

(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2007-243186

(P2007-243186A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/24 Z

H01G 9/058 (2006.01)

H01G 9/00 301A

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L 外国語出願 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2007-52175 (P2007-52175)
 (22) 出願日 平成19年3月2日(2007.3.2)
 (31) 優先権主張番号 11/367, 972
 (32) 優先日 平成18年3月3日(2006.3.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502211984
 グレイトバッチ リミテッド
 Greatbatch Ltd.
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 140
 31、クラレンス、ワーリー ドライブ
 10000
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (72) 発明者 キース ダブリュー、サイツ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 140
 32、クラレンス センター、マーティン
 ロード 9211

最終頁に続く

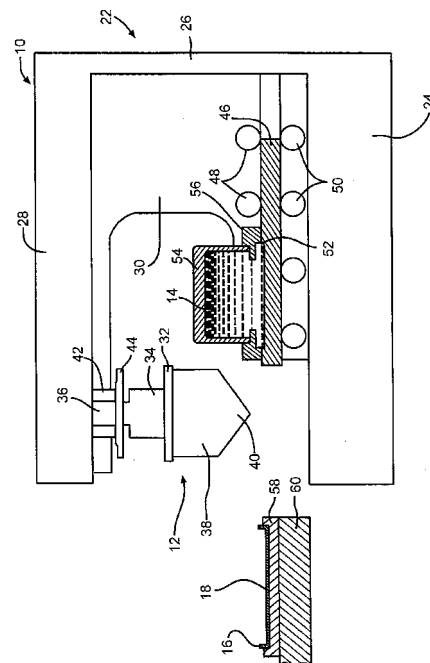
(54) 【発明の名称】 コンデンサーの製造におけるパッド印刷の方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気エネルギー貯蔵装置にて使用される電極を生産歩留まり良く製造する方法を提供する。

【解決手段】パッド印刷法を使って、導電性基材上に、金属含有試薬又はカーボンナノチューブ等をバインダーを含む活性溶液または懸濁液として被覆し、擬似容量性の酸化物皮膜、窒化物皮膜、窒化炭素皮膜、カーバイド皮膜、又はカーボンナノチューブ皮膜の電極を形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気エネルギー貯蔵装置にて使用される電極を提供するための方法であって、当該方法が、下記の工程 a) ～ d) :

- a) 基材を準備する工程、
 - b) 活物質、溶媒、及びバインダーを含む印刷インキを準備する工程、
 - c) 前記電極を提供するために、前記印刷インキをパッド印刷方法によって前記基材と接触させる工程、及び
 - d) 前記電極を前記電気エネルギー貯蔵装置において利用する工程
- を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

チタン、モリブデン、タンタル、ニオブ、コバルト、ニッケル、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、鉄、及びこれらの合金からなるグループより前記基材を選択することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ルテニウム、コバルト、マンガン、モリブデン、タングステン、タンタル、鉄、ニオブ、イリジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金、ニッケル、鉛、カーボンナノチューブ、カーボン - ドープボロンニトリド、及びこれらの混合物からなるグループより選ばれた第 1 金属の、酸化物、窒化物、炭化物又は炭素窒化物である前記活物質を準備することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 4】

テルピネオール、ブチルカルビトール、シクロヘキサノン、n - オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、水、及びこれらの混合物からなるグループより前記溶媒を選択することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及び一般式 $R-O-C(=O)-O$ (ただし $R=C1$ ないし $C5$) を有するポリ(アルキレンカーボネート) からなるグループより前記バインダーを選択することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 6】

ポリ(エチレンカーボネート) 又はポリ(プロピレンカーボネート) のいずれかであるポリ(アルキレンカーボネート) を選択することを含むことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記活物質を、前記溶媒中に溶解又は懸濁させることを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

塩化ルテニウム (III) 水和物、ルテニウム (III) ニトロシルニトレート、ニトロシルルテニウム (III) アセテート、ルテニウム (III) ニトロシルスルフェート、及びアンモニウムヘキサクロロルテニウム (III) からなるグループより選ばれたルテニウム酸化物又は前駆体のいずれかの形態で、前記溶媒中に存在しているルテニウムである前記活物質を準備することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 9】

前記印刷パッドが、密閉インキカップパッド印刷装置、開放インキ壺パッド印刷装置、及び輪転グラビアパッド印刷装置から選ばれたグループのうちの一つによることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記エネルギー貯蔵装置用のケース部分である前記基材を準備することを含むことを特徴

50

とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 1】

前記印刷インキが前記基材に接触している時、前記基材を室温にて供給することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 2】

前記印刷インキが前記基材に接触している時、前記基材を室温以上に加熱することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

前記印刷インキが前記基材に接触している時、前記基材を約 300℃～約 500℃の最大温度にまで加熱することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 1 4】

前記基材を前記印刷インキに接触させた後、前記基材を約 300℃～約 500℃の最大温度にまで加熱することを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 5】

電気エネルギー貯蔵装置にて使用される電極を提供するための方法であって、当該方法が、下記の工程 a)～d)：

a) 基材を準備する工程、

b) カーボンナノチューブ、溶媒、及びバインダーを含む印刷インキを準備する工程、

c) 前記電極を提供するために、前記印刷インキをパッド印刷方法によって前記基材と接触させる工程、及び

20

d) 前記電極を前記電気エネルギー貯蔵装置において利用する工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

チタン、モリブデン、タンタル、ニオブ、コバルト、ニッケル、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、鉄、及びこれらの合金からなるグループより前記基材を選択することを含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

テルピネオール、ブチルカルビトール、シクロヘキサノン、n - オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、水、及びこれらの混合物からなるグループより前記溶媒を選択することを含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

30

【請求項 1 8】

エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及び一般式 $R-O-C(=O)-O$ (ただし $R=C1$ ないし $C5$) を有するポリ(アルキレンカーボネート) からなるグループより前記バインダーを選択することを含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 9】

ポリ(エチレンカーボネート)又はポリ(プロピレンカーボネート)のいずれかであるポリ(アルキレンカーボネート)を選択することを含むことを特徴とする請求項 1 8 記載の方法。

40

【請求項 2 0】

密閉インキカップパッド印刷装置、開放インキ壺パッド印刷装置、及び輪転グラビアパッド印刷装置から選ばれたグループのうちの一つを用いたパッド印刷を行うことを含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 1】

前記エネルギー貯蔵装置用のケース部分である前記基材を準備することを含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 2】

束としての前記カーボンナノチューブを準備することを含み、前記束が約 10 nm～約 120 nm の直径を有していることを特徴とする請求項 1 5 記載の方法。

50

【請求項 23】

長さの直径に対する比率が約 10 の前記カーボンナノチューブを準備することを含むことを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 24】

約 50 nm～約 150 nm の細孔径を有した前記カーボンナノチューブを活性化させることを含むことを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 25】

約 400 °C～約 450 °C の温度にて、酸素を含む雰囲気中で前記カーボンナノチューブを活性化させることを含むことを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 26】

長さの直径に対する比率が少なくとも 5 である前記カーボンナノチューブを準備することを含むことを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 27】

電気エネルギー貯蔵装置にて使用される電極を提供するための方法であって、当該方法が、下記の工程 a)～d)：

a) 基材を準備する工程、

b) カーボン-ドーパント、溶媒、及びバインダーを含む印刷インキを準備する工程、

c) 前記電極を提供するために、前記印刷インキをパッド印刷方法によって前記基材と接触させる工程、及び

d) 前記電極を前記電気エネルギー貯蔵装置において利用する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】

前記のドーパントを、約 1 ppm～約 57 原子パーセントの濃度で窒素にてドーパすることを含むことを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】****〔発明の背景〕****1. 発明の分野**

本発明は一般に、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は導電性の基材の上に電極活性な溶液または懸濁液を塗布するためのパッド印刷法に関するものである。好ましくは、この印刷溶液または懸濁液は、電解コンデンサーのためのルテニウム含有化合物のようなカソード活物質から成る。このルテニウム含有化合物は、水性または非水性の担体およびバインダー、好ましくはポリ(アルキレン)カーボネートバインダーから成る印刷可能なインキとして提供される。水性または非水性の懸濁液中の、カーボンナノチューブなどの炭素質活物質もまた、パッド印刷方法によって堆積させることができる。本発明はまた、電解コンデンサーのための加圧バルブ金属アノードに、バインダーとしてポリ(アルキレン)カーボネートを使用することに関するものでもある。

【背景技術】**【0002】****2. 従来技術**

大きい比表面積を有する電極は、数百 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の比容量をもたらす。そのような電極は、電気化学コンデンサーにおけるアノード及び／又はカソードとして、又、高い比容量を必要とする電解コンデンサーにおけるカソードとして使用する場合に好適である。

【0003】

電気化学コンデンサーのアノードまたはカソードまたは電解コンデンサーのカソードは一般に、擬似容量酸化物皮膜、窒化物皮膜、窒化炭素皮膜または炭化物皮膜をもったチタンまたはタンタルのような導電性金属の基材を含む。酸化ルテニウムのカソードの場合は

10

20

30

40

50

、活物質は、酸化ルテニウムまたは塩化ルテニウムまたは硝酸ルテニウムニトロシルのよう
なその前駆体の懸濁液または溶解液を被覆することによって基材の上に形成される。そ
のように被覆された基材はつぎに溶媒を蒸発させるのに十分な温度まで加熱され、もし適
切であれば、前駆体を変換して、基材上に酸化ルテニウムの高度に多孔性の表面積の大き
い擬似容量性の薄膜を与える。

【0004】

先行技術は基材を擬似容量性の試薬溶液と接触させる種々の方法を記載している。例え
ば、そのすべてが本発明の譲受人に譲渡され、ここに引用文献として添付されているシャ
ーらおよびムッフオレットらの米国特許第5, 894, 403号、第5, 920, 455
号、第5, 926, 362号、第6, 224, 985号、第6, 334, 879号および
第6, 468, 605号には、超音波スプレーによって導電性の基材にルテニウム含有試
薬溶液を被覆することが記載されている。超音波スプレーは、浸漬、圧搾空気噴霧スプレ
ーおよび基材上へのゾル-ゲルの沈着を含む他の常用の技術を超える改良である。これら
の最近の技術によって造られた電極の容量値は、比容量において超音波スプレーで造られ
たものより低い。また、直接容量に影響を与える浸漬、圧搾空気噴霧スプレーおよびゾル
-ゲル沈着技法の制御性および反復性によって、皮膜の形態を正確に制御することは、極
めて困難である。超音波でスプレー沈着した皮膜では皮膜の形態は一般に良好であるが、
この技術はスプレーし過ぎの問題があり、これは特に活物質がルテニウムのように比較的
高価な場合、生産コストに影響を与える。

10

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、基材上に活性試薬溶液を超音波でスプレーすることは、受容できるエネル
ギー貯蔵容量をもつコンデンサーを提供する他の公知の沈着方法に比べて一つの進歩では
あるが、不経済なスプレーし過ぎでマイナスの影響を受ける生産歩留まりをさらに向上さ
せるという要求がある。生産歩留まりの向上は、パッド印刷法を使って導電性の基材上に
活性溶液または懸濁液を被覆することによって得られる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

【発明の要約】

30

本発明は、種々のパッド印刷法による導電性の基材上への金属含有試薬溶液または懸濁
液の沈着を記載している。これは、スプレーし過ぎの心配がないので、超音波スプレーに
よって得られたものに比例した受容できる表面積を有した擬似容量性の酸化物皮膜、窒化
物皮膜、窒化炭素皮膜または炭化物皮膜を、増加した歩留まりでもたらし。その他の利点
としては、皮膜厚さの均一性、より良い接着および加速寿命試験で高温で貯蔵されたとき
の長期の性能保持がある。カーボンナノチューブもまた、開示されたパッド印刷技術の一
つにより導電性基材上への沈着に有用な材料である。

【0007】

パッド印刷法では、印刷インキは、バインダー材料と一緒に安定な懸濁液中に溶解又は
よく分散されたルテニウム含有試薬を含む。この印刷インキもまた、それらの中に懸濁さ
れたカーボンナノチューブを含有しても良い。どちらの場合でも、系は水性または非水性
の担体を必要とする。インキは導電性の基材上に印刷され、それは次に加熱されて溶媒を
蒸発し、バインダーを除き、場合によっては試薬を所望のルテニウム化合物に変換する。
バインダーは、パッド印刷法で印刷インキを加工する助けとなる粘度調節剤である。加熱
して、溶媒を蒸発し、適用可能ならばルテニウム含有前駆体を変換して所望のルテニウム
被覆物が提供されると、バインダーは燃え尽きてごく微量の炭素残渣が残る。好ましいバ
インダーは、ポリ(アルキレン)カーボネートであり、これは加熱した際、無害な二酸化
炭素と水に分解される。過剰の炭素残渣は、電解コンデンサーの性能に影響を与える。

40

【0008】

本発明のポリ(アルキレン)カーボネートは、また圧縮タンタル粉末のような乾燥圧縮

50

バルブ金属粉アノードにおけるバインダーとしても有用である。

本発明のこれらのならびに他の目的は、添付図面と連携して下記の詳細な説明を読むことによって、当業者により一層明白になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〔好ましい実施態様の詳細な説明〕

本発明は、活物質またはその前駆体を含む印刷インキを基材の上に沈着または被覆するための種々のパッド印刷技術について説明することとする。パッド印刷技術には、密閉インキカップパッド印刷、開放インキ壺パッド印刷および輪転グラビアパッド印刷によって行われるものが含まれる。

10

【0010】

さて、図面を見ると、図1ないし5は、試薬溶液または活性な懸濁液であるインキ14を正確にかつ均一に基材に接触させるために、印刷タンポン12（図6A）を使う密閉インキカップパッド印刷装置10の第一の実施態様を示す。基材は、平面でもよいし、ケーシング部16（図6）のような平らでない部材でも良い。印刷インキ溶液または懸濁液は、水性または非水性の担体および有機バインダーで作られる。適切な溶媒としては、テルピネオール（沸点＝220℃）、ブチルカルビトール（b. p. = 230℃）、シクロヘキサノン（b. p. = 155.6℃）、n-オクチルアルコール（b. p. = 171℃）、エチレングリコール（b. p. = 197℃）、グリセリン（b. p. = 290℃）および水がある。これらは比較的高沸点の溶媒であり、室温では蒸発せず、印刷中のレオロ

20

【0011】

活物質を作るために適した塩および分散可能な化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩およびリン酸塩が挙げられ、活物質は、ルテニウム、コバルト、マンガン、モリブデン、タングステン、タンタル、鉄、ニオブ、イリジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金、ニッケルおよび鉛の酸化物、窒化物、炭化物または炭素窒化物である。カーボンナノチューブもまた適した活物質である。

酸化ルテニウム被覆のための好ましい試薬前駆体は、ハロゲン化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、または硫酸ルテニウム、または有機塩である。その点において、適切な前駆体には塩化ルテニウム（III）水和物、ニトロシル硝酸ルテニウム（III）、ニトロシル酢酸ルテニウム（III）、ニトロシル硫酸ルテニウム（III）、およびヘキサクロロルテニウム（III）アンモニウムの可溶性の塩がある。これらの混合可能な前駆体は、上記の溶媒にどんな比率でも混合でき、二相に分離しない。他方、二酸化ルテニウムはこれらの溶媒と分散物を形成し、前駆体化合物の用途を不可能にする。

30

【0012】

試薬溶液は第二のまたはさらに多くの金属を含んでもよい。この第二の金属は、酸化物またはその前駆体の形である。第二の金属は、タンタル、チタン、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、金、銀、コバルト、モリブデン、マンガン、タングステン、鉄、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、ニオブ、およびそれらの混合物から成る群の一つまたはそれ以上から選ばれる。本発明の好ましい実施態様においては、インキ14を構成する試薬溶液はルテニウムおよびタンタルの酸化物またはその前駆体を含む。

40

【0013】

印刷インキ14は、好ましくは1リットル当たり試薬化合物、約150～約500グラムの濃度である。

【0014】

導電性の炭素質ナノチューブ又は、他の生体適合性の導電性材料からなるナノチューブもまた、適した活物質である。カーボンナノチューブは、中空コアと、チューブの中心縦軸の周囲に同心的に配置されたグラファイトカーボンの1つ又はそれ以上の層により特徴

50

付けられる。ナノチューブは、単層ナノチューブ（直径約 2 nm 以下）、多層ナノチューブ（同心性チューブ構造）、ナノチューブロープ、カーボンウィスカー、及びそれらの組み合わせの形態である。多層ナノチューブは、同心円上に成長したナノチューブである。ナノチューブロープは、多数の単層又は多層ナノチューブを、直径が、典型的には約 10 nm～約 120 nm になるまで平行に束ねて構成される。それにもかかわらず、カーボンナノチューブは、約 10 よりも大きな長さ／直径比率を有している。ナノチューブはまた、カーボン以外の導電性及び生体適合性を有する物質、例えばカーボン-ドーピングされたボロンニトリドから成っても良い。チッ素ドーピングは、約 1 ppm～約 57 原子パーセントの濃度であることが好ましい。

【0015】

10

ある例示的な具体例においては、電気容量向上材料は、カーボンナノチューブ又はナノファイバー（例えば、単層又は多層のカーボンナノチューブ）からなる。ある例示的な具体例によれば、カーボンナノチューブは、約 1 μm 未満（例えば 0.1 μm 以下）の直径を有し、しかも、少なくとも 5 の長さ／直径比率を有している。

【0016】

パッド印刷されたカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの比較的多孔性の層として提供されても良く、活性化されても良く（例えば、酸素含有官能基を有していても良く）、あるいは、活性化されていなくても良い。カーボンナノチューブの比較的多孔性の層は、約 50 nm～約 150 nm の比較的一定な細孔径を示すことが好ましい。

【0017】

20

カーボンナノチューブの使用は、比較的一定な細孔径の材料を準備することによって、電極の頻度の関数として電気容量を高めることが意図されている。カーボンナノチューブを使用することの一つの好ましい特徴は、このような材料が、追加の接着剤又は追加の加工工程（例えば、活性化されたカーボンナノチューブが互いに、そして基材と自己接着される）を必要とすることなく、酸素を含む雰囲気中にて約 400℃～約 450℃の温度でナノチューブ層の短時間の活性化を行った後で、基材と接着することである。

【0018】

いろいろな方法のいずれもが、カーボンナノチューブを製造するのに利用することができる。例えば、これらは、炭化水素の触媒的分解によって製造されても良い。この他の実施例では、これらはアーク-成長カーボンナノチューブであっても良い。好ましい具体例によれば、これらは、プラズマ反応器を使用してカーボンナノチューブを成長させることによって製造される。他の例示的な具体例によれば、カーボンナノチューブは、市販品を購入しても良い。

30

【0019】

更に別の例示的な具体例によれば、カーボンナノチューブは、水及び／又は他の溶媒（例えばアルコール）及びポリ（アルキレン）カーボネートバインダーを含む懸濁液中で提供されても良く、この後、加熱を行って、溶媒を蒸発除去させ、バインダーを分解させ、パッド印刷されたカーボンナノチューブを基材に接着させる。例えば、カーボンナノチューブの懸濁液は、基材上にパッド印刷されても良く、その後、このカーボンナノチューブ懸濁液は（例えば酸素を含有した雰囲気中で）加熱されても良い。このような加熱は、溶媒を熱分解し、バインダーを分解させ、カーボンナノチューブを基材に接着させ、カーボンナノチューブの少なくとも一部を活性化させるように作用し得る。

40

【0020】

印刷インキに適したバインダーとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールおよび一般式 $R-O-C(=O)-O$ （ただし $R=C1\sim C5$ ）を有するポリ（アルキレンカーボネート）が挙げられる。ポリ（エチレンカーボネート）およびポリ（プロピレンカーボネート）が好ましい。電気エネルギー貯蔵系には、灰分含量の極めて低いバインダーを使うことが重要である。ポリ（アルキレンカーボネート）バインダーは、窒素、空気、水素、アルゴンおよび真空を含むどんな雰囲気中でもインキから燃え尽き、極微量の炭素（ASTM D482により 6.9 ppm）を残

50

すだけである。適したポリ（アルキレンカーボネート）バインダーは、デラウエア州ニューアーク市にあるエンパワー・マテリアルズ・インコーポレーテッドからQ P A C 2 5およびQ P A C 4 0の商品名で市販されている。

【0021】

基材16は、好ましくはチタン、モリブデン、タンタル、ニオブ、コバルト、ニッケル、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、鉄およびそれらの混合物および合金のような電導性の金属から成り、周囲の側壁20を支持してその中に誘導する開口を形成する底壁18を含む。この開口を通して印刷タンポン12が移動して、製作すべきコンデンサー（図示せず）によって決まる個別にデザインされたパターンで、印刷インキ14を基

10

【0022】

基材16の材料の如何にかかわらず、皮膜の完全さは接触面への機械的な結合に主に依存する。従って、基材16は皮膜の質を確保するように適切に調製されることが重要である。例えば、基材の表面の清潔さは全ての被覆系で非常に重要である。その点で、基材16を、取扱い設備からの潤滑油または手からの体の油などで汚されないままに保つことが必要である。基材の洗浄には、当業者に公知である水性または非水性の溶液を使う従来の脱脂処理のような化学的手段が含まれる。プラズマ洗浄もまた使用される。

【0023】

基材表面の洗浄の後では、表面の粗さが皮膜の接着性のためにそれに次ぐ最も重要な因子である。底壁18は、化学的手段で、例えば臭化アンモニウムとメタノールを含むフッ化水素酸及び／又は塩酸等に基材を接触させることによって、プラズマエッチングによって、及び機械的手段、例えば切削、機械加工、ワイヤブラシ掛け、荒ねじ切り、グリットブラスト、荒ねじ切りとその後グリットブラストの組合せ及び研磨、例えば3Mが製造するスコッチ-ブライト（登録商標）研磨シートへの基材の接触によって粗面化する。

20

【0024】

必要に応じて、基材16の導電率を被覆の前に向上させる。金属および金属合金は、当然その露出表面に最初から存在している酸化物を有している。これは抵抗性のある層であり、したがってこの材料をコンデンサーの電極用の基材として使うつもりであれば、この酸化物はその上に活性被覆を沈着させる前に除去するか導電性にするのが好ましい。基材16の導電率を向上させるためには、種々の方法を使うことができる。好ましいものは、いずれもムフォレット等による米国特許出願公報第2005/0266261号及び、米国特許第6,096,391号、第6,599,580号及び第6,740,420号に示され、記載されており、これらは本発明の譲受人に譲渡され、ここに参考として添付されている。

30

【0025】

密閉インキカップパッド印刷装置10は、プラットホーム24を有する主フレーム22から成り、このプラットホームには垂直の支持ビーム26と片持ちアーム28が固定されている。一般にC形の板30がプラットホーム、垂直ビームおよび片持ちアームに固定されて、主フレームへの支持を加えている。印刷タンポン12は、アームに向かって、およびそれから離れて相対的に上下の垂直方向に動くための片持ちアーム28からぶら下がっている。

40

【0026】

印刷タンポン12は、ピストン棒36の末端でピストン34に取り外し可能に固定された背付け板32から成る。突き出たパッド部40が設けられたポリマー製の本体38を支持する背付け板32から成る印刷タンポン12は、図6Aにもっと明確に示されている。パッド部40は曲面として示されているが、基材16と接触して変形したときには、それは所望の周辺の形状を呈する。

【0027】

50

ピストン棒 36 は、ピストン 34 および結合した印刷タンポン 12 の垂直の動きの軸を正確に調節する円筒 42 の中に密接した関係で存在する。限界板 44 がピストン 34 に隣接してピストン棒 36 に固定されている。これはピストンがあまり上に引っ込みすぎて、C 形の板 30 および片持ちアームと衝突して損傷するようなことがないように守る。

【0028】

主フレームのプラットフォーム 24 は、それぞれ一連の上方および下方のベアリング 48 および 50 の上を前後に動くクラッチ版 46 を支持する。クラッチ版 46 は、ダイヤモンド状の炭素系仕上げ剤で被覆した A2 工具鋼のような板状の金属部材である。このクラッチ版は、画像または基材 16 の上に沈着すべき印刷インキ 14 の周囲を作り上げるように寸法を決めた化学的にエッチングした凹部 52 を有する。印刷インキ 14 の入ったカップ 54 は、磁気密閉リング 56 によってクラッチ版 46 の上に支持される。クラッチ版とリングの間の磁気引力が、正確な深さで凹部 52 中に充填されたインキ 14 をスキージで拭き取る密接公差を与える。これでクラッチ版 46 が前後に動くと、印刷インキ 14 はそのあとの印刷タンポン 12 への転写がいつでもできるようになっている。これは以下にさらに詳しく説明することとする。

10

【0029】

図 1 に示されるように、本発明のこの第一の実施態様による密閉インキカップ印刷法は、基材 16 が熱伝導性でもよいブロック 58 の上に載ることに始まり、つぎに作業台 60 の上に支持される。作業台 60 は、好ましくは温度調節され、ブロック 58 の移動のために提供される。そのようにして、ブロックは基材 16 に熱を伝えて、それを固化し、もし可能なら印刷インキを所望の活物質に変えるのに十分な温度に保持する。ブロック 58 は、室温処理のために常温に放置されてもよい。この加熱および変換の方法のもっと詳細な説明については、前記の米国特許第 5,894,403 号、第 5,920,455 号、第 5,926,362 号、第 6,224,985 号、第 6,334,879 号および第 6,468,605 号を参照されたい。

20

【0030】

別の方法としては、ケーシング部でない導電性の基材（図示されていない）が、導電性のブロックの上に支持されている。その場合は、導電性の基材は一般に平面状であり、図 24～27 について以下に詳細に説明するように固化された活物質に変換された印刷インキで被覆された後、ケーシング部に接触させられる。

30

【0031】

図 1 の図面に示されるように、第一の実施態様のパッド印刷サイクルは、リング 56 でそれに磁氣的に密閉されたインキカップ 54 と直接一列に並んだ凹部 52 を有する引っ込んだ位置にあるクラッチ版 46 で始まる。

【0032】

図 2 では、クラッチ版は左に動いて、凹部 52 に充填されている印刷インキ 14 は完全にインキカップ 52 から離れて、引っ込んだ印刷タンポン 12 と正確に垂直に並ぶ。つぎにピストン 34 が作動して印刷タンポン 12 を下方に動かし、突き出たパッド部 40 がインキ 14 に接触してその印刷面に取り上げる。前述のように、突き出たパッド部 40 は曲面を有しており、印刷タンポン 12 が動いて基材と接触した時、インキ 14 が飛び散るのを防ぐ助けとなる。その点で、パッド部 40 が凹部 52 の中に変形してその中に沈着された印刷インキ 14 を取り上げるまで、印刷タンポン 12 の下方への移動は続く。

40

【0033】

図 3 に示すように、つぎにインキ付けされた印刷タンポン 12 は、上がった位置に引っ込み、同時にクラッチ版 46 は基材 16 と垂直に並んだ位置から離れて引っ込む。クラッチ版 46 の凹部 52 は、それに印刷インキをもう一度入れるために、もう一度インキカップ 54 と一列に並ぶ。これが行われると、作業台 60 は同時に作動して基材 16 を支持する導電性のブロック 58 がインキ付けされた印刷タンポン 12 の直下に並ぶような位置に移動する。

【0034】

50

図4では、印刷タンポン12は下方に作動して、そのインキ付けされたパッド部40に基材16の底壁18を接触させる。これが行われると、パッド部40が変形して、印刷インキで被覆されるべき基材の底壁18の範囲に完全に接触する。底壁18に接触する印刷インキの表面張力は、印刷タンポンのパッド部40に接触するインキの表面張力より大きい。このようにして、印刷タンポン12が図5の引っ込んだ位置に動く時、印刷インキ14がケーシング部の底壁18上に沈着する。作業台60も、その出発位置に引っ込む。

【0035】

基材16の底壁18の上への印刷インキ14の沈着の間、ガイドブロック58と作業台60は、沈着した活性混合物から溶媒を蒸発または追い出すのに十分な温度に基材を保持する。さらに、常温で、次の工程で行われる溶媒除去と同時に印刷を行うことができる。以下に詳細に説明するように、被覆された基材はつぎに別の加熱工程に付されて前駆体が酸化物に変換され、適切な結合または接着強度のために基材内に、沈着イオンを拡散させる。この加熱工程は、さらに基材を加熱して溶媒を蒸発させるためのものである。

【0036】

すなわち、ケーシング部16が印刷インキで被覆される時、底壁18は溶媒物質を追いつけまたは蒸発させ始めるのに十分な温度にある。所望ならば、これは常温で行うことができる。好ましくは、溶媒は印刷インキ14と接触してほとんど瞬間的に基材16から蒸発し、その結果、カソード活物質またはその前駆体の比較的薄い皮膜被覆が沈着する。水溶液の場合は、基材を少なくとも約100℃の第一の温度に加熱して、沈着した活性溶液から溶媒を瞬間的に蒸発させる。もっと好ましくは、印刷インキの沈着が起こりつつあるときに、基材を約220℃までの第一の温度に加熱する。第一の温度が高いほど、溶媒の蒸発速度は大きくなる。薄膜とは、約1ミクロン以下の厚さを有するものと定義する。

【0037】

生成物の活物質がルテニウム含有化合物であることを意図する場合、沈着した硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物、またはリン酸塩の前駆体は、バインダーを焼き尽くし、印刷インキを極めて多孔性で表面積の大きい擬似容量皮膜に変換するのに十分な温度に加熱される。典型的な加熱時間は、約5分～約6時間である。

【0038】

例えば、沈着および溶媒除去の後、前駆体で被覆された基材は、約300℃～約500℃、好ましくは約350℃という第二の温度に、少なくとも約5分～約3時間加熱される。少なくとも約300℃の最終加熱温度が、擬似容量皮膜からバインダーを事実上完全に分解して焼き払うのに好ましい。残留するバインダーの副生物は、容量に悪影響を与えることが知られている。

【0039】

上記のものは、加熱プロトコルの一つに過ぎない。例えば、試薬前駆体をルテニウム含有酸化物に変換するには、最終加熱が少なくとも約300℃、より好ましくは約350℃で少なくとも5分である限り、段階的加熱プロトコルによってルテニウム含有酸化物が生成すると考えられる。又、段階的加熱プロトコルは、導電性基材にカーボンナノチューブをコーティングするのにも好適である。

【0040】

別の方法としては、最初の沈着加熱の後、基材16の温度をゆっくり着実に、例えば、温度が少なくとも約300℃～約500℃、より好ましくは約350℃に達するまで、約1℃/分、好ましくは約6℃/分で上昇させる。つぎに、前駆体をそのルテニウム含有酸化物としての最終形態に変換し、活物質を基材の中に十分に拡散させるか、あるいは、カーボンナノチューブを基材16に接着させるのに十分な時間、最高温度で基材を保持する。300℃、より好ましくは約350℃での加熱は、約5分間以上行う。

【0041】

別の実施態様では、前駆体を基材上の多孔性の表面積の大きい生成物活性皮膜に事実上瞬間的に変換するのに十分な温度、又はカーボンナノチューブを基材16に瞬間的に接着させるのに十分な温度で基材16を維持する。より詳しくは、印刷インキが沈着されると

10

20

30

40

50

き、基材は約 100℃～約 500℃の温度、好ましくは少なくとも約 200℃、より好ましくは約 300℃、もっと好ましくは約 350℃の温度であり、その結果、前駆体は所望の生成物に瞬間的に変換されるか、あるいは、活物質は活性皮膜として基材に接着される。この皮膜はさらに、時間を追加して完全な変換とバインダーの焼失が確実になるように加熱されても良い。

【0042】

分解温度は、前記のポリ（エチレンカーボネート）バインダーの場合、約 220℃であり、ポリ（プロピレンカーボネート）バインダーの場合、約 250℃である。したがって、バインダーを完全に燃焼して確実に無毒な副生成物、主に二酸化炭素と水にするためには、最低最終加熱温度はこれらの温度を超えなければならない。

10

【0043】

瞬間的であろうとなかろうと、印刷インキの沈着と、適用できる場合には、前駆体の生成物活性皮膜への変換の後、基材 18 は下へ傾斜されるか、あるいは、常温にまで冷却され、加熱された沈着温度に保持されて高い結合強度にされ、または個々のプロファイルに従って変化される。一般に、基材を空気または酸素含有ガスに接触させつつ加熱工程を行うのが好ましい。

【0044】

生成物である多孔性ルテニウム含有酸化物の場合は、できた皮膜が約百オングストロームないし約 0.1 ミリメートルまたはそれ以上の厚さを有することが好ましい。多孔性の皮膜は、約 1 m^2 / グラム～約 $1,500\text{ m}^2$ / グラムの内部表面積を有する。また、この多孔性皮膜の粒子の大部分は、約 500 ナノメートル未満の直径を有する。

20

【0045】

図面には示されていないが、インキ付けされた基材 16 は、ガイドブロック 58 および加熱された作業台 60 から外されて、電気エネルギー貯蔵機器、例えばコンデンサーへの次の処理に委ねられる。その後、第二の基材がガイドブロック上に置かれ、上記サイクルが繰り返される。

【0046】

図 7～図 12 には、本発明による密閉インキカップパッド印刷装置 100 の第二の実施態様を示されている。この装置は、図 1～図 5 に記載した装置 10 と同じ構成部分を多数含んでおり、同じ部品は同様の数字で規定されている。

30

【0047】

特に図 7 に示されるように、密閉インキカップパッド印刷装置 100 は、片持ちアーム 28 を保持する垂直ビーム 22 に固定されたプラットホーム 24 を有する主フレーム 22 から成る。この実施態様では、印刷タンポン 12 は上下の方向に作動できるだけでなく、片持ちアーム 28 に対して前後の方向にも動くことができる。しかしながら、この実施態様においては、クラッチ版が前後に動く代わりに、インキカップ 54 が動く。その点で、図 7 はインキカップ 54 が、静止したクラッチ版 104 の凹部 102 と一列に並んで、その中に印刷インキ 14 の一回の仕込み量を入れることを示している。この印刷タンポン 12 は、基材 58 と作業台 60 の上に保持された基材 16 の上に垂直に並んだ引っ込んだ位置にある。

40

【0048】

図 8 では、インキカップ 54 はクラッチ版 104 に沿って引っ込み、その中に入った印刷インキ 14 の一回の仕込み量を持つ凹部 102 から離れる。同様に、印刷タンポン 12 は、インキカップ 54 が静止したクラッチ版 104 に沿って動いたのと同じ距離だけ、片持ちアーム 28 に沿って動く。印刷タンポン 12 は、その時、クラッチ版の凹部 102 に入った印刷インキ 14 の垂直の上方に位置している。

【0049】

図 9 は、印刷タンポン 12 が下方に動いて、パッド部 40 がクラッチ版 104 に接触し、その凹部に入っている印刷インキ 14 を取り出す様子を示している。その後、インキ付けされた印刷タンポン 12 は、上がった位置に引っ込み、同時にインキカップ 54 はクラ

50

ッチ版 104 の凹部 102 と並んで、もう一度その中に印刷インキの一回の仕込み量を入れる。図 8 に記載した同時の移動と同様に、印刷タンポン 12 とインキカップ 54 は図 10 では反対の方向に同じ距離だけそれぞれ移動する。その時、印刷タンポン 12 はガイドブロック 58 と加熱された作業台 60 の上に保持された基材 16 と垂直に並ぶ。

【0050】

図 11 は、印刷タンポン 12 が下方に動いて基材 16 に接触する様子を示している。これが行われると、パッド部 40 は変形して、印刷インキで被覆されるべき基材の底壁の範囲に完全に接触する。このようにして、印刷タンポン 12 が図 12 の引っ込んだ位置に動くと、印刷インキ 14 はケーシングの底壁 18 上に沈着する。つぎに、インキ付けされた基材 16 は、ガイドブロック 58 と加熱された作業台 60 から外されて、電気エネルギー貯蔵装置の中へ以後の処理のために運ばれる。第二の基材がガイドブロック 58 の上に置かれて、パッド印刷のサイクル工程が繰り返される。

10

【0051】

図 13～図 18 は、本発明による密閉インキカップパッド印刷装置 110 の第三の実施態様を示す。この装置は、図 1～図 5 及び図 7～図 12 にそれぞれ記載した装置 10 および 100 と同じ構成部分を多数含んでおり、同じ部品は同様の数字で規定されている。

【0052】

特に図 13 に示すように、このパッド印刷装置 110 は、ピストン 34 と、シリンダー 42 に沿って上下方向に作動可能なピストン棒 36 のためのハウジング 114 を保持する主フレーム 112 から成る。限界板 44 は、ピストン 34 が上に引っ込みすぎてハウジング 114 に衝突しないようにしている。印刷タンポン 12 は、背付け板 32 によってピストン 36 の端に取り外し可能に固定されている。

20

【0053】

クラッチ版 116 は、主フレーム 112 に接続されており、それに沿って動くインキカップ 54 の前後の移動のための台として働く。インキカップ 54 は、スキージリング 56 によってクラッチ版 116 に密閉されている。クラッチ版 116 は、凹部 118 を含み、インキカップ 54 がクラッチ版 116 に沿って前後に動くと、印刷インキ 14 はその後の印刷タンポン 12 への転写のために、凹部 118 (図 14) の中に正確に充填される。

【0054】

図 15 に示されるように、クラッチ版 118 が印刷インキ 14 で満たされ、インキカップ 54 が印刷タンポン 12 から離れた位置に動くと、ピストン 34 は下方に動く。これは印刷タンポンを下方に動かして、クラッチ版 116 と接触させ、印刷インキ 14 をその突き出たパッド部 40 の上に上げる。その後、インキ付けされた印刷タンポン 12 は、上がった位置に引っ込む。つぎに印刷タンポン 12 は前進して、ガイドブロック 58 と加熱された作業台 60 の上に保持された基材 16 と垂直に並ぶ。この位置付けは、図 16 に示される。

30

【0055】

図 17 は、基材 16 と接触するために下方に移動している印刷タンポン 12 を示している。このパッド部 40 は、変形して印刷インキで被覆されるべきケーシングの底壁 18 の領域と完全に接触する。このようにして、印刷タンポン 12 が図 18 の引っ込んだ位置に動くと、印刷インキ 14 はケーシングの底壁 18 の上に沈着する。その後、インキ付けされた基材 16 は、電気エネルギー貯蔵装置の中へ以後の処理のためにガイドブロック 58 と加熱された作業台 60 から外される。第二の基材がガイドブロックの上に置かれ、インキカップ 54 とシール 56 がクラッチ版 116 に沿って図 13 に示す位置に動くとき、クラッチ版 116 の凹部 118 はもう一度印刷インキ 14 で正確に満たされる。つぎに、印刷タンポン 12 は、前述のようにインキを取り上げて、それを基材の上に沈着させるというサイクルを行う。

40

【0056】

このようにして、インキカップ 54 がクラッチ版 116 を横切って前後に動いて、毎回凹部 118 を満たすまでは、パッド印刷装置 110 のサイクルは終わらない。クラッチ版

50

116を横切ってのインキカップのそれぞれの動きがインキ付けされた基材をもたらすので、これはサイクル時間を有利にする。

【0057】

図19～図23には、本発明による開放インキ壺パッド印刷装置200を使用した本発明の更に別の具体例が示されている。この開放インキ壺パッド印刷装置200は、凹部204を有したクラッチ版202と、印刷インキ14が入れられたインキ壺206とを含む。このクラッチ版202の上方に垂直に取り付けられているのは支持ビーム208であり、この支持ビームは、印刷タンポン12とスキージ210とドクターブレード212の垂直移動をもたらす。このスキージは、第1の作動回転軸部材216を有したぶら下がりビーム214によって前記支持ビームに連結されている。第2アーム218は、前記回転軸部材216に連結されたロッド220に関して軸回転可能である。第2の作動回転軸部材222は、第2のアーム218の末端の位置にあり、スキージ210がクラッチ版202と接触したり離れたたり回転運動するように当該スキージを支持している。

10

【0058】

水平ビーム224は、当該水平ビーム224の末端の位置で軸回転可能に支持されているドクターブレード212を有した前記ぶら下がりビーム214に連結されている。可動アーム226は、前記ドクターブレード212が前記クラッチ版202と接触したり離れたりする正確な回転可能な動きのために、前記支持ビーム208と前記第2アーム218との間を接続している。

【0059】

20

図19に示されるように、開放インキ壺印刷装置200を用いたパッド印刷サイクルは、前記クラッチ版202の位置にある壺206に充填された印刷インキ14の一定量を用いて開始される。スキージ210は、クラッチ版202の上側表面上に一定容量の印刷インキ14を移動させるために、インキ壺206を横切って動く。スキージが左側へ移動すると、印刷インキ14が前記窪み204の中に流入する。窪みが充填された後、ドクターブレード212は窪みの上を通過して右側へ戻るように移動し、過剰の印刷インキ14をすくい取り、インキ壺206の中へ戻す。このようにして、正確な量の印刷インキが凹部204の中へ充填されることが達成される。

【0060】

図21においては、スキージ210とドクターブレード212が、クラッチ版202と接触しないように軸回転される。このことは、磨耗の防止に役立つ。この図面では、タンポン12もまた下側方向に移動しており、その結果、拡張したパッド部40が、印刷表面上にある印刷インキ14と接触して取り上げる。インキが付いた印刷タンポン12は、その後、元の位置に戻り、基材16の真上の一段高い位置に移動される(図22)。図23には、インキが付いたパッド部40と基材の底壁面18とが接するように下側方向に作動している印刷タンポン12が示されている。パッド部が変形するので、パッド部が基材16の決められた部分に完全に接触し、基材上に印刷インキがコートされる。先に述べたように、ガイドブロック58と作業台60は、基材を所望の温度に維持する。インキの付いた基材16は、その後、電気エネルギー貯蔵装置の中で更に処理するために、ガイドブロック58及び加熱された作業台60から取り出される。別の基材がガイドブロック上に置かれ、このサイクルが繰り返される。

30

40

【0061】

図24～図27は、輪転グラビアパッド印刷装置300の更に別の具体例を示すものである。この装置は、印刷インキを含んだインキ壺302と、回転ドラム304の形をしたクラッチ版と、主ローラー306と、基材ホイール308から成る。この図面には示されていないが、ホイール308は、本発明による電気エネルギー貯蔵装置に後で加工されることになる複数の基材を支持している。

【0062】

図24は、その表面に沿って間隔をあけて設けられた凹部310の中へ印刷インキ14を充填するためにインキ壺302内に浸漬された表面を有して回転しているクラッチ版ド

50

ラム 304 を示している。スキージ 312 は、このドラム 304 の対向面にあるインキ壺上で支持された脚部を有するフォークの形状である。脚と脚の間の中間部は、クラッチ版ドラム 304 から過剰の印刷インキを拭き取り、これにより、正確な量のインキが凹部 310 内に充填される。

【0063】

図 25 では、主ドラム 306 が、クラッチ版ドラム 304 と接触するように移動している。この主ドラム 306 は、開放接触表面 306A、好ましくはシリコンから成るものを具備しており、図 26 に示されるように、印刷インキ 14 がクラッチ版からこの表面に転移できるようにしている。回転基材ホイール 308 は、主ドラム 306 と接触するように動き、その結果、印刷インキ 14 が、そこへ運ばれた基材（図示されていない）上へ付着される。このような具体例において、基材は平板状の部材であり、これらは、前述のようにして加熱処理され、その後、先の図面において示された基材 16 の底壁面 18 上に支持される。

10

【0064】

電解コンデンサのアノード電極は、典型的には、ペレットの形態であるタンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデン、バナジウム、シリコン及びゲルマニウム、及びこれらの混合物から成るグループより選ばれたバルブ金属から構成される。これは、例えばタンタル粉末等の粉末形態であるバルブ金属を圧縮して、そこから延びたアノードリードを有するペレットとし、真空中で高温にて当該ペレットを焼結することによってなされる。好ましくは、前述のバインダーのうちの

20

【0065】

上記のバルブ金属粉末が処理される方法にかかわらず、プレスされたバルブ金属粉末構成物、特にタンタルペレットは、典型的にエチレングリコール又はポリエチレングリコール、脱イオン水及び H_3PO_4 から成る構成電解質中で所望の電圧になるまで陽極酸化される。このような構成電解質は、 $40^\circ C$ で約 $250 \mu S/cm$ ～約 $2,600 \mu S/cm$ の伝導率を有している。構成電解質のこの他の主なタイプは、 H_3PO_4 の水溶液である。このタイプの電解質は、 $40^\circ C$ で約 $20,000 \mu S/cm$ 以上の伝導率を有している。陽極酸化は、プレスされたバルブ金属体の小孔を上記電解質で満たすのにも役立ち、焼結体上に連続的な誘電体酸化物被膜を形成するのにも役立つ。陽極酸化により、端末リード／アノードリード溶接を覆った酸化物層が生じる。

30

【0066】

アノードはまた、エッチングされたアルミニウム又はチタン箔、又は、焼結されたアルミニウム又はチタン体から成っても良い。

【0067】

電氣的に絶縁性の材料から成るセパレーター構造物は、電極間の内部電気短絡を回避するために、アノードとカソードとの間に設けられる。このセパレーター材料はまた、アノード活物質及びカソード活物質と化学的に反応せず、しかも、電解液と化学的に反応せず電解液に不溶である。さらにセパレーター材料は、コンデンサの電気化学反応の間、電解液の流通を可能にするのに十分な多孔度を有している。例示されるセパレーター材料としては、ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィン繊維や、ポリオレフィン又はフッ素ポリマー微孔性フィルムを用いて積層又は重ね合わされたポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン及びポリエチレンクロロトリフルオロエチレン等のフッ素ポリマー繊維や、不織ガラス、ガラス繊維材料及びセラミックス材料から成る織布及び不織布が挙げられる。適した微孔性フィルムとしては、商品名 SOLUPOR (DMS Solutech) で市販されているポリエチレン膜や、商品名 ZITEX

40

50

(Chemplast Inc.) で市販されているポリテトラフルオロエチレン膜や、商品名 CELGARD (Celanese Plastic Company, Inc.) で市販されているポリプロピレン膜や、商品名 DEXIGLAS (C. H. Dexter, Div., Dexter Corp.) で市販されている膜が挙げられる。コンデンサーにおいて典型的に使用される、セルロースを主剤としたセパレーターもまた、本発明の範囲において意図されている。使用される電解質によって、このセパレーターは、その湿潤性を改良するために処理しても良い。

【0068】

アノード電極とカソード電極は、電解質充填開口を通してケース内に充填された電解質溶液によって、互いに適切に作用するように関連される。要望される操作範囲にわたって受容可能な容量性能が得られるように選択された特殊なアノード及びカソード活物質による使用が知られているいずれの電解質も、本発明の範囲内であると考えられている。適した電解質としては、水溶液にある硫酸が挙げられる。特に、38%硫酸溶液は、約125ボルト以上の電圧において良好に機能する。10%~20%のリン酸/水の溶液は、増加した等価直列抵抗(ESR)と絶縁破壊電圧をもたらすことが知られている。その他の適した電解質は、シャー等による米国特許第6,219,222号及び、リウ等による米国特許6,687,117号に記載されている。これらの特許は、本発明の譲受人に譲渡されており、参照としてここに組み込まれる。

【0069】

以下の実施例には、本発明によるパッド印刷法にて製造されたコンデンサーが開示されており、本発明を実施するのに最良の形態であると本発明者らによって考えられているものが示されている。

【実施例】

【0070】

〔実施例I〕

図面における基材16と似たケース部分として150個のチタン基材を、本発明による密閉インキ壺パッド印刷法によって、活性二酸化ルテニウム材料を用いてコーティングした。このインキは、テルピネオールとブチルカルビトールの溶媒混合物中にある二酸化ルテニウムとポリビニルブチラルバインダーの懸濁液であった。コーティングされた上記基材は、その後、それぞれ50個ずつの基材である3つのグループに分けた。第1のグループは200℃の最大温度にまで加熱し、第2のグループは300℃まで加熱し、第3のグループは400℃まで加熱した。

【0071】

その後、試験コンデンサーを、処理されたカソード基材から組み立てた。各コンデンサーは、プレスされ陽極酸化されたタンタル粉末アノードから成り、このアノードは、同様の最終温度まで加熱された酸化ルテニウムカソード被膜を含有した2つの連結ケース部の間に位置している。セパレーターによって互いに隔離された前記アノードとカソードを接触させるために、シールされたケースの中に電解質を充填した。このようにして、25個のコンデンサーからなる3つのグループとした。各コンデンサーを約215ボルトに充電し、14日ごとに一回、16.5オームの抵抗器に放電した。その間、これらは85℃に保存した。

【0072】

図28は、グループ内での各コンデンサーにより放出された平均エネルギーから構成されたグラフである。特に曲線400は、200℃まで加熱されたカソードを含有したコンデンサーの平均値であり、曲線402は、300℃まで加熱されたカソードを含有したコンデンサーの平均値であり、曲線404は、400℃まで加熱されたカソードを含有したコンデンサーの平均値である。パッド印刷された酸化ルテニウムカソード材料の最終加熱温度が、コンデンサーのエネルギー効率に重大な影響を及ぼしていることは明らかである。ポリ(プロピレンカーボネート)バインダーが無害な二酸化炭素と水とに完全に分解される温度は300℃であると考えられる。

10

20

30

40

50

【0073】

〔実施例ⅠⅠ〕

図29は、ポリ（プロピレンカーボネート）バインダーについての、重量損失 - 加熱温度の関係を示すグラフである。曲線410は、空气中で加熱されたバインダーから構成されており、曲線412は、水素中で加熱されたバインダーからのものであり、曲線414は、真空中（1トール）で加熱されたバインダーからのものであり、曲線416は、窒素中で加熱されたバインダーからのものである。実質的に、重量損失は全て、約300℃に加熱される前に起こっていることがわかる。

【0074】

〔実施例ⅠⅠⅠ〕

実施例Ⅰにおいて使用された3つのグループのコンデンサーを組み立てるのに使用したのと同じようにしてパッド印刷された基材を、それぞれ250℃、300℃、350℃及び450℃に加熱した。これらの基材を、その後、X線回折（WRD）分析にかけた。その結果が図30に示されている。このXRDグラフは、酸化ルテニウム活物質の結晶化度を示している。高いピークは、より高い結晶性物質であることを示している。250℃の最終温度にまで加熱された酸化ルテニウム材料は、より高い温度にまで加熱された他の材料のような結晶性ではないことは明らかである。

【0075】

〔実施例ⅠⅤ〕

スーパーコンデンサー（例えば二酸化ルテニウムなどの金属酸化物が、カソードとしてもアノードとしても機能するコンデンサー）に使用することを意図した被覆された基材への応用については、比静電容量を最大とすることが重量である。しかしながら、酸化ルテニウム被覆された基材が、プレスされた粉末タンタルアノードを有したものの等の、電解ハイブリッドコンデンサーにおけるカソードとして機能する分野については、アノードがシステム効率を左右するので、このことは重要ではない。

【0076】

想定すると、1mFの静電容量 C_a を有したタンタルアノードと、2.7178mgの二酸化ルテニウムを含有したカソードとを有する電解コンデンサーが構成される。このような集合物は、250℃で $C_c = 1\text{mF}$ のカソード静電容量になる。このような電解コンデンサーは、アノード及びカソードコンデンサーが直列であるシステムとして設計することができる。このような電解コンデンサーにおいて得られる静電容量は、式 $C = C_a * C_c / (C_a + C_c)$ を用いて算出することができる。図31における曲線420は、このような仮定電解コンデンサーの静電容量計算値である。

【0077】

実施例Ⅰにおいてコンデンサーを組み立てるのに使用したのと同様の方法でパッド印刷した基材を含有したコンデンサーを組み立てた。カソードは、図31における横座標に示された温度にまで加熱した。より高いアニール温度での減少した静電容量は、既定の事実である。カソードのアニール温度に基づくこれらの電解コンデンサーの静電容量の温度依存性は、図31における曲線422によって示されている。これは、本質的には水平線である。挿入されている図は、この実施例において、250℃の代わりに350℃の温度を使用すると、全静電容量が0.999Fから0.996Fに減少することを示す拡大図である。これは0.3%の減少である。ほとんどの電解コンデンサーは、少量のカソード材料を使用するだけであるが、より多くのカソード活物質を使用することで、最適でない比静電容量を補うことができる。

【0078】

〔実施例Ⅴ〕

実施例Ⅰにおけるコンデンサーを組み立てるのに使用したのと同様にしてパッド印刷された基材を350℃に加熱した。このコンデンサーを、その後、衝撃及び振動試験にかけた。振動試験は、コンデンサーを3つの直交軸のそれぞれに、軸に対して1時間、以下のレベル：10Hz：0.03G²/Hz，40Hz：0.03G²/Hz，500Hz：

10

20

30

40

50

0.0003 G² / Hz でランダムに振動させることから成るものとした。衝撃試験は、試験ユニットの重量と同等の擬似重量を用いて衝撃パルスをコンデンサーに与えることから成るものとした。衝撃パルスは、1 ミリ秒の間に 750 g であった。コンデンサーには、3 つの直交軸の両方に 3 回の衝撃（トータルで 18 回の衝撃）を加えた。

【0079】

コンデンサーから取り出された基材の後方散乱イメージが、図 32 に示されている。これは、先に述べた米国特許第 5,894,403 号、第 5,920,455 号、第 5,926,362 号、第 6,224,985 号、第 6,334,879 号および第 6,468,605 号によるチタン基材上に熱スプレー塗布されたルテニウムニトロシルニトレート前駆体から成るカソードを有する同様に製造されたコンデンサーについての、図 33 に示された後方散乱イメージとは対照的である。この比較基材についての最終加熱温度は 350℃ であった。図 33 において、色の濃い領域はチタン基材であり、色の薄い領域は酸化ルテニウム材料である。酸化ルテニウム材料の大部分が、基材に付着した状態にとどまらないばかりか、脱落していることは明らかである。これとは対照的に、図 32 の本発明の基材は、衝撃及び振動試験の後に、酸化ルテニウムがチタン基材に完全に付着してとどまっていることを示している。

10

【0080】

〔実施例 V I〕

2 つの酸化ルテニウム層についての x 線蛍光 (XRF) が、図 34 A と図 34 B に示されている。前者は、先に述べた米国特許第 5,894,403 号、第 5,920,455 号、第 5,926,362 号、第 6,224,985 号、第 6,334,879 号及び第 6,468,605 号に従って超音波スプレー沈積されたルテニウムニトロシルニトレートから生成されたものであり、熱により生成物である酸化ルテニウムに変換される。後者のスキャンは、密閉インキ壺法を用いてパッド印刷された酸化ルテニウム層からのものである。それぞれの場合において、XRF シグナルの強度は、二酸化ルテニウム層の厚みに比例していた。超音波スプレーコーティングにより生成された二酸化ルテニウム層 (図 34 A) の厚みの形態マップは、境界線の周囲の非常に暗い部分における 1.2 から、非常に明るい灰色部分における 3.85、及び、スキャンの中心にある暗い灰色部分における 4.88 まで変化している。厚み分布は、1.20 ~ 4.88 の範囲の示数を有した丘の形状を有している。

20

30

【0081】

対照的に、パッド印刷された酸化ルテニウム被覆物のシグナル強度は、もっと均一である。非常に明るい灰色の陰をつけた部分は、3.90 のシグナル強度のピークに対応している。これらは、3.60 のシグナル強度を有した大きな中間灰色平坦部の頂点上にある。3.30 の所どころの谷 (濃い灰色) が存在している。パッド印刷された表面の約 90% は、3.30 と 3.90 の間のシグナル強度を有しており、平均平坦部高さから約 + / - 10% の変量を有している。最大の境界線の位置だけで、2.40 にまでシグナルが低下しており、4.50 までのピークが観察できる。

【0082】

従って、ここに示されたパッド印刷方法は、皮膜厚さの均一性、より良い接着、加速寿命試験の間に高温で貯蔵された際の長期間性能保持、及び、超音波スプレーによって得られたものに比例した受容できる表面積を有した擬似容量性の酸化物皮膜、窒化物皮膜、窒化炭素皮膜、カーバイド皮膜、又はカーボンナノチューブ皮膜を提供することによって、増加した収率にてこれらの目的を達成することが明らかである。

40

【0083】

ここに記載されている本発明の概念についての種々の変更は、添付された請求の範囲によって規定される本発明の範囲から外れることなく、当業者に明らかであることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0084】

50

【図 1】図 1 は、サイクル開始前の印刷タンポン 1 2、基材 1 6、クラッチ版 6 および印刷インキカップ 5 4 を示す本発明の密閉インキカップパッド印刷装置 1 0 の第一の実施態様の概要図である。

【図 2】図 2 は、印刷インキ 1 4 がクラッチ版の凹部 5 2 に充填され、印刷タンポンがインキと接触しているパッド印刷装置 1 0 の概要図である。

【図 3】図 3 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材の垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 1 0 の概要図である。

【図 4】図 4 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材に接触しているパッド印刷装置 1 0 の概要図である。

【図 5】図 5 は、インキ付けされた基材が次の処理段階に移動する前のパッド印刷装置 1 0 の概要図である。 10

【図 6】図 6 は、インキ付けされた基材の透視図であり、図 6 A は、印刷タンポンの透視図である。

【図 7】図 7 は、サイクル開始前の基材 1 6 の垂直の真上に位置する印刷タンポン 1 2 およびクラッチ版 1 0 4 の凹部 1 0 2 に印刷インキを充填するインキカップ 5 4 を示す本発明の密閉インキカップパッド印刷装置 1 0 0 の第二の実施態様の概要図である。

【図 8】図 8 は、印刷インキ 1 4 がクラッチ版の凹部に充填され、印刷タンポンがインキの垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 1 0 0 の概要図である。

【図 9】図 9 は、印刷タンポンがクラッチ版の凹部の中のインキを取り上げているパッド印刷装置 1 0 0 の概要図である。 20

【図 1 0】図 1 0 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材の垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 1 0 0 の概要図である。

【図 1 1】図 1 1 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材に接触しているパッド印刷装置 1 0 0 の概要図である。

【図 1 2】図 1 2 は、インキ付けされた基材が次の処理段階に進む前のパッド印刷装置 1 0 0 の概要図である。

【図 1 3】図 1 3 は、サイクル開始前の印刷タンポン 1 2 がクラッチ版 1 1 6 の凹部 1 1 8 の垂直の真上に位置していることを示す本発明の密閉インキカップパッド印刷装置 1 1 0 の第三の実施態様の概要図である。

【図 1 4】図 1 4 は、印刷インキ 1 4 がクラッチ版の凹部に充填され、印刷タンポンがインキの垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 1 1 0 の概要図である。 30

【図 1 5】図 1 5 は、印刷タンポンがクラッチ版の凹部の中のインキを取り上げているパッド印刷装置 1 1 0 の概要図である。

【図 1 6】図 1 6 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材の垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 1 1 0 の概要図である。

【図 1 7】図 1 7 は、インキ付けされた印刷タンポンが基材に接触しているパッド印刷装置 1 1 0 の概要図である。

【図 1 8】図 1 8 は、インキ付けされた基材が次の処理段階に進む前のパッド印刷装置 1 1 0 の概要図である。

【図 1 9】図 1 9 は、サイクル開始前の印刷タンポン 1 2、基材 1 6、クラッチ版 2 0 2 及び印刷インキ入れ 2 0 6 を示す本発明の開放インキ壺パッド印刷装置 2 0 0 の概要図である。 40

【図 2 0】図 2 0 は、印刷インキ 1 4 がスキージによってクラッチ版 2 0 2 の凹部 2 0 4 に充填され、過剰のインキがドクターブレード 2 1 2 によって除去されるパッド印刷装置 2 0 0 の概要図である。

【図 2 1】図 2 1 は、印刷タンポン 1 2 がインキに接触しているパッド印刷装置 2 0 0 の概要図である。

【図 2 2】図 2 2 は、インキ付けされた印刷タンポン 1 2 が基材 1 6 の垂直の真上に位置しているパッド印刷装置 2 0 0 の概要図である。

【図 2 3】図 2 3 は、インキ付けされた印刷タンポン 1 2 が基材 1 6 に接触しているパッ 50

ド印刷装置 200 の概要図である。

【図 2 4】図 2 4 は、主ローラー 306 への、そして最終的に基材輪 308 への転写のためにクラッチ版ドラム 304 が容器 302 から印刷インキ 14 を取り上げていることを示す輪転グラビアパッド印刷装置 300 の概要図である。

【図 2 5】図 2 5 は、印刷インキ 14 がクラッチ版ドラム 304 から主ローラー 306 へ転写される輪転グラビアパッド印刷装置 300 の概要図である。

【図 2 6】図 2 6 は、印刷インキ 14 が主ローラー 306 に接触している輪転グラビアパッド印刷装置 300 の概要図である。

【図 2 7】図 2 7 は、印刷インキ 14 が主ローラー 306 から基材輪 308 の上に位置する基材へ転写される輪転グラビアパッド印刷装置 300 の概要図である。

【図 2 8】図 2 8 は、種々の最終温度に加熱されたパッド印刷された酸化ルテニウムのカソードをもつタンタルコンデンサーによってもたらされる平均エネルギーから作図されたグラフである。

【図 2 9】図 2 9 は、重量損失対ポリ（プロピレンカーボネート）バインダーの加熱温度のグラフである。

【図 3 0】図 3 0 は、本発明によってパッド印刷され、種々の最終温度に加熱された酸化ルテニウムの X 線回折走査図である。

【図 3 1】図 3 1 は、種々の温度に加熱された酸化ルテニウム被覆のチタン基材の平均比容量および電解コンデンサーの仮説的容量の計算のグラフである。

【図 3 2】図 3 2 は、パッド印刷法によってチタン基材上に被覆された酸化ルテニウムの後方散乱画像である。

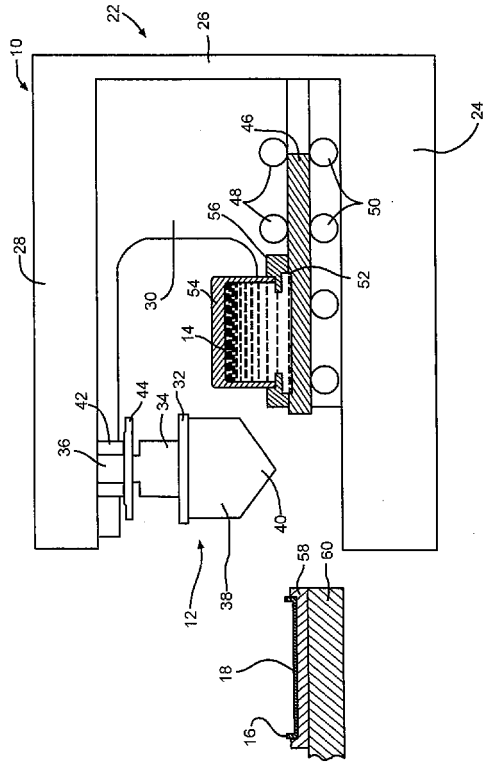
【図 3 3】図 3 3 は、従来法によってチタン基材上に超音波でスプレー被覆された酸化ルテニウムの後方散乱画像である。

【図 3 4】図 3 4 A 及び図 3 4 B は、二酸化ルテニウム被覆物の x 線蛍光スキャンであり、前者は従来技術の超音波スプレーコーティング法により沈積したもので、後者は密閉インキ壺パッド印刷法によるものである。

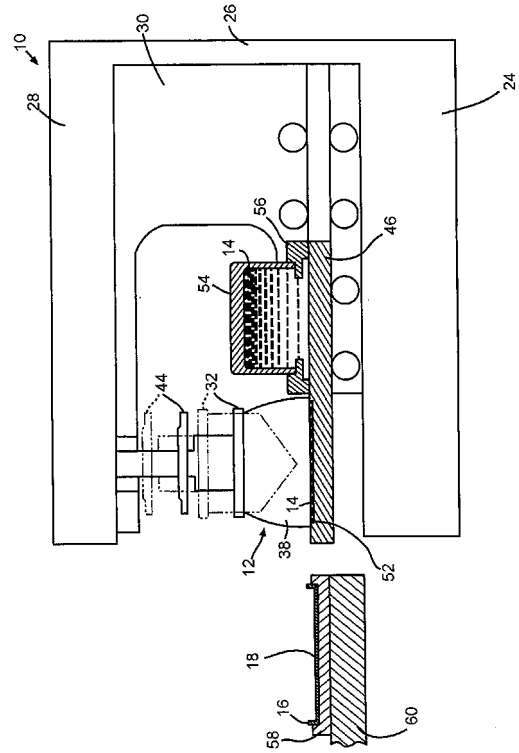
10

20

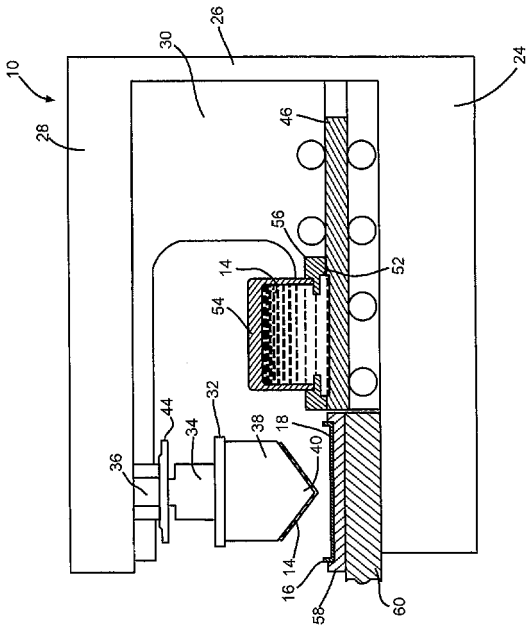
【図 1】



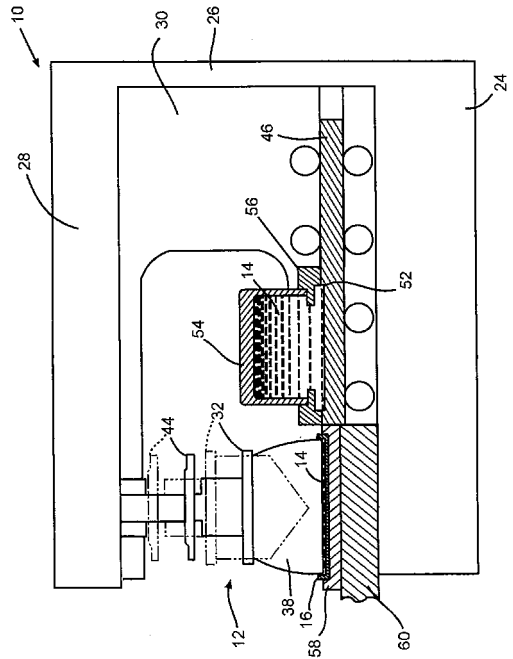
【図 2】



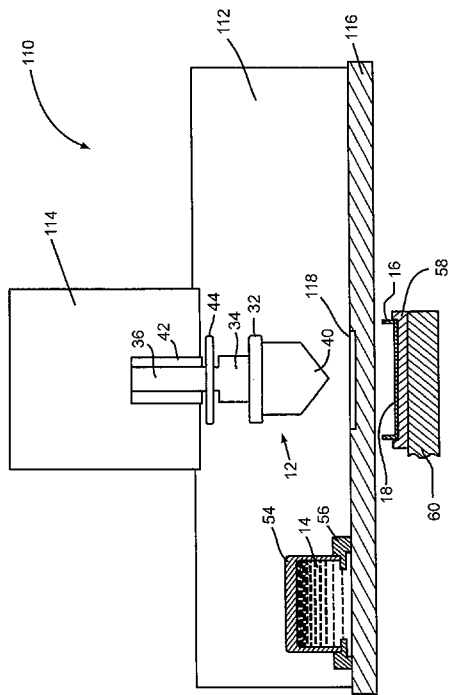
【図 3】



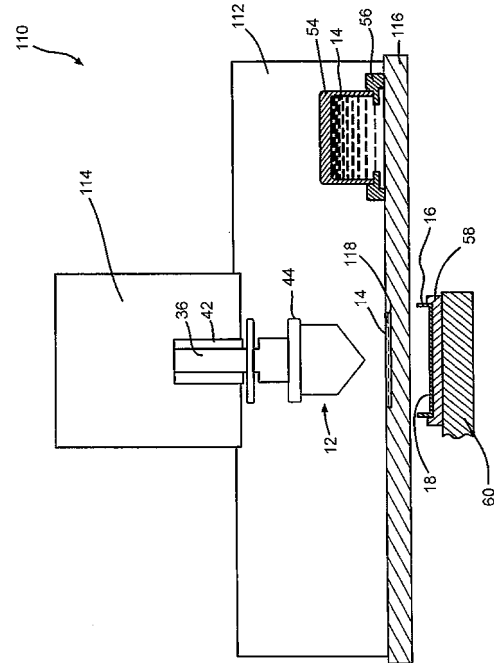
【図 4】



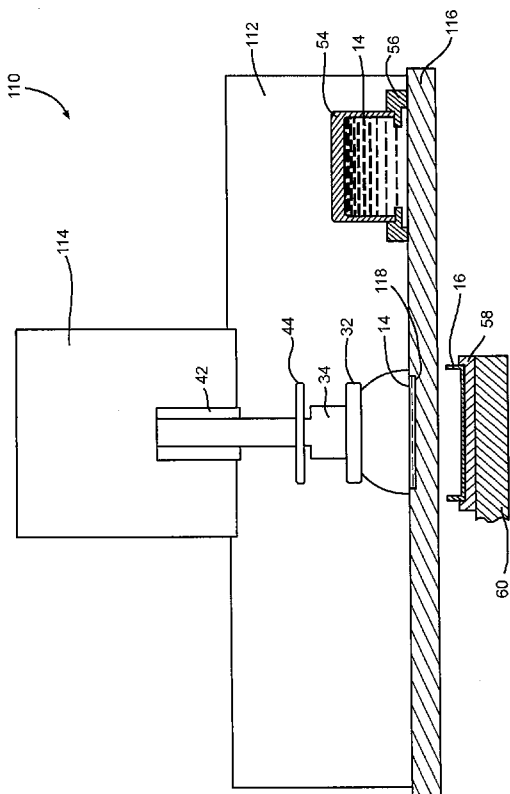
【図 13】



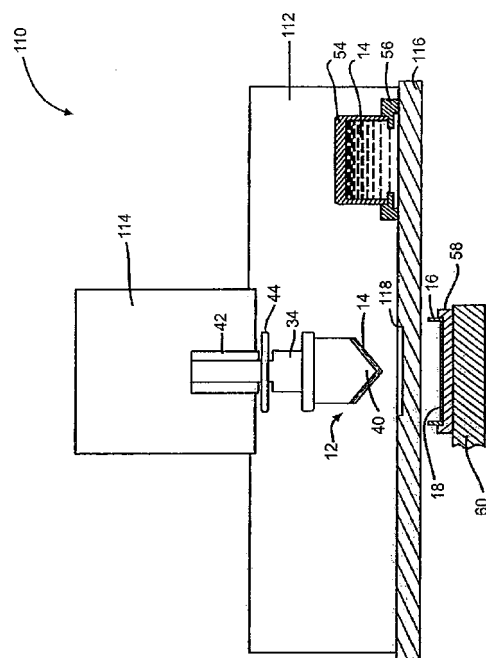
【図 14】



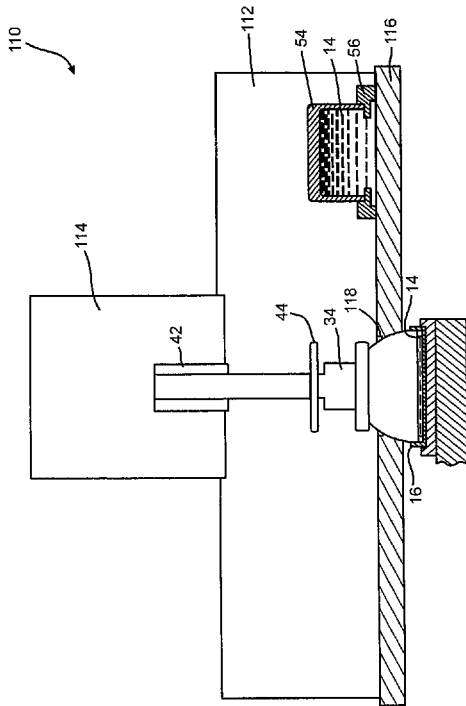
【図 15】



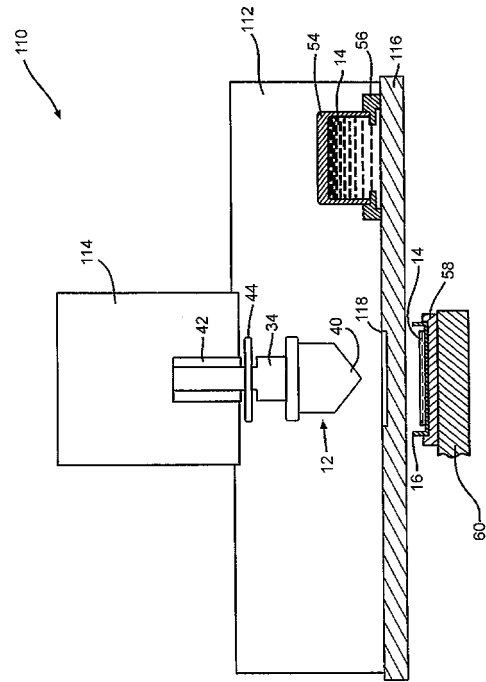
【図 16】



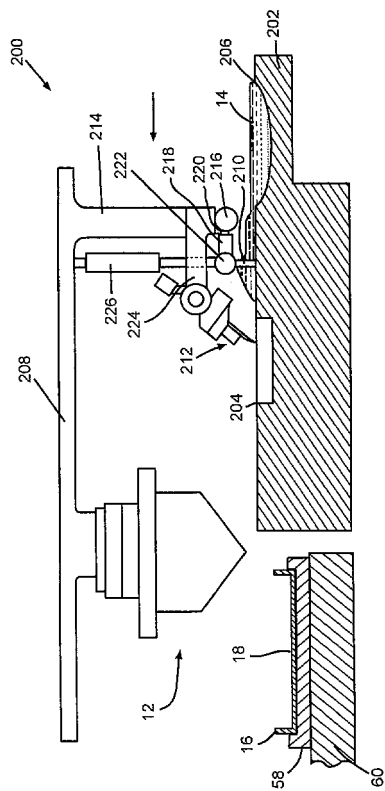
【図 17】



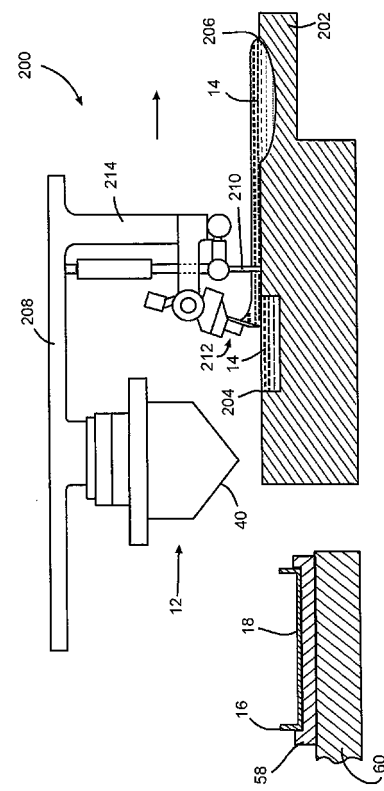
【図 18】



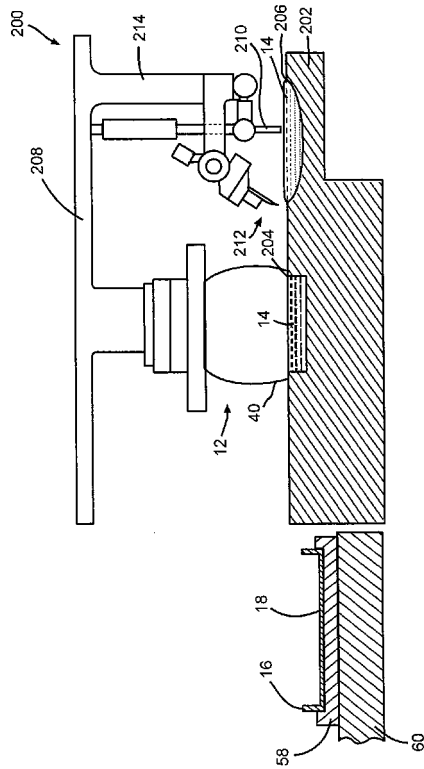
【図 19】



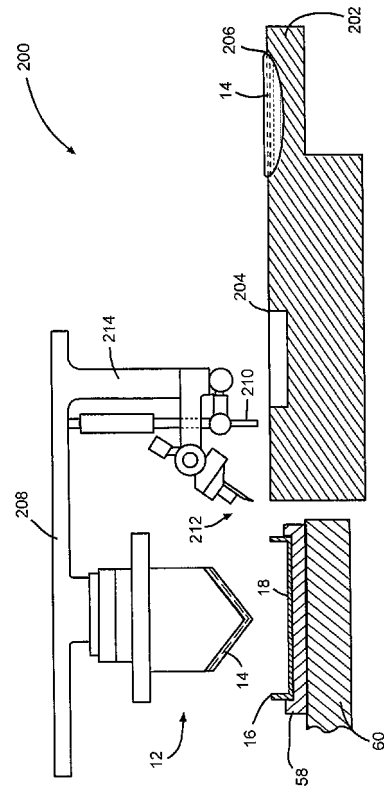
【図 20】



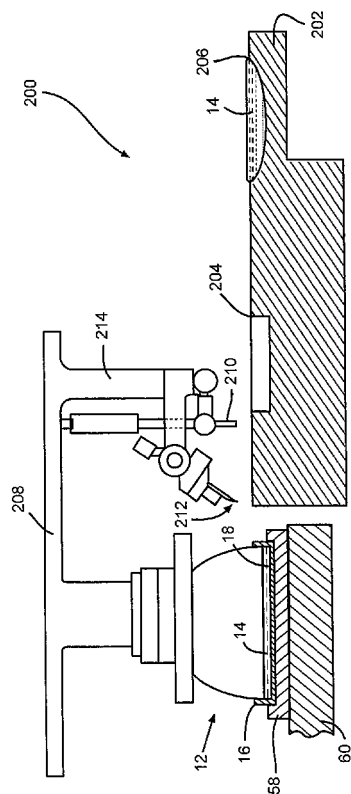
【 図 2 1 】



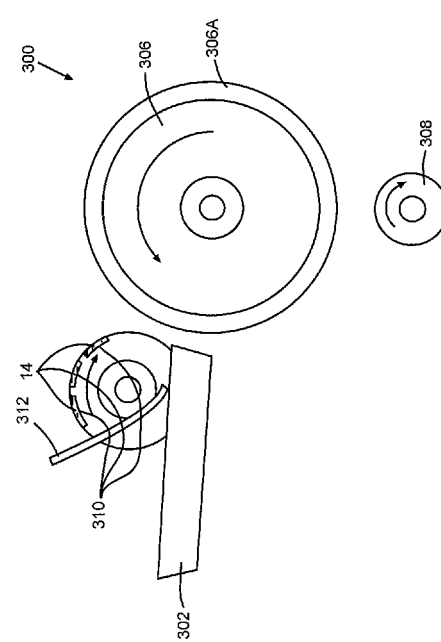
【 図 2 2 】



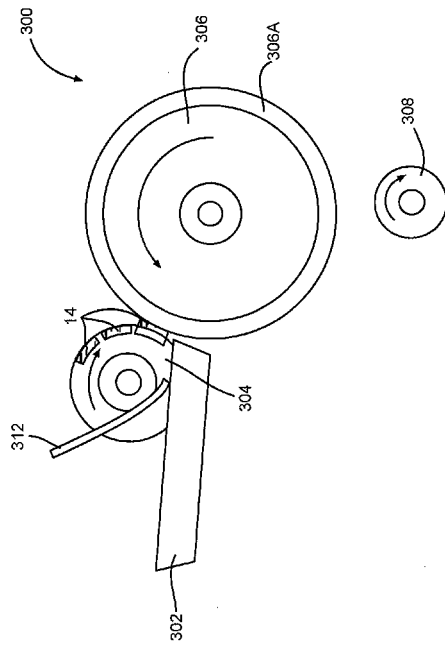
【图 2 3】



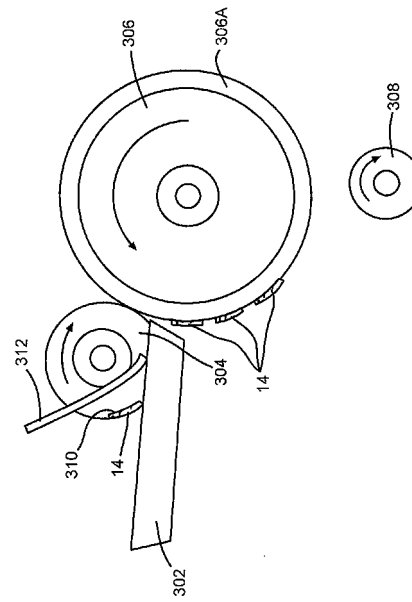
【 図 2 4 】



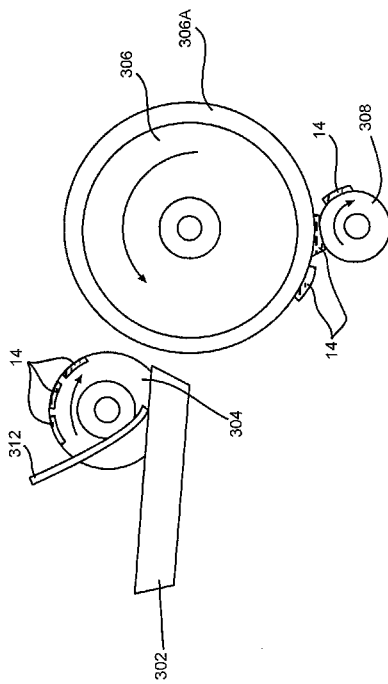
【図 25】



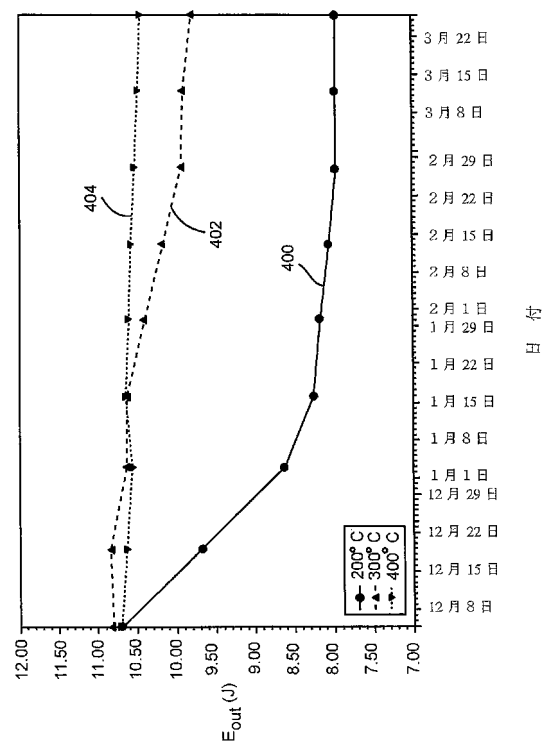
【図 26】



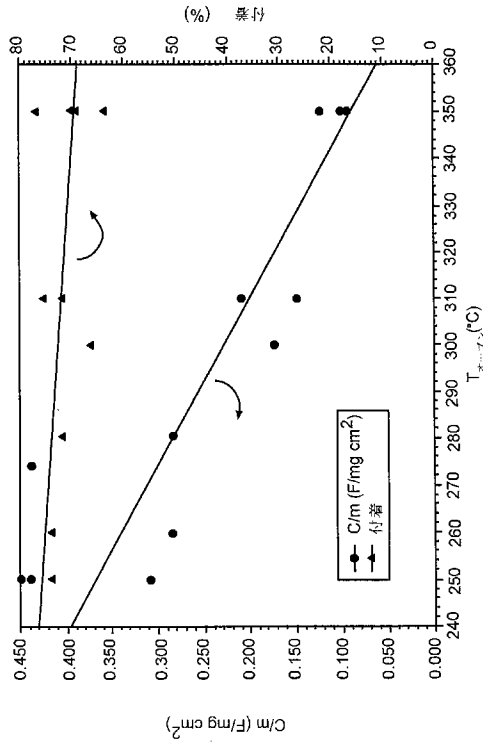
【図 27】



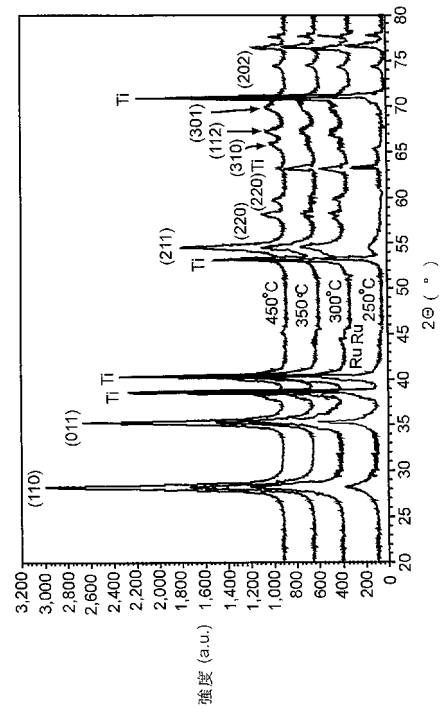
【図 28】



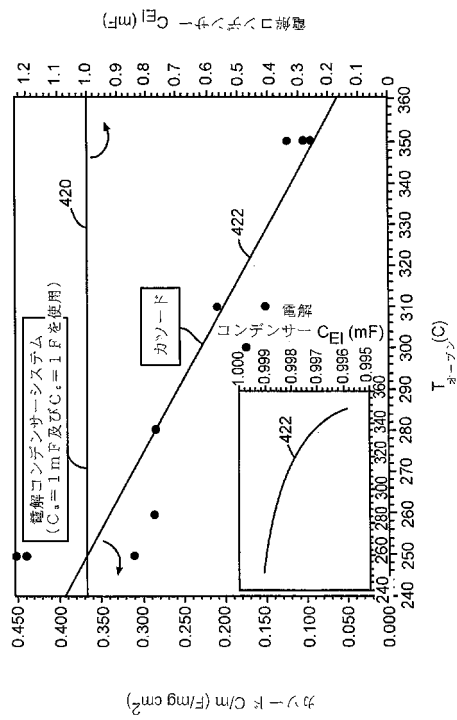
【図 29】



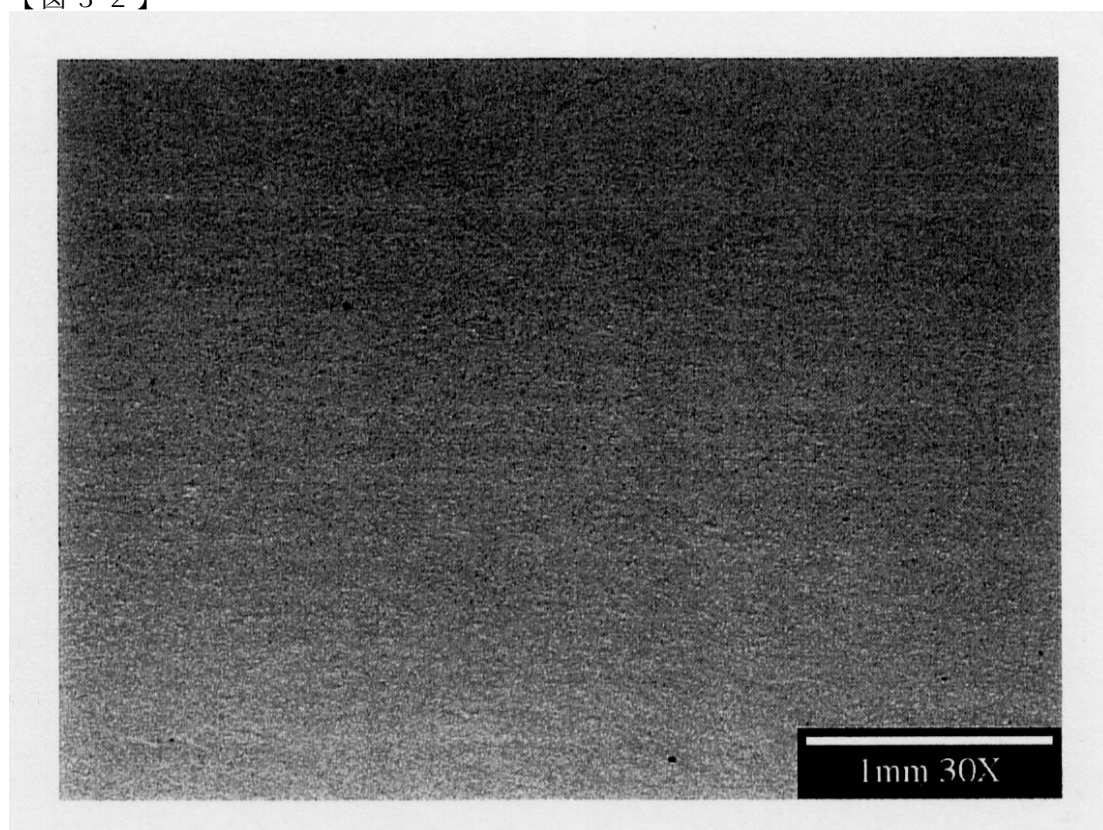
【図 30】



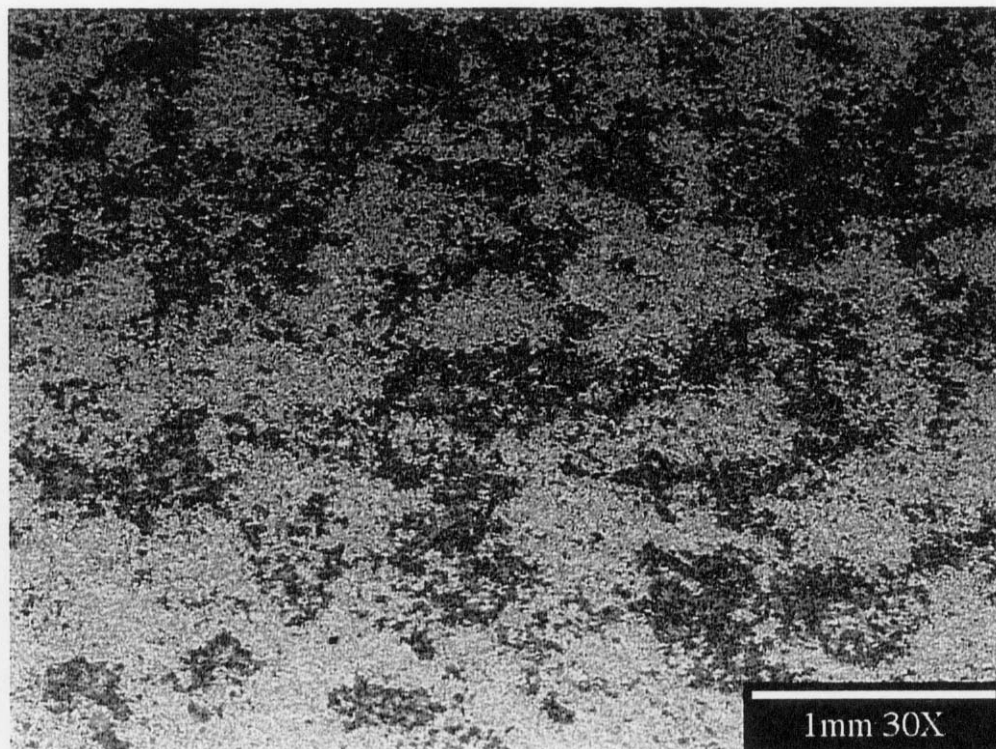
【図 31】



【図 3 2】



【図 3 3】



(従来技術)

【図 3 4】

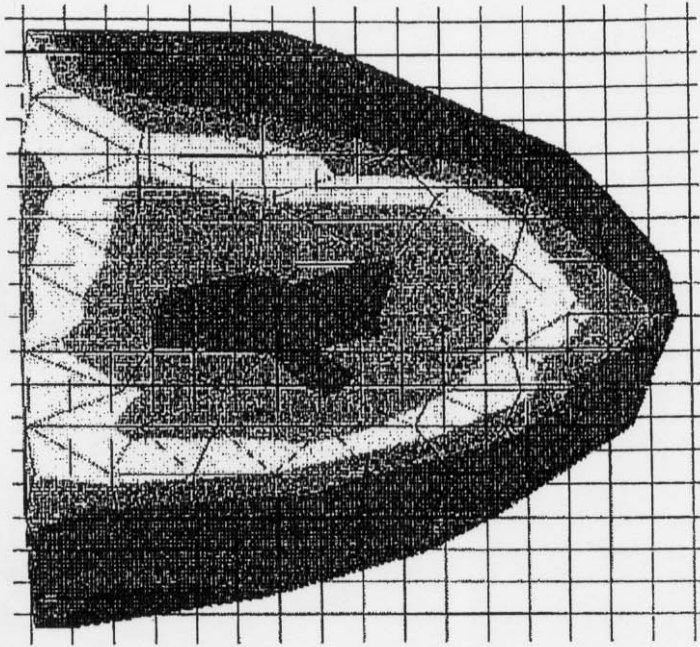


図 3 4 A
(従来技術)

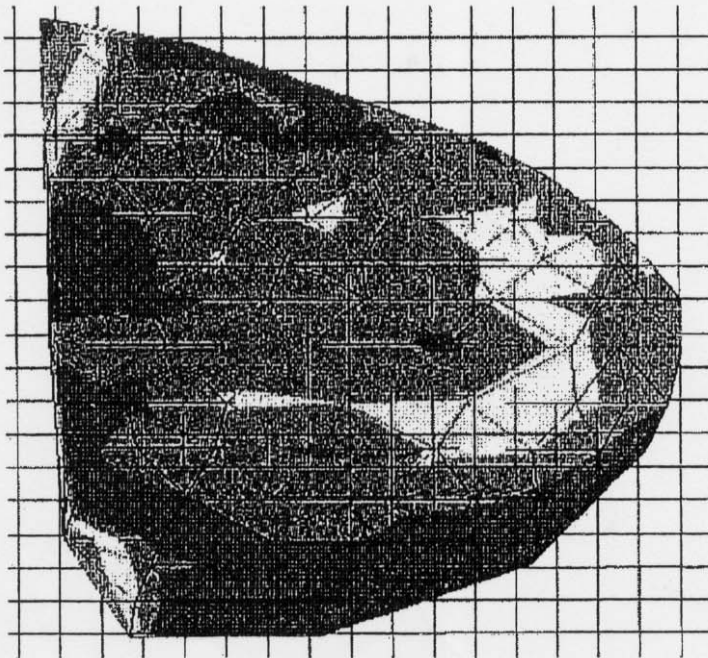


図 3 4 B

フロントページの続き

- (72)発明者 アシシュ シャー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、イースト アムハースト、サン パブロ コート
10
- (72)発明者 バーリー シー、マフォレット
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14004、オールデン、バックウィート ロード 1174
7
- (72)発明者 ウォルフラム ネフ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14216、バッファロー、ウェリントン ロード 63
- (72)発明者 ダグラス ピー、エバーハード
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14072、グランド アイランド、ハーベイ ロード 21
51
- (72)発明者 ジェイソン ハール
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14225、チークトワガ、マンロン テラス 30

【外国語明細書】

2007243186000001.pdf