



(21)申請案號：112127383

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*H01G9/042 (2006.01)**H01G9/048 (2006.01)**H01G9/055 (2006.01)**H01G9/145 (2006.01)**H01G9/15 (2006.01)*

(30)優先權：2022/07/21

日本

2022-116595

2023/07/14

日本

2023-116068

(71)申請人：日商日本蓄電器工業股份有限公司(日本) JAPAN CAPACITOR INDUSTRIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：下山奈美 SHIMOYAMA, NAMI (JP)；吉岡功二 YOSHIOKA, KOJI (JP)；白鳥翼 SHIRATORI, TSUBASA (JP)；大塚雅也 OTSUKA, MASAYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：36 共 92 頁

(54)名稱

電極材料、電解電容器用陰極箔及電解電容器

(57)摘要

本發明之課題在於實現一種可使用在電解電容器用陰極箔等之電極材料等，其係具備下列所有優點：與固態電解質之密著性佳，且界面的接觸電阻為低電阻；具有用以保持固態電解質及電解液之層(幾何性結構、表面修飾)；對於固態電解質、電解液及水分之耐劣化性優異；不具有電容成分或是電容成分低，發揮作為低電阻的導體的功能(未顯現合成電容或合成電容低)；可實現薄層化；低成本；不易引起捲取偏離。本發明係提供一種電極材料，係於平滑基材上具有氧化物層，且於前述氧化物層上更具有無機導電層，其中無機導電層具有：含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，第 1 導電層於其表層側具有凹凸部分，第 2 導電層位於無機導電層的最外層。

An objective of this invention is to develop an electrode material and the like that can be used in cathode foil for electrolytic capacitor and the like, which has all the advantages of: good adhesion with solid electrolyte and low contact resistance at interface, having a layer (geometric structure/surface modification) for holding solid electrolyte and electrolytic solution, excellent deterioration resistance against solid electrolyte, electrolytic solution and moisture, behaving like a low resistance conductor with no capacitive component or a low capacitive component (not exhibiting synthetic capacity or having low synthetic capacity), realization of thinness, low cost and being difficult to cause rolling misalignment. This invention provides an electrode material including an oxide layer on a smooth base material, and further including an inorganic conductive layer on the oxide layer, wherein the inorganic conductive layer has a first conductive layer containing a metal and/or a metal compound, and a second conductive layer containing carbon. The first conductive layer has an uneven portion on its surface side, and the second conductive layer is located at the outermost layer of the inorganic conductive layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

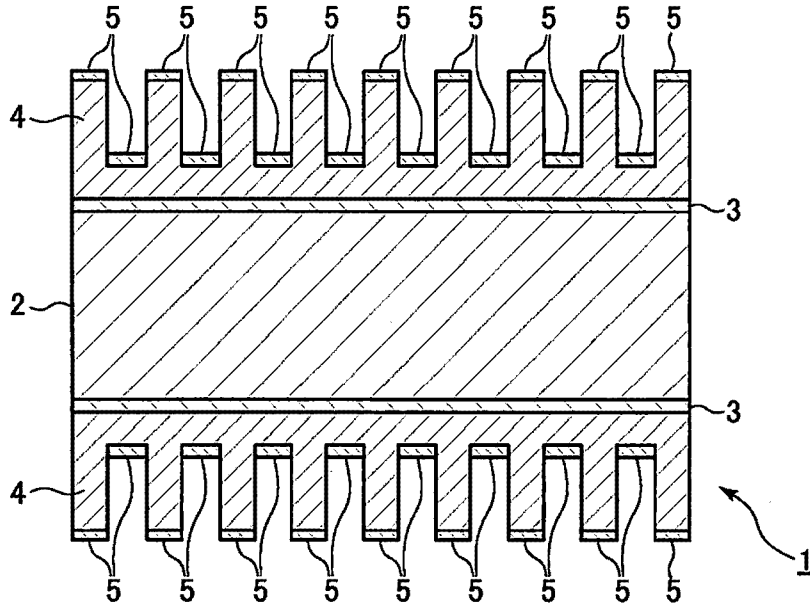
1:陰極箔(電極材料)

2:基材

3:氧化物層

4:第 1 導電層

5:第 2 導電層



【圖1】

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極材料、電解電容器用陰極箔及電解電容器

【英文發明名稱】 ELECTRODE MATERIAL, CATHODE FOIL FOR  
ELECTROLYSIS CONDENSER AND  
ELECTROLYTIC CAPACITOR

### 【中文】

本發明之課題在於實現一種可使用在電解電容器用陰極箔等之電極材料等，其係具備下列所有優點：與固態電解質之密著性佳，且界面的接觸電阻為低電阻；具有用以保持固態電解質及電解液之層(幾何性結構、表面修飾)；對於固態電解質、電解液及水分之耐劣化性優異；不具有電容成分或是電容成分低，發揮作為低電阻的導體的功能(未顯現合成電容或合成電容低)；可實現薄層化；低成本；不易引起捲取偏離。本發明係提供一種電極材料，係於平滑基材上具有氧化物層，且於前述氧化物層上更具有無機導電層，其中無機導電層具有：含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，第 1 導電層於其表層側具有凹凸部分，第 2 導電層位於無機導電層的最外層。

### 【英文】

An objective of this invention is to develop an electrode material and the like that can be used in cathode foil for electrolytic capacitor and the like, which has all the advantages of: good adhesion with solid electrolyte

and low contact resistance at interface, having a layer (geometric structure/surface modification) for holding solid electrolyte and electrolytic solution, excellent deterioration resistance against solid electrolyte, electrolytic solution and moisture, behaving like a low resistance conductor with no capacitive component or a low capacitive component (not exhibiting synthetic capacity or having low synthetic capacity), realization of thinness, low cost and being difficult to cause rolling misalignment. This invention provides an electrode material including an oxide layer on a smooth base material, and further including an inorganic conductive layer on the oxide layer, wherein the inorganic conductive layer has a first conductive layer containing a metal and/or a metal compound, and a second conductive layer containing carbon. The first conductive layer has an uneven portion on its surface side, and the second conductive layer is located at the outermost layer of the inorganic conductive layer.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:陰極箔(電極材料)

2:基材

3:氧化物層

4:第 1 導電層

5:第 2 導電層

【特徵化學式】 無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極材料、電解電容器用陰極箔及電解電容器

【英文發明名稱】 ELECTRODE MATERIAL, CATHODE FOIL FOR  
ELECTROLYSIS CONDENSER AND  
ELECTROLYTIC CAPACITOR

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於電極材料，尤其關於可使用在固態電解電容器、混合電容器(hybrid capacitor)等電解電容器之電解電容器用陰極箔及電解電容器。

### 【先前技術】

【0002】 對於混合電容器的陰極所要求之功能及特性可列舉：

- (i) 與固態電解質之密著性佳，且界面的接觸電阻為低電阻；
- (ii) 具有用以保持固態電解質、電解液之層(幾何性結構、表面修飾)；
- (iii) 具有承受由固態電解質、化學聚合藥液、電解液、水分所帶來之劣化的耐性；
- (iv) 不具有電容成分或是電容成分低，發揮作為低電阻的導體的功能；
- (v) 可實現薄層化；
- (vi) 低成本；等等，

將上述(ii)、(iii)中與電解液之相配性排除掉的話，此等在固態電解電容器用的陰極中亦可說是極為重要的功能及特性。

【0003】有關於此，例如在平滑箔上賦予平滑的鈦層且在其上方更賦予平滑的碳層之箔，其與(i)之尤其是以水溶液作為分散介質之固態電解質的分散體之密著性不足，並且(ii)之電解液的保持性亦差，尤其對於由導電性高分子所構成之固態電解質而言，難以維持健全的摻雜狀態，而在形成為元件時變得有高電阻。此外，由於化成蝕刻陰極箔的箔厚度較厚，故難以達成小型化，在與陽極組合來形成為電容器時，變得會產生合成電容而使陽極的電容提取率降低。此外，在 100kHz 等高頻側，ESR(Equivalent Series Resistance：等效串聯電阻)雖低，但在 120Hz 等低頻側，ESR 顯著增高而有低 ESR 的頻率範圍窄等問題點。與固態電解質之接觸電阻大而未被覆固態電解質之部分，由於存在有電解液相依性，故對於其低溫特性亦令人感到不安。再者，於元件形成後的熟化化成步驟中，陰極箔可能會局部性地化成，而有電容降低或電阻增大之疑慮。例如，賦予至鋁基材之化成覆膜層對於電解液具有一定的保護功能。然而，對於由導電性高分子所構成之固態電解質，乃難以完全地抑制與用以維持化學聚合藥液或固態電解質的摻雜狀態之酸性電解液之間的化學反應，或是些微地存在之水分等與基材之間的化學反應，另一方面，於自然氧化覆膜或化成覆膜於該狀態下直接與固態電解質接觸之情形時，由於在接觸界面會產生空乏層，因而有接觸電阻增高之問題。

【0004】於化成蝕刻箔上賦予中間層(鈦層)然後是賦予碳層後之箔中，其厚度較薄且可藉由蝕刻層來保持導電性聚合物或電解液，惟賦予至蝕刻層上之鈦層或碳層乃難以完全地塗覆至蝕刻層內部，為了保護其免受電解液或固態電解質、化學聚合的藥液之影響，需具有氧化鋁層(需具有例

如數 V 左右的化成覆膜)。此化成覆膜層亦與前述同樣地具有保護其免受電解液的影響之功能，但直接使用時仍是會發揮作為絕緣物的功能，極可能導致成為高電阻之原因。另外，未中介存在有電解液且電解質僅由固態電解質所構成之固態電解電容器亦可說是同樣符合到此等問題點中的大多數者。

【0005】 以往已開發出各種於固態電解電容器、混合電容器等電解電容器中所使用之陰極箔。於專利文獻 1、3 中，係記載一種於藉由蝕刻而形成粗面化(擴面率 1.5 至 500 倍)之陰極箔的表面上形成有無機系導電層之電解電容器。然而，於此等陰極箔中存在有下列等問題：

- 於使用藉由蝕刻將平滑基材進行擴面後之蝕刻基材之情形時，由於無機系導電層的物质難以深入至蝕刻層內部而難以完全地以無機系導電層的物质來被覆蝕刻層內部，所以屬於基材的成分之鋁會有暴露出之部分。

- 於所暴露之鋁的表面上存在有氧化鋁的覆膜，由於氧化鋁為絕緣物，故成為高電阻。

- 暴露之鋁的耐藥性弱，相對於聚合物或電解液存在有耐久性之問題。

- 由於是藉由蝕刻來溶解基材，所以在處理強度或薄箔化、殘留氯、廢液處理、製造成本之層面上，亦存在較大課題。

【0006】 此外，於專利文獻 4 中係記載一種鋁電解電容器用陰極箔，其特徵在於，係於鋁箔的表面上形成由金屬及其氮化物、碳化物、碳氮化物、氧化物中的至少一種所構成之第一層，以及於第一層上形成由金屬及其氮化物、碳化物、碳氮化物、氧化物中的至少一種所構成之第二層，並且第一層具有較第二層更緻密之結構。然而，專利文獻 4 所記載之發明主

要是著眼於改善耐水合性而使用僅將含有水之電解液構成為電解質之電容器用的陰極，對於可使用在混合電容器、固態電解電容器等電解電容器之陰極的低電阻化、耐久性的提升而言，仍有改善的空間。

【0007】於專利文獻 2 中，係記載一種使用平滑基材並於其上形成有碳層之混合電容器用陰極箔。此外，於專利文獻 5 中，係記載一種使用平滑基材並於金屬層上存在有碳之固態電解電容器用陰極箔。然而，由於在此等陰極箔的表層側不具有凹凸部分，故咸認在 ESR 或耐久性仍有進一步改良的空間。此外，由於在陰極箔的表層側不具有凹凸部分，所以與分隔紙(隔離紙)之摩擦力弱，於電解電容器的元件捲取步驟中之捲芯固定具的拔出時，容易產生陰極箔往捲芯固定具的拔出方向飛散之捲取偏離缺失。

【0008】於專利文獻 9 中係記載一種電解電容器，其係應用：配置並燒結鍵結於基板的表面上之包含具有約 20 至約 500 微米的中位徑之複數個金屬粒子之陰極，惟其微米單位的尺寸為過大，無法得到保持固態電解質與電解液所需之幾何性結構，而有改善的空間。其他已列舉專利文獻 6 至 8、10 至 24 作為先前技術，然而於任一項中皆可考量其功能及性能仍有改良的空間。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1] 國際公開第 2016/174806 號

[專利文獻 2] 國際公開第 2016/174807 號

[專利文獻 3] 國際公開第 2016/189779 號

- [專利文獻 4] 日本特開 2014-022707 號公報
- [專利文獻 5] 日本特開 2012-174865 號公報
- [專利文獻 6] 日本特開 2023-002273 號公報
- [專利文獻 7] 國際公開第 2017/090241 號
- [專利文獻 8] 日本特開 2019-179884 號公報
- [專利文獻 9] 日本特開 2007-243203 號公報
- [專利文獻 10] 日本特開 2015-073015 號公報
- [專利文獻 11] 日本特開 2019-179884 號公報
- [專利文獻 12] 美國專利第 10896783 號說明書
- [專利文獻 13] 國際公開第 2021/107063 號
- [專利文獻 14] 國際公開第 2012/115050 號
- [專利文獻 15] 日本特開 2004-281223 號公報
- [專利文獻 16] 日本特開 2012-195527 號公報
- [專利文獻 17] 日本特開 2011-192924 號公報
- [專利文獻 18] 日本特開 2021-145135 號公報
- [專利文獻 19] 美國專利申請公開第 2009/0161299 號說明書
- [專利文獻 20] 歐洲專利申請公開第 3817020 號說明書
- [專利文獻 21] 美國專利申請公開第 2014/0036416 號說明書
- [專利文獻 22] 美國專利申請公開第 2021/0383981 號說明書
- [專利文獻 23] 日本特開 2005-294500 號公報
- [專利文獻 24] 國際公開第 2010/029598 號
- [專利文獻 25] 日本特開 2006-190878 號公報

[專利文獻 26] 日本特開 2022-057601 號公報

[專利文獻 27] 日本特開 2022-057985 號公報

### 【發明內容】

#### [發明所欲解決之課題]

【0010】 鑑於上述內容，本發明之課題在於實現一種可使用在電解電容器用陰極箔等之電極材料、或是具備使用該電極材料之陰極箔的電解電容器，該電解電容器用陰極箔係具備下列(1)至(7)中至少一項優點：

- (1) 與固態電解質之密著性佳，且界面的接觸電阻為低電阻；
- (2) 具有用以保持固態電解質、電解液之層(幾何性結構、表面修飾)；
- (3) 相對於固態電解質、化學聚合藥液、電解液、水分之耐劣化性優異；
- (4) 不具有電容成分或是電容成分低，發揮作為低電阻的導體的功能；
- (5) 可實現薄層化；
- (6) 低成本；
- (7) 不易引起捲取偏離。

#### [用以解決課題之技術手段]

【0011】 為了解決上述課題，本發明係提供一種電極材料，係於平滑基材上具有氧化物層，且於氧化物層上更具有無機導電層，無機導電層具有：含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，第 1 導電層於其表層側具有凹凸部分，第 2 導電層位於無機導電層的最外層。在此所謂「平滑基材」，例子之一係有未進行蝕刻等粗面化處理之基材，惟基材表面不須完全地平滑。平滑基材亦包括：例如在軋延加工等箔底層

製程中，於表面上存在有由僅些微地產生之不可避的軋延條紋或傷痕等所造成之微小粗糙或起伏者(基材表面當然亦可完全地平滑)。此外，所謂「氧化物層」，可為如自然氧化覆膜般未進行特別的處理所形成之氧化物層，亦可為藉由化成處理等處理而有意地形成之氧化物層。氧化物層可將平滑基材完全地被覆或是部分地被覆，例如亦可藉由在第 1 導電層中使緻密層的材料貫穿氧化物層的部分(藉由後述電弧離子鍍(AIP: Arc Ion Plating)法等來形成緻密層)，而使平滑基材與第 1 導電層直接接觸。再者，於第 2 導電層形成於第 1 導電層的凹凸部分上之情形時，起因於該凹凸部分的形狀，第 2 導電層有時會分成複數個部分(參照關於後述實施型態之圖 1 等)，惟於上述記載及之後的記載中所謂「層」，亦可為如此地分成複數個部分所形成之「層」(不限於第 2 導電層，對於任意層皆同)。

**【0012】** 平滑基材與第 1 導電層可由互為不同的物質所構成。

**【0013】** 第 2 導電層可為實質上由碳所構成之層。

**【0014】** 另外，上述記載中，所謂「實質上由碳所構成」或是「由碳所構成」，並不必然意指構成該第 2 導電層之物質完全不含碳以外的成分。因應於層內之成分純度的控制、關於雜質的混入之製造技術上的限制，或是於個別製品中相對於上述電極材料所容許之誤差的容忍程度等，實際的成分構成會有各種變化(於電極材料的功能維持在可容許之程度的範圍內，於第 2 導電層中亦可含有碳以外的成分)。此點關於「實質上由~所構成」、「由~所構成」、「實質上僅含有~」、「僅含有~」等記載亦相同。

**【0015】** 無機導電層可更具有緻密地存在有金屬及/或金屬化合物之緻密層，緻密層亦可形成於氧化物層與第 1 導電層之間。在此所謂「緻密

地存在」，意指(金屬及/或金屬化合物)與上述「凹凸部分」相比更緻密地存在。

【0016】於無機導電層中，第 1 導電層及第 2 導電層兩者或是至少第 1 導電層可為由粒子沉積層所構成之層，第 1 導電層可為含有鈦、鋁、該等之氮化物、氧化物、氮氧化物、碳化物、碳氮化物中的至少一種之層。可使用在第 1 導電層之物質並不限定於此等，惟在使用鋁基材作為基材之情形時，從能量效率或與鋁基材之密著性之觀點來看，特佳係使用以鈦(Ti)、鋁(Al)為首之金屬(只要在不損及與基材之密著性或第 1 導電層中的導電性，亦可為合金等含有複數種成分者)。

【0017】氧化物層亦可為含有磷之氧化物層。

【0018】平滑基材可為含有鋁或鋁合金之基材。可使用作為基材之材料亦不限於鋁，亦可使用屬於閥作用金屬(valve metal)之鉭(Ta)、鈦(Ti)、鈮(Nb)、鈦(Hf)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鎢(W)等其他任意的材料，或是在鋁中添加有該等任意的材料之鋁合金等。

【0019】藉由在掃描範圍 $\pm 0.3\text{V vs Pt}$ 、掃描速度  $500\text{mV/sec}$ 、電解液  $30^\circ\text{C}$ 、參考電極 Pt、相對電極不鏽鋼、且以前述電極材料作為工作電極之條件下的循環伏安法(Cyclic Voltammetry)所得到之循環伏安圖(Cyclic Voltammogram)之電流值的最大值，為在前述條件中以前述平滑基材作為工作電極時之循環伏安圖之電流值的最大值之 6.5 倍以上。

【0020】於第 1 導電層與第 2 導電層之間，可形成有構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在的混合層，混合層的成分可構成為：隨著從第 1 導電層朝向第 2 導電層，而從實質上僅含有構成第 1 導電

層之物質的成分往實質上僅含有構成第 2 導電層之物質的成分產生變化。與先前所說明者相同，所謂「實質上僅含有構成第 1 導電層之物質」、「僅含有構成第 1 導電層之物質」，並不見得意指完全不含「構成第 1 導電層之物質」以外的成分，所謂「實質上僅含有構成第 2 導電層之物質」、「僅含有構成第 2 導電層之物質」，並不見得意指完全不含「構成第 2 導電層之物質」以外的成分(於電極材料的功能維持在可容許之程度的範圍內，亦可含有其他成分)。

【0021】此外，上述記載中，所謂「隨著從第 1 導電層朝向第 2 導電層，而從實質上僅含有構成第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成第 2 導電層之物質的成分產生變化」，並不見得意指混合層內中之構成第 2 導電層之物質的含有率隨著從第 1 導電層朝向第 2 導電層之方向而單調地增加。因應於由製造技術上的限制所產生之各成分濃度的變動等，混合層內的各位置中之實際的成分會有各種變化。然而，較佳係以隨著從第 1 導電層朝向第 2 導電層而使構成第 2 導電層之物質的含有率連續地上升之方式來形成混合層。

【0022】於第 1 導電層與第 2 導電層之間，可形成有構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在的混合層，混合層的成分可構成為：隨著從第 1 導電層朝向第 2 導電層，而從實質上僅含有構成第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成第 2 導電層之物質的成分產生變化；於藉由 XPS(X 射線光電子光譜分析法)從第 2 導電層的表層往深度方向分析各 C 鍵結狀態的存在量之情形時，相對於由 C1s 光譜所顯現之前述各 C

鍵結狀態之存在量的合計，構成第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在量之比率可為 5%以上。

【0023】關於在藉由拉曼光譜分析法所形成之拉曼光譜中進行峰值分離所得到之 G 帶(G band)峰值的半值寬，第 2 導電層所含有之碳的半值寬相對於石墨結晶的半值寬可為 3.8 倍以上。

【0024】構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質可互為不同。

【0025】使用氬(Kr)作為吸附氣體之 BET 比表面積可為平滑基材之 BET 比表面積的 1.5 倍以上。

【0026】無機導電層的表層側之凹凸部分之凸部的平均直徑可為 210nm 以下。

【0027】碳可為類石墨碳。

【0028】碳使用何種材料者並無特別限制，於碳材料中，就降低電解電容器的 ESR 而言，特佳為導電性優異之類石墨碳。此外，就製造成本之層面而言亦佳。在此所謂類石墨碳，意指於具有金剛石鍵結(碳彼此的  $sp^3$  混成軌域鍵結)與石墨鍵結(碳彼此的  $sp^2$  混成軌域鍵結)兩者之鍵結混合存在之非晶質結構的碳中，石墨鍵結的比率超過 50%者(石墨鍵結數多於金剛石鍵結數)。惟在非晶質結構之外，亦包含具有由部分地由石墨結構所構成之結晶結構(亦即由  $sp^2$  混成軌域鍵結所構成之六方晶系結晶結構)所組成的相。碳內中之  $sp^3$  鍵結與  $sp^2$  鍵結的狀態之比率可藉由拉曼光譜分析法或 XPS(X 射線光電子光譜分析法(別名為 ESCA))等來進行解析。

【0029】於本發明的一實施型態之電極材料中，表層側表面對分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數，可分別高於：於平滑基材上具有由碳所構成之作為表層側的最外層之導電層、且於前述表層側不具有凹凸部分之電極材料的前述表層側表面對分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數。

【0030】此外，本發明係提供一種陰極箔，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質之電解電容器用陰極箔，其係使用上述本發明之電極材料。

【0031】此外，本發明係提供一種電解電容器，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質，其係具有上述本發明之陰極箔。於一例中，係提供一種固態電解電容器。

【0032】上述電解電容器可為於陽極箔與陰極箔之間更中介存在有電解液之電解電容器。於一例中，係提供一種混合電容器。

#### [發明之效果]

【0033】藉由本發明，係實現一種可使用在電解電容器用陰極箔等之電極材料、或是具備使用該電極材料之陰極箔的電解電容器，該電解電容器用陰極箔係具備發明所欲解決之課題中所列舉之上述(1)至(7)中至少一項優點。具體而言，例如有下列所說明者。

·並非使用蝕刻基材，而是使用平滑箔，因此不須擔心殘留氯，此外，不會有因為無機導電層的物质難以深入至蝕刻層內部而產生鋁暴露出之部分的情況。因此，可讓對於固態電解質、化學聚合藥液、電解液及水分之耐劣化性(耐藥性、耐久性)變得優異((3))，可保持強度並實現薄層化((5))，

再者，由於可移除蝕刻步驟，所以亦可減少包括廢液設備的問題，並可削減成本((6))。

· 於一例中，係於平滑箔上藉由蒸鍍將具有凹凸部分之無機導電層賦予至表層側，藉此可具有適合於保持固態電解質與電解液之幾何性結構之層((2))。

· 藉由賦予至表層側之幾何性凹凸結構，以提升與固態電解質之密著性((1))。

· 藉由賦予至表層側之幾何性凹凸結構，與分隔紙之靜及動摩擦力(各摩擦係數)增高，因而抑制於電解電容器的元件捲取步驟中之捲芯固定具的拔出時所容易產生之捲取偏離缺失((7))。

· 藉由在無機導電層的最外層設置含有碳之層，可形成為低電阻且不具有電容成分之陰極箔(藉由在氧化鋁層上形成含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，來抑制因與固態電解質，例如鋁的氧化覆膜之接觸所導致之空乏層的生成，而大幅地降低與固態電解質之接觸電阻)((1)及(4))。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0034】

圖 1 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。

圖 2 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 1)。

圖 3 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 2)。

圖 4 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 3)。

圖 5 為顯示於本發明的一實施型態中，使用與圖 1 不同之僅於基材的單側積層各層之電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。

圖 6 為顯示於本發明的一實施型態中，使用與圖 2 不同之僅於基材的單側積層各層之電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。

圖 7 為顯示於本發明的一實施型態中，使用與圖 3 不同之僅於基材的單側積層各層之電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。

圖 8 為顯示於本發明的一實施型態中，使用與圖 4 不同之僅於基材的單側積層各層之電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。

圖 9 為顯示本發明的一實施型態之捲繞型固態電解電容器、捲繞型混合電容器的結構之分解圖。

圖 10 為本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔(後述實施例 2)之 TEM(Transmission Electron Microscopy：穿透型電子顯微鏡法)照片(剖面影像)。

圖 11 為本發明的其他實施型態之使用了電極材料之陰極箔(後述實施例 4)之 TEM 照片(剖面影像)。

圖 12 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy：掃描型穿透電子顯微鏡法)照片(剖面影像)。

圖 13 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之 STEM 照片(剖面影像)。

圖 14 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之 TEM 照片(亮視野影像、剖面影像)。

圖 15 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之 TEM 照片(亮視野影像、剖面影像)。

圖 16 為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 ToF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry：飛行時間型二次離子質譜分析法)所測得之分析結果的圖表(顯示化學鍵結狀態的剖面分布)。

圖 17 為顯示與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 ToF-SIMS 所測得之分析結果的圖表(顯示化學鍵結狀態的剖面分布)。

圖 18 為顯示與圖 10、圖 11 相同之陰極箔(實施例 2、4)之藉由雷射顯微拉曼光譜分析法所測得之拉曼散射光譜的圖表(全波數區域)。

圖 19 為顯示與圖 10、圖 11 相同之陰極箔(實施例 2、4)之藉由雷射顯微拉曼光譜分析法所測得之拉曼散射光譜的圖表(C-C 鍵區域)。

圖 20 為顯示分別對混合電容器的實施例 1 至 11 以及混合電容器的比較例 1 至 3 進行 ESR 測定後之結果之表。

圖 21 為顯示分別對固態電解電容器的實施例 1 至 11 以及固態電解電容器的比較例 1 至 3 進行 ESR 測定後之結果之表。

圖 22 為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 TEM-EDS (Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：穿透型電子顯微鏡法-能量分散型 X 射線分析)所測得之元素的剖面分布。

圖 23 為顯示與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 TEM-EDS 所測得之元素的剖面分布。

圖 24 為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy: 掃描型穿透電子顯微鏡法-電子能量損耗光譜分析法)所測得之元素的剖面分布(較圖 25 更位於碳導電層側)。

圖 25 為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 24 更位於基材側)。

圖 26 為顯示與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 27 更位於碳導電層側)。

圖 27 為顯示與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 26 更位於基材側)。

圖 28 為顯示分別對實施例 1、2、4 及 5 的陰極箔以及比較例 1 的陰極箔進行膠帶接著試驗後之結果之表。

圖 29 為顯示分別對與圖 10、圖 11 相同之陰極箔(實施例 2、4)、以及比較例 1 的陰極箔進行接觸角測定後之結果，以及由此所算出之表面自由能的內涵(氫鍵性成分及分散力成分)之表。

圖 30 a)為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之 SEM(Scanning Electron Microscopy: 掃描型電子顯微鏡法)照片(表面影像); b)為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之 SEM 照片(表面影像); c)為實施例 5 之陰極箔之 SEM 照片(表面影像); d)為實施例 6 之陰極箔之 SEM 照片(表面影像)。

圖 31 為顯示實施例 1 至 6 及 8 的平均直徑(菲烈直徑(Feret's Diameter))之表。

圖 32 a)為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 XPS(X 射線光電子光譜分析法)所測得之深度方向上之各元素的存在量之圖表；b)為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 XPS 所測得之深度方向上之各 C 鍵結狀態的合計以及 TiC 鍵的存在量之圖表。

圖 33 為顯示與圖 10、圖 11 相同之陰極箔(實施例 2、4)之藉由 XPS 所測得之起因於 C 鍵結狀態的窄範圍掃描光譜。

圖 34 為顯示實施例 2、4 及 5 的陰極箔以及比較例 1 的陰極箔之靜摩擦係數及平均動摩擦係數之表。

圖 35 為顯示與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之從藉由拉曼光譜分析法所測得之光譜中將 G 帶峰值進行分離後之圖。

圖 36 為顯示關於實施例 1 至 8 的陰極箔，藉由 Kr 吸附法所測得之 BET 比表面積相對於平滑基材的 BET 比表面積之倍率之表。

### 【實施方式】

【0035】 以下係說明使用了電極材料之電解電容器用陰極箔以及使用了陰極箔之電解電容器來作為本發明的一實施型態。惟如所說明般，下列說明中作為基材所使用之鋁箔、用以形成第 1 導電層之鈦(Ti)或鋁(Al)，亦可藉由其他材料來替代。例如用以形成第 1 導電層之材料可列舉：含有鉭(Ta)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鋁(Al)、鈮(Nb)、釩(V)、鎢(W)、鈪(Hf)、銅(Cu)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、此等金屬的氮化物、此等金屬的氧化物、此等金屬的氮氧

化物、此等金屬的碳化物、此等金屬的碳氮化物中任一種之材料(第 1 導電層可含有此等以外的任意材料；其他層亦相同)。碳亦不限於類石墨碳，可為任意的碳材料。此外，本發明之電極材料的用途亦不限於固態電解電容器或是混合電容器用的陰極箔，可將該電極材料使用在其他二次電池、電雙層電容器、鋰離子電容器等任意之蓄電元件的電極(陰極、陽極、正極、負極等任意的電極)之用。本發明之電解電容器並不限於後述的捲繞型電解電容器，可為例如積層型、晶片型等任意型式。後述圖 1 等所示之第 1 導電層的凹凸部不須形成於第 1 導電層之表層側的全面上，於第 1 導電層的表層側可僅部分地設置有凹凸部(當然亦可於第 1 導電層之表層側的全面上形成有凹凸部)。於後述圖 1 等中所提及之「平滑」基材，其表面的全面亦不須為平滑，例如在軋延加工等箔底層製程中，於表面上存在有由僅些微地產生之不可避的軋延條紋或傷痕等所造成之微小粗糙或起伏者，亦包含於「平滑基材」中(當然於平滑基材中，基材表面亦可完全地平滑)。關於後述圖 1 等所說明之「第 2 導電層」可為(實質上)僅由碳所構成之層，亦可為含有碳以外的其他成分，例如鉭(Ta)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鋁(Al)、鈮(Nb)、釩(V)、鎢(W)、鈪(Hf)、銅(Cu)、銩(Zr)、鋅(Zn)、以及此等金屬的氮化物、此等金屬的氧化物、此等金屬的氮氧化物、此等金屬的碳化物、此等金屬的碳氮化物中任一種之層。第 2 導電層中之碳的含有率可為任意的含有率。此外，本發明之電極材料、電解電容器用陰極箔或電解電容器不須完全具備下列實施型態中所說明之所有的層或構成要素、結構，電極材料及電解電容器用陰極箔至少於緻密層、混合層中，亦可不具備任意 1 層以上的層。於後述圖 1 等中，係於平滑基材的雙面上形成有第 1 導電層等，惟各種層

或是凹凸部等要素可僅設置在平滑基材的單面上，亦可設置在雙面上。此外，亦可如在平滑基材的第 1 面(表側的面)上設置氧化物層但在第 2 面(內側的面)上不設置氧化物層等，以於基材的第 1 面與第 2 面上設置不同的層結構，且凹凸部等要素的有無或配置等亦在一方的面上與本發明不同之方式，來構成電極材料或是具有使用了電極材料之陰極箔的電解電容器。關於其他層或要素、結構、特徵等，只要是本發明之電極材料、電解電容器用陰極箔或是電解電容器可發揮功能，就可適當地省略，此外，只要是本發明之電極材料或是電解電容器可發揮功能，則本發明之電極材料、電解電容器用陰極箔或是電解電容器亦可具備下列實施型態中所說明者以外的層或要素、結構、特徵。此外，於本發明之電解電容器中，可使用本發明之電極材料中的任意者作為陰極箔。所說明之各層、要素、結構、特徵等可任意地進行取捨選擇並適當地組合，進行該取捨選擇、組合後所得到之電極材料、電解電容器用陰極箔、電解電容器等，皆包含於本發明之範圍內。

【0036】另外，關於上述對於固態電解質、化學聚合藥液、電解液及水分之耐劣化性，可藉由更進行下列措施來進一步提升。

· 於平滑箔與蒸鍍層之界面的密著性不足之情形時，可在藉由緻密的無機導電層進行被覆後賦予蒸鍍層，於一例中，藉由緻密的無機導電層來被覆平滑箔，可完全地消除鋁的暴露部分而提升耐藥性及耐久性。

· 在將含有磷(P)之氧化覆膜賦予至平滑箔上後，藉由緻密的無機導電層來進行被覆，藉此可進一步提升耐藥性及耐久性(即使在未形成緻密層

時，亦可藉由化成處理等，將含有磷之氧化覆膜賦予至平滑基材上而提升耐藥性及耐久性)。

【0037】 使用了本發明之電極材料的陰極箔

圖 1 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖。陰極箔(電極材料)1 係具有：未進行藉由蝕刻處理等所進行之粗面化的基材(平滑鋁箔)2、形成於平滑鋁箔 2 上之自然氧化覆膜或是人為地形成之含有磷之氧化覆膜等氧化物層 3、形成於氧化物層 3 上且由 Ti 或 Al 所形成之具有凹凸的第 1 導電層 4、以及形成於第 1 導電層 4 上之第 2 導電層 5。

【0038】 平滑鋁箔 2 可使用市售的高純度鋁片。鋁片的厚度並無特別限定，若是使用作為捲繞型的電解電容器(固態電解電容器、混合電容器等)用陰極箔，則較佳為 10 $\mu\text{m}$  以上 50 $\mu\text{m}$  以下。

【0039】 氧化物層 3 為自然氧化覆膜、或是藉由含有磷之陽極氧化或浸漬處理等化成處理等而有意地形成之氧化覆膜等氧化物層，可藉由將平滑鋁箔 2 暴露在空氣中，或是進行由磷酸二氫銨溶液所進行之陽極氧化處理，或是於浸漬在磷酸水溶液或磷酸二氫鋁(aluminum biphosphate)水溶液後進行熱處理等而形成。

【0040】 於一例中，第 1 導電層 4 係於真空處理室內，在配置了：形成有氧化物層 3 之平滑鋁箔 2、或是於形成非必要的後述緻密層 6 時更在真空處理室內藉由電弧離子鍍法等而在氧化物層 3 上形成有緻密層 6 之平滑鋁箔 2，以及作為蒸發源之 Ti 或 Al 的金屬材料之後，將金屬材料進行蒸發，並使所蒸發之金屬材料附著於氧化物層 3 上(於形成緻密層 6 之情形

時為緻密層 6 上)而形成(蒸鍍法)。蒸鍍法除了上述真空蒸鍍法之外，可使用化學氣相沉積(CVD：Chemical Vapor Deposition)法、濺鍍法等，就幾何性結構的控制之點而言，於真空蒸鍍法中亦以電子束蒸鍍法為佳。電子束蒸鍍法係將經加速後之電子束照射在蒸鍍物質以進行加熱並氣化，然後將此沉積於基材上之方法。第 1 導電層中之凹凸的細度可藉由例如調整所附著之金屬材料的粒徑來控制。於蒸鍍中，金屬材料的粒徑可藉由調節例如導入氣體種類或真空度、基材的溫度等條件而適當地控制。另外，於形成有氧化物層 3，且於形成緻密層 6 之情形時更形成有緻密層 6 之平滑鋁箔 2 上，形成由 Ti 或 Al 等金屬的氮化物、氧化物或碳化物所構成之第 1 導電層 4 之樣態中，只需藉由在例如氮氣、氧氣，或是乙炔氣體或甲烷氣體等烴氣體的環境中進行上述方法來形成第 1 導電層 4 即可。此外，於形成由 Ti 或 Al 等金屬的氮氧化物或碳氮化物所構成之第 1 導電層 4 的樣態中，只需在例如氮氣與氧氣、或是氮氣與乙炔氣體或甲烷氣體等烴氣體的環境中形成第 1 導電層 4 即可。

【0041】第 2 導電層 5 較佳並非是使碳粒子分散於樹脂黏合劑等黏結劑後將此塗佈等來形成，而是使用例如離子鍍法等蒸鍍法來形成。此係由於在與黏結劑進行混練所形成之碳粒子的層中，碳的占有率由於實質上所混合之黏結劑的份量而降低，並且下層中之第 1 導電層的材料與碳粒子之接觸成為點接觸，亦難以形成混合層，再者，於上述塗佈法中難以提高界面的導電性，界面電阻上升且密著性亦變差，並且難以較薄且均一地被覆之故。第 2 導電層 5 較佳係以平滑且緻密的 GLC(Graphite-Like Carbon：類石墨碳)覆膜來形成。此外，藉由拉曼光譜分析法來測定碳並將 G 帶峰值

(sp<sup>2</sup> 鍵結部)進行分離所得之半值寬愈大，非晶質程度愈高，一般而言其密度、硬度、楊氏模數等會增加。因此，較佳係將第 2 導電層 5 中所使用之碳的半值寬設成為結晶石墨之半值寬的 3.8 倍以上。藉此，第 2 導電層 5 的非晶質程度提高，而成為相對於固態電解質、化學聚合藥液、電解液及水分之耐劣化性(耐藥性及耐久性)優異之膜。另外，於第 2 導電層 5 形成於第 1 導電層 4 的凹凸部分之上之情形時，由於第 2 導電層 5 的形狀與第 1 導電層 4 之凹凸部分的形狀相依，所以第 2 導電層 5 並不見得需具有凹凸(該厚度實質上為一定)，亦可為平滑且緻密之覆膜。如圖 1 至圖 8 所示，藉由使電極材料 1 中的表層側表面具有凹凸(惟表面具有凹凸者於電極材料 1 中並非必要)，可考量電極材料 1 中的表層側表面對分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數係分別高於：於平滑基材上具有由碳所構成之作為表層側的最外層之導電層、且於表層側不具有凹凸部分之電極材料的表層側表面對分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數。

【0042】第 2 導電層 5 係藉由與緻密層 6 為相同之方法來得到，當中尤其是成膜材料的離子化率及附著能量高之電弧離子鍍法等之離子鍍法，由於容易形成與第 1 導電層之相互擴散狀態且界面電阻的降低效果高，所以為較佳手段之一。具體而言，於真空處理室內，在配置了：於平滑鋁箔 2 上形成有氧化物層 3 及第 1 導電層 4(於形成緻密層 6 時更在氧化物層 3 與第 1 導電層 4 之間形成有緻密層 6)之積層體，以及作為蒸發源之碳材料(作為例子之一，在形成第 2 導電層 5 作為 GLC 覆膜之情形時，為石墨材料)之後，以蒸發源靶材作為陰極並在與陽極之間產生真空電弧放電，藉此將碳材料進行蒸發及離子化，然後將由此所產生之碳陽離子導引至積層體

而形成。電弧離子鍍法於碳化物或氮化物等高熔點化合物膜的形成中，可在靶材上局部地產生由電弧電流所帶來之高焦耳熱，且由於電漿密度高，所以可提高所蒸發之成膜物質的離子化率，故較為適合。此時為了將朝向該積層體之碳陽離子進行加速，亦可對積層體施加負的偏壓電壓。在將凹凸幾何形狀賦予至第 2 導電層 5 之情形時，亦可使用與第 1 導電層 4 的凹凸部分為相同之電子束蒸鍍法來導入碳材料(作為例子之一，在形成第 2 導電層 5 作為 GLC 覆膜之情形時，為石墨材料)。第 2 導電層 5 亦可含有碳以外的任意成分，在形成含有碳以外的成分之第 2 導電層 5 之情形時，只需除了碳材料之外並準備任意的其他材料來作為蒸發源，且不僅是碳材料，亦將該其他材料同樣地進行蒸發及離子化並導引至積層體即可。

【0043】圖 2 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 1)。與圖 1 的層結構不同，係於氧化物層 3 與第 1 導電層 4 之間形成有緻密層 6。

【0044】緻密層 6 係於真空處理室內配置了形成有氧化物層 3 之平滑鋁箔 2、以及作為蒸發源之 Ti 或 Al 的金屬材料之後，藉由電子束及電漿產生電極等將 Ti 或 Al 進行蒸發及離子化，並將由此所產生之經電弧放電所離子化後的金屬陽離子導引至平滑鋁箔 2 而形成。此時為了加速朝向該平滑鋁箔 2 之金屬陽離子，亦可對平滑鋁箔 2 施加負的偏壓電壓。因此，Ti 或 Al 離子係貫穿在平滑鋁箔 2 的表面所形成之氧化物層 3 而與平滑鋁箔 2 堅固地密著。惟亦可不須貫穿氧化物層 3 以使第 1 導電層 4 的材料與平滑鋁箔 2 密著，也可以是自然氧化覆膜、或是藉由含有磷之陽極氧化處理所形成的氧化覆膜等氧化物層 3，於第 1 導電層 4 與平滑鋁箔 2 之間不

具有孔等地存在。另外，於形成有氧化物層 3 之平滑鋁箔 2 上形成由 Ti 或 Al 等金屬的氮化物、氧化物或碳化物所構成之緻密層 6 之樣態中，只需藉由在例如氮氣、氧氣，或是乙炔氣體或甲烷氣體等烴氣體的環境中進行上述方法來形成緻密層 6 即可。此外，於形成由 Ti 或 Al 等金屬的氮氧化物或碳氮化物所構成之緻密層 6 之樣態中，只需在例如氮氣與氧氣、或是氮氣與乙炔氣體或甲烷氣體等烴氣體的環境中形成緻密層 6 即可。

【0045】此外，用以形成緻密層 6 之方法除了電弧離子鍍法等離子鍍法之外，亦可使用真空蒸鍍法、化學氣相沉積法、濺鍍法、原子層沉積法、溶膠-凝膠法、鍍覆法、塗佈法、印刷法等。於一例中，從藉由使緻密層 6 與平滑鋁箔 2 貫穿氧化物層 3 而堅固地密著以使電容器的 ESR 被抑制地較低之點、以及容易形成平滑的金屬覆膜之點來看，可使用離子鍍法。

【0046】圖 3 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 2)。與圖 1 的層結構不同，係於第 1 導電層 4 與第 2 導電層 5 之間形成有混合層 7。

【0047】於一例中，混合層 7 係以時間上未完全地分離如上述所說明般之藉由真空蒸鍍法等蒸鍍法來形成第 1 導電層 4 之步驟與藉由電弧離子鍍法來形成第 2 導電層 5 之步驟，且以生成同時地進行第 1 導電層 4 的形成步驟與第 2 導電層 5 的形成步驟之時間之方式，來進行兩步驟而形成。藉由導入此混合層 7，構成第 1 導電層 4 之物質(含有金屬或如上述般之金屬的氮化物、氧化物、氮氧化物、碳化物或碳氮化物之任意的物質)與構成第 2 導電層 5 之物質(GLC 等碳，以及於第 2 導電層 5 亦含有碳以外的材

料時之第 2 導電層 5 中所含有的任意其他物質)的密著性及化學穩定性提升，防止由金屬的化學反應所造成之變質。

【0048】另外，混合層 7 較佳係以在與第 1 導電層 4 之交界區域中實質上僅含有構成第 1 導電層 4 之物質，且在與第 2 導電層 5 之交界區域中實質上僅含有構成第 2 導電層 5 之物質之方式，並且隨著尤其從第 1 導電層 4 朝向第 2 導電層 5，構成第 2 導電層 5 之物質的含有率連續地上升之方式來構成。於一例中，該混合層 7 可藉由進行下列(i)至(iii)來形成。

(i) 於混合層 7 的成膜開始時僅進行屬於第 1 導電層 4 的形成步驟之蒸鍍法，不對石墨材料等碳材料(以及於第 2 導電層 5 亦含有碳以外的材料時為任意其他之第 2 導電層 5 的材料)進行電子束照射；

(ii) 隨著時間的經過，逐漸降低對構成第 1 導電層 4 之材料的電子束照射量，藉此降低屬於第 1 導電層 4 的形成步驟之蒸鍍法中之金屬材料的蒸發量，同時提高對石墨材料等碳材料(以及於第 2 導電層 5 亦含有碳以外的材料時為任意其他之第 2 導電層 5 的材料)的電子束照射量，藉此形成：構成第 1 導電層 4 之物質與構成第 2 導電層 5 之物質混合存在，且構成第 2 導電層 5 之物質的含有率隨著朝向上層而上升之混合存在覆膜；

(iii) 於成膜的結束時結束進行作為第 1 導電層 4 的形成步驟之蒸鍍法，僅進行屬於第 2 導電層 5 的形成步驟之電弧離子鍍法，而形成實質僅由構成第 2 導電層之物質所形成的覆膜。

此外，於藉由蒸鍍法(第 1 導電層 4)與濺鍍法(第 2 導電層 5)來形成混合層 7 之情形時，可藉由：隨著時間的經過，降低第 1 導電層 4 之材料的蒸發量，並提高施加於石墨靶材等碳靶材(以及於第 2 導電層 5 亦含有碳以

外的材料時為任意其他之第 2 導電層 5 之材料的靶材)之電壓(提高石墨靶材，以及在有使用時亦提高其他第 2 導電層的材料之靶材的濺鍍速度)等任意的的方法，來形成較佳樣態的混合層。此外，(i)至(iii)主要為適合於批次方式的單片處理之製程，或者是與此不同，亦可藉由輥對輥(roll to roll)方式，在依序配置了構成第 1 導電層之材料靶材、接著為配置了構成第 2 導電層之材料靶材的處理室內，一面運送箔一面從第 1 往第 2 依序進行連續成膜處理而形成混合層。此外，係以從第 1 與第 2 的各蒸發源靶材朝向基材圓錐狀地輻射之各蒸鍍材料的蒸氣或離子彼此在到達基材之前相互地交融之方式(接觸之方式)，相互地鄰接配置第 1 與第 2 的各蒸鍍源靶材而形成混合層。藉由分別適切地控制該各蒸鍍源靶材彼此的距離或是各蒸鍍源靶材與基材之距離，而將混合層的混合存在及擴散狀態或是鍵結狀態等調整為最適的狀態。在此情形時，亦可不進行如前述般之電子束照射量的加減調整而分別經常維持為一定，如此可視為更適合於大量生產之製程。此外，不論各蒸鍍源靶材彼此的距離或是各蒸鍍源靶材與基材之距離為何，亦可藉由將基材溫度加熱至例如約數百°C而得到混合層。

【0049】圖 4 為顯示本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔的層結構之剖面圖(變形例 3)。與圖 1 的層結構不同，係於氧化物層 3 與第 1 導電層 4 之間形成有緻密層 6，並且於第 1 導電層 4 與第 2 導電層 5 之間形成有混合層 7。

【0050】另外，如已說明之內容般，不須如圖 1 至圖 4 所示般於基材 2 的雙面側積層各層，可如圖 5 至圖 8 所示般僅於基材 2 的單面側積層各

層，亦可在基材 2 之一面上積層圖 5 所示之各層，且在基材 2 之另一面上積層圖 6 所示之各層等，在基材 2 的表面側與內面側形成不同的層結構。

【0051】另外，氧化物層 3、緻密層 6、第 1 導電層 4、混合層 7 及第 2 導電層 5 的厚度分別約為  $0.005\mu\text{m}$  以上  $1\mu\text{m}$  以下即足夠，至少除了基材 2 外之各層的厚度合計若在基材 2 的單面側為  $0.05\mu\text{m}$  以上，則可得到作為陰極箔的良好特性。惟亦可將各層更增厚或薄化地來形成。圖 1 至圖 8 之各層的厚度僅為一例，各層的厚度可任意地決定。

【0052】以作為固態電解質或電解液之保持性的指標而言，由吸附氮氣或氬氣之 BET 比表面積法來規定電極材料 1 的實際表面積者乃為重要，惟於本發明的一實施型態中，係優先於此來求取亦考量了在形成為實際的電容器時為重要之界面電阻等電的流通容易度後之電化學的實效表面積，故藉由循環伏安法來進行評估。在以使用碳酸伸丙酯作為溶劑之 1M 的四乙基銨六氟磷酸鹽作為電解液，以 Pt 電極作為參考電極，以不鏽鋼作為相對電極，將電解液的溫度設成為  $30^{\circ}\text{C}$ ，將掃描範圍設成為  $\pm 0.3\text{VvsPt}$  電極，且掃描速度為  $500\text{mV/sec}$  的條件下，直線地掃描電壓，並將以本發明的一實施型態之電極材料作為工作電極時所測定之循環伏安圖之電流值的最大值，與以平滑基材作為工作電極時所測定之電流值的最大值進行比較，而設成為關於電化學的實效表面積之指標。然後，較佳係將以本發明的一實施型態之電極材料作為工作電極時之電流值的最大值，設成為以平滑基材作為工作電極時之電流值的最大值之 6.5 倍以上。藉由構成為以平滑基材作為工作電極時之 6.5 倍以上的電極材料，可得到由固態電解質與電解液的保持力提升所帶來之 ESR 降低效果。

【0053】關於構成第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的評估方法，可藉由 XPS 來進行深度方向上之各元素的存在量與鍵結狀態之分析。藉由每隔數 nm 來重複進行蝕刻與測定，可解析：相對於所偵測到之碳原子所參與的所有鍵結之存在量的合計，構成第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在量之比率。因此，於該比率為 5%以上之情形時，可成為低電阻的導體而得到 ESR 降低效果，所以相對於所偵測到之碳原子所參與的所有鍵結之存在量的合計，構成第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在量之比率較佳為 5%以上。

【0054】此外，在使用以閥作用金屬作為基材 2 之本發明的一實施型態之電極材料來作為電解電容器的陰極箔之情形時，於因為電化學極化而收斂於電解電容器之漏電流的電流密度範圍內之電流有所流通時，對應於該電流之電位，相較於與基材 2 所使用之閥作用金屬為同一種類且純度 99.99%以上之對照陰極箔的自然浸漬電位，可位於高電位側，此外，浸漬在電解液時之自然浸漬電位，相較於將與基材 2 所使用之閥作用金屬為同一種類且純度 99.99%以上之對照陰極箔浸漬在相同的電解液時之自然浸漬電位，亦可位於高電位側(專利文獻 26、27)。藉此，於形成於陽極箔之電介質氧化覆膜藉由漏電流來進行覆膜修復時，可抑制陰極側之氫氣的產生。對於此點來進一步說明，於上述對照陰極箔上形成有自然氧化覆膜，且具有使還原氫離子之陰極反應優勢地產生之自然浸漬電位。此外，本發明的一實施型態之陰極箔係具有與上述對照陰極箔相比為高電位側之自然浸漬電位。因此，即使於本發明的一實施型態之陰極箔被組裝於電解電容器並產生漏電流時，本發明的一實施型態之陰極箔的電位與上述對照陰極

箔的自然浸漬電位相比，亦可維持高電位側。因此，於電解電容器產生漏電流時之本發明的一實施型態之陰極箔的電位，係位於使還原溶存氧之陰極反應優勢地產生之電位的範圍內，而抑制還原氫離子之陰極反應。其結果使起因於氫氣的產生之電解電容器的內壓上升受到抑制，而能夠降低容納電容器元件之外殼產生膨脹之風險。

【0055】如上述所說明，關於求取在包含第 1 導電層與第 2 導電層之表層側具有凹凸部分之無機導電層用以保持固態電解質及電解液所需之實際表面積的方法，可列舉吸附氮氣或氬氣之 BET 比表面積法。當中在使用飽和蒸氣壓較氮氣低之氬氣作為吸附氣體時，即使在比表面積小之區域中，亦可進行高精度的測定。較佳係將從使用氬氣作為吸附氣體之 BET 比表面積所算出的擴面倍率(電極材料的 BET 比表面積/平滑基材的 BET 比表面積)設成為 1.5 以上。藉由將此擴面倍率設成為 1.5 倍以上，可更提升固態電解質及電解液的保持力而得到進一步的 ESR 降低效果。然而，雖可進一步增厚第 1 導電層來進一步提高表面積，惟過厚時，電容器的體積效率會降低，且製造成本亦上升。因此，尤佳係將從使用氬氣作為吸附氣體之 BET 比表面積所算出的擴面倍率設成為 1.5 倍以上 200 倍以下。

【0056】圖 30a)至 d)為關於實施例 2、4、5 及 6 的陰極箔之掃描型電子顯微鏡(SEM)的表面照片。在此，於 SEM 照片中拍攝到觀看為粒子狀者，此為電極材料中之表層側表面，亦即無機導電層的表層側之凹凸部分的凸部。如上述所說明，電極材料 1 於平滑基材 2 之上依序形成有氧化物層 3、第 1 導電層 4、混合層 7 及第 2 導電層 5，並於第 1 導電層 4 的表層側具有凹凸部分。然後於實施例 2、4、5 及 6 中，第 1 導電層為藉由蒸鍍

所形成之粒子沉積層，並於其上方形成混合層及第 2 導電層，混合層與第 2 導電層的厚度皆薄。如此，在以 SEM 來觀察各實施例之陰極箔的表面時，如圖 30a)至 d)所示，似乎已觀察到僅形成有宛如粒子沉積層之第 1 導電層的樣本。亦即，於 SEM 的表面照片中所確認到之 1 個個粒子係對應於無機導電層的 1 個個的凸部。因此，於實施例 2、4、5 及 6 中，係將於 SEM 的表面照片中所確認到之粒子的粒徑設成為無機導電層的表層側之凹凸部分之凸部的直徑。具體而言，使用日本電子公司製的 JSM-7401F 作為掃描型電子顯微鏡並以觀察倍率 10 萬倍來觀察各實施例之陰極箔的表面，然後量測此時存在於觀察視野之粒子的菲烈直徑，並將該菲烈直徑設成為凸部的直徑。另外，在此所謂菲烈直徑，如圖 30a)所示，意指在相對於粒子之切線中，平行於視野的縱向之粒子之左側的切線與右側的切線之間的距離。於此凸部的直徑過大時，電極材料中的表層側表面上之凹凸部分的表面積變小，無法得到保持固態電解質與電解液所需之幾何性結構。因此，較佳係將無機導電層的表層側之凹凸部分之凸部的平均直徑設成為 210nm 以下。另外，在此所謂平均直徑，意指對存在於觀察視野之 50 個粒子(凸部)進行量測之菲烈直徑的平均值。惟僅在一視野中粒子數未達 50 個之情形時，可進一步對其他視野進行量測直到粒子數到達 50 個為止。

#### 【0057】本發明之電解電容器

以下係說明固態電解電容器以及混合電容器來作為可使用本發明的陰極箔所製作之電解電容器的例子。在此係說明使用具有在基材 2 的雙面側積層各層之圖 1 至圖 4 的層結構之陰極箔 1 之情形，惟即使是使用具有在

基材 2 的單面側積層各層之層結構的陰極箔 1，亦可製作本發明之電解電容器。

#### 【0058】(固態電解電容器)

圖 9 為使用具有上述圖 1 至圖 4 所示之任一層結構的陰極箔 1 所製作之捲繞型固態電解電容器 8 的分解圖。固態電解電容器 8 可藉由下列方法來製作：

(i) 將藉由陽極氧化處理而在陽極鋁箔上形成氧化覆膜而成之陽極箔 9、以及具有圖 1 至圖 4 所示之任一層結構的陰極箔 10，隔著分隔紙 11 來重疊，並在將陽極端子 13 連接於陽極箔 9，將陰極端子 14 連接於陰極箔 10 後，將此捲繞而製作電容器元件 12。

(ii) 在將電容器元件 12 浸漬在含有正丁醇作為稀釋劑之 3,4-乙炔二氧基噻吩與作為氧化劑之對甲苯磺酸鐵(II)的混合溶液後，進行加熱以藉由熱聚合來形成聚乙炔二氧基噻吩(PEDOT: Polyethylene Dioxythiophene)的固態電解質層。或者是，亦可為了將聚乙炔二氧基噻吩分散於水溶液中而浸漬在與聚苯乙烯磺酸(PSS)混合之 PEDOT/PSS 水分散溶液，並於含浸後進行乾燥而藉此形成固態電解質層。

(iii) 將形成了固態電解質層之電容器元件 12 容納於鋁外殼 15 並以封合橡膠 16 來封合。

另外，亦可藉由聚吡咯(Polypyrrole)系或聚苯胺系、多并苯(Polyacene)系、聚對伸苯乙炔(Polyparaphenylene Vinylene)系、聚異硫蒽(Polyisothianaphthene)系等導電性高分子，或是藉由二氧化錳(MnO<sub>2</sub>)或

TCNQ(四氰基醌二甲烷(Tetracyano Quinodimethane))錯合鹽等來形成固態電解質層。

**【0059】 (混合電容器)**

混合電容器係與製作固態電解電容器 8 時相同，在進行(i)及(ii)之步驟後，藉由下列方法來製作：

(ii-2) 將作為溶劑之含有  $\gamma$ -丁內酯、乙二醇及水中的至少 1 種之電解液含浸於形成了固態電解質層之電容器元件。

(iii) 將形成固態電解質層並含浸了電解液之電容器元件容納於鋁外殼並以封合橡膠來封合。

亦可藉由聚吡咯系或聚苯胺系、多并苯系、聚對伸苯乙烯系、聚異硫茛系等導電性高分子，或是藉由二氧化錳( $MnO_2$ )或 TCNQ(四氰基醌二甲烷)錯合鹽等來形成固態電解質層。

**[實施例]**

**【0060】** 以下係說明作為本發明的實施例所製作之各種陰極箔、電解電容器的結構、分析結果、性能試驗結果等。

**【0061】** 圖 10 為本發明的一實施型態之使用了電極材料之陰極箔(後述實施例 2)之 TEM(穿透型電子顯微鏡法)照片(剖面影像)。圖 10 的陰極箔係具有圖 8 所示之層結構(圖 4 所示之單面側的層結構)(可考量於平滑基材與緻密層之間形成有自然氧化覆膜)，並且於(形成有自然氧化覆膜 3 之)鋁平滑基材 2 上，藉由電弧離子鍍法來形成 Ti 的緻密層 6，並藉由真空蒸鍍法來形成 Ti 的第 1 導電層 4，然後藉由電弧離子鍍法來形成 GLC 的碳層(第 2 導電層 5)而製作。此陰極箔係具有下列優點：

- 藉由使用平滑基材來作為基材 2，可無間隙地以 Ti 來被覆 Al 表面。
- 藉由構成為粒狀的沉積結構，可達到聚合物或電解液的密著及保持。
- 藉由電弧離子鍍法所進行之 Ti 前處理可排除基材表面上之殘油或氧化物的影響。

此外，圖 11 為顯示與圖 10 所示之陰極箔不同的其他陰極箔(後述實施例 4)之 TEM 照片(剖面影像)。圖 10、圖 11 所示之陰極箔皆為於(形成有自然氧化覆膜 3 之)鋁平滑基材 2 上，藉由電弧離子鍍法來形成 Ti 的緻密層 6，並藉由真空蒸鍍法來形成 Ti 的第 1 導電層 4，然後藉由電弧離子鍍法來形成 GLC 的碳層(第 2 導電層 5)而製作，就此點而言為共通，惟第 1 導電層 4 所含有之金屬材料(於圖 10、圖 11 的樣本中為 Ti)的粒徑相異，因此第 1 導電層 4 中之凹凸的細度相異。

【0062】圖 12 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之 STEM(掃描型穿透電子顯微鏡)照片(剖面影像)，圖 13 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之 STEM 照片(剖面影像)。如上述所說明，於第 1 導電層 4 中，金屬材料的粒徑可藉由在蒸鍍中調節例如導入氣體種類或真空度、基材的溫度等條件而適當地控制，所以能夠以各種粒徑，亦即各種凹凸的細度來形成第 1 導電層 4。

【0063】圖 14 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之 TEM 照片(亮視野影像、剖面影像)，圖 15 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之 TEM 照片(亮視野影像、剖面影像)。於實施例 2 及實施例 4 的任一樣本中，皆可判別基材上的自然氧化覆膜(約數 nm 左右)。

【0064】圖 16 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 ToF-SIMS(飛行時間型二次離子質譜分析法)所測得之分析結果的圖表(顯示化學鍵結狀態的剖面分布),圖 17 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 ToF-SIMS 所測得之分析結果的圖表(顯示化學鍵結狀態的剖面分布)。圖 16、圖 17 的圖表中,縱軸表示二次離子強度(Intensity),其單位係表示在各測定深度地點中所偵測之各二次離子的個數的[counts]。圖 16、圖 17 的圖表中,來自碳蒸鍍之碳  $C_6$  係由 6 個 C 原子所構成之碎片(塊)離子的 1 價負離子,金屬鈦  $Ti_2$  離子係由 2 個 Ti 原子所構成之 1 價負離子,金屬鋁(底層金屬) $Al_5$  離子係由 5 個 Al 原子所構成之 1 價負離子,其他的  $TiC_2/TiO_2/TiN/TiNO/Al_2O_3$  等分別為分子鍵結狀態的負離子。例如在圖 17 所示之實施例 4 中,可得知作為金屬 Ti 的存在僅在基材界面有具有些許,其幾乎大部分是以碳化物/氧化物/氮化物/氮氧化物所存在。此外,於實施例 2 與實施例 4 的兩樣本中,可得知分別形成有鋁基材上之氧化物與 Ti 化合物的混合層,以及 Ti 化合物與 C 的混合層,並且形成有 C 的比率朝向最外層(碳層)而增高之作為梯度覆膜的混合層。

【0065】圖 18 為以與圖 10、圖 11 所示之樣本為相同的條件下所製作之作為樣本的陰極箔之藉由雷射顯微拉曼光譜分析法所測得之拉曼散射光譜的圖表(全波數區域),圖 18 為以與圖 10、圖 11 所示之樣本為相同的條件下所製作之作為樣本的陰極箔之藉由雷射顯微拉曼光譜分析法所測得之拉曼散射光譜的圖表(C-C 鍵區域)。於圖 18 的圖表中,於橫軸的拉曼移位為  $1500cm^{-1}$  附近,縱軸的拉曼強度[counts]較大者的圖表係對應於實施例 2 的樣本,於橫軸的拉曼移位為  $1500cm^{-1}$  附近,縱軸的拉曼強度[counts]

較小者的圖表係對應於實施例 4 的樣本。於圖 19 的圖表中，於橫軸的拉曼移位為  $1100\text{cm}^{-1}$  附近，縱軸的拉曼強度[**counts**]較小者的圖表係對應於實施例 2 的樣本，於橫軸的拉曼移位為  $1100\text{cm}^{-1}$  附近，縱軸的拉曼強度[**counts**]較大者的圖表係對應於實施例 4 的樣本。尤其從圖 19 所示之圖表中，可得知於實施例 2 及實施例 4 的兩樣本中， $\text{sp}^2$ (G 帶)中的拉曼強度較  $\text{sp}^3$ (D 帶)中的拉曼強度高，故可得知兩樣本中的碳層(第 2 導電層)係含有 GLC 而形成。

【0066】圖 33 為對於以與圖 10、圖 11 所示之樣本為相同的條件下所製作之陰極箔，藉由 XPS 所測得之在從表層進行蝕刻 36nm 後之地點上以窄範圍來掃描 280-290eV 範圍後之光譜。在對起因於在 280-290eV 附近所觀測到之 C 鍵結狀態的峰值進行峰值分離時，係分別於 284.5eV 附近顯現起因於  $\text{sp}^2$  之峰值、以及於 285.5eV 附近顯現起因於  $\text{sp}^3$  之峰值。因此可得知於實施例 2 及實施例 4 之兩樣本中的碳層為具有石墨與金剛石兩者的鍵結之非晶質結構(非晶質結構)。此外，在比較峰值面積時，可得知  $\text{sp}^2$  的峰值面積較  $\text{sp}^3$  大。因此，不僅是從雷射顯微拉曼光譜分析法，亦可從 XPS 中得知兩樣本中的碳層係含有石墨鍵結的比率超過 50%之類石墨碳而形成。

【0067】圖 32a)為顯示對於以與圖 10 所示之樣本為相同的條件下所製作之樣本，藉由 XPS 所測得之深度方向上之原子的存在比率之圖表。藉由從表層開始以數 nm 單位來重複進行蝕刻與測定，而表示出如圖 32a)般之深度方向上的存在量。圖 32b)為顯示對圖 10 所示之樣本進行如圖 33 般之起因於 C 鍵結狀態之峰值的分離直到未偵測到 C 為止，然後將橫軸設成

為  $\text{SiO}_2$  換算深度，將縱軸設成為各 C 鍵結狀態的峰值面積時之所有 C 鍵結狀態的合計以及 TiC 鍵結之圖表(另外，於圖 32 之解析對象的樣本中，由於構成第 1 導電層之金屬元素為鈦，所以「TiC 鍵結」相當於「構成第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結」)。對各曲線計算積分值，並將 TiC 鍵結狀態(282eV 附近)的存在量除以全部 C 鍵結狀態的存在量後之值，設成為 TiC 鍵結的存在比率。於其他金屬碳化物之情形時，可從例如  $\text{Al}_4\text{C}_3$  鍵結狀態(282.4eV 附近)、TaC 鍵結狀態(281.9eV 附近)、NbC 鍵結狀態(281.9eV 附近)、VC 鍵結狀態(282.5eV 附近)、WC 鍵結狀態(283.0eV 附近)等峰值來算出。

#### 【0068】本發明之混合電容器的性能試驗

係準備實施例 1 至 11 的陰極箔作為本發明的一實施型態之陰極箔，此外，準備比較例 1 至 3 的陰極箔作為比較例的陰極箔。使用實施例 1 至 11 的陰極箔來分別製作實施例 1 至 11 的混合電容器，使用比較例 1 至 3 的陰極箔來分別製作比較例 1 至 3 的混合電容器，對於各個所製作之混合電容器進行性能試驗(ESR 測定)。各混合電容器的製作條件、ESR 測定條件係如下列所說明。

實施例 1：將 Ar 氣體導入於經真空抽引至 0.003Pa 之處理室容器中，並且於依照由 Ti 材料所構成之第 1 靶材及由石墨材料所構成之第 2 靶材的順序，以從第 1 與第 2 的各靶材朝向基材圓錐狀地輻射之各蒸鍍材料的蒸氣或離子彼此在到達基材之前相互地交融之方式(接觸之方式)，相互地鄰接配置第 1 與第 2 的各靶材之製程中，依序運送鋁的平滑箔，並藉由電子束蒸鍍來賦予具有凹凸之 Ti 層 200nm，接著藉由電弧離子鍍使碳成膜。

藉由以此輓對輓方式所進行之連續成膜，而在平滑基材上的氧化物層與第 1 導電層之界面上以及在第 1 導電層與第 2 導電層之界面上，分別得到混合層(另外，形成於氧化物層與第 1 導電層之界面上的混合層為混合存在有構成氧化物層之物質與構成第 1 導電層之物質而成者，係與構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在而成者不同)。以該箔為陰極並與陽極箔(以 53V 進行陽極氧化後之蝕刻鋁化成箔)組合而製作混合電容器，接著測定初期 ESR(100kHz)，然後在 125°C 中放置 2000hr(1hr 為 60 分鐘)後再測定 ESR(100kHz)。另外，混合電容器係以下列方式來製作。亦即，首先隔著分隔紙來重疊陽極箔以及如上述般地製作之陰極箔，並在將陽極端子連接於陽極箔，將陰極端子連接於陰極箔後，將此捲繞而製作電容器元件。接著於進行真空抽引至約 7000Pa 之容器內，將電容器元件浸漬在水溶劑的聚合物分散體溶液後，於大氣環境下以 150°C 進行 30 分鐘的乾燥而形成固態電解質層。然後於進行真空抽引至約 5000Pa 之容器內，將含有乙二醇作為溶劑之電解液含浸於電容器元件。最後將電容器元件容納於鋁外殼並以封合橡膠來封合。

實施例 2：將與實施例 1 為同量之 Ar 氣體導入於進行真空抽引至 0.003Pa 之處理室容器中，接著運送鋁的平滑箔並藉由電弧離子鍍使 Ti 成膜 10nm。然後與實施例 1 相同，將藉由電弧離子鍍形成有 Ti 層之鋁箔運送至成膜製程中，並藉由蒸鍍來賦予具有凹凸之 Ti 層 200nm，然後藉由電弧離子鍍使碳成膜。之後與實施例 1 相同。

實施例 3：係使用於磷酸二氫銨溶液中以施加電壓 5V 進行陽極氧化處理後之平滑基材，除此之外，其他進行與實施例 2 相同之處理。

實施例 4：除了所導入之氣體為 Ar 與 N<sub>2</sub> 的 2 種之外，其他與實施例 2 相同。

實施例 5：除了將藉由蒸鍍所賦予之具有凹凸的 Ti 層設成為 70nm 之外，其他與實施例 2 相同。

實施例 6：藉由電弧離子鍍使 Al 成膜來取代 Ti，然後藉由蒸鍍來賦予具有凹凸之 Al 層以取代具有凹凸的 Ti 層，除此之外，其他與實施例 2 相同。

實施例 7：除了 Ar 氣體的導入量為實施例 2 的 40 分之 1 之外，其他條件與實施例 2 相同。

實施例 8：除了 Ar 氣體的導入量為實施例 6 的 10 分之 1 之外，其他條件與實施例 6 相同。

實施例 9：除了將藉由蒸鍍所賦予之具有凹凸的 Ti 層設成為 30nm 之外，其他與實施例 2 相同。

實施例 10：除了藉由蒸鍍來賦予 Al 層以取代具有凹凸的 Ti 層之外，其他與實施例 1 相同。

實施例 11：除了所導入之氣體僅為 N<sub>2</sub> 氣體之外，其他與實施例 2 相同。

比較例 1：使用平滑基材並導入與實施例 1 至 3 為同量之 Ar 氣體，在藉由電弧離子鍍使 Ti 成膜後，藉由電弧離子鍍使碳成膜，然後將此使用作為陰極。除此之外的條件係與實施例 1 相同。

比較例 2：使用以 2V 對基材進行陽極氧化處理後之蝕刻箔，導入與實施例 1 至 3 為同量之 Ar 氣體，在藉由電弧離子鍍使 Ti 成膜後，藉由電弧

離子鍍使碳成膜，然後將此使用作為陰極。除此之外的條件係與實施例 1 相同。

比較例 3：在未將氣體導入於平滑基材下藉由真空蒸鍍來形成(緻密的)Ti 層，然後導入 N<sub>2</sub> 氣體直到容器內的壓力成為與實施例 1 至 3 同等為止，並藉由真空蒸鍍來形成(具有凹凸的)Ti 層，將此使用作為陰極。除此之外的條件係與實施例 1 相同。另外，比較例 3 之陰極箔的覆膜構成係與日本特開 2014-022707 號的說明書所揭示之覆膜構成相同。

另外，於形成有碳導電層之實施例 1 至 11 以及比較例 1、2 的陰極箔中，於碳導電層下方形成有混合層。於混合層中，碳與構成混合層下方的層之物質混合存在。此外，實施例 1 至 11 以及比較例 1、2 中的碳層係含有 GLC。

【0069】於實施例及比較例的陰極箔中，係藉由循環伏安法來測定所流通之電流值。測定係使用手套箱並在氬氣環境下進行。係調製出以碳酸伸丙酯作為溶劑之 1M 四乙基銨六氟磷酸鹽作為測定液。測定係構成為 3 電極式，相對電極為不鏽鋼，參考電極為 Pt 電極，工作電極為各實施例或比較例的陰極箔。循環伏安法的測定條件係設成為測定液溫度 30°C、掃描範圍±0.3V、掃描速度 500mV/sec。記錄 1 至 5 循環為止的電流及電壓並算出各循環之電流的最大值，將該等的平均值設成為該實施例或比較例之陰極箔的最大電流值。同樣的，對於平滑基材單體測定最大電流值，並以該最大電流值為 1 來表示各實施例及比較例之陰極箔的最大電流值。

【0070】對於實施例及比較例的陰極箔，藉由 XPS 並以經 SiO<sub>2</sub> 換算為 2.5nm 的單位來重複進行蝕刻與測定，以確認深度方向上的鍵結狀態。

XPS 裝置係使用日本電子股份有限公司製的 JPS-9010TR，並在下列條件下進行測定。

- X 射線源：AlK $\alpha$ 、管電壓：10kV、管電流：10mA、微觀分析：無、Dwell：100msec、平面發射管：3.0V 4.0mA

- Step：寬範圍 1.0eV/窄範圍 0.05eV

- Pass：寬範圍 50eV/窄範圍 20eV

- Scans：寬範圍 1/窄範圍 2

係對起因於以測定範圍 0.05eV 所測定之 270eV 附近至 290eV 附近所觀測到的 C 鍵結狀態之峰值進行峰值分離，並算出每個 C 鍵結狀態之峰值面積。對於在橫軸設成為 SiO<sub>2</sub> 換算深度，縱軸設成為各 C 鍵結狀態的峰值面積時所描繪之曲線進行積分值的計算，並將此設成為各 C 鍵結狀態的存在量。將以所有 C 鍵結狀態的存在量除上 TiC 鍵結狀態(282eV 附近)或 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 鍵結狀態(282.4eV 附近)的存在量後之值，設成為各實施例及比較例的陰極箔中之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在比率。

【0071】對於實施例及比較例的陰極箔，係測定：將起因於藉由拉曼光譜分析法所測得之 C-C 鍵結的峰值進行分離所得到之 sp<sup>2</sup> 波段(G 帶)峰值的半值寬。作為例子之一，圖 35 為圖 10 所示之樣本之起因於藉由拉曼光譜分析法所得到之 C-C 鍵結的光譜，將此進行峰值分離並測定 G 帶峰值的半值寬。測定係使用 Renishaw 公司製的 inVia Qontor，照射波長 532nm 的雷射並使用 100 至 3200cm<sup>-1</sup> 之範圍的光譜。同樣地測定結晶石墨的半值寬，並以此為 1 來設成為各實施例及比較例之半值寬的倍率。

【0072】圖 20 為顯示對各實施例 1 至 11 的混合電容器以及比較例 1 至 3 的混合電容器進行 ESR 測定後之結果之表。於圖 20 中所謂「2000hr 劣化後」，係表示在 125°C 大氣環境下使混合電容器進行 2000 小時的劣化後進行 ESR 測定者。從圖 20 的 ESR 測定結果中，可得知首先在初期狀態下，實施例 1 至 3、6 及 7 之混合電容器的 ESR 較比較例 1 至 3 之混合電容器的 ESR 低，實施例 4、5 及 8 至 11 之混合電容器的 ESR 較比較例 1、3 之混合電容器的 ESR 低(另外，與比較例 2 之混合電容器的 ESR 幾乎為同等)。於 2000hr 劣化後，實施例 1 至 11 之混合電容器的 ESR 較比較例 1 至 3 之混合電容器的 ESR 低。亦即，藉由使用於平滑基材上依序形成有氧化物層、含有金屬之第 1 導電層、構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在而成之混合層、以及含有碳之第 2 導電層，並且於第 1 導電層的表面側具有凹凸部分之電極材料，來作為陰極箔，可降低混合電容器的初期及 2000hr 劣化後的各 ESR。另外，比較例 1 就於平滑基材上依序形成有氧化物層、含有金屬之第 1 導電層、構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在而成之混合層、以及含有碳之第 2 導電層之點而言，係與實施例 1 至 11 相同，與實施例 1 至 11 不同者則是在第 1 導電層的表面側不具有凹凸部分。因此，並不具有適合於保持固態電解質與電解液之幾何性結構，初期 ESR 及 2000hr 劣化後的 ESR 皆高。比較例 2 就於基材上依序形成有氧化物層、含有金屬之第 1 導電層、構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在而成之混合層、以及含有碳之第 2 導電層之點而言，係與實施例 1 至 11 相同，與實施例 1 至 11 不同者則是使用蝕刻基材而非平滑基材來作為基材。因此於成膜時無法被覆

基材表面(尤其是蝕刻凹坑的內壁)的全部而使一部分暴露出，2000hr 劣化後的 ESR 增高。比較例 3 就於平滑基材上依序形成有氧化物層以及含有金屬之第 1 導電層，並且於第 1 導電層的表層側具有凹凸部分之點而言，係與實施例 1 至 11 相同，與實施例 1 至 11 不同者則是於第 1 導電層上，並未進一步形成構成第 1 導電層之物質與構成第 2 導電層之物質混合存在而成之混合層、以及含有碳之第 2 導電層。因此，第 1 導電層與固態電解質直接接觸而使界面電阻增加，初期 ESR 以及 2000hr 劣化後的 ESR 皆變高。

【0073】此外，圖 20 亦顯示關於實施例 1 至 11 的陰極箔以及比較例 1 至 3 的陰極箔之藉由循環伏安法所測得之測定結果、藉由 XPS 所測得之測定結果、以及藉由拉曼光譜分析法所測得之測定結果。於實施例 1 至 11 中，於初期時，實施例 9 之混合電容器的 ESR 與實施例 1 至 8、10 及 11 之混合電容器的 ESR 幾乎為同等，惟在 2000hr 劣化後，實施例 9 之混合電容器的 ESR 較實施例 1 至 8、10 及 11 之混合電容器的 ESR 高。關於此點，藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率於實施例 1 至 8、10 及 11 的陰極箔中為 6.5 倍以上，相對於此，於實施例 9 的陰極箔中僅為 6.0 倍。因此於實施例 9 中，與其他實施例相比，考量了電的流通容易度後之電化學的實效表面積不足，無法充分地發揮由固態電解質與電解液的保持力提升所帶來之 ESR 降低效果，而使 2000hr 劣化後的 ESR 增高。因此，藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率較佳為 6.5 倍以上。

【0074】關於實施例 1 至 8、10 及 11，於初期時，實施例 10 之混合電容器的 ESR 與實施例 1 至 8 及 11 之混合電容器的 ESR 幾乎為同等，惟

在 2000hr 劣化後，實施例 10 之混合電容器的 ESR 較實施例 1 至 8 及 11 之混合電容器的 ESR 高。關於此點，藉由 XPS 所測得之金屬碳化物的比率於實施例 1 至 8 及 11 的陰極箔中為 5% 以上，相對於此，於實施例 10 的陰極箔中僅為 3%。因此於實施例 10 中，與其他實施例相比，於含有金屬之第 1 導電層與含有碳之第 2 導電層之間，無法抑制因電極材料之成分構成的急遽變化所導致之界面電阻的上升，並未成為足夠低電阻的導體，所以 2000hr 劣化後的 ESR 增高。此外，藉由 XPS 所偵測之金屬碳化物亦含有存在於混合層中者。因此，除了藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率為 6.5 倍以上之外，尤佳係更在第 1 導電層與第 2 導電層之間形成有混合層，並且藉由 XPS 所測得之金屬碳化物的比率為 5% 以上。

【0075】關於實施例 1 至 8 及 11，於初期時，實施例 11 之混合電容器的 ESR 與實施例 1 至 8 之混合電容器的 ESR 幾乎為同等，惟在 2000hr 劣化後，實施例 11 之混合電容器的 ESR 較實施例 1 至 8 之混合電容器的 ESR 高。關於此點，藉由拉曼光譜分析法所測得之 G 帶峰值之半值寬的倍率於實施例 1 至 8 的陰極箔中為 3.8 倍以上，相對於此，於實施例 11 的陰極箔中僅為 3.5 倍。因此於實施例 11 中，與其他實施例相比，碳的非晶質程度低且耐劣化性差，2000hr 劣化後的 ESR 增高。因此，除了藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率為 6.5 倍以上，於第 1 導電層與第 2 導電層之間形成有混合層，並且藉由 XPS 所測得之金屬碳化物的比率為 5% 以上之外，藉由拉曼光譜分析法所測得之 G 帶峰值之半值寬的倍率更佳為 3.8 倍以上。

【0076】圖 36 為顯示關於實施例 1 至 8 的陰極箔之藉由 Kr 吸附法所測得之 BET 比表面積相對於平滑基材之倍率(擴面倍率)以及 2000hr 劣化後的 ESR。藉由 Kr 吸附法所測得之擴面倍率為 1.5 倍以上之實施例 1 至 6 及 8，與藉由 Kr 吸附法所測得之擴面倍率為 1.4 倍之實施例 7 相比，2000hr 劣化後的 ESR 低。因此，除了藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率為 6.5 倍以上，於第 1 導電層與第 2 導電層之間形成有混合層，且藉由 XPS 所測得之金屬碳化物的比率為 5%以上，並且藉由拉曼光譜分析法所測得之 G 帶峰值之半值寬的倍率為 3.8 倍以上之外，藉由 Kr 吸附法所測得之擴面倍率尤佳為 1.5 倍以上。

【0077】圖 31 為顯示於實施例 1 至 6 及 8 的陰極箔中，賦予碳導電層後之無機導電層的表層側上之凹凸部分之凸部的平均直徑及 2000hr 劣化後的 ESR。平均直徑為 210nm 以下之實施例 1 至 6 與平均直徑為 230nm 之實施例 8 相比，2000hr 劣化後的 ESR 低。因此，除了藉由循環伏安法所測得之最大電流值的倍率為 6.5 倍以上，於第 1 導電層與第 2 導電層之間形成有混合層，藉由 XPS 所測得之金屬碳化物的比率為 5%以上，且藉由拉曼光譜分析法所測得之 G 帶峰值之半值寬的倍率為 3.8 倍以上，並且藉由 Kr 吸附法所測得之擴面倍率為 1.5 倍以上之外，無機導電層的表層側上之凹凸部分之凸部的平均直徑特佳為 210nm 以下。

【0078】以下係分別關於包含靠近覆膜的基材部分之覆膜部分的整體在厚度方向上之超薄切片試樣。圖 22 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 TEM-EDS(穿透型電子顯微鏡法-能量分散型 X 射線分析)所測得之元素的剖面分布，圖 23 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 TEM-

EDS 所測得之元素的剖面分布。圖 24 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 STEM-EELS(掃描型穿透電子顯微鏡法-電子能量損耗光譜分析法)所測得之元素的剖面分布(較圖 25 更位於碳導電層側)，圖 25 為與圖 10 相同之陰極箔(實施例 2)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 24 更位於基材側)。圖 26 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 27 更位於碳導電層側)，圖 27 為與圖 11 相同之陰極箔(實施例 4)之藉由 STEM-EELS 所測得之元素的剖面分布(較圖 26 更位於基材側)。在此，於圖 22 至圖 27 中，K 表示電子殼的 K 殼，於圖 24 至圖 27 中，L 表示電子殼的 L 殼。於實施例 2、4 的兩者中，可得知於碳導電層的下方存在有混合層。

**【0079】** 本發明之固態電解電容器的性能試驗

此外，使用上述實施例 1 至 11、比較例 1 至 3 的陰極箔來分別製作實施例 1 至 11、比較例 1 至 3 的固態電解電容器(與實施例 1 至 11、比較例 1 至 3 之混合電容器的製作方法相比，係以僅就形成固態電解質層後未進行將電解液含浸於電容器元件之處理者有所不同之製作方法來製作)，並分別對所製作之各固態電解電容器進行性能試驗(ESR 測定)。

**【0080】** 圖 21 為顯示分別對實施例 1 至 11 的固態電解電容器以及比較例 1 至 3 的固態電解電容器進行 ESR 測定後之結果之表。於初期狀態中，實施例 1 至 11 之固態電解電容器的 ESR 較比較例 1、3 之固態電解電容器的 ESR 低。

**【0081】** 本發明之電極材料的物性評估

固態電解質與陰極箔之接著機制為黏著膠帶型，圖 28 為使用工業用的黏著膠帶之接著度的比較數據。黏著膠帶係使用 10mm 寬之日東電工股份有限公司製的聚丙烯黏著膠帶，將此裁切為 15cm 長並使接著面朝下，然後在平行於長度方向上輕輕地放置於裁切為寬度 50mm×長度 200mm 之試驗片上，並在膠帶上以 100mm 以上的長度使荷重 20N 的按壓滾輪來回行進 1 次，而藉由均一的荷重來進行接著。藉由夾板穩固地按壓試樣片的某一端，並在夾板附近將和與試樣片接著之一側為相反側的膠帶折返 180° 後，藉由連接於推拉力計(Push-pull gauge)之夾鉗來固定該一端，並以 10mm/秒的一定速度進行拉動，讀取膠帶產生剝離時之抗張荷重(gf/cm)的平均值並將該值設成為膠帶接著度。關於實施例 1、2、4 及 5，係反映了由賦予至表層側之凹凸結構所帶來的錨定接著效果，相對於未將凹凸結構賦予至表層側之比較例 1，係得到極強的膠帶接著度。亦即，可得知藉由賦予至第 1 導電層的表面層側之凹凸結構，可得到與固態電解質之密著性的提升效果。

【0082】於近年來的混合電容器中，從耐熱性或導電性、耐電壓性能、製造成本等觀點來看，為了使聚乙烯二氧基噻吩(PEDOT)分散於水溶液中，較多是在浸漬並含浸於與聚苯乙烯磺酸(PSS)混合後之 PEDOT/PSS 水分散溶液後，進行乾燥來形成固態電解質層。固態電解質的密著性或保持性可考量亦與陰極箔的潤濕性或表面自由能相依。圖 29 為分別相對於作為極性高的溶劑之水與作為極性低的溶劑之二碘甲烷(二碘甲烷  $\text{CH}_2\text{I}_2$ )之接觸角(°)，以及使用 Owens and Wendt 模型式並由此所算出之表面自由能( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )的內涵(極性的氫鍵結性成分及非極性的分散力成分)。極性的氫鍵

結性成分係與水溶劑之親和力有關聯，此外，非極性的分散力成分係與烴或有機溶劑、聚合物等之親和力有關聯。將水及二碘甲烷之各溶劑的液滴 1 $\mu$ L 滴入於水平地靜置之試樣片上，並使用協和界面科學股份有限公司製的接觸角儀(DM-501Hi)來量測 60 秒後之液滴的接觸角。關於實施例 2 及 4，由於賦予至表層側之凹凸結構，相較於未將凹凸結構賦予至表層側之比較例 1，係得到相對於兩溶劑為極低之接觸角(優異潤濕性)以及相對於兩成分為均衡性佳之高表面自由能值。

【0083】於電容器元件係藉由夾隔著分隔紙被捲繞於陽極側與陰極側之各個長條狀的電極箔片之間所製作之捲型元件時，藉由捲軸夾取陰極箔而開始捲取之型式者，尤其會有引起捲取偏離的缺失之疑慮。此係由於在與捲軸附近的陰極箔接觸之分隔紙之間的摩擦係數較小之情形時，於形成捲型元件後將捲軸拉出時，陰極箔與分隔紙之夾持力(摩擦力)不足，而使接觸於捲軸之陰極箔往捲軸的拉出方向移動之故。

【0084】圖 34 為與分隔紙之摩擦係數的比較數據。分隔紙係使用 Nippon Kodoshi 股份有限公司製之以天然纖維素為主成分之厚度 40 $\mu$ m 的分隔紙(RTZ3040)。將此分隔紙貼著於：以隔著緩衝簧片之柔軟的 SUS 製纜線將此連接於測力器之質量 200g 之平坦 SUS 製板的滑動片(投影尺寸： $\square$ 63mm 正方形)的內側(與箔試樣接觸之一側)，並將平坦地固定在水平地設置之厚度 10mm 的平滑丙烯酸板上之箔試樣的上方，以 100mm/分的一定速度往水平方向滑動，且於每隔 60 毫秒來取樣此時的荷重。將滑動片開始移動不久後所產生之最大荷重設成為最大靜摩擦力，此外，將穩定的運動狀態下之平均荷重設成為平均動摩擦力，並分別除以滑動片的法線力

(1.96N)而藉此得到靜摩擦係數及平均動摩擦係數。關於實施例 2、4 及 5，係藉由賦予至第 1 導電層的表層側之凹凸結構而得到摩擦力提升，相較於未將凹凸結構賦予至表層側之比較例 1，已確認與分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數皆大幅地增加。亦即，可得知藉由賦予至第 1 導電層的表層側之凹凸結構，係得到與固態電解質之密著性的提升效果，此外，可得到適合於保持固態電解質與電解液之幾何性結構。

#### 【0085】 [附述]

本揭示係揭示下列構成。

#### [構成 1]

一種電極材料，係於平滑基材上具有氧化物層，且更於前述氧化物層上具有無機導電層，

前述無機導電層具有：含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，

前述第 1 導電層於其表層側具有凹凸部分，

前述第 2 導電層位於前述無機導電層的最外層。

#### [構成 2]

如構成 1 所述之電極材料，其中前述平滑基材與前述第 1 導電層係由互為不同的物質所構成。

#### [構成 3]

如構成 1 或 2 所述之電極材料，其中前述第 2 導電層實質上由碳所構成。

#### [構成 4]

如構成 1 至 3 中任一構成所述之電極材料，其中前述無機導電層更具有緻密地存在有前述金屬及/或金屬化合物之緻密層，前述緻密層形成於前述氧化物層與前述第 1 導電層之間。

[構成 5]

如構成 1 至 4 中任一構成所述之電極材料，其中於前述無機導電層中，前述第 1 導電層及前述第 2 導電層兩者或是至少前述第 1 導電層係由粒子沉積層所構成，前述第 1 導電層含有鈦、鋁、該等之氮化物、氧化物、氮氧化物、碳化物、碳氮化物中的至少一種。

[構成 6]

如構成 1 至 5 中任一構成所述之電極材料，其中前述氧化物層為含有磷之氧化物層。

[構成 7]

如構成 1 至 6 中任一構成所述之電極材料，其中前述平滑基材係含有鋁或鋁合金。

[構成 8]

如構成 1 至 7 中任一構成所述之電極材料，其中藉由在掃描範圍  $\pm 0.3\text{V vs Pt}$ 、掃描速度  $500\text{mV/sec}$ 、電解液  $30^\circ\text{C}$ 、參考電極 Pt、相對電極不鏽鋼、且以前述電極材料作為工作電極之條件的循環伏安法所得到之循環伏安圖之電流值的最大值，為在前述條件中以前述平滑基材作為工作電極時之循環伏安圖之電流值的最大值之 6.5 倍以上。

[構成 9]

如構成 1 至 8 中任一構成所述之電極材料，其中於前述第 1 導電層與前述第 2 導電層之間，形成有構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質混合存在的混合層，前述混合層的成分係構成為：隨著從前述第 1 導電層朝向前述第 2 導電層，而從實質上僅含有構成前述第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成前述第 2 導電層之物質的成分產生變化。

#### [構成 10]

如構成 8 所述之電極材料，其中於前述第 1 導電層與前述第 2 導電層之間，形成有構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質混合存在的混合層，前述混合層的成分係構成為：隨著從前述第 1 導電層朝向前述第 2 導電層，而從實質上僅含有構成前述第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成前述第 2 導電層之物質的成分產生變化；

於藉由 XPS(X 射線光電子光譜分析法)從前述第 2 導電層的表層往深度方向分析各 C 鍵結狀態的存在量之情形時，相對於由 C1s 光譜所顯現之前述各 C 鍵結狀態之存在量的合計，構成前述第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在量之比率為 5%以上。

#### [構成 11]

如構成 10 所述之電極材料，其中關於在藉由拉曼光譜分析法所形成之拉曼光譜中進行峰值分離所得到之 G 帶峰值的半值寬，前述第 2 導電層所含有之碳的前述半值寬相對於石墨結晶的前述半值寬為 3.8 倍以上。

#### [構成 12]

如構成 11 所述之電極材料，其中構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質互為不同。

[構成 13]

如構成 11 或 12 所述之電極材料，其使用氙氣(Kr)作為吸附氣體之 BET 比表面積為前述平滑基材之前述 BET 比表面積的 1.5 倍以上。

[構成 14]

如構成 13 所述之電極材料，其中前述無機導電層的表層側之凹凸部分之凸部的平均直徑為 210nm 以下。

[構成 15]

如構成 1 至 14 中任一構成所述之電極材料，其中前述碳為類石墨碳。

[構成 16]

如構成 1 至 15 中任一構成所述之電極材料，其表層側表面相對於分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數，係分別高於：於平滑基材上具有由碳所構成之作為表層側的最外層之導電層、且於前述表層側不具有凹凸部分之電極材料之前述表層側表面相對於分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數。

[構成 17]

一種電解電容器用陰極箔，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質，並使用構成 1 至 16 中任一構成所述之電極材料。

[構成 18]

一種電解電容器，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質，並具有構成 17 所述之陰極箔。

[構成 19]

如構成 18 所述之電解電容器，其中於陽極箔與陰極箔之間更中介存在有電解液。

[產業上之可應用性]

【0086】本發明之電極材料可應用作為混合電容器、固態電解電容器等電解電容器的陰極箔。再者，本發明之電極材料可使用在各種電容器，或是電雙層電容器、鋰離子電容器、鋰離子電池等各種蓄電裝置，或是燃料電池、太陽能電池、熱發電元件、振動發電元件等各種發電元件。

【符號說明】

【0087】

1:陰極箔(電極材料)

2:基材(平滑鋁箔)

3:氧化物層(氧化覆膜)

4:第 1 導電層

5:第 2 導電層

6:緻密層

7:混合層

8:捲繞型固態電解電容器、捲繞型混合電容器、固態電解電容器

9:陽極箔

10:陰極箔

11:分隔紙

12:電容器元件

13:陽極端子

14:陰極端子

15:鋁外殼

16:封合橡膠

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電極材料，係於平滑基材上具有氧化物層，且更於前述氧化物層上具有無機導電層，

前述無機導電層具有：含有金屬及/或金屬化合物之第 1 導電層以及含有碳之第 2 導電層，

前述第 1 導電層於其表層側具有凹凸部分，

前述第 2 導電層位於前述無機導電層的最外層。

【請求項2】 如請求項 1 所述之電極材料，其中前述平滑基材與前述第 1 導電層係由互為不同的物質所構成。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中前述第 2 導電層實質上由碳所構成。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中前述無機導電層更具有緻密地存在有前述金屬及/或金屬化合物之緻密層，前述緻密層形成於前述氧化物層與前述第 1 導電層之間。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中於前述無機導電層中，前述第 1 導電層及前述第 2 導電層兩者或是至少前述第 1 導電層係由粒子沉積層所構成，前述第 1 導電層含有鈦、鋁、該等之氮化物、氧化物、氮氧化物、碳化物、碳氮化物中的至少一種。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中前述氧化物層為含有磷之氧化物層。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中前述平滑基材係含有鋁或鋁合金。

【請求項8】如請求項 1 所述之電極材料，其中藉由在掃描範圍  $\pm 0.3\text{V vs Pt}$ 、掃描速度  $500\text{mV/sec}$ 、電解液  $30^\circ\text{C}$ 、參考電極 Pt、相對電極不鏽鋼、且以前述電極材料作為工作電極之條件下的循環伏安法所得到之循環伏安圖之電流值的最大值，為在前述條件中以前述平滑基材作為工作電極時之循環伏安圖之電流值的最大值之 6.5 倍以上。

【請求項9】如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中於前述第 1 導電層與前述第 2 導電層之間，形成有構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質混合存在的混合層，前述混合層的成分係構成為：隨著從前述第 1 導電層朝向前述第 2 導電層，而從實質上僅含有構成前述第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成前述第 2 導電層之物質的成分產生變化。

【請求項10】如請求項 8 所述之電極材料，其中於前述第 1 導電層與前述第 2 導電層之間，形成有構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質混合存在的混合層，前述混合層的成分係構成為：隨著從前述第 1 導電層朝向前述第 2 導電層，而從實質上僅含有構成前述第 1 導電層之物質的成分往實質上僅含有構成前述第 2 導電層之物質的成分產生變化；

於藉由 XPS(X 射線光電子光譜分析法)從前述第 2 導電層的表層往深度方向分析各 C 鍵結狀態的存在量之情形時，相對於由 C1s 光譜所顯現之前述各 C 鍵結狀態之存在量的合計，構成前述第 1 導電層之金屬元素的原子與碳原子之鍵結的存在量之比率為 5%以上。

【請求項11】如請求項 10 所述之電極材料，其中關於在藉由拉曼光譜分析法所形成之拉曼光譜中進行峰值分離所得到之 G 帶峰值的半值寬，前述第 2 導電層所含有之碳的前述半值寬相對於石墨結晶的前述半值寬為 3.8 倍以上。

【請求項12】如請求項 11 所述之電極材料，其中構成前述第 1 導電層之物質與構成前述第 2 導電層之物質互為不同。

【請求項13】如請求項 11 或 12 所述之電極材料，其使用氬氣(Kr)作為吸附氣體之 BET 比表面積為前述平滑基材之前述 BET 比表面積的 1.5 倍以上。

【請求項14】如請求項 13 所述之電極材料，其中前述無機導電層的表層側之凹凸部分之凸部的平均直徑為 210nm 以下。

【請求項15】如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其中前述碳為類石墨碳。

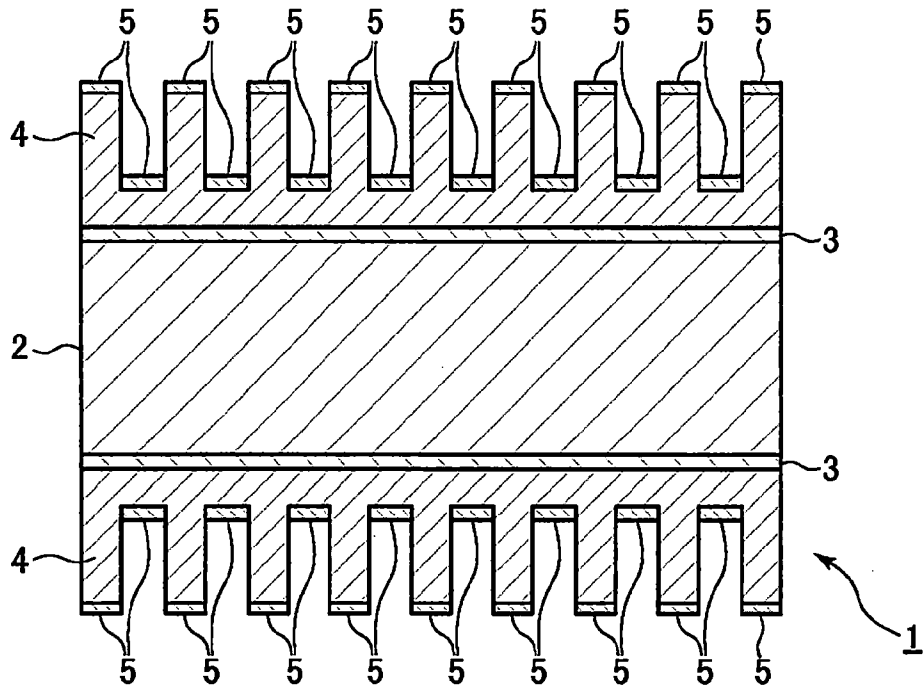
【請求項16】如請求項 1 或 2 所述之電極材料，其表層側表面相對於分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數，係分別高於：於平滑基材上具有由碳所構成之作為表層側的最外層之導電層、且於前述表層側不具有凹凸部分之電極材料的前述表層側表面相對於分隔紙之靜摩擦係數及動摩擦係數。

【請求項17】一種電解電容器用陰極箔，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質之電解電容器用陰極箔，其係使用請求項 1 或 2 所述之電極材料。

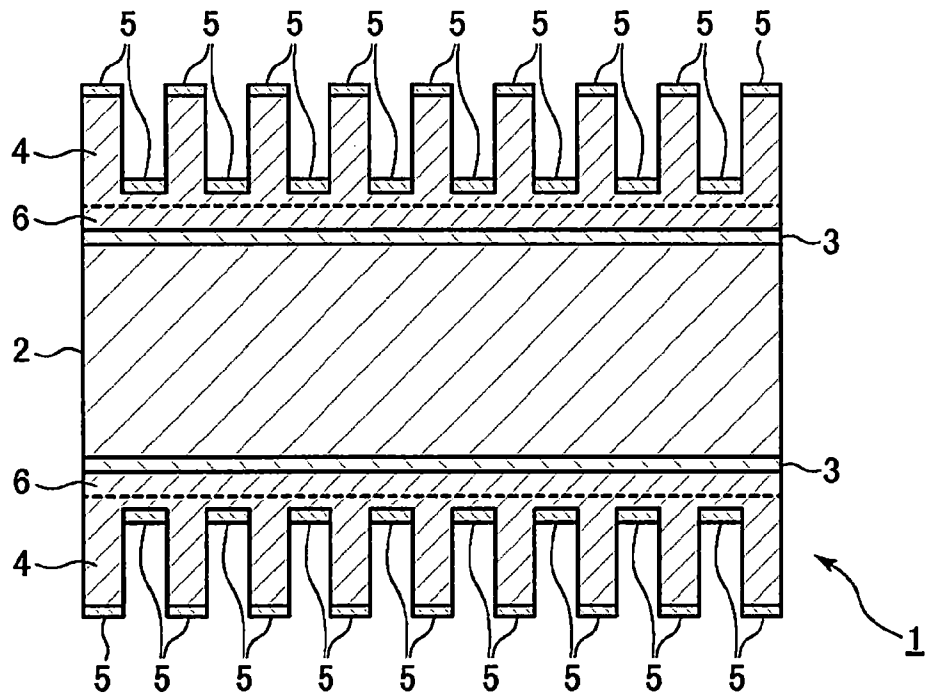
【請求項18】 一種電解電容器，係於陽極箔與陰極箔之間至少中介存在有固態電解質之電解電容器，其係具有請求項 17 所述之電解電容器用陰極箔。

【請求項19】 如請求項 18 所述之電解電容器，其中於陽極箔與陰極箔之間更中介存在有電解液。

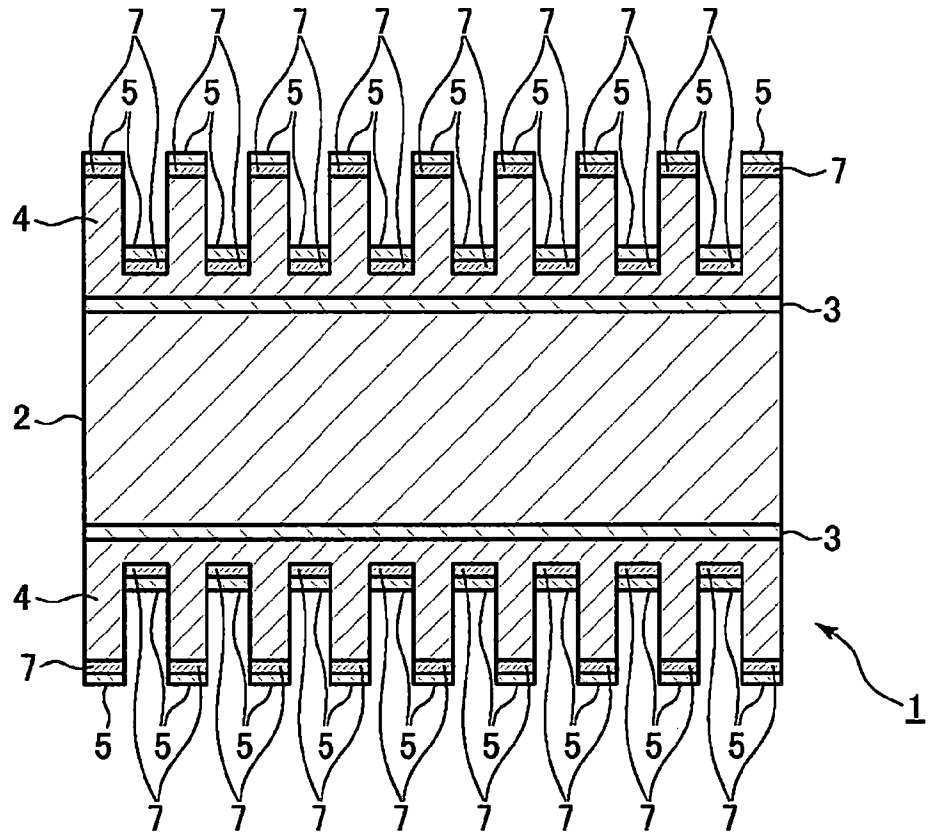
【發明圖式】



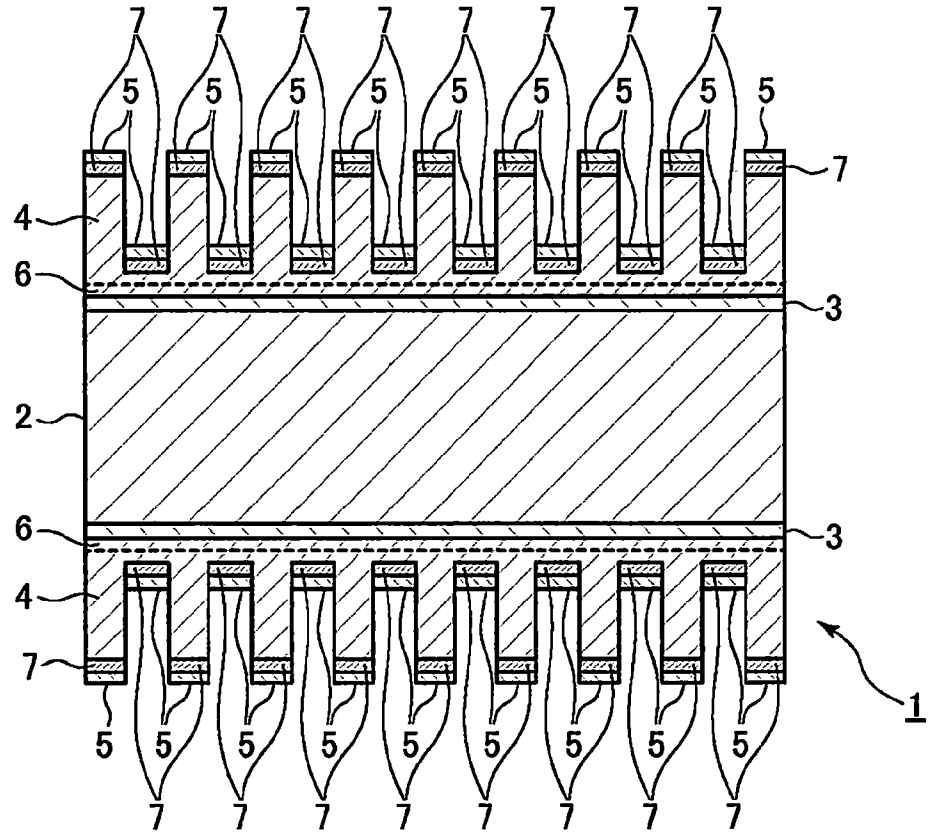
【圖1】



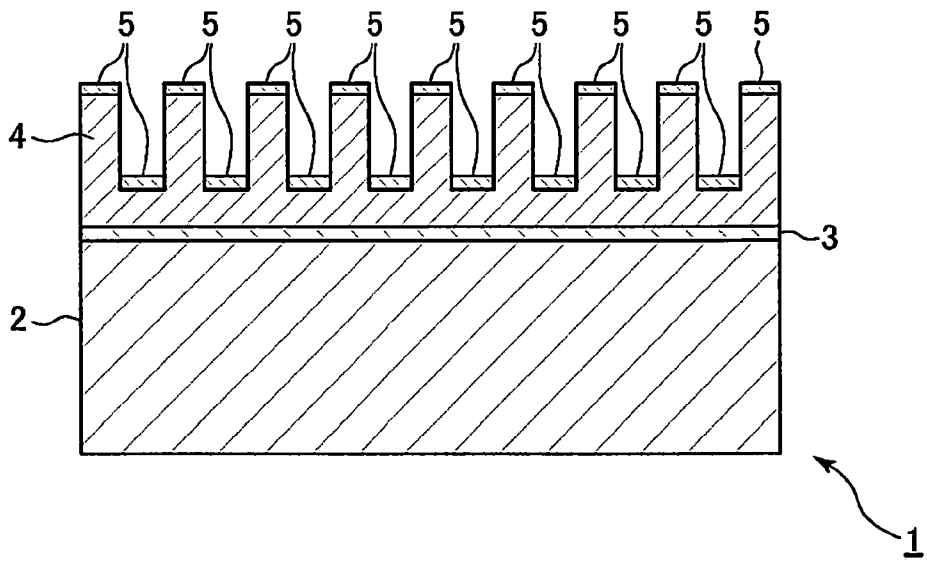
【圖2】



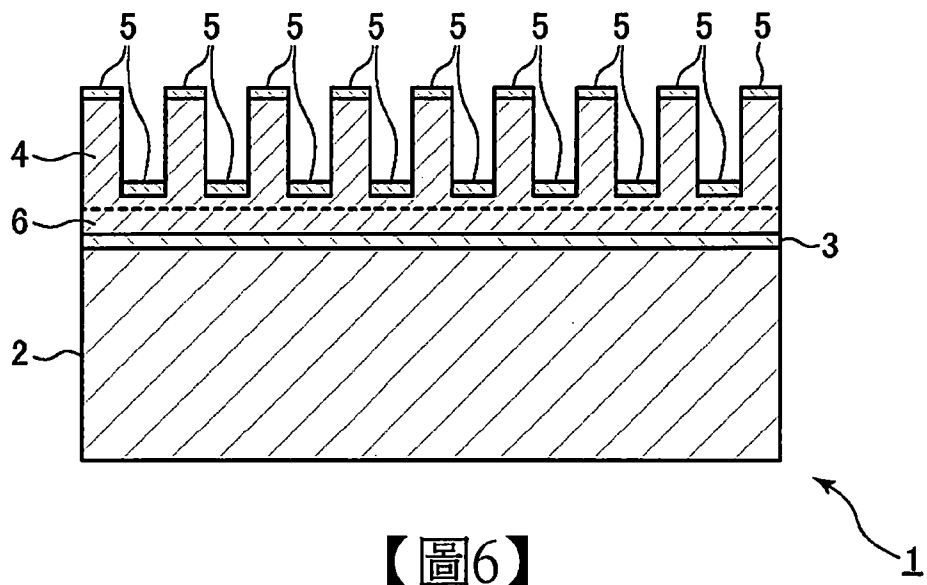
【圖3】



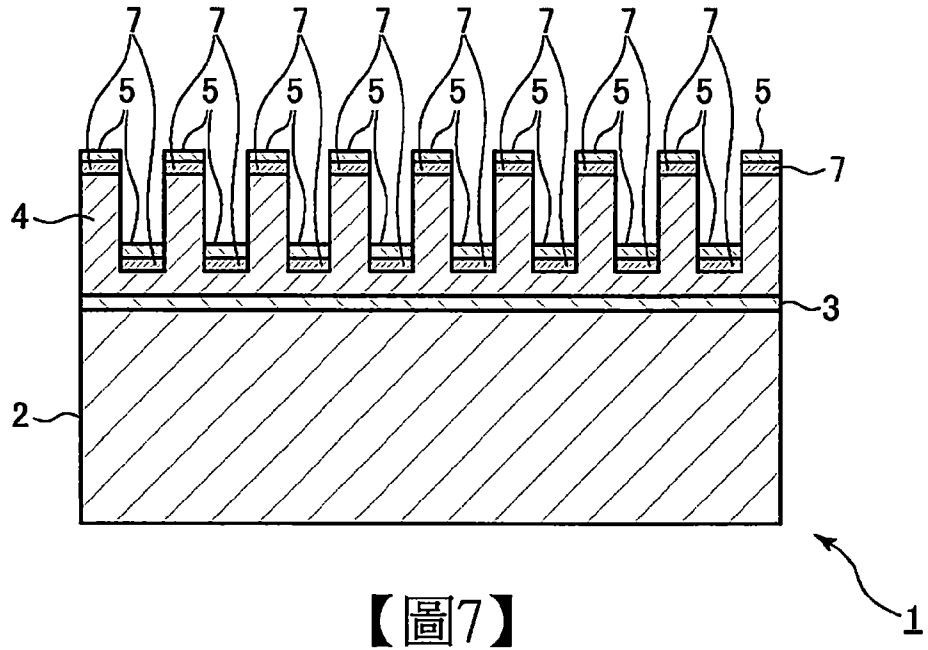
【圖4】



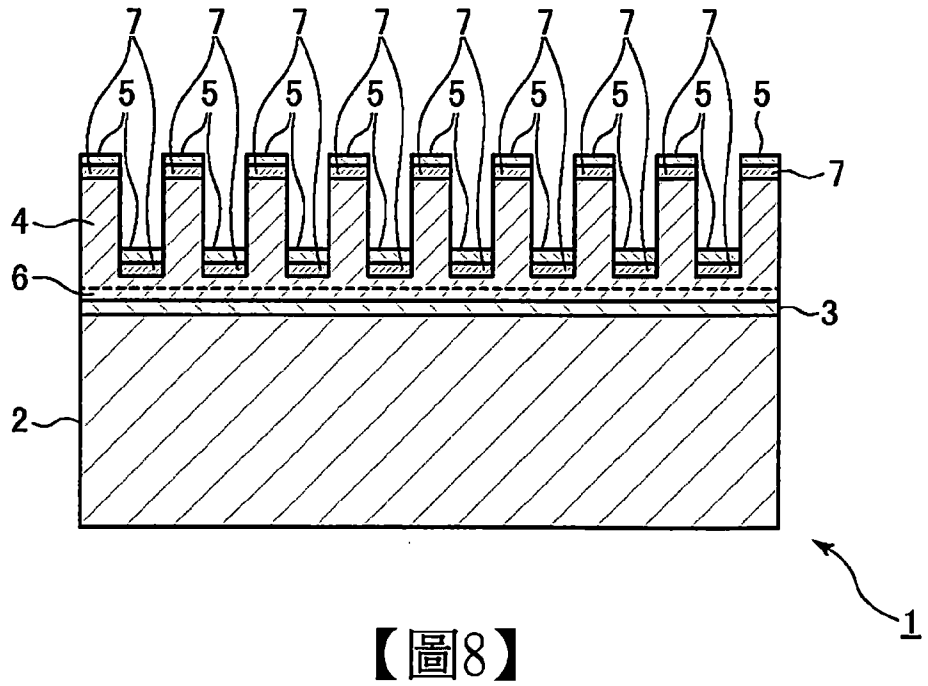
【圖5】



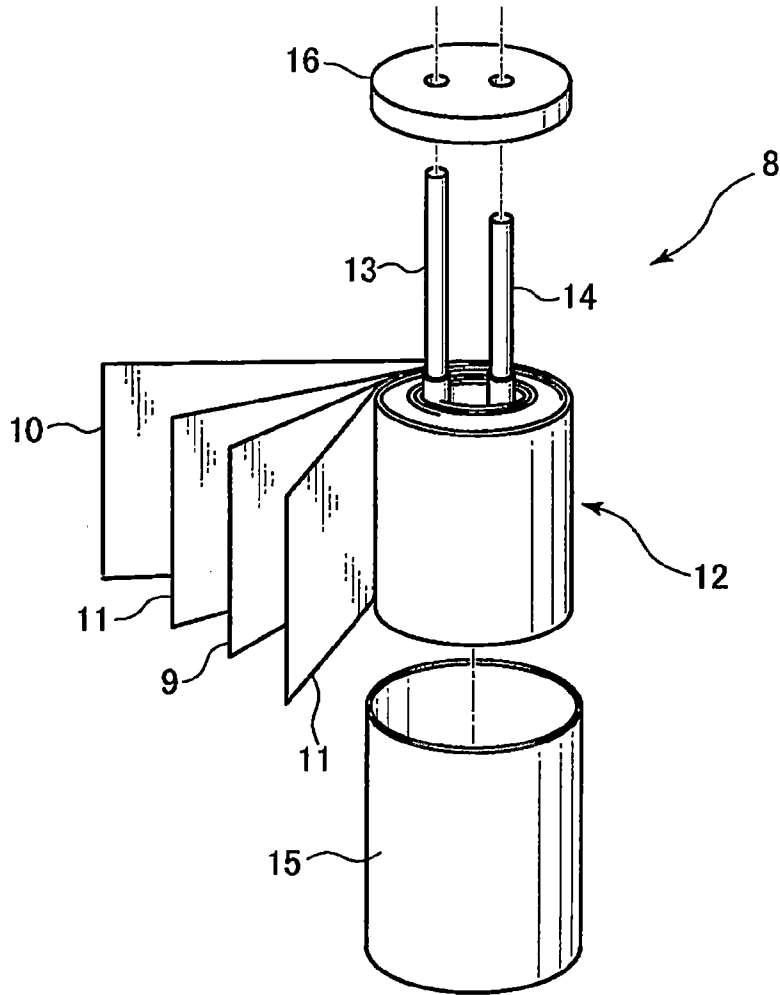
【圖6】



【圖7】



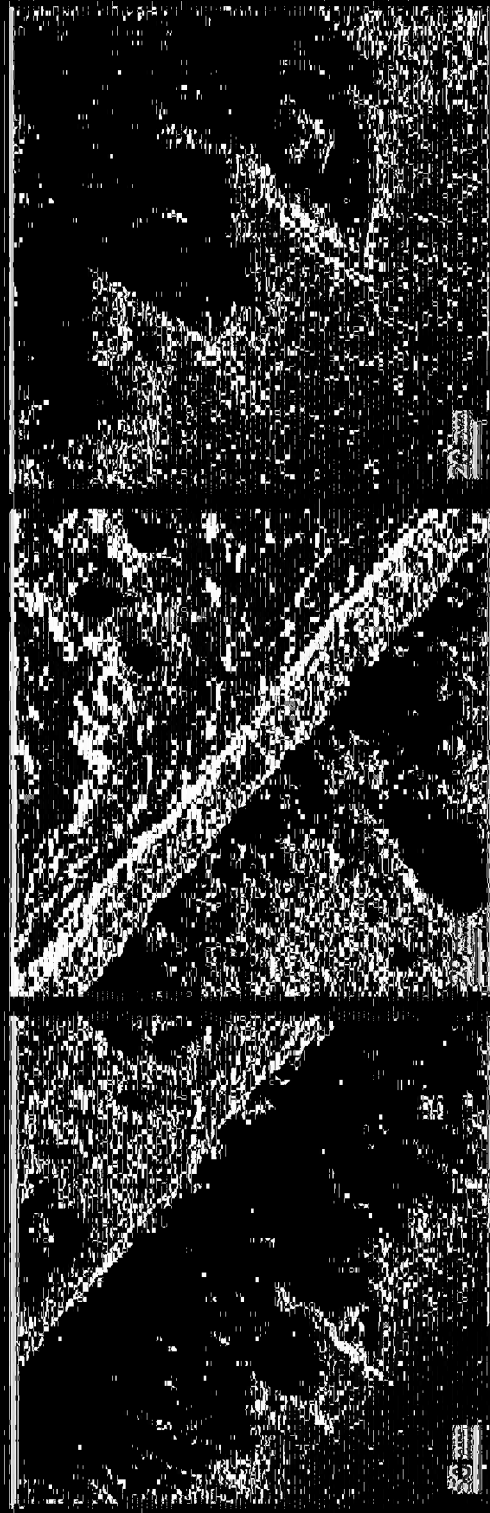
【圖8】



【圖9】

第  
一  
卷

卷首语



卷首语

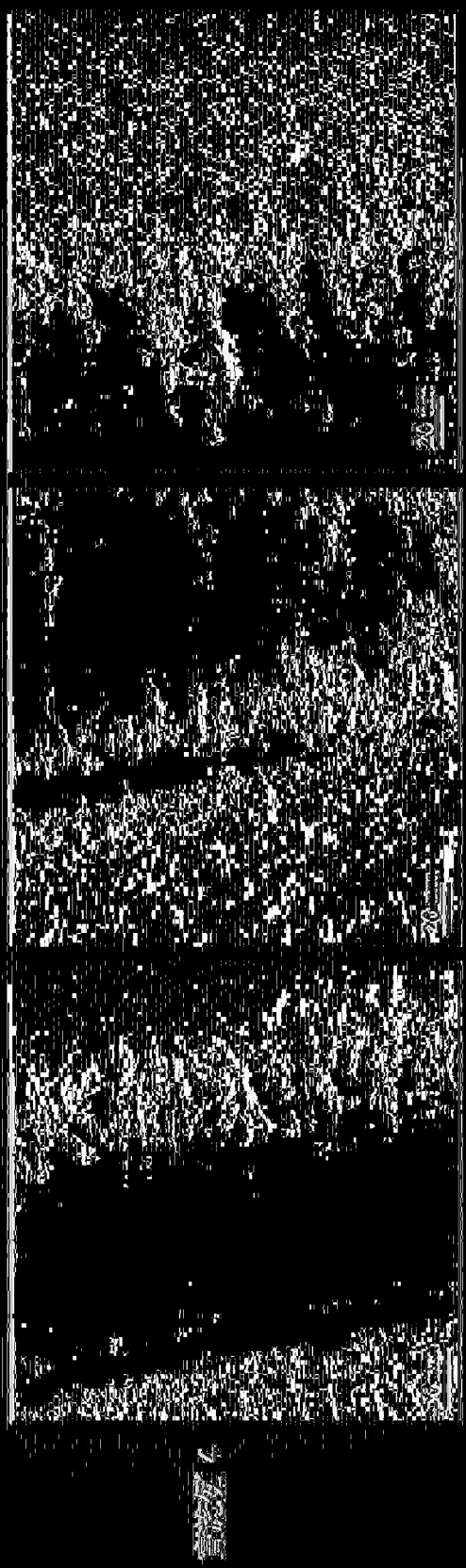
卷首语

卷首语

卷首语

卷首语

20  
20  
20  
20



2024/10/15

2024/10/15



2024/10/15

2024/10/15





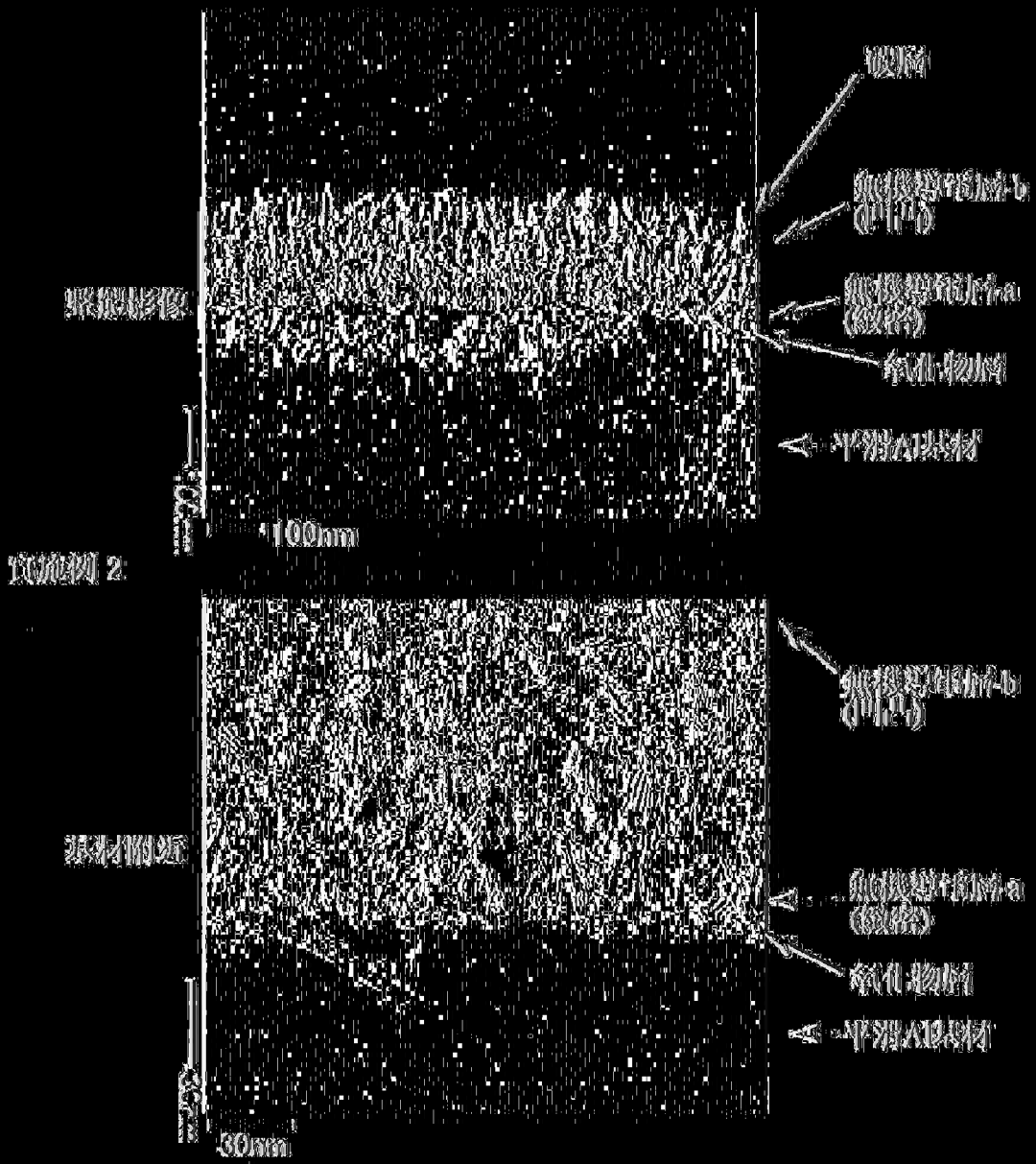
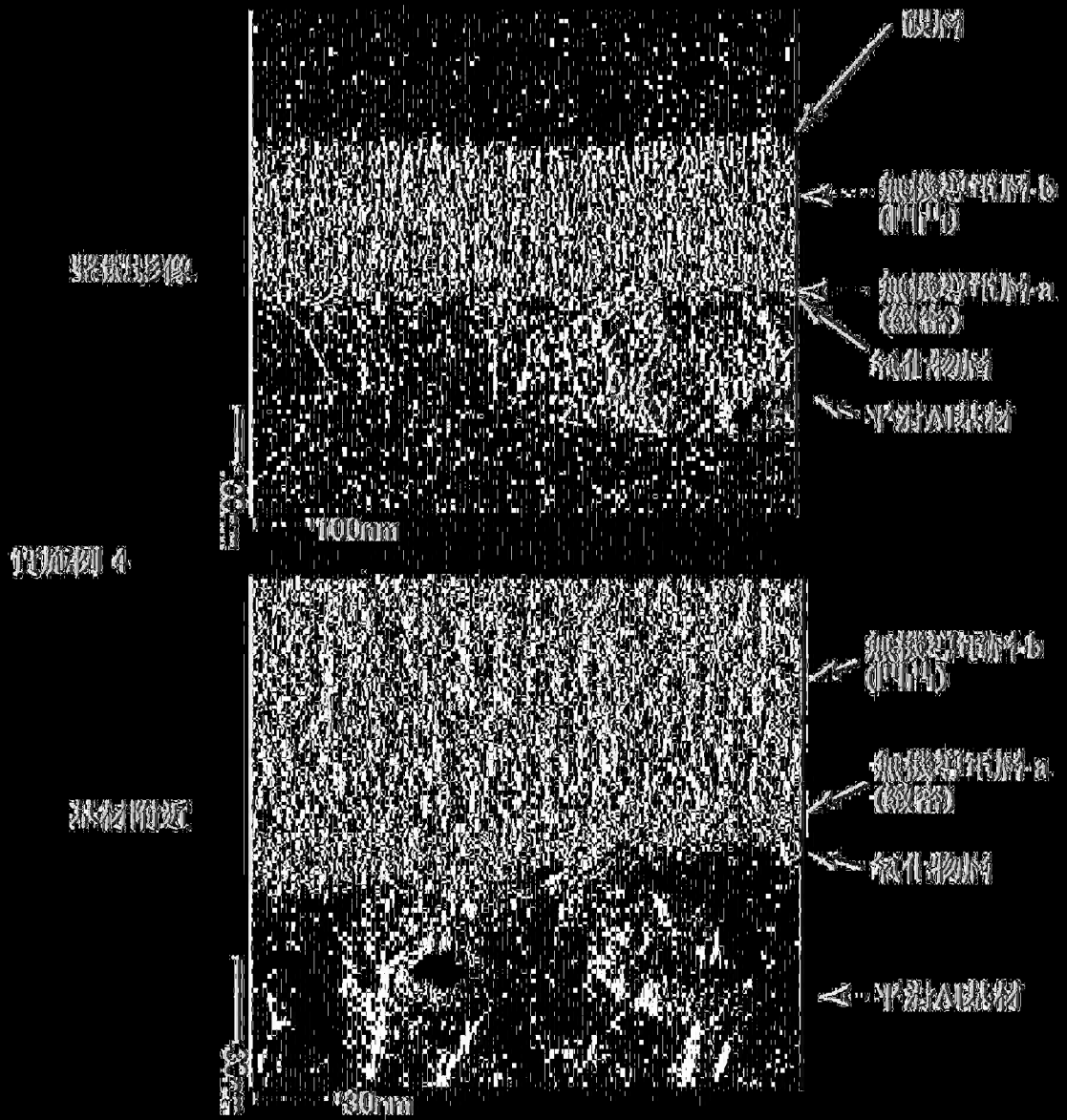


图14



(図15)

實驗 2

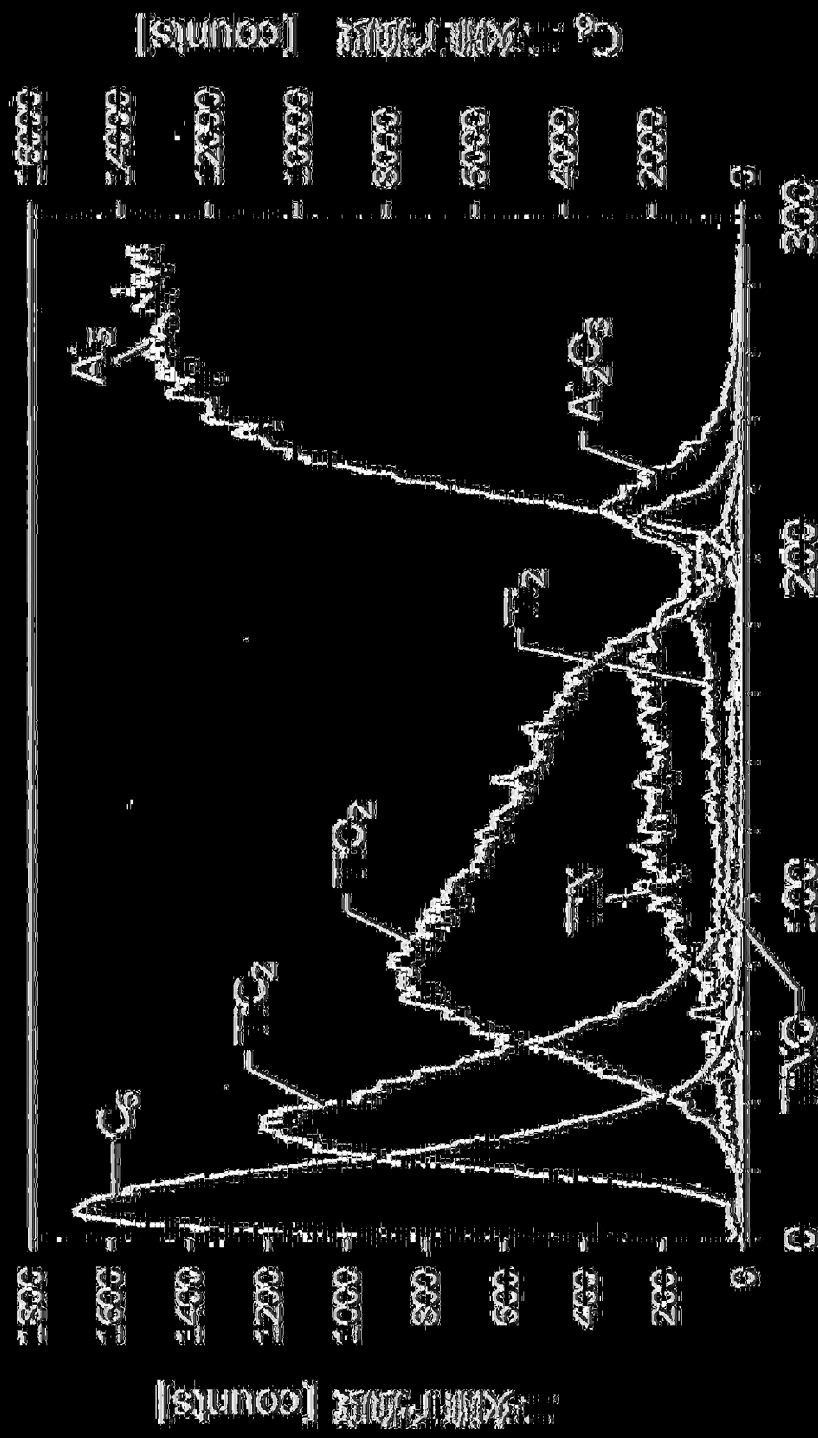
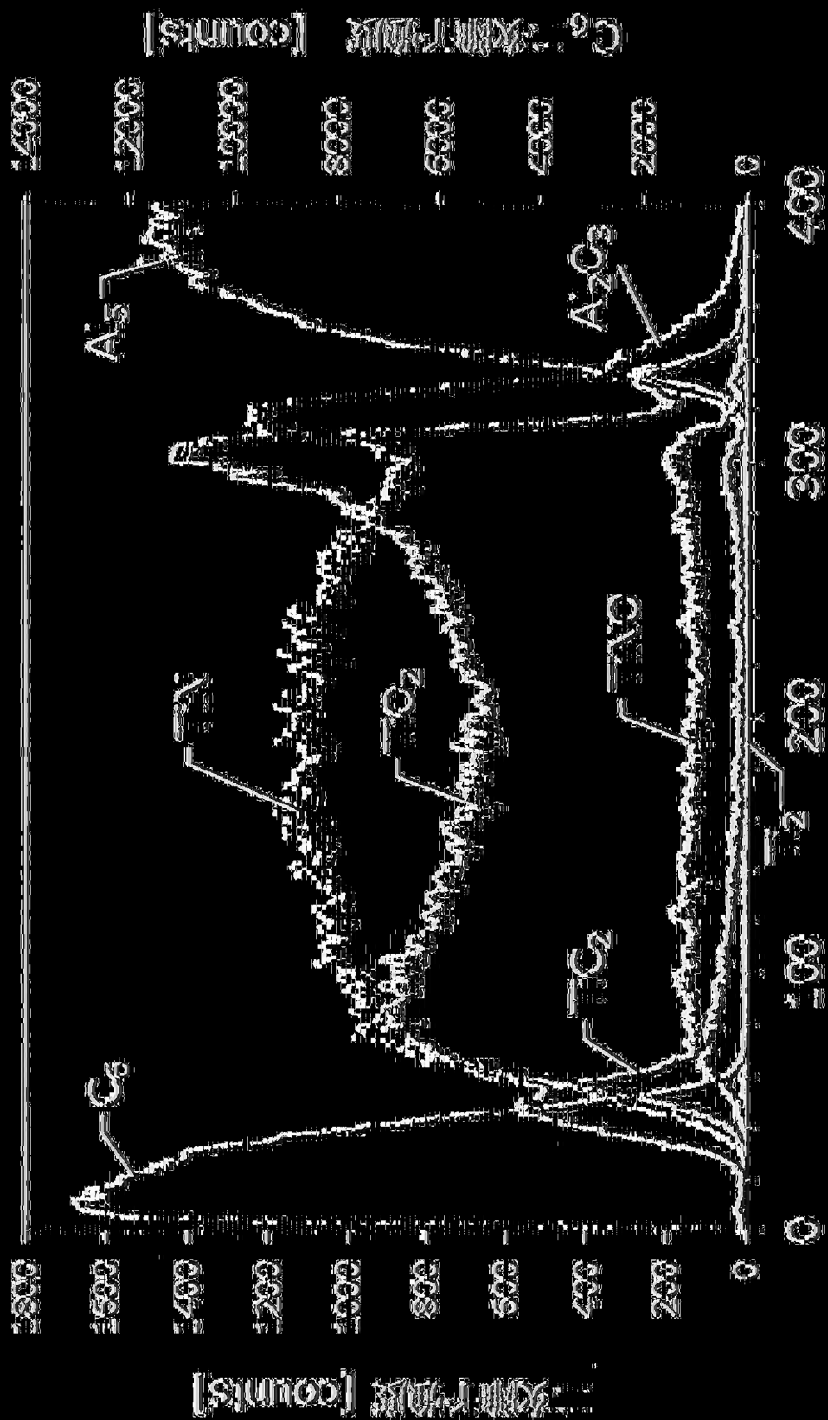


圖 1

圖 2

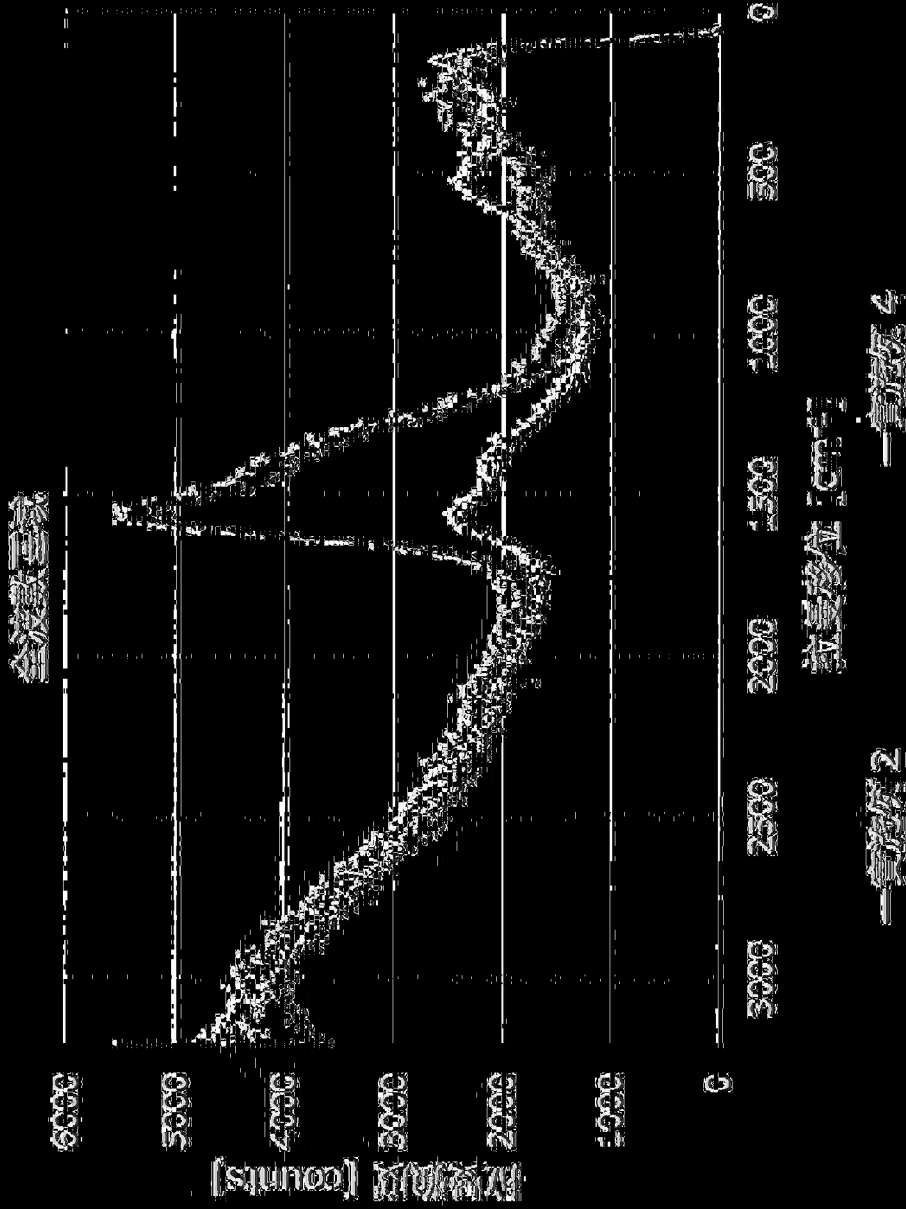
實驗 4



海星 [unclear]

17

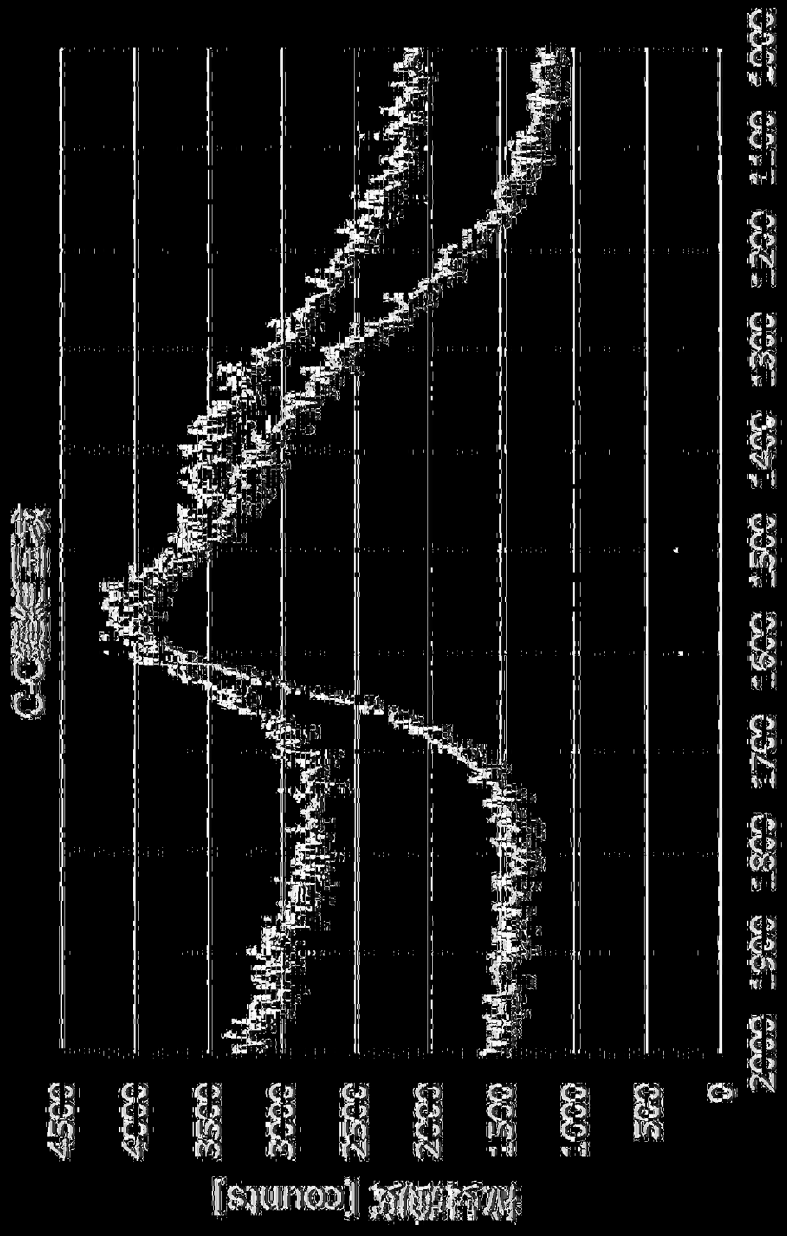
图  
表  
说  
明



【图 8】

019833

CPM 1721 40 301720 01101-03



— 1700 —  
 1700 1800 1900 2000 2100 2200 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200 4300 4400 4500

(9)

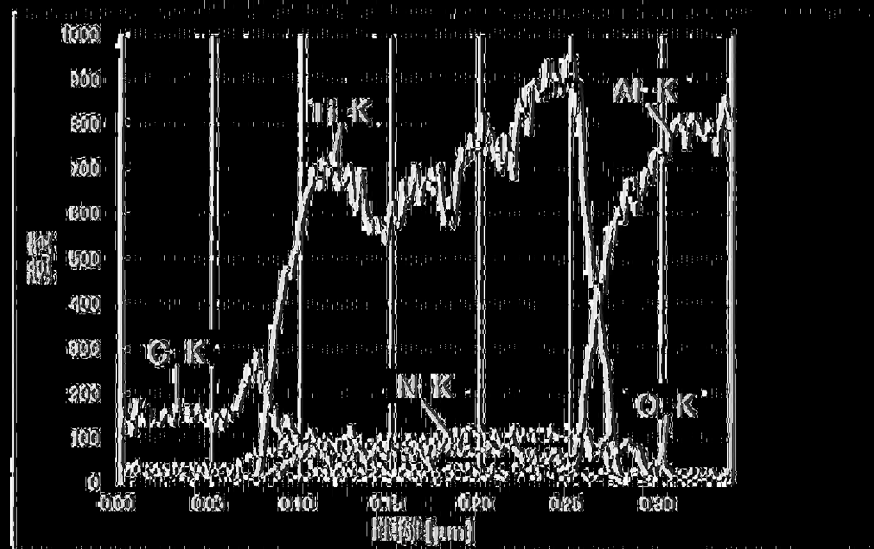
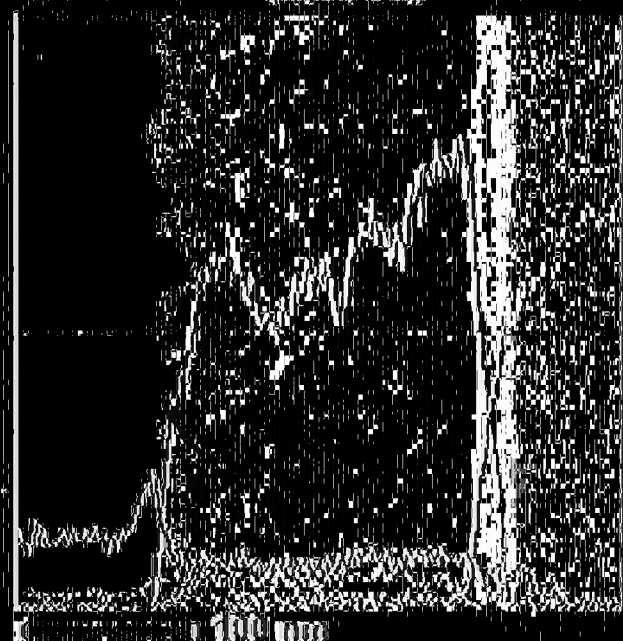
	基材的平滑性	平滑基之磷化 材上之氧化 物層	導電層 下緻密層	含有金屬 及/或氧化物 導電層部分	含有第1 導電層與 第2導電 層之成分	碳 電層	藉由CV測 定所測得最 大之電流 [倍]	藉由XPS 所測得之 金屬的比 率[%]	藉由拉曼光 譜分析所 得之G帶 峰之半寬 率[倍]	ESR 100kHz [mΩ]	
										初期	2000hr 劣化後
實施例1	平滑基材	無	無	有	有	有	175	20	5.7	100	23.7
實施例2	平滑基材	無	有	有	有	有	20.0	24	5.4	10.0	20.8
實施例3	平滑基材	有	有	有	有	有	16.1	24	5.0	9.0	19.5
實施例4	平滑基材	無	有	有	有	有	371	17	3.8	11.0	23.8
實施例5	平滑基材	無	有	有	有	有	6.5	10	5.9	11.0	23.5
實施例6	平滑基材	無	有	有	有	有	13.0	5	4.8	10.6	25.0
實施例7	平滑基材	無	有	有	有	有	13.0	13	6.7	10.0	25.8
實施例8	平滑基材	無	有	有	有	有	7.0	5	5.0	11.0	25.4
實施例9	平滑基材	無	有	有	有	有	6.0	10	6.5	11.0	27.0
實施例10	平滑基材	無	無	有	有	有	8.0	3	5.0	11.0	26.6
實施例11	平滑基材	無	有	有	有	有	380	19	3.5	11.0	26.2
比較例1	平滑基材	無	有	無	有	有	4.5	10	5.6	25.2	59.6
比較例2	蝕刻基材	無	有	無	有	有	20.0	17	6.4	11.0	27.6
比較例3	平滑基材	無	有	有	無	無	226	0	-	30.0	55.0

【圖20】

	基材的平滑性	平滑基之磷化 材上含有磷化 物之氧層	導電層 下部的緻密層	含有金屬 及氧化物之 導電層部分	含有第1 導電層與 第2層之混 合層	碳 電層	藉由CV 測定之電流 得最大之 倍率[倍]	藉由XPS 所測得之 金屬的比率 [%]	藉由拉曼 所分析之 G帶對於 結晶之 半寬之倍 率[倍]	ESR 100kHz [mΩ]	
										初期	
實施例1	平滑基材	無	無	有	有	有	175	20	5.7	36	
實施例2	平滑基材	無	有	有	有	有	20.0	24	5.4	28	
實施例3	平滑基材	有	有	有	有	有	16.1	24	5.0	22	
實施例4	平滑基材	無	有	有	有	有	371	17	3.8	33	
實施例5	平滑基材	無	有	有	有	有	6.5	10	5.9	32	
實施例6	平滑基材	無	有	有	有	有	13.0	5	4.8	24	
實施例7	平滑基材	無	有	有	有	有	13.0	13	6.7	34	
實施例8	平滑基材	無	有	有	有	有	7.0	5	5.0	27	
實施例9	平滑基材	無	有	有	有	有	6.0	10	6.5	47	
實施例10	平滑基材	無	有	有	有	有	8.0	3	5.0	33	
實施例11	平滑基材	無	有	有	有	有	380	19	3.5	45	
比較例1	平滑基材	無	有	無	有	有	4.5	10	5.6	49	
比較例2	蝕刻基材	無	有	無	有	有	20.0	17	6.4	26	
比較例3	平滑基材	無	有	有	無	無	226	0	-	84	

【圖21】

最外層(0.00μm) 43 (0.0201~0.0204μm) 中間層(0.0204~0.0207μm)



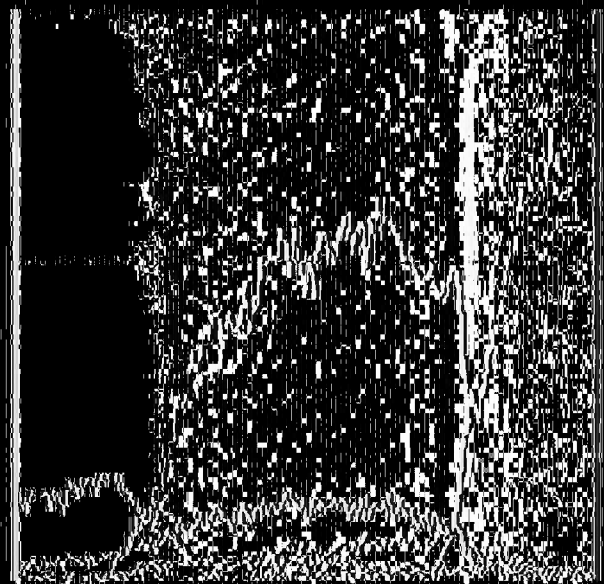
\*測定値の単位: [counts/sec]

資料例 2

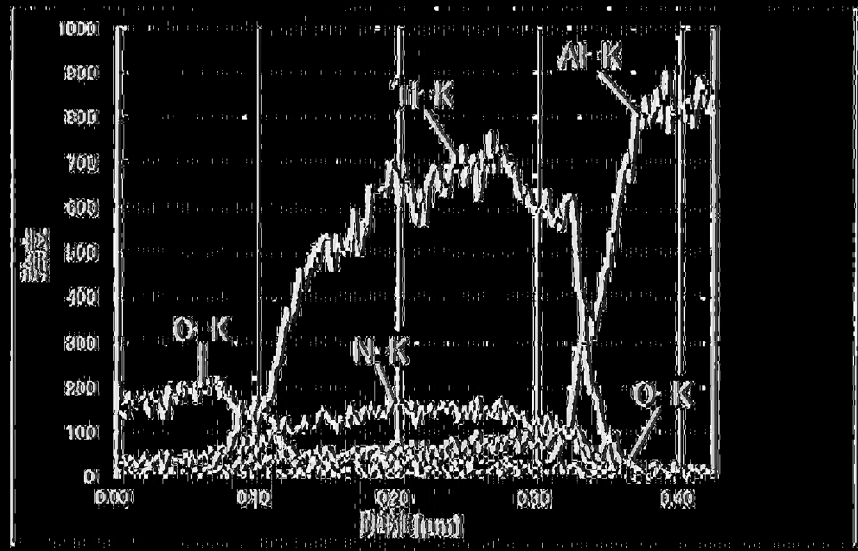
[ 図 22 ]

第  
一  
次  
校  
对

探测器名称: (G) 探测器名称: (G)



探测器名称: (G) 探测器名称: (G)



\*探测器名称: (G) 探测器名称: (G)

探测器名称: (G) 探测器名称: (G)

探测器名称: (G) 探测器名称: (G)

第  
二  
十  
三  
章

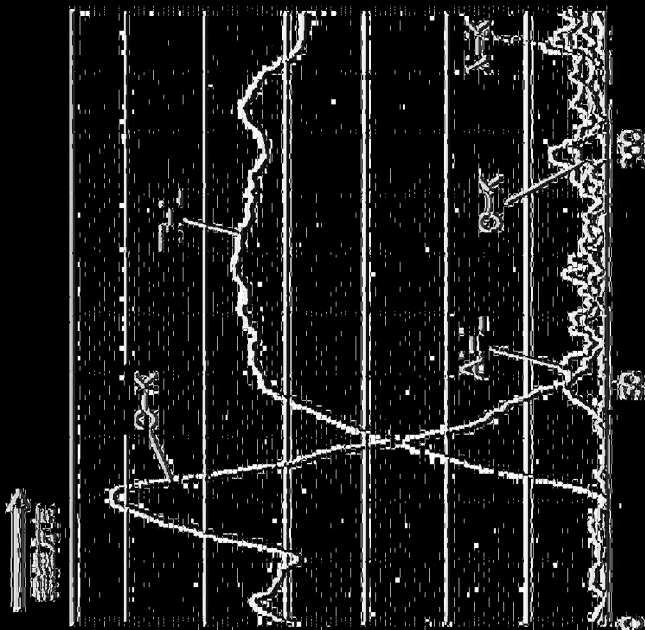


图 2-1-1

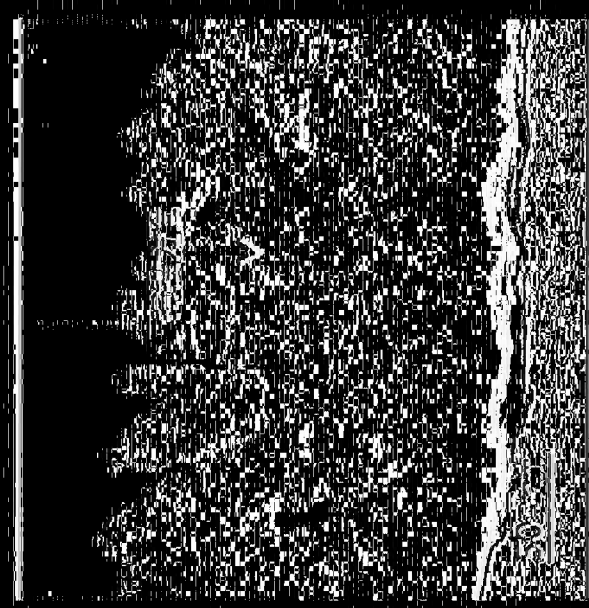


图 2-1-2

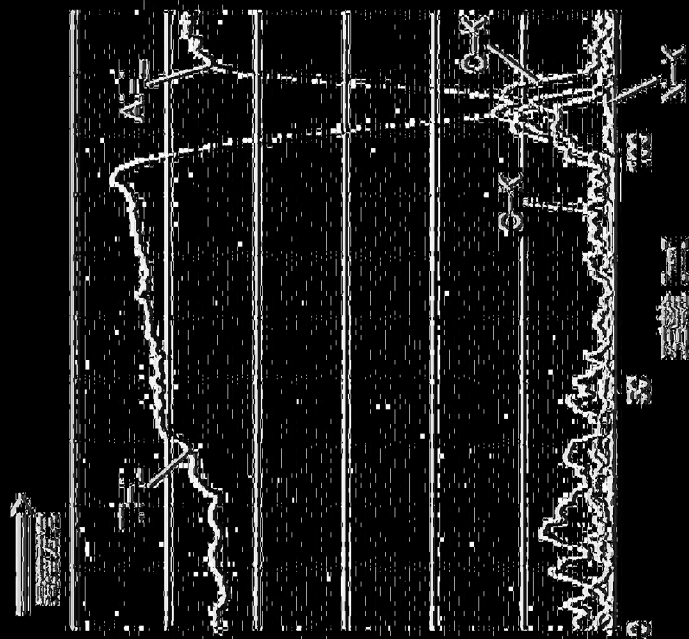


Figure 2

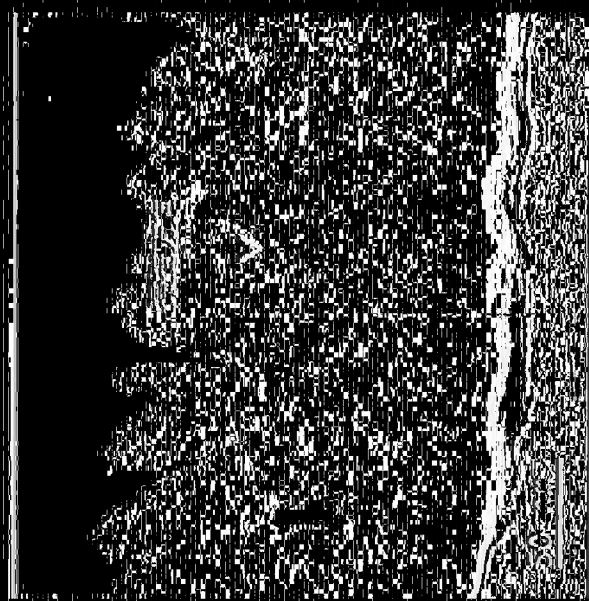


Figure 3

Figure 2

Figure 3



Figure 26

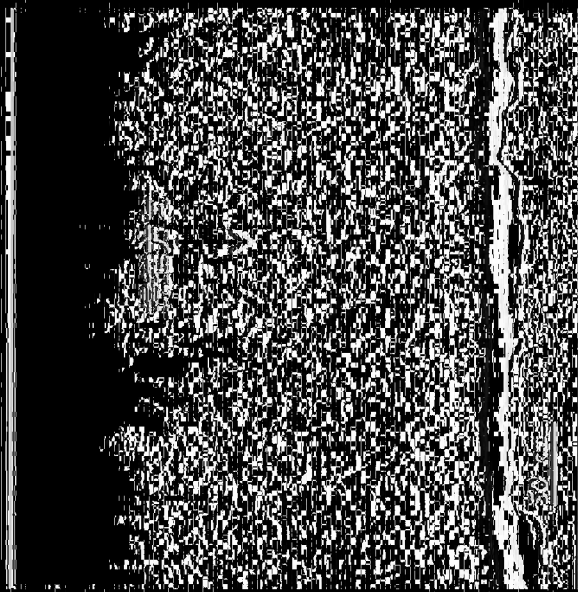


Figure 27



Figure 28



Figure 29

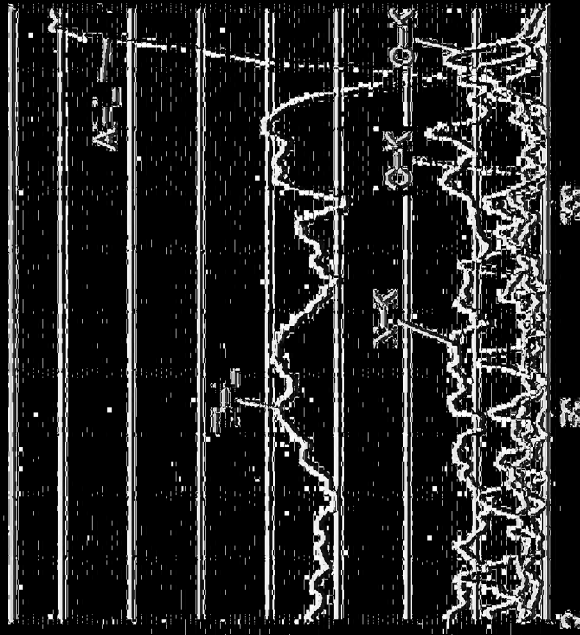


圖 4

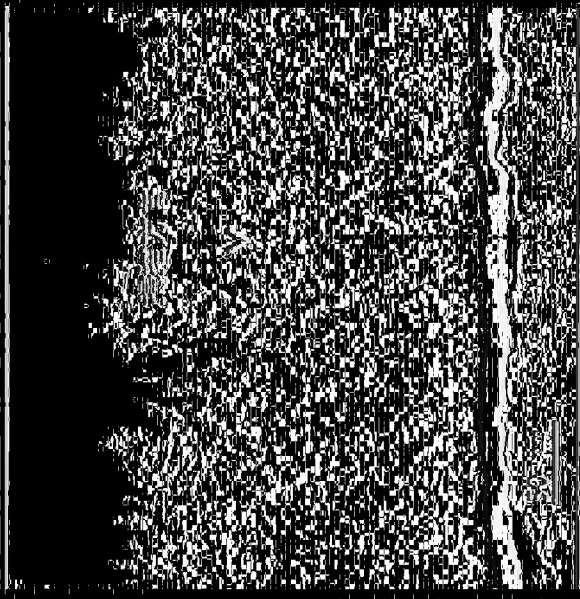


圖 4

圖 4

圖 4

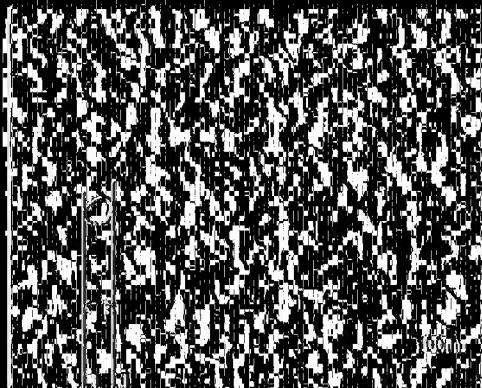
	膠帶接著度 [gf/cm]
實施例1	505
實施例2	577
實施例4	585
實施例5	442
比較例1	398

【圖28】

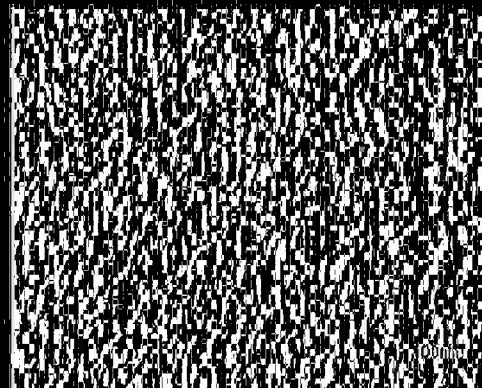
	接觸角 [°]		表面自由能 [mJ/m <sup>2</sup> ]	
	純水	二碘甲烷	極性的 氫鍵結性成分	非極性的 分散力成分
實施例 2	19.4	4.6	33.7	39.3
實施例 4	19.4	7.2	33.9	39.0
比較例 1	72.8	50.3	9.4	29.4

【圖29】

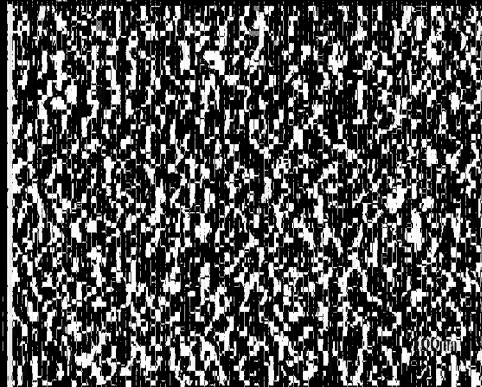
a) 實例 2



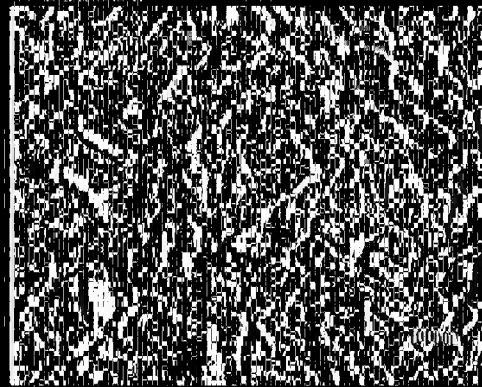
b) 實例 4



c) 實例 3



d) 實例 5

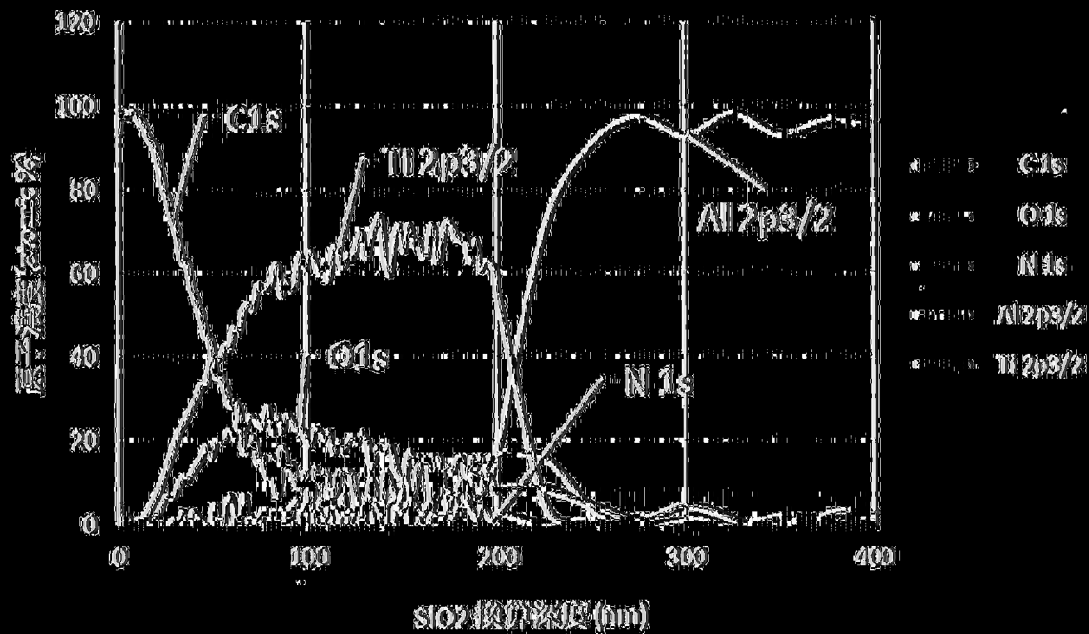


[ 130 ]

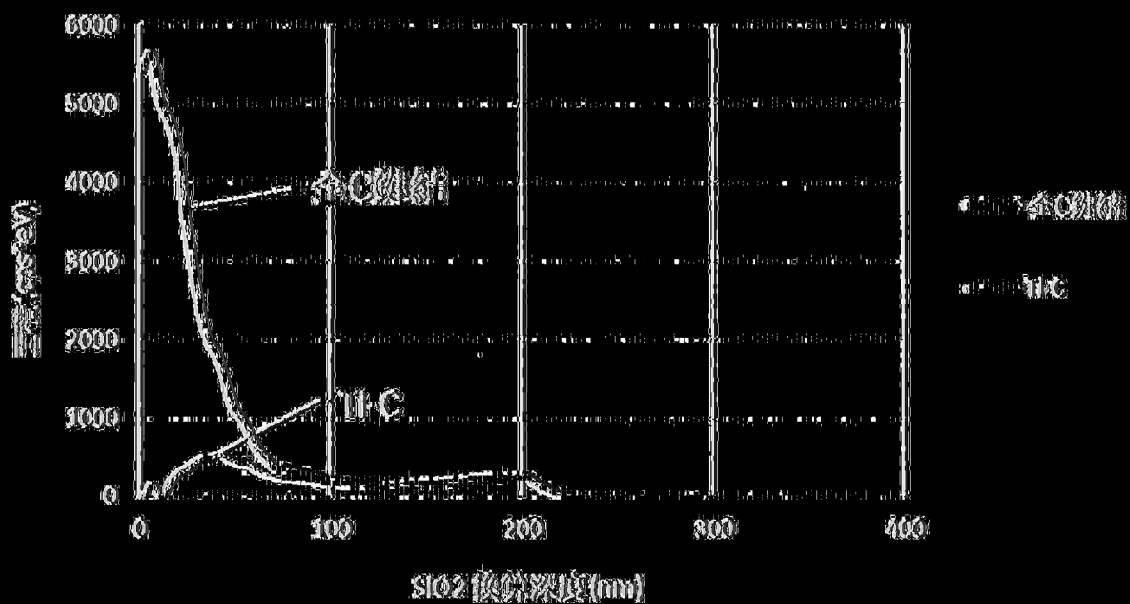
	無機導電層的表層側 上之凹凸部分之凸部 的平均直徑(nm)	ESR
		100kHz [mΩ] 2000hr劣化後
實施例1	53	23.7
實施例2	58	20.8
實施例3	89	19.5
實施例4	27	23.8
實施例5	38	23.5
實施例6	210	25.0
實施例8	230	25.4

【圖31】

a) 實例 2



b) 實例 2



(例32)

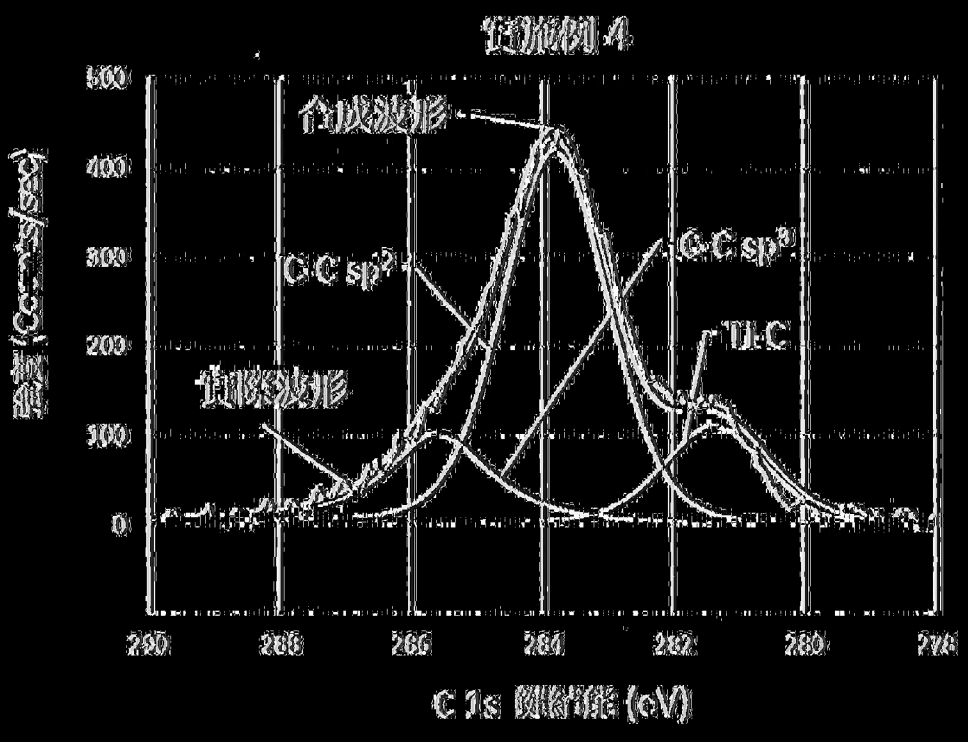
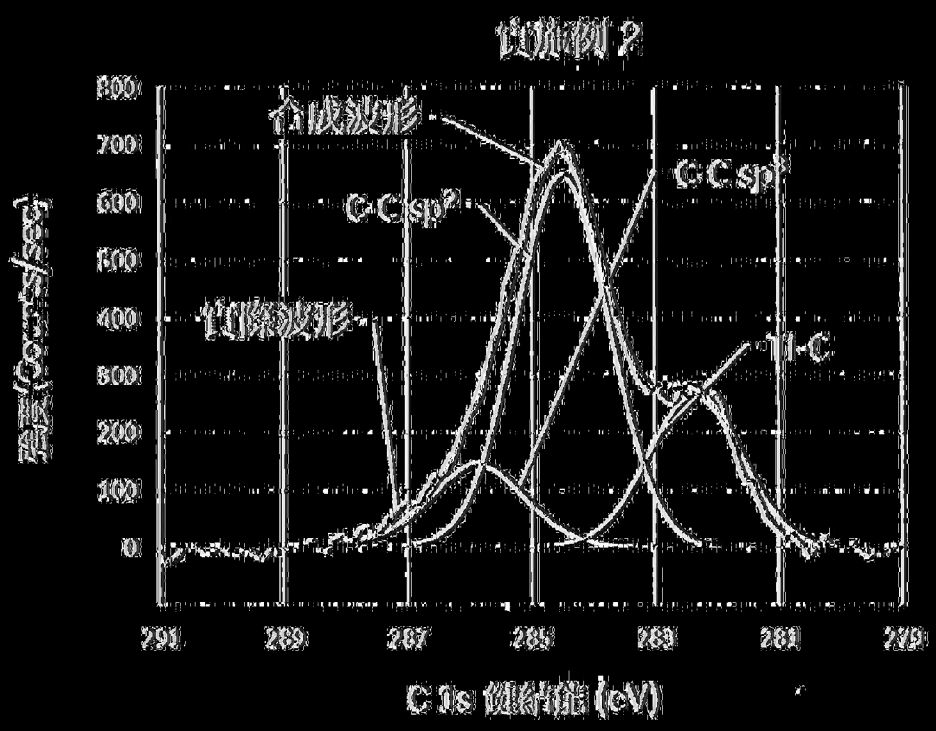
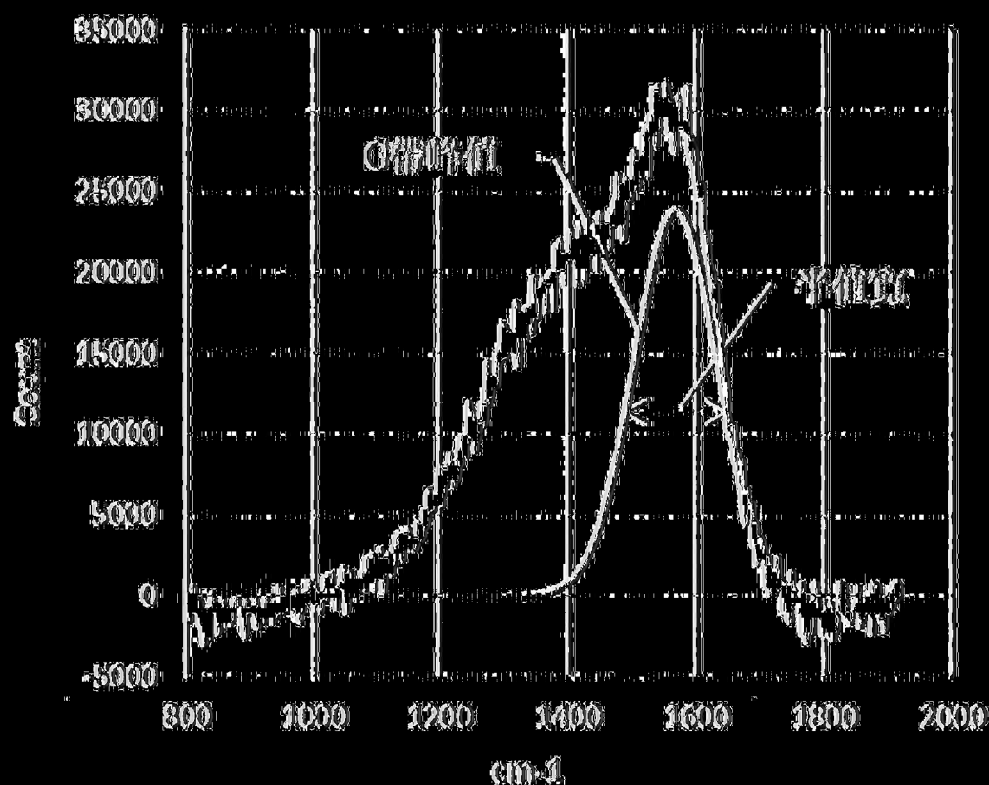


FIG. 33

	前層係數	平均前層係數
實施例2	0.565	0.444
實施例4	0.575	0.467
實施例5	0.655	0.540
比較例1	0.433	0.348

【圖34】



【圖35】

	藉由Kr吸附法所測得 之BET比表面積的倍率 [倍]	ESR
		100kHz [mΩ] 2000hr 劣化後
實施例1	35	23.7
實施例2	3.5	20.8
實施例3	3.5	19.5
實施例4	87	23.8
實施例5	1.5	23.5
實施例6	3.4	25.0
實施例7	1.4	25.8
實施例8	1.9	25.4

【圖36】