



(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 201217580 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131883

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C23C28/00 (2006.01)**

H01G9/045 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/14 日本

2010-205200

(71)申請人：東洋鋁股份有限公司 (日本) TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：井上英俊 INOUE, HIDETOSHI (JP)；中山邦彥 NAKAYAMA, KUNIHIKO (JP)；
足高善也 ASHITAKA, ZENYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 35 頁

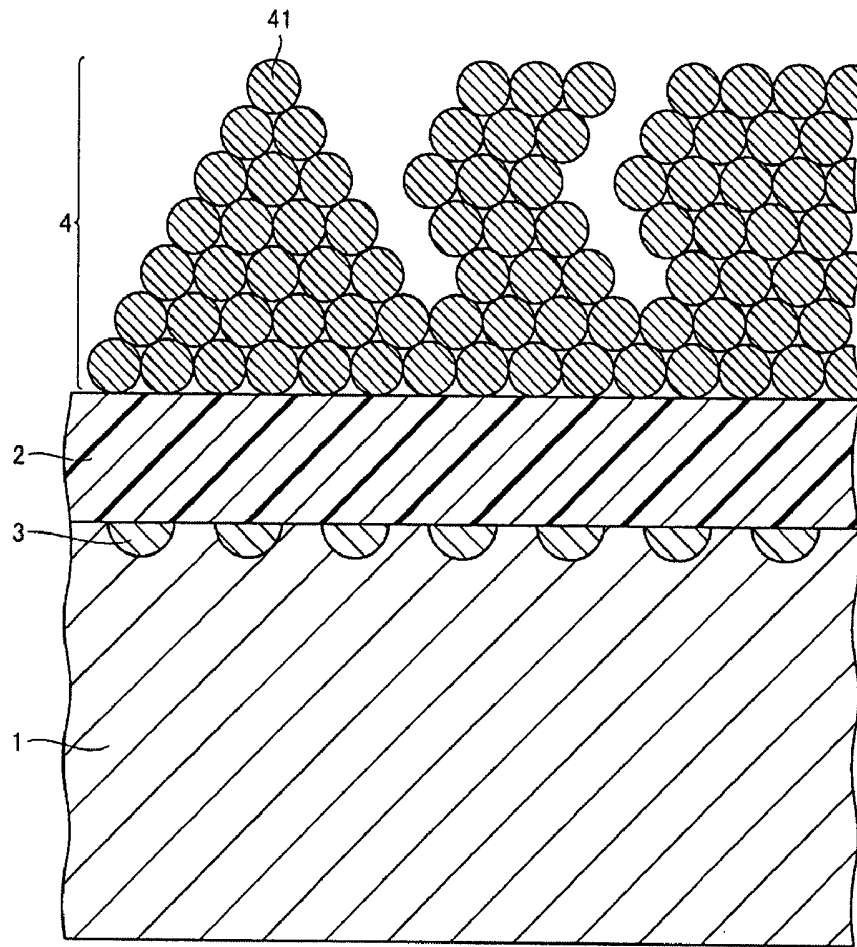
(54)名稱

塗覆有導電層之鋁材和其製造方法

ALUMINUM MATERIAL COATED WITH ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYER AND METHOD
FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種具有可耐受長時間使用之特性的塗覆有導電層之鋁材和其製造方法。塗覆有導電層之鋁材包含：鋁材(1)、第 1 導電層(2)、介在層(3)及第 2 導電層(4)。第 1 導電層(2)係形成於鋁材(1)之表面上，且包含具有導電性之有機物。介在層(3)係形成於鋁材(1)與第 1 導電層(2)之間，且包含鋁之碳化物。第 2 導電層(4)係形成於第 1 導電層(2)之表面上，且含有含碳粒子(41)。使樹脂附著於鋁材(1)之表面並進行乾燥，於其上附著含碳物質後，將鋁材(1)配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此形成第 1 導電層(2)、介在層(3)及第 2 導電層(4)。



- 1：鋁材
- 2：第 1 導電層
- 3：介在層
- 4：第 2 導電層
- 41：含碳粒子



(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 201217580 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100131883

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C23C28/00 (2006.01)**

H01G9/045 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/14 日本

2010-205200

(71)申請人：東洋鋁股份有限公司 (日本) TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：井上英俊 INOUE, HIDETOSHI (JP)；中山邦彥 NAKAYAMA, KUNIHIKO (JP)；
足高善也 ASHITAKA, ZENYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

塗覆有導電層之鋁材和其製造方法

ALUMINUM MATERIAL COATED WITH ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYER AND METHOD
FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種具有可耐受長時間使用之特性的塗覆有導電層之鋁材和其製造方法。塗覆有導電層之鋁材包含：鋁材(1)、第 1 導電層(2)、介在層(3)及第 2 導電層(4)。第 1 導電層(2)係形成於鋁材(1)之表面上，且包含具有導電性之有機物。介在層(3)係形成於鋁材(1)與第 1 導電層(2)之間，且包含鋁之碳化物。第 2 導電層(4)係形成於第 1 導電層(2)之表面上，且含有含碳粒子(41)。使樹脂附著於鋁材(1)之表面並進行乾燥，於其上附著含碳物質後，將鋁材(1)配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此形成第 1 導電層(2)、介在層(3)及第 2 導電層(4)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種通常以導電層塗覆鋁材之表面之塗覆有導電層之鋁材和其製造方法，特定而言，本發明係關於一種用於電雙層電容器、電解電容器、鋰電池、鋰離子電池、鋰離子聚合物電池(lithium-ion polymer battery)、色素感光太陽電池、燃料電池、固體高分子燃料電池等之集電體或電極等電極構造體中之塗覆有導電層之鋁材和其製造方法。

【先前技術】

作為用以將化學能直接轉換為電能之手段，存在有電池。電池係利用電化學之變化，而進行反覆電荷之放電、或電荷之充電及放電之作用，因此可用作各種電氣電子設備之電源。又，作為進行反覆電荷之充電及放電之作用者，有電容器(condenser)。電容器可用作各種電氣電子設備之電氣元件零件。

近年來，作為高能量效率之二次電池，使用鋰離子電池、鋰離子聚合物電池等作為行動電話、個人電腦、照相機等之電源。又，嘗試使用燃料電池作為汽車之電源。關於太陽電池，正進行開發低成本普及型之色素增感太陽電池作為晶系、非晶系及薄膜系之新一代太陽電池。

例如，於燃料電池中，使用以包含碳材料之活性物質塗覆包含鋁板之集電體表面而成者作為負極材料。

於色素增感太陽電池中，使用以碳材料等導電性材料塗覆薄膜基材之表面而成者作為電極材料。

另一方面，於作為電化學電容器之一之電雙層電容器中，使用以包含活性碳粉末之活性物質塗覆包含鋁箔之集電體之表面而成者作為可極化電極。具體而言，例如於日本專利特開平 10-64765 號公報中揭示有於活性碳粉末中添加結合材料及導電材料等加以混合，製備成漿料狀，將其塗佈於鋁箔之表面上後，於室溫下進行乾燥，進而切割成既定大小，藉此製造可極化電極。又，有時亦將活性碳粉末及樹脂等之混合物熱壓接合(thermocompression bonding)於鋁箔之表面上，藉此製造可極化電極。

於電解電容器中，習知一直使用藉由蝕刻來擴大表面積之包含鋁箔之導電體作為陰極材料。近年來，正在開發藉由使碳粉末附著於鋁箔之表面上而擴大電極之表面之陰極材料。

如上所述之以包含碳材料之活性物質所塗覆之塗覆有碳之鋁材僅藉由使用黏合劑使碳材料固著之方法而製造。因此，製造步驟相對容易。然而，於假定長時間使用塗覆有碳之鋁材作為電極材料等電子零件之構成材料之情形時，會出現由於自電子零件產生之熱量而導致塗覆有碳之鋁材之特性劣化之問題。

又，存在為了提高電路組裝線之生產性，而使電子零件成為表面黏著型元件(Surface Mounted Device)之傾向。於該情

形時，因電子零件之安裝係以回流焊方式進行，故即便於更加嚴酷之溫度條件下亦必需維持塗覆有碳之鋁材之特性。針對如此要求，就習知使用黏合劑使碳材料固著之塗覆有碳之鋁材而言，通常黏合劑本身對熱不穩定，有時由於加熱而使碳材料與鋁材之表面之間之密接性因黏合劑之劣化而變弱，故最終會產生碳材料之脫落。又，為了提高碳材料與鋁材之表面之間之密接性，一直以來指出若增加黏合劑之添加量，則有可能由於黏合劑之存在而使電阻值變高，或者由於因熱引起之黏合劑之變質而使電阻值產生變動。如此般，關於塗覆有碳之鋁材，於為了使碳材料固著於鋁材之表面上而使用黏合劑之情形時，存在有諸多問題。

另一方面，例如正在開發如國際公開第 2004/087984 號中揭示之塗覆有碳之鋁材，其包含鋁材及形成於鋁材之表面上之含碳層，進而包含形成於該鋁材與含碳層之間之含有鋁元素及碳元素之介在層。根據該塗覆有碳之鋁材，形成於鋁材與作為活性物質層之含碳層之間之介在層發揮提高鋁材與活性物質層之間之密接性之作用。因此，可消除因加熱而使含碳層與鋁材之表面之間的密接性變弱之問題。又，即便使用黏合劑作為含碳層之起始原料之一，亦由於為了形成含碳層而進行加熱，故黏合劑會消失。因此，不會產生由於如上所述之因熱引起之黏合劑之劣化而導致密接性下降之問題。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

然而，上述塗覆有碳之鋁材於長時間用作電極材料等電子零件之構成材料之期間，有時自電子零件之保護殼進入之微量之水分、或於製造步驟中殘存於電子零件內之水分會滲入含碳層之間隙。於該情形時，由於介在層發生水合反應，而導致含碳層中所含之碳粒子等活性物質脫落。因此，電子零件之可靠性有可能下降。

因此，本發明之目的在於提供一種具有可耐受長時間使用之特性的塗覆有導電層之鋁材和其製造方法。

(解決問題之手段)

依據本發明之塗覆有導電層之鋁材包含：鋁材、第 1 導電層、介在層及第 2 導電層。第 1 導電層係形成於鋁材之表面上，且包含具有導電性之有機物。介在層係形成於鋁材與第 1 導電層之間，且包含鋁之碳化物。第 2 導電層係形成於第 1 導電層之表面上，且包含碳。

於本發明之塗覆有導電層之鋁材中，介在層較佳為包含形成於鋁材之表面之至少一部分區域且含有鋁之碳化物之表面部分。

又，於本發明之塗覆有導電層之鋁材中，第 1 導電層之厚度較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

進而，於本發明之塗覆有導電層之鋁材中，第 1 導電層較佳為由在含有含煙物質之環境下，於 450°C 以上且未滿 660

°C之溫度範圍內加熱 1 小時以上、100 小時以下而不揮發之物質所形成。

本發明之塗覆有導電層之鋁材較佳為用於構成電極構造體。

上述電極構造體較佳為電容器之集電體及電極之任一者。

又，上述電極構造體較佳為電池之集電體及電極之任一者。

依據本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法包括以下步驟。

(A)第 1 步驟，使樹脂附著於鋁材之表面上並進行乾燥，而形成第 1 導電前驅物層；

(B)第 2 步驟，於第 1 步驟之後，使含碳物質附著於第 1 導電前驅物層上，而形成第 2 導電前驅物層；

(C)第 3 步驟，於第 2 步驟之後，將鋁材配置於含有含烴物質之空間並進行加熱，藉此於鋁材之表面上形成包含具有導電性之有機物之第 1 導電層，於鋁材與第 1 導電層之間形成包含鋁之碳化物之介在層，於第 1 導電層之表面上形成含有碳之第 2 導電層；

於本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法中，第 2 步驟較佳為包括使第 2 導電前驅物層進行乾燥之乾燥步驟。

又，於本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法中，第 3 步驟較佳為包括於 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內對

鋁材進行加熱。

進而，於本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法中，樹脂較佳為於含有含烴物質之環境下，在 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內加熱 1 小時以上、100 小時以下而不揮發之樹脂。

(發明效果)

如上所述，根據本發明，於鋁材之表面上含有包含具有導電性之有機物之第 1 導電層。藉由如此之構成，於塗覆有導電層之鋁材長時間曝露於高溫度、高濕度之環境中之情形時，第 1 導電層會對水分之滲入發揮作為阻障層(barrier layer)之作用。因此，可抑制環境中所含之水分滲入鋁材之表面。又，於第 1 導電層之表面上形成有含有碳之第 2 導電層。藉由含有碳之第 2 導電層之存在，可與第 1 導電層一起確保導電性。作為其結果，與習知之塗覆有碳之鋁材相比，可抑制高濕度環境中之與水分之水合反應，並且可確保導電性，因此較習知之塗覆有碳之鋁材，可於高溫度、高濕度之嚴酷環境中長時間使用本發明之塗覆有導電層之鋁材。

【實施方式】

以下，基於圖式說明本發明之實施形態。

[塗覆有導電層之鋁材]

如圖 1 所示，作為本發明之一實施形態，根據塗覆有導電層之鋁材之剖面構造，於鋁材 1 之表面上形成有包含具有導

電性之有機物的第 1 導電層 2，進而於第 1 導電層 2 之表面上形成有含有碳之第 2 導電層 4。

第 1 導電層 2 具有非常緻密之構造。藉由該緻密之構造，於長時間曝露於高溫度、高濕度之環境中之情形時，第 1 導電層 2 可作為阻止環境中所含之水分到達鋁材 1 之表面之阻障層而發揮作用，從而抑制水分滲入鋁材之表面。第 1 導電層 2 例如包含碳前驅物作為具有導電性之有機物。

於鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間形成有包含鋁元素及碳元素之介在層 3。介在層 3 較佳為形成於鋁材 1 之表面之至少一部分區域，且包含鋁之碳化物例如 Al_4C_3 。第 1 導電層 2 既有直接密接於鋁材 1 之部分，亦有經由介在層 3 而密接於鋁材 1 之部分。第 1 導電層 2 藉由直接密接於鋁材 1 而具有充分之密接性，藉由存在介在層 3，而使第 1 導電層 2 更加牢固地密接於鋁材 1。

含有碳之第 2 導電層 4 發揮使鋁材 1 之表面積增大之活性物質層之作用。含有碳之第 2 導電層 4 包含發揮作為活性物質之作用之多個含碳粒子 41。複數個含碳粒子 41 分別附著於第 1 導電層 2 之表面。又，堆積於第 1 導電層 2 之表面上之複數個含碳粒子 41 彼此亦互相附著。

如圖 1 所示，於一實施形態中，第 1 導電層 2 之至少一部分附著於介在層 3 之一部分區域上。亦可鋁材 1 之表面上所形成之第 1 導電層 2 之一部分附著於介在層 3 之一部分區域

上之表面上，第 1 導電層 2 之其他部分直接附著於未形成介在層 3 之鋁材 1 之表面上，而非附著於介在層 3 之表面上。再者，如圖 1 所示，複數個介在層 3 於鋁材 1 之表面上彼此隔開間隔而形成島狀，亦可互相鄰接而形成島狀。

於如圖 1 所示之本發明之塗覆有導電層之鋁材中，首先，形成於鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間且含有鋁之碳化物之介在層 3 發揮提高鋁材 1 之表面與形成於鋁材 1 之表面之第 1 導電層 2 之密接性的作用。作為該作用之結果，即便於高濕度條件下亦可抑制水分滲入鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間。

再者，形成於鋁材 1 之表面之第 1 導電層 2 中所含之碳前驅物較佳為包含至少碳及氫之元素，且較佳為包含與石墨類似之成分或與非晶形碳類似之成分。再者，可推測藉由下述第 3 步驟使鋁材 1 之表面所形成之第 1 導電前驅物層變為包含具有導電性之有機物之第 1 導電層 2，即，變為包含碳前驅物之第 1 導電層 2。

又，於第 1 導電層 2 之表面上形成有含有碳之第 2 導電層 4。藉由含有碳之第 2 導電層 4 之存在，可與第 1 導電層 2 一同確保導電性。

因此，於塗覆有導電層之鋁材中，藉由包含作為活性物質層之含有碳之第 2 導電層 4、及第 1 導電層 2，可抑制高濕度環境中之與水分之水合反應，並且可確保導電性。

再者，於本發明之塗覆有導電層之鋁材中，第 1 導電層 2

只要形成於鋁材 1 之至少單面上即可，其厚度較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下之範圍內。再者，第 1 導電層 2 可形成於鋁材 1 之整個面上，根據最終所使用之用途，亦可於鋁材 1 之一部分設置未形成第 1 導電層 2 之部分(例如，為於鋁材 1 之端部連接端子而欲設置未形成第 1 導電層 2 之部分之情形等)。

又，於本發明之塗覆有導電層之鋁材中，含有碳之第 2 導電層 4 只要形成於鋁材 1 之至少單面上即可，其厚度較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下之範圍內。

再者，第 1 導電層 2 較佳為由在含有含煙物質之環境下，於 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內藉由 1 小時以上、100 小時以下之加熱而不揮發之物質所形成。

具有上述構成之本發明之塗覆有導電層之鋁材於下述規定之鹽酸剝離試驗中，直至第 1 導電層 2 自鋁材 1 完全剝離為止之時間較長為宜。

< 鹽酸剝離試驗 >

將寬度 10mm、長度 100mm 之帶狀之塗覆有導電層之鋁材浸漬於 80°C 、1 M(M 表示體積莫耳濃度[mol/L])之鹽酸溶液中，測定直至第 1 導電層 2 自鋁材 1 完全剝離為止之時間。

可認為該時間越長，第 1 導電層 2 及含有碳之第 2 導電層 4 越可長時間穩定地密接於鋁材 1。

[鋁材]

於本發明之一實施形態中，作為形成有第 1 導電層 2 之基材之鋁材 1 並無特別限定，可使用純鋁或鋁合金。該鋁材 1 較佳為鋁純度之根據「JIS H2111」中所記載之方法而測定之值為 98 質量%以上者。本發明中所使用之鋁材 1 亦包含於必要範圍內添加鉛(Pb)、矽(Si)、鐵(Fe)、銅(Cu)、錳(Mn)、鎂(Mg)、鉻(Cr)、鋅(Zn)、鈦(Ti)、釩(V)、鎳(Ni)、鎵(Ga)、鎳(Ni)及硼(B)之至少 1 種合金元素作為其組成而成之鋁合金、或者限定上述不可避免之雜質元素之含量之鋁。鋁材 1 之厚度並無特別限定，較佳為若為箔則設為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下，若為板則設為超出 $200\mu\text{m}$ 且為 3mm 以下之範圍內。

上述鋁材 1 可使用藉由公知之方法所製造者。例如，製備具有上述既定組成之鋁或鋁合金之熔態金屬，對鑄造該熔態金屬所獲得之鑄塊適當進行均質化處理(homogenization treatment)。其後，藉由對該鑄塊實施熱軋及冷軋，可獲得鋁材 1。再者，亦可於上述冷軋步驟途中，在 150°C 以上、 400°C 以下之範圍內實施中間退火處理。

[電極構造體等]

依據本發明之具有上述任一特徵之塗覆有導電層之鋁材較佳為用於構成電極構造體。

上述電極構造體較佳為用於構成電容器之集電體或電極。藉此，可提高電容器之容量特性、內部電阻特性、充放電特性、及壽命。作為電容器，例如有電雙層電容器、鋁電

解電容器、功能性固態電容(solid capacitor)等。

又，上述電極構造體較佳為用於構成電池之集電體或電極。藉此，可提高電池之容量特性、內部電阻特性、充放電特性及壽命。作為電池，例如有鋰離子電池等二次電池。

[塗覆有導電層之鋁材之製造方法]

依據本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法並無特別限定，例如於第 1 步驟中，使樹脂附著於鋁材 1 之表面並進行乾燥，而形成第 1 導電前驅物層。於第 1 步驟之後，使含碳物質附著於第 1 導電前驅物層上，而形成第 2 導電前驅物層。於第 2 步驟之後，將鋁材 1 配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此於鋁材 1 之表面上形成包含具有導電性之有機物之第 1 導電層 2，於鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間形成包含鋁之碳化物之介在層 3，於第 1 導電層 2 之表面上形成含有碳之第 2 導電層 4。以下進行詳細說明。

< 第 1 步驟 >

於依據本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法的一實施形態中，首先，於鋁材 1 之表面形成第 1 導電前驅物層(第 1 步驟)。於該第 1 步驟中，藉由加熱形成於鋁材 1 之表面之第 1 導電前驅物層，使其乾燥(乾燥步驟 1)。藉此，可使構成第 1 導電前驅物層之樹脂適度反應而固化，並且於其後所進行之第 2 步驟中，藉由使含碳物質附著於第 1 導電前驅物層上，可抑制樹脂溶解於含碳物質中，又，可抑制樹脂與

含碳物質混合，從而可形成穩定之第 1 導電前驅物層。

該乾燥步驟 1 中之乾燥溫度因於第 1 導電前驅物層之形成中所使用之樹脂種類不同而有所不同，通常較佳為於 100℃ 以上且未滿 450℃ 之溫度範圍內進行。又，乾燥步驟 1 中之乾燥時間因於第 1 導電前驅物層之形成中所使用之樹脂種類不同而有所不同，較佳為於 10 秒～10 分鐘之時間內進行。

若該乾燥溫度未滿 100℃，則有樹脂之反應及固化無法充分進行之虞。特別是於藉由塗佈樹脂與有機溶劑之混合物而形成第 1 導電前驅物層之情形時，溶劑未充分揮發而有殘留，於其後之第 3 步驟中之加熱時，由於溶劑急劇揮發，而於第 1 導電前驅物層產生氣泡(起泡)。又，若上述乾燥溫度為 450℃ 以上，則有第 1 導電前驅物層發生氧化反應，第 1 導電前驅物層本身分解而消失之虞。

同樣地，若上述乾燥時間短於 10 秒，則有樹脂之反應及固化無法充分進行之虞。特別是於藉由塗佈樹脂與有機溶劑之混合物而形成第 1 導電前驅物層之情形時，溶劑未充分揮發而有殘留，於其後之第 3 步驟中之加熱時，由於溶劑急劇揮發，而於第 1 導電前驅物層產生氣泡(起泡)。又，若上述乾燥時間超出 10 分鐘，則雖然亦取決於乾燥溫度，但仍有可能進行第 1 導電前驅物層之氧化反應，而使第 1 導電前驅物層本身消失。

第 1 導電前驅物層只要形成於鋁材 1 之至少單面上即可，

其厚度並無特別限定，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下。於形成該範圍內之厚度之第 1 導電前驅物層之情形時，可獲得作為抑制鋁材 1 與水分之反應之阻障層而發揮作用之均勻的第 1 導電層 2，而可更佳地提高塗覆有導電層之鋁材之可靠性。

於本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法中，第 1 步驟較佳為包括混合樹脂與溶劑之步驟(混合步驟)。

藉由包括該混合步驟，可於鋁材 1 之表面均勻地形成第 1 導電前驅物層，而可使經由其後之第 3 步驟而形成之第 1 導電層 2 均勻地形成於鋁材 1 之表面。藉此，可於鋁材 1 之表面均勻地形成具有緻密構造之第 1 導電層 2，從而於鋁材 1 之表面之任意部位均可抑制高濕度環境中之與水分之水合反應。

第 1 步驟中所使用之樹脂並無特別限定，例如可舉出聚乙烯醇系、聚乙烯丁醛系、環氧系、芳香族等具有環狀構造之樹脂(例如酚系)、丙烯酸系等之樹脂，尤佳為酚系之樹脂。

又，就特性方面而言，樹脂較佳為於烴環境下，在 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內藉由 1 小時以上、100 小時以下之範圍內之加熱而不揮發之樹脂。其原因在於，若第 1 導電前驅物層於進行乾燥步驟 1 時揮發，則會於其後所形成之第 1 導電層 2 產生缺陷或龜裂，而容易於缺損部分形成介在層 3，結果無法獲得抑制水合反應之作用效果。

適合於第 1 步驟中使用之溶劑並無特別限定，較佳為樹脂之母液(容易使樹脂溶解之溶劑)。例如，於使用油溶性樹脂作為樹脂之情形時，可舉出甲基異丁基酮、甲苯、甲基乙基酮等。

於上述第 1 步驟中，作為於鋁材 1 之表面形成第 1 導電前驅物層之方法，只要藉由塗佈、浸漬等使利用樹脂及溶劑而製備成漿料狀、液體狀者附著於鋁材 1 之表面上，或者藉由噴塗、擠出塗佈、熱壓接合等使製備成固體狀者以粉末之形態附著於鋁材 1 之表面上即可。

< 第 2 步驟 >

繼而，使含碳物質附著於第 1 導電前驅物層上，而形成第 2 導電前驅物層(第 2 步驟)。

作為含碳物質，例如可舉出其構成作為活性物質而發揮作用之含碳粒子 41。該含碳粒子 41 之種類並無特別限定，例如可使用活性碳纖維、活性碳布、活性碳氈(activated carbon felt)、活性碳粉末、墨汁、碳黑或石墨等之任一者。又，作為含碳粒子 41，亦可較佳地使用碳化矽等碳化合物。

於第 2 步驟中，作為於形成有第 1 導電前驅物層之鋁材 1 之表面附著作為含碳物質之含碳粒子 41 之方法，只要使用黏合劑、溶劑或水等，於形成於鋁材 1 之表面上之第 1 導電前驅物層上附著含碳粒子 41 即可。如上所述，亦可於使含碳粒子 41 附著於第 1 導電前驅物層之表面上後，在第 3 步

驟之前，於 20°C 以上、300°C 以下之範圍內之溫度下對第 2 導電前驅物層進行乾燥(乾燥步驟 2)。

第 2 步驟中所使用之溶劑並無特別限定，可使用與第 1 步驟中所使用之溶劑相同之溶劑。

第 2 導電前驅物層只要形成於鋁材 1 之至少單面上即可，其厚度並無特別限定，較佳為 1 μm 以上、500 μm 以下。於形成該範圍內之厚度之第 2 導電前驅物層之情形時，可使第 2 導電層 4 之電氣特性變得良好，可提高含碳粒子 41 之密接性。

再者，第 2 導電前驅物層亦可進而包含鋁粒子。特別是於第 2 導電前驅物層之厚度較厚之情形時，藉由使第 2 導電前驅物層含有鋁粒子，可獲得如下效果：於實施下述第 3 步驟後，自鋁粒子之表面朝外側形成具有仙人掌狀或須晶狀之形態的纖維狀之鋁之碳化物，該等碳化物可提高含碳粒子 41 彼此之密接性，抑制第 2 導電層 4 之剝離。

< 第 3 步驟 >

其後，於第 2 步驟之後，將鋁材 1 配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此於鋁材 1 之表面上形成包含具有導電性之有機物之第 1 導電層 2，於鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間形成包含鋁之碳化物之介在層 3，於第 1 導電層 2 之表面上形成含有碳之第 2 導電層 4(第 3 步驟)。

如圖 1 所示，藉由該第 3 步驟，於鋁材 1 之表面上形成第

1 導電層 2、介在層 3 及第 2 導電層 4。

於本發明之塗覆有導電層之鋁材之製造方法的一實施形態中，所使用之含烴物質之種類並無特別限定。作為含烴物質之種類，例如可舉出：甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷及戊烷等鏈烷系烴；乙烯、丙烯、丁烯及丁二烯等烯烴系烴；乙炔等乙炔系烴等；或該等烴之衍生物。於該等烴之中，甲烷、乙烷、丙烷等鏈烷系烴於加熱鋁材之步驟中變成氣體狀，故而較佳。進而較佳為甲烷、乙烷及丙烷中之任一種烴。最佳之烴為甲烷。

又，於本發明之製造方法中，含烴物質可以液體、氣體等之任一狀態使用。含烴物質只要存在於鋁材 1 所存在之空間即可，亦可以任意方式導入配置鋁材 1 之空間。例如，於含烴物質為氣體狀之情形時(甲烷、乙烷、丙烷等)，只要於進行鋁材 1 之加熱處理之密閉空間中單獨或與惰性氣體一併填充含烴物質即可。又，於含烴物質為液體之情形時，亦可於該密閉空間中以氣化之方式單獨或與惰性氣體同時填充含烴物質。

於第 3 步驟中，加熱環境之壓力並無特別限定，常壓、減壓或加壓下皆可。又，壓力之調整可於以下任一時間點進行：保持於某固定加熱溫度期間、至某固定加熱溫度為止之升溫過程中、或自某固定加熱溫度之降溫過程中。

於加熱鋁材 1 之空間中所導入之含烴物質之質量比並無

特別限定，通常較佳為相對於鋁 100 質量份，以碳換算值計設為 0.1 質量份以上、50 質量份以下之範圍內，尤佳為設為 0.5 質量份以上、30 質量份以下之範圍內。

於加熱鋁材 1 之步驟中，加熱溫度只要根據作為加熱對象物之鋁材 1 之組成等而適當設定即可，通常較佳為於 450℃ 以上且未滿 660℃ 之範圍內進行，進而較佳為於 530℃ 以上、620℃ 以下之範圍內進行。其中，於本發明之製造方法中，並不排除於未滿 450℃ 之溫度下加熱鋁材 1，只要於超出至少 300℃ 之溫度下加熱鋁材 1 即可。

加熱時間亦取決於加熱溫度等，通常為 1 小時以上、100 小時以下之範圍內。

於加熱溫度為 400℃ 以上之情形時，較佳為將加熱環境中之氧濃度設為 1.0 體積%以下。若加熱溫度為 400℃ 以上且加熱環境中之氧濃度超出 1.0 體積%，則有鋁材之表面之熱氧化覆膜肥大，鋁材 1 之表面電阻值增大之虞。

又，亦可於加熱處理之前對鋁材 1 之表面進行粗面化。粗面化方法並無特別限定，可利用清洗、蝕刻、噴射等公知之技術。

於本發明之製造方法中，於使樹脂及含碳物質附著於鋁材 1 之表面後，將鋁材 1 配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉由該簡單步驟，不僅可以第 1 導電層 2 塗覆鋁材 1 之表面，而且可於鋁材 1 與第 1 導電層 2 之間形成包含鋁之

碳化物之介在層 3，進而可形成含有碳之第 2 導電層 4。藉此，如圖 1 所示，於鋁材 1 之表面上形成有具有非常緻密之構造之第 1 導電層 2、及作為活性物質層而發揮作用之含有碳之第 2 導電層 4，因此可抑制高濕度環境中之鋁材 1 與水分之水合反應，並且可藉由第 1 導電層 2 及第 2 導電層 4 確保導電性。

再者，於本發明之製造方法中，於第 3 步驟中，將鋁材 1 配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此可使第 1 導電前驅物層變為第 1 導電層 2，而於鋁材 1 之表面上形成第 1 導電層 2。於第 3 步驟中，第 1 導電前驅物層於含有含煙物質之環境中被加熱，但未完全氧化、消失，而形成包含碳前驅物作為具有導電性之有機物之第 1 導電層 2。

又，第 1 導電層 2 具有非常緻密之構造，故藉由在鋁材 1 之表面上存在第 1 導電層 2，可使第 1 導電層 2 作為阻障層而發揮作用，從而抑制高濕度環境中之與水分之水合反應。藉此，相比先前，可於高溫度、高濕度之嚴酷環境中長時間使用塗覆有導電層之鋁材。

[實施例]

依據以下之實施例 1～4 及比較例 1～4 製作使用鋁材 1(鋁箔)作為基材之塗覆有導電層之鋁材。

(實施例 1～4)

相對於表 1 之「第 1 步驟」之「樹脂」欄所示之各種樹脂

1 質量份，添加表 1 之「第 1 步驟」之「溶劑」欄所示之混合溶劑 4 質量份並進行混合使其溶解，藉此獲得固形份 20 質量%之各塗佈液 A。再者，於各實施例及各比較例中使用甲苯及甲基乙基酮(MEK(Methyl Ethyl Ketone))之混合溶劑作為「第 1 步驟」及「第 2 步驟」各自所使用之「溶劑」。甲苯及甲基乙基酮(MEK)之混合比(體積比)為 1：1。

將各塗佈液 A 塗佈於厚度為 $50\mu\text{m}$ 且純度為 99.3 質量%之鋁箔之兩面上，於表 1 之「第 1 步驟」之「乾燥步驟 1 溫度」中所示之溫度下，利用乾燥烘箱乾燥 1 分鐘，藉此形成第 1 導電前驅物層(第 1 步驟)。再者，乾燥後之第 1 導電前驅物層之厚度係單面側為 $2\mu\text{m}$ 。

其後，相對於平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 之活性碳粒子 5 質量份，添加表 1 之「第 2 步驟」之「溶劑」欄所示之混合溶劑 15 質量份並進行混合使其分散，藉此獲得固形份 25 質量%之各塗佈液 B。將各塗佈液 B 塗佈於形成有第 1 導電前驅物層之鋁箔之兩面上，於表 1 之「第 2 步驟」之「乾燥步驟 2 溫度」欄所示之溫度下，利用烘箱乾燥 2 分鐘，藉此形成第 2 導電前驅物層(第 2 步驟)。再者，乾燥後之第 2 導電前驅物層之厚度係單面側為 $7\mu\text{m}$ 。

接著，將於兩面形成有第 1 導電前驅物層及第 2 導電前驅物層之鋁箔於甲烷氣體環境中，以溫度 600°C 保持 10 小時，藉此於鋁箔之表面上形成第 1 導電層 2、含有碳之第 2 導電

層 4 及介在層 3(第 3 步驟)。

如此般，製作本發明之塗覆有導電層之鋁材。

觀察所獲得之實施例 1~4 之本發明之塗覆有導電層之鋁材的剖面，結果可確認於鋁材 1 之表面形成有第 1 導電層 2、含有碳之第 2 導電層 4 及介在層 3。作為其中之一例，將實施例 1 之塗覆有導電層之鋁材的利用掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)之剖面觀察照片示於圖 2。照片之倍率為 7,500 倍。

又，為了觀察實施例 1 之塗覆有導電層之鋁材之介在層 3，利用溴-甲醇(brom-methanol)混合溶液使鋁部分溶解，將利用 SEM 對殘存之介在層 3 之表面進行直接觀察所得之照片示於圖 3。即，圖 3 係自介在層 3 朝第 1 導電層 2 觀察去除鋁材 1 而露出之介在層 3 之表面即背面所得之照片。圖 3 中照片之倍率為 10,000 倍。

如圖 3 所示，可清楚明確於塗覆有導電層之鋁材中，複數個介在層分散成島狀而形成於鋁材之表面之至少一部分區域。

再者，於實施例 1~4 中所獲得之本發明之塗覆有導電層之鋁材中，第 1 導電層 2 與第 2 導電層 4 之合計厚度係藉由使用測微計對塗覆有導電層之鋁材之厚度進行測定，並自該厚度減去鋁箔之厚度分而算出。由算出之第 1 導電層 2 與第 2 導電層 4 之合計厚度、及利用 SEM 之剖面觀察，可判斷

第 1 導電層 2 之厚度、及含有碳之第 2 導電層 4 之厚度分別為 $1\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 。

(比較例 1)

使平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 之活性碳粒子 5 質量份混合並分散於表 1 之「第 2 步驟」之「溶劑」欄所示之甲苯與甲基乙基酮 (MEK) 之混合溶劑 (混合比 (體積比) 為 1:1) 15 質量份中，藉此獲得固形份 25 質量% 之塗佈液。將該塗佈液塗佈於厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 且純度為 99.3 質量% 之鋁箔之兩面上，於溫度 300°C 下乾燥 2 分鐘，藉此形成含碳物質層 (與本發明之第 2 步驟對應之步驟)。再者，乾燥後之含碳物質層之厚度係單面為 $7\ \mu\text{m}$ 。其後，將於兩面形成有含碳物質層之鋁箔於甲烷氣體環境中，以溫度 600°C 保持 10 小時，藉此形成含有碳之導電層 (與本發明之第 3 步驟對應之步驟)。如此般，製作比較例 1 之塗覆有導電層之鋁材。比較例 1 之製造方法相當於本發明之製造方法中無第 1 步驟者。

再者，於比較例 1 之塗覆有導電層之鋁材中，以與實施例 1~4 相同之方法算出導電層之厚度，結果含有碳之導電層之厚度為 $7\ \mu\text{m}$ 。

(比較例 2)

將實施例 3 中之乾燥步驟 1 之溫度變更為 90°C ，除此之外，進行與實施例 3 相同之步驟，藉此製作塗覆有導電層之鋁材。於比較例 2 之製造方法中，於第 1 步驟中之乾燥步驟

中，僅對第 1 導電前驅物層之表面進行乾燥，第 1 導電前驅物層之內部為未完全乾燥之狀態(未乾燥狀態)。

再者，利用 SEM 對比較例 2 中所獲得之塗覆有導電層之鋁材之剖面進行觀察，結果無法明確區分第 1 導電層 2 與含有碳之第 2 導電層 4 而進行觀察。

(比較例 3)

將實施例 4 中之乾燥步驟 1 之溫度變更為 500℃，除此以外，進行與實施例 4 相同之步驟，藉此製作塗覆有導電層之鋁材。於比較例 3 之製造方法中，於第 1 步驟中之乾燥步驟中，使構成第 1 導電前驅物層之樹脂分解進而消失。

再者，利用 SEM 對比較例 3 中所獲得之塗覆有導電層之鋁材之剖面進行觀察，結果可確認第 1 導電層 2 消失。又，以與實施例 1~4 相同之方法算出導電層之厚度，結果含有碳之第 2 導電層 4 之厚度為 7 μm 。

[評價]

將實施例 1~4 及比較例 1~3 中所獲得之塗覆有導電層之鋁材之經時可靠性試驗(鹽酸剝離試驗)之結果示於表 1 中。再者，評價條件如下所示。

[經時可靠性試驗：鹽酸剝離試驗]

首先，自所製作之實施例 1~4 及比較例 1~3 之塗覆有導電層之鋁材準備切割成寬度 10mm、長度 100mm 之帶狀之試樣作為試驗試樣。並且，將該等試驗試樣浸漬於 80℃、1

M(M 表示體積莫耳濃度[mol/L])之鹽酸溶液中，測定直至附著於鋁材 1 之表面之第 1 導電層 2 及含有碳之第 2 導電層 4 完全剝離為止之時間。將所測定之時間示於表 1 之「鹽酸剝離時間」中。

[表 1]

	第 1 步驟			第 2 步驟		
	樹脂	溶劑	乾燥步驟 1 溫度[°C]	溶劑	乾燥步驟 2 溫度[°C]	鹽酸剝離 時間 [秒]
實施例 1	酚系	甲苯/MEK	300	甲苯/MEK	250	500
實施例 2	聚醯亞胺系	甲苯/MEK	300	甲苯/MEK	250	450
實施例 3	環氧系	甲苯/MEK	250	甲苯/MEK	250	350
實施例 4	丙烯酸系	甲苯/MEK	250	甲苯/MEK	250	300
比較例 1	-	-	-	甲苯/MEK	300	120
比較例 2	環氧系	甲苯/MEK	90	甲苯/MEK	250	150
比較例 3	丙烯酸系	甲苯/MEK	500	甲苯/MEK	250	100

由表 1 之結果可知，實施例 1~4 之塗覆有導電層之鋁材與比較例 1~3 之塗覆有導電層之鋁材相比，可抑制水合反應，顯示第 1 導電層 2 對鋁材 1 之密接性優異之特性。

其證實實施例 1~4 之塗覆有導電層之鋁材達到以下之作用效果。即，實施例 1~4 之塗覆有導電層之鋁材係於鋁材 1 之表面上形成有第 1 導電層 2。由於該第 1 導電層 2 具有非常緻密之構造，故於長時間曝露於高溫度、高濕度之環境中之情形時，可抑制環境中所含之水分滲入鋁材 1 之表面。又，於該第 1 導電層 2 之表面上進而形成有含有碳之第 2 導電層 4，故藉由該含有碳之第 2 導電層 4 之存在，可與第 1 導電層 2 一同確保導電性。其結果可推測與習知之塗覆有

碳之鋁材相比，可抑制高濕度環境中之與水分之水合反應，並且可確保導電性，相比先前，可於高溫、高濕度之嚴酷環境中長時間使用本發明之塗覆有導電層之鋁材。

應認為本次所揭示之實施形態及實施例於所有方面均為例示，並非具有限制性者。本發明之範圍並非藉由以上之實施形態及實施例，而是藉由申請專利範圍所表示，旨在包括與申請專利範圍均等之含義及範圍內之所有修正及變形者。
(產業上之可利用性)

藉由使用本發明之塗覆有導電層之鋁材而構成電雙層電容器、鋁電解電容器、功能性固態電容等電容器之電極或集電體，鋰離子電池等二次電池之集電體或電極等電極構造體，可提高電容器或電池之容量特性、內部電阻特性、充放電特性及壽命。

【圖式簡單說明】

圖 1 係作為本發明之一實施形態，而模式性地表示塗覆有導電層之鋁材之剖面構造的剖面圖。

圖 2 係藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)對本發明之實施例 1 之試樣之剖面進行觀察所得的照片。

圖 3 係自介在層之背面側朝第 1 導電層對藉由自本發明之實施例 1 之試樣去除鋁部分而露出的介在層之表面進行觀察所得的照片。

【主要元件符號說明】

201217580

- 1 鋁材
- 2 第 1 導電層
- 3 介在層
- 4 第 2 導電層
- 41 含碳粒子

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100131883

※申請日：100/09/05

※IPC 分類：

C23C 28/00 (2006.01)

H01G 9/045 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

塗覆有導電層之鋁材和其製造方法

ALUMINUM MATERIAL COATED WITH
ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYER AND METHOD
FOR MANUFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種具有可耐受長時間使用之特性的塗覆有導電層之鋁材和其製造方法。塗覆有導電層之鋁材包含：鋁材(1)、第1導電層(2)、介在層(3)及第2導電層(4)。第1導電層(2)係形成於鋁材(1)之表面上，且包含具有導電性之有機物。介在層(3)係形成於鋁材(1)與第1導電層(2)之間，且包含鋁之碳化物。第2導電層(4)係形成於第1導電層(2)之表面上，且含有含碳粒子(41)。使樹脂附著於鋁材(1)之表面並進行乾燥，於其上附著含碳物質後，將鋁材(1)配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此形成第1導電層(2)、介在層(3)及第2導電層(4)。

三、英文發明摘要：

Provided are an aluminum material coated with an electrically conductive layer, which has properties to endure use for a long time, and a method for manufacturing the same. The aluminum material coated with the electrically conductive layer includes an aluminum material (1), a first electrically conductive layer (2), an interposing layer (3) and a second electrically conductive layer (4). The first electrically conductive layer (2) is formed on a surface of the aluminum material (1) and includes an organic substance having electrically conductivity. The interposing layer (3) is formed between the aluminum material (1) and the first electrically conductive layer (2) and includes a carbide of aluminum. The second electrically conductive layer (4) is formed on a surface of the first electrically conductive layer (2) and includes carbon-containing particles (41). After a resin is made adherent to a surface of the aluminum material (1) and dried, and a carbon-containing substance is made adherent thereon, the aluminum material (1) is placed into a space including a hydrocarbon-containing substance and heated, thereby forming the first electrically conductive layer (2), the interposing layer (3) and the second electrically conductive layer (4).

七、申請專利範圍：

1.一種塗覆有導電層之鋁材，其包含：

鋁材；

第 1 導電層，其係形成於上述鋁材之表面上，且包含具有導電性之有機物；

介在層，其係形成於上述鋁材與上述第 1 導電層之間，且包含鋁之碳化物；及

第 2 導電層，其係形成於上述第 1 導電層之表面上，且包含碳。

2.如申請專利範圍第 1 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，上述介在層包含形成於上述鋁材之表面之至少一部分區域，且含有鋁之碳化物之表面部分。

3.如申請專利範圍第 1 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，上述第 1 導電層之厚度為 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下。

4.如申請專利範圍第 1 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，上述第 1 導電層係由在含有含煙物質之環境下，於 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內加熱 1 小時以上、100 小時以下而不揮發之物質所形成。

5.如申請專利範圍第 1 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，該塗覆有複導電層之鋁材係用於構成電極構造體。

6.如申請專利範圍第 5 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，上述電極構造體為電容器之集電體及電極之任一者。

7.如申請專利範圍第 5 項之塗覆有導電層之鋁材，其中，

上述電極構造體為電池之集電體及電極之任一者。

8.一種塗覆有導電層之鋁材之製造方法，其包括如下步驟：

第 1 步驟，使樹脂附著於鋁材之表面並進行乾燥，而形成第 1 導電前驅物層；

第 2 步驟，於上述第 1 步驟之後，使含碳物質附著於上述第 1 導電前驅物層上，而形成第 2 導電前驅物層；及

第 3 步驟，於上述第 2 步驟之後，將上述鋁材配置於含有含煙物質之空間並進行加熱，藉此於上述鋁材之表面上形成包含具有導電性之有機物之第 1 導電層，於上述鋁材與上述第 1 導電層之間形成包含鋁之碳化物之介在層，於上述第 1 導電層之表面上形成含有碳之第 2 導電層。

9.如申請專利範圍第 8 項之塗覆有導電層之鋁材之製造方法，其中，上述第 2 步驟包括使上述第 2 導電前驅物層進行乾燥之乾燥步驟。

10.如申請專利範圍第 8 項之塗覆有導電層之鋁材之製造方法，其中，上述第 3 步驟包括於 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內對上述鋁材進行加熱。

11.如申請專利範圍第 8 項之塗覆有導電層之鋁材之製造方法，其中，上述樹脂係於含有含煙物質之環境下，在 450°C 以上且未滿 660°C 之溫度範圍內加熱 1 小時以上、100 小時以下而不揮發之樹脂。

八、圖式：

圖1

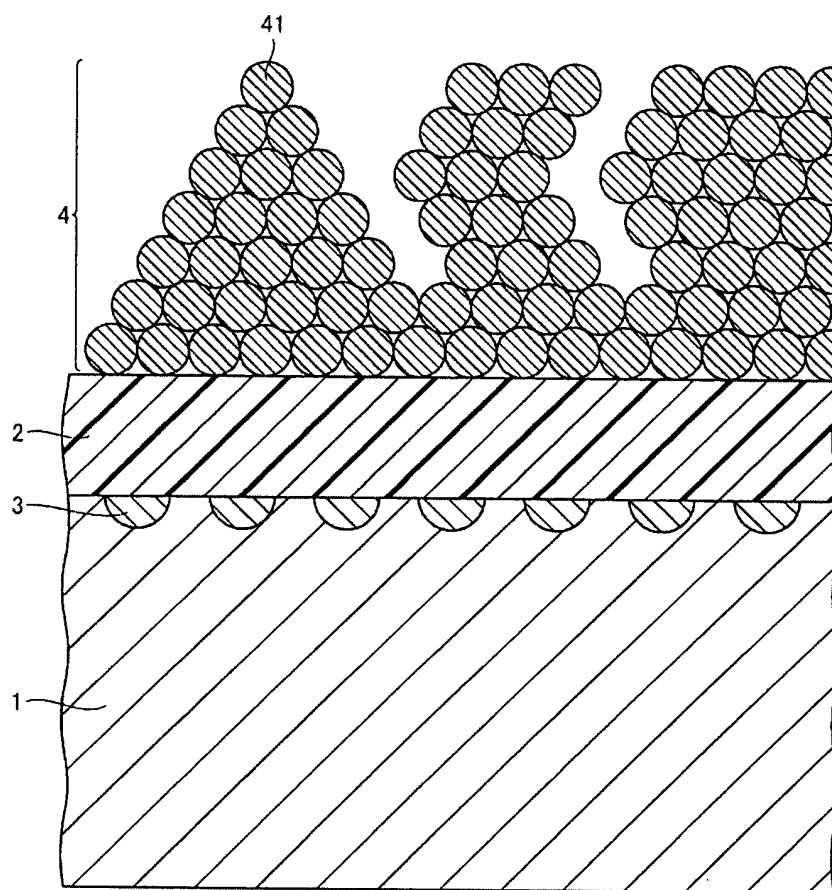


圖 2

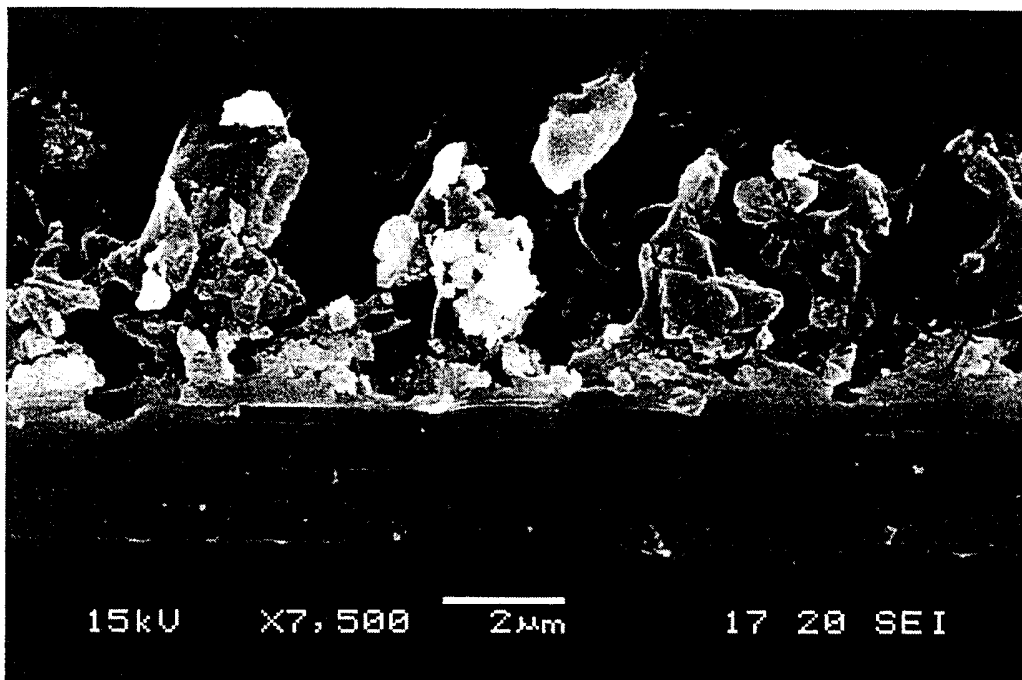
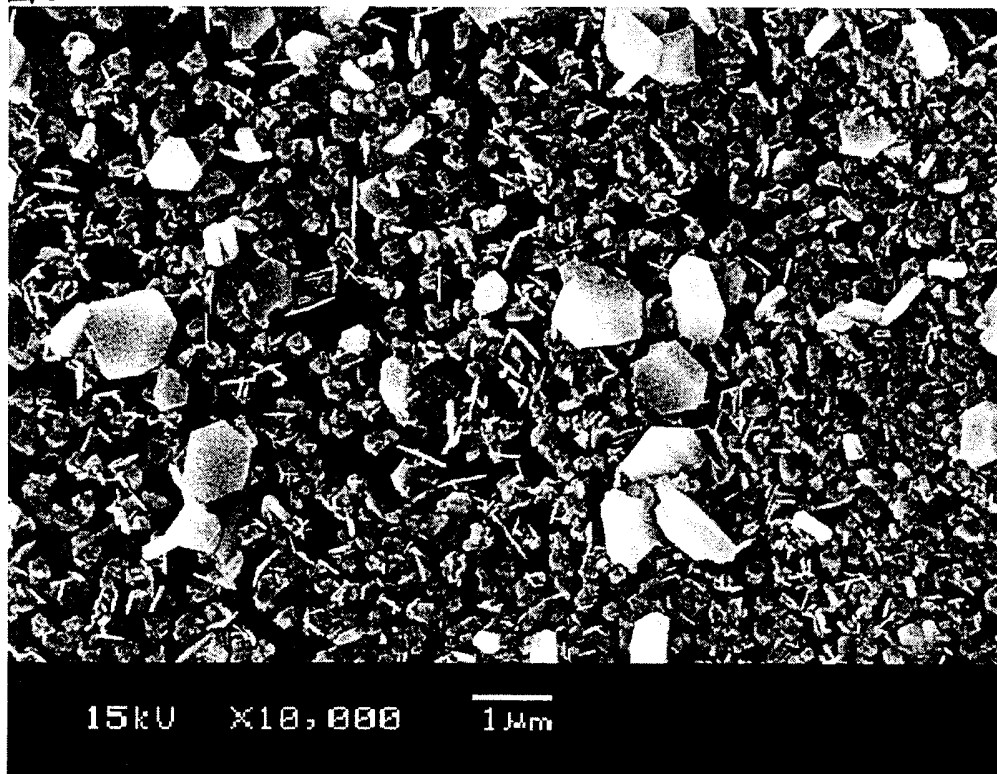


圖 3



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|---------|
| 1 | 鋁材 |
| 2 | 第 1 導電層 |
| 3 | 介在層 |
| 4 | 第 2 導電層 |
| 41 | 含碳粒子 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無