。由所獲得之 XRD 繞射圖各繞射峰強度計算織構係數(Texture Coefficient; TC)，以判定銅箔之優選方向，織構係數公式如下：

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{(1/n)\sum(I_{hkl}/I_{hkl}^0)}$$

I_{hkl}^0 為標準相對強度， I_{hkl} 為實際偵測的相對強度， n 為反射峰的量。

本研究選用的試片為壓延銅箔、鋰電池用電池銅箔、標準銅箔、HTE、VLP 等五類，不論何種銅箔，其繞射峰所出現的角度均相同 (圖八)，經比對為 (111)、(200)、(220) 三個繞射峰，但各繞射峰間的相對強度差異很大，壓延銅箔的優選方向為 (200)，電池銅箔在 (111) 與 (200) 有很大的相對強度，傳統銅箔與 HTE 銅箔的優選方向為 (220)，VLP 銅箔在 (111) 與 (220) 有很大的相對強度，由所獲得的繞射強度代入織構

係數的公式計算各銅箔在不同繞射面的 TC 值，表二為各試片在常溫不同繞射面的 TC 值，表三為在 150°C 下退火 30 分鐘後不同繞射面的 TC 值，由 XRD 圖譜得知在 150°C 下退火 30 分鐘，其優選方向並無改變。

鋰電池銅箔未來發展方向

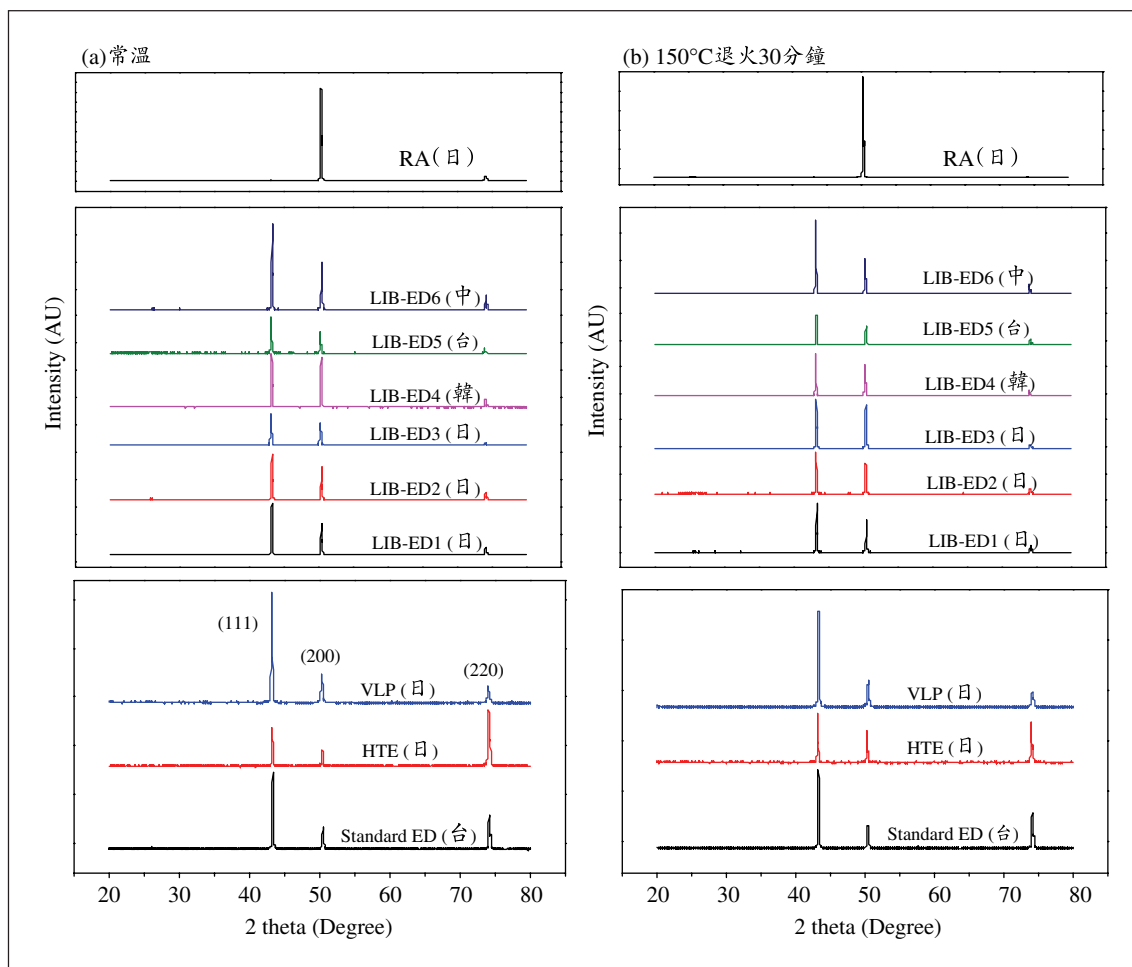
1. 市場面

目前鋰電池的使用以 3C 產品為主，2011 年動力鋰電池的需求快速增加，伴隨

鋰電池的成長，鋰電池用銅箔的需求量亦逐年增加，以鋰電池市場需求量進一步估算鋰電池用銅箔的需求量（圖九），2011 年為 19,445 公噸，年成長率 25.48%，預估 2014 年可達 33,159 公噸，因此吸引各銅箔廠相繼投入。

2. 技術面

鋰電池用銅箔未來將朝提升強度及延展性、負極材料的附著密度及提升電容量等方面著手，就壓延銅箔方面，日立電線、



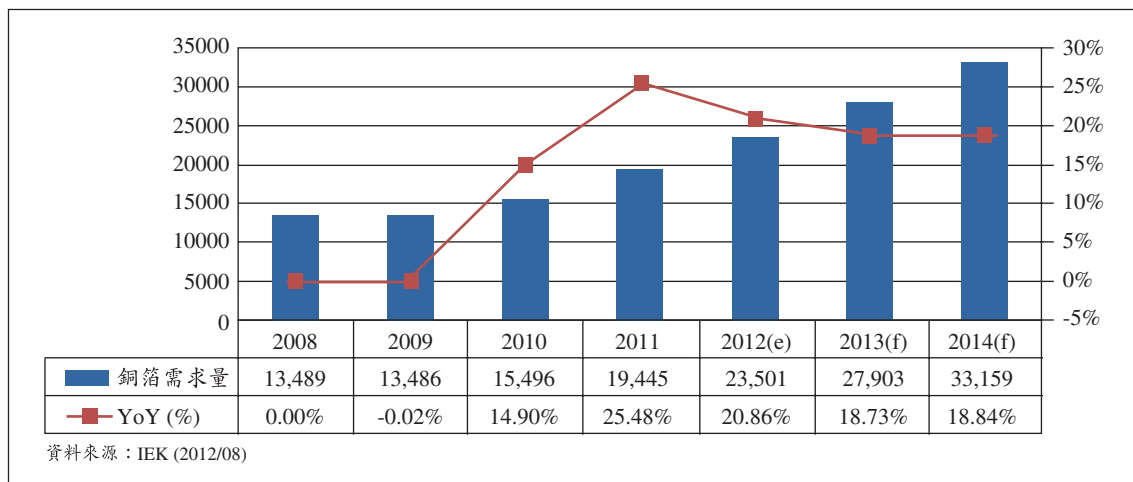
▲圖八 不同類型銅箔的 XRD 圖

▼表二 市售之鋰電池銅箔與 12 μm 傳統銅箔、HTE、VLP 常溫下不同繞射面的 TC 值

產品別	市售鋰電池銅箔							Standard ED (台)	HTE (日)	VLP (日)
	RA (日)	ED 1 (日)	ED 2 (日)	ED 3 (日)	ED 4 (韓)	ED 5 (台)	ED 6 (中)			
常溫										
(111)	0.157	0.896	0.863	1.182	0.728	0.896	0.939	0.623	0.229	1.036
(111)/(111)+(200)+(220)	5.2%	29.9%	28.8%	39.4%	24.3 %	29.9%	31.3%	20.8%	7.6%	34.5%
(200)	2.383	1.423	1.468	1.450	1.740	1.367	1.322	0.518	0.271	0.893
(200)/(111)+(200)+(220)	79.4%	47.4%	48.9%	48.3%	58.0%	45.6%	44.1%	17.3%	9.0%	29.8%
(220)	0.459	0.680	0.669	0.368	0.532	0.737	0.739	1.859	2.500	1.071
(220)/(111)+(200)+(220)	15.3%	22.7%	22.3%	12.3%	17.7%	24.6%	24.6%	62.0%	83.3%	35.7%

▼表三 市售之鋰電池銅箔與 12 μm 傳統銅箔、HTE、VLP 在 150°C 下退火 30 分鐘後不同繞射面的 TC 值

產品別	市售鋰電池銅箔							Standard ED (台)	HTE (日)	VLP (日)
	RA (日)	ED 1 (日)	ED 2 (日)	ED 3 (日)	ED 4 (韓)	ED 5 (台)	ED 6 (中)			
150°C退火30分鐘										
(111)	0.013	0.877	0.872	0.755	0.841	0.924	1.011	0.632	0.365	1.041
(111)/(111)+(200)+(220)	0.4%	29.2%	29.1%	25.2%	28.0%	30.8%	33.7%	21.1%	12.2%	34.7%
(200)	2.885	1.478	1.541	1.988	1.678	1.290	1.274	0.536	0.555	0.833
(200)/(111)+(200)+(220)	96.2%	49.3%	51.4%	66.3%	55.9%	43.0%	42.5%	17.9%	18.5%	27.8%
(220)	0.102	0.645	0.587	0.257	0.481	0.786	0.715	1.832	2.080	1.126
(220)/(111)+(200)+(220)	3.4%	21.5%	19.6%	8.6%	16.0%	26.2%	23.8%	61.1%	69.3%	37.5%

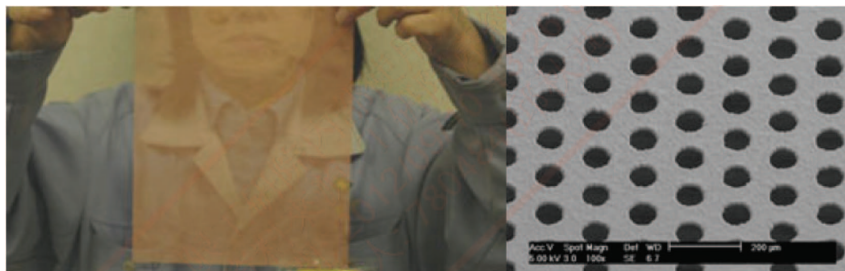


▲圖九 鋰電池用銅箔需求量現況與預測

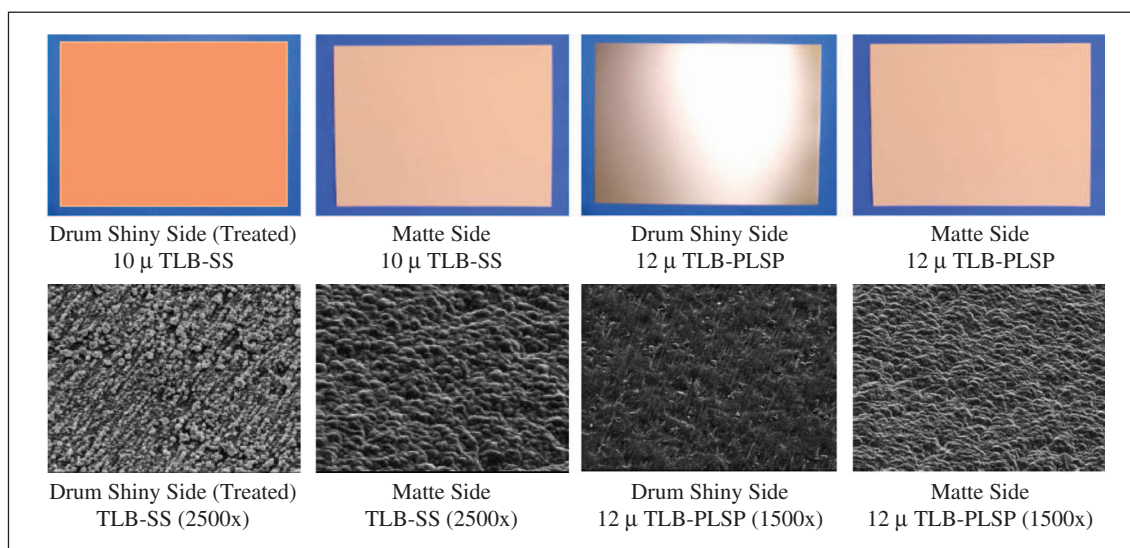
日鑄金屬都朝添加微量金屬（如銦、錫、銀），以提高銅箔的強度及延展性；電解銅箔則藉由鍍液內的添加劑來改善其強度及延展性。

目前市售的鋰電池銅箔都是雙面亮銅箔，日本三井金屬、福田金屬及日本製箔均推出網格狀銅箔（圖十），除了減少銅箔的重量外，目的是藉此提高銅箔與負極

► 圖十
三井網格狀鋰電池用
銅箔



資料來源：三井金屬(2011/01)



▲圖十一 三井鋰電池銅箔(TLB-SS 與 TLB-PLSP) 表面 SEM

材料間的密著性，同時增加可填充的負極材料，間接提升電容量。三井金屬除了網格狀銅箔外，亦推出 TLB-SS 銅箔（如圖十一，TLB-SS 有微瘤化、TLB-PLSP 僅抗氧化處理），主要是在銅箔的粗面及亮面（不增加粗糙度）做微瘤化，以提高銅箔與負極材料間的密著性。☒

參考文獻

1. Yoshiaki Akiwa, Tsuyoshi Suzuki, and Keisuke Tanaka, "Materials Science Forum Vols. 524-525, 807-812 (2006).
2. Kensaku Shinozaki, US patent 7,052,779.
3. Hideo Otsuka, Akitoshi Suzuki, US patent 2004/0029226 A1
4. Adam M. Wolski, Michel Streel, Akitoshi Suzuki, Hideo Otsuka, US patent 5,834,140
5. Hitoshi Kato, Koichi Ashizawa, Tsukasa Akutsu, US patent 6,153,077.
6. 呂學隆，IEK 電子材料智庫“鋰電池負極集電銅箔產業發展現況”，2011/01/31。
7. 古河電工，<http://www.furukawa.co.jp/copper/japanese/product.html#foil>
8. 日本製箔，http://www.nihonseihaku.co.jp/development_copper.html
9. 三井金屬，<http://www.oakmitsui.com/pages/copperFoil/copperFoil.asp>