



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201840480 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：107109597

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C01F7/02 (2006.01)

H01M4/02 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2017/03/22

日本

2017-056166

(71)申請人：日商東曹精細化學股份有限公司 (日本) TOSOH FINECHEM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：竹元裕仁 TAKEMOTO, YUJIN (JP)；青木雅裕 AOKI, MASAHIRO (JP)；豐田浩
司 TOYOTA, KOUJI (JP)；稻葉孝一郎 INABA, KOICHIRO (JP)；境健太郎 SAKAI,
KENTARO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：11 共 46 頁

(54)名稱

鋁氧化物物品

(57)摘要

本發明係關於一種鋁氧化物物品，其係至少由鋁原子與氧原子構成者，且利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分，具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部)，並且複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。根據本發明，提供一種用以提高鋰離子二次電池之電池性能及硬化膜之耐擦傷性、硬度、進而氣體遮蔽膜之氣體遮蔽性的鋁氧化物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鋁氧化物物品

【技術領域】

本發明係關於具有適度之結晶性與非晶性(amorphous)之鋁氧化物物品。具體而言，係關於一種作為非水系二次電池之電極用覆膜、提高耐擦傷性或硬度之硬化膜、兼具較高之氣體遮蔽性與透明性之氣體遮蔽膜而有用之鋁氧化物物品。

[相關申請之相互參照]

本申請係主張2017年3月22日提出申請之日本專利特願2017-56166號之優先權，其全部記載尤其係作為揭示而援引於本文中。

【先前技術】

氧化鋁(Aluminium oxide)大多被用作絕緣性、耐熱性、耐磨性、耐化學品性優異之電氣設備之絕緣零件或坩鍋、排氣用零件等耐火物、牙科用植體或醫療用骨接合零件等滑動零件。

已知氧化鋁有許多結構，存在非晶、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 ρ 、 χ 之11種(非專利文獻1)。

近年來，為了改善輸出密度或能量密度優異之鋰離子二次電池之熱穩定性或充電時之循環特性，業界亦將氧化鋁使用於正極活性物質之表面覆膜(專利文獻1、2)

又，於塑膠之光學零件或觸控面板、膜型液晶元件等之表面，亦可將氧化鋁使用於兼具透明性與耐磨性、耐擦傷性之硬化覆膜(專利文獻3)

進而，作為食品或醫藥品等之包裝材料，亦可將其作為兼具遮蔽氧氣

或濕氣之效果與透明性之氣體遮蔽膜使用(專利文獻4)

雖然為如此非常有用之氧化鋁，但為了利用氧化鋁結晶被覆電極之活性物質或樹脂，必需使用物理上之壓力或黏合劑(binder)。又，於利用此種方法形成覆膜之情形時，因被賦予添加氧化鋁之大小或黏合劑之厚度，而難以實現薄膜化，其結果為，有透明性之降低或電池性能降低等課題。

專利文獻1：日本專利特開2001-143703號公報

專利文獻2：日本專利特開2010-140737號公報

專利文獻3：日本專利特開2001-139888號公報

專利文獻4：日本專利特開平08-183139號公報

專利文獻5：日本專利特開2002-151077號公報

專利文獻6：日本專利特開2016-143490號公報

專利文獻7：日本專利特開2002-187738號公報

專利文獻8：日本專利特開2000-71396號公報

專利文獻9：日本專利特開2013-216760號公報

非專利文獻1：Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Laboratories, USA, 1987.

非專利文獻2：Bolt P.H. et al., Surf. Sci.329 227 (1995).

非專利文獻3：Sarapatka T. J., J. Phys. Chem. 97 11274 (1993)

專利文獻1～9及非專利文獻1～3之全部記載尤其係作為揭示而援引於本文中。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

作為將氧化鋁更薄地被覆之方法，已知有藉由具有水解性有機基之鋁

化合物之水解(即所謂溶膠凝膠法)而被覆之方法。例如，於專利文獻5、6中，提出有使用溶膠凝膠法於鋰離子二次電池之正極表面形成薄膜之方法。又，於專利文獻7中，提出有利用溶膠凝膠法於玻璃基板上形成硬化膜之方法。進而，於專利文獻8、9中，提出有利用溶膠凝膠法於熱塑性樹脂膜被覆氣體遮蔽膜之方法。

於專利文獻5、6記載之方法中，提出有使藉由水解所生成之氫氧化鋁膠體吸附於正極活性物質粒子，繼而於氧化環境下進行熱處理之方法。然而，已知有若將氫氧化鋁於700℃以下之溫度下進行處理，則形成非晶結構，進而於設為高至900℃左右之高溫之情形時，由於自粒子之表面進行結晶化，故而表面與內部之結晶狀態並不均勻。進而於專利文獻5之段落[0020]、專利文獻6之段落[0087]中，記載有較佳為利用本方法所產生之被覆物係粒子之一部分或分散之覆膜，未形成氧化物覆膜之部分分散於該粒子表面。然而，近年來，以進而提高能量密度為目的之作動電壓不斷提高，於充電時存在高電壓之電極表面與電解液之接觸部分，故而導致電解液之分解進行，結果有電池性能降低之問題。

又，記載有利用專利文獻7之方法所產生之覆膜為非晶結構，只要不使用如紫外線照射之特殊方法，則鉛筆硬度較低而不為令人充分滿足者。

進而，於專利文獻8之方法中，只要不使用高壓釜或紫外線照射等特殊之方法，則無法形成兼具良好之透明性與氣體遮蔽性之覆膜。

本發明係鑒於上述之問題而完成者。即，本發明之課題在於提供一種作為提高鋰離子二次電池之電池性能之電極用覆膜、耐擦傷性及硬度得到提高之硬化膜、兼具較高之氣體遮蔽性與透明性之氣體遮蔽膜而有用之鋁氧化物物品。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決先前之課題而努力研究，結果發現：藉由使用結晶化部分與非晶部分均勻存在之鋁氧化物物品，而使鋰離子二次電池之電池性能及硬化膜之耐擦傷性、硬度、進而氣體遮蔽膜之氣體遮蔽性提高，從而完成了本發明。

即，本發明如下所述。

[1]一種鋁氧化物物品，其係至少由鋁原子與氧原子構成者，且

利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分，

具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部)，並且

複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。

[2]如[1]中記載之鋁氧化物物品，其中上述島部係於中心部無法確認晶格影像之結構，周邊部為上述結晶化部分。

[3]如[1]或[2]中記載之鋁氧化物物品，其中複數個上述島部均勻地散佈於海中之海島結構係於上述剖面之圖像中之至少100 nm×100 nm之區域被觀察到。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之鋁氧化物物品，其中上述物品係設置於基材上之薄膜、獨立膜、或獨立塊。

[5]如[1]至[4]中任一項記載之鋁氧化物物品，其中將鋁氧化物物品之剖面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像自物品表面於深度方向上均等地分割為3份，且將存在於最表面區域之島部之粒徑之平均值設為A、將存在於中間

區域之島部之粒徑之平均值設為**B**、將存在於最深區域之島部之粒徑之平均值設為**C**、將存在於物品整個剖面之島部之粒徑之平均值設為**X**，此時滿足 $0.9 < A/X$ 、 B/X 、 $C/X < 1.1$ 之關係。

[6]如[1]至[5]中任一項之鋁氧化物物品，其中將鋁氧化物物品之剖面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像自物品表面於深度方向上均等地分割為3份，且將最表面區域之島部之數設為**a**、將中間區域之島部之數設為**b**、將最深層之島部之數設為**c**、將整體之島數設為**Y**，此時滿足 $0.27 < a/Y$ 、 b/Y 、 $c/Y < 0.40$ 之關係。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之鋁氧化物物品，其中鉛筆硬度為**F**，或較**F**更硬。

[8]一種鋁氧化物物品之製造方法，其包括：由含有烷基鋁之部分水解物之溶液製備含有烷基鋁之部分水解物之乾燥物之步驟；及

將上述乾燥物於70℃以上之溫度下進行加熱，獲得至少由鋁原子與氧原子構成之鋁氧化物物品之步驟；

其中，上述加熱係實施至獲得具有滿足下述(1)～(3)之結構之鋁氧化物物品：

(1)利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含：可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分；

(2)具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部)；及

(3)複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。

[9]如[8]中記載之製造方法，其中上述加熱之條件係於溫度100℃下之

焙燒時間為10分鐘以上，於400℃下之焙燒時間為2分鐘以上。

[10]如[8]或[9]中記載之製造方法，其中上述烷基鋁係下述通式(1)所表示之化合物；

[化1]



(式中， R^1 分別獨立地表示碳數1～8之直鏈或分支之烷基、烷氧基、鹵氧基，X表示氫或鹵素原子；n為0～2之整數)。

[11]如[8]至[10]中任一項記載之製造方法，其中烷基鋁之部分水解物係使用相對於通式(1)之烷基鋁之莫耳比為1.3以下之水而獲得。

[12]如[8]至[11]中任一項記載之製造方法，其中於基材上製備上述乾燥物。

[13]如[8]至[12]中任一項記載之製造方法，其中自上述鋁氧化物物品之表面至最深部之厚度為5 nm～5 μm之範圍。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種作為提高鋰離子二次電池之電池性能之電極用覆膜、提高耐擦傷性及硬度之硬化膜、兼具較高之氣體遮蔽性與透明性之氣體遮蔽膜而有用之鋁氧化物物品。

【圖式簡單說明】

圖1係實施例1之TEM圖像(5萬倍)。

圖2係實施例1之TEM圖像(5萬倍)之島部之識別結果。

圖3係實施例1之TEM圖像(150萬倍)。

圖4係實施例1之TEM圖像(150萬倍)之作為島部之粒與周邊之結晶化部分及作為海部之非晶部分的識別結果。

圖5係實施例1之TEM圖像(20萬倍)。

圖6係實施例1之TEM圖像(20萬倍)之島部之識別結果。

圖7係實施例4之TEM圖像(10萬倍)。

圖8係實施例4之TEM圖像(10萬倍)之島部之識別結果。

圖9係參考例4之TEM圖像(10萬倍)。

圖10係參考例4之TEM圖像(10萬倍)之島部之識別結果。

圖11係表示實施例7中使用之硬幣型電池之電池的模式圖。

【實施方式】

以下對本發明更詳細地說明。

本發明之鋁氧化物物品係至少由鋁原子與氧原子構成，進而包含於穿透式電子顯微鏡之剖面觀察中可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分。進而，其係具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構，並且複數個島部均勻地散佈於海部中之鋁氧化物物品。其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部。

藉由使包含結晶化部分之複數個島部均勻地散佈於非晶部分之海部，而使硬度較高之結晶化部分與氣體遮蔽性及離子導電性較高之非晶部分共存。其結果為，若用於鋰離子二次電池之電極用覆膜，則可提高電池性能，作為硬化膜時，可提高耐擦傷性及硬度，進而作為氣體遮蔽膜時，提高氣體遮蔽性。

此處，所謂「結晶化部分」係指利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope，以下簡稱為TEM)進行觀測時可確認晶格影像之部分，所謂「非晶部分」係指利用TEM無法確認晶格影像之部分。可使用之

穿透式電子顯微鏡並無特別限制，例如可使用：日本電子製造之JEM-2010。用以確認晶格影像之測定方法並無特別限制，可藉由於加速電壓200 kV下進行亮視野之高倍率觀察而確認。

可知，本發明之鋁氧化物物品係自剖面之低倍率(例如2,000倍～200,000倍)之TEM圖像中，於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上形成有相分離為海部與島部之海島結構(例如參照圖2、3、4、5)。進而，自相同剖面之高倍率(例如80,000倍～1,500,000倍)之TEM圖像中，於島部之外周附近確認到晶格影像(例如參照圖3、4)。藉此，確認出島部之剖面係於中心部無法確認晶格影像之結構，周邊部為上述結晶化部分。三維上，島部係外周由結晶化部分覆蓋之結構，內部為不進行結晶化之非晶結構、或外周結晶化，故而推測為具有相對接近結晶化結構之結構之粒。關於島部，考慮藉由賦予熱等能量，而有自外周朝內側進行結晶化之可能性。另一方面，由於海部未確認到晶格影像，故而認為其為非晶結構。

又，如於實施例中具體地所示，於剖面觀察中島部之大小相對均勻，且島部均勻地分散於海部(例如參照圖2、3、4、5)，故而認為於鋁氧化物物品內，結晶化部分與非晶部分均勻地混合存在。於本發明之鋁氧化物物品中，複數個上述島部均勻地散佈於海部中之海島結構較佳為於上述剖面之圖像中之至少100 nm×100 nm之區域被觀察到。海島結構更佳為於鋁氧化物物品之整體或大致整體中被觀察到。

本發明之鋁氧化物物品係將剖面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像(剖面TEM圖像)自物品表面於深度方向上均等地分割為3份，且將存在於最表面區域之島部之粒徑之平均值設為A、將存在於中間區域之島部之粒徑之平均值設為B、將存在於最深區域之島部之粒徑之平均值設為C、將存在於物

品整個剖面之島部之粒徑之平均值設為 X ，此時滿足 $0.9 < A/X$ 、 B/X 、 $C/X < 1.1$ 之關係，其就島部之大小相對均勻之觀點而言較佳。即，為 $0.9 < A/X < 1.1$ 、 $0.9 < B/X < 1.1$ 、 $0.9 < C/X < 1.1$ 。 A/X 、 B/X 、 C/X 獨立地為超過0.9及未達1.1。

於島部之粒徑之平均值之比率獨立地為0.9以下或1.1以上之情形時有粒徑不同之島部遍及存在之傾向，由於有該部分之硬度降低之可能性，故而較佳為上述範圍。

進而，本發明之鋁氧化物物品係將鋁氧化物物品之剖面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像自物品表面於深度方向上均等地分割為3份，且將最表面區域之島部之數設為 a 、將中間區域之島部之數設為 b 、將最深層之島部之數設為 c 、將整體之島數設為 Y ，此時滿足 $0.27 < a/Y$ 、 b/Y 、 $c/Y < 0.40$ 之關係，其就島部均勻地分散於海部之觀點而言較佳。即，為 $0.27 < a/Y < 0.40$ 、 $0.27 < b/Y < 0.40$ 、 $0.27 < c/Y < 0.40$ 。 a/Y 、 b/Y 、 c/Y 獨立地為超過0.27且未達0.40。再者，於無損本發明之物品之物性之範圍內，亦可於鋁氧化物物品中混合存在鋁及氧以外之元素。

於島部之數量平均值之比率獨立地為0.27以下或0.40以上之情形時，有島部較少之部分之硬度降低之可能性，故而較佳為上述範圍。

本發明之鋁氧化物物品之結晶化部分中所含之結晶結構只要為包含鋁與氧原子之結晶結構即可。例如，作為氧化鋁(Aluminium oxide)之結晶形，已知有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 ρ 、 χ 結構，但只要為非晶結構(非晶)以外，則並無特別限制。其中，如實施例中記載般，實施例中使用之XRD(X ray diffraction，X射線繞射)未能獲得繞射峰。因此，實施例中使用之XRD無法特定出結晶化部分之結晶結構。

本發明之鋁氧化物物品可為設置於基材上之薄膜。或者亦可為不具有基材之獨立之膜、或獨立之塊。於設置於基材上之薄膜之情形時，自鋁氧化物之表面至最深部之厚度並無特別限制，例如可為5 nm～5 μm之範圍、10 nm～1 μm之範圍、50 nm～1 μm之範圍，進而可為100 nm～1 μm之範圍。

本發明之鋁氧化物物品係鉛筆硬度為F，或較F更硬。本發明之鋁氧化物物品由於具有上述海島結構，故而硬度較高。本發明之鋁氧化物物品之鉛筆硬度較佳為H以上。

(鋁氧化物物品之鑑定方法)

於本發明中，結晶化部分與非晶部分均勻地混合存在之鋁氧化物之鑑定可藉由TEM進行。對TEM圖像之獲取方法、及自TEM圖像之結晶化部分之解析方法、以及結晶化部分與非晶部分之均勻性之解析方法進行說明。

<TEM圖像獲取方法>

作為獲取鋁氧化物物品剖面之TEM圖像之方法，已知有將鋁氧化物於剖面方向進行薄切片化之方法。作為進行薄切片化之方法，並無特別限制，例如可例示：使用氬離子切片機、聚焦離子束(FIB)裝置、超薄切片機等通常之薄切片化裝置。

<TEM圖像解析方法>

本發明之鋁氧化物物品之「結晶化部分」與「非晶部分」之分佈狀態可藉由如下方式進行確認：基於將鋁氧化物於剖面方向進行切片化並以低倍率(2000倍～200000倍)進行觀察而得之TEM圖像，以海島結構之形式被觀測到，並將島部與海部進行比較。對TEM圖像進行觀察時之倍率較佳為

利用同一TEM圖像確認自鋁氧化物物品表面至內面之深度方向上之結構，故而較理想為選擇可確認鋁氧化物整體之倍率、或選擇可確認海島結構之倍率。於自鋁氧化物之表面至最深部之厚度較厚、為可確認鋁氧化物整體之倍率且無法確認海島結構之倍率之情形時，亦可將圖像於自鋁氧化物物品表面至內部之深度方向上進行分割而獲取，並進行解析。於將圖像分割而獲取時，較理想為以同倍率進行測定。

所謂以低倍率進行觀察之TEM圖像中之「海島結構」係指於TEM圖像中混合存在「海部」與「島部」之結構。示於下述圖1中。關於「海部」，於以高倍率(800000倍～1500000倍)所觀察之TEM圖像中未觀察到晶格影像，故而為非晶部分相對較多之區域。另一方面，島部由於在外周附近確認到晶格影像，故而外周為結晶化部分，內部為非晶，或外周結晶化，故而認為其雖為非晶但容易結晶化之結構之粒。即，島部係三維上非晶粒之周邊被結晶化部分覆蓋之結構。於以低倍率之TEM圖像進行確認時，可將粒周邊之深淺清晰且藉由該深淺之差異可識別為粒之位置設為島部。於圖4中，示出島部之結晶化部分、島部之非晶及海部(非晶部分)。

根據此種情況，藉由研究島部之大小及島部之分散狀態，可明確出複數個島部均勻地散佈於海部、非晶部分。

為了掌握島部之大小及分散狀態，可使用藉由圖像解析軟體而將島部分之大小以粒徑之方式進行評價之方法。圖像解析軟體可使用通常利用之圖像解析軟體。例如可使用MacView等。

具體而言，於圖像解析軟體中，使將鋁氧化物物品於剖面方向進行切片化並以低倍率所觀察到之TEM圖像作為通常之圖像數位檔案取入至解析軟體(MacView)，將觀測為亮部之島部分識別為粒。所要識別之區域較理

想為製作於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向之朝向上鋁氧化物物品均落入在內之方形(例如，長方形或正方形)，將該方形內設為識別區域。進而，將方形區域於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上分割為3份，將最表層之區域設為區域1、將中間層之區域設為區域2、將最深層之區域設為區域3，識別各區域之島部。作為識別方法，手動識別之方法、自動識別之方法均可。於手動識別時，可使用如下之方法：將於TEM圖像中成為亮部且於其周圍具有暗部之輪廓之位置識別為島部。將藉由該方法所獲得之實施例1之TEM圖像例示於圖2。於自動識別之情形時，以可識別島部分之方式將識別條件按每個圖像進行調整。於識別島部分後，獲得島部分之粒徑、粒度分佈、粒子分佈之資訊。進而，使方形區域沿自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上分割為3份，將最表層之區域設為區域1、將中間層之區域設為區域2、將最深層之區域設為區域3，識別各區域之島部。關於存在於各區域之交界附近之島部，較佳為以面積比率大量存在之區域之島部進行識別。其後，藉由求出各區域之粒徑之平均值及粒子數且進行比較，可調查於島部之在鋁氧化物物品中之分散狀態。即，可研究結晶化部分與非晶部分之分散狀態。

(鋁氧化物物品之製造方法)

本發明之鋁氧化物物品之製造方法包括：

將含有烷基鋁之部分水解物之溶液塗佈並乾燥之步驟；及

將上述乾燥物於70℃以上之溫度下進行加熱，獲得至少由鋁原子與氧原子構成之鋁氧化物物品之步驟；

其中，上述加熱係實施至獲得具有滿足下述(1)～(3)之結構之鋁氧化物物品之鋁氧化物物品。

(1)利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含：可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分；

(2)具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部)；及

(3)複數個上述島部均勻地散佈於上述海部中。

含有烷基鋁之部分水解物之溶液可列舉：藉由對將烷基鋁利用溶劑進行稀釋後之溶液進行部分水解所獲得之溶液。認為藉由將烷基鋁進行部分水解，而成為鋁與氧預先形成鍵結部位之前驅物，於加熱下，該鍵結部分成為核，藉此島部不遍及存在而均勻地產生。

烷基鋁係下述通式(1)所表示之化合物。

[化2]



(式中， R^1 分別獨立地表示碳數1～8之直鏈或分支之烷基、烷氧基、鹼氧基，X表示氫、氟、氯、溴、碘等鹵素原子；n為0～2之整數)

所謂將烷基鋁進行水解而得之溶液，係指將通式(1)所表示之烷基鋁於有機溶劑中部分地水解而含有烷基鋁之部分水解物之溶液。

作為有機溶劑，只要為對通式(1)所表示之烷基鋁或烷基鋁之部分水解物具有溶解性者即可，例如可列舉供電子性有機溶劑或烴化合物。作為供電子性有機溶劑，例如可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、或1,3-二甲基咪唑啉酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘧啶酮等環狀鹼胺；二乙醚、四氫呋喃、二異丙醚、二噁烷、二正丁醚、二烷基乙二醇、二烷基二乙二醇、二烷基三乙二醇等醚；乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚

系溶劑等。

又，作為烴化合物，可列舉：正己烷、辛烷、正癸烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等芳香族烴；礦油精、溶劑石腦油、煤油、石油醚等烴系溶劑。

有機溶劑可單獨使用對水具有溶解性之有機溶劑，亦可將對水具有溶解性之有機溶劑與對水之溶解性較低者併用。有機溶劑可為供電子性溶劑、烴化合物或其等之混合物。

水解較佳為以相對於通式(1)之烷基鋁之莫耳比為1.3以下進行。於添加超過1.3之水之情形時，有結晶於成為前驅物之溶液中析出，鋁氧化物物品中之島部變得不均勻之情形。

由含有烷基鋁之部分水解物之溶液製備含有烷基鋁之部分水解物之乾燥物之步驟並無特別限制，例如可藉由如下方式實施：利用於基材表面塗佈含有烷基鋁之部分水解物之溶液之方法、或將基材浸漬於含有鋁原料之溶液中之方法、進而自包含鋁原料之溶液中析出之方法而形成塗膜，並對其進行乾燥。於基材表面之塗佈方法並無特別限制，例如可使用：浸漬塗佈法、旋轉塗佈法、狹縫式塗佈法、孔縫式塗佈法、棒式塗佈法、輥式塗佈法、淋幕式塗佈法、噴墨法、網版印刷法、浸漬法等。

上述乾燥物係於以下之步驟中於70℃以上之溫度下進行加熱，而獲得至少由鋁原子與氧原子構成之鋁氧化物物品。加熱裝置並無特別限制。於設置於基材上之乾燥物之加熱時，可使用加熱板等自基材之下部加熱之裝置，於其以外之情形時，可使用電爐等自鋁氧化物表面加熱之加熱裝置。

加熱係實施至獲得具有滿足上述(1)～(3)之結構之鋁氧化物物品。

就可獲得具有滿足上述(1)~(3)之結構之鋁氧化物物品之觀點而言，熱處理溫度設為70℃以上，較佳為75℃~800℃之範圍，進而較佳為75℃~700℃之範圍。於未達70℃之溫度之情形時，有無法順利地形成結晶結構之情形，若超過800℃，則有整體成為結晶狀態，而不成為非晶狀態般之均勻之組成之情形。作為製造本發明之鋁氧化物物品之方法，進行熱處理之時間依存於加熱溫度，且於可獲得具有滿足上述(1)~(3)之結構之鋁氧化物物品之範圍內製備。例如，較佳為藉由於焙燒溫度75℃下，焙燒時間為10分鐘以上，於100℃下，焙燒時間為10分鐘以上，於400℃下，焙燒時間為2分鐘以上而獲得具有滿足上述(1)~(3)之結構之鋁氧化物物品。

於本發明中，用以形成鋁氧化物之基材並不特別限制於材質、形狀、尺寸等，例如可例示：玻璃、金屬、陶瓷等無機物、塑膠等樹脂性基材或紙、木材等有機物及該等之複合物。

於被覆於基材等之情形時之自鋁氧化物之表面至最深部之厚度並無特別限制，可根據被覆之用途而選定，較佳為5 nm~10 μm，進而較佳為10 nm~5 μm。

本發明之鋁氧化物可用作Li離子二次電池活性物質之覆膜、食品或醫藥品之包裝用途、或平板顯示器或太陽光發電元件、有機EL元件等之氣體遮蔽膜、或塑膠光學零件或觸控面板等之硬塗膜。

(其他)

藉由X射線光電子分光法(XPS，X-ray photoelectron spectroscopy)，於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，可確認源自鋁之結構為均勻。即，其為可將海島結構「結晶化部分與非晶部分」於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上為均勻之情況進行比較的分光學測定方法之

一。若以超高真空化對試樣表面照射X射線，則光電子藉由光電效應而自表面釋出至真空。藉由觀測該光電子之運動能量，可獲得其表面狀態之化學狀態相關之資訊。於本測定中，由於來自試樣表面之光電子之檢測範圍為0.8 mm ϕ ，故而可獲得於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之特定位置經平均化之資訊。

對本發明中之XPS測定方法及來自XPS峰之結構之解析方法進行說明。

本發明之鋁氧化物物品之鋁與氧之組成可藉由X射線光電子分光法(XPS)進行測定。

將鋁氧化物物品利用氫離子能進行蝕刻，並進行XPS測定，重複進行該操作，藉此獲取於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之鋁與氧之鍵結能作為峰資訊。

關於自鋁氧化物物品之表面朝向內面之深度方向上之測定位置之特定，可使用藉由求出蝕刻速度進行特定之方法。蝕刻速度(nm/min)可利用以下之式算出。

蝕刻速度(nm/min) = 鋁氧化物與基材間之厚度(nm)/鋁氧化物區域之蝕刻時間之合計(分鐘)

鋁氧化物物品與基材間之厚度可利用SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)、TEM等進行測定。鋁氧化物物品之蝕刻時間之合計可使用將出現基材之XPS峰之前之區域設為鋁氧化物物品之區域，蝕刻至該區域為止所需之合計時間。

藉由使用蝕刻所需之時間與蝕刻速度，可將自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向之測定位置進行特定。

藉由將鋁之2p軌道之峰與氧之1s軌道之峰之各者之峰面積強度之比率進行比較，可確認自鋁氧化物物品表面於深度方向上之各位置之Al與O之組成變化。Al與O之峰面積強度之比率係利用以下之式算出。

Al與O之峰面積強度之比率 = Al之2p軌道之峰面積 / O之1s軌道之峰面積

進而，藉由將於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之Al之2p軌道之峰進行比較，可確認鋁之鍵結狀態。鍵結狀態反映結構之資訊。

本發明之鋁氧化物物品之Al之2p軌道峰係藉由進行擬合而分離為分離峰1與分離峰2之兩個峰。關於該等兩個峰，雖然並未明確，但認為其為如下結構。

該等分離峰1之能量位置為約71.9 eV，分離峰2之能量位置為約73.0 eV。通常XPS光譜必需藉由試樣之帶電進行能量轉移之修正。然而，於本測定中，由於一面藉由氬蝕刻切削試樣一面進行測定，未能獲得基準元素之峰能量，故而不進行能量移動之修正。另一方面，報告有氧化鋁之完全結晶所具有之源自Al-O鍵之Al2p峰能量位置74.5 eV(非專利文獻2)、與金屬鋁所具有之源自Al-Al鍵之Al2p峰能量位置72.7 eV(非專利文獻3)。本測定中所觀測到之峰接近所報告之源自Al-O或Al-Al鍵之峰能量位置，可知存在與某些元素鍵結之Al。認為低能量側之分離峰1係Al之XPS光譜中主要之峰且反映結晶化部分與非晶部分之峰。進而，於本測定中，由於未能觀測到Al、O、C以外之元素之峰，故而可知本發明之鋁氧化物物品係AlO_x之x為0 < x < 1.5。本發明之鋁氧化物物品亦可為AlO_x之x為0.5 < x < 1.5。認為高能量側之分離峰2係源自Al原子與羥基(OH基)之鍵之峰。關於羥基，認為其係來自原料者。

峰分離例如可使用解析軟體OriginPro等進行。具體而言，首先，於進行基線之處理後，進行峰擬合。作為基線之處理，可列舉：使用常數之方法、使用XPS之基線模型(Sherley、Tougaard)之方法，較佳為使用XPS之模型之方法。於峰擬合中，作為擬合函數，可使用Gauss函數、Lorentz函數等通常之擬合函數。

藉由將於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之各測定位置處之分離峰1之面積與分離峰2之面積之比率進行比較，可明確於自鋁氧化物之表面朝內面之深度方向上之Al原子之鍵結狀態。

實施例

以下，基於實施例、合成例、參考例及比較例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於以下之實施例。

(合成例1)

向N-甲基-2-吡咯啉酮(以下，簡稱為NMP)73.2 g中，於室溫下添加三乙基鋁(以下，簡稱為TEAL)11.35 g。向充分攪拌而獲得之TEAL/NMP溶液中，於 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內滴加水1.08 g。此時之水相對於TEAL之莫耳比(水/TEAL)為1.0。滴加特定量之水後，加熱至 65°C ，於 65°C 下反應2.5小時。反應結束後，放冷並回收反應生成物。反應後之生成物為黃色透明溶液。將該生成物中所含之微量之凝膠狀之不溶物利用過濾器(細孔： $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下)進行過濾，並回收TEAL部分水解物之NMP溶液(溶液A)。

(合成例2)

將異丙氧基鋁($(\text{iPrO})_3\text{Al}$)0.2 g於室溫下添加至庚烷16 g、二異丙二醇0.35 g及異丙醇0.65 g中後，充分地進行攪拌。為了將該生成物中所含之微量之白色物之無用物去除，使用離心沈澱機，僅將上清液之無色透明之

部分回收(溶液B)

將28%氨水0.20 g與超純水26.02 g進行混合，調整用於凝膠析出之水解溶液。(溶液C)

實施例及參考例中之鋁氧化物物品之結構係於X射線繞射測定(XRD)、X射線反射測定(XRR)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X射線光電子分光測定(XPS)、原子力顯微鏡(AFM)及可見光透過測定中進行鑑定。

於X射線繞射測定(XRD)中，使用PANalytical公司製造之X'ert PRO MRD。X射線源使用1.8 kW之CuK α 放射源(8048 eV)。藉由X射線Mirror而使X射線平行化，進行以約1°之角度入射至試樣並操作2 θ 軸之斜入射X射線繞射測定。來自試樣之繞射X射線係利用準直儀進行平行化，並利用專業計數器進行檢測。

於X射線反射率(XRR)測定中，使用PANalytical公司製造之X'pert PRO MRD。X射線源係使用1.8 kW之CuK α 放射源(8048 eV)。藉由X射線Mirror而使X射線平行化，以緊貼試樣表面之角度使其入射，測定X射線反射率對於該入射角度之依存性。自試樣所反射之X射線係利用準直儀進行平行化，並利用專業計數器進行檢測。

穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察係使用日本電子製造之JEM-2010。以加速電壓200 kV進行高解析度觀察。鋁氧化物物品之薄切片化係使用日本電子製造之離子切片機EM-09100IS。PET基板上之鋁氧化物物品係使用RMC Boeckeler公司製造之超薄切片機MT-7000。

X射線光電子分光測定(XPS)係使用KRATOS公司製造之AXIS-HS。X射線源係使用經單色化之150 W之AlK α 放射源(1486.6 eV)。於約0.8 mm ϕ 之範圍之任意位置，進行高解析度測定。

原子力顯微鏡 (AFM) 係使用日立高新技術科學公司製造之 AFM5200S。以於使懸臂共振之狀態下一面以桿之振動振幅成為一定之方式控制探針-試樣間之距離一面測定表面形狀之動態測力模式 (DFM) 測定模式進行。

可見光透過測定係使用日本分光公司製造之 V670。測定方法係進行垂直透過率測定及藉由積分球之透過率測定。又，測定係於波長 200 nm 至波長 2500 nm 之範圍內進行。進而，霧度率之算出係使用以下之式。

霧度率 = (特定波長下之積分球透過率 - 特定波長下之垂直透過率) / 特定波長下之積分球透過率 × 100

實施例、參考例及比較例中之鋁氧化物物品之特性係於鉛筆硬度試驗、水蒸氣透過率試驗及電池試驗中進行評價。

(試驗例1)鉛筆硬度試驗

鋁氧化物物品之硬度係基於 JIS K5600-5-4、刮痕硬度(鉛筆法)進行。具體而言，使用東洋精機製作所製造之鉛筆硬度試驗機，於氣溫 23±2 度、濕度 50±5%Rh 之測定環境下，於試驗機安裝 750 g 之荷重，以 45 度之角度將鉛筆安裝於試樣。於將鉛筆抵至試樣之狀態下使鉛筆移動 10 mm 左右而刮傷試樣之情形時，降低鉛筆之硬度，於未刮傷試樣之情形時，提高鉛筆硬度直至刮傷，重複進行評價，將刮傷時之鉛筆之硬度設為鉛筆硬度。

(試驗例2)水蒸氣透過率試驗

鋁氧化物物品之水蒸氣透過率試驗係基於 JIS K7129 附屬書 A 乾濕感測器法而進行。具體而言，藉由使用 Lyssy 公司製造之水蒸氣透過度計 (L80-5000)，於測定溫度 40℃、濕度 90%Rh 下設置測定直徑 80 mm 之基板，自未形成鋁氧化物物品之側使水蒸氣透過而測定水蒸氣透過率。

(實施例1)

將合成例1中所獲取之溶液A藉由旋轉塗佈法塗佈於基材(18 mm見方，厚度0.25 mm之單晶矽基板)表面上。於大氣中、室溫下，將溶液A 0.1 ml滴至上述矽基板，以轉數200 rpm使基板旋轉10秒後，以轉數2000 rpm使基板旋轉20秒，而將溶液塗佈於整個矽基板，於室溫下乾燥後，以100℃焙燒2小時，從而獲取鋁氧化物物品。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM、XRD、XRR及AFM之測定。

根據以20萬倍之倍率觀測到之鋁氧化物物品之剖面TEM圖像(圖5)，確認到形成具有海部與島部之海島結構。將以陰影表示島部之圖示於圖6。進而，獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察鋁氧化物整體且可確認海島結構之TEM圖像。示於圖1(5萬倍)。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍觀察到之TEM圖像(圖3)，可知島部之粒之周邊結晶化。將識別出作為島部之粒與周邊之結晶化部分、及作為非晶部分之海部之圖示於圖4。

將可觀察到以低倍率所觀察之鋁氧化物物品整體之TEM圖像作為數位資料而取入至圖像解析軟體(MacView)，將作為亮部之島部分視作粒而進行識別。所要識別之區域係於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向之朝向上，鋁氧化物物品均落入在內之方形(長方形或正方形)內。進而，於將方形區域於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上分割為3份，將最表層之區域設為區域1、將中間層之區域設為區域2、將最深層之區域設為區域3，識別各區域之島部。識別方法係使用如下識別方法：將粒周邊之深淺清晰且藉由該深淺之差異可識別為粒之位置設為島部。於圖2中顯

示識別島部之結果。於島部之識別時，亦進行將圖像適當放大而確認粒周邊之深淺清晰之部分。其後，求出各區域及整體之島部之粒徑平均值及島部個數。關於存在於各區域之交界附近之島部，識別為面積比率大量存在之區域之島部。粒徑之平均值使用體積平均直徑。將島部之各區域及整體之粒徑之平均值示於表1。

使用所求出之各區域及整體之島部之粒徑平均值，算出各區域之粒徑相對於整體之比率。運算係使用以下之式。

相對於島部之各區域之粒徑之比率 = 各區域之平均粒徑 / 整體之平均粒徑

繼而，使用所求出之各區域及整體之島部之個數(粒子數)，算出各區域之島部之個數相對於整體之比率。運算係使用以下之式。

相對於島部之各區域之個數之比率 = 各區域之島部之個數 / 整體之島部之個數

將各者之算出結果示於表1。

使用上述XRD裝置進行鋁氧化物物品之XRD測定，結果未能獲得繞射峰。

由於藉由TEM圖像確認到晶格影像，故而雖然存在結晶化部分，但藉由XRD而無法確認繞射峰，關於其主要原因，雖未明確，但考慮為如下。一原因係由於結晶化部分之結晶之成長方向並不一定，而朝各個方位，故而繞射強度較弱。另一原因係由於結晶化部分較小，故而繞射強度較弱。

進行鋁氧化物之XRR測定，結果膜密度成為 1.9 g/cm^3 。

進行鋁氧化物之AFM測定，結果均方根粗糙度成為 1.219 nm 。

繼而，為了對鋁氧化物物品之特性進行評價，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1。

(參考例1)

將合成例2中所獲取之溶液B藉由旋轉塗佈法塗佈於基材(18 mm見方，厚度0.25 mm之單晶矽基板)表面上。於大氣中、室溫下，將溶液B 0.5 ml滴至上述矽基板，以轉數800 rpm使基板旋轉30秒後，以轉數2000 rpm使基板旋轉8秒，而將溶液塗佈於整個矽基板，於室溫下使其乾燥。於室溫下乾燥後，將合成例1中所獲取之C液0.3 ml滴至矽基板上，進行塗佈。於室溫下乾燥後，以100°C焙燒2小時，從而獲取鋁氧化物。

繼而，為了對鋁氧化物物品之特性進行評價，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1

(實施例2)

將焙燒溫度變更為700°C，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM、XRD、XRR及AFM之測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。由TEM圖像確認到形成具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

使用上述XRD裝置進行鋁氧化物物品之XRD測定，結果未能獲得繞射峰。

未能獲得繞射峰之原因認為與實施例1相同。

進行鋁氧化物物品之XRR測定，結果膜密度成為 2.2 g/cm^3 。

進行鋁氧化物物品之AFM測定，結果均方根粗糙度成為 6.214 nm 。

繼而，為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1。

(參考例2)

將焙燒溫度設為 700°C ，除此以外，以與參考例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM之測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。由TEM圖像確認到具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

繼而，為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1。

(實施例3)

將所使用之基材變更為 18 mm 見方之PET基板，除此以外，以與實施

例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM測定及可見光透過測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。由TEM圖像確認到形成具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

鋁氧化物物品之可見光透過率測定之結果為，550 nm下之垂直球透過率成為84%，積分球透過率成為91%。進而，由垂直球透過率與積分透過率所求出之霧度率成為8.3%。

繼而，為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗及阻氣試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1。

將阻氣試驗之結果示於表2。

(參考例3)

將所使用之基材變更為18 mm見方之PET基板，除此以外，以與參考例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。由TEM圖像確認到形成

具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

繼而，為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗及阻氣試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表1。

將阻氣試驗之結果示於表2。

(實施例4)

將焙燒溫度變更為200℃，將所使用之基材變更為LiCoO₂基板(豐島製作所製造)，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

LiCoO₂基板係於Si基板上藉由濺鍍成膜而進行成膜所得之基板。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM、SEM及XPS之測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。示於圖7(10萬倍)。由TEM圖像確認到形成具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理。於圖8中顯示辨識島部之結果。其後，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒

徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

藉由SEM，而使鋁氧化物物品與基材間之厚度明確。鋁氧化物物品與基材間之厚度為約210 nm。

藉由進行氫蝕刻並重複實施XPS測定，而獲取自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之各位置之XPS峰。

自鋁氧化物物品表面至基材之氫蝕刻所需之時間為13分鐘。鋁氧化物物品與基材(LiCoO₂)之交界面之判斷係以作為基材之進而LiCoO₂之Co之2p軌道之峰進行。

使用藉由SEM求出之鋁氧化物物品與基材間之厚度、及自鋁氧化物之表面至基材之氫蝕刻所需之時間而算出蝕刻速度。計算之結果為，蝕刻速度成為16 nm/min。

根據所求出之蝕刻速度，測得之鋁氧化物物品之自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之測定位置係特定為距離鋁氧化物物品表面16 nm、64 nm、112 nm、160 nm、208 nm之位置。

基於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之Al與O之峰面積強度之比率，確認到Al與O之組成於所有位置處幾乎無變化。將Al與O之組成之比率示於表4。

[表1]

	溶液	基材	焙燒溫度	焙燒時間	島部平均粒徑				島部各區域/整體			島部之個數各區域/整體			(島部各區域/整體)/(島部之個數各區域/整體)			鉛筆硬度試驗
					區域1	區域2	區域3	整體	區域1	區域2	區域3	區域1	區域2	區域3	區域1	區域2	區域3	
			[°C]	[min]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	[比率]	
實施例1	EO	Si	100	120	18.79	18.68	19.41	18.91	0.99	0.99	1.03	0.40	0.33	0.27	0.39	0.33	0.28	F
實施例2	EO	Si	700	120	6.85	6.90	6.91	6.85	1.00	1.01	1.01	0.36	0.37	0.27	0.36	0.37	0.27	F
實施例3	EO	PET	100	120	46.97	42.45	43.35	44.28	1.06	0.96	0.98	0.33	0.27	0.28	0.35	0.26	0.28	2H
實施例4	EO	LiCoO ₂	200	120	10.67	11.86	12.45	11.70	0.91	1.01	1.06	0.39	0.34	0.27	0.36	0.35	0.28	-
參考例1	溶膠凝膠	Si	100	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4B
參考例2	溶膠凝膠	Si	700	120	7.55	6.80	5.56	6.86	1.10	0.99	0.81	0.31	0.38	0.31	0.34	0.38	0.25	4B
參考例3	溶膠凝膠	PET	100	120	30.67	36.11	11.77	33.51	0.92	1.08	0.35	0.40	0.35	0.25	0.37	0.38	0.09	3B
參考例4	溶膠凝膠	LiCoO ₂	200	120	13.53	8.76	10.72	11.88	1.14	0.74	0.90	0.41	0.21	0.38	0.47	0.15	0.34	-

[表2]

	溶液	基材	焙燒溫度	焙燒時間	水蒸氣透過率
			[°C]	[min]	[g/m ² /天]
實施例3	EAO	PET	100	120	2.8
參考例3	溶膠凝膠	PET	100	120	3.0
比較例1	-	PET	-	-	3.0

[表3]

	溶液	基材	焙燒溫度	焙燒時間	鉛筆硬度試驗
			[°C]	[min]	
比較例2	EAO	玻璃	400	2	2B
實施例5				5	F
				10	H
				30	H
				60	H
比較例3	EAO	PET	100	2	HB
實施例6				5	HB
				10	2H
實施例7	EAO	PET	75	10	H

[表4]

距表面之距離 [nm]	峰面積強度之比率
16	0.090
64	0.092
112	0.090
160	0.089
208	0.088

繼而，將Al之2p軌道之峰分離為兩個峰，即分離峰1與分離峰2。於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，於所有之位置，分離峰1及分離峰2之峰位置均一定。於峰分離時藉由解析軟體OriginePro2015之峰擬合功能，而使用高斯函數。

將所分離之各分離峰之面積比率示於表5。

[表5]

距表面之距離	分離峰1	分離峰2
[nm]	[%]	[%]
16	96.7	3.3
64	100.0	0.0
112	98.2	1.8
160	97.0	3.0
208	93.3	6.7

於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，無論何種測定位置，分離峰1與分離峰2之比率均大致相同。根據此種情況，可知自鋁氧化物物品表面於基材方向上，鋁原子之鍵結狀態大致一定。

(參考例4)

將焙燒溫度變更為200℃，將所使用之基材變更為LiCoO₂基板(豐島製作所製造)，除此以外，以與參考例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

LiCoO₂基板係於Si基板上藉由濺鍍成膜而進行成膜所得之基板。

為了鑑定所獲取之鋁氧化物物品，進行TEM、SEM及XPS之測定。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。示於圖9(10萬倍)。由TEM圖像確認到形成具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。

進行與實施例1相同之圖像處理。於圖10中顯示辨識島部之結果。其後，算出島部之各區域及整體之粒徑之平均值、相對於島部之各區域之粒徑之比率、相對於島部之各區域之個數之比率。將結果示於表1。

藉由SEM，而使鋁氧化物物品與基材間之厚度明顯。鋁氧化物物品與基材間之厚度為約339 nm。

自鋁氧化物物品表面至基材之氫蝕刻所需之時間為7分鐘。鋁氧化物與基材(LiCoO₂)之交界面之判斷係以作為基材之進而LiCoO₂之Co之2p軌道之峰進行。

使用藉由SEM所求出之鋁氧化物物品與基材間之厚度、及自鋁氧化

物物品表面至基材之氫蝕刻所需之時間而算出蝕刻速度。計算之結果為，蝕刻速度成為48 nm/min。

根據所求出之蝕刻速度，測得之鋁氧化物物品之自鋁氧化物物品表面於基材之方向上之測定位置係特定為距離鋁氧化物表面48 nm、194 nm、339 nm之位置。

基於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上之Al與O之組成之比率，確認到Al與O之組成係於所有位置處幾乎無變化。將Al與O之組成之比率示於表6。

[表6]

距表面之距離[nm]	峰面積強度之比率
49	0.090
193	0.092
338	0.090

繼而，將Al之2p軌道之峰分離為兩個峰，即分離峰1與分離峰2。於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，於所有之位置，分離峰1及分離峰2之峰位置均一定。於峰分離時藉由解析軟體OriginePro2015之峰擬合功能，而使用高斯函數。

將所分離之各分離峰之面積比率示於表7。

[表7]

距表面之距離	分離峰1	分離峰2
[nm]	[%]	[%]
49	89.2	10.8
193	61.1	38.9
338	48.3	51.7

可知自於鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，若接近基材表面，則分離峰2之比率增加。根據此種情況可知，於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上，鋁原子之鍵結狀態並不一定。

(比較例1)

為了研究作為基材之PET基板之特性，進行鉛筆硬度試驗及阻氣試驗。

將阻氣試驗之結果示於表2。

(比較例2)

將焙燒溫度設為400℃，將焙燒時間設為2分鐘，將基材變更為玻璃基板，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。將鉛筆硬度試驗之結果示於表3。

(實施例5)

將焙燒溫度設為400℃，將焙燒時間設為5分鐘、10分鐘、30分鐘、60分鐘，將基材變更為玻璃基板，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表3。

(比較例3)

將焙燒時間設為2分鐘、5分鐘，將基材變更為PET基板，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表3。

(實施例6)

將焙燒時間設為10分鐘，將基材變更為PET基板，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表3。

(實施例7)

將焙燒溫度設為75℃，將焙燒時間設為10分鐘，將基材變更為PET基板，除此以外，以與實施例1相同之方式獲取鋁氧化物物品。

為了評價鋁氧化物物品之特性，進行鉛筆硬度試驗。

將鉛筆硬度試驗之結果示於表3。

(實施例8)

鈷酸鋰(Aldrich製造，99.8%微量金屬基礎(trace metals basis)，以下簡稱為LiCoO₂)係使用於100℃、5 kPa下乾燥約3小時者。於氮氣氣流下，向經預處理之20 g之LiCoO₂中添加NMP 9.3 g，攪拌為漿料狀。向該漿料溶液中，添加合成例1中所合成之溶液A(鋁濃度6.2 wt%)0.6 g(以氧化鋁換算為LiCoO₂，相對於100質量份為0.5質量份)，攪拌一夜。繼而，使用蒸發器將溶劑蒸餾去除後，於大氣中移至坩鍋，於200℃之溫度條件下進行2小時之焙燒處理。使用ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)發行分光分析裝置，測定所獲得之被覆有鋁氧化物之LiCoO₂中之鋁濃度，結果確認到鋁濃度為0.15 wt%之基本上為理論值之鋁濃度。

獲取藉由TEM可於自鋁氧化物物品表面朝向內面之深度方向上觀察到鋁氧化物物品整體且可確認海島結構之TEM圖像。由TEM圖像確認到形成具有海部與島部之海島結構。繼而，根據將TEM之觀察倍率提高至150萬倍所觀察到之TEM圖像，可知島部之粒之周邊結晶化。將粒周邊之深淺清晰且可藉由該深淺之差異而識別為粒之位置識別為島部。由TEM圖像，可知為島部均勻散佈之狀態。

於所獲得之被覆有鋁氧化物物品之LiCoO₂中，將作為導電助劑之乙

炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以成為被覆有鋁氧化物之 LiCoO_2 ：乙炔黑：PVDF = 94：3：3之方式調配，使用NMP進行漿料化，將所得者以一定之膜厚塗佈於鋁製之集電體上，進行乾燥而獲得正極片。

作為電解液溶劑，使用將碳酸乙二酯(以下簡稱為EC)、碳酸甲酯乙酯(以下簡稱為EMC)以體積比3：7之比率混合而成之溶劑(Kishida Chemical製造之電池等級)，於混合溶劑中溶解作為電解質之六氟化磷酸鋰(LiPF_6)1.0 mol/L，將所得者用作電解液。

負極活性物質係使用金屬鋰箔(HONJO CHEMICAL製造，0.5 mm厚)，分隔件係使用含有無機填料之聚烯烴多孔質膜，製作使用圖11中所示之結構之硬幣型電池之鋰二次電池。鋰二次電池係藉由使正極1、負極4隔著分隔件6而對向配置，於負極不鏽鋼製蓋3上設置不鏽鋼製板彈簧5，將包含負極4、分隔件6及正極1之積層體收納於硬幣型電池內。向該積層體中注入本發明之電解液後，配置襯墊7，然後覆蓋正極不鏽鋼製蓋2，將硬幣型電池殼體壓緊而製成。

將由該被覆有鋁氧化物之 LiCoO_2 正極與金屬鋰所製作之硬幣型電池型鋰二次電池(半電池)於25℃之恆溫條件下，以0.1 CmA之充電電流將上限電壓充電至4.2 V，繼而，以0.1 CmA之放電電流放電直至成為3.0 V。將該操作重複進行3次後，於50℃之恆溫條件下，以1 CmA之充電電流進行定電流-低電壓充電直至4.5 V，以1 CmA之放電電流進行定電流放電直至終止電壓3.0 V。將此時之放電電容設為初始放電電容，測定將該操作重複進行100次時之放電電容，將100個循環後之放電電容/初始放電電容比設為循環維持率而進行比較。其結果為，100個循環後之放電電容維持

率為96%。

(比較例4)

不進行 LiCoO_2 之被覆處理，除此以外，利用與實施例9相同之方法製作正極片及硬幣型電池型鋰二次電池，進行充放電試驗。其結果為，100個循環後之放電電容維持率為14%。

(實施例9)

於 LiCoO_2 (Aldrich製造)10 g中混合NMP 4.6 g，於氮氣環境下混合利用與合成例1相同之方法所合成之溶液A(鋁濃度6.2 wt%)0.42 g。於該混合之溶液中安裝回流裝置，於氮氣氣流下加熱至 50°C ，並繼續攪拌6小時。將該溶液冷卻後，將乙炔黑(AB)、PVdF以 LiCoO_2 ：AB：PVdF=94：3：3之重量比進行調配，使用NMP進行漿料化，將所獲得者以一定之膜厚塗佈於鋁集電體，進行乾燥而獲得正極片。使用所獲得之正極片，利用與製作例1相同之方法製作硬幣型電池型鋰二次電池。

將由所製作之被覆有鋁氧化物物品之 LiCoO_2 正極與金屬鋰所製作之硬幣型電池型鋰二次電池(半電池)於 25°C 之恆溫條件下，以0.1 CmA之充電電流將上限電壓充電至4.2 V，繼而以0.1 CmA之放電電流放電直至成為3.0 V。將該操作進行3次後，於 25°C 之恆溫條件下，以1 CmA之充電電流進行定電流-低電壓充電直至4.5 V，以1 CmA之放電電流進行定電流放電直至終止電壓3.0 V。將此時之放電電容設為初始放電電容，測定將該操作重複進行100次時之放電電容，將100個循環後之放電電容/初始放電電容比設為循環維持率而進行比較。其結果為，100個循環後之放電電容維持率為27%。

[產業上之可利用性]

本發明係於用作電極用覆膜、硬化膜、氣體遮蔽膜等之鋁氧化物物品相關之領域中有用。

【符號說明】

- 1 正極
- 2 正極不鏽鋼製蓋
- 3 負極不鏽鋼製蓋
- 4 負極
- 5 不鏽鋼製板彈簧
- 6 含有無機填料之聚烯烴多孔質分隔件
- 7 襯墊



201840480

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

鋁氧化物物品

【中文】

本發明係關於一種鋁氧化物物品，其係至少由鋁原子與氧原子構成者，且利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分，具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部分相當於海島結構之海部)，並且複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。根據本發明，提供一種用以提高鋰離子二次電池之電池性能及硬化膜之耐擦傷性、硬度、進而氣體遮蔽膜之氣體遮蔽性的鋁氧化物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種鋁氧化物物品，其係至少由鋁原子與氧原子構成者，且
利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含可確認
晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分，
具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島
結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶部
分相當於海島結構之海部)，並且
複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。

【第2項】

如請求項1之鋁氧化物物品，其中上述島部係於中心部無法確認晶格
影像之結構，周邊部為上述結晶化部分。

【第3項】

如請求項1或2之鋁氧化物物品，其中複數個上述島部均勻地散佈於
海中之海島結構係於上述剖面之圖像中之至少100 nm×100 nm之區域被觀
察到。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之鋁氧化物物品，其中上述物品係設置於基
材上之薄膜、獨立膜、或獨立塊。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之鋁氧化物物品，其中將鋁氧化物物品之剖
面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像自物品表面於深度方向上均等地分割為3
份，且將存在於最表面區域之島部之粒徑之平均值設為A、將存在於中間

區域之島部之粒徑之平均值設為B、將存在於最深區域之島部之粒徑之平均值設C、將存在於物品整個剖面之島部之粒徑之平均值設為X時，滿足 $0.9 < A/X$ 、 B/X 、 $C/X < 1.1$ 之關係。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之鋁氧化物物品，其中將鋁氧化物物品之剖面之穿透式電子顯微鏡觀察圖像自物品表面於深度方向上均等地分割為3份，且將最表面區域之島部之數設為a、將中間區域之島部之數設為b、將最深層之島部之數設為c、將整體之島數設為Y時，滿足 $0.27 < a/Y$ 、 b/Y 、 $c/Y < 0.40$ 之關係。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之鋁氧化物物品，其中鉛筆硬度為F，或較F更硬。

【第8項】

一種鋁氧化物物品之製造方法，其包括：由含有烷基鋁之部分水解物之溶液製備含有烷基鋁之部分水解物之乾燥物之步驟；及

將上述乾燥物於70℃以上之溫度下進行加熱，獲得至少由鋁原子與氧原子構成之鋁氧化物物品之步驟；

其中，上述加熱係實施至獲得具有滿足下述(1)～(3)之結構之鋁氧化物物品：

(1)利用穿透式電子顯微鏡觀察之上述鋁氧化物物品之剖面包含：可確認晶格影像之結晶化部分與無法確認晶格影像之非晶部分；

(2)具有包含含有上述結晶化部分之孤立部分與連續之非晶部分的海島結構(其中，上述孤立之部分相當於海島結構之島部，上述連續之非晶

部分相當於海島結構之海部)；及

(3)複數個上述島部均勻地散佈於上述海部。

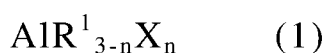
【第9項】

如請求項8之製造方法，其中上述加熱之條件係於溫度100℃下之焙燒時間為10分鐘以上，於400℃下之焙燒時間為2分鐘以上。

【第10項】

如請求項8或9之製造方法，其中上述烷基鋁係下述通式(1)所表示之化合物：

[化1]



(式中， R^1 分別獨立地表示碳數1～8之直鏈或分支之烷基、烷氧基、醯氧基， X 表示氫或鹵素原子； n 為0～2之整數)。

【第11項】

如請求項8至10中任一項之製造方法，其中烷基鋁之部分水解物係使用相對於通式(1)之烷基鋁之莫耳比為1.3以下之水而獲得。

【第12項】

如請求項8至11中任一項之製造方法，其中於基材上製備上述乾燥物。

【第13項】

如請求項8至12中任一項之製造方法，其中自上述鋁氧化物物品之表面至最深部之厚度為5 nm～5 μm之範圍。

