PTO-1390 (01-18)
Approved for use through 8/31/2019. OMB 0651-0021
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

# TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371

| Attorney Docket No. | |
|---|---|
| 0313221.00021 | |
| U.S. Application No. (if known, see 37 CFR 1.5) | |

| International Application No. | International Filing Date | Priority Date Claimed |
|---|---|---|
| PCT/KR2018/009801 | August 24, 2018 | September 1, 2017 |

Title of Invention
ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

First Named Inventor
Seung Min KIM

**Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information.**

1. ☒ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). NOTE: The express request under 35 U.S.C. 371(f) will not be effective unless the requirements under 35 U.S.C. 371(c)(1), (2), and (4) for payment of the basic national fee, copy of the International Application and English translation thereof (if required), and the oath or declaration of the inventor(s) have been received.
2. ☒ A copy of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2)) is attached hereto (not required if the International Application was previously communicated by the International Bureau or was filed in the United States Receiving Office (RO/US)).
3. An English language translation of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. ☐ is attached hereto.
   b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
4. An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4))
   a. ☐ is attached.
   b. ☐ was previously filed in the international phase under PCT Rule 4.17(iv).

**Items 5 to 8 below concern amendments made in the international phase.**

PCT Article 19 and 34 amendments

5. ☐ Amendments to the claims under PCT Article 19 are attached (not required if communicated by the International Bureau) (35 U.S.C. 371(c)(3)).
6. ☐ English translation of the PCT Article 19 amendment is attached (35 U.S.C. 371(c)(3)).
7. ☐ English translation of annexes (Article 19 and/or 34 amendments only) of the International Preliminary Examination Report is attached (35 U.S.C. 371(c)(5)).

Cancellation of amendments made in the international phase

8a. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19.

8b. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34.

NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).

**The following items 9 to 17 concern a document(s) or information included.**

9. ☒ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
10. ☐ A preliminary amendment.
11. ☒ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
12. ☐ A substitute specification. NOTE: A substitute specification cannot include claims. See 37 CFR 1.125(b).
13. ☒ A power of attorney and/or change of address letter.
14. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.3 and 37 CFR 1.821-1.825 (not required if sequence listing in text format was indicated on the PCT Request as part of the International Application and the sequence listing was published as part of the international application).
15. ☐ Assignment papers *(cover sheet and document(s))*. Name of Assignee: _____
16. ☐ 37 CFR 3.73(c) Statement *(when there is an Assignee)*.

This collection of information is required by 37 CFR 1.414 and 1.491-1.492. The information is required to obtain or retain a benefit by the public, which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 15 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop PCT, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

| U.S. APPLN. No. (if known – see 37 CFR 1.5) | INTERNATIONAL APPLICATION No. | ATTORNEY DOCKET No. |
|---|---|---|
| | PCT/KR2018/009801 | 0313221.00021 |

17. ☐ Other items or information:

| **The following fees have been submitted.** | CALCULATIONS |
|---|---|
| 18. ■ Basic national fee (37 CFR 1.492(a)) ..... **$300** | $ 300.00 |
| 19. ■ Examination fee (37 CFR 1.492(c))<br>• If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4)..... **$0**<br>• All other situations ..... **$760** | $ 760.00 |
| 20. ■ Search fee (37 CFR 1.492(b))<br>• If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4)..... **$0**<br>• Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority ..... **$140**<br>• International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB..... **$520**<br>• All other situations ..... **$660** | 520.00<br>$ |
| **TOTAL OF 18, 19, and 20 =** | $ 1580.00 |

☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing in compliance with 37 CFR 1.821(c) or (e) in an electronic medium or computer program listing in an electronic medium) (37 CFR 1.492(j)).

Fee for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof ..... **$400**

| Total Sheets | Extra Sheets | Number of each additional 50 or fraction thereof (round **up** to a whole number) | RATE |
|---|---|---|---|
| - 100 = | / 50 = | | x **$400** |

$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Surcharge for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h))..... **$140** | | | | $ 140.00 |
| CLAIMS | NUMBER FILED | | NUMBER EXTRA | RATE |
| Total claims | 8 | - 20 = | | x **$100** |
| Independent claims | 3 | - 3 = | | x **$460** |
| MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable) | | | | **+ $820** |
| Fee for submission of Sequence Listing text file of 300 MB to 800 MB (37 CFR 1.21(o)(1))..... **$1,000** | | | | $ |
| Fee for submission of Sequence Listing text file of more than 800 MB (37 CFR 1.21(o)(2))..... **$10,000** | | | | $ |
| Processing fee for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i))..... **$140** + | | | | $ 140.00 |
| **TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =** | | | | $ 1860.00 |
| ☐ **Applicant asserts small entity status.** See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by ½. | | | | |
| ☐ **Applicant certifies micro entity status.** See 37 CFR 1.29. Fees above are reduced by ¾.<br>Applicant must attach form PTO/SB/15A or B or equivalent. | | | | |
| **TOTAL NATIONAL FEE =** | | | | $ 1860.00 |
| Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31)..... **$50.00** per property + | | | | $ |
| **TOTAL FEES ENCLOSED =** | | | | $ 1860.00 |

a. ☐ A check in the amount of $_____ to cover the above fees is enclosed.

b. ☒ Please charge my Deposit Account No. 02-1818 in the amount of $1860.00 to cover the above fees.

c. ☒ The Director is hereby authorized to charge additional fees which may be required, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 02-1818 as follows:

i. ☐ any required fee.

ii. ☒ any required fee except for excess claims fees required under 37 CFR 1.492(d) and (e) and multiple dependent claim fee required under 37 CFR 1.492(f).

d. ☐ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING:** Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038. The PTO-2038 should only be mailed or faxed to the USPTO. However, when paying the basic national fee, the PTO-2038 may NOT be faxed to the USPTO.

**ADVISORY:** If filing by EFS-Web, do **NOT** attach the PTO-2038 form as a PDF along with your EFS-Web submission. Please be advised that this is **not** recommended and by doing so your **credit card information may be displayed via PAIR**. To protect your information, it is recommended to pay fees online by using the electronic payment method.

**NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.**

**Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications**

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013, and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.

**NOTE 1:** By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, **this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA**.

**NOTE 2:** A U.S. national stage application may not claim priority to the international application of which it is the national phase. The filing date of a U.S. national stage application is the international filing date. See 35 U.S.C. 363.

**Correspondence Address**

☒ The address associated with Customer Number: 24573 **OR** ☐ Correspondence address below

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Name | | | | | |
| Address | | | | | |
| City | | State | | Zip Code | |
| Country | | Telephone | | | |
| Email | | | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date | 2020-03-02 |
| Name (Print/Type) | Matthew S. Dicke | Registration No. (Attorney/Agent) | 58819 |

## Privacy Act Statement

The **Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579)** requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (*i.e.*, GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

| Electronic Patent Application Fee Transmittal | |
|---|---|
| **Application Number:** | |
| **Filing Date:** | |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/Meg Boinski |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |

Filed as Large Entity

**Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371**

| Description | Fee Code | Quantity | Amount | Sub-Total in USD($) |
|---|---|---|---|---|
| **Basic Filing:** | | | | |
| NATIONAL STAGE FEE | 1631 | 1 | 300 | 300 |
| NATL STAGE SEARCH FEE - REPORT PROVIDED | 1642 | 1 | 520 | 520 |
| NATIONAL STAGE EXAM - ALL OTHER CASES | 1633 | 1 | 760 | 760 |
| **Pages:** | | | | |
| **Claims:** | | | | |
| **Miscellaneous-Filing:** | | | | |
| OATH/DECL > 30 MOS FROM 371 COMMENCEMENT | 1617 | 1 | 140 | 140 |
| ENG. TRANSL. > 30 MO. FROM PRIORITY DATE | 1618 | 1 | 140 | 140 |

| Description | Fee Code | Quantity | Amount | Sub-Total in USD($) |
|---|---|---|---|---|
| **Petition:** | | | | |
| **Patent-Appeals-and-Interference:** | | | | |
| **Post-Allowance-and-Post-Issuance:** | | | | |
| **Extension-of-Time:** | | | | |
| **Miscellaneous:** | | | | |
| | | **Total in USD ($)** | | **1860** |

| Electronic Acknowledgement Receipt | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 38738789 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | PCT/KR2018/009801 |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 02-MAR-2020 |
| **Filing Date:** | |
| **Time Stamp:** | 16:02:23 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| | |
|---|---|
| Submitted with Payment | yes |
| Payment Type | DA |
| Payment was successfully received in RAM | $1860 |
| RAM confirmation Number | E202032G03083378 |
| Deposit Account | 021818 |
| Authorized User | US Patent Mail |
| The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:<br>37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)<br>37 CFR 1.492 (National application filing, search, and examination fees) | |

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Application Data Sheet | 00021_ADS.pdf | 1822587<br>9b64d9e540698cbbb512b9b5361d67e72a24dd77 | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Power of Attorney | 00021_POA.pdf | 734982<br>c13a479b3f5d5160ded4682b0fc719c46d5d4952 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 3 | Drawings-only black and white line drawings | 00021_Drawings.pdf | 243736<br>0f5ad1736523a4796934602915bff49a0b0bfa66 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 4 | Specification - Not in English | 00021_KoreanSpecification.pdf | 154406<br>2772ef2596329278af3395cb3661e9f7dc251d8a | no | 24 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 5 | Documents submitted with 371 Applications | 00021_IntPublication.pdf | 1472755<br>4040a5aa1dc23cccc5e4089f996d1c0180e1111f | no | 19 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 6 | Transmittal Letter | 00021_IDS_Trans.pdf | 90437<br>3646d01404e61fd6931a8b63c09585c65dd7247c | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 7 | Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08) | 00021_PTOsb08.pdf | 1035223<br>a86e669f0c992b3630263ff48341ee3689f16900 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| A U.S. Patent Number Citation or a U.S. Publication Number Citation is required in the Information Disclosure Statement (IDS) form for autoloading of data into USPTO systems. You may remove the form to add the required data in order to correct the Informational Message if you are citing U.S. References. If you chose not to include U.S. References, the image of the form will be processed and be made available within the Image File Wrapper (IFW) system. However, no data will be extracted from this form. Any additional data such as Foreign Patent Documents or Non Patent Literature will be manually reviewed and keyed into USPTO systems. | | | | | |
| 8 | Documents submitted with 371 Applications | ISR.pdf | 313412<br>c9404d703c09219420fa9da6cbb084d91aef666e | no | 7 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 9 | Documents submitted with 371 Applications | WrittenOpinion.pdf | 162968<br>29289c063b95a75a37de413d617c8a7521515988 | no | 6 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 10 | Foreign Reference | JP2018-0022208.pdf | 970835<br>b400e3b2488771601ea33c2509818b473e2fd0a0 | no | 17 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 11 | Foreign Reference | JP20005-530926.pdf | 1022572<br>121f766cba0203d104fe30f3656fe031787a06de | no | 24 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 12 | Foreign Reference | KR2017-0053888.pdf | 1066068<br>f9e59b7861ced2ef9d0aeaef1448d1d1576e6cd7 | no | 16 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 13 | Foreign Reference | KR2018-0054985.pdf | 1037616<br>9e05892253f78eb83434958008d9e152c3b342f7 | no | 17 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 14 | Foreign Reference | KR2018-0083515.pdf | 1103293<br>50744f670892bfde3ea596cac5844be7795dcd6a | no | 16 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 15 | Transmittal of New Application | 00021_371_Trans.pdf | 270568<br>74edd44fa5331281d0c9f2057ebaeafd4fd8cada | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 16 | Fee Worksheet (SB06) | fee-info.pdf | 38552<br>4125ce5220c8cab34dc9748fec78903dc1ea94c7 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| | | **Total Files Size (in bytes):** | 11540010 | | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**

**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**

**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**

**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

| Application Data Sheet 37 CFR 1.76 | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

## Secrecy Order 37 CFR 5.2:

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

## Inventor Information:

**Inventor 1** Remove

**Legal Name**

| Prefix | Given Name | Middle Name | Family Name | Suffix |
|---|---|---|---|---|
| | Seung | Min | KIM | |

**Residence Information (Select One)** US Residency ● Non US Residency Active US Military Service

| City | Country of Residence [i] |
|---|---|
| Anyang-si, Gyeonggi-do | KR |

**Mailing Address of Inventor:**

| | |
|---|---|
| **Address 1** | 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu |
| **Address 2** | |
| **City** | Anyang-si, Gyeonggi-do **State/Province** |
| **Postal Code** | 14118 **Country** [i] KR |

**Inventor 2** Remove

**Legal Name**

| Prefix | Given Name | Middle Name | Family Name | Suffix |
|---|---|---|---|---|
| | Ho | Gun | KIM | |

**Residence Information (Select One)** US Residency ◉ Non US Residency Active US Military Service

| City | Country of Residence [i] |
|---|---|
| Anyang-si, Gyeonggi-do | KR |

**Mailing Address of Inventor:**

| | |
|---|---|
| **Address 1** | 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu |
| **Address 2** | |
| **City** | Anyang-si, Gyeonggi-do **State/Province** |
| **Postal Code** | 14118 **Country** [i] KR |

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

## Correspondence Information:

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

| Application Data Sheet 37 CFR 1.76 | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

**Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.**
**For further information see 37 CFR 1.33(a).**

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Customer Number** | 24573 | | |
| **Email Address** | chicago.patents@klgates.com | Add Email | Remove Email |

## Application Information:

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title of the Invention** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | | |
| **Attorney Docket Number** | 0313221.00021 | **Small Entity Status Claimed** | ☐ |
| **Application Type** | Nonprovisional | | |
| **Subject Matter** | Utility | | |
| **Total Number of Drawing Sheets (if any)** | 3 | **Suggested Figure for Publication (if any)** | |

## Filing By Reference:

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

| Application number of the previously filed application | Filing date (YYYY-MM-DD) | Intellectual Property Authority or Country |
|---|---|---|
| | | |

## Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

## Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Please Select One: | ● Customer Number | US Patent Practitioner | ○ Limited Recognition (37 CFR 11.9) |
| Customer Number | 24573 | | |

| Application Data Sheet 37 CFR 1.76 | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

## Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, 365(c), or 386(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing benefit claim information in the Application Data Sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the "Application Number" field blank.

| Prior Application Status | | | Remove |
|---|---|---|---|
| Application Number | Continuity Type | Prior Application Number | Filing or 371(c) Date (YYYY-MM-DD) |
| | a 371 of international | PCT/KR2018/009801 | 2018-08-24 |

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

## Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55. When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)[i] the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(i)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove

| Application Number | Country[i] | Filing Date (YYYY-MM-DD) | Access Code[i] (if applicable) |
|---|---|---|---|
| 10-2017-0111735 | KR | 2017-09-01 | |

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

## Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

| Application Data Sheet 37 CFR 1.76 | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

## Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access:

When this Application Data Sheet is properly signed and filed with the application, applicant has provided written authority to permit a participating foreign intellectual property (IP) office access to the instant application-as-filed (see paragraph A in subsection 1 below) and the European Patent Office (EPO) access to any search results from the instant application (see paragraph B in subsection 1 below).

Should applicant choose not to provide an authorization identified in subsection 1 below, applicant **must opt-out** of the authorization by checking the corresponding box A or B or both in subsection 2 below.

**NOTE**: This section of the Application Data Sheet is **ONLY** reviewed and processed with the **INITIAL** filing of an application. After the initial filing of an application, an Application Data Sheet cannot be used to provide or rescind authorization for access by a foreign IP office(s). Instead, Form PTO/SB/39 or PTO/SB/69 must be used as appropriate.

**1. Authorization to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)**

**A. Priority Document Exchange (PDX)** - Unless box A in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the State Intellectual Property Office of the People's Republic of China (SIPO), the World Intellectual Property Organization (WIPO), and any other foreign intellectual property office participating with the USPTO in a bilateral or multilateral priority document exchange agreement in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed, access to: (1) the instant patent application-as-filed and its related bibliographic data, (2) any foreign or domestic application to which priority or benefit is claimed by the instant application and its related bibliographic data, and (3) the date of filing of this Authorization. See 37 CFR 1.14(h)(1).

**B. Search Results from U.S. Application to EPO** - Unless box B in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the EPO access to the bibliographic data and search results from the instant patent application when a European patent application claiming priority to the instant patent application is filed. See 37 CFR 1.14(h)(2).

The applicant is reminded that the EPO's Rule 141(1) EPC (European Patent Convention) requires applicants to submit a copy of search results from the instant application without delay in a European patent application that claims priority to the instant application.

**2. Opt-Out of Authorizations to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)**

☐ A. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to permit a participating foreign IP office access to the instant application-as-filed. If this box is checked, the USPTO will not be providing a participating foreign IP office with any documents and information identified in subsection 1A above.

☐ B. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to transmit to the EPO any search results from the instant patent application. If this box is checked, the USPTO will not be providing the EPO with search results from the instant application.

**NOTE:** Once the application has published or is otherwise publicly available, the USPTO may provide access to the application in accordance with 37 CFR 1.14.

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

| Application Data Sheet 37 CFR 1.76 | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

## Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

**Applicant** 1 — Remove

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

| ● Assignee | Legal Representative under 35 U.S.C. 117 | Joint Inventor |
|---|---|---|
| Person to whom the inventor is obligated to assign. | Person who shows sufficient proprietary interest | |

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor:

If the Applicant is an Organization check here. ☒

| Organization Name | KCF Technologies Co., Ltd. | | |
|---|---|---|---|
| **Mailing Address Information For Applicant:** | | | |
| **Address 1** | 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu | | |
| Address 2 | | | |
| **City** | Anyang-si, Gyeonggi-do | **State/Province** | |
| **Country** | KR | Postal Code | 14118 |
| Phone Number | | Fax Number | |
| Email Address | | | |

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

## Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

| **Application Data Sheet 37 CFR 1.76** | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

**Assignee 1**

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

Remove

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ☐

| Prefix | **Given Name** | Middle Name | **Family Name** | Suffix |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |

**Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Address 1** | | | |
| Address 2 | | | |
| **City** | | **State/Province** | |
| **Country** i | | Postal Code | |
| Phone Number | | Fax Number | |
| Email Address | | | |

Additional Assignee or Non-Applicant Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

## Signature:

Remove

**NOTE:** This Application Data Sheet must be signed in accordance with 37 CFR 1.33(b). **However, if this Application Data Sheet is submitted with the INITIAL filing of the application and either box A or B is not checked in subsection 2 of the "Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access" section, then this form must also be signed in accordance with 37 CFR 1.14(c).**

This Application Data Sheet **must** be signed by a patent practitioner if one or more of the applicants is a **juristic entity** (e.g., corporation or association). If the applicant is two or more joint inventors, this form must be signed by a patent practitioner, **all** joint inventors who are the applicant, or one or more joint inventor-applicants who have been given power of attorney (e.g., see USPTO Form PTO/AIA/81) on behalf of **all** joint inventor-applicants.

See 37 CFR 1.4(d) for the manner of making signatures and certifications.

| **Signature** | /Matthew S. Dicke/ | | | Date (YYYY-MM-DD) | 2020-03-02 |
|---|---|---|---|---|---|
| First Name | Matthew S. | Last Name | Dicke | Registration Number | 58819 |

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button. Add

PTO/AIA/14 (02-18)
Approved for use through 11/30/2020. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

| **Application Data Sheet 37 CFR 1.76** | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| Title of Invention | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | |

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

# Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1 The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3 A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent CooperationTreaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Doc Code: PA..
Document Description: Power of Attorney

PTO/AIA/82A (07-13)
Approved for use through 01/31/2018. OMB 0651-0035
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

# TRANSMITTAL FOR POWER OF ATTORNEY TO ONE OR MORE REGISTERED PRACTITIONERS

NOTE: This form is to be submitted with the Power of Attorney by Applicant form (PTO/AIA/82B) to identify the application to which the Power of Attorney is directed, in accordance with 37 CFR 1.5, unless the application number and filing date are identified in the Power of Attorney by Applicant form. If neither form PTO/AIA/82A nor form PTO/AIA82B identifies the application to which the Power of Attorney is directed, the Power of Attorney will not be recognized in the application.

| | |
|---|---|
| Application Number | To be assigned |
| Filing Date | Filed herewith |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Title | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| Art Unit | To be assigned |
| Examiner Name | To be assigned |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**SIGNATURE of Applicant or Patent Practitioner**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (Optional) | 2020-03-02 |
| Name | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58,819 |
| Title (if Applicant is a juristic entity) | | | |
| Applicant Name (if Applicant is a juristic entity) | | | |

**NOTE:** This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4(d) for signature requirements and certifications. If more than one applicant, use multiple forms.

☐ *Total of _____ forms are submitted.

This collection of information is required by 37 CFR 1.131, 1.32, and 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 3 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

*If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.*

PTO/AIA/80 (07-17)
Approved for use through 01/31/2018. OMB 0651-0035
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no person is required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number

# POWER OF ATTORNEY TO PROSECUTE APPLICATIONS BEFORE THE USPTO

I hereby revoke all previous powers of attorney given in the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(c).

I hereby appoint:

[X] Practitioners associated with Customer Number: 24573

**OR**

[ ] Practitioner(s) named below (if more than ten patent practitioners are to be named, then a customer number must be used):

| Name | Registration Number | Name | Registration Number |
|---|---|---|---|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

As attorney(s) or agent(s) to represent the undersigned before the United States Patent and Trademark Office (USPTO) in connection with any and all patent applications assigned only to the undersigned according to the USPTO assignment records or assignment documents attached to this form in accordance with 37 CFR 3.73(c).

Please change the correspondence address for the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(c) to:

[X] The address associated with Customer Number: 24573

**OR**

[ ]

| | | |
|---|---|---|
| Firm or individual name | | |
| Address | | |
| City | State | Zip |
| Country | | |
| Telephone | Email | |

Assignee name and address: KCF Technologies Co., Ltd.
4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do 14118, Republic of Korea

**A copy of this form, together with a statement under 37 CFR 3.73(c) (Form PTO/AIA/96 or equivalent) is required to be filed in each application in which this form is used. The statement under 37 CFR 3.73(c) may be completed by one of the practitioners appointed in this form, and must identify the application in which this Power of Attorney is to be filed.**

**SIGNATURE of Assignee of Record**

The individual whose signature and title is supplied below is authorized to act on behalf of the assignee.

| | |
|---|---|
| Signature | Date 2018. 4. 19 |
| Name YOUNG-WOOK. CHAE | Telephone 82-10-2954-7380 |
| Title Management of Technology Team KCF Technologies Co., Ltd. | |

This collection of information is required by 37 CFR 1.31, 1.32, and 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public, which is to update (and by the USPTO to process) the file of a patent or reexamination proceeding. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 18 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**
*If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.*

## Privacy Act Statement

The **Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579)** requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (*i.e.*, GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Doc Code: PA..
Document Description: Power of Attorney

PTO/AIA/82B (07-13)
Approved for use through 01/31/2018. OMB 0651-0035
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number

# POWER OF ATTORNEY BY APPLICANT

I hereby revoke all previous powers of attorney given in the application identified in either the attached transmittal letter or the boxes below.

| Application Number | Filing Date |
|---|---|
| | |

(Note: The boxes above may be left blank if information is provided on form PTO/AIA/82A.)

☑ I hereby appoint the Patent Practitioner(s) associated with the following Customer Number as my/our attorney(s) or agent(s), and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith for the application referenced in the attached transmittal letter (form PTO/AIA/82A) or identified above: 24573

**OR**

☐ I hereby appoint Practitioner(s) named in the attached list (form PTO/AIA/82C) as my/our attorney(s) or agent(s), and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith for the patent application referenced in the attached transmittal letter (form PTO/AIA/82A) or identified above. (Note: Complete form PTO/AIA/82C.)

**Please recognize or change the correspondence address for the application identified in the attached transmittal letter or the boxes above to:**

☐ The address associated with the above-mentioned Customer Number

**OR**

☑ The address associated with Customer Number: 24573

**OR**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ☐ Firm or Individual Name | | | | | |
| Address | | | | | |
| City | | State | | Zip | |
| Country | | | | | |
| Telephone | | Email | | | |

I am the Applicant (if the Applicant is a juristic entity, list the Applicant name in the box):

KCF Technologies Co., Ltd.

☐ Inventor or Joint Inventor (title not required below)

☐ Legal Representative of a Deceased or Legally Incapacitated Inventor (title not required below)

☑ Assignee or Person to Whom the Inventor is Under an Obligation to Assign (provide signer's title if applicant is a juristic entity)

☐ Person Who Otherwise Shows Sufficient Proprietary Interest (e.g., a petition under 37 CFR 1.46(b)(2) was granted in the application or is concurrently being filed with this document) (provide signer's title if applicant is a juristic entity)

**SIGNATURE of Applicant for Patent**

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the applicant (e.g., where the applicant is a juristic entity).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Signature | [signature] | Date (Optional) | 2018. 6. 17 |
| Name | YOUNG-WOOK, CHAE | | |
| Title | Management of Technology Team, KCF Technologies Co., Ltd. | | |

**NOTE:** Signature - This form must be signed by the applicant in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications. If more than one applicant, use multiple forms.

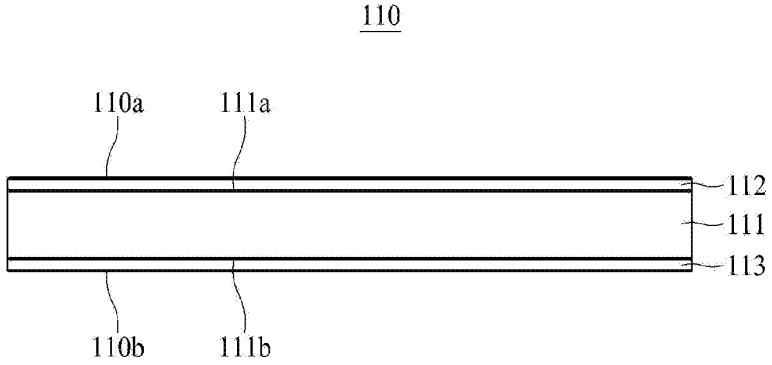
☐ Total of forms are submitted.

This collection of information is required by 37 CFR 1.131, 1.32, and 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 3 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

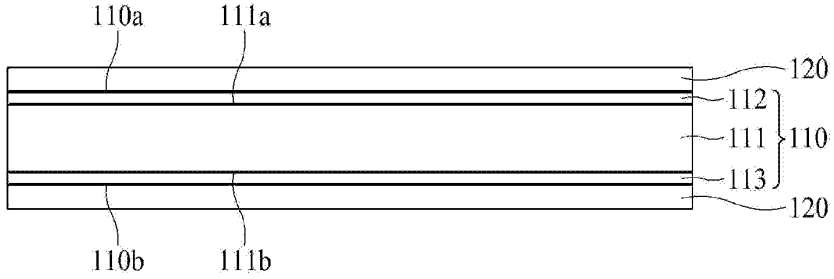
*If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.*

【도면】

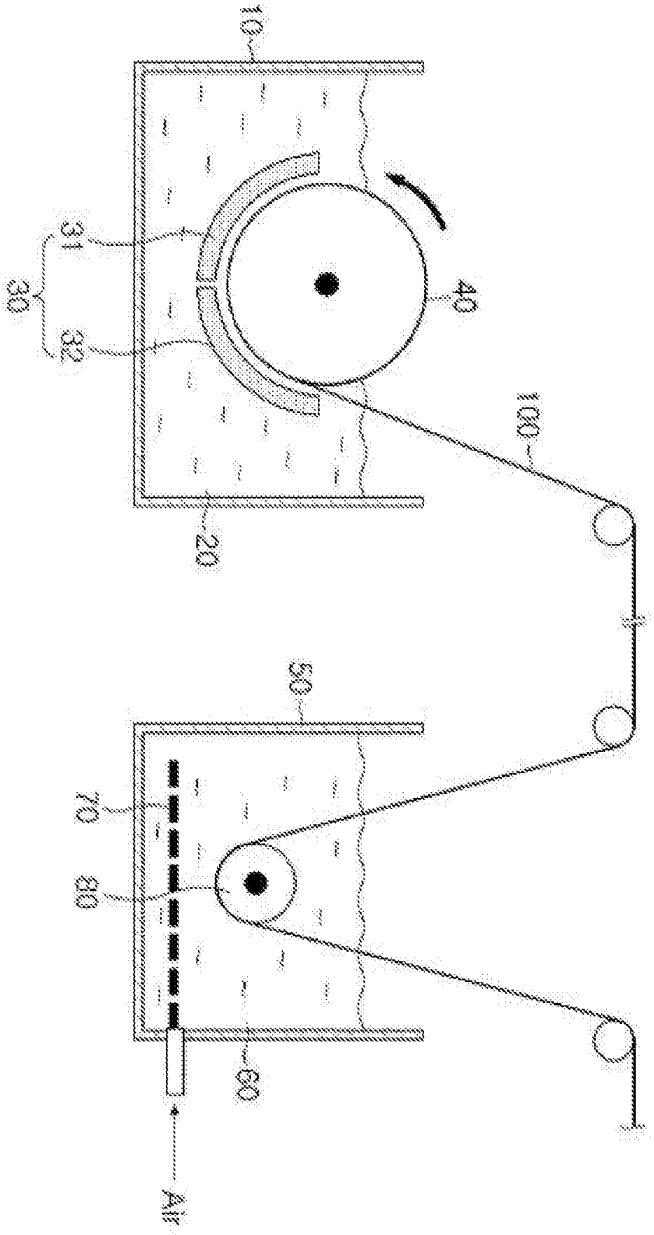
【도 1】


110
110a
111a
112
111
113
110b
111b

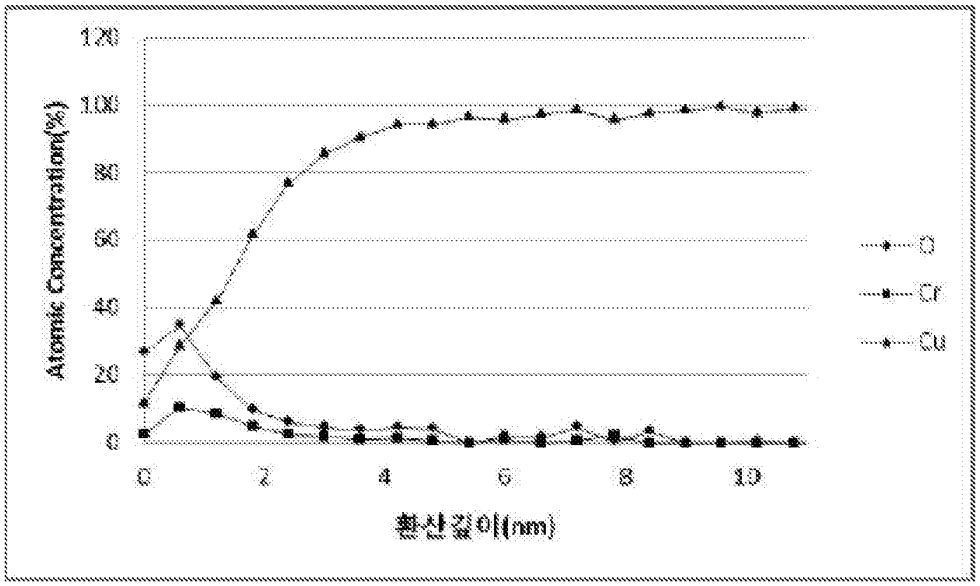
【도 2】


100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

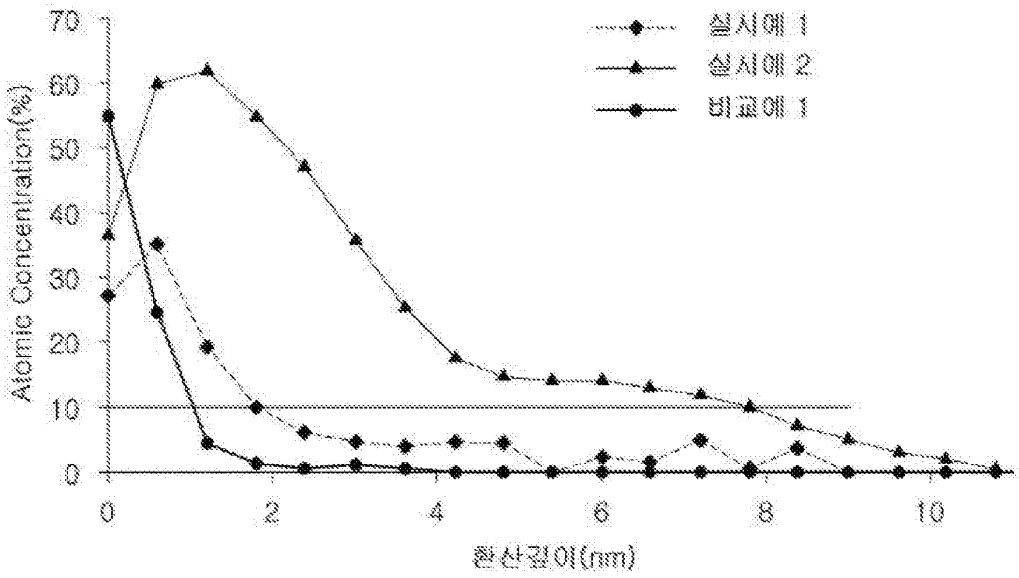
【도 3】



【도 4】


Atomic Concentration(%)
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
활산길이(nm)
O
Cr
Cu

【도 5】


Atomic Concentration(%)
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
활산길이(nm)
실시예 1
실시예 2
비교예 1

【명세서】

【발명의 명칭】

전해동박, 그의 제조방법 및 그것을 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극

【기술분야】

본 발명은 전해동박에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Li 이차전지의 음극 활물질과 높은 밀착력을 갖는 전해동박에 관한 것이다.

【배경기술】

휴대폰, 노트북 등 휴대용 가전의 사용 증가와 하이브리드 자동차의 보급과 더불어 Li 전지의 수요는 급격히 증가하고 있다.

리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해동박이 사용된다. 전해동박은 전기 도금법에 의한 제박공정을 통해 제조되는데, 제조된 전해동박의 일면에는 상대적으로 낮은 조도를 갖는 샤이니 면(Shiny surface), 타면에는 상대적으로 높은 조도를 갖는 매트 면(Matte surface)이 형성된다. 전해동박의 매트 면에는 카본(Carbon)계 슬러리와 같은 활물질이 코팅된다.

리튬 이차전지는 집전체로 사용되는 전해동박의 표면 상태에 따라 활물질과의 결합력이 달라지며, 이에 따라 전지의 용량과 수율이 결정될 수 있다. 특히, 집전체와 활물질 사이의 결합력이 낮은 경우 이차전지의 수명 주기 동안 활물질이 집전체로부터 탈락함으로써 내부 단락과 같은 문제가 발생할 수 있다.

한편, 전해동박 표면의 산소는 친수성 특성을 나타내므로 음극재와의

밀착력을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, 동박 표면층의 산소는 표면 저항을 증가시키는 단점을 갖는다. 따라서 신뢰성 있는 Li 이차전지의 제조를 위해서는 동박 표면층의 제어가 필요하다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 활물질과 높은 밀착력을 가지면서 낮은 전기저항을 갖는 Li 이차전지용 전해동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 높은 밀착력과 낮은 전기적 저항을 나타내는 표면 산소층 프로파일을 갖는 전해동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 전술한 전해동박의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 전술한 전해동박을 포함하여 높은 방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 노출된 제1 표면 및 상기 제1 표면의 반대측의 노출된 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제2 표면에서의 산소함유부의

두께(OT)가 1.5nm 이상인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 여기서, 상기 산소함유부 두께는 AES(Auger Electron Microscopy)에 의해 상기 제2 표면으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제2 보호층 부분의 $SiO_2$ 환산 두께이다.

본 발명에서 상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 크롬산염을 포함하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 제2 표면에서부터 측정한 산소 성분의 농도는 상기 제2 표면으로부터 멀어질수록 증가하다가 감소하는 경향을 나타낸다.

본 발명의 일실시예에서 상기 산소함유부 두께는 8.0nm 미만인 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 일실시예에서 상기 전해동박은 110℃ 10분 열처리 후의 파단강도가 25 내지 57 kgf/㎟인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 제1 표면의 산소함유부 두께와 상기 제2 표면의 산소함유부 두께의 차이가 5.8 nm 이하인 것이 바람직하다.

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계; 도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및 상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고, 상기 방청 처리 단계는 상기 방청 처리 용액에 공기를

주입하면서 수행된다. 이 때, 공기 주입은 블로워에 의해 수행될 수 있다. 또한, 상기 방청 처리 용액의 용존산소량은 3 내지 12 ppm으로 유지되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서 상기 전해액의 TIC 농도는 0.05g/L 이하로 유지되는 것이 바람직하고, Fe 농도는 0.3g/L 이하로 유지되는 것이 바람직하다.

상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제1 표면의 반대측의 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며, 상기 제2 표면에서의 산소함유부의 두께(OT)가 1.5nm 이상인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극을 제공한다. 여기서, 상기 산소함유부 두께는 AES(Auger Electron Microscopy)에 의해 상기 제2 표면으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제2 보호층의 부분의 $SiO_2$ 환산 두께이다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 활물질과 높은 밀착력을 가지면서 낮은 전기 저항을 갖는 Li 이차전지용 전해동박 집전체를 제공할 수 있게 된다.

또한, 본 발명은 활물질과 높은 밀착력을 갖도록 표면 산소 농도 프로파일이 제어된 전해동박 집전체를 제공할 수 있게 된다.

또한 본 발명은 높은 방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극을 제공할 수 있게 된다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 4는 실시예 1의 전해동박 M면에 대하여 AES 장치로 측정한 각 성분의 농도 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 전해동박의 M면에 대하여 AES 장치로 측정한 산소 농도 프로파일을 나타낸 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 1을 참조하면, 전해동박(110)은 노출된 제1 표면(110a) 및 상기 제1 표면(110a)의 반대측의 노출된 제2 표면(110b)을 구비하며, 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및

상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

본 발명에서 상기 전해동박(110)은 소정 두께 예컨대 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는다. 동박 두께가 4㎛ 미만인 경우 전지 제조공정에서의 작업성 저하를 초래하고, 30㎛ 이상인 경우 Li 이차 전지 제조시 동박의 두꺼운 두께로 인해 고용량 구현이 어렵게 된다.

상기 구리막(111)은 회전 음극드럼에서 전기도금에 의해 형성되는데, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극 드럼과 직접 접촉하는 면은 샤이니 면(S면, 111a)과 그 반대 편의 매트 면(M면, 111b)을 갖는다.

바람직하게는 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 방청 코팅층을 포함한다. 상기 방청 코팅층은 크롬산염(chromate) 화합물을 포함한다. 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 활물질의 밀착성을 향상시킨다.

발명에서 상기 전해동박의 두께 방향의 산소 성분 프로파일은 다음과 같은 특성을 갖는다. 상기 전해동박의 M면(111b)에서의 산소함유부 두께(OT)가 1.5 nm 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 M면(111b)에서의 산소함유부 두께(OT)는 AES(Auger Electron Microscopy)에 의해 M면(111b)으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제2 보호층(113) 부분의 $SiO_2$ 환산 두께를 말한다. 또한, 상기 M면(111b)에서의 산소함유부 두께는 8.0nm 미만인 것이 바람직하다. 산소함유부 두께가 1.5nm 미만인 경우 표면의 친수성을 갖는

산소의 활성자리가 부족하여 음극재가 동박 표면에서 충분한 밀착력을 형성할 수 없어 음극이 동박에서 떨어져 나가 Li 이차전지 제조후 충방전 평가시 충전효율이 급격히 저하된다. 8.0nm 초과인 경우 동박 표면의 저항이 높아져 Li 이차전지 제조 후 높은 저항에 의해 충전효율이 저하된다.

또한, 본 발명에서 전해동박의 M면(111b) 및 S면(111a)에서의 산소함유부 두께(OT)의 차는 5.8 nm 이하인 것이 바람직하다. 상기 S면(111a)에서의 산소함유부 두께(OT)는, 상기 M면(111b)에서의 산소함유부 두께(OT)와 유사하게, AES에 의해 상기 S면(111a)의 표면으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제1 보호층(112) 부분의 $SiO_2$ 환산 두께를 말한다.

M면(111b) 및 S면(111a)에서의 산소함유부 두께 값의 차이(Oxygen Thickness Difference)가 5.8nm를 초과할 때에는 동박의 양면에 음극재 코팅 및 건조 후 동박 양면에서 동박과 음극재간의 밀착력 차이로 인해 제조된 극판에 휨이 발생하고, Li 이차전지 롤투롤(Roll to Roll) 공정에서 접힘이 발생한다.

본 발명에서 상기 전해동박은 110°C에서 10분간 열처리 후의 파단강도가 25 ~ 57 kgf/㎟인 것이 바람직하다. 파단강도가 25 kgf/㎟ 미만인 경우 동박 자체의 강도 부족으로 Si이 혼합된 음극재를 적용하여 Li 이차전지를 제조하여 충방전 평가를 하면 단선이 발생되어 충전 효율이 급격히 저하된다. 파단강도가 57kgf/$mm^2$를 초과하는 경우 동박의 늘어나는 특성이 현저히 저하되어 Li 이차전지에 대한 충방전 평가를 실시할 때 부피 팽창을 견디지 못해 전극이

단선될 수 있으며, 충전 효율이 급격히 저하될 수 있다.

또한 본 발명에서 상기 전해동박은 폭방향 중량의 편차가 5% 미만인 것이 바람직하다. 중량편차가 5%를 초과하면 동박 및 Li 이차전지 제조공정에서 주름이 발생할 수 있다.

또한 본 발명에서 M면(111b)의 표면 프로파일에서 최대 높이(Rp)가 0.36 ~ 1.69㎛ 범위에 있는 것이 바람직하다. 전해동박의 표면 프로파일에서 최대 높이가 0.36㎛ 미만이면 동박 표면이 활물질들이 균일하게 코팅될 수 있는 활성자리를 충분히 제공하지 못하며, 활물질이 불균일하게 코팅된다. 또한, 최대 높이가 1.69㎛초과이면 동박 표면의 피크의 높이가 너무 높아 활물질의 코팅이 불균일하게 되어 동일한 현상이 발생하게 되며, 불균일한 활물질 코팅에 의해 전극 표면에 국부적으로 활물질이 탈리되는 현상이 발생된다.

선택적으로, 본 발명에서 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 조화 처리층을 더 포함할 수 있다. 상기 조화 처리층은 구리, 코발트, 니켈의 1종의 도금 또는 이들의 2종 이상의 합금 도금으로 형성되며, 상기 방청 코팅층과 구리막 사이에 개재될 수 있다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2를 참조하면, 도 1과 관련하여 설명한 것과 마찬가지로 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며 상기 제1

표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 상에는 음극 활물질층(120)이 구비된다.

상기 음극 활물질층(120)은 그라파이트, 코크스계 등의 탄소계 활물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속, 그 금속을 포함하는 합금 및 상기 금속의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 상기 금속과 탄소의 복합체일 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 3의 전해동박 제조장치는 제박 단계 및 방청 처리 단계로 이어지는 일련의 롤투롤 공정을 도시하고 있다.

도 3에 도시된 바와 같이, 전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)이 구비된다. 회전 음극드럼(40)은 소정 방향으로 회전하면서 음극 드럼(40)과 양극판(30) 사이에 전원을 인가하면 전해액(20)을 매개로 하여 통전에 의해 도금이 수행된다. 음극드럼(40) 표면에 도금된 구리막(100)은 가이드 롤(50)에 의해 권취된다.

상기 전해동박을 석출시키는 전해액(20)으로서는 황산 구리 도금액, 피로린산 구리 도금액 또는 슬파민산 구리 도금액 등이 사용될 수 있다.

바람직하게는 본 발명에서 전해액으로는 황산 구리 도금액이 적합하다.

이 때, 상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 양극판(30), 즉 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 각각 제공되는 전류밀도는 40 내지 80A/$dm^2$일 수 있다. 전류밀도가 높을수록 표면이 균일하게 도금됨으로 동박의 평균 RP는 감소한다. 전류밀도가 80A/$dm^2$ 초과인 경우 RP가 요구되는 하한을 이탈하게 되며, 반면 Rp가 40A/$dm^2$ 미만인 경우 도금이 거칠게 되어 Rp가 요구되는 스펙 상한을 이탈하게 된다.

본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해액(20)은 70 내지 90g/L의 구리 이온, 80 내지 120g/L의 황산을 포함할 수 있다.

본 발명에서 전해액 내의 총 무기 카본(Total Inorganic Carbon; TIC) 함량은 0.05g/L 이하, Fe 함량은 0.3g/L 이하로 관리되어야 한다. TIC 농도가 0.05g/L를 초과하면, 무기계 유기물 성분이 도금층 성장을 가속화시켜 파단강도가 낮아진다. 또한, Fe의 농도가 0.3g/L를 초과하게 되면 Fe 성분이 구리와 공석됨으로써 합금화에 의해 파단강도가 과도하게 높아지게 된다.

또한, 제박 단계에서 상기 전해액(60)은 50 내지 60℃로 유지되고, 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 40 내지 46$m^3$/hour 범위로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 전해액(20)의 유량이 40$m^3$/hour 이하인 경우 회전 음극드럼(40) 표면에 구리 이온이 원활히 공급되지 못해 도금 박막이

불균일하게 형성되며, 상기 전해액(20)의 유량이 46$m^3$/hour를 초과할 경우 필터를 통과하는 전해액(20)의 유속이 너무 빨라서 필터의 수명이 급격히 단축되는 원인이 된다.

도금을 거쳐 제조된 구리막은 가이드 롤(80)에 의해 방청 처리조(50)로 투입된다.

본 발명에서 방청 처리 용액(60)은 크롬산염을 포함한다. 크롬산염은 $M_2Cr_2O_7$(여기서, M은 1가 금속)와 같은 중크롬산염 또는 $CrO_3$와 같은 크롬산에 수산화알칼리 및 산의 혼합수 용액이 사용될 수 있다. 또한 처리 용액은 ZnO나 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 등과 같은 아연염을 더 포함할 수 있다. 필요에 따라 상기 방청 처리 용액에는 유기 첨가제가 더 포함될 수 있음은 물론이다.

본 발명의 일실시예에서 동박의 표면에서의 산소함유부 두께를 적정 범위로 유지하기 위하여 방청액의 용존 산소량이 일정 수준으로 유지된다. 이를 위해 방청 처리조에는 블로워(70)가 구비된다. 블로워(70)의 유량을 제어함으로써 방청 처리 용액(60) 내의 용존산소의 함량이 제어된다. 후술하는 본 발명의 실시예에서 설명하는 바와 같이 용존산소량은 3ppm에서 12ppm의 범위에서 유지된다.

본 발명에서 방청 처리는 구리막의 단순 침지 또는 전착에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 전착에 의해 수행된다.

한편, 방청 처리 단계에서 상기 가이드 롤과 접촉하는 구리막(111)의

면(예컨대 S면(111a))은 상기 방청액(60)에 노출되는 반대면(예컨대 M면(111b))에 비해 방청 처리 용액(60)의 코팅량이 적게 된다. 그 결과, 구리막(111)의 S면(111a)과 M면(111b) 상의 전착량 차이는 전해동박(110)의 접힘 및/또는 말림(주름)의 원인이 될 수 있다. 그러므로, 본 발명에서 구리막과 상기 가이드 롤이 접촉하는 시간을 최소화할 수 있으며, 예컨대 수평 방청 처리 등의 방법이 적용되는 것이 바람직하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상술한다.

<전해동박의 제조>

도 3과 같은 장치를 사용하여 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼상에 구리막을 형성하였다.

전해액은 75g/L의 구리 이온, 100 g/L의 황산으로 제조하였다. 전해액의 TIC 함량과 Fe 함량을 달리하여 상이한 조건에서 구리막을 제조하였다. 상기 전해액은 약 55℃로 유지하고, 전류밀도는 60 A/$dm^2$로 하였고, 전해액 유량은 42 $m^3$/hour로 하였다.

이어서, 방청액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저, $CrO_3$ 분말을 수용액에 분산하여 Cr 이온의 농도로 2.2g/L가 되게 하였다. 이때 방청 용액의 pH는 1.8 ~ 2.2로 유지하였다. 그 밖에 시트릭산(Citric Acid)을 0.2 ~ 0.4g/L로 추가하여 방청액을 제조하였다. 제조된 방청 용액의 pH는 황산 혹은 수산화나트륨

수용액으로 조절하였다. 제조된 방청 용액에 블로워로 공기 주입량을 달리하여 용존산소량을 변화시키면서 제조된 구리막을 상온(30℃)에서 10초 동안 침지하였다. 방청 처리 용액 내의 용존산소량은 일본 TOADKK사의 용존산소 측정기로 측정하였다. 이어서, 상기 산화크롬 용액을 건조시켜 상기 구리막의 양면들 상에 방청 코팅층들을 형성함으로써 4㎛의 두께를 갖는 전해동박을 제조하였다. 제조된 동박의 제박 및 방청처리 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

【표 1】

| | TIC(g/L) | Fe(g/L) | 용존산소량(ppm) |
|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.02 | 0.12 | 3.2 |
| 실시예 2 | 0.02 | 0.12 | 11.7 |
| 실시예 3 | 0.04 | 0.12 | 7.5 |
| 실시예 4 | 0.02 | 0.29 | 7.5 |
| 비교예 1 | 0.02 | 0.12 | 2.7 |
| 비교예 2 | 0.02 | 0.12 | 12.5 |
| 비교예 3 | 0.06 | 0.12 | 7.5 |
| 비교예 4 | 0.02 | 0.34 | 7.5 |

이어서, 제조된 전해동박의 특성을 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같다.

**파단강도**

UTM으로 전해동박 샘플의 양 끝단을 잡고 인장하여 파단하였을 때의 강도를 측정하였다. 샘플 폭은 12.7 mm, 그립간 거리는 50 mm, 측정 속도는 50 mm/min로 하였다.

**M면에서의 산소함유부 두께(OT)**

제조된 전해동박의 M면으로부터의 산소 농도의 깊이 프로파일을 ULVAC-

PHI Inc의 AES 분석 장치인 PHI 700 모델을 사용하여 하기 조건으로 분석하였다.

Electron energy analyser : CMA(cylindrical mirror analyser)

Electron beam energy : 5 keV

Target current : 10 nA

이온 에너지, 스퍼터링 속도 : 2 kV Ar, 60Å/min ($SiO_2$ 환산)

이온빔 스폿 사이즈 : 2x2 $mm^2$

산소함유부 두께(OT) : AES에 의해 산소 농도를 측정한 깊이는 스퍼터링 식각 시간으로부터 다음의 수식($SiO_2$ 환산 기준)에 따라 구하였다.

[수학식 1]

$SiO_2$ 환산 깊이 = 스퍼터링 식각 시간(min) × 스퍼터링 속도 (60Å/min)

측정된 산소 농도가 10 atom%인 지점의 환산 깊이를 산소함유부 두께(OT)로 취하였다.

**M면과 S면에서의 산소함유부 두께차(OTD)**

S면의 OT를 전술한 것과 동일한 방식으로 구하고, M면과 S면의 OT 차이를 계산하였다.

**접힘 발생 여부**

이차전지 롤투롤 공정에서 전해동박의 접힘이 발생하는지를 육안으로 관찰하였다.

<음극의 제조>

전술한 실시예 및 비교예 1~4에서 제조된 전해동박으로 10cm 폭의 집전체를 준비하였다. 집전체 상에 음극활물질은 카본과 $SiO_2$를 중량비로 9 : 1로 혼합하여 사용하였다. 이때 음극활물질 100 중량부에 대해 SBR(스티렌부타디엔고무) 2중량부 및 CMC(카르복시메틸 셀룰로오스) 2중량부를 혼합하고 증류수를 용제로 하여 슬러리를 조제하고, 닥터 블레이드를 이용해 60㎛ 두께로 음극활물질을 도포하고, 120℃에서 건조한 후 1ton/$cm^2$의 압력에서 가압하여 음극을 제조하였다.

<Li 이차전지의 제조>

에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 $LiPF_6$을 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5중량%와 숙신산 무수물(Succinic anhydride) 0.5중량%를 혼합하여 비수전해액을 제조하였다.

$Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$인 리튬 망간 산화물과 o-$LiMnO_2$인 사방정(orthorhombic) 결정구조의 리튬 망간 산화물을 중량비 90:10으로 혼합하여, 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본 블랙을 결착제인 PVDF[Poly(vinylidenefluoride)]와 85:10:5의 중량비로 유기 용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 두께 20 ㎛인 Al 박(foil) 양면에 도포한 후 건조하여 양극을 제작하였다.

제조된 양극, 음극 및 전해액으로 Li 이차전지 셀을 제조하고, 제조된 2차

전지의 특성을 평가하였다. 상기와 음극, 전해액 및 양극으로 제작한 전지로 4.3 V 충전/3.4 V 방전 작동 전압으로 용량을 측정하였고, 고온 수명을 평가하기 위하여, 50℃의 고온에서 0.2 C의 충방전 속도로 500 회의 충방전 실험을 수행하여 방전용량 유지율을 계산하였다. 여기서, 방전용량 유지율은 각 샘플 당 5회씩 측정한 산술평균 값이다.

아래 표 2에 실시예 및 비교예 1~4의 전해동박의 특성을 나타내었다. 또한, 해당 전해동박을 집전체로 하여 제조된 Li 이차전지 셀의 방전 용량 유지율을 정리하여 나타내었다.

【표 2】

| | M면 OT (nm) | OTD (nm) | 파단강도 ($kgf/mm^2$) | 방전용량유지율 (%) | 접힘 발생 여부 |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 1.6 | 5.7 | 45.2 | 92 | 양호 |
| 실시예 2 | 7.8 | 1.4 | 45.7 | 90 | 양호 |
| 실시예 3 | 4.4 | 2.5 | 25.3 | 91 | 양호 |
| 실시예 4 | 4.7 | 2.8 | 56.2 | 93 | 양호 |
| 비교예 1 | 1.3 | 6.5 | 45.2 | 83 | 접힘 |
| 비교예 2 | 8.1 | 6.1 | 45.7 | 87 | 접힘 |
| 비교예 3 | 4.5 | 5.9 | 24.1 | 76 | 접힘 |
| 비교예 4 | 4.7 | 5.9 | 58.3 | 72 | 접힘 |

먼저, 표 1 및 2를 참조하여 용존산소량 이외의 조건이 동일한 실시예 1 및 비교예 1을 대비하면, 실시예 1의 OT는 비교예 1 보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 실시예 1의 전해동박이 비교예 1에 비해 표면에서 높은 산소 활성자리를 제공할 수 있음을 의미한다. 한편, 실시예 1이 90% 이상의 방전용량

유지율을 나타내는 반면, 비교예 1의 방전용량 유지율은 90% 미만의 값을 가지는데, 비교예 1의 경우 음극재가 동박 표면에서 충분한 밀착력을 형성할 수 없어 반복된 충방전 평가시 충전효율이 급격히 저하한 것에 기인한다. 한편, 보다 높은 용존산소량 조건에서 제조된 실시예 2와 비교예 2를 대비하면, 용존산소량이 상대적으로 낮은 실시예 2(11.7ppm)의 OT는 비교예 2(12.5 ppm)의 OT 보다 낮은 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 실시예 2의 집전체로 제조된 전지는 비교예 2의 집전체로 제조된 전지에 비해 높은 방전용량 유지율을 가짐을 보여주고 있다. 이로부터 과도한 OT 레벨은 동박 표면 저항을 증가시키고 이에 따라 방전용량 유지율의 감소함을 확인할 수 있다.

도 4는 실시예 1의 전해동박 M면에 대하여 AES 장치로 측정한 각 성분의 농도 프로파일을 나타낸 그래프이고, 도 5는 실시예 1, 2 및 비교예 2의 전해동박의 M면에 대하여 AES 장치로 측정한 산소 농도 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 5를 참조하면, 비교예 1의 경우 표면에서부터 급격한 산소농도의 감소가 나타나며, 대략 환산 깊이 1.3 nm 부근에서 10 atomic% 미만으로 떨어짐을 알 수 있다. 반면, 실시예 1 및 2의 전해동박의 경우 표면과 OT 사이의 두께 범위에서 산소 농도는 표면에서 약간 상승하다가 감소하는 경향을 나타내며 감소 구간에서의 산소 농도의 감소 기울기도 완만한 경향을 나타내고 있다. 이상 설명한 실시예 및 비교예서 설명한 바와 같이, 본 발명에서 바람직한 OT 범위는

1.5~8.0 nm인 것이 바람직하다.

다시 표 1 및 표 2를 참조하여 동일한 용존산소농도 조건(7.5 ppm)에서의 실시예 3 및 비교예 3의 특성 데이터를 살펴보면, 비교예 3의 경우 TIC의 함량이 소폭 증가함에 따라 파단강도가 25 kg/mm$^2$ 미만으로 떨어짐을 알 수 있다. 또한, 비교예 3의 경우 충방전 평가시 충전효율의 급격한 저하를 나타내고 있는데, 이것은 동박 자체의 강도 부족으로 Si이 혼합된 음극재 적용시 단선이 발생함에 기인한다.

한편, 실시예 4 및 비교예 4는 전해액(도금액) 내의 Fe 농도를 달리한 경우인데, 비교예 4와 같이 Fe 농도가 0.3 g/L 이상인 경우 파단강도가 57 kg/mm$^2$을 초과하게 되며, 이 경우 동박의 늘어나는 특성이 현저히 저하되어 충방전 평가시 나타나는 부피팽창을 견디지 못해 전극이 단선될 수 있으며 이로 인해 충전 효율이 급격히 저하됨을 알 수 있다.

한편, 실시예 1 내지 4는 OTD가 낮은 값을 나타내고 있는 반면, 비교예 1 내지 4는 OTD가 5.9 이상의 높은 값을 나타내고 있다. 이에 따라 비교예 1 내지 4는 모두 접힘 현상이 관찰되고 있다. 이와 같은 높은 OTD 값은 음극재 코팅 및 건조 후에 동박 양면에서 동박과 음극재간의 밀착력 차이로 인해 제조된 극판에 휨이 발생할 수 있으며, Li 이차전지 롤 투 롤 공정에서 접힘 발생의 주 원인이 될 수 있다.

이상, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명을 상술하였지만, 전술한 실시예는

본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되고, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

노출된 제1 표면 및 상기 제1 표면의 반대측의 노출된 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서,

상기 제1 표면 측의 제1 보호층;

상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및

상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고,

상기 전해동박은 상기 제2 표면에서의 산소함유부의 두께(OT)가 1.5nm 이상 8.0nm 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박.

(여기서, 상기 제2 표면에서의 산소함유부 두께는 AES(Auger Electron Microscopy)에 의해 상기 제2 표면으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제2 보호층 부분의 $SiO_2$ 환산 두께임)

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제1 보호층 및 제2 보호층은 크롬산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해동박.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 제2 표면에서부터 측정한 산소 성분의 농도는 상기 제2

표면으로부터 깊어질수록 증가하다가 감소하는 것을 특징으로 하는 전해동박.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 전해동박은 110℃ 10분 열처리 후의 파단강도가 25 내지 57kgf/㎟인 것을 특징으로 하는 전해동박.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 제1 표면에서의 산소함유부 두께와 상기 제2 표면에서의 산소함유부 두께의 차이가 5.8nm 이하인 것을 특징으로 하는 전해동박.

【청구항 6】

전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계;

도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및

상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고,

상기 방청 처리 단계는 상기 방청 처리 용액에 공기를 주입하면서 수행되는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 방청 처리 단계에서 상기 방청 처리 용액의 용존산소량은 3 내지 12ppm으로 유지되는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 공기 주입은 블로워에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 전해액의 TIC 농도는 0.05g/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

【청구항 10】

제6항에 있어서,

상기 전해액의 Fe 농도는 0.3g/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

【청구항 11】

제1 표면 및 상기 제1 표면의 반대측의 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및

상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고,

상기 전해동박은,

상기 제1 표면 측의 제1 보호층;

상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및

상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며,

상기 제2 표면에서의 산소함유부 두께(OT)가 1.5 nm 이상인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극.

(여기서, 상기 제2 표면의 산소함유부 두께는 AES(Auger Electron Microscopy)에 의해 상기 제2 표면으로부터 측정한 산소 성분의 농도가 10 atom% 이상인 상기 제2 보호층 부분의 $SiO_2$ 환산 두께임)

【요약서】

본 발명은 Li 이차전지의 음극 활물질과 높은 밀착력을 갖는 동박 집전체에 관한 것이다. 본 발명은 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제2 표면에서의 산소함유부의 두께(Oxygen Thickness; OT)가 1.5nm 이상인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 본 발명에 따르면, 활물질과 높은 밀착력을 가지면서 낮은 전기 저항을 갖는 Li 이차전지용 전해동박 집전체를 제공할 수 있게 된다.

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 3 월 7 일 (07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/045374 A2

(51) 국제특허분류:
***H01M 4/66*** (2006.01) ***C25D 1/04*** (2006.01)
***H01M 4/13*** (2010.01) ***C25D 3/38*** (2006.01)
***H01M 10/052*** (2010.01) ***C25D 5/48*** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009801

(22) 국제출원일: 2018 년 8 월 24 일 (24.08.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0111735 2017 년 9 월 1 일 (01.09.2017) KR

(71) 출원인: **케이씨에프테크놀로지스 주식회사 (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.)** [KR/KR]; 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로 116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **김승민 (KIM, Seung Min)**; 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR). **김호건 (KIM, Ho Gun)**; 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천문 **(ASTRAN INT'L IP GROUP)**; 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).

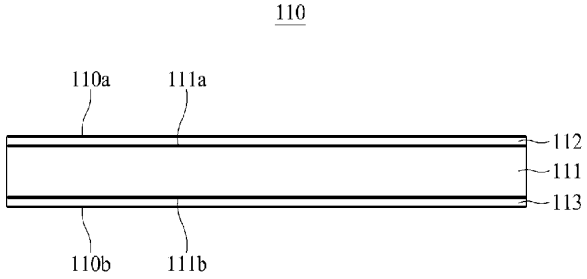
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

WO 2019/045374 A2

**(54) Title:** ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

**(54) 발명의 명칭:** 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극




**(57) Abstract:** The present invention relates to an electrolytic copper foil current collector in which the surface properties of the electrolytic copper foil surface are controlled to achieve a high adhesiveness to a negative electrode material. The present invention provides an electrolytic copper foil having a first surface and the second surface, the electrolytic copper foil being characterized by comprising a first protective layer on the first surface side, a second protective layer on the second surface side, and a copper film between the first and second protective layers, wherein the coupling coefficient at the first surface or second surface of the electrolytic copper foil is 1.5 to 9.4 as represented by coupling coefficient = Rp/ μm + peak density/30 + amount of Cr adhesion/(mg/m$^2$) (here, peak density is measured according to ASME standard B46.1). According to the present invention, an electrolytic copper foil having a high adhesiveness to a negative electrode material and a low electrical resistance can be provided by controlling the surface properties of the electrolytic copper foil surface.

**(57) 요약서:** 본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박 집전체에 관한 것이다. 본 발명은 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 결합계수 = Rp/ ㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$) ( 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)로 표현되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

[다음 쪽 계속]

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

# 명세서

# 발명의 명칭: 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극

## 기술분야

[1] 본 발명은 동박 집전체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Li 이차전지의 음극 활물질과 높은 밀착력을 갖는 전해동박에 관한 것이다.

## 배경기술

[2] 휴대폰, 노트북 등 휴대용 가전의 사용 증가와 하이브리드 자동차의 보급과 더불어 Li 전지의 수요는 급격히 증가하고 있다.

[3] 리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해동박이 사용된다. 전해동박은 전기 도금법에 의한 제박공정을 통해 제조되는데, 제조된 전해동박의 일면에는 상대적으로 낮은 조도를 갖는 샤이니 면(Shiny surface), 타면에는 상대적으로 높은 조도를 갖는 매트 면(Matte surface)이 형성된다. 전해동박의 매트 면에는 카본(Carbon)계 슬러리와 같은 활물질이 코팅된다.

[4] 리튬 이차전지는 집전체로 사용되는 전해동박의 표면 상태에 따라 활물질과의 결합력이 달라지며, 이에 따라 전지의 용량과 수율이 결정될 수 있다. 특히, 집전체와 활물질 사이의 결합력이 낮은 경우 이차전지의 수명 주기 동안 활물질이 집전체로부터 탈락함으로써 내부 단락과 같은 문제가 발생할 수 있다.

[5] 현재 리튬이온 이차전지의 음극재로는 흑연계 재료가 주로 사용되고 있으며, 최근에는 고용량화를 위해 Si를 소량 첨가한 활물질이 적용되고 있다. 종래에는 Rz와 같은 표면조도의 제어를 통해 동박과 음극간의 밀착력을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으나, 실제로는 조도 제어에도 불구하고 Li 이차전지에서 동박과 음극재간의 밀착력이 요구 성능에 미치지 못하는 경우가 많다. 특히 고용량화에 대응하여 Si를 일부 혼합한 활물질에서는 그러한 현상이 현저하다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[6] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[7] 또한, 본 발명은 음극재와의 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 나타내는 전해동박 집전체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[8] 또한 본 발명은 전술한 전해동박 집전체를 포함하여 높은 방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결 수단

[9] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을

갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

[10] (수학식 1)

[11] 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$) (여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

[12] 또한 본 발명은 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

[13] (수학식 2)

[14]
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[15] 본 발명에서 상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/mm$^2$인 것이 바람직하다.

[16] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계; 도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및 상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고, 상기 전기 도금 단계에서 전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법을 제공한다. 이 때, 상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 12ppm 미만인 것이 바람직하다.

[17] 또한 상기 질소 화합물은 DETA일 수 있고, 상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12ppm인 것이 바람직하다.

[18] 또한 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 진해동박 집진체; 및 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극을 제공한다.

[19] (수학식 3)

[20] 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)

[21] 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값이다.

## 발명의 효과

[22] 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

[23] 또한 본 발명에 따르면, 높은 충방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공할 수 있게 된다.

## 도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[25] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[26] 도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

[27] 도 4는 본 발명의 일실시예에서 Cr 부착량을 측정하는 과정을 순차적으로 촬영한 사진이다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[29] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[30] 도 1을 참조하면, 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며, 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

[31] 본 발명에서 상기 전해동박(110)은 소정 두께 예컨대 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는다. 동박 두께가 4㎛ 미만인 경우 전지 제조공정에서의 작업성 저하를 초래하고, 30㎛ 이상인 경우 Li 이차전지 제조시 동박의 두꺼운 두께로 인해 고용량 구현이 어렵게 된다.

[32] 상기 구리막(111)은 회전 음극드럼에서 전기도금에 의해 형성되는데, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극 드럼과 직접 접촉하는 면은 샤이니 면(S면, 111a)과 그 반대 편의 매트 면(M면, 111b)을 갖는다.

[33] 바람직하게는 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 방청 코팅층을 포함한다. 상기 방청 코팅층은 크롬산염(chromate) 화합물을 포함한다. 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 활물질의 밀착성을 향상시킨다. 또한 상기 방청 코팅층은 실란 화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

[34] 본 발명에서 상기 전해동박(110)은 제어된 표면 형상 관련 인자를 갖는다. 본 발명에서 상기 표면 형상 관련 인자는 표면조도 관련 인자를 포함하고, 바람직하게 고려되는 표면조도 관련 인자는 최고 피크 높이(Rp)와 피크 밀도(Peak Density)이다. 통상적으로, 음극재와 동박 간의 밀착력은 표면 조도에 관련되며, 표면 거칠기가 증가할수록 음극재의 밀착력은 증가하는 것으로 고려된다. 그러나, 과도하게 높은 피크와 과도한 표면 요철은 음극재의 결합을

저해할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 표면조도 관련인자는 Rp와 피크 밀도의 합으로 표현되며, 밀착력을 얻기 위한 적절한 범위 내에서 유지된다.

[35] 또한, 본 발명에서 전해동박(110)의 표면 특성은 화학적 인자를 고려하여 설계된다. 본 발명에서 전해동박(110)은 표면에 제어된 활성 사이트 수를 갖는다. 바람직하게는 본 발명에서 활성 사이트 수는 표면에서의 Cr 부착량으로 계산된다. 통상적으로 음극재와 동박 간의 밀착력은 Cr 부착량에 비례하는 것을 생각될 수 있다. 그러나, 과도한 Cr 부착량은 동박과 음극재와의 친화력을 감소시킬 수 있다.

[36] 본 발명에서 음극재의 결합력에 영향을 미치는 표면조도 관련 인자인 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량 사이에는 경험식에 기초하는 가중치가 부여된다. 바람직하게는 본 발명의 전해동박(110)은 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수(Binding Coefficient; BC)가 특정 수치를 갖도록 제어된다.

[37] (수학식 1)

[38] 결합계수(BC) = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + 표면 Cr 부착량/(mg/m$^2$)

[39] 수학식 1에서 Rp는 JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 측정된다. 이 때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 미츠토요(Mitutoyo)의 SJ-310 모델로 측정하였는데, 스타일리스 팁(Stylus Tip)의 반경은 2㎛, 측정 압력은 0.75mN으로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[40] 한편, 피크 밀도(Peak Density)는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일 의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 한다. 피크 밀도는 마하(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)로 측정할 수 있으며, 이 때 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 스타일러스 팁의 반경은 2㎛로 하였고, 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[41] 또한, 상기 수학식 1의 Cr 부착량은 다음과 같이 측정될 수 있다. 전해동박의 측정하고자 하는 면의 반대면을 테이프로 마스킹하고 샘플을 10mm*10mm로 자른 후 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후, 용해된 액을 50mL(액온의 범위: 25±3℃)가 되도록 물로 희석한다. 녹인 액을 25±3℃에서 원자흡수분광기(AAS)로 분석한다. 동일한 방법으로 반대면도 분석할 수 있다. Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취한다.

[42] 본 발명에서 상기 결합계수(BC)가 1.5 미만에서는 음극 슬러리와 접촉할 수 있는 동박의 활성 자리가 너무 적어 밀착력이 저하되며, 결합계수가 9.4 초과시에는 음극 슬러리와 동박간의 친화도가 떨어지고, 표면 요철이 너무 많아 음극 슬러리에 함유된 음극제가 동박 표면에 균일하게 코팅되지 못해 동박과 음극제 간의 밀착력이 현저하게 저하된다.

[43] 한편, 본 발명에서 전해동박은 (220)면의 집합조직 계수가 특정 범위에 있도록

결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에서 (220)면의 집합조직계수(Texture Coefficient; TC)는 다음의 수학식 2에 의해 표현된다.

[44] (수학식 2)

[45]

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[46] 위 수학식 2에서 I(hkl)은 시편의 (hkl) 결정면의 XRD 회절 강도를 의미하고, I0(hkl)은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 규정된 표준 구리 분말의 (hkl) 결정 표면의 회절 강도를 의미한다(X선 광원 : Cu $K_{\alpha 1}$). 또한, 수학식 2에서 n은 특정 범위의 회절각(2θ) 내에서 회절 피크의 수를 나타낸다. 본 발명에서 집합조직 계수는 회절각(2θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴으로부터 구하는데, 고려되는 현지한 결정면은 (111), (200), (220) 및 (311)면이다. 즉, (220)면의 집합조직계수는 시편의 X선 회절 패턴에서 (111), (200), (220) 및 (311)면에 대하여 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 나타낸다.

[47] 본 발명에서 상기 집합조직계수는 0.49 내지 1.28 범위에 있는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, (220)면의 집합조직 계수가 0.49 미만이면 동박의 결정 조직의 활성자리가 부족하여 음극제를 균일하게 코팅하기 어렵게 된다. 또한, (220)면의 집합조직의 계수가 1.28 초과이면 동박의 조직이 너무 치밀하여 음극재가 동박 표면에 물리적으로 결합하기가 어려워 음극재와 동박 간의 밀착력이 저하된다.

[48] 또한, 본 발명의 전해동박은 폭방향 중량 편차가 3% 미만인 것이 바람직하다.

[49] 폭방향 중량 편차가 3% 이상인 경우 동박에 음극재를 코팅시 불균일하게 코팅되며, 동박의 중량 편차가 큰 지점에서 중량이 낮은 영역에는 음극재가 얇게 코팅되어 쉽게 탈리되는 현상이 발생할 수 있다.

[50] 본 발명에서 전술한 집합조직 계수와 폭방향 중량 편차는 개별적인 값이 밀착력에 영향을 주지만, 동박의 표면 형상 관련 인자와 성분에 관련된 인자는 혼합되어 밀착력에 영향을 준다.

[51] 본 발명에서 전해동박의 폭방향 중량 편차는 동박을 5㎝×5㎝의 면적으로 절개하여 시편을 만든 후 그 중량을 측정하여 단위면적당 동박 중량값을 환산하고, 동박의 폭 방향을 따라 상기 시편을 절개하는 과정을 반복적으로 수행하여 각 시편에 대한 동박 중량값들을 측정한 후 표준편차를 계산함으로써 산출된다.

[52] 또한 본 발명에서 상기 전해동박은 상온(25±15℃)에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/$mm^2$인 전해동박인 것이 바람직하다. 항복강도가 21 kgf/$mm^2$ 미만인 경우 제조 공정 중에 가해 지는 힘에 의해 주름이 발생되기 쉽다. 또한, 항복강도가 49

kgf/mm²을 초과하는 경우 Li 이차전지 제조 공정에서 작업성이 저하될 수 있다. 시편의 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 만능시험기(UTM)에 의해 측정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 인스트론사(Instron)의 만능시험기에 의해 항복강도가 측정되는데, 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min에서 측정된다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값이 동박(100)의 항복강도로 사용될 수 있다.

[53] 선택적으로, 본 발명에서 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 조화 처리층을 더 포함할 수 있다. 상기 조화 처리층은 구리, 코발트, 니켈의 1종의 도금 또는 이들의 2종 이상의 합금 도금으로 형성되며, 상기 방청 코팅층과 구리막 사이에 개재될 수 있다.

[54] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[55] 도 2를 참조하면, 도 1과 관련하여 설명한 것과 마찬가지로 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

[56] 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 상에는 음극 활물질층(120)이 구비된다.

[57] 상기 음극 활물질층(120)은 그라파이트, 코크스계 등의 탄소계 활물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속, 그 금속을 포함하는 합금 및 상기 금속의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 상기 금속과 탄소의 복합체일 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)은 도전제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[58] 도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

[59] 도 3의 전해동박 제조장치는 제박 단계 및 방청 처리 단계로 이어지는 일련의 롤투롤 공정에 사용된다.

[60] 도 3에 도시된 바와 같이, 전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)이 구비된다. 회전 음극드럼(40)은 소정 방향으로 회전하면서 음극 드럼(20)과 양극판(30) 사이에 전원을 인가하면 전해액(20)을 매개로 하여 통전에 의해 도금이 수행된다. 음극드럼(40) 표면에 도금된 구리막(100)은 가이드 롤(50)에 의해 권취된다.

[61] 상기 전해동박을 석출시키는 전해액(20)으로서는 황산 구리 도금액, 피로린산 구리 도금액 또는 슬파민산 구리 도금액 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 전해액으로는 황산 구리 도금액이 매우 적합하다.

[62] 이 때, 상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 양극판(30), 즉 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 각각 제공되는 전류밀도는 40 내지 80 A/dm²일 수 있다.

전류밀도가 높을수록 표면이 균일하게 도금됨으로 동박의 평균 Rp는 감소한다. 전류밀도가 80 A/dm$^2$ 초과인 경우 Rp가 요구되는 하한을 이탈하게 되며, 반면 Rp가 40 A/dm$^2$ 미만인 경우 도금이 거칠게 되어 Rp가 요구되는 스펙 상한을 이탈하게 된다.

[63] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해액(20)은 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온 및 유기 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 유기 첨가제는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 본 발명에서 전해액의 청정도 유지를 위해 구리 와이어를 황산에 투입 전 이물 등을 제거하고 세척한 후 투입해야 하며, 전해액에 과수 및 공기 투입을 통해 청정한 액 상태를 유지해야 한다.

[64] 도금액 내에 TC의 농도가 높으면 도금이 불균일하게 되며, Rp 및 피크 밀도가 증가한다. 한편, 전해액 내의 $Co^{2+}$ 농도가 증가하면, 도금시 $Cu^{2+}$ 이온의 환원속도를 증가시켜 균일한 도금을 형성시킬 수 있고, Rp 및 피크 밀도 값은 감소한다. 본 발명에서는 TC 및 $Co^{2+}$의 함량을 조절하여 Rp 및 피크 밀도를 제어한다. 바람직하게는 전해액 내의 총 카본(Total Carbon; TC) 함량은 0.12g/L 이하로 관리되며, $Co^{2+}$ 이온의 농도는 0.33g/L 이하로 관리되어야 한다. TC가 0.12g/L를 초과하고 $Co^{2+}$ 이온의 농도가 0.33g/L을 초과하는 경우, 동박의 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 증가하고, 다른 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 감소하게 된다. 이로 인해 국부적으로 품질 편차가 큰 동박이 제조되어 음극집전체로의 적용이 부적합하게 된다.

[65] 전해액에 첨가되는 첨가제의 종류 및 농도에 의해 집합조직 및 항복 강도를 제어할 수 있다.

[66] 구체적으로, 전해액 내의 질화물의 함량을 조절함으로써 동박의 항복 강도 및 밀착력을 조절할 수 있다. 본 발명에서 바람직한 질화물로는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine; DETA), 티오우레아(Thiourea), 젤라틴(Gelatin), 콜라겐(Colagen), 글리신(glycine), 글리코겐(Glycogen), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide) 및 프로필아미드(Propyl Amide)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 질화물이 사용될 수 있다. 예컨대, 첨가제로서 DETA의 적정 농도 범위는 3.2~12.0ppm 이다. 3.2 ppm 미만에서는 동박의 항복강도의 구현이 곤란하고, 12 ppm을 초과하면 항복강도가 요구 수준을 초과하게 된다.

[67] 또한, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 12ppm을 초과하면 도금이 미세하게 되고, (220)면 집합조직이 발달된다. 이와 달리, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 3ppm 미만이면 도금된 결정립의 사이즈가 크고 (111) 집합조직이 발달하게 되며, 상대적으로 (220) 집합조직은 억제된다.

[68] 본 발명에서 상기 전해액(60)은 50 내지 60 ℃로 유지되고, 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 35 내지 46 m$^3$/hour 범위로 유지되는

것이 바람직하다. 상기 전해액(20)의 유량이 35 $m^3$/hour 이하인 경우 회전 음극드럼(40) 표면에 구리 이온이 원활히 공급되지 못해 도금 박막이 불균일하게 형성되며, 상기 전해액(20)의 유량이 46 $m^3$/hour를 초과할 경우 필터를 통과하는 전해액(20)의 유속이 너무 빨라서 필터의 수명이 급격히 단축되는 원인이 된다.

[69] 본 발명의 제박 공정에서 유속의 편차는 10% 이내로 관리되어야 한다. 10% 이상의 유속 편차가 발생되는 경우 유속이 빠른 부분에서는 액 저항이 낮아 Cu 도금량이 많아지고, 유속이 낮은 부분에서는 반대로 액 저항이 높아 Cu 도금량이 상대적으로 적어진다. 이로 인해 최종 도금된 동박의 폭방향의 중량편차가 3%를 초과하게 된다.

[70] 도금을 거쳐 제조된 구리막은 가이드 롤(80)에 의해 방청 처리조(50)로 투입된다.

[71] 본 발명에서 방청 처리 용액(60)은 크롬산염을 포함한다. 크롬산염은 $M_2Cr_2O_7$ (여기서, M은 1가 금속)와 같은 중크롬산염 또는 $CrO_3$와 같은 크롬산에 수산화알칼리 및 산의 혼합수 용액이 사용될 수 있다. 또한 처리 용액은 ZnO나 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 등과 같은 아연염을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 방청 처리 용액(60)은 실란화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

[72] 본 발명에서 방청 처리 용액 중에 Cr의 농도는 0.5~1.5g/L로 유지된다. 0.5g/L 미만의 농도에서는 동박 표면에 Cr 전착량이 급격히 저하하고, 1.5g/L 이상에서는 동박 표면의 Cr 전착량이 급격히 증가한다.

[73] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상술한다.

[74] <전해동박의 제조>

[75] 도 3과 같은 장치를 사용하여 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼상에 구리막을 형성하였다.

[76] 전해액은 75g/L의 구리 이온 및 100 g/L의 황산을 포함하였다. 상기 유기 첨가제로는 DETA, 유기 황화물, 및 유기 질화물이 사용되었다. 전해액의 TC, Co 및 DETA 함량을 달리하여 상이한 조건에서 구리막을 제조하였다. 상기 전해액은 약 55℃로 유지하고, 전류밀도는 45 A/$dm^2$, 유량은 37$m^3$/hr로 하였고, 유속 편차를 달리하여 실험하였다.

[77] 이어서, 시트릭산(citric acid)이 첨가된 산화크롬 용액을 방청 처리 용액으로 Cr 농도를 달리하여 제조된 구리막을 표면 처리하였다.

[78] 침지 시간은 상온(30℃)에서 1-3초 동안 침지하였다. 이어서, 상기 산화크롬 용액을 건조시켜 상기 구리막의 양면들 상에 방청 코팅층들을 형성함으로써 6㎛의 두께를 갖는 전해동박을 제조하였다.

[79] 제조된 동박의 제박 및 방청처리 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

[80] [표1]

| | TC | $Co^{2+}$ 농도 | 방청액 중 Cr 농도 | DETA | 폭방향 유속편차 |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/L | g/L | g/L | mg/L | % |
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.5 | 7.5 | 5.2 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.5 | 7.5 | 5.3 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 3.2 | 4.8 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12 | 5.5 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 9.8 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.4 | 7.5 | 4.8 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.6 | 7.5 | 5.0 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 2.9 | 5.2 |
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12.1 | 5.3 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 11.2 |

[81] 이어서, 제조된 선해동박 시편(실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5)의 특성을 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같다.

[82] **결합계수(BC)**

[83] 미투토요사 SJ-310 모델, 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 사용하고, 측정 압력을 0.75mN으로 하여, JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 Rp를 측정하였다. 이때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[84] 피크 밀도(Peak Density: PD)는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 마흐(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)와 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 이용하여 피크 밀도를 측정하였다. 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 하였고, 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[85] 도 4와 같은 절차를 거쳐 동박 표면에 부착된 Cr을 용해한 후 원자흡수분광기로 Cr 부착량을 분석하였다. 먼저 제조된 시편의 측정하고자 하는 면(M 면)의 반대면을 테이프로 마스킹하고(도 4의 (a)), 샘플을 10mm×10mm로 자른 후(도 4의 (b)), 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후(도 4의 (c)), 용해된 액을 50mL(액온의 범위: 25±3℃)가 되도록 물로 희석하였다(도 4의 (d)). 용해된 액을 25±3℃에서

원자흡수분광기(AAS)로 분석하여 Cr 부착량을 구하였고, Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취하였다.

[86] 이상과 같이 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량을 측정한 후 수학식 1에 따라 결합계수를 계산하였다.

[87] 집합조직 계수(TC)

[88] 제작된 전해동박 시편을 회절각(2θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴을 구하고, 결정면 (111), (200), (220) 및 (311)면을 기준으로 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 구하여 (220)면의 집합조직 계수로 하였다.

[89] 항복강도

[90] 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 인스트론사(Instron)의 만능시험기(UTM)에 의해 측정하였다. 측정용 샘플의 폭은 12.7mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min로 하였다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값을 취하였다.

[91] 주름 발생 여부

[92] 롤투롤 공정에서 전해동박의 접힘이 발생하는지를 육안으로 관찰하였다.

[93]

[94] <음극의 제조>

[95] 전술한 실시예 및 비교예 1~5에서 제조된 전해동박으로 10cm 폭의 집전체를 준비하였다. 집전체 상에 음극활물질용으로 시판되는 인조 흑연 및 $SiO_2$ 100 중량부에 대해 SBR(스티렌부타디엔고무) 2 중량부 및 CMC(카르복시메틸 셀룰로오스) 2 중량부를 혼합하고 증류수를 용제로 하여 슬러리를 제조하였다.

[96] 이어서, 표면이 깨끗한 유리판 위에 측정하고자 하는 전해동박 시편을 올려 놓은 후 주름, 구겨짐 등이 없도록 펼쳐 놓고, 동박 위에 바코터(Bar coater)를 사용하여 음극재 Loading양이 9.0±0.5mg/㎠가 되도록 코팅하였다. 이때, 바코티의 속도는 10~15mm/s의 속도로 실시하였다. 음극재가 코팅 된 동박을 100℃로 가열된 건조 오븐 에 넣어 15분 동안 건조하고, 건조된 동박 시편을 롤 프레스를 사용하여 전극 밀도 1.55±0.05g/cc가 되도록 4단 프레스하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극으로 다음의 방법으로 밀착력을 측정하였다.

[97] 제조된 전극을 폭 10mm, 길이 100mm로 절단하고, 절단된 전극의 활물질 부분과 보강판을 양면 Tape로 접착하였다. 이때 제작 되는 모든 시료는 균일한 힘으로 부착 될 수 있도록 하였다. UTM 장치를 이용하여 제작된 시편의 접착력을 측정하였다. 이 때 측정조건은 다음과 같다.

[98] - Crosshead speed : 50.0mm/min.

[99] - 측정 길이 : 20~50mm

[100] - 90° Peeling 테스트

[101]

[102] <Li 이차전지의 제조>

[103] 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 LiPF6을 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5중량%와 숙신산 무수물(Succinic anhydride) 0.5중량%를 혼합하여 비수전해액을 제조하였다.

[104] $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$인 리튬 망간 산화물과 o-$LiMnO_2$인 사방정(orthorhombic) 결정구조의 리튬 망간 산화물을 중량비 90:10으로 혼합하여, 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본 블랙을 결착제인 PVDF[Poly(vinylidenefluoride)]와 85:10:5의 중량비로 유기 용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 두께 20 ㎛인 Al 박(foil) 양면에 도포한 후 건조하여 양극을 제작하였다.

[105] 제조된 양극, 음극 및 전해액으로 Li 이차전지 셀을 제조하였다.

[106] 아래 표 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전해동박 시편 중 일부의 결합계수 및 음극재 코팅 후의 밀착력 측정 결과를 나타낸 표이다.

[107] [표2]

| | TC (g/L) | $Co^{2+}$ (g/L) | Rp (㎛) | PD | Cr 부착량 ($mg/m^2$) | 결합계수 (BC) | 밀착력 (N/m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.6 | 10.0 | 0.6 | 1.5 | 28.8 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.8 | 110.0 | 3.9 | 9.4 | 29.5 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 29.7 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 31.2 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 25.4 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.5 | 9.0 | 0.5 | 1.3 | 18.5 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.9 | 111.0 | 4.0 | 9.6 | 20.1 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 18.8 |
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.5 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.8 |

[108] 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5의 경우 각각 결합계수 1.5 내지 9.4의 값을 가지며, 이 경우 밀착력은 모두 25 N/m 이상의 값을 나타내고 있다. 그런데, 비교예 1 및 2의 경우에는 결합계수 범위(1.5 내지 9.4)를 다소 벗어나는데 이 경우 대략 20 N/m 이하의 낮은 밀착력 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 비교예 1 및 2와 같은 낮은 밀착력은 Li 이차전지 제조후 충방전 과정에서 음극재의 부피 팽창 및 수축 과정에서 발생되는 응력을 견디지 못하고 음극재가 동박에서 탈리하게 되며, 탈리에 의해 이차진지의 용량이 현저하게 낮아지게 된다. 따라서, 전해동박의 결합계수는 1.5 내지 9.4의 값을 가지는 것이 바람직하다.

[109] 한편, 비교예 3 내지 5는 실시예 3 내지 5와 TC 함량, Co2+ 농도 및 방청 처리 조건이 동일하면서 DETA 함량 및 유속 편차를 달리한 경우에 해당한다. 이들 실시예 및 비교예의 제박 조건 및 이 조건에서 제조된 시편의 측정값을 대비하여 나타내면 표 3과 같다.

[110] [표3]

| | DETA (mg/L) | 폭방향 유속 편차(%) | 결합계수 (BC) | 집합조직계수 (200)면 | 중량편차 (%) | 항복강도 (kgf/mm²) | 밀착력 (N/m) | 주름 발생 여부 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 7.5 | 5.2 | 1.5 | 0.89 | 1.5 | 35 | 28.8 | 주름 없음 |
| 실시예 2 | 7.5 | 5.3 | 9.4 | 0.89 | 1.5 | 35 | 29.5 | 주름 없음 |
| 실시예 3 | 3.2 | 4.8 | 5.2 | 0.49 | 1.5 | 22 | 29.7 | 주름 없음 |
| 실시예 4 | 12 | 5.5 | 5.2 | 1.28 | 1.5 | 49 | 31.2 | 주름 없음 |
| 실시예 5 | 7.5 | 9.8 | 5.2 | 0.89 | 3 | 35 | 25.4 | 주름 없음 |
| 비교예 1 | 7.7 | 4.8 | 1.3 | 0.89 | 1.5 | 35 | 18.5 | 주름 없음 |
| 비교예 2 | 7.5 | 5.0 | 9.6 | 0.89 | 1.5 | 35 | 20.1 | 주름 없음 |
| 비교예 3 | 2.9 | 5.2 | 5.2 | 0.48 | 1.5 | 20 | 18.8 | 주름 발생 |
| 비교예 4 | 12.1 | 5.3 | 5.2 | 1.3 | 1.5 | 51 | 19.5 | 주름 발생 |
| 비교예 5 | 7.5 | 11.2 | 5.2 | 0.89 | 3.2 | 35 | 19.8 | 주름 없음 |

[111] 먼저, 실시예 3 내지 5와 비교예 3 내지 5는 각각 동일한 결합계수를 가지고 있다. 그러나, 비교예 3 및 4는 실시예 3 내지 5의 집합조직 계수 범위(0.49 ~ 1.28)를 벗어나는 집합조직 계수 값을 가지며 밀착력 값이 20 미만의 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서 집합조직 계수는 0.49 ~ 1.28의 범위에 있는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[112] 한편, 비교예 5의 경우 집합조직 계수가 0.89로 실시예 3 내지 5의 집합조직

계수 범위에 속하는 값을 가지지만 다소 높은 중량 편차값을 가지고 있으며, 낮은 밀착력 값을 나타내고 있다. 즉, 비교예 5의 시편이 나타내는 낮은 밀착력은 부분적 탈리에 기인하는 것임을 짐작할 수 있다.

[113] 이상, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명을 상술하였지만, 전술한 실시예는 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되고, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

# 청구범위

[청구항 1] 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서,
상기 제1 표면 측의 제1 보호층;
상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및
상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고,
상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박.
(수학식 1)
결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)
(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직 계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박.
(수학식 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\Sigma\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/mm$^2$인 것을 특징으로 하는 전해동박.

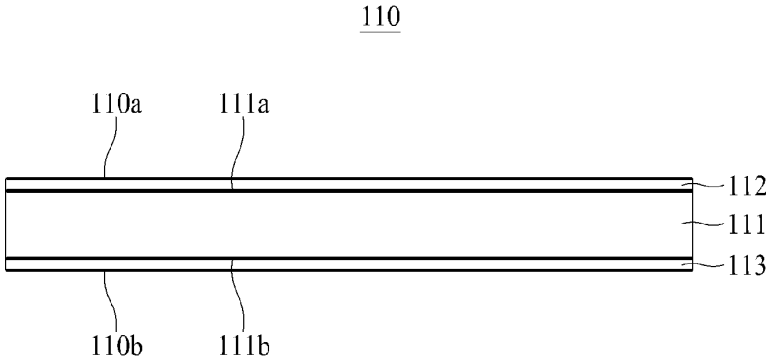
[청구항 5] 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계;
도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및
상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고,
상기 전기 도금 단계에서 전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 3~12ppm 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

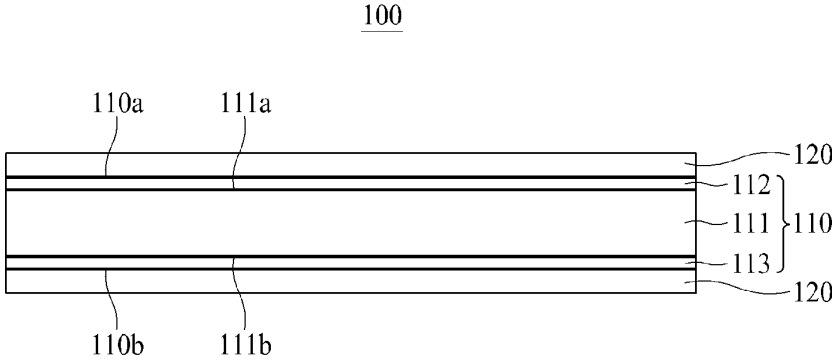
[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 질소 화합물은 DETA를 포함하고,
상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12 mg/L인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

[청구항 8] 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및
상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고,
상기 전해동박은,
상기 제1 표면 측의 제1 보호층;
상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및
상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며,
상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극.
(수학식 3)
결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)
(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

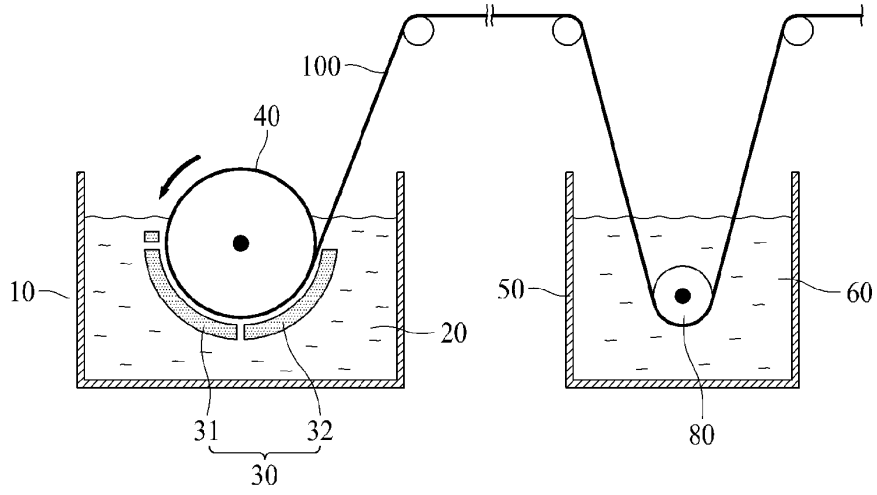
[도1]


110
110a
111a
112
111
113
110b
111b

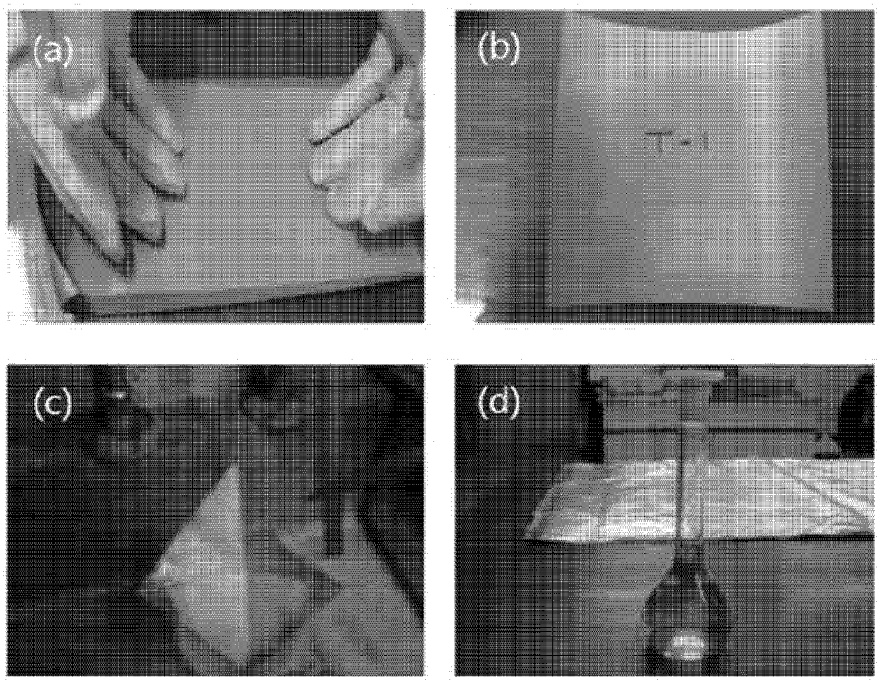
[도2]


100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

[도3]


100
40
10
20
50
60
31
32
30
80

[도4]



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

| | |
|---|---|
| Applicant: | Seung Min KIM |
| Appl. No.: | To be assigned |
| Conf. No.: | To be assigned |
| Filed: | Filed herewith |
| Title: | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| Art Unit: | To be assigned |
| Examiner: | To be assigned |
| Docket No.: | 0313221.00021 |

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT TRANSMITTAL LETTER**

Sir:

Submitted herewith is an Information Disclosure Statement for consideration in the above-identified application. In accordance with the provisions of 37 C.F.R. 1.56, 37 C.F.R. 1.97, and 37 C.F.R. 1.98, Applicants request that a citation and examination of the references cited on the enclosed SB08 form be made during the course of examination of the above-identified application for United States patent.

This Information Disclosure Statement is submitted as follows:

**Submission without Certification**

[X] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[ ] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by payment of the fee set forth in 37 CFR 1.17(p).

**Submission with Certification**

[ ] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[ ] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

[ ] After the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the fee set forth in 37 CFR 1.17(p) and the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

**Certification under 37 CFR 1.97(e)**

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

**Statement under 37 CFR 1.704(d)**

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby states that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a patent office in a counterpart foreign or international application or from the Office, and/or is a communication that was issued by a patent office in a counterpart foreign or international application or by the Office, and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than **thirty days** prior to the filing of the information disclosure statement.

[X] A copy of a Search Report from a corresponding foreign patent application is enclosed.

[ ] The Commissioner is hereby authorized to charge the amount of $ to cover the required fee to Deposit Account No. 02-1818.

[X] The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-1818.

Respectfully submitted,

K&L GATES LLP

BY /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58819
Customer No. 24573
Phone: (312) 578-5415

Dated: March 2, 2020

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT**
**( Not for submission under 37 CFR 1.99)**

| | |
|---|---|
| Application Number | |
| Filing Date | |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Art Unit | |
| Examiner Name | |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 20180083515 | KR | A | 2018-07-23 | KCF TECH CO LTD | | |
| | 2 | 20180054985 | KR | A | 2018-05-25 | KCF TECH CO LTD | | |
| | 3 | 20170053888 | KR | A | 2017-05-17 | LS MTRON LTD | | |

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| | Filing Date | |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | |
| | Examiner Name | |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 2005530926 | JP | A | 2005-10-13 | UNKNOWN | | |
| | 5 | 20180022208 | KR | A | 2018-03-06 | LS MTRON LTD | | |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T[5] |
|---|---|---|---|
| | 1 | International Search Report for related International Application No. PCT/KR2018/009801 report dated March 8, 2019; (7 pages) | |
| | 2 | Written Opinion for related International Application No. PCT/KR2018/009801 report dated March 8, 2019; (6 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | | Date Considered | |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| | Filing Date | |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | |
| | Examiner Name | |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2020-03-02 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
***H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i***
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 4/66; C25D 1/04; C25D 5/18; H01M 10/0525; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/583; C25D 3/38; C25D 5/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrolytic copper foil, Cr coating amount, surface roughness, coupling coefficient, texture coefficient, total carbon concentration, Co ion concentration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | KR 10-2017-0053888 A (LS MTRON LTD.) 17 May 2017<br>See paragraphs [0023]-[0060]; claims 1-15; and figures 1, 4, 5. | 1-8 |
| A | JP 2005-530926 A (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.) 13 October 2005<br>See paragraph [0030]; claim 1; and figure 1. | 1-8 |
| PX | KR 10-2018-0054985 A (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.) 25 May 2018<br>See paragraphs [0038]-[0096]; claims 1-12; tables 1, 2; and figure 1. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0083515 A (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.) 23 July 2018<br>See paragraphs [0035]-[0081]; claims 1-11; tables 1, 2; and figure 1. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0022208 A (LS MTRON LTD.) 06 March 2018<br>See paragraph [0046]; claims 1-11; tables 1, 2; and figure 1. | 1,3,4,8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 MARCH 2019 (08.03.2019) | **08 MARCH 2019 (08.03.2019)** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578 | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2017-0053888 A | 17/05/2017 | CN 106973570 A | 21/07/2017 |
| | | EP 3376574 A1 | 19/09/2018 |
| | | JP 2017-538858 A | 28/12/2017 |
| | | TW 201716595 A | 16/05/2017 |
| | | US 2018-0323438 A1 | 08/11/2018 |
| | | WO 2017-082542 A1 | 18/05/2017 |
| JP 2005-530926 A | 13/10/2005 | AT 387522 T | 15/03/2008 |
| | | AU 2002-321112 A1 | 06/01/2004 |
| | | AU 2002-321112 B2 | 03/07/2008 |
| | | AU 2003-212164 A1 | 06/01/2004 |
| | | BR 0215787 A | 01/03/2005 |
| | | BR 0215787 B1 | 03/12/2013 |
| | | CA 2490464 A1 | 31/12/2003 |
| | | CA 2490464 C | 02/09/2008 |
| | | CA 2503675 A1 | 31/12/2003 |
| | | CA 2503675 C | 08/11/2011 |
| | | DE 10228323 A1 | 29/01/2004 |
| | | DE 10228323 B4 | 09/06/2005 |
| | | DE 10262102 B4 | 22/06/2006 |
| | | DE 60225352 T2 | 12/06/2008 |
| | | DK 1516076 T3 | 23/06/2008 |
| | | EP 1516076 A1 | 23/03/2005 |
| | | EP 1516076 B1 | 27/02/2008 |
| | | EP 1826294 A1 | 29/08/2007 |
| | | ES 2301666 T3 | 01/07/2008 |
| | | HK 1075278 A1 | 30/05/2008 |
| | | KR 10-0890819 B1 | 06/04/2009 |
| | | KR 10-2005-0024394 A | 10/03/2005 |
| | | MX PA04011940 A | 31/03/2005 |
| | | PT 1516076 E | 11/03/2008 |
| | | US 2003-0234181 A1 | 25/12/2003 |
| | | US 2005-0205425 A1 | 22/09/2005 |
| | | WO 04-001100 A1 | 31/12/2003 |
| | | WO 04-001102 A1 | 31/12/2003 |
| | | ZA 200410368 B | 26/07/2006 |
| KR 10-2018-0054985 A | 25/05/2018 | CN 108075098 A | 25/05/2018 |
| | | JP 2018-080384 A | 24/05/2018 |
| | | TW 201819688 A | 01/06/2018 |
| KR 10-2018-0083515 A | 23/07/2018 | CN 108306022 A | 20/07/2018 |
| | | JP 2018-111882 A | 19/07/2018 |
| | | TW 201825285 A | 16/07/2018 |
| KR 10-2018-0022208 A | 06/03/2018 | CN 107768674 A | 06/03/2018 |
| | | EP 3288102 A1 | 28/02/2018 |
| | | JP 2018-031072 A | 01/03/2018 |
| | | TW 201807869 A | 01/03/2018 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| | | US 2018-0062180 A1 | 01/03/2018 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

특 허 협 력 조 약

# PCT

## 국 제 조 사 보 고 서
(PCT 제 18 조 및 PCT규칙 43 및 44)

| 출원인 또는 대리인의 서류참조기호<br>OP18KF005WO | 추가적인 조치 | 서식 PCT/ISA/220 및<br>아래 5.(해당하는경우) 참조 |
|---|---|---|
| 국제출원번호<br>**PCT/KR2018/009801** | 국제출원일 *(일/월/년)*<br>2018년 08월 24일 (24.08.2018) | (최) 우선일 *(일/월/년)*<br>2017년 09월 01일 (01.09.2017) |
| 출원인<br>케이씨에프테크놀로지스 주식회사 | | |

본 국제조사보고서는 본 국제조사기관에 의하여 작성되었으며 PCT 제18조의 규정에 따라 출원인에게 송부됩니다. 이 국제조사보고서의 사본은 국제사무국에 송부됩니다.

본 국제조사보고서는 총 **4** 매로 구성되어 있습니다.

☒ 본 보고서에서 인용된 각 선행기술 문헌의 사본도 첨부되어 있습니다.

1. **보고서의 기초**
   a. **언어**와 관련하여, 국제조사는 아래에 기초하여 수행되었습니다.
      ☒ 출원시의 언어로 된 국제출원
      ☐ 국제조사를 위해 _____ 로 번역되어 제출된 국제출원의 번역문(PCT규칙 12.3(a) 및 23.1(b))
   b. ☐ 본 국제조사보고서는 PCT규칙 91의 규정에 따라 당해 기관이 허가하였거나 또는 당해 기관에 통보된 **명백한 잘못의 정정**을 고려하여 작성되었습니다(PCT규칙 43.6의2(a)).
   c. ☐ 국제출원에 개시된 **핵산염기 및/또는 아미노산 서열**에 관하여는 제1기재란을 참조하십시오.
2. ☐ **일부 청구항은 조사할 수 없습니다**(제2기재란 참조).
3. ☐ **발명의 단일성이 결여되어 있습니다**(제3기재란 참조).
4. **발명의 명칭**과 관련하여,
   ☒ 출원인이 제출한 대로 승인합니다.
   ☐ 본 국제조사기관이 다음과 같이 발명의 명칭을 작성하였습니다:
5. **요약서**와 관련하여,
   ☒ 출원인이 제출한 대로 승인합니다.
   ☐ PCT규칙 38.2의 규정에 따라 본 기관이 제4기재란에 표시된 대로 요약서를 작성하였습니다. 출원인은 본 국제조사보고서의 발송일부터 1월 이내에 본 기관에 의견를 제출할 수 있습니다.
6. **도면**과 관련하여,
   a. 요약서와 함께 공개될 **도면**은 제 **1** 도이며
      ☒ 출원인이 제안하였습니다.
      ☐ 출원인이 도면의 번호를 제안하지 않았기 때문에 본 기관이 선택하였습니다.
      ☐ 본 도면이 발명의 특징을 더 잘 나타내고 있기 때문에 본 기관이 선택하였습니다.
   b. ☐ 요약서와 함께 공개될 도면이 없습니다.

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/66; C25D 1/04; C25D 5/18; H01M 10/0525; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/583; C25D 3/38; C25D 5/48

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해동박, Cr 부착량, 표면 조도, 결합 계수, 집합조직 계수, 전체 카본 농도, Co 이온 농도

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | KR 10-2017-0053888 A (엘에스엠트론 주식회사) 2017.05.17<br>단락 [0023]-[0060]; 청구항 1-15; 및 도 1, 4, 5 참조. | 1-8 |
| A | JP 2005-530926 A (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.) 2005.10.13<br>단락 [0030]; 청구항 1; 및 도 1 참조. | 1-8 |
| PX | KR 10-2018-0054985 A (케이씨에프테크놀로지스 주식회사) 2018.05.25<br>단락 [0038]-[0096]; 청구항 1-12; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0083515 A (케이씨에프테크놀로지스 주식회사) 2018.07.23<br>단락 [0035]-[0081]; 청구항 1-11; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0022208 A (엘에스엠트론 주식회사) 2018.03.06<br>단락 [0046]; 청구항 1-11; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1,3,4,8 |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2019년 03월 08일 (08.03.2019) | 2019년 03월 08일 (08.03.2019) |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371


서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

**국 제 조 사 보 고 서**
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2017-0053888 A | 2017/05/17 | CN 106973570 A | 2017/07/21 |
| | | EP 3376574 A1 | 2018/09/19 |
| | | JP 2017-538858 A | 2017/12/28 |
| | | TW 201716595 A | 2017/05/16 |
| | | US 2018-0323438 A1 | 2018/11/08 |
| | | WO 2017-082542 A1 | 2017/05/18 |
| JP 2005-530926 A | 2005/10/13 | AT 387522 T | 2008/03/15 |
| | | AU 2002-321112 A1 | 2004/01/06 |
| | | AU 2002-321112 B2 | 2008/07/03 |
| | | AU 2003-212164 A1 | 2004/01/06 |
| | | BR 0215787 A | 2005/03/01 |
| | | BR 0215787 B1 | 2013/12/03 |
| | | CA 2490464 A1 | 2003/12/31 |
| | | CA 2490464 C | 2008/09/02 |
| | | CA 2503675 A1 | 2003/12/31 |
| | | CA 2503675 C | 2011/11/08 |
| | | DE 10228323 A1 | 2004/01/29 |
| | | DE 10228323 B4 | 2005/06/09 |
| | | DE 10262102 B4 | 2006/06/22 |
| | | DE 60225352 T2 | 2008/06/12 |
| | | DK 1516076 T3 | 2008/06/23 |
| | | EP 1516076 A1 | 2005/03/23 |
| | | EP 1516076 B1 | 2008/02/27 |
| | | EP 1826294 A1 | 2007/08/29 |
| | | ES 2301666 T3 | 2008/07/01 |
| | | HK 1075278 A1 | 2008/05/30 |
| | | KR 10-0890819 B1 | 2009/04/06 |
| | | KR 10-2005-0024394 A | 2005/03/10 |
| | | MX PA04011940 A | 2005/03/31 |
| | | PT 1516076 E | 2008/03/11 |
| | | US 2003-0234181 A1 | 2003/12/25 |
| | | US 2005-0205425 A1 | 2005/09/22 |
| | | WO 04-001100 A1 | 2003/12/31 |
| | | WO 04-001102 A1 | 2003/12/31 |
| | | ZA 200410368 B | 2006/07/26 |
| KR 10-2018-0054985 A | 2018/05/25 | CN 108075098 A | 2018/05/25 |
| | | JP 2018-080384 A | 2018/05/24 |
| | | TW 201819688 A | 2018/06/01 |
| KR 10-2018-0083515 A | 2018/07/23 | CN 108306022 A | 2018/07/20 |
| | | JP 2018-111882 A | 2018/07/19 |
| | | TW 201825285 A | 2018/07/16 |
| KR 10-2018-0022208 A | 2018/03/06 | CN 107768674 A | 2018/03/06 |
| | | EP 3288102 A1 | 2018/02/28 |
| | | JP 2018-031072 A | 2018/03/01 |
| | | TW 201807869 A | 2018/03/01 |

**국 제 조 사 보 고 서**
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| | | US 2018-0062180 A1 | 2018/03/01 |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

# 특허협력조약

발신: 국제조사기관

수신:
특허법인 천문

대한민국 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩)

# PCT

## 국제조사기관의 견해서

(PCT규칙 43의2.1)

| | |
|---|---|
| 발송일 *(일/월/년)* | 2019년 03월 08일 (08.03.2019) |
| 출원인 또는 대리인의 서류참조기호<br>OP18KF005WO | **추가적인 조치**<br>아래 2를 참조 |

| 국제출원번호 | 국제출원일 *(일/월/년)* | 우선일 *(일/월/년)* |
|---|---|---|
| **PCT/KR2018/009801** | 2018년 08월 24일 (24.08.2018) | 2017년 09월 01일 (01.09.2017) |

국제특허분류(IPC)
***H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i***

출원인
케이씨에프테크놀로지스 주식회사

1. 본 견해서는 다음 기재란에 관한 내용을 포함합니다.
   - ☒ 제1기재란 견해서의 기초
   - ☐ 제2기재란 우선권
   - ☐ 제3기재란 신규성, 진보성 및 산업상이용가능성에 관한 견해 부작성
   - ☐ 제4기재란 발명의 단일성 결여
   - ☒ 제5기재란 신규성, 진보성 또는 산업상이용가능성에 관한 견해(PCT규칙 43의2.1(a)(i)), 이를 뒷받침하는 인용문헌 및 설명
   - ☒ 제6기재란 특이 인용문헌
   - ☐ 제7기재란 국제출원의 흠결
   - ☒ 제8기재란 국제출원에 관한 의견

2. **추가적인 조치**

국제예비심사가 청구되면, 본 견해서는 국제예비심사기관("IPEA")의 견해서로 간주될 것입니다. 다만, 출원인이 본 기관 이외의 기관을 IPEA로 선택하고, 그 선택된 IPEA가 PCT규칙 66.1의2(b)에 따라 본 국제조사기관의 견해서가 위와 같이 간주되지 않을 것임을 국제사무국에 통보한 경우에는 그러하지 않습니다.

본 견해서가 상기와 같이 IPEA의 견해서로 간주되는 경우, 출원인은 서식 PCT/ISA/220의 발송일로부터 3월 또는 우선일부터 22월 중 늦게 만료되는 날 이전에 의견서 및 보정서(해당하는 경우)를 IPEA에 제출할 수 있습니다.

다른 선택사항에 대하여는 서식 PCT/ISA/220에 대한 안내문을 참조하십시오.

| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 | 본 견해서의 완료일 | 심사관 |
|---|---|---|
| 대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스번호 +82-42-481-8578 | 2019년 03월 08일 (08.03.2019) | 권용경<br>전화번호 +82-42-481-3371 |

서식 PCT/ISA/237 (표지) (2015년 1월)

국제조사기관의 견해서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**제1기재란 본 견해서의 기초**

1. **언어**와 관련하여, 본 견해서는 아래에 기초하여 작성되었습니다.

☒ 출원시의 언어로 된 국제출원

☐ 국제조사를 위하여 _____ 로 번역되어 제출된 국제출원의 번역문
(PCT규칙 12.3(a) 및 23.1(b))

2. ☐ 본 견해서는 PCT규칙 91에 따라 당해 기관이 허가하였거나 당해 기관에 통보된 **명백한 잘못의 정정**을 고려하여 작성되었습니다(PCT규칙 43의2.1(a)).

3. ☐ 국제출원에 개시된 핵산염기 및/또는 아미노산 서열과 관련하여, 본 견해서는 아래에 기초하여 작성되었습니다.

a. ☐ 아래의 형태로 출원시 국제출원의 일부를 구성하는 서열목록

☐ 부록 C/ST.25 텍스트 파일

☐ 서면 혹은 이미지 파일

b. ☐ PCT 규칙 13의3.1(a)에 따라 국제출원과 함께 국제조사만을 목적으로 부록 C/ST.25 텍스트 파일의 형태로 제출된 서열목록

c. ☐ 국제조사만을 목적으로 국제출원일 이후에 아래 형태로 제출된 서열목록

☐ 부록 C/ST.25 텍스트 파일 (규칙 13의3.1(a))

☐ 서면 혹은 이미지 파일 (규칙 13의3.1(b) 및 시행세칙 713)

4. ☐ 추가로 서열목록에 대하여 하나 이상의 버전이나 사본이 제출된 경우, 후속 버전 또는 추가된 사본에 기재되어 있는 정보가 출원시 출원의 일부를 구성하는 정보와 동일하거나 또는 출원시의 개시범위를 벗어나지 않는다는 진술서가 제출되었습니다.

5. 추가 의견:

국제조사기관의 견해서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**제5기재란 신규성, 진보성 또는 산업상이용가능성에 관한 견해(PCT규칙 43의2.1(a)(i)), 이를 뒷받침하는 인용문헌 및 설명**

1. 견해

| | | | |
|---|---|---|---|
| 신규성 (N) | 청구항 | 1-8 | 있음 |
| | 청구항 | 없음 | 없음 |
| 진보성 (IS) | 청구항 | 1-8 | 있음 |
| | 청구항 | 없음 | 없음 |
| 산업상 이용가능성 (IA) | 청구항 | 1-8 | 있음 |
| | 청구항 | 없음 | 없음 |

2. 인용문헌 및 설명:

참고한 인용문헌은 다음과 같습니다.
D1: KR 10-2017-0053888 A (엘에스엠트론 주식회사) 2017.05.17
D2: JP 2005-530926 A (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.) 2005.10.13

## 1. 신규성 및 진보성

### 1.1. 청구항 제1-4 및 8항

청구항 제1 및 8항은 전해동박의 제1 표면 또는 제2 표면에서 수학식 1 및 3으로 정의되는 결합계수가 1.5-9.4인 점에서 인용문헌 D1 및 D2와 차이가 있고, 상기 결합계수는 전해동박의 전기 도금 단계의 조건에 영향을 받는 것임을 고려하면 상기 인용문헌들을 고려해보아도 통상의 기술자에게 자명하지 않습니다. 따라서 청구항 제1항은 PCT 제33조(2) 및 제33조(3)에 따른 신규성 및 진보성이 있습니다.

청구항 제2-4항도 동일한 이유로, PCT 제33조(2) 및 제33조(3)에 따른 신규성 및 진보성이 있습니다.

### 1.2. 청구항 제5-7항

청구항 제5항은 전기 도금 단계에서 전체 카본 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 점에서 인용문헌 D1 및 D2와 차이가 있고, 이는 제조되는 전해동박의 표면 특성을 제어하여 전해동박이 음극재와 높은 밀착력을 갖고, 낮은 전기적 저항을 갖게 하는 점에서 상기 인용문헌들을 고려해보아도 통상의 기술자에게 자명하지 않습니다. 따라서 청구항 제5항은 PCT 제33조(2) 및 제33조(3)에 따른 신규성 및 진보성이 있습니다.

청구항 제6 및 7항도 동일한 이유로, PCT 제33조(2) 및 제33조(3)에 따른 신규성 및 진보성이 있습니다.

## 2. 산업상 이용 가능성

추가 기재란에 계속

국제조사기관의 견해서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**제6기재란 특이 인용문헌**

1. 특이 공개문헌 (PCT규칙 43의2.1 및 70.10)

| | 출원번호<br>특허번호 | 공개일<br>*(일/월/년)* | 출원일<br>*(일/월/년)* | 우선일(유효한 우선권주장)<br>*(일/월/년)* |
|---|---|---|---|---|
| PX | KR 10-2016-<br>0151713 | 25/05/2018 | 15/11/2016 | 없음 |
| PX | KR 10-2017-<br>0005857 | 23/07/2018 | 13/01/2017 | 없음 |
| PX | KR 10-2016-0107230 | 06/03/2018 | 23/08/2016 | 없음 |

특허출원 1) KR 10-2016-0151713(공개특허 KR 10-2018-0054985 A), 2) KR 10-2017-0005857(공개특허 KR 10-2018-0083515 A) 및 3) KR 10-2016-0107230(공개특허 KR 10-2018-0022208 A)은 PCT 규칙 64.3의 관점에서 선행기술을 구성하지 아니하지만, 상기 문헌 1)은 청구항 제1, 2, 4 및 8항의 모든 기술적 특징들을 포함하고 있고, 해당 기술 분야의 통상의 기술자가 이 문헌으로부터 청구항 제3항의 기술적 특징을 도출하는 것은 자명합니다. 또한 상기 문헌 2)로부터 통상의 기술자가 청구항 제1-4 및 8항의 기술적 특징들을 도출하는 것은 자명하고, 상기 문헌 3)은 청구항 1, 4 및 8항의 모든 기술적 특징들을 포함하고 있고, 해당 기술 분야의 통상의 기술자가 이 문헌으로부터 청구항 제3항의 기술적 특징을 도출하는 것은 자명합니다. 따라서 본 출원의 우선권주장이 유효하지 않은 경우, 이 문헌들은 청구항 제1-4 및 8항의 신규성 및 진보성을 판단하는데 이용될 수 있습니다.

2. 비서면에 의한 개시 (PCT규칙 43의2.1 및 70.9)

| 비서면에 의한 개시의 종류 | 비서면에 의한 개시일<br>*(일/월/년)* | 비서면에 의한 개시를 언급하고 있는 서면의 개시일<br>*(일/월/년)* |
|---|---|---|

국제조사기관의 견해서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**제8기재란 국제출원에 관한 의견**

청구범위, 발명의설명 및 도면의 명료성에 관하여 또는 청구범위가 발명의설명에 의하여 충분히 뒷받침되고 있는지에 관하여 다음과 같은 의견을 제시합니다.

청구항 제1 및 8항의 "Rp" 및 청구항 제2항의 "I(hkl)", "Io(hkl)", 및 "n"은 정의되지 않아, 청구항 제1, 2 및 8항은 보호를 받고자 하는 사항이 무엇인지 명확히 정의되어 있지 않다는 점에서 PCT 제6조의 요건을 충족시키지 않습니다.

[*참조: 본 국제 조사기관은 명세서 단락 [0034]를 참고하여, 제1 및 8항의 "Rp"는 "최고 피크 높이"로 간주하고, 명세서 단락 [0046]을 참고하여, 청구항 제2항의 "I(hkl)"은 "시편의 (hkl) 결정면의 XRD 회절 강도", "Io(hkl)"은 "JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)에 규정된 표준 구리 분말의 (hkl) 결정 표면의 회절 강도", 및 "n"은 "특정 범위의 회절각(2Θ) 내에서 회절 피크의 수"로 간주하여 국제조사 및 견해제시를 하였습니다.]

청구항 제7항에 기재된 "DETA"는 어떠한 화합물을 지칭하는 약자인지 정의되어 있지 않아, 보호를 받고자 하는 사항이 무엇인지 명확히 정의되어 있지 않다는 점에서 PCT 제6조의 요건을 충족시키지 않습니다.

[*참조: 본 국제 조사기관은 명세서 단락 [0066]를 참고하여, 제7항의 "DETA"는 "디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine; DETA)"로 간주하고 국제조사 및 견해제시를 하였습니다.]

국제조사기관의 견해서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

추가 기재란

**이전 기재란의 공간이 충분하지 아니**한 경우.
제5 기재란의 연속

청구항 제1-8항에 기재된 발명은 PCT 제33조(4)에 따라 산업상 이용 가능합니다.

서식 PCT/ISA/237 (추가 기재란) (2015년 1월)

Espacenet

## Bibliographic data: KR20180022208 (A) — 2018-03-06

# Electrolytic Copper Foil Electrode Comprising The Same Secondary Battery Comprising The Same and Method for Manufacturing The Same

**Inventor(s):** KIM SEUNG MIN [KR] ± (김승민)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD [KR] ± (엘에스엠트론 주식회사)

**Classification:** - international: ***C25D21/06; C25D3/38; C25D5/48; C25D7/06; H01M10/0525; H01M10/42; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/66***

- cooperative: **C25D1/00 (EP, US)**; **C25D1/04 (EP, US)**; **C25D3/38 (EP, US)**; **C25D5/04 (US)**; **C25D7/00 (US)**; **H01M10/0525 (EP, CN, US)**; **H01M4/0407 (EP, US)**; **H01M4/0438 (EP, US)**; **H01M4/0452 (US)**; **H01M4/134 (CN)**; **H01M4/38 (CN)**; **H01M4/386 (EP, US)**; **H01M4/628 (US)**; **H01M4/661 (US)**; **H01M4/667 (EP, CN, US)**; Y10T428/12431 (US); Y10T428/12438 (US)

**Application number:** KR20160107230 20160823 Global Dossier

**Priority number(s):** KR20160107230 20160823

**Also published as:** CN107768674 (A) EP3288102 (A1) JP2018031072 (A) JP6505169 (B2) TW201807869 (A) more

**Abstract of KR20180022208 (A)**

Disclosed are an electrolytic copper foil enabling production of secondary batteries with high capacity retention rate, an electrode including the same, a secondary battery including the same, and a method for producing the same. To this end, the electrolytic copper foil having a first side and a second side on an opposite side of the first side comprises: a copper layer including a mat surface facing the first side and a shiny surface facing the second side; and a first protective layer on the mat surface of the copper layer. The first protective layer contains chromium (Cr), and the first side of the electrolytic copper foil has an adhesion factor of 1.5 to 16.3.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0022208
(43) 공개일자 2018년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 21/06* (2006.01)
*C25D 3/38* (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
*C25D 7/06* (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
*H01M 10/42* (2014.01) *H01M 4/13* (2010.01)
*H01M 4/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 21/06* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0107230
(22) 출원일자 2016년08월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**엘에스엠트론 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)
(72) 발명자
**김승민**
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호(양산동, 세마이편한세상아파트)
(74) 대리인
**특허법인천문**

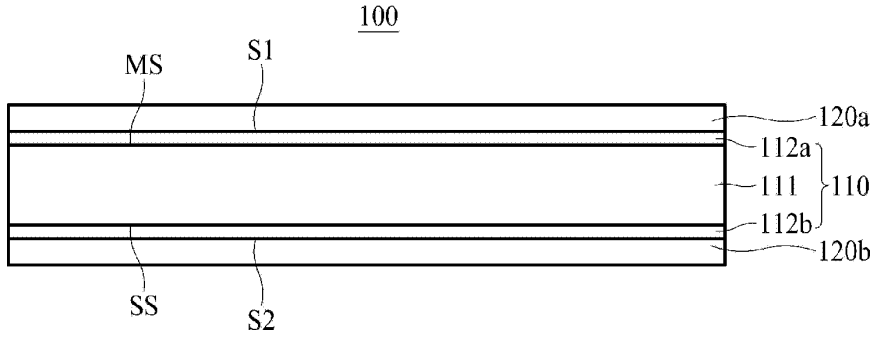
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법**

(57) 요 약

높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법이 개시된다. 제1 면 및 그 반대편의 제2 면을 갖는 본 발명의 전해동박은 상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 및 상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고, 상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 전해동박의 제1 면은 1.5 내지 16.3의 부착지수(Adhesion Factor)를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
***C25D 3/38*** (2013.01)
***C25D 5/48*** (2013.01)
***C25D 7/0614*** (2013.01)
***H01M 10/0525*** (2013.01)
***H01M 10/4235*** (2013.01)
***H01M 4/13*** (2013.01)
***H01M 4/36*** (2013.01)
***H01M 4/667*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 포함하는 이차전지용 전해동박에 있어서,

상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층; 및

상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고,

상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며,

상기 제1 면은 아래의 식 1에 의해 정의되는 부착지수(Adhesion Factor)가 1.5 내지 16.3이고,

식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

- 여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(Peak Count)(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬(Cr) 전착량($mg/m^2$)이며, $R_{max}$는 최대표면조도($\mu m$)임 -

상기 제1 면의 Pc는 5 내지 110개이고,

상기 제1 면의 $DA_{Cr}$은 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$이며,

상기 제1 면의 $R_{max}$는 0.4 내지 3.5 $\mu m$인 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리층의 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 더 포함하고,

상기 제2 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며,

상기 제2 면은 1.5 내지 16.3의 부착지수를 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 면의 Pc는 5 내지 110개이고,

상기 제2 면의 $DA_{Cr}$은 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$이며,

상기 제2 면의 $R_{max}$는 0.4 내지 3.5 $\mu m$인 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상온에서 21 내지 63 $kgf/mm^2$의 항복강도를 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상온에서 3% 이상의 연신율을 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박.

**청구항 6**

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 포함하는 전해동박; 및

상기 전해동박의 상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되,

상기 전해동박은,

상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 및

상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고,

상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며,

상기 전해동박의 상기 제1 면은 아래의 식 1에 의해 정의되는 부착지수가 1.5 내지 16.3인 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극:

식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(Peak Count)(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬(Cr) 전착량($mg/m^2$)이며, $R_{max}$는 최대표면조도($\mu m$)임.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 제1 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 제1 활물질층은 Si를 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 9**

제6항에 있어서,

상기 전해동박은 상기 구리층의 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 더 포함하고,

상기 이차전지용 전극은 상기 제2 보호층 상의 제2 활물질층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 10**

양극(cathode);

상기 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 구성된 음극(anode);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지.

**청구항 11**

70 내지 90 g/L의 구리 이온 및 50 내지 150 g/L의 황산을 포함하는 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 구리층을 형성시키는 단계; 및

상기 구리층 상에 보호층을 형성시키는 단계를 포함하되,

상기 구리층 형성 단계는,

구리 와이어를 열처리하는 단계;

상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계;

상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입함으로써 상기 전해액을 준비하는 단계;

상기 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 $A/dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및

상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 31 내지 45 $m^3/hr$의 유량으로 수행하는 단계를 포함하고,

상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)은 0.25 g/L 이하로 유지되고 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지되며,

상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 구리 와이어는 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리되는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 전기 도금이 수행될 때 은(Ag)이 상기 전해액으로 유입되어 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 상기 전해액은 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 구리층 형성 단계는, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서,

상기 방청액 내 구리(Cu)의 농도는 0.1 g/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 16**

제11항에 있어서,

상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 및 디오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 유기 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

이차전지용 전해동박의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장하였다가 전기가 필요할 때 상기 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시킴으로써 전기를 발생시키는 에너지 변환 기기의 일종으로서, 재충전이 가능하다는 점에서 "충전식 전지(rechargeable battery)"로도 지칭된다.

[0003] 1회용의 일차전지에 비해 경제적으로 그리고 환경적으로 이점을 갖고 있는 이차전지로는 납 축전지, 니켈카드뮴 이차전지, 니켈수소 이차전지, 리튬 이차전지 등이 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 다른 이차전지들에 비해 크기 및 중량 대비 상대적으로 많은 에너지를 저장할 수 있다. 따라서, 휴대성 및 이동성이 중요한 정보통신기기 분야의 경우 리튬 이차전지가 선호되고 있으며, 하이브리드 자동차 및 전기 자동차의 에너지 저장 장치로도 그 응용 범위가 확대되고 있다.

[0005] 리튬 이차전지는 충전과 방전을 하나의 주기로 하여 반복적으로 사용된다. 완전히 충전된 리튬 이차전지로 어떤 기기를 가동시킬 때, 상기 기기의 가동 시간을 늘리기 위해서는 상기 리튬 이온 이차전지가 높은 충전/방전 용량을 가져야 한다. 따라서, 리튬 이차전지의 충전/방전 용량에 대한 수요자의 나날이 높아지는 기대치(needs)를 만족시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

[0006] 한편, 이차전지가 충분히 높은 충전/방전 용량을 갖고 있다고 하더라도 충전/방전 사이클이 반복됨에 따라 이차전지의 충전/방전 용량이 급격히 감소한다면(즉, 용량 유지율이 낮다면 또는 수명이 짧다면), 소비자는 이차전지를 빈번하게 교체할 필요가 있을 것이고, 그로 인해 소비자 불편 및 자원 낭비가 초래될 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해동박을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명

으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0013] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 포함하는 이차전지용 전해동박으로서, 상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층; 및 상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고, 상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 제1 면은 아래의 식 1에 의해 정의되는 부착지수(Adhesion Factor)가 1.5 내지 16.3인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전해동박이 제공된다.

[0014] 식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

[0015] 여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(Peak Count)(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬(Cr) 전착량($mg/m^2$)이며, 상기 $R_{max}$는 최대표면조도($\mu m$)이다.

[0016] 상기 제1 면의 Pc는 5 내지 110개일 수 이고, 상기 제1 면의 $DA_{Cr}$은 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$이며, 상기 제1 면의 $R_{max}$는 0.4 내지 3.5 $\mu m$이다.

[0017] 상기 구리층의 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 더 포함할 수있고, 상기 제2 보호층은 크롬(Cr)을 포함할 수 있으며, 상기 제2 면은 1.5 내지 16.3의 부착지수를 가질 수 있다.

[0018] 상기 제2 면의 Pc는 5 내지 110개일 수 있고, 상기 제2 면의 $DA_{Cr}$은 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$일 수 있으며, 상기 제2 면의 $R_{max}$는 0.4 내지 3.5 $\mu m$일 수 있다.

[0019] 본 발명의 이차전지용 전해동박은 상온에서 21 내지 63 $kgf/mm^2$의 항복강도를 가질 수 있다.

[0020] 본 발명의 이차전지용 전해동박은 상온에서 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 포함하는 전해동박; 및 상기 전해동박의 상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되, 상기 전해동박은, 상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 및 상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고, 상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 전해동박의 상기 제1 면은 아래의 식 1에 의해 정의되는 부착지수가 1.5 내지 16.3인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0022] 식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

[0023] 여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(Peak Count)(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬(Cr) 전착량($mg/m^2$)이며, 상기 $R_{max}$는 최대표면조도($\mu m$)이다.

[0024] 상기 제1 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 제1 활물질층은 Si를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 전해동박은 상기 구리층의 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 더 포함하고, 상기 이차전지용 전극은 상기 제2 보호층 상의 제2 활물질층을 더 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 양극(cathode); 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되, 상기 음극은, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 포함하는 전해동박; 및 상기 전해동박의 상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은, 상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 및 상기 구리층의 상기 매트면 상의 제1 보호층을 포함하고, 상기 제1 보호층은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 전해동박의 상기 제1 면은 아래의 식 1에 의해 정의되는 부착지수가 1.5 내지 16.3인 것을 특징으로 하는, 이차전지가 제공된다.

[0028] 식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

[0029] 여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(Peak Count)(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬(Cr) 전착량($mg/m^2$)이며, 상기 $R_{max}$는 최대표면조도($\mu m$)이다.

[0030] 상기 제1 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 제1 활물질층은 Si를 포함할 수 있다.

[0032] 상기 전해동박은 상기 구리층의 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 더 포함하고, 상기 음극은 상기 제2 보호층 상의 제2 활물질층을 더 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 70 내지 90 g/L의 구리 이온 및 50 내지 150 g/L의 황산을 포함하는 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 구리층을 형성시키는 단계; 및 상기 구리층 상에 보호층을 형성시키는 단계를 포함하되, 상기 구리층 형성 단계는, 구리 와이어를 열처리하는 단계; 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계; 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입함으로써 상기 전해액을 준비하는 단계; 상기 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 $A/dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및 상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 31 내지 45 $m^3/hr$의 유량으로 수행하는 단계를 포함하고, 상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)은 0.25 g/L 이하로 유지되고 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지되며, 상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전해동박의 제조방법이 제공된다.

[0034] 상기 구리 와이어는 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리될 수 있다.

[0035] 상기 전기 도금이 수행될 때 은(Ag)이 상기 전해액으로 유입되어 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 상기 전해액은 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 구리층 형성 단계는, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0037] 상기 방청액 내 구리(Cu)의 농도는 0.1 g/L 이하로 유지될 수 있다.

[0038] 상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 및 티오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 유기 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0039] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리 범위를 제한하지 않는다.

## 발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하면, 충방전 사이클의 반복에도 불구하고 높은 충전/방전 용량을 오랫동안 유지할 수 있는 장수명의 이차전지가 제조될 수 있다. 따라서, 이차전지의 빈번한 교체로 인한 전자제품 소비자의 불편 및 자원 낭비를 최소화할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0041] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 2는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일을 예시한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0043] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0044] 리튬 이온 이차전지는, 양극(cathode), 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0046] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 제1 면(S1)과 그 반대편의 제2 면(S2)을 갖는 전해동박(110), 상기 제1 면(S1) 상의 제1 활물질층(120a), 및 상기 제2 면(S2) 상의 제2 활물질층(120b)을 포함한다. 도 1은 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 모두 위에 활물질층들(120a, 120b)이 각각 형성된 예를 보여주고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 이차전지용 전극(100)은 활물질층으로서 상기 제1 활물질층(120a)만을 포함할 수도 있다.

[0047] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 전해동박이 사용되는 것이 일반적이다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 리튬 이차전지의 음극으로 사용되고, 상기 전해동박(110)는 음극 집전체로서 기능하며, 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은 음극 활물질을 포함한다.

[0049] 도 1에 예시된 바와 같이, 이차전지의 음극 집전체로서 기능하는 본 발명의 전해동박(110)은 매트면(matte surface)(MS) 및 샤이니면(shiny surface)(SS)을 포함하는 구리층(111), 상기 구리층(111)의 상기 매트면(MS) 상의 제1 보호층(112a), 및 상기 구리층(111)의 상기 샤이니면(SS) 상의 제2 보호층(112b)을 포함한다.

[0050] 상기 매트면(MS)은 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)을 향하는 구리층(111)의 면이고, 상기 샤이니면(SS)은 상기 전해동박(110)의 제2 면(S2)을 향하는 구리층(111)의 면이다.

[0051] 본 발명의 구리층(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있는데, 상기 샤이니면(SS)은 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 접촉하였던 면을 지칭하고, 상기 매트면(MS)은 상기 샤이니면(SS)의 반대 편 면을 지칭한다.

[0052] 샤이니면(SS)이 매트면(MS)에 비해 더 낮은 조도를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며 샤이니면(SS)의 조도가 매트면(MS)의 조도와 동일하거나 더 높을 수도 있다. 여기서, 샤이니면(SS)과 매트면(MS)의 조도는 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_z$)를 의미한다.

[0053] 상기 제1 및 제2 보호층들(112a, 112b)은 상기 구리층(111)의 부식을 방지하고, 내열성을 향상시키며, 상기 구리층(111)과 활물질층들(120a, 120b) 사이의 접착 강도를 높여 이차 전지의 충방전 효율 저하를 억제시키기 위한 것으로서, 크롬(Cr)을 포함한다.

[0054] 도 1은 상기 구리층(111)의 매트면(MS) 및 샤이니면(SS) 모두 위에 보호층들(112a, 112b)이 각각 형성된 예를 보여주고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 전해동박(110)은 보호층으로서 상기 제1 보호층(112a)만을 포함할 수도 있다.

[0055] 본 발명의 이차전지용 전해동박(110)은 상온(25±15 ℃)에서 21 내지 63 $kgf/mm^2$의 항복강도를 가질 수 있다. 전해동박(110)의 항복강도가 21 $kgf/mm^2$ 미만이면, 전극(100) 및 이차전지 제조 과정에서 가해지는 힘에 의해 주름이 발생할 위험이 있다. 반면, 전해동박(110)의 항복강도가 63 $kgf/mm^2$를 초과하면, 이차전지 제조 공정의 작업성이 저하된다.

[0056] 본 발명의 이차전지용 전해동박(110)은 상온(25±15 ℃)에서 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다. 전해동박(110)의 연신율이 3% 미만이면, 전극(100) 및 이차전지 제조 과정에서 가해지는 힘에 의해 전해동박(110)이 늘어나지 못하고 찢어질 위험이 커진다.

[0057] 본 발명의 전해동박(110)은 3 내지 20 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0058] 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함한다.

[0059] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, 상기 활물질층(120a, 120b)은 Si를 소정량 포함한 혼합물일 수 있다.

[0060] 한편, 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(120a, 120b)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 상기 활물질층(120a, 120b)과 상기 전해동박(110)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 따라서, 이차전극이 일정 수준 이상의 용량 유지율 및 수명을 확보하기 위해서는(즉, 이차전지의 충방전 효율 저하를 억제하기 위해서는), 상기 전해동박(110)이 상기 활물질에 대하여 우수한 코팅성을 가짐으로써 상기 전해동박(110)와 활물질층(120a, 120b) 사이의 접착 강도가 높아야 한다.

[0061] 일반적으로, 상기 전해동박(110)의 10점 평균조도($R_z$) 제어를 통해 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 접착 강도를 향상시킬 수 있다고 알려져 있다. 그러나, 실제로는, 10점 평균조도($R_z$)가 적절히 조정된(예를 들어, 2㎛ 이하로 조정된) 전해동박(110)이 스펙에서 요구되는 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 간의 접착력을 반드시 만족시키지는 아니며, 따라서, 업계에서 요구되는 90% 이상의 이차전지 용량 유지율을 담보할 수 있는 것은 아니다.

[0062] 특히, 이차전지의 고용량화를 위하여 상기 활물질층(120a, 120b)이 Si를 포함할 경우 전해동박(110)의 10점 평균조도($R_z$)와 이차전지의 용량 유지율 사이의 연관성이 더욱 낮은 것으로 드러났다.

[0063] 본 발명에 의하면, 90% 이상의 이차전지 용량 유지율을 담보할 수 있을 정도로 충분히 큰 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 접착력을 확보함에 있어서, 전해동박(110) 표면의 (i) 피크수(Peak Count: Pc)(개), (ii) 크롬(Cr) 전착량($DA_{Cr}$)($mg/m^2$), 및 (iii) 최대표면조도($R_{max}$)(㎛)가 중요한 인자들임이 확인되었다.

[0064] 상기 피크수(Pc)는 상기 최대표면조도($R_{max}$)와 함께 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 물리적 결합력에 영향을 미친다. 이하에서는, 도 2를 참조하여 피크수(Pc)를 설명한다.

[0065] 본 발명에서 "피크수(Pc)"는 제1 면(S1) 중 임의의 3개 지점들의 피크수(Pc)를 측정하고 그 측정값들의 평균값을 산출함으로써 얻어질 수 있다. 상기 지점들 각각의 피크수(Pc)는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들($P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$)의 개수이다. 이때, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5㎛의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재한다. 만약, 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는다면, 상기 이웃하는 피크들 모두가 피크수(Pc)의 측정에 이용되는 "유효 피크"가 될 수는 없으며, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시된다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 피크수(Pc)는 5 내지 110 개(counts)이다.

[0067] 상기 피크수(Pc)가 5개 미만인 경우 음극 활물질와 접촉할 수 있는 전해동박(110)의 활성 비표면적이 너무 적어 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이에 충분한 밀착력이 확보될 수 없다. 반면, 피크수(Pc)가 110개를 초과하는 경우에는, 너무 많은 표면 요철들로 인해 음극 활물질의 코팅 균일성이 저하되고, 이로 인해 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0068] 상기 크롬 전착량($DA_{Cr}$)은 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 화학적 결합력에 영향을 미치는 인자로서, 전해동박(110)의 제1 면(S1)을 묽은 질산(30 wt.%)으로 녹여 얻어진 액을 AAS(Atomic Absorption Spectrometry) 분석함으로써 측정된다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 크롬 전착량($DA_{Cr}$)은 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$이다.

[0070] 상기 크롬 전착량($DA_{Cr}$)이 0.5 $mg/m^2$ 미만인 경우 전해동박(110)의 제1 면(S1)이 산화되어 전해동박(110)과 제1

활물질층(120a) 사이에 충분한 밀착력이 확보될 수 없다. 반면, 크롬 전착량($DA_{Cr}$)이 3.8 $mg/m^2$를 초과하는 경우에는, 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 소수성 특성이 증가하여 음극 활물질과의 화학적 친화도가 떨어지게 되고, 이로 인해 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0071] 상기 최대표면조도($R_{max}$)는 상기 피크수(Pc)와 함께 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 물리적 결합력에 영향을 미치는 인자로서, JIS B 0601-1994 규격에 따라 측정된다(측정 길이: 4 ㎜).

[0072] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 최대표면조도($R_{max}$)는 0.4 내지 3.5 ㎛이다.

[0073] 상기 최대표면조도($R_{max}$)가 0.4 ㎛ 미만인 경우 음극 활물질와 접촉할 수 있는 전해동박(110)의 활성 비표면적이 너무 적어 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이에 충분한 밀착력이 확보될 수 없다. 반면, 최대표면조도($R_{max}$)가 3.5 ㎛를 초과하는 경우에는, 전해동박(110)의 제1 면(S1)이 지나치게 불균일하여 음극 활물질의 코팅 균일성이 저하되고, 이로 인해 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0074] 상기 3개의 인자들은 복합적으로 상기 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 접착력에 영향을 미치기 때문에, 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 상기 제1 면(S1)의 부착지수(Adhesion Factor: ADF)가 1.5 내지 16.3의 범위로 제어된다. 상기 부착지수(ADF)는 아래의 식 1에 의해 정의된다.

[0075] 식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/㎛$

[0076] 여기서, ADF는 부착지수이고, Pc는 피크수(개)이고, $DA_{Cr}$은 크롬 전착량($mg/m^2$)이며, $R_{max}$는 최대표면조도(㎛)이다.

[0077] 상기 부착지수(ADF)가 1.5 미만이면, 음극 활물질와 접촉할 수 있는 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 활성 비표면적이 너무 적어 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 밀착력이 저하된다. 반면, 상기 부착지수(ADF)가 16.3을 초과하면, 음극 활물질과 전해동박(110) 사이의 친화도가 떨어지고 너무 많은 표면 요철들로 인해 음극 활물질의 코팅 균일성이 저하되며, 결과적으로 전해동박(110)과 제1 활물질층(120a) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0079] 도 1에 예시된 본 발명의 일 실시예의 경우, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 모두에 음극 활물질이 코팅되기 때문에, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 모두 1.5 내지 16.3의 부착지수(ADF)를 갖는다.

[0080] 또한, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 피크수(Pc)는 각각 5 내지 110개이고, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 크롬 전착량($DA_{Cr}$)은 각각 0.5 내지 3.8 $mg/m^2$이며, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 최대표면조도($R_{max}$)는 각각 0.4 내지 3.5 ㎛이다.

[0081] 한편, 상기 제1 면(S1)과 제2 면(S2)의 피크수(Pc) 차이는 60개 이하인 것이 바람직하다. 상기 피크수(Pc) 차이가 60개를 초과하면 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 표면 형상의 차이로 인해 이차전지의 용량 유지율 열화가 발생할 위험이 있다.

[0082] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0083] 먼저, 70 내지 90 g/L의 구리 이온 및 50 내지 150 g/L의 황산을 포함하는 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 구리층(111)을 형성시킨다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 40 내지 80 $A/dm^2$의 전류밀도로 전기도금을 수행함으로써 상기 구리층(111)을 상기 회전 음극드럼 상에 형성시킨다.

[0084] 본 발명에 의하면, 상기 구리층(111)이 형성될 때 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)이 0.25 g/L 이하로 유지되도록 상기 전해액이 관리된다. 전체 탄소량(TC)은 전체 유기 탄소(Total Organic Carbon: TOC) 및 전체 무기 탄소(Total Inorganic Carbon: TIC)로 구성되며, TC 측정 설비를 통해 분석될 수 있다.

[0085] 전해액의 전체 탄소량(TC)을 0.25 g/L 이하로 유지시키기 위하여, 고순도의 구리 와이어를 열처리하여 유기물을

태우고, 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하며, 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입함으로써 불순물이 전혀 또는 거의 없는 전해액을 준비한다. 상기 구리 와이어는 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리될 수 있다.

[0086] 한편, 본 발명의 방법은, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속(또는 순환) 여과를 31 내지 45 $m^3$/hr의 유량으로 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 유량이 31 $m^3$/hr 미만이면, 유속이 낮아져 과전압이 증가하고 구리층(111)이 불균일하게 형성된다. 반면, 상기 유량이 45 $m^3$/hr 를 초과하면, 필터 손상이 유발되어 전해액 내로 이물질이 유입된다.

[0087] 선택적으로, 오존 처리를 통해 전해액 내 유기물을 분해함으로써 상기 전체 탄소량(TC)를 낮출 수도 있다.

[0088] 선택적으로, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입함으로써 상기 전해액의 청정도를 향상시킬 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리층(111)이 형성될 때(즉, 전기 도금이 수행될 때) 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지된다. 상기 전기 도금이 수행될 때 은(Ag)이 상기 전해액으로 유입되어 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 상기 전해액은 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 소량(예를 들어, 50 ppm 이하) 포함할 수 있다.

[0090] 전체 탄소량(TC) 및 은(Ag) 농도를 상기 범위로 각각 관리하고, 40 내지 80 A/$dm^2$의 전류밀도를 적용함으로써 전해동박(110)의 제1 면(S1)의 피크수(Pc) 및 최대표면조도($R_{max}$)가 5 내지 110 개 및 0.4 내지 3.5 ㎛로 각각 제어될 수 있다.

[0091] 선택적으로, 상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 및 티오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 유기 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0092] 이어서, 위와 같이 제조된 구리층(111)을 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 침지(예를 들어, 상온에 2 내지 20 초 동안)시킨 후 건조시킴으로써 상기 구리층(111) 상에 보호층(112a, 112b)을 형성시킨다.

[0093] 방청액 내 Cr 농도가 0.5 g/L 미만이면, 전해동박(110) 표면의 Cr 전착량($DA_{Cr}$)이 0.5 mg/$m^2$ 미만이 되어 전해동박(110) 표면의 산화가 유발되고, 상기 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 화학적 결합력이 저하된다.

[0094] 반면, 상기 방청액 내 Cr 농도가 1.5 g/L를 초과하면, 전해동박(110) 표면의 Cr 전착량($DA_{Cr}$)이 3.8 mg/$m^2$를 초과하게 되어 전해동박(110) 표면의 소수성 특성이 급격히 증가하여 음극 활물질과의 화학적 친화도가 저하되며, 궁극적으로는 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 밀착력이 저하된다.

[0095] 상기 방청액은 실란 화합물과 질소 화합물 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 방청액은 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr 및 0.5 내지 1.5 g/L의 실란 화합물을 포함할 수 있다.

[0096] 한편, 상기 방청액 내 Cu 농도가 지나치게 높으면 상기 구리층(111) 표면에 전착되는 Cr의 양이 감소한다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 방청액 내 구리(Cu)의 농도는 0.1 g/L 이하로 유지된다. 상기 Cu 농도가 0.1 g/L를 초과하면 전해동박(110) 표면의 Cr 전착량($DA_{Cr}$)이 0.5 mg/$m^2$ 미만이 되어 전해동박(110) 표면의 산화가 유발되고, 상기 전해동박(110)과 활물질층(120a, 120b) 사이의 화학적 결합력이 저하된다.

[0097] 한편, 회전 음극드럼 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)의 연마 정도를 조절함으로써 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 피크수(Pc) 및 최대표면조도($R_{max}$)가 5 내지 110 개 및 0.4 내지 3.5 ㎛로 각각 제어될 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 의하면, #800 내지 #1500의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 상기 회전 음극드럼의 표면이 연마된다.

[0099] 이와 같이 제조된 본 발명의 전해동박(110) 상에 음극 활물질을 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)이 제조될 수 있다.

[0100] 상기 음극 활물질은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하

는 합금; 상기 금속(Mc)의 산화물($McO_x$); 및 상기 금속(Mc)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0101] 예를 들어, 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 조제한다. 이어서, 닥터 블레이드를 이용하여 상기 전해동박(110) 상에 20 내지 100㎛ 두께로 상기 슬리리를 도포하고, 110 내지 130℃에서 0.5 내지 1.5 ton/$cm^2$의 압력으로 프레스한다.

[0102] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0104] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0105] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 27

[0106] 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 구리층을 형성시켰다. 상기 전해액은 75 g/L의 구리 이온, 100 g/L의 황산, 및 0.08 g/L의 은(Ag)을 포함하며 55℃로 유지되었다. 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과가 37 $m^3$/hr의 유량으로 수행되었다.

[0107] 이어서, 상기 구리층을 방청액에 침지시킨 후 건조시킴으로써 전해동박을 완성하였다.

[0108] 이때, 상기 전해액 내 전체 탄소량(TC), 상기 전해액 내 Ag 농도, 전기도금을 위해 가해진 전류밀도, 상기 방청액 내 Cr 농도, 및 상기 방청액 내 Cu 농도는 아래의 표 1과 같았다.

표 1

[0110]

| | 전해액 내 TC (g/L) | 전류밀도 ($A/dm^2$) | 방청액 내 Cr 농도 (g/L) | 방청액 내 Cu 농도 (g/L) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 0.05 | 75 | 0.6 | 0.02 |
| 실시예2 | 0.06 | 75 | 1.4 | 0.02 |
| 실시예3 | 0.11 | 42 | 0.6 | 0.09 |
| 실시예4 | 0.11 | 42 | 1.4 | 0.09 |
| 비교예1 | 0.01 | 38 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예2 | 0.13 | 82 | 1.6 | 0.05 |
| 비교예3 | 0.01 | 40 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예4 | 0.13 | 82 | 1.6 | 0.05 |
| 비교예5 | 0.01 | 38 | 0.6 | 0.05 |
| 비교예6 | 0.13 | 82 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예7 | 0.02 | 38 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예8 | 0.09 | 82 | 1.6 | 0.05 |
| 비교예9 | 0.02 | 38 | 0.6 | 0.05 |
| 비교예10 | 0.09 | 82 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예11 | 0.02 | 42 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예12 | 0.09 | 75 | 1.6 | 0.05 |
| 비교예13 | 0.01 | 38 | 0.6 | 0.05 |
| 비교예14 | 0.13 | 82 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예15 | 0.02 | 38 | 0.6 | 0.12 |
| 비교예16 | 0.13 | 82 | 1.4 | 0.12 |
| 비교예17 | 0.08 | 38 | 0.6 | 0.05 |
| 비교예18 | 0.05 | 82 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예19 | 0.02 | 42 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예20 | 0.13 | 75 | 1.6 | 0.05 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 비교예21 | 0.12 | 75 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예22 | 0.01 | 38 | 0.6 | 0.05 |
| 비교예23 | 0.14 | 82 | 1.4 | 0.05 |
| 비교예24 | 0.02 | 38 | 0.4 | 0.05 |
| 비교예25 | 0.13 | 82 | 1.6 | 0.05 |
| 비교예26 | 0.01 | 50 | 0.4 | 0.11 |
| 비교예27 | 0.15 | 65 | 1.6 | 0.05 |

[0112] 위와 같이 제조된 실시예 1-4 및 비교예 1-27의 전해동박들의 제1 면(즉, 구리층의 매트면이 향하고 있는 전해동박의 면)의 피크수(Pc), 크롬 전착량($DA_{Cr}$), 최대표면조도($R_{max}$), 부착지수(ADF), 및 활물질층과의 밀착력을 아래와 같이 각각 측정 또는 산출하였고, 그 결과를 아래의 표 2에 나타내었다.

[0113] * 피크수(Pc)(개)

[0114] Mahr社의 Mahrsurf M300 조도계를 이용하여 전해동박의 제1 면의 피크수(Pc)를 측정하였다.

[0115] 전술한 바와 같이, 피크수(Pc)는 임의의 3개 지점들의 피크수(Pc)의 평균값이며, 상기 지점들 각각의 피크수(Pc)는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이다. 상위 기준선 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는 경우에는, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시되었다.

[0116] * 크롬 전착량($DA_{Cr}$)($mg/m^2$)

[0117] 전해동박의 제1 면을 묽은 질산(30 wt.%)으로 녹여 얻어진 액을 AAS(Atomic Absorption Spectrometry) 분석함으로써 크롬 전착량($DA_{Cr}$)을 측정하였다.

[0118] * 최대표면조도($R_{max}$)(㎛)

[0119] Mahr社의 Mahrsurf M300 조도계를 이용하여 JIS B 0601-1994 규격에 따라 최대표면조도($R_{max}$)를 측정하였다(측정길이: 4mm).

[0120] * 부착지수(ADF)

[0121] 위와 같이 구해진 전해동박의 제1 면의 피크수(Pc), 크롬 전착량($DA_{Cr}$), 최대표면조도($R_{max}$)를 아래의 식 1에 적용함으로써 부착지수(ADF)를 산출하였다.

[0122] 식 1 : $ADF = Pc/10개 + DA_{Cr}/(mg/m^2) + R_{max}/\mu m$

[0123] * 활물질층과의 밀착력(N/m)

[0124] (a) 시험편 제작

[0125] 음극 활물질용으로 시판되는 카본 100 중량부에 대해 SBR(스티렌부타디엔고무) 2 중량부 및 CMC(카르복시메틸셀룰로오스) 2 중량부를 혼합하고, 증류수를 용제로 이용하여 슬러리를 조제하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 동박 표면에 가하고 블레이드를 이용해 약 80㎛ 두께로 음극 활물질 슬러리를 동박 표면에 도포하였다. 이어서, 120℃에서 건조 공정을 수행한 후 롤프레싱 공정을 수행함으로써 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 전극을 절단하여 10mm(폭)×100mm(길이)의 시험편을 얻었다.

[0126] (b) 밀착력 측정

[0127] 양면 테이프(3M사 VHB 모델)를 이용하여 상기 시험편의 활물질 부분을 보강판에 부착시킨 후, UTM 기기를 이용하여 연산성 TEST 방법에 따라 전해동박과 활물질 사이의 박리강도를 측정하였다(Crosshead speed 50.0 mm/min, 측정길이: 10 mm, 90° peeling 테스트).

표 2

[0128]

| | Pc (ea) | $DA_{Cr}$ ($mg/m^2$) | ($R_{max}$)($\mu m$) | ADF | 밀착력(N/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 107 | 0.7 | 0.4 | 11.8 | 28.8 |
| 실시예2 | 108 | 3.7 | 1.2 | 15.7 | 29.5 |
| 실시예3 | 5 | 0.7 | 3.4 | 4.6 | 29.7 |
| 실시예4 | 5 | 3.6 | 3.4 | 7.5 | 31.2 |
| 비교예1 | 4 | 0.4 | 0.3 | 1.1 | 21.4 |
| 비교예2 | 112 | 4.1 | 3.8 | 19.1 | 23.3 |
| 비교예3 | 5 | 0.4 | 0.3 | 1.2 | 22.9 |
| 비교예4 | 109 | 4.1 | 3.8 | 18.8 | 22.1 |
| 비교예5 | 4 | 0.6 | 0.3 | 1.3 | 21.9 |
| 비교예6 | 111 | 3.5 | 3.8 | 18.4 | 22.4 |
| 비교예7 | 4 | 0.4 | 0.5 | 1.3 | 22.0 |
| 비교예8 | 112 | 4.1 | 2.9 | 18.2 | 22.8 |
| 비교예9 | 4 | 0.6 | 0.5 | 1.5 | 23.9 |
| 비교예10 | 111 | 3.5 | 2.9 | 17.5 | 23.6 |
| 비교예11 | 6 | 0.4 | 0.5 | 1.5 | 24.2 |
| 비교예12 | 106 | 4 | 2.9 | 17.5 | 22.1 |
| 비교예13 | 5 | 0.6 | 0.3 | 1.4 | 23.7 |
| 비교예14 | 112 | 3.5 | 3.8 | 18.5 | 20.9 |
| 비교예15 | 5 | 0.6 | 0.5 | 1.6 | 23.5 |
| 비교예16 | 109 | 3.5 | 3.7 | 18.1 | 21.0 |
| 비교예17 | 4 | 0.6 | 2.7 | 3.7 | 24.3 |
| 비교예18 | 111 | 3.4 | 1.7 | 16.2 | 23.5 |
| 비교예19 | 5 | 0.3 | 0.5 | 1.3 | 22.2 |
| 비교예20 | 107 | 3.9 | 3.7 | 18.3 | 23.4 |
| 비교예21 | 90 | 3.6 | 3.6 | 16.2 | 22.5 |
| 비교예22 | 5 | 0.9 | 0.3 | 1.7 | 23.6 |
| 비교예23 | 111 | 3.5 | 3.9 | 18.5 | 21.3 |
| 비교예24 | 4 | 0.3 | 0.5 | 1.2 | 22.1 |
| 비교예25 | 112 | 3.7 | 3.7 | 18.6 | 24.5 |
| 비교예26 | 15 | 0.3 | 0.3 | 2.1 | 21.7 |
| 비교예27 | 82 | 3.7 | 4.1 | 16 | 23.6 |

## 부호의 설명

[0129] 100: 이차전지 전극 110: 전해동박

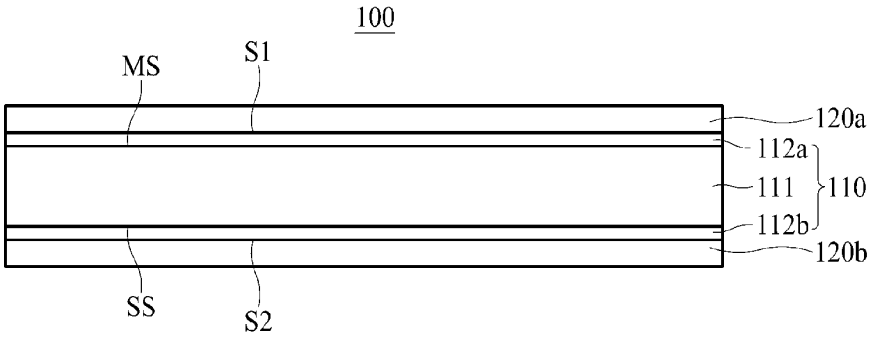
111: 구리층 112a: 제1 보호층

112b: 제2 보호층 120a: 제1 활물질층

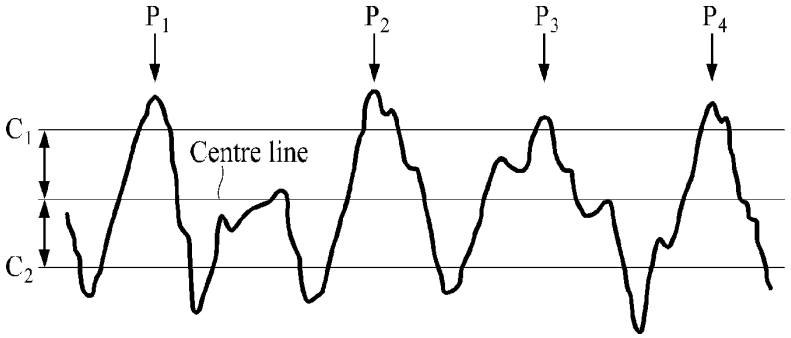
120b: 제2 활물질층

도면

도면1


100
MS
S1
120a
112a
111
110
112b
120b
SS
S2

도면2


P1
P2
P3
P4
C1
Centre line
C2

Espacenet

## Bibliographic data: JP2005530926 (A) — 2005-10-13

# PROCESS FOR ELECTROPLATING METALLIC AND METALL MATRIX COMPOSITE FOILS, COATINGS AND MICROCOMPONENTS

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**
- **international:** ***C25D1/04; C25D15/02; C25D17/00; C25D21/12; C25D5/02; C25D5/06; C25D5/18; C25D5/20; C25D7/04;*** (IPC1-7): C25D1/04; C25D15/02; C25D17/00; C25D21/12; C25D5/18; C25D5/20
- **cooperative:** **C25D1/04 (EP); C25D15/00 (EP); C25D15/02 (EP); C25D5/02 (EP); C25D5/06 (EP); C25D5/08 (EP); C25D5/18 (EP); C25D5/20 (EP); C25D7/04 (EP)**

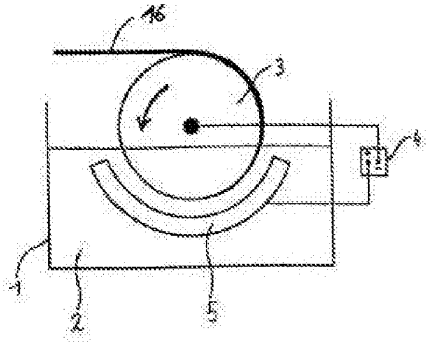
**Application number:** JP20040514605 20020625

**Priority number(s):** WO2002EP07023 20020625

**Also published as:** AT387522 (T) AU2002321112 (A1) AU2002321112 (B2) BR0215787 (A) BR0215787 (B1) more

**Abstract not available for JP2005530926 (A)**
**Abstract of corresponding document: WO2004001100 (A1)**

The invention relates to a process for forming coatings or free-standing deposits of nano-crystalline metals, metal alloys or metal matrix composites. The process employs drum plating or selective plating processes involving pulse electrode-position and a non-stationary anode or cathode. Novel nano-crystalline metal matrix composites and micro components are disclosed as well. Also described is a process for forming micro-components with grain sizes below 1,000nm.



(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-530926
(P2005-530926A)
(43)公表日　平成17年10月13日(2005.10.13)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| C25D 5/18 | C25D 5/18 | | 4K024 |
| C25D 1/04 | C25D 1/04 | | |
| C25D 5/20 | C25D 5/20 | | |
| C25D 15/02 | C25D 15/02 | D | |
| C25D 17/00 | C25D 15/02 | J | |

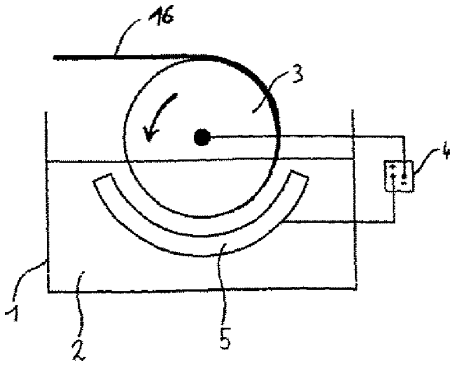
審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 23 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-514605 (P2004-514605)
(86)(22)出願日　平成14年6月25日 (2002.6.25)
(85)翻訳文提出日　平成16年12月21日 (2004.12.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2002/007023
(87)国際公開番号　WO2004/001100
(87)国際公開日　平成15年12月31日 (2003.12.31)
(81)指定国　AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71)出願人　500055108
インテグラン・テクノロジーズ・インコーポレーテッド
カナダ国、エム９ダブリュ・４ゼット６、オンタリオ、トロント、メリディアン・ロード　１
(74)代理人　100098291
弁理士　小笠原　史朗
(72)発明者　パルンボ　ジーノ
カナダ　Ｍ９Ｒ　１Ｌ８　オンタリオ，トロント，　タイラー　プレイス　９
(72)発明者　ブルックス　アイアン
カナダ　Ｍ４Ｓ　１Ｎ７　オンタリオ，トロント，　グリーブ　ロード　３３　イースト，　エーピーティー．　３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属および金属マトリックス複合体箔、コーティング、ならびに超小型部品を電気メッキするためのプロセス

(57)【要約】
【課題】　金属および金属マトリックス複合体箔、コーティング、ならびに超小型部品を電気メッキするためのプロセスを提供する。
【解決手段】　本発明は、ナノ結晶金属、金属合金または金属マトリックス複合体の、コーティングまたはフリースタンディングなデポジットを形成するためのプロセスに関する。本プロセスは、パルス電着および非固定のアノードまたはカソードを使用する、ドラムメッキまたは選択的メッキプロセスを用いる。また、新規なナノ結晶金属マトリックス複合体および超小型部品を開示する。また、１，０００ｎｍ未満の粒径を有する超小型部品を形成するためのプロセスを記載する。



【特許請求の範囲】
【請求項1】
選択された金属性材料を、少なくとも０．０５ｍｍ／ｈの堆積レートのパルス電着を用いて、１００ｎｍ未満の平均粒径を有するナノ結晶形態で、恒久的または一時的な基板上にカソード電着するプロセスであって、前記金属性材料のイオンを含有する水性の電解質を提供することと、前記電解質を０から８５℃の範囲の温度に維持することと、前記電解質と接触するアノードおよびカソードを提供することと、前記アノードと前記カソードとの間に、約０から１０００Ｈｚの範囲のカソード電流パルス周波数で、前記電流が約０．１から５０ｍｓｅｃの範囲である$t_{on}$期間のあいだ導通し、かつ約０から５００ｍｓｅｃの範囲である$t_{off}$期間のあいだ導通しないパルス間隔で、単一または複数のＤ．Ｃ．カソード電流パルスを導通させることと、前記カソードと前記アノードとの間に、前記電流が０から５０ｍｓｅｃの範囲である$t_{anodic}$期間のあいだ導通する間隔で、デューティサイクルを５から１００％の範囲とし、間隔毎のカソード電荷（$Q_{cathodic}$）が常にアノード電荷（$Q_{anodic}$）より大きいように、単一または複数のＤ．Ｃ．アノード電流パルスを導通させることと、を包含するプロセス。
【請求項2】
前記アノードと前記カソードとの間の単一または複数のＤ．Ｃ．カソード電流パルスは、約０．０１から２０Ａ／ｃｍ$^2$の範囲のピーク電流密度を有することを特徴とする、請求項１に記載のプロセス。
【請求項3】
前記カソード電流パルスの前記ピーク電流密度は、約０．１から２０Ａ／ｃｍ$^2$、好ましくは約１から１０Ａ／ｃｍ$^2$の範囲であることを特徴とする、請求項２に記載のプロセス。
【請求項4】
前記選択された金属性材料は、（ａ）Ａｇ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｒｔ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｖ、Ｗ、Ｚｎからなる群より選択された純金属、または（ｂ）少なくとも群（ａ）の元素のうち少なくとも１つとＣ、Ｐ、ＳおよびＳｉからなる群より選択された合金元素とを含む合金であることを特徴とする、請求項１ないし３のいずれかに記載のプロセス。
【請求項5】
前記$t_{on}$期間は約１から約５０ｍｓｅｃの範囲であり、前記$t_{off}$期間は約１から１００ｍｓｅｃの範囲であり、前記$t_{anodic}$期間は約１から１０ｍｓｅｃの範囲であることを特徴とする、請求項１ないし４のいずれかに記載のプロセス。
【請求項6】
前記デューティサイクルは、好ましくは１０から９５％、より好ましくは２０から８０％の範囲であることを特徴とする、請求項１ないし５のいずれかに記載のプロセス。
【請求項7】
前記カソード電流パルス周波数は１０Ｈｚから３５０Ｈｚの範囲であることを特徴とする、請求項１ないし６のいずれかに記載のプロセス。
【請求項8】
前記堆積レートは、好ましくは少なくとも０．０７５ｍｍ／ｈ、より好ましくは少なくとも０．１ｍｍ／ｈであることを特徴とする、請求項１ないし７のいずれかに記載のプロセス。
【請求項9】
前記電解質を、０から７５０ｍｌ／ｍｉｎ／Ａの範囲、好ましくは０から５００ｍｉｌ／ｍｉｎ／Ａの範囲の撹拌レートで撹拌することを特徴とする、請求項１ないし９のいずれかに記載のプロセス。
【請求項10】
前記電解質をポンプ、撹拌器または超音波撹拌によって撹拌することを特徴とする、請

求項９に記載のプロセス。
【請求項11】
アノードおよびカソード間の相対動作を特徴とする、請求項１ないし１０のいずれかに記載のプロセス。
【請求項12】
前記アノードおよびカソード間の相対動作の速度は、０から６００ｍ／ｍｉｎ、好ましくは０．００３から１０ｍ／ｍｉｎの範囲であることを特徴とする、請求項１１に記載のプロセス。
【請求項13】
前記相対動作は、アノードおよびカソードの互いに対する相対的な回転によって達成されることを特徴とする、請求項１１に記載のプロセス。
【請求項14】
アノードおよびカソードの互いに対する回転の回転速度は、０．００３から０．１５ｒｐｍ、好ましくは０．００３から０．０５ｒｐｍの範囲であることを特徴とする、請求項１３に記載のプロセス。
【請求項15】
前記相対動作は、前記アノードおよび前記カソードの互いに対するストロークを生ずる機械化動作によって達成されることを特徴とする、請求項１１または請求項１２に記載のプロセス。
【請求項16】
前記アノードは吸収セパレータに包まれていることを特徴とする、請求項１１または１５に記載のプロセス。
【請求項17】
前記電解質は、サッカリン、クマリン、ラウリル硫酸ナトリウムおよびチオ尿素からなる群より選択された応力緩和剤または細粒化剤を含有することを特徴とする、請求項１ないし１６のいずれかに記載のプロセス。
【請求項18】
前記電解質は、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｎｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、ＶおよびＺｎの純金属粉、金属合金粉または金属酸化物粉、Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物、炭素Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）、Ｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｗの炭化物、またはＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料より選択された粒子状添加物を、懸濁状態で含有することにより、前記電着された金属性材料は前記粒子状添加物を少なくとも５％含有することを特徴とする、請求項１ないし１７のいずれかに記載のプロセス。
【請求項19】
前記電着された金属性材料は、前記粒子状添加物を少なくとも１０％含有することを特徴とする、請求項１８に記載のプロセス。
【請求項20】
前記電着された金属性材料は、前記粒子状添加物を少なくとも２０％含有することを特徴とする、請求項１８に記載のプロセス。
【請求項21】
前記電着された金属性材料は、前記粒子状添加物を少なくとも３０％含有することを特徴とする、請求項１８に記載のプロセス。
【請求項22】
前記電着された金属性材料は、前記粒子状添加物を少なくとも４０％含有することを特徴とする、請求項１８に記載のプロセス。
【請求項23】
前記粒子状添加物の平均粒径は、１０μｍ未満、好ましくは１０００ｎｍ未満、より好ましくは５００ｎｍ未満、最も好ましくは１００ｎｍ未満であることを特徴とする、請求項１８ないし２２のいずれかに記載のプロセス。
【請求項24】

パルス電着プロセス、特に請求項１ないし２２のいずれかに記載のパルス電着プロセスによって製造された超小型部品であって、最大寸法が１ｍｍであり、平均粒径が１０００ｎｍ以下であり、前記最大寸法と前記平均粒径との比が１０より大きい、超小型部品。

【請求項25】

前記超小型部品の前記最大寸法と前記平均粒径との比が１００より大きいことを特徴とする、請求項２４に記載の超小型部品。

【請求項26】

等軸型微細構造を有することを特徴とする、請求項２４または２５に記載の超小型部品

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、純金属、金属合金または金属マトリックス複合体のコーティングを、電導性を有するかまたは電導性表面層を含む被加工物上に形成する、あるいは、ナノ結晶金属、金属合金、または金属マトリックス複合体の、フリースタンディングなデポジット（free-standing deposits）を、パルス電着を用いて形成するプロセスに関する。本プロセスは、純金属、金属合金または金属マトリックス複合体のナノ結晶箔の連続的生成のためのドラムメッキプロセス、または選択的メッキ（筆メッキ）プロセスを用い、これらのプロセスは、パルス電着と非固定(non-stationary)のアノードまたはカソードとを用いる。また、新規なナノ結晶金属マトリックス複合体を開示する。本発明はまた、超小型部品の製造またはコーティングのためのパルスメッキプロセスに関する。本発明はまた、１０００ｎｍ未満の粒径を有する超小型部品に関する。

【0002】

この新規なプロセスは、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｖ、WおよびＺｎからなる群より選択された純金属または金属と、Ｃ、Ｐ、SおよびＳｉから選択された合金元素との金属合金、および純金属または合金と粒子状添加物、例えばＡｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉；Ａｌ、BおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂ、Ｃｒ、Ｂｉ、Ｓｉ、Wの炭化物；ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料など、との金属マトリックス複合体の耐摩耗性のコーティングおよび箔を得るために適用できる。選択的メッキプロセスは、ダイや鋳型、タービンプレート、蒸気発生器のチューブ、原子力発電所の原子炉の上蓋貫通管(core reactor head penetrations)の修理や修繕などの、ｉｎ－ｓｉｔｕあるいはフィールド応用例に特に適している。連続的メッキプロセスは、例えば磁気アプリケーション用のナノ結晶箔の生成に特に適している。本プロセスは、電子、バイオメディカル、テレコミュニケーション、自動車、宇宙および民生用アプリケーションで用いられる、高強度の等軸型超小型部品に適用され得る。

【背景技術】

【0003】

超微細粒材料(ultra-fine grained materials)、ナノフェーズ材料またはナノメートルサイズ材料とも呼ばれる、１００ｎｍ以下の平均粒径を示すナノ結晶材料は、スパッタリング、レーザ切断、不活性ガス凝結、高エネルギーボールミル、ゾルーゲル沈殿、および電着を含むいくつかの方法によって合成されることが知られている。電着は、多くの十分に密度の高い金属および金属合金組成物を、単一の合成ステップにより、高い生成レートおよび低い設備投資の要件で作製する能力を提供する。

【0004】

先行技術は基本的に、ナノ結晶材料を製造するためにパルス電着を用いることを記載している。

【0005】

特許文献１および特許文献２においてＥｒｂは、ナノ結晶材料、特にナノ結晶ニッケルを製造するためのプロセスを記載している。ナノ結晶材料は、パルス化されたＤＣ電流の

印加により、水性の酸性電解セル内のカソードに電着される。セルはまた、応力緩和剤(stress relievers)を含んでいてもよい。本発明の生成物は、耐摩耗性のコーティング、磁性材、および水素発生用触媒を含む。

【0006】

特許文献３においてＭｏｒｉは、ＳｉＣ、ＢＮ、$Si_3N_4$、ＷＣ、ＴｉＣ、$TiO_2$、$Al_2O_3$、$ZnB_3$、ダイヤモンド、ＣｒＣ、$MoS_2$、着色剤、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、およびマイクロカプセルを含む金属材料を、複合電気メッキ(composite electroplating)するためのプロセスおよび装置を記載している。固体粒子は、微細形状で電解質中に導入される。

【0007】

特許文献４においてＡｄｌｅｒは、電着されたＣｕ箔生成のためのドラムメッキ装置を記載している。Ｃｕメッキ液に部分的に浸されて回転される回転金属ドラム上に、Ｃｕをメッキする。Ｃｕ箔は、電鋳されたＣｕで覆われている電解質から現れ出てくるドラムの表面から剥離される。ドラムの回転速度および電流密度を用いて、Ｃｕ箔を所望の厚さに調節する。ドラムの表面から剥離されたＣｕ箔は、その後洗浄および乾燥され、適当なコイル状に巻き取られる。

【0008】

特許文献５においてＩｃｘｉは、処理表面をメッキ槽に浸す必要なく物体を電気メッキするプロセスを開示している。手動のアプリケータがアノードとして機能し、メッキしたい被加工物の金属面に化学溶液を塗布する。メッキされる被加工物はカソードとして機能する。電解質を含んだ芯を有する手動アプリケータアノードと被加工物のカソードとがＤＣ電源に接続され、ＤＣ電流を通すことにより被加工物上に金属コーティングを生成する。

【0009】

マイクロメカニカルシステム（ＭＥＭＳ）は、小さな可動および固定部分から構成され、１～１０００μｍの全体寸法を有する機械であり、例えば電子技術、バイオメディカル技術、テレコミュニケーション技術、自動車技術、宇宙技術および民生技術に使用される。

【0010】

そのような部品は、例えば粉体が層状に堆積されて、例えばレーザ無電解メッキなどにより所望の構造を構築する付加プロセスである、フォトエレクトロフォーミングによって作製される。リソグラフィー、電鋳およびモールディング（ＬＩＧＡ）その他のフォトリソグラフィー関連プロセスを用いて、アスペクト比（パーツの高さ対幅）に関する問題を克服している。用いられているその他の技術は、シリコン微細加工、スルーマスクメッキ(through mask plating)およびマイクロコンタクト印刷を含む。

【特許文献1】米国特許第５３５２２６６号明細書
【特許文献2】米国特許第５４３３７９７号明細書
【特許文献3】米国特許第５４９６４６３号明細書
【特許文献4】米国特許第４２４０８９４号明細書
【特許文献5】米国特許第２９６１３９５号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の一目的は、ナノ結晶金属、金属合金または金属マトリックス複合体のコーティングまたはフリースタンディングなデポジットを形成するための、信頼性がありフレキシブルなパルスメッキプロセスを提供することである。

【0012】

本発明のさらなる目的は、大きく改善された特性依存的な信頼性を有する超小型部品を提供すること、ならびに総合性能が高められたマイクロシステムにおいて改善され、かつ目的に応じた所望の特性を提供することである。

【0013】
本発明の好適な実施形態は、対応する従属請求項で規定している。
【課題を解決するための手段】
【0014】
本発明は、毎サイクルにつき、異なる電流密度の単一のカソードｏｎ時間または複数のカソードｏｎ時間と、単一または複数のｏｆｆ時間とからなる、パルスメッキプロセスを提供する。周期的なパルスの反転、カソードパルスとアノードパルスとを繰り返す二極波形をオプションとして用いることもできる。アノードパルスは、ｏｎパルスの前、後または間、および／またはｏｆｆ時間の前、後または間の波形に挿入することができる。アノードパルス電流密度は、一般にカソード電流密度以上である。毎サイクルの「反転パルス」のアノード電荷（$Q_{anodic}$）は、常にカソード電荷（$Q_{cathodic}$）より小さい。
【0015】
カソードパルスｏｎ時間は、０．１から５０ｍｓｅｃ（１～５０）の範囲であり、ｏｆｆ時間は0から５００ｍｓｅｃ（１～１００）の範囲であり、アノードパルス時間は0から５０ｍｓｅｃ、好ましくは1から１０ｍｓｅｃの範囲である。カソードｏｎ時間をカソードｏｎ時間とｏｆｆ時間とアノード時間との和で除算したものとして表現されるデューティサイクルは、５から１００％、好ましくは１０から９５％、より好ましくは２０から８０％の範囲である。カソードパルスの周波数は、１Ｈｚから１ｋＨｚ、より好ましくは１０Ｈｚから３５０Ｈｚの範囲である。
【0016】
広範な条件下において、電流密度、デューティサイクル、被加工物温度、メッキ液温度、溶液循環レートなどのプロセスパラメータを変化させることにより、金属性材料のナノ結晶コーティングまたはフリースタンディングなデポジットを得た。以下のリストに、本発明を実施するために適した操作パラメータ範囲を記載する。
平均電流密度（測定可能であれば、アノードまたはカソードの場合）：０．０１から２０Ａ／ｃｍ$^2$、好ましくは０．１から２０Ａ／ｃｍ$^2$、より好ましくは1から１０Ａ／ｃｍ$^2$
デューティサイクル　５から１００％
周波数：0から１０００Ｈｚ
電解液温度：－２０から８５℃
電解液循環／撹拌レート：≦アノードまたはカソード面積ｃｍ$^2$当たり毎分１０リットル（０．０００１から１０１／ｍｉｎ．ｃｍ$^2$）
被加工物温度：－２０から４５℃
アノード振動レート：0から３５０振動／ｍｉｎ
アノード対カソード線形速度：0から２００メートル／ｍｉｎ（ブラシ）　０．００３から０．１６ｍ／ｍｉｎ（ドラム）
【0017】
本発明は好ましくは、ナノ結晶金属、金属マトリックス複合体および超小型部品を、少なくとも０．０５ｍｍ／ｈ、好ましくは少なくとも０．０７５ｍｍ／ｈ、より好ましくは少なくとも０．１ｍｍ／ｈの堆積レートで、メッキするためのプロセスを提供する。
【0018】
本発明のプロセスにおいて、電解質は好ましくは、ポンプ、撹拌器または超音波撹拌により、0から７５０ｍｌ／ｍｉｎ／Ａ（印加された平均電流量アンペア当たりの毎分の溶液量ｍｌ）のレート、好ましくは0から５００ｍｉｌ／ｍｉｎ／Ａのレートで撹拌され得る。
【0019】
本発明のプロセスにおいて、オプションとして、サッカリン、クマリン、ラウリル硫酸ナトリウムおよびチオ尿素からなる群より選択された細粒化剤(grain refining agent)または応力緩和剤を、電解質に加えることができる。
【0020】
本発明は、表面硬化(hard facings)、防弾具(projectile blunting armor )、バルブ修

繕、バルブおよび工作機械ツールコーティング、エネルギー吸収防具パネル(energy absorbing armor panels)、防音システム、例えば石油掘削用途に用いられるパイプジョイント上のコネクタ、鉄道産業におけるローラベアリング軸の修繕、コンピュータチップ、電気モータおよび発電機パーツの修理、印刷ロールの刻み目の修理などのアプリケーションにおいて、パルス電着を用いたタンク、バレル、ラック、選択的（例えば筆メッキ）および連続的（例えばドラムメッキ）メッキプロセスを用いて、恒久的または一時的な基板上に、少なくとも体積が５％の微粒子、好ましくは体積が１０％の微粒子、より好ましくは体積が２０％の微粒子、さらにより好ましくは体積が３０％の微粒子、最も好ましくは体積が４０％の微粒子をオプションとして含有するナノ結晶金属マトリックス複合体を、メッキするためのプロセスを提供する。微粒子は、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉の群；Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂ、Ｂｉ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｗの炭化物；$MoS_2$；ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料から選択することができる。

【0021】

微粒子の平均粒径は、典型的には１０μｍ未満、好ましくは１，０００ｎｍ　（１μｍ）未満、好ましくは５００ｎｍ、より好ましくは１００ｎｍ未満である。

【0022】

オプションとして、本発明のプロセスは、硬度、耐摩耗性、潤滑性、磁気特性などを含む所望の特性を付与するために、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉；Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｗの炭化物；$MoS_2$ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料より選択される固体粒子を、懸濁状態でオプションとして含むナノ結晶箔を、連続的（ドラムまたはベルト）メッキするためのプロセスを提供する。ドラムまたはベルトは、メッキされた箔がそこから容易、かつ連続的に除去されるための一時的な基板を提供する。

【0023】

本発明の好適な実施形態によれば、コーティングされるべき物体をメッキ槽に浸す必要なしに、電気メッキでナノ結晶コーティングを生成することも可能である。特に、被加工物の一部分のみがメッキされるべき場合に、ブラシまたはタンポンメッキは、メッキされるべきでない領域をマスキングする必要がなく、タンクメッキの適当な代用となる。筆メッキ装置は、典型的には、可溶性または寸法が安定したアノードを、吸収セパレータフェルト(absorbent separator felt)に包んでアノードブラシを形成したものを用いる。ブラシは、手動または機械化モードによってメッキされるべき表面に擦され、金属または金属合金のイオンを含む電解液が、セパレータフェルトに注入される。オプションとして、硬度、耐摩耗性、潤滑性などを含む所望の特性を付与するために、この溶液はまた、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉；Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂｉ、Ｓｉ、Ｗの炭化物；$MoS_2$；ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料より選択される固体粒子を懸濁状態で含む。

【0024】

ドラム、ベルトまたは筆メッキの場合、アノードおよびカソードの相対動作は、毎分０から６００メートル、好ましくは毎分０．００３から１０メートルの範囲である。

【0025】

本発明のプロセスにおいて、マイクロメカニカルシステム（ＭＥＭＳ）およびマイクロオプティカルシステムを含む、マイクロシステムのための１，０００ｎｍ以下の粒径を有する超小型部品を製造することができる。超小型部品パーツの最大寸法は、１ｍｍ以下であり、超小型部品パーツの最大外寸と平均粒径との比は、１０以上、好ましくは１００よりも大きい。

【0026】

本発明の超小型部品は、好ましくはメッキされた部品を通じて、部品厚および構造に対して比較的独立性の高い等軸型微細構造を有し得る。

【0027】

本発明の別の局面は、平均粒径がパーツの外形寸法よりも少なくとも１桁小さく残ることにより、高レベルの強度を維持する、超小型部品を提供することである。

【0028】

好ましくは等軸型電着で、超小型部品における微細な粒子から柱状粒子への遷移を無くし、デポジットの粒径を１，０００ｎｍ未満に同時に減らすことにより、本発明による超小型部品は、大きく改善された特性依存的な信頼性を有し、総合性能が高められたマイクロシステムにおいて改善され、かつ目的に応じたＭＥＭＳ構造の所望の特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明の他の特徴および利点は、以下の本発明の詳細な説明および好適な実施形態の例、ならびに添付の模式図からより明らかになる。

【0030】

図１は、メッキされるべき金属性材料のイオンを含む電解質（２）で満たされた、メッキ槽または容器（１）を模式的に示す。電源（４）に電気的に接続された回転するドラム（３）の形態のカソードが、電解質に部分的に浸されている。ドラムは、ベルトドライブを有し回転速度が可変である電気モータ（図示せず）によって回転される。図示されるように、アノード（５）は、電源（４）に電気的に接続された、プレートまたは共形の(conforming)アノードである。３つの異なるアノード配置を用いることができる。すなわち、図１に示すような、ドラム（３）の浸された部分の輪郭に沿った共形(conformal)アノード、タンク（１）の壁部に位置する垂直アノード、およびタンク（１）の底部に位置する水平アノードである。金属性材料の箔（１６）がドラム（３）に電着される場合、箔（１６）は、電鋳された金属性材料で覆われている電解質（２）から現れ出てくるドラム面から引っ張られる。

【0031】

図２は、電源（４）の負出力端に接続された、メッキされるべき被加工物（６）を模式的に示している。アノード（５）は、導電性のアノードブラシ（８）を有するハンドル（７）からなる。アノードは、温度制御されたタンク（図示せず）からアノード芯（吸収セパレータ）（１０）へ電解液（２）を供給するための流路（９）を含む。吸収セパレータ（１０）から滴る電解質は、オプションとして、トレイ（１１）に回収されてタンクへと再循環される。電解質（２）を含む吸収セパレータ（１０）は、また、アノードブラシ（８）を被加工物（６）から電気的に絶縁し、アノード（５）とカソード（６）との間の間隔を調節する。アノードブラシハンドル（４）は、メッキ作業の間、手動で被加工物（６）上を移動されるか、あるいは、図３に示すように動作をモータ化してもよい。

【0032】

図３は、速度調節可能モータ（図示せず）によって駆動されるホイール（１２）を模式的に示す。横断アーム(traversing arm)（１３）が、回転するホイール（１２）に対して、スロット（１４）において様々な位置ｘで、ブッシングおよび固定ネジ（図示せず）により回転可能に取り付けられる（回転軸Ａ）ことにより、所望のストロークを生じさせる。ストローク長は、横断アームの回転軸Ａがスロット（１４）に取り付けられる位置ｘ（半径）によって調節することができる。図３において、横断アーム（１３）は、回転軸Ａがホイール（１２）の中心にあり、無ストロークのニュートラル位置にあることを示している。横断アーム（１３）は、摺動可能にトラック（１５）に実装された、ベアリング（図示せず）によって規定される第２の回動軸Ｂを有している。ホイール（１２）が回転すると、位置ｘにおける軸Ａ周りの横断アーム（１３）の回転が、横断アーム（１３）はトラック（１５）中を往復運動させ、かつ軸Ｂ周りに回動させる。図２に示すのと同じ特徴を有するアノード（５）が、横断アーム（１３）に取り付けられ、位置ｘに応じた動作で被加工物（６）上を移動する。通常、動作は８の字形状を描く。アノード（５）および被

加工物（６）は、それぞれ、電源（図示せず）の正負の出力端に接続されている。キネマティック関係は、蒸気機関のそれに非常に類似している。

【0033】

本発明は、ナノ結晶コーティング、箔、およびマイクロシステム部品を、パルス電着によって製造することによる。オプションとして、固体粒子が電解質に懸濁され、デポジットに含まれる。

【0034】

現在まで、耐摩耗性アプリケーション用のナノ結晶コーティングは、硬度を増大し、かつ粒径を１００ｎｍ未満に減らすことで摩擦係数を減少することによって、耐摩耗性を増大することに特化してきた。十分な体積を有する硬い粒子を導入することにより、ナノ結晶材料の耐摩耗性がさらに向上され得ることが今回分かった。

【0035】

材料特性は、また、例えば潤滑剤（例えば$MoS_2$およびＰＴＦＥ）の導入によって変更され得る。一般に、微粒子は、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉の群；Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｗの炭化物；$MoS_2$；ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料から選択され得る。

【0036】

実施例１

ナノ結晶Ｎｉ Ｐ－$B_4C$ナノ複合体を、ニッケルプレートからなる可溶性アノードおよびＤｙｎａｔｒｏｎｉｘ（Ｄｙｎａｎｅｔ　ＰＤＰＲ　２０－３０－１００）パルス電源を用いて、ニッケル用に改変したワッツ槽(modified Watts bath )に浸したＴｉおよび軟鋼カソード上に堆積した。以下の条件を用いた。

アノード／アノード面積：可溶性アノード：Ｎｉプレート，８０ｃｍ$^2$

カソード／カソード面積：Ｔｉまたは軟鋼シート／約５ｃｍ$^2$

カソード：固定

アノード：固定

アノード対カソード線形速度：Ｎ／Ａ

平均カソード電流密度：０．０６Ａ／ｃｍ$^2$

$t_{on}$／$t_{off}$：２ｍｓｅｃ／６ｍｓｅｃ

周波数：１２５Ｈｚ

デューティサイクル：２５％

堆積時間：１時間

堆積レート：０．０９ｍｍ／ｈｒ

電解質温度：６０℃

電解質循環レート：活発に撹拌（２方向機械的インペラー）

基本電解質処方：

３００ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$

４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$

１８ｇ／ｌ　$H_3PO_4$

０．５～３ｍｌ／ｌの界面活性剤により表面張力が＜３０ダイン／ｃｍになるように

０～２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン

３６０ｇ／ｌ　炭化ホウ素，５μｍ平均粒径

ｐＨ　１．５～２．５

【0037】

ナノ結晶マトリックス構造を持つ金属マトリックス複合体の硬度値は、典型的には、従来の粗粒子金属マトリックス複合体の２倍高い。さらに、以下の表において、５．９重量％Ｐおよび４５ｖｏｌ％$B_4C$を含有するナノ結晶Ｎｉ Ｐ－$B_4C$複合体の硬度および摩耗特性を、同等な化学組成を有する純Ｎｉ粗粒子、純Ｎｉナノ結晶および電着されたＮｉ－

Pのそれと比較した。材料硬化は、Ｈａｌｌ－Ｐｅｔｃｈの関係(Hall-Petch grain size strengthening)によって制御され、同時に耐摩耗性を$B_4C$微粒子の導入によって最適化している。

【0038】

【表1】

表：ＮｉＰ－$B_4C$ナノ複合体特性

| サンプル | 粒径 | Ｖｉｃｋｅｒｓ 硬度 [ＶＨＮ] | Ｔａｂｅｒ 摩耗指数 [ＴＷＩ] |
|---|---|---|---|
| 純Ｎｉ | ９０μｍ | １２４ | ３７．０ |
| 純Ｎｉ | １３ｎｍ | ６１８ | ２０．９ |
| Ｎｉ－５．９Ｐ | アモルファス | ６１１ | ２６．２ |
| Ｎｉ－５．９Ｐ－４５$B_4C$ | １２ｎｍ | ６０９ | １．５ |

【0039】

実施例２

ナノ結晶Ｃｏベースのナノ複合体を、コバルトプレートからなる可溶性アノードおよびＤｙｎａｔｒｏｎｉｘ（Ｄｙｎａｎｅｔ　ＰＤＰＲ　２０－３０－１００）パルス電源を用いて、コバルト用に改変したワッツ槽に浸したＴｉおよび軟鋼カソード上に堆積した。以下の条件を用いた。

アノード／アノード面積：可溶性アノード（Ｃｏプレート）／８０ｃｍ$^2$

カソード／カソード面積：Ｔｉ（または軟鋼）シート／約６．５ｃｍ$^2$

カソード：固定

アノード：固定

アノード対カソード線形速度：Ｎ／Ａ

ピークカソード電流密度：０．１００Ａ／ｃｍ$^2$

ピークアノード電流密度：０．３００Ａ／ｃｍ$^2$

カソードの$t_{on}$／$t_{off}$／アノードの$t_{on}$（$t_{anodic}$）：１６ｍｓｅｃ／０ｍｓｅｃ／２ｍｓｅｃ

周波数：５５．５Ｈｚ

カソードのデューティサイクル：８９％

アノードのデューティサイクル：１１％

堆積時間：１時間

堆積レート：０．０８ｍｍ／ｈｒ

電解質温度：６０℃

電解質循環レート：０．１５リットル／分／ｃｍ$^2$カソード面積（ポンプ流無し；撹拌）

電解質処方：

３００ｇ／ｌ　$CoSO_4 \cdot 7H_2O$

４５ｇ／ｌ　$CoCl_2 \cdot 6H_2O$

４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$

２ｇ／ｌ　$C_7H_4NO_3SNa$　ナトリウムサッカリン

０．１ｇ／ｌ　$C_{12}H_{25}O_4SNa$　ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）

１００ｇ／ｌ　ＳｉＣ，　＜１μｍ平均粒径

ｐＨ　２．５

【0040】

以下の表において、２２ｖｏｌ％ＳｉＣを含有するナノ結晶Ｃｏ－ＳｉＣ複合体の硬度および摩耗特性を、純Ｃｏ粗粒子および純Ｃｏナノ結晶のそれと比較した。Ｈａｌｌ－Ｐｅｔｃｈの関係が材料硬化を制御し、同時に耐摩耗性をＳｉＣ微粒子の導入によって最適化している。

【0041】

【表2】

表：Ｃｏナノ複合体特性

| サンプル | 粒径 | Ｖｉｃｋｅｒｓ 硬度 ［ＶＨＮ］ | Ｔａｂｅｒ 摩耗指数 ［ＴＷＩ］ |
|---|---|---|---|
| 純Ｃｏ | ５μｍ | ２７０ | ３２．０ |
| 純Ｃｏ | １４ｎｍ | ５３８ | ３８．０ |
| Ｃｏ－２２ＳｉＣ | １５ｎｍ | ５２９ | ７．１ |

【0042】

硬度、耐摩耗性、潤滑性、磁気特性などを含む所望の特性を付与するために、Ａｌ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｖ、およびＺｎの金属粉、金属合金粉および金属酸化物粉；Ａｌ、ＢおよびＳｉの窒化物；Ｃ（グラファイトまたはダイヤモンド）；Ｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｗの炭化物；ならびにＰＴＦＥおよびポリマー球などの有機材料などの、粒子状添加物を有する純金属または合金より選択される固体粒子を、懸濁状態でオプションとして含有するナノ結晶箔を、箔を生成するための連続的メッキを、例えばドラムメッキを用いて達成した。ナノ結晶金属箔を、メッキ用電解質に部分的に浸した回転するＴｉドラム上に堆積した。アノード金属で満たしたチタン容器からなる可溶性アノードを用い、かつパルス電源を用いて、ナノ結晶箔をドラムにカソード電鋳(electroformed cathodically)した。合金箔生成においては、所定濃度の追加的陽イオンのストリームを電解液に連続的に加えることにより、溶液中において、合金形成陽イオンの安定状態濃度を確立した。マトリックス複合体を含む金属、および合金箔の生成においては、複合体添加ストリームを所定レートでメッキ槽に加えることにより、添加物の安定状態含有量を達成した。３つの異なるアノード配置を用いることができる。すなわち、ドラムの浸された部分の輪郭に沿った共形アノード、容器の壁部に位置する垂直アノード、および容器の底部に位置する水平アノードである。箔は、０．０１から５Ａ／ｃｍ$^2$、好ましくは０．０５から０．５Ａ／ｃｍ$^2$の範囲の平均カソード電流密度で生成された。回転速度を用いて箔厚を調節した。この速度は、０．００３から０．１５ｒｐｍ（あるいは２０から１０００ｃｍ／ｈｏｕｒ）、好ましくは０．００３から０．０５ｒｐｍ（あるいは２０から３３０ｃｍ／ｈｏｕｒ）の範囲であった。

【0043】

実施例３：金属マトリックス複合体ドラムメッキ

ナノ結晶Ｃｏベースのナノ複合体を、実施例３に記載したように、コバルト用に改変したワッツ槽に浸した回転するＴｉドラム上に堆積した。Ｔｉワイヤかごに入れられた可溶性コバルトアノードおよびＤｙｎａｔｒｏｎｉｘ（Ｄｙｎａｎｅｔ　ＰＤＰＲ　２０－３０－１００）パルス電源を用いて、幅１５ｃｍのナノ結晶箔をドラムにカソード電鋳した。以下の条件を用いた。

アノード／アノード面積：共形の可溶性アノード（Ｔｉかご中のＣｏ片）／不明

カソード／カソード面積：Ｔｉ　６００ｃｍ$^2$

カソード：回転

アノード：固定

アノード対カソード線形速度：０．０１８ｒｐｍ

平均電流密度：０．０７５Ａ／ｃｍ$^2$

ピークカソード電流密度：０．１５０Ａ／ｃｍ$^2$

ピークアノード電流密度：Ｎ／Ａ

カソードの$t_{on}$／$t_{off}$／アノードの$t_{on}$（$t_{anodic}$）：１ｍｓｅｃ／１ｍｓｅｃ／０ｍｓｅｃ

周波数：５００Ｈｚ

カソードのデューティサイクル：５０％

アノードのデューティサイクル：０％

堆積時間：１時間
堆積レート：０．０５ｍｍ／ｈｒ
電解質温度：６５℃
電解質循環レート：０．１５リットル／分／ｃｍ$^2$　カソード面積（ポンプ流無し；撹拌）
電解質処方：
３００ｇ／ｌ　$CoSO_4 \times 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$CoCl_2 \times 6H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
２ｇ／ｌ　$C_7H_4NO_3SNa$　ナトリウムサッカリン
０．１ｇ／ｌ　$C_{12}H_{25}O_4SNa$　ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）
５ｇ／ｌ　亜リン酸
３５ｇ／ｌ　ＳｉＣ，　＜１μｍ平均粒径
．５ｇ／ｌ　分散剤
ｐＨ　１．５
【0044】
Ｃｏ／Ｐ－ＳｉＣ箔は、粒径１２ｎｍ、硬度６９０ＶＨＮを有し、１．５％Ｐおよび２２ｖｏｌ％ＳｉＣを含有していた。
【0045】
実施例４
ナノ結晶ニッケル－鉄合金箔を、ニッケル用に改変したワッツ槽に部分的に浸した回転するＴｉドラム上に堆積した。Ｎｉ球形物(rounds)で満たされたチタンワイヤかごからなる可溶性アノードおよびＤｙｎａｔｒｏｎｉｘ（Ｄｙｎａｎｅｔ　ＰＤＰＲ　５０－２５０－７５０）パルス電源を用いて、幅１５ｃｍのナノ結晶箔をドラムにカソード電鋳した。以下の条件を用いた。
アノード／アノード面積：共形の可溶性アノード（金属かご中のＮｉ球形物）／不明
カソード／カソード面積：浸されたＴｉドラム／約６００ｃｍ$^2$
カソード：０．０１８ｒｐｍで回転（あるいは１２０ｃｍ／ｈｏｕｒ）アノード：固定
アノード対カソード線形速度：１２０ｃｍ／ｈｏｕｒ
平均カソード電流密度：０．０７Ａ／ｃｍ$^2$
$t_{on}$／$t_{off}$：２ｍｓｅｃ／２ｍｓｅｃ
周波数：２５０Ｈｚ
デューティサイクル：５０％
生成ランタイム：１日
堆積レート：０．０７５ｍｍ／ｈｒ
電解質温度：６０℃
電解質循環レート：０．１５リットル／分／ｃｍ$^2$カソード面積
電解質処方：
２６０ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
１２ｇ／ｌ　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
４６ｇ／ｌ　クエン酸ナトリウム
２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
２．２ｍｌ／ｌ　ＮＰＡ－９１
ｐＨ　２．５
鉄フィード処方：
８１ｇ／ｌ　$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
１１ｇ／ｌ　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
１３ｇ／ｌ　$H_3BO_3$

９ｇ／ｌ　クエン酸ナトリウム
４ｇ／ｌ　$H_2SO_4$
０．５ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
ｐＨ　２．２
添加レート：０．３１／ｈｒ
組成：２３～２７ｗｔ．％　Ｆｅ
平均粒径：１５ｎｍ
硬度：７５０Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0046】
選択的あるいは筆メッキは、物体をメッキ槽に浸すことなく、被加工物の局所的な領域を選択的にメッキするポータブルな方法である。選択的メッキとタンクおよびバレルメッキアプリケーションとの間には、有意な差が存在する。選択的メッキの場合は、カソード面積を正確に決定することが難しいため、カソード電流密度および／またはピーク電流密度は可変であり、通常分からない。アノード電流密度および／またはピーク電流密度は、例えば平らなアノードの場合のように、メッキ作業中において同じアノード面積が用いられると言う前提において、決定することができる。有形(shaped)アノードの場合、アノード面積は、正確に決定することができない。例えば有形アノードおよび有形カソードの場合、「有効」アノード面積は、メッキ作業の間にも変化する。選択的メッキは、吸収セパレータ芯によって覆われており電解質を含んでいるアノードを、被加工物上で往復移動させることによって行われ、これは典型的には操作者によって、所望の領域全体が必要な厚さにコーティングされるまで行われる。
【0047】
選択的メッキ技術は、物体の修理や修繕に特に適している。なぜなら、筆メッキのセットアップはポータブルであり、操作が容易で、被加工物を含むシステムの分解を必要としないからである。筆メッキは、また、メッキ槽に浸すには大き過ぎるような部品のメッキを可能にする。筆メッキは、より良い耐腐食性、より良い耐久性、より良い外見（装飾的メッキ）のためのコーティングを提供するために用いられ、摩耗した、あるいは機械加工に失敗した部品を救済するために用いることができる。筆メッキシステムおよびメッキ液は、例えば大容積製造作業用の機械化および／または自動化ツールをも提供するＳｉｆｃｏ　Ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ　Ｐｌａｔｉｎｇ，Ｃｌｅｖｅｌａｎｄ．Ｏｈｉｏから、市販されている。使用したメッキツールは、吸収性の非導電性材料で覆われたアノード（ＤＳＡあるいは可溶性）および絶縁されたハンドルを含む。ＤＳＡアノードの場合、アノードは、典型的にはグラファイトまたはＰｔで覆われたチタンからなっており、熱交換器システムを用いて温度調節をするための手段を含み得る。例えば使用される電解質は、加熱または冷却されてアノードを通されることにより、所望の温度範囲を維持することができる。吸収セパレータ材料は、電解液を含んでおり、電解液をアノードと被加工物（カソード）との間に分配させ、アノードとカソードとのショートを防止し、メッキされる領域の表面を刷く。メッキプロセスにおいて被加工物に対して行われるこの機械的な擦りまたは刷き動作は、コーティングの質および表面仕上げに影響を与え、高速なメッキレートを可能にする。選択的メッキ用電解質は、低くは－２０℃から８５℃の広い温度範囲において、良好なコーティングを生成するように処方される。コーティングされる領域に比べて被加工物が大きいことがよくあることから、選択的メッキは、被加工物に対して、低くは－２０℃から高くは４５℃までの周囲温度で適用されることが多い。「典型的な」電気メッキ作業とは異なり、選択的メッキの場合、アノード、カソード、および電解質の温度は、大きく変化し得る。低温においては電解質構成物質からの塩析が起こり得るので、析出した全ての化学物質を溶解するために、電解質を周期的にあるいは連続的に再加熱する必要があり得る。
【0048】
Ｓｉｆｃｏ筆メッキユニット（ｍｏｄｅｌ　３０３０－３０Ａ　ｍａｘ）をセットアップした。グラファイトアノードの先端を、コットンポーチセパレータに挿入し、「刷き動

作」を生じさせるために機械化横断アームに取り付けるか、操作者によって手で被加工物上を往復移動されるか、その他記載するようにした。アノードアッセンブリをメッキ液に浸し、異なる基板からなるカソード電荷を有する(cathodically charged)作業領域に対してメッキツールを刷くことによって、コーティングを堆積した。ペリスタポンプを用いて、電解質を所定レートで筆メッキツール中に与えた。電解質は、被加工物からトレイ内へ滴り落ちさせた。トレイは、ここから電解質タンクへと再循環させる「メッキ液溜め」としても機能した。アノードは、良好な電解質の分配および電解質／被加工物の接触を得るために、底面に流出穴／流路を有するものであった。アノードは、横断アームに固定され、サイクル動作を、アノードの基板表面に対する均一なストロークを可能にするように調節した。回転速度は、任意の特定の位置におけるアノード／基板接触時間、ならびに相対的なアノード／カソードの移動速度を増加または減少させるように調節された。筆メッキは、通常、毎分約３５～１７５振動のレートで実行されたが、毎分５０～８５振動のレートが最適である。電気的接点は、ブラシハンドル（アノード）上および直接被加工物（カソード）上に形成された。銅、１０１８低カーボン鋼、４１３０高カーボン鋼、３０４ステンレス鋼、２．５インチ外径(OD)のスチールパイプ、およびｗｅｌｄｃｌａｄＩ６２５パイプを含む複数の基板上に、コーティングを堆積した。カソードサイズは８ｃｍ$^2$であったが、例外として、２．５インチ外径スチールパイプにおいては外径周りが３ｃｍ幅のストリップを露出し、ｗｅｌｄｃｌａｄＩ６２５パイプにおいては欠陥修理手順を行った。

【0049】

Ｄｙｎａｔｒｏｎｉｘのプログラマブルパルスメッキ電源（Ｄｙｎａｎｅｔ　ＰＤＰＲ２０－３０－１００）を用いた。

【0050】

Ｓｉｆｃｏによって提供される、標準的な基板洗浄および活性化手順を用いた。

【0051】

実施例５：

前述のセットアップを用い、３５ｃｍ$^2$アノードを用いて、面積８ｃｍ$^2$のカソード上にナノ結晶の純ニッケルを堆積した。通常、被加工物は、アノードよりも実質的に大きな面積を有する。この例において、被加工物（カソード）をアノードよりも実質的に小さくなるように選択したことにより、この大きなアノードが、常に動作しているにもかかわらず、常に被加工物全体を覆うことでカソード電流密度の決定を可能にするようにした。非消耗型のアノードを用いているため、$NiCO_3$を周期的にメッキ槽に加えることで、所望の$Ni^{2+}$濃度を維持した。以下の条件を用いた。

アノード／アノード面積：グラファイト／３５ｃｍ$^2$

カソード／カソード面積：軟鋼／８ｃｍ$^2$

カソード：固定

アノード：毎分５０振動に自動化して機械的に振動

アノード対カソード線形速度：１２５ｃｍ／ｍｉｎ

平均カソード電流密度：０．２Ａ／ｃｍ$^2$

$t_{on}$／$t_{off}$：８ｍｓｅｃ／２ｍｓｅｃ

周波数：１００Ｈｚ

デューティサイクル：８０％，

堆積時間：１時間

堆積レート：０．１２５ｍｍ／ｈｒ

電解質温度：６０℃

電解質循環レート：アノード面積ｃｍ$^2$当たり毎分１０ｍｌの溶液、または印加された平均電流アンペア当たり毎分２２０ｍｌの溶液

電解質処方：

３００ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$

４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
３ｍｌ／ｌ　ＮＰＡ－９１
ｐＨ：２．５
平均粒径：１９ｎｍ
硬度：６００Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0052】
　実施例６：
前述と同じセットアップを用いて、以下の条件でナノ結晶Ｃｏを堆積した。
アノード／アノード面積：グラファイト／３５ｃｍ$^2$
カソード／カソード面積：軟鋼／８ｃｍ$^2$
カソード：固定
アノード：毎分５０振動に自動化して機械的に振動
アノード対カソード線形速度：１２５ｃｍ／ｍｉｎ
平均カソード電流密度：０．１０Ａ／ｃｍ$^2$
$t_{on}$／$t_{off}$：２ｍｓｅｃ／６ｍｓｅｃ
周波数：１２５Ｈｚ
デューティサイクル：２５％
堆積時間：１時間
堆積レート：０．０５ｍｍ／ｈｒ
電解質温度：６５℃
電解質循環レート：アノード面積ｃｍ$^2$当たり毎分１０ｍｌの溶液、または印加された平均電流アンペア当たり毎分４４０ｍｌの溶液
電解質処方：
３００ｇ／ｌ　$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
２ｇ／ｌ　$C_7H_4NO_3SNa$　ナトリウムサッカリン
０．１ｇ／ｌ　$C_{12}H_{25}O_4SNa$　ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）
ｐＨ　２．５
平均粒径：１３ｎｍ
硬度：６００Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0053】
　実施例７：
前述のセットアップを用いて、ナノ結晶Ｎｉ／２０％Ｆｅを堆積した。１．５インチ幅の帯を、２．５インチパイプの外径上に、パイプをその長軸に沿って回転させ、かつ固定アノードを以下の条件に維持しながらメッキした。
アノード／アノード面積／有効アノード面積：グラファイト／３５ｃｍ$^2$／不明
カソード／カソード面積：２１０Ａｌカーボン鋼からなる２．５インチ外径スチールパイプ／不明
カソード：１２ｒｐｍで回転
アノード：固定
カソード対アノード線形速度：２０ｃｍ／ｍｉｎ
平均カソード電流密度：不明；
全印加電流：３．５Ａ
$t_{on}$／$t_{off}$：２ｍｓｅｃ／６ｍｓｅｃ
周波数：１２５Ｈｚ
デューティサイクル：２５％
堆積時間：１時間
堆積レート：０．０５ｍｍ／ｈｒ

電解質温度：５５℃
電解質循環レート：印加されたアンペア当たり毎分０．４４リットルの溶液
電解質処方：
２６０ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
７．８ｇ／ｌ　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
３０ｇ／ｌ　$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$，クエン酸ナトリウム
２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
１ｍｌ／ｌ　ＮＰＡ－９１
ｐＨ　３．０
平均粒径：１５ｎｍ
硬度：７５０Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0054】
実施例８：
ｗｅｌｄｃｌａｄパイプ部分の欠陥（溝）を、実施例１と同じセットアップを用いて、ナノ結晶Ｎｉで埋めた。溝は、長さ約４．５ｃｍ、幅０．５ｃｍであり、平均深さ約０．１７５ｍｍを有していたが、欠陥のラフな仕上げのためにその正確な表面積を測定することは不可能であった。欠陥の周囲の領域をマスキングし、その元の厚さが再び得られるまでナノＮｉを欠陥領域にメッキした。
アノード／アノード面積：グラファイト／３５$cm^2$
カソード／カソード面積：Ｉ６２５／不明
カソード：固定
アノード：毎分５０振動に自動化して機械的に振動
アノード対カソード線形速度：１２５ｃｍ／ｍｉｎ
平均カソード電流密度：不明
$t_{on}$／$t_{off}$：２ｍｓｅｃ／６ｍｓｅｃ
周波数：１２５Ｈｚ
デューティサイクル：２５％
堆積時間：２時間
堆積レート：０．０８７ｍｍ／ｈｒ
電解質温度：５５℃
電解質循環レート：印加された平均電流アンペア当たり毎分０．４４リットルの溶液
電解質処方：
３００ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
３ｍｌ／ｌ　ＮＰＡ－９１
ｐＨ　３．０
【0055】
平均粒径：２０ｎｍ
硬度：６００Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0056】
１，０００μｍ（１ｍｍ）未満の総寸法を有する超小型部品は、電子、バイオメディカル、テレコミュニケーション、自動車、宇宙および民生アプリケーションでの使用において重要度が高まっている。従来の粒径の材料（１～１，０００μｍ）を含有する、総最大寸法が１ｃｍから１ｍを越える金属製マクロシステム部品は、最大寸法と粒径レンジとの比が１０から$10^6$を示す。この数字は、最大パーツ寸法にわたっての粒子の数を反映している。従来の粒径の材料を用いて最大部品サイズが１ｍｍ未満に減少されたとき、部品

は数個の粒子か１個の粒子のみで構成されている可能性があり、超小型部品の最大寸法と粒径レンジとの比は１に近づく。すなわち、１個か数個の粒子のみがパーツ全体にわたって延びていることになり、これは望ましくない。超小型部品のパーツ信頼性を増大するためには、最大パーツ寸法と粒径レンジとの比は、小粒子材料(small grained material)を利用することによって１０より上に増大されなければならない。と言うのは、この材料クラスは典型的には、従来の材料よりも１０から１０，０００倍小さな粒径値を示すからである。

【0057】

従来のＬＩＧＡおよび他のメッキされた超小型部品において、電着は、まず、基板材料における微細な粒径から始まる。しかし、成長方向のデポジット厚が増大するにつれて、柱状粒子への遷移が通常観察される。柱状粒子の厚みは、典型的には、数マイクロメートルから数十マイクロメートルの範囲であり、その長さは数百マイクロメートルに及び得る。そのような構造の結果として、デポジット厚の増加につれて異方性が現れ、ほんの数個の粒子が５または１０μｍ未満の幅を有する部品の断面全体を覆う、臨界厚に到達する。さらに部品厚を減らすと、竹状構造になってしまい、強度が大きく失われる。従って、現在使用されている電着された超小型部品の微細構造は、粒子形状および平均粒径に基づいた部品の幅および厚みの両方にわたる特性要求を全く満たしていない。

【0058】

現在まで、ヤング率、耐力強度、引張破壊強度、疲労強度およびクリープ挙動などの機械的特性に関する、深刻な信頼性の問題を有することが知られている従来の粒径の材料からなるパーツは、これらの部品の合成に関連する加工パラメータに対して非常に敏感であることが示されている。遭遇する問題の多くは、主要な微細構造特徴（すなわち粒径、粒子形状、粒子配向）のスケーリングが、部品の外形サイズと合っていないことにより、同じ材料からなる巨視的な部品には通常見られない異常な特性変動が発生することに起因する。

【0059】

実施例９：

高パッドカウントおよび密度を有するＩＣチップに接点を取り、チップとの間で電力および信号のやり取りをするために、金属マイクロスプリングフィンガーが用いられる。スプリングは、チップスケール半導体パッケージ、高密度インターポーザコネクタ、およびプローブコンタクタを含む様々な相互接続構造のための、高ピッチ準拠の電気的接点を提供する。巨大な並列インターフェース構造およびアッセンブリが、１つの準拠キャリアに固定された別々の集積回路デバイスの高速度テストを可能にし、テスト電子部品をテスト中の集積回路デバイスの近傍に位置させることを可能にする。

【0060】

マイクロスプリングフィンガーは、高い耐力強度および延性を必要とする。２５μｍ厚のナノ結晶Ｎｉの層を、以下の条件を用いて、長さ５００μｍの金コーティングされたＣｒＭｏフィンガー上にメッキした。

アノード／アノード面積：Ｎｉ／４．５×$10^{-3}$ｃｍ$^2$

カソード／カソード面積：金メッキＣｒＭｏ／約１ｃｍ$^2$

カソード：固定

アノード：固定

アノード対カソード線形速度：０ｃｍ／ｍｉｎ

平均カソード電流密度：５０ｍＡ／ｃｍ$^2$

$t_{on}$／$t_{off}$：１０ｍｓｅｃ／２０ｍｓｅｃ

周波数：３３Ｈｚ

デューティサイクル：３３％

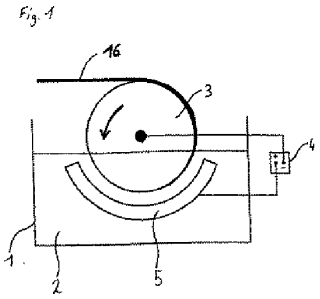
堆積時間：１２０分

堆積レート：０．０５ｍｍ／ｈｒ

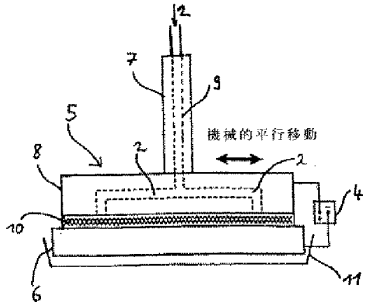
電解質温度：６０℃

電解質循環レート：無し
電解質処方：
３００ｇ／ｌ　$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
４５ｇ／ｌ　$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
４５ｇ／ｌ　$H_3BO_3$
２ｇ／ｌ　ナトリウムサッカリン
３ｍｌ／ｌ　ＮＰＡ－９１
ｐＨ　３．０
平均粒径：１５－２０ｎｍ
硬度：６００Ｖｉｃｋｅｒｓ
【0061】
ナノフィンガーは、「従来の粒径の」フィンガーと比較して、有意に高い接触力を示した
。
【図面の簡単な説明】
【0062】
【図1】ドラムメッキ装置の好適な実施形態の断面図を示す。
【図2】筆メッキ装置の好適な実施形態の断面図を示す。
【図3】アノードブラシの機械化ストロークを生じさせるための機械化動作装置の平面図
である。
【符号の説明】
【0063】
１　メッキ槽または容器
２　電解質
３　ドラム
４　電源
５　アノード
６　被加工物
７　ハンドル
８　アノードブラシ
９　流路
１０　吸収セパレータ
１１　トレイ
１２　ホイール
１３　横断アーム
１４　スロット
１５　トラック
１６　箔

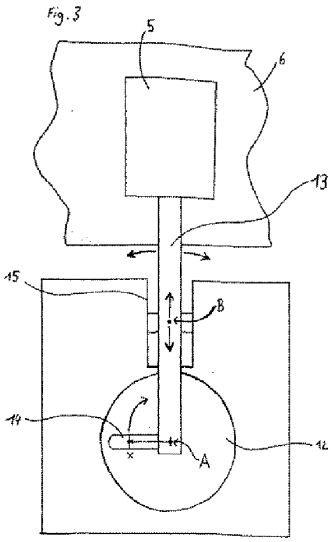
【図1】




【図2】




【図3】



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D1/04 C25D5/02 C25D5/06 C25D5/18 C25D15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | US 6 080 504 A (TAYLOR E JENNINGS ET AL)<br>27 June 2000 (2000-06-27)<br>column 4, line 20 -column 5, line 42<br>column 8, line 17-22,57-60; figure 1B<br>--- | 1,4-7,11 |
| A | GYFTOU P ET AL: "ELECTRODEPOSITION OF NI/SIC COMPOSITES BY PULSE ELECTROLYSIS"<br>TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, INSTITUTE OF METAL FINISHING. LONDON, GB,<br>vol. 80, no. 3, May 2002 (2002-05), pages 88-91, XP001122455<br>ISSN: 0020-2967<br>the whole document<br>---<br>-/-- | 1-7,10, 11,13, 18,23 |

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.　　[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 17 March 2003 | 24/03/2003 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br>Van Leeuwen, R |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No
PCT/EP 02/07023

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | SHRIRAM S ET AL: "ELECTRODEPOSITION OF NANOCRYSTALLINE NICKEL - A BRIEF REVIEW" TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, INSTITUTE OF METAL FINISHING. LONDON, GB, vol. 78, no. 5, September 2000 (2000-09), pages 194-197, XP000966650 ISSN: 0020-2967 the whole document | 1,4,17 |
| A | US 6 030 851 A (FUNG CLIFFORD D ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29) abstract | 24-26 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 014 (C-146), 20 January 1983 (1983-01-20) & JP 57 171691 A (TADASHI HOASHI;OTHERS: 02), 22 October 1982 (1982-10-22) abstract | 12-16 |
| A | US 5 352 266 A (ERB UWE ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) cited in the application | |
| A | US 2 961 395 A (GEORGES ICXI JEAN JACQUES) 22 November 1960 (1960-11-22) cited in the application | |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/07023

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|---|
| US 6080504 | A | 27-06-2000 | AU | 2958100 A | 29-05-2000 |
| | | | CA | 2349242 A1 | 18-05-2000 |
| | | | WO | 0028114 A1 | 18-05-2000 |
| US 6030851 | A | 29-02-2000 | NONE | | |
| JP 57171691 | A | 22-10-1982 | NONE | | |
| US 5352266 | A | 04-10-1994 | AT | 157407 T | 15-09-1997 |
| | | | BR | 9307527 A | 25-05-1999 |
| | | | CA | 2148215 A1 | 09-06-1994 |
| | | | WO | 9412695 A1 | 09-06-1994 |
| | | | DE | 69313460 D1 | 02-10-1997 |
| | | | DE | 69313460 T2 | 02-04-1998 |
| | | | DK | 670916 T3 | 23-02-1998 |
| | | | EP | 0670916 A1 | 13-09-1995 |
| | | | ES | 2108965 T3 | 01-01-1998 |
| | | | HK | 1011388 A1 | 28-04-2000 |
| | | | JP | 8503522 T | 16-04-1996 |
| | | | SG | 49720 A1 | 15-06-1998 |
| | | | US | 5433797 A | 18-07-1995 |
| US 2961395 | A | 22-11-1960 | DE | 849946 C | 18-09-1952 |
| | | | CH | 277996 A | 30-09-1951 |
| | | | FR | 58816 E | 06-04-1954 |
| | | | FR | 1007720 A | 09-05-1952 |
| | | | GB | 659922 A | 31-10-1951 |
| | | | NL | 68330 C | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

| (51)Int.Cl.[7] | ＦＩ | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| Ｃ２５Ｄ　21/12 | Ｃ２５Ｄ　17/00 | Ｃ | |
| | Ｃ２５Ｄ　21/12 | Ｋ | |

(72)発明者　マクレア　ジョナサン
カナダ　Ｍ６Ｇ　２Ｍ２　オンタリオ，　トロント，　マークハム　ストリート　７０９，　エーピーティー．　１
(72)発明者　ヒバード　グレン　ディー．
カナダ　Ｍ６Ｇ　３Ｌ７　オンタリオ，　トロント，　ショー　ストリート　６７４
(72)発明者　ゴンザレス　フランシスコ
カナダ　Ｍ６Ｓ　１Ｌ８　オンタリオ，　トロント，　ラーキン　アヴェニュー　１８
(72)発明者　トーマンチェガー　クラウス
カナダ　Ｌ５Ｎ　２Ｅ８　オンタリオ，　ミシソガ，　モンテビデオ　ロード　６１９７
(72)発明者　エルブ　ウーベ
カナダ　Ｍ４Ｙ　２Ｐ８　オンタリオ，　トロント，　スイート　１６０８，　ウッド　ストリート　３３

Ｆターム(参考)　4K024　AA01　AA14　AB12　BA01　BB01　BB09　BB27　BB28　BC10　CA07
CA15　CB09　CB17　EA05　FA03　GA03　GA16

Espacenet

## Bibliographic data: KR20170053888 (A) — 2017-05-17

# Electrolytic Copper Foil Electrode Comprising The Same Secondary Battery Comprising The Same and Method for Manufacturing The Same

**Inventor(s):** KIM SEUNG MIN [KR] ± (김승민)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD [KR] ± (엘에스엠트론 주식회사)

**Classification:** - international: *C25D7/06; H01M10/0525; H01M4/13; H01M4/66*
- cooperative: C25D1/04 (US); C25D7/06 (EP); H01M10/0525 (EP, CN); H01M4/13 (EP, CN); H01M4/1395 (CN); H01M4/66 (EP); H01M4/661 (US); H01M4/667 (US); H01M2004/027 (US)

**Application number:** KR20150156349 20151109 Global Dossier

**Priority number (s):** KR20150156349 20151109

**Also published as:** CN106973570 (A) EP3376574 (A1) EP3376574 (A4) JP2017538858 (A) JP2019065400 (A) more

**Abstract of KR20170053888 (A)**

Disclosed are an electrolytic copper foil in which folding or formation of wrinkles in a roll-to-roll (RTR) process is prevented or minimized, a manufacturing method thereof, and an electrode and a secondary battery capable of securing high productivity by being manufactured by the electrolytic copper foil. The electrolytic copper foil of the present invention has the longitudinal up-lift (LR) of 30 mm or less and the horizontal up-lift (HR) of 25 mm or less. The HR is less than or equal to 8.5 times of the LR.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0053888
(43) 공개일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 7/06* (2006.01)
*H01M 10/0525* (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 7/0614* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0156349
(22) 출원일자 2015년11월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**엘에스엠트론 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)
(72) 발명자
**김승민**
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호(양산동, 세마이편한세상아파트)
(74) 대리인
**특허법인천문**

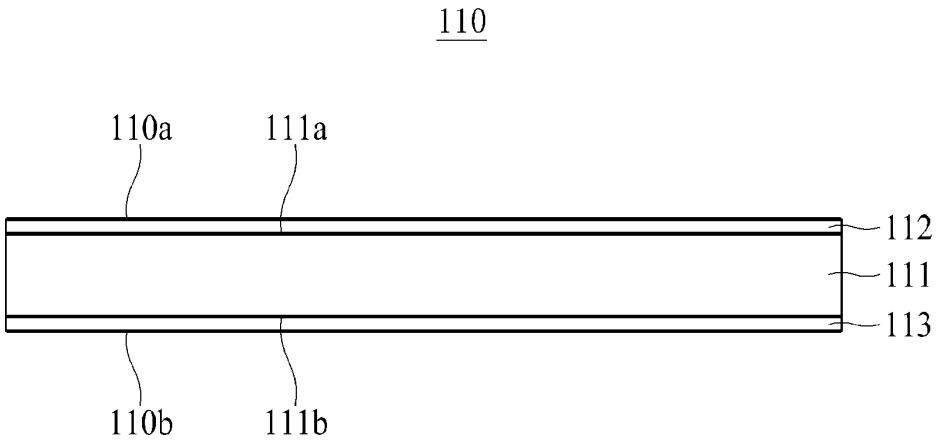
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법**

(57) 요 약

롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박 및 그 제조방법, 그리고 이러한 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 전극 및 이차전지가 개시된다. 본 발명의 전해동박은 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 가지며, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
***H01M 10/0525*** (2013.01)
***H01M 4/13*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

명 세 서

청구범위

**청구항 1**

제1 면(110a) 및 상기 제1 면(110a)의 반대 편의 제2 면(110b)을 갖는 전해동박(electrolytic copper foil:110)에 있어서,

상기 제1 면(110a) 측의 제1 보호층(112);

상기 제2 면(110b) 측의 제2 보호층(113); 및

상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113) 사이의 구리막(copper film: 111)을 포함하고,

상기 전해동박(110)은 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 갖되, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박(110):

여기서, 상기 종방향 들림(LR) 및 상기 횡방향 들림(HR)은, 상기 전해동박(110)의 중심부를 5㎝×5㎝의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박(110)에 형성되어 있는 전사 자국과 평행한 종방향(LD)과 35° 내지 55°의 각을 이루는 제1 방향(D1) 및 상기 제1 방향(D1)과 수직한 제2 방향(D2)으로 절단함으로써 상기 종방향(LD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들(A, A') 및 상기 종방향(LD)과 수직한 횡방향(HD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들(B, B')을 형성할 경우, 상기 제1 세그먼트들(A, A')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값 및 상기 제2 세그먼트들(B, B')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값을 각각 의미함.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)은 방청물질(anticorrosion material)이 상기 구리막(111) 상에 전착됨으로써 각각 형성된 것이며,

상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)의 상기 방청물질의 전착량 차이는 2.5 $ppm/m^2$ 이하인,

전해동박(110).

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 방청물질은 크롬산염, 벤조트리아졸, 산화크롬 용액 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는,

전해동박(110).

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 전해동박(110)은 4 내지 35 ㎛의 두께를 갖는,

전해동박(110).

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)은 3.5㎛ 이하의 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_{zJIS}$)를 갖고,

하기의 식에 의해 산출되는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 편차가 70% 이하인 전해동박(110):

식: $R_D = [|R_1-R_2|/(R_1, R_2)_{max}] \times 100$

여기서, $R_1$은 상기 제1 면(110a)의 10점 평균조도이고, $R_2$는 상기 제2 면(110b)의 10점 평균조도이고, $R_D$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 편차이고, $|R_1-R_2|$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 차이이며, $(R_1, R_2)_{max}$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 중 상대적으로 더 큰 10점 평균조도임.

**청구항 6**

제1 면(110a) 및 상기 제1 면(110a)의 반대 편의 제2 면(110b)을 갖고, 30mm 이하의 종방향 들림(LR) 및 25mm 이하의 횡방향 들림(HR)을 가지며, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박(110) - 여기서, 상기 종방향 들림(LR) 및 상기 횡방향 들림(HR)은, 상기 전해동박(110)의 중심부를 5cm×5cm의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박(110)에 형성되어 있는 전사 자국과 평행한 종방향(LD)과 35° 내지 55° 의 각을 이루는 제1 방향(D1) 및 상기 제1 방향(D1)과 수직한 제2 방향(D2)으로 절단함으로써 상기 종방향(LD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들(A, A') 및 상기 종방향(LD)과 수직한 횡방향(HD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들(B, B')을 형성할 경우, 상기 제1 세그먼트들(A, A')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값 및 상기 제2 세그먼트들(B, B')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값을 각각 의미함 -; 및

상기 전해동박(110) 상의 활물질층(120)을 포함하되,

상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는,

이차전지용 전극(100).

**청구항 7**

양극(cathode);

음극(anode)(100);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극(100)을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되,

상기 음극(100)은,

제1 면(110a) 및 상기 제1 면(110a)의 반대 편의 제2 면(110b)을 갖고, 30mm 이하의 종방향 들림(LR) 및 25mm 이하의 횡방향 들림(HR)을 가지며, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박(110) - 여기서, 상기 종방향 들림(LR) 및 상기 횡방향 들림(HR)은, 상기 전해동박(110)의 중심부를 5cm×5cm의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박(110)에 형성되어 있는 전사 자국과 평행한 종방향(LD)과 35° 내지 55° 의 각을 이루는 제1 방향(D1) 및 상기 제1 방향(D1)과 수직한 제2 방향(D2)으로 절단함으로써 상기 종방향(LD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들(A, A') 및 상기 종방향(LD)과 수직한 횡방향(HD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들(B, B')을 형성할 경우, 상기 제1 세그먼트들(A, A')의 상기 제1 또는 제2 변(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값 및 상기 제2 세그먼트들(B, B')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값을 각각 의미함 -; 및

상기 전해동박(110) 상의 활물질층(120)을 포함하되,

상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는,

이차전지.

**청구항 8**

전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼(40) 상에 구리막(111)을 형성하는 단계; 및

상기 구리막(111)을 방청액(anticorrosion solution)(60)에 침지시키는 단계를 포함하되,

상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함하고,

상기 구리막(111) 형성 단계는 상기 제1 양극판(31)과 상기 회전 음극드럼(40) 사이의 통전에 의해 씨드층을 형성하고, 이어서 상기 제2 양극판(32)과 상기 회전 음극드럼(40) 사이의 통전에 의해 상기 씨드층을 성장시킴으로써 수행되며,

상기 제1 양극판(31)에 의해 제공되는 전류밀도는 상기 제2 양극판(32)에 의해 제공되는 전류밀도의 1.5배 이상인,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 양극판(30)은 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32) 사이에 제3 양극판을 더 포함하고,

상기 제3 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 상기 제1 양극판(31)에 의해 제공되는 전류밀도보다 작고 상기 제2 양극판(32)에 의해 제공되는 전류밀도보다 큰,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 양극판(30)에 의해 제공되는 전류밀도는 40 내지 70 $A/dm^2$인,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 방청액(60)에 침지된 상기 구리막(111)을 상기 방청액(60)으로부터 인출하는 단계를 더 포함하고,

상기 침지 단계 및 상기 인출 단계가 수행될 때, 상기 구리막(111)은 상기 방청액(60) 내에 배치된 가이드 롤(guide roll)(70)에 의해 안내되는,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 구리막(111)이 상기 방청액(60)으로부터 인출된 후에, 상기 침지 단계 중에 상기 가이드 롤(70)과 접촉한 상기 구리막(111)의 면 상에 방청액(90)을 분사하는 단계를 더 포함하는,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 13**

제8항에 있어서,

상기 전해액(20)은 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온, 및 유기 첨가제를 포함하는,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 유기 첨가제는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인,

전해동박(110)의 제조방법.

**청구항 15**

제8항에 있어서,

상기 구리막(111) 형성 단계 중에 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 40 내지 46 $m^3$/hour인,

전해동박(110)의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 전해동박은 이차전지의 음극 집전체, 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board: FPCB) 등 다양한 제품들을 제조하는데 이용되고 있다.

[0003] 일반적으로, 전해동박은 롤투롤(Roll To Roll: RTR) 공정을 통해 제조될 뿐만 아니라, 롤투롤(RTR) 공정을 통한 이차전지의 음극 집전체, 연성인쇄회로기판(FPCB) 등의 제조에 이용된다.

[0004] 롤투롤(RTR) 공정은 연속적 생산을 가능하게 하기 때문에 제품의 대량 생산에 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나, 현실적으로는, 롤투롤(RTR) 공정 중에 빈번히 야기되고 있는 전해동박의 접힘 및 주름 발생으로 인해, 롤투롤 공정 설비를 중단하고 이러한 문제점들을 해결한 후 상기 설비를 재가동시켜야 하고, 이러한 공정 설비의 중단 및 재가동의 반복으로 인해 생산성 저하라는 심각한 문제가 야기되고 있다.

[0005] 즉, 롤투롤(RTR) 공정 중에 야기되는 전해동박의 접힘 및 주름 발생은 제품의 연속적 생산을 불가능하게 함으로써 롤투롤(RTR) 공정 고유의 장점을 훼손하고, 그 결과, 제품의 생산성 저하를 초래한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 일 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 갖는 전해동박으로서, 상기 제1 면 측의 제1 보호층; 상기 제2 면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층들 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박은 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 갖되, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박이 제공된다.

[0013] 상기 종방향 들림(LR) 및 상기 횡방향 들림(HR)은, 상기 전해동박의 중심부를 5㎝×5㎝의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박에 형성되어 있는 진사 자국과 평행한 종방향과 35° 내지 55° 의 각을 이루는 제1 방향 및 상기 제1 방향과 수직한 제2 방향으로 절단함으로써 상기 종방향을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들 및 상기 종방향과 수직한 횡방향을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들을 형성할 경우, 상기 제1 세그먼트들의 상기 제1 또는 제2 면 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값 및 상기 제2 세그먼트들의 상기 제1 또는 제2 면 방향으로의 들림 정도들 중 더 큰 값을 각각 의미한다.

[0014] 본 발명의 다른 관점에 따라, 제1 면 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 갖고 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 가지며 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박; 및 상기 전해동박 상의 활물질층을 포함하되, 상기 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0015] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 충전 시 리튬 이온을 제공하는 양극(cathode); 방전 시 전자 및 리튬 이온을 제공하는 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되, 상기 음극은, 제1 면 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 갖고 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 가지며 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하인 전해동박; 및 상기 전해동박 상의 활물질층을 포함하되, 상기 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는, 이차전지가 제공된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 형성하는 단계; 및 상기 구리막을 방청액(anticorrosion solution)에 침지시키는 단계를 포함하되, 상기 양극판은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판 및 제2 양극판을 포함하고, 상기 구리막 형성 단계는 상기 제1 양극판과 상기 회전 음극드럼 사이의 통전에 의해 씨드층을 형성하고, 이어서 상기 제2 양극판과 상기 회전 음극드럼 사이의 통전에 의해 상기 씨드층을 성장시킴으로써 수행되며, 상기 제1 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 상기 제2 양극판에 의해 제공되는 전류밀도의 1.5배 이상인, 전해동박의 제조방법이 제공된다.

[0017] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리 범위를 제한하지 않는다.

## 발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 또는 주름 발생이 방지되거나 최소화된 전해동박을 이용하여 연성인쇄회로기판(FPCB), 이차전지 등의 중간부품들 및 최종품들을 제조함으로써, 상기 중간부품들은 물론이고 최종품들의 생산성을 향상시킬 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0019] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박의 단면도이고,

도 2는 본 발명에서 전해동박의 종방향과 횡방향이 어떻게 정의되는 지를 보여주고,

도 3은 전해동박의 종방향 들림(LR) 및 횡방향 들림(HR)을 각각 측정하기 위한 방법을 보여주고,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 5 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박의 제조 장치를 보여준다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 단면도이다.

[0023] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 전해동박(110)은 제1 면(110a) 및 상기 제1 면(110a)의 반대 편의 제2 면(110b)을 가지며, 상기 제1 면(110a) 측의 제1 보호층(112), 상기 제2 면(110b) 측의 제2 보호층(113), 및 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113) 사이의 구리막(copper film: 111)을 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)은 4 내지 35 ㎛의 두께를 갖는다. 4㎛ 미만의 두께를 갖는 전해동박(110)의 제조는 작업성 저하를 야기한다. 반면, 35㎛를 초과하는 전해동박(110)으로 이차전지를 제조할 경우 두꺼운 전해동박(110)으로 인해 고용량 구현이 어려워진다.

[0025] 상기 구리막(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있으며, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 직접 접촉하는 샤이니 면(Shiny surface)(111a)과 그 반대 편의 매트 면(Matte surface)(111b)을 갖는다.

[0026] 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)은 방청물질(anticorrosion material)이 상기 구리막(111) 상에 전착됨으로써 각각 형성된다. 상기 방청물질은 크롬산염(chromate), 벤조트리아졸(benzotriazole: BTA), 산화크롬 및 실란 화합물(silane compound) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 내열성을 향상시킴으로써 상기 전해동박(110)을 포함하는 제품의 수명을 연장시킨다.

[0027] 한편, 전해동박(110)의 접힘 및 말림을 억제하기 위해서는 상기 전해동박(110)의 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)에 각각 인접한 부분들이 서로 동일하거나 매우 유사한 물성을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리막(111)은 서로 동일하거나 매우 유사한 조도를 갖는 샤이니 면(111a) 및 매트 면(111b)을 갖는다. 여기서, 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 조도는 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_{zJIS}$)를 의미한다. 또한, 상기 구리막(111) 상에 방청물질이 전착됨으로써 각각 형성되는 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)은 방청물질 전착량에 있어서 2.5 ppm/$m^2$ 이하의 차이만을 갖는 것이 바람직하다.

[0028] 예를 들어, 상기 제1 보호층(112)의 방청물질 전착량은 0.6 내지 4.1 ppm/$m^2$이고, 상기 제2 보호층(113)의 방청물질 전착량은 0.6 내지 4.1 ppm/$m^2$이다. 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)의 방청물질 전착량 차이가 2.5 ppm/$m^2$ 을 초과할 경우, 롤투롤 공정 중에 전해동박(110)의 접힘 또는 말림이 야기되어 공정 설비의 중단이 불가피하게 된다.

[0029] 본 발명의 전해동박(110)은 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 갖고, 상기 횡방향 들림(HR)은 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하이다.

[0030] 종방향 들림(LR)이 30㎜를 초과하면, 롤투롤 제조 공정 중에 2개의 서로 인접한 롤들 사이에서 전해동박(110)의 접힘이 야기된다. 또한, 횡방향 들림(HR)이 25㎜를 초과하면, 롤투롤 제조 공정 중에 전해동박(110)의 좌우 말단부에 주름이 야기된다.

[0031] 또한, 전해동박(110)의 종방향 들림(LR) 및 횡방향 들림(HR)이 상기 범위를 만족하지만 상기 횡방향 들림(HR)이 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배를 초과한다면, 롤투롤 제조 공정 중에 전해동박(110)에 횡방향의 힘이 가해짐으로써 전해동박(110)의 좌우 말단부에 주름이 야기된다.

[0032] 이하에서는, 도 2 및 도 3을 참조하여 상기 종방향 들림(LR) 및 상기 횡방향 들림(HR)의 측정방법을 구체적으로 설명한다.

[0033] 먼저, 상기 전해동박(110)의 중심부를 5㎝×5㎝의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박(110)에 형성되

어 있는 전사 자국과 평행한 종방향(LD)과 35° 내지 55° 의 각을 이루는 제1 방향(D1) 및 상기 제1 방향(D1)과 수직한 제2 방향(D2)으로 절단함으로써 상기 종방향(LD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들(A, A') 및 상기 종방향(LD)과 수직한 횡방향(HD)을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들(B, B')을 형성한다. 여기서, 상기 전사 자국은 상기 구리막(111)의 샤이니 면(111a) 측에 형성된 회전 음극드럼의 자국으로서, 상기 샤이니 면(111a)에 인접한 상기 제1 면(110a)을 현미경으로 관찰함으로써 확인될 수 있다.

[0034] 이어서, 상기 제1 세그먼트들(A, A')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들을 각각 측정하고 이 측정값들 중에서 더 큰 값을 전해동박(110)의 종방향 들림(LR)으로 간주한다. 이와 유사하게, 상기 제2 세그먼트들(B, B')의 상기 제1 또는 제2 면(110a 또는 110b) 방향으로의 들림 정도들을 각각 측정하고 이 측정값들 중에서 더 큰 값을 전해동박(110)의 횡방향 들림(HR)으로 간주한다.

[0035] 전술한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 접힘 및 말림을 억제하기 위하여 상기 전해동박(110)의 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)에 각각 인접한 부분들이 서로 동일하거나 매우 유사한 물성을 갖는다.

[0036] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)은 3.5㎛ 이하의 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_{zJIS}$)를 갖고, 하기의 식에 의해 산출되는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 편차가 70% 이하이다.

[0037] 식: $R_D = [|R_1-R_2|/(R_1, R_2)_{max}] \times 100$

[0038] 여기서, $R_1$은 상기 제1 면(110a)의 10점 평균조도이고, $R_2$는 상기 제2 면(110b)의 10점 평균조도이고, $R_D$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 편차이고, $|R_1-R_2|$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 차이이며, $(R_1, R_2)_{max}$는 상기 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도 중 상대적으로 더 큰 10점 평균조도이다.

[0039] 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)가 3.5㎛를 초과할 경우, 이차전지 제조를 위해 음극 활물질을 전해동박(110)의 양면에 코팅할 때 상기 음극 활물질과 전해동박(110) 사이의 접착력이 불충분하게 된다.

[0040] 이하에서는, 오직 설명의 편의를 위하여, 본 발명의 전해동박(110)이 이차전지의 제조에 이용되는 실시예를 기초로 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 전술한 바와 같이, 동박을 이용하여 롤투롤(RTR) 공정을 통해 제조될 수 있는 그 밖의 다양한 제품들, 예를 들어 연성인쇄회로기판(FPCB)의 제조에 본 발명의 전해동박(110)이 유사하게 이용될 수 있을 것이다.

[0041] 리튬 이온 이차전지는, 충전 시 리튬 이온을 음극으로 제공하는 양극(cathode), 방전 시 리튬 이온을 양극으로 제공하는 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0042] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0043] 도 4에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 상술한 본 발명의 실시예들 중 어느 하나의 전해동박(110) 및 활물질층(120)을 포함한다.

[0044] 도 4는 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(110a, 110b) 모두 위에 형성된 활물질층(120)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 활물질층(120)은 상기 전해동박 (110)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.

[0045] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 전해동박(110)이 사용되는 것이 일반적이다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 음극이고, 상기 전해동박(110)은 음극 집전체로 사용되며, 상기 활물질층(120)은 음극 활물질을 포함한다.

[0047] 상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함한다.

[0048] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, Si를 소정량 포함한 음극 활물질들의 혼합물로 상기 활물질층(120)이 형성될 수 있다.

[0049] 한편, 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(120)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 상기 활물질층(120)과 상기 전해동박(110)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 따라서, 이차전지가 일정 수준 이상의 용량 유지율 및 수명을 확보하기 위해서는(즉, 이차전지의 충방전 효율 저하를 억제하기 위해서는), 상기 전해동박(110)이 상기 활물질에 대하여 우수한 코팅성을 가짐으로써 상기 전해동박(110)과 활물질층(120)의 접착 강도가 높아야 한다.

[0050] 거시적 관점에서 볼 때, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(110a, 110b)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)가 작을수록, 이차전지의 충방전 효율이 대체로 덜 저하되는 경향이 있다.

[0051] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(110a, 110b) 각각은 3.5㎛ 이하의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖는다. 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(110a, 110b)이 3.5㎛를 초과하는 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖는다면 상기 전해동박(110)과 활물질층(120) 사이의 접촉 균일성이 일정 수준에 미치지 못할 것이고, 따라서 이차전지가 업계에서 요구되는 90% 이상의 용량 유지율을 만족하지 못할 것이다.

[0052] 이하에서는, 도 5를 참조하여 본 발명의 전해동박(110)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0053] 본 발명의 방법은, 전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼(40) 상에 구리막(111)을 형성하는 단계, 및 상기 구리막(111)을 방청액(anticorrosion solution)(60)에 침지시키는 단계를 포함한다.

[0054] 도 5에 예시된 바와 같이, 상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함한다.

[0055] 상기 구리막(111) 형성 단계는, 상기 제1 양극판(31)과 상기 회전 음극드럼(40) 사이의 통전에 의해 씨드층을 형성하고, 이어서 상기 제2 양극판(32)과 상기 회전 음극드럼(40) 사이의 통전에 의해 상기 씨드층을 성장시킴으로써 수행된다.

[0056] 상기 양극판(30), 즉 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 각각 제공되는 전류밀도는 40 내지 70 $A/dm^2$일 수 있다.

[0057] 본 발명에 의하면, 상기 제1 양극판(31)에 의해 제공되는 전류밀도는 상기 제2 양극판(32)에 의해 제공되는 전류밀도의 1.5배 이상이다. 즉, 씨드층 형성 시 상대적으로 높은 전류밀도를 가함으로써 상기 씨드층의 그레인 사이즈(grain size)를 감소시키고, 결과적으로 상기 구리막(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 그레인 사이즈를 동일 또는 비슷하게 만들 수 있다.

[0058] 상기 구리막(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)이 동일 또는 비슷한 그레인 사이즈를 가짐으로써, 본 발명의 전해동박(110)이 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 가질 수 있고, 상기 횡방향 들림(HR)이 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배 이하가 될 수 있다.

[0059] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 양극판(30)은 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32) 사이에 제3 양극판을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 제3 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 상기 제1 양극판(31)에 의해 제공되는 전류밀도보다 작고 상기 제2 양극판(32)에 의해 제공되는 전류밀도보다 크다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해액(20)은 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온, 및 유기 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 유기 첨가제는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 구리막(111) 형성 단계 중에, 상기 전해액(60)은 50 내지 60 ℃로 유지되고, 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 40 내지 46 $m^3$/hour일 수 있다. 상기 전해액(20)의 유량이 40 $m^3$/hour 이하인 경우 회전 음극드럼(40) 표면에 구리 이온이 원활히 공급되지 못해 도금 박막이 불균일하게 형성되며, 상기 전해액(20)의 유량이 46 $m^3$/hour를 초과할 경우 필터를 통과하는 전해액(20)의 유속이 너무 빨라서 필터의 수명이 급격히 단축되는 원인이 된다.

[0061] 상기 회전 음극드럼(40)의 표면은 상기 전해동박(111)의 샤이니 면(111a)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)에 영향을 미친

다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, #800 내지 #1500의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 상기 회전 음극드럼(40)의 표면이 연마될 수 있다.

[0062] 전술한 바와 같이, 상기 방청액(60)은 크롬을 포함하는 화합물, 벤조드리아졸, 실란계 화합물 중 적어도 1종 이상으로 구성된다. 예를 들어, 0.2 내지 2.5 g/L의 산화크롬 용액에 상기 구리박(111)을 상온에서 0.2 내지 20초 침지시킬 수 있다.

[0063] 본 발명의 방법은 상기 방청액(60)에 침지된 상기 구리박(111)을 상기 방청액(60)으로부터 인출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 도 5에 예시된 바와 같이, 상기 침지 단계 및 상기 인출 단계가 수행될 때, 상기 구리박(111)은 상기 방청액(60) 내에 배치된 가이드 롤(guide roll)(70)에 의해 안내된다.

[0064] 다만, 위와 같은 침지 코팅이 실시될 때 상기 가이드 롤(70)에 접촉하는 상기 구리박(111)의 면[예를 들어, 샤이니 면(111a)]은 상기 방청액(60)에 노출되는 반대 면[예를 들어, 매트 면(111b)]에 비해 방청액(60)의 코팅량이 적을 수 밖에 없다. 그 결과, 구리박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b) 상에 제1 및 제2 보호층들(112, 113)을 각각 형성할 때 방청물질 전착량에 심각한 차이가 야기되며, 이와 같은 차이는 전해동박(110)의 접힘 및/또는 말림(주름)의 원인이 될 수 있다.

[0065] 따라서, 본 발명의 방법은, 상기 구리박(111)이 상기 방청액(60)으로부터 인출된 직후에, 상기 침지 단계 중에 상기 가이드 롤(70)과 접촉한 상기 구리박(111)의 면 상에 노즐(80)을 이용하여 방청액(90)을 분사하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 방청액(90) 분사 단계를 통해, 상기 제1 및 제2 보호층들(112, 113)을 각각 형성할 때 야기될 수 있는 방청물질 전착량의 차이를 없애거나 최소화할 수 있다.

[0066] 위와 같은 방법을 통해 제조된 본 발명의 전해동박(110)의 제1 면(110a) 및/또는 제2 면(110b) 상에, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음극 활물질을 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)이 제조될 수 있다.

[0067] 예를 들어, 탄소 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 조제한다. 이어서, 닥터 블레이드를 이용하여 상기 전해동박(110) 상에 20 내지 60㎛ 두께로 상기 슬러리를 도포하고, 110 내지 130 ℃에서 0.5 내지 1.5 ton/$cm^2$의 압력으로 프레스한다.

[0068] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0070] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0072] 실시예 1

[0073] 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리박을 형성하였다. 상기 전해액은 85g/L의 구리 이온, 75 g/L의 황산, 20 ppm의 염소 이온, 및 유기 첨가제를 포함하였다. 상기 유기 첨가제로는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 및 유기 질화물이 사용되었다. 상기 구리박(111) 형성 단계 중에, 상기 전해액은 약 55℃로 유지되고, 상기 전해조 내로 공급되는 상기 전해액의 유량은 40 $m^3$/hour이었다.

[0074] 상기 양극판은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판 및 제2 양극판으로 구성되었으며, 상기 제1 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 60 A/$dm^2$이었고, 상기 제2 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 40 A/$dm^2$이었다.

[0075] 상기 구리박을 2 g/L의 산화크롬 용액에 상온에서 10초 동안 침지시킨 후, 상기 침지 과정에서 가이드 롤과 접촉한 면에 2 g/L의 산화크롬 용액을 분사하였다. 이어서, 상기 산화크롬 용액을 건조시켜 상기 구리박의 양 면들 상에 보호층들을 형성함으로써 4㎛의 두께를 갖는 전해동박을 완성하였다.

[0076] 실시예 2

[0077] 상기 제1 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 70 A/$dm^2$이었다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 제조하였다.

[0078] 실시예 3

[0079] 상기 양극판(30)이 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32) 사이에 제3 양극판을 더 포함하고, 제3 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 55A/$dm^2$이었다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 제조하였다.

[0080] 비교예 1

[0081] 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 50 A/$dm^2$의 동일한 전류밀도가 제공되었다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 제조하였다.

[0082] 비교예 2

[0083] 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 50 A/$dm^2$의 동일한 전류밀도가 제공되었고 산화크롬 용액의 분사 과정을 생략하였다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 제조하였다.

[0084] 비교예 3

[0085] 산화크롬 용액의 분사 과정을 생략하였다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 제조하였다.

[0087] 위 실시예들 및 비교예에 의해 제조된 전해동박들의 종방향 들림(LR), 횡방향 들림(HR), 상기 종방향 들림(LR)에 대한 상기 횡방향 들림(HR)의 비율, 방청물질(크롬) 전착량, 10점 평균조도($R_{zJIS}$), 및 10점 평균조도 편차를 아래의 방법들에 의해 각각 측정 또는 산출하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0089] * 전해동박의 종방향 들림(LR), 횡방향 들림(HR), 및 상기 종방향 들림(LR)에 대한 상기 횡방향 들림(HR)의 비율(HR/LR)

[0090] 전해동박의 중심부를 5cm×5cm의 X-형 절단라인을 따라 절단하되 상기 전해동박에 형성되어 있는 전사 자국과 평행한 종방향과 35° 내지 55°의 각을 이루는 제1 방향 및 상기 제1 방향과 수직한 제2 방향으로 절단함으로써 상기 종방향을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제1 세그먼트들 및 상기 종방향과 수직한 횡방향을 따라 나란히 배치되는 한 쌍의 제2 세그먼트들을 형성하였다. 여기서, 상기 전사 자국은 구리막의 샤이니 면 측에 형성된 회전 음극드럼의 자국으로서, 현미경 관찰을 통해 확인되었다.

[0091] 이어서, 전해동박의 제1 면(상기 구리막의 샤이니 면에 인접한 면) 또는 그 반대 측의 제2면 방향으로 상기 제1 및 제2 세그먼트들의 들림 정도를 자(ruler)로 각각 측정하였다. 이어서, 상기 제1 세그먼트들의 들림 정도들 중 더 큰 값 및 상기 제2 세그먼트들의 들림 정도들 중 더 큰 값을 전해동박의 종방향 들림(LR) 및 횡방향 들림(HR)으로 각각 간주하였다. 또한, 상기 횡방향 들림(HR)을 상기 종방향 들림(LR)으로 나눔으로써 상기 종방향 들림(LR)에 대한 상기 횡방향 들림(HR)의 비율(HR/LR)을 구하였다.

[0092] * 방청물질(크롬) 전착량

[0093] AAS(Atomic Absorption Spectrometry) 분석을 통해 전해동박의 제1 면(구리막의 샤이니 면에 인접한 면) 및 그 반대 측의 제2면의 크롬 전착량을 각각 측정하였다.

[0094] * 10점 평균조도($R_{zJIS}$) 및 10점 평균조도 편차

[0095] JIS B 0601-1994 「표면조도의 정의와 표시」 규정에 따라 접촉식 표면조도 측정기를 이용하여 전해동박의 제1 면(구리막의 샤이니 면에 인접한 면) 및 그 반대 측의 제2면의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 각각 측정하였다.

[0096] 이어서, 하기의 식에 의해 전해동박의 10점 평균조도 편차(%)를 산출하였다.

[0097] 식: $R_D = [|R_1-R_2|/(R_1, R_2)_{max}] \times 100$

[0098] 여기서, $R_1$은 상기 제1 면의 10점 평균조도이고, $R_2$는 상기 제2 면의 10점 평균조도이고, $R_D$는 상기 전해동박의 10점 평균조도 편차이고, $|R_1-R_2|$는 상기 제1 및 제2 면들의 10점 평균조도 차이이며, $(R_1, R_2)_{max}$는 상기 제1 및 제2 면들의 10점 평균조도 중 상대적으로 더 큰 10점 평균조도를 의미한다.

표 1

[0100]

| | | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 전류밀도 ($A/dm^2$) | 제1양극판 | 60 | 70 | 60 | 50 | 50 | 60 | |
| | 제2양극판 | 40 | 40 | 40 | 50 | 50 | 40 | |
| | 제3양극판 | - | - | 55 | - | - | - | |
| 산화크롬 용액 분사 여부 | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | |
| 종방향 들림(LR) (mm) | | 3.5 | 28.9* | 2.9 | 31.5* | 3.5 | 1.3 | |
| 횡방향 들림(HR) (mm) | | 2.5 | 3.1 | 24.3* | 2.5 | 25.5* | 11.4 | |
| HR/LR | | 0.7 | 0.1 | 8.4 | 0.1 | 7.3 | 8.8 | |
| 방청물질 전착량 ($ppm/m^2$) | 제1 면 | 1.5 | 2.1 | 4.1 | 1.0 | 4.8 | | 1.2 |
| | 제2 면 | 2.2 | 3.9 | 1.7 | 4.6 | 1.1 | | 4.3 |
| 방청물질 전착량 차이 ($ppm/m^2$) | | 0.7 | 1.8 | 2.4 | 2.8 | 3.7 | 3.2 | |
| 10점 평균조도 (㎛) | 제1 면 | 1.6 | 1.1 | 0.6 | 0.5 | 2.1 | | 2.7 |
| | 제2 면 | 1.3 | 1.2 | 1.9 | 1.9 | 0.5 | | 0.6 |
| 10점 평균조도 편차 (%) | | 19 | 8 | 68 | 74 | 76 | 78 | |
| 접힘 발생 여부 | | No | No | No | Yes | No | No | |
| 주름 발생 여부 | | No | No | No | No | Yes | Yes | |
| Note: 종방향 들림 및 횡방향 들림에서 * 표시는 전해동박의 제1 면(구리막의 샤이니 면에 인접한 면) 방향으로의 들림을 의미하고, * 표시가 없는 것은 전해동박의 제2 면 방향으로의 들림을 의미함. | | | | | | | | |

[0101] 위 표 1로부터, 전해동박의 종방향 들림(LR)이 30㎜를 초과할 경우(비교예 1)에는, 롤투롤 공정 중에 인접 롤들 사이에서 전해동박의 접힘 현상이 발생하고, 전해동박의 횡방향 들림(HR)이 25㎜를 초과할 경우(비교예 2)에는, 롤투롤 공정 중에 전해동박의 좌우 말단부에 주름이 발생함을 알 수 있다.

[0102] 또한, 비교예 3의 경우와 같이, 전해동박이 30㎜ 이하의 종방향 들림(LR) 및 25㎜ 이하의 횡방향 들림(HR)을 갖는다고 하더라도, 상기 횡방향 들림(HR)이 상기 종방향 들림(LR)의 8.5배를 초과할 경우에는 롤투롤 공정 중에 전해동박의 좌우 말단부에 주름이 발생함을 알 수 있다.

## 부호의 설명

[0103] 100: 이차전지 전극 110: 전해동박

110a: 제1 면 110b: 제2 면

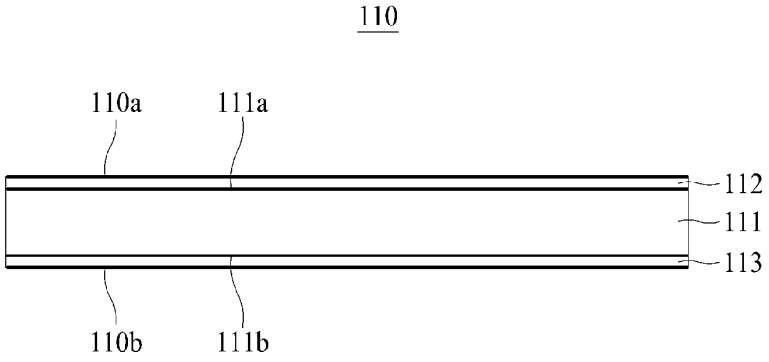
111: 구리막 111a: 샤이니 면

111b: 매트 면 112: 제1 보호층

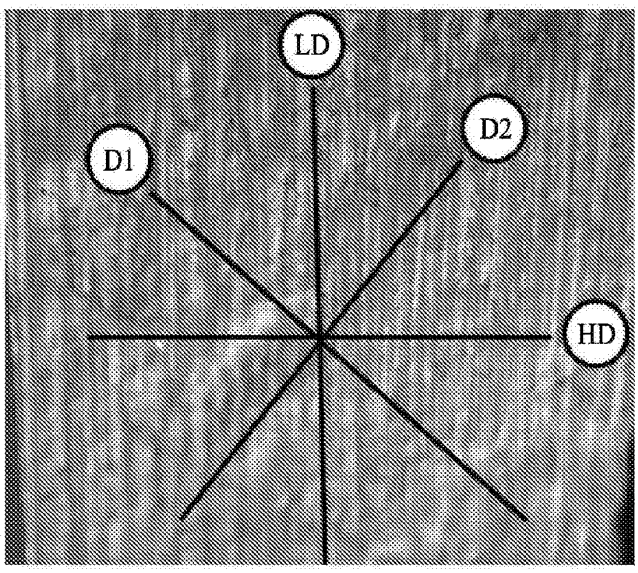
113: 제2 보호층 120: 활물질층

도면

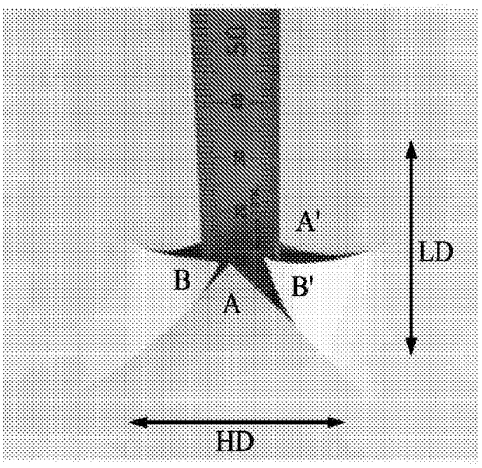
도면1



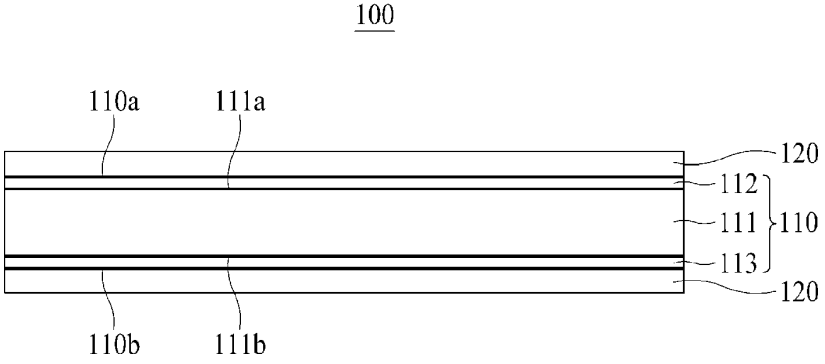

도면2



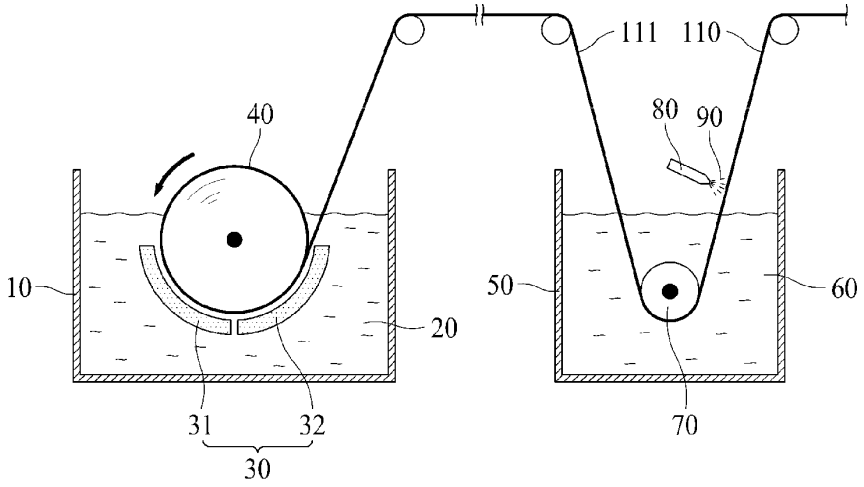
도면3


A'
LD
B
A
B'
HD

도면4


100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

도면5


111
110
40
80
90
10
50
60
20
31
32
30
70

Espacenet

## Bibliographic data: KR20180054985 (A) — 2018-05-25

# Electrolytic Copper Foil with Minimized Curl Electrode Comprising The Same Secondary Battery Comprising The Same and Method for Manufacturing The Same

**Inventor(s):** KIM SEUNG MIN [KR] ± (김승민)

**Applicant(s):** KCF TECH CO LTD [KR] ± (케이씨에프테크놀로지스 주식회사)

**Classification:** - international: ***C25D1/04; C25D3/38; H01M4/13; H01M4/66***
- cooperative: **C25D1/04 (CN); C25D3/38 (CN); C25D5/34 (CN); C25D5/48 (CN); H01M4/02 (CN); H01M4/661 (CN)**

**Application number:** KR20160151713 20161115 Global Dossier

**Priority number (s):** KR20160151713 20161115

**Also published as:** CN108075098 (A) JP2018080384 (A) JP6533267 (B2) TW201819688 (A) TWI651436 (B)

**Abstract of KR20180054985 (A)**

The present invention provides electrolytic copper foil with a minimized curl and a manufacturing method thereof which can prevent folding and/or wrinkles during a roll-to-roll (RTR) process, and an electrode and a secondary battery which are manufactured using the same to secure high productivity. According to the present invention, the electrolytic copper foil has a first surface and a second surface opposite the first surface. The difference in surface roughness (R_a) of the first and second surfaces is 0.3 μm or less, the difference in peak count roughness (R_pc) of the first and second surfaces is 96 or lower. The difference in texture coefficient [TC(220)] of a (220) surface of the first and second surfaces is 0.39 or lower. The difference in the amount of chrome (Cr) attached to the first and second surfaces is 2.5 mg/m^2 or lower.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0054985
(43) 공개일자 2018년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*C25D 3/38* (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0151713
(22) 출원일자 2016년11월15일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**케이씨에프테크놀로지스 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39 ,4층(호계동,하이데크)
(72) 발명자
**김승민**
경기도 오산시 양산로 460 101동 1301호 (양산동,세마이편한세상아파트)
(74) 대리인
**특허법인천문**

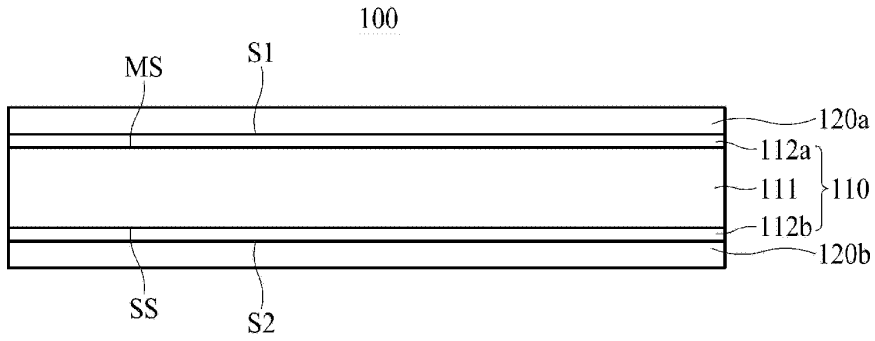
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **말림이 최소화된 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법**

(57) 요 약

롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름 발생을 방지할 수 있는 말림이 최소화된 전해동박 및 그 제조방법, 그리고 이러한 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 전극 및 이차전지가 개시된다. 본 발명의 전해동박은 제1 면 및 그 반대편의 제2 면을 갖고, 상기 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 96개 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이며, 상기 제1 및 제2 면들에서의 크롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 $mg/m^2$ 이하이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
***C25D 3/38*** (2013.01)
***H01M 4/13*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)
*Y02P 70/54* (2015.11)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박에 있어서,

상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층;

상기 매트면 상의 제1 보호층; 및

상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고,

상기 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고,

상기 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$) 차이는 96개 이하이고,

상기 제1 및 제2 면들의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이고,

상기 제1 및 제2 보호층들 각각은 크롬(Cr)을 포함하며,

상기 제1 및 제2 면들에서의 크롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 $mg/m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는,

전해동박.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 표면조도($R_a$)는 0.1 내지 0.55 ㎛인 것을 특징으로 하는,

전해동박.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 3 내지 106 개인 것을 특징으로 하는,

전해동박.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 0.4 내지 1.32인 것을 특징으로 하는,

전해동박.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

25±15℃의 상온에서 21 내지 55 $kgf/mm^2$의 항복강도를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

25±15℃의 상온에서 3% 이상의 연신율을 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

**청구항 7**

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박; 및

상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되,

상기 전해동박은,

상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층;

상기 매트면 상의 제1 보호층; 및

상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고,

상기 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고,

상기 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 96개 이하이고,

상기 제1 및 제2 면들의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이고,

상기 제1 및 제2 보호층들 각각은 크롬(Cr)을 포함하며,

상기 제1 및 제2 면들에서의 크롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 $mg/m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 표면조도($R_a$)는 0.1 내지 0.55 ㎛이고,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 3 내지 106 개이며,

상기 제1 및 제2 면들 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 0.4 내지 1.32인 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 전해동박은 25±15℃의 상온에서 21 내지 55 $kgf/mm^2$의 항복강도 및 3% 이상의 연신율을 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 제2 면 상의 제2 활물질층을 더 포함하고,

상기 제1 및 제2 활물질층들은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 각각 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 11**

양극(cathode);

상기 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 구성된 음극(anode);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지.

**청구항 12**

구리층을 형성하는 단계; 및

상기 구리층 상에 보호층을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 구리층 형성 단계는,

70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 10 내지 50 ppm의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS], 및 10 내지 50 ppm의 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및

상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 $A/dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 전기도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)은 0.25 g/L 이하로 유지되고 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 회전 음극드럼의 표면은 #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 연마된 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 전해액 준비 단계는,

구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하는 단계;

상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계;

상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입하는 단계; 및

상기 구리 와이어가 투입된 황산에 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS) 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서,

상기 구리층 형성 단계는,

상기 전기도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서,

상기 구리층 형성 단계는,

상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 상기 전해액에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 17**

제12항에 있어서,

상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 글리콜(glycol)계 고분자, 및 티오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 18**

제12항에 있어서,

상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 말림이 최소화된 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 전해동박은 이차전지의 음극, 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board: FPCB) 등 다양한 제품들을 제조하는데 이용되고 있다.

[0003] 일반적으로, 전해동박은 롤투롤(Roll To Roll: RTR) 공정을 통해 제조될 뿐만 아니라, 롤투롤(RTR) 공정을 통한 이차전지의 음극, 연성인쇄회로기판(FPCB) 등의 제조에 이용된다.

[0004] 롤투롤(RTR) 공정은 연속적 생산을 가능하게 하기 때문에 제품의 대량 생산에 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나, 현실적으로는, 롤투롤(RTR) 공정 중에 빈번히 야기되고 있는 전해동박의 접힘 및/또는 주름 발생으로 인해, 롤투롤 공정 설비를 중단하고 이러한 문제점들을 해결한 후 상기 설비를 재가동시켜야 하고, 이러한 공정 설비의 중단 및 재가동의 반복으로 인해 생산성 저하라는 심각한 문제가 야기되고 있다.

[0005] 즉, 롤투롤(RTR) 공정 중에 야기되는 전해동박의 접힘 및/또는 주름 발생은 제품의 연속적 생산을 불가능하게 함으로써 롤투롤(RTR) 공정 고유의 장점을 훼손하고, 그 결과, 제품의 생산성 저하 및 수율 저하를 초래한다.

[0006] 말림이 심한 전해동박일수록 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름이 발생할 위험이 크다. 그러나, 전해동박의 말림에 영향을 미치는 인자들이 현재까지 정확히 규명되지 않았다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름 발생을 방지할 수 있는 말림이 최소화된 전해동박을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름 발생을 방지할 수 있는 말림이 최소화된 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름 발생이 방지할 수 있는 말림이 최소화된 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 관점은, 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름 발생을 방지할 수 있는 말림이 최소화된 전해동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 발명의 해결 수단

[0013] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박으로서, 상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층; 상기 매트면 상의 제1 보호층; 및 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고, 상기 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$) 차이는 96개 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이고, 상기 제1 및 제2 보호층들 각각은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 제1 및 제2 면들에서의 크롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 $mg/m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는, 전해동박이 제공된다.

[0014] 상기 제1 및 제2 면들 각각의 표면조도($R_a$)는 0.1 내지 0.55 ㎛일 수 있다.

[0015] 상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 3 내지 106 개일 수 있다.

[0016] 상기 제1 및 제2 면들 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 0.4 내지 1.32일 수 있다.

[0017] 상기 전해동박은 25±15℃의 상온에서 21 내지 55 $kgf/mm^2$의 항복강도를 가질 수 있다.

[0018] 상기 전해동박은 25±15℃의 상온에서 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박; 및 상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되, 상기 전해동박은, 상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 상기 매트면 상의 제1 보호층; 및 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고, 상기 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 96개 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이고, 상기 제1 및 제2 보호층들 각각은 크롬(Cr)을 포함하며, 상기 제1 및 제2 면들에서의 크롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 $mg/m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0020] 상기 제1 및 제2 면들 각각의 표면조도($R_a$)는 0.1 내지 0.55 ㎛일 수 있고, 상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 3 내지 106 개일 수 있으며, 상기 제1 및 제2 면들 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 0.4 내지 1.32일 수 있다.

[0021] 상기 전해동박은 25±15℃의 상온에서 21 내지 55 $kgf/mm^2$의 항복강도 및 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다.

[0022] 상기 이차전지용 전극은 상기 제2 면 상의 제2 활물질층을 더 포함할 수 있고, 상기 제1 및 제2 활물질층들은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 각각 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 양극(cathode); 상기 이차전지용 전극으로 구성된 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을

전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지가 제공된다.

[0024] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 구리층을 형성하는 단계; 및 상기 구리층 상에 보호층을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 구리층 형성 단계는, 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 10 내지 50 ppm의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS], 및 10 내지 50 ppm의 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 $A/dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 전기도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)은 0.25 g/L 이하로 유지되고 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는, 전해동박 제조방법이 제공된다.

[0025] 상기 회전 음극드럼의 표면은 #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 연마될 수 있다.

[0026] 상기 전해액 준비 단계는, 구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하는 단계; 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계; 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입하는 단계; 및 상기 구리 와이어가 투입된 황산에 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS) 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 구리층 형성 단계는, 상기 전기도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0028] 상기 구리층 형성 단계는, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 상기 전해액에 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0029] 상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 글리콜(glycol)계 고분자, 및 티오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0030] 상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리 범위를 제한하지 않는다.

## 발명의 효과

[0032] 본 발명에 의하면, 말림이 최소화된 전해동박을 이용하여 롤투롤(RTR) 공정을 통해 연성인쇄회로기판(FPCB), 이차전지 등의 중간부품들 및 최종품들을 제조함으로써, 롤투롤(RTR) 공정 중에 상기 전해동박의 접힘이나 주름의 발생을 방지할 수 있고, 결과적으로 상기 중간부품들은 물론이고 최종품들의 생산성을 향상시킬 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0033] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 2는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일을 예시하고,

도 3은 전해동박의 XRD 그래프를 예시하며,

도 4는 전해동박의 말림(curl) 정도를 측정하는 방법을 예시한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0035] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0036] 리튬 이온 이차전지는, 양극(cathode), 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로

이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0038] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 제1 면(S1)과 그 반대편의 제2 면(S2)을 갖는 전해동박(110), 상기 제1 면(S1) 상의 제1 활물질층(120a), 및 상기 제2 면(S2) 상의 제2 활물질층(120b)을 포함한다. 도 1은 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 모두 위에 활물질층들(120a, 120b)이 각각 형성된 예를 보여주고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 이차전지용 전극(100)은 활물질층으로서 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 중 어느 하나만을 포함할 수도 있다.

[0039] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 전해동박이 사용되는 것이 일반적이다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 리튬 이차전지의 음극으로 사용되고, 상기 전해동박(110)은 음극 집전체로서 기능하며, 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은 음극 활물질을 포함한다.

[0041] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 전해동박(110)은 매트면(matte surface)(MS) 및 샤이니면(shiny surface)(SS)을 포함하는 구리층(111), 상기 구리층(111)의 상기 매트면(MS) 상의 제1 보호층(112a), 및 상기 구리층(111)의 상기 샤이니면(SS) 상의 제2 보호층(112b)을 포함한다.

[0042] 상기 매트면(MS)은 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)을 향하는 구리층(111)의 면이고, 상기 샤이니면(SS)은 상기 전해동박(110)의 제2 면(S2)을 향하는 구리층(111)의 면이다.

[0043] 본 발명의 구리층(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있는데, 상기 샤이니면(SS)은 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 접촉하였던 면을 지칭하고, 상기 매트면(MS)은 상기 샤이니면(SS)의 반대 편 면을 지칭한다.

[0044] 샤이니면(SS)이 매트면(MS)에 비해 더 낮은 표면조도($R_z$)를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며 샤이니면(SS)의 표면조도($R_z$)가 매트면(MS)의 표면조도($R_z$)와 동일하거나 더 높을 수도 있다.

[0045] 상기 제1 및 제2 보호층들(112a, 112b)은 상기 구리층(111)의 부식을 방지하고, 내열성을 향상시키기 위한 것으로서, 크롬(Cr)을 포함할 수 있다.

[0046] 전술한 바와 같이, 말림(curl)이 심한 전해동박일수록 롤투롤(RTR) 공정 중에 접힘 및/또는 주름이 발생할 위험이 크다. 따라서, 전해동박(110)의 말림을 야기하는 모든 인자들을 고려하여 전해동박(110)을 제조하여야 한다.

[0047] 본 발명에 의하면, 표면 형상, 표면 프로파일, 표면의 결정구조, 및 크롬(Cr) 부착량과 같은 인자들에 대한 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 차이가 전해동박(110)의 말림을 야기한다는 사실이 발견되었다. 즉, 상기 인자들에 대한 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 차이는 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 응력 차이를 유발하고, 이러한 응력 차이는 전해동박(110)의 말림을 유발한다. 따라서, 전해동박(110)의 말림을 최소화하기 위하여, 상기 중요 인자들에 대한 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 차이를 최소화할 필요가 있다.

[0048] 결정립 사이즈와 밀접한 관계에 있는 표면 형상과 표면 프로파일은 표면조도($R_a$) 및 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$)로 대표될 수 있으며, 표면의 결정구조는 (220)면 집합조직계수[TC(220)]로 대표될 수 있다.

[0049] 따라서, 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 말림을 최소화하기 위하여, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 표면조도($R_a$) 차이는 0.3㎛ 이하이고, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 96개 이하이며, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 0.39 이하이다.

[0050] 상기 표면조도($R_a$)는 JIS B 0601-1994 규격에 따라 측정될 수 있다[측정 길이: 4mm (cut off 구간은 제외)]. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각의 표면조도($R_a$)는 0.1 내지 0.55 ㎛일 수 있다.

[0051] 상기 표면조도($R_a$)가 0.1㎛ 미만인 경우 음극 활물질과 접촉할 수 있는 전해동박(110)의 활성 비표면적이 너무 적어 전해동박(110)과 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 사이에 충분한 밀착력이 확보될 수 없다. 반면, 표면

조도($R_a$)가 0.55㎛를 초과하는 경우에는, 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)이 지나치게 불균일하여 음극 활물질의 코팅 균일성이 저하되고, 이로 인해 전해동박(110)과 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0052] 이하에서는, 도 2를 참조하여 본 발명의 중요 인자들 중 하나인 피크 수 조도($R_{pc}$)를 구체적으로 설명한다.

[0053] 상기 피크 수 조도($R_{pc}$)는 표면 중 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 측정하고 그 측정값들의 평균값을 산출함으로써 얻어질 수 있다. 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4㎜의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들($P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$)의 개수이다. 이때, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5㎛의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재한다. 만약, 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는다면, 상기 이웃하는 피크들 모두가 피크 밀도(PD)의 측정에 이용되는 "유효 피크"가 될 수는 없으며, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시된다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 각각 3 내지 106 개일 수 있다.

[0055] 상기 피크 수 조도($R_{pc}$)가 3개 미만인 경우 음극 활물질과 접촉할 수 있는 전해동박(110)의 활성 비표면적이 너무 적어 전해동박(110)과 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 사이에 충분한 밀착력이 확보될 수 없다. 반면, 피크 수 조도($R_{pc}$)가 106개를 초과하는 경우에는, 너무 많은 표면 요철들로 인해 음극 활물질의 코팅 균일성이 저하되고, 이로 인해 전해동박(110)과 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 사이의 밀착력이 현저히 저하된다.

[0056] 본 발명의 중요 인자들 중 하나인 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음과 같이 측정 및 산출된다.

[0057] 먼저, 30° 내지 95°의 회절각(2Θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)[Target: Copper K alpha 1, 2Θ interval: 0.01°, 2Θ scan speed: 3°/min]을 실시함으로써, n개의 결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프[예를 들어, 도 3에 예시된 바와 같이 (111)면, (200)면, (220)면, 및 (311)면에 해당하는 피크들이 나타난 XRD 그래프]를 얻고, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구한다. 또한, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 의해 규정된 표준 구리 분말의 상기 n개의 결정면들 각각에 대한 XRD 회절강도[$I_0$(hkl)]를 구한다. 이어서, 상기 n개의 결정면들의 I(hkl)/$I_0$(hkl)의 산술평균값을 구한 후 상기 산술평균값으로 (220)면의 I(220)/$I_0$(220)을 나눔으로써 (220)면 집합조직계수[TC(220)]를 산출한다. 즉, (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음의 식 1에 기초하여 산출된다.

[0058] [식 1]

[0059]
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[0060] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 각각 0.4 내지 1.32일 수 있다.

[0061] 상기 (220)면 집합조직계수[TC(220)]가 높을수록 상기 전해동박(110)이 더 치밀한 결정구조를 가짐을 의미하기 때문에, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0062] 그러나, (220)면 집합조직계수[TC(220)]가 1.32를 초과하면 전해동박(110)의 결정구조가 지나치게 치밀하여 음극 활물질이 안정적으로 접촉할 수 있는 활성 자리가 부족하게 되고, 그 결과, 전해동박(110)과 음극 활물질 사이에 충분한 접착력이 확보될 수 없게 되고, 이차전지가 충방전될 때 전해동박(110)이 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)과 함께 팽창 및 수축하지 않아 전해동박(110)으로부터 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)이 분리될 위험이 높아지게 된다.

[0063] 또한, 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 말림을 최소화하기 위하여, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 크

롬(Cr) 부착량 차이는 2.5 mg/m$^2$ 이하이다. 상기 크롬(Cr) 부착량은 AAS(Atomic Absorption Spectrometry) 분석을 통해 측정될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 크롬(Cr) 부착량은 각각 1 내지 5 mg/m$^2$일 수 있다.

[0065] 본 발명의 전해동박(110)은 상온(25±15 ℃)에서 21 내지 55 kgf/mm$^2$의 항복강도를 가질 수 있다. 상기 항복강도는 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정하는데, 이때 샘플의 폭은 12.7 mm이고, Grip간 거리는 50 mm이며, 측정속도는 50 mm/min이다.

[0066] 전해동박(110)의 항복강도가 21 kgf/mm$^2$ 미만이면, 전극(100) 및 이차전지 제조 과정에서 가해지는 힘에 의해 주름 및/또는 접힘이 발생할 위험이 있다. 반면, 전해동박(110)의 항복강도가 22 kgf/mm$^2$를 초과하면, 이차전지 제조 공정의 작업성이 저하된다.

[0067] 본 발명의 전해동박(110)은 상온(25±15 ℃)에서 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다. 전해동박(110)의 연신율이 3% 미만이면, 전극(100) 및 이차전지 제조 과정에서 가해지는 힘에 의해 전해동박(110)이 늘어나지 못하고 찢어질 위험이 커진다.

[0068] 본 발명의 전해동박(110)은 3 내지 20 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0069] 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함할 수 있다.

[0070] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은 Si를 소정량 포함한 혼합물로 형성될 수 있다.

[0071] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0072] 본 발명의 방법은 구리층(111)을 형성하는 단계 및 상기 구리층(111) 상에 보호층(112a, 112b)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0073] 먼저, 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 10 내지 50 ppm의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS], 및 10 내지 50 ppm의 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 포함하는 전해액을 준비한다.

[0074] 이어서, 50 내지 60 ℃의 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 A/dm$^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행함으로써 상기 구리층(111)을 상기 회전 음극드럼 상에 형성시킨다.

[0075] 본 발명에 의하면, 상기 전기도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 전체 탄소량(Total Carbon: TC)이 0.25 g/L 이하로 유지되도록 상기 전해액이 관리된다. 전체 탄소량(TC)은 전체 유기 탄소(Total Organic Carbon: TOC) 및 전체 무기 탄소(Total Inorganic Carbon: TIC)로 구성되며, TC 측정 설비를 통해 분석될 수 있다.

[0076] 전해액의 전체 탄소량(TC)을 0.25 g/L 이하로 유지시키기 위하여, 고순도의 구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하여 유기물을 태우고, 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하며, 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입함으로써 불순물이 전혀 또는 거의 없는 전해액을 준비한 후, 여기에 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS) 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 첨가한다.

[0077] 전해액의 전체 탄소량(TC)을 0.25 g/L 이하로 유지시키기 위하여, 오존 처리를 통해 전해액 내 유기물을 분해함으로써 상기 전체 탄소량(TC)를 낮출 수도 있다. 또한, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 과산화수소 및 공기를 상기 전해액에 투입함으로써 상기 전해액의 청정도를 향상시킬 수 있다.

[0078] 본 발명에 의하면, 상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 0.2 g/L 이하로 유지된다.

[0079] 상기 전기 도금이 수행될 때 은(Ag)이 상기 전해액으로 유입되어 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 0.2 g/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 소량(예를 들어, 15 내지

25 ppm) 상기 전해액에 첨가할 수 있다.

[0080] 전해액의 전체 탄소량(TC) 및 은(Ag) 농도를 0.25 g/L 이하 및 0.2 g/L 이하로 각각 관리하고, 40 내지 80 A/$dm^2$의 전류밀도를 적용함으로써 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 표면조도($R_a$) 차이 및 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이가 0.3㎛ 이하 및 96개 이하로 각각 제어될 수 있다.

[0081] 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속(또는 순환) 여과를 31 내지 45 $m^3$/hr의 유량으로 수행할 수 있다. 상기 유량이 31 $m^3$/hr 미만이면, 유속이 낮아져 과전압이 증가하고 구리층(111)이 불균일하게 형성된다. 반면, 상기 유량이 45 $m^3$/hr 를 초과하면, 필터 손상이 유발되어 전해액 내로 이물질이 유입된다.

[0082] 전술한 바와 같이, 본 발명의 전해액은 10 내지 50 ppm의 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS) 및 10 내지 50 ppm의 폴리에틸렌 글리콜(PEG)을 첨가제로서 포함한다. 선택적으로, 상기 전해액은 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 글리콜계 고분자, 및 티오요소(thiourea)계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0083] 전해액 내 SPS 농도가 50ppm을 초과하면, 회전 음극드럼 표면 상에서 구리 도금이 활성화되어 구리층(111)의 샤이니면(SS) 및 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 표면조도($R_a$)가 과도하게 높아지고, 그 결과, 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 표면조도($R_a$) 차이가 0.3㎛를 초과하게 된다. 또한, 구리층(111)의 샤이니면(SS)의 비표면적 증가로 인해, 전해동박(110)의 제2 면(S2)에서의 크롬(Cr) 부착량이 과도하게 증가하게 되고, 그 결과, 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 크롬(Cr) 부착량 차이가 2.5 mg/$m^2$를 초과할 위험이 증가한다.

[0084] 전해액 내 PEG 농도가 50ppm을 초과하면, 회전 음극드럼 표면 상에 미세한 구리 도금 핵이 생성되어 구리층(111)의 샤이니면(SS) 및 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 표면조도($R_a$)가 과도하게 낮아지고, 그 결과, 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 표면조도($R_a$) 차이가 0.3㎛를 초과하게 된다. 또한, 구리층(111)의 샤이니면(SS)의 비표면적 감소로 인해, 전해동박(110)의 제2 면(S2)에서의 크롬(Cr) 부착량이 과도하게 감소하게 되고, 그 결과, 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 크롬(Cr) 부착량 차이가 2.5 mg/$m^2$를 초과할 위험이 증가한다.

[0085] 한편, 회전 음극드럼 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)의 연마 정도도 역시 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 표면조도($R_a$), 피크 수 조도($R_{pc}$), 및 크롬 부착량을 제어하는 하나의 요소이다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 상기 회전 음극드럼의 표면이 연마된다.

[0086] 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이는 전기도금을 위한 전류밀도, 회전 음극드럼의 연마 조건, 및 전해액 내 첨가제의 농도에 의해 결정된다. 특히, 전해액 내의 SPS의 농도가 120 ppm을 초과하면, 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 집합조직이 발달하게 되어 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이가 0.39를 초과하게 된다. 또한, PEG의 농도가 90 ppm을 초과하는 경우에도, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)] 차이가 0.39를 초과하게 된다.

[0087] 위와 같이 제조된 구리층(111)을 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 침지(예를 들어, 상온에 2 내지 20 초 동안)시킨 후 건조시킴으로써 상기 구리층(111) 상에 제1 및 제2 보호층들(112a, 112b)을 각각 형성시킨다.

[0088] 상기 방청액은 실란 화합물과 질소 화합물 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 방청액은 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr 및 0.5 내지 1.5 g/L의 실란 화합물을 포함할 수 있다.

[0089] 이와 같이 제조된 본 발명의 전해동박(110) 상에 음극 활물질을 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)이 제조될 수 있다.

[0090] 상기 음극 활물질은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0091] 예를 들어, 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 조제한다. 이어서, 닥터

블레이드를 이용하여 상기 전해동박(110) 상에 20 내지 100㎛ 두께로 상기 슬러리를 도포하고, 110 내지 130℃에서 0.5 내지 1.5 ton/$cm^2$의 압력으로 프레스한다.

[0092] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0094] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0095] 실시예 1-3 및 비교예 1-6

[0096] 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리층을 형성하였다. 상기 전해액은 75g/L의 구리 이온, 100g/L의 황산, 20ppm의 염소 이온, SPS, 및 PEG를 포함하였고, 55℃로 유지되었다. 전기도금을 위해 가해진 전류밀도, SPS 농도, PEG의 농도, 전체 탄소량(TC), 은(Ag) 농도 및 상기 회전 음극드럼 표면 연마에 사용된 연마 브러시의 입도는 아래의 표 1과 같았다. 상기 전기도금을 통해 형성된 구리층을 방청액에 침지시킨 후 건조시킴으로써 전해동박을 완성하였다.

표 1

[0097]

| | 전류밀도 ($A/dm^2$) | SPS (ppm) | PEG (ppm) | TC (g/L) | Ag (g/L) | 연마 브러시 입도 (#) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 60 | 25 | 25 | 0.22 | 0.18 | 3000 |
| 실시예2 | 60 | 25 | 25 | 0.18 | 0.18 | 1500 |
| 실시예3 | 60 | 25 | 25 | 0.05 | 0.05 | 800 |
| 비교예1 | 60 | 25 | 25 | 0.05 | 0.05 | 500 |
| 비교예2 | 35 | 25 | 25 | 0.18 | 0.18 | 800 |
| 비교예3 | 60 | 25 | 92 | 0.18 | 0.18 | 1500 |
| 비교예4 | 60 | 122 | 25 | 0.18 | 0.18 | 1500 |
| 비교예5 | 60 | 25 | 65 | 0.18 | 0.18 | 3000 |
| 비교예6 | 60 | 88 | 25 | 0.18 | 0.18 | 800 |

[0098] 위와 같이 제조된 실시예 1-3 및 비교예 1-6의 전해동박들의 제1 면(구리층의 매트면에 인접한 전해동박의 면) 및 그 반대편의 제2 면의 표면조도($R_a$), 피크 수 조도($R_{pc}$), (220)면 집합조직계수[TC(200)], 크롬(Cr) 부착량, 및 전해동박의 말림(curl) 정도를 아래와 같이 각각 구하였으며, 이 결과들을 아래의 표 2에 나타내었다.

[0099] * **표면조도($R_a$)(㎛)**

[0100] Mahr社의 Mahrsurf M300 조도계를 이용하여 JIS B 0601-1994 규격에 따라 전해동박의 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$)를 각각 측정하였다[측정 길이: 4mm (cut off 구간은 제외)].

[0101] * **피크 수 조도($R_{pc}$)(ea)**

[0102] Mahr社의 Mahrsurf M300 조도계를 이용하여 전해동박의 제1 및 제2 면들의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 각각 측정하였다. 전술한 바와 같이, 피크 수 조도($R_{pc}$)는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)의 평균값이며, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 ASME B46.1(2009) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이다. 상위 기준선 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는 경우에는, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시되었다.

[0103] * **(220)면 집합조직계수[TC(220)]**

[0104] 30° 내지 95°의 회절각(2θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)[(i) Target: Copper K alpha 1, (ii) 2θ interval: 0.01°, (iii) 2θ scan speed: 3°/min]을 실시함으로써, n개의 결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프를 얻었고, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구하였다. 또한, JCPDS(Joint

Committee on Powder Diffraction Standards)에 의해 규정된 표준 구리 분말의 상기 n개의 결정면들 각각에 대한 XRD 회절강도[$I_0(hkl)$]를 구하였다. 이어서, 상기 n개의 결정면들의 $I(hkl)/I_0(hkl)$의 산술평균값을 구한 후 상기 산술평균값으로 (220)면의 $I(220)/I_0(220)$을 나눔으로써 상기 전해동박(110)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]를 산출하였다. 즉, (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음의 식 1에 기초하여 산출되었다.

[0105] [식 1]

[0106]
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[0107] * **방청물질(크롬) 전착량**

[0108] 전해동박의 제2 면을 테이프로 마스킹하고 절단함으로써 10cm×10cm의 샘플을 얻었다. 이어서, 상기 전해동박의 제1 면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합)으로 녹였다. 이렇게 생성된 용액을 물로 희석하여 50mL의 희석액을 얻었다. 이어서, 상기 희석액을 25℃에서 원자흡수분광기(Atomic Absorption Spectrometry: AAS)로 분석하여 상기 전해동박의 제1 면의 크롬 부착량을 측정하였다. 이어서, 동일한 방법으로 상기 전해동박의 제2 면의 크롬 부착량을 측정하였다.

[0109] * **전해동박의 들림(curl) 정도 (mm)**

[0110] 도 4에 도시된 바와 같이, 전해동박의 제1 면 상의 임의의 지점에서 십자형 절단라인(8cm×8cm)을 따라 절단한 후, 상기 절단에 의해 형성된 4개의 세그먼트들의 들림 정도를 자(ruler)로 각각 측정하였고, 이 측정값들의 산술평균값을 산출하였다.

[0111] 표 2

| | | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 | 비교예4 | 비교예5 | 비교예6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ra (㎛) | 제1면 | 0.29 | 0.25 | 0.11 | 0.11 | 0.27 | 0.25 | 0.25 | 0.28 | 0.25 |
| | 제2면 | 0.11 | 0.30 | 0.39 | 0.42 | 0.30 | 0.24 | 0.28 | 0.11 | 0.45 |
| | 차이 | 0.18 | 0.05 | 0.28 | 0.31 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.17 | 0.20 |
| Rpc (ea) | 제1면 | 67 | 62 | 3 | 62 | 3 | 59 | 60 | 62 | 62 |
| | 제2면 | 3 | 58 | 97 | 64 | 101 | 8 | 58 | 58 | 27 |
| | 차이 | 64 | 4 | 94 | 2 | 98 | 51 | 2 | 4 | 35 |
| TC (200) | 제1면 | 0.85 | 0.89 | 0.53 | 0.89 | 0.92 | 0.92 | 0.53 | 0.89 | 0.89 |
| | 제2면 | 0.51 | 0.92 | 0.88 | 0.92 | 0.92 | 0.52 | 0.94 | 0.92 | 0.92 |
| | 차이 | 0.34 | 0.03 | 0.35 | 0.03 | 0.00 | 0.40 | 0.41 | 0.03 | 0.03 |
| Cr 부착량 ($mg/m^2$) | 제1면 | 4.3 | 3.1 | 1.5 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 4.4 | 1.5 |
| | 제2면 | 1.9 | 3.0 | 3.9 | 3.0 | 3.1 | 3.0 | 3.0 | 1.8 | 4.1 |
| | 차이 | 2.4 | 0.1 | 2.4 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 2.6 | 2.6 |
| Curl (mm) | | 2.3 | 6.4 | 9.2 | 14.5 | 14.2 | 13.5 | 13.2 | 12.5 | 11.8 |

[0112] 위 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 전해동박의 제1 및 제2 면들의 표면조도($R_a$) 차이가 0.3㎛를 초과하는 경우(비교예 1), 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이가 96개를 초과하는 경우(비교예 2), (220)면 집합조직계수[TC(200)]의 차이가 0.39를 초과하는 경우(비교예 3 및 4), 및 크롬(Cr) 부착량 차이가 2.5 $mg/m^2$를 초과하는 경우(비교예 5 및 6)에 있어서, 전해동박의 말림(curl)이 10mm를 초과할 정도로 심각하였다.

## 부호의 설명

[0113] 100: 이차전지 전극 110: 전해동박

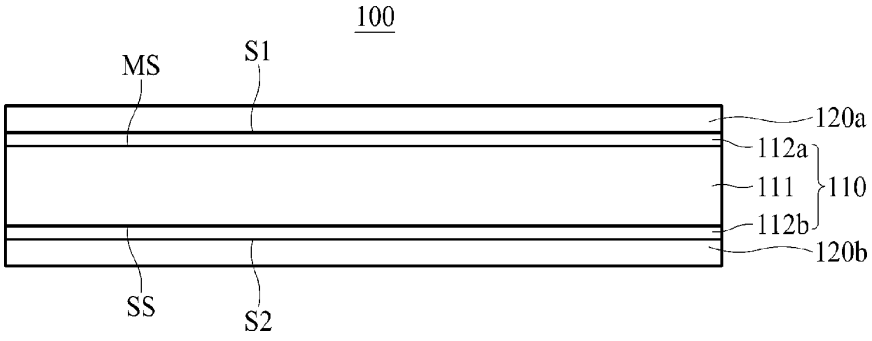
111: 구리층 112a: 제1 보호층

112b: 제2 보호층 120a: 제1 활물질층

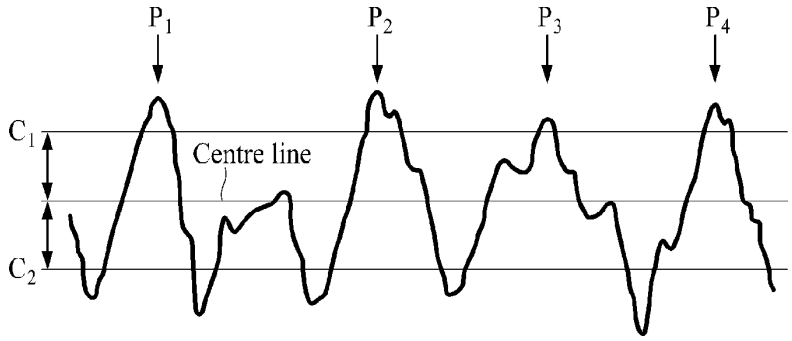
120b: 제2 활물질층

도면

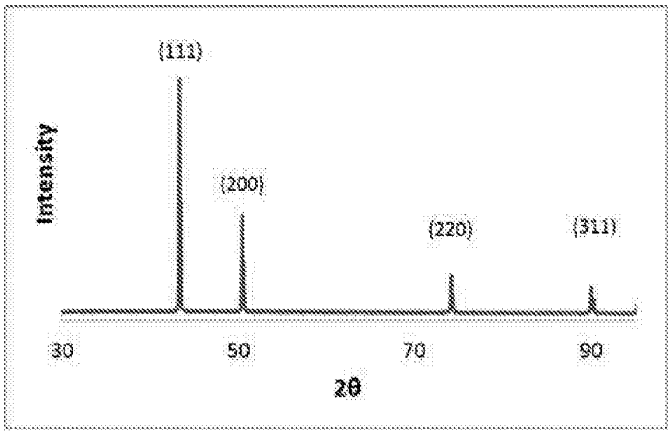
도면1



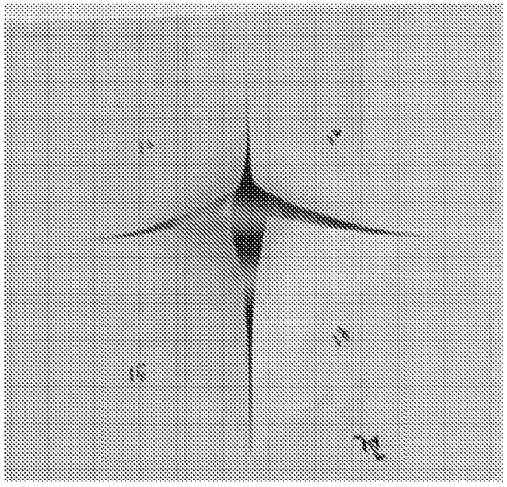

도면2




도면3



도면4



Espacenet

## Bibliographic data: KR20180083515 (A) — 2018-07-23

# Electrolytic Copper Foil Substantially Free Of Wrinkle Problem Electrode Comprising The Same Secondary Battery Comprising The Same and Method for Manufacturing The Same


**Inventor(s):** KIM SEUNG MIN [KR]; JIN SHANHUA [CN] ± (김승민, ; 김선화)

**Applicant(s):** KCF TECH CO LTD [KR] ± (케이씨에프테크놀로지스 주식회사)



**Classification:** - international: ***C25D1/04; C25D3/38; H01M4/38; H01M4/583; H01M4/66***
- cooperative: C25D1/04 (CN); C25D3/38 (CN); H01M4/13 (CN); H01M4/661 (CN)

**Application number:** KR20170005857 20170113 Global Dossier

**Priority number (s):** KR20170005857 20170113

**Also published as:** CN108306022 (A) JP2018111882 (A) JP6545300 (B2) TW201825285 (A) TWI659827 (B)



## Abstract of KR20180083515 (A)

Disclosed are: electrolytic copper foil substantially free of a wrinkle defect; an electrode comprising the same; a secondary battery comprising the same; and a manufacturing method thereof. The electrolytic copper foil of the present invention has a first surface and a second surface opposite to the first surface, and each of the first and second surfaces has a profile ratio (PMR) of 4.8 to 16.1, wherein the electrolytic copper foil has a (220) surface texture coefficient [TC(220)] of 0.49 to 1.28, a yield strength of 35 to 58 kgf/mm^2 and a weight deviation of 3% or less.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0083515
(43) 공개일자 2018년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*C25D 3/38* (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
*H01M 4/583* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0005857
(22) 출원일자 2017년01월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**케이씨에프테크놀로지스 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39 ,4층(호계동,하이데크)
(72) 발명자
**김승민**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동, LS타워 11층)
**김선화**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동, LS타워 11층)
(74) 대리인
**특허법인천문**

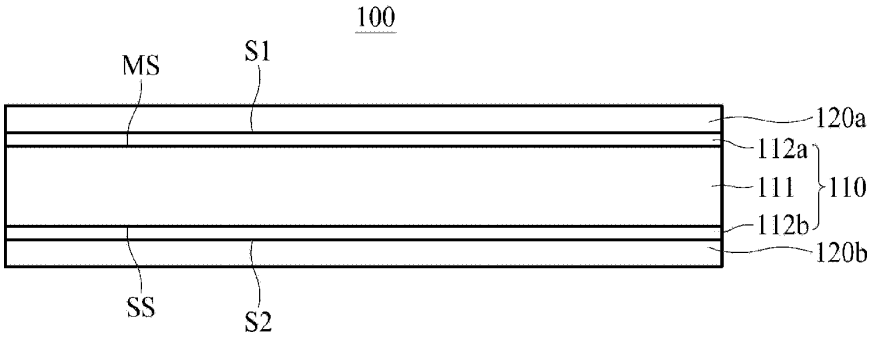
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법**

## (57) 요 약

울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 전해동박은 제1 면 및 그 반대편의 제2 면을 갖고, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 가지며, 상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 kgf/㎟의 항복강도 및 3% 이하의 중량편차를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
***C25D 3/38*** (2013.01)
***H01M 4/38*** (2013.01)
***H01M 4/583*** (2013.01)
*Y02E 60/12* (2018.05)

명 세 서

청구범위

**청구항 1**

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박에 있어서,

상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층;

상기 매트면 상의 제1 보호층; 및

상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하되,

상기 제1 및 제2 면들 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(Profile Max Ratio: PMR)을 갖고 - 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)은 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)임 -,

상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 $kgf/mm^2$의 항복강도 및 3% 이하의 중량편차를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각은 1.2 내지 3.7 ㎛의 최대높이조도($R_{max}$) 및 0.15 내지 0.45 ㎛의 산술평균조도($R_a$)를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 보호층들은 크롬(Cr)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 전해동박은 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박.

**청구항 5**

제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박; 및

상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되,

상기 전해동박은,

상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층;

상기 매트면 상의 제1 보호층; 및

상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고,

상기 제1 및 제2 면들 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 갖고 - 상기 프로파일 맥스 비율

(PMR)은 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)임 -,

상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 kgf/mm$^2$의 항복강도 및 3% 이하의 중량편차를 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들 각각은 1.2 내지 3.7 ㎛의 최대높이조도($R_{max}$) 및 0.15 내지 0.45 ㎛의 산술평균조도($R_a$)를 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 제1 및 제2 보호층들은 크롬(Cr)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 전해동박은 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는,

이차전지용 전극.

**청구항 9**

제5항에 있어서,

상기 제2 면 상의 제2 활물질층을 더 포함하고,

상기 제1 및 제2 활물질층들은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 각각 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 10**

양극(cathode);

상기 제5항 내지 제9항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 구성된 음극(anode);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

이차전지.

**청구항 11**

구리층을 형성하는 단계; 및

상기 구리층 상에 보호층을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 구리층 형성 단계는,

70 내지 90 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 2 내지 20 mg/L의 N-알릴티오요소(N-allylthiourea: ATU), 및 2 내지 20 mg/L의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS]를 포함하는

전해액을 준비하는 단계; 및

상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 A/$dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 회전 음극드럼의 표면은 #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 브러시로 연마되어 있으며,

상기 전기도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 50 mg/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 전해액 준비 단계는,

구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하는 단계;

상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계;

상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입하는 단계; 및

상기 구리 와이어가 투입된 황산에 N-알릴티오요소(ATU) 및 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)를 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 전해액에 대한 연속 여과가 수행되고,

상기 연속 여과가 수행될 때 상기 전해액의 유속은 39 내지 46 $m^3$/hr인 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 유속의 편차는 5%/sec 이하인 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서,

상기 구리층 형성 단계는,

상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 50 mg/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 상기 전해액에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 16**

제11항에 있어서,

상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박 제조방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 전해동박은 이차전지용 음극, 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board: FPCB) 등 다양한 제품들을 제조하는데 이용되고 있다.

[0003] 전해동박을 제조할 때 생산 조건을 정밀하게 제어하지 않으면 박막을 제조할 때 전형적으로 발생하는 울음 불량을 피할 수 없게 된다.

[0004] 울음 불량을 갖는 전해동박은 이차전지 수율 저하 및 이차전지 품질 저하를 야기한다. 구체적으로 설명하면, 울음 불량을 갖는 전해동박의 표면 불균일로 인해 음극 활물질이 그 위에 균일하게 코팅될 수 없다. 음극 활물질의 불균일한 코팅은 이차전지의 단락 또는 음극 활물질의 박리를 야기한다. 따라서, 전해동박의 울음 불량은 고객사의 반품 사유들 중 하나이다.

[0005] 전해동박의 울음 불량을 억제하기 위한 노력의 일환으로서, 전해동박의 중량편차를 낮추는 것이 알려져 있다. 그러나, 이차전지의 용량 증대를 위하여 사용 비율이 증가하고 있는 8 ㎛ 이하의 두께를 갖는 전해동박의 경우, 그 중량편차를 매우 낮게 제어함에도 불구하고 울음 불량이 여전히 발생하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해동박, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 일 관점은, 울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 관점은, 울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 관점은, 울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박으로 제조됨으로써 높은 생산성을 담보할 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 울음 불량을 방지할 수 있는 전해동박 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박으로서, 상기 제1 면을 향하는 매트면(matte surface) 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면(shiny surface)을 포함하는 구리층; 상기 매트면 상의 제1 보호층; 및 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하되, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(Profile Max Ratio: PMR)을 갖고 - 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)은 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)임 -, 상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 kgf/㎟의 항복강도 및 3% 이하의 중량편차를 갖는 것을 특징으로 하는, 전해동박이 제공된다.

[0013] 상기 제1 및 제2 면들 각각은 1.2 내지 3.7 ㎛의 최대높이조도($R_{max}$) 및 0.15 내지 0.45 ㎛의 산술평균조도($R_a$)를 가질 수 있다.

[0014] 상기 제1 및 제2 보호층들은 크롬(Cr)을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 전해동박은 4 내지 30 ㎛, 바람직하게는 4 내지 8 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 관점에 따라, 제1 면과 그 반대편의 제2 면을 갖는 전해동박; 및 상기 제1 면 상의 제1 활물질층을 포함하되, 상기 전해동박은, 상기 제1 면을 향하는 매트면 및 상기 제2 면을 향하는 샤이니면을 포함하는 구리층; 상기 매트면 상의 제1 보호층; 및 상기 샤이니면 상의 제2 보호층을 포함하고, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 갖고 - 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)은 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)임 -, 상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 kgf/㎟$^2$의 항복강도 및 3% 이하의 중량편차를 갖는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0017] 상기 제1 및 제2 면들 각각은 1.2 내지 3.7 ㎛의 최대높이조도($R_{max}$) 및 0.15 내지 0.45 ㎛의 산술평균조도($R_a$)를 가질 수 있다.

[0018] 상기 제1 및 제2 보호층들은 크롬(Cr)을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 전해동박은 4 내지 30 ㎛, 바람직하게는 4 내지 8 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0020] 상기 이차전지용 전극은 상기 제2 면 상의 제2 활물질층을 더 포함할 수 있고, 상기 제1 및 제2 활물질층들은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 각각 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 양극(cathode); 상기 이차전지용 전극으로 구성된 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지가 제공된다.

[0022] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 구리층을 형성하는 단계; 및 상기 구리층 상에 보호층을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 구리층 형성 단계는, 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 2 내지 20 mg/L의 N-알릴티오요소(N-allylthiourea: ATU), 및 2 내지 20 mg/L의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS]를 포함하는 전해액을 준비하는 단계; 및 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 A/dm$^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 회전 음극드럼의 표면은 #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 브러시로 연마되어 있으며, 상기 전기도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 50 mg/L 이하로 유지되는 것을 특징으로 하는, 전해동박 제조방법이 제공된다.

[0023] 상기 전해액 준비 단계는, 구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하는 단계; 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계; 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입하는 단계; 및 상기 구리 와이어가 투입된 황산에 N-알릴티오요소(ATU) 및 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 전해액에 대한 연속 여과가 수행될 수 있고, 상기 연속 여과가 수행될 때 상기 전해액의 유속은 39 내지 46 $m^3$/hr일 수 있다.

[0025] 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 유속의 편차는 5%/sec 이하일 수 있다.

[0026] 상기 구리층 형성 단계는, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 50 mg/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 상기 전해액에 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 상기 보호층 형성 단계는 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 상기 구리층을 침지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리범위를 제한하지 않는다.

## 발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 울음 불량이 실질적으로 없는 전해동박을 제조할 수 있고, 그 결과, 이차전지용 음극을 제조

할 때 전해동박 상에 음극 활물질이 균일하게 코팅될 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 음극 활물질의 불균일한 코팅으로 인한 이차전지의 단락 및 음극 활물질의 박리가 방지될 수 있다. 결국, 본 발명에 의하면, 이차전지의 수명 및 용량 유지율이 향상될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0030] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 2는 전해동박의 XRD 그래프를 예시하고,

도 3은 울음 불량이 발생된 비교예 1의 전해동박의 사진이며,

도 4는 제조 과정에서 찢겨진 비교예 4의 전해동박의 사진이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0032] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0033] 리튬 이온 이차전지는, 양극(cathode), 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0035] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 제1 면(S1)과 그 반대편의 제2 면(S2)을 갖는 전해동박(110), 상기 제1 면(S1) 상의 제1 활물질층(120a), 및 상기 제2 면(S2) 상의 제2 활물질층(120b)을 포함한다. 도 1은 상기 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2) 모두 위에 활물질층들(120a, 120b)이 각각 형성된 예를 보여주고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 본 발명의 이차전지용 전극(100)은 활물질층으로서 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b) 중 어느 하나만을 포함할 수도 있다.

[0036] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 전해동박이 사용되는 것이 일반적이다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 리튬 이차전지의 음극으로 사용되고, 상기 전해동박(110)은 음극 집전체로서 기능하며, 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은 음극 활물질을 포함한다.

[0038] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 전해동박(110)은 매트면(matte surface)(MS) 및 샤이니면(shiny surface)(SS)을 포함하는 구리층(111), 상기 구리층(111)의 상기 매트면(MS) 상의 제1 보호층(112a), 및 상기 구리층(111)의 상기 샤이니면(SS) 상의 제2 보호층(112b)을 포함한다.

[0039] 상기 매트면(MS)은 상기 전해동박(110)의 제1 면(S1)을 향하는 구리층(111)의 면이고, 상기 샤이니면(SS)은 상기 전해동박(110)의 제2 면(S2)을 향하는 구리층(111)의 면이다.

[0040] 본 발명의 구리층(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있는데, 상기 샤이니면(SS)은 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 접촉하였던 면을 지칭하고, 상기 매트면(MS)은 상기 샤이니면(SS)의 반대 편면을 지칭한다.

[0041] 샤이니면(SS)이 매트면(MS)에 비해 더 낮은 십점평균조도($R_z$)를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며 샤이니면(SS)의 십점평균조도($R_z$)가 매트면(MS)의 십점평균조도($R_z$)와 동일하거나 더 높을 수도 있다.

[0042] 상기 제1 및 제2 보호층들(112a, 112b)은 상기 구리층(111)의 부식을 방지하고, 내열성을 향상시키기 위한 것으

로서, 크롬(Cr)을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2)에서의 크롬(Cr) 부착량은 각각 1 내지 5 $mg/m^2$일 수 있다.

[0044] 전술한 바와 같이, 울음 불량을 갖는 전해동박(110)은 음극 활물질의 불균일한 코팅을 야기하고, 음극 활물질의 불균일한 코팅은 이차전지의 단락 및 음극 활물질 박리를 초래한다. 따라서, 전해동박(110)의 울음 불량을 야기하는 모든 인자들을 고려하여 전해동박(110)을 제조하여야 한다.

[0045] 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 표면 프로파일, 표면의 결정구조, 항복강도, 중량편차 등과 같은 인자들이 전해동박(110)의 울음 불량을 야기한다는 사실이 발견되었다. 따라서, 전해동박(110)의 울음 불량을 최소화하기 위하여, 상기 중요 인자들을 정밀하게 제어할 필요가 있다.

[0046] 결정립 사이즈와 밀접한 관계에 있는 표면 프로파일은 산술평균조도($R_a$) 및 최대높이조도($R_{max}$)로 대표될 수 있으며, 표면의 결정구조는 (220)면 집합조직계수[TC(220)]로 대표될 수 있다.

[0047] 본 발명에 의하면, 전해동박(110)의 울음 불량을 최소화하기 위하여, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각은 4.8 내지 16.1의 프로파일 맥스 비율(Profile Max Ratio: PMR)을 갖고, 상기 전해동박은 0.49 내지 1.28의 (220)면 집합조직계수[TC(220)], 35 내지 58 $kgf/mm^2$의 항복강도, 및 3% 이하의 중량편차를 갖는다.

[0048] 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)은 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)을 의미한다. 본 발명에서, 상기 산술평균조도($R_a$) 및 최대높이조도($R_{max}$)는 JIS B 0601-2001 규격에 따라 측정된다[측정 길이: 4mm (cut off 구간은 제외)].

[0049] 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)이 16.1을 초과하면, 전해도금을 통해 제조된 전해동박(110)이 보빈에 감길 때 전해동박(110)과 전해동박(110) 사이에 공기가 갇히게 되어 울음이 발생한다. 반면, 상기 프로파일 맥스 비율(PMR)이 4.8 미만이면 롤투롤(RTR) 공정을 위한 롤(roll)에 전해동박(110)이 감길 때 전해동박(110)이 국부적으로 늘어나 울음이 발생한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 면들(S1, S2) 각각은 1.2 내지 3.7 ㎛의 최대높이조도($R_{max}$) 및 0.15 내지 0.45 ㎛의 산술평균조도($R_a$)를 가질 수 있다.

[0051] 본 발명에서, 상기 (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음과 같이 측정 및 산출된다.

[0052] 먼저, 30° 내지 95° 의 회절각(2θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)[Target: Copper K alpha 1, 2θ interval: 0.01° , 2θ scan speed: 3° /min]을 실시함으로써, n개의 결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프[예를 들어, 도 2에 예시된 바와 같이 (111)면, (200)면, (220)면, 및 (311)면에 해당하는 피크들이 나타난 XRD 그래프]를 얻고, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구한다. 또한, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 의해 규정된 표준 구리 분말의 상기 n개의 결정면들 각각에 대한 XRD 회절강도[$I_0$(hkl)]를 구한다. 이어서, 상기 n개의 결정면들의 I(hkl)/$I_0$(hkl)의 산술평균값을 구한 후 상기 산술평균값으로 (220)면의 I(220)/$I_0$(220)을 나눔으로써 (220)면 집합조직계수[TC(220)]를 산출한다. 즉, (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음의 식 1에 기초하여 산출된다.

[0053] [식 1]

[0054]
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[0055] 상기 (220)면 집합조직계수[TC(220)]가 0.49 미만이면 전해동박(110)의 결정 조직이 치밀하지 못해 전해동박(110)이 보빈에 감길 때 쉽게 결정 조직이 변형되어 울음 불량이 야기된다. 반면, 상기 (220)면 집합조직계수[TC(220)]가 1.28을 초과하면, 전해동박(110)의 결정 조직이 지나치게 치밀하여 강한 취성(brittleness)을 갖게 되고, 그 결과, 제조과정에서 전해동박(110)이 찢긴다.

[0056] 본 발명에서, 상기 항복강도는 25℃의 상온에서 측정된 항복강도이며, 만능시험기(UTM)로 측정된다(샘플 폭: 12.7 mm, Grip간 거리: 50 mm, 측정 속도: 50 mm/min).

[0057] 전해동박(110)의 항복강도가 35 kgf/mm$^2$ 미만이면 전해동박(110)을 보빈에 감을 때 소성(plasticity) 변형이 야기되어 울음 불량이 가속화된다. 반면, 전해동박(110)의 항복강도가 58 kgf/mm$^2$를 초과하면 전해동박(110)의 취성이 강해져서 상용성(compatability)이 저하될 뿐만 아니라 제조과정에서 전해동박(110)이 찢길 위험이 커진다.

[0058] 본 발명에서, 상기 중량편차는 폭 방향 중량편차를 의미하며, 다음과 같이 측정 및 산출된다.

[0059] 전해동박(110)의 폭 방향을 따라 위치하는 좌측 지점, 중앙 지점, 및 우측 지점으로부터 5cm×5cm 크기의 샘플을 각각 취한 후 이 3개의 샘플들의 중량을 각각 측정한다. 상기 측정값들을 이용하여 산술평균중량 및 표준편차를 구한 후, 상기 산술평균중량에 대한 표준편차의 비율(%)[즉, (표준편차/산술평균중량)×100]을 산출한다.

[0060] 전해동박(110)의 중량편차가 3%를 초과하면, 전해동박(110)이 보빈에 감길 때 전해동박(110)이 국부적으로 늘어나 울음이 발생한다.

[0061] 본 발명의 전해동박(110)은 상온(25 ℃)에서 3% 이상의 연신율을 가질 수 있다. 전해동박(110)의 연신율이 3% 미만이면, 전해동박(110)의 제조과정 또는 이차전지용 전극(100) 제조 과정에서 가해지는 힘에 의해 전해동박(110)이 늘어나지 못하고 찢어질 위험이 커진다.

[0062] 본 발명의 전해동박(110)은 4 내지 30 ㎛, 바람직하게는 4 내지 8 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 전해동박(110)의 두께가 4㎛ 미만이면, 이차전지 제조 공정에서 사업성이 저하된다. 반면, 전해동박(110)의 두께가 30㎛를 초과하면 만족스러운 이차전지 용량을 확보할 수 없다.

[0063] 특히, 고용량의 이차전지 제조를 위해 수요가 증가하고 있는 8㎛ 이하의 두께를 갖는 전해동박(110)은 중량편차를 낮추는 것만으로는 울음 불량 방지가 어렵기 때문에, 본 발명의 기술적 특징이 더더욱 적용될 필요가 있다.

[0064] 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은, 서로 독립적으로, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함할 수 있다.

[0065] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, 상기 제1 및 제2 활물질층들(120a, 120b)은 Si를 소정량 포함한 혼합물로 형성될 수 있다.

[0066] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0067] 본 발명의 방법은 구리층(111)을 형성하는 단계 및 상기 구리층(111) 상에 보호층(112a, 112b)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0068] 먼저, 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 2 내지 20 mg/L의 N-알릴티오요소(N-allylthiourea: ATU), 및 2 내지 20 mg/L의 비스(3-설포프로필) 디설파이드[bis-(3-sulfopropyl) disulfide: SPS]를 포함하는 전해액을 준비한다.

[0069] 상기 N-알릴티오요소(ATU)의 농도를 조절함으로써 전해동박(110)의 항복강도를 제어할 수 있다. 상기 N-알릴티오요소(ATU)의 농도가 증가할수록 상기 전해동박(110)의 항복강도도 대체로 증가한다.

[0070] 상기 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)의 농도를 조절함으로써 전해동박(110)의 제1 및 제2 면들(S1, S2)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]를 제어할 수 있다. 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)의 농도가 증가할수록 상기 전해동박(110)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]도 대체로 증가한다.

[0071] 상기 전해액은, 고순도의 구리 와이어를 600 내지 900℃에서 30 내지 60 분 동안 열처리하여 유기물을 태우고, 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하며, 상기 산세된 구리 와이어를 황산에 투입함으로써 불순물이 전혀 또는 거의 없는 전해액을 준비한 후, 여기에 N-알릴티오요소(ATU) 및 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)를 첨가함으로써 준비될 수 있다.

[0072] 이어서, 50 내지 60 ℃의 상기 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 40 내지 80 A/dm$^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 전기도금을 수행함으로써 상기 구리층(111)을 상기 회전 음극드럼 상에 형성시킨다.

[0073] 상기 전류밀도는 전해동박(110)의 산술평균조도($R_a$)에 영향을 미친다. 전류밀도가 높을수록 산술평균조도($R_a$)는 대체로 낮아진다. 바꾸어 말하면, 전류밀도가 낮아질수록 산술평균조도($R_a$)는 대체로 높아진다.

[0074] 상기 회전 음극드럼의 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)은, #800 내지 #3000의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 연마되어 있다. 상기 회전 음극드럼 표면의 폭 방향으로 물을 분사하면서 표면 연마를 수행함으로써 상기 회전 음극드럼 표면이 상기 폭 방향으로 균일하게 연마되도록 하는 것이 바람직하다.

[0075] 회전 음극드럼 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)의 연마 정도는 전해동박(110)의 제2 면(S2)의 산술평균조도($R_a$), 최대높이조도($R_{max}$) 등에 영향을 미친다.

[0076] 본 발명에 의하면, 상기 전기 도금이 수행되는 동안, 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도는 50 mg/L 이하로 유지된다. 상기 은(Ag) 농도는 전해동박(110)의 최대높이조도($R_{max}$)에 영향을 미친다. 상기 은(Ag) 농도가 낮을수록 전해동박(110)의 최대높이조도($R_{max}$)는 대체로 높아진다.

[0077] 상기 전기 도금이 수행될 때 은(Ag)이 상기 전해액으로 유입되어 상기 전해액 내의 은(Ag) 농도가 50 mg/L를 초과하는 것을 방지하기 위하여, 은(Ag)을 AgCl 형태로 침전시킬 수 있는 염소 이온을 소량(예를 들어, 15 내지 25 mg/L) 상기 전해액에 첨가할 수 있다.

[0078] 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속(또는 순환) 여과를 39 내지 46 $m^3$/hr의 유속으로 수행할 수 있다. 상기 유속이 39 $m^3$/hr 미만이면, 유속이 낮아져 과전압이 증가하고 구리층(111)이 불균일하게 형성된다. 반면, 상기 유속이 46 $m^3$/hr 를 초과하면, 필터 손상이 유발되어 전해액 내로 이물질이 유입된다. 상기 전해액의 유속은 전해동박(110)의 항복강도에도 영향을 미친다.

[0079] 3% 이하의 중량편차를 갖는 전해동박(110)을 제조하기 위해서는, 상기 전기 도금이 수행되는 동안 상기 유속의 편차가 5%/sec 이하로 관리되는 것이 바람직하다. 전해액의 유속 편차가 5%/sec를 초과하면, 상기 구리층(111)의 폭 방향을 따라 구리 도금 효율의 편차가 증가하여 전해동박(110)의 중량편차가 3%를 초과하게 된다.

[0080] 위와 같이 제조된 구리층(111)을 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr을 포함하는 방청액 내에 침지(예를 들어, 상온에 2 내지 20 초 동안)시킨 후 건조시킴으로써 상기 구리층(111) 상에 제1 및 제2 보호층들(112a, 112b)을 각각 형성시킨다.

[0081] 상기 방청액은 실란 화합물과 질소 화합물 중 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 방청액은 0.5 내지 1.5 g/L의 Cr 및 0.5 내지 1.5 g/L의 실란 화합물을 포함할 수 있다.

[0082] 이와 같이 제조된 본 발명의 전해동박(110) 상에 음극 활물질을 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)이 제조될 수 있다.

[0083] 상기 음극 활물질은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속; 상기 금속을 포함하는 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0084] 예를 들어, 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 조제한다. 이어서, 닥터 블레이드를 이용하여 상기 전해동박(110) 상에 20 내지 100㎛ 두께로 상기 슬러리를 도포하고, 110 내지 130℃에서 0.5 내지 1.5 ton/$cm^2$의 압력으로 프레스한다.

[0085] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0087] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0088] 실시예 1-6 및 비교예 1-7

[0089] 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 60 A/$dm^2$의 전류밀도로 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리층을 형성하였다. 상기 전해액은 75g/L의 구리 이온, 100g/L의 황산, N-알릴티오요소(ATU),

및 비스(3-설포프로필) 디설파이드(SPS)를 포함하였고, 55℃로 유지되었다. 상기 전해액의 유속은 42 $m^3$/hr이었다. ATU 농도, SPS 농도, 은(Ag) 농도, 전해액 유속 편차, 및 상기 회전 음극드럼 표면 연마에 사용된 연마 브러시의 입도는 아래의 표 1과 같았다. 상기 전기도금을 통해 형성된 구리층을 방청액에 침지시킨 후 건조시킴으로써 전해동박을 완성하였다.

[0090] 표 1

| | ATU (mg/L) | SPS (mg/L) | Ag (mg/L) | 유속편차 (%/sec) | 연마 브러시 입도 (#) |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 11 | 11 | 2 | 0.22 | 2000 |
| 실시예2 | 11 | 11 | 48 | 0.18 | 2000 |
| 실시예3 | 3 | 11 | 24 | 0.05 | 2000 |
| 실시예4 | 19 | 11 | 24 | 0.05 | 2000 |
| 실시예5 | 11 | 3 | 24 | 0.22 | 2000 |
| 실시예6 | 11 | 19 | 24 | 0.18 | 2000 |
| 비교예1 | 11 | 11 | 2 | 0.18 | 4000 |
| 비교예2 | 11 | 11 | 52 | 0.18 | 2000 |
| 비교예3 | 1 | 11 | 24 | 0.18 | 2000 |
| 비교예4 | 22 | 11 | 24 | 0.18 | 2000 |
| 비교예5 | 11 | 11 | 24 | 5.3 | 2000 |
| 비교예6 | 11 | 1 | 24 | 0.18 | 2000 |
| 비교예7 | 11 | 22 | 24 | 0.18 | 2000 |

[0091] 위와 같이 제조된 실시예들 및 비교예들의 전해동박들의 프로파일 맥스 비율(PMR), (220)면 집합조직계수[TC(220)], 항복강도, 및 중량편차를 아래와 같이 각각 구하였으며, 이 결과들을 아래의 표 2에 나타내었다. 또한, 실시예들 및 비교예들의 전해동박들의 제조 과정에서 울음이나 찢김의 발생 여부를 표 2에 나타내었다.

[0092] * **프로파일 맥스 비율(PMR)**

[0093] 전해동박의 제1 면(구리층의 메트면에 인접한 면) 및 제2 면(구리층의 샤이니면에 인접한 면) 각각에 대하여, 미쯔도요社의 SJ-310 조도계를 이용하여 JIS B 0601-2001 규격에 따라 산술평균조도($R_a$) 및 최대높이조도($R_{max}$)를 각각 측정하였다[측정 길이: 4mm (cut off 구간은 제외)]. 이어서, 산술평균조도($R_a$)에 대한 최대높이조도($R_{max}$)의 비율($R_{max}/R_a$)을 산출함으로써 상기 제1 및 제2 면들 각각의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 구하였다.

[0094] * **(220)면 집합조직계수[TC(220)]**

[0095] 30° 내지 95° 의 회절각(2θ) 범위에서 X선 회절법(XRD)[(i) Target: Copper K alpha 1, (ii) 2θ interval: 0.01° , (iii) 2θ scan speed: 3° /min]을 실시함으로써, n개의 결정면들에 대응하는 피크들을 갖는 XRD 그래프를 얻었고, 이 그래프로부터 각 결정면(hkl)의 XRD 회절강도[I(hkl)]를 구하였다. 또한, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 의해 규정된 표준 구리 분말의 상기 n개의 결정면들 각각에 대한 XRD 회절강도[$I_0$(hkl)]를 구하였다. 이어서, 상기 n개의 결정면들의 $I(hkl)/I_0(hkl)$의 산술평균값을 구한 후 상기 산술평균값으로 (220)면의 $I(220)/I_0(220)$을 나눔으로써 상기 전해동박(110)의 (220)면 집합조직계수[TC(220)]를 산출하였다. 즉, (220)면 집합조직계수[TC(220)]는 다음의 식 1에 기초하여 산출되었다.

[0096] [식 1]

[0097]
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[0098] * **항복강도(kgf/$mm^2$)**

[0099] 25℃의 상온에서 만능시험기(UTM)로 전해동박의 항복강도를 측정하였다. 샘플 폭은 12.7 mm이었고, Grip간 거리

는 50 ㎜이었으며, 측정 속도는 50 ㎜/min이었다.

[0100] * **중량편차(%)**

[0101] 전해동박의 폭 방향을 따라 나란히 위치하는 좌측 지점, 중앙 지점, 및 우측 지점으로부터 5㎝×5㎝ 크기의 샘플을 각각 취한 후 이 3개의 샘플들의 중량을 각각 측정하였다. 상기 측정값들을 이용하여 산술평균중량 및 표준편차를 구한 후, 상기 산술평균중량에 대한 표준편차의 비율(%)[즉, (표준편차/산술평균중량)×100]을 산출하였다.

표 2

[0102]

| | PMR | | TC(200) | 항복강도 ($kgf/mm^2$) | 중량편차 (%) | 울음 | 찢김 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 제1면 | 제2면 | | | | | |
| 실시예1 | 4.9 | 8.7 | 0.89 | 47.30 | 2.80 | No | No |
| 실시예2 | 16.00 | 8.7 | 0.88 | 47.30 | 2.82 | No | No |
| 실시예3 | 12.20 | 8.7 | 0.86 | 36.10 | 2.79 | No | No |
| 실시예4 | 12.20 | 8.6 | 0.87 | 57.30 | 2.83 | No | No |
| 실시예5 | 12.10 | 8.6 | 0.51 | 47.20 | 2.80 | No | No |
| 실시예6 | 11.80 | 8.7 | 1.26 | 47.10 | 2.82 | No | No |
| 비교예1 | 4.60 | 4.5 | 0.86 | 47.20 | 2.81 | Yes | No |
| 비교예2 | 16.30 | 8.6 | 0.87 | 47.20 | 2.80 | Yes | No |
| 비교예3 | 12.20 | 8.6 | 0.86 | 34.40 | 2.82 | Yes | No |
| 비교예4 | 12.10 | 8.6 | 0.87 | 58.80 | 2.81 | No | Yes |
| 비교예5 | 12.00 | 8.7 | 0.87 | 47.20 | 3.20 | Yes | No |
| 비교예6 | 12.10 | 8.7 | 0.47 | 47.30 | 2.79 | Yes | No |
| 비교예7 | 12.20 | 8.6 | 1.30 | 47.10 | 2.81 | Yes | Yes |

[0103] 위 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 전해동박이 4.8 미만의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 갖는 면을 포함하는 경우(비교예 1), 전해동박이 16.1 초과의 프로파일 맥스 비율(PMR)을 갖는 면을 포함하는 경우(비교예 2), 전해동박이 0.49 미만의 (220)면 집합조직계수[TC(200)]를 갖는 경우(비교예 6), 전해동박이 35 $kgf/mm^2$ 미만의 항복강도를 갖는 경우(비교예 3), 및 전해동박이 3% 초과의 중량편차를 갖는 경우(비교예 5)에 전해동박의 제조 과정에서 울음이 발생하였다. 도 3은 울음 불량이 발생된 비교예 1의 전해동박의 사진이다.

[0104] 또한, 전해동박이 58 $kgf/mm^2$를 초과하는 항복강도를 갖는 경우(비교예 4) 전해동박의 찢김이 발생하였다. 도 4는 제조 과정에서 찢겨진 비교예 4의 전해동박의 사진이다.

[0105] 특히, 전해동박이 1.28을 초과하는 (220)면 집합조직계수[TC(200)]를 갖는 경우(비교예 7)에는 울음과 찢김 모두 발생하였다.

## 부호의 설명

[0106] 100: 이차전지 전극 110: 전해동박

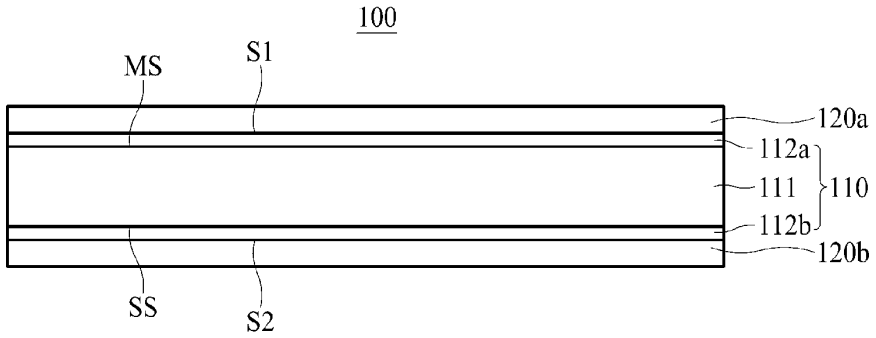
111: 구리층 112a: 제1 보호층

112b: 제2 보호층 120a: 제1 활물질층

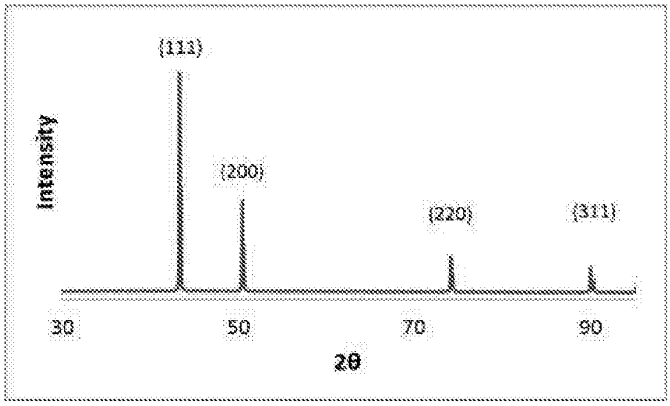
120b: 제2 활물질층

도면

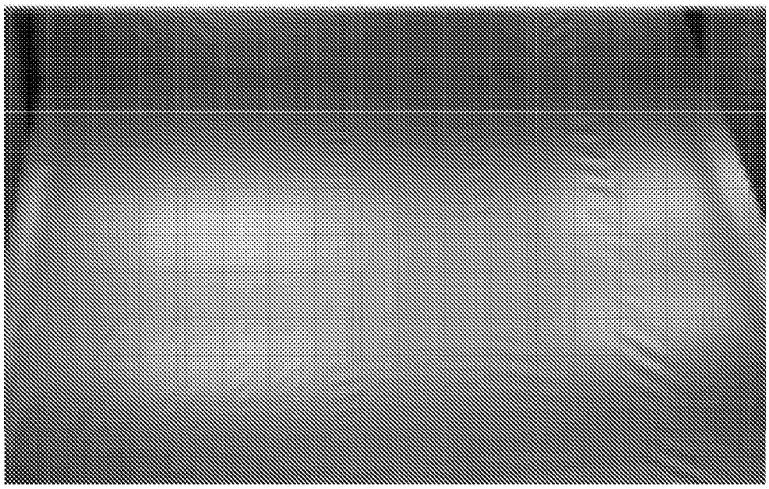
도면1



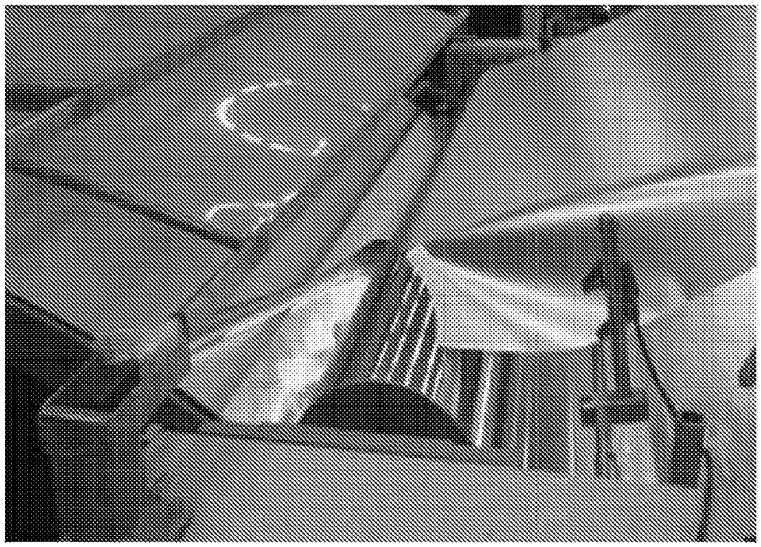

도면2




도면3



도면4



# 대한민국특허청
# KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2017-0111735
Application Number

출 원 년 월 일 : 2017년 09월 01일
Filing Date SEP 01, 2017

출 원 인 : 케이씨에프테크놀로지스 주식회사
Applicant(s) KCF Technologies Co., Ltd.

2018 년 08 월 31 일

특 허 청
COMMISSIONER

# 【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 엘에스엠트론 주식회사

【특허고객번호】 1-2008-029030-3

【대리인】

【명칭】 특허법인충정

【대리인번호】 9-2004-100021-1

【지정된변리사】 연충규, 김환석, 성정현

【포괄위임등록번호】 2015-046338-0

【발명의 국문명칭】 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극

【발명의 영문명칭】 Copper Film, Manufacturing Methods Thereof, And Anode For Li Secondary Battery Comprising The Same

【발명자】

【성명】 김승민

【성명의 영문표기】 Kim, Seung Min

【주민등록번호】 770119-1XXXXXX

【우편번호】 14119

【주소】 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동, LS타워 11층)

【국적】 KR

【출원언어】 국어

**【취지】** 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인충정 (서명 또는 인)

**【수수료】**

| | | |
|---|---|---|
| **【출원료】** | 0 면 | 46,000 원 |
| **【가산출원료】** | 30 면 | 0 원 |
| **【우선권주장료】** | 0 건 | 0 원 |
| **【심사청구료】** | 0 항 | 0 원 |
| **【합계】** | 46,000 원 | |

# 【발명의 설명】

## 【발명의 명칭】

전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극{Copper Film, Manufacturing Methods Thereof, And Anode For Li Secondary Battery Comprising The Same}

## 【기술분야】

【0001】 본 발명은 동박 집전체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Li 이차전지의 음극 활물질과 높은 밀착력을 갖는 전해동박에 관한 것이다.

## 【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 휴대폰, 노트북 등 휴대용 가전의 사용 증가와 하이브리드 자동차의 보급과 더불어 Li 전지의 수요는 급격히 증가하고 있다.

【0003】 리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해동박이 사용된다. 전해동박은 전기 도금법에 의한 제박공정을 통해 제조되는데, 제조된 전해동박의 일면에는 상대적으로 낮은 조도를 갖는 샤이니 면(Shiny surface), 타면에는 상대적으로 높은 조도를 갖는 매트 면(Matte surface)이 형성된다. 전해동박의 매트 면에는 카본(Carbon)계 슬러리와 같은 활물질이 코팅된다.

【0004】 리튬 이차전지는 집전체로 사용되는 전해동박의 표면 상태에 따라 활물질과의 결합력이 달라지며, 이에 따라 전지의 용량과 수율이 결정될 수 있다. 특히, 집전체와 활물질 사이의 결합력이 낮은 경우 이차전지의 수명 주기 동안 활

물질이 집전체로부터 탈락함으로써 내부 단락과 같은 문제가 발생할 수 있다.

【0005】 현재 리튬이온 이차전지의 음극재로는 흑연계 재료가 주로 사용되고 있으며, 최근에는 고용량화를 위해 Si를 소량 첨가한 활물질이 적용되고 있다. 종래에는 Rz와 같은 표면조도의 제어를 통해 동박과 음극간의 밀착력을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으나, 실제로는 조도 제어에도 불구하고 Li 이차전지에서 동박과 음극재간의 밀착력이 요구 성능에 미치지 못하는 경우가 많다. 특히 고용량화에 대응하여 Si를 일부 혼합한 활물질에서는 그러한 현상이 현저하다.

**【선행기술문헌】**

**【특허문헌】**

【0006】 **(특허문헌 0001)** (1) 한국특허공개 제10-2010-0125044호

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

【0007】 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 동박 표면의 표면특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0008】 또한, 본 발명은 음극재와의 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 나타내는 전해동박 집전체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0009】 또한 본 발명은 전술한 전해동박 집전체를 포함하여 높은 방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**【과제의 해결 수단】**

【0010】 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

【0011】 (수학식 1)

【0012】 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/$m^2$) (여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

【0013】 또한 본 발명은 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

【0014】 (수학식 2)

【0015】
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

【0016】 본 발명에서 상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/$mm^2$인 것이 바람직하다.

【0017】 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계; 도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및 상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고, 상기 전기 도금 단계에서 전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조방법을 제공한다. 이 때, 상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 12ppm 미만인 것이 바람직하다.

【0018】 또한 상기 질소 화합물은 DETA일 수 있고, 상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12ppm인 것이 바람직하다.

【0019】 또한 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극을 제공한다.

【0020】(수학식 3)

【0021】 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/($mg/m^2$)

【0022】 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값이다.

**【발명의 효과】**

【0023】 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

【0024】 또한 본 발명에 따르면, 높은 충방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공할 수 있게 된다.

**【도면의 간단한 설명】**

【0025】 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에서 Cr 부착량을 측정하는 과정을 순차적으로 촬영한 사진이다.

**【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

【0026】 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

【0027】 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

【0028】 도 1을 참조하면, 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며, 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

【0029】 본 발명에서 상기 전해동박(110)은 소정 두께 예컨대 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는다. 동박 두께가 4㎛ 미만인 경우 전지 제조공정에서의 작업성 저하를 초래하고, 30㎛ 이상인 경우 Li 이차전지 제조시 동박의 두꺼운 두께로 인해 고용량 구현이 어렵게 된다.

【0030】 상기 구리막(111)은 회전 음극드럼에서 전기도금에 의해 형성되는데, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극 드럼과 직접 접촉하는 면은 샤이니면(S면, 111a)과 그 반대 편의 매트 면(M면, 111b)을 갖는다.

【0031】 바람직하게는 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 방청 코팅층을 포함한다. 상기 방청 코팅층은 크롬산염(chromate) 화합물을 포함한다. 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 활물질의 밀착성을 향상시킨다. 또한 상기 방청 코팅층은 실란 화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

【0032】본 발명에서 상기 전해동박(110)은 제어된 표면 형상 관련 인자를 갖는다. 본 발명에서 상기 표면 형상 관련 인자는 표면조도 관련 인자를 포함하고, 바람직하게 고려되는 표면조도 관련 인자는 최고 피크 높이(Rp)와 피크 밀도(Peak Density)이다. 통상적으로, 음극재와 동박 간의 밀착력은 표면 조도에 관련되며, 표면 거칠기가 증가할수록 음극재의 밀착력은 증가하는 것으로 고려된다. 그러나, 과도하게 높은 피크와 과도한 표면 요철은 음극재의 결합을 저해할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 표면조도 관련인자는 Rp와 피크 밀도의 합으로 표현되며, 밀착력을 얻기 위한 적절한 범위 내에서 유지된다.

【0033】또한, 본 발명에서 전해동박(110)의 표면 특성은 화학적 인자를 고려하여 설계된다. 본 발명에서 전해동박(110)은 표면에 제어된 활성 사이트 수를 갖는다. 바람직하게는 본 발명에서 활성 사이트 수는 표면에서의 Cr 부착량으로 계산된다. 통상적으로 음극재와 동박 간의 밀착력은 Cr 부착량에 비례하는 것을 생각될 수 있다. 그러나, 과도한 Cr 부착량은 동박과 음극재와의 친화력을 감소시킬 수 있다.

【0034】본 발명에서 음극재의 결합력에 영향을 미치는 표면조도 관련 인자인 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량 사이에는 경험식에 기초하는 가중치가 부여된다. 바람직하게는 본 발명의 전해동박(110)은 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수(Binding Coefficient; BC)가 특정 수치를 갖도록 제어된다.

【0035】(수학식 1)

【0036】 결합계수(BC) = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + 표면 Cr 부착량/(mg/$m^2$)

【0037】 수학식 1에서 Rp는 JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 측정된다. 이 때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 미츠토요(Mitutoyo)의 SJ-310 모델로 측정하였는데, 스타일러스 팁(Stylus Tip)의 반경은 2㎛, 측정 압력은 0.75mN으로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

【0038】 한편, 피크 밀도(Peak Density)는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일 의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 한다. 피크 밀도는 마하(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)로 측정할 수 있으며, 이 때 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 스타일러스 팁의 반경은 2㎛로 하였고, 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

【0039】 또한, 상기 수학식 1의 Cr 부착량은 다음과 같이 측정될 수 있다. 전해동박의 측정하고자 하는 면의 반대면을 테이프로 마스킹하고 샘플을 10mm*10mm로 자른 후 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후, 용해된 액을 50mL(액온의 범위25±3℃)가 되도록 물로 희석한다. 녹인 액을 25±3℃에서 원자흡수분광기(AAS)로 분석한다. 동일한 방법으로 반대면도 분석할 수 있다. Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취한다.

【0040】본 발명에서 상기 결합계수(BC)가 1.5 미만에서는 음극 슬러리와 접촉할 수 있는 동박의 활성 자리가 너무 적어 밀착력이 저하되며, 결합계수가 9.4 초과시에는 음극 슬러리와 동박간의 친화도가 떨어지고, 표면 요철이 너무 많아 음극 슬러리에 함유된 음극제가 동박 표면에 균일하게 코팅되지 못해 동박과 음극제 간의 밀착력이 현저하게 저하된다.

【0041】한편, 본 발명에서 전해동박은 (220)면의 집합조직 계수가 특정 범위에 있도록 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에서 (220)면의 집합조직 계수(Texture Coefficient; TC)는 다음의 수학식 2에 의해 표현된다.

【0042】(수학식 2)

【0043】
$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

【0045】위 수학식 2에서 I(hkl)은 시편의 (hkl) 결정면의 XRD 회절 강도를 의미하고, $I_0(hkl)$은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 규정된 표준 구리 분말의 (hkl) 결정 표면의 회절 강도를 의미한다(X선 광원 : Cu $K_{\alpha 1}$) . 또한, 수학식 2에서 n은 특정 범위의 회절각(2Θ) 내에서 회절 피크의 수를 나타낸다. 본 발명에서 집합조직 계수는 회절각(2Θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴으로부터 구하는데, 고려되는 현저한 결정면은 (111), (200), (220) 및 (311)

면이다. 즉, (220)면의 집합조직계수는 시편의 X선 회절 패턴에서 (111), (200), (220) 및 (311)면에 대하여 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 나타낸다.

【0046】 본 발명에서 상기 집합조직계수는 0.49 내지 1.28 범위에 있는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, (220)면의 집합조직 계수가 0.49 미만이면 동박의 결정 조직의 활성자리가 부족하여 음극재를 균일하게 코팅하기 어렵게 된다. 또한, (220)면의 집합조직의 계수가 1.28 초과이면 동박의 조직이 너무 치밀하여 음극재가 동박 표면에 물리적으로 결합하기가 어려워 음극재와 동박 간의 밀착력이 저하된다.

【0047】 또한, 본 발명의 전해동박은 폭방향 중량 편차가 3% 미만인 것이 바람직하다.

【0048】 폭방향 중량 편차가 3% 이상인 경우 동박에 음극재를 코팅시 불균일하게 코팅되며, 동박의 중량 편차가 큰 지점에서 중량이 낮은 영역에는 음극재가 얇게 코팅되어 쉽게 탈리되는 현상이 발생할 수 있다.

【0049】 본 발명에서 전술한 집합조직 계수와 폭방향 중량 편차는 개별적인 값이 밀착력에 영향을 주지만, 동박의 표면 형상 관련 인자와 성분에 관련된 인자는 혼합되어 밀착력에 영향을 준다.

【0050】 본 발명에서 전해동박의 폭방향 중량 편차는 동박을 5㎝x5㎝의 면적으로 절개하여 시편을 만든 후 그 중량을 측정하여 단위면적당 동박 중량값을 환산

하고, 동박의 폭 방향을 따라 상기 시편을 절개하는 과정을 반복적으로 수행하여 각 시편에 대한 동박 중량값들을 측정한 후 표준편차를 계산함으로써 산출된다.

【0051】 또한 본 발명에서 상기 전해동박은 상온(25±15℃)에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/$mm^2$인 전해동박인 것이 바람직하다. 항복강도가 21 미만인 경우 제조 공정 중에 가해 지는 힘에 의해 주름이 발생되기 쉽다. 또한, 항복강도가 49을 초과하는 경우 Li 이차전지 제조 공정에서 작업성이 저하될 수 있다. 시편의 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 만능시험기(UTM)에 의해 측정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 인스트론사(Instron)의 만능시험기에 의해 항복강도가 측정되는데, 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min에서 측정된다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값이 동박(100)의 항복강도로 사용될 수 있다.

【0053】 선택적으로, 본 발명에서 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 조화처리층을 더 포함할 수 있다. 상기 조화 처리층은 구리, 코발트, 니켈의 1종의 도금 또는 이들의 2종 이상의 합금 도금으로 형성되며, 상기 방청 코팅층과 구리막 사이에 개재될 수 있다.

【0054】 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

【0055】도 2를 참조하면, 도 1과 관련하여 설명한 것과 마찬가지로 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

【0056】상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 상에는 음극 활물질층(120)이 구비된다.

【0057】상기 음극 활물질층(120)은 그라파이트, 코크스계 등의 탄소계 활물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속, 그 금속을 포함하는 합금 및 상기 금속의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 상기 금속과 탄소의 복합체일 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

【0059】도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

【0060】도 3의 전해동박 제조장치는 제박 단계 및 방청 처리 단계로 이어지는 일련의 롤투롤 공정에 사용된다.

【0061】도 3에 도시된 바와 같이, 전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)이 구비된다. 회전 음극드럼(4

0)은 소정 방향으로 회전하면서 음극 드럼(20)과 양극판(30) 사이에 전원을 인가하면 전해액(20)을 매개로 하여 통전에 의해 도금이 수행된다. 음극드럼(40) 표면에 도금된 구리막(100)은 가이드 롤(50)에 의해 권취된다.

【0062】 상기 전해동박을 석출시키는 전해액(20)으로서는 황산 구리 도금액, 피로린산 구리 도금액 또는 슬파민산 구리 도금액 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 전해액으로는 황산 구리 도금액이 매우 적합하다.

【0063】 이 때, 상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 양극판(30), 즉 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 각각 제공되는 전류밀도는 40 내지 80 $A/dm^2$ 일 수 있다. 전류밀도가 높을수록 표면이 균일하게 도금됨으로 동박의 평균 $R_P$는 감소한다. 전류밀도가 80 $A/dm^2$ 초과인 경우 RP가 요구되는 하한을 이탈하게 되며, 반면 Rp가 40 $A/dm^2$ 미만인 경우 도금이 거칠게되어 Rp가 요구되는 스펙 상한을 이탈하게 된다.

【0064】 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해액(20)은 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온 및 유기 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 유기 첨가제는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 본 발명에서 전해액의 청정도 유지를 위해 구리 와이어를 황

산에 투입 전 이물 등을 제거하고 세척한 후 투입해야 하며, 전해액에 과수 및 공기 투입을 통해 청정한 액 상태를 유지해야 한다.

【0065】 도금액 내에 TC의 농도가 높으면 도금이 불균일하게 되며, Rp 및 피크 밀도가 증가한다. 한편, 전해액 내의 $Co^{2+}$ 농도가 증가하면, 도금시 $Cu^{2+}$ 이온의 환원속도를 증가시켜 균일한 도금을 형성시킬 수 있고, Rp 및 PD의 값은 감소한다. 본 발명에서는 TC 및 Co2+의 함량을 조절하여 Rp 및 피크 밀도를 제어한다. 바람직하게는 전해액 내의 총 카본(Total Carbon; TC) 함량은 0.12g/L 이하로 관리되며, $Co^{2+}$ 이온의 농도는 0.33g/L 이하로 관리되어야 한다. TC가 0.12g/L를 초과하고 $Co^{2+}$가 0.33g/L을 초과하는 경우, 동박의 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 증가하고, 다른 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 감소하게 된다. 이로 인해 국부적으로 품질 편차가 큰 동박이 제조되어 음극집전체로의 적용이 부적합하게 된다.

【0066】 전해액에 첨가되는 첨가제의 종류 및 농도에 의해 집합조직 및 항복강도를 제어할 수 있다.

【0067】 구체적으로, 전해액 내의 질화물의 함량을 조절함으로써 동박의 항복 강도 및 밀착력을 조절할 수 있다. 본 발명에서 바람직한 질화물로는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine; DETA), 티오우레아(Thiourea), 젤라틴(Gelatin), 콜라겐(Colagen), 글리신(glycine), 글리코겐(Glycogen), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide) 및 프로필아미드(Propyl Amide)로 이루어진 그룹 중에서 선택된

1종 이상의 질화물이 사용될 수 있다. 예컨대, 첨가제로서 DETA의 적정 농도 범위는 3.2~12.0ppm 이다. 3.2 ppm 미만에서는 동박의 항복강도의 구현이 곤란하고, 12 ppm을 초과하면 항복강도가 요구 수준을 초과하게 된다.

【0068】 또한, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 12ppm을 초과하면 도금이 미세하게 되고, (220)면 집합조직이 발달된다. 이와 달리, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 3ppm 미만이면 도금된 결정립의 사이즈가 크고 (111) 집합조직이 발달하게 되며, 상대적으로 (220) 집합조직은 억제된다.

【0069】 본 발명에서 상기 전해액(60)은 50 내지 60 ℃로 유지되고, 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 35 내지 46 $m^3$/hour 범위로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 전해액(20)의 유량이 35 $m^3$/hour 이하인 경우 회전 음극드럼(40) 표면에 구리 이온이 원활히 공급되지 못해 도금 박막이 불균일하게 형성되며, 상기 전해액(20)의 유량이 46 $m^3$/hour를 초과할 경우 필터를 통과하는 전해액(20)의 유속이 너무 빨라서 필터의 수명이 급격히 단축되는 원인이 된다.

【0070】 본 발명의 제박 공정에서 유속의 편차는 10% 이내로 관리되어야 한다. 10% 이상의 유속 편차가 발생되는 경우 유속이 빠른 부분에서는 액 저항이 낮아 Cu 도금량이 많아지고, 유속이 낮은 부분에서는 반대로 액 저항이 높아 Cu 도금량이 상대적으로 적어진다. 이로 인해 최종 도금된 동박의 폭방향의 중량편차가 3%를 초과하게 된다.

【0071】도금을 거쳐 제조된 구리막은 가이드 롤(80)에 의해 방청 처리조(50)로 투입된다.

【0072】본 발명에서 방청 처리 용액(60)은 크롬산염을 포함한다. 크롬산염은 $M_2Cr_2O_7$(여기서, M은 1가 금속)와 같은 중크롬산염 또는 $CrO_3$와 같은 크롬산에 수산화알칼리 및 산의 혼합수 용액이 사용될 수 있다. 또한 처리 용액은 ZnO나 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 등과 같은 아연염을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 방청 처리 용액(60)은 실란화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

【0073】본 발명에서 방청 처리 용액 중에 Cr의 농도는 0.5~1.5g/L로 유지된다. 0.5g/L 미만의 농도에서는 동박 표면에 Cr 전착량이 급격히 저하하고, 1.5g/L 이상에서는 동박 표면의 Cr 전착량이 급격히 증가한다.

【0075】이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상술한다.

【0076】<전해동박의 제조>

【0077】도 3과 같은 장치를 사용하여 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼상에 구리막을 형성하였다.

【0078】전해액은 75g/L의 구리 이온 및 100 g/L의 황산을 포함하였다. 상기 유기 첨가제로는 DETA, 유기 황화물, 및 유기 질화물이 사용되었다. 전해액의 TC, Co 및 DETA 함량을 달리하여 상이한 조건에서 구리막을 제조하였다. 상기 전해액은

약 55℃로 유지하고, 전류밀도는 45 A/$dm^2$, 유량은 37$m^3$/hr로 하였고, 유속 편차를 달리하여 실험하였다.

【0079】 이어서, 시트릭산(citric acid)이 첨가된 산화크롬 용액을 방청 처리 용액으로 Cr 농도를 달리하여 제조된 구리막을 표면 처리하였다.

【0080】 침지 시간은 상온(30℃)에서 1-3초 동안 침지하였다. 이어서, 상기 산화크롬 용액을 건조시켜 상기 구리막의 양면들 상에 방청 코팅층들을 형성함으로써 6㎛의 두께를 갖는 전해동박을 제조하였다.

【0081】 제조된 동박의 제박 및 방청처리 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

【0082】 **【표 1】**

| 구분 | TC | $Co^{2+}$ 농도 | 방청액 중 Cr 농도 | DETA | 폭방향 유속편차 |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/L | g/L | g/L | mg/L | % |
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.5 | 7.5 | 5.2 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.5 | 7.5 | 5.3 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 3.2 | 4.8 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12 | 5.5 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 9.8 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.4 | 7.5 | 4.8 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.6 | 7.5 | 5.0 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 2.9 | 5.2 |
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12.1 | 5.3 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 11.2 |

【0084】 이어서, 제조된 전해동박 시편(실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5)의 특성을 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같다.

**【0086】 결합계수**

【0087】 미투토요사 SJ-310 모델, 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 사용하고, 측정 압력을 0.75mN으로 하여, JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 Rp를 측정하였다. 이때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

【0088】 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 마흐(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)와 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 이용하여 피크 밀도를 측정하였다. 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 하였고, 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

【0089】 도 4와 같은 절차를 거쳐 동박 표면에 부착된 Cr을 용해한 후 원자흡수분광기로 Cr 부착량을 분석하였다. 먼저 제조된 시편의 측정하고자 하는 면(M면)의 반대면을 테이프로 마스킹하고(도 4의 (a)), 샘플을 10mm*10mm로 자른 후(도 4의 (b)), 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후(도 4의 (c)), 용해된 액을 50mL(액온의 범위25±3℃)가 되도록 물로 희석하였다(도 4의 (d)). 용해된 액을 25±3℃에서 원자흡수분광기(AAS)로 분석하여 Cr 부착량을 구하였고, Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취하였다.

【0090】 이상과 같이 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량을 측정한 후 수학식 1에

따라 결합계수를 계산하였다.

**【0092】 집합조직 계수**

【0093】 제작된 전해동박 시편을 회절각(2Θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴을 구하고, 결정면 (111), (200), (220) 및 (311)면을 기준으로 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 구하여 (220)면의 집합조직 계수로 하였다.

**【0095】 항복강도**

【0096】 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 인스트론사(Instron)의 만능시험기(UTM)에 의해 측정하였다. 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min로 하였다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값을 취하였다.

**【0098】 주름 발생 여부**

【0099】 롤투롤 공정에서 전해동박의 접힘이 발생하는지를 육안으로 관찰하였다.

【0101】 <음극의 제조>

【0102】 전술한 실시예 및 비교예 1~5에서 제조된 전해동박으로 10cm 폭의 집전체를 준비하였다. 집전체 상에 음극활물질용으로 시판되는 인조 흑연 및 $SiO_2$ 100 중량부에 대해 SBR(스티렌부타디엔고무) 2 중량부 및 CMC(카르복시메틸 셀룰로오스) 2 중량부를 혼합하고 증류수를 용제로 하여 슬러리를 제조하였다.

【0103】 이어서, 표면이 깨끗한 유리판 위에 측정하고자 하는 전해동박 시편을 올려 놓은 후 주름, 구겨짐 등이 없도록 펼쳐 놓고, 동박 위에 바코터(Bar coater)를 사용하여 음극재 Loading양이 9.0±0.5mg/㎠가 되도록 코팅하였다. 이때, 바코터의 속도는 10~15mm/s의 속도로 실시하였다. 음극재가 코팅 된 동박을 100℃로 가열된 건조 오븐 에 넣어 15분 동안 건조하고, 건조된 동박 시편을 롤 프레스를 사용하여 전극 밀도 1.55±0.05g/cc가 되도록 4단 프레스하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극으로 다음의 방법으로 밀착력을 측정하였다.

【0104】 제조된 전극을 폭 10mm* 길이 100mm로 절단하고, 절단된 전극의 활물질 부분과 보강판을 양면 Tape로 접착하였다. 이때 제작 되는 모든 시료는 균일한 힘으로 부착 될 수 있도록 하였다. UTM 장치를 이용하여 제작된 시편의 접착력을 측정하였다. 이 때 측정조건은 다음과 같다.

【0105】 -. Crosshead speed : 50.0mm/min.

【0106】 -. 측정 길이 : 20~50mm

【0107】 -. 90° Peeling 테스트

【0109】<Li 이차전지의 제조>

【0110】에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 $LiPF_6$을 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5중량%와 숙신산 무수물(Succinic anhydride) 0.5중량%를 혼합하여 비수전해액을 제조하였다.

【0111】 $Li_{1.1}Mn_{1.8}5Al_{0.05}O_4$인 리튬 망간 산화물과 o-$LiMnO_2$인 사방정(orthorhombic) 결정구조의 리튬 망간 산화물을 중량비 90:10으로 혼합하여, 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본 블랙을 결착제인 PVDF[Poly(vinylidenefluoride)]와 85:10:5의 중량비로 유기 용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 두께 20 ㎛인 Al 박(foil) 양면에 도포한 후 건조하여 양극을 제작하였다.

【0112】제조된 양극, 음극 및 전해액으로 Li 이차전지 셀을 제조하였다.

【0113】아래 표 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전해동박 시편 중 일부의 결합계수 및 음극재 코팅 후의 밀착력 측정 결과를 나타낸 표이다.

【0114】**【표 2】**

| 구분 | TC | $Co^{2+}$ | Rp(㎛) | PD | Cr부착량 ($mg/m^2$) | 결합계수 (BC) | 밀착력 (N/m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.6 | 10.0 | 0.6 | 1.5 | 28.8 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.8 | 110.0 | 3.9 | 9.4 | 29.5 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 29.7 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 31.2 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 25.4 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.5 | 9.0 | 0.5 | 1.3 | 18.5 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.9 | 111.0 | 4.0 | 9.6 | 20.1 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 18.8 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.5 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.8 |

【0116】 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5의 경우 각각 결합계수 1.5 내지 9.4의 값을 가지며, 이 경우 밀착력은 모두 25 N/m 이상의 값을 나타내고 있다. 그런데, 비교예 1 및 2의 경우에는 결합계수 범위(1.5 내지 9.4)를 다소 벗어나는데 이 경우 대략 20 N/m 이하의 낮은 밀착력 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 비교예 1 및 2와 같은 낮은 밀착력은 Li 이차전지 제조후 충방전 과정에서 음극재의 부피 팽창 및 수축 과정에서 발생되는 응력을 견디지 못하고 음극재가 동박에서 탈리하게 되며, 탈리에 의해 이차전지의 용량이 현저하게 낮아지게 된다. 따라서, 전해동박의 결합계수는 1.5 내지 9.4의 값을 가지는 것이 바람직하다.

【0117】 한편, 비교예 3 내지 5는 실시예 3 내지 5와 TC 함량, Co2+ 농도 및 방청 처리 조건이 동일하면서 DETA 함량 및 유속 편차를 달리한 경우에 해당한다. 이들 실시예 및 비교예의 제박 조건 및 이 조건에서 제조된 시편의 측정값을 대비하여 나타내면 표 3과 같다.

【0118】 **【표 3】**

| 구분 | DETA (mg/L) | 폭방향 유속 편차 (%) | 결합계수 (BC) | 집합조직계수 (200)면 | 중량편차 (%) | 항복강도 (kgf/㎟) | 밀착력 (N/m) | 주름발생여부 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 7.5 | 5.2 | 1.5 | 0.89 | 1.5 | 35 | 28.8 | 주름없음 |
| 실시예 2 | 7.5 | 5.3 | 9.4 | 0.89 | 1.5 | 35 | 29.5 | 주름없음 |
| 실시예 3 | 3.2 | 4.8 | 5.2 | 0.49 | 1.5 | 22 | 29.7 | 주름없음 |
| 실시예 4 | 12 | 5.5 | 5.2 | 1.28 | 1.5 | 49 | 31.2 | 주름없음 |
| 실시예 5 | 7.5 | 9.8 | 5.2 | 0.89 | 3 | 35 | 25.4 | 주름없음 |
| 비교예 1 | 7.7 | 4.8 | 1.3 | 0.89 | 1.5 | 35 | 18.5 | 주름없음 |
| 비교예 2 | 7.5 | 5.0 | 9.6 | 0,89 | 1.5 | 35 | 20.1 | 주름없음 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 비교예 3 | 2.9 | 5.2 | 5.2 | 0.48 | 1.5 | 20 | 18.8 | 주름발생 |
| 비교예 4 | 12.1 | 5.3 | 5.2 | 1.3 | 1.5 | 51 | 19.5 | 주름발생 |
| 비교예 5 | 7.5 | 11.2 | 5.2 | 0.89 | 3.2 | 35 | 19.8 | 주름없음 |

【0119】

【0120】 먼저, 실시예 3 내지 5와 비교예 3 내지 5는 각각 동일한 결합계수를 가지고 있다. 그러나, 비교예 3 및 4는 실시예 3 내지 5의 집합조직 계수 범위(0.49 ~ 1.28)를 벗어나는 집합조직 계수 값을 가지며 밀착력 값이 20 미만의 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서 집합조직 계수는 0.49 ~ 1.28의 범위에 있는 것이 바람직함을 알 수 있다.

【0121】 한편, 비교예 5의 경우 집합조직 계수가 0.89로 실시예 3 내지 5의 집합조직 계수 범위에 속하는 값을 가지지만 다소 높은 중량 편차값을 가지고 있으며, 낮은 밀착력 값을 나타내고 있다. 즉, 비교예 5의 시편이 나타내는 낮은 밀착력은 부분적 탈리에 기인하는 것임을 짐작할 수 있다.

【0122】 이상, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명을 상술하였지만, 전술한 실시예는 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여

해석되고, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**【부호의 설명】**

【0123】 100 음극

110 전해동박

110a 제1 표면

110b 제2 표면

111 구리막

111a S면

111b M면

112 제1 보호층

113 제2 보호층

120 음극 활물질층

## 【청구범위】

### 【청구항 1】

제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서,

상기 제1 표면 측의 제1 보호층;

상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및

상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고,

상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박.

(수학식 1)

결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/($mg/m^2$)

(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

### 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직 계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박.

(수학식 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박.

**【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/㎟인 것을 특징으로 하는 전해동박.

**【청구항 5】**

전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계;

도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및

상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고,

상기 전기 도금 단계에서

전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

**【청구항 6】**

제5항에 있어서,

상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 3~12ppm 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

**【청구항 7】**

제6항에 있어서,

상기 질소 화합물은 DETA를 포함하고,

상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12 mg/L인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

**【청구항 8】**

제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및

상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고,

상기 전해동박은,

상기 제1 표면 측의 제1 보호층;

상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및

상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며,

상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극.

(수학식 3)

결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/$m^2$)

(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

# 【요약서】

## 【요약】

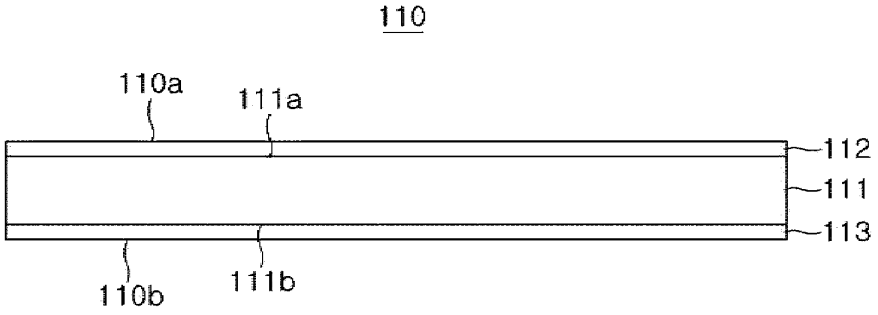
본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박 집전체에 관한 것이다. 본 발명은 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량 /(mg/$m^2$) (여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)로 표현되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

## 【대표도】

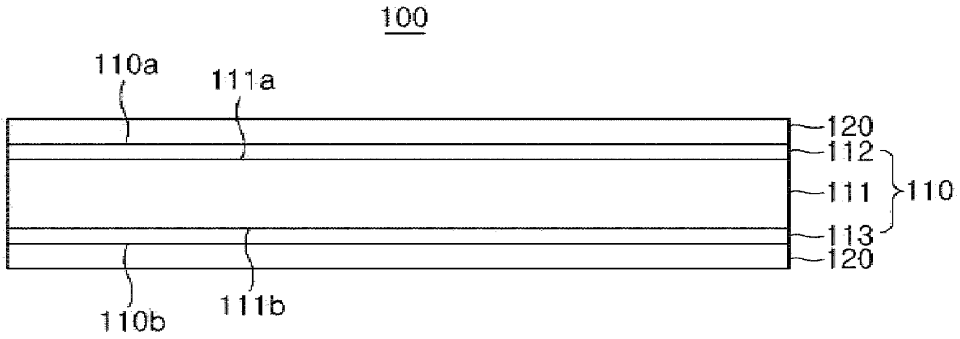
도 1

## 【도면】

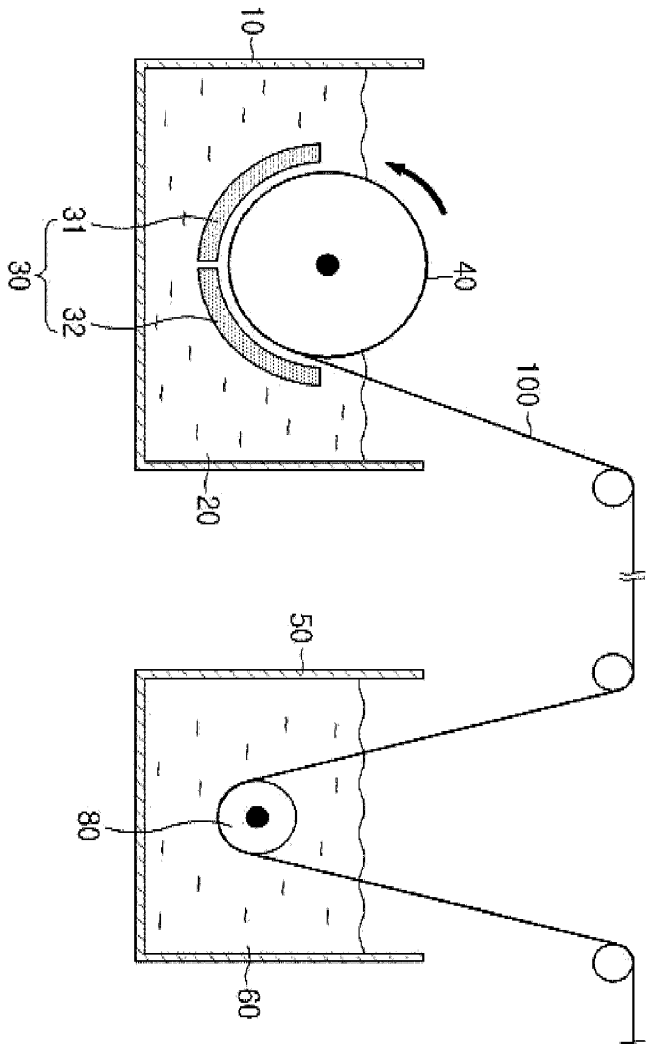
【도 1】


110
110a
111a
112
111
113
110b
111b

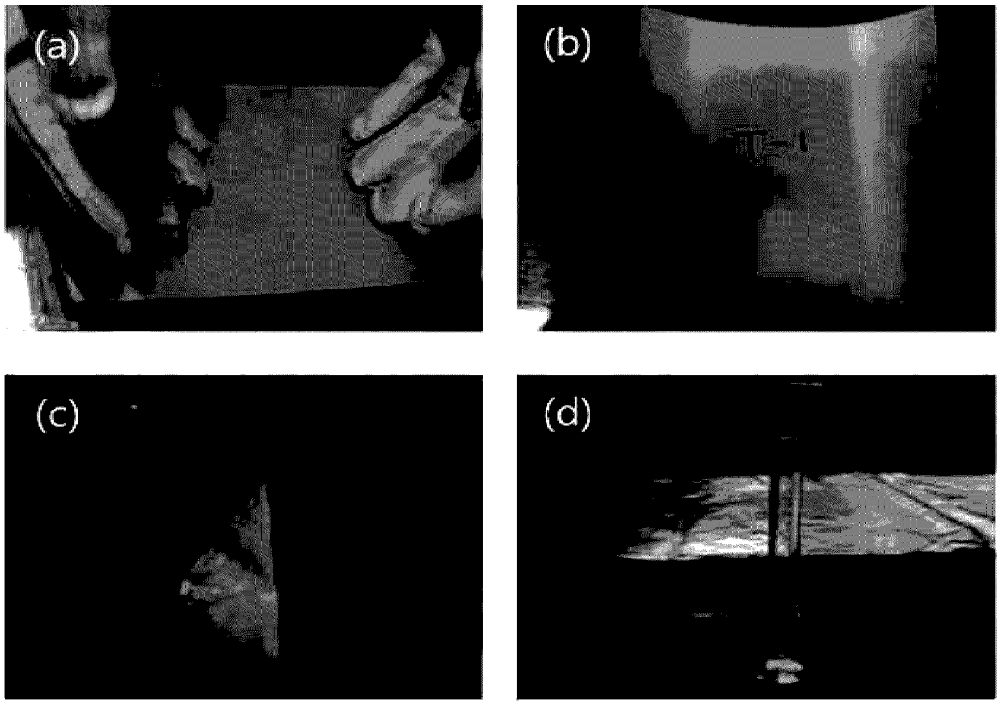
【도 2】


100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

【도 3】



【도 4】



WIPO
WORLD
INTELLECTUAL PROPERTY
ORGANIZATION

# DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|---|---|---|
| International application number: | | **PCT/KR2018/009801** |
| International filing date: | | **24 August 2018 (24.08.2018)** |
| Document type: | | **Certified copy of priority document** |
| Document details: | Country/Office: | **KR** |
| | Number: | **10-2017-0111735** |
| | Filing date: | **01 September 2017 (01.09.2017)** |
| Date of receipt at the International Bureau: | | **03 September 2018 (03.09.2018)** |

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-*bis*)

34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
www.wipo.int

**PCT 출원서**

출력(전자적 형태가 원본)

| | | |
|---|---|---|
| **0** | **수리관청 전용** | |
| **0-1** | 국제출원번호 | **PCT/KR2018/009801** |
| **0-2** | 국제출원일자 | **2018년 08월 24일 (24.08.2018)** |
| **0-3** | 수리관청 명칭 및 "PCT 국제출원" | **RO/KR** |

| | | |
|---|---|---|
| **0-4** | **서식 PCT/RO/101 - PCT 출원서** | |
| 0-4-1 | 우측에 기재된 바와 같이 작성되었다. | **PCT-SAFE**<br>**버전 3.51.074.250 MT/FOP 20160701/0.20.5.24** |
| **0-5** | **신청**<br>아래 서명인은 본 국제 출원서가 특허협력조약에 의해 처리될 것을 청구합니다. | |
| **0-6** | **출원인이 지정한 수리관청** | **대한민국 특허청 (RO/KR)** |
| **0-7** | **출원인 또는 대리인의 서류참조기호** | **OP18KF005WO** |
| **I** | **발명의 명칭** | **전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극** |
| **II** | **출원인** | |
| II-1 | 이 사람은 | **오직 출원인 (applicant only)** |
| II-2 | 우측 지정국에 관한 출원인 | **모든 지정국 (all designated States)** |
| II-4ko | 성명 | **케이씨에프테크놀로지스 주식회사** |
| II-4en | Name: | **KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.** |
| II-5ko | 주소 | **대한민국**<br>**14118**<br>**경기도 안양시 동안구 엘에스로 116번길 39** |
| II-5en | Address: | **39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu,**<br>**Anyang-si, Gyeonggi-do 14118**<br>**Republic of Korea** |
| II-6 | 국적 | **대한민국 KR** |
| II-7 | 거주국 | **대한민국 KR** |
| II-11 | 출원인 코드 | **1-2018-012568-7** |
| **III-1** | **출원인 및/또는 발명자** | |
| III-1-1 | 이 사람은 | **오직 발명자 (inventor only)** |
| III-1-3 | 우측 지정국에 관한 발명자 | **모든 지정국 (all designated States)** |
| III-1-4ko | 성명 | **김승민** |
| III-1-4en | Name (LAST, First): | **KIM, Seung Min** |
| III-1-5ko | 주소 | **대한민국**<br>**14118**<br>**경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39** |
| III-1-5en | Address: | **39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu,**<br>**Anyang-si, Gyeonggi-do 14118**<br>**Republic of Korea** |

**PCT 출원서**

출력(전자적 형태가 원본)

| | | |
|---|---|---|
| **III-2** | 출원인 및/또는 발명자 | |
| III-2-1 | 이 사람은 | **오직 발명자 (inventor only)** |
| III-2-3 | 우측 지정국에 관한 발명자 | **모든 지정국 (all designated States)** |
| III-2-4ko | 성명 | **김호건** |
| III-2-4en | Name (LAST, First): | **KIM, Ho Gun** |
| III-2-5ko | 주소 | **대한민국**<br>**14118**<br>**경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39** |
| III-2-5en | Address: | **39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu,**<br>**Anyang-si, Gyeonggi-do 14118**<br>**Republic of Korea** |
| **IV-1** | 대리인 또는 대표자<br>아래에 기재된 자는 관할 국제기관에 대하여 우측에 표시된 자격으로 출원인을 대리하는 것으로 선임되었다. | **대리인** |
| IV-1-1ko | 성명 | **특허법인 천문** |
| IV-1-1en | Name: | **ASTRAN INT'L IP GROUP** |
| IV-1-2ko | 주소 | **대한민국**<br>**06225**<br>**서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩)** |
| IV-1-2en | Address: | **(ShinSung Building, Yeoksam-dong)**<br>**5th Floor, 233, Yeoksam-ro,**<br>**Gangnam-gu, Seoul 06225**<br>**Republic of Korea** |
| IV-1-3 | 전화번호 | **+82-2-3453-0635** |
| IV-1-4 | 팩스번호 | **+82-2-3453-0645** |
| IV-1-5 | 이메일 주소 | **info@cheonmoon.com** |
| IV-1-5(a) | 이메일 사용동의<br>수리관청, 국제조사기관, 국제사무국, 국제예비심사기관이 필요 시 이 이메일 주소를 사용하여 이 국제 출원과 관련하여 발행된 통지서를 송부할 것에 동의한다. | **서면 통지서에 앞서 선람용 사본 송부** |
| IV-1-6 | 대리인 코드 | **9-2009-100001-0** |
| **V** | 지정국 | |
| **V-1** | **본 출원서의 제출로, 규칙 4.9(a)에 따라, 부여될 수 있는 모든 종류의 권리 보호를 위하여, 그리고 해당하는 경우 지역특허 및 국내특허 모두를 위하여 당해 국제출원일에 PCT에 기속되는 모든 체약국이 지정된다.** | |
| **V-2** | **V-2란은 출원서 제출시 또는 규칙 26의2.1에 의해 그 이후 출원서 제6기재란에 위 특정 관련 체약국의 국내 선출원에 대한 우선권주장이 포함되어 있을 경우 당해 체약국의 국내법에 의해 해당 국내 선출원의 효력이 상실되는 것을 방지하기 위한 목적으로 당해 체약국의 지정을 제외하는 데에만 사용될 수 있다 (지정 제외시 이의 취소 불가능).** | **KR** |
| **VI-1** | 선국내출원에 대한 우선권 주장 | |
| VI-1-1 | 출원일 | **2017년 09월 01일 (01.09.2017)** |
| VI-1-2 | 출원번호 | **10-2017-0111735** |
| VI-1-3 | 파리협약 당사국명 또는 WTO 회원국명 | **KR** |

**PCT 출원서**

출력(전자적 형태가 원본)

| | | | |
|---|---|---|---|
| **VI-2** | **우선권서류 신청**<br>수리관청에 대하여 위에 명시된 선출원의 인증등본을 준비하여 국제사무국에 송부하여 줄 것을 신청한다. | **VI-1** | |
| **VI-3** | **인용에 의한 보완**<br>조약 제11조(1)(iii)(**d**) 또는 (e)에서 규정하는 국제출원의 요소, 또는 규칙 20.5(a)에서 규정하는 명세서, 청구 범위 또는 도면의 일부가 본 국제출원에는 포함되어 있지 않지만 조약 제11조(1)(iii) 규정의 요소 중 하나 이상이 수리관청에 최초로 접수된 날에 우선권주장의 기초가 된 선출원에 완전히 포함되어 있는 경우, 그 요소 또는 부분은 규칙 20.6 규정에 의한 확인을 조건으로, 규칙 20.6의 규정과 관련하여 본 국제출원에 있어서 인용에 의해 보완된다. | | |
| **VII-1** | **국제조사기관(ISA) 선택** | **대한민국 특허청 (ISA/KR)** | |
| **VIII** | **선언서** | 선언서 개수 | |
| VIII-1 | 발명자의 신원에 관한 선언 | - | |
| VIII-2 | 국제출원일에 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 | - | |
| VIII-3 | 국제출원일에 선출원의 우선권을 주장할 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 | - | |
| VIII-4 | 발명자 선언(미국에 대한 지정의 경우에 한함) | - | |
| VIII-5 | 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 | - | |
| **IX** | **체크 리스트** | 용지 수 | 전자적 파일 첨부 |
| IX-1 | 출원서(선언서 포함) | **4** | ✓ |
| IX-2 | 명세서 | **13** | ✓ |
| IX-3 | 청구범위 | **2** | ✓ |
| IX-4 | 요약서 | **1** | ✓ |
| IX-5 | 도면 | **2** | ✓ |
| IX-7 | 용지매수 소계 | **22** | |
| | **첨부 항목** | 서면 첨부 | 전자적 파일 첨부 |
| IX-8 | 수수료 계산 용지 | - | ✓ |
| IX-9 | 개별위임장 원본 | - | ✓ |
| **IX-20** | **요약서에 수반되어야 할 도면 번호** | **1** | |
| **IX-21** | **국제출원의 출원 언어** | 한국어 | |

**PCT 출원서**

출력(전자적 형태가 원본)

| | | |
|---|---|---|
| **X-1** | 출원인, 대리인 또는 대표자의 서명 또는 날인 |  |
| **X-1-1** | 성명 | 특허법인 천문 |
| **X-1-2** | 서명인의 성명 | 황광연 |
| **X-1-3** | 권한 (출원서를 통해 서명자의 자격이 명백하지 않은 경우에는 그 자격도 표시) | 대표 |

수리관청 전용

| | | |
|---|---|---|
| **10-1** | 국제출원으로 제출된 서류의 실제 접수일 | **2018년 08월 24일 (24.08.2018)** |
| **10-2** | 도면 | |
| 10-2-1 | 접수 | |
| 10-2-2 | 미접수 | |
| **10-3** | 국제출원으로 제출된 서류를 완성하는 서류 또는 도면의 추후 기간내 제출에 따른 정정된 실제 접수일 | |
| **10-4** | **PCT** 제11조(2)에 따라 제출이 요구된 보완서로서 기간내 제출된 보완서의 접수일 | |
| **10-5** | 국제조사기관(ISA) | **ISA/KR** |
| **10-6** | 조사료 납부시까지 지연된 조사용 사본의 송부 | |

국제 사무국 전용

| | | |
|---|---|---|
| **11-1** | 국제 사무국의 기록원본 접수일 | |

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 3 월 7 일 (07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/045374 A3

(51) 국제특허분류:
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 4/13* (2010.01) *C25D 3/38* (2006.01)
*H01M 10/052* (2010.01) *C25D 5/48* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009801

(22) 국제출원일: 2018 년 8 월 24 일 (24.08.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0111735 2017 년 9 월 1 일 (01.09.2017) KR

(71) 출원인: 케이씨에프테크놀로지스 주식회사 (**KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.**) [KR/KR]; 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로 116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김승민 (**KIM, Seung Min**); 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR). 김호건 (**KIM, Ho Gun**); 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

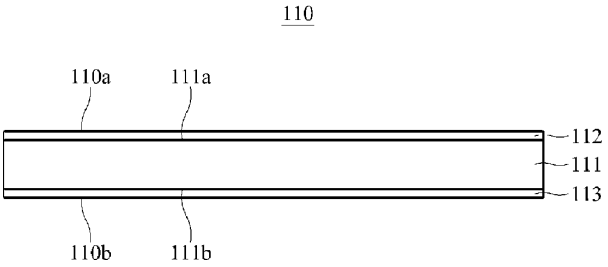
(74) 대리인: 특허법인 천문 (**ASTRAN INT'L IP GROUP**); 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) **Title:** ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭:** 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극




(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrolytic copper foil current collector in which the surface properties of the electrolytic copper foil surface are controlled to achieve a high adhesiveness to a negative electrode material. The present invention provides an electrolytic copper foil having a first surface and the second surface, the electrolytic copper foil being characterized by comprising a first protective layer on the first surface side, a second protective layer on the second surface side, and a copper film between the first and second protective layers, wherein the coupling coefficient at the first surface or second surface of the electrolytic copper foil is 1.5 to 9.4 as represented by coupling coefficient = Rp/ μm + peak density/30 + amount of Cr adhesion/(mg/m$^2$) (here, peak density is measured according to ASME standard B46.1). According to the present invention, an electrolytic copper foil having a high adhesiveness to a negative electrode material and a low electrical resistance can be provided by controlling the surface properties of the electrolytic copper foil surface.

(57) **요약서:** 본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박 집전체에 관한 것이다. 본 발명은 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 결합계수 = Rp/ ㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$) ( 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)로 표현되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/045374 A3

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

**(88) 국제조사보고서 공개일:**
2019 년 4 월 25 일 (25.04.2019)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
***H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i***
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 4/66; C25D 1/04; C25D 5/18; H01M 10/0525; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/583; C25D 3/38; C25D 5/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrolytic copper foil, Cr coating amount, surface roughness, coupling coefficient, texture coefficient, total carbon concentration, Co ion concentration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | KR 10-2017-0053888 A (LS MTRON LTD.) 17 May 2017<br>See paragraphs [0023]-[0060]; claims 1-15; and figures 1, 4, 5. | 1-8 |
| A | JP 2005-530926 A (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.) 13 October 2005<br>See paragraph [0030]; claim 1; and figure 1. | 1-8 |
| PX | KR 10-2018-0054985 A (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.) 25 May 2018<br>See paragraphs [0038]-[0096]; claims 1-12; tables 1, 2; and figure 1. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0083515 A (KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.) 23 July 2018<br>See paragraphs [0035]-[0081]; claims 1-11; tables 1, 2; and figure 1. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0022208 A (LS MTRON LTD.) 06 March 2018<br>See paragraph [0046]; claims 1-11; tables 1, 2; and figure 1. | 1,3,4,8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 MARCH 2019 (08.03.2019) | **08 MARCH 2019 (08.03.2019)** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578 | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2017-0053888 A | 17/05/2017 | CN 106973570 A | 21/07/2017 |
| | | EP 3376574 A1 | 19/09/2018 |
| | | JP 2017-538858 A | 28/12/2017 |
| | | TW 201716595 A | 16/05/2017 |
| | | US 2018-0323438 A1 | 08/11/2018 |
| | | WO 2017-082542 A1 | 18/05/2017 |
| JP 2005-530926 A | 13/10/2005 | AT 387522 T | 15/03/2008 |
| | | AU 2002-321112 A1 | 06/01/2004 |
| | | AU 2002-321112 B2 | 03/07/2008 |
| | | AU 2003-212164 A1 | 06/01/2004 |
| | | BR 0215787 A | 01/03/2005 |
| | | BR 0215787 B1 | 03/12/2013 |
| | | CA 2490464 A1 | 31/12/2003 |
| | | CA 2490464 C | 02/09/2008 |
| | | CA 2503675 A1 | 31/12/2003 |
| | | CA 2503675 C | 08/11/2011 |
| | | DE 10228323 A1 | 29/01/2004 |
| | | DE 10228323 B4 | 09/06/2005 |
| | | DE 10262102 B4 | 22/06/2006 |
| | | DE 60225352 T2 | 12/06/2008 |
| | | DK 1516076 T3 | 23/06/2008 |
| | | EP 1516076 A1 | 23/03/2005 |
| | | EP 1516076 B1 | 27/02/2008 |
| | | EP 1826294 A1 | 29/08/2007 |
| | | ES 2301666 T3 | 01/07/2008 |
| | | HK 1075278 A1 | 30/05/2008 |
| | | KR 10-0890819 B1 | 06/04/2009 |
| | | KR 10-2005-0024394 A | 10/03/2005 |
| | | MX PA04011940 A | 31/03/2005 |
| | | PT 1516076 E | 11/03/2008 |
| | | US 2003-0234181 A1 | 25/12/2003 |
| | | US 2005-0205425 A1 | 22/09/2005 |
| | | WO 04-001100 A1 | 31/12/2003 |
| | | WO 04-001102 A1 | 31/12/2003 |
| | | ZA 200410368 B | 26/07/2006 |
| KR 10-2018-0054985 A | 25/05/2018 | CN 108075098 A | 25/05/2018 |
| | | JP 2018-080384 A | 24/05/2018 |
| | | TW 201819688 A | 01/06/2018 |
| KR 10-2018-0083515 A | 23/07/2018 | CN 108306022 A | 20/07/2018 |
| | | JP 2018-111882 A | 19/07/2018 |
| | | TW 201825285 A | 16/07/2018 |
| KR 10-2018-0022208 A | 06/03/2018 | CN 107768674 A | 06/03/2018 |
| | | EP 3288102 A1 | 28/02/2018 |
| | | JP 2018-031072 A | 01/03/2018 |
| | | TW 201807869 A | 01/03/2018 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2018/009801**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| | | US 2018-0062180 A1 | 01/03/2018 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/66; C25D 1/04; C25D 5/18; H01M 10/0525; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/583; C25D 3/38; C25D 5/48

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해동박, Cr 부착량, 표면 조도, 결합 계수, 집합조직 계수, 전체 카본 농도, Co 이온 농도

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | KR 10-2017-0053888 A (엘에스엠트론 주식회사) 2017.05.17<br>단락 [0023]-[0060]; 청구항 1-15; 및 도 1, 4, 5 참조. | 1-8 |
| A | JP 2005-530926 A (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.) 2005.10.13<br>단락 [0030]; 청구항 1; 및 도 1 참조. | 1-8 |
| PX | KR 10-2018-0054985 A (케이씨에프테크놀로지스 주식회사) 2018.05.25<br>단락 [0038]-[0096]; 청구항 1-12; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0083515 A (케이씨에프테크놀로지스 주식회사) 2018.07.23<br>단락 [0035]-[0081]; 청구항 1-11; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1-4,8 |
| PX | KR 10-2018-0022208 A (엘에스엠트론 주식회사) 2018.03.06<br>단락 [0046]; 청구항 1-11; 표 1, 2; 및 도 1 참조. | 1,3,4,8 |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2019년 03월 08일 (08.03.2019) | 2019년 03월 08일 (08.03.2019) |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371


서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

**국 제 조 사 보 고 서**
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2017-0053888 A | 2017/05/17 | CN 106973570 A | 2017/07/21 |
| | | EP 3376574 A1 | 2018/09/19 |
| | | JP 2017-538858 A | 2017/12/28 |
| | | TW 201716595 A | 2017/05/16 |
| | | US 2018-0323438 A1 | 2018/11/08 |
| | | WO 2017-082542 A1 | 2017/05/18 |
| JP 2005-530926 A | 2005/10/13 | AT 387522 T | 2008/03/15 |
| | | AU 2002-321112 A1 | 2004/01/06 |
| | | AU 2002-321112 B2 | 2008/07/03 |
| | | AU 2003-212164 A1 | 2004/01/06 |
| | | BR 0215787 A | 2005/03/01 |
| | | BR 0215787 B1 | 2013/12/03 |
| | | CA 2490464 A1 | 2003/12/31 |
| | | CA 2490464 C | 2008/09/02 |
| | | CA 2503675 A1 | 2003/12/31 |
| | | CA 2503675 C | 2011/11/08 |
| | | DE 10228323 A1 | 2004/01/29 |
| | | DE 10228323 B4 | 2005/06/09 |
| | | DE 10262102 B4 | 2006/06/22 |
| | | DE 60225352 T2 | 2008/06/12 |
| | | DK 1516076 T3 | 2008/06/23 |
| | | EP 1516076 A1 | 2005/03/23 |
| | | EP 1516076 B1 | 2008/02/27 |
| | | EP 1826294 A1 | 2007/08/29 |
| | | ES 2301666 T3 | 2008/07/01 |
| | | HK 1075278 A1 | 2008/05/30 |
| | | KR 10-0890819 B1 | 2009/04/06 |
| | | KR 10-2005-0024394 A | 2005/03/10 |
| | | MX PA04011940 A | 2005/03/31 |
| | | PT 1516076 E | 2008/03/11 |
| | | US 2003-0234181 A1 | 2003/12/25 |
| | | US 2005-0205425 A1 | 2005/09/22 |
| | | WO 04-001100 A1 | 2003/12/31 |
| | | WO 04-001102 A1 | 2003/12/31 |
| | | ZA 200410368 B | 2006/07/26 |
| KR 10-2018-0054985 A | 2018/05/25 | CN 108075098 A | 2018/05/25 |
| | | JP 2018-080384 A | 2018/05/24 |
| | | TW 201819688 A | 2018/06/01 |
| KR 10-2018-0083515 A | 2018/07/23 | CN 108306022 A | 2018/07/20 |
| | | JP 2018-111882 A | 2018/07/19 |
| | | TW 201825285 A | 2018/07/16 |
| KR 10-2018-0022208 A | 2018/03/06 | CN 107768674 A | 2018/03/06 |
| | | EP 3288102 A1 | 2018/02/28 |
| | | JP 2018-031072 A | 2018/03/01 |
| | | TW 201807869 A | 2018/03/01 |

**국 제 조 사 보 고 서**
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2018/009801**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| | | US 2018-0062180 A1 | 2018/03/01 |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 3 월 7 일 (07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/045374 A2

(51) 국제특허분류:
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 4/13* (2010.01) *C25D 3/38* (2006.01)
*H01M 10/052* (2010.01) *C25D 5/48* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009801

(22) 국제출원일: 2018 년 8 월 24 일 (24.08.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0111735 2017 년 9 월 1 일 (01.09.2017) KR

(71) 출원인: 케이씨에프테크놀로지스 주식회사 (**KCF TECHNOLOGIES CO., LTD.**) [KR/KR]; 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로 116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김승민 (**KIM, Seung Min**); 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR). 김호건 (**KIM, Ho Gun**); 14118 경기도 안양시 동안구 엘에스로116번길 39, Gyeonggi-do (KR).

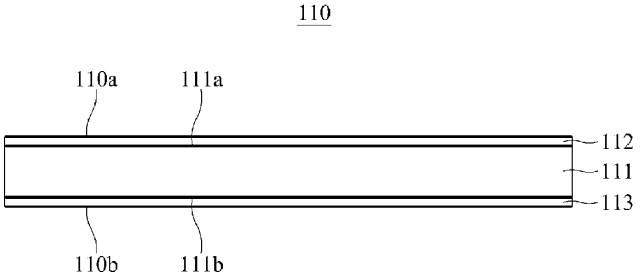
(74) 대리인: 특허법인 천문 (**ASTRAN INT'L IP GROUP**); 06225 서울시 강남구 역삼로 233, 5층 (역삼동, 신성빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) **Title:** ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭:** 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극




(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrolytic copper foil current collector in which the surface properties of the electrolytic copper foil surface are controlled to achieve a high adhesiveness to a negative electrode material. The present invention provides an electrolytic copper foil having a first surface and the second surface, the electrolytic copper foil being characterized by comprising a first protective layer on the first surface side, a second protective layer on the second surface side, and a copper film between the first and second protective layers, wherein the coupling coefficient at the first surface or second surface of the electrolytic copper foil is 1.5 to 9.4 as represented by coupling coefficient = Rp/ μm + peak density/30 + amount of Cr adhesion/(mg/m$^2$) (here, peak density is measured according to ASME standard B46.1). According to the present invention, an electrolytic copper foil having a high adhesiveness to a negative electrode material and a low electrical resistance can be provided by controlling the surface properties of the electrolytic copper foil surface.

(57) **요약서:** 본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박 집전체에 관한 것이다. 본 발명은 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$) ( 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)로 표현되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다. 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/045374 A2

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

# 명세서

# 발명의 명칭: 전해동박, 그 제조방법 및 이를 포함하는 고용량 Li 이차전지용 음극

## 기술분야

[1] 본 발명은 동박 집전체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Li 이차전지의 음극 활물질과 높은 밀착력을 갖는 전해동박에 관한 것이다.

## 배경기술

[2] 휴대폰, 노트북 등 휴대용 가전의 사용 증가와 하이브리드 자동차의 보급과 더불어 Li 전지의 수요는 급격히 증가하고 있다.

[3] 리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해동박이 사용된다. 전해동박은 전기 도금법에 의한 제박공정을 통해 제조되는데, 제조된 전해동박의 일면에는 상대적으로 낮은 조도를 갖는 샤이니 면(Shiny surface), 타면에는 상대적으로 높은 조도를 갖는 매트 면(Matte surface)이 형성된다. 전해동박의 매트 면에는 카본(Carbon)계 슬러리와 같은 활물질이 코팅된다.

[4] 리튬 이차전지는 집전체로 사용되는 전해동박의 표면 상태에 따라 활물질과의 결합력이 달라지며, 이에 따라 전지의 용량과 수율이 결정될 수 있다. 특히, 집전체와 활물질 사이의 결합력이 낮은 경우 이차전지의 수명 주기 동안 활물질이 집전체로부터 탈락함으로써 내부 단락과 같은 문제가 발생할 수 있다.

[5] 현재 리튬이온 이차전지의 음극재로는 흑연계 재료가 주로 사용되고 있으며, 최근에는 고용량화를 위해 Si를 소량 첨가한 활물질이 적용되고 있다. 종래에는 Rz와 같은 표면조도의 제어를 통해 동박과 음극간의 밀착력을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으나, 실제로는 조도 제어에도 불구하고 Li 이차전지에서 동박과 음극재간의 밀착력이 요구 성능에 미치지 못하는 경우가 많다. 특히 고용량화에 대응하여 Si를 일부 혼합한 활물질에서는 그러한 현상이 현저하다.

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[6] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖는 전해동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[7] 또한, 본 발명은 음극재와의 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 나타내는 전해동박 집전체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[8] 또한 본 발명은 전술한 전해동박 집전체를 포함하여 높은 방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제 해결 수단

[9] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을

갖는 전해동박에 있어서, 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

[10] (수학식 1)

[11] 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$) (여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

[12] 또한 본 발명은 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박을 제공한다.

[13] (수학식 2)

[14]

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[15] 본 발명에서 상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/mm$^2$인 것이 바람직하다.

[16] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계; 도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및 상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고, 상기 전기 도금 단계에서 전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법을 제공한다. 이 때, 상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 12ppm 미만인 것이 바람직하다.

[17] 또한 상기 질소 화합물은 DETA일 수 있고, 상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12ppm인 것이 바람직하다.

[18] 또한 본 발명은, 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은 상기 제1 표면 측의 제1 보호층; 상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및 상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며, 상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극을 제공한다.

[19] (수학식 3)

[20] 결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)

[21] 여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값이다.

## 발명의 효과

[22] 본 발명에 따르면, 동박 표면의 표면 특성을 제어하여 음극재와 높은 밀착력을 갖고 낮은 전기적 저항을 갖는 전해동박을 제공할 수 있게 된다.

[23] 또한 본 발명에 따르면, 높은 충방전용량 유지율을 갖는 Li 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 Li 이차전지를 제공할 수 있게 된다.

## 도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[25] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[26] 도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

[27] 도 4는 본 발명의 일실시예에서 Cr 부착량을 측정하는 과정을 순차적으로 촬영한 사진이다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[29] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전해동박의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[30] 도 1을 참조하면, 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며, 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

[31] 본 발명에서 상기 전해동박(110)은 소정 두께 예컨대 4 내지 30 ㎛의 두께를 갖는다. 동박 두께가 4㎛ 미만인 경우 전지 제조공정에서의 작업성 저하를 초래하고, 30㎛ 이상인 경우 Li 이차전지 제조시 동박의 두꺼운 두께로 인해 고용량 구현이 어렵게 된다.

[32] 상기 구리막(111)은 회전 음극드럼에서 전기도금에 의해 형성되는데, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극 드럼과 직접 접촉하는 면은 샤이니 면(S면, 111a)과 그 반대 편의 매트 면(M면, 111b)을 갖는다.

[33] 바람직하게는 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 방청 코팅층을 포함한다. 상기 방청 코팅층은 크롬산염(chromate) 화합물을 포함한다. 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 활물질의 밀착성을 향상시킨다. 또한 상기 방청 코팅층은 실란 화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

[34] 본 발명에서 상기 전해동박(110)은 제어된 표면 형상 관련 인자를 갖는다. 본 발명에서 상기 표면 형상 관련 인자는 표면조도 관련 인자를 포함하고, 바람직하게 고려되는 표면조도 관련 인자는 최고 피크 높이(Rp)와 피크 밀도(Peak Density)이다. 통상적으로, 음극재와 동박 간의 밀착력은 표면 조도에 관련되며, 표면 거칠기가 증가할수록 음극재의 밀착력은 증가하는 것으로 고려된다. 그러나, 과도하게 높은 피크와 과도한 표면 요철은 음극재의 결합을

저해할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 표면조도 관련인자는 Rp와 피크 밀도의 합으로 표현되며, 밀착력을 얻기 위한 적절한 범위 내에서 유지된다.

[35] 또한, 본 발명에서 전해동박(110)의 표면 특성은 화학적 인자를 고려하여 설계된다. 본 발명에서 전해동박(110)은 표면에 제어된 활성 사이트 수를 갖는다. 바람직하게는 본 발명에서 활성 사이트 수는 표면에서의 Cr 부착량으로 계산된다. 통상적으로 음극재와 동박 간의 밀착력은 Cr 부착량에 비례하는 것을 생각될 수 있다. 그러나, 과도한 Cr 부착량은 동박과 음극재와의 친화력을 감소시킬 수 있다.

[36] 본 발명에서 음극재의 결합력에 영향을 미치는 표면조도 관련 인자인 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량 사이에는 경험식에 기초하는 가중치가 부여된다. 바람직하게는 본 발명의 전해동박(110)은 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수(Binding Coefficient; BC)가 특정 수치를 갖도록 제어된다.

[37] (수학식 1)

[38] 결합계수(BC) = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + 표면 Cr 부착량/(mg/m$^2$)

[39] 수학식 1에서 Rp는 JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 측정된다. 이 때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 미츠토요(Mitutoyo)의 SJ-310 모델로 측정하였는데, 스타일러스 팁(Stylus Tip)의 반경은 2㎛, 측정 압력은 0.75mN으로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[40] 한편, 피크 밀도(Peak Density)는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일 의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 한다. 피크 밀도는 마하(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)로 측정할 수 있으며, 이 때 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 스타일러스 팁의 반경은 2㎛로 하였고, 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[41] 또한, 상기 수학식 1의 Cr 부착량은 다음과 같이 측정될 수 있다. 전해동박의 측정하고자 하는 면의 반대면을 테이프로 마스킹하고 샘플을 10mm*10mm로 자른 후 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후, 용해된 액을 50mL(액온의 범위: 25±3℃)가 되도록 물로 희석한다. 녹인 액을 25±3℃에서 원자흡수분광기(AAS)로 분석한다. 동일한 방법으로 반대면도 분석할 수 있다. Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취한다.

[42] 본 발명에서 상기 결합계수(BC)가 1.5 미만에서는 음극 슬러리와 접촉할 수 있는 동박의 활성 자리가 너무 적어 밀착력이 저하되며, 결합계수가 9.4 초과시에는 음극 슬러리와 동박간의 친화도가 떨어지고, 표면 요철이 너무 많아 음극 슬러리에 함유된 음극제가 동박 표면에 균일하게 코팅되지 못해 동박과 음극제 간의 밀착력이 현저하게 저하된다.

[43] 한편, 본 발명에서 전해동박은 (220)면의 집합조직 계수가 특정 범위에 있도록

결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에서 (220)면의 집합조직계수(Texture Coefficient; TC)는 다음의 수학식 2에 의해 표현된다.

[44] (수학식 2)

[45]

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[46] 위 수학식 2에서 I(hkl)은 시편의 (hkl) 결정면의 XRD 회절 강도를 의미하고, I0(hkl)은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 규정된 표준 구리 분말의 (hkl) 결정 표면의 회절 강도를 의미한다(X선 광원 : Cu $K_{\alpha 1}$). 또한, 수학식 2에서 n은 특정 범위의 회절각(2θ) 내에서 회절 피크의 수를 나타낸다. 본 발명에서 집합조직 계수는 회절각(2θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴으로부터 구하는데, 고려되는 현저한 결정면은 (111), (200), (220) 및 (311)면이다. 즉, (220)면의 집합조직계수는 시편의 X선 회절 패턴에서 (111), (200), (220) 및 (311)면에 대하여 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 나타낸다.

[47] 본 발명에서 상기 집합조직계수는 0.49 내지 1.28 범위에 있는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, (220)면의 집합조직 계수가 0.49 미만이면 동박의 결정 조직의 활성자리가 부족하여 음극재를 균일하게 코팅하기 어렵게 된다. 또한, (220)면의 집합조직의 계수가 1.28 초과이면 동박의 조직이 너무 치밀하여 음극재가 동박 표면에 물리적으로 결합하기가 어려워 음극재와 동박 간의 밀착력이 저하된다.

[48] 또한, 본 발명의 전해동박은 폭방향 중량 편차가 3% 미만인 것이 바람직하다.

[49] 폭방향 중량 편차가 3% 이상인 경우 동박에 음극재를 코팅시 불균일하게 코팅되며, 동박의 중량 편차가 큰 지점에서 중량이 낮은 영역에는 음극재가 얇게 코팅되어 쉽게 탈리되는 현상이 발생할 수 있다.

[50] 본 발명에서 전술한 집합조직 계수와 폭방향 중량 편차는 개별적인 값이 밀착력에 영향을 주지만, 동박의 표면 형상 관련 인자와 성분에 관련된 인자는 혼합되어 밀착력에 영향을 준다.

[51] 본 발명에서 전해동박의 폭방향 중량 편차는 동박을 5㎝×5㎝의 면적으로 절개하여 시편을 만든 후 그 중량을 측정하여 단위면적당 동박 중량값을 환산하고, 동박의 폭 방향을 따라 상기 시편을 절개하는 과정을 반복적으로 수행하여 각 시편에 대한 동박 중량값들을 측정한 후 표준편차를 계산함으로써 산출된다.

[52] 또한 본 발명에서 상기 전해동박은 상온(25±15℃)에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/mm²인 전해동박인 것이 바람직하다. 항복강도가 21 kgf/mm² 미만인 경우 제조 공정 중에 가해 지는 힘에 의해 주름이 발생되기 쉽다. 또한, 항복강도가 49

kgf/mm²을 초과하는 경우 Li 이차전지 제조 공정에서 작업성이 저하될 수 있다. 시편의 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 만능시험기(UTM)에 의해 측정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 인스트론사(Instron)의 만능시험기에 의해 항복강도가 측정되는데, 측정용 샘플의 폭은 12.7 mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min에서 측정된다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값이 동박(100)의 항복강도로 사용될 수 있다.

[53] 선택적으로, 본 발명에서 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113)은 조화 처리층을 더 포함할 수 있다. 상기 조화 처리층은 구리, 코발트, 니켈의 1종의 도금 또는 이들의 2종 이상의 합금 도금으로 형성되며, 상기 방청 코팅층과 구리막 사이에 개재될 수 있다.

[54] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Li 이차전지용 음극의 단면 구조를 나타낸 모식도이다.

[55] 도 2를 참조하면, 도 1과 관련하여 설명한 것과 마찬가지로 전해동박(110)은 제1 표면(110a) 및 제2 표면(110b)을 구비하며 상기 제1 표면(110a)을 형성하는 제1 보호층(112), 상기 제2 표면(110b)을 형성하는 제2 보호층(113) 및 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 사이의 구리막(111)을 포함한다.

[56] 상기 제1 및 제2 보호층(112, 113) 상에는 음극 활물질층(120)이 구비된다.

[57] 상기 음극 활물질층(120)은 그라파이트, 코크스계 등의 탄소계 활물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 금속, 그 금속을 포함하는 합금 및 상기 금속의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)의 활물질은 상기 금속과 탄소의 복합체일 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(120)은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[58] 도 3은 본 발명의 전해동박 제조장치를 모식적으로 도시한 도면이다.

[59] 도 3의 전해동박 제조장치는 제박 단계 및 방청 처리 단계로 이어지는 일련의 롤투롤 공정에 사용된다.

[60] 도 3에 도시된 바와 같이, 전해조(10) 내의 전해액(20) 내에 서로 이격되게 배치된 양극판(30) 및 회전 음극드럼(40)이 구비된다. 회전 음극드럼(40)은 소정 방향으로 회전하면서 음극 드럼(20)과 양극판(30) 사이에 전원을 인가하면 전해액(20)을 매개로 하여 통전에 의해 도금이 수행된다. 음극드럼(40) 표면에 도금된 구리막(100)은 가이드 롤(50)에 의해 권취된다.

[61] 상기 전해동박을 석출시키는 전해액(20)으로서는 황산 구리 도금액, 피로린산 구리 도금액 또는 슬파민산 구리 도금액 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 전해액으로는 황산 구리 도금액이 매우 적합하다.

[62] 이 때, 상기 양극판(30)은 서로 전기적으로 절연된 제1 양극판(31) 및 제2 양극판(32)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 양극판(30), 즉 상기 제1 및 제2 양극판들(31, 32)에 의해 각각 제공되는 전류밀도는 40 내지 80 A/dm²일 수 있다.

전류밀도가 높을수록 표면이 균일하게 도금됨으로 동박의 평균 Rp는 감소한다. 전류밀도가 80 A/dm$^2$ 초과인 경우 Rp가 요구되는 하한을 이탈하게 되며, 반면 Rp가 40 A/dm$^2$ 미만인 경우 도금이 거칠게 되어 Rp가 요구되는 스펙 상한을 이탈하게 된다.

[63] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해액(20)은 70 내지 90 g/L의 구리 이온, 80 내지 120 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온 및 유기 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 유기 첨가제는 젤라틴, 하이드로에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 본 발명에서 전해액의 청정도 유지를 위해 구리 와이어를 황산에 투입 전 이물 등을 제거하고 세척한 후 투입해야 하며, 전해액에 과수 및 공기 투입을 통해 청정한 액 상태를 유지해야 한다.

[64] 도금액 내에 TC의 농도가 높으면 도금이 불균일하게 되며, Rp 및 피크 밀도가 증가한다. 한편, 전해액 내의 $Co^{2+}$ 농도가 증가하면, 도금시 $Cu^{2+}$ 이온의 환원속도를 증가시켜 균일한 도금을 형성시킬 수 있고, Rp 및 피크 밀도 값은 감소한다. 본 발명에서는 TC 및 $Co^{2+}$의 함량을 조절하여 Rp 및 피크 밀도를 제어한다. 바람직하게는 전해액 내의 총 카본(Total Carbon; TC) 함량은 0.12g/L 이하로 관리되며, $Co^{2+}$ 이온의 농도는 0.33g/L 이하로 관리되어야 한다. TC가 0.12g/L를 초과하고 $Co^{2+}$ 이온의 농도가 0.33g/L을 초과하는 경우, 동박의 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 증가하고, 다른 일부 영역에서는 Rp 및 피크 밀도가 감소하게 된다. 이로 인해 국부적으로 품질 편차가 큰 동박이 제조되어 음극집전체로의 적용이 부적합하게 된다.

[65] 전해액에 첨가되는 첨가제의 종류 및 농도에 의해 집합조직 및 항복 강도를 제어할 수 있다.

[66] 구체적으로, 전해액 내의 질화물의 함량을 조절함으로써 동박의 항복 강도 및 밀착력을 조절할 수 있다. 본 발명에서 바람직한 질화물로는 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine; DETA), 티오우레아(Thiourea), 젤라틴(Gelatin), 콜라겐(Colagen), 글리신(glycine), 글리코겐(Glycogen), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide) 및 프로필아미드(Propyl Amide)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 질화물이 사용될 수 있다. 예컨대, 첨가제로서 DETA의 적정 농도 범위는 3.2~12.0ppm 이다. 3.2 ppm 미만에서는 동박의 항복강도의 구현이 곤란하고, 12 ppm을 초과하면 항복강도가 요구 수준을 초과하게 된다.

[67] 또한, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 12ppm을 초과하면 도금이 미세하게 되고, (220)면 집합조직이 발달된다. 이와 달리, 도금액 내의 질화물계 화합물의 농도가 3ppm 미만이면 도금된 결정립의 사이즈가 크고 (111) 집합조직이 발달하게 되며, 상대적으로 (220) 집합조직은 억제된다.

[68] 본 발명에서 상기 전해액(60)은 50 내지 60 ℃로 유지되고, 상기 전해조(10) 내로 공급되는 상기 전해액(20)의 유량은 35 내지 46 m$^3$/hour 범위로 유지되는

것이 바람직하다. 상기 전해액(20)의 유량이 35 $m^3$/hour 이하인 경우 회전 음극드럼(40) 표면에 구리 이온이 원활히 공급되지 못해 도금 박막이 불균일하게 형성되며, 상기 전해액(20)의 유량이 46 $m^3$/hour를 초과할 경우 필터를 통과하는 전해액(20)의 유속이 너무 빨라서 필터의 수명이 급격히 단축되는 원인이 된다.

[69] 본 발명의 제박 공정에서 유속의 편차는 10% 이내로 관리되어야 한다. 10% 이상의 유속 편차가 발생되는 경우 유속이 빠른 부분에서는 액 저항이 낮아 Cu 도금량이 많아지고, 유속이 낮은 부분에서는 반대로 액 저항이 높아 Cu 도금량이 상대적으로 적어진다. 이로 인해 최종 도금된 동박의 폭방향의 중량편차가 3%를 초과하게 된다.

[70] 도금을 거쳐 제조된 구리막은 가이드 롤(80)에 의해 방청 처리조(50)로 투입된다.

[71] 본 발명에서 방청 처리 용액(60)은 크롬산염을 포함한다. 크롬산염은 $M_2Cr_2O_7$ (여기서, M은 1가 금속)와 같은 중크롬산염 또는 $CrO_3$와 같은 크롬산에 수산화알칼리 및 산의 혼합수 용액이 사용될 수 있다. 또한 처리 용액은 ZnO나 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 등과 같은 아연염을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 방청 처리 용액(60)은 실란화합물 및/또는 질소화합물을 더 포함할 수 있다.

[72] 본 발명에서 방청 처리 용액 중에 Cr의 농도는 0.5~1.5g/L로 유지된다. 0.5g/L 미만의 농도에서는 동박 표면에 Cr 전착량이 급격히 저하하고, 1.5g/L 이상에서는 동박 표면의 Cr 전착량이 급격히 증가한다.

[73] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상술한다.

[74] <전해동박의 제조>

[75] 도 3과 같은 장치를 사용하여 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼상에 구리막을 형성하였다.

[76] 전해액은 75g/L의 구리 이온 및 100 g/L의 황산을 포함하였다. 상기 유기 첨가제로는 DETA, 유기 황화물, 및 유기 질화물이 사용되었다. 전해액의 TC, Co 및 DETA 함량을 달리하여 상이한 조건에서 구리막을 제조하였다. 상기 전해액은 약 55℃로 유지하고, 전류밀도는 45 A/$dm^2$, 유량은 37$m^3$/hr로 하였고, 유속 편차를 달리하여 실험하였다.

[77] 이어서, 시트릭산(citric acid)이 첨가된 산화크롬 용액을 방청 처리 용액으로 Cr 농도를 달리하여 제조된 구리막을 표면 처리하였다.

[78] 침지 시간은 상온(30℃)에서 1-3초 동안 침지하였다. 이어서, 상기 산화크롬 용액을 건조시켜 상기 구리막의 양면들 상에 방청 코팅층들을 형성함으로써 6㎛의 두께를 갖는 전해동박을 제조하였다.

[79] 제조된 동박의 제박 및 방청처리 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

[80] [표1]

| | TC | $Co^{2+}$ 농도 | 방청액 중 Cr 농도 | DETA | 폭방향 유속편차 |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/L | g/L | g/L | mg/L | % |
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.5 | 7.5 | 5.2 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.5 | 7.5 | 5.3 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 3.2 | 4.8 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12 | 5.5 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 9.8 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.4 | 7.5 | 4.8 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.6 | 7.5 | 5.0 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 2.9 | 5.2 |
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12.1 | 5.3 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 11.2 |

[81] 이어서, 제조된 전해동박 시편(실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5)의 특성을 측정하였다. 측정 방법은 다음과 같다.

[82] **결합계수(BC)**

[83] 미투토요사 SJ-310 모델, 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 사용하고, 측정 압력을 0.75mN으로 하여, JIS B 0601 (2001) 규격에 따라 Rp를 측정하였다. 이때 컷 오프(Cut off) 길이를 제외한 측정 길이는 4mm이며, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. Rp는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[84] 피크 밀도(Peak Density: PD)는 ASME B46.1 규격에 따라 측정하며, 마흐(Mahr)사의 조도계(Marsurf M300 모델)와 반경 2㎛인 스타일러스 팁을 이용하여 피크 밀도를 측정하였다. 피크 카운트 레벨(Peak Count Level)은 프로파일의 중심선을 기준으로 ±0.5㎛로 하였고, 컷 오프 길이를 제외한 측정 길이는 4mm, 컷 오프 길이는 초기와 말기 각각 0.8mm로 하였다. 측정 압력은 0.7mN으로 하였다. 피크 밀도는 3회 측정값의 평균을 취하였다.

[85] 도 4와 같은 절차를 거쳐 동박 표면에 부착된 Cr을 용해한 후 원자흡수분광기로 Cr 부착량을 분석하였다. 먼저 제조된 시편의 측정하고자 하는 면(M 면)의 반대면을 테이프로 마스킹하고(도 4의 (a)), 샘플을 10mm×10mm로 자른 후(도 4의 (b)), 샘플의 측정면을 질산 수용액(상용 질산과 물을 1:1로 혼합, 질산 수용액의 온도 70℃)으로 용해하되 질산에 의해 동박에 구멍이 발생하지 않는 범위에서 용해한 후(도 4의 (c)), 용해된 액을 50mL(액온의 범위: 25±3℃)가 되도록 물로 희석하였다(도 4의 (d)). 용해된 액을 25±3℃에서

원자흡수분광기(AAS)로 분석하여 Cr 부착량을 구하였고, Cr 부착량은 3회 측정한 평균값을 취하였다.

[86] 이상과 같이 Rp, 피크 밀도 및 Cr 부착량을 측정한 후 수학식 1에 따라 결합계수를 계산하였다.

[87] 집합조직 계수(TC)

[88] 제작된 전해동박 시편을 회절각(2θ) 30°에서 95° 범위에서 X선 회절 패턴을 구하고, 결정면 (111), (200), (220) 및 (311)면을 기준으로 표준 Cu의 피크 강도로 정규화 된 평균 피크 강도에 대하여 (220)면의 정규화 된 피크 강도의 비율을 구하여 (220)면의 집합조직 계수로 하였다.

[89] 항복강도

[90] 항복강도는 IPC-TM-650 Test Method Manual의 규정에 준하여, 인스트론사(Instron)의 만능시험기(UTM)에 의해 측정하였다. 측정용 샘플의 폭은 12.7mm이고, 그립(grip)간 거리는 50 mm이며, 측정 속도는 50 mm/min로 하였다. 평가를 위해 샘플의 항복강도는 3회에 걸쳐 반복 측정되어, 그 평균값을 취하였다.

[91] 주름 발생 여부

[92] 롤투롤 공정에서 전해동박의 접힘이 발생하는지를 육안으로 관찰하였다.

[93]

[94] <음극의 제조>

[95] 전술한 실시예 및 비교예 1~5에서 제조된 전해동박으로 10cm 폭의 집전체를 준비하였다. 집전체 상에 음극활물질용으로 시판되는 인조 흑연 및 $SiO_2$ 100 중량부에 대해 SBR(스티렌부타디엔고무) 2 중량부 및 CMC(카르복시메틸 셀룰로오스) 2 중량부를 혼합하고 증류수를 용제로 하여 슬러리를 제조하였다.

[96] 이어서, 표면이 깨끗한 유리판 위에 측정하고자 하는 전해동박 시편을 올려 놓은 후 주름, 구겨짐 등이 없도록 펼쳐 놓고, 동박 위에 바코터(Bar coater)를 사용하여 음극제 Loading양이 9.0±0.5mg/㎠가 되도록 코팅하였다. 이때, 바코터의 속도는 10~15mm/s의 속도로 실시하였다. 음극재가 코팅 된 동박을 100℃로 가열된 건조 오븐 에 넣어 15분 동안 건조하고, 건조된 동박 시편을 롤 프레스를 사용하여 전극 밀도 1.55±0.05g/cc가 되도록 4단 프레스하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극으로 다음의 방법으로 밀착력을 측정하였다.

[97] 제조된 전극을 폭 10mm, 길이 100mm로 절단하고, 절단된 전극의 활물질 부분과 보강판을 양면 Tape로 접착하였다. 이때 제작 되는 모든 시료는 균일한 힘으로 부착 될 수 있도록 하였다. UTM 장치를 이용하여 제작된 시편의 접착력을 측정하였다. 이 때 측정조건은 다음과 같다.

[98] - Crosshead speed : 50.0mm/min.

[99] - 측정 길이 : 20~50mm

[100] - 90° Peeling 테스트

[101]

[102] <Li 이차전지의 제조>

[103] 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 LiPF6을 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5중량%와 숙신산 무수물(Succinic anhydride) 0.5중량%를 혼합하여 비수전해액을 제조하였다.

[104] $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$인 리튬 망간 산화물과 o-$LiMnO_2$인 사방정(orthorhombic) 결정구조의 리튬 망간 산화물을 중량비 90:10으로 혼합하여, 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본 블랙을 결착제인 PVDF[Poly(vinylidenefluoride)]와 85:10:5의 중량비로 유기 용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 두께 20 ㎛인 Al 박(foil) 양면에 도포한 후 건조하여 양극을 제작하였다.

[105] 제조된 양극, 음극 및 전해액으로 Li 이차전지 셀을 제조하였다.

[106] 아래 표 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전해동박 시편 중 일부의 결합계수 및 음극재 코팅 후의 밀착력 측정 결과를 나타낸 표이다.

[107] [표2]

| | TC (g/L) | $Co^{2+}$ (g/L) | Rp (㎛) | PD | Cr 부착량 ($mg/m^2$) | 결합계수 (BC) | 밀착력 (N/m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.05 | 0.32 | 0.6 | 10.0 | 0.6 | 1.5 | 28.8 |
| 실시예 2 | 0.11 | 0.16 | 1.8 | 110.0 | 3.9 | 9.4 | 29.5 |
| 실시예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 29.7 |
| 실시예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 31.2 |
| 실시예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 25.4 |
| 비교예 1 | 0.05 | 0.34 | 0.5 | 9.0 | 0.5 | 1.3 | 18.5 |
| 비교예 2 | 0.13 | 0.16 | 1.9 | 111.0 | 4.0 | 9.6 | 20.1 |
| 비교예 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 18.8 |
| 비교예 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.5 |
| 비교예 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.8 |

[108] 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5의 경우 각각 결합계수 1.5 내지 9.4의 값을 가지며, 이 경우 밀착력은 모두 25 N/m 이상의 값을 나타내고 있다. 그런데, 비교예 1 및 2의 경우에는 결합계수 범위(1.5 내지 9.4)를 다소 벗어나는데 이 경우 대략 20 N/m 이하의 낮은 밀착력 값을 가지게 됨을 보여주고 있다. 비교예 1 및 2와 같은 낮은 밀착력은 Li 이차전지 제조후 충방전 과정에서 음극재의 부피 팽창 및 수축 과정에서 발생되는 응력을 견디지 못하고 음극재가 동박에서 탈리하게 되며, 탈리에 의해 이차전지의 용량이 현저하게 낮아지게 된다. 따라서, 전해동박의 결합계수는 1.5 내지 9.4의 값을 가지는 것이 바람직하다.

[109] 한편, 비교예 3 내지 5는 실시예 3 내지 5와 TC 함량, Co2+ 농도 및 방청 처리 조건이 동일하면서 DETA 함량 및 유속 편차를 달리한 경우에 해당한다. 이들 실시예 및 비교예의 제박 조건 및 이 조건에서 제조된 시편의 측정값을 대비하여 나타내면 표 3과 같다.

[110] [표3]

| | DETA (mg/L) | 폭방향 유속 편차(%) | 결합계수 (BC) | 집합조직계수 (200)면 | 중량편차 (%) | 항복강도 (kgf/mm$^2$) | 밀착력 (N/m) | 주름 발생 여부 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 7.5 | 5.2 | 1.5 | 0.89 | 1.5 | 35 | 28.8 | 주름 없음 |
| 실시예 2 | 7.5 | 5.3 | 9.4 | 0.89 | 1.5 | 35 | 29.5 | 주름 없음 |
| 실시예 3 | 3.2 | 4.8 | 5.2 | 0.49 | 1.5 | 22 | 29.7 | 주름 없음 |
| 실시예 4 | 12 | 5.5 | 5.2 | 1.28 | 1.5 | 49 | 31.2 | 주름 없음 |
| 실시예 5 | 7.5 | 9.8 | 5.2 | 0.89 | 3 | 35 | 25.4 | 주름 없음 |
| 비교예 1 | 7.7 | 4.8 | 1.3 | 0.89 | 1.5 | 35 | 18.5 | 주름 없음 |
| 비교예 2 | 7.5 | 5.0 | 9.6 | 0.89 | 1.5 | 35 | 20.1 | 주름 없음 |
| 비교예 3 | 2.9 | 5.2 | 5.2 | 0.48 | 1.5 | 20 | 18.8 | 주름 발생 |
| 비교예 4 | 12.1 | 5.3 | 5.2 | 1.3 | 1.5 | 51 | 19.5 | 주름 발생 |
| 비교예 5 | 7.5 | 11.2 | 5.2 | 0.89 | 3.2 | 35 | 19.8 | 주름 없음 |

[111] 먼저, 실시예 3 내지 5와 비교예 3 내지 5는 각각 동일한 결합계수를 가지고 있다. 그러나, 비교예 3 및 4는 실시예 3 내지 5의 집합조직 계수 범위(0.49 ~ 1.28)를 벗어나는 집합조직 계수 값을 가지며 밀착력 값이 20 미만의 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서 집합조직 계수는 0.49 ~ 1.28의 범위에 있는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[112] 한편, 비교예 5의 경우 집합조직 계수가 0.89로 실시예 3 내지 5의 집합조직

계수 범위에 속하는 값을 가지지만 다소 높은 중량 편차값을 가지고 있으며, 낮은 밀착력 값을 나타내고 있다. 즉, 비교예 5의 시편이 나타내는 낮은 밀착력은 부분적 탈리에 기인하는 것임을 짐작할 수 있다.

[113] 이상, 본 발명의 실시예를 통해 본 발명을 상술하였지만, 전술한 실시예는 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되고, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

# 청구범위

[청구항 1] 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박에 있어서,
상기 제1 표면 측의 제1 보호층;
상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및
상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하고,
상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 1로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 전해동박.
(수학식 1)
결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)
(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 측정된 상기 구리막에 대한 X선 회절 패턴은 다음의 수학식 2에 의해 정의되는 (220)면의 집합조직 계수가 0.49~1.28인 것을 특징으로 하는 전해동박.
(수학식 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전해동박은 폭방향 중량편차가 3% 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전해동박은 상온에서 측정한 항복강도가 21 ~ 49kgf/mm$^2$인 것을 특징으로 하는 전해동박.

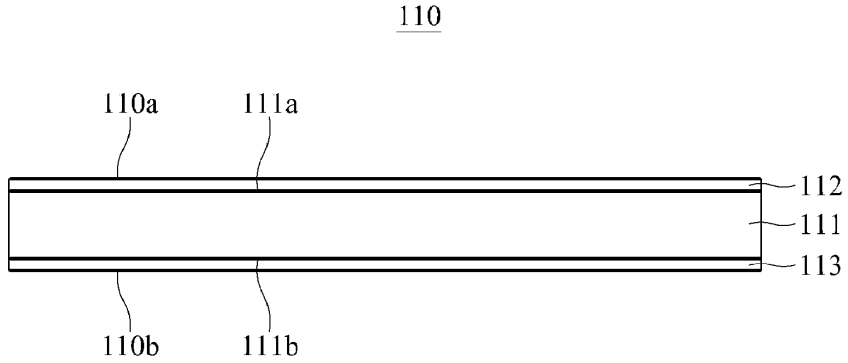
[청구항 5] 전해조 내의 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼 사이에 전류를 인가하여 상기 회전 음극드럼 상에 구리막을 전기 도금하는 단계;
도금된 상기 구리막을 권취하는 단계; 및
상기 구리막을 방청 처리 용액에 침지하여 방청 처리하는 단계를 포함하고,
상기 전기 도금 단계에서 전체 카본(Total Carbon) 농도를 0.12 g/L 이하, $Co^{2+}$ 농도를 0.33 g/L 이하로 유지하는 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 전해액은 질소 화합물의 농도가 3~12ppm 미만인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

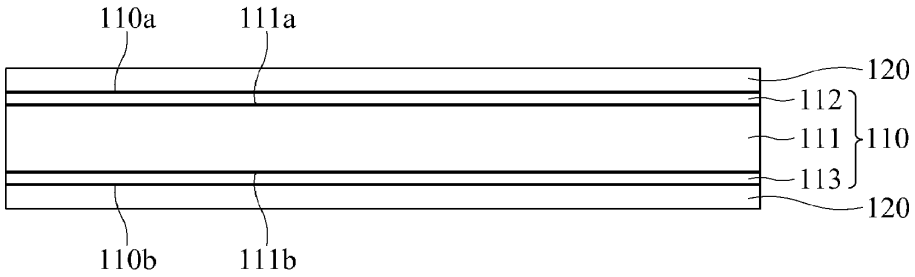
[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 질소 화합물은 DETA를 포함하고,
상기 DETA의 농도는 3.2 내지 12 mg/L인 것을 특징으로 하는 전해동박의 제조 방법.

[청구항 8] 제1 표면 및 상기 제2 표면을 갖는 전해동박 집전체; 및
상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 상의 음극 활물질층을 포함하고,
상기 전해동박은,
상기 제1 표면 측의 제1 보호층;
상기 제2 표면 측의 제2 보호층; 및
상기 제1 및 제2 보호층 사이의 구리막을 포함하며,
상기 전해동박의 상기 제1 표면 또는 제2 표면에서 다음의 수학식 3으로 정의되는 결합계수가 1.5 내지 9.4인 것을 특징으로 하는 Li 이차전지용 음극.
(수학식 3)
결합계수 = Rp/㎛ + 피크 밀도/30 + Cr 부착량/(mg/m$^2$)
(여기서, 피크 밀도는 ASME B46.1 규격에 따라 측정된 값임)

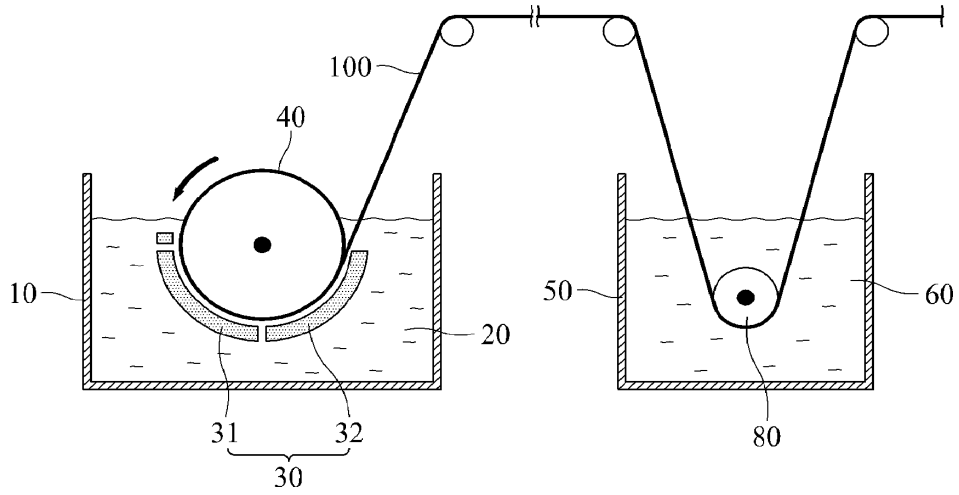
[도1]


110
110a
111a
112
111
113
110b
111b

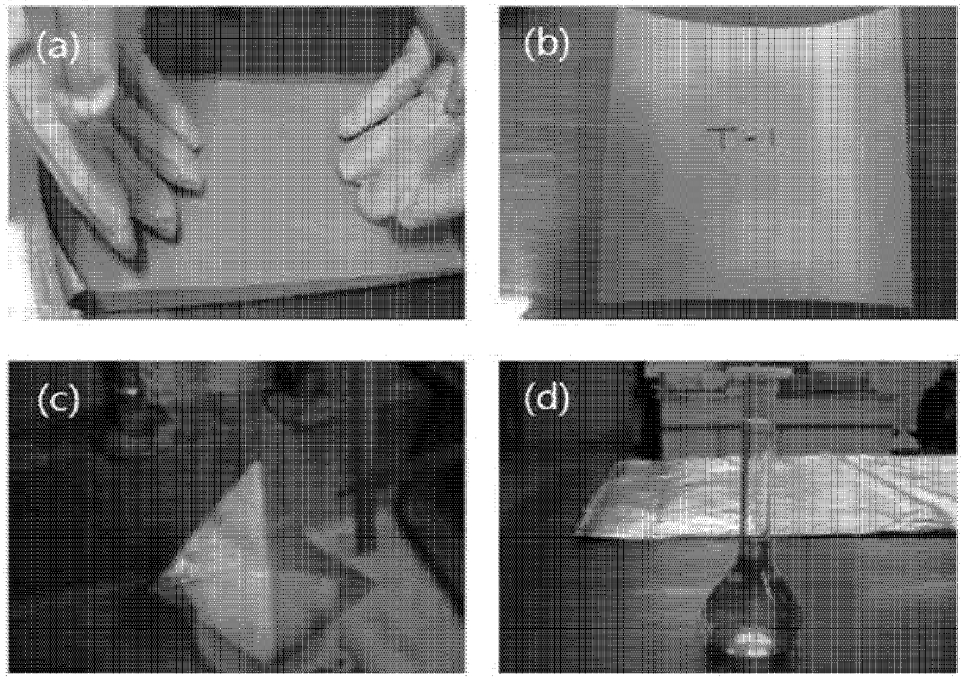
[도2]


100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

[도3]


100
40
10
20
50
60
31
32
30
80

[도4]



## COMBINED ASSIGNMENT AND DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

| **Title of Invention** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | Attorney Docket No. **0313221.00021** (KF2017A-0028-US) |
|---|---|---|

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☒ United States application or PCT international application number 16/643,758

filed on March 2, 2020

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

AND WHEREAS, KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation duly organized and existing under the laws of Republic of Korea and having its principal office and place of business at 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, 14118, desires to acquire the entire right, title, and interest therein;

NOW, THEREFORE, in consideration of One Dollar ($1.00) and other good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which are hereby acknowledged, I do hereby sell, assign, and transfer, and hereby set over unto ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, the full and exclusive right, title and interest to said invention in the United States of America and all foreign countries, including, without limitation, said invention as described in the aforesaid application, to be held and enjoyed by me, its successors and assigns, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by me had this assignment and sale not been made, including, without limitation, all rights to the aforesaid application and to any United States Letters Patent therefor, when issued together with all improvements thereon and betterments thereof, all related applications including, but not limited to, divisions, continuations, continuations-in-part, reissues and reexaminations thereof and substitutions of or for said application, and all foreign rights including the right to make application for Letters Patent for said inventions in any and all foreign countries and the right to claim priority as to the filing date under the International Convention on the basis for the aforesaid application for United States Letters Patent; and I hereby authorizes and requests the Commissioner of Patents to issue all Letters Patent issuing therefrom to ASSIGNEE, for its interest as ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

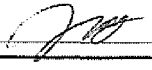
I hereby agree to execute any papers, provide any information and testify in any interference or litigation at the request of ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, when deemed essential to ASSIGNEE's, its successors', assigns' and legal representatives' full enjoyment, protection, enforcement and title in and to such invention and rights hereby transferred.

I furthermore agree upon request of said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, and without further remuneration, to execute any and all papers desired by said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, for the filing and granting of foreign applications and the perfecting of title thereto in said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Ho Gun KIM Date: 2020 3. 5

Signature: 

## COMBINED ASSIGNMENT AND DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

| **Title of Invention** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | Attorney Docket No. **0313221.00021** (KF2017A-0028-US) |
|---|---|---|

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☒ United States application or PCT international application number 16/643,758

filed on March 2, 2020

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

AND WHEREAS, KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation duly organized and existing under the laws of Republic of Korea and having its principal office and place of business at 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, 14118, desires to acquire the entire right, title, and interest therein;

NOW, THEREFORE, in consideration of One Dollar ($1.00) and other good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which are hereby acknowledged, I do hereby sell, assign, and transfer, and hereby set over unto ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, the full and exclusive right, title and interest to said invention in the United States of America and all foreign countries, including, without limitation, said invention as described in the aforesaid application, to be held and enjoyed by me, its successors and assigns, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by me had this assignment and sale not been made, including, without limitation, all rights to the aforesaid application and to any United States Letters Patent therefor, when issued together with all improvements thereon and betterments thereof, all related applications including, but not limited to, divisions, continuations, continuations-in-part, reissues and reexaminations thereof and substitutions of or for said application, and all foreign rights including the right to make application for Letters Patent for said inventions in any and all foreign countries and the right to claim priority as to the filing date under the International Convention on the basis for the aforesaid application for United States Letters Patent; and I hereby authorizes and requests the Commissioner of Patents to issue all Letters Patent issuing therefrom to ASSIGNEE, for its interest as ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

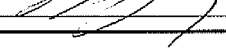
I hereby agree to execute any papers, provide any information and testify in any interference or litigation at the request of ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, when deemed essential to ASSIGNEE's, its successors', assigns' and legal representatives' full enjoyment, protection, enforcement and title in and to such invention and rights hereby transferred.

I furthermore agree upon request of said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, and without further remuneration, to execute any and all papers desired by said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, for the filing and granting of foreign applications and the perfecting of title thereto in said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Seung Min KIM Date: 2020 . 3 . 5

Signature: 

# Electronic Acknowledgement Receipt

| | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 38776086 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 05-MAR-2020 |
| **Filing Date:** | |
| **Time Stamp:** | 15:17:39 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| | |
|---|---|
| Submitted with Payment | no |

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Oath or Declaration filed | 0313221-00021_Declaration.pdf | 114099<br>485ee2041e0103f22d41eb43110cf06cf3bf3e5e | no | 2 |

**Warnings:**

| Information: | |
|---|---|
| Total Files Size (in bytes): | 114099 |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**
**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**
**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**
**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**
**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**
**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

| Electronic Acknowledgement Receipt | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 39020664 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 31-MAR-2020 |
| **Filing Date:** | |
| **Time Stamp:** | 16:56:20 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| Submitted with Payment | no |
|---|---|

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 00021_EnglishSpecification.pdf | 204204<br>f9325ca5afe41aa2af5335d010c5ed3f10023<br>13a | yes | 39 |

| | Multipart Description/PDF files in .zip description | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Document Description** | | **Start** | **End** | |
| | Specification | | 1 | 34 | |
| | Claims | | 35 | 38 | |
| | Abstract | | 39 | 39 | |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Drawings-other than black and white line drawings | 00021_Drawings.pdf | 286319<br>8f08e7211f2f6adca56a8ef2570407b4d14047a0 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 3 | Preliminary Amendment | 00021_PrelimAmend.pdf | 137821<br>300a85510223115544 4d9606d965a7e4aee2235c | no | 8 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| | | **Total Files Size (in bytes):** | 628344 | | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>**
**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**
**<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>**
**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**
**<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>**
**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

【DESCRIPTION】

【Invention Title】

ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY Li SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

【Technical Field】

**[1]** The present disclosure relates to a copper foil current collector, and more particularly to an electrolytic copper foil that has high force of adhesion with a negative electrode active material of an Li secondary battery.

【Background Art】

**[2]** With an increase in use of portable electronic devices, such as mobile phones and laptop computers, and the population of hybrid vehicles, the demand for Li batteries has abruptly increased.

**[3]** For a lithium secondary battery, a negative electrode current collector is mainly made of an electrolytic copper foil. The electrolytic copper foil is manufactured through a foil making process using an electroplating method, wherein a shiny surface, which has relatively low roughness, is formed on one surface of the manufactured electrolytic copper foil and a matte

surface, which has relatively high roughness, is formed on the other surface thereof. The matte surface of the electrolytic copper foil is coated with an active material, such as a carbon-based slurry.

**[4]** In the lithium secondary battery, force of binding between the current collector and the active material is changed depending on the state of the surface of the electrolytic copper foil, which is used as the current collector, whereby the capacity and yield of the battery are determined. Particular, in the case in which the force of binding between the current collector and the active material is low, the active material is separated from the current collector during the lifespan of the secondary battery, whereby internal short circuit may occur.

**[5]** At the present time, a graphite-based material is mainly used as a negative electrode material for lithium ion secondary batteries, and an active material having a small amount of S1 added thereto has been applied in order to achieve high capacity in recent years. Conventionally, it is reported that it is possible to increase force of adhesion between the copper foil and the negative electrode through control of surface roughness, such as Rz. In many actual cases, however, force of adhesion between the copper foil and the

negative electrode material in the Li secondary battery does not reach required performance even though roughness control is performed. In particular, such a phenomenon is remarkable in the case of an active material having Si partially mixed therewith for high capacity.

【Disclosure】

【Technical Problem】

**[6]** The present invention has been made in view of the above problems, and it is an object of the present disclosure to provide an electrolytic copper foil that has force of adhesion with a negative electrode material by controlling the surface properties of the copper foil.

**[7]** It is another object of the present disclosure to provide an electrolytic copper foil current collector that has high force of adhesion with a negative electrode material and exhibits low electrical resistance.

**[8]** It is a further object of the present disclosure to provide a negative electrode for Li secondary batteries including the electrolytic copper foil current collector, wherein the negative electrode exhibits a high discharge capacity retention rate, and a Li secondary battery including the same.

【Technical Solution】

**[9]** In accordance with an aspect of the present disclosure, the above and other objects can be accomplished by the provision of an electrolytic copper foil having a first surface and a second surface, the electrolytic copper foil including a first protective layer at the first surface side, a second protective layer at the second surface side, and a copper film disposed between the first and second protective layers, wherein the binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 1 below, is 1.5 to 9.4.

**[10]** (Mathematical Expression 1)

**[11]** Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/$m^2$) (where the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standards)

**[12]** In addition, an X-ray diffraction pattern of the copper film measured at the first surface or the second surface may have a texture coefficient of a (220) plane, defined by Mathematical Expression 2 below, of 0.49 to 1.28.

**[13]** (Mathematical Expression 2)

**[14]**

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

**[15]** A weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil may be less than 3%. In addition, the electrolytic copper foil may have a yield strength of 21 to 49 kgf/mm$^2$ measured at a normal temperature.

**[16]** In accordance with an aspect of the present disclosure, there is provided a method of manufacturing an electrolytic copper foil, the method including electroplating a copper film on the rotary negative electrode drum by applying current between a positive electrode plate and a rotary negative electrode drum disposed in an electrolytic solution contained in an electrolytic bath so as to be spaced apart from each other, winding the electroplated copper film, and immersing the copper film in an anti-corrosion solution for anti-corrosion treatment, wherein, when the electroplating is performed, a concentration of total carbon is maintained at 0.12 g/L or less and a concentration of $Co^{2+}$ is maintained at 0.33 g/L or less. The concentration of a nitrogen compound in the electrolytic solution may preferably be 12 ppm or less.

**[17]** In addition, the nitrogen compound may be DETA, and the concentration of the DETA may preferably be 3.2 to 12 ppm.

**[18]** In accordance with a further aspect of the

present disclosure, there is provided a negative electrode for Li secondary batteries, the negative electrode including an electrolytic copper foil current collector having a first surface and a second surface, and negative electrode active material layers on the first surface and the second surface, wherein the electrolytic copper foil includes a first protective layer at the first surface side, a second protective layer at the second surface side, and a copper film disposed between the first and second protective layers, and the binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 3 below, is 1.5 to 9.4.

**[19]** (Mathematical Expression 3)

**[20]** Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/$m^2$)

**[21]** where the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standards.

【Advantageous effects】

**[22]** According to the present disclosure, it is possible to provide an electrolytic copper foil that has force of adhesion with a negative electrode material by controlling the surface properties of the copper foil and exhibits low electrical resistance.

**[23]** In addition, according to the present disclosure, it is possible to provide a negative electrode for Li secondary batteries that exhibits a high discharge capacity retention rate and a Li secondary battery including the same.

【Description of Drawings】

**[24]** FIG. 1 is a schematic view showing the sectional structure of an electrolytic copper foil according to an embodiment of the present disclosure.

**[25]** FIG. 2 is a schematic view showing the sectional structure of a negative electrode for Li secondary batteries according to an embodiment of the present disclosure.

**[26]** FIG. 3 is a view schematically showing an electrolytic copper foil manufacturing apparatus of the present disclosure.

**[27]** FIG. 4 is a series of photographs sequentially showing a process of measuring the amount of attachment of CR in an embodiment of the present disclosure.

【Best Mode】

**[28]** Hereinafter, a preferred embodiment of the present disclosure will be described with reference to the accompanying drawings.

**[29]** FIG. 1 is a schematic view showing the sectional structure of an electrolytic copper foil according to an embodiment of the present disclosure.

**[30]** Referring to FIG. 1, the electrolytic copper foil 110 has a first surface 100a and a second surface 110b, and includes a first protective layer 112 forming the first surface 100a, a second protective layer 113 forming the second surface 110b, and a copper film 111 disposed between the first and second protective layers 112 and 113.

**[31]** In the present disclosure, the electrolytic copper foil 110 has a predetermined thickness, e.g. a thickness of 4 to 30 μm. In the case in which the thickness of the copper foil is less than 4 μm, workability is deteriorated in a battery manufacturing process. In the case in which the thickness of the copper foil is greater than 30 μm, it is difficult to realize high capacity at the time of manufacturing an Li secondary battery due to the large thickness of the copper foil.

**[32]** The copper film 111 is formed on a rotary negative electrode drum by electroplating, and has a shiny surface (an S surface) 111a, which directly contacts the rotary negative electrode drum during an electroplating process, and a matte surface (an M

surface) 111b, which is opposite the shiny surface.

**[33]** Preferably, each of the first and second protective layers 112 and 113 includes an anticorrosive coating layer. The anticorrosive coating layer includes a chromate compound. The first and second protective layers 112 and 113 prevent oxidization and corrosion of the copper film 111, and improve adhesiveness of an active material. In addition, the anticorrosive coating layer may further include a silane compound and/or a nitrogen compound.

**[34]** In the present disclosure, the electrolytic copper foil 110 has a controlled surface-shape-related factor. In the present disclosure, the surface-shape-related factor includes a surface-roughness-related factor, and examples of the surface-roughness-related factor that are preferably considered are a peak height Rp and peak density. In general, force of adhesion between a negative electrode material and a copper foil is related to surface roughness, and it is considered that adhesion force of the negative electrode material increases as surface roughness increases. In the case in which a peak is too high and irregularities of a surface are excessive, however, binding of the negative electrode material may be deteriorated. In the present disclosure, therefore, the surface-roughness-related

factor is expressed as the sum of the peak height Rp and the peak density, and may be maintained within an appropriate range in order to obtain adhesion force.

**[35]** Also, in the present disclosure, the surface properties of the electrolytic copper foil 110 are designed in consideration of a chemical factor. In the present disclosure, the electrolytic copper foil 110 has a controlled number of active sites on the surface thereof. Preferably, in the present disclosure, the number of active sites is calculated as the amount of Cr attached to the surface thereof. In general, it may be considered that the force of adhesion between the negative electrode material and the copper foil is proportional to the amount of attachment of Cr. In the case in which the amount of attachment of Cr is excessive, however, affinity between the copper foil and the negative electrode material may be deteriorated.

**[36]** In the present disclosure, a weight based on an empirical equation is given among the peak height Rp and the peak density, which are surface-roughness-related factors that affect binding force of the negative electrode material, and the amount of attachment of Cr. Preferably, the electrolytic copper foil 110 of the present disclosure is controlled such that a binding coefficient (BC) defined as Mathematical Expression 1

below has a specific value.

**[37]** (Mathematical Expression 1)

**[38]** Binding coefficient (BC) = Rp/μm + peak density/30 + amount of Cr attached to surface/(mg/m$^2$)

**[39]** In Mathematical Expression 1, Rp is measured according to JIS B 0601 (2001) standards. At this time, a measurement length excluding a cutoff length was 4 mm, and the cutoff length was 0.8 mm at the early stage and at the late stage. Rp was measured using an SJ-310 surface roughness tester from Mitutoyo, wherein the radius of a stylus tip was 2 μm, and measurement pressure was 0.75 mN. The average of values measured three times was taken as Rp.

**[40]** Meanwhile, peak density is measured according to ASME B46.1 standards, and a peak count level is set to ±0.5 μm based on the center line of a profile. The peak density may be measured using an illuminometer (Marsurf M300 from Mahr). At this time, a measurement length excluding a cutoff length was 4 mm, and the cutoff length was 0.8 mm at the early stage and at the late stage. The radius of a stylus tip was 2 μm, and measurement pressure was 0.75 mN. The average of values measured three times was taken as the peak density.

**[41]** In addition, the amount of attachment of Cr in Mathematical Expression 1 may be measured as follows.

The surface opposite to the surface of an electrolytic copper foil to be measured is masked with tape, a sample is cut to a size of 10 mm * 10 mm, the surface of the sample to be measured is dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed at a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70°C) such that no hole is formed through the copper foil by the nitric acid, and the dissolved solution is diluted with water until the amount of the dissolved solution is 50 mL (temperature of the solution being 25±3°C). The diluted solution is analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3°C. The opposite surface may be analyzed using the same method. The average of values measured three times is taken as the amount of attachment of Cr.

**[42]** In the present disclosure, in the case in which the binding coefficient (BC) is less than 1.5, the number of active sites of the copper foil capable of contacting a negative electrode slurry is too small, whereby adhesion force is reduced. In the case in which the binding coefficient exceeds 9.4, affinity between the negative electrode slurry and the copper foil is deteriorated, and irregularities of the surface are excessive, whereby the surface of the copper foil is not uniformly coated with a negative electrode agent

contained in the negative electrode slurry and thus force of adhesion between the copper foil and the negative electrode agent is greatly reduced.

**[43]** Meanwhile, in the present disclosure, the electrolytic copper foil preferably has a crystalline structure configured such that a texture coefficient of a (220) plane is within a specific range. In the present disclosure, the texture coefficient (TC) of the (220) plane is expressed by Mathematical Expression 2 below.

**[44]** (Mathematical Expression 2)

**[45]**

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

**[46]** In Mathematical Expression 2 above, I(hkl) means the XRD diffraction strength of an (hkl) crystal plane of a sample, and I0(hkl) means the diffraction strength of an (hkl) crystal plane of standard copper powder prescribed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (an X-ray source: Cu $K_{\alpha 1}$). Also, in Mathematical Expression 2, n indicates the number of diffraction peaks within a specific range of diffraction angles (2θ). In the present disclosure, the texture coefficient is acquired from an X-ray diffraction pattern within a range of diffraction angles from 30° to 95°, and remarkable crystal planes that are considered are (111),

(200), (220), and (311) planes. That is, the texture coefficient of the (220) plane indicates a ratio of the normalized peak strength of the (220) plane to the average peak strength of the (111), (200), (220), and (311) planes normalized as the peak strength of standard Cu in the X-ray diffraction pattern of the sample.

**[47]** In the present disclosure, the texture coefficient is preferably within a range of 0.49 to 1.28. In the case in which the texture coefficient of the (220) plane is less than 0.49, as will be described below, the number of active sites of a crystal texture of the copper foil is insufficient, whereby it is difficult to uniformly coat the negative electrode material. Also, in the case in which the texture coefficient of the (220) plane exceeds 1.28, the texture of the copper foil is too dense, whereby it is difficult for the negative electrode material to be physically bonded to the surface of the copper foil and thus force of adhesion between the negative electrode material and the copper foil is reduced.

**[48]** In addition, the weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil of the present disclosure is preferably less than 3%.

**[49]** In the case in which the weight deviation in lateral direction is 3% or more, coating is nonuniformly

performed at the time of coating the copper foil with the negative electrode material, and the copper foil is thinly coated with the negative electrode material in an area having small weight at the point at which the weight deviation of the copper foil is great, whereby a separation phenomenon may easily occur.

**[50]** In the present disclosure, the texture coefficient and the weight deviation in lateral direction individually affect adhesion force, whereas the surface-shape-related factor and ingredient-related factor of the copper foil affect adhesion force in a combined state.

**[51]** In the present disclosure, the weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil is calculated by cutting the copper foil to an area of 5 cm x 5 cm to make a sample, measuring the weight of the sample and converting the measured weight into a weight value of the copper foil per unit area, repeatedly performing the sample cutting process in the lateral direction of the copper foil, measuring weight values of the copper foil of respective samples, and calculating a standard deviation.

**[52]** Also, in the present disclosure, the electrolytic copper foil is preferably an electrolytic copper foil having a yield strength of 21 to 49 kgf/mm$^2$ measured at a normal temperature (25±15°C). In the case in which the

yield strength of the copper foil is less than 21 kgf/mm$^2$, the copper foil may easily wrinkle due to the force applied to the copper foil during the manufacturing process. Also, in the case in which the yield strength of the copper foil exceeds 49 kgf/mm$^2$, workability may be deteriorated in an Li secondary battery manufacturing process. The yield strength of a sample may be measured using a universal testing machine (UTM) according to methods defined in the IPC-TM-650 Test Method Manual. In an embodiment of the present disclosure, the yield strength of a sample is measured using a universal testing machine from Instron Company. The width of a sample for measurement is 12.7 mm, the distance between grips is 50mm, and the measurement speed is 50 mm/min. For evaluation, the yield strength of the sample may be repeatedly measured three times, and the average thereof may be taken as the yield strength of the copper foil 100.

**[53]** Optionally, in the present disclosure, each of the first and second protective layers 112 and 113 may further include a roughening treatment layer. The roughening treatment layer is formed by plating one of copper, cobalt, and nickel, or by plating an alloy of two or more thereof, and may be interposed between the anticorrosive coating layer and the copper film.

**[54]** FIG. 2 is a schematic view showing the sectional

structure of a negative electrode for Li secondary batteries according to an embodiment of the present disclosure.

**[55]** Referring to FIG. 2, an electrolytic copper foil 110 has a first surface 100a and a second surface 110b, and includes a first protective layer 112 forming the first surface 100a, a second protective layer 113 forming the second surface 110b, and a copper film 111 disposed between the first and second protective layers 112 and 113, in the same manner as the description given with reference to FIG. 1.

**[56]** A negative electrode active material layer 120 is provided on each of the first and second protective layers 112 and 113.

**[57]** The negative electrode active material layer 120 may include a carbon-based active material, such as graphite or coke. In addition, the active material of the negative electrode active material layer 120 may include at least one metal selected from the group consisting of Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, and Fe, an alloy including the metal, or a compound of the metal. In addition, the active material of the negative electrode active material layer 120 may be a composite of the metal and carbon. In addition, the negative electrode active material layer 120 may further include a

conductive agent and a binder.

**[58]** FIG. 3 is a view schematically showing an electrolytic copper foil manufacturing apparatus of the present disclosure.

**[59]** The electrolytic copper foil manufacturing apparatus of FIG. 3 is used in a series of roll-to-roll processes connected to a foil manufacturing step and an anti-corrosion step.

**[60]** As shown in FIG. 3, a positive electrode plate 30 and a rotary negative electrode drum 40 are provided in an electrolytic solution 20 contained in an electrolytic bath 10 so as to be spaced apart from each other. In the case in which power is applied between the negative electrode drum 40 and the positive electrode plate 30 while the rotary negative electrode drum 40 is rotated in a predetermined direction, plating is performed through electric conduction via the electrolytic solution 20. A copper film 100 plated on the surface of the negative electrode drum 40 is wound along a guide roll 80.

**[61]** A copper sulfate plating solution, a copper pyrophosphate plating solution, or a copper sulfamate plating solution may be used as the electrolytic solution 20 for depositing the electrolytic copper foil. Preferably, in the present disclosure, a copper sulfate plating solution is very suitable as the electrolytic

solution.

**[62]** At this time, the positive electrode plate 30 may include a first positive electrode plate 31 and a second positive electrode plate 32, which are electrically insulated from each other. At this time, it can be seen that the density of current supplied by the positive electrode plate 30, i.e. the first positive electrode plate 31 and the second positive electrode plate 32, may be 40 to 80 $A/dm^2$. The higher the current density, the more uniformly the surface of the positive electrode plate is plated, whereby the average peak height Rp of the copper foil is reduced. In the case in which the density of current exceeds 80 $A/dm^2$, the peak height Rp deviates from the required lower limit. In the case in which the density of current is less than 40 $A/dm^2$, on the other hand, rough plating is performed, whereby the peak height Rp deviates from the required upper limit.

**[63]** In an embodiment of the present disclosure, the electrolytic solution 20 includes 70 to 90 g/L of copper ions, 80 to 120 g/L of sulfuric acid, 50 ppm or less of chloride ions, and an organic additive. The organic additive may be gelatin, hydroxyethyl cellulose (HEC), an organic sulfide, an organic nitride, a thiourea-based compound, or a mixture of two or more thereof. Also, in the present disclosure, in order to maintain purity of

the electrolytic solution, it is necessary to remove foreign matter from a copper wire, to clean the copper wire, and to introduce the copper wire into sulfuric acid. Also, in order to maintain cleanliness of the electrolytic solution, it is necessary to introduce hydrogen peroxide and air into the electrolytic solution.

**[64]** In the case in which the concentration of TC in the plating solution is high, plating is nonuniformly performed, and the peak height Rp and the peak density increase. Meanwhile, in the case in which the concentration of $Co^{2+}$ in the electrolytic solution is increased, the reducing speed of $Cu^{2+}$ ions may be increased at the time of plating, whereby uniform plating may be performed, and the peak height Rp and the peak density decrease. In the present disclosure, the content of TC and $Co^{2+}$ is adjusted to control the peak height Rp and the peak density. Preferably, the content of total carbon TC in the electrolytic solution must be maintained at 0.12 g/L or less, and the concentration of $Co^{2+}$ must be maintained at 0.33 g/L or less. In the case in which the content of TC exceeds 0.12 g/L and the concentration of $Co^{2+}$ exceeds 0.33 g/L, the peak height Rp and the peak density increase in a portion of the copper foil, and the peak height Rp and the peak density decrease in another portion of the copper foil. As a result, a copper foil

having great local quality deviation is manufactured, and it is not appropriate to use such a copper foil as a negative electrode current collector.

**[65]** The texture and the yield strength of the copper foil may be controlled by the kind and concentration of an additive added to the electrolytic solution.

**[66]** Specifically, the content of a nitride in the electrolytic solution may be adjusted to control the yield strength and adhesion force of the copper foil. In the present disclosure, at least one nitride selected from the group consisting of diethylenetriamine (DETA), thiourea, gelatin, collagen, glycine, glycogen, polyacrylamide, and propyl amide may be used as a preferred nitride. For example, a range of appropriate concentration of DETA as an additive is 3.2 to 12.0 ppm. In the case in which the concentration of DETA is less than 3.2 ppm, it is difficult to realize the yield strength of the copper foil. In the case in which the concentration of DETA exceeds 12 ppm, the yield strength of the copper foil exceeds a required level.

**[67]** Also, in the case in which the concentration of a nitride-based compound in the plating solution exceeds 12 ppm, micro-scale plating is performed, and the texture of the (220) plane develops. In the case in which the concentration of the nitride-based compound in the

plating solution is less than 3 ppm, on the other hand, the size of a plated grain is large, the texture of the (111) plane develops, and the texture of the (220) plane is relatively inhibited.

**[68]** In the present disclosure, the electrolytic solution 20 is preferably maintained at 50 to 60°C, and the flow rate of the electrolytic solution 20 that is supplied into the electrolytic bath 10 is preferably maintained at 35 to 46 $m^3$/hour. In the case in which the flow rate of the electrolytic solution 20 is less than 35 $m^3$/hour, copper ions are not sufficiently supplied to the surface of the rotary negative electrode drum 40, whereby a plated thin foil is nonuniformly formed. In the case in which the flow rate of the electrolytic solution 20 exceeds 46 $m^3$/hour, the flow speed of the electrolytic solution 20 that passes through a filter is too high whereby the lifespan of the filter is abruptly shortened.

**[69]** In the foil making process of the present disclosure, deviation in flow speed must be maintained within 10%. In the case in which deviation in flow speed is 10% or more, solution resistance is low at the portion at which flow speed is high, whereby the amount of plating of Cu increases, and solution resistance is high at the portion at which flow speed is low, whereby the amount of plating of Cu relatively decreases. As a

result, the weight deviation in lateral direction of the finally plated copper foil exceeds 3%.

**[70]** The copper film manufactured through plating is introduced into an anti-corrosion bath 50 along the guide roll 80.

**[71]** In the present disclosure, an anti-corrosion solution 60 includes chromate. A mixture of dichromate, such as $M_2Cr_2O_7$ (where M is a 1-valent metal), or chromic acid, such as $CrO_3$, alkali hydroxide, and acid may be used as chromate. In addition, the treatment solution may further include zinc salt, such as ZnO or $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. In addition, the anti-corrosion solution 60 may further include a silane compound and/or a nitrogen compound.

**[72]** In the present disclosure, the concentration of Cr in the anti-corrosion solution is maintained at 0.5 to 1.5 g/L. In the case in which the concentration of Cr is less than 0.5 g/L, the amount of Cr that is electro-deposited on the surface of the copper foil abruptly decreases. In the case in which the concentration of Cr exceeds 1.5 g/L, the amount of Cr that is electro-deposited on the surface of the copper foil abruptly increases.

**[73]** Hereinafter, a preferred embodiment of the present disclosure will be described in detail.

**[74]** <Manufacture of electrolytic copper foil>

**[75]** A positive electrode plate and a rotary negative electrode drum, disposed in an electrolytic solution contained in an electrolytic bath so as to be spaced apart from each other, were electrically conducted to form a copper film on the rotary negative electrode drum using an apparatus as shown in FIG. 3.

**[76]** The electrolytic solution included 75 g/L of copper ions and 100 g/L of sulfuric acid. DETA, an organic sulfide, and an organic nitride were used as an organic additive. The content of TC, Co, and DETA in the electrolytic solution was changed to manufacture copper films under different conditions. The electrolytic solution was maintained at about 55°C, current density was 45 $A/dm^2$, flow rate was 37 $m^3/hr$, and experiments were carried out while deviation in flow speed was changed.

**[77]** Subsequently, a chromium oxide solution having citric acid added thereto was used as an anti-corrosion solution, and the surface of the manufactured copper film was treated while the concentration of Cr was changed.

**[78]** The copper film was immersed at a normal temperature (30°C) for 1 to 3 seconds. Subsequently, the chromium oxide solution was dried to form anticorrosive coating layers on opposite surfaces of the copper film, whereby an electrolytic copper foil having a thickness of 6 μm was manufactured.

**[79]** The foil making and anti-corrosion conditions of the manufactured copper foil are shown in Table 1 below.

**[80]** [Table 1]

| | TC | Concentration of $Co^{2+}$ | Concentration of Cr in anti-corrosion solution | DETA | Lateral deviation in flow speed |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/L | g/L | g/L | mg/L | % |
| Example 1 | 0.05 | 0.32 | 0.5 | 7.5 | 5.2 |
| Example 2 | 0.11 | 0.16 | 1.5 | 7.5 | 5.3 |
| Example 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 3.2 | 4.8 |
| Example 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12 | 5.5 |
| Example 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 9.8 |
| Comparative Example 1 | 0.05 | 0.34 | 0.4 | 7.5 | 4.8 |
| Comparative Example 2 | 0.13 | 0.16 | 1.6 | 7.5 | 5.0 |
| Comparative Example 3 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 2.9 | 5.2 |
| Comparative Example 4 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 12.1 | 5.3 |
| Comparative Example 5 | 0.05 | 0.16 | 1.0 | 7.5 | 11.2 |

**[81]** Subsequently, properties of samples of the manufactured electrolytic copper foil (Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 5) were measured. A measurement method is as follows.

**[82]** Binding coefficient (BC)

**[83]** An SJ-310 surface roughness tester from Mitutoyo and a stylus tip having a radius of 2 μm were used, measurement pressure was 0.75 mN, and Rp was measured according to JIS B 0601 (2001) standards. At this time, a measurement length excluding a cutoff length was 4 mm, and the cutoff length was 0.8 mm at the early stage and

at the late stage. The average of values measured three times was taken as Rp.

**[84]** Peak density (PD) was measured according to ASME B46.1 standards, wherein the peak density was measured using an illuminometer (Marsurf M300 from Mahr) and a stylus tip having a radius of 2 μm. A peak count level was set to ±0.5 μm based on the center line of a profile, a measurement length excluding a cutoff length was 4 mm, and the cutoff length was 0.8 mm at the early stage and at the late stage. Measurement pressure was 0.75 mN. The average of values measured three times was taken as the peak density.

**[85]** Cr attached to the surface of the copper foil was dissolved, and the amount of attachment of Cr was analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) through a process as shown in FIG. 4. First, the surface opposite to the surface (the M surface) of a manufactured sample to be measured was masked with a tape (FIG. 4(a)), the sample was cut to a size of 10 mm * 10 mm (FIG. 4(b)), the surface of the sample to be measured was dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed in a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70°C) such that no hole was formed through the copper foil by the nitric acid (FIG. 4(c)), and the

dissolved solution was diluted with water until the amount of the dissolved solution was 50 mL (temperature of the solution being 25±3°C) (FIG. 4(d)). The diluted solution was analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3°C in order to calculate the amount of attachment of Cr. The average of values measured three times was taken as the amount of attachment of Cr.

**[86]** After Rp, the peak density, and the amount of attachment of Cr were measured, as described above, a binding coefficient was calculated according to Mathematical Expression 1.

**[87]** Texture coefficient (TC)

**[88]** The x-ray diffraction pattern of each of the manufactured electrolytic copper foil samples was calculated within a range of diffraction angles from 30° to 95°, and a ratio of the normalized peak strength of the (220) plane to the average peak strength of the (111), (200), (220), and (311) planes normalized as the peak strength of standard Cu was calculated as the texture coefficient of the (220) plane.

**[89]** Yield strength

**[90]** The yield strength of each sample was measured using a universal testing machine (UTM) according to methods defined in the IPC-TM-650 Test Method Manual.

The width of each sample for measurement was 12.7 mm, the distance between grips was 50mm, and the measurement speed was 50 mm/min. For evaluation, the yield strength of each sample was repeatedly measured three times, and the average thereof was taken as the yield strength.

**[91]** Occurrence of wrinkles

**[92]** Whether each electrolytic copper foil was folded in a roll-to-roll process was observed with the naked eye.

**[93]** <Manufacture of negative electrode>

**[94]** Current collectors each having a width of 10 cm were prepared using the electrolytic copper foils manufactured according to Examples and Comparative Examples 1 to 5. 2 parts by weight of styrene-butadiene rubber (SBR) and 2 parts by weight of carboxymethyl cellulose (CMC) were mixed with 100 parts by weight of $SiO_2$ and artificial graphite commercially available for a negative electrode active material on a current collector in distilled water, as a solvent, in order to manufacture a slurry.

**[95]** Subsequently, an electrolytic copper foil sample to be measured was placed on a glass plate having a clean surface such that the electrolytic copper foil sample was not wrinkled or crumpled, and the copper foil was coated with a negative electrode material using a

bar coater disposed above the copper foil such that the loading amount of the negative electrode material was 9.0±0.5 mg/cm$^2$. At this time, the speed of the bar coater was 10 to 15 mm/s. The copper foil sample coated with the negative electrode material was dried in a drying oven heated at 100°C for 15 minutes, and the dried copper foil sample was pressed in four stages using a roll press such that the density of an electrode was 1.55±0.05 g/cc to manufacture a negative electrode. Adhesion force of the manufactured negative electrode was measured using the following method.

**[96]** The manufactured electrode was cut to a width of 10 mm and a length of 100 mm, and an active material portion of the cut electrode and a reinforcement plate were adhered to each other using a double-sided tape. At this time, all samples were manufactured such that the attachment could be performed with uniform force. Adhesion force of the manufactured samples was measured using a UTM. At this time, the measurement conditions were as follows.

**[97]** - Crosshead speed: 50.0 mm/min

**[98]** - Measurement length: 20 to 50 mm

**[99]** - 90° peeling test

**[100]** <Manufacture of Li secondary battery>

**[101]** $LiPF_6$, as a solute, was dissolved in a non-aqueous

organic solvent obtained by mixing ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) with each other at a ratio of 1:2 so as to have a concentration of 1M in order to manufacture a basic electrolytic solution, and 99.5 wt% of the basic electrolytic solution and 0.5 wt% of succinic anhydride were mixed with each other in order to manufacture a non-aqueous electrolytic solution.

**[102]** A lithium manganese oxide, $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$, and a lithium manganese oxide having an orthorhombic crystal structure, o-$LiMnO_2$, were mixed with each other in a weight ratio of 90:10 in order to manufacture a positive electrode active material. The positive electrode active material, carbon black, and polyvinylidene fluoride (PVDF), as a binder, were mixed with each other in a weight ratio of 85:10:5, and the same was mixed with NMP, as an organic solvent, in order to manufacture a slurry. The slurry thus manufactured was applied to opposite surfaces of an aluminum foil (Al foil) having a thickness of 20 μm and was then dried in order to manufacture a positive electrode.

**[103]** An Li secondary battery cell was manufactured using the manufactured positive electrode, negative electrode, and electrolytic solution.

**[104]** Table 2 below shows the binding coefficients of some of the electrolytic copper foil samples

manufactured according to Examples of the present disclosure and the results of measurement of adhesion force thereof after coating with the negative electrode material.

**[105]** [Table 2]

| | TC (g/L) | $Co^{2+}$ (g/L) | Rp (μm) | PD | Amount of attachment of Cr ($mg/m^2$) | Binding coefficient (BC) | Adhesion force (N/m) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Example 1 | 0.05 | 0.32 | 0.6 | 10.0 | 0.6 | 1.5 | 28.8 |
| Example 2 | 0.11 | 0.16 | 1.8 | 110.0 | 3.9 | 9.4 | 29.5 |
| Example 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 29.7 |
| Example 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 31.2 |
| Example 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 25.4 |
| Comparative Example 1 | 0.05 | 0.34 | 0.5 | 9.0 | 0.5 | 1.3 | 18.5 |
| Comparative Example 2 | 0.13 | 0.16 | 1.9 | 111.0 | 4.0 | 9.6 | 20.1 |
| Comparative Example 3 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 18.8 |
| Comparative Example 4 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.5 |
| Comparative Example 5 | 0.05 | 0.16 | 0.9 | 75.0 | 1.8 | 5.2 | 19.8 |

**[106]** Referring to Table 2, in the case of Examples 1 to 5, the binding coefficient is between 1.5 to 9.4, and in this case, the adhesion force is higher than 25 N/m. In the case of Comparative Examples 1 and 2, however, the binding coefficient deviates from a binding coefficient

range (1.5 to 9.4), and in this case, the adhesion force is about 20 N/m or less, which is low. In the case in which the adhesion force is low as in Comparative Examples 1 and 2, a negative electrode material does not withstand stress generated due to expansion and shrinkage thereof and is separated from a copper foil during a charging and discharging process of an Li secondary battery after being manufactured, and the capacity of the secondary battery is considerably reduced due to such separation. Therefore, the binding coefficient of the electrolytic copper foil preferably has a value of 1.5 to 9.4.

**[107]** Meanwhile, Comparative Examples 3 to 5 are identical to Examples 3 to 5 in terms of TC content, $Co^{2+}$ concentration, and anti-corrosion condition, and are different therefrom in terms of DETA content and deviation in flow speed. Foil making conditions of Examples and Comparative Examples and measurement values of samples manufactured under the conditions are shown in Table 3.

**[108]** [Table 3]

| | DETA (mg/L) | Lateral deviation in flow speed (%) | Binding coefficient (BC) | Texture coefficient of (200) plane | Weight deviation (%) | Yield strength ($kgf/mm^2$) | Adhesion force (N/m) | Wrinkles |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Example 1 | 7.5 | 5.2 | 1.5 | 0.89 | 1.5 | 35 | 28.8 | No wrinkles |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Example 2 | 7.5 | 5.3 | 9.4 | 0.89 | 1.5 | 35 | 29.5 | No wrinkles |
| Example 3 | 3.2 | 4.8 | 5.2 | 0.49 | 1.5 | 22 | 29.7 | No wrinkles |
| Example 4 | 12 | 5.5 | 5.2 | 1.28 | 1.5 | 49 | 31.2 | No wrinkles |
| Example 5 | 7.5 | 9.8 | 5.2 | 0.89 | 3 | 35 | 25.4 | No wrinkles |
| Comparative Example 1 | 7.7 | 4.8 | 1.3 | 0.89 | 1.5 | 35 | 18.5 | No wrinkles |
| Comparative Example 2 | 7.5 | 5.0 | 9.6 | 0.89 | 1.5 | 35 | 20.1 | No wrinkles |
| Comparative Example 3 | 2.9 | 5.2 | 5.2 | 0.48 | 1.5 | 20 | 18.8 | Wrinkles |
| Comparative Example 4 | 12.1 | 5.3 | 5.2 | 1.3 | 1.5 | 51 | 19.5 | Wrinkles |
| Comparative Example 5 | 7.5 | 11.2 | 5.2 | 0.89 | 3.2 | 35 | 19.8 | No wrinkles |

**[109]** First, Examples 3 to 5 and Comparative Examples 3 to 5 have the same binding coefficient. However, it can be seen that Comparative Examples 3 and 4 have texture coefficients that deviate from a texture coefficient range (0.49 to 1.28) of Examples 3 to 5 and have adhesion force values of less than 20. In the present disclosure, therefore, it can be seen that the texture coefficient is preferably within a range of 0.49 to 1.28.

**[110]** Meanwhile, Comparative Example 5 has a texture coefficient of 0.89, which is within the texture coefficient range of Examples 3 to 5, but has a somewhat

high weight deviation value and a low adhesion force value. That is, it can be presumed that low adhesion force indicated by the sample of Comparative Example 5 is caused by partial separation.

**[111]** The above description has been made merely to illustrate the technical idea of the present disclosure, and those skilled in the art will appreciate that various variations and modifications are possible without departing from the intrinsic features of the present disclosure. Therefore, the embodiments disclosed in the present disclosure are provided to describe the technical idea of the present disclosure, rather than to limit the technical idea of the present disclosure, and the scope of the present disclosure is not limited by the embodiments. The scope of protection of the present disclosure should be determined by the appended claims, and all technical ideas within the range equivalent to the appended claims should be understood as falling within the scope of rights of the present disclosure.

【CLAIMS】

1. An electrolytic copper foil having a first surface and a second surface, the electrolytic copper foil comprising:

a first protective layer at the first surface;

a second protective layer at the second surface; and

a copper film disposed between the first and second protective layers, wherein

a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 1 below, is 1.5 to 9.4.

(Mathematical Expression 1)

Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/$m^2$)

(where the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standards)

2. The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein an X-ray diffraction pattern of the copper film measured at the first surface or the second surface shows a texture coefficient of a (220) plane, defined by Mathematical Expression 2 below, of 0.49 to 1.28.

(Mathematical Expression 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

3. The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein a weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil is less than 3%.

4. The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein the electrolytic copper foil has a yield strength of 21 to 49 kgf/mm$^2$ measured at a normal temperature.

5. A method of manufacturing an electrolytic copper foil, the method comprising:

electroplating a copper film on the rotary negative electrode drum by applying current between a positive electrode plate and a rotary negative electrode drum disposed in an electrolytic solution contained in an electrolytic bath so as to be spaced apart from each other;

winding the electroplated copper film; and

immersing the copper film in an anti-corrosion solution for anti-corrosion treatment,

wherein, when the electroplating is performed, a concentration of total carbon is maintained at 0.12 g/L

or less and a concentration of $Co^{2+}$ is maintained at 0.33 g/L or less.

6. The method according to claim 5, wherein a concentration of a nitrogen compound in the electrolytic solution is 3 to 12 ppm.

7. The method according to claim 6, wherein
the nitrogen compound comprises DETA, and
a concentration of the DETA is 3.2 to 12 mg/L.

8. A negative electrode for Li secondary batteries, the negative electrode comprising:
an electrolytic copper foil current collector having a first surface and a second surface; and
negative electrode active material layers on the first surface and the second surface, wherein
the electrolytic copper foil comprises:
a first protective layer at the first surface;
a second protective layer at the second surface; and
a copper film disposed between the first and second protective layers, and
a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined

as Mathematical Expression 3 below, is 1.5 to 9.4:

(Mathematical Expression 3)

Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/$m^2$)

wherein the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standard.

【ABSTRACT】

The present invention relates to an electrolytic copper foil current collector in which the surface properties of the electrolytic copper foil surface are controlled to achieve a high adhesiveness to a negative electrode material. The present invention provides an electrolytic copper foil having a first surface and the second surface, the electrolytic copper foil being characterized by comprising a first protective layer on the first surface side, a second protective layer on the second surface side, and a copper film between the first and second protective layers, wherein the coupling coefficient at the first surface or second surface of the electrolytic copper foil is 1.5 to 9.4 as represented by coupling coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of Cr adhesion/(mg/$m^2$) (here, peak density is measured according to ASME standard B46.1). According to the present invention, an electrolytic copper foil having a high adhesiveness to a negative electrode material and a low electrical resistance can be provided by controlling the surface properties of the electrolytic copper foil surface.

FIG. 1

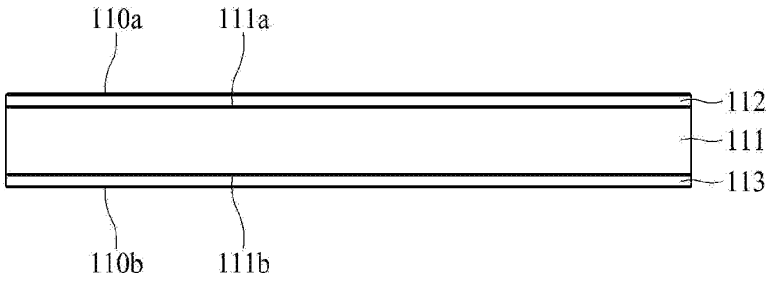

110
110a
111a
112
111
113
110b
111b

FIG. 2

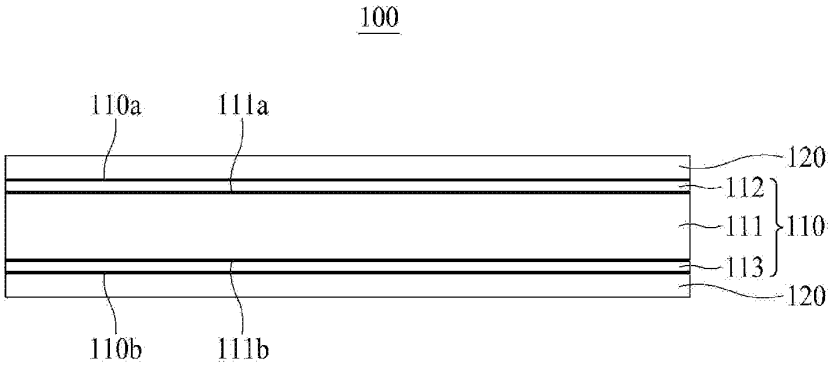

100
110a
111a
120
112
111
110
113
120
110b
111b

FIG. 3

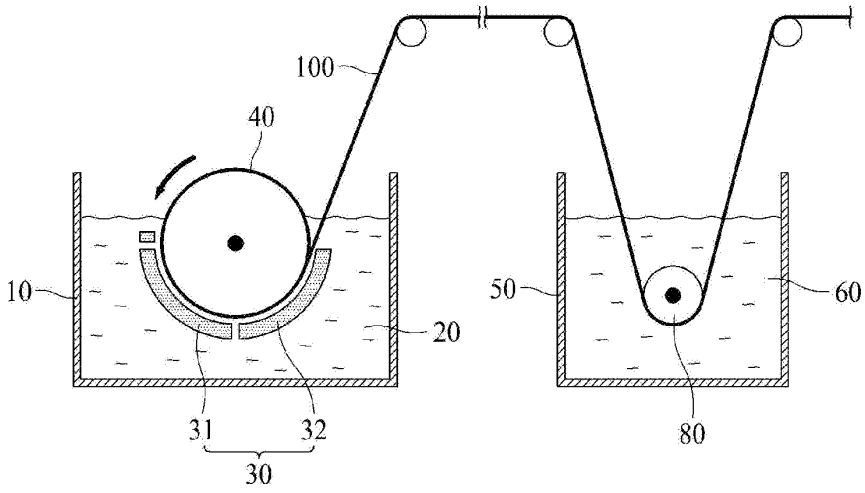
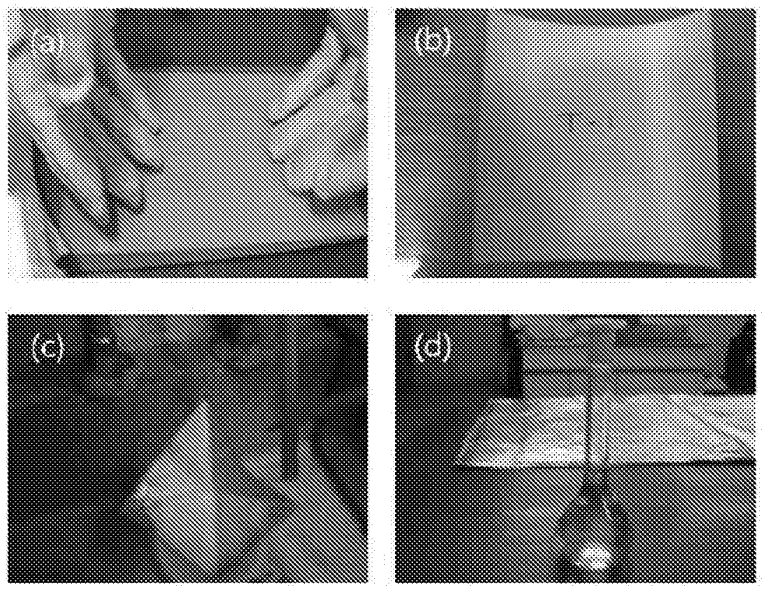



FIG. 4




2

**IN THE UNITED STATES ELECTED/DESIGNATED OFFICE**
**OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**
**UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY**

| | |
|---|---|
| Applicant(s): | Seung Min KIM |
| Intnl. Appl. No.: | PCT/KR2018/008399 |
| Intnl. Filing Date: | July 25, 2018 |
| Serial No.: | 16/643,758 |
| Filing Date: | March 2, 2020 |
| Confirmation No.: | 3086 |
| Title: | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| Docket No.: | 0313221.00021 |

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**PRELIMINARY AMENDMENT AND SUBMISSION OF ENGLISH TRANSLATION**

Sir:

Please amend the above-identified International Application before entry into the National stage before the U.S. Patent and Trademark Office under 35 U.S.C. §371 as follows:

**Amendments to the Specification** begin on page 2 of this paper.

**Amendments to the Claims** begin on page 4 of this paper.

**Amendments to the Abstract** begin on page 7 of this paper.

**Remarks** begin on page 8 of this paper.

**Amendments to the Specification:**

On page 1, immediately after the title, please add the following heading and paragraph:

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] The present application is a National Stage of International Application No. PCT/KR2018/009801, filed August 24, 2018, which claims priority to Korean Application No. 10-2017-0111735, filed on September 1, 2017, the disclosure of which are incorporated herein by reference.

On page 1, before paragraph [0001], please amend the heading as follows:

**~~TECHNICAL~~ FIELD OF THE INVENTION**

On page 1, before paragraph [0002], please amend the heading as follows:

**BACKGROUND ~~ART~~ OF THE INVENTION**

On page 3, before paragraph [0006], please amend the heading as follows:

**~~DISCLOSURE~~ BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION**

**~~TECHNICAL PROBLEM~~**

On page 4, before paragraph [0009], please delete the heading as follows:

**~~TECHNICAL SOLUTION~~**

On page 6, before paragraph [0022], please delete the heading as follows:

**~~ADVANTAGEOUS EFFECTS~~**

On page 7, before paragraph [0024], please amend the heading as follows:

**BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

On page 7, before paragraph [0028], please amend the following headings:

~~**BEST MODE**~~

**DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

**Amendments to the Claims:**

Please replace the claims beginning at page 35 of the English language translation of the application as filed with the following listing of reformatted claims:

1. (Currently Amended) An electrolytic copper foil having a first surface and a second surface, the electrolytic copper foil comprising:

a first protective layer at the first surface;

a second protective layer at the second surface; and

a copper film disposed between the first and second protective layers, wherein

a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 1 below, is 1.5 to 9.4[[-]]:

(Mathematical Expression 1)

Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/m$^2$)

(where the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standards).

2. (Currently Amended) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein an X-ray diffraction pattern of the copper film measured at the first surface or the second surface shows a texture coefficient of a (220) plane, defined by Mathematical Expression 2 below, of 0.49 to 1.28[[-]]:

(Mathematical Expression 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

3. (Original) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein a weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil is less than 3%.

4. (Original) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein the electrolytic copper foil has a yield strength of 21 to 49 kgf/mm$^2$ measured at a normal temperature.

5. (Original) A method of manufacturing an electrolytic copper foil, the method comprising:

electroplating a copper film on the rotary negative electrode drum by applying current between a positive electrode plate and a rotary negative electrode drum disposed in an electrolytic solution contained in an electrolytic bath so as to be spaced apart from each other;

winding the electroplated copper film; and

immersing the copper film in an anti-corrosion solution for anti-corrosion treatment,

wherein, when the electroplating is performed, a concentration of total carbon is maintained at 0.12 g/L or less and a concentration of $Co^{2+}$ is maintained at 0.33 g/L or less.

6. (Original) The method according to claim 5, wherein a concentration of a nitrogen compound in the electrolytic solution is 3 to 12 ppm.

7. (Original) The method according to claim 6, wherein

the nitrogen compound comprises DETA, and

a concentration of the DETA is 3.2 to 12 mg/L.

8. (Original) A negative electrode for Li secondary batteries, the negative electrode comprising:

an electrolytic copper foil current collector having a first surface and a second surface; and

negative electrode active material layers on the first surface and the second surface, wherein

the electrolytic copper foil comprises:

a first protective layer at the first surface;

a second protective layer at the second surface; and

a copper film disposed between the first and second protective layers, and

a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 3 below, is 1.5 to 9.4:

(Mathematical Expression 3)

Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/m$^2$)

wherein the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standard.

**Amendments to the Abstract:**

Please amend the abstract as follows:

The present invention relates to an electrolytic copper foil current collector ~~in which~~where the surface properties ~~of the electrolytic copper foil surface~~ are controlled to achieve a high adhesiveness to a negative electrode material. ~~The present invention provides a~~An electrolytic copper foil ~~having~~has a first surface and the second surface, the electrolytic copper foil ~~being characterized by~~ comprising a first protective layer on the first surface side, a second protective layer on the second surface side, and a copper film between the first and second protective layers, wherein the coupling coefficient at the first surface or second surface of the electrolytic copper foil is 1.5 to 9.4 as represented by coupling coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of Cr adhesion/(mg/m$^2$) (here, peak density is measured according to ASME standard B46.1). ~~According to the present invention, an~~ The electrolytic copper foil ~~having~~has a high adhesiveness to a negative electrode material and a low electrical resistance can be provided by controlling the surface properties of the electrolytic copper foil surface.

REMARKS

The above-referenced U.S. National Stage Application was filed on March 3, 2020, in a non-English language. Accordingly, the English translation of the specification is being filed concurrently herewith. In this Preliminary Amendment, Applicant has added a Cross-Reference to Related Applications section to the specification to conform the present application to the requirements of United States Patent Office. Furthermore, Applicant has amended the claims to update the format of the claims to provide appropriate identifiers and the abstract has been amended to reduce the number of words. No new matter is added thereby.

As the surcharge for late submission of an English language translation was submitted with the originally filed application, Applicant submits that no fees are due in connection with this submission. Early and favorable consideration on the merits is respectfully requested.

Respectfully submitted,

K&L GATES LLP

BY /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58,819
Customer No. 24573

Dated: March 31, 2020

DocCode – SCORE

# SCORE Placeholder Sheet for IFW Content

Application Number: 16643758 Document Date: 03/31/2020

The presence of this form in the IFW record indicates that the following document type was received in electronic format on the date identified above. This content is stored in the SCORE database.

Since this was an electronic submission, there is no physical artifact folder, no artifact folder is recorded in PALM, and no paper documents or physical media exist. The TIFF images in the IFW record were created from the original documents that are stored in SCORE.

- Drawing

At the time of document entry (noted above):

- USPTO employees may access SCORE content via DAV or via the SCORE web page.
- External customers may access SCORE content via PAIR using the Supplemental Content tab.

Form Revision Date: March 1, 2019

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| U.S. APPLICATION NO. | FIRST NAMED INVENTOR | ATTY. DOCKET NO. |
|---|---|---|
| 16/643,758 | Seung Min KIM | 0313221.00021 |

24573
K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| INTERNATIONAL APPLICATION NO. | |
|---|---|
| PCT/KR2018/009801 | |
| I.A. FILING DATE | PRIORITY DATE |
| 08/24/2018 | 09/01/2017 |

**CONFIRMATION NO. 3086**
**371 ACCEPTANCE LETTER**

*OC000000017227201*

Date Mailed: 05/27/2020

## NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office, in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has ACCEPTED the above identified international application for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above. A Filing Receipt will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE "FILING DATE or 371(c) DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN BELOW.** The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363)

03/31/2020
DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C.
371(c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 03/02/2020
- English Translation of the IA filed on 03/31/2020
- Copy of the International Search Report filed on 03/02/2020
- English Translation of ISR filed on 03/02/2020
- Preliminary Amendments filed on 03/31/2020
- Information Disclosure Statements filed on 03/02/2020
- Inventor's Oath or Declaration filed on 03/05/2020
- Request for Immediate Examination filed on 03/02/2020
- U.S. Basic National Fees filed on 03/02/2020
- Assignment filed on 03/02/2020
- Authorize Access to Search Results filed on 03/02/2020
- Priority Documents filed on 03/02/2020
- Power of Attorney filed on 03/02/2020
- Authorization to Permit Access filed on 03/02/2020
- Application Data Sheet (37 CFR 1.76) filed on 03/02/2020



FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

MARIAN E DAY

Telephone: (703) 756-1142

## PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 16/643,758

### APPLICATION AS FILED - PART I

| FOR | (Column 1) NUMBER FILED | (Column 2) NUMBER EXTRA | SMALL ENTITY RATE($) | SMALL ENTITY FEE($) | OR | OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($) | OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c)) | N/A | N/A | N/A | | | N/A | 300 |
| SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m)) | N/A | N/A | N/A | | | N/A | 520 |
| EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q)) | N/A | N/A | N/A | | | N/A | 760 |
| TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i)) | 8 minus 20 = | * | | | OR | x 100 = | 0.00 |
| INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h)) | 3 minus 3 = | * | | | | x 460 = | 0.00 |
| APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s)) | If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s). | | | | | | 0.00 |
| MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j)) | | | | | | | 0.00 |
| * If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2. | | | TOTAL | | | TOTAL | 1580 |

### APPLICATION AS AMENDED - PART II

| | | (Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT | | (Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR | (Column 3) PRESENT EXTRA | SMALL ENTITY RATE($) | SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($) | OR | OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($) | OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AMENDMENT A | Total (37 CFR 1.16(i)) | * | Minus | ** | = | x = | | OR | x = | |
| | Independent (37 CFR 1.16(h)) | * | Minus | *** | = | x = | | OR | x = | |
| | Application Size Fee (37 CFR 1.16(s)) | | | | | | | | | |
| | FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j)) | | | | | | | OR | | |
| | | | | | | TOTAL ADD'L FEE | | OR | TOTAL ADD'L FEE | |

| | | (Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT | | (Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR | (Column 3) PRESENT EXTRA | RATE($) | ADDITIONAL FEE($) | OR | RATE($) | ADDITIONAL FEE($) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AMENDMENT B | Total (37 CFR 1.16(i)) | * | Minus | ** | = | x = | | OR | x = | |
| | Independent (37 CFR 1.16(h)) | * | Minus | *** | = | x = | | OR | x = | |
| | Application Size Fee (37 CFR 1.16(s)) | | | | | | | | | |
| | FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j)) | | | | | | | OR | | |
| | | | | | | TOTAL ADD'L FEE | | OR | TOTAL ADD'L FEE | |

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NUMBER | FILING or 371(c) DATE | GRP ART UNIT | FIL FEE REC'D | ATTY.DOCKET.NO | TOT CLAIMS | IND CLAIMS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | | 1860 | 0313221.00021 | 8 | 3 |

**CONFIRMATION NO. 3086**

24573
K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

**FILING RECEIPT**

OC000000117227200

Date Mailed: 05/27/2020

Receipt is acknowledged of this non-provisional utility patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF FIRST INVENTOR, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection.

**Please verify the accuracy of the data presented on this receipt.** If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a corrected Filing Receipt, including a properly marked-up ADS showing the changes with strike-through for deletions and underlining for additions. If you received a "Notice to File Missing Parts" or other Notice requiring a response for this application, please submit any request for correction to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections provided that the request is grantable.

**Inventor(s)**

Seung Min KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;
Ho Gun KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;

**Applicant(s)**

KCF Technologies Co., Ltd., Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;

**Power of Attorney:** The patent practitioners associated with Customer Number 24573

**Domestic Priority data as claimed by applicant**

This application is a 371 of PCT/KR2018/009801 08/24/2018

**Foreign Applications** (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
REPUBLIC OF KOREA 10-2017-0111735 09/01/2017

**Permission to Access Application via Priority Document Exchange:** Yes

**Permission to Access Search Results:** Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

**If Required, Foreign Filing License Granted:** 05/24/2020

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 16/643,758**

**Projected Publication Date:** 09/03/2020

**Non-Publication Request:** No

**Early Publication Request:** No
**Title**

ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

**Preliminary Class**

**Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications:** No

## PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

## LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

## Title 35, United States Code, Section 184

## Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

**GRANTED**

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

**NOT GRANTED**

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

---


### *SelectUSA*

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

# MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET

Substitute for Form PTO-1360
(For use with Form PTO/SB/06)

| Application Number | Filing Date |
|---|---|
| 16643758 | |

Applicant(s) Seung KIM

* May be used for additional claims or amendments

| CLAIMS | AS FILED | | AFTER FIRST AMENDMENT | | AFTER SECOND AMENDMENT | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Indep | Depend | Indep | Depend | Indep | Depend |
| 1 | 1 | | | | | |
| 2 | | 1 | | | | |
| 3 | | 1 | | | | |
| 4 | | 1 | | | | |
| 5 | 1 | | | | | |
| 6 | | 1 | | | | |
| 7 | | 1 | | | | |
| 8 | 1 | | | | | |
| 9 | | | | | | |
| 10 | | | | | | |
| 11 | | | | | | |
| 12 | | | | | | |
| 13 | | | | | | |
| 14 | | | | | | |
| 15 | | | | | | |
| 16 | | | | | | |
| 17 | | | | | | |
| 18 | | | | | | |
| 19 | | | | | | |
| 20 | | | | | | |
| 21 | | | | | | |
| 22 | | | | | | |
| 23 | | | | | | |
| 24 | | | | | | |
| 25 | | | | | | |
| 26 | | | | | | |
| 27 | | | | | | |
| 28 | | | | | | |
| 29 | | | | | | |
| 30 | | | | | | |
| 31 | | | | | | |
| 32 | | | | | | |
| 33 | | | | | | |
| 34 | | | | | | |
| 35 | | | | | | |
| 36 | | | | | | |
| 37 | | | | | | |
| 38 | | | | | | |
| 39 | | | | | | |
| 40 | | | | | | |
| 41 | | | | | | |
| 42 | | | | | | |
| 43 | | | | | | |
| 44 | | | | | | |
| 45 | | | | | | |
| 46 | | | | | | |
| 47 | | | | | | |
| 48 | | | | | | |
| 49 | | | | | | |
| 50 | | | | | | |
| Total Indep | 3 | | 0 | | 0 | |
| Total Depend | 5 | ↵ | 0 | ↵ | 0 | ↵ |
| Total Claims | 8 | | 0 | | 0 | |

| | * | | * | | * | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Indep | Depend | Indep | Depend | Indep | Depend |
| 51 | | | | | | |
| 52 | | | | | | |
| 53 | | | | | | |
| 54 | | | | | | |
| 55 | | | | | | |
| 56 | | | | | | |
| 57 | | | | | | |
| 58 | | | | | | |
| 59 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |
| 61 | | | | | | |
| 62 | | | | | | |
| 63 | | | | | | |
| 64 | | | | | | |
| 65 | | | | | | |
| 66 | | | | | | |
| 67 | | | | | | |
| 68 | | | | | | |
| 69 | | | | | | |
| 70 | | | | | | |
| 71 | | | | | | |
| 72 | | | | | | |
| 73 | | | | | | |
| 74 | | | | | | |
| 75 | | | | | | |
| 76 | | | | | | |
| 77 | | | | | | |
| 78 | | | | | | |
| 79 | | | | | | |
| 80 | | | | | | |
| 81 | | | | | | |
| 82 | | | | | | |
| 83 | | | | | | |
| 84 | | | | | | |
| 85 | | | | | | |
| 86 | | | | | | |
| 87 | | | | | | |
| 88 | | | | | | |
| 89 | | | | | | |
| 90 | | | | | | |
| 91 | | | | | | |
| 92 | | | | | | |
| 93 | | | | | | |
| 94 | | | | | | |
| 95 | | | | | | |
| 96 | | | | | | |
| 97 | | | | | | |
| 98 | | | | | | |
| 99 | | | | | | |
| 100 | | | | | | |

# PATENT ASSIGNMENT COVER SHEET

Electronic Version v1.1
Stylesheet Version v1.2

EPAS ID: PAT6266686

| | |
|---|---|
| **SUBMISSION TYPE:** | NEW ASSIGNMENT |
| **NATURE OF CONVEYANCE:** | ASSIGNMENT |

**CONVEYING PARTY DATA**

| Name | Execution Date |
|---|---|
| HO GUN KIM | 03/05/2020 |
| SEUNG MIN KIM | 03/05/2020 |

**RECEIVING PARTY DATA**

| | |
|---|---|
| **Name:** | KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. |
| **Street Address:** | 4F., 39, LS-RO 116BEON-GIL, DONGAN-GU |
| **City:** | ANYANG-SI, GYEONGGI-DO |
| **State/Country:** | KOREA, REPUBLIC OF |
| **Postal Code:** | 14118 |

**PROPERTY NUMBERS Total: 1**

| Property Type | Number |
|---|---|
| **Application Number:** | 16643758 |

**CORRESPONDENCE DATA**

**Fax Number:** (312)827-8185

***Correspondence will be sent to the e-mail address first; if that is unsuccessful, it will be sent using a fax number, if provided; if that is unsuccessful, it will be sent via US Mail.***

**Phone:** 3123721121
**Email:** chicago.patents@klgates.com
**Correspondent Name:** K&L GATES LLP
**Address Line 1:** PO BOX 1135
**Address Line 4:** CHICAGO, ILLINOIS 60690

| | |
|---|---|
| **ATTORNEY DOCKET NUMBER:** | 0313221.00021 |
| **NAME OF SUBMITTER:** | MATTHEW S. DICKE |
| **SIGNATURE:** | /Matthew S. Dicke/ |
| **DATE SIGNED:** | 08/25/2020 |
| | This document serves as an Oath/Declaration (37 CFR 1.63). |

**Total Attachments: 2**
source=0313221.00021_Assignment#page1.tif
source=0313221.00021_Assignment#page2.tif

## COMBINED ASSIGNMENT AND DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

| **Title of Invention** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | Attorney Docket No. **0313221.00021** (KF2017A-0028-US) |
|---|---|---|

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☒ United States application or PCT international application number 16/643,758

filed on March 2, 2020

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

AND WHEREAS, KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation duly organized and existing under the laws of Republic of Korea and having its principal office and place of business at 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, 14118, desires to acquire the entire right, title, and interest therein;

NOW, THEREFORE, in consideration of One Dollar ($1.00) and other good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which are hereby acknowledged, I do hereby sell, assign, and transfer, and hereby set over unto ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, the full and exclusive right, title and interest to said invention in the United States of America and all foreign countries, including, without limitation, said invention as described in the aforesaid application, to be held and enjoyed by me, its successors and assigns, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by me had this assignment and sale not been made, including, without limitation, all rights to the aforesaid application and to any United States Letters Patent therefor, when issued together with all improvements thereon and betterments thereof, all related applications including, but not limited to, divisions, continuations, continuations-in-part, reissues and reexaminations thereof and substitutions of or for said application, and all foreign rights including the right to make application for Letters Patent for said inventions in any and all foreign countries and the right to claim priority as to the filing date under the International Convention on the basis for the aforesaid application for United States Letters Patent; and I hereby authorizes and requests the Commissioner of Patents to issue all Letters Patent issuing therefrom to ASSIGNEE, for its interest as ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby agree to execute any papers, provide any information and testify in any interference or litigation at the request of ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, when deemed essential to ASSIGNEE's, its successors', assigns' and legal representatives' full enjoyment, protection, enforcement and title in and to such invention and rights hereby transferred.

I furthermore agree upon request of said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, and without further remuneration, to execute any and all papers desired by said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, for the filing and granting of foreign applications and the perfecting of title thereto in said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Ho Gun KIM Date: 2020 3. 5

Signature:

## COMBINED ASSIGNMENT AND DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

| **Title of Invention** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME | Attorney Docket No. **0313221.00021** (KF2017A-0028-US) |
|---|---|---|

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

☐ The attached application, or

☒ United States application or PCT international application number 16/643,758

filed on March 2, 2020

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

AND WHEREAS, KCF TECHNOLOGIES CO., LTD. (hereinafter "ASSIGNEE"), a corporation duly organized and existing under the laws of Republic of Korea and having its principal office and place of business at 4F., 39, LS-ro 116beon-gil, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do, 14118, desires to acquire the entire right, title, and interest therein;

NOW, THEREFORE, in consideration of One Dollar ($1.00) and other good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which are hereby acknowledged, I do hereby sell, assign, and transfer, and hereby set over unto ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, the full and exclusive right, title and interest to said invention in the United States of America and all foreign countries, including, without limitation, said invention as described in the aforesaid application, to be held and enjoyed by me, its successors and assigns, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by me had this assignment and sale not been made, including, without limitation, all rights to the aforesaid application and to any United States Letters Patent therefor, when issued together with all improvements thereon and betterments thereof, all related applications including, but not limited to, divisions, continuations, continuations-in-part, reissues and reexaminations thereof and substitutions of or for said application, and all foreign rights including the right to make application for Letters Patent for said inventions in any and all foreign countries and the right to claim priority as to the filing date under the International Convention on the basis for the aforesaid application for United States Letters Patent; and I hereby authorizes and requests the Commissioner of Patents to issue all Letters Patent issuing therefrom to ASSIGNEE, for its interest as ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby agree to execute any papers, provide any information and testify in any interference or litigation at the request of ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, when deemed essential to ASSIGNEE's, its successors', assigns' and legal representatives' full enjoyment, protection, enforcement and title in and to such invention and rights hereby transferred.

I furthermore agree upon request of said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, and without further remuneration, to execute any and all papers desired by said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives, for the filing and granting of foreign applications and the perfecting of title thereto in said ASSIGNEE, its successors, assigns and legal representatives.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Seung Min KIM Date: 2020. 3. 5

Signature:

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NUMBER | FILING OR 371(C) DATE | FIRST NAMED APPLICANT | ATTY. DOCKET NO./TITLE |
|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 |

CONFIRMATION NO. 3086

24573
K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

PUBLICATION NOTICE

*OC000000119658762*

**Title:**ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

**Publication No.**US-2020-0277705-A1
**Publication Date:**09/03/2020

## NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Public Records Division. The Public Records Division can be reached by telephone at (571) 272-3150 or (800) 972-6382, by facsimile at (571) 273-3250, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Public Records Division, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently https://portal.uspto.gov/pair/PublicPair. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

---

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

# INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

**( Not for submission under 37 CFR 1.99)**

| | |
|---|---|
| Application Number | 16643758 |
| Filing Date | 2020-03-31 |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Art Unit | 3600 |
| Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2016208858 | WO | A1 | 2016-12-29 | LS MTRON LTD | | |
| | 2 | 101733408 | KR | B1 | 2017-05-10 | ILJIN MAT CO LTD | | |
| | 3 | 3288101 | EP | A1 | 2018-02-28 | LS MTRON LTD. | | |

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 3600 |
| | Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button [Add]

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** [Remove]

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T[5] |
|---|---|---|---|
| | 1 | Extended European Search Report for related European Application No. 18851879.9; action dated April 16, 2021; (10 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button [Add]

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | | Date Considered | |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 3600 |
| | Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2021-05-04 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 3 288 101 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
**28.02.2018 Bulletin 2018/09**

(21) Application number: **17187500.8**

(22) Date of filing: **23.08.2017**

(51) Int Cl.:
***H01M 4/04*** *(2006.01)* ***C25D 3/38*** *(2006.01)*
***C23C 18/54*** *(2006.01)* ***H01M 4/38*** *(2006.01)*
***H01M 10/0525*** *(2010.01)*

(84) Designated Contracting States:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Designated Extension States:
**BA ME**
Designated Validation States:
**MA MD**

(30) Priority: **23.08.2016 KR 20160106695**

(71) Applicant: **Ls Mtron Ltd.**
**Anyang-si, Gyeonggi-do 14119 (KR)**

(72) Inventors:
- **KIM, Seung Min**
  **14119 Anyang-si, Gyeonggi-do (KR)**
- **JIN, Shan Hua**
  **14119 Anyang-si, Gyeonggi-do (KR)**

(74) Representative: **Ferrari, Barbara**
**Botti & Ferrari S.r.l.**
**Via Cappellini, 11**
**20124 Milano (IT)**

(54) **ELECTROLYTIC COPPER FOIL CAPABLE OF IMPROVING CAPACITY RETENTION RATE OF SECONDARY BATTERY, ELECTRODE INCLUDING THE SAME, SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

(57) Provided are an electrolytic copper foil capable of improving a capacity retention rate of a secondary battery, an electrode including the same, a secondary battery including the same, and a method of manufacturing the same. The electrolytic copper foil, which includes a first surface and a second surface opposite the first surface, comprises a copper layer including a matte surface facing the first surface and a shiny surface facing the second surface, and a first protective layer on the matte surface of the copper layer, wherein the first surface has a peak density (PD) of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm.

EP 3 288 101 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

## Description

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

**[0001]** This application claims priority to and the benefit of Korean Patent Application No. 2016-0106695, filed on August 23, 2016, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety.

BACKGROUND

### 1. Field of the Invention

**[0002]** The present invention relates to an electrolytic copper foil capable of improving a capacity retention rate of a secondary battery, an electrode including the same, a secondary battery including the same, and a method of manufacturing the same.

### 2. Discussion of Related Art

**[0003]** A secondary battery is a type of energy conversion device that converts electrical energy into chemical energy, stores the chemical energy, and generates electricity by converting the chemical energy into electrical energy when the electricity is needed, and is referred to as a "rechargeable battery."

**[0004]** Lead-acid batteries, nickel cadmium secondary batteries, nickel hydrogen secondary batteries, lithium secondary batteries, and the like are secondary batteries which are economically and environmentally advantageous compared to disposable primary batteries.

**[0005]** Lithium secondary batteries may store a relatively large amount of energy relative to a size and weight thereof in comparison to other secondary batteries. Therefore, in the field of information communication devices in which portability and mobility are important, the lithium secondary batteries are preferred and an application range thereof is also expanding to energy storage devices for hybrid vehicles and electric vehicles.

**[0006]** Lithium secondary batteries are used by repeatedly performing a cycle including charging and discharging. When operating a certain device with a fully charged lithium secondary battery, the lithium secondary battery should have a high charge and discharge capacity to increase an operating time of the device. Therefore, research to satisfy the ever-increasing expectations (needs) of consumers for charge and discharge capacity of a lithium secondary battery is continuously required.

**[0007]** Meanwhile, even though a secondary battery has a sufficiently high charge and discharge capacity, when the charge and discharge capacity of the secondary battery is rapidly reduced due to the repetition of the charge and discharge cycle (i.e., when a capacity retention rate of the secondary battery is low or a lifetime thereof is short), consumers will need to frequently replace the secondary battery, which will result in consumer inconvenience and waste of resources.

SUMMARY OF THE INVENTION

**[0008]** The present invention is directed to an electrolytic copper foil capable of preventing problems caused by limitations and disadvantages of the related art, an electrode including the same, a secondary battery including the same, and a method of manufacturing the same.

**[0009]** The present invention is directed to an electrolytic copper foil capable of securing a secondary battery having a high capacity retention rate.

**[0010]** The present invention is directed to an electrode capable of securing a secondary battery having a high capacity retention rate.

**[0011]** The present invention is directed to a secondary battery having a high capacity retention rate.

**[0012]** The present invention is directed to a method of manufacturing an electrolytic copper foil capable of securing a secondary battery having a high capacity retention rate.

**[0013]** In addition to the above-described aspects of the present invention, other features and advantages of the present invention will be described below or will become apparent to those skilled in the art from the following description.

**[0014]** According to an aspect of the present invention, there is provided an electrolytic copper foil having a first surface and a second surface opposite the first surface, the electrolytic copper foil including a copper layer having a matte surface facing the first surface and a shiny surface facing the second surface, and a first protective layer on the matte surface of the copper layer, wherein the first surface has a peak density (PD) of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm.

**[0015]** The electrolytic copper foil may further include a second protective layer on the shiny surface of the copper

layer, wherein the second surface may have a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness ($R_z$) of 0.5 to 2.7 μm.

**[0016]** A difference between the PDs of the first and second surfaces may be 95 or less, a difference between the texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes of the first and second surfaces may be 0.53 or less, and a difference between the surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces may be 0.8μm or less.

**[0017]** Each of the first and second protective layers may include chromium (Cr).

**[0018]** The electrolytic copper foil may have a yield strength of 21 to 63 kgf/mm$^2$ and an elongation of 3% or more at room temperature.

**[0019]** According to another aspect of the present invention, there is provided a secondary battery electrode, the secondary battery electrode including an electrolytic copper foil having a first surface and a second surface opposite the first surface, and a first active material layer on the first surface of the electrolytic copper foil, wherein the electrolytic copper foil includes a copper layer including a matte surface facing the first surface and a shiny surface facing the second surface, and a first protective layer on the matte surface of the copper layer, wherein the first surface has a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm.

**[0020]** The electrolytic copper foil may further include a second protective layer on the shiny surface of the copper layer, the secondary battery electrode may further include a second active material layer on the second protective layer, and the second surface may has a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm.

**[0021]** A difference between the PDs of the first and second surfaces may be 95 or less, a difference between the texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes of the first and second surfaces may be 0.53 or less, and a difference between the surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces may be 0.8μm or less.

**[0022]** Each of the first and second active material layers may include at least one active material selected from a group consisting of carbon, a metal such as Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, or Fe, an alloy containing the metal, an oxide of the metal, and a composite of the metal and carbon.

**[0023]** Each of the first and second active material layers may include Si.

**[0024]** According to still another aspect of the present invention, there is provided a secondary battery, the secondary battery including a cathode, an anode including the secondary battery electrode, an electrolyte configured to provide an environment in which lithium ions may move between the cathode and the anode, and a separator configured to electrically insulate the cathode from the anode.

**[0025]** According to yet another aspect of the present invention, there is provided a method of manufacturing a secondary battery electrolytic copper foil, the method including forming a copper layer by applying electricity between a positive electrode plate and a rotating negative electrode drum which are disposed in an electrolytic solution containing 70 to 90 g/L of copper ions and 50 to 150 g/L of sulfuric acid to be spaced apart from each other, and forming a protective layer on the copper layer, wherein the forming of the copper layer includes performing a heat treatment on a copper wire, pickling the heat-treated copper wire, preparing the electrolytic solution by introducing the pickled copper wire into sulfuric acid, performing electroplating by applying electricity between the positive electrode plate and the rotating negative electrode drum at a current density of 40 to 80 A/dm$^2$, and performing continuous filtration at a flow rate of 31 to 45 m$^3$/hr to remove solid impurities from the electrolytic solution while the electroplating is performed, wherein, while the electroplating is performed, total carbon (TC) in the electrolytic solution is maintained at 0.25 g/L or less, a concentration of silver (Ag) therein is maintained at 0.2 g/L or less, and a concentration of iron (Fe) therein is maintained to be 0.54 g/L or less.

**[0026]** The method may further include monitoring the concentration of iron (Fe) in the electrolytic solution while the electroplating is performed, and replacing all or some of the electrolytic solution when the concentration of iron (Fe) is more than 0.54 g/L.

**[0027]** The copper wire may be heat-treated at a temperature of 600 to 900 °C for 30 to 60 minutes.

**[0028]** The electrolytic solution may further include chloride ion capable of precipitating silver (Ag) in the form of AgCl in order to prevent the concentration of silver (Ag) from exceeding 0.2 g/L by silver (Ag) being introduced into the electrolytic solution while the electroplating is performed.

**[0029]** The forming of the copper layer may further include introducing hydrogen peroxide and air into the electrolytic solution while the electroplating is performed.

**[0030]** The electrolytic solution may further include an organic additive selected from a group consisting of hydroxyethyl cellulose (HEC), organic sulfides, organic nitrides, and thiourea-based compounds.

**[0031]** The electrolytic solution may further include 1 to 10 ppm of ethylene thiourea.

**[0032]** The electrolytic solution may contain 15 to 25 ppm of chloride ion ($Cl^-$).

**[0033]** The forming of the copper layer may include polishing a surface of the rotating negative electrode drum with an abrasive brush having #800 to #1500 of a particle-size (Grit).

**[0034]** The forming of the protective layer may include immersing the copper layer in an antirust solution containing 0.5 to 1.5 g/L of Cr, and a concentration of copper (Cu) in the antirust solution may be maintained at 0.1 g/L or less.



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

**[0035]** The general description of the present invention as described above is merely intended to illustrate or explain the present invention and does not limit the scope of the present invention.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

**[0036]** The above and other objects, features and advantages of the present invention will become more apparent to those of ordinary skill in the art by describing exemplary embodiments thereof in detail with reference to the accompanying drawings, in which:

FIG. 1 is a cross-sectional view of a secondary battery electrode according to an embodiment of the present invention;
FIG. 2 illustrates a surface roughness profile obtained according to U.S. standard ASME B46.1-2009;
FIG. 3 is an X-ray diffraction (XRD) graph of an electrolytic copper foil; and
FIGS. 4A and 4B are photographs illustrating states of anodes after a charging and discharging test of secondary batteries manufactured using electrolytic copper foils of Example 2 and Comparative Example 2.

## DETAILED DESCRIPTION OF EXEMPLARY EMBODIMENTS

**[0037]** Hereinafter, embodiments of the present invention will be described in detail with reference to the accompanying drawings.

**[0038]** It should be apparent to those skilled in the art that various modifications and alterations can be made in the present invention without departing from the spirit and scope of the invention. Therefore, the present invention includes all modifications and alterations that come within the scope of the invention as defined in the appended claims and equivalents thereof.

**[0039]** A lithium secondary battery includes a cathode, an anode, an electrolyte, which provides an environment in which lithium ions may move between the cathode and the anode, and a separator, which electrically insulates the cathode from the anode to prevent electrons generated at one electrode from being inefficiently consumed by moving the electrons to the other electrode through an inside of the secondary battery.

**[0040]** FIG. 1 is a cross-sectional view of a secondary battery electrode according to an embodiment of the present invention.

**[0041]** As illustrated in FIG. 1, a secondary battery electrode 100 according to an embodiment of the present invention includes an electrolytic copper foil 110 having a first surface S1 and a second surface S2 opposite the first surface S1, a first active material layer 120a on the first surface S1, and a second active material layer 120b on the second surface S2. In FIG. 1, an example in which the active material layers 120a and 120b are illustrated as being formed on both the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110, respectively, but the present invention is not limited thereto, and the secondary battery electrode 100 of the present invention may include only one of the first and second active material layers 120a and 120b as an active material layer.

**[0042]** Generally, in a lithium secondary battery, an aluminum foil is used as a positive electrode current collector coupled to a positive electrode active material, and an electrolytic copper foil is used as a negative electrode current collector coupled to a negative electrode active material.

**[0043]** According to an embodiment of the present invention, the secondary battery electrode 100 is used as an anode of a lithium secondary battery, the electrolytic copper foil 110 functions as a negative electrode current collector, and each of the first and second active material layers 120a and 120b includes a negative electrode active material.

**[0044]** As illustrated in FIG. 1, the electrolytic copper foil 110 of the present invention, which functions as a negative electrode current collector of a secondary battery, includes a copper layer 111 having a matte surface MS and a shiny surface SS, a first protective layer 112a on the matte surface MS of the copper layer 111, and a second protective layer 112b on the shiny surface SS of the copper layer 111.

**[0045]** The matte surface MS is a surface of the copper layer 111 facing the first surface S1 of the electrolytic copper foil 110, and the shiny surface SS is a surface of the copper layer 111 facing the second surface S2 of the electrolytic copper foil 110.

**[0046]** The copper layer 111 of the present invention may be formed on a rotating negative electrode drum by electroplating being performed. The shiny surface SS thereof refers to a surface that comes into contact with the rotating negative electrode drum in an electroplating process, and the matte surface MS refers to a surface opposite the shiny surface SS.

**[0047]** Generally, the shiny surface SS has a lower surface roughness (Rz) than the matte surface MS, but the present invention is not limited thereto, and the surface roughness (Rz) of the shiny surface SS may be higher than or equal to that of the matte surface MS.

**[0048]** The first and second protective layers 112a and 112b may be formed to prevent corrosion of the copper layer 111 and improve heat resistance thereof, and may include chromium (Cr).



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

**[0049]** In FIG. 1, an example in which the protective layers 112a and 112b are formed on both the matte surface MS and the shiny surface SS of the copper layer 111 is illustrated, but the present invention is not limited thereto, and the electrolytic copper foil 110 of the present invention may include only one of the first and second protective layers 112a and 112b as a protective layer.

**[0050]** The secondary battery electrolytic copper foil 110 of the present invention may have a yield strength of 21 to 63 kgf/mm$^2$ at room temperature (25 ± 15 °C). The yield strength is measured using a universal testing machine (UTM), wherein a width of a sample is 12.7 mm, a distance between grips is 50 mm, and a measurement speed is 50 mm/min.

**[0051]** When the yield strength of the electrolytic copper foil 110 is less than 21 kgf/mm$^2$, there is a risk of wrinkling due to a force applied in a process of manufacturing the electrode 100 and the secondary battery. On the other hand, when the yield strength of the electrolytic copper foil 110 is more than 63 kgf/mm$^2$, workability of the process of manufacturing the secondary battery is degraded.

**[0052]** The secondary battery electrolytic copper foil 110 of the present invention may have an elongation of 3% or more at room temperature (25 ± 15 °C). When the elongation of the electrolytic copper foil 110 is less than 3%, the electrolytic copper foil 110 may not be stretched responding to the force applied in the process of manufacturing the electrode 100 and the secondary battery, and a risk of tearing the electrolytic copper foil 110 is increased.

**[0053]** The electrolytic copper foil 110 of the present invention may have a thickness of 3 to 20 μm.

**[0054]** Each of the first and second active material layers 120a and 120b includes at least one active material selected from the group consisting of carbon, a metal such as Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, or Fe, an alloy containing the metal, an oxide of the metal, and a composite of the metal and carbon as a negative electrode active material.

**[0055]** In order to increase charge and discharge capacity of the secondary battery, the active material layers 120a and 120b may be formed of a mixture containing a predetermined amount of Si.

**[0056]** Meanwhile, as charging and discharging of the secondary battery is repeated, contraction and expansion of the active material layers 120a and 120b occur alternately. This causes separation of the active material layers 120a and 120b from the electrolytic copper foil 110, thereby reducing a charge and discharge efficiency of the secondary battery. Therefore, in order for the secondary battery to have a capacity retention rate and a lifetime of a certain level or more (i.e., in order to suppress deterioration of the charge and discharge efficiency of the secondary battery), the electrolytic copper foil 110 should have an excellent coating property with respect to the active material so that an adhesion strength between the electrolytic copper foil 110 and the active material layers 120a and 120b should be high.

**[0057]** Generally, it is known that the adhesion strength between the electrolytic copper foil 110 and the active material layers 120a and 120b may be improved by controlling the surface roughness (Rz) of the electrolytic copper foil 110. However, actually, the electrolytic copper foil 110 whose surface roughness (Rz) is appropriately adjusted (e.g., adjusted to 2 μm or less) does not necessarily satisfy an adhesion force between the electrolytic copper foil 110 and the active material layers 120a and 120b required in a specification. Therefore, a capacity retention rate of 80% or more of the secondary battery (after charging and discharging 500 times), which is required in the industry, may not be secured.

**[0058]** Specifically, it is known that, when the active material layers 120a and 120b include Si to increase the capacity of the secondary battery, a relationship between the surface roughness (Rz) of the electrolytic copper foil 110 and the capacity retention rate of the secondary battery is low.

**[0059]** According to the present invention, it is discovered by the inventors that, when securing an adhesive force between the electrolytic copper foil 110 and the active material layers 120a and 120b which is large enough to ensure a capacity retention rate of 80% or more of the secondary battery, a peak density (PD) and a texture coefficient of a (220) plane are important factors in addition to the surface roughness (Rz) of the surface of the electrolytic copper foil 110.

**[0060]** Hereinafter, the PD which is one important factor will be described in detail with reference to FIG. 2.

**[0061]** In the present invention, the "PD" may be obtained by measuring PDs of any three points on the surface of the electrolytic copper foil 110 and calculating an average value of measured values of the PDs. The PD of each of the points is the number of effective peaks P1, P2, P3, and P4 which rise above a 0.5 μm upper criteria line C1 per 4 mm unit sample length in a surface roughness profile obtained according to U.S. standard ASME B46.1-2009. In this case, at least one valley deeper than a -0.5 μm lower criteria line C2 exists between adjacent effective peaks among the effective peaks. When there is no valley deeper than the -0.5 μm lower criteria line C2 between adjacent peaks which rise above the upper criteria line C1, all of the adjacent peaks may not be "effective peaks" used for measuring the PDs, and relatively lower peaks among the peaks are ignored when obtaining the number of "effective peaks."

**[0062]** According to the present invention, a PD of at least one of the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110, for example, the PD of the first surface S1 ranges from 3 to 110.

**[0063]** When the PD is less than 3, an active specific surface area of the electrolytic copper foil 110 which may come into contact with the negative electrode active material is too small to ensure sufficient adhesion between the electrolytic copper foil 110 and the first active material layer 120a. On the other hand, when the PD is more than 110, coating uniformity of the negative electrode active material is degraded due to too many surface irregularities, and thus adhesion between the electrolytic copper foil 110 and the first active material layer 120a is significantly degraded.

**[0064]** According to an embodiment of the present invention, all of the first and second surfaces S1 and S2 of the



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

electrolytic copper foil 110 may have a PD of 3 to 110, and a difference between the PDs of the first and second surfaces S1 and S2 may be 95 or less. When the difference between the PDs of the first and second surfaces S1 and S2 is more than 95, there is a risk that the capacity retention rate of the secondary battery is degraded due to a difference between structures of the first and second surfaces S1 and S2.

**[0065]** In the present invention, the texture coefficient of the (220) plane of the electrolytic copper foil 110 is measured and calculated as follows.

**[0066]** First, an X-ray diffraction (XRD) graph having peaks corresponding to n crystal planes [e.g., an XRD graph having peaks corresponding to (111), (200), (220), and (311) planes illustrated in FIG. 3] is obtained by performing an XRD [Target: Copper K alpha 1, 2θ interval: 0.01°, and 2θ scan speed: 3°/min] with a diffraction angle (2θ) range of 30° to 95°, and an XRD diffraction intensity [I(hkl)] of each of crystal planes (hkl) is obtained from the XRD graph. Also, an XRD diffraction intensity [$I_0$(hkl)] of each of n crystal planes of a standard copper powder specified by Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) is obtained. Next, an arithmetic mean value of I(hkl)/$I_0$(hkl) of the n crystal planes is obtained, and a texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of the electrolytic copper foil 110 is then calculated by dividing I(220)/$I_0$(220) of the (220) plane by the arithmetic average value. That is, the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane is calculated based on the following Equation 1.

[Equation 1]

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

**[0067]** According to the present invention, the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of at least one of the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110, for example, the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of the first surface S1 is 1.32 or less.

**[0068]** This means that, as the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane is increased, the electrolytic copper foil 110 has a more dense crystal structure. That is, when the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane is more than 1.32, the crystal structure of the electrolytic copper foil 110 is too dense and an active site which may stably come into contact with the negative electrode active material is insufficient. As a result, a sufficient adhesive force may not be secured between the electrolytic copper foil 110 and the negative electrode active material. When the secondary battery is charged and discharged, the electrolytic copper foil 110 does not expand or contract corresponding to the first active material layer 120a, and thus a risk of separating the first active material layer 120a from the electrolytic copper foil 110 is increased.

**[0069]** According to an embodiment of the present invention, all of the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110 may have the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of 1.32 or less, and a difference between texture coefficients [TC(220)] of (220) planes of the first and second surfaces S1 and S2 may be 0.53 or less. When the difference between the texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes is more than 0.53, there is a risk that the capacity retention rate of the secondary battery is degraded due to a difference between crystal structures of the first and second surfaces S 1 and S2.

**[0070]** In the present invention, the surface roughness (Rz) of the electrolytic copper foil 110 is measured according to Japanese Industrial Standards (JIS) B 0601-1994.

**[0071]** According to the present invention, the surface roughness (Rz) of at least one of the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110, for example, the surface roughness (Rz) of the first surface S1 ranges from 0.5 to 2.7 μm.

**[0072]** When the surface roughness (Rz) is less than 0.5 μm, the active specific surface area of the electrolytic copper foil 110 which may come into contact with the negative electrode active material is too small to ensure sufficient adhesion between the electrolytic copper foil 110 and the first active material layer 120a. On the other hand, when the surface roughness (Rz) is more than 2.7 μm, coating uniformity of the negative electrode active material is degraded due to an excessively uneven surface of the electrolytic copper foil 110, and thus the adhesion between the electrolytic copper foil 110 and the first active material layer 120a is significantly degraded.

**[0073]** According to an embodiment of the present invention, all of the first and second surfaces S1 and S2 of the electrolytic copper foil 110 may have a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm, and a difference between the surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces S1 and S2 may be 0.8 μm or less. When the difference between the surface roughnesses (Rz) is more than 0.8 μm, there is a risk that the capacity retention rate of the secondary battery



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

is degraded due to a difference between surface structures of the first and second surfaces S 1 and S2.

**[0074]** Hereinafter, a method of manufacturing an electrolytic copper foil 110 according to an embodiment of the present invention will be described in detail.

**[0075]** First, the copper layer 111 is formed by applying electricity between a positive electrode plate and a rotating negative electrode drum, which are disposed in an electrolytic solution containing 70 to 90 g/L of copper ions and 50 to 150 g/L of sulfuric acid to be spaced apart from each other. According to an embodiment of the present invention, the copper layer 111 is formed on the rotating negative electrode drum by performing electroplating at a current density of 40 to 80 A/dm$^2$.

**[0076]** According to the present invention, when the copper layer 111 is formed, the electrolytic solution is maintained so that total carbon (TC) in the electrolytic solution is maintained at 0.25 g/L or less. The TC may include total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) and may be analyzed through a TC measurement facility.

**[0077]** In order to maintain the TC of the electrolytic solution at 0.25 g/L or less, a high-purity copper wire is heat-treated to burn organic matter, the heat-treated copper wire is pickled, and the pickled copper wire is introduced into sulfuric acid to prepare an electrolytic solution having little or no impurities. The copper wire may be heat-treated at a temperature of 600 to 900 °C for 30 to 60 minutes.

**[0078]** Meanwhile, the method of the present invention may further include performing continuous (or circulating) filtration at a flow rate of 31 to 45 m$^3$/hr to remove solid impurities from the electrolytic solution while the electroplating is performed. When the flow rate is less than 31 m$^3$/hr, a flow velocity is lowered, overvoltage is increased, and the copper layer 111 is not uniformly formed. On the other hand, when the flow rate is more than 45 m$^3$/hr, a filter is damaged and foreign matter is introduced into the electrolytic solution.

**[0079]** Optionally, the TC may be lowered by decomposing organic matter in the electrolytic solution through an ozone treatment.

**[0080]** Optionally, cleanliness of the electrolytic solution may be improved by introducing hydrogen peroxide and air into the electrolytic solution while the electroplating is performed.

**[0081]** According to an embodiment of the present invention, a concentration of silver (Ag) in the electrolytic solution is maintained at 0.2 g/L or less when the copper layer 111 is formed (i.e., when the electroplating is performed). In order to prevent the concentration of silver (Ag) from exceeding 0.2 g/L by silver (Ag) being introduced into the electrolytic solution when the electroplating is performed, the electrolytic solution may contain a small amount of chloride ions ($Cl^-$) capable of precipitating silver (Ag) in the form of AgCl. For example, the electrolytic solution may contain 15 to 25 ppm of chloride ions ($Cl^-$).

**[0082]** The PD and the surface roughness (Rz) of the first surface S1 of the electrolytic copper foil 110 may be respectively controlled to be 3 to 110 and 0.5 to 2.7 μm by managing each of the TC and the concentration of silver (Ag) in the above ranges and applying a current density of 40 to 80 A/dm$^2$.

**[0083]** Also, a concentration of iron (Fe) in the electrolytic solution should be maintained to be 0.54 g/L or less so that the electrolytic copper foil 110 has the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of 1.32 or less. Therefore, according to the present invention, the concentration of iron (Fe) in the electrolytic solution is continuously monitored while the electroplating is performed. When the concentration of iron (Fe) is more than 0.54 g/L, all or some (e.g., 10 to 20 wt%) of the electrolytic solution is replaced by a new electrolytic solution.

**[0084]** Optionally, the electrolytic solution may further include an organic additive selected from the group consisting of hydroxyethyl cellulose (HEC), organic sulfides, organic nitrides, and thiourea-based compounds.

**[0085]** Also, the electrolytic solution may further include 1 to 10 ppm of ethylene thiourea. More specifically, the electrolytic solution may further include 1 to 5 ppm of ethylene thiourea.

**[0086]** Next, the first and second protective layers 112a and 112b are formed on the copper layer 111 by immersing the copper layer 111 manufactured as described above in an antirust solution containing 0.5 to 1.5 g/L of Cr (e.g., at room temperature for 2 to 20 seconds) and drying the copper layer 111.

**[0087]** The antirust solution may further include at least one of a silane compound and a nitrogen compound. For example, the antirust solution may include 0.5 to 1.5 g/L of Cr and 0.5 to 1.5 g/L of a silane compound.

**[0088]** Meanwhile, the PD and the surface roughness (Rz) of the second surface S2 of the electrolytic copper foil 110 may be controlled to be 3 to 110 and 0.5 to 2.7 μm, respectively, by adjusting a degree of polishing of a surface (e.g., a surface on which copper is precipitated by performing electroplating) of the rotating negative electrode drum.

**[0089]** According to an embodiment of the present invention, the surface of the rotating negative electrode drum is polished with an abrasive brush having a particle-size (Grit) of #800 to #1500.

**[0090]** The secondary battery electrode (i.e., an anode) of the present invention may be manufactured by coating the electrolytic copper foil 110 of the present invention manufactured as described above with the negative electrode active material.

**[0091]** The negative electrode active material may be selected from the group consisting of carbon, a metal such as Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, or Fe, an alloy containing the metal, an oxide of the metal, and a complex of the metal and carbon.



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

**[0092]** For example, 1 to 3 parts by weight of styrene butadiene rubber (SBR) and 1 to 3 parts by weight of carboxymethyl cellulose (CMC) are mixed in 100 parts by weight of carbon for the negative electrode active material, and a slurry is then prepared using distilled water as a solvent. Next, the electrolytic copper foil 110 is coated with the slurry to have a thickness of 20 to 100 μm using a doctor blade and is pressed at a temperature of 110 to 130°C under a pressure of 0.5 to 1.5 ton/cm$^2$.

**[0093]** The lithium secondary battery may be manufactured using a conventional cathode, an electrolyte, and a separator together with the secondary battery electrode (or the anode) of the present invention manufactured as described above.

**[0094]** Hereinafter, the present invention will be described in detail with reference to examples and comparative examples. However, the following examples are only examples to help understanding of the present invention, and the scope of the present invention is not limited to these examples.

Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 9

**[0095]** A copper layer was formed by applying electricity between a positive electrode plate and a rotating negative electrode drum, which were disposed in an electrolytic solution to be spaced apart from each other. The electrolytic solution contained 75 g/L of copper ions, 100 g/L of sulfuric acid, 8 ppm of bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS), 20 ppm of chloride ions ($Cl^-$), and 2 ppm of ethylene thiourea, and was maintained at a temperature of 55 °C. While electroplating was performed, continuous filtration for removing solid impurities from the electrolytic solution was performed at a flow rate of 37 m$^3$/hr. A current density applied for electroplating, TC in the electrolytic solution, a concentration of Ag in the electrolytic solution, and a concentration of Fe in the electrolytic solution are illustrated in Table 1. The copper layer formed by the electroplating being performed was immersed in an antirust solution and then dried to prepare the electrolytic copper foil.

[Table 1]

| | Current Density (A/dm$^2$) | Total Carbon (TC) in Electrolytic Solution (g/L) | Concentration of Ag in Electrolytic Solution (g/L) | Concentration of Fe in Electrolytic Solution (g/L) |
|---|---|---|---|---|
| Example 1 | 42 | 0.04 | 0.03 | 0.08 |
| Example 2 | 78 | 0.04 | 0.19 | 0.08 |
| Example 3 | 60 | 0.24 | 0.19 | 0.08 |
| Example 4 | 60 | 0.06 | 0.19 | 0.51 |
| Comparative Example 1 | 85 | 0.04 | 0.19 | 0.24 |
| Comparative Example 2 | 35 | 0.04 | 0.03 | 0.08 |
| Comparative Example 3 | 60 | 0.29 | 0.18 | 0.07 |
| Comparative Example 4 | 60 | 0.05 | 0.22 | 0.24 |
| Comparative Example 5 | 60 | 0.04 | 0.18 | 0.57 |
| Comparative Example 6 | 60 | 0.28 | 0.22 | 0.27 |
| Comparative Example 7 | 25 | 0.28 | 0.11 | 0.27 |
| Comparative Example 8 | 25 | 0.08 | 0.11 | 0.58 |
| Comparative Example 9 | 25 | 0.28 | 0.25 | 0.58 |

**[0096]** A PD, a texture coefficient of a (220) plane, and a surface roughness (Rz) of each of first surfaces (e.g., surfaces of electrolytic copper foils facing matte surfaces of copper layers) and each of second surfaces opposite the first surfaces of electrolytic copper foils in Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 9 manufactured as described above were obtained, adhesions between the surfaces and active material layers were obtained, capacity retention rates of secondary batteries including anodes made of the electrolytic copper foils in Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 9 were obtained, and results thereof were illustrated in Table 2.

*** PD (Peak Density; ea)**

**[0097]** The PDs of the first and second surfaces of the electrolytic copper foils were measured using a Mahrsurf M300 illuminometer manufactured by Mahr.

**[0098]** As described above, the PD is an average value of PDs of any three points, and the PD of each of the points is the number of effective peaks which rise above a 0.5 μm upper criteria line per 4 mm unit sample length in a surface roughness profile obtained according to U.S. standard ASME B46.1-2009. When there is no valley deeper than a -0.5 μm lower criteria line between adjacent peaks which rise above the upper criteria line, relatively lower peak(s) among the peaks were ignored when obtaining the number of "effective peaks."

*** Texture Coefficient [TC(220)] of (220) plane**

**[0099]** An XRD graph having peaks corresponding to n crystal planes was obtained by performing XRD [(i) Target: Copper K alpha 1, (ii) 2θ interval: 0.01°, and (iii) 2θ scan speed: 3°/min] with a diffraction angle (2θ) range of 30° to 95°, and an XRD diffraction intensity [I(hkl)] of each of crystal planes (hkl) was obtained from the XRD graph. Also, an XRD diffraction intensity [$I_0$(hkl)] of each of the n crystal planes of a standard copper powder specified by JCPDS was obtained. Next, an arithmetic mean value of I(hkl)/$I_0$(hkl) of the n crystal planes was obtained, and the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of the electrolytic copper foil 110 was then calculated by dividing I(220)/$I_0$(220) of the (220) plane by the arithmetic average value. That is, the texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane was calculated based on the following Equation 1.

[Equation 1]

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

*** Surface Roughness (Rz) (μm)**

**[0100]** The surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces of the electrolytic copper foils [a measured length: 4 mm (excluding cut off section)] were measured using a Mahrsurf M300 illuminometer manufactured by Mahr according to JIS B 0601-1994.

*** Capacity Retention Rate (%) of Secondary Battery**

**[0101]** First, anodes were prepared with the electrolytic copper foils in Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 9. Specifically, 2 parts by weight of SBR and 2 parts by weight of CMC were mixed in 100 parts by weight of carbon commercially available as a negative electrode active material. Next, a slurry was prepared by adding distilled water serving as a solvent to the mixture. The surface of the electrolytic copper foil was coated with the slurry to have a thickness of about 80 μm using a doctor blade and dried at a temperature of 120 °C, and the anodes were then prepared by a roll pressing process being performed thereon.

**[0102]** Lithium manganese oxide ($Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$) and lithium manganese oxide (o-$LiMnO_2$) having an orthorhombic crystal structure were mixed at a weight ratio of 90:10 to prepare a positive electrode active material. The positive electrode active material, carbon black, and polyvinylidene fluoride (PVDF) were mixed with N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as an organic solvent at a weight ratio of 85:10:5 to prepare a slurry. Both surfaces of an aluminum foil having a thickness of 20 μm were coated with the slurry and dried to prepare a cathode.

**[0103]** Also, a basic electrolytic solution was obtained by dissolving 1 M of $LiPF_6$ as a solute in a non-aqueous organic



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

solvent in which ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) were mixed at a weight ratio of 1: 2. An electrolytic solution for a secondary battery was prepared by mixing 99.5 wt% of the basic electrolytic solution and 0.5 wt% of succinic anhydride.

**[0104]** A secondary battery was prepared using the anode, the cathode, and the electrolytic solution, which were prepared as described above.

**[0105]** Next, with respect to the secondary battery manufactured as described above, a capacity per g of a cathode was measured with a charge operating voltage of 4.3 V and a discharge operating voltage of 3.4 V, a charging and discharging experiment was performed 500 times at a temperature of 50 ° C at a charge and discharge rate of 0.5 C in order to evaluate a high-temperature lifetime, and a capacity retention rate of the secondary battery was calculated according to the following Equation 2 (for reference, a capacity retention rate of the secondary battery required in the industry is 80% or more).

[Equation 2]

**[0106]** Capacity retention rate (%) = (500th discharge capacity/first discharge capacity) x 100



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

[Table 2]

| | PD (ea) | | | TC (220) | | | Rz(μm) | | | Capacity Retention Rate (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | First Surface | Second Surface | Difference | First Surface | Second Surface | Difference | First Surface | Second Surface | Difference | |
| Example 1 | 4 | 17 | 13 | 0.53 | 0.73 | 0.20 | 1.13 | 1.58 | 0.45 | 89 |
| Example 2 | 105 | 18 | 87 | 0.48 | 0.79 | 0.31 | 0.65 | 1.40 | 0.75 | 92 |
| Example 3 | 107 | 15 | 92 | 0.52 | 0.79 | 0.27 | 2.52 | 1.88 | 0.64 | 85 |
| Example 4 | 108 | 15 | 93 | 1.25 | 0.83 | 0.42 | 0.53 | 1.32 | 0.79 | 83 |
| Comparative Example 1 | 115 | 23 | 92 | 0.89 | 0.79 | 0.10 | 1.53 | 1.87 | 0.34 | 75 |
| Comparative Example 2 | 2 | 15 | 13 | 0.97 | 0.79 | 0.18 | 1.18 | 1.42 | 0.24 | 69 |
| Comparative Example 3 | 102 | 21 | 81 | 0.97 | 0.79 | 0.18 | 2.79 | 1.76 | 1.03 | 69 |
| Comparative Example 4 | 115 | 23 | 92 | 0.88 | 0.82 | 0.06 | 0.63 | 1.46 | 0.83 | 72 |
| Comparative Example 5 | 103 | 22 | 81 | 1.35 | 0.83 | 0.52 | 0.67 | 1.42 | 0.75 | 78 |
| Comparative Example 6 | 117 | 19 | 98 | 0.88 | 0.82 | 0.06 | 2.49 | 1.83 | 0.66 | 75 |
| Comparative Example 7 | 57 | 17 | 40 | 0.88 | 0.79 | 0.09 | 2.81 | 1.79 | 0.84 | 73 |
| Comparative Example 8 | 57 | 22 | 35 | 1.33 | 0.77 | 0.54 | 2.13 | 1.79 | 0.34 | 78 |
| Comparative Example 9 | 117 | 21 | 96 | 1.31 | 0.75 | 0.56 | 2.67 | 1.63 | 1.04 | 63 |



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

**[0107]** Referring to the above Table 2, it may be seen that the capacity retention rate of the secondary battery manufactured using the following electrolytic copper foils does not satisfy 80% or more required in the industry.

(1) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 1, 4, 6, and 9) of which a PD of a first surface is more than 110 or an electrolytic copper foil (in Comparative Example 2) of which a PD of a first surface is less than 3.
(2) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 6 and 9) of which a difference between PDs of first and second surfaces is more than 95.
(3) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 5 and 8) of which a texture coefficient [TC(220)] of the (220) plane of a first surface is more than 1.32.
(4) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 8 and 9) of which a difference between texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes of first and second surfaces is more than 0.53.
(5) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 3 and 7) of which a surface roughness (Rz) of a first surface is more than 2.7 μm.
(6) Electrolytic copper foils (in Comparative Examples 3, 4, 7, and 9) of which a difference between surface roughnesses (Rz) of first and second surfaces is more than 0.8 μm.

**[0108]** FIGS. 4A and 4B are photographs illustrating states of anodes after charging and discharging tests of secondary batteries manufactured using the electrolytic copper foils of Example 2 and Comparative Example 2.

**[0109]** As illustrated in FIG. 4A, in the anode manufactured by the electrolytic copper foil of Example 2, the copper layer and the active material layer were firmly adhered even after 500 charging and discharging tests. On the other hand, as illustrated in FIG. 4B, in the anode manufactured by the electrolytic copper foil in Comparative Example 2, it may be seen that a significant area of a portion of the active material layer was separated from the copper layer after 500 charging and discharging tests.

**[0110]** According to the present invention, despite repetition of a charging and discharging cycle, a long-life secondary battery capable of maintaining a high charge and discharge capacity for a long time can be manufactured. Therefore, inconvenience of consumers of electronic products and resource waste due to the frequent replacement of secondary batteries can be minimized.

## Claims

1. A secondary battery electrolytic copper foil, which includes a first surface and a second surface opposite the first surface, the electrolytic copper foil comprising:

   a copper layer including a matte surface facing the first surface and a shiny surface facing the second surface; and
   a first protective layer on the matte surface of the copper layer,
   wherein the first surface has a peak density (PD) of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness ($R_z$) of 0.5 to 2.7 μm.

2. The electrolytic copper foil of claim 1, further comprising a second protective layer on the shiny surface of the copper layer,
   wherein the second surface has a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness ($R_z$) of 0.5 to 2.7 μm
   wherein preferably:

   a difference between the PDs of the first and second surfaces is 95 or less;
   a difference between the texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes of the first and second surfaces is 0.53 or less; and,
   a difference between the surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces is 0.8μm or less.

3. The electrolytic copper foil of claim 2, wherein each of the first and second protective layers includes chromium (Cr).

4. The electrolytic copper foil of claim 1, wherein the electrolytic copper foil has a yield strength of 21 to 63 kgf/mm$^2$ and an elongation of 3% or more at room temperature.

5. A secondary battery electrode comprising:

   an electrolytic copper foil including a first surface and a second surface opposite the first surface; and



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

a first active material layer on the first surface of the electrolytic copper foil,
wherein the electrolytic copper foil includes:

a copper layer including a matte surface facing the first surface and a shiny surface facing the second surface; and
a first protective layer on the matte surface of the copper layer, wherein
the first surface has a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm.

**6.** The secondary battery electrode of claim 5, wherein:

the electrolytic copper foil further includes a second protective layer on the shiny surface of the copper layer;
the secondary battery electrode further includes a second active material layer on the second protective layer;
the second surface has a PD of 3 to 110, a texture coefficient [TC(220)] of a (220) plane of 1.32 or less, and a surface roughness (Rz) of 0.5 to 2.7 μm, and wherein preferably:

a difference between the PDs of the first and second surfaces is 95 or less;
a difference between the texture coefficients [TC(220)] of the (220) planes of the first and second surfaces is 0.53 or less; and
a difference between the surface roughnesses (Rz) of the first and second surfaces is 0.8μm or less.

**7.** The secondary battery electrode of claim 6, wherein each of the first and second active material layers comprises at least one active material selected from a group consisting of carbon, a metal such as Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, or Fe, an alloy containing the metal, an oxide of the metal, and a composite of the metal and carbon, wherein preferably each of the first and second active material layers comprises Si.

**8.** A secondary battery comprising:

a cathode;
an anode including the secondary battery electrode according to any one of claims 5 to 7;
an electrolyte configured to provide an environment in which lithium ions may move between the cathode and the anode; and
a separator configured to electrically insulate the cathode from the anode.

**9.** A method of manufacturing a secondary battery electrolytic copper foil, the method comprising:

forming a copper layer by applying electricity between a positive electrode plate and a rotating negative electrode drum which are disposed in an electrolytic solution containing 70 to 90 g/L of copper ions and 50 to 150 g/L of sulfuric acid to be spaced apart from each other; and
forming a protective layer on the copper layer,
wherein the forming of the copper layer includes:

performing a heat treatment on a copper wire;
pickling the heat-treated copper wire;
preparing the electrolytic solution by introducing the pickled copper wire into sulfuric acid;
performing electroplating by applying electricity between the positive electrode plate and the rotating negative electrode drum at a current density of 40 to 80 A/dm$^2$; and
performing continuous filtration at a flow rate of 31 to 45 m$^3$/hr to remove solid impurities from the electrolytic solution while the electroplating is performed,
wherein, while the electroplating is performed, total carbon (TC) in the electrolytic solution is maintained at 0.25 g/L or less, a concentration of silver (Ag) therein is maintained at 0.2 g/L or less, and a concentration of iron (Fe) therein is maintained to be 0.54 g/L or less.

**10.** The method of claim 9, further comprising:

monitoring the concentration of iron (Fe) in the electrolytic solution while the electroplating is performed;
replacing all or some of the electrolytic solution when the concentration of iron (Fe) is more than 0.54 g/L; and
preferably



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

the copper wire is heat-treated at a temperature of 600 to 900 °C for 30 to 60 minutes.

**11.** The method of claim 9, wherein the electrolytic solution further includes chloride ion capable of precipitating silver (Ag) in the form of AgCl in order to prevent the concentration of silver (Ag) from exceeding 0.2 g/L by silver (Ag) being introduced into the electrolytic solution while the electroplating is performed.

**12.** The method of claim 9, wherein the forming of the copper layer further includes introducing hydrogen peroxide and air into the electrolytic solution while the electroplating is performed.

**13.** The method of claim 9, wherein the electrolytic solution further includes an organic additive selected from a group consisting of hydroxyethyl cellulose (HEC), organic sulfides, organic nitrides, and thiourea-based compounds and preferably further includes 1 to 10 ppm of ethylene thiourea.

**14.** The method of claim 9, wherein the forming of the copper layer includes polishing a surface of the rotating negative electrode drum with an abrasive brush having #800 to #1500 of a particle-size (Grit).

**15.** The method of claim 9, wherein:

the forming of the protective layer includes immersing the copper layer in an antirust solution containing 0.5 to 1.5 g/L of Cr; and
a concentration of copper (Cu) in the antirust solution is maintained at 0.1 g/L or less.



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

FIG. 1

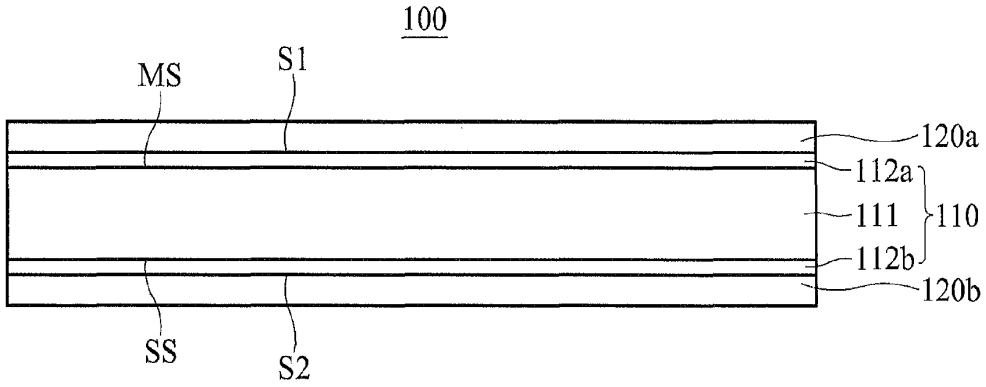
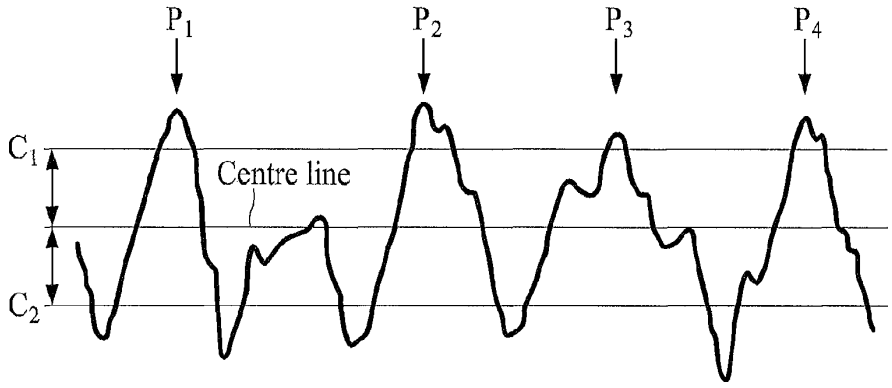



FIG. 2






BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

FIG. 3

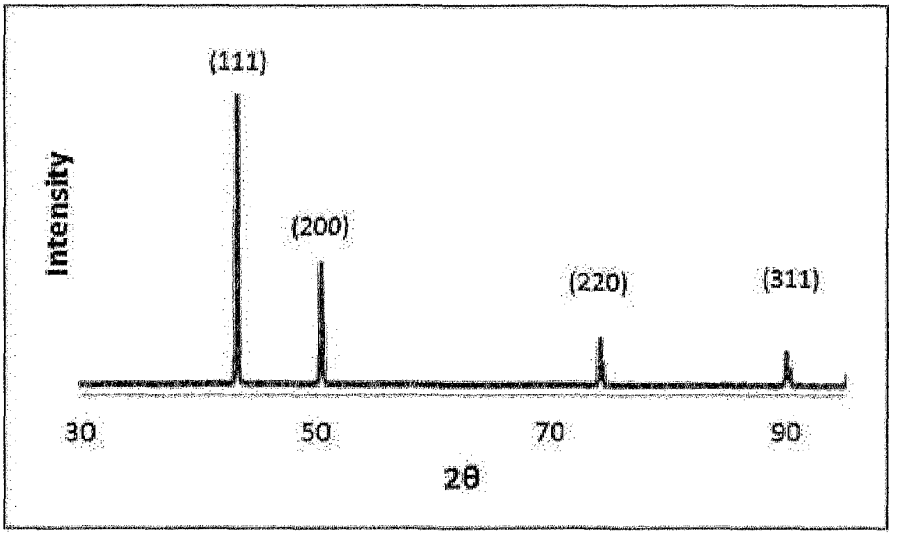
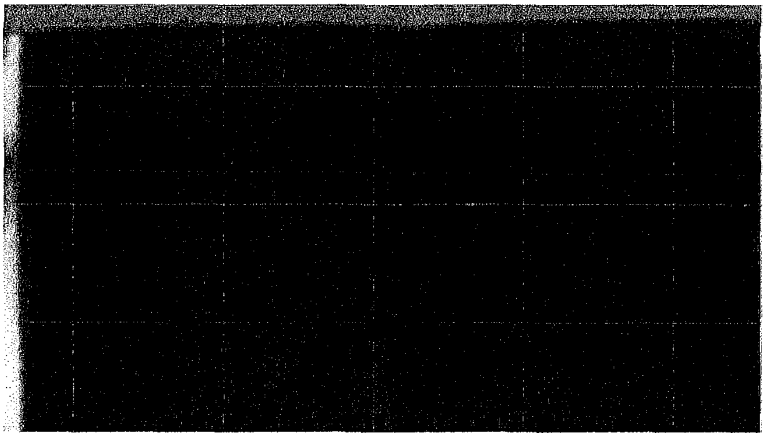


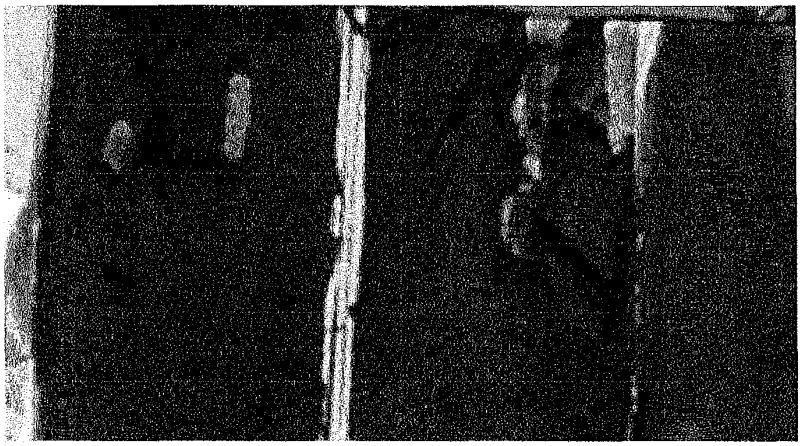

FIG. 4A





BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

FIG. 4B





BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 17 18 7500

## DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC) |
|---|---|---|---|
| X | WO 2014/002996 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD [JP]) 3 January 2014 (2014-01-03)<br>* abstract *<br>* examples; table 2 *<br>----- | 1-15 | INV.<br>H01M4/04<br>C25D3/38<br>C23C18/54<br>H01M4/38 |
| X | US 2014/017564 A1 (SUZUKI AKITOSHI [JP] ET AL) 16 January 2014 (2014-01-16)<br>* paragraphs [0035], [0036], [0041], [0043], [0046], [0058] - [0061], [0106] - [0108], [0116] - [0119], [0132], [0134] *<br>* claims 1,2,6,7,10; examples *<br>----- | 1-15 | H01M10/0525 |
| X | US 2014/170489 A1 (MATSUSHIMA HIDEAKI [JP] ET AL) 19 June 2014 (2014-06-19)<br>* claim 1; examples *<br>----- | 1-15 | |

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)

H01M
C23C
C25D

The present search report has been drawn up for all claims

| Place of search | Date of completion of the search | Examiner |
|---|---|---|
| Munich | 27 October 2017 | Duval, Monica |

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

## ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 17 18 7500

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27-10-2017

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 2014002996 A1 | 03-01-2014 | CN 104583461 A | 29-04-2015 |
| | | JP 5718476 B2 | 13-05-2015 |
| | | JP WO2014002996 A1 | 02-06-2016 |
| | | KR 20150034743 A | 03-04-2015 |
| | | TW 201404942 A | 01-02-2014 |
| | | US 2016013493 A1 | 14-01-2016 |
| | | WO 2014002996 A1 | 03-01-2014 |
| US 2014017564 A1 | 16-01-2014 | CN 103314474 A | 18-09-2013 |
| | | EP 2654111 A1 | 23-10-2013 |
| | | JP 5276158 B2 | 28-08-2013 |
| | | JP 2012151106 A | 09-08-2012 |
| | | KR 20140003511 A | 09-01-2014 |
| | | TW 201301641 A | 01-01-2013 |
| | | US 2014017564 A1 | 16-01-2014 |
| | | WO 2012091060 A1 | 05-07-2012 |
| US 2014170489 A1 | 19-06-2014 | CN 103688394 A | 26-03-2014 |
| | | JP WO2013018898 A1 | 05-03-2015 |
| | | KR 20140051278 A | 30-04-2014 |
| | | TW 201312839 A | 16-03-2013 |
| | | US 2014170489 A1 | 19-06-2014 |
| | | WO 2013018898 A1 | 07-02-2013 |

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82



BNSDOCID: <EP_____3288101A1_I_>

## REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

*This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.*

### Patent documents cited in the description


- KR 20160106695 **[0001]**

Espacenet

## Bibliographic data: KR101733408 (B1) — 2017-05-10

# Electrolytic Copper Foil for secondary battery and manufacturing method thereof

**Inventor(s):** LEE SUN HYOUNG [KR]; JO TAE JIN [KR]; PARK SEUL KI [KR]; SONG KI DEOK [KR] ± (이선형, ; 조태진, ; 박슬기, ; 송기덕)

**Applicant(s):** ILJIN MAT CO LTD [KR] ± (일진머티리얼즈 주식회사)

**Classification:** - international: *C25D1/04; H01M4/04; H01M4/66*
- cooperative: **C22C9/00 (EP)**; **C25D1/04 (EP, KR, US)**; **C25D17/12 (US)**; **C25D3/38 (EP)**; **H01M4/0404 (EP, KR)**; **H01M4/661 (EP, KR, US)**; Y02E60/10 (EP, KR); Y02P70/50 (KR)

**Application number:** KR20160150350 20161111 Global Dossier

**Priority number (s):** KR20160150350 20161111

**Also published as:** CN109923712 (A) EP3540833 (A1) EP3540833 (A4) JP2019536209 (A) TW201817887 (A) more

### Abstract of KR101733408 (B1)

The present invention relates to an electrolytic copper foil for a secondary battery and to a manufacturing method thereof, and more specifically, to an electrolytic copper foil for a secondary battery and to a manufacturing method thereof, wherein in a process for manufacturing an electrolytic copper foil, there is a little change in physical properties of the copper foil before and after vacuum drying, thereby obtaining excellent cycle lifetime during a battery test in high-density negative electrode, and preventing cracks from occurring. According to one aspect of the present invention, embodiments of the present invention relate to the electrolytic copper foil for a secondary battery, which is manufactured by using a drum in a plating solution containing total organic carbon (TOC), zinc and iron, wherein the ratio of the TOC, zinc and iron, contained in the electrolytic copper foil includes the electrolytic copper foil for a secondary battery according to the following formula 1: TOC/(zinc+iron)=1.3 to 1.5.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월10일
(11) 등록번호 10-1733408
(24) 등록일자 2017년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 4/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0150350
(22) 출원일자 2016년11월11일
심사청구일자 2017년03월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160102147 A

(73) 특허권자
**일진머티리얼즈 주식회사**
전라북도 익산시 석암로3길 63-25 (팔봉동)
(72) 발명자
**이선형**
전라북도 익산시 궁동로 129(부송동, 부송주공9차 아파트) 902동 1105호
**조태진**
경기도 성남시 중원구 박석로5번길 46, 301호 (상대원동, 영원골든빌)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**최훈식, 이동우, 양한나, 한태근**

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법**

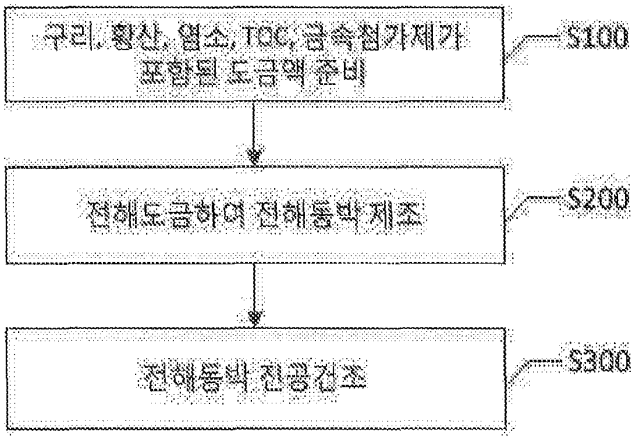
(57) 요 약

본 발명은 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전해동박 제조과정에서 진공건조 전과 후의 동박 물성변화가 적어 고밀도 음극에서 전지 테스트 시 사이클 수명이 우수하며, 크랙(Crack) 발생을 방지할 수 있는 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 TOC(Total organic carbon), 아연 및 철이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 아연 및 철의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박을 포함한다.

식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

대 표 도 - 도1






BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

(52) CPC특허분류
*H01M 4/0404* (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)
*Y02P 70/54* (2015.11)
(72) 발명자
**박슬기**
전라남도 진도군 고군면 오하길 34-2(오산리)
**송기덕**
경기도 수원시 권선구 세류로 40번길 28(세류동)



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

명 세 서

청구범위

청구항 1

TOC(Total organic carbon), 아연 및 철이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조된 이차전지용 전해동박으로,

상기 전해동박에 함유된 TOC와 아연 및 철의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박.

식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전해동박은 음극활물질 도포 후 진공건조되고, 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율의 비율은 하기 식 2에 따르는 이차전지용 전해동박.

식 2 : ((진공건조 후 인장강도/ 진공건조 전 인장강도) / (진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율)) X 진공건조 후 인장강도 = 28 ~ 50

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 진공건조 전후의 인장강도는 하기 식 3에 따르는 이차전지용 전해동박.

식 3 : 진공건조 후 인장강도 / 진공건조 전 인장강도 = 0.8 ~ 1.01

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 진공건조 전후의 연신율은 하기 식 4에 따르는 이차전지용 전해동박.

식 4 : 진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율 = 0.9 ~ 1.4

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상인 이차전지용 전해동박.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 상온 인장강도는 40kgf/$mm^2$ 내지 51kgf/$mm^2$인 이차전지용 전해동박.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 12 ㎛인 이차전지용 전해동박.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 18%인 이차전지용 전해동박.



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

**청구항 9**

(1) 구리, TOC, 아연 및 철이 포함된 도금액을 준비하는 단계;

(2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계; 및

(3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박을 진공건조하는 단계;를 포함하고,

상기 전해동박에 함유된 TOC와 아연 및 철의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박의 제조방법.

식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율의 비율은 하기 식 2인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

식 2 : ((진공건조 후 인장강도/ 진공건조 전 인장강도) / (진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율)) X 진공건조 후 인장강도 = 28 ~ 50

**청구항 11**

제 9항에 있어서,

상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 12**

제 9항에 있어서,

상기 전해동박의 상온 인장강도는 40kgf/$mm^2$ 내지 51kgf/$mm^2$인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 13**

제 9항에 있어서,

상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 12 ㎛인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 14**

제 9항에 있어서,

상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 18%인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전해동박 제조과정에서 진공건조 전과 후의 동박 물성변화가 적어 고밀도 음극에서 전지 테스트 시 사이클 수명이 우수하며, 크랙(Crack) 발생을 방지할 수 있는 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전해 동박은 전기/전자 산업분야에서 사용되는 PCB(Printed Circuit Board: 인쇄회로기판)의 기초재료로서 널리 사용되는 것으로써, 슬림형 노트북 컴퓨터, 개인휴대단말기(PDA), 전자북, MP3 플레이어, 차세대 휴대폰, 초박형 평판 디스플레이 등의 소형 제품을 중심으로 그 수요가 급속히 증대되고 있다. 또한 전해 동박의 물성을 개선하여 이차전지의 음극 집전체로서도 널리 사용되고 있다.

[0003] 통상적으로 전해 동박은 전기분해방법으로 생성되며 티타늄으로 된 원통형 음극(드럼이라고도 함)과 일정한 간



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

격을 유지하는 모양의 납합금이나 또는 이리듐 산화물이 피복된 티타늄으로 된 양극, 전해액 및 전류의 전원을 포함한 전해조에서 제조된다. 전해액은 황산 및/또는 황산동으로 이루어지며, 원통형 음극을 회전시키면서 음극과 양극 사이에 직류전류를 흘려주면 음극에 구리가 전착(electrodeposited)되어 연속적인 전해 동박 생산이 가능해진다. 이와 같이 전기분해 방법으로 구리이온을 금속으로 환원시키는 공정을 제박공정이라 한다.

[0004] 다음, 제박공정에서 얻어진 구리동박은 필요에 따라, 절연 기판과의 접착력을 향상시키기 위해서 거침 처리 공정(Nodule 처리공정이라고도 함), 구리 이온의 확산을 방지하는 확산방지처리, 외부로부터의 산화를 방지하기 위한 방청처리, 절연기판과의 접착력을 보완시키는 화학적 접착력 향상처리 등의 추가적인 표면처리공정를 거칠 수 있다. 표면 처리 공정을 거치면 로우 프로파일(low profile) 인쇄회로용 동박이 되고, 표면 처리 공정 중에서 방청처리만 하게 되면 2차 전지용 동박이 된다.

[0005] 전착된 동박은 인쇄회로용으로 사용되는 경우에는 표면 처리된 후 절연 기판과 접착된 형태(라미네이트)로 PCB 가공 업체에 공급된다. 이에 비해 이차전지용으로 사용할 경우에는 방청 처리만을 거쳐서 이차전지 생성 업체에 공급된다.

[0006] 전해 동박을 이차전지용 음극 집전체로 사용하는 경우에는 동박의 양면에 전극 활물질을 피복하여 사용한다. 이 경우 전해 동박 양쪽 면의 조도가 다른 경우에는 전지 특성이 달라지게 되므로 전해 동박의 양쪽 면의 조도가 같거나 비슷한 수준을 유지할 필요가 있다.

[0007] 이러한 전해동박을 이용한 이차전지 제조공정에서는 동박을 진공건조하는 단계를 거치게 되는데, 진공건조는 고온에서 장시간 수행하는 과정이기 때문에 동박을 진공건조하는 단계에서 동박과 활물질 코팅면과의 접착력 및 응력이 변화하여 전지의 수명을 저하시키거나 크랙(Crack)이 발생하는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 진공건조과정 이후에도 전지의 수명 및 성능에 영향을 미치지 않도록 장시간 고온방치 후에도 물성변화를 최소화할 수 있는 이차전지용 전해동박이 요구되고 있는 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 구리 전해액에 TOC 및 금속첨가제인 아연 및 철을 일정함량 존재하도록 하여 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화를 최소화하여 전지수명을 향상시킬 수 있는 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 전해동박 제조시 진공건조 후에도 동박의 물성변화를 최소화하여 전지의 사이클 수명 및 특성을 향상시키고 크랙발생을 방지할 수 있는 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 TOC(Total organic carbon), 아연 및 철이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 아연 및 철의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박을 포함한다.

[0012] 식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

[0013] 상기 전해동박은 음극활물질 도포 후 진공건조되고, 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율의 비율은 하기 식 2에 따를 수 있다.

[0014] 식 2 : ((진공건조 후 인장강도/ 진공건조 전 인장강도) / (진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율)) X 진공건조 후 인장강도 = 28 ~ 50

[0015] 상기 진공건조 전후의 인장강도는 하기 식 3에 따를 수 있다.

[0016] 식 3 : 진공건조 후 인장강도 / 진공건조 전 인장강도 = 0.8 ~ 1.01

[0017] 상기 진공건조 전후의 연신율은 하기 식 4에 따를 수 있다.

[0018] 식 4 : 진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율 = 0.9 ~ 1.4

[0019] 상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상일 수 있다.

[0020] 상기 전해동박의 상온 인장강도는 40kgf/$mm^2$ 내지 51kgf/$mm^2$일 수 있다.

[0021] 상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 12 ㎛일 수 있다.

[0022] 상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 18%일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 (1) 구리, TOC, 아연 및 철이 포함된 도금액을 준비하는 단계; (2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계; 및 (3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박을 진공건조하는 단계;를 포함하고, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 아연 및 철의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박의 제조방법을 포함한다.

[0024] 식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

[0025] 상기 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율의 비율은 하기 식 2일 수 있다.

[0026] 식 2 : ((진공건조 후 인장강도/ 진공건조 전 인장강도) / (진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율)) X 진공건조 후 인장강도 = 28 ~ 50

[0027] 상기 전해동박의 상온 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟일 수 있다.

[0028] 상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 12 ㎛일 수 있다.

[0029] 상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 18%일 수 있다.

## 발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 구리 전해액에 TOC 및 금속첨가제인 아연 및 철을 함량을 일정함량 존재하도록 하여 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화를 최소화하여 전지수명을 향상시킬 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 따르면, 전해동박 제조시 진공건조 후에도 동박의 물성변화를 최소화하여 전지의 사이클 수명 및 특성을 향상시키고 크랙발생을 방지할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 이차전지용 전해동박의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 드럼을 이용하여 전해동박을 제조하는 단계를 나타낸 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0034] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 다른 매체를 사이에 두고 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 도면에서 본 발명과 관계없는 부분은 본 발명의 설명을 명확하게 하기 위하여 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.

[0036] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.

[0038] 다음은 본 발명의 일 실시예에 관한 이차전지용 전해동박에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전해동박은 드럼을 이용하여 제조된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박은 음극활물질 도포 후 진공건조되고, 상기 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율의 비율은 하기 식 2일 수 있다.

[0041] 식 2 : ((진공건조 후 인장강도/ 진공건조 전 인장강도) / (진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율)) X 진공건조 후 인장강도 = 28 ~ 50

[0042] 또한, 상기 진공건조 전후의 인장강도는 하기 식 3일 수 있으며, 상기 진공건조 전후의 연신율은 하기 식 4일 수 있다.



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

[0043] 식 3 : 진공건조 후 인장강도 / 진공건조 전 인장강도 = 0.8 ~ 1.0

[0044] 식 4 : 진공건조 후 연신율/ 진공건조 전 연신율 = 0.9 ~ 1.4

[0046] 전지제조 공정에서 전해동박을 진공건조할때, 상기 전해동박을 고온에서 장시간 방치할 경우 전해동박의 그레인 사이즈 및 결정구조에 변화가 일어나게 되는데 이것은 추후 전지의 충방전 시 활물질의 탈리 및 크랙(crack)을 발생시키게 되어 전지의 수명을 떨어뜨리게 된다. 따라서, 진공건조 이후에도 전해동박의 물성변화가 최소화되어야 전지의 수명을 우수하게 할 수 있다.

[0047] 본 발명에서는 진공건조 후에도 동박의 물성변화를 최소화하기 위하여 동 전해액에 TOC 함량이 100ppm 이상 존재하도록 하여 동박을 고온에서 장시간동안 진공건조하여도 그레인 사이즈가 이상성장하거나 결정구조가 변화하는 것을 방지할 수 있다.

[0048] TOC란 Total Organic Carbon의 약자로서 전체 유기탄소를 지칭하며 도금액 중에 포함되는 유기물 중의 탄소량을 의미하고, 구리 전해액에 포함되어 그레인 사이즈를 작게하는 역할을 한다. 만약, 구리 전해액에 TOC가 아닌 TIC(Total inorganic Carbon)으로 지칭되는 용해된 이산화탄소(dissolved carbon dioxide)가 존재하거나, 구리 전해액상에 구리이온에 흡착된 탄소가 존재할 경우, 진공건조로 고온에서 장시간 방치했을 때, 입내에 존재하는 첨가제들이 결정립계(Grain boundary)로 확산되어 그레인의 이상성장 및 결정구조의 변화를 일으킨다. 진공건조 후 상기와 같이 나타나는 동박의 물성변화는 활물질 코팅면과의 접착력 및 응력을 변화시켜 전지의 충방전 시 활물질의 탈리 및 크랙(crack) 발생을 야기할 수 있다.

[0049] 따라서, 본 발명에서는 TOC를 구리 전해액에 100ppm 이상 존재하도록 하여 진공건조 후 동박의 물성변화를 방지하고 최적화시켜 고밀도 음극에서 전지 테스트 시 사이클 수명 및 특성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 진공건조 전후의 인장강도 및 연신율간의 비율은 상기 식 2 내지 식 4의 범위 내인 것이 바람직하며, 상기 진공건조 전후 인장강도 및 연신율값이 상기 범위를 벗어날 경우 동박에서 활물질 코팅면과의 접착력 및 응력이 변화하여 전지성능이 저하될 수 있다.

[0051]

[0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 이차전지용 전해동박의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 제조방법은 (1) 구리이온($Cu^{2+}$) 60g/L 내지 140g/L, 황산 70g/L 내지 200g/L, 염소 10ppm 내지 90ppm, TOC 100 ppm 이상, 금속첨가제로서 아연 및 철이 포함된 도금액을 준비하는 단계(S100); (2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계(S200); 및 (3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박을 진공건조하는 단계(S300)를 포함한다.

[0053] 단계 (1) (S100)에서는 도금액을 준비하는 단계로서, 구리이온($Cu^{2+}$) 60g/L 내지 140g/L, 황산 70g/L 내지 200g/L, 염소 10ppm 내지 90ppm, TOC 100 ppm 이상, 금속첨가제로서 아연 및 철이 포함된 도금액을 준비한다. 상기 도금액에서 TOC는 전해동박 제조 이후 수행될 진공건조 단계에서 전해동박을 고온에서 장시간 유지하여도 전해동박의 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화를 최소화하는 역할을 한다. 본 발명에서는 TOC를 100ppm 이상 도금액에 포함하여 전해동박을 제조함으로써, 진공건조 시 전해동박이 고온에서 장시간 방치되어도 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화를 최소화하여 추후 전지의 충방전 시 활물질의 탈리 및 크랙을 방지할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명에서는 진공건조 후 전해동박의 물성변화를 최소화하기 위하여 TOC 이외에금속첨가제로서 아연 및 철을 더 포함한다. 상기 전해동박은 도금액을 전해도금하여 제조할 수 있는데, 상기 도금액 중에서 TOC는 일정한 함량으로 포함될 수 있고, 상기 아연은 50mg/L 내지 700mg/L로 포함되고, 철은 400mg/L 내지 1100mg/L로 포함될 수 있다.

[0055] 상기 TOC, 아연 및 철을 포함하는 도금액을 전해도금하여 형성된 전해동박에서, 상기 TOC의 함량은 100ppm 이상인 것이 바람직하고, 상기 아연 및 철의 함량은 하기 식 1에 대응하도록 구비될 수 있다.

[0056] 도금액을 전해도금하여 전해동박을 제조하는 경우, 도금액 중에 포함되는 첨가제, 예컨대 TOC, 아연 및 철 등의 농도는 전해도금에 의하여 제조되는 전해동박과 항상 동일하지는 않고, 같거나 더 작게 포함될 수 있다.

[0057] 상기 아연 및 철은 전해도금 시 구리의 도금속도를 조절하여 전해동박 표면을 평탄하게 하며, 전해동박 내부의 탄소함량이 과도하게 증가하는 것을 조절해준다. 따라서, 전해동박 내 아연 및 철과 TOC 비율이 하기 식 1의 범



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

위일 때 진공건조 후 전해동박의 물성변화가 최소화된다.

[0058] 식 1 : TOC / (아연+철) = 1.3 ~ 1.5

[0059] 상기 비율이 1.3 미만일 경우, 도금액에 투입되는 아연 및 철의 함량이 증가하여 도금액 내의 TOC가 그레인이 이상성장 하는 것을 방지하는 효과를 억제하여 바람직하지 않으며, 상기 비율이 1.5를 초과할 경우 전해동박 내 과다한 TOC 함량으로 인하여 그레인 내에 응력이 발생하여 전해동박이 진공건조 시 고온에 노출되면 전해동박 내의 그레인이 이상성장하여 진공건조 후 물성변화가 심해질 수 있다. 따라서, 고온에 장시간 노출되어도 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화를 최소화하기 위해서 TOC 및 아연 및 철의 비율은 상기 식 1와 같이 1.3 내지 1.5 사이의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0060] 상기 도금액에서 구리이온 및 황산이온이 상기 범위를 벗어날 경우, 이후 수행되는 전해도금 시 동박이 제대로 석출되지 않거나 동박의 경도가 저하될 수 있는 문제가 있다.

[0061] 또한, 상기 도금액에서 염소는 10ppm 내지 90ppm을 포함하며, 염소는 전해도금시 결정립계 계면에 형성되는 $CuCl_2$의 석출물들이 고온으로 가열시 결정 성장을 억제하여 고온에서의 열적 안정성을 향상시킬 수 있도록 한다. 염소 농도가 10ppm 내지 90ppm의 범위를 벗어날 경우에는 전해동박의 인장강도가 저하되고, 고온에서의 열적 안정성이 저하될 수 있다.

[0062] 단계 (2) (S200)에서는 상기 단계 (1)에서 준비한 도금액을 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD(Ampere per Square Deci-metre) 내지 150ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행한다. 참고로, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 드럼을 이용하여 전해동박을 제조하는 단계를 나타낸 도면이다. 도금온도 및 전류밀도가 전술한 범위를 벗어날 경우에는 도금이 제대로 이루어지지 않아 전해동박의 표면이 균일하게 형성되지 않거나, 인장강도 및 연신율이 저하되어 전지성능 저하의 원인이 될 수 있다.

[0063] 단계 (3) (S300)에서는 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박을 진공건조하는 단계를 포함한다. 진공건조는 110℃ 내지 150℃의 범위에서 6시간 내지 10시간동안 수행하는 것이 바람직하다. 진공건조 온도가 상기 범위를 벗어날 경우 전해동박의 건조가 제대로 이루어지지 않거나 고온으로 인하여 전해동박에 변형이 일어날 수 있다. 또한, 진공건조 시간이 6시간 미만일 경우에는 전해동박의 건조가 완료되지 않을 수 있으며 건조시간이 10시간을 초과할 경우에는 과도한 건조로 인하여 전해동박 성능이 저하될 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 상온 인장강도는 40 $kgf/mm^2$ 내지 51$kgf/mm^2$인 것이 바람직하다. 상기 인장강도가 40 $kgf/mm^2$ 미만일 경우에는 전해동박이 파단되어 양극과 음극이 단락되는 문제가 발생할 수 있다. 이차전지의 충방전 시에는 그라파이트 등 기타 활물질들이 리튬이온을 주고받는 과정에서 이차전지의 체적이 팽창 또는 수축하게 되는데 이때 활물질 층이 전해동박과 밀착하기 때문에 팽창 또는 수축에 의한 응력이 발생한다. 따라서, 인장강도가 40$kgf/mm^2$ 미만일 경우에는 전해동박이 응력을 견디지 못하고 파단되어 전지성능을 유지할 수 없으며, 파단으로 인해 변형되어 양극과 음극이 단락되는 문제가 발생할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 12 ㎛인 것이 바람직하다. 상기 전해동박의 두께가 4㎛ 미만일 경우에는 얇은 두께로 인하여 전해동박이 쉽게 파단될 수 있으며, 전해동박의 두께가 12㎛를 초과하는 경우에는 제조되는 이차전지의 부피 및 무게가 증가하여 바람직하지 않다.

[0069] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 연신율은 2 내지 18%인 것이 바람직하다. 전해동박의 연신율이 높을 경우에는 전극 제조 공정에서 활물질 코팅 시 장력을 버텨 공정 상 파단을 방지할 수 있으며, 전극을 감는 공정에서 받는 스트레스에서 파단을 방지할 수 있는 장점이 있다. 또한 전지의 충방전 사이클 시 효율 저하를 방지하고 파단을 방지하여 전지의 성능을 향상 시킨다. 하지만, 연신율이 18%를 초과할 경우에는 충방전시 이차전지의 변형이 심해져 단락될 수 있으며, 연신율이 2% 미만일 경우에는 전해동박이 쉽게 파단될 수 있다.

[0070] 전술한 인장강도 및 연신율은 서로 반비례하여 인장강도가 증가하면 연신율은 하락하며 인장강도가 감소하면 연신율은 증가하게 되므로, 파단을 방지하면서도 높은 인장강도를 갖는 전해동박을 제조하기 위해서는 적정범위의 인장강도 및 연신율을 유지하는 것이 중요하다. 따라서, 인장강도는 40$kgf/mm^2$ 내지 51 $kgf/mm^2$를 유지하는 것이 바람직하며, 연신율은 2% 내지 18%의 범위를 유지해야 이차전지의 변형 시 양극과 음극의 단락을 방지할 수 있다.

[0072] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본

발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0074] TOC 농도 및 진공건조 전후 물성변화에 따른 전지수명 테스트

[0075] (실시예 1)

[0076] 구리이온 90g/L, 황산 120g/L, 염소 30ppm, TOC 360ppm, 아연 0.375g/L, 철 0.75g/L(아연 및 철의 총합 0.243g/L)가 포함된 도금액을 준비하여 55℃, 90ASD의 전류밀도로 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하였다. 이후 전해도금에 의하여 형성된 전해동박을 120℃에서 7시간동안 진공건조하였다.

[0078] (실시예 2 내지 실시예 8)

[0079] 도금액 내에 포함되는 TOC의 농도 및 아연 및 철의 양을 하기 표 2 및 표 3과 같이 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0081] (비교예 1 내지 비교예 3)

[0082] 비교예 1 내지 비교예 3은 도금액 제조시 TOC의 농도 및 아연 및 철의 양을 하기 표 2 및 표 3과 같이 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 전해동박을 제조하였다.

[0084] 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3의 실험조건은 상기와 같으며, 상기 방법으로 제조된 각각의 이차전지용 전해동박의 진공건조 전 인장강도 및 연신율, 진공건조 후 인장강도 및 연신율, 동박을 녹인 후의 TOC와 아연 및 철의 비율값, 300사이클 후의 전지수명을 측정하여 하기 표 2 및 표 3에 기재하였다.

[0085] 인장강도 및 연신율은 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 전해동박을 폭 12.7mm X 게이지 길이 50mm로 인장시편을 채취한 후 50.8 mm/min 크로스헤드 속도로 인장시험으로 IPC-TM-650 2.4.18B 규격에 따라 실시하여 측정되는 인장강도의 최대하중을 인장강도라 하고, 파단시의 연신율을 연신율이라 하였다.

[0086] 또한, 동박을 녹인 후의 TOC와 아연 및 철의 비율값은 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 전해동박을 염산(35%) 60ml, 과산화수소수(30%) 40ml에 녹인 후 ICP(Inductively coupled plasma mass spectrometry)를 이용하여 분석하였다. TOC와 아연 및 철의 비율값은 전술한 식 1를 이용하여 계산하였으며, 하기 표 3에 그 결과를 기재하였다.

[0088] 전지평가 조건은 하기와 같이 설정하여 실험하였으며, Cell 설계, 양극, 음극, 세퍼레이터(separator), 전해액 조건은 하기 표 1과 같이 설정하여 실험하였다.

[0089] 1) 정전류 충전 : 전류치 1C, 충전 종지 전압 4.2V

[0090] 2) 20분간 휴지

[0091] 3) 정전류 방전 : 전류치 1C, 충전 종지 전압 : 2.5V cut off

[0092] 4) 1C=487mAh

[0093] 5) Cycle : 300cycle 평가, 온도 : 55℃

표 1

[0094]

| 대분류 | 소분류 | 단위 | 전지구성 |
|---|---|---|---|
| 셀 (Cell) 설계 | Size | mm | 34 X 50 |
| | 용량 | mAh | 487 |
| | 전류 밀도 | mAh/㎠ | 3.06 |
| | N/P ratio | - | 1.10 |
| 양극 | 활물질 | - | LCO |
| | 조성 | 활물질 : 도전재 : 바인더 | 92 : 4 : 4 |
| | L/L | mg/㎠ | 21.72 |
| | 합제밀도 | g/㎤ | 3.0 |
| 음극 | 활물질 | - | 그라파이트 (Natural graphite) |
| | 조성 | 활물질 : 증점재 : 바인더 | 96 : 2 : 2 |
| | L/L | mg/㎠ | 9.00 |
| | 합제밀도 | g/㎤ | 1.50 |



BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

| | | | |
|---|---|---|---|
| 세퍼레이터 (Separator) | 재질 | - | PE |
| | 두께 | ㎛ | 16 |
| 전해액 | 염 (Salt) | - | 1.0M $LiPF_6$ |
| | 용매 (Solvent) | - | EC:EMC=3:7 |
| | 첨가제 (Additive) | - | VC 3% |
| | 액량 | ∝ | 2.0 |

[0095] 표 2

| 구분 | 두께(㎛) | VD전 인장강도 ($kgf/mm^2$) | VD전 연신율(%) | VD후 인장강도 ($kgf/mm^2$) | VD후 연신율(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 4 | 43.7 | 3.2 | 41.9 | 3.8 |
| 실시예 2 | 6 | 49.7 | 6.6 | 43.5 | 8.1 |
| 실시예 3 | 6 | 50.1 | 7.2 | 48.4 | 7.0 |
| 실시예 4 | 8 | 43.4 | 8.0 | 40.5 | 8.6 |
| 실시예 5 | 10 | 41.3 | 11.8 | 39.5 | 10.7 |
| 실시예 6 | 10 | 49.2 | 10.5 | 44.8 | 10.9 |
| 실시예 7 | 12 | 44.7 | 7.3 | 41.6 | 9.1 |
| 실시예 8 | 12 | 43.4 | 18 | 40.9 | 18.1 |
| 비교예 1 | 6 | 35.1 | 6.2 | 25.7 | 6.2 |
| 비교예 2 | 8 | 33.0 | 10.1 | 28.8 | 9.8 |
| 비교예 3 | 10 | 33.0 | 12.4 | 28.6 | 17.2 |

[0096] 표 3

| 구분 | VD후 인장강도/VD전 인장강도 | VD후 연신율/ VD전 연신율 | (VD 후 인장강도/ VD전 인장강도) /(- VD후 연신율/ VD전 연신율 ) X VD후 인장강도 | TOC 농도 | 동박을 녹인후 TOC/(아연+철) | 300 사이클 후 전지 수명 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.95 | 1.18 | 33.52 | 360 | 1.48 | 88.3 |
| 실시예 2 | 0.87 | 1.22 | 30.88 | 344 | 1.48 | 87.4 |
| 실시예 3 | 0.96 | 0.97 | 47.9 | 450 | 1.42 | 88.5 |
| 실시예 4 | 0.93 | 1.07 | 35.23 | 1080 | 1.43 | 87.8 |
| 실시예 5 | 0.95 | 0.90 | 41.47 | 650 | 1.35 | 88.2 |
| 실시예 6 | 0.91 | 1.03 | 39.42 | 350 | 1.45 | 88.6 |
| 실시예 7 | 0.93 | 1.24 | 31.20 | 680 | 1.30 | 87.4 |
| 실시예 8 | 0.94 | 1.00 | 38.44 | 100 | 1.50 | 87.1 |
| 비교예 1 | 0.73 | 1.00 | 18.76 | 79 | 1.11 | 82.9 (파단 내지 박리) |
| 비교예 2 | 0.87 | 0.97 | 25.63 | 98 | 1.21 | 85.4 (파단 내지 박리) |
| 비교예 3 | 0.86 | 1.38 | 17.73 | 69 | 1.08 | 81.8 (파단 내지 박리 |

[0097] 표 2 및 표 3을 참조하면, TOC 농도가 100ppm 미만인 비교예 1 내지 비교예 3은 식 2의 인장강도 및 연신율의 진공건조 전후 비율이 모두 28 미만으로 낮게 나타난 것을 확인할 수 있으며, 반면에 TOC 농도가 모두 100ppm 이상인 실시예 1 내지 실시예 8은 식 2의 인장강도 및 연신율의 진공건조 전후 비율이 모두 28 내지 50 사이의 범위인 것을 확인할 수 있다. 전해동박 제조시, 진공건조는 100℃ 이상의 고온에서 장시간 진행되기 때문에 고온으로 인하여 전해동박 내 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화가 나타날 수 있으며 이러한 전해동박의 물성변화는 전지 수명을 저하시키는 원인이 될 수 있다. TOC는 전해동박의 물성변화를 방지하는 역할을 하여 실시예 1 내지 실시예 8과 같이 TOC를 100ppm 이상으로 유지했을 경우 고온의 진공건조 과정을 거친 후에도 물성변화가



ENSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

적으며, 이에 따라 전지수명도 우수하게 나타난다는 것을 알 수 있다.

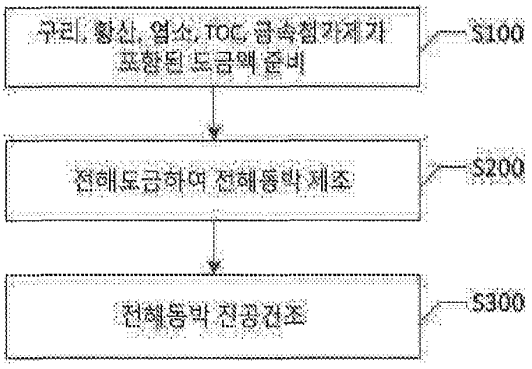
[0098] 또한, TOC/(아연+철)의 비율이 모두 1.3 미만인 비교예 1 내지 비교예 3을 살펴보면, 진공건조 전후의 물성변화가 실시예 1 내지 실시예 8 보다 크게 나타났으며, 전지수명도 매우 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다. TOC/(아연+철)의 비율이 1.3 이하에서는 금속첨가제의 함량이 증가하여 도금액 내의 TOC가 그레인의 이상성장을 방지하는 효과를 일으키는데 문제가 되어 진공건조 후 전해동박의 물성변화가 크게 일어난 것으로 보인다.

[0099] 또한, 상기 표 3에서 300 싸이클 후 용량을 확인한 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 3에 따른 전지를 전해동박(음극판으로 작용한)의 상태를 확인하기 위해서 해체하였다. 이때, 실시예 1 내지 8에 따른 전해동박의 경우에는 외관 불량이 없이 최초와 동일함을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우에는, 전해동박의 일부가 파단 또는 박리됨을 확인할 수 있었으며, 비교예 1의 경우에는 음극활물질이 전해동박에서 박리되는 부분이 존재함을 확인할 수 있었고, 비교예 2 및 3에서는 전해동박의 외측 부분에 파단된 부분이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0101] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

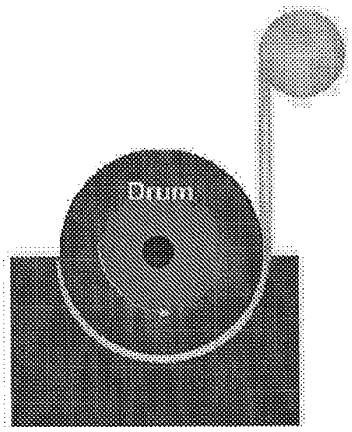
### 도면1






BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

도면3






BNSDOCID: <KR_____101733408B1_I_>

Espacenet

## Bibliographic data: WO2016208858 (A1) — 2016-12-29

# ELECTROLYTIC COPPER FOIL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

**Inventor(s):** KIM DAE-YOUNG [KR]; KIM SEUNG-MIN [KR] ± (김대영, ; 김승민)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD [KR] ± (엘에스엠트론 주식회사)

**Classification:** - international: *C25D1/04; H01M10/052; H01M4/66*
- cooperative: **C25D1/04 (EP, US)**; **C25D7/0614 (CN)**; **H01M10/052 (EP, CN, US)**; **H01M4/66 (EP, US)**; **H01M4/661 (CN, US)**; H01M2004/027 (US); Y02E60/10 (EP)

**Application number:** WO2016KR03726 20160408 Global Dossier

**Priority number (s):** KR20150091274 20150626

**Also published as:** CN106507689 (A) CN106507689 (B) EP3316362 (A1) EP3316362 (A4) JP2018519633 (A) more

## Abstract of WO2016208858 (A1)




An electrolytic copper foil for a lithium secondary battery according to the present invention is characterized by having a yield strength ratio of 30 kgf/mm2 to 60 kgf/mm2, a surface area ratio of one to three, and a weight deviation of 3% or less.

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 12 월 29 일 (29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/208858 A1

(51) 국제특허분류:
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003726

(22) 국제출원일: 2016 년 4 월 8 일 (08.04.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0091274 2015 년 6 월 26 일 (26.06.2015) KR

(71) 출원인: **엘에스엠트론 주식회사 (LS MTRON LTD.)** [KR/KR]; 14119 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **김대영 (KIM, Dae-Young)**; 16826 경기도 용인시 수지구 신수로 783 번길 22, 101 동 1205 호, Gyeonggi-do (KR). **김승민 (KIM, Seung-Min)**; 18105 경기도 오산시 양산로 460, 105 동 1902 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

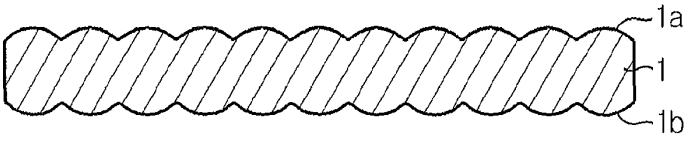
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지




(57) Abstract: An electrolytic copper foil for a lithium secondary battery according to the present invention is characterized by having a yield strength ratio of 30 kgf/mm² to 60 kgf/mm², a surface area ratio of one to three, and a weight deviation of 3% or less.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 항복 강도가 30kgf/mm² 내지 60kgf/mm² 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 것을 특징으로 한다.

WO 2016/208858 A1

# 명세서

# 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

## 기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위로 제한됨으로써 향상된 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 출원은 2015년 6월 26일에 출원된 한국특허출원 제10-2015-0091274호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

## 배경기술

[2] 리튬 이차전지는 여타의 이차전지에 비해 상대적으로 에너지 밀도가 높고, 작동전압이 높을 뿐만 아니라 우수한 보존 및 수명특성을 보이는 등 많은 장점이 있어 개인용 컴퓨터, 캠코더, 휴대용 전화기, 휴대용 CD 플레이어, PDA 등 각종 휴대용 전자기기에 널리 사용되고 있다.

[3] 일반적으로 리튬 이차전지는 전해질을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극을 포함하는 구조를 가지며, 상기 양극은 양극 집전체에 양극 활물질이 부착된 구조를 가지고, 상기 음극은 음극 집전체에 음극 활물질이 부착된 구조를 갖는다.

[4] 리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해 동박이 사용되는데, 이 경우 설비조건을 엄격하게 컨트롤 하지 않으면 MD 버클스(MD(Machine Direction) Buckles) 불량이 다수 발생하는 문제점이 있다.

[5] MD 버클스 불량이라 함은, 제박 이 후 권취된 동박에 나타나는 MD(machine Direction) 방향으로 발생하는 요철 형태의 결함을 의미한다.

[6] 이러한 MD 버클스 불량은 납품 시에 고객사로부터 반품의 사유가 되며, 활물질 코팅 시에 코팅편차 및 활물질 탈리 불량을 발생시킬 수 있다.

[7] 현재까지 밝혀진 MD 버클스 불량 발생의 원인들 중, 재료적인 원인으로는 중량편차와 관련이 있는 것으로 알려져 있으나, 동박의 경우에는 중량편차를 엄격하게 제어함에도 불구하고 MD 버클스 불량이 적지 않게 발생하고 있어 이를 해결할 수 있는 방안이 요구되는 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[8] 본 발명은, 상술한 문제점을 고려하여 창안된 것으로서, 동박이 갖는 여러 인자들의 조절을 통해 우수한 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻도록 하는 것을 일 목적으로 한다.

[9] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 과제에 제한되지 않으며,

위에서 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래에 기재된 발명의 설명으로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 과제 해결 수단

[10] 본 발명자들은 상술한 기술적 과제를 해결하기 위해 연구를 진행한 결과, 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위 내로 잘 조절됨으로써, 특히 MD 버클스 불량의 유무의 측면에서 우수한 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻기에 이르렀다.

[11] 이처럼 우수한 물성을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지의 음극 집전체로서 적용되는 리튬 이차전지용 전해동박으로서, 항복 강도가 30kgf/mm$^2$ 내지 60kgf/mm$^2$ 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 것에 해당한다.

[12] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 표면조도가 Rz 기준으로 0.2㎛ 내지 2㎛ 범위일 수 있다.

[13] 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 연신율이 3% 이상일 수 있다.

[14] 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 두께가 3㎛ 내지 30㎛ 범위일 수 있다.

[15] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상술한 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 것이다.

[16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조방법은, 항복 강도가 30kgf/mm$^2$ 내지 60kgf/mm$^2$ 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 리튬 이차전지용 전해동박의 제조방법으로서, (a) 황산동 수용액을 제조하는 단계; (b) 상기 황산동 수용액에 0.1ppm 내지 3ppm 의 티오요소계 화합물, 5ppm 미만의 염소, 50ppm 이하의 TOC를 첨가하는 단계; 및 (c) 10ASD 내지 80ASD 의 전류밀도로 드럼상에 동박을 전착시키되, 중량편차가 3% 이내가 되도록 조절하는 단계;를 포함한다.

## 발명의 효과

[17] 본 발명의 일 측면에 따르면, MD 버클스 불량이 발생하지 않는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻을 수 있으며, 이로써 리튬 이차전지용 전해동박을 이용하여 제조된 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[18] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[19] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

[20] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 표면에 코팅층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[21] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일부 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[22] 먼저, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 설명하기로 한다.

[23] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

[24] 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 리튬 이차전지의 음극 집전체로 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 리튬 이차전지에 있어서, 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로는 전해동박이 사용되는 것이 바람직하다.

[25] 반면, 리튬 이차전지의 제조에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로는 알루미늄(Al)으로 이루어진 박(foil)이 사용되는 것이 일반적이다.

[26] 이에 따라, 본 발명에 있어서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체에 해당하는 경우를 예로 들어 설명하기로 한다.

[27] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, MD 버클스 불량(제박 이후 권취된 동박에 나타나는 MD(Machine Direction) 방향으로 발생하는 요철 형태의 결함)으로 인해 활물질 코팅 시에 코팅편차 및 활물질 탈리 현상에 따른 불량이 발생되는 것을 방지하기 위해 제조 과정에서 그 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위로 제한된다.

[28] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 제조된다.

[29] 이러한 제박기를 이용한 제박 과정에 있어서 사용되는 도금액(전해액)에 들어가는 첨가액의 양을 일정 범위 내로 조절함으로써 전해동박이 갖는 항복 강도 및 표면적비를 제어하고, 드럼 상에 동박을 전착시키는 과정에서 중량을 벗어난 부분에 차폐판을 설치하거나 보조양극을 설치하는 것에 의해 중량편차를 일정 수준 이내로 제어할 수 있다.

[30] 본 발명에 있어서, 상기 도금액(전해액)에 들어가는 첨가액의 양은, 티오요소계

화합물의 농도가 0.1ppm 내지 3ppm 범위, 염소의 농도가 5ppm 미만, TOC(Total organic carbon)의 농도가 50ppm 이하가 되도록 조절되며, 이처럼 첨가액의 양을 조절하여 전해동박을 제조함으로써 항복 강도가 30kgf/mm² 이상 60kgf/mm² 이하, 표면적비(측정된 실제 표면적/측정 단위 면적)가 1 이상 3 이하인 전해동박을 얻을 수 있다.

[31] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 중량편차는 3% 이하로 제어되는 것이 바람직하다.

[32] 이처럼, 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 수준 이내로 제한된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은 MD 버클스 불량 발생을 방지하여 활물질 코팅 시의 코팅 편차 발생이나 활물질 탈리 현상의 발생으로 인한 제품 불량을 방지할 수 있게 된다.

[33] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 항복 강도가 30kgf/mm² 미만이면 전해동박의 권취 시에 소성변형으로 인한 MD 버클스 불량 발생 현상이 가속화 될 수 있고, 반대로 항복 강도가 60kgf/mm²을 초과하면 MD 버클스 불량이 발생되지는 않으나 전해동박 자체의 취성이 강해 상용 동박으로 사용이 불가능하게 되는 문제점이 있다.

[34] 또한, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 표면적비(표면적/측정면적)가 1 미만인 경우에는 활물질과 전해동박 표면(1a) 간의 슬립 현상 발생으로 인해 공기층이 유입되 MD 버클스 불량 발생의 위험이 커지게 되어 문제이고, 반대로 표면적비가 3 초과인 경우에는 에어 트레핑(Air trapping) 현상으로 인한 MD 버클스 불량 발생이 가속화 될 수 있다. 여기서, 에어 트레핑 현상이라 함은, 동박 권취시에 동박의 표면특성, 설비조건에 의해 동박의 층 사이로 공기층이 혼입되는 것을 의미한다.

[35] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 중량편차가 3%를 초과하는 경우에는, 앞서 언급한 표면적비가 3을 초과하는 경우와 마찬가지로 에어 트레핑 현상으로 인한 MD 버클스 불량 발생이 가속화 될 수 있다.

[36] 상기 항복 강도, 표면적비 및 중량편차에 따른 전해동박의 MD 버클스 불량 발생 유무나 찢어짐 발생 유무에 대해서는 실험예와 비교예를 통해 상세히 후술하기로 한다.

[37] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 갖는 표면조도는, Rz(십점평균거칠기)를 기준으로 대략 0.2㎛ 내지 2㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[38] 상기 표면조도가 대략 0.2㎛ 미만인 경우에는 전해동박과 활물질 간의 밀착성이 저하되는 문제점이 있으며, 이처럼 전해동박과 활물질 간의 밀착성 저하가 발생되면 리튬 이차전지의 사용 과정에서 활물질 탈리 현상이 발생될 위험이 커지게 된다.

[39] 반대로 상기 표면조도가 대략 2㎛를 초과하는 경우에는 높은 조도로 인해 전해동박의 표면(1a)에 활물질의 균일한 코팅이 이루어질 수 없는 문제점이 있으며, 이처럼 활물질의 균일한 코팅이 이루어지지 않는 경우에는 제조된 리튬

이차전지의 방전용량 유지율이 저하될 수 있다.

[40] 또한, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 연신율은 대략 3% 이상인 것이 바람직하다.

[41] 전해동박이 갖는 연신율이 대략 3% 미만으로 낮은 경우에는 리튬 이차전지 셀의 조립 공정에서 전해동박이 적용된 집전체가 파단될 우려가 크다는 문제점이 있다.

[42] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 두께의 경우, 대략 3㎛ 내지 30㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[43] 전해동박의 두께가 대략 3㎛ 미만으로 너무 얇은 경우에는 전지 제조공정에서 전해동박의 핸들링(handling)이 어려울 수 있고, 반대로 전해동박의 두께가 대략 30㎛를 초과하는 경우에는 전해동박이 집전체로 사용되었을 때 집전체의 두께로 인한 체적 증가로 인해 고용량의 전지를 제조하기가 곤란해지는 문제점이 있다.

[44] 한편, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은 그 표면(1a)에 형성된 보호층(2)을 더 구비할 수 있다.

[45] 상기 보호층(2)은, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 방청 처리를 위해 전해동박의 표면(1a)에 선택적으로 형성되는 것으로서, 크롬산염(Chromate), BTA(Benzotriazole) 및 실란 커플링(Silane coupling)제 중 선택된 적어도 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[46] 상기 보호층(2)은, 리튬 이차전지용 전해동박(1)에 대한 방청 특성 뿐만 아니라, 내열 특성 및/또는 활물질과의 결합력 증대 특성을 부여하는 역할 또한 할 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[47] 다음은, 아래 표 1을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조공정 및 실시예/비교예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조조건에 대해서 설명하기로 한다.

[48] 제조공정

[49] 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 동박을 제조하였다. 전해도금에 이용되는 전해액으로는 황산동을 이용하되, 황산동에 첨가되는 첨가제로는 티오요소(TU), 염소(Cl) 및 TOC를 함유하는 티오요소계 화합물을 첨가제로 하였다. 상기 티오요소계 화합물을 이루는 각 구성성분의 농도는, 티오요소는 0.1 ~ 3ppm 범위, 염소는 5ppm 미만, TOC는 50ppm 미만으로 조절하였다.

[50] 전해도금을 통한 동박의 전착을 통한 원박의 제조는, 10ASD ~ 80ASD 범위의 전류밀도로 드럼상에 동박을 전착시킴으로써 이루어졌으며, 이때, 중량편차의 제어는 중량을 벗어난 부분에 차폐판을 설치하거나 보조양극을 설치하는 방식에 의해 이루어졌다.

[51] 실시예 및 비교예의 제조조건

[52] 실시예, 비교예 모두 드럼의 폭이 1,400mm 인 제박조를 이용하였으며, 구리(Cu) 70g/L, 황산 80g/L 및 전해액 온도 55℃, 전류밀도 55A/dm²의 조건에서 아래의 표 1에 명시된 제조조건에 따라 8㎛ 두께의 전해동박을 제조하였다.

[53] 또한, 제조된 전해동박을 3,000m 길이로 권취 후 MD 버클스 불량 발생 유무를 확인하였다.

[54] 측정 방법

[55] (1). 항복 강도: UTM을 이용하여 측정하였으며, 표점거리는 5cm로 하였다. 이때, 크로스헤드 스피드(crosshead speed)는 50mm/min으로 하였고, 측정에 사용된 시편은 폭 12.7mm로 절단된 것을 사용하였다.

[56] (2). 표면적비: Kyence사의 3D Laser Scanning Microscope(VK-X100)을 이용하여 측정하였다.

[57] (여기서, 표면적비는 측정면을 대상으로 하여 3차원으로 측정된 실표면적을 해당 면에 대해 측정한 영열을 평면으로 보았을 때의 면적(측정 단위 면적)으로 나눈 값에 해당하는 것이다. 또한, 상기 실표면적이라 함은, 동박 시료의 제1면(1a) 중 측정 영역을 3D 현미경으로 3차원적으로 측정하여 얻어진 면적이며, 구체적으로는 3D 현미경의 렌즈를 Z축 방향으로 이동시켜 초점을 이동시킴으로써 얻어진 면적이다. 즉, 상기 표면적비는, 상기 노출 면이 갖는 실표면적 대비 측정 단위면적의 비(Ratio)에 해당하는 것이다.)

[58] (3). 중량편차: L(좌), R(우), C(중앙) 3부분을 10cm×10cm 로 절단하여 (최대중량-최소중량)/(평균중량)×100 을 중량편차로 정의한다.

[59] [표1]

| | 티오요소(TU) | 염소(Cl) | TOC | SPS | Gelatin | HEC | 비고 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 0.5 | 3 | 38 | - | - | - | |
| 실시예2 | 3 | 3 | 42 | - | - | - | |
| 실시예3 | 1.5 | 3 | 43 | - | - | - | |
| 실시예4 | 1 | 3 | 42 | - | - | - | |
| 비교예1 | - | - | 45 | 2 | 2 | 2 | |
| 비교예2 | 4 | 3 | 44 | - | - | - | |
| 비교예3 | 0.5 | 3 | 43 | 2 | 2 | 2 | |
| 비교예4 | 1.5 | 3 | 75 | | | | |
| 비교예5 | 1.5 | 8 | 42 | - | - | - | |
| 비교예6 | 1.5 | 3 | 41 | - | - | - | 차폐처리X |

**첨가제 농도 단위: ppm

[60] 한편, 아래의 표 2를 참조하면, 표 1에 나타난 실시예 1 내지 4에 따른 전해동박의 물성 및 비교예 1 내지 6에 따른 전해동박의 물성이 나타나 있으며, 또한 각각의 실시예/비교예에 있어서 MD 버클스 불량 발생 유무가 나타나 있다.

[61] [표2]

| | 항복강도(Kgf/mm2) | 표면적비 (표면적/면적) | 중량편차(%) | MD Line |
|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 33 | 2.5 | 2.8 | X |
| 실시예2 | 58 | 1.3 | 1.5 | X |
| 실시예3 | 50 | 1.5 | 2.2 | X |
| 실시예4 | 40 | 1.8 | 2.5 | X |
| 비교예1 | **27** | 1.4 | 2.4 | O |
| 비교예2 | **62** | 1.2 | 2.6 | X [찢김] |
| 비교예3 | 32 | **0.9** | 2.8 | O |
| 비교예4 | 41 | **3.1** | 2.7 | O |
| 비교예5 | 42 | **3.4** | 2.6 | O |
| 비교예6 | 40 | 1.8 | **3.4** | O |

[62] 상기 표 2의 실시예 1과 비교예 1을 상호 비교해 보면 전해동박의 항복 강도가 30kgf/mm²미만으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량 발생이 나타나는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 실시예 2와 비교예 2를 상호 비교해 보면 전해동박의 항복 강도가 60kgf/mm² 초과로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나지는 않지만 전해동박의 권취과정에서 전해동박에 찢김 현상이 발생되는 것을 알 수 있다.

[63] 다음으로, 표 2의 실시예 2와 비교예 3을 상호 비교해 보면 전해동박의 표면적비가 1 미만으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 실시예 1과 비교예 4 및 5를 상호 비교해 보면 전해동박의 표면적 비가 3을 초과하는 것으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[64] 또한, 표 2의 실시예 1 및 4와 비교예 6을 상호 비교해 보면 전해동박의 중량편차가 3을 초과하는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[65] 따라서, 이러한 결과를 토대로 종합적으로 판단해 보면, 리튬 이차전지용 전해동박이 갖는 항복강도가 30kgf/mm² 내지 60kgf/mm² 이고, 표면적비는 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하로 나타나는 경우에 MD 버클스 불량 발생이 없고, 권취 시의 동박의 찢김 현상 또한 없는 품질이 우수한 리튬 이차전지용 전해동박을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[66] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

## 산업상 이용가능성

[67] 본 발명은 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체 소재인 리튬 이차전지용

전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

# 청구범위

[청구항 1] 리튬 이차전지의 음극 집전체로서 적용되는 리튬 이차전지용 전해동박에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박은,
항복 강도가 30kgf/mm² 내지 60kgf/mm² 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며,
중량편차는 3% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

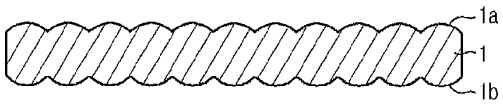
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박은,
표면조도가 Rz 기준으로 0.2㎛ 내지 2㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박은,
연신율이 3% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

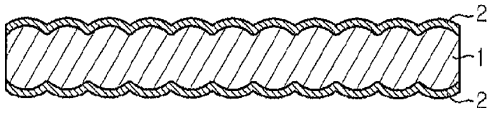
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 전해동박은,
두께가 3㎛ 내지 30㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 리튬 이차전지.

[도1]




[도2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/KR2016/003726**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***H01M 4/66(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/66; C25D 7/00; C25D 3/38; C25D 1/04; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrolytic copper foil, lithium secondary battery, cathode current collector, yield strength, surface ratio, weight deviation, surface roughness, elongation, MD buckles

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | KR 10-1502373 B1 (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 16 March 2015<br>See paragraphs [0019], [0022]-[0062] and [0117]-[0120]; claims 1, 6, 10, 16 and 17; and tables 1 and 4. | 1-5 |
| Y | KR 10-2007-0117465 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 12 December 2007<br>See paragraphs [0016]-[0023]; claims 1, 5 and 7; and table 1. | 1-5 |
| A | KR 10-2003-0036415 A (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 09 May 2003<br>See the entire document. | 1-5 |
| A | KR 10-2008-0064884 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 09 July 2008<br>See the entire document. | 1-5 |
| A | KR 10-2013-0102849 A (LS MTRON LTD.) 23 September 2013<br>See the entire document. | 1-5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 26 JULY 2016 (26.07.2016) | **29 JULY 2016 (29.07.2016)** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140 | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

BNSDOCID: <WO_____2016208858A1_I_>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2016/003726**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-1502373 B1 | 16/03/2015 | NONE | |
| KR 10-2007-0117465 A | 12/12/2007 | CN 101126168 A | 20/02/2008 |
| | | CN 101126168 B | 27/07/2011 |
| | | JP 2008-013847 A | 24/01/2008 |
| | | JP 4712759 B2 | 29/06/2011 |
| | | US 2007-0287020 A1 | 13/12/2007 |
| | | US 8153273 B2 | 10/04/2012 |
| KR 10-2003-0036415 A | 09/05/2003 | CA 2448892 A1 | 14/05/2004 |
| | | CN 1263899 C | 12/07/2006 |
| | | CN 1500915 A | 02/06/2004 |
| | | JP 2004-162172 A | 10/06/2004 |
| | | US 2004-0104117 A1 | 03/06/2004 |
| KR 10-2008-0064884 A | 09/07/2008 | CN 101297067 A | 29/10/2008 |
| | | JP 2007-146289 A | 14/06/2007 |
| | | US 2009-0166213 A1 | 02/07/2009 |
| | | WO 2007-052630 A1 | 10/05/2007 |
| KR 10-2013-0102849 A | 23/09/2013 | KR 10-1381932 B1 | 07/04/2014 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2016/003726**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**H01M 4/66(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C25D 1/04(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/66; C25D 7/00; C25D 3/38; C25D 1/04; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해동박, 리튬 이차전지, 음극 집전체, 항복 강도, 표면적비, 중량편차, 표면조도, 연신율, MD버클스

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| Y | KR 10-1502373 B1 (일진머티리얼즈 주식회사) 2015.03.16<br>단락 [0019], [0022]-[0062] 및 [0117]-[0120]; 청구항 1, 6, 10, 16 및 17; 및 표 1 및 4 참조. | 1-5 |
| Y | KR 10-2007-0117465 A (후루카와서키트호일가부시끼가이샤) 2007.12.12<br>단락 [0016]-[0023]; 청구항 1, 5 및 7 참조; 및 표 1 참조. | 1-5 |
| A | KR 10-2003-0036415 A (일진소재산업주식회사) 2003.05.09<br>전문 참조. | 1-5 |
| A | KR 10-2008-0064884 A (미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤) 2008.07.09<br>전문 참조. | 1-5 |
| A | KR 10-2013-0102849 A (엘에스엠트론 주식회사) 2013.09.23<br>전문 참조. | 1-5 |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2016년 07월 26일 (26.07.2016) | 2016년 07월 29일 (29.07.2016) |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조기윤
전화번호 +82-42-481-5655


서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

# 국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2016/003726**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-1502373 B1 | 2015/03/16 | 없음 | |
| KR 10-2007-0117465 A | 2007/12/12 | CN 101126168 A | 2008/02/20 |
| | | CN 101126168 B | 2011/07/27 |
| | | JP 2008-013847 A | 2008/01/24 |
| | | JP 4712759 B2 | 2011/06/29 |
| | | US 2007-0287020 A1 | 2007/12/13 |
| | | US 8153273 B2 | 2012/04/10 |
| KR 10-2003-0036415 A | 2003/05/09 | CA 2448892 A1 | 2004/05/14 |
| | | CN 1263899 C | 2006/07/12 |
| | | CN 1500915 A | 2004/06/02 |
| | | JP 2004-162172 A | 2004/06/10 |
| | | US 2004-0104117 A1 | 2004/06/03 |
| KR 10-2008-0064884 A | 2008/07/09 | CN 101297067 A | 2008/10/29 |
| | | JP 2007-146289 A | 2007/06/14 |
| | | US 2009-0166213 A1 | 2009/07/02 |
| | | WO 2007-052630 A1 | 2007/05/10 |
| KR 10-2013-0102849 A | 2013/09/23 | KR 10-1381932 B1 | 2014/04/07 |

| Electronic Acknowledgement Receipt | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 42628550 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 04-MAY-2021 |
| **Filing Date:** | 31-MAR-2020 |
| **Time Stamp:** | 12:25:10 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| Submitted with Payment | no |
|---|---|

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Transmittal Letter | 00021_IDS_Trans.pdf | 90535<br>11682ffd1548d8590854b8985c4e564bbba b42c7 | no | 3 |
| **Warnings:** | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08) | 00021_PTOsb08.pdf | 1035238<br>d8582191392ab1a1dc70703e4db4ca62dc94c7b4 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| A U.S. Patent Number Citation or a U.S. Publication Number Citation is required in the Information Disclosure Statement (IDS) form for autoloading of data into USPTO systems. You may remove the form to add the required data in order to correct the Informational Message if you are citing U.S. References. If you chose not to include U.S. References, the image of the form will be processed and be made available within the Image File Wrapper (IFW) system. However, no data will be extracted from this form. Any additional data such as Foreign Patent Documents or Non Patent Literature will be manually reviewed and keyed into USPTO systems. | | | | | |
| 3 | Other Reference-Patent/App/Search documents | eesr.pdf | 974057<br>6aefaf139883b746f6b7cb2df631e89b557e78a7 | no | 10 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 4 | Foreign Reference | EP3288101.pdf | 2375328<br>85135c1d7767b532f3bbdf99400af3f162aee39a | no | 20 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 5 | Foreign Reference | KR101733408.pdf | 1574588<br>35e6b2c46ed57dd8478a85980261474524ee83d7 | no | 13 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 6 | Foreign Reference | WO2016208858.pdf | 1802592<br>cfc3517d3fda125a2b5f470ace39fa1f03efb931 | no | 16 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| | | | **Total Files Size (in bytes):** | 7852338 | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**

**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**

**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**

**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

| | |
|---|---|
| Applicant: | Seung Min KIM |
| Appl. No.: | 16/643,758 |
| Conf. No.: | 3086 |
| Filed: | March 31, 2020 |
| Title: | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| Art Unit: | 3600 |
| Examiner: | CENTRAL, DOCKET |
| Docket No.: | 0313221.00021 |

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT TRANSMITTAL LETTER**

Sir:

Submitted herewith is an Information Disclosure Statement for consideration in the above-identified application. In accordance with the provisions of 37 C.F.R. 1.56, 37 C.F.R. 1.97, and 37 C.F.R. 1.98, Applicants request that a citation and examination of the references cited on the enclosed SB08 form be made during the course of examination of the above-identified application for United States patent.

This Information Disclosure Statement is submitted as follows:

**Submission without Certification**

[X] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[ ] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by payment of the fee set forth in 37 CFR 1.17(p).

**Submission with Certification**

[ ] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[ ] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

[ ] After the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the fee set forth in 37 CFR 1.17(p) and the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

**Certification under 37 CFR 1.97(e)**

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

**Statement under 37 CFR 1.704(d)**

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby states that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a patent office in a counterpart foreign or international application or from the Office, and/or is a communication that was issued by a patent office in a counterpart foreign or international application or by the Office, and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than **thirty days** prior to the filing of the information disclosure statement.

[X] A copy of a Search Report from a corresponding foreign patent application is enclosed.

[ ] The Commissioner is hereby authorized to charge the amount of $ to cover the required fee to Deposit Account No. 02-1818.

[X] The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-1818.

Respectfully submitted,

K&L GATES LLP

BY /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58819
Customer No. 24573
Phone: (312) 578-5415

Dated: May 4, 2021

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

24573 7590 12/08/2021

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| EXAMINER |
|---|
| MARKS, JACOB B |

| ART UNIT | PAPER NUMBER |
|---|---|
| 1729 | |

| NOTIFICATION DATE | DELIVERY MODE |
|---|---|
| 12/08/2021 | ELECTRONIC |

**Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.**

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

USpatentmail@klgates.com

| *Office Action Summary* | **Application No.** 16/643,758 | **Applicant(s)** KIM et al. | |
|---|---|---|---|
| | **Examiner** JACOB B MARKS | **Art Unit** 1729 | **AIA (FITF) Status** Yes |

*-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --*

**Period for Reply**

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

**Status**

1)☑ Responsive to communication(s) filed on 03-31-2020.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☐ This action is **FINAL.** 2b) ☑ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

**Disposition of Claims***

5) ☑ Claim(s) 1-8 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☑ Claim(s) 1-8 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

**Application Papers**

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

**Priority under 35 U.S.C. § 119**

12)☑ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

**Certified copies:**

a)☑ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☑ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

**Attachment(s)**

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☑ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date 03-02-2020;.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date _____.

4) ☐ Other: _____.

**DETAILED ACTION**

Claims 1-8 are pending.

***Claim Rejections - 35 USC § 112***

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112(b):
(b) CONCLUSION.—The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the inventor or a joint inventor regards as the invention.

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph:
The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the applicant regards as his invention.

Claims 1-8 are rejected under 35 U.S.C. 112(b) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which the inventor or a joint inventor (or for applications subject to pre-AIA 35 U.S.C. 112, the applicant), regards as the invention.

Regarding claims 1 and 8, the claim recites multiple variables that are not defined by units and/or are not commonly known variables. Specifically, the roughness factor Rp and the peak density do not appear to have units. It is also unclear how the Rp, the peak density, and the amount of attachment are measured. The recitation "according to ASME B46.1 standards" is also indefinite because the standards are subject to change and are not recited in the claim.

Regarding claim 2, the variables I, $I_0$, h, k, l, and n are defined and do not have units associated with them.

Regarding claim 5, the claim recitation "the rotaray drum" lacks antecedent basis.

***Conclusion***

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to JACOB B MARKS whose telephone number is (571)270-7873. The examiner can normally be reached Monday through Friday, alternate Fridays off.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Ula Ruddock can be reached on 571-272-1481. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of published or unpublished applications may be obtained from Patent Center. Unpublished application information in Patent Center is available to registered users. To file and manage patent submissions in Patent Center, visit: https://patentcenter.uspto.gov. Visit https://www.uspto.gov/patents/apply/patent-center for more information about Patent Center and https://www.uspto.gov/patents/docx for information about filing in DOCX format. For additional questions, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/JACOB B MARKS/
Primary Examiner, Art Unit 1729

| Search Notes | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | Examiner | Art Unit |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

| CPC - Searched* | | |
|---|---|---|
| Symbol | Date | Examiner |
| H01M4/02 | 11/20/2021 | JBM |

| CPC Combination Sets - Searched* | | |
|---|---|---|
| Symbol | Date | Examiner |
| | | |

| US Classification - Searched* | | | |
|---|---|---|---|
| Class | Subclass | Date | Examiner |
| | | | |

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

| Search Notes | | |
|---|---|---|
| Search Notes | Date | Examiner |
| East Search | 11/20/2021 | JBM |

| Interference Search | | | |
|---|---|---|---|
| US Class/CPC Symbol | US Subclass/CPC Group | Date | Examiner |
| | | | |

| Index of Claims | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | Examiner | Art Unit |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ✓ | Rejected | - | Cancelled | N | Non-Elected | A | Appeal |
| = | Allowed | ÷ | Restricted | I | Interference | O | Objected |

**CLAIMS**

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

| CLAIM | | DATE | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Final | Original | 11/20/2021 | | | | | | | | |
| | 1 | ✓ | | | | | | | | |
| | 2 | ✓ | | | | | | | | |
| | 3 | ✓ | | | | | | | | |
| | 4 | ✓ | | | | | | | | |
| | 5 | ✓ | | | | | | | | |
| | 6 | ✓ | | | | | | | | |
| | 7 | ✓ | | | | | | | | |
| | 8 | ✓ | | | | | | | | |

# Bibliographic Data

Application No: 16/643,758

Foreign Priority claimed: ◉ Yes ○ No

35 USC 119 (a-d) conditions met: ☑ Yes ☐ No ☐ Met After Allowance

Verified and Acknowledged: /JACOB B MARKS/ Examiner's Signature | Initials

Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

| FILING or 371(c) DATE | CLASS | GROUP ART UNIT | ATTORNEY DOCKET NO. |
|---|---|---|---|
| 03/31/2020 | 429 | 1729 | 0313221.00021 |
| RULE | | | |

**APPLICANTS**

KCF Technologies Co., Ltd., Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF

**INVENTORS**

Seung Min KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF

Ho Gun KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF

**CONTINUING DATA**

This application is a 371 of PCT/KR2018/009801 08/24/2018

**FOREIGN APPLICATIONS**

KOREA, REPUBLIC OF KR10-2017-0111735 09/01/2017

**IF REQUIRED, FOREIGN LICENSE GRANTED****

05/24/2020

**STATE OR COUNTRY**

KOREA, REPUBLIC OF

**ADDRESS**

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690
UNITED STATES

**FILING FEE RECEIVED**

$1,860

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

# INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

**( Not for submission under 37 CFR 1.99)**

| | |
|---|---|
| Application Number | 16643758 |
| Filing Date | 2020-03-31 |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Art Unit | 3600 |
| Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] i | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2016208858 | WO | A1 | 2016-12-29 | LS MTRON LTD | | |
| | 2 | 101733408 | KR | B1 | 2017-05-10 | ILJIN MAT CO LTD | | |
| | 3 | 3288101 | EP | A1 | 2018-02-28 | LS MTRON LTD. | | |



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 3600 |
| | Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button [Add]

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** [Remove]

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T[5] |
|---|---|---|---|
| /J.B.M/ | 1 | Extended European Search Report for related European Application No. 18851879.9; action dated April 16, 2021; (10 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button [Add]

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | /JACOB B MARKS/ | Date Considered | 12/03/2021 |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 3600 |
| | Examiner Name | CENTRAL, DOCKET |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2021-05-04 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

**EAST Search History**

**EAST Search History (Prior Art)**

| Ref # | Hits | Search Query | DBs | Default Operator | Plurals | Time Stamp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | 1 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | USPAT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| L2 | 2 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| L3 | 64 | copper near2 electroplat$4 same rotary and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:42 |
| L4 | 121 | copper near2 electroplat$4 same winding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:44 |
| L5 | 297 | c25d5/04.cpc. and copper | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| L6 | 213 | copper and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| L7 | 42 | copper with rotat$4 and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:50 |
| L8 | 12 | "3,930,962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:53 |
| L9 | 12 | "3930962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| L10 | 4 | "3930962".pn. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| L11 | 6 | ("3461046" \| "3677906").PN. OR ("3930962").URPN. | US-PGPUB; USPAT; USOCR | OR | OFF | 2021/12/03 15:55 |
| L12 | 0 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kcf.as. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |
| L13 | 247 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kim.in. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |
| S1 | 1 | "16643758" | US-PGPUB; USPAT | OR | OFF | 2021/11/20 15:52 |

12/3/2021 4:30:30 PM
C:\Users\jmarks\Documents\EAST\Workspaces\16643758.wsp

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT**
**( Not for submission under 37 CFR 1.99)**

| | |
|---|---|
| Application Number | |
| Filing Date | |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Art Unit | |
| Examiner Name | |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] i | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 20180083515 | KR | A | 2018-07-23 | KCF TECH CO LTD | | |
| | 2 | 20180054985 | KR | A | 2018-05-25 | KCF TECH CO LTD | | |
| | 3 | 20170053888 | KR | A | 2017-05-17 | LS MTRON LTD | | |



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| | Filing Date | |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | |
| | Examiner Name | |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 2005530926 | JP | A | 2005-10-13 | UNKNOWN | | |
| | 5 | 20180022208 | KR | A | 2018-03-06 | LS MTRON LTD | | |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button [Add]

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** [Remove]

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T[5] |
|---|---|---|---|
| /J.B.M/ | 1 | International Search Report for related International Application No. PCT/KR2018/009801 report dated March 8, 2019; (7 pages) | |
| /J.B.M/ | 2 | Written Opinion for related International Application No. PCT/KR2018/009801 report dated March 8, 2019; (6 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button [Add]

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | /JACOB B MARKS/ | Date Considered | 12/03/2021 |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | |
| | Filing Date | |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | |
| | Examiner Name | |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2020-03-02 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

| | | |
|---|---|---|
| **Inventor:** Seung Min KIM | ) | **Examiner:** Jacob B. Marks |
| | ) | |
| **Serial No.:** 16/643,758 | ) | **Art Unit:** 1729 |
| | ) | |
| **Filing Date:** March 31, 2020 | ) | **Atty. Docket No.:** 0313221.00021 |
| | ) | |
| **Confirmation No.:** 3086 | ) | |

**Title:** ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

**AMENDMENT AND RESPONSE TO NON-FINAL OFFICE ACTION**

**VIA ELECTRONIC FILING**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

This response is submitted in reply to the non-final Office Action mailed on December 8, 2021. Please amend the above-identified patent application as follows:

**Amendments to the Claims** begin on page 2 of this paper; and

**Remarks** begin on page 6 of this paper.

## AMENDMENTS TO THE CLAIMS

The following Listing of the Claims replaces all prior Listing(s) of the Claims in the Subject Application.

**Listing of Claims:**

1. (Currently Amended) An electrolytic copper foil having a first surface and a second surface, the electrolytic copper foil comprising:

a first protective layer at the first surface;

a second protective layer at the second surface; and

a copper film disposed between the first and second protective layers, wherein

a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 1 below, is ~~1.5 to 9.4:~~ 1.5 to 9.4,

(Mathematical Expression 1)

Binding coefficient = Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/m$^2$)

~~(where the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standards)~~(wherein the Rp (μm) is a peak height measured according to JIS B 0601 (2001) standard, wherein the peak density is a number of peaks per unit length of 4 mm, wherein the peak density is measured according to ASME B46.1 (2009) standard with a peak count level of ±0.5 μm, and wherein the amount of attachment of Cr (mg/m$^2$) is measured by dissolving the first surface or the second surface of the electrolytic copper foil (110) with a nitric acid solution to obtain a dissolved solution,

diluting the dissolved solution with water to obtain a diluted solution, and analyzing the diluted solution using an atomic absorption spectrometer).

2. (Currently Amended) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein an X-ray diffraction pattern of the copper film measured at the first surface or the second surface shows a texture coefficient of a (220) plane, defined by Mathematical Expression 2 below, of ~~0.49 to 1.28.~~ 0.49 to 1.28,

(Mathematical Expression 2)

$$TC(220) = \frac{\frac{I(220)}{I_0(220)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

wherein TC(220) is the texture coefficient of the (220) plane, wherein I(hkl) is XRD diffraction strength of (hkl) crystal plane of the electrolytic copper foil, $I_0$(hkl) is XRD diffraction strength of (hkl) crystal plane of standard copper powder prescribed by Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), wherein n is a number of diffraction peaks within 30° to 95° of diffraction angles (2θ), and wherein the (hkl) crystal plane includes (111), (200), (220), and (311) crystal planes.

3. (Original) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein a weight deviation in lateral direction of the electrolytic copper foil is less than 3%.

4. (Original) The electrolytic copper foil according to claim 1, wherein the electrolytic copper foil has a yield strength of 21 to 49 kgf/mm2 measured at a normal temperature.

5. (Currently Amended) A method of manufacturing an electrolytic copper foil, the method comprising:

electroplating a copper film on [[the]] a rotary negative electrode drum by applying current between a positive electrode plate and [[a]] the rotary negative electrode drum disposed in an electrolytic solution contained in an electrolytic bath so as to be spaced apart from each other;

winding the electroplated copper film; and

immersing the copper film in an anti-corrosion solution for anti-corrosion treatment,

wherein, when the electroplating is performed, a concentration of total carbon is maintained at 0.12 g/L or less and a concentration of $Co^{2+}$ is maintained at 0.33 g/L or less.

6. (Original) The method according to claim 5, wherein a concentration of a nitrogen compound in the electrolytic solution is 3 to 12 ppm.

7. (Original) The method according to claim 6, wherein

the nitrogen compound comprises DETA, and

a concentration of the DETA is 3.2 to 12 mg/L.

8. (Currently Amended) The electrolytic copper foil according to claim 1, further ~~A negative electrode for Li secondary batteries, the negative electrode~~ comprising:

~~an electrolytic copper foil current collector having a first surface and a second surface; and~~

negative electrode active material layers on the first surface and the second surface~~,~~

~~wherein the electrolytic copper foil comprises:~~

~~a first protective layer at the first surface;~~

~~a second protective layer at the second surface; and~~

~~a copper film disposed between the first and second protective layers, and~~

~~a binding coefficient of the electrolytic copper foil at the first surface or the second surface, defined as Mathematical Expression 3 below, is 1.5 to 9.4:~~

~~(Mathematical Expression 3)~~

~~Binding coefficient= Rp/μm + peak density/30 + amount of attachment of Cr/(mg/m$^2$)~~

~~wherein the peak density is a value measured according to ASME B46.1 standard~~.

## REMARKS

This Response is submitted in reply to the non-final Office Action dated December 8, 2021. Claims 1-8 are pending in the application. Claims 1-8 stand rejected. Claim 1, and 5 are in independent form. Claim 8 was previously presented in independent form but is now amended to be in dependent form. Claims 1, 2, 5, and 8 are amended. No new matter has been added by the amendments. Favorable reconsideration of this application is respectfully requested in view of the following remarks.

**Section 112 Rejections**

Claims 1-8 are rejected under 35 U.S.C. § 112(b) or 35 U.S.C. § 112 (pre-AIA), second paragraph, as allegedly being indefinite. Specifically, the Office asserts:

> Regarding claims 1 and 8, the claim recites multiple variables that are not defined by units and/or are not commonly known variables. Specifically, the roughness factor Rp and the peak density do not appear to have units. It is also unclear how the Rp, the peak density, and the amount of attachment are measured. The recitation "according to ASME B46.1 standards" is also indefinite because the standards are subject to change and are not recited in the claim.
>
> Regarding claim 2, the variables I, $l_o$, h, k, I, and n are defined and do not have units associated with them.
>
> Regarding claim 5, the claim recitation "the rotaray drum" lacks antecedent basis.

Without acquiescing to the Office's positions, Applicant has thus amended claims 1, 2, 5, and 8 to remove the alleged indefiniteness. Applicant thus requests that these rejections be withdrawn.

**Conclusion**

In view of the foregoing amendments and remarks, Applicant respectfully submits that this application is now in condition for allowance. Accordingly, a timely Notice of Allowance to this effect is earnestly solicited. Nevertheless, the Examiner is invited to contact the undersigned representative by telephone prior to issuing a subsequent Office Action to discuss any outstanding issues with this application in the event that the foregoing amendments and remarks fail to advance the present application to allowance.

The Office is hereby authorized to charge any underpayment of fees, or credit any overpayments, to Deposit Account No. 02-1818.

Respectfully submitted,

BY: /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58,819
Customer No. 24573
Phone: (312) 578-5415

Dated: March 8, 2022

| Electronic Acknowledgement Receipt | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 45171409 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 08-MAR-2022 |
| **Filing Date:** | 31-MAR-2020 |
| **Time Stamp:** | 14:03:52 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| Submitted with Payment | no |
|---|---|

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 0313221-00021_RespNFOA.pdf | 189576<br>e32ea1ddf50b24f57fa59a9f2cd0cc3bd6aafb3a | yes | 7 |

| | Multipart Description/PDF files in .zip description | | |
|---|---|---|---|
| | **Document Description** | **Start** | **End** |
| | Amendment/Request for Reconsideration-After Non-Final Rejection | 1 | 1 |
| | Claims | 2 | 5 |
| | Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment | 6 | 7 |
| **Warnings:** | | | |
| **Information:** | | | |
| | **Total Files Size (in bytes):** | 189576 | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>**
**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**
**<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>**
**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**
**<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>**
**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

| PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD<br>Substitute for Form PTO-875 | Application or Docket Number<br>16/643,758 | Filing Date<br>03/31/2020 | ☐ To be Mailed |
|---|---|---|---|

**ENTITY:** ☑ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

## APPLICATION AS FILED - PART I

| FOR | (Column 1)<br>NUMBER FILED | (Column 2)<br>NUMBER EXTRA | | RATE ($) | FEE ($) |
|---|---|---|---|---|---|
| ☐ BASIC FEE<br>(37 CFR 1.16(a), (b), or (c)) | N/A | N/A | | N/A | |
| ☐ SEARCH FEE<br>(37 CFR 1.16(k), (i), or (m)) | N/A | N/A | | N/A | |
| ☐ EXAMINATION FEE<br>(37 CFR 1.16(o), (p), or (q)) | N/A | N/A | | N/A | |
| TOTAL CLAIMS<br>(37 CFR 1.16(i)) | minus 20 = | * | | x $100 = | |
| INDEPENDENT CLAIMS<br>(37 CFR 1.16(h)) | minus 3 = | * | | x $460 = | |
| ☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s)) | If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s). | | | | |
| ☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j)) | | | | | |
| * If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2. | | | | TOTAL | |

## APPLICATION AS AMENDED - PART II

| | | (Column 1) | | (Column 2) | (Column 3) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AMENDMENT | 03/08/2022 | CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT | | HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR | PRESENT EXTRA | | RATE ($) | ADDITIONAL FEE ($) |
| | Total<br>(37 CFR 1.16(i)) | * 8 | Minus | ** 20 | = 0 | | x $100 = | 0 |
| | Independent<br>(37 CFR 1.16(h)) | * 2 | Minus | *** 3 | = 0 | | x $480 = | 0 |
| | ☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s)) | | | | | | | |
| | ☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j)) | | | | | | | |
| | | | | | | | TOTAL ADD'L FEE | 0 |

| | | (Column 1) | | (Column 2) | (Column 3) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AMENDMENT | | CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT | | HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR | PRESENT EXTRA | | RATE ($) | ADDITIONAL FEE ($) |
| | Total<br>(37 CFR 1.16(i)) | * | Minus | ** | = | | x $0 = | |
| | Independent<br>(37 CFR 1.16(h)) | * | Minus | *** | = | | x $0 = | |
| | ☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s)) | | | | | | | |
| | ☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j)) | | | | | | | |
| | | | | | | | TOTAL ADD'L FEE | |

| | |
|---|---|
| * If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3. | LIE |
| ** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20". | /KAREN T WASHINGTON/ |
| *** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3". | |
| The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1. | |

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

*If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.*

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

| **INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT** ( **Not for submission under 37 CFR 1.99)** | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 1729 |
| | Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2011195893 | JP | A | 2011-10-06 | ISHIHARA CHEMICAL CO LTD | | |
| | 2 | 101733410 | KR | B1 | 2017-05-10 | ILJIN MAT CO LTD | | |
| | 3 | 2013175488 | JP | A | 2013-09-05 | LS MTRON LTD | | |

EFS Web 2.1.17

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 1729 |
| | Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 20170012010 | KR | A | 2017-02-02 | LS MTRON LTD | | | |
| | 5 | 20170000761 | KR | A | 2017-01-03 | LS MTRON LTD | | | |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button [Add]

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** [Remove]

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T5 |
|---|---|---|---|
| | 1 | Korean Office Action for related Korean Application No. 10-2017-0111735;action dated March 9, 2022; (9 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button [Add]

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | | Date Considered | |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 1729 |
| | Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

X That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

X See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2022-03-10 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

# Electronic Acknowledgement Receipt

| | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 45195613 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 10-MAR-2022 |
| **Filing Date:** | 31-MAR-2020 |
| **Time Stamp:** | 15:55:36 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| | |
|---|---|
| Submitted with Payment | no |

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Transmittal Letter | 00021_IDS_Trans.pdf | 90479<br>584e8621641bcd44c0e35f7bc8759c44d0b86888 | no | 3 |

**Warnings:**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Other reference-Patent/Application/ Search Documents | KR_OA.pdf | 117453<br>a2d0bfbdbefb3a8dafd17af84c91bef5c78b46cf | no | 9 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 3 | Foreign Reference | KR101733410.pdf | 494269<br>04f4eed9a0a224ceda1f93e904577213d37e8450 | no | 12 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 4 | Foreign Reference | KR20170000761.pdf | 435798<br>18d8c87134c0b33ee687edd54d5a9ed8116e7592 | no | 13 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 5 | Foreign Reference | KR20170012010.pdf | 507519<br>9009729da3758bfcd4f5e90863fda4f0e3efa672 | no | 12 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 6 | Foreign Reference | JP2011195893.pdf | 5194918<br>6ae1bf244409083fc2aefb15cb9bf636c5498355 | no | 19 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 7 | Foreign Reference | JP2013175488.pdf | 2080580<br>ae45e2980a4685f611b6c97c78077ebbdc42764f | no | 9 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 8 | Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08) | 00021_PTOsb08.pdf | 1035287<br>05fe0c663ac8bcaba096537c0a7169c496696b65 | no | 4 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| A U.S. Patent Number Citation or a U.S. Publication Number Citation is required in the Information Disclosure Statement (IDS) form for | | | | | |

autoloading of data into USPTO systems. You may remove the form to add the required data in order to correct the Informational Message if you are citing U.S. References. If you chose not to include U.S. References, the image of the form will be processed and be made available within the Image File Wrapper (IFW) system. However, no data will be extracted from this form. Any additional data such as Foreign Patent Documents or Non Patent Literature will be manually reviewed and keyed into USPTO systems.

| | |
|---|---|
| **Total Files Size (in bytes):** | 9956303 |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**

**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**

**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**

**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

| | |
|---|---|
| Applicant: | Seung Min KIM |
| Appl. No.: | 16/643,758 |
| Conf. No.: | 3086 |
| Filed: | March 31, 2020 |
| Title: | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| Art Unit: | 1729 |
| Examiner: | MARKS, JACOB B |
| Docket No.: | 0313221.00021 |

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT TRANSMITTAL LETTER**

Sir:

Submitted herewith is an Information Disclosure Statement for consideration in the above-identified application. In accordance with the provisions of 37 C.F.R. 1.56, 37 C.F.R. 1.97, and 37 C.F.R. 1.98, Applicants request that a citation and examination of the references cited on the enclosed SB08 form be made during the course of examination of the above-identified application for United States patent.

This Information Disclosure Statement is submitted as follows:

**Submission without Certification**

[ ] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[ ] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by payment of the fee set forth in 37 CFR 1.17(p).

**Submission with Certification**

[ ] Within three months of filing of a national application; within three months of the date of entry of the national stage as set forth in 37 C.F.R. §1.491 in an international application; before the mailing date of a first Office Action on the merits, or before the mailing of a first Office Action after the filing of a Request for Continued Examination.

[X] After the period specified above, but before the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

[ ] After the mailing date of a Final Action under 37 CFR 1.113, a Notice of Allowance under 37 CFR 1.311, or an Action that otherwise closes prosecution in the application and is accompanied by the fee set forth in 37 CFR 1.17(p) and the Certification specified in 37 CFR 1.97(e) which is set forth below.

**Certification under 37 CFR 1.97(e)**

[X] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby certifies that no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the undersigned, after making reasonable inquiry, no item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than **three months** prior to the filing of the Information Disclosure Statement.

**Statement under 37 CFR 1.704(d)**

[ ] The undersigned counsel for applicant(s) hereby states that each item of information contained in the accompanying Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a patent office in a counterpart foreign or international application or from the Office, and/or is a communication that was issued by a patent office in a counterpart foreign or international application or by the Office, and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than **thirty days** prior to the filing of the information disclosure statement.

[X] A copy of a Search Report from a corresponding foreign patent application is enclosed.

[ ] The Commissioner is hereby authorized to charge the amount of $ to cover the required fee to Deposit Account No. 02-1818.

[X] The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-1818.

Respectfully submitted,

K&L GATES LLP

BY /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58819
Customer No. 24573
Phone: (312) 578-5415

Dated: March 10, 2022

Espacenet

## Bibliographic data: KR101733410 (B1) — 2017-05-10

# Electrolytic copper foil of secondary battery enhanced for low temperature property and manufacturing method thereof

**Inventor(s):** LEE SUN HYOUNG [KR]; JO TAE JIN [KR]; PARK SEUL KI [KR]; SONG KI DEOK [KR] ± (이선형, ; 조태진, ; 박슬기, ; 송기덕)

**Applicant(s):** ILJIN MAT CO LTD [KR] ± (일진머티리얼즈 주식회사)

**Classification:** - international: ***C25D1/04; C25D3/38; H01M4/04; H01M4/66***
- cooperative: **C22F1/002 (EP)**; **C25D1/04 (EP, KR, US)**; **C25D3/38 (EP, KR, US)**; **C25D7/0614 (US)**; **H01M4/0404 (EP, KR)**; **H01M4/0452 (US)**; **H01M4/38 (US)**; **H01M4/661 (EP, KR)**; C22C9/00 (EP); Y02E60/10 (EP, KR); Y02P70/50 (KR)

**Application number:** KR20160150361 20161111 Global Dossier

**Priority number(s):** KR20160150361 20161111

**Also published as:** CN109937501 (A) CN109937501 (B) EP3540834 (A1) EP3540834 (A4) JP2019534388 (A) more

**Abstract of KR101733410 (B1)**

The present invention relates to an electrolytic copper foil for secondary batteries having excellent low temperature physical properties and a production method thereof. More specifically, the present invention relates to an electrolytic copper foil for secondary batteries exhibiting excellent low temperature cycle properties owing to little changes in physical properties of copper foils such as tensile strength and elongation even at a low temperature. The present invention further relates to a production method thereof. According to an embodiment of the present invention, the electrolytic copper foil is produced by using a drum in a plating solution containing total organic carbon (TOC), cobalt, iron, and zinc and is coated with a negative electrode active material. The ratio of TOC, cobalt, iron, and zinc contained in the electrolytic copper foil satisfies the equation, TOC / (cobalt + iron + zinc) = 1.0-1.2.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월10일
(11) 등록번호 10-1733410
(24) 등록일자 2017년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*C25D 3/38* (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0150361
(22) 출원일자 2016년11월11일
심사청구일자 2017년03월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140041804 A

(73) 특허권자
**일진머티리얼즈 주식회사**
전라북도 익산시 석암로3길 63-25 (팔봉동)
(72) 발명자
**이선형**
전라북도 익산시 공동로 129(부송동, 부송주공9차 아파트) 902동 1105호
**조태진**
경기도 성남시 중원구 박석로5번길 46, 301호 (상대원동, 영원골든빌)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**최훈식, 이동우, 양한나, 한태근**

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **저온 물성이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법**

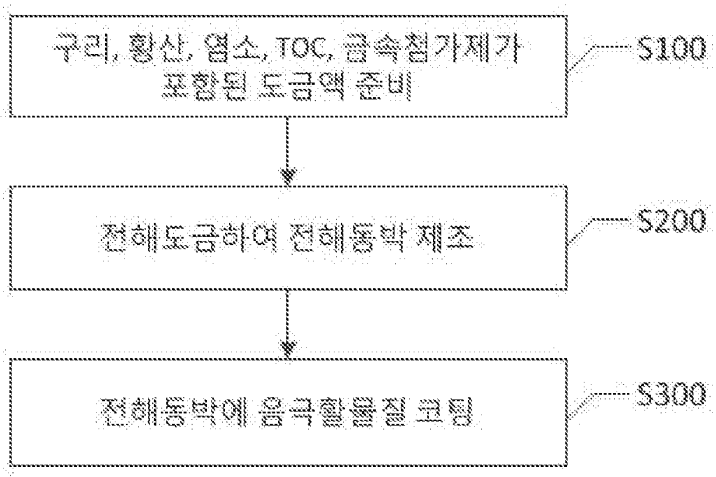
*(57) 요 약*

본 발명은 저온 물성이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온에도 동박의 인장강도 및 연신율의 물성변화가 적어 저온사이클 특성이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예는 TOC(Total organic carbon), 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조되며, 음극활물질이 코팅된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박을 포함한다.

[식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C25D 3/38*** (2013.01)
***H01M 4/0404*** (2013.01)
*Y02E 60/12* (2013.01)
*Y02P 70/54* (2015.11)
(72) 발명자
**박슬기**
전라남도 진도군 고군면 오하길 34-2(오산리)
**송기덕**
경기도 수원시 권선구 세류로 40번길 28(세류동)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

TOC(Total organic carbon), 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조되며, 음극활물질이 코팅된 이차전지용 전해동박으로,

상기 전해동박에 함유된 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박.

[식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상을 유지하는 이차전지용 전해동박.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전해동박은 상기 드럼과 직접 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고,

상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하인 이차전지용 전해동박.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상인 이차전지용 전해동박.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟인 이차전지용 전해동박.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 12%인 이차전지용 전해동박.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 10㎛인 이차전지용 전해동박.

### 청구항 8

(1) 구리, TOC, 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액을 준비하는 단계;

(2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계; 및

(3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박에 음극활물질을 코팅하는 단계;를 포함하고,

상기 전해동박에 함유된 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박의 제조방

법.

[식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상을 유지하는 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 10**

제 8항에 있어서,

상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 11**

제 8항에 있어서,

상기 단계 (2)를 통한 전해도금에 의하여 형성된 전해동박은 상기 드럼과 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고,

상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 12**

제 8항에 있어서,

상기 전해동박의 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 13**

제 8항에 있어서,

상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 12%인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

**청구항 14**

제 8항에 있어서,

상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 10㎛인 이차전지용 전해동박의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 저온 물성이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온에도 동박의 인장강도 및 연신율의 물성변화가 적어 저온사이클 특성이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 일반적으로 전해 동박은 전기/전자 산업분야에서 사용되는 PCB(Printed Circuit Board: 인쇄회로기판)의 기초재료로서 널리 사용되는 것으로써, 슬림형 노트북 컴퓨터, 개인휴대단말기(PDA), 전자북, MP3 플레이어, 차세대 휴대폰, 초박형 평판 디스플레이 등의 소형 제품을 중심으로 그 수요가 급속히 증대되고 있다. 또한 전해 동박의 물성을 개선하여 이차전지의 음극 집전체로서도 널리 사용되고 있다.

[0003] 통상적으로 전해 동박은 전기분해방법으로 생성되며 티타늄으로 된 원통형 음극(드럼이라고도 함)과 일정한 간격을 유지하는 모양의 납합금이나 또는 이리듐 산화물이 피복된 티타늄으로 된 양극, 전해액 및 전류의 전원을 포함한 전해조에서 제조된다. 전해액은 황산 및/또는 황산동으로 이루어지며, 원통형 음극을 회전시키면서 음극

과 양극 사이에 직류전류를 흘려주면 음극에 구리가 전착(electrodeposited)되어 연속적인 전해 동박 생산이 가능해진다. 이와 같이 전기분해 방법으로 구리이온을 금속으로 환원시키는 공정을 재박공정이라 한다.

[0004] 다음, 재박공정에서 얻어진 구리동박은 필요에 따라, 절연 기판과의 접착력을 향상시키기 위해서 거침 처리 공정(Nodule 처리공정이라고도 함), 구리 이온의 확산을 방지하는 확산방지처리, 외부로부터의 산화를 방지하기 위한 방청처리, 절연기판과의 접착력을 보완시키는 화학적 접착력 향상처리 등의 추가적인 표면처리공정를 거칠 수 있다. 표면 처리 공정을 거치면 로우 프로파일(low profile) 인쇄회로용 동박이 되고, 표면 처리 공정 중에서 방청처리만 하게 되면 2차 전지용 동박이 된다.

[0005] 전착된 동박은 인쇄회로용으로 사용되는 경우에는 표면 처리된 후 절연 기판과 접착된 형태(라미네이트)로 PCB 가공 업체에 공급된다. 이에 비해 이차전지용으로 사용할 경우에는 방청 처리만을 거쳐서 이차전지 생성 업체에 공급된다.

[0006] 한편, 이차전지는 자동차에도 다양하게 활용되고 있으며, 자동차에 들어가는 전지의 경우에는 추운 겨울에도 전지성능의 폭이 작아야 하며 이 경우 저온에서 증가하는 내부저항값이 일정하게 유지되어야 한다. 하지만 전지가 저온에서 장시간 방치될 경우 그레인 사이즈 및 결정구조에 변화가 발생하여 동박의 물성이 변하게 되고, 이는 전지수명을 저하시키는 문제를 일으킨다.

[0007] 따라서, 저온에서 장시간 방치할 경우에도 물성이 일정하게 유지되는 이차전지용 전해동박이 요구되고 있는 실정이다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0008] 본 발명은 구리 전해액에 TOC 및 금속첨가제인 코발트, 철 및 아연을 일정함량 존재하도록 하여 동박의 물성변화를 최소화시켜 저온에서도 성능이 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은 저온에서도 동박의 인장강도 및 연신율의 물성변화가 적어 음극 내부저항이 저온특성에서도 우수한 이차전지용 전해동박 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예는 TOC(Total organic carbon), 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액에서 드럼을 이용하여 제조되며, 음극활물질이 코팅된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박을 포함한다.

[0011] [식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

[0012] 상기 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상일 수 있다.

[0013] 상기 전해동박은 상기 드럼과 직접 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고, 상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하일 수 있다.

[0014] 상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상일 수 있다.

[0015] 상기 전해동박의 인장강도는 40kgf/mm$^2$ 내지 51kgf/mm$^2$일 수 있다.

[0016] 상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 12%일 수 있다.

[0017] 상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 10㎛일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 본 발명의 실시예는 (1) 구리, TOC, 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액을 준비하는 단계; (2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계; 및 (3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박에 음극활물질을 코팅하는 단계;를 포함하고, 상기 전해동박에 함유된 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율은 하기 식 1에 따르는 이차전지용 전해동박의 제조방법을 포함한다.

[0019] [식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

[0020] 상기 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상을 유지할 수 있다.

[0021] 상기 도금액 중에 포함된 TOC의 농도는 100ppm 이상일 수 있다.

[0022] 상기 단계 (2)를 통한 전해도금에 의하여 형성된 전해동박은 상기 드럼과 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고, 상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하일 수 있다.

[0023] 상기 전해동박의 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟일 수 있다.

[0024] 상기 전해동박의 연신율은 2% 내지 12%일 수 있다.

[0025] 상기 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 10㎛일 수 있다.

## 발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 구리 전해액에 TOC 및 코발트, 철 및 아연을 일정함량 존재하도록 하여 저온에서 동박의 물성변화를 최소화할 수 있는 효과가 있다.

[0027] 또한 본 발명에 따르면, 저온에서도 동박의 인장강도 및 연신율의 물성변화가 적어 음극 내부저항이 저온특성에서도 우수한 이차전지용 전해동박을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 이차전지용 전해동박의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 드럼을 이용하여 전해동박을 제조하는 단계를 나타낸 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0030] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 다른 매체를 사이에 두고 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 도면에서 본 발명과 관계없는 부분은 본 발명의 설명을 명확하게 하기 위하여 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.

[0032] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.

[0034] 다음은 본 발명의 일 실시예에 관한 저온물성이 우수한 이차전지용 전해동박에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전해동박은 드럼을 이용하여 제조되며, 음극활물질이 코팅된 이차전지용 전해동박으로, 상기 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상을 유지하는 이차전지용 전해동박을 포함한다.

[0038] 자동차는 기후변화에 따라 성능의 변동폭이 작아야하며, 따라서 자동차용 전지의 경우 추운 겨울에도 전지성능의 변화폭이 작아야 한다. 외부 온도가 저온일 경우에도 전지성능의 변화폭을 적게하려면 저온에서 증가하는 내부저항값이 일정하게 유지되어야 하며, 상기 내부저항값을 일정하게 유지하기 위해서는 영하의 기온에서도 동박의 물성이 일정하게 유지되어야 한다.

[0039] 이처럼 저온에서도 동박의 물성을 일정하게 유지하기 위해서는 저온에서 장시간 방치할 경우에도 그레인 사이즈 및 결정구조에 변화가 적어야 한다. 본 발명에서는 구리도금 시 사용되는 구리 전해액에 TOC 함량을 100ppm 이상 존재하도록 하고, 동박 내부에 코발트, 철 및 아연을 포함시켜 저온에서도 내부저항값이 일정하게 유지되는 이차전지용 전해동박을 제공한다.

[0040] 따라서, 본 발명에 따른 전해동박은 상기와 같이 구리 전해액에 TOC 함량을 100ppm 이상 존재하도록 함으로써, 저온에서 장시간 방치하여도 전해동박 내 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화가 최소화되도록 할 수 있다.

[0041] TOC는 Total Organic Carbon의 약자로서 전체 유기탄소를 지칭하며 도금액 중에 포함되는 유기물 중의 탄소량을 의미하고, 구리 전해액 안에 포함되어 그레인 사이즈의 변화를 최소화하는 역할을 한다. 만약, 구리 전해액에 TOC가 아닌 TIC(Total inorganic Carbon)으로 지칭되는 용해된 이산화탄소(dissolbed carbon dioxide)가 존재하거나, 구리 전해액상에 구리이온에 흡착된 탄소가 존재할 경우, 저온에서 장시간 방치 시 그레인에 존재하는 첨가제들이 이상거동을 하게 되어 동박의 물리적 성질에 부정적인 영향을 미치게 된다. 이를 방지하기 위하여 본원발명에서는 구리 전해액에 TOC가 일정함량 존재하도록 하여 저온에서도 사이클 특성 및 내부저항이 우수한 이차전지를 제조할 수 있는 이차전지용 전해동박을 제공할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박은 상기 전해동박은 상기 드럼과 직접 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고, 상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하일 수 있다. 상기 일면 및 타면 그레인 사이즈의 단면평균은 상온에서의 일면 및 타면을 의미하는 것이며, 상기 상온은 15℃ 내지 25℃의 온도범위를 의미한다. 상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균이 상기 타면 그레인 사이즈 단면평균에 대해서 80% 이상일 경우에는 저온에서 장시간 방치할 경우 전해동박의 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화가 생겨 전지수명에 부정적인 영향을 미치게 된다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 이차전지용 전해동박의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 제조방법은 (1) 구리이온($Cu^{2+}$) 60g/L 내지 140g/L, 황산 70g/L 내지 200g/L, 염소 10ppm 내지 90ppm, TOC 100 ppm 이상, 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액을 준비하는 단계(S100); (2) 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30 ASD 내지 150 ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행하는 단계(S200); 및 (3) 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박에 음극활물질을 코팅하는 단계(S300);를 포함한다.

[0045] 단계 (1) (S100)에서는 도금액을 준비하는 단계로서, 구리이온($Cu^{2+}$) 60g/L 내지 140g/L, 황산 70g/L 내지 200g/L, 염소 10ppm 내지 90ppm, TOC 100 ppm 이상, 코발트, 철 및 아연이 포함된 도금액을 준비한다. 상기 도금액에서 TOC는 저온에서 장시간 방치하여도 전해동박 내 그레인 사이즈 및 결정구조의 변화가 최소화되도록 하는 역할을 한다.

[0046] 또한, 본 발명에서는 저온에서 전해동박의 물성변화를 최소화하기 위하여 TOC 이외에 금속첨가제로서 코발트, 철 및 아연을 더 포함한다. 상기 전해동박은 도금액으로 전해도금하여 제조할 수 있는데, 상기 도금액 중에서 TOC는 일정한 함량으로 포함될 수 있고, 상기 코발트는 1mg/L 내지 50mg/L로 포함되고, 상기 철은 400mg/L 내지 1100mg/L로 포함되며, 상기 아연은 50mg/L 내지 700mg/L로 포함될 수 있다.

[0047] 상기 TOC, 코발트, 철 및 아연을 포함하는 도금액을 전해도금하여 형성된 전해동박에서, 상기 TOC의 함량은 100ppm 이상인 것이 바람직하고, 상기 코발트, 철 및 아연의 함량은 하기 식 1에 대응하도록 구비될 수 있다.

[0048] 도금액을 전해도금하여 전해동박을 제조하는 경우, 도금액 중에 포함되는 첨가제, 예컨대 TOC, 코발트, 철 및 아연 등의 농도는 전해도금에 의하여 제조되는 전해동박과 항상 동일하지는 않고, 같거나 더 작게 포함될 수 있다.

[0049] 상기 코발트, 철 및 아연은 전해도금 시 구리의 도금속도를 조절하여 표면을 평탄하게 하며, 전해동박 내부의 탄소함량이 과도하게 증가하는 것을 조절해준다. 따라서, 전해동박 내 코발트, 철 및 아연과 TOC 비율이 하기 식 1의 범위일 때 저온에서 전해동박의 물성변화가 최소화된다.

[0050] [식 1] TOC / (코발트+철+아연) = 1.0 ~ 1.2

[0051] 상기 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율이 1.0 미만일 경우, 도금액에 투입되는 코발트, 철 및 아연의 함량이 증가하여 도금액 내의 TOC가 그레인이 이상성장 하는 것을 방지하는 효과를 억제하여 바람직하지 않으며, 상기 비율이 1.2를 초과할 경우 전해동박 내 과다한 TOC 함량으로 인하여 그레인 내에 응력이 발생하여 도금 후 전해동박 내 그레인이 이상성장하여 저온에서 물성변화가 심해진다. 따라서, 저온에서도 전해동박의 물성변화를 최소화하기 위해서 코발트, 철 및 아연과 TOC의 비율은 상기 식 1과 같이 1.0 내지 1.2 사이의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 도금액에서 구리이온 및 황산이온이 상기 범위를 벗어날 경우, 이후 수행되는 전해도금 시 동박이 제대로 석출되지 않거나 동박의 경도가 저하될 수 있는 문제가 있다.

[0053] 또한, 상기 도금액에서 염소는 10ppm 내지 90ppm을 포함하며, 염소는 전해도금 시 결정립계 계면에 형성되는

$CuCl_2$의 석출물들이 고온으로 가열 시 결정 성장을 억제하여 고온에서의 열적 안정성을 향상시킬 수 있도록 한다. 염소농도가 10ppm 내지 90ppm의 범위를 벗어날 경우에는 전해동박의 인장강도가 저하되고 고온에서의 열적 안정성이 저하될 수 있다.

[0054] 단계 (2) (S200)에서는 상기 단계 (1)에서 준비한 도금액을 온도가 30℃ 내지 70℃인 조건에서 전류밀도 30ASD(Ampere per Square Deci-metre) 내지 150ASD를 가하고, 드럼을 이용하여 전해도금을 수행한다. 참고로, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 드럼을 이용하여 전해동박을 제조하는 단계를 나타낸 도면이다. 도금온도 및 전류밀도가 전술한 범위를 벗어날 경우에는 도금이 제대로 이루어지지 않아 전해동박의 표면이 균일하게 형성되지 않거나, 인장강도 및 연신율이 저하되어 전지성능 저하의 원인이 될 수 있다.

[0055] 단계 (3) (S300)에서는 상기 전해도금에 의하여 형성된 전해동박에 음극활물질을 코팅하는 단계를 포함하며, 단계 (3) (S300)에 의하여 형성된 음극활물질이 코팅된 전해동박은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 상온에서의 인장강도 및 연신율과 대비하여 80% 이상을 유지할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 단계 (2)를 통한 전해도금에 의하여 형성된 전해동박은 상기 드럼과 접하는 일면과, 상기 일면의 반대면인 타면으로 이루어지고, 상기 일면 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 단면평균에 대해서 80% 이하일 수 있다. 상기 전해동박의 드럼에 접하는 일면과 상기 일면의 반대면인 타면의 그레인 사이즈 편차가 클 경우에는 전지특성이 달라지게 되므로, 상기 일면의 그레인 사이즈의 단면평균은 상기 타면 그레인 사이즈의 80% 이하인 것이 바람직하다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟인 것이 바람직하다. 상기 인장강도가 40kgf/㎟ 미만일 경우에는 전해동박이 파단되어 양극과 음극이 단락되는 문제가 발생할 수 있다. 이차전지의 충방전 시에는 그라파이트 등 기타 활물질들이 리튬이온을 주고받는 과정에서 이차전지의 체적이 팽창 또는 수축하게 되는데 이때 활물질층이 전해동박과 밀착하기 때문에 팽창 또는 수축에 의한 응력이 발생한다. 따라서 인장강도가 40 kgf/㎟ 미만일 경우에는 전해동박이 응력을 견디지 못하고 파단되어 전지성능을 유지할 수 없으며, 파단으로 인해 변형되어 양극과 음극이 단락되는 문제가 발생할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 연신율은 2 내지 12%인 것이 바람직하다. 전해동박의 연신율이 높을 경우에는 전극 제조 공정에서 활물질 코팅 시 장력을 버텨 공정 상 파단을 방지할 수 있으며, 전극을 감는 공정에서 받는 스트레스에서 파단을 방지할 수 있는 장점이 있다. 또한 전지의 충방전 사이클 시 효율 저하를 방지하고 파단을 방지하여 전지의 성능을 향상 시킨다. 하지만, 연신율이 12% 초과할 경우에는 충방전시 이차전지의 변형이 심해져 단락될 수 있으며, 연신율이 2% 미만일 경우에는 전해동박이 쉽게 파단될 수 있다.

[0060] 전술한 인장강도 및 연신율은 서로 반비례하여 인장강도가 증가하면 연신율은 하락하며 인장강도가 감소하면 연신율은 증가하게 되므로, 파단을 방지하면서도 높은 인장강도를 갖는 전해동박을 제조하기 위해서는 적정범위의 인장강도 및 연신율을 유지하는 것이 중요하다. 따라서, 인장강도는 40kgf/㎟ 내지 51kgf/㎟를 유지하는 것이 바람직하며, 연신율은 2% 내지 12%의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전해동박의 두께는 4 내지 10㎛인 것이 바람직하다. 상기 전해동박의 두께가 4㎛ 미만일 경우에는 얇은 두께로 인하여 전해동박이 쉽게 파단될 수 있으며, 전해동박의 두께가 10㎛를 초과하는 경우에는 제조되는 이차전지의 부피 및 무게가 증가하여 바람직하지 않다.

[0064] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0066] **실험 1. TOC 농도 및 저온 인장강도 및 연신율 비율값에 따른 전지수명 테스트**

[0067] (실시예 1)

[0068] 구리이온 90g/L, 황산 120g/L, 염소 30ppm, TOC 360ppm, 코발트 0.025g/L, 철 0.75g/L 및 아연 0.375g/L(코발트, 철, 아연의 총합 1.150g/L)가 포함된 도금액을 준비하여 50℃, 90ASD의 전류밀도로 드럼을 이용하여 전해도금하였고, 전해도금에 의해 형성된 전해동박에 음극활물질을 코팅하였다.

[0070] (실시예 2 내지 실시예 8)

[0071] 도금액 내에 포함되는 TOC의 농도 및 코발트, 철 및 아연의 양을 하기 표 2 및 표 3과 같이 수행하는 것을 제외

하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0073] (비교예 1 내지 비교예 3)

[0074] 비교예 1 내지 비교예 3은 도금액 제조 시 TOC의 농도 및 코발트, 철 및 아연의 양을 하기 표 2 및 표 3과 같이 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 전해동박을 제조하였다.

[0076] 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3의 실험조건은 상기와 같으며, 상기 방법으로 제조된 각각의 이차전지용 전해동박의 저온(30℃) 인장강도 및 연신율, 드럼에 접하는 면과 드럼 반대면의 그레인 사이즈 비율, 동박을 녹인 후 TOC와 금속 첨가제의 비율값, 300 사이클 후의 전지수명을 측정하여 하기 표 2 및 표 3에 기재하였다.

[0077] 인장강도 및 연신율은 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 전해동박을 폭 12.7mm X 게이지 길이 50mm로 인장시편을 채취한 후 50.8 mm/min 크로스헤드 속도로 인장시험으로 IPC-TM-650 2.4.18B 규격에 따라 실시하여 측정되는 인장강도의 최대하중을 인장강도라 하고, 파단시의 연신율을 연신율이라 하였으며, 인장강도 및 연신율은 상온과 영하 30℃에서 각각 측정하였다.

[0078] 또한, 동박을 녹인 후의 TOC와 코발트, 철 및 아연의 비율값은 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 전해동박을 염산(35%) 60ml, 과산화수소수(30%) 40ml에 녹인 후 ICP(Inductively coupled plasma mass spectrometry)를 이용하여 분석하였다. 이때 금속첨가제는 코발트, 철, 아연의 총합이며 전술한 식 1을 이용하여 TOC와 금속첨가제의 비율값을 계산하였으며, 하기 표 3에 그 결과를 기재하였다.

[0080] 전지평가 조건은 하기와 같이 설정하여 실험하였으며, 셀(Cell) 설계, 양극, 음극, 세퍼레이터(separator), 전해액 조건은 하기 표 1과 같이 설정하여 실험하였다.

[0081] 1) 정전류 충전 : 전류치 1C, 충전 종지 전압 4.2V

[0082] 2) 20분간 휴지

[0083] 3) 정전류 방전 : 전류치 1C, 충전 종지 전압 : 2.5V cut off

[0084] 4) 1C=487mAh

[0085] 5) Cycle : 300cycle 평가, 온도 : 25℃

표 1

[0086]

| 대분류 | 소분류 | 단위 | 전지구성 |
|---|---|---|---|
| 셀 (Cell) 설계 | 사이즈 | ㎜ | 34 X 50 |
| | 용량 | mAh | 487 |
| | 전류 밀도 | mAh/㎠ | 3.06 |
| | N/P 비율(ratio) | - | 1.10 |
| 양극 | 활물질 | - | LCO |
| | 조성 | 활물질 : 도전재 : 바인더 | 92 : 4 : 4 |
| | L/L | mg/㎠ | 21.72 |
| | 합제밀도 | g/㎤ | 3.0 |
| 음극 | 활물질 | - | 그라파이트 (Natural graphite) |
| | 조성 | 활물질 : 증점재 : 바인더 | 96 : 2 : 2 |
| | L/L | mg/㎠ | 9.00 |
| | 합제밀도 | g/㎤ | 1.50 |
| 세퍼레이터 (Separator) | 재질 | - | PE |
| | 두께 | ㎛ | 16 |
| 전해액 | 염 (Salt) | - | 1.0M $LiPF_6$ |
| | 용매 (Solvent) | - | EC:EMC=3:7 |
| | 첨가제 (Additive) | - | VC 3% |
| | 액량 | ㏄ | 2.0 |

표 2

[0087]

| 구분 | 두께(㎛) | 상온 인장강도 | 상온 연신율 | 영하 30도 인장강도 | 영하 30도 연신율 |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 4 | 43.7 | 3.2 | 37.6 | 2.9 |
| 실시예 2 | 6 | 42.3 | 7.2 | 35.2 | 6.3 |
| 실시예 3 | 6 | 35.2 | 7.8 | 31.1 | 7.0 |
| 실시예 4 | 8 | 45.3 | 7.5 | 37.6 | 6.6 |
| 실시예 5 | 8 | 31.8 | 11.8 | 28.6 | 9.9 |
| 실시예 6 | 10 | 41.3 | 11.8 | 36.8 | 11.8 |
| 실시예 7 | 10 | 33.6 | 11.9 | 27.2 | 9.8 |
| 실시예 8 | 10 | 49.2 | 10.5 | 41.8 | 8.4 |
| 실시예 9 | 12 | 33.4 | 18 | 30.7 | 14.8 |
| 비교예 1 | 6 | 35.1 | 6.2 | 27.4 | 4.3 |
| 비교예 2 | 8 | 34.4 | 11.0 | 25.5 | 8.4 |
| 비교예 3 | 10 | 33.0 | 12.4 | 24.4 | 6.2 |

표 3

[0088]

| 구분 | 영하 30도 인장강도/상온인장강도 | 영하 30도 연신율/상온연신율 | 드럼면 그레인 사이즈 (㎛) /드럼 반대면 그레인 사이즈 (㎛) | TOC 농도 | 박을 녹인 후 TOC/(Co+Fe+Zn) | 300 사이클 후 전지 수명 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 0.86 | 0.90 | 0.40 (0.75/1.86) | 360 | 1.15 | 66.5 |
| 실시예 2 | 0.83 | 0.88 | 0.41(0.81/1.95) | 250 | 1.14 | 65.5 |
| 실시예 3 | 0.88 | 0.9 | 0.77(1.51/1.96) | 102 | 1.20 | 65.4 |
| 실시예 4 | 0.83 | 0.88 | 0.36(0.62/1.72) | 1080 | 1.15 | 66.9 |
| 실시예 5 | 0.90 | 0.84 | 0.55(0.89/1.6) | 120 | 1.05 | 65.0 |
| 실시예 6 | 0.89 | 1.00 | 0.51(0.92/1.78) | 650 | 1.11 | 66.7 |
| 실시예 7 | 0.81 | 0.82 | 0.37(0.78/2.07) | 480 | 1.02 | 67.2 |
| 실시예 8 | 0.85 | 0.80 | 0.41(0.76/1.85) | 350 | 1.20 | 67.0 |
| 실시예 9 | 0.92 | 0.82 | 0.77(1.51/1.96) | 100 | 1.00 | 65.0 |
| 비교예 1 | 0.78 | 0.70 | 0.81(1.59/1.96) | 80 | 0.93 | 62.9 (파단 내지 박리) |
| 비교예 2 | 0.74 | 0.76 | 0.81(1.69/2.07) | 99 | 0.83 | 63.4 (파단 내지 박리) |
| 비교예 3 | 0.74 | 0.50 | 0.83(1.71/2.04) | 70 | 0.85 | 61.8 (파단 내지 박리 |

[0090] 표 2 및 표 3을 참조하면, TOC 농도가 100ppm 미만인 비교예 1 내지 비교예 3은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 모두 80% 미만으로 나타난 것을 확인할 수 있으며, 반면에 TOC 농도가 모두 100ppm 이상인 실시예 1 내지 실시예 8은 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 모두 80% 이상인 것을 확인할 수 있다. 전해동박 제조시, TOC가 100ppm 이상 도금액에 포함될 경우 전해도금시 동박 내 그레인 사이즈 및 결정구조가 변화하는 것을 방지할 수 있어 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율 변화가 적으며, 이에 따라 전지수명도 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0091] 또한, TOC/(코발트+철+아연)의 비율이 모두 1.0 미만인 비교예 1 내지 비교예 3을 살펴보면, 상온 대비 영하 30℃에서의 인장강도 및 연신율이 80% 이하로 유지된다는 것을 확인할 수 있으며, 300사이클 후 전지수명 또한 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다. TOC/(코발트+철+아연)의 비율이 1.0 미만에서는 코발트, 철 및 아연의 함량이 증가하여 도금액 내의 TOC가 그레인의 이상성장을 방지하는 효과를 일으키는데 문제가 되어 저온에서의 전해동

박의 물성변화가 크게 일어난 것이다.

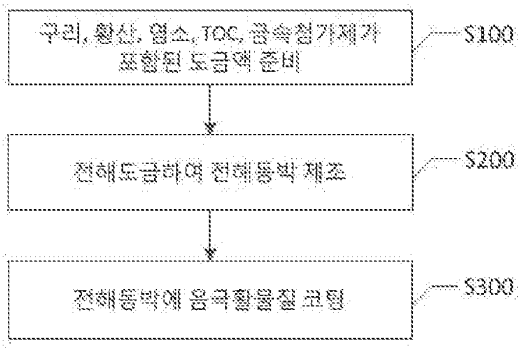
[0092] 또한, 드럼에 접하는 면과 드럼 반대면의 그래인 사이즈 비율을 살펴보면 실시예 1 내지 실시예 8에서는 상기 비율이 모두 80% 이하인 것으로 나타났으며, 이때의 300사이클 후 전지수명이 양호하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 드럼에 접하는 면과 드럼 반대면의 그래인 사이즈 비율이 80% 이상일때, 전해동박이 저온에서의 물성변화가 잘 일어나 전지 성능이 저하될 수 있는 문제가 있다. 반면에, 드럼에 접하는 면과 드럼 반대면의 그래인 사이즈 비율이 80%를 초과하는 비교예 1 내지 비교예 3은 300 사이클 후 전지수명이 모두 저하되어 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0093] 또한, 상기 표 3에서 300싸이클 후 용량을 확인한 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 3에 따른 전지를 전해동박(음극판으로 작용한)의 상태를 확인하기 위해서 해체하였다. 이때, 실시예 1 내지 8에 따른 전해동박의 경우에는 외관 불량이 없이 최초와 동일함을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우에는, 전해동박의 일부가 파단 또는 박리됨을 확인할 수 있었으며, 비교예 1의 경우에는 음극활물질이 전해동박에서 박리되는 부분이 존재함을 확인할 수 있었고, 비교예 2 및 3에서는 전해동박의 외측 부분에 파단된 부분이 형성됨을 확인할 수 있었다.

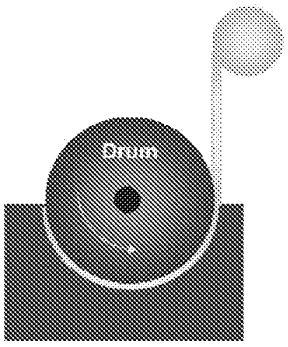
[0095] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1




도면2



Espacenet

## Bibliographic data: KR20170000761 (A) — 2017-01-03

# Electrolytic Copper Foil Current Collector Comprising The Same Electrode Comprising The Same Secondary Battery Comprising The Same and Method for Manufacturing The Same

**Inventor(s):** KIM DAE YOUNG [KR]; KIM SEUNG MIN [KR] ± (김대영, ; 김승민)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD [KR] ± (엘에스엠트론 주식회사, ; 에스케이넥실리스 주식회사)

**Classification:** - international: ***C25D1/04; H01M10/0525; H01M4/13; H01M4/66***
- cooperative: **C25D1/04 (EP, KR, US)**; **H01M10/052 (EP, US)**; **H01M10/0525 (CN, KR)**; **H01M4/13 (KR)**; **H01M4/134 (CN)**; **H01M4/1395 (CN)**; **H01M4/66 (EP, US)**; **H01M4/661 (KR, US)**; **H01M4/665 (US)**; **H01M4/667 (KR)**; Y02E60/10 (EP, KR, US); Y02P70/50 (US); Y02T10/70 (US)

**Application number:** KR20160051890 20160428 Global Dossier

**Priority number(s):** KR20150090000 20150624

**Also published as:** CN106489216 (A) CN106489216 (B) EP3316363 (A1) EP3316363 (A4) JP2018517253 (A) more

**Abstract of KR20170000761 (A)**

Provided are an electrolytic copper foil capable of securing a secondary battery having a high capacitance maintenance rate, a current collector comprising the same, an electrode comprising the same, a secondary battery comprising the same, and a manufacturing method thereof. The electrolytic copper foil comprises a first surface and a second surface facing the first surface, wherein each of the first and second surfaces has a peak count roughness (Rpc) of 10 to 100.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000761
(43) 공개일자 2017년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 10/0525* (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051890
(22) 출원일자 2016년04월28일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150090000 2015년06월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
**엘에스엠트론 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)
(72) 발명자
**김대영**
경기도 용인시 수지구 신수로783번길 22, 101동 1205호(동천동, 영풍아파트)
**김승민**
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호(양산동, 세마이편한세상아파트)
(74) 대리인
**특허법인천문**

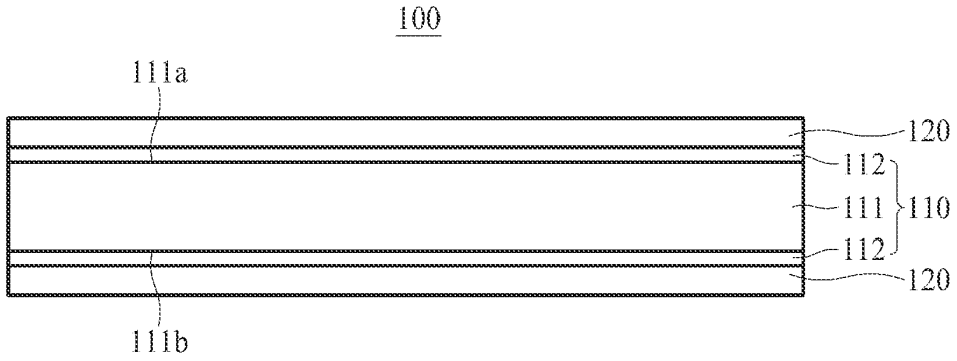
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법**

(57) 요 약

높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 전해 동박은 제1 면; 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 포함하되, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$)를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
***H01M 10/0525*** (2013.01)
***H01M 4/13*** (2013.01)
***H01M 4/667*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

제1 면(111a); 및

상기 제1 면(111a)의 반대 편의 제2 면(111b)을 포함하되,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$)를 갖는 - 상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)의 평균값이고, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 스탈-아이언 테스트 스캐줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4㎜의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이고, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5㎛의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재함 -,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b)의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 60개 이하인,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각은 2㎛ 이하의 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_{zJIS}$)를 갖는,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

3 내지 20 ㎛의 두께 및 30 내지 60 $kgf/mm^2$의 인장강도를 갖는,

이차전지용 전해동박.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111); 및

상기 전해동박 상의 보호층(112)을 포함하되,

상기 보호층(112)은 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는,

이차전지용 집전체.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)의 상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 위에 형성된,

이차전지용 집전체.

**청구항 7**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111)을 포함하는 집전체(110); 및

상기 집전체 상의 활물질층(120)을 포함하되,

상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 활물질층(120)은 Si를 포함하는,

이차전지용 전극.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 집전체(110)는 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 보호층(112)을 더 포함하고,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)과 상기 활물질층(120) 사이에 배치된,

이차전지용 전극.

**청구항 10**

양극(cathode);

음극(anode)(100);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극(100)을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되,

상기 음극(100)은,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111)을 포함하는 집전체(110); 및

상기 집전체(110) 상의 활물질층(120)을 포함하는,

이차전지.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 집전체(110)는 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 보호층(112)을 더 포함하고,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)과 상기 활물질층(120) 사이에 배치된,

이차전지.

**청구항 12**

전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리를 석출시키는 전해동박(111) 제조방법에 있어서,

구리 와이어를 열처리하는 단계;

상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계;

상기 산세된 구리 와이어를 상기 전해액에 투입하는 단계;

상기 구리 와이어가 상기 전해액에 투입된 상태에서 상기 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및

상기 전기 도금 중에 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행하는 단계를 포함하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 전기 도금 중에 상기 전해액 내의 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도가 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 각각 유지되는,

전해동박 제조방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 구리 와이어의 열처리 단계는 600 내지 800℃에서 수행되는,

전해동박 제조방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서,

상기 전해액은 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온, 및 유기 첨가제를 포함하는,

전해동박 제조방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 유기 첨가제는 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인,

전해동박 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장하였다가 전기가 필요할 때 상기 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시킴으로써 전기를 발생시키는 에너지 변환 기기의 일종으로서, 재충전이 가능하다는 점에서 "충전식 전지(rechargeable battery)"로도 지칭된다.

[0003] 1회용의 일차전지에 비해 경제적으로 그리고 환경적으로 이점을 갖고 있는 이차전지로는 납 축전지, 니켈카드뮴 이차전지, 니켈수소 이차전지, 리튬 이차전지 등이 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 다른 이차전지들에 비해 크기 및 중량 대비 상대적으로 많은 에너지를 저장할 수 있다.

따라서, 휴대성 및 이동성이 중요한 정보통신기기 분야의 경우 리튬 이차전지가 선호되고 있으며, 하이브리드 자동차 및 전기 자동차의 에너지 저장 장치로도 그 응용 범위가 확대되고 있다.

[0005] 리튬 이차전지는 충전과 방전을 하나의 주기로 하여 반복적으로 사용된다. 완전히 충전된 리튬 이차전지로 어떤 기기를 가동시킬 때, 상기 기기의 가동 시간을 늘리기 위해서는 상기 리튬 이온 이차전지가 높은 충전/방전 용량을 가져야 한다. 따라서, 리튬 이차전지의 충전/방전 용량에 대한 수요자의 나날이 높아지는 기대치(needs)를 만족시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

[0006] 한편, 이차전지가 충분히 높은 충전/방전 용량을 갖고 있다고 하더라도 충전/방전 사이클이 반복됨에 따라 이차전지의 충전/방전 용량이 급격히 감소한다면(즉, 용량 유지율이 낮다면 또는 수명이 짧다면), 소비자는 이차전지를 빈번하게 교체할 필요가 있을 것이고, 그로 인해 소비자 불편 및 자원 낭비가 초래될 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 집전체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면; 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 포함하되, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$)를 갖는 - 상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)의 평균값이고, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 스텔-아이언 태스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4㎜의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이고, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5㎛의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재함 -, 이차전지용 전해동박이 제공된다.

[0015] 본 발명의 다른 관점에 따라, 10 내지 100 개의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박; 및 상기 전해동박 상의 보호층을 포함하되, 상기 보호층은 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 이차전지용 집전체가 제공된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 10 내지 100 개의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박을 포함하는 집전체; 및 상기 집전체 상의 활물질층을 포함하되, 상기 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 양극(cathode); 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되, 상기 음극은, 10 내지 100 개의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박을 포함하는 집전체; 및 상기 집전체 상의 활물질층을 포함하는, 이차전지가 제공된다.

[0018] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리를 석출시키는 전해동박 제조방법으로서, 구리 와이어를 열처리하는 단계; 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계; 상기 산세된 구리 와이어를 상기 전해액에 투입하는 단계; 상기 구리 와이어가 상기 전해액에 투입된 상태에서 상기 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및 상기 전기 도금 중에 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행하는 단계를 포함하는, 전해동박 제조방법이 제공된다.

[0019] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리 범위를 제한하지 않는다.

## *발명의 효과*

[0020] 본 발명에 의하면, 충방전 사이클의 반복에도 불구하고 높은 충전/방전 용량을 오랫동안 유지할 수 있는 장수명의 이차전지가 제조될 수 있다. 따라서, 이차전지의 빈번한 교체로 인한 전자제품 소비자의 불편 및 자원 낭비를 최소화할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0021] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 2는 스틸-아이언 태스트 스캐쥴(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일을 예시한다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0022] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0024] 리튬 이온 이차전지는, 양극(cathode), 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0026] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 집전체(110) 및 활물질층(120)을 포함한다. 도 1은 상기 집전체(110)의 상하면 모두 위에 형성된 활물질층(120)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 활물질층(120)은 상기 집전체(110)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.

[0027] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 동박이 사용되는 것이 일반적이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 음극이고, 상기 집전체(110)는 음극 집전체이며, 상기 활물질층(120)은 음극 활물질을 포함한다.

[0029] 음극 집전체인 본 발명의 집전체(110)는 3 내지 20 ㎛의 두께 및 30 내지 60 kgf/㎟의 인장강도를 갖는 전해 동박(111)을 포함한다. 또한, 도 1에 예시된 바와 같이, 상기 집전체(110)는 상기 전해 동박(111) 상의 보호층(112)을 더 포함할 수 있다. 도 1은 상기 전해 동박(111)의 상하면 모두 위에 형성된 보호층(112)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 보호층(112)은 상기 전해 동박(111)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.

[0030] 본 발명의 전해 동박(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있으며, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 접촉하였던 제1 면[일명 "샤이니 면(Shiny surface)"](111a) 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면[일명 "매트 면(Matte surface)"](111b)을 갖는다.

[0031] 샤이니 면(111a)이 매트 면(111b)에 비해 더 낮은 조도를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며 샤이니 면(111a)의 조도가 매트 면(111b)의 조도와 동일하거나 더 높을 수도 있다. 여기서, 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 조도는 10점 평균조도(ten-point mean roughness: $R_{zJIS}$)를 의미한다.

[0032] 상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함한다.

[0033] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, Si를 소정량 포함한 음극 활물질들의 혼합물로 상기 활물질층(120)이 형성될 수 있다.

[0034] 한편, 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(120)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 상기 활물질층(120)과 상기 집전체(110)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 따라서, 이차전극이 일정 수준 이상의 용량 유지율 및 수명을 확보하기 위해서는(즉, 이차전지의 충방전 효율 저하를 억제하기 위해서는), 상기 집전체(110)가 상기 활물질에 대하여 우수한 코팅성을 가짐으로써 상기 집전체(110)와 활물질층(120)의 접착 강도가 높아야 한다.

[0035] 거시적 관점에서 볼 때, 상기 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)가 작을수록, 상기 집전체(110)를 포함하는 이차전지의 충방전 효율이 대체로 덜 저하되는 경향이 있다.

[0036] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b) 각각은 2㎛ 이하의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖는다. 상기 샤이니 면(111a) 또는 매트 면(111b)이 2㎛를 초과하는 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖는다면 상기 집전체(110)와 활물질층(120) 사이의 접촉 균일성이 일정 수준에 미치지 못할 것이고, 따라서 이차전지가 업계에서 요구되는 90% 이상의 용량 유지율을 만족하지 못할 것이다.

[0037] 그러나, 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)이 2㎛ 이하의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖는다고 하더라도, 그러한 전해 동박(111)이 반드시 90% 이상의 이차전지 용량 유지율을 담보할 수 있는 것이 아님이 본 출원인에 의해 밝혀졌다. 즉, 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 낮은 10점 평균조도($R_{zJIS}$)(예를 들어, 2㎛ 이하)가 90% 이상의 이차전지 용량 유지율에 대한 충분 조건이 될 수 없다.

[0038] 특히, 이차전지의 고용량화를 위하여 상기 활물질층(120)이 Si를 포함할 경우 전해 동박(111)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)와 이차전지의 용량 유지율 사이의 연관성이 더욱 낮은 것으로 드러났다.

[0039] 본 출원인은, 연구를 거듭한 결과, 90% 이상의 용량 유지율을 안정적으로 확보함에 있어서 전해 동박(111)의 피크 수 조도(peak count roughness: $R_{pc}$)가 중요한 인자임을 밝혀내었다.

[0040] 이하에서는, 도 2를 참조하여 전해 동박(111)의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 설명한다.

[0041] 본 명세서에서 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b) 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)의 평균값을 지칭하며, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 스텔-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들($P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$)의 개수이다. 이때, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5㎛의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재한다. 만약, 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는다면, 상기 이웃하는 피크들 모두가 피크 수 조도($R_{pc}$)의 측정에 이용되는 "유효 피크"가 될 수는 없으며, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시된다.

[0042] 본 발명에 의하면, 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)은 10 내지 100 개(count)의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 각각 갖는다.

[0043] 상기 피크 수 조도($R_{pc}$)가 10개 미만인 경우 이차전지의 용량 유지율의 열화가 발생하는데, 이것은 이차전지의 충방전시 국부적으로 돌출된 산(mountain)에 응력이 집중되기 때문인 것으로 파악된다.

[0044] 반면, 피크 수 조도($R_{pc}$)가 100개를 초과하는 경우에도 이차전지의 용량 유지율의 열화가 마찬가지로 발생하는데, 이것은 너무 많은 산들로 인해 상기 전해 동박(111) 상에 활물질이 균일하게 코팅되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 집전체(110)의 양 면들 모두에 활물질이 코팅되기 때문에, 상기 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이는 60개 이하인 것이 바람직하다. 상기 피크 수 조도($R_{pc}$) 차이가 60개를 초과하면 양 면들(111a, 111b)의 표면 형상의 차이로 인해 이차전지의 용량 유지율 열화가 발생한다.

[0046] 전술한 바와 같이, 본 발명의 이차전지용 집전체(110)는 상기 전해 동박(111) 상의 보호층(112)을 더 포함할 수 있다. 상기 보호층(112)은 상기 전해 동박(111)의 방청 처리를 통해 형성될 수 있다. 즉, 본 발명의 전해 동박(111)은 그대로 집전체로서 사용될 수도 있지만, 크롬산염, 벤조트리아졸, 및/또는 실란계 화합물로 방청 처리(anticorrosion treatment)되는 것이 바람직하다. 이와 같은 방청 처리는 전해 동박(111)의 부식을 방지하고, 내열성을 향상시키며, 활물질층(120)과의 접착 강도를 높여 이차 전지의 충방전 효율 저하를 억제시킬 수 있다.

[0047] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 동박의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0048] 상기 전해 동박(111)의 제조에 이용되는 제박기는 전해액이 담겨진 전해조, 상기 전해액 내에서 서로 이격되어 있는 회전 음극드럼 및 양극판을 포함한다.

[0049] 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산 및 50 ppm 이하의 염소 이온을 포함하는 전해액에 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 및/또는 티오요소(thiourea)계 화합물과 같은 유기 첨가제를 소량 첨가한 후, 10 내지 80 A/$dm^2$의 전류밀도로 40 내지 60 ℃에서 상기 회전 음극드럼 표면에 구리를 전착함으로써 전해 동박(111)을 제조한다.

[0050] 상기 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$) 및 피크 수 조도($R_{pc}$)는 회전 음극드럼 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)의 연마 정도에 의존한다.

[0051] 본 발명에 의하면, 상기 샤이니 면(111a)이 10 내지 100 개의 피크 수 조도($R_{pc}$) 및 2㎛ 이하의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖도록 하기 위하여, #800 내지 #1500의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 상기 회전 음극드럼의 표면이 연마된다.

[0052] 상기 전해 동박(111)의 매트 면(111b)의 10점 평균조도($R_{zJIS}$) 및 피크 수 조도($R_{pc}$)는 전기도금에 이용되는 전해액의 조성(특히, 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도), 전기도금의 전류 밀도 등에 의존한다.

[0053] 본 발명에 의하면, 상기 매트 면(111b)이 10 내지 100 개의 피크 수 조도($R_{pc}$) 및 2㎛ 이하의 10점 평균조도($R_{zJIS}$)를 갖도록 하기 위하여, 상기 전해액 내 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도가 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 제어되며, 10 내지 80 A/$dm^2$의 전류밀도로 상기 전기도금이 수행된다.

[0054] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 전해액 내 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도를 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 제어하기 위하여, 고순도 구리 와이어를 전해액에 투입하기 전에 600 내지 800℃(예를 들어, 약 700℃)의 고온에서 열처리하여 유기물을 태운 후 황산 등의 산으로 산세(acid cleaning) 한다. 또한, 전기도금 중에 상기 전해액으로부터 유기 불순물 및 금속 불순물을 포함하는 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행함으로써 상기 전해액 내의 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도를 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 유지시킨다.

[0055] 이어서, 크롬산염(chromate), 벤조트리아졸(benzotriazole: BTA), 및/또는 실란계 화합물(silane compound)을 이용한 방청 처리(anticorrosion treatment)를 통해 상기 전해 동박(111)의 샤이니 면(111a) 및/또는 매트 면(111b) 상에 보호층(112)을 형성함으로써 본 발명의 집전체(110)를 제조할 수 있다.

[0056] 예를 들어, 1 내지 10 g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 상기 전해 동박(111)을 상온에서 2 내지 20초 침지시킴으로써 상기 보호층(112)을 형성할 수 있다.

[0057] 이어서, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물($MeO_x$); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의

음극 활물질을 상기 집전체(110) 상에 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)을 제조한다.

[0058] 예를 들어, 탄소 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 조제한다. 이어서, 닥터 블레이드를 이용하여 상기 집전체(110) 상에 20 내지 60㎛ 두께로 상기 슬러리를 도포하고, 110 내지 130℃에서 0.5 내지 1.5 ,ton/$cm^2$의 압력으로 프레스한다.

[0059] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0060] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0061] *** 전해 동박의 제조**

[0062] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4

[0063] i) 구리 와이어 열처리 여부/온도, ii) 전기 도금 수행시 연속 여과 수행 여부, 및/또는 iii) 회전 음극 드럼의 표면 연마에 이용된 연마 브러시의 입도를 아래의 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 조건 하에서 전해 동박들을 각각 제조하였다.

[0064] 이어서, 상기 전해 동박들의 샤이니 면 및 매트 면의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 Mahr社의 Mahrsurf M300 조도계를 이용하여 각각 측정하였고, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0065] 전술한 바와 같이, 샤이니 면과 매트 면 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도($R_{pc}$)의 평균값이며, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도($R_{pc}$)는 스틸-아이언 테스트 스캐줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5㎛의 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이다.

[0066] 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5㎛의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는 경우에는, "유효 피크" 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시되었다.

[0067] *표 1*

| | 구리 와이어 열처리 온도(℃) | 연속 여과 수행 여부 | 연마 브러시 입도 (#) | 매트 면의 $R_{pc}$ (count) | 샤이니 면의 $R_{pc}$ (count) | $R_{pc}$ 차이 (count) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예1 | 720 | ○ | 1200 | 13 | 42 | 29 |
| 실시예2 | 700 | ○ | 1400 | 20 | 24 | 4 |
| 실시예3 | 680 | ○ | 800 | 39 | 98 | 59 |
| 실시예4 | 660 | ○ | 1000 | 98 | 89 | 9 |
| 비교예1 | 810 | ○ | 1600 | 8 | 9 | 1 |
| 비교예2 | - | ○ | 700 | 112 | 128 | 16 |
| 비교예3 | - | × | 1200 | 181 | 47 | 134 |
| 비교예4 | 670 | ○ | 600 | 47 | 139 | 92 |

[0068] *** 이차전지의 제조**

[0069] 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8

[0070] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 전해 동박들을 10g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 10초 동안 각각 침지시킴으로써 전해 동박 상에 보호층이 형성된 집전체들을 얻었다. 이어서, 음극 활물질용으로 시판되는 탄소 100 중량부에 SBR 2 중량부 및 CMC 2 중량부를 혼합한 후 증류수를 용제로 이용하여 슬러리를 제조하였다. 10cm의 폭을 갖는 상기 집전체들 상에 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 50㎛의 두께로 각각 도포하고 120℃에서 건조시킨 후 1 ton/$cm^2$의 압력으로 프레스함으로써 총8개의 이차전지용 음극들을 제조하였다.

[0071] 이와 같이 제조된 이차전지용 음극들 각각과 함께 전해액 및 이차전지용 양극을 이용하여 총8개의 이차전지들을

제조하였다. 상기 전해액과 양극은 아래와 같이 준비되었다.

[0072] 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸렌메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 $LiPF_6$를 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5 중량%와 숙신산 무수물(succinic anhydride) 0.5 중량%를 혼합하여 상기 전해액을 제조하였다.

[0073] 또한, 리튬망간산화물($Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$)과 orthorhombic 결정구조의 리튬망간산화물(o-$LiMnO_2$)을 90:10(중량비)로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본블랙을 결착제인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)와 85:10:5(중량비)로 유기용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 두께 20㎛의 알라미늄 호일의 양면에 도포한 후 건조시킴으로써 상기 양극을 제조하였다.

[0074] 위와 같이 제조된 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8의 이차전지들의 용량 유지율을 아래의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0075] * 이차전지의 방전용량 유지율

[0076] 4.3V의 충전작동전압 및 3.4V의 방전작동전압으로 양극의 g당 용량을 측정하였고, 고온 수명을 평가하기 위하여 50℃에서 0.2 C의 전류밀도로 50회의 충/방전 실험을 수행하였으며, 방전용량 유지율을 아래의 식 1에 따라 산출하였다.

[0077] 식 1: 방전용량 유지율(%) = (50회차의 방전용량/1회차의 방전용량)×100

[0078] 참고로, 업계에서 요구되는 이차전지의 방전용량 유지율은 90% 이상이다.

표 2

[0079]

| | 전해 동박 매트 면의 $R_{pc}$ (count) | 전해 동박 샤이니 면의 $R_{pc}$ (count) | 전해 동박 양면들의 $R_{pc}$ 차이 (count) | 이차전지의 방전용량 유지율(%) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예5 | 13 | 42 | 29 | 95 |
| 실시예6 | 20 | 24 | 4 | 97 |
| 실시예7 | 39 | 98 | 59 | 93 |
| 실시예8 | 98 | 89 | 9 | 94 |
| 비교예5 | 8 | 9 | 1 | 84 |
| 비교예6 | 112 | 128 | 16 | 85 |
| 비교예7 | 181 | 47 | 134 | 85 |
| 비교예8 | 47 | 139 | 92 | 87 |

[0080] 위 표 2로부터, 전해 동박의 샤이니 면과 매트 면 중 어느 하나라도 100개(count)를 초과하는 피크 수 조도($R_{pc}$)를 가질 경우 그러한 전해 동박을 이용하여 제조된 이차전지의 방전용량 유지율은 업계에서 요구되는 90% 이상을 만족시키지 못함을 알 수 있다(비교예 6-8). 너무 많은 산들로 인해 전해 동박 상에 활물질이 균일하게 코팅되지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

[0081] 또한, 전해 동박의 샤이니 면과 매트 면이 10개 미만의 피크 수 조도($R_{pc}$)를 가질 경우 그러한 전해 동박을 이용하여 제조된 이차전지의 방전용량 유지율은 업계에서 요구되는 90% 이상을 만족시키지 못함을 알 수 있는데(비교예 5), 이것은 이차전지의 충방전시 국부적으로 돌출된 산에 응력이 집중되었기 때문인 것으로 파악된다.

## 부호의 설명

[0082] 100: 이차전지 전극 110: 집전체

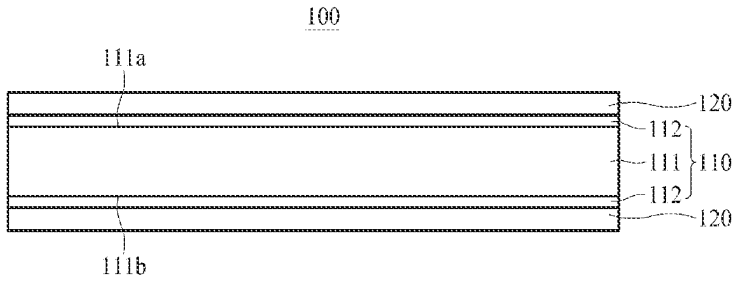
111: 전해 동박 111a: 제1 면(샤이니 면)

111b: 제2 면(매트 면) 112: 보호층

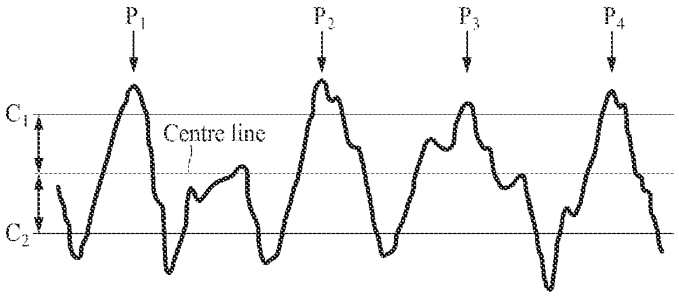
120: 활물질층

도면

도면1


100
111a
120
112
111
110
112
120
111b

도면2


P1
P2
P3
P4
C1
Centre line
C2

Espacenet

## Bibliographic data: KR20170012010 (A) — 2017-02-02

# Electrolytic copper foil for lithium secondary battery and Lithium secondary battery comprising the same

**Inventor(s):** KIM SEUNG MIN [KR]; KIM DAE YOUNG [KR] ± (김승민, ; 김대영)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD [KR] ± (엘에스엠트론 주식회사, ; 케이씨에프테크놀로지스 주식회사)

**Classification:** - international: ***C25D1/04; H01M10/052; H01M4/66***
- cooperative: **C23C22/05 (EP)**; **C25D1/04 (EP, KR, US)**; **C25D21/12 (EP)**; **C25D3/38 (EP, US)**; **H01M10/052 (KR)**; **H01M4/134 (US)**; **H01M4/628 (US)**; **H01M4/66 (US)**; **H01M4/661 (EP, CN, KR, US)**; **H01M4/667 (EP, US)**; H01M10/052 (EP, US); Y02E60/10 (EP, KR); Y02P70/50 (EP)

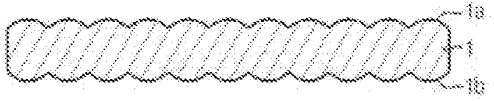
**Application number:** KR20160063598 20160524 Global Dossier

**Priority number(s):** KR20150104779 20150724

**Also published as:** CN106560009 (A) CN106560009 (B) EP3327838 (A1) EP3327838 (A4) EP3327838 (B1) more

**Abstract of KR20170012010 (A)**

FIG. 1




An electrolytic copper foil for a lithium secondary battery, according to one embodiment of the present invention, has a curl indicator (C) value of zero to 4.0, inclusively. The curl indicator (C) value defined as 1.21R+1.12Cr+0.01G, wherein the R corresponds to an absolute value of a difference between luminance measured on a first surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery and luminance measured on a second surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery, the Cr corresponds to an absolute value of a difference between an electrodeposit amount of chrome forming an anti-corrosion layer formed on the first surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery and an electrodeposit amount of the chrome forming an anti-corrosion layer formed on the second surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery, and the G corresponds to an absolute value of a difference between a gloss level measured on the first surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery and a gloss level measured on the second surface of the electrolytic copper foil for the lithium secondary battery.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0012010
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/66* (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
*H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/661* (2013.01)
*C25D 1/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0063598
(22) 출원일자 2016년05월24일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150104779 2015년07월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
**엘에스엠트론 주식회사**
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)
(72) 발명자
**김승민**
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호 (양산동, 세마이편한세상아파트)
**김대영**
경기도 용인시 수지구 신수로783번길 22, 101동 1205호 (동천동, 영풍아파트)
(74) 대리인
**특허법인필앤온지**

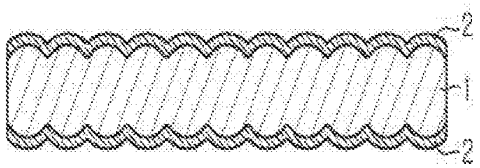
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지용 전해동박으로서, 1.21ΔR+1.12ΔCr+0.01ΔG 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고, 상기 ΔR은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 조도와 제2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하며, 상기 ΔCr은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량과 제2 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하고, 상기 ΔG는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 광택도와 제2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
***H01M 10/052*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

리튬 이차전지용 전해동박에 있어서,

1.21ΔR+1.12ΔCr+0.01ΔG 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고,

상기 ΔR은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 조도와 제2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하고,

상기 ΔCr은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량과 제2 면 상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하며,

상기 ΔG는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 광택도와 제2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면에서 측정된 표면조도는 각각 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면상에 형성된 방청층을 이루는 크롬의 전착량은 각각 1.0mg/$m^2$ 이상 4.5mg/$m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1면 및 제2면에서 측정된 광택도는 각각 10GU 내지 450GU인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 ΔR은 0 이상 2.0㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/$m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 ΔG는 0 이상 350GU 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 ΔG는 0 이상 350GU 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/$m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

**청구항 10**

제5항에 있어서,

상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/$m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 ΔCr은 0 이상 3.5mg/$m^2$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박의 두께는 4㎛ 내지 35㎛인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 리튬 이차전지.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 동박의 컬을 발생시키는 주요 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)가 일정 범위로 제한됨으로써 컬 발생이 최소화 된 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지용 전해동박에 일정 수준 이상의 컬(curl)이 발생되는 경우 전지 제조 공정에서 주름이 발생될 수 있으며, 주름 발생이 심화되는 경우 겹침 현상까지 발생될 수 있는데, 이러한 주름 및 겹침 현상의 발생은 리튬 이차전지용 전해동박의 제조에 있어서 치명적인 결함이 될 수 있다.

[0003] 이에 따라, 리튬 이차전지용 전해동박의 제조에 있어서는, 통상적으로 컬을 대략 7mm 이하 수준으로 관리할 필요성이 있다.

[0004] 한편, 이러한 컬의 발생 원인은, 동박의 양 면 중 상대적으로 높은 광택도를 갖는 샤이니 면(shiny surface)과 상대적으로 낮은 광택도를 갖는 매트 면(matte surface)에서 발생되는 응력 및 표면특성의 차이에 따라서 발생된다.

[0005] 예를 들어, 이러한 응력 및 표면특성의 차이로 인해 매트 면 쪽으로 압축 응력이 걸리는 경우 M면 컬이 발생되고, 이와 달리 샤이니 면 쪽으로 압축 응력이 걸리면 S면 컬이 발생된다.

[0006] 따라서, 이러한 동박의 컬 발생을 일정 수준 이하로 하기 위해서는 동박의 양 면이 갖는 표면 특성 중에서도 동박의 컬에 특별히 많은 영향을 미치는 인자들을 찾아내어 이들의 값을 일정 수준 범위 내로 제어할 필요가 있다.

### 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 상술한 기술적 과제를 고려하여 창안된 것으로서, 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 특성에 많은 영향을 미치는 인자들을 찾아내고 이들의 값을 일정 수준 범위 내로 제어함으로써 리튬 이차전지용 전해동박의 제조 과정에서 컬 발생량이 최소화될 수 있도록 하는 것을 일 목적으로 한다.

[0008] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 과제에 제한되지 않으며, 위에서 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래에 기재된 발명의 설명으로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상술한 기술적 과제를 달성하기 위해 연구를 진행한 결과, 몇몇 인자들이 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 알아내었고, 이러한 몇몇 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)를 일정 범위로 제한함으로써 리튬 이차전지용 전해동박의 컬 변화량이 원하는 수준으로 제어될 수 있음을 알아내었다.

[0010] 이러한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지용 전해동박으로서, $1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$ 로 정의되는 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하이고, 상기 $\Delta R$은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 조도와 제2 면 상에서 측정된 조도 차이의 절대값에 해당하며, 상기 $\Delta Cr$은 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량과 제2 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값에 해당하고, 상기 $\Delta G$는 상기 리튬 이차전지용 전해동박의 제1 면 상에서 측정된 광택도와 제2 면 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.

[0011] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 각각에서 측정된 조도는 모두 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 일 수 있다.

[0012] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 상에 형성된 크롬층을 이루는 크롬의 전착량 각각은 모두 1.0mg/$m^2$ 이상일 수 있다.

[0013] 상기 리튬 이차전지용 동박의 양 면 각각에서 측정된 광택도는 모두 10GU 내지 450GU 일 수 있다.

[0014] 상기 $\Delta R$은 0 이상 2.0㎛ 이하일 수 있다.

[0015] 상기 $\Delta Cr$은 0 이상 3.5mg/$m^2$ 이하일 수 있다.

[0016] 상기 $\Delta G$는 0 이상 350GU 이하일 수 있다.

[0017] 상기 리튬 이차전지용 동박의 두께는 4㎛ 내지 35㎛ 일 수 있다.

[0018] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 것이다.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리튬 이차전지용 전해동박의 제조 과정에서 동박에 발생되는 컬량이 기준치 이하로 억제될 수 있으며, 이로써 리튬 이차전지의 제조 공정에 있어서 동박에 주름 및 겹침이 발생되는 것을 방지할 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 양 면에 크롬층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

도 3 및 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박에 대한 컬 측정 방법을 나타내는 사진이다.

*발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일부 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0022] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 설명하기로 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 양 면에 방청층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

[0024] 도 1 및 도 2에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 대략 4㎛ 내지 35㎛ 두께를 갖는 것으로서, 리튬 이차전지의 음극 집전체로 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 리튬 이차전지에 있어서 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로는 전해동박이 사용되는 것이 바람직하다.

[0025] 반면, 리튬 이차전지의 제조에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로는 알루미늄(Al)으로 이루어진 박(foil)이 사용되는 것이 일반적이다.

[0026] 이에 따라, 본 발명에 있어서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체에 해당하는 경우를 예로 들어 설명하기로 한다.

[0027] 리튬 이차전지용 전해동박(1)에 걸리는 응력은 동박이 갖는 표면 형상, 광택도 및 크롬 전착량에 의해 결정된다. 표면 형상과 광택도는 동박의 결정 구조 및 결정립 사이즈와 밀접한 관계가 있다.

[0028] 결정립 사이즈가 미세하고 원형 구조로 결정이 생성되면 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 표면은 낮은 조도와 높은 광택을 가지게 되며, 이와 달리 결정립 사이즈가 크고 기둥형 구조를 가지게 되면 상대적으로 높은 조도와 낮은 광택도를 가지게 된다.

[0029] 일반적으로, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 중에서 낮은 조도와 높은 광택도를 가지는 쪽으로 압축 응력이 걸리고, 압축 응력이 걸리는 쪽으로 컬(Curl)이 발생하게 된다.

[0030] 이와 함께, 리튬 이차전지용 전해동박(1)은 양 표면에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이에 의해서도 컬이 발생하게 된다. 즉, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 중 크롬 전착량이 더 많은 쪽으로 압축 응력이 걸리고, 해당 면 쪽으로 컬이 발생하게 된다.

[0031] 따라서, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 컬 발생을 줄이기 위해서는 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 결정립 사이즈 및 결정구조 등과 관계가 있는 표면조도 및 광택도 뿐만 아니라 방청을 위해 동박의 양 표면에 형성되는 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 까지도 고려되어야 하는 것이다.

[0032] 본 발명에서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면에서 측정되는 세 가지 물성의 차이를 모두 고려한 것으로서, 동박에 있어서 컬이 발생되는 정도를 나타내는 지표에 해당하는 컬 지표(C)를 이용하여 컬의 발생 정도를 나타낸다.

[0033] 여기서, 상기 컬 지표(C)는 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에서 측정되는 평균 거칠기, 즉 표면조도의 차이, 방청을 위해 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬(Cr)의 전착량 차이, 그리고 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 양 면 상에서 측정되는 광택도의 차이를 변수로 하는 지표에 해당한다.

[0034] 상기 컬 지표(C)는 다음과 같이 정의된다:

[0035] $C=1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$ (단, $\Delta R$은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 표면조도 차이의 절대값, $\Delta Cr$은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 각각에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값, $\Delta G$는 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 광택도 차이의 절대값에 해당한다.)

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 컬(curl) 발생을 최소화 하기 위해 컬 특성을 나

타내는 상기 컬 지표(C) 값이 0 이상 4.0 이하로 제한된다.

[0037] 상기 컬 지표(C) 값이 4.0을 초과하는 경우, 이차전지의 음극 집전체로 이용하기 위해 재한되어야 하는 수치보다 더 큰 수치의 컬이 발생됨으로써 동박을 리튬 이차전지의 음극 집전체로 적용하기 어렵게 된다.

[0038] 상기 컬 지표(C) 식을 구성하는 세 가지 파라미터들은 각각 그 단위가 다르지만, 표면조도 차이(ΔR)의 경우 ㎛ 단위, 크롬 전착량 차이(ΔCr)의 경우 $mg/m^2$ 단위, 그리고 광택도 차이(ΔG) 의 경우 GU(Glossy Unit) 단위를 기준으로 하여 계산한 후 단위는 제외하고 수치끼리 더함으로써 컬 지표(C) 값을 얻는다.

[0039] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 원하는 컬 특성을 얻기 위해, 컬 지표(C) 값이 일정 범위 내로 제한될 수 있으며, 바람직하게는, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터(ΔR, ΔCr, ΔG) 역시 일정 범위 내로 제한될 수 있다.

[0040] 먼저, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에서 측정된 표면조도 차이의 절대값인 ΔR이 0 이상 2.0㎛ 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔR이 2.0㎛를 초과하는 경우 동박의 양 면 중 조도가 더 낮게 나타나는 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[0041] 다음으로, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값인 ΔCr이 0 이상 $3.5mg/m^2$ 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔCr이 $3.5mg/m^2$ 를 초과하는 경우 동박의 양 면 중 전착량이 더 많은 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[0042] 마지막으로, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 양 면(제1면 및 제2면) 상에서 측정된 광택도 차이의 절댓값인 ΔG가 0 이상 350GU 이하가 되는 것이 바람직하다. 상기 ΔG가 350GU 를 초과하는 경우 전해동박의 양 면 중 더 높은 광택도를 나타내는 면 쪽으로 기준치를 초과하는 수준의 컬이 발생되어 제품화가 곤란하게 된다.

[0043] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 제1면 및 제2면에서 각각 측정된 조도(즉, 양 면 조도)가 Rz(십점 평균거칠기) 기준으로 대략 0.2㎛ 내지 2.5㎛ 인 것이 바람직하다.

[0044] 상기 양 면 조도가 0.2㎛ 미만인 경우에는 전해동박과 활물질 간의 밀착성이 저하되는 문제점이 있으며, 이처럼 전해동박과 활물질 간의 밀착성 저하가 발생되면 리튬 이차전지의 사용 과정에서 활물질 탈리 현상이 발생될 위험이 커지게 된다.

[0045] 반대로, 상기 양 면 조도가 2.5㎛를 초과하는 경우에는 높은 조도로 인해 전해동박의 표면(1a)에 활물질의 균일한 코팅이 이루어질 수 없어 밀착력이 저하될 수 있으며, 이처럼 활물질의 균일한 코팅이 이루어지지 않는 경우에는 제조된 리튬 이차전지의 방전용량 유지율이 저하될 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 제1면 및 제2면 각각에서 측정된 광택도(즉, 양 면 광택도)가 대략 10GU 이상 450GU 이하가 되는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 양 면 광택도가 10GU 미만이거나 450GU 를 초과하는 경우 전지 제조 공정에 있어서 양 면 음극재 패턴 코팅 시에 동박 센싱에 에러를 발생시킬 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 제1면 및 제2면에 도금되는 방청층(2)의 Cr 전착량이 $1.0mg/m^2$ 이상 $4.5mg/m^2$ 이하가 되는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 양 면의 Cr 전착량이 $1.0mg/m^2$ 미만이 되는 경우 대기중의 공기로 인해 전해동박이 쉽게 산화되어 이차전지용 동박으로 사용할 수 없고, $4.5mg/m^2$ 를 초과하는 경우에는 전해동박과 음극 활물질간의 밀착력이 저하된다.

[0050] **<실시예 및 비교예>**

[0051] 이하에서, 본 발명의 특성을 만족하는 실시예와 이에 비교되는 비교예의 전해동박을 제조하고, 이 실시예 및 비교예의 전해동박간의 물성을 비교하는 것에 의해 본 발명의 특징을 보다 명확히 살펴보기로 한다.

[0052] 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정의 간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 제조된다.

[0053] 본 발명의 실시예에 해당하는 전해동박은 50 ~ 100g/L의 동, 50 ~ 150g/L의 황산을 포함하는 황산동내에

2~16mg/L의 젤라틴과 2~16mg/L의 HEC로 이루어지는 첨가제를 첨가한 전해액에 대략 10ASD 내지 80ASD의 전류밀도의 전류를 인가하는 것에 의해 상기 재박기의 드럼 상에 동박을 전착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0054] 또한, 인가되는 전류에 기울기를 주어 초기 도금의 전류밀도와 말기 도금의 전류밀도에 차이를 줌으로써 동박 양 면의 광택도 및 조도 차이를 최소화 할 수 있다. 즉, 초기 도금의 전류밀도는 말기 도금의 전류밀도에 비해 대략 1.5배 이상 높게 설정되는 것이 바람직하다. 여기서, 초기 도금의 전류 밀도라 함은 재박 공정시 구리 도금의 핵이 생성되는 시간인 2~5초간에 인가되는 전류 밀도를 의미하고, 말기 도금의 전류밀도라 함은 초기 도금의 전류밀도를 제외한 도금 시점의 전류 밀도를 의미한다. 또한, 초기 도금의 전류밀도가 말기 도금의 전류밀도에 비해 1.5배 크도록 불연속적인 제어가 이루어진다. 즉, 초기 도금의 전류밀도로 전류 제어가 이루어지다가 말기 도금 시점에 도달하면 전류밀도가 1.5배 이하로 불연속적으로 뚝 떨어지도록 전류 제어가 이루어진다.

[0055] 아울러, 상기 원박 재조공정을 통해 재조된 전처리 전해동박(즉, 원박)을 Cr의 농도가 0.5~1.5g/L이고, 첨가제(예를 들어, 2-디옥시리보스 등)의 농도가 1.2g/L인 방청액에 액온 20℃ ~ 35℃에서 0.5초 내지 2초 동안 침지시켜 전처리 전해동박의 양 면 상에 크롬 방청액을 도포하는 것에 의해 도 2의 방청층(2)을 형성한다. 이때, Cr의 농도와 첨가제(예를 들어, 2-디옥시리보스 등)의 농도 및/또는 원박의 양면 표면조도 및 표면형상을 적절히 조절하는 것에 의해 방청층(2)의 크롬 전착량의 차이를 최소화 할 수 있다.

[0056] 반면에 비교예에 따른 전해동박은 50 ~ 100g/L의 동, 50 ~ 150g/L의 황산을 포함하는 황산동내에 젤라틴과 HEC의 농도를 아래 [표 1]과 같이 실시예와 달리하고, 전해액에 인가되는 전류의 전류밀도를 10ASD 내지 80ASD 범위로 하되, 아래 [표 1]과 같이 초기 도금의 전류밀도와 말기 도금의 전류밀도의 차이가 1.5배 미만이 되도록 조절하여 재박기의 드럼 상에 동박을 전착시켰다.

[0057] 아울러, 상기 원박 재조공정을 통해 재조된 비교예에 따른 전처리 전해동박(즉, 원박)을 아래 [표 1]과 같은 방청액에 침지시켜 전처리 전해동박의 양 면 상에 크롬 방청액을 도포하는 것에 의해 방청층을 형성하였다.

[0058] 이러한 실시예 및 비교예에 따른 전해동박을 제박하기 위한 구체적인 전해액의 조성과 전해 조건 및 방청층 형성조건은 다음과 같다.

[0059] (1) 전해액 조성 및 전해조건

[0060] 구리 : 75g/L

[0061] 황산 : 100g/L

[0062] 전해액 온도 : 55℃

[0063] 초기 도금의 전류밀도 및 말기 도금의 전류밀도 : 아래 [표 1]참조

[0064] 첨가제(젤라틴 및 HEC) 농도 : 아래 [표 1]참조

[0065] (2) 방청층 형성조건

[0066] 방청액의 Cr 농도 : 1.0g/L

[0067] 방청액의 첨가제(2-디옥시리보스) 농도 : 아래 [표 1]참조

[0068] 액온 : 20℃ ~ 35℃

[0069] 침지 시간 : 0.5초 내지 2초

[0070] *표 1*

| 구분 | 첨가제 (젤라틴) [mg/L] | 첨가제 (HEC) [mg/L] | 초기 도금의 전류밀도 [ASD] | 말기 도금의 전류밀도 [ASD] | Cr [g/L] | 2-디옥시리보스 [g/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 2.1 | 2.3 | 75 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 실시예 2 | 2.2 | 15.9 | 75 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 실시예 3 | 7.5 | 2.2 | 65 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 실시예 4 | 7.8 | 15.8 | 65 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 실시예 5 | 15.8 | 2.3 | 80 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 실시예 6 | 15.8 | 15.8 | 80 | 40 | 1.0 | 1.2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 7 | 3.7 | 4.9 | 70 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 1 | 1.9 | 7.6 | 75 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 2 | 16.5 | 7.4 | 75 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 3 | 7.5 | 1.8 | 80 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 4 | 7.4 | 16.8 | 80 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 5 | 7.5 | 7.6 | 55 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 6 | 7.5 | 7.6 | 45 | 40 | 1.0 | 1.2 |
| 비교예 7 | 2.1 | 2.3 | 65 | 40 | 1.0 | 0 |
| 비교예 8 | 2.1 | 2.3 | 80 | 40 | 1.0 | 0 |

[0071] 다음은, 아래 [표 2]를 참조하여 상기 실시예 및 비교예의 전해동박이 갖는 컬 지표(C) 값에 따른 컬 발생 수준을 살펴보기로 한다.

[0072] **표면 조도 측정**

[0073] 전해동박의 표면 조도를 측정하기 위해 표면 거칠기 측정장치(Kosaka Laboratory Ltd.에 의해서 제조된 SE1700)가 사용되었다.

[0074] **크롬 전착량 분석**

[0075] 크롬 전착량은 실시예 및 비교예의 전해동박 샘플을 농도 20 질량%의 질산으로 용해 하여 VARIAN사 제조의 원자 흡광 분광 광도계 (형식 : AA240FS)를 사용하여 원자 흡광법에 의해 정량 분석을 실시함으로써 측정하였다.

[0076] **광택도 측정**

[0077] JIS Z8741 에 준거한 닛폰 전색 공업 주식회사 제조 광택도계 핸디 글로스 미터 PG-1 을 사용하여, 입사각 60도로 측정하였다.

[0078] **컬 측정법**

[0079] 도 3에 나타난 사진과 같이, 실시예 및 비교예의 전해동박의 양 면 중 상대적으로 광택도가 낮게 나타나는 매트면(matte surface)을 8cm×8cm 사이즈의 십자 형태로 절개한 후, 도 4에 나타난 사진과 같이, 컬 발생에 따라 융기하게 올라온 4개 부분의 높이를 자로 측정한다. 이때, 측정된 값의 산술 평균값이 해당 동박의 컬 값에 해당하는 것이다.

표 2

[0080]

| | 두께 [㎛] | 제1면 Rz[㎛] | 제2면 Rz[㎛] | △R [㎛] | 제1면 광택도 [G.U] | 제2면 광택도 [G.U] | △G [G.U] | 제1면 Cr량 [mg/m²] | 제2면 Cr량 [mg/m²] | △Cr [mg/m²] | 컬지표 [C] | Curl [mm] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 6 | 2.44 | 0.85 | 1.59 | 45 | 80 | 35 | 2.1 | 1.9 | 0.2 | 2.50 | 2.3 |
| 실시예 2 | 6 | 2.45 | 0.85 | 1.60 | 122 | 85 | 37 | 2.1 | 1.9 | 0.2 | 2.53 | 6.4 |
| 실시예 3 | 6 | 1.76 | 0.85 | 0.91 | 88 | 42 | 46 | 2.1 | 1.9 | 0.2 | 1.79 | 6.8 |
| 실시예 4 | 6 | 1.21 | 0.85 | 0.36 | 211 | 121 | 90 | 2.1 | 1.3 | 0.8 | 2.23 | 6.4 |
| 실시예 5 | 6 | 1.32 | 0.88 | 0.44 | 177 | 86 | 91 | 2 | 2.5 | 0.5 | 2.00 | 4.2 |
| 실시예 6 | 6 | 0.65 | 0.88 | 0.23 | 362 | 83 | 279 | 2 | 2.7 | 0.7 | 3.85 | 5.8 |
| 실시예 7 | 6 | 2.01 | 0.78 | 1.23 | 88 | 87 | 1 | 2 | 2.9 | 0.9 | 2.51 | 6.5 |
| 비교예 1 | 6 | 2.92 | 0.85 | 2.07 | 32 | 87 | 55 | 2.8 | 1.9 | 0.9 | 4.06 | 7.5 |
| 비교예 2 | 6 | 1.21 | 0.85 | 0.36 | 425 | 73 | 352 | 2.1 | 1.9 | 0.9 | 4.18 | 7.9 |
| 비교예 3 | 6 | 2.89 | 0.85 | 2.04 | 18 | 82 | 64 | 2.9 | 1.9 | 1.0 | 4.23 | 8.2 |
| 비교예 4 | 6 | 0.67 | 0.85 | 0.18 | 467 | 82 | 385 | 1.9 | 2.1 | 0.2 | 4.29 | 8.3 |
| 비교예 5 | 6 | 2.88 | 0.67 | 2.21 | 18 | 82 | 64 | 2.9 | 2.1 | 0.8 | 4.21 | 8.1 |
| 비교예 6 | 6 | 3.02 | 0.67 | 2.35 | 11 | 82 | 71 | 2.8 | 2.1 | 0.7 | 4.34 | 8.3 |
| 비교예 7 | 6 | 2.12 | 0.88 | 1.24 | 89 | 86 | 3 | 4.1 | 0.5 | 3.6 | 5.56 | 7.9 |
| 비교예 8 | 6 | 1.45 | 0.88 | 0.57 | 268 | 86 | 182 | 2.2 | 0.7 | 1.5 | 4.19 | 7.9 |

[0081] 상기 [표 2]을 살펴보면, 동박의 컬 지표(C)가 4 이하로 나타나는 경우(실시예 예 1 내지 7)에는 컬 발생 량이 7㎜ 이하로 기준치를 넘지 않으나, 컬 지표 (C)가 4를 초과하는 경우(비교예 예 1 내지 8)에는 컬 발생량이 7㎜를 초과하는 것을 알 수 있다.

[0082] 실시예 1 내지 실시예 7의 경우, 동박의 컬 지표(C)가 4 이하로 나타날 뿐만 아니라, $C=1.21\Delta R+1.12\Delta Cr+0.01\Delta G$(단, ΔR은 동박의 제1 면(1a) 및 제2 면(1b)에서 측정된 조도 차이의 절대값, ΔCr은 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 각각에 형성된 방청층(2)을 이루는 크롬의 전착량 차이의 절대값, ΔG는 제1 면(1a) 및 제2 면(1b) 상에서 측정된 광택도 차이의 절대값)과 같이 표현되는 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들(ΔR, ΔCr 및 ΔG) 역시 바람직한 범위를 벗어나지 않고 있음을 알 수 있다.

[0083] 즉, 실시예 1 내지 실시예 7의 경우, ΔR 은 2.0㎛ 이하, ΔCr 는 3.5㎎/㎡ 이하, 그리고 ΔG 는 350GU 이하로 나타나고 있음을 알 수 있다.

[0084] 반면, 비교예 1 내지 비교예 7의 경우, 동박의 컬 지표(C)가 4 를 초과할 뿐만 아니라, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들(ΔR, ΔCr 및 ΔG)이 바람직한 기준 범위를 벗어나고 있음을 알 수 있다. 특히, 비교예 8의 경우, 컬 지표(C)를 구성하는 각각의 파라미터들인 ΔR, ΔCr 및 ΔG의 값이 본 발명에서 규정하는 수치를 만족함에도 불구하고, 컬 지표(C)가 4를 초과함으로써 컬 발생량이 7㎜를 초과하는 경우이다.

[0085] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 동박은, 동박의 컬을 발생시키는 주요 인자들을 변수로 하는 컬 지표(curl indicator)가 일정 범위로 제한될 뿐만 아니라, 컬 지표를 구성하는 각각의 변수들 역시 일정 범위로 제한됨으로써 컬 발생이 최소화 될 수 있다.

[0086] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

*부호의 설명*

[0087] 1: 리튬 이차전지용 전해동박

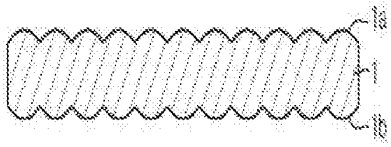
1a: 동박의 제1 면

1b: 동박의 제2 면

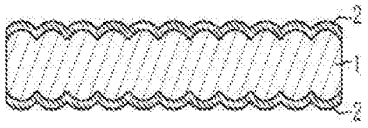
2: 방청층

*도면*

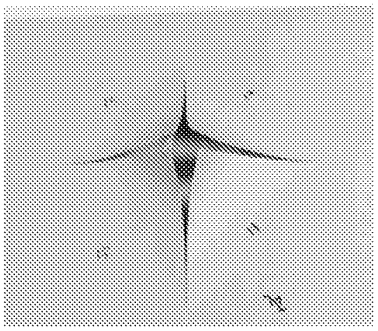
*도면1*



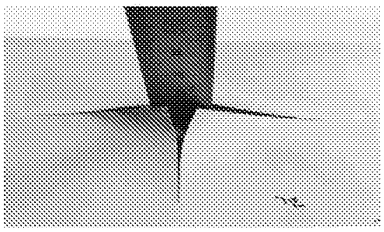
*도면2*



도면3



도면4



Espacenet

## Bibliographic data: JP2011195893 (A) — 2011-10-06

# ELECTROLYTIC COPPER-PLATING METHOD

**Inventor(s):** TANAKA KAORU; INAI SHOYA; NAWAFUNE HIDEMI; AKAMATSU KENSUKE ± (TANAKA KAORU, ; INAI SHOYA, ; NAWAFUNE HIDEMI, ; AKAMATSU KENSUKE, ; 田中 薫, ; 伊内 祥哉, ; 縄舟 秀美, ; 赤松 謙祐)

**Applicant(s):** ISHIHARA CHEMICAL CO LTD ± (ISHIHARA CHEM CO LTD, ; 石原ケミカル株式会社)

**Classification:** **- international:** *C25D3/38*
**- cooperative:**

**Application number:** JP20100063785 20100319 Global Dossier

**Priority number (s):** JP20100063785 20100319

**Also published as:** JP5750626 (B2)

**Abstract of JP2011195893 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an adequate copper film having high adhesiveness even to an article to be plated which has high specific resistance such as an ITO film and a template of a copper electrode of a solar cell panel.SOLUTION: An electrolytic copper plating method is a method for forming a plating film on the article to be plated which has high specific resistance, wherein the plating film is an electrodeposited copper film formed by using an electrolytic copper plating bath; the electrolytic copper plating bath includes (a) a soluble copper salt, (b) a complexing agent selected from polyamines, aminocarboxylic acids and the like, and (c) an electroconductive salt selected from the group consisting of a halide and a sulfate of an alkali metal, an alkaline earth metal and ammonium; and the pH of the bath is controlled to 3-11. The copper plating bath combinedly contains a particular complexing agent and a particular electroconductive salt, and accordingly can form the adequate copper film having satisfactory adhesiveness even to the article to be plated which has high specific resistance such as the ITO film.

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2011-195893
(P2011-195893A)
(43)公開日　平成23年10月6日(2011.10.6)

| (51)Int.Cl. | F I | テーマコード（参考） |
|---|---|---|
| C25D 3/38 (2006.01) | C25D 3/38 101 | 4K023 |

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2010-63785(P2010-63785)
(22)出願日　平成22年3月19日(2010.3.19)

(71)出願人　000197975
石原薬品株式会社
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号
(74)代理人　100092439
弁理士　豊永　博隆
(72)発明者　田中　薫
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号
石原薬品株式会社内
(72)発明者　伊内　祥哉
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号
石原薬品株式会社内
(72)発明者　綱舟　秀美
大阪府高槻市真上町５丁目３８－３４
(72)発明者　赤松　謙祐
京都府長岡京市西の京７丁目２０番
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気銅メッキ方法

(57)【要約】
【課題】　ＩＴＯ膜、太陽電池パネルの銅電極テンプレートのような比抵抗が大きい被メッキ物にも高い密着性で銅皮膜を良好に成膜する。
【解決手段】　比抵抗の大きい被メッキ物上にメッキ皮膜を形成する方法において、上記メッキ皮膜が電気銅メッキ浴を用いて形成した銅の電着皮膜であり、上記電気銅メッキ浴が、(ａ)可溶性銅塩と、(ｂ)ポリアミン類、アミノカルボン酸類などより選ばれた錯化剤と、(ｃ)アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩より選ばれた導電性塩とを含有し、且つ、浴のｐＨが３～１１である電気銅メッキ方法である。銅メッキ浴に特定の錯化剤と特定の導電性塩を複合添加するため、ＩＴＯ膜などの比抵抗の大きな被メッキ物にも充分な密着性で銅皮膜を良好に成膜できる。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
比抵抗の大きい被メッキ物上にメッキ皮膜を形成する方法において、
上記メッキ皮膜が電気銅メッキ浴を用いて形成した銅の電着皮膜であり、
上記電気銅メッキ浴が、
（ａ）可溶性銅塩と、
（ｂ）ポリアミン類、アミノカルボン酸類、アミノアルコール類、オキシカルボン酸類、チオ尿素類、ポリカルボン酸類より選ばれた錯化剤の少なくとも一種と、
（ｃ）アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩より選ばれた導電性塩の少なくとも一種とを含有し、
且つ、メッキ浴のｐＨが３～１１であることを特徴とする電気銅メッキ方法。
【請求項２】
さらに、電気銅メッキ浴にメルカプタン類、スルフィド類、チアゾール類より選ばれた含イオウ化合物、アミノ酸類、フェナントロリン類、トリアジン類、ピリジン、２－ビニルピリジン、モルホリン、ピラゾール、イミダゾリンより選ばれた含窒素化合物からなる結晶調整剤（ｄ）の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項１に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項３】
比抵抗の大きい被メッキ物がＩＴＯ膜、太陽電池パネルの銅電極テンプレート又はシリコンウエハーのバリア層であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項４】
錯化剤成分のうち、ポリアミン類がメチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンであり、
アミノカルボン酸類がエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（ＨＥＤＴＡ）、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、トリエチレンテトラミン六酢酸（ＴＴＨＡ）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）、イミノジ酢酸（ＩＤＡ）、イミノジプロピオン酸（ＩＤＰ）、メタフェニレンジアミン四酢酸、１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩であり、
アミノアルコール類がモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンであり、
オキシカルボン酸類が酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、グルコヘプトン酸及びこれらの塩であり、
チオ尿素類がチオ尿素、チオ尿素誘導体であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項５】
錯化剤がエチレンジアミン、ＥＤＴＡ、トリエタノールアミン又はチオ尿素であることを特徴とする請求項４に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項６】
導電性塩が塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムであることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項７】
結晶調整剤成分のうち、フェナントロリン類がフェナントロリン、ビピリジルであり、
メルカプタン類がメルカプトコハク酸、チオグリコール酸、チオグリコールであり、
スルフィド類がチオジグリコール酸、β－チオジグリコール、チオジプロピオン酸であ

り、
アミノ酸類が、グリシン、Ｎ－メチルグリシン、アラニン、グルタミン酸、リジン、アスパラギン酸、オルニチン、システイン及びこれらの塩であることを特徴とする請求項２～６のいずれか１項に記載の電気銅メッキ方法。
【請求項８】
結晶調整剤として、フェナントロリン類、スルフィド類及びメルカプタン類から選ばれた化合物と、アミノ酸類とを併用することを特徴とする請求項２～７のいずれかに記載の電気銅メッキ方法。
【請求項９】
さらに、電気銅メッキ浴に界面活性剤を含有することを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の電気銅メッキ方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は電気銅メッキ方法に関して、ＩＴＯ膜などの比抵抗の大きな被メッキ物に高い密着性で銅メッキ皮膜を良好に成膜できるものを提供する。
【背景技術】
【０００２】
ＩＴＯ膜はガラス基板（パネルガラス）、例えば、薄型テレビのパネルの電極に使用されるものであり、現在、ＩＴＯ膜への導電性皮膜の形成は、銀ペースト法で処理されているが、高コストであり、メッキ方式によるコストの削減が要望されている。
そこで、このガラス基板のＩＴＯ膜上にメッキ方式で導電性皮膜を形成する従来技術を挙げると、次の通りである。
【０００３】
(1)特許文献１
ＩＴＯ膜に無電解ニッケルーリン合金メッキ皮膜、その上に無電解ニッケルーホウ素合金皮膜を順次形成し、さらに、無電解金皮膜を形成することが記載される（特許請求の範囲、第２頁の作用の項目）。
【０００４】
(2)特許文献２
ＩＴＯ膜に無電解メッキによりニッケル層を設け、その上に無電解メッキにより金層を設けることが記載される（請求項１、段落９～１１）。
【０００５】
(3)特許文献３
ＩＴＯ膜上に、有機物アニオン種（カルボン酸由来のカルボキシラート、アセチルアセトン由来のの２，４－ペンタンジオナート；段落２４）と遷移金属（チタン、バナジウム、クロム、マンガン；請求項２）のカチオン種を含む密着性促進用の遷移金属の薄膜層を介して、所定粒子径の金属微粒子（金、銀、銅、白金、パラジウム；請求項５）の焼結体層を形成することが記載される（請求項１、段落２１）。
【０００６】
(4)特許文献４
ＩＴＯ膜上にスパッタリング又は真空蒸着により金薄膜を１～４０Å堆積し、金メッキ液で金皮膜を形成することが記載される（特許請求の範囲、作用の項目）。
【０００７】
上記特許文献１～２では無電解メッキによる皮膜形成であるために膜厚には限界があり、また、特許文献３～４のように、皮膜に金、銀などの貴金属を使用すると、上述の通りコスト高になる。
通常、メッキによる導電性皮膜としては銅皮膜が容易に考えられるが、ＩＴＯガラス電極、太陽電池パネルの銅電極テンプレート又はＳｉウェハーのバリヤー層などの比抵抗の大きなものに対しては、例えば、銅メッキとして代表的な酸性電気硫酸銅メッキ浴を適用

しても、脆い粒子状の析出しか望めず、均一で平滑な成膜を得ることはできなかった。
また、ピロリン酸銅浴（概ねｐＨ８～９）を使用した場合にも、やはり銅の成膜は得られない。

【０００８】

一方、本出願人は先に、特許文献５～６に示す通り、中性ないしアルカリ域での使用が可能な、銅への錯化剤を含有する電気銅メッキ浴を開示している。

(5)特許文献５

ＥＤＴＡ、ＨＥＤＴＡなどの特定の錯化剤に、ホルムアルデヒド、ヒドラジン化合物、ポリアクリルアミドなどの添加剤を含有し（第１項）、或は、必要に応じてさらにグリシン、アラニン、リジンなどの特定のアミノ酸を含有し（第２項）、或は、必要に応じてこれらに加えてアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物又は硫酸塩を含有する電気銅メッキ浴が記載されている（特許請求の範囲第１項～第３項、第３頁左下欄、第５頁～第７頁）。

【０００９】

(6)特許文献６

ＥＤＴＡ、ＨＥＤＴＡなどの特定の錯化剤に、メルカプタン、スルフィド類、ジスルフィド類、チアゾール類、チオフェン、ベンゾチオフェンより選ばれた２価の有機イオウ化合物を含有し（請求項１、段落７、段落２２）、或は、さらに必要に応じてグリシン、アラニン、バリン、アスパラギン酸などの特定のアミノ酸類、イミダゾリン、ピリジン、ピピリジル、ピラゾールなどより選ばれた皮膜延伸向上用の添加剤を含有し（請求項２、段落２７～４１）、或は、必要に応じてこれらに加えてアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物又は硫酸塩より選ばれた均一電着性向上用の添加剤を含有可能な電気銅メッキ浴が記載されている（請求項３、第３頁左下欄、段落４３）。

【００１０】

【特許文献１】特開昭６３－２５５３７７号公報
【特許文献２】特開平１１－１５００８号公報
【特許文献３】特開２００５－２９３９３７号公報
【特許文献４】特開昭６３－１０９１５７号公報
【特許文献５】特開平４－１２０２９０号公報
【特許文献６】特許第２６７８７０１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

しかしながら、錯化剤を含有する上記電気銅メッキ浴の場合、例えば、特許文献５の実施例１に示すようなＥＤＴＡ、或はＥＤＴＡとグリシンを含有する銅メッキ浴を適用すると、銅は成膜するが、密着性が不足する外、一部にメッキ抜けやヤケが形成されるため、やはり実用性に問題がある。

【００１２】

本発明は、ＩＴＯ膜、太陽電池パネルの銅電極テンプレート、シリコンウエハーのバリヤー層のような比抵抗が大きい被メッキ物に対しても高い密着性で銅皮膜を良好に成膜することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者らは、上記特許文献５～６に示すような錯化剤を含有する中性ないしアルカリ域での使用も可能な電気銅メッキ浴を鋭意研究した結果、銅メッキ浴に特定の錯化剤を添加するとともに、特定の導電性塩を組み合わせて複合添加すると、ＩＴＯ膜などの比抵抗の大きな被メッキ物にも充分な密着性を確保しながら銅皮膜を良好に成膜できること、さらに特定の結晶調整剤を併用添加すると、銅皮膜の成膜性と密着性がより向上することを突き止め、本発明を完成した。

【００１４】

即ち、本発明１は、比抵抗の大きい被メッキ物上にメッキ皮膜を形成する方法において、
上記メッキ皮膜が電気銅メッキ浴を用いて形成した銅の電着皮膜であり、
上記電気銅メッキ浴が、
（ａ）可溶性銅塩と、
（ｂ）ポリアミン類、アミノカルボン酸類、アミノアルコール類、オキシカルボン酸類、チオ尿素類、ポリカルボン酸類より選ばれた錯化剤の少なくとも一種と、
（ｃ）アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩より選ばれた導電性塩とを含有し、
且つ、メッキ浴のｐＨが３～１１であることを特徴とする電気銅メッキ方法。

【００１５】
本発明２は、上記本発明１において、さらに、メルカプタン類、スルフィド類、チアゾール類より選ばれた含イオウ化合物、アミノ酸類、フェナントロリン類、トリアジン類、ピリジン、２－ビニルピリジン、モルホリン、ピラゾール、イミダゾリンより選ばれた含窒素化合物からなる結晶調整剤（ｄ）の少なくとも一種を含有することを特徴とする電気銅メッキ方法である。

【００１６】
本発明３は、上記本発明１又は２において、比抵抗の大きい被メッキ物がＩＴＯ膜、太陽電池パネルの銅電極テンプレート又はシリコンウエハーのバリア層であることを特徴とする電気銅メッキ方法である。

【００１７】
本発明４は、上記本発明１～３のいずれかにおいて、錯化剤成分のうち、ポリアミン類がメチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンであり、
アミノカルボン酸類がエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（ＨＥＤＴＡ）、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、トリエチレンテトラミン六酢酸（ＴＴＨＡ）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）、イミノジ酢酸（ＩＤＡ）、イミノジプロピオン酸（ＩＤＰ）、メタフェニレンジアミン四酢酸、１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩であり、
アミノアルコール類がモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンであり、
オキシカルボン酸類が酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、グルコヘプトン酸及びこれらの塩であり、
チオ尿素類がチオ尿素、チオ尿素誘導体であることを特徴とする電気銅メッキ方法である。

【００１８】
本発明５は、上記本発明４において、錯化剤がエチレンジアミン、ＥＤＴＡ、トリエタノールアミン又はチオ尿素であることを特徴とする電気銅メッキ方法である。

【００１９】
本発明６は、上記本発明１～５のいずれかにおいて、導電性塩が塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムであることを特徴とする電気銅メッキ方法である。

【００２０】
本発明７は、上記本発明２～６のいずれかにおいて、結晶調整剤成分のうち、フェナントロリン類がフェナントロリン、ビピリジルであり、
メルカプタン類がメルカプトコハク酸、チオグリコール酸、チオグリコールであり、
スルフィド類がチオジグリコール酸、β－チオジグリコール、チオジプロピオン酸であ

り、
アミノ酸類が、グリシン、Ｎ－メチルグリシン、アラニン、グルタミン酸、リジン、アスパラギン酸、オルニチン、システイン、リジン及びこれらの塩であることを特徴とする電気銅メッキ方法である。
【００２１】
本発明８は、上記本発明２～７のいずれかにおいて、結晶調整剤として、フェナントロリン類、スルフィド類及びメルカプタン類から選ばれた化合物と、アミノ酸類とを併用することを特徴とする電気銅メッキ方法である。
【００２２】
本発明９は、上記本発明１～８のいずれかにおいて、さらに、電気銅メッキ浴に界面活性剤を含有することを特徴とする電気銅メッキ方法である。
【発明の効果】
【００２３】
本発明の電気銅メッキ浴は、エチレンジアミンなどの特定の錯化剤と、硫酸アンモニウムなどの導電性塩とを複合的に含有するため、ＩＴＯ膜などの比抵抗が大きい被メッキ物に適用した場合、均一で平滑な銅の電着皮膜を良好に成膜でき、且つ、形成された銅皮膜の密着性も充分に確保できる。
この場合、例えば、上記錯化剤を添加しながら導電性塩が欠落した銅メッキ浴では、成膜性は確保できても、密着性が不足したり、皮膜の均一性や平滑性で劣るという問題があるが、本発明では、錯化剤と導電性塩の特定成分を組み合わせることで、従来は困難であったＩＴＯ膜などの比抵抗が大きい被メッキ物への銅の析出に関して、成膜性と密着性を兼備させることができた。
さらに、電気銅メッキ浴にグリシン、ビピリジルなどの結晶調整剤を併用添加すると、銅皮膜の成膜性と密着性を併せて向上できる。この結晶調整剤にあっては、グリシンなどのアミノ酸類と、フェナントロリン類、メルカプタン類及びスルフィド類から選ばれた化合物との組み合わせが特に有効である。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
本発明は、第一に、可溶性銅塩（ａ）と、各特定の錯化剤（ｂ）並びに導電性塩（ｃ）を含有し、且つｐＨ域が強酸性を除く所定範囲にある電気銅メッキ浴を用いて、比抵抗が大きい被メッキ物に銅の電着皮膜を形成する方法であり、第二に、さらに特定の結晶調整剤（ｄ）を添加した銅メッキ浴を用いて銅の電着皮膜を形成する方法である。
上記比抵抗の大きい被メッキ物としては、透明導電膜（ＩＴＯ膜、酸化亜鉛膜など）、太陽電池パネルの銅電極テンプレート、シリコンウエハーのバリア層などが挙げられる。また、回路が高密度化、高集積化するほど比抵抗は大きくなるため、例えば、回路幅が５０ｎｍ以下の回路も本発明が適用すべき被メッキ物となり得る。
導電性材料の代表例である銅の比抵抗は１．７μΩ・ｃｍであり、また、銅系リードフレーム（銅合金製）のうち、例えば、１９４材の比抵抗は概ね２．５μΩ・ｃｍであるが、これに対して、本発明の比抵抗の大きい被メッキ物とは、具体的に概ね１０μΩ・ｃｍ以上の比抵抗を有する被メッキ物をいう。上記ＩＴＯ膜の比抵抗は一般的に１００～１５０μΩ・ｃｍであり、また、シリコンウエハーのバリア層、例えば、ＴｉＮ層の比抵抗は２１．７μΩ・ｃｍである。
【００２５】
本発明の電気銅メッキ浴に用いる上記可溶性銅塩（ａ）はメッキ浴中に銅イオンを供給可能であれば良く、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、シュウ酢銅などが挙げられ、硫酸銅、酸化銅などが好ましい。
上記可溶性銅塩は単用又は併用でき、そのメッキ浴に対する含有量は０．０１～５モル／Ｌ、好ましくは０．０５～０．５モル／Ｌである。
【００２６】
本発明の電気銅メッキ浴に添加する錯化剤（ｂ）はメッキ浴中で銅錯体を形成する化合物

であり、電極電位の変化に対する陰極電流密度の変化を緩やかにして、銅析出を容易にする機能を果し、ポリアミン類、アミノカルボン酸類、アミノアルコール類、オキシカルボン酸類、チオ尿素類、ポリカルボン酸類よりなる群から選ばれる。

上記ポリアミン類には、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンなどが挙げられ（本発明４参照）、特にエチレンジアミンが好ましい（本発明５参照）。

アミノカルボン酸類がエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（ＨＥＤＴＡ）、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）、トリエチレンテトラミン六酢酸（ＴＴＨＡ）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）、イミノジ酢酸（ＩＤＡ）、イミノジプロピオン酸（ＩＤＰ）、メタフェニレンジアミン四酢酸、１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－四酢酸、ジアミノプロピオン酸及びこれらの塩などが挙げられ（本発明４参照）、特にＥＤＴＡが好ましい（本発明５参照）。

【００２７】

上記アミノアルコール類には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなどが挙げられ（本発明４参照）、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンが好ましい（本発明５参照）。

上記オキシカルボン酸類には、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、グルコヘプトン酸及びこれらの塩などが挙げられる（本発明４参照）。

上記チオ尿素類はチオ尿素、チオ尿素誘導体である（本発明４参照）。チオ尿素誘導体としては、Ｎ，Ｎ′－ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素（例えば、Ｎ，Ｎ′－ジエチルチオ尿素）、Ｎ，Ｎ′－ジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジド、Ｓ－メチルイソチオ尿素硫酸塩、トリブチルチオ尿素、塩酸ベンジルイソチオ尿素、Ｎ，Ｎ′－ジブチルチオ尿素、１－ナフチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、１－フェニルチオ尿素、１－メチルチオ尿素等が挙げられる。チオ尿素類としては特にチオ尿素が好ましい（本発明５参照）。

上記ポリカルボン酸類としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マロン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

上記錯化剤は単用又は併用でき、そのメッキ浴に対する含有量は０．０１～２モル／Ｌ、好ましくは０．１～０．６モル／Ｌである。

【００２８】

本発明の電気銅メッキ浴に含有する導電性塩（ｃ）は電気伝導率を増大させて、銅析出を促進し、或は、密着性や均一電着性を改善する機能を果し、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩より選ばれる。

当該導電性塩には、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどが挙げられ（本発明６参照）、特に硫酸アンモニウムが好ましい。

上記導電性塩は単用又は併用でき、そのメッキ浴に対する含有量は０．３～５．０モル／Ｌ、好ましくは１．０～２．０モル／Ｌである。特に、当該導電性塩は高濃度の方が均一電着性への寄与が大きく、例えば、硫酸アンモニウムの好適な含有量は１．５モル／Ｌを中心として１．２～１．８モル／Ｌである。

【００２９】

本発明の電気銅メッキ浴は、可溶性銅塩と特定の錯化剤と特定の導電性塩を必須成分とするが、銅析出における成膜性と密着性を向上する見地から、さらに結晶調整剤（ｄ）を添加することが好ましい。

即ち、当該結晶調整剤は銅の結晶成長を調整して、銅皮膜の密着性を向上するとともに

、平滑性、均一性を向上する機能を果し、メルカプタン類、スルフィド類、チアゾール類より選ばれた含イオウ化合物、アミノ酸類、フェナントロリン類、トリアジン類、ピリジン、モルホリン、ピラゾール、イミダゾリンより選ばれた含窒素化合物からなる。

上記含イオウ化合物のうちのメルカプタン類には、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、チオグリコール、４－アミノベンゼンチオール、２－メルカプトベンゾチアゾールなどが挙げられる（本発明７参照）。

同じくスルフィド類には、チオジグリコール酸、β－チオジグリコール、チオジプロピオン酸などが挙げられ（本発明７参照）、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸が好ましい。

同じくチアゾール類には、チアゾール、ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２―メチルベンゾチアゾール、２―(メチルメルカプト)ベンゾチアゾール、２―アミノベンゾチアゾール、２―アミノ―６―メトキシベンゾチアゾール、２―メチル―５―クロロベンゾチアゾール、２―ヒドロキシベンゾチアゾール、２―アミノ―６―メチルベンゾチアゾール、２―クロロベンゾチアゾール、２，５―ジメチルベンゾチアゾール、６―ニトロ―２―メルカプトベンゾチアゾール、５―ヒドロキシ―２―メチルベンゾチアゾール、２―ベンゾチアゾールチオ酢酸などが挙げられる。

【００３０】

上記含窒素化合物のうちのアミノ酸類には、グリシン、Ｎ－メチルグリシン、アラニン、グルタミン酸、リジン、アスパラギン酸、オルニチン、システイン、リジン、ヒダントイン酸及びこれらの塩などが挙げられ（本発明７参照）、グリシン、システイン、グルタミン酸が好ましい。

同じくフェナントロリン類には、１，１０－フェナントロリン、２，９－ジメチル－１，１０－フェナントロリン、４，７－ジヒドロキシフェナントロリン、３，４，７，８－テトラメチルフェナントロリン、４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン、４，７－ジフェニル－２，９－ジメチル－１，１０－フェナントロリン、４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン－ジスルホン酸、４，７－ジフェニル－２，９－ジメチル－１，１０－フェナントロリン－ジスルホン酸、２，２′－ビピリジル（α，α′－ビピリジル）、４，４′－ビピリジル、２，２′，２′′－テルピリジル、及び２，２′－ジキノリンなど、或はこれらの塩などが挙げられ、１，１０－フェナントロリン、２，９－ジメチル－１，１０－フェナントロリン、ビピリジル(２，２′－ビピリジル、４，４′－ビピリジル)が好ましい。

同じくトリアジン類には、トリアジン、２，４―ジアミノ―６―(２′―メチルイミダゾリル(１′))エチル―１，３，５―トリアジン、２，４―ジアミノ―６―(２′―エチル―４―メチルイミダゾリル(１′))エチル―１，３，５―トリアジン、２，４―ジアミノ―６―(２′―ウンデシルイミダゾリル(１′))エチル―１，３，５―トリアジンなどが挙げられる。

これらの結晶調整剤では、アミノ酸類と、他種の結晶調整剤とを複合的に組み合わせることが好ましく（後述の実施例参照）、特に、アミノ酸類（グリシンなど）と、フェナントロリン類（フェナントロリン、ビピリジルなど）、スルフィド類（チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸など）及びメルカプタン類（２－メルカプトベンゾチアゾール、４－アミノベンゼンチオール）から選ばれた化合物との組み合わせが好ましい（本発明８参照）。

上記結晶調整剤は単用又は併用でき、そのメッキ浴に対する含有量はグリシンなどのアミノ酸類では０．０１～２モル／Ｌ、好ましくは０．１～０．６モル／Ｌであり、それ以外のフェナントロリン類、メルカプタン類、スルフィド類などでは５～１００ｐｐｍ（＝ｍｇ／Ｌ）、好ましくは１０～６０ｐｐｍである。

【００３１】

本発明の電気銅メッキ浴には、さらに、ピット防止並びに被メッキ物の濡れ性向上の見地から界面活性剤を添加することができる（本発明９参照）。

この界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活

性剤、或はアニオン系界面活性剤を単用又は併用できる。

当該ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリエチレングリコール（以下、ＰＥＧという）、ポリプロピレングリコールを初め、$C_1$～$C_{20}$アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、（ポリ）$C_1$～$C_{25}$アルキルフェノール、（ポリ）アリールアルキルフェノール、$C_1$～$C_{25}$アルキルナフトール、$C_1$～$C_{25}$アルコキシル化リン酸(塩)、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、$C_1$～$C_{22}$脂肪族アミン、$C_1$～$C_{22}$脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(ＥＯ)及び／又はプロピレンオキシド(ＰＯ)を２～３００モル付加縮合させたものや、$C_1$～$C_{25}$アルコキシル化リン酸(塩)などが挙げられる。

【００３２】

上記エチレンオキシド(ＥＯ)及び／又はプロピレンオキシド(ＰＯ)を付加縮合させる$C_1$～$C_{20}$アルカノールとしては、メタノール、エタノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノール、ｎ－ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、ステアリルアルコール、エイコサノール、オレイルアルコール、ドコサノールなどが挙げられる。同じく上記ビスフェノール類としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＦなどが挙げられる。上記（ポリ）$C_1$～$C_{25}$アルキルフェノールとしては、モノ、ジ、若しくはトリアルキル置換フェノール、例えば、ｐ－メチルフェノール、ｐ－ブチルフェノール、ｐ－イソオクチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、ｐ－ヘキシルフェノール、２，４－ジブチルフェノール、２，４，６－トリブチルフェノール、ジノニルフェノール、ｐ－ドデシルフェノール、ｐ－ラウリルフェノール、ｐ－ステアリルフェノールなどが挙げられる。上記アリールアルキルフェノールとしては、２－フェニルイソプロピルフェノール、クミルフェノール、(モノ、ジ又はトリ)スチレン化フェノール、(モノ、ジ又はトリ)ベンジルフェノールなどが挙げられる。上記$C_1$～$C_{25}$アルキルナフトールのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルなどが挙げられ、ナフタレン核の任意の位置にあって良い。上記ポリアルキレングリコールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン・コポリマーなどが挙げられる。

【００３３】

上記$C_1$～$C_{25}$アルコキシル化リン酸(塩)は、下記の一般式(ａ)で表されるものである。

$$Ra \cdot Rb \cdot (MO)P=O \qquad \cdots(a)$$

(式(ａ)中、Ｒａ及びＲｂは同一又は異なる$C_1$～$C_{25}$アルキル、但し、一方がＨであっても良い。ＭはＨ又はアルカリ金属を示す。)

【００３４】

上記ソルビタンエステルとしては、モノ、ジ又はトリエステル化した１，４－、１，５－又は３，６－ソルビタン、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタン混合脂肪酸エステルなどが挙げられる。上記$C_1$～$C_{22}$脂肪族アミンとしては、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、牛脂アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの飽和及び不飽和脂肪酸アミンなどが挙げられる。上記$C_1$～$C_{22}$脂肪族アミドとしては、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸などのアミドが挙げられる。

【００３５】

更に、上記ノニオン系界面活性剤としては、

$$R_1N(R_2)_2 \rightarrow O$$

(上式中、$R_1$は$C_5$～$C_{25}$アルキル又はＲＣＯＮＨＲ$_3$（$R_3$は$C_1$～$C_5$アルキレンを示す)、$R_2$は同一又は異なる$C_1$～$C_5$アルキルを示す。)などで示されるアミンオキシドを

用いることができる。

【００３６】

上記カチオン系界面活性剤としては、下記の一般式(ｂ)で表される第４級アンモニウム塩

$$(R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4N)^+ \cdot X^- \quad \cdots(b)$$

(式(ｂ)中、Ｘはハロゲン、ヒドロキシ、$C_1$～$C_5$アルカンスルホン酸又は硫酸、$R_1$、$R_2$、$R_3$及び$R_4$は同一又は異なる$C_1$～$C_{20}$アルキル、アリール又はベンジルを示す。)或は、下記の一般式(ｃ)で表されるピリジニウム塩などが挙げられる。

$$R_6-(C_5H_4N-R_5)^+ \cdot X^- \quad \cdots(c)$$

(式(ｃ)中、$C_5H_4N$はピリジン環、Ｘはハロゲン、ヒドロキシ、$C_1$～$C_5$アルカンスルホン酸又は硫酸、$R_5$は$C_1$～$C_{20}$アルキル、$R_6$はＨ又は$C_1$～$C_{10}$アルキルを示す。)

【００３７】

塩の形態のカチオン系界面活性剤の例としては、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルエチルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルエチルアンモニウム塩、ジメチルベンジルラウリルアンモニウム塩、セチルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ジメチルジフェニルアンモニウム塩、ベンジルジメチルフェニルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ラウリルピリジニウム塩、ドデシルピリジニウム塩、ステアリルアミンアセテート、ラウリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテートなどが挙げられる。

【００３８】

上記アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、｛(モノ、ジ、トリ)アルキル｝ナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。アルキル硫酸塩としては、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン(ＥＯ５)ノニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(ＥＯ１５)ドデシルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン(ＥＯ１５)ノニルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、｛(モノ、ジ、トリ)アルキル｝ナフタレンスルホン酸塩としては、ナフタレンスルホン酸塩、ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物などが挙げられる。

【００３９】

上記両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、イミダゾリンベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。また、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化、或はスルホン酸化付加物も使用できる。

【００４０】

代表的なカルボキシベタイン、或はイミダゾリンベタインは、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－ウンデシル－１－カルボキシメチル－１－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、２－オクチル－１－カルボキシメチル－１－カルボキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられ、硫酸化及びスルホン酸化付加物としてはエトキシル化アルキルアミンの硫酸付加物、スルホン酸化ラウリル酸誘導体ナトリウム塩などが挙げられる。

【００４１】

上記スルホベタインとしては、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアンモニウム－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、Ｎ－ココイルメチルタウリンナトリウム、Ｎ－パルミトイルメチルタウリンナトリウムなどが挙げられる。アミノカルボン酸としては、ジオク

チルアミノエチルグリシン、Ｎ－ラウリルアミノプロピオン酸、オクチルジ(アミノエチル)グリシンナトリウム塩などが挙げられる。

【００４２】

本発明の電気銅メッキ浴のｐＨは３～１１であり、強酸性域は排除される（後述の比較例５参照）。好ましいｐＨは４～１０であり、より好ましくはｐＨ８～９である。本発明の電気銅メッキ浴は特定の錯化剤、結晶調整剤などを含有するため、ｐＨが３未満の酸性側に傾くとメッキ浴を円滑に建浴できない（つまり良好に錯形成できない）恐れがあり、また、銅の成膜が妨げられたり（後述の比較例５参照）、被メッキ物が侵食される懸念もあるため、ｐＨは３以上に調整される。他方、本発明の適正範囲よりアルカリ側に傾くとメッキ未着が生じたり、密着性が低下する恐れがある。

本発明の銅メッキ浴を用いて電気メッキを行う際の浴温は一般に７０℃以下であり、２０～５０℃程度が好ましく、４０～５０℃程度がより好ましい。

陰極電流密度は０．０１～１５０Ａ／ｄｍ$^2$、好ましくは０．１～１０Ａ／ｄｍ$^2$であり、本発明のメッキ方法では、低電流密度から高電流密度までの広い領域で密着性に優れた銅の電着皮膜が得られる。

【実施例】

【００４３】

以下、本発明の電気銅メッキ方法の実施例を述べるとともに、各メッキ浴をＩＴＯ膜などの比抵抗の大きい被メッキ物に適用した場合の銅の析出についての成膜性の評価試験例、及び銅の電着皮膜の密着性試験例を順次説明する。

尚、本発明は下記の実施例、試験例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

【００４４】

《電気銅メッキ方法の実施例》

下記の実施例１～３２のうち、実施例１はエチレンジアミンを錯化剤、硫酸アンモニウムを導電性塩、グリシンとビピリジルを結晶調整剤とした銅の基本浴を用いて、ＩＴＯ膜に電気銅メッキした例であり、以下の実施例２～３２はこの実施例１を基本浴として、錯化剤、導電性塩、結晶調整剤の種類及び濃度、浴のｐＨ、被メッキ物の種類を図１～図３のように変更したものである。

【００４５】

一方、下記の比較例１～７のうち、比較例１は従来の酸性硫酸銅メッキ浴を用いてリードフレームに電気メッキした例、比較例２は同じく従来の酸性硫酸銅メッキ浴でＩＴＯ膜に電気メッキした例、比較例３は同じく従来の酸性硫酸銅メッキ浴で太陽電池パネルの銅電極テンプレートに電気メッキした例である。比較例４は従来のピロリン酸銅メッキ浴を用いてＩＴＯ膜に電気メッキした例である。比較例５は上記実施例１を基本浴として、浴のｐＨを本願発明の適正範囲より酸性側に調整した電気銅錯体浴を用いてＩＴＯ膜に電気メッキした例である。比較例６はエチレンジアミン（錯化剤）を含有し、導電性塩と結晶調整剤を含まない電気銅錯体浴でＩＴＯ膜に電気メッキした例、比較例７はエチレンジアミン（錯化剤）を含有し、導電性塩を含まない電気銅錯体浴でＩＴＯ膜に電気メッキした例である。

【００４６】

図１は実施例１～１０の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件及び被メッキ物の種類をまとめた図表、同じく図２は実施例１１～２０をまとめた図表、図３は実施例２１～３２をまとめた図表、図４は比較例１～７をまとめた図表である。

尚、図１～４において、記号「↑」は上欄の実施例又は比較例と素地や組成などの条件が同じであることを意味する。

【００４７】

(1)実施例１

下記の組成(ａ)で電気銅メッキ浴を建浴し、ＩＴＯ膜（ジオマテック(株)製）に下記の条件(ｂ)で電気メッキを行った。尚、ＩＴＯ膜のガラス基板の厚みは０．７ｍｍ、ＩＴＯ

膜の膜厚は１，０００±２００Åであった。ちなみに、前述した通り、ＩＴＯ膜の比抵抗は一般に１００～１５０μΩ・ｃｍである。

（ａ）電気銅メッキ浴

| | |
|---|---|
| 硫酸銅・５水和物 | ０．１モル／Ｌ |
| エチレンジアミン | ０．３モル／Ｌ |
| 硫酸アンモニウム | １．５モル／Ｌ |
| グリシン | ０．３モル／Ｌ |
| α，α′－ビピリジル | ３０ｐｐｍ |
| ｐＨ | 7 |

ちなみに、硫酸銅・５水和物の０．１モル／Ｌは２５ｇ／Ｌ、エチレンジアミン０．３モル／Ｌは１８ｇ／Ｌに夫々相当する。

また、前述の通り、上記グリシンとビピリジルは結晶調整剤であるが、後述するように、便宜上、グリシンを結晶調整剤１とし、ビピリジルを結晶調整剤２とする。この場合、グリシンの濃度はモル／Ｌ（＝Ｍ）オーダーであるが、ビピリジルはｐｐｍオーダーである。

（ｂ）メッキ条件

浴温　　：５０℃

陰極電流密度：１．０Ａ／ｄｍ$^2$

【００４８】

(2)実施例２～１０

図１に示すように、実施例１を基本浴として、錯化剤の種類と濃度を変更し、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。例えば、実施例２は錯化剤として実施例１のエチレンジアミンをＥＤＴＡ・４Ｎａに変更した例であり、実施例４は錯化剤をＮＴＡに変更し、その濃度も０．３Ｍから０．４Ｍに変更した例である。

【００４９】

(3)実施例１１～１３

図２に示すように、実施例１を基本浴として、実施例１１は結晶調整剤を添加しない例であり、実施例１２～１３は２種の結晶調整剤であるグリシンとビピリジルのうちの、一方を添加しない例である。

【００５０】

(4)実施例１４～１８

図２に示すように、実施例１を基本浴として、２種の結晶調整剤のうちのビピリジル（＝結晶調整剤２）を他種に変更し、或はその濃度を変更し（グリシンは変更なし）、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。

【００５１】

(5)実施例１９～２１

図２～図３に示すように、実施例１を基本浴として、２種の結晶調整剤のうちのグリシン（＝結晶調整剤１）を他種に変更し、或はその濃度を変更し（ビピリジルは変更なし）、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。

【００５２】

(6)実施例２２～２７

図３に示すように、実施例１を基本浴として、導電性塩の種類と濃度を変更するか、或は硫酸アンモニウムの濃度を変更して、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。

例えば、実施例２３は導電性塩を硫酸アンモニウムから塩化カリウムに変更し、その濃度も１．５Ｍから２．０Ｍに変更した例であり、実施例２４は硫酸アンモニウムの濃度を１．５Ｍから０．１Ｍに変更した例である。

【００５３】
(7)実施例２８～３０
図３に示すように、実施例１を基本浴として、ｐＨ条件を変更し、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。
【００５４】
(8)実施例３１～３２
図３に示すように、実施例３１は実施例１を基本浴として、被メッキ物をＩＴＯ膜から、太陽電池パネルの銅スパッタ処理で形成した銅電極テンプレートに変更し、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件は実施例１と同様に設定した。
同様に、実施例３２は実施例１を基本浴として、被メッキ物をＩＴＯ膜から、ＴｉＮバリヤー層のみを形成したＳｉウエハーに変更し、それ以外の条件は実施例１と同様に設定した。
尚、前述した通り、ＳｉウエハーのＴｉＮバリヤー層の比抵抗は２１．７μΩ・ｃｍである。
【００５５】
(9)比較例１
下記の組成(ａ)で電気銅メッキ浴を建浴し、銅系リードレーム（ＣＤＡ－１９４材）に下記の条件(ｂ)で電気メッキを行った。
尚、前述した通り、リードフレーム（１９４材）の比抵抗は約２．５μΩ・ｃｍである。
(ａ)電気銅メッキ浴

| | |
|---|---|
| 硫酸銅・５水和物 | ６０ｇ／Ｌ |
| 硫酸 | ２００ｇ／Ｌ |
| 塩素イオン（塩化ナトリウム） | ５０ｐｐｍ |
| ＳＰＳ | １０ｐｐｍ |
| ＰＥＧ＃４０００ | １００ｐｐｍ |
| ヤーナスグリーンＢ | ５ｐｐｍ |

ちなみに、上記ＳＰＳはブライトナーであり、ビス（３－スルホプロピル）ジスルフィド（２ナトリウム塩）を意味する。ヤーナスグリーンＢはレベラーである。また、ＰＥＧ＃４０００はポリエチレングリコール（平均分子量４０００）である。
(ｂ)メッキ条件
浴温　　：２５℃
陰極電流密度：１．０Ａ／ｄｍ$^2$
【００５６】
(10)比較例２～３
図４に示すように、上記比較例１を基本浴として、被メッキ物をＩＴＯ膜（実施例１と同じ）、或は太陽電池パネルの銅電極テンプレート（実施例３１と同じ）に変更し、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件は比較例１と同様に設定した。
【００５７】
(11)比較例４
下記の組成(ａ)で電気銅メッキ浴を建浴し、実施例１と同じＩＴＯ膜に下記の条件(ｂ)で電気メッキを行った。
(ａ)電気銅メッキ浴

| | |
|---|---|
| ピロリン酸銅 | ８０ｇ／Ｌ |
| ピロリン酸カリウム | ３００ｇ／Ｌ |
| ２８％－アンモニア水 | ２ｍＬ／Ｌ |
| ｐＨ | ９．５ |

(ｂ)メッキ条件
浴温　　：５０℃
陰極電流密度：１．０Ａ／ｄｍ$^2$

【００５８】
(12)比較例５
図４に示すように、前記実施例１を基本浴として、ｐＨ条件を本発明の適正範囲より酸性側に変更し、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。
【００５９】
(13)比較例６～７
図４に示すように、前記実施例１を基本浴として、導電性塩を添加しないか（比較例７）、或は導電性塩と結晶調整剤を添加せず（比較例６）、それ以外の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件、被メッキ物の種類は実施例１と同様に設定した。
【００６０】
そこで、実施例１～３１並びに比較例１～７の電気銅メッキを行った各被メッキ物について、下記の通り、銅メッキ皮膜の析出性（つまり成膜性）と密着性の各評価試験を行うことで、比抵抗の大きい被メッキ物に対する電気銅メッキの実用性の可否を総合的に評価した。
《析出性の評価試験例》
被メッキ物に形成された銅の電着皮膜を目視観察し、析出性を次の基準で評価した。
○：被メッキ物に均一に銅が成膜した。
△：被メッキ物に一応成膜したが、メッキ抜けやヤケが一部認められ、均一な電着皮膜は得られなかった。
×：被メッキ物に銅は成膜できなかった。
【００６１】
次の密着性試験では、上記析出性試験で○～△の評価が得られたものだけを評価の対象とし、成膜できなかった場合は当然ながら評価外とした。
《密着性の評価試験例》
被メッキ物にセロハンテープ（ニチバン製、JIS1522に準じた幅15ｍｍのセロハンテープ）を貼り付け、被メッキ物に対して垂直に引き剥がして、被メッキ物に形成された銅メッキ皮膜の全面積に対するテープに付着したメッキ皮膜の移行面積の割合を算出し、この割合に基づいて密着性を次のように評価した。
○：テープへのメッキ皮膜の付着割合が５％未満であった。
△：同じく付着割合が５％～１０％であった。
×：同じく付着割合が１０％以上であった。
【００６２】
《総合評価試験例》
上記析出性が○で、密着性が○～△のもの、析出性が△でも密着性が○のものは総合評価で○とした。
また、析出性が×のものは総合評価は当然ながら×であるが、析出性が○でも密着性が×のもの、析出性が△で密着性が△～×のものは、実用レベルに達していないために総合評価は×とした。
【００６３】
《試験例による評価》
図１～図４はその試験結果である。
先ず、従来の酸性硫酸銅メッキ浴を用いて比抵抗が小さいリードフレームを銅メッキした比較例１では、当然に析出性及び密着性ともに良好な銅の電着皮膜が得られた。
しかしながら、比較例２に示すように、この従来の酸性硫酸銅メッキ浴を比抵抗が大きいＩＴＯ膜に適用した場合には、銅の成膜は得られず、同じく比抵抗の大きい太陽電池パネルの銅電極テンプレートへの適用においても同様であった（比較例３参照）。
また、比較例４に示すように、比抵抗の大きいＩＴＯ膜に対しては、従来のピロリン酸銅浴を用いても同じように銅の成膜は得られなかった。
【００６４】

これに対して、実施例１～３０では、比抵抗が大きいＩＴＯ膜に対して、特定の錯化剤並びに導電性塩を含有し、且つ、所定のｐＨ域に調整した電気銅メッキ浴を適用するため、析出性並びに密着性ともに概ね良好な銅の電着皮膜が得られた。

また、実施例３１～３２に示すように、比抵抗が大きい太陽電池パネルの銅電極テンプレートやＴｉＮバリヤー層のみを形成したＳｉウエハーに適用した場合にも、同じように良好な銅の電着皮膜が得られた。

そこで、実施例１～３０を詳細に検討するに、特定の錯化剤並びに導電性塩に加えて、さらにグリシンとビピリジルという２種の結晶調整剤を添加した実施例１～１０では、析出性並びに密着性ともに○の評価であり、当然ながら良好な総合評価を示した。この場合、錯化剤の種類を実施例１のエチレンジアミンから様々に変化させても、或は、実施例４のように錯化剤の濃度を０．３Ｍから０．２Ｍに低減しても、総合評価に変わりはなかった。

また、実施例２２～２７のように、導電性塩の種類を実施例１の硫酸アンモニウムから様々に変化させても、或は、その濃度を変化させても、総合評価に変わりはなかった。但し、硫酸アンモニウムの濃度を０．１Ｍに低減した実施例２４では、密着性の評価が実施例１より後退したが、総合評価に問題はなかった。尚、導電性塩の濃度は０．５Ｍ以上に調整するのが好ましい。

【００６５】

一方、実施例１４～１８のように２種の結晶調整剤の内のビピリジル（結晶調整剤２）を他種の結晶調整剤に変更しても、良好な総合評価を示した。

逆に、実施例１９～２１のように２種の結晶調整剤の内のグリシン（結晶調整剤１）を他種のアミノ酸に変更しても、良好な総合評価に変わりはなかった。

【００６６】

結晶調整剤（グリシン及びビピリジル）を添加しない実施例１１では、電着皮膜の密着性が△の評価であるため、成膜性のみならず、良好な密着性を得るためには、特定の錯化剤と導電性塩に加えて、さらに結晶調整剤を添加することの重要性が確認できた。

この場合、グリシンとビピリジルという２種の結晶調整剤のうち、その一方を添加しない実施例１２～１３では、やはり密着性の評価が後退するため、優れた密着性のためには、これら２種の結晶調整剤の組み合わせ（アミノ酸類と他種の結晶調整剤（フェナントロリン類、スルフィド類、メルカプタン類）との組み合わせ）が好ましいことが確認できた。

【００６７】

実施例２８～３０は銅メッキ浴のｐＨを実施例１から本願発明の適正範囲内で変化させたものであるが、良好な総合評価に変わりはなかった。但し、浴のｐＨが本願発明の適正範囲の下限（ｐＨ＝３）の実施例２８では、析出性の評価が後退したため（但し、総合評価は問題なし）、良好な析出性のためには、浴のｐＨは４～１０であることが好ましい点が確認できた。

【００６８】

錯化剤を添加するが導電性塩と結晶調整剤を添加しない比較例６、或は、錯化剤と結晶調整剤を添加するが導電性塩を添加しない比較例７では、銅の電着皮膜の析出性は○だが、密着性は×の評価であることから、実施例１～３２のような良好な総合評価を得るためには、銅メッキ浴に錯化剤を添加するだけでは充分でなく、少なくとも導電性塩の添加が必要であることが確認できた。

また、特定の錯化剤と導電性塩を添加するが、銅メッキ浴のｐＨを本願発明の適正範囲より酸性側に設定した比較例５（ｐＨ＝１）では、前記比較例２～４と同様に、銅の成膜自体が得られなかった。従って、銅の電着皮膜を得るためには、メッキ浴のｐＨを３以上に調整する必要がある点が確認できた。

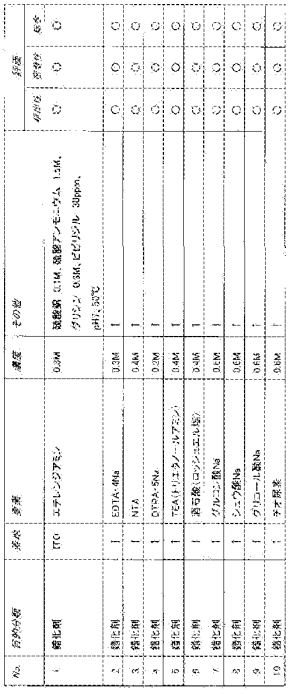
【図面の簡単な説明】

【００６９】

【図１】実施例１～１０の電気銅メッキ浴の組成、メッキ条件及び被メッキ物の種類をま

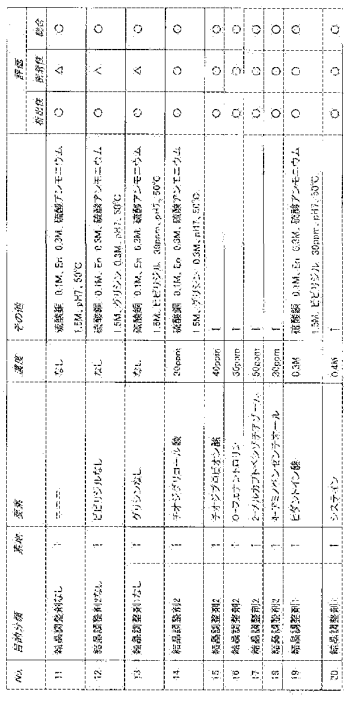
とめた図表である。
【図２】実施例１１～２０の電気銅メッキ浴をまとめた図１の相当図である。
【図３】実施例２１～３２の電気銅メッキ浴をまとめた図１の相当図である。
【図４】比較例１～７の電気銅メッキ浴をまとめた図１の相当図である。

【図１】



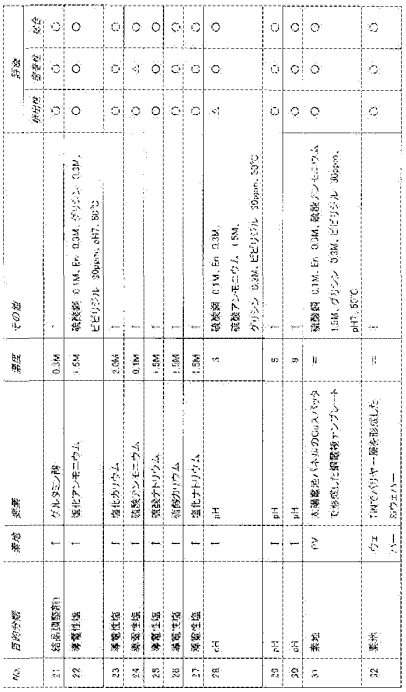
| No. | 各浴分析 | 素材 | 要素 | 濃度 | その他 | 評価 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 初期浴 | 経時浴 | 総合 |
| 1 | 標準例 | DTO | エチレンジアミン | 0.6M | 硫酸銅 0.1M、硫酸アンモニウム 1.5M、グリシン 0.5M、ヒドロシル 30ppm、pH1、50℃ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | 錯化剤 | 1 | EDTA-4Na | 0.3M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 3 | 錯化剤 | 1 | NTA | 0.4M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 4 | 錯化剤 | 1 | DTPA-5Na | 0.3M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 5 | 錯化剤 | 1 | TEA(トリエタノールアミン) | 0.4M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 6 | 錯化剤 | 1 | 酒石酸(ロッシェル塩) | 0.3M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 7 | 錯化剤 | 1 | グルコン酸Na | 0.6M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 8 | 錯化剤 | 1 | シュウ酸Na | 0.6M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 9 | 錯化剤 | 1 | グリコール酸Na | 0.6M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 10 | 錯化剤 | 1 | ネオ酢素 | 0.6M | 1 | ○ | ○ | ○ |

【図２】



| No. | 各浴分析 | 素材 | 要素 | 濃度 | その他 | 評価 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 初期浴 | 経時浴 | 総合 |
| 11 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ＝＝＝ | 5L | 硫酸銅 0.1M、Sn 0.3M、硫酸アンモニウム 1.5M、pH7、50℃ | ○ | △ | ○ |
| 12 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ヒドロシル5L | 5L | 硫酸銅 0.1M、Sn 0.5M、硫酸アンモニウム 1.5M、グリシン 0.3M、pH7、50℃ | ○ | △ | ○ |
| 13 | 硫酸銅塩析出 | 1 | グリシン5L | 5L | 硫酸銅 0.1M、Sn 0.3M、硫酸アンモニウム 1.8M、ヒドロシル 30ppm、pH5、50℃ | ○ | △ | ○ |
| 14 | 硫酸銅塩析出 | 1 | チオジグリコール酸 | 20ppm | 硫酸銅 0.1M、Sn 0.3M、硫酸アンモニウム 1.5M、グリシン 0.5M、pH7、50℃ | ○ | ○ | ○ |
| 15 | 硫酸銅塩析出 | 1 | チオグリコール酸ナトリウム | 40ppm | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 16 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ローウェットホリン | 30ppm | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 17 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ２－メルカプトベンゾチアゾール | 50ppm | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 18 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ４－アミノベンゼンチオール | 20ppm | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 19 | 硫酸銅塩析出 | 1 | ビタントイン酸 | 0.3M | 硫酸銅 0.1M、Sn 0.5M、硫酸アンモニウム 1.5M、ヒドロシル 30ppm、pH1、50℃ | ○ | ○ | ○ |
| 20 | 硫酸銅塩析出 | 1 | システイン | 0.4M | 1 | ○ | ○ | ○ |

【図３】



| No. | 溶液名称 | 基板 | 要素 | 濃度 | その他 | 評価 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 析出性 | 密着性 | 総合 |
| 21 | 錯体調整剤 | 1 | グルタミン酸 | 0.3M | - | ○ | ○ | ○ |
| 22 | 導電性塩 | 1 | 塩化アンモニウム | 1.5M | 硫酸銅 0.1M, Fe 0.3M, グリシン 0.3M, ピロリン酸 30ppm, pH7, 80℃ | ○ | ○ | ○ |
| 23 | 導電性塩 | 1 | 塩化カリウム | 2.5M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 24 | 導電性塩 | 1 | 硫酸アンモニウム | 0.1M | 1 | ○ | △ | ○ |
| 25 | 導電性塩 | 1 | 硫酸ナトリウム | 1.5M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 26 | 導電性塩 | 1 | 塩化カリウム | 1.5M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 27 | 導電性塩 | 1 | 塩化ナトリウム | 1.5M | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 28 | pH | 1 | pH | 3 | 硫酸銅 0.1M, Fe 0.3M, 硫酸アンモニウム 1.5M, グリシン 0.3M, ピロリン酸 30ppm, 50℃ | △ | ○ | ○ |
| 29 | pH | 1 | pH | 8 | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 30 | pH | 1 | pH | 9 | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 31 | 素地 | PV | A:導電部がパネルのGuスパッタで形成した銅電極テンプレート | = | 硫酸銅 0.1M, Fe 0.3M, 硫酸アンモニウム 1.5M, グリシン 0.3M, ピロリン酸 30ppm, pH7, 80℃ | ○ | ○ | ○ |
| 32 | 素地 | ウェハー | TiW/Cuバリヤー層を形成したウェハー | = | 1 | ○ | ○ | ○ |

PVとは太陽電池パネル

【図４】

| No | めっき液 | 素地 | 評価 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 析出性 | 密着性 | 総合 |
| 1 | 酸性硫酸銅浴 | Cu張り ドラレーム(GDA-194HT) | ○ | ○ | ○ |
| 2 | 1 | ガラス基板上のITO膜 | × | = | × |
| 3 | 1 | 太陽電池パネルのGuスパッタテンプレート | = | = | × |
| 4 | ピロリン酸銅浴 | ガラス基板上のITO膜 | × | = | × |
| 5 | Sn浴 pH1 | 1 | × | = | × |
| 6 | Sn浴 結晶調整剤 添電塩なし | 1 | ○ | × | × |
| 7 | Sn浴 導電塩なし | 1 | ○ | × | × |

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K023 AA19 BA06 BA07 BA12 BA21 CB03 CB05 CB07 CB13 CB16
CB21 CB28 CB29

Espacenet

## Bibliographic data: JP2013175488 (A) — 2013-09-05

# COPPER FOIL FOR CURRENT COLLECTOR OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

**Inventor(s):** KIM DAE-YON; LEE BYON-KWAN; CHOE SUN-JUN ± (KIM DAE-YON, ; LEE BYON-KWAN, ; CHOE SUN-JUN, ; キム，デーヨン, ; リ，ビョンークァン, ; チェ，スンージュン)

**Applicant(s):** LS MTRON LTD ± (LS MTRON LTD, ; エルエスエムトロン リミテッドＬＳＭｔｒｏｎ Ｌｔｄ．)

**Classification:** - international: ***H01M4/66***
- cooperative: Y02E60/10 (EP)

**Application number:** JP20130123723 20130612 Global Dossier

**Priority number (s):** JP20130123723 20130612

**Also published as:** JP5777661 (B2)

## Abstract of JP2013175488 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copper foil for a current collector of a lithium secondary battery with a crystal structure capable of decreasing the generation of wrinkles on a surface of the copper foil.SOLUTION: A copper foil for a current collector of a lithium secondary battery has weight deviation of 3% or less and tensile strength of 30 to 40 kgf/mm. The copper foil has a crystal structure, in which a ratio of the sum of texture coefficients of a (111) surface and a (200) surface to the total sum of texture coefficients of the (111) surface, the (200) surface and a (220) surface is 60 to 85%, a ratio of the texture coefficient of the (111) surface to the total sum of texture coefficients of the (111) surface, the (200) surface and the (220) surface is 18 to 38%, a ratio of the texture coefficient of the (200) surface thereto is 28 to 62%, and a ratio of the texture coefficient of the (220) surface thereto is 15 to 40%.

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-175488
(P2013-175488A)
(43)公開日　平成25年9月5日(2013.9.5)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| *H01M 4/66* | *(2006.01)* | H01M 4/66 | A | 5H017 |

審査請求 有　請求項の数 4　OL　（全 8 頁）

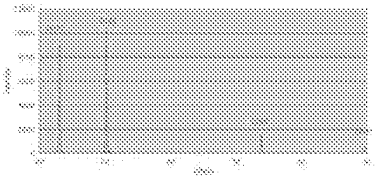
(21)出願番号　特願2013-123723 (P2013-123723)
(22)出願日　平成25年6月12日 (2013.6.12)
(62)分割の表示　特願2010-161088 (P2010-161088)の分割
原出願日　平成22年7月15日 (2010.7.15)

(71)出願人　509023012
エル　エス　エムトロン　リミテッド
ＬＳ　Ｍｔｒｏｎ　Ｌｔｄ.
大韓民国，　ギョンギード，　アニャン－シティー，　ドン－アン－グ，　ホゲードン，　１０２６－６
１０２６－６，　Ｈｏｇｙｅ－ｄｏｎｇ，　Ｄｏｎｇ－ａｎ－ｇｕ，　Ａｎｙａｎｇ－ｃｉｔｙ，　Ｇｙｅｏｎｇｇｉ－ｄｏ，　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｋｏｒｅａ
(74)代理人　100080621
弁理士　矢野　寿一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム二次電池の集電体用銅箔

(57)【要約】
【課題】銅箔表面にしわを低減することができる結晶構造を有したリチウム二次電池の集電体用銅箔を提供する。
【解決手段】本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、重量偏差特性が３％以下であり、引張強度が３０～４０ｋｇｆ／ｍｍ$^2$であるリチウム二次電池の集電体として用いられる銅箔であって、結晶構造において、（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計の中で（１１１）面と（２００）面との集合組織係数の合計が占める比率が６０～８５％であり、前記（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計に対する（１１１）面の集合組織係数の比率が１８～３８％、（２００）面の集合組織係数の比率が２８～６２％、（２２０）面の集合組織係数の比率が１５～４０％であることを特徴とする。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量偏差特性が３％以下であり、引張強度が３０～４０ｋｇｆ／ｍｍ$^2$であるリチウム二次電池の集電体として用いられる銅箔であって、
結晶構造において、（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計の中で（１１１）面と（２００）面との集合組織係数の合計が占める比率が６０～８５％であり、前記（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計に対する（１１１）面の集合組織係数の比率が１８～３８％、（２００）面の集合組織係数の比率が２８～６２％、（２２０）面の集合組織係数の比率が１５～４０％であることを特徴とするリチウム二次電池の集電体用銅箔。
【請求項２】
表面粗度（$R_z$－ＪＩＳ）が２μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載のリチウム二次電池の集電体用銅箔。
【請求項３】
延伸率が３～２０％であることを特徴とする請求項１または２に記載のリチウム二次電池の集電体用銅箔。
【請求項４】
銅箔厚さが１～３５μｍであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の集電体用銅箔。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウム二次電池の集電体として用いられる銅箔に関するものであって、より詳しくは、銅箔表面にしわ（ｗｒｉｎｋｌｅ）が発生することを防止することができる構造を有したリチウム二次電池の集電体用銅箔に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウム二次電池は、他の二次電池に比べて相対的にエネルギー密度が高く、作動電圧が高いだけでなく優れた保存及び寿命特性を示すなど多くの長所があって、ＰＣ、カムコーダー、携帯電話機、携帯用ＣＤプレーヤー、ＰＤＡなど各種の携帯用電子機器に広く用いられている。
【０００３】
一般に、リチウム二次電池は、セパレータを挟んで配置されたカソード及びアノードと、電解質とを備える。前記カソード及びアノードは、それぞれカソード活物質及びアノード活物質と、前記カソード活物質及びアノード活物質にそれぞれ接触するカソード集電体及びアノード集電体とを備えた構造を有する。
【０００４】
リチウム二次電池において、アノード集電体の素材としては主に銅箔が用いられ、通常この銅箔にはカーボン（ｃａｒｂｏｎ）系スラリーの活物質がコートされる。ここで、銅箔は、電気めっき法で電解銅箔を製造する製箔工程と、原箔に剥離強度（ｐｅｅｌ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ）などを付与するための後処理工程とを通じて製造される。電気めっきによって電解銅箔の一面には製箔機のドラム（ｄｒｕｍ）の表面形状に沿った、いわゆる光沢面（ｓｈｉｎｙ　ｓｉｄｅ）が形成され、他面には山（ｍｏｕｎｔａｉｎ）構造によって相対的に粗度が高いマット面（ｍａｔｔｅ　ｓｉｄｅ）が形成される。また、電解銅箔は、後処理工程において、耐食性及び耐変色性を確保するために、保護性コーティングをさらに行う。
【０００５】
リチウム二次電池は集電体として用いられる銅箔の表面状態によって電池特性が大きく変わるので、歩留まりの向上のためにはしわ特性（ｗｒｉｎｋｌｅ　ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｓｔｉｃｓ）のような表面特性を改善することが非常に重要である。

【０００６】
図１に示すように、銅箔の表面にしわが存在する場合、表面形状の不均一によって活物質が均一にコートされず、ゆえに充・放電するとき短絡が発生するか、銅箔から活物質が剥離される現象が発生する。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２０００－２００６１０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は前記のような問題点を解決するために創案されたものであって、銅箔表面にしわを低減することができる結晶構造を有したリチウム二次電池の集電体用銅箔を提供することにその目的がある。
【０００９】
本発明の他の目的は、銅箔表面にしわをより有効に低減するために、表面粗度（ｓｕｒｆａｃｅ　ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）、重量偏差、引張強度、延伸率、厚さなどの因子が最適化されたリチウム二次電池の集電体用銅箔を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
前記のような目的を達成するために、本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、重量偏差特性が３％以下であり、引張強度が３０～４０ｋｇｆ／ｍｍ$^2$であるリチウム二次電池の集電体として用いられる銅箔であって、
結晶構造において、（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計の中で（１１１）面と（２００）面との集合組織係数の合計が占める比率が６０～８５％であり、前記（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計に対する（１１１）面の集合組織係数の比率が１８～３８％、（２００）面の集合組織係数の比率が２８～６２％、（２２０）面の集合組織係数の比率が１５～４０％であることを特徴とする。
【００１１】
表面粗度（Ｒｚ－ＪＩＳ）が２μｍ以下であることが望ましい。
【００１２】
延伸率が３～２０％であることが望ましい。
【００１３】
銅箔厚さが１～３５μｍであることが望ましい。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、表面にしわが実質的に発生しないので、活物質をコートするとき均一なコーティング面を形成することができ、短絡の発生を防止することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
本明細書に添付される下記の図面は本発明の望ましい実施例を例示するものであって、発明の詳細な説明とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を果たすものであるため、本発明はそのような図面に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはいけない。
【図１】従来技術によるリチウム二次電池の集電体用銅箔にしわが発生した状態を示す写真である。
【図２】本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔の集合組織係数の算出のために、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）を行った結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】
【００１６】
以下、添付した図面を参照しながら本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立って、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはいけず、発明者は自らの発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に則して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念とに解釈されなければならない。従って、本明細書に記載された実施例は本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想の全てを代弁するものではないため、本出願時点においてこれらに代替できる多様な均等物と変形例があり得ることを理解しなければならない。
【００１７】
本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、結晶構造、表面粗度、重量偏差、引張強度、延伸率などの因子が最適化されてしわが発生しない表面特性を提供する。
【００１８】
望ましくは、本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、硫酸銅、硫酸及び塩素から構成された硫酸銅めっき液を基本にし、微量の有機添加剤を添加して製造される。ここで、添加剤としては、めっき表面に光沢を付与し微細なめっき層を得るための光沢剤（ｂｒｉｇｈｔｅｎｅｒ）としてスルフィド（ｓｕｌｆｉｄｅ）を含有したスルホネート（ｓｕｌｐｈｏｎａｔｅ）系列の添加剤と、低粗度の銅箔を得るために添加するレベラー（ｌｅｖｅｌｅｒ）として分子量１，０００～１００，０００程度の低分子量を有するゼラチン（ｇｅｌａｔｉｎ）と、安定した低粗度を具現するためのサプレッサー（ｓｕｐｐｒｅｓｓｏｒ）としてセルロース（ｃｅｌｌｕｌｏｓｅ）系列の添加剤とが用いられる。工程条件としては、３０～８０ＡＳＤ（Ａ／ｄｍ$^2$の電流密度及び３０～６０℃の温度において製箔機のドラム表面に銅を電着して原箔を製造し、防錆処理のために銅箔表面をクロメート（ｃｈｒｏｍａｔｅ）処理する工程を経て製造される。
【００１９】
銅箔の結晶構造は、（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計の中で（１１１）面と（２００）面との集合組織係数の合計が占める比率が６０～８５％を満たす。また、（１１１）面、（２００）面、（２２０）面の集合組織係数の全体合計に対する（１１１）面の集合組織係数の比率は１８～３８％、（２００）面の集合組織係数の比率は２８～６２％、（２２０）面の集合組織係数の比率は１５～４０％を満たす。
【００２０】
前記集合組織係数の数値範囲を外れる場合、銅箔の幅方向にしわが多数発生することになり、このため活物質をコートするとき銅箔表面に対する活物質の密着性が低下する問題がある。ここで、集合組織係数（ＴＣ）は、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）を適用して図２に示すように各結晶面の回折強度ピーク（ｐｅａｋ）値を得た後、基準ピーク値と比較して以下の数学式１に従う範囲内で換算することで定められる。数学式１において、Ｉ（ｈｋｌ）は、（ｈｋｌ）面に対する測定回折強度を示し、Ｉ$_0$（ｈｋｌ）は、ＡＳＴＭ（Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｔｅｓｔｉｎｇ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）標準の粉末状回折データの標準回折強度を示す。
【００２１】

【数１】

$$TC(hkl) \geq \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n}\sum\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

【００２２】

銅箔の表面粗度（$R_z$）は、日本工業標準規格（ＪＩＳ）を基準にして２μｍ以下を満たす。表面粗度（$R_z$）が２μｍを超える場合、表面が不均一であるのでリチウム二次電池を充・放電するとき短絡が発生する恐れがあり、アノード活物質のコーティング状態が不均一になる問題が発生する。

【００２３】

銅箔の重量偏差特性は、３％以下を満たす。重量偏差特性が３％を超える場合、銅箔表面に物性偏差が発生してしわ数が増加し、集電体の物性が不均一になる問題が発生する。ここで、重量偏差は、銅箔を５ｃｍ×５ｃｍのサイズに切り出して試片を作った後その重量を測定して単位面積当たりの銅箔の重量値を換算し、銅箔の幅方向に沿って前記試片を切り出す過程を繰り返して行って各試片に対する銅箔重量値を測定した後標準偏差を計算することで算出する。このとき、銅箔は、クロメート表面処理を通じて防錆処理された電解銅箔を用いることが望ましい。

【００２４】

その他に、銅箔の引張強度は３０～４０ｋｇｆ／ｍｍ$^2$、延伸率は３～２０％、厚さは１～３５μｍを満たす。このような範囲を外れた場合、銅箔の物性偏差が発生してしわ数が増加し、集電体の物性が不均一になる問題が発生する。

【００２５】

下記表１は、本発明の実施例１ないし７と比較例１ないし９によるリチウム二次電池の集電体用銅箔に対してしわ特性を測定した結果を示す。表１において、引張強度はＵＴＭ（Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍａｃｈｉｎｅ）を利用して測定し、このときゲージ長（ｇａｕｇｅ　ｌｅｎｇｔｈ）は５ｃｍに設定した。

【００２６】

【表１】

| 区分 | 銅箔 | 銅箔厚さ [μm] | (111)+(200) 比率[%] | (111)比率 [%] | (200)比率 [%] | (220)比率 [%] | 引張強度 [kg/㎟] | 重量偏差 [%] | リンクル発生数 [ea] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 電解銅箔 | 8 | 76 | 26 | 50 | 24 | 32.2 | 0.4 | 0 |
| 実施例２ | 電解銅箔 | 8 | 62 | 31 | 31 | 38 | 33.7 | 0.7 | 0 |
| 実施例３ | 電解銅箔 | 8 | 83 | 32 | 51 | 17 | 34.5 | 0.8 | 0 |
| 実施例４ | 電解銅箔 | 8 | 70 | 20 | 50 | 30 | 32.6 | 1.6 | 0 |
| 実施例５ | 電解銅箔 | 8 | 72 | 35 | 36 | 29 | 32.1 | 0.4 | 0 |
| 実施例６ | 電解銅箔 | 8 | 81 | 22 | 59 | 19 | 37.2 | 2.6 | 0 |
| 実施例７ | 電解銅箔 | 8 | 66 | 36 | 30 | 34 | 33.1 | 1.2 | 0 |
| 比較例１ | 電解銅箔 | 8 | 64 | 16 | 48 | 36 | 35.8 | 0.5 | 2 |
| 比較例２ | 電解銅箔 | 8 | 73 | 41 | 32 | 27 | 33.2 | 0.9 | 3 |
| 比較例３ | 電解銅箔 | 8 | 62 | 37 | 25 | 38 | 31.4 | 0.5 | 3 |
| 比較例４ | 電解銅箔 | 8 | 83 | 19 | 64 | 17 | 37.1 | 0.9 | 4 |
| 比較例５ | 電解銅箔 | 8 | 87 | 34 | 53 | 13 | 33.1 | 0.7 | 2 |
| 比較例６ | 電解銅箔 | 8 | 57 | 26 | 31 | 43 | 32.4 | 0.8 | 3 |
| 比較例７ | 電解銅箔 | 8 | 80 | 30 | 49 | 21 | 37.4 | 0.6 | 2 |
| 比較例８ | 電解銅箔 | 8 | 75 | 23 | 51 | 26 | 41.5 | 0.9 | 3 |
| 比較例９ | 電解銅箔 | 8 | 76 | 25 | 50 | 25 | 31.8 | 3.4 | 5 |

【００２７】

表１を参照すれば、本発明の実施例１ないし７による銅箔は、前述した集合組織係数の比率、引張強度、重量偏差、銅箔厚さの条件をすべて満たすことで、しわが発生しない結果を示すことが確認できる。その反面、比較例１ないし９による銅箔は、しわが多数発生して、リチウム二次電池の集電体として用いるには不適な特性を示すことが確認できる。

【００２８】

本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、集合組織係数の比率の条件のみを満たしてもしわ特性が従来に比べて改善できるが、比較例１ないし９に示すように引張強度や重量偏差などの他の条件が該当の数値範囲を外れた場合には、改善した特性に悪影響を及ぼして最終的にしわ特性の低下をもたらすので、前述した集合組織係数の比率、引張強度、重量偏差、銅箔厚さなどの条件をすべて満たすことが最も望ましい。

【００２９】

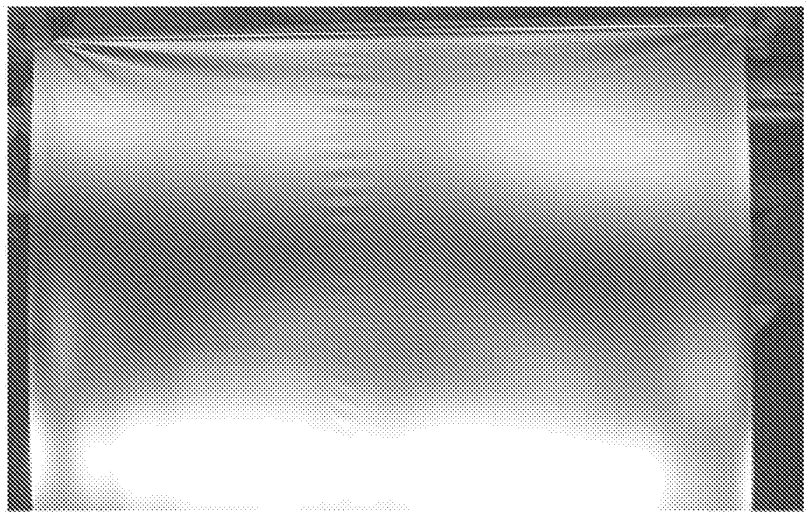
以上のように、本発明は、たとえ限定された実施例と図面とによって説明されたが、本発明はこれによって限定されず、本発明が属する技術分野において通常の知識を持つ者により本発明の技術思想と特許請求範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能なのは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

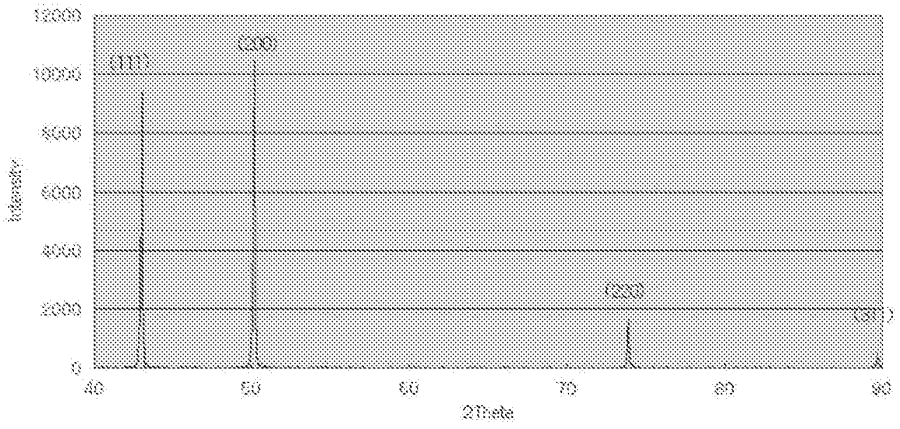
【００３０】

本発明によるリチウム二次電池の集電体用銅箔は、カーボン系スラリーのようなアノード活物質と接触するとき密着力が十分確保されて剥離強度に優れているので、電池容量を安定して維持することができるリチウム二次電池を具現することができる。

【図１】



【図２】


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
Intensity
(111)
(200)
(220)
(311)
40
50
60
70
80
90
2Theta

フロントページの続き

(72)発明者 キム，デーヨン
大韓民国 ４３５－７６０ キョンギード，クンポーシ，オゲムードン，ハルラ ２－チャ アパートメント，４１５－１１０１
(72)発明者 リ，ビョン－クァン
大韓民国 ４６７－７４１ キョンギード，イチョン－シ，ソンジェン－ドン，シニル アパートメント，２０１－１０２
(72)発明者 チェ，スン－ジュン
大韓民国 ４４２－１５０ キョンギード，スウォン－シ，パルタル－グ，ファセードン，ビュンサン ブラン プレアンサップ，１０６－４０４

Ｆターム(参考) 5H017 AA03 CC01 EE00 EE01 HH01 HH03

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

# NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

24573 7590 04/04/2022

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| EXAMINER |
|---|
| MARKS, JACOB B |

| ART UNIT | PAPER NUMBER |
|---|---|
| 1729 | |

DATE MAILED: 04/04/2022

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

TITLE OF INVENTION: ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

| APPLN. TYPE | ENTITY STATUS | ISSUE FEE DUE | PUBLICATION FEE DUE | PREV. PAID ISSUE FEE | TOTAL FEE(S) DUE | DATE DUE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nonprovisional | UNDISCOUNTED | $1200 | $0.00 | $0.00 | $1200 | 07/05/2022 |

**THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.**

**THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.**

**HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:**

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 1/2 the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 1/2 the amount of small entity fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

**IMPORTANT REMINDER: Maintenance fees are due in utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due. More information is available at www.uspto.gov/PatentMaintenanceFees.**

## PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), by mail or fax, or via EFS-Web.

By mail, send to: Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

By fax, send to: (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

24573 7590 04/04/2022

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

**Certificate of Mailing or Transmission**

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being transmitted to the USPTO via EFS-Web or by facsimile to (571) 273-2885, on the date below.

| (Typed or printed name) |
|---|
| (Signature) |
| (Date) |

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

TITLE OF INVENTION: ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

| APPLN. TYPE | ENTITY STATUS | ISSUE FEE DUE | PUBLICATION FEE DUE | PREV. PAID ISSUE FEE | TOTAL FEE(S) DUE | DATE DUE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nonprovisional | UNDISCOUNTED | $1200 | $0.00 | $0.00 | $1200 | 07/05/2022 |

| EXAMINER | ART UNIT | CLASS-SUBCLASS |
|---|---|---|
| MARKS, JACOB B | 1729 | 429-122000 |

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/AIA/122 or PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/AIA/47 or PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1_____
2_____
3_____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document must have been previously recorded, or filed for recordation, as set forth in 37 CFR 3.11 and 37 CFR 3.81(a). Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. Fees submitted: ❑Issue Fee ❑Publication Fee (if required) ❑Advance Order - # of Copies _____

4b. Method of Payment: *(Please first reapply any previously paid fee shown above)*

❑ Electronic Payment via EFS-Web ❑ Enclosed check ❑ Non-electronic payment by credit card (Attach form PTO-2038)

❑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment to Deposit Account No. _____

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29

❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27

❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

24573 7590 04/04/2022

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| EXAMINER | |
|---|---|
| MARKS, JACOB B | |

| ART UNIT | PAPER NUMBER |
|---|---|
| 1729 | |

DATE MAILED: 04/04/2022

**Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)**
(Applications filed on or after May 29, 2000)

The Office has discontinued providing a Patent Term Adjustment (PTA) calculation with the Notice of Allowance.

Section 1(h)(2) of the AIA Technical Corrections Act amended 35 U.S.C. 154(b)(3)(B)(i) to eliminate the requirement that the Office provide a patent term adjustment determination with the notice of allowance. See Revisions to Patent Term Adjustment, 78 Fed. Reg. 19416, 19417 (Apr. 1, 2013). Therefore, the Office is no longer providing an initial patent term adjustment determination with the notice of allowance. The Office will continue to provide a patent term adjustment determination with the Issue Notification Letter that is mailed to applicant approximately three weeks prior to the issue date of the patent, and will include the patent term adjustment on the patent. Any request for reconsideration of the patent term adjustment determination (or reinstatement of patent term adjustment) should follow the process outlined in 37 CFR 1.705.

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

## OMB Clearance and PRA Burden Statement for PTOL-85 Part B

The Paperwork Reduction Act (PRA) of 1995 requires Federal agencies to obtain Office of Management and Budget approval before requesting most types of information from the public. When OMB approves an agency request to collect information from the public, OMB (i) provides a valid OMB Control Number and expiration date for the agency to display on the instrument that will be used to collect the information and (ii) requires the agency to inform the public about the OMB Control Number's legal significance in accordance with 5 CFR 1320.5(b).

The information collected by PTOL-85 Part B is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 30 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

## Privacy Act Statement

**The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579)** requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

| *Notice of Allowability* | **Application No.** 16/643,758 | **Applicant(s)** KIM et al. | |
|---|---|---|---|
| | **Examiner** JACOB B MARKS | **Art Unit** 1729 | **AIA (FITF) Status** Yes |

***-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--***

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☑ This communication is responsive to response dated 03-08-2022.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

3. ☑ The allowed claim(s) is/are 1-8 . As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see **http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp** or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

4. ☑ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

   **Certified copies:**

   a) ☑ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:

   1. ☑ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____ .

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
**THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.**

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____ .

   **Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).**

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

**Attachment(s)**

1. ☑ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☑ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 03-10-2022.
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material _____.
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date. _____.
5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
6. ☑ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☐ Other _____.

/JACOB B MARKS/
Primary Examiner, Art Unit 1729

**DETAILED ACTION**

Claims 1-8 are pending.

All previously asserted 112 rejections are withdrawn because the claims have been amended.

***Allowable Subject Matter***

Claims 1-8 are allowed.

The following is an examiner's statement of reasons for allowance:

Claim 1 recites an electrolytic copper foil having a first and second protective layer, wherein the binding coefficient between the foil and the protective layers are expressed by expression 1.

Prior art Seung (KR 2017-0053888) teaches an electrolytic copper foil having a first and second protective layer. Seung does not teach that the binding coefficient between the foil and the protective layers are expressed by expression 1.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

***Conclusion***

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to JACOB B MARKS whose telephone number is (571)270-7873. The examiner can normally be reached Monday through Friday, alternate Fridays off.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Ula Ruddock can be reached on 571-272-1481. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of published or unpublished applications may be obtained from Patent Center. Unpublished application information in Patent Center is available to registered users. To file and manage patent submissions in Patent Center, visit: https://patentcenter.uspto.gov. Visit https://www.uspto.gov/patents/apply/patent-center for more information about Patent Center and https://www.uspto.gov/patents/docx for information about filing in DOCX format. For additional questions, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/JACOB B MARKS/
Primary Examiner, Art Unit 1729

| Notice of References Cited | Application/Control No. 16/643,758 | Applicant(s)/Patent Under Reexamination KIM et al. | |
|---|---|---|---|
| | Examiner JACOB B MARKS | Art Unit 1729 | Page 1 of 1 |

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

| * | | Document Number Country Code-Number-Kind Code | Date MM-YYYY | Name | CPC Classification | US Classification |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | | | | | |
| | B | | | | | |
| | C | | | | | |
| | D | | | | | |
| | E | | | | | |
| | F | | | | | |
| | G | | | | | |
| | H | | | | | |
| | I | | | | | |
| | J | | | | | |
| | K | | | | | |
| | L | | | | | |
| | M | | | | | |

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

| * | | Document Number Country Code-Number-Kind Code | Date MM-YYYY | Country | Name | CPC Classification |
|---|---|---|---|---|---|---|
| * | N | KR 2017-0053888 | 05-2017 | Korea | Kim | |
| | O | | | | | |
| | P | | | | | |
| | Q | | | | | |
| | R | | | | | |
| | S | | | | | |
| | T | | | | | |

**NON-PATENT DOCUMENTS**

| * | | Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages) |
|---|---|---|
| | U | |
| | V | |
| | W | |
| | X | |

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

| Search Notes | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | Examiner | Art Unit |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

| CPC - Searched* | | |
|---|---|---|
| Symbol | Date | Examiner |
| H01M4/02 | 11/20/2021 | JBM |

| CPC Combination Sets - Searched* | | |
|---|---|---|
| Symbol | Date | Examiner |
| | | |

| US Classification - Searched* | | | |
|---|---|---|---|
| Class | Subclass | Date | Examiner |
| | | | |

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

| Search Notes | | |
|---|---|---|
| Search Notes | Date | Examiner |
| East Search | 11/20/2021 | JBM |
| Updated Search | 03/25/2022 | JBM |

| Interference Search | | | |
|---|---|---|---|
| US Class/CPC Symbol | US Subclass/CPC Group | Date | Examiner |
| H01M | 4/02 | 03/25/2022 | JBM |

| Issue Classification | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | Examiner | Art Unit |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

| CPC | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Symbol | | | | | | | Type | Version |
| C25D | / | 1 | / | 04 | | | F | 2013-01-01 |
| C25D | / | 3 | / | 38 | | | I | 2013-01-01 |
| C25D | / | 5 | / | 48 | | | I | 2013-01-01 |
| H01M | / | 4 | / | 02 | | | I | 2013-01-01 |
| H01M | / | 4 | / | 661 | | | I | 2013-01-01 |
| H01M | / | 4 | / | 667 | | | I | 2013-01-01 |
| H01M | / | 4 | / | 70 | | | I | 2013-01-01 |
| H01M | / | 2004 | / | 027 | | | A | 2013-01-01 |

| CPC Combination Sets | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Symbol | | | | | | | Type | Set | Ranking | Version |
| | / | | / | | | | | | | |

| NONE | | Total Claims Allowed: | |
|---|---|---|---|
| (Assistant Examiner) | (Date) | 8 | |
| /JACOB B MARKS/<br>Primary Examiner, Art Unit 1729 | 25 March 2022 | O.G. Print Claim(s) | O.G. Print Figure |
| (Primary Examiner) | (Date) | 1 | 1 |

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20220325

| Issue Classification | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | Examiner | Art Unit |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

| INTERNATIONAL CLASSIFICATION | | | | |
|---|---|---|---|---|
| CLAIMED | | | | |
| H01M | / | 4 | / | 02 |

| NON-CLAIMED | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | / | | / | |

| US ORIGINAL CLASSIFICATION | |
|---|---|
| CLASS | SUBCLASS |
| 429 | 122 |

| CROSS REFERENCES(S) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CLASS | SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK) | | | | | |
| | | | | | | |

| NONE | | Total Claims Allowed: | |
|---|---|---|---|
| (Assistant Examiner) | (Date) | 8 | |
| /JACOB B MARKS/<br>Primary Examiner, Art Unit 1729 | 25 March 2022 | O.G. Print Claim(s) | O.G. Print Figure |
| (Primary Examiner) | (Date) | 1 | 1 |

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20220325

| Issue Classification | Application/Control No. | Applicant(s)/Patent Under Reexamination |
|---|---|---|
| | 16/643,758 | KIM et al. |
| | **Examiner** | **Art Unit** |
| | JACOB B MARKS | 1729 |

☑ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

**CLAIMS**

| Final | Original | Final | Original | Final | Original | Final | Original | Final | Original | Final | Original | Final | Original | Final | Original |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |

| NONE | | **Total Claims Allowed:** | |
|---|---|---|---|
| (Assistant Examiner) | (Date) | 8 | |
| /JACOB B MARKS/<br>Primary Examiner, Art Unit 1729 | 25 March 2022 | O.G. Print Claim(s) | O.G. Print Figure |
| (Primary Examiner) | (Date) | 1 | 1 |

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20220325

Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT**
**( Not for submission under 37 CFR 1.99)**

| | |
|---|---|
| Application Number | 16643758 |
| Filing Date | 2020-03-31 |
| First Named Inventor | Seung Min KIM |
| Art Unit | 1729 |
| Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**U.S.PATENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Patent Number | Kind Code[1] | Issue Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

**U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Publication Number | Kind Code[1] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | |

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initial* | Cite No | Foreign Document Number[3] | Country Code[2] i | Kind Code[4] | Publication Date | Name of Patentee or Applicant of cited Document | Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear | T[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2011195893 | JP | A | 2011-10-06 | ISHIHARA CHEMICAL CO LTD | | |
| | 2 | 101733410 | KR | B1 | 2017-05-10 | ILJIN MAT CO LTD | | |
| | 3 | 2013175488 | JP | A | 2013-09-05 | LS MTRON LTD | | |



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 1729 |
| | Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 20170012010 | KR | A | 2017-02-02 | LS MTRON LTD | | | |
| | 5 | 20170000761 | KR | A | 2017-01-03 | LS MTRON LTD | | | |

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

**NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS** Remove

| Examiner Initials* | Cite No | Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published. | T[5] |
|---|---|---|---|
| /J.B.M/ | 1 | Korean Office Action for related Korean Application No. 10-2017-0111735;action dated March 9, 2022; (9 pages) | |

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

**EXAMINER SIGNATURE**

| Examiner Signature | /JACOB B MARKS/ | Date Considered | 03/25/2022 |
|---|---|---|---|

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

| INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT ( Not for submission under 37 CFR 1.99) | | |
|---|---|---|
| | Application Number | 16643758 |
| | Filing Date | 2020-03-31 |
| | First Named Inventor | Seung Min KIM |
| | Art Unit | 1729 |
| | Examiner Name | MARKS, JACOB B |
| | Attorney Docket Number | 0313221.00021 |

**CERTIFICATION STATEMENT**

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

X That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

**OR**

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

X See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

**SIGNATURE**

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

| Signature | /Matthew S. Dicke/ | Date (YYYY-MM-DD) | 2022-03-10 |
|---|---|---|---|
| Name/Print | Matthew S. Dicke | Registration Number | 58819 |

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.



ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /J.B.M/

**EAST Search History**

**EAST Search History (Prior Art)**

| Ref # | Hits | Search Query | DBs | Default Operator | Plurals | Time Stamp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | 45 | copper near2 electroplat$4 same binding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L2 | 146 | copper with protective same binding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L3 | 0 | copper with protective same binding and @pY<"2018" and kcf.as. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L4 | 4 | copper with protective same binding and @pY<"2018" and (kim).in. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:04 |
| S1 | 1 | "16643758" | US-PGPUB; USPAT | OR | OFF | 2021/11/20 15:52 |
| S2 | 1 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | USPAT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| S3 | 2 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| S4 | 64 | copper near2 electroplat$4 same rotary and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:42 |
| S5 | 121 | copper near2 electroplat$4 same winding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:44 |
| S6 | 297 | c25d5/04.cpc. and copper | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| S7 | 213 | copper and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| S8 | 42 | copper with rotat$4 and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:50 |
| S9 | 12 | "3,930,962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:53 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S10 | 12 | "3930962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| S11 | 4 | "3930962".pn. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| S12 | 6 | ("3461046" \| "3677906").PN. OR ("3930962").URPN. | US-PGPUB; USPAT; USOCR | OR | OFF | 2021/12/03 15:55 |
| S13 | 0 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kcf.as. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |
| S14 | 247 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kim.in. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |

3/25/2022 1:04:10 AM
C:\Users\jmarks\Documents\EAST\Workspaces\16643758.wsp

**EAST Search History**

**EAST Search History (Prior Art)**

| Ref # | Hits | Search Query | DBs | Default Operator | Plurals | Time Stamp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | 45 | copper near2 electroplat$4 same binding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L2 | 146 | copper with protective same binding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L3 | 0 | copper with protective same binding and @pY<"2018" and kcf.as. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:03 |
| L4 | 4 | copper with protective same binding and @pY<"2018" and (kim).in. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2022/03/25 01:04 |
| S1 | 1 | "16643758" | US-PGPUB; USPAT | OR | OFF | 2021/11/20 15:52 |
| S2 | 1 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | USPAT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| S3 | 2 | copper near2 electroplat$4 same rotary near2 drum and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:41 |
| S4 | 64 | copper near2 electroplat$4 same rotary and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:42 |
| S5 | 121 | copper near2 electroplat$4 same winding and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:44 |
| S6 | 297 | c25d5/04.cpc. and copper | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| S7 | 213 | copper and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:49 |
| S8 | 42 | copper with rotat$4 and c25d5/04.cpc. and @pY<"2018" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:50 |
| S9 | 12 | "3,930,962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:53 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S10 | 12 | "3930962" | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| S11 | 4 | "3930962".pn. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 15:54 |
| S12 | 6 | ("3461046" \| "3677906").PN. OR ("3930962").URPN. | US-PGPUB; USPAT; USOCR | OR | OFF | 2021/12/03 15:55 |
| S13 | 0 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kcf.as. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |
| S14 | 247 | copper with rotat$4 and @pY<"2018" and kim.in. | US-PGPUB; USPAT; EPO; JPO; DERWENT | OR | OFF | 2021/12/03 16:30 |

3/25/2022 1:07:43 AM
C:\Users\jmarks\Documents\EAST\Workspaces\16643758.wsp

## PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), by mail or fax, or via EFS-Web.

By mail, send to: Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

By fax, send to: (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

24573 7590 04/04/2022

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

**Certificate of Mailing or Transmission**

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being transmitted to the USPTO via EFS-Web or by facsimile to (571) 273-2885, on the date below.

| (Typed or printed name) |
|---|
| (Signature) |
| (Date) |

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

TITLE OF INVENTION: ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

| APPLN. TYPE | ENTITY STATUS | ISSUE FEE DUE | PUBLICATION FEE DUE | PREV. PAID ISSUE FEE | TOTAL FEE(S) DUE | DATE DUE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nonprovisional | UNDISCOUNTED | $1200 | $0.00 | $0.00 | $1200 | 07/05/2022 |

| EXAMINER | ART UNIT | CLASS-SUBCLASS |
|---|---|---|
| MARKS, JACOB B | 1729 | 429-122000 |

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/AIA/122 or PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/AIA/47 or PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1 K&L Gates LLP
2
3

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document must have been previously recorded, or filed for recordation, as set forth in 37 CFR 3.11 and 37 CFR 3.81(a). Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE: SK NEXILIS CO., LTD.

(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY): JEONGEUP-SI, JEOLLABUK-DO, REPUBLIC OF KOREA

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ☒ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. Fees submitted: ☒ Issue Fee ❑ Publication Fee (if required) ❑ Advance Order - # of Copies _____

4b. Method of Payment: *(Please first reapply any previously paid fee shown above)*

☒ Electronic Payment via EFS-Web ❑ Enclosed check ❑ Non-electronic payment by credit card (Attach form PTO-2038)

☒ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-1818

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29

❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27

❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature /Matthew S. Dicke/ Date April 26, 2022

Typed or printed name Matthew S. Dicke Registration No. 58,819

# Electronic Patent Application Fee Transmittal

| | |
|---|---|
| **Application Number:** | 16643758 |
| **Filing Date:** | 31-Mar-2020 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/Meg Boinski |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |

Filed as Large Entity

**Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371**

| Description | Fee Code | Quantity | Amount | Sub-Total in USD($) |
|---|---|---|---|---|
| **Basic Filing:** | | | | |
| **Pages:** | | | | |
| **Claims:** | | | | |
| **Miscellaneous-Filing:** | | | | |
| **Petition:** | | | | |
| **Patent-Appeals-and-Interference:** | | | | |
| **Post-Allowance-and-Post-Issuance:** | | | | |
| UTILITY APPL ISSUE FEE | 1501 | 1 | 1200 | 1200 |

| Description | Fee Code | Quantity | Amount | Sub-Total in USD($) |
|---|---|---|---|---|
| **Extension-of-Time:** | | | | |
| **Miscellaneous:** | | | | |
| | | | **Total in USD ($)** | **1200** |

| Electronic Acknowledgement Receipt | |
|---|---|
| **EFS ID:** | 45550675 |
| **Application Number:** | 16643758 |
| **International Application Number:** | |
| **Confirmation Number:** | 3086 |
| **Title of Invention:** | ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME |
| **First Named Inventor/Applicant Name:** | Seung Min KIM |
| **Customer Number:** | 24573 |
| **Filer:** | Matthew S. Dicke/US Patent Mail |
| **Filer Authorized By:** | Matthew S. Dicke |
| **Attorney Docket Number:** | 0313221.00021 |
| **Receipt Date:** | 26-APR-2022 |
| **Filing Date:** | 31-MAR-2020 |
| **Time Stamp:** | 11:39:10 |
| **Application Type:** | U.S. National Stage under 35 USC 371 |

## Payment information:

| | |
|---|---|
| Submitted with Payment | yes |
| Payment Type | DA |
| Payment was successfully received in RAM | $1200 |
| RAM confirmation Number | E20224PB39304165 |
| Deposit Account | 021818 |
| Authorized User | US Patent Mail |
| The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:<br>37 CFR 1.492 (National application filing, search, and examination fees)<br>37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees) | |

## File Listing:

| Document Number | Document Description | File Name | File Size(Bytes)/ Message Digest | Multi Part /.zip | Pages (if appl.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Issue Fee Payment (PTO-85B) | 00021_IssueFee.pdf | 88147<br>11989f17d0127b12430f8a2069f65974e06488e7 | no | 1 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| 2 | Fee Worksheet (SB06) | fee-info.pdf | 38199<br>bec63bbddde49667579c9276a3e5394cb6526ec3 | no | 2 |
| **Warnings:** | | | | | |
| **Information:** | | | | | |
| | | **Total Files Size (in bytes):** | 126346 | | |

**This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.**

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**
**If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.**
**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**
**If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.**
**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**
**If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.**

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NO. | ISSUE DATE | PATENT NO. | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 05/31/2022 | 11346014 | 0313221.00021 | 3086 |

24573 7590 05/11/2022

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

# ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

**Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)**
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 218 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Patents Stakeholder Experience (OPSE), Stakeholder Support Division (SSD) at (571)-272-4200.

INVENTOR(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional inventors):

Seung Min KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;
Ho Gun KIM, Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional applicants):

KCF Technologies Co., Ltd., Anyang-si, Gyeonggi-do, KOREA, REPUBLIC OF;

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

IR103 (Rev. 10/09)

AO 120 (Rev. 08/10)

| TO: | REPORT ON THE FILING OR DETERMINATION OF AN ACTION REGARDING A PATENT OR TRADEMARK |
|---|---|
| **Mail Stop 8**<br>**Director of the U.S. Patent and Trademark Office**<br>**P.O. Box 1450**<br>**Alexandria, VA 22313-1450** | |

In Compliance with 35 U.S.C. § 290 and/or 15 U.S.C. § 1116 you are hereby advised that a court action has been filed in the U.S. District Court Eastern District of Texas on the following

☐ Trademarks or ☑ Patents. ( ☐ the patent action involves 35 U.S.C. § 292.):

| DOCKET NO. 2:23-CV-539 | DATE FILED 11/21/2023 | U.S. DISTRICT COURT Eastern District of Texas |
|---|---|---|
| PLAINTIFF<br>SK nexilis Co., Ltd. | | DEFENDANT<br>Solus Advanced Materials Co., Ltd., Volta Energy Solutions S.A.R.L., Volta Energy Solutions Europe KFT., Volta Energy Solutions Hungary KFT., and Volta Energy Solutions Canada Inc. |

| | PATENT OR TRADEMARK NO. | DATE OF PATENT OR TRADEMARK | HOLDER OF PATENT OR TRADEMARK |
|---|---|---|---|
| 1 | 10,480,090 | 11/19/2019 | SK nexilis Co., Ltd. |
| 2 | 10,811,689 | 10/20/2020 | SK nexilis Co., Ltd. |
| 3 | 11,346,014 | 5/31/2022 | SK nexilis Co., Ltd. |
| 4 | 11,591,706 | 2/28/2023 | SK nexilis Co., Ltd. |
| 5 | | | |

In the above—entitled case, the following patent(s)/ trademark(s) have been included:

| DATE INCLUDED | INCLUDED BY ☐ Amendment ☐ Answer ☐ Cross Bill ☐ Other Pleading | |
|---|---|---|
| PATENT OR TRADEMARK NO. | DATE OF PATENT OR TRADEMARK | HOLDER OF PATENT OR TRADEMARK |
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |
| 5 | | |

In the above—entitled case, the following decision has been rendered or judgement issued:

| DECISION JUDGEMENT |
|---|
| |

| CLERK | (BY) DEPUTY CLERK | DATE |
|---|---|---|
| | | |

**Copy 1—Upon initiation of action, mail this copy to Director** **Copy 3—Upon termination of action, mail this copy to Director**
**Copy 2—Upon filing document adding patent(s), mail this copy to Director** **Copy 4—Case file copy**

PTO/SB/44 (09-07)
Approved for use through 03/31/2026. OMB 0651-0033
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.
(Also Form PTO-1050)

# UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
## CERTIFICATE OF CORRECTION



PATENT NO. : 11,346,014

APPLICATION NO.: 16/643,758

ISSUE DATE : May 31, 2022

INVENTOR(S) : Seung Min KIM, et al.

It is certified that an error appears or errors appear in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the Specification,

At Column 5, starting at Line 6, please replace the paragraph as follows:

In addition, the amount of attachment of Cr in Mathematical Expression 1 may be measured as follows. The surface opposite to the surface of an electrolytic copper foil to be measured is masked with tape, a sample is cut to a size of 100 mm*100 mm, ~~10 mm*10 mm~~, the surface of the sample to be measured is dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed at a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70° C.) such that no hole is formed through the copper foil by the nitric acid, and the dissolved solution is diluted with water until the amount of the dissolved solution is 50 mL (temperature of the solution being 25±3° C.). The diluted solution is analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3° C. The opposite surface may be analyzed using the same method. The average of values measured three times is taken as the amount of attachment of Cr.

MAILING ADDRESS OF SENDER (Please do not use Customer Number below):

K&L Gates LLP
PO BOX 1135
CHICAGO, ILLINOIS, 60690

A Federal agency may not conduct or sponsor, and a person is not required to respond to, nor shall a person be subject to a penalty for failure to comply with an information collection subject to the requirements of the Paperwork Reduction Act of 1995, unless the information collection has a currently valid OMB Control Number. The OMB Control Number for this information collection is 0651-0033. Public burden for this form is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the information collection. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this information collection, including suggestions for reducing this burden to the Chief Administrative Officer, United States Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 or email InformationCollection@uspto.gov. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. If filing this completed form by mail, send to: **Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

*If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.*

## Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. The United States Patent and Trademark Office (USPTO) collects the information in this record under authority of 35 U.S.C. 2. The USPTO's system of records is used to manage all applicant and owner information including name, citizenship, residence, post office address, and other information with respect to inventors and their legal representatives pertaining to the applicant's/owner's activities in connection with the invention for which a patent is sought or has been granted. The applicable Privacy Act System of Records Notice for the information collected in this form is COMMERCE/PAT-TM-7 Patent Application Files, available in the Federal Register at 78 FR 19243 (March 29, 2013). https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2013-03-29/pdf/2013-07341.pdf

Routine uses of the information in this record may include disclosure to: 1) law enforcement, in the event that the system of records indicates a violation or potential violation of law; 2) a Federal, state, local, or international agency, in response to its request; 3) a contractor of the USPTO having need for the information in order to perform a contract; 4) the Department of Justice for determination of whether the Freedom of Information Act (FOIA) requires disclosure of the record; 5) a Member of Congress submitting a request involving an individual to whom the record pertains, when the individual has requested the Member's assistance with respect to the subject matter of the record; 6) a court, magistrate, or administrative tribunal, in the course of presenting evidence, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations; 7) the Administrator, General Services Administration (GSA), or their designee, during an inspection of records conducted by GSA under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906, in accordance with the GSA regulations and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive, where such disclosure shall not be used to make determinations about individuals; 8) another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)); 9) the Office of Personnel Management (OPM) for personnel research purposes; and 9) the Office of Management and Budget (OMB) for legislative coordination and clearance.

If you do not furnish the information requested on this form, the USPTO may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings, abandonment of the application, and/or expiration of the patent.

### Additional Uses

Additional USPTO uses of the information in this record may include disclosure to: 1) the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, if the record is related to an international application filed under the Patent Cooperation Treaty; 2) the public i) after publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b), ii) after issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151, iii) if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections, or an issued patent, or iv) without publication of the application or patent under the specific circumstances provided for by 37 CFR 1.14(a)(1)(v)-(vii); and/or 3) the National Archives and Records Administration, for inspection of records.

UNITED STATES
PATENT AND TRADEMARK OFFICE

P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313 - 1450
www.uspto.gov

# ELECTRONIC ACKNOWLEDGEMENT RECEIPT

| APPLICATION # | RECEIPT DATE / TIME | ATTORNEY DOCKET # |
|---|---|---|
| **16/643,758** | **04/12/2024 03:01:28 PM Z ET** | **0313221.00021** |

## Title of Invention

ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

## Application Information

| | | | |
|---|---|---|---|
| APPLICATION TYPE | Utility - U.S. National Stage under 35 USC 371 | PATENT # | 11346014 |
| CONFIRMATION # | 3086 | FILED BY | Meg Boinski |
| PATENT CENTER # | 65072739 | FILING DATE | 03/31/2020 |
| CUSTOMER # | 24573 | FIRST NAMED INVENTOR | Seung Min KIM |
| INTL. APPLICATION # | - | INTL. FILING DATE | - |
| CORRESPONDENCE ADDRESS | - | AUTHORIZED BY | Matthew Dicke |

## Documents

**TOTAL DOCUMENTS: 2**

| DOCUMENT | PAGES | DESCRIPTION | SIZE (KB) |
|---|---|---|---|
| 00021_Transmittal_CertOfCorrection.pdf | 3 | Transmittal Letter | 116 KB |
| 00021_CertOfCorrection.pdf | 2 | Request for Certificate of Correction | 249 KB |

## Digest

| DOCUMENT | MESSAGE DIGEST(SHA-512) |
|---|---|

| | |
|---|---|
| 00021_Transmittal_CertOfCorrection.pdf | 549E85E42B19A1CDCD7A4A93AC966523D5D60E12CD284F0AA8432754872717FD8C1F9BC9E6107BC6EDE6EB08505330E31A68591DE02CC84337D50BA603207CC6 |
| 00021_CertOfCorrection.pdf | 2B18D9BD4E30E7C1D2213432FA715A678DC1A05CBB38634BD099EADE840ECB0CA4019FB0B6BE66599A22012D488B18E3B4DE2AEC0F05813138B25BCAC7E783F3 |

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES
PATENT AND TRADEMARK OFFICE

P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313 - 1450
www.uspto.gov

# ELECTRONIC PAYMENT RECEIPT

| APPLICATION # | RECEIPT DATE / TIME | ATTORNEY DOCKET # |
|---|---|---|
| 16/643,758 | 04/12/2024 03:01:28 PM Z ET | 0313221.00021 |

## Title of Invention

ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME

## Application Information

| | | | |
|---|---|---|---|
| APPLICATION TYPE | Utility - U.S. National Stage under 35 USC 371 | PATENT # | 11346014 |
| CONFIRMATION # | 3086 | FILED BY | Meg Boinski |
| PATENT CENTER # | 65072739 | AUTHORIZED BY | Matthew Dicke |
| CUSTOMER # | 24573 | FILING DATE | 03/31/2020 |
| INTL. APPLICATION # | - | INTL. FILING DATE | - |
| CORRESPONDENCE ADDRESS | - | FIRST NAMED INVENTOR | Seung Min KIM |

## Payment Information

| PAYMENT METHOD | PAYMENT TRANSACTION ID | PAYMENT AUTHORIZED BY |
|---|---|---|
| DA / 021818 | E202448F11426517 | Samira Naimi |

PRE-AUTHORIZED ACCOUNT
021818

PRE-AUTHORIZED CATEGORY
37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees); 37 CFR 1.492 (National application filing, search, and examination fees)

| FEE CODE | DESCRIPTION | ITEM PRICE($) | QUANTITY | ITEM TOTAL($) |
|---|---|---|---|---|
| 1811 | CERTIFICATE OF CORRECTION | 160.00 | 1 | 160.00 |
| | | | TOTAL AMOUNT: | $160.00 |

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

**New Applications Under 35 U.S.C. 111**

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application

**National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371**

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

**New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office**

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Patentee: Seung Min KIM, et al.
Patent No.: 11,346,014 B2
Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HIGH-CAPACITY LI SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAME
Docket No.: 0313221.00021

Certificate of Correction Branch
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**REQUEST FOR CERTIFICATE OF CORRECTION PURSUANT TO 37 CFR §1.322**

Sir:

It is respectfully requested that the above-referenced patent be corrected as follows:

**Amendments to the Specification** begin on page 2 of this paper.

**Remarks** begin on page 3 of this paper.

**In the Specification:**

At Column 5, starting at Line 6, please replace the paragraph as follows:

In addition, the amount of attachment of Cr in Mathematical Expression 1 may be measured as follows. The surface opposite to the surface of an electrolytic copper foil to be measured is masked with tape, a sample is cut to a size of 100 mm*100 mm, ~~10 mm*10 mm,~~ the surface of the sample to be measured is dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed at a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70° C.) such that no hole is formed through the copper foil by the nitric acid, and the dissolved solution is diluted with water until the amount of the dissolved solution is 50 mL (temperature of the solution being 25±3° C.). The diluted solution is analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3° C. The opposite surface may be analyzed using the same method. The average of values measured three times is taken as the amount of attachment of Cr.

**REMARKS**

Patentee is hereby requesting the issuance of a Certificate of Correction pursuant to 37 CFR § 1.322 based on mistakes made by the Applicant during prosecution. A proposed Certificate of Correction is also submitted herewith.

Upon Patentee's review of U.S. Patent No. 11,346,014 ("the granted '014 Patent"), a minor inadvertent omission was noted. The minor error listed above was not found in Patentee's application as originally filed on March 31, 2020, nor during the prosecution of the application respectively, in paragraph [0038]. However, the addition in paragraph [0038] of the specification is based on FIG. 4 and ¶¶ [0045-45] and [0080] and thus, this inadvertent omission was incurred through the fault of the Applicant.

Patentee respectfully submits that the correction of the above noted errors does not constitute new matter and does not make necessary a reexamination of the patent. Patentee accordingly respectfully solicits the granting of the requested Certificate of Correction.

The required surcharge in the amount of $160.00 is also being submitted concurrent herewith, however, please charge Deposit Account 02-1818 for any additional fees due. If such a withdrawal is made, please kindly reference 0313221.00021. If there are any questions, please telephone the undersigned.

Respectfully submitted,

K&L GATES LLP

BY /Matthew S. Dicke/
Matthew S. Dicke
Reg. No. 58,819
Telephone: (312) 578-5415
Customer No. 24573

Dated: April 12, 2024

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

24573 7590 04/24/2024

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| EXAMINER |
|---|
| MARKS, JACOB B |

| ART UNIT | PAPER NUMBER |
|---|---|
| 1729 | |

| NOTIFICATION DATE | DELIVERY MODE |
|---|---|
| 04/24/2024 | ELECTRONIC |

**Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.**

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

uspatentmail@klgates.com

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

Patent No.: 11346014
Issue Date: 05/31/2022
Appl. No.: 16/643,758
Filed: 03/31/2020

## PART (A) RESPONSE FOR CERTIFICATES OF CORRECTION

This is a decision on the Certificate of Correction request filed 12 April 2024.

The request for issuance of Certificate of Correction for the above-identified correction(s) under the provisions of 37 CFR 1.322 and/or 1.323 is hereby:

(Check one)
☑ Approved ☐ Approved in Part ☐ Denied

Comments: ____

## PART (B) PETITION UNDER 37 CFR 1.324 OR 37 CFR 1.48

☐ This is a decision on the petition filed ____ to correct inventorship under 37 CFR 1.324.

☐ This is a decision on the request under 37 CFR 1.48, petition filed ____. In view of the fact that the patent has already issued, the request under 37 CFR 1.48 has been treated as a petition to correct inventorship under 37 CFR 1.324.

The petition is hereby: ☐ Granted ☐ Dismissed

Comment: ____

The patented filed is being forwarded to Certificate of Corrections Branch for issuance of a certificate naming only the actual inventor or inventors.

/ULA C RUDDOCK/
Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1729
Technology Center 1700
Phone: (571)272-1481

Certificates of Correction Branch email: CustomerServiceCoC@uspto.gov CoC Central Phone Number: (703) 756-1814

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

# CERTIFICATE OF CORRECTION



PATENT NO. : 11,346,014 B2
APPLICATION NO. : 16/643758
DATED : May 31, 2022
INVENTOR(S) : Seung Min Kim et al.

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the Specification

At Column 5, starting at Line 6, please replace the paragraph as follows:
In addition, the amount of attachment of Cr in Mathematical Expression 1 may be measured as follows. The surface opposite to the surface of an electrolytic copper foil to be measured is masked with tape, a sample is cut to a size of 100 mm*100 mm, the surface of the sample to be measured is dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed at a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70° C.) such that no hole is formed through the copper foil by the nitric acid, and the dissolved solution is diluted with water until the amount of the dissolved solution is 50 mL (temperature of the solution being 25±3° C.). The diluted solution is analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3° C. The opposite surface may be analyzed using the same method. The average of values measured three times is taken as the amount of attachment of Cr.

Signed and Sealed this
Twenty-first Day of May, 2024

Katherine Kelly Vidal

Katherine Kelly Vidal
*Director of the United States Patent and Trademark Office*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

| APPLICATION NO. | FILING DATE | FIRST NAMED INVENTOR | ATTORNEY DOCKET NO. | CONFIRMATION NO. |
|---|---|---|---|---|
| 16/643,758 | 03/31/2020 | Seung Min KIM | 0313221.00021 | 3086 |

24573 7590 05/21/2024

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

| EXAMINER | |
|---|---|
| MARKS, JACOB B | |

| ART UNIT | PAPER NUMBER |
|---|---|
| 1729 | |

| NOTIFICATION DATE | DELIVERY MODE |
|---|---|
| 05/21/2024 | ELECTRONIC |

**Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.**

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

uspatentmail@klgates.com

| APPLICATION NO. | ISSUE DATE | PATENT NO. |
|---|---|---|
| 16/643,758 | 21-May-2024 | 11346014 |

K&L Gates LLP-Chicago
P.O. Box 1135
Chicago, IL 60690

# ELECTRONIC CERTIFICATE OF CORRECTION NOTIFICATION

Your electronic certificate of correction is now available, and can be accessed via Patent Center at https://patentcenter.uspto.gov.

The electronic certificate of correction is the official certificate of correction under 35 U.S.C. 254 or 255. For more information, please visit https://www.uspto.gov/electronicgrants.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

# CERTIFICATE OF CORRECTION



PATENT NO. : 11,346,014 B2
APPLICATION NO. : 16/643758
DATED : May 31, 2022
INVENTOR(S) : Seung Min Kim et al.

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the Specification

At Column 5, starting at Line 6, please replace the paragraph as follows:
In addition, the amount of attachment of Cr in Mathematical Expression 1 may be measured as follows. The surface opposite to the surface of an electrolytic copper foil to be measured is masked with tape, a sample is cut to a size of 100 mm*100 mm, the surface of the sample to be measured is dissolved in a nitric acid solution (commercial nitric acid and water being mixed at a ratio of 1:1 and the temperature of the nitric acid solution being 70° C.) such that no hole is formed through the copper foil by the nitric acid, and the dissolved solution is diluted with water until the amount of the dissolved solution is 50 mL (temperature of the solution being 25±3° C.). The diluted solution is analyzed using an atomic absorption spectrometer (AAS) at a temperature of 25±3° C. The opposite surface may be analyzed using the same method. The average of values measured three times is taken as the amount of attachment of Cr.

Signed and Sealed this
Twenty-first Day of May, 2024

Katherine Kelly Vidal

Katherine Kelly Vidal
*Director of the United States Patent and Trademark Office*