

(21)申請案號：099114881

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/70 (2006.01)

H01M10/0569(2010.01)

(30)優先權：2009/05/08

日本

2009-113944

2009/05/08

日本

2009-113948

2009/05/08

日本

2009-113952

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)

日本

古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；久保田昌明 KUBOTA, MASAOKI (JP)；阿部英俊

ABE, HIDETOSHI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

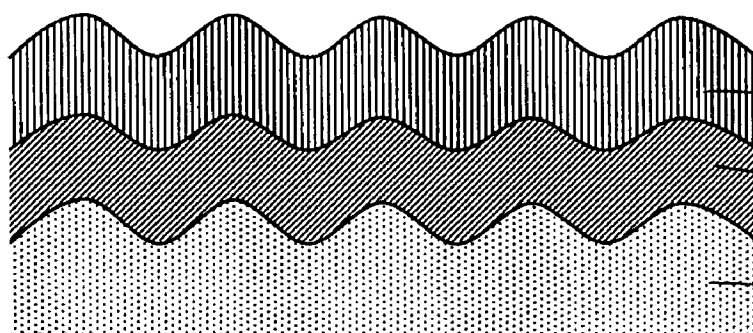
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 143 頁

(54)名稱

二次電池用負極、電極用銅箔、二次電池及二次電池用負極之製造方法

(57)摘要

本發明之目的為提供可藉由充放電得到高電容量，且亦可抑制因反覆循環之電容量降低的非水溶劑電解質的二次電池用負極電極等。此二次電池用負極係為在具有規定之表面的集電器基材上，所形成之含有規定之氫濃度的矽烷，具有規定之厚度的 Si 系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在具有規定之表面形狀的集電器基材上，所形成之具有規定之表面形狀的 Si 系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在集電器基材上，所形成之具有規定之電氣雙層電容量的倒數之 Si 系負極活性物質膜。



- 1：集電器銅箔基材
(具有山狀粗糙面的原料箔)
- 2：耐熱性層或耐熱性障壁層或防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層
- 3：矽系活性物質膜

(21)申請案號：099114881

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/70 (2006.01)

H01M10/0569(2010.01)

(30)優先權：2009/05/08

日本

2009-113944

2009/05/08

日本

2009-113948

2009/05/08

日本

2009-113952

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)

日本

古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；久保田昌明 KUBOTA, MASAOKI (JP)；阿部英俊

ABE, HIDETOSHI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

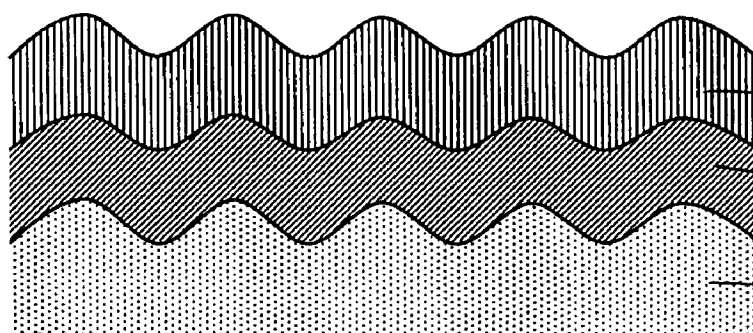
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 143 頁

(54)名稱

二次電池用負極、電極用銅箔、二次電池及二次電池用負極之製造方法

(57)摘要

本發明之目的為提供可藉由充放電得到高電容量，且亦可抑制因反覆循環之電容量降低的非水溶劑電解質的二次電池用負極電極等。此二次電池用負極係為在具有規定之表面的集電器基材上，所形成之含有規定之氫濃度的矽烷，具有規定之厚度的 Si 系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在具有規定之表面形狀的集電器基材上，所形成之具有規定之表面形狀的 Si 系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在集電器基材上，所形成之具有規定之電氣雙層電容量的倒數之 Si 系負極活性物質膜。



- 1：集電器銅箔基材
(具有山狀粗糙面的原料箔)
- 2：耐熱性層或耐熱性障壁層或防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層
- 3：矽系活性物質膜

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於二次電池，特別是關於使用非水溶劑電解質之鋰離子二次電池，使用於該二次電池之負極電極及電極用銅箔。

【先前技術】

發明背景

近年來，伴隨電子機器的行動化及高機能，驅動電源之二次電池已成為重要零件之一員。尤其，鋰離子（Li）二次電池因為來自所使用之正極活性物質及負極活性物質之高電壓獲得之能量密度高，代替以前的NiCd電池及Ni氫電池，已達占有二次電池之主流位置。然而，對於現在之Li離子二次電池，根據標準地使用鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）系正極活性物質與石墨主體之碳系負極活性物質之組合的Li離子二次電池，可長時間充分供給現有高機能高負荷電子零件，但無法滿足作為攜帶電源要求的性能。正極活性物質的理論電化學比電容一般較小，即使是以實用化為目的之物質，也僅止於比現有的碳系負極活性物質的理論比電容更小。

再者，性能逐年改善的碳系負極亦正接近理論比電容的界限，目前使用的正極活性物質及負極活性物質的組合，也早已已無法期待能有大幅的電源容量改善。因此，今後更多的電子機器的高機能化及長時間攜帶的要求，或電動

工具、不斷電電源、蓄電裝置等的產業用途，以及電動汽車用途的裝載是有界限的。

由於此一狀況，作為可使電容量較現狀更急遽地增加的方法，已進行替換碳(C)系負極活性物質的金屬系負極活性物質之適用性的檢討。金屬系負極活性物質具有較現行的C系負極高數倍至10倍的理論比電容，使用於負極活性物質之鍺(Ge)或錫(Sn)、矽(Si)系物質，尤其是Si，因為難以具有可與金屬Li媲美的比電容而難以實用化，已成為檢討的中心。

又，對二次電池要求的性能為，經由充電可保持大的電容量，以及即使經由充電及放電的反覆使用循環，仍能儘可能維持該電容量的大小。雖然最初的充電容量大，經由反覆的充放電，可充電的容量或可能放電的容量立刻變小之短使用壽命者，用於作為二次電池的價值小。又，以Si為首的金屬系負極都有充放電循環壽命短少的問題形成。此原因為例如集電器及活性物質的黏著性小，作為應付的對策，已有規定集電器表面的形狀，或利用將集電器成分於活性物質膜中擴散或合金化的組成（舉例而言，參照專利文獻1～4）。

又，本案發明人，把握集電器用銅箔表面的及電雙層之倒數的關係，已發明二次電池負極集電器用銅箔（參照專利文獻5）。

習知技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本發明專利公開案第2002-319408號公報

專利文獻 2：日本發明專利第3373068號公報

專利文獻 3：日本發明專利第3373069號公報

專利文獻 4：日本發明專利第3935067號公報

專利文獻 5：日本發明專利第3581784號公報。

【發明內容】

發明概要

然而，就專利文獻 1～4 中記載的發明而言，充放電循環特性尚未充分改善，無法建立實用化的目的。再者，基材集電器與金屬系膜的擴散合金相，在Li離子電池方面無助於充電容量，特別是具有所謂高比電容活性物質之特性減低的缺點。

本發明係檢討Li離子二次電池等的使用方面，有關負極集電器上由Si等負極活性物質直接形成之負極電極、使用該負極電極之二次電池，以提供藉由充放電得到高電容量，且經由該充放電反覆循環，相較於習用者仍可抑制電容量降低的負極電極及二次電池為目的。

為了解決課題的手段

本案發明人不受先前知識的挾制，特別是專心致力於檢討經由Li離子電池用負極的充放電的循環數及電容量，以及負極材料構成形態的結果，想到使用先前的矽系活性物質，伴隨充放電反覆循環之充放電容量大幅降低，電池的壽命縮短係與矽系膜之膜品質有關係，而發現本發明。

藉由使用具有本發明所界定之Si系活性物質的負極，可確實獲得固有的高充放電容量，在集電器與活性物質之良好黏著性之下，因為其柔軟性，故容易對應充放電時的膨脹收縮之體積變化，發現循環特性得以改良。

再者，本案發明人發現，在僅有習知集電器表面形狀的知識（例如參照專利文獻3）的情況下，無法改善循環特性的情況很多，形成於集電器表面之活性物質的表面之形狀對於循環特性有很大的影響。藉由使用具有所界定之Si系活性物質、具有所界定之表面形狀的負極，可確實獲得固有的高充放電容量。再者，因為其負極表面形成，可確保集電器與活性物質的良好黏著性。藉由可供Li離子活性物質插入脫離的微部位，使充放電循環壽命維持更長。

再者，本案發明人發現習知集電器表面形狀的知識無法改善循環特性的情況很多，於集電器表面形成之活性物質表面的形狀對於循環特性有很大的影響。藉由使用具有所界定之Si系活性物質、具有所界定之表面形狀的負極，可確實獲得固有的高充放電容量。再者，因為其負極表面形成，可確保集電器與活性物質的良好黏著性。藉由可供Li離子活性物質插入脫離的微部位，使充放電循環壽命維持更長。習知之規定集電器的表面形狀並非最重要的，重要的是形成活性物質之表面形狀，特別是希望表面積大及適當粗糙面形狀。

集電器之表面或形成活性物質等之表面，存在以氧化膜作為主體的不可避免的介電質層，以及由本發明中構成

防腐蝕層等鈍化膜所形成之複合介電層。此等薄層是可極化的，經由浸漬電解質生成之蓄積於電雙層中的電容量（C:F法拉第），一般有可能以下式所示之關係為基礎來測定：

$$1/C = A \cdot d + B \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

（d為銅箔表面形成之可極化層的厚度，A、B為常數）。

因此，電雙層電容量可充當由於表面形狀之實際表面積尺寸的每單位面積差異的表示指標之一。另外，因為經由上述的介電質膜亦會影響電雙層電容量的值，並非可獲得全體簡單的傾向。舉例而言，容易形成介電質層的膜成分與難以生成之膜成分不同。由於隨介電層增厚，其電容量變小，其倒數的值變大，亦基於一定的測定條件，經由電極或電極表面，可預期其等之尺寸的級別不同。然而，一定的成分或樣品源，依據表面積的大小，生成之自然氧化膜量亦有變化，由於使測定樣品的外觀表面積一定，實際表面積之效果及其對介電質層的影響係由電雙層電容量或其倒數的值來表示。

因此，把握負極電極的實際表面積、藉其表示之介電質厚度的電雙層電容量或電雙層電容量的倒數、藉由二次電池之充放電循環數與放電容量的關係，藉由所考察者，想到如何可解決上述電池特性的先前問題點，本發明係以此等知識基礎所完成者。詳細檢討的結果，在形成一定程度之介電質層的活性物質膜成分組群中，確認所把握到之因電極表面的實際表積的尺寸之效果所得之傾向，發現電

雙層中蓄積之電容量C或其倒數 $1/C$ 表示之指標範圍，與充放電特性優異之負極或負極集電器之關係。

更明確地，本發明係提供：

(1) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用一具有粗糙面之銅箔的一集電器基材的該粗糙面上形成矽系活性物質膜之非水溶劑電解質之二次電池用負極，該粗糙面具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上之日本工業規格規定的表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度），其特徵在於：在上述集電器基材之單面或兩面的粗糙面上，形成 $1\sim 18\text{ g/m}^2$ 之矽系活性物質膜，上述活性物質膜含有氫化矽，相對於上述活性物質膜全體，氫含量為0.1原子%以上至30原子%以下。

(2) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材之單面或兩面上，形成矽系活性物質膜之非水溶劑電解質之二次電池用負極，其特徵在於：上述矽系活性物質膜的厚度為 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下，上述矽系活性物質膜表面的表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下，上述矽系活性物質膜表面的 S （JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔）的三點平均值為 0.005 mm 以上至 0.014 mm 以下，上述矽系活性物質膜表面的 S_m （JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔）的三點平均值為 0.015 mm 以上至 0.040 mm 以下。

(3) 如(2)中記載之二次電池用負極，其中上述集電器

基材係至少該活性物質膜形成面為非平滑面或非光澤面，上述集電器基材之矽系活性物質膜形成面的表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下，上述集電器基材之矽系活性物質膜形成面的 S （JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔）為 0.004 mm 以上至 0.015 mm 以下，上述集電器基材表面之矽系活性物質膜形成面的 S_m （JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔）為 0.015 mm 以上至 0.035 mm 以下。

(4) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用銅箔之集電器基材之單面或兩面上形成矽系活性物質膜之非水溶劑電解質之二次電池用負極，其特徵在於：在上述集電器基材上形成有 $1\sim 14\text{ g/m}^2$ 之矽系活性物質膜，形成有該矽系活性物質膜之負極表面的電雙層電容量的倒數為 $0.1\sim 3\text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 。

(5) 如(4)中記載之二次電池用負極，其中上述集電器基材之活性物質膜形成面為非平滑面或非光澤面，上述集電器基材之活性物質膜形成面為具有表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）為 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上的粗糙面，上述集電器基材之活性物質膜形成面之電雙層電容量的倒數為 $0.03\sim 0.1\text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 。

(6) 如(1)及(2)及(4)中任一者記載之二次電池用負極，其中在上述集電器基材與上述矽系活性物質膜之間，或上述之矽系活性物質膜之上層中至少一者上，形成一層以上之含有磷或硼之矽層。

(7) 如(1)及(2)及(4)中任一者記載之二次電池用負極，其中上述之矽系活性物質膜含有磷，相對於上述矽系活性物質膜全體，磷含量為0.1原子%以上至30原子%以下。

(8) 如(7)中記載之二次電池用負極，其中上述之矽系活性物質膜進一步含有氧，相對於上述矽系活性物質膜全體，氧含量為1原子%以上至50原子%以下。

(9) 如(1)及(2)及(4)中任一者記載之二次電池用負極，其中在上述集電器基材之活性物質膜形成面上，具有由形成有含有 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 之鎳的層或含有 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ 之鋅的層中至少一者的耐熱性層或耐熱性障壁膜。

(10) 如(9)中記載之二次電池用負極，進一步在上述耐熱性層或耐熱性障壁膜之上層形成防腐蝕層及/或矽烷耦合處理層。

(11) 如(9)中記載之二次電池用負極，其中上述耐熱性層或耐熱性障壁膜之上述鋅係以單層鋅之形式存在。

(12) 如(9)中記載之二次電池用負極，其中上述耐熱性層或耐熱性障壁膜之上述鋅係擴散至上述集電器基材或鎳層中。

(13) 一種電極用銅箔，其特徵在於使用如(1)及(2)及(4)中任一者記載之二次電池用負極，具有藉由日本工業規格(JIS B0601-1994，十點平均粗糙度)規定的表面粗糙度 R_z 為 $1 \mu\text{m}$ 以上至 $20 \mu\text{m}$ 以下的粗糙面。

(14) 一種使用非水溶劑電解質之二次電池，其特徵在

於使用如(1)及(2)及(4)中任一者記載之負極。

(15) 如(14)中記載之二次電池，其中上述非水溶劑電解質包括含有氟之非水溶劑。

(16) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於包括：將集電器基材連續地導入製膜室內的步驟，該集電器基材係使用具有藉由日本工業規格規定的表面粗糙度Rz (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為1 μm 以上之粗糙面的銅箔，且在溫度180°C下之伸長率為5%以上，矽烷氣體及氫氣係以0~100的範圍內之供給濃度比 $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ 供給至該製膜室；及藉由將上述集電器基材之溫度保持在100°C~350°C範圍內之CVD法，在連續導入之上述集電器基材的單面或兩面上，連續形成含有0.1原子%以上至30原子%以下之氫的矽系活性物質膜的步驟。

(17) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於具有下述步驟：在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材的單面或兩面上，藉由CVD (化學氣相成長) 法或EB (電子束) 沉積法，形成矽系活性物質膜的步驟，且令上述矽系活性物質膜的厚度為0.5 μm 以上至6 μm 以下，令上述矽系活性物質膜表面的表面粗糙度Rz (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為2 μm 以上至20 μm 以下，令上述矽系活性物質膜表面的S (JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔) 的三點平均值為0.005 mm以上至0.014 mm以下，以及令上述矽系活性物質膜表面的Sm (JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔) 的三點平均值為0.015 mm

以上至0.040 mm以下。

(18) 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於具有下述步驟：在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材的單面或兩面上，藉由CVD（化學氣相成長）法或EB（電子束）沉積法，形成 $1\sim 14\text{ g/m}^2$ 之矽系活性物質膜的步驟，且令形成有該矽系活性物質膜之負極表面的電雙層電容量的倒數為 $0.1\sim 3\text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 。

(19) 如(16)～(18)中任一者記載之二次電池用負極的製造方法，其中在上述CVD法中，進一步連續供給磷氣體，在上述形成矽系活性物質膜的步驟中，形成含有磷的矽系活性物質膜。

(20) 如(16)～(18)中任一者記載之二次電池用負極的製造方法，更具有下述步驟：在上述形成矽系活性物質膜的步驟之後，經由大氣氧化或熱處理，於上述矽系活性物質膜中導入氧的步驟。

發明的效果

因為本發明之二次電池用負極係在使用銅箔之集電器表面上形成含有氫化矽的矽系活性物質，由於矽與氫之結合構造而有柔軟性，因而膜不會過於緻密，且缺陷亦減少，儘管因上述充放電時膨脹收縮之體積變化，可形成抑制分裂的抗性，並關連至循環壽命之維持。再者，藉由氫化矽的存在，因為可抑制矽與氧之結合，在充放電時之鋰離子之侵入脫離中，抑制鋰與氧之結合，可使不可逆電容量變小。因此，可使充放電的初期電容量增高，重覆循環之電

容量減少可被抑制。

再者，本發明之二次電池用負極，因為規定使用銅箔之集電器基材表面形成之矽系活性物質膜的厚度，且規定形成該膜之集電體基材表面的粗糙度特性值，以具有確保充放電時Li離子與活性物質的反應部位之微細表面形狀，進行無阻礙之Li離子的插入脫離。結果，即使經過經由反覆充放電之長時間循環，與習用者相較，可得到電容量降低比例較少的結果。又，因為活性物質膜中含有矽，故具有高電容量。

本發明之二次電池用負極，因為規定使用銅箔之集電器基材表面形成之矽系活性物質膜的厚度，且因為考慮到包含形成該膜之電極表面之微細表面的微米化實際表面積之總面積的尺寸指標，藉由每單位面積的電雙層電容量（其倒數）來規定其實際表面積之尺寸指標及範圍，確保充放電時Li離子與活性物質的反應部位，無阻礙地進行Li離子的插入脫離。結果，即使經過經由反覆充放電之長時間循環，與習用者相較，可得到電容量降低比例較少的結果。又，因為活性物質膜中含有矽，故具有高電容量。

又，因為使用主要經由CVD法或EB沉積法形成的矽系膜，可工業上經濟地形成均一均質的活性物質膜。再者，在矽系活性物質膜的上層或下層，形成含有磷或硼的層，則活性物質之導電性提高，在充放電時可幫助Li離子的移動，尤其是在高速率充放電時有效果。又，如果矽活性物質中含有磷，則導電性會增進且Li離子的插入脫離更容

易，又如果進一步含有氧，則緩和因為Li離子的插入脫離之體積變化，增進充放電循環壽命。

在集電器銅箔上，形成耐熱性層或耐熱性障壁膜、具有防腐蝕能力的層及矽烷耦合處理層，保持直至活性物質形成之維持時間衰減或製膜時高溫的耐熱性，形成之活性物質膜與集電器表面之黏著性增進。又，因為抑制集電器成分的銅向矽系活性物質膜擴散，可防止經由活性物質與銅之擴散合金化造成之充放電容量降低，可得到固有之矽的高比電容。尤其，鋅層之上層形成具有鎳層的耐熱性障壁膜，可防止擴散合金化。使用該等前述之負極的二次電池，可得到高電容量下之長壽命，再者，在使用之電解質的非水溶劑中，使用含氟之電解質，可得到即使經過反覆的充放電，電容量降低程度更少的二次電池。

圖式簡單說明

第1圖為顯示本發明之二次電池用負極之第1製作例的放大模式截面圖。

第2圖為顯示本發明之二次電池用負極之第2製作例的放大模式截面圖。

第3圖為顯示本發明之二次電池用負極之第3製作例的放大模式截面圖。

第4圖為顯示本發明之二次電池用負極之第4製作例的放大模式截面圖。

【實施方式】

以實施本發明為目的之態樣

第 1 實施態樣

關於第 1 實施態樣之二次電極用之負極，係以在使用銅箔之集電器基材上，形成含有至少 0.1 原子%之氫量的氮化矽的矽系活性物質膜之構成形態來提供。又，關於第 1 實施態樣之二次電池係使用關於第 1 實施態樣之二次電池用負極，與正極或分隔器、電解質等其他構成材料一起組合構成二次電池來提供。

首先，第 1 實施態樣之二次電池用負極中使用之集電器之基材（集電器基材）係使用銅箔。因為在充放電時，因 Li 離子之插入脫離使活性物質膨脹收縮，較佳為使用在 180°C 之高溫下，於拉伸試驗中，直至斷裂之伸長率為 3% 以上的銅箔，意味可順應因充放電產生的伸縮，更適當地，使用直至斷裂之伸長率為 5% 以上的銅箔。

再者，所希望的是集電器基材中使用之銅箔的拉伸強度係在 300 MPa~1000 MPa (1 GPa) 的範圍內。矽等可獲得高電容量的活性物質，經由與鋰離子的合金化，可產生 2~4 倍之體積膨脹。因此，充電時合金化係在集電器與活性物質膜的界面處，經由活性物質之體積膨脹產生伸展銅箔之應力或變形。銅箔強度小的情況下，經由其充放電之反覆循環，銅箔中產生皺褶，嚴重的情況下銅箔會斷裂。最後，循環壽命變小。另一方面，在銅箔的強度超過 1 GPa 的情況下，銅箔變得過硬，反而使可順應膨脹收縮之伸長率變小。

再者，就使用於集電器基材之銅箔而言，只能使用表

面呈非平滑或不具有光澤，至少形成活性物質之表面係呈粗糙面的銅箔。將表面呈平滑之銅箔或光澤銅箔使用於集電器基材，於該表面上形成之矽系活性物質膜的黏著性低劣，有活性物質膜剝離的狀況。在此，所希望者為，將在活性物質表面處具有由 JIS B0601-1994 所規定之十點平均粗糙度 Rz 為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上之粗糙面的銅箔，用於作為集電器基材。其等之粗糙面為銅箔之單面或兩面中任一者皆可。就銅箔而言，有電解銅箔或軋製銅箔二種，因為其等本身相當於二面具有光澤的平滑箔，至少在形成活性物質之表面，必須藉由例如蝕刻或電鍍進行粗糙化處理。在二面光澤箔之電解銅的情況下亦同。

軋製銅箔係可藉由例如將溶解鑄造純銅材料所得的鑄塊，經由慣用方法，依序進行熱軋、冷軋、均質化處理及進行脫脂等步驟，依規定之箔厚度來製造。電解銅箔可利用印刷電路用銅箔原料箔作為銅箔的基材，將不銹鋼製或鈦製之旋轉輥在硫酸及銅離子作為主體的酸性電解質中，藉由浸漬還原電解其一部分使電沉積之銅箔連續地剝離、捲取來製造。規定的箔厚度係藉由電解電流及旋轉速度的設定而得。在電解銅箔的情況下，電沉積側之表面（旋轉輥側之表面）通常是光澤平滑面，電解質側之表面可為粗糙面的情況或光澤平滑表面的情況中任一者。粗糙面的情況中，該表面也可原封不動地使用於第 1 實施的態樣中，較適當地可用於活性物質形成表面。任一銅箔在其二表面上形成活性物質的情況下，亦必須至少在單面上進行粗化

處理。在上述之粗化處理中，蝕刻係以經由含有氯離子之電解質進行交流電蝕刻，電鍍係以印刷電路用銅箔，藉由習知常用的硫酸銅系電解質，經由使用電流密度界限前後之電流密度之電解銅電鍍，電沉積生成微小銅粒子的粗化處理，特別有效。

使用此類銅箔的集電器，藉由在表面形成具有上述厚度之矽系活性物質膜可得到第 1 實施態樣的負極。形成之膜厚度係考慮關於二次電池之實際電容量規格來決定。過薄則電容量過小而不符現實，或過厚及集電器表面及活性物質膜成為平滑狀，因為其實際表面積變小，充放電的反應部位或表面積變小，反而是充放電容量及循環壽命減低的情況。膜厚度的下限可為 $0.5\ \mu\text{m}$ 的程度（每單位面積的質量為 $1\ \text{g/m}^2$ ），上限可為 $8\ \mu\text{m}$ 的程度（每單位面積的質量為 $18\ \text{g/m}^2$ ）。為了在以高能量為必要的高電容量型用途中亦滿足充分實際電容量規格，膜厚度被要求為 $6\ \mu\text{m}$ 以上，第 1 實施態樣的負極滿足此種要求。又，二次電池可適用不斷電電源或引擎啟動輔助電源、混合型汽車等高輸出用途。對第 1 實施態樣的負極而言，在集電器基材上形成之活性物質，係由以矽作為主體的物質構成，為含有氫含量至少 0.1 原子%之氫化矽的矽系活性物質膜。大面積的製膜在經濟上可藉由各種 CVD（化學汽相沉積）法或在含有氫氣之氣體環境下的 EB（電子束）沉積法，可在集電器表面上形成均一均質的膜。因此，在上述集電器基材的粗糙面上，形成厚度 $0.5\ \mu\text{m}\sim 8\ \mu\text{m}$ （每單位面積之質量為

1 g/m²~18 g/m²) 之活性物質膜。基本上可得到第 1 實施態樣的效果。

就第 1 實施態樣而言，係在集電器銅箔上直接形成，接著形以矽作為主體的負極活性物質膜。該目的之製膜方法之一為例如 CVD（化學汽相沉積）法。舉例而言，較適用者為電漿 CVD（PECVD，尤其是使用 VHF）或催化劑 CVD（Cat-CVD，熱線 CVD）。以此等之製膜法為基礎之負極活性物質膜係含有氫化矽，矽基之一或二個與氫結合的鍵結主要含有 SiH 或 SiH₂，此結合濃度約為 0.1~12 原子%的程度，氫濃度為 0.1 原子%以上。經由製膜方法，及其等之製膜條件，例如因製膜溫度及矽原料而使含有比例不同，主要可經由集電器之維持溫度及矽原料來控制。尤其，對於 PE-CVD 或 Cat-CVD 而言，經由主原料的單矽烷氣體（或矽烷或六甲基二矽烷 HMDS：Si(CH₃)₆NH 等）的供給量或可添加之氫氣的供給比例，亦可控制氫濃度。又，亦可僅以未添加氫氣的矽烷氣體作為原料，特別是氣體分解效率高，可使原子狀氫高濃度化的 Cat-CVD 是有效的，藉此可低成本化。

藉由氫化矽或於矽中導入氫基，相較於矽單體的情況，形成柔軟性的優異構造，作為負極活性物質之矽，可應對充電時因接受 Li 離子而合金化時之體積膨脹，因此可抑制矽系活性物質膜（負極活性物質膜）本身發生破裂或缺陷而阻斷離子的移動或導電路徑，及抑制部分之矽系活性物質膜自集電器脫離。尤其，具有二氫化矽之 SiH₂，因

為矽形成二配位，增加構造柔軟性的效果增加。又，氮化矽因為在矽系膜中不可避免地在氮端基存在有未結合鍵（懸垂鍵（dangling-bond）的缺陷，與不安定矽缺陷之減少有關，抑制上述導電路徑中缺陷的生成。相對於此，若氮化矽的比例小，因為不含氮化矽的矽系膜係形成緻密的堅硬膜，不適用於本發明之用途，由於經由充放電的反覆的體積變化，矽系膜容易被破壞，認定有容易自集電器脫離的傾向。

活性物質矽系活性物質係以矽作為主體，由不可避免地含有上述之氮的物質製成，特別是產生任何特性提升效果的情況方面，原則上希望不含有其他合金化成分等其他元素。又，因為氮化矽的存在抑制矽與氧的結合，結果，在充放電時鋰離子侵入脫離方面，可抑制鋰與氧的結合及使不可逆電容量變小，初次充放電容量變高，因此可抑制重覆充放電反覆循環時產生的電容量降低。上述集電器基材表面上，係形成 $1 \text{ g/m}^2 \sim 18 \text{ g/m}^2$ 之此種矽系活性物質膜。又，不需考慮形成之矽系活性物質膜的結晶性，非晶質也可、多結晶或微結晶類的結晶質也可，又，其等之混合形態也沒有問題。關於任一矽系活性物質膜，基本上同樣可得到第 1 實施態樣的效果。

在上述負極之製造方法中，特別建議下文中的方法。使用上述 180°C 下伸長率為 5% 以上，且活性物質形成表面非平滑的或不具有光澤，具有 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）之銅箔作為集電器基

材，製膜室內矽烷氣體及氫氣係以 0~100 的範圍內之供給濃度比 $[H_2]/[SiH_4]$ 連續地供給，經由銅箔溫度保持在 100 °C ~ 350°C 之範圍內的 CVD 製膜法，連續地導入之線圈狀銅箔的一面或二面之活性物質形成表面上，連續地形成含有 0.1 原子% 以上至 30 原子% 以下（較佳為 20 原子% 以下）之氫的矽系活性物質膜的方法。上述之原料氣體供給濃度比為 0（也就是未供給氫氣）條件為上述之 Cat-CVD 製膜法特別有效。逐片地使用銅箔作為集電器的情況成為批式製膜，線圈狀大面積銅箔等大量生產的情況，藉由捲軸式（roll-to-roll）形態的連續處理之製膜方法在經濟上是優異的。

在第 1 實施態樣中，若更進一步地在矽系活性物質膜的下層或上層中至少一者上，形成含有磷或硼的層，可增進矽本身缺乏的導電性，且使充電時之 Li 離子與矽的合金化與放電時之 Li 離子脫離時朝向層內外的移動容易。特別是，若於矽系膜之下層中形成磷，且在上層中形成硼，可使充電時 Li 離子朝向矽系膜之侵入合金化充分進行。又，於矽系膜之下層中形成硼且在上層中形成磷的結構，使充電後與矽系膜合金化存在的 Li 離子，容易因放電時之 Li 離子自矽系膜之脫合金化而放出。藉此，抑制因未放出之 Li 離子殘存在矽系膜內，所產生之無法充電且無法放電的電氣量損失或不可逆電容量。

在此，未規定矽系膜本身的導電性，考慮必須瞬時高輸出放電的用途或高速充電時的高速率條件，希望具有 10^{-2}

S/cm 以上的導電性。矽系膜本身中摻雜磷或硼可提升導電性。摻雜有磷或硼之矽系膜，以及上層中形成有磷或硼之矽系膜，因矽的氧化膜生成受限制，增進由於上述氫化磷的效果，減少因氧與 Li 離子的結合之不可逆電容量增加及充放電容量減少。

另一方面，使摻雜磷之矽系膜中含有氧，雖然說初期的放電效率低下，但增進充放電反覆循環壽命。除了上述磷的效果，推測藉由氧的導入或矽的氧化，因充放電時鋰的合金化、脫合金化之體積變化被抑制的效果。相對於矽系膜全體，所欲之磷含量為 0.1 原子% 以上至 30 原子% 以下，較佳為 0.5 原子% 以上至 10 原子% 以下。若磷不滿 0.1 原子%，增進導電性或 Li 離子朝向矽侵入、自矽脫離的效果顯現小，若磷超過 30 原子%，相對於矽變成過剩的導入量，甚至達到產生磷本身與 Li 離子的插入脫離的程度，反而變成產生插入脫離的阻礙。

相對於矽系膜全體，氧含量較佳為 1 原子% 以上至 50 原子% 以下，由充放電效率與循環性能或與磷濃度的關係來選擇。不滿 1 原子% 的話，無法確認對於因 Li 離子之插入脫離所造成之體積變化的抑制效果，超過 50 原子% 的導入濃度的話，相對於矽量變得過剩，一方面活性物質的厚度或體積增加，一方面充放電容量變小，或因氧與 Li 離子之結合量增加使初期不可逆電容量增大，破壞與正極之平衡，無法作為二次電池。

可一面進行以上述單烷氣體等矽原料氣體及氫的供給

量為基準，將在矽中摻離磷之例如磷氣體等或在矽中摻雜硼狀況下之二硼烷等原料氣體，依照含有濃度連續地供應，一面進行製膜。

又，將上述矽系膜或含有磷或硼之矽系膜，經由大氣氧化或在控制氧量之氣體環境中熱處理，可使氧導入矽系膜中。氧量與熱處理溫度、處理時間係依所欲包含之氧濃度來決定。

又，使用以 Si 作為標靶之濺鍍裝置或沉積裝置，藉由透過氬（Ar）及氧（O₂）之氣體濃度的調整控制，可形成含有所欲氧量之反應性濺鍍 Si 膜或沉積膜。更進一步地，藉由以 SiO 直接作為標靶之濺鍍或沉積，可進行經控制含氧比例之 Si 膜的製膜。在此情況中，與 SiO 一起的 Si 單體或 SiO₂ 標靶也可用於氧濃度控制。又，關於上述的製膜領域，藉由併用氣體環境中的氧氣體濃度控制，更進一步地，可能進行含有微量氧濃度之 Si 製膜控制。

關於第 1 實施態樣中之負極，在矽系活性物質之下層（在矽系活性物質膜之下層中形成有磷或硼之層的情況下之該下層），形成具有耐熱性或耐熱障壁性之層、防腐蝕層，及矽烷耦合處理層之各處理層，保持直至活性物質形成之維持時間衰減或製膜時高溫的耐熱性，形成之活性物質膜與集電器表面之黏著性增進。又因為集電器成分的銅及活性物質未擴散合金化，可防止由其造成之充放電容量降低，可得到固有之矽的高比電容。尤其，若鋅層之上層形成具有鎳層的耐熱性障壁膜，則可防止擴散合金化。

當該耐熱性層或耐熱性障壁膜係覆蓋在銅箔表面時，集電器銅箔之銅與負極活性物質之矽無法容易地相互混合，使二者之間形成至少一層膜，且可定義不僅長時間應對集電器箔上形成矽製膜時之高溫，作為二次電池使用期間的環境溫度，亦抑制或防止集電器成分之銅的朝向矽活性物質散合金化的膜。抑制銅之擴散，係使用鋅、鎳、鈷錫等作為一定程度之廣用耐熱性元素。在使用如同錫之與鋰合金化的元素的情況下，因為其等本身作為活性物質的功能變得必須注意，亦容易與銅形成擴散化合物。當該耐熱性層或耐熱性障壁膜為至少由鎳主體或鋅主體的層所構成時，在耐熱性層沒有具備障壁性之必要的情況下，銅上層的鎳層與鋅層的順序沒有問題。作為耐熱性障壁膜，希望是銅箔上形成鋅，之後再形成鎳層。可抑制由此形成之鋅本體之朝向活性物質膜之擴散。鈷在第 1 實施態樣中具有與鎳相同之目的機能特性，相較於鎳為成本高，有經濟性較差的顧慮。

作為上述之達到完全障壁性或不要要求障壁性之耐熱性層，舉例而言，較佳為在銅箔表面上形成至少含有鎳的耐熱性膜，存在於銅箔面之上層。上述之耐熱性層所希望之鎳含量為 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ 。鎳含量不足則耐熱性不佳，過多則使集電器基材之銅箔表面的粗糙面形狀平滑化，與活性物質之黏著性反而降低。更進一步地，鋅係以單層存在於鎳之上層，或有必要時在鎳或銅箔之面上形成擴散之耐熱性層。

鋅極容易與銅擴散合金化，可賦與防止銅的氧化，尤其是銅之高溫氧化的耐熱性。其總量過少則上述效果低，過多則銅的集電性下降，與上層膜之間的增濃反而有黏著性降低的情況，較佳為 $0.003 \sim 0.05 \text{ g/m}^2$ 的範圍。鋅係如上述般經由向銅擴散而賦與耐熱性，向上層之活性物質層之銅的擴散防止點不足，藉由形成無自身擴散之物理遮蔽層機能之含有的層，達到使集電器成分的銅等無法向活性物質擴散的耐熱性。再者，鎳與鋅膜的形成方法，可使用濕式法或乾式法等各種的形成方法，具經濟性且均一的均質膜係可經由電解條件容易地獲得，建議使用習知的使用硫酸浴等之電鍍法。

更進一步地，上述之耐熱性障壁性膜的較佳例子為，在銅箔表面上形成鋅且在銅箔面上層擴散，或以鋅單層的形式存在於銅箔面上。鋅極容易於銅中擴散，可賦與防止銅的氧化，尤其是銅之高溫氧化的耐熱性。其總量過少則上述效果低，過多則銅的集電性下降，與上層膜之間的增濃反而有黏著性降低的情況，希望在 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ 的範圍內形成，又更適當的是 $0.003 \sim 0.07 \text{ g/m}^2$ 的範圍。

更進一步地，在鋅之上層形成含有鎳之耐熱膜的結構是良好的。鋅經由如上述般之向銅的擴散而賦與耐熱性，其形成量小的情況下，向上層之活性物質層之銅或鋅本身的擴散防止點不足，產生大幅向活性物質層擴散的狀況，招致充放電容量低下的情況。又，若形成含有本身具有作為難以擴散之物理障壁膜功能的鎳或鈷等的層，使集電器

成分的銅等向無法向活性物質擴散，增進耐熱障壁性。舉例而言，希望上述之耐熱障壁膜之鎳含量為 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ ，如此希望是因為過少的話障壁性差，過厚的話使集電器銅箔表面的粗糙面形狀平滑化，與活性物質之黏著性降低，產生膜破裂的可能性，在此情況下，導電性及集電性劣化之電池的壽命變短。進一步地，可用鋅與鎳等適度之成量的組合。再者，鋅與鎳膜的形成方法，係與上述耐熱性層同樣地，建議使用習知的使用硫酸浴等之電鍍法。

在上述之耐熱性或耐熱性障壁處理層上施與防腐蝕處理也是好的。未限制上述集電器製造之後需直接形成活性物質膜。藉由具有經由有機膜或無機膜介電質之鈍化功能之薄層的形成，得到防腐蝕層。作為有機膜，較適者為浸漬於使用於鍛造銅或軋製銅箔等三唑類的苯並三唑或甲苯基三唑等、噻唑類、咪唑類、硫醇類、三乙醇胺類等之水溶液或含有醇之溶劑中得到形成之有機薄層。作為無機膜，較適者為使用浸漬於鉻酸鹽或重鉻酸鹽之水溶液中，或經由電解處理之鉻氫氧化物的鉻酸鹽薄層，不同於有機薄層的耐熱性亦良好。自集電器基材之銅箔製造開始到形成活性物質膜期間，需同時防止銅箔的環境惡化，亦有助於在活性物質製膜時的耐熱性。更進一步地，在上述之防腐蝕處理層或耐熱性處理層上，形成矽烷耦合處理層，可增進耐熱性處理層或集電器與矽系活性物質膜之黏著性。矽烷耦合處理一般係將形成有上述之耐熱性處理層或防腐蝕處理層之集電器用銅箔，浸漬在溶解有矽烷耦合

劑之水溶液中來進行。矽烷耦合劑係自其化學結構取代基，對應耐熱性處理層或防腐蝕性處理層來適當地選擇。特別地，建議丙烯醯氧系或環氧系等之矽烷耦合劑。

使用以上之第 1 實施態樣中之負極的二次電池，可獲得電容量高，且即使經過充放電的反覆循環無充放電容量降低的特性。更進一步地，使用構成二次電池的非水溶劑之電解質，加上使用含有氟之非水溶劑，進一步地，即使經過反覆之充放電，但可使無充放電容量降低的期間延期的長壽命。含有氟之溶劑充電時，尤其是初始充電處理時，因為經由與 Li 離子之合金化來緩和矽系膜之體積膨脹，可抑制經由充放電之電容量降低。含有氟之非水溶劑可使用氟化碳酸伸乙酯或氟化直鏈碳酸酯等。氟化碳酸伸乙酯中，單-四氟伸乙基碳酸酯(4-氟-1,3-二噁烷-2-酮，FEC)、氟化直鏈碳酸酯包括甲基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯、乙基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯等，其等可單獨地或多數併用地用於添加在電解質中。因為氟基與矽結合容易且強固，即使因與 Li 離子之充電合金化而膨脹時，亦可見能夠有助於抑制安定化膜之膨脹。因此，第 1 實施態樣之負極、負極集電器、及非水溶劑電解質之二次電池，可用於長時間連續操作的行動電子機器的驅動電源或電動工具等的產業用途，或要求高能量之電動汽車用途等。

第 2 實施態樣

第 2 實施態樣之二次電池用負極中使用之集電器之基材（集電器基材）係使用銅箔。因為在充放電時，因 Li 離

子之插入脫離使活性物質膨脹收縮，較佳為使用在 180°C 之高溫下，於拉伸試驗中，直至斷裂之伸長率為 3% 以上的銅箔，意味可順應因充放電產生的伸縮，更適當地，使用直至斷裂之伸長率為 5% 以上的銅箔。再者，所希望的是集電器基材中使用之銅箔的拉伸強度係在 $300\text{ MPa}\sim 1000\text{ MPa}$ (1 GPa) 的範圍內。

再者，就使用於集電器基材之銅箔而言，只能使用表面呈非平滑或不具有光澤，至少形成活性物質之表面係呈粗糙面的銅箔。其等之粗糙面可形成在銅箔之單面，也可形成在銅箔的兩面。就銅箔而言，有電解銅箔或軋製銅箔二種，因為其等本身相當於二面具有光澤的平滑箔，至少在形成活性物質之表面，必須藉由例如蝕刻或電鍍進行粗糙化處理。在二面光澤箔之電解銅的情況下亦同。

軋製銅箔係可藉由例如將溶解鑄造純銅材料所得的鑄塊，經由慣用方法，依序進行熱軋、冷軋、均質化處理及進行脫脂等步驟，依規定之箔厚度來製造。電解銅箔可利用印刷電路用銅箔原料箔作為銅箔的基材，將不銹鋼製或鈦製之旋轉輥在硫酸及銅離子作為主體的酸性電解質中，藉由浸漬還原電解其一部分使電沉積之銅箔連續地剝離、捲取來製造。規定的箔厚度係藉由電解電流及旋轉速度的設定而得。在電解銅箔的情況下，電沉積側之表面（旋轉輥側之表面）通常是光澤平滑面，電解質側之表面可為粗糙面的情況或光澤平滑表面的情況中任一者。粗糙面的情況中，該表面也可原封不動地使用於第 2 實施的態樣中，

較適當地可用於活性物質形成表面。任一銅箔在其二表面上形成活性物質的情況下，亦必須至少在單面上進行粗化處理。在上述之粗化處理中，蝕刻係以經由含有氯離子之電解質進行交流電蝕刻，電鍍係以印刷電路用銅箔，藉由習知常用的硫酸銅系電解質，經由使用電流密度界限前後之電流密度之電解銅電鍍，可用於電沉積生成微小銅粒子的粗化處理。就得到使用於第 2 實施態樣之二次電池用負極的集電器之具有微細表面形的銅箔表面而言，特別是下文所述者是有效的。藉由在以硫酸與銅作為主成分的水溶液中，在銅濃度控制在低於通常之銅電鍍液的電解質中浸漬，在室溫環境下進行高電流密度之陰極電解，在銅箔表面上還原生成微小銅粒子，以及回應處理時間而成長（所謂的燒毀電鍍）。接下來，立刻進行一般的銅電鍍，在具有高銅濃度之硫酸銅系電解質中加熱的一般稍低之中程度電流密度下進行電解電鍍，使眼前生成之銅粒子固著電沉積在銅箔表面上。在上述之二階段電解處理中，經由銅溫度或成分、液溫及電流密度與電解時間等之調整，可製造具有微細表面形狀的集電器用銅箔。

對第 2 實施態樣的負極而言，在集電器基材上形成之活性物質，係由以矽作為主體的物質構成，為含有氫含量至少 0.1 原子%之氫化矽的矽系活性物質膜。大面積的製膜在經濟上可藉由各種 CVD（化學汽相沉積）法或在含有氫氣之氣體環境下的 EB（電子束）沉積法，可在集電器表面上形成均一均質的膜。在上述集電器基材的粗糙面上，

形成有厚度 $0.5\ \mu\text{m}\sim 6\ \mu\text{m}$ (每單位面積之質量為 $1\sim 14\ \text{g/m}^2$) 之膜, 該膜形成之後的表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994 所示之十點平均粗糙度) 為 $2\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$, 粗糙面之局部山頂的平均間隔 S (JIS B0601-1994) 的三點平均值為 $0.005\ \text{mm}\sim 0.014\ \text{mm}$, 且粗糙面之凹凸的平均間隔 S_m (JIS B0601-1994) 的三點平均值為 $0.015\ \text{mm}\sim 0.040\ \text{mm}$ 。形成厚度 $0.5\ \mu\text{m}\sim 6\ \mu\text{m}$ 之具有此種表面形狀的矽系活性物質膜, 基本上可得到第 2 實施態樣的效果。因為維持具有微細均一之凹凸粗面形狀的活性物質表面, 在 Li 離子之充放電之合金化·脫合金化反應時, 可在大實際表面積中反應, 因為經由充放電之反覆之大幅比電容降低較少, 使用第 2 實施態樣之負極或負極集電器的二次電池可長期持續地使用。在此, 規定 R_z 之上限為 $20\ \mu\text{m}$, 即使活性物質本身在小尺寸膜厚下具有高容量, 若形成廣泛地具有大尺寸凹凸高度的負極的話, 無法獲得做為薄膜電極的效果。大尺寸之凹凸並非具有大尺寸凹凸之負極電極本身性能低落者, 二次電池的最終形態為圓筒型或角型, 或模組製品之情況下, 全體總電容量有變小的可能性, 為確保薄膜負極的效果必須限制厚度上限。

為了使形成上述矽系活性物質膜得到上述的表面粗糙度, 或為了得到適用於第 2 實施態樣之二次電池用負極, 可使用集電器表面係至少活性物質形成表面的表面粗糙度 R_z 為 $2\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$, 上述粗糙面之局部山頂間隔 S 具有 $0.005\ \text{mm}\sim 0.014\ \text{mm}$ 之間隔, 且粗糙面之凹凸的平均間隔

S_m 為 0.015 mm~0.040 mm 所顯示之表面形狀的集電器銅箔。該表面為粗糙面形狀，不平滑亦無光澤。使用此種銅箔，為藉由在表面上形成具有上述厚度的矽系活性物質可得到第 2 實施態樣之負極，必須考慮集電器表面粗糙度與形成之矽系活性物質膜之間的關係。亦即，因為在具有小表面粗糙度的集電器銅箔表面上廣泛地形成厚的活性物質膜與銅箔粗糙面之平滑化有關，需注意形成後之表面粗糙度變小。必須使用厚膜的用途，集電器必須使用表面粗糙度大之銅箔。然而， R_z 之上限必須以作為與上述相同之薄膜電極之目的來設計膜厚限制，活性物質膜形成後同樣地必須在 20 μm 以下。另外，形成之膜厚，係考慮二次電池中實際電容量規格來決定。過薄的話，電容量太小而不實際，又過厚的話集電器粗糙面變平滑而充放電循環壽命低下。作為適用二次電池之不斷電電源或引擎啟動輔助電源、混合型汽車等高輸出用途的下限，為 0.5 μm 之程度，或亦滿足要求高能量之高能量型用途之充分實際電容量規格，則可以 6 μm 程度為上限厚度。因此，經由考慮使用之集電器銅箔表面粗糙度及形成活性物質膜厚度來設計，得到如上述形成活性物質表面之表面粗糙度範圍。

就第 2 實施態樣而言，係在集電器銅箔上直接形成，接著形以矽作為主體的負極活性物質膜。製膜方法之一例如 CVD（化學汽相沉積）法。舉例而言，較適用者為電漿 CVD（PECVD，尤其是使用 VHF）或催化劑 CVD（Cat-CVD，熱線 CVD）。將來也可能想到使用日後期待的

LPCVD 或大氣壓電漿 CVD。又，也可能使用沉積法，尤其是經濟上較適合之可大面積製膜之電子束(EB)沉積法。以此等之製膜法為基礎之負極活性物質膜係含有氫化矽，矽基之一或二個與氫結合的鍵結主要含有 SiH 或 SiH₂，此結合濃度約為 0.1~12 原子%的程度，氫濃度為 0.1 原子%以上。經由製膜方法，及其等之製膜條件，例如因製膜溫度及矽原料而使含有比例不同，主要可經由集電器之維持溫度及矽原料來控制。尤其，對於 PE-CVD 或 Cat-CVD 而言，經由主原料的單矽烷氣體，可添加之氫氣的供給比例，亦可控制氫濃度。藉由氫化矽，於矽中導入氫基，相較於矽單體的情況，形成柔軟性的優異構造，作為負極活性物質之矽，可應對充電時因接受 Li 離子而合金化時之體積膨脹，因此可抑制矽系活性物質膜本身發生破裂或缺陷而阻斷離子的移動或導電路徑，及抑制部分之矽系活性物質膜自集電器脫離。又，氫化矽因為在矽系膜中不可避免地在氫端基存在有未結合鍵（懸垂鍵（dangling-bond））的缺陷，與不安定矽缺陷之減少有關，抑制上述導電路徑中缺陷的生成。活性物質矽系活性物質係以矽作為主體，由不可避免地含有上述之氫的物質製成，特別是產生任何特性提升效果的情況方面，原則上希望不含有其他合金化成分等其他元素。

在第 2 實施態樣中，若更進一步地在矽系活性物質膜的下層或上層中至少一者上，形成含有磷或硼的層，可增進矽本身缺乏的導電性，且使充電時之 Li 離子與矽的合金

化與放電時之 Li 離子脫離時朝向層內外的移動容易。特別是，若於矽系膜之下層中形成磷，且在上層中形成硼，可使充電時 Li 離子朝向矽系膜之侵入合金化充分進行。又，於矽系膜之下層中形成硼且在上層中形成磷的結構，使充電後與矽系膜合金化存在的 Li 離子，容易因放電時之 Li 離子自矽系膜之脫合金化而放出。藉此，抑制因未放出之 Li 離子殘存在矽系膜內，所產生之無法充電且無法放電的電氣量損失或不可逆電容量。雖然未規定矽系膜本身的導電性，考慮必須瞬時高輸出放電的用途或高速充電時的高速率條件，希望具有 10^{-2} S/cm 以上的導電性。矽系膜本身中摻雜磷或硼可提升導電性。摻雜有磷或硼之矽系膜，以及上層中形成有磷或硼之矽系膜，因矽的氧化膜生成受限制，減少因氧與 Li 離子的結合之不可逆電容量增加及充放電容量減少。

另一方面，使摻雜磷之矽系膜中含有氧，雖然說初期的放電效率低下，但增進充放電反覆循環壽命。除了上述磷的效果，推測藉由氧的導入或矽的氧化，因充放電時鋰的合金化、脫合金化之體積變化被抑制的效果。相對於矽系膜全體，所欲之磷含量為 0.1 原子%以上至 30 原子%以下，較佳為 0.5 原子%以上至 10 原子%以下。若磷不滿 0.1 原子%，增進導電性或 Li 離子朝向矽侵入、自矽脫離的效果顯現小，若磷超過 30 原子%，相對於矽變成過剩的導入量，甚至達到產生磷本身與 Li 離子的插入脫離的程度，反而變成產生插入脫離的阻礙。

相對於矽系膜全體，氧含量較佳為 1 原子% 以上至 50 原子% 以下，由充放電效率與循環性能或與磷濃度的關係來選擇。不滿 1 原子% 的話，無法確認對於因 Li 離子之插入脫離所造成之體積變化的抑制效果，超過 50 原子% 的導入濃度的話，相對於矽量變得過剩，一方面活性物質的厚度或體積增加，一方面充放電容量變小，或因氧與 Li 離子之結合量增加使初期不可逆電容量增大，破壞與正極之平衡，無法作為二次電池。

可一面進行以上述單烷氣體等矽原料氣體及氫的供給量為基準，將在矽中摻離磷之例如磷氣體等或在矽中摻雜硼狀況下之二硼烷等原料氣體，依照含有濃度連續地供應，一面進行製膜。

又，將上述矽系膜或含有磷或硼之矽系膜，經由大氣氧化或在控制氧量之氣體環境中熱處理，可使氧導入矽系膜中。氧量與熱處理溫度、處理時間係依所欲包含之氧濃度來決定。作為其他導入氧之矽系膜的製膜方法，也可根據濺鍍或導入氧之真空沈積等方法。

關於第 2 實施態樣中之負極，在矽系活性物質之下層，或集電器銅箔的粗糙面上，形成具有耐熱性、且防腐蝕，並矽烷耦合之各處理層，保持直至活性物質形成之維持時間衰減或製膜時高溫的耐熱性，形成之活性物質膜與集電器表面之黏著性增進。又因為集電器成分的銅及活性物質未擴散合金化，可防止由其造成之充放電容量降低。

當該耐熱性層係抑制為集電器基材成分之銅與為負極

活性物質之矽之相互混合，故在該二者之間形成至少一層膜，覆蓋在銅箔表面上。較佳地，在銅箔表面上至少形成含有鎳的耐熱膜。藉由形成具有無本身擴散之物理遮蔽層之功能的含有鎳之層，在矽系皮膜製膜時之高溫暴露或歷經長時間時，達到抑制集電器成分的銅等向活性物質擴散的耐熱性。上述耐熱性層所希望之鎳含量為 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ 。鎳含量不足則耐熱性不佳，過多則使集電器基材之銅箔表面的粗糙面形狀平滑化，與活性物質之黏著性反而降低。

又，較佳為在銅箔粗糙面上，或在上述之鎳之上層，至少形成鋅之方法。鋅係在銅箔面上層中擴散或以單層鋅存在於銅箔面或鎳膜上。鋅極容易與銅擴散合金化，或存在於鎳上時，可賦與防止銅或鎳的氧化，尤其是防止高溫氧化的耐熱性。其總量過少則上述效果低，過多則銅或鎳的集電性下降，與上層膜之間的增濃反而有黏著性降低的情況，較佳為 $0.003 \sim 0.05 \text{ g/m}^2$ 的範圍。鋅係如上述般經由向銅或鎳擴散或存在於表面而賦與耐熱性，鋅過多時，因為鋅本身亦向上層活性物質層擴散，必須要考慮。又，鋅形成之後，形成含有鎳之層的組合也適合。再者，鎳與鋅的形成方法，可使用濕式法或乾式法等各種的形成方法，具經濟性且均一的均質膜係可經由電解條件容易地獲得，建議使用習知的使用硫酸浴等之電鍍法。

再者，在第 2 實施態樣中，也可使用第 1 實施態樣中使用之耐熱障壁膜來取代耐熱性層。耐熱障壁膜具有含有

0.01~0.5 g/m²之鎳的層或含有 0.001~0.1 g/m²之鋅的層中至少一者。

形成在上述之耐熱性層上，或集電器銅箔粗糙面上的防腐蝕處理層，係使用藉由具有經由有機膜或無機膜介電質之鈍化功能之薄層。自集電器基材之銅箔製造開始到形成活性物質膜期間，需同時防止銅箔的環境惡化，亦有助於在活性物質製膜時的耐熱性。作為有機膜，較適者為浸漬於使用於鍛造銅或軋製銅箔等三唑類的苯並三唑或甲基三唑等、噻唑類、咪唑類、硫醇類、三乙醇胺類等之水溶液或含有醇之溶劑中得到形成之有機薄層。作為無機膜，較適者為使用浸漬於鉻酸鹽或重鉻酸鹽之水溶液中，或經由電解處理之鉻氫氧化物的鉻酸鹽薄層，不同於有機薄層的耐熱性亦良好。

更進一步地，在上述之防腐蝕處理層或耐熱性層上，或集電器粗糙面上，形成矽烷耦合處理層，可增進耐熱性處理層或集電器與矽系活性物質膜之黏著性及耐腐蝕性。矽烷耦合處理一般係將形成有上述之耐熱性處理層或防腐蝕處理層之集電器用銅箔，浸漬在溶解有矽烷耦合劑之水溶液中來進行。矽烷耦合劑係自其化學結構取代基，對應耐熱性或防腐蝕性處理層來適當地選擇。特別地，建議丙烯醯氧系或環氧系等之矽烷耦合劑。

藉由以上之第 2 實施態樣中之負極，或使用集電器之負極所構成的二次電池，可獲得電容量高，且即使經過充放電的反覆循環無充放電容量降低的特性。使用構成二次

電池的非水溶劑之電解質，加上使用含有氟之非水溶劑，進一步地，即使經過反覆之充放電，但可使無充放電容量降低的期間延期的長壽命。含有氟之溶劑，因為經由與充電時之 Li 離子的合金化來緩和矽系膜之體積膨脹，可抑制經由充放電之電容量降低。含有氟之非水溶劑可使用氟化碳酸伸乙酯或氟化直鏈碳酸酯等。氟化碳酸伸乙酯中，單-四氟伸乙基碳酸酯(4-氟-1,3-二噁烷-2-酮，FEC)、氟化直鏈碳酸酯包括甲基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯、乙基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯等，其等可單獨地或多數併用地用於添加在電解質中。因為氟基與矽結合容易且強固，即使在因與 Li 離子之充電合金化而膨脹時，亦可見能夠有助於抑制安定化膜之膨脹。因此，第 2 實施態樣之負極、負極集電器、及非水溶劑電解質之二次電池，可用於長時間連續操作的行動電子機器的驅動電源或電動工具等的產業用途，或要求高能量之電動汽車用途等。

第 3 實施態樣

第 3 實施態樣之二次電池用負極中使用之集電器之基材（集電器基材）係使用銅箔。因為在充放電時，因 Li 離子之插入脫離使活性物質膨脹收縮，較佳為使用在 180℃ 之高溫下，於拉伸試驗中，直至斷裂之伸長率為 3% 以上的銅箔，意味可順應因充放電產生的伸縮，更適當地，使用直至斷裂之伸長率為 5% 以上的銅箔。再者，所希望的是集電器基材中使用之銅箔的拉伸強度係在 300 MPa~1000 MPa（1 GPa）的範圍內。

再者，就使用於集電器基材之銅箔而言，只能使用表面呈非平滑或不具有光澤，至少形成活性物質之表面係呈粗糙面的銅箔。其等之粗糙面可形成在銅箔之單面，也可形成在銅箔的兩面。就銅箔而言，有電解銅箔或軋製銅箔二種，因為其等本身相當於二面具有光澤的平滑箔，至少在形成活性物質之表面，必須藉由例如蝕刻或電鍍進行粗糙化處理。在二面光澤箔之電解銅的情況下亦同。

軋製銅箔係可藉由例如將溶解鑄造純銅材料所得的鑄塊，經由慣用方法，依序進行熱軋、冷軋、均質化處理及進行脫脂等步驟，依規定之箔厚度來製造。電解銅箔可利用印刷電路用銅箔原料箔作為銅箔的基材，將不銹鋼製或鈦製之旋轉輥在硫酸及銅離子作為主體的酸性電解質中，藉由浸漬還原電解其一部分使電沉積之銅箔連續地剝離、捲取來製造。規定的箔厚度係藉由電解電流及旋轉速度的設定而得。在電解銅箔的情況下，電沉積側之表面（旋轉輥側之表面）通常是光澤平滑面，電解質側之表面可為粗糙面的情況或光澤平滑表面的情況中任一者。粗糙面的情況中，該表面也可原封不動地使用於第 3 實施的態樣中，較適當地可用於活性物質形成表面。任一銅箔在其二表面上形成活性物質的情況下，亦必須至少在單面上進行粗化處理。在上述之粗化處理中，蝕刻係以經由含有氯離子之電解質進行交流電蝕刻，電鍍係以印刷電路用銅箔，藉由習知常用的硫酸銅系電解質，經由使用電流密度界限前後之電流密度之電解銅電鍍，可用於電沉積生成微小銅粒子

的粗化處理。就得到使用於第 2 實施態樣之二次電池用負極的集電器之具有微細表面形的銅箔表面而言，特別是下文所述者是有效的。藉由在以硫酸與銅作為主成分的水溶液中，在銅濃度控制在低於通常之銅電鍍液的電解質中浸漬，在室溫環境下進行高電流密度之陰極電解，在銅箔表面上還原生成微小銅粒子，以及回應處理時間而成長（所謂的燒毀電鍍）。接下來，立刻進行一般的銅電鍍，在具有高銅濃度之硫酸銅系電解質中加熱的一般稍低之中程度電流密度下進行電解電鍍，使眼前生成之銅粒子固著電沉積在銅箔表面上。在上述之二階段電解處理中，經由銅溫度或成分、液溫及電流密度與電解時間等之調整，可製造具有微細表面形狀的集電器用銅箔。

對第 2 實施態樣的負極而言，在集電器基材上形成之活性物質，係由以矽作為主體的物質構成，至少為含有矽的矽系膜。大面積的製膜在經濟上可藉由各種 CVD（化學汽相沉積）法或在含有氫氣之氣體環境下的 EB（電子束）沉積法，可在集電器表面上形成均一均質的膜。在上述集電器基材的粗糙面上，形成有厚度 $0.5\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ （每單位面積之質量為 $1 \sim 14\ \text{g}/\text{m}^2$ ）之膜，該膜形成之後的表面電雙層電容量的倒數必須為 $0.1 \sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 。藉此，基本上獲得第 3 實施態樣的效果。

為了得到形成有上述矽系活性物質膜之負極表面的電雙層電容量倒數，集電器表面係使用具有至少活性物質形成表面的電雙層電容量的倒數必須為 $0.1 \sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之銅

箔，可容易地得到此特徵。且該銅箔為至少活性物質形成面不是平滑的，或不具有光澤，具有表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上之粗糙面。若使用表面非粗糙面形狀，平滑且具有光澤之銅箔，由於已製膜之活性物質砂會部分剝離的情況，希望將上述粗糙面銅箔使用於集電器基材。使用此種第 3 實施態樣之集電器銅箔，可得到表面形成有上述厚度之砂系活性物質之第 3 實施態樣的負極，必須考慮集電器表面的粗糙面形狀及相當於表面積指標的表面電雙層電容量的倒數，與形成砂系活性物質膜之厚度間的關係。亦即，在具有第 3 實施態樣之集電器銅箔的大實際表面積的微細粗糙面形狀中，因為形成厚的活性物質膜與粗糙面的平滑化有關，需注意形成後之表面的電雙層容量變小（其倒數大）。必須使用厚膜的用途，因為電雙層電容量小，希望使用表面粗糙度大之銅箔。另外，形成之膜厚，係考慮二次電池中實際電容量規格來決定。過薄的話，電容量太小而不實際，又過厚的話集電器粗糙面變平滑，因為其實際表面積變小，充放電之反應部位或表面積變小，結果與充放電循環壽命降低有關。作為可適用二次電池之不斷電電源或引擎啟動輔助電源、混合型汽車等高輸出用途的下限，可為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之程度，在此情況下，可以 $0.1\sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之程度作為銅箔表面之電雙層電容量的倒數的上限規格。厚度的上限，可為滿足要求高能量之高能量型用途之實際電容量之最高達 $6\ \mu\text{m}$ 的程度，在此情況下，可使用以 $0.03\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 程度作為電雙層

電容量倒數之下限規格的銅箔。又，集電器銅箔表面的電雙層電容量的倒數與上述活性物質膜形成表面的電雙層電容量的倒數之關係為，在同種的矽性活性物質膜組群中，考慮形成之膜厚度的話，大概可確認其等之關連。因此，經由考慮使用之集電器銅箔表面的電雙層電容量的倒數及形成活性物質膜厚度來設計，得到如上述形成活性物質表面的電雙層電容量倒數之 $0.1 \sim 3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 範圍。

第 3 實施態樣而言，係在集電器銅箔上直接形成，接著形以矽作為主體的負極活性物質膜。製膜方法之一例如 CVD(化學汽相沉積)法。舉例而言，較適用者為電漿 CVD(PECVD，尤其是使用 VHF)或催化劑 CVD(Cat-CVD，熱線 CVD)。將來也可能想到使用日後期待的 LPCVD 或大氣壓電漿 CVD。又，也可能使用沉積法，尤其是經濟上較適合之可大面積製膜之 EB(電子束)沉積法。以此等之製膜法為基礎之負極活性物質膜係含有氫化矽，矽基之一或二個與氫結合的鍵結主要含有 SiH 或 SiH₂，此結合濃度約為 0.1~12 原子%的程度，氫濃度為 0.1 原子%以上。經由製膜方法，及其等之製膜條件，例如因製膜溫度及矽原料而使含有比例不同，主要可經由集電器之維持溫度及矽原料來控制。尤其，對於 PE-CVD 或 Cat-CVD 而言，經由主原料的單矽烷氣體，可添加之氫氣的供給比例，亦可控制氫濃度。藉由氫化矽，於矽中導入氫基，相較於矽單體的情況，形成柔軟性的優異構造，作為負極活性物質之矽，可應對充電時因接受 Li 離子而合金化時之體積膨脹，因此可

抑制矽系活性物質膜本身發生破裂或缺陷而阻斷離子的移動或導電路徑，及抑制部分之矽系活性物質膜自集電器脫離。又，氫化矽因為在矽系膜中不可避免地在氫端基存在有未結合鍵（懸垂鍵（dangling-bond））的缺陷，與不安定矽缺陷之減少有關，抑制上述導電路徑中缺陷的生成。活性物質矽系活性物質係以矽作為主體，由不可避免地含有上述之氫的物質製成，特別是產生任何特性提升效果的情況方面，原則上希望不含有其他合金化成分等其他元素。此類矽系活性膜在上述集電器銅箔表面上之形成厚度為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ 。

在第 3 實施態樣中，若更進一步地在矽系活性物質膜的下層或上層中至少一者上，形成含有磷或硼的層，可增進矽本身缺乏的導電性，且使充電時之 Li 離子與矽的合金化與放電時之 Li 離子脫離時朝向層內外的移動容易。特別是，若於矽系膜之下層中形成磷，且在上層中形成硼，可使充電時 Li 離子朝向矽系膜之侵入合金化充分進行。又，於矽系膜之下層中形成硼且在上層中形成磷的結構，使充電後與矽系膜合金化存在的 Li 離子，容易因放電時之 Li 離子自矽系膜之脫合金化而放出。藉此，抑制因未放出之 Li 離子殘存在矽系膜內，所產生之無法充電且無法放電的電氣量損失或不可逆電容量。雖然未規定矽系膜本身的導電性，考慮必須瞬時高輸出放電的用途或高速充電時的高速率條件，希望具有 $10^{-2}\ \text{S/cm}$ 以上的導電性。矽系膜本身中摻雜磷或硼可提升導電性。摻雜有磷或硼之矽系膜，以

及上層中形成有磷或硼之矽系膜，因矽的氧化膜生成受限制，減少因氧與 Li 離子的結合之不可逆電容量增加及充放電容量減少。

另一方面，使摻雜磷之矽系膜中含有氧，雖然說初期的放電效率低下，但增進充放電反覆循環壽命。除了上述磷的效果，推測藉由氧的導入或矽的氧化，因充放電時鋰的合金化、脫合金化之體積變化被抑制的效果。相對於矽系膜全體，所欲之磷含量為 0.1 原子%以上至 30 原子%以下，較佳為 0.5 原子%以上至 10 原子%以下。若磷不滿 0.1 原子%，增進導電性或 Li 離子朝向矽侵入、自矽脫離的效果顯現小，若磷超過 30 原子%，相對於矽變成過剩的導入量，甚至達到產生磷本身與 Li 離子的插入脫離的程度，反而變成產生插入脫離的阻礙。

相對於矽系膜全體，氧含量較佳為 1 原子%以上至 50 原子%以下，由充放電效率與循環性能或與磷濃度的關係來選擇。不滿 1 原子%的話，無法確認對於因 Li 離子之插入脫離所造成之體積變化的抑制效果，超過 50 原子%的導入濃度的話，相對於矽量變得過剩，一方面活性物質的厚度或體積增加，一方面充放電容量變小，或因氧與 Li 離子之結合量增加使初期不可逆電容量增大，破壞與正極之平衡，無法作為二次電池。

可一面進行以上述單烷氣體等矽原料氣體及氫的供給量為基準，將在矽中摻雜磷之例如磷氣體等或在矽中摻雜硼狀況下之二硼烷等原料氣體，依照含有濃度連續地供

應，一面進行製膜。

又，將上述矽系膜或含有磷或硼之矽系膜，經由大氣氧化或在控制氧量之氣體環境中熱處理，可使氧導入矽系膜中。氧量與熱處理溫度、處理時間係依所欲包含之氧濃度來決定。作為其他導入氧之矽系膜的製膜方法，也可根據濺鍍或導入氧之真空沈積等方法。

關於第 3 實施態樣中之負極，在矽系活性物質之下層，或集電器銅箔的粗糙面上，形成具有耐熱性、且防腐蝕，並矽烷耦合之各處理層，保持直至活性物質形成之維持時間衰減或製膜時高溫的耐熱性，形成之活性物質膜與集電器表面之黏著性增進。又因為集電器成分的銅及活性物質未擴散合金化，可防止由其造成之充放電容量降低。

當該耐熱性層係抑制為集電器基材成分之銅與為負極活性物質之矽之相互混合，故在該二者之間形成至少一層膜，覆蓋在銅箔表面上。較佳地，在銅箔表面上至少形成含有鎳的耐熱膜。藉由形成具有無本身擴散之物理遮蔽層之功能的含有鎳之層，在矽系皮膜製膜時之高溫暴露或歷經長時間時，達到抑制集電器成分的銅等向活性物質擴散的耐熱性。上述耐熱性層所希望之鎳含量為 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ 。鎳含量不足則耐熱性不佳，過多則使集電器基材之銅箔表面的粗糙面形狀平滑化，與活性物質之黏著性反而降低。

又，較佳為在銅箔粗糙面上，或在上述之鎳之上層，至少形成鋅之方法。鋅係在銅箔面上層中擴散或以單層鋅

存在於銅箔面或鎳膜上。鋅極容易與銅擴散合金化，或存在於鎳上時，可賦與防止銅或鎳的氧化，尤其是防止高溫氧化的耐熱性。其總量過少則上述效果低，過多則銅或鎳的集電性下降，與上層膜之間的增濃反而有黏著性降低的情況，較佳為 $0.003 \sim 0.05 \text{ g/m}^2$ 的範圍。鋅係如上述般經由向銅或鎳擴散或存在於表面而賦與耐熱性，鋅過多時，因為鋅本身亦向上層活性物質層擴散，必須要考慮。又，鋅形成之後，形成含有鎳之層的組合也適合。再者，鎳與鋅的形成方法，可使用濕式法或乾式法等各種的形成方法，具經濟性且均一的均質膜係可經由電解條件容易地獲得，建議使用習知的使用硫酸浴等之電鍍法。

再者，在第 3 實施態樣中，也可使用第 1 實施態樣中使用之耐熱障壁膜來取代耐熱性層。耐熱障壁膜具有含有 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 之鎳的層或含有 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ 之鋅的層中至少一者。

形成在上述之耐熱性處理層上形成的防腐蝕處理層，係使用藉由具有經由有機膜或無機膜介電質之鈍化功能之薄層。自集電器基材之銅箔製造開始到形成活性物質膜期間，需同時防止銅箔的環境惡化，亦有助於在活性物質製膜時的耐熱性。作為有機膜，較適者為浸漬於使用於鍛造銅或軋製銅箔等三唑類的苯並三唑或甲苯基三唑等、噻唑類、咪唑類、硫醇類、三乙醇胺類等之水溶液或含有醇之溶劑中得到形成之有機薄層。作為無機膜，較適者為使用浸漬於鉻酸鹽或重鉻酸鹽之水溶液中，或經由電解處理

之鉻氫氧化物的鉻酸鹽薄層，不同於有機薄層的耐熱性亦良好。

更進一步地，若在上述之防腐蝕處理層形成矽烷耦合層，可增進耐熱性處理層或集電器與矽系活性物質膜之黏著性。矽烷耦合處理一般係將形成有上述之耐熱性處理層或防腐蝕處理層之集電器用銅箔，浸漬在溶解有矽烷耦合劑之水溶液中來進行。矽烷耦合劑係自其化學結構取代基，對應耐熱性或防腐蝕性處理層來適當地選擇。特別地，建議丙烯醯氧系或環氧系等之矽烷耦合劑。

藉由以上之第 3 實施態樣中之負極，或使用集電器之負極所構成的二次電池，可獲得電容量高，且即使經過充放電的反覆循環無充放電容量降低的特性。使用構成二次電池的非水溶劑之電解質，加上使用含有氟之非水溶劑，進一步地，即使經過反覆之充放電，但可使無充放電容量降低的期間延期的長壽命。含有氟之溶劑，因為經由與充電時之 Li 離子的合金化來緩和矽系膜之體積膨脹，可抑制經由充放電之電容量降低。含有氟之非水溶劑可使用氟化碳酸伸乙酯或氟化直鏈碳酸酯等。氟化碳酸伸乙酯中，單-四氟伸乙基碳酸酯(4-氟-1,3-二噁烷-2-酮，FEC)、氟化直鏈碳酸酯包括甲基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯、乙基 2,2,2-三氟伸乙基碳酸酯等，其等可單獨地或多數併用地用於添加在電解質中。因為氟基與矽結合容易且強固，即使在因與 Li 離子之充電合金化而膨脹時，亦可見能夠有助於抑制安定化膜之膨脹。因此，第 2 實施態樣之負極、負極集電器、

及非水溶劑電解質之二次電池，可用於長時間連續操作的行動電子機器的驅動電源或電動工具等的產業用途，或要求高能量之電動汽車用途等。

（本發明之二次電池用負極的較佳製作例）

在下文中參照圖式說明本發明之二次電池用負極的較佳製作例。再者，本發明不受此等製作例所限制。

第 1 圖為顯示本發明負極之第 1 製作例的放大模式截面圖。

將集電器銅箔原箔 1 之山狀粗糙面重新進行粗面化處理，將所得者原封不動地用於作為集電器基材。集電器銅箔 1 之山狀粗糙面例如為電解銅箔之電解質面側上形成之粗糙面。在此表面上形成耐熱性層或耐熱性障壁層及防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層 2 後，設置矽系活性物質膜 3。

第 2 圖為顯示本發明負極之第 2 製作例的放大模式截面圖。

將集電器銅箔原箔 1 之山狀粗糙面上進一步經由微細銅粒子 4 進行粗面化處理所得者用於作為基材。在此表面上形成耐熱性層或耐熱性障壁層及防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層 2 後，設置矽系活性物質膜 3。

第 3 圖為顯示本發明負極之第 3 製作例的放大模式截面圖。

將集電器銅箔原箔 5 之兩面平滑或光澤之單一面上進一步經由微細銅粒子 4 進行粗面化處理所得者用於作為基材。集電器銅箔原箔 5 之兩面平滑或光澤之單一面的係例如

軋製銅箔的面或電解銅箔之旋轉輥面側的面等。在此表面上形成耐熱性層或耐熱性障壁層及防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層 2 後，設置矽系活性物質膜 3。

第 4 圖為顯示本發明負極之第 4 製作例的放大模式截面圖。

將集電器銅箔原箔 5 之兩面平滑或光澤之兩面上進一步經由微細銅粒子 4 進行粗面化處理所得者用於作為基材。在此兩面之粗面化表面上形成耐熱性層或耐熱性障壁層及防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層 2 後，在個別的面設置矽系活性物質膜 3，亦即在兩面上建構有第 3 圖之單面膜構成的形態。再者，第 3 圖及第 4 圖中，雖然微細銅粒子 4 係描述僅有一層之積層，實際上進行粗面化處理時，微細銅粒子 4 多為複數層之積層。

第 1 圖、第 2 圖、第 3 圖及第 4 圖中所示之本發明的二次電池用負極，因為在具有構成集電器基材規定之粗糙面的銅箔上，設計耐熱性層或耐熱性障壁層及防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層後，才形成矽系活性物質膜，因為集電器基材之銅成分無活性物質中之擴散合金化而具有良好的黏著性，在充放電時可得到固有矽所具有之高電容量。

實施例

（關於第 1 實施態樣之實施例）

實施例 1-1～1-52，以及比較例 1-1～1-14

在下文中，經由實施例更詳細地說明第 1 實施態樣。本實施例係如第 1～3 圖中說明之單面膜構成之本發明例所

示，但不受其限制，例如可在兩面進行單面膜形成處理，也可實施如同第 4 圖之兩面膜形成形態。

(1) 實施例與比較例之樣品製作

首先，依下文所述般製作依據本發明之試驗評估用矽系負極樣品與使用該樣品之負極集電器，以及比較用之矽系負極樣品。

關於集電器銅箔之銅箔原箔（未進行表面處理之銅箔基體），係使用各種厚度之軋製銅箔（日本製箔製造）及電解銅箔（古河電工製造）。軋製箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，電解箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，及單面光澤型 12 μm 及 18 μm 者。在粗面化此等原箔之表面時，可使用印刷電路用途銅箔中習知硫酸銅系水溶液的銅電鍍，藉由（a）銅微粒子成長電鍍（電流密度界限以上，接近高電流密度下進行，所謂的燒毀電鍍）及（b）通常的銅平滑狀電鍍（在附著的微粒子不脫落之未達電流密度界限下進行，一般的銅電鍍），進行粗化處理。又，作為設計耐熱性層之處理例，（c）使用習知之硫酸鎳系電鍍液的鎳電鍍，或（d）經由習知的硫酸鋅系電鍍液實施鋅電鍍，在複數層的情況下，在鎳電鍍之後進行鋅電鍍。另一方面，作為形成耐熱性障壁膜之例子，在形成複數層的情況下，在鋅電鍍之後進行鎳電鍍。防腐蝕處理係（e）浸漬於苯並三唑水溶液中，（f）使使用在三氧化鉻水溶液中的電解，黏著增進處理係採（g）浸漬於矽烷耦合劑水溶液中。為了使此等銅箔用於作為集電器，在矽系活性物質製膜前，保存在室

內 3 個月。又，利用張力試驗機，進行拉伸試驗，測定此等集電器銅箔在 180°C 下維持 5 分鐘之伸長率，表面粗糙度係依據 JIS B0601（1994 年版），利用觸針式試驗機測定。耐熱層的鎳及鋅量係經由溶解有每單位面積之樣品表面膜之水溶液之 ICP（誘導結合電漿）螢光分光分析測定。

矽系活性物質膜之製膜係經由下述（h）～（l）之方法實施，對實施例 1-1～1-52、比較例 1-1～1-14 實施。矽之製膜係以預先求得的製膜速度為基礎，由製膜速度與製膜時間的關係，對各樣品進行規定時間的製膜，製膜後由樣品截面之 SEM（掃描式電子顯微鏡）像觀察進行確認。再者，由矽之製膜前後的每單位面積的質量測定，求得負極活性物質之矽製膜量。經製膜之矽膜，首先由使用 FT-IR（傅立葉轉換紅外線分光光度計）之紅外線吸收光譜分析，進行氫之結合狀態分析。接下來，經由 SIMS（2 次離子質量分析法），測定氫濃度。上述中，首先（甲）關於一系列含有作為耐熱性層之鎳電鍍後形成鋅電鍍之實施例，使用各樣品之樣本，又，製膜前之室內保存後之外觀異常及製膜樣本係各自分別揭示於表 1 及表 2 中。接下來，（乙）對於一系列形成有耐熱性障壁膜之實施例，同樣地將各樣本，又，室內保存後之外觀異常及製膜樣本係各自分別揭示於表 4 及表 5 中。根據實施例 1-12 的製膜條件，改變製膜厚度來製作實施例 1-53～1-55 之後，根據下述（m）之方法導入氧。下文中揭示之試驗評估結果一起顯示於表 7 中。矽系活性物質中含有之磷或氧係根據上述 ICP 分析來

評估。

(a) 粗化處理的燒毀電鍍：在以銅 30 g/dm^3 ，硫酸 150 g/dm^3 作為主成分，未加熱，在 $10 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，與電解時間一起適當地選擇，經由得到預先決定之規定表面形狀的條件，進行負極電解。

(b) 粗化處理的平滑狀銅電鍍：在以銅 70 g/dm^3 ，硫酸 100 g/dm^3 作為主成分，且液溫保持在 40°C 的電解質中，在 $5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，經由得到預先與 (a) 之條件同時決定之規定表面形狀的電解時間一起適當選擇之條件，進行負極電解。

(c) 鎳電鍍液：硫酸鎳(6 水合物) 160 g/dm^3 ，硼酸 30 g/dm^3 ， 1 A/dm^2 的條件下，選擇對應形成量的時間來進行負極電解。

(d) 鋅電鍍液：鋅 10 g/dm^3 ，pH 12.0， 0.1 A/dm^2 的條件下，適當地選擇對應電鍍量的電鍍時間來進行負極電解。

(e) 防腐蝕處理 1：在 1 重量% 苯並三唑水溶液中浸漬。

(f) 防腐蝕處理 2： 70 g/dm^3 之三氧化鉻水溶液，pH 12.0， 1 C/dm^3 的負極電解。

(g) 矽烷耦合處理：於 4 g/dm^3 之丙烯醯氧系矽烷耦合劑（信越化學製造）的水溶液中浸漬。

(h) 矽製膜法 1：以及於矽中摻雜磷或硼的方法：以利用 Cat-CVD 裝置（ANELVA 公司製造，放電頻率 $13.56 \sim 40 \text{ MHz}$ ）， 20 sccm 之單矽烷氣體（Standard cc/min，標準條件體積流量），集電器溫度 250°C ，鎢線催化劑體溫度 1800

°C 作為條件，對應製膜厚度選擇適當的製膜時間。一邊在摻雜磷的製膜情況下以 10 sccm 之磷氣體，或摻雜硼的情況下為二硼烷氣體，各自一邊與單矽氣體同時供給來進行製膜。又，矽系膜的上層或下層，形成含有磷或硼之層的情況下，根據上述之摻雜磷或硼的製膜方法進行製膜。根據樣品，在上述矽烷氣體等原料氣體中，更進一步同時提供氫氣來進行製膜。改變氫氣與單矽烷氣體的供給濃度比 $[H_2]/[SiH_4]$ ，亦即改變氫稀釋比，形成氮化矽含有比例不同的矽系活性物質膜。

(i) 矽製膜法 2：以利用備有蓮蓬頭構造的電漿電極的平行平板型 CVD (PECVD) 裝置 (放電頻率 60 MHz)，200 °C 之集電器溫度，單獨供給濃度 100 sccm 之氫稀釋比=0 之矽烷氣體作為標準條件，與上述同樣地改變氫稀釋比來進行製膜。

(j) 矽製膜法 3：以利用備有 EB (電子束) 槍與矽蒸鍍源之沉積裝置，將高純度矽原料堆積在利用 EB 以 200 W 加熱昇華之集電器上。在此處，經由氫氣供給形成氫存在之氣體環境。

(k) 矽製膜法 4：經由高純度之矽原料，備有濺鍍負極之濺鍍裝置 (ULVAC)，以 80 sccm 之氫氣 (濺鍍氣體)，1 kW 之高週波輸出，在集電器上附著形成。

(l) 矽製膜法 5：經由高純度之矽原料，備有電阻加熱源之真空沉積裝置 (ULVAC)，使原料電阻加熱熔融揮發來製膜。

(m) 氧化處理：以對應導入氧濃度在大氣中 100°C 下加熱處理規定的時間來實施。

(2) 樣品之試驗評估

接下來，如下文所述般，將如上述般製作之根據本發明的矽系負極樣品，及比較用的矽系負極樣品的試驗評估。

使用經沖壓成直徑 20 mm 之作為試驗電極的上述負極樣品，以鋰箔作為相反電極及參考電極的 3 極式電池，該電池係於非水溶劑電解質中，使用溶於體積比 3:7 之碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸二乙酯 (DEC) 的溶劑中的 1 M 之六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 作為電解質，在濕度 7% 以下的乾燥環境中，在 25°C 下組合以作為密閉電池。然而，部分的實施例中，化學結構中含有氟的非水溶劑為具有體積比 1:3 之氟碳酸伸乙酯 (FEC) 及三氟乙基碳酸甲酯 (MFEC) 的溶劑。初次充電係在 0.1 C 比率的定電流，以鋰的氧化還原電位為基準，充電直至 +0.02 V 來進行，測定各樣品由此所得的初次充電容量，換算成每單位質量之活性物質。接下來，初次放電處理，係以 0.1 C 比率的定電流，相對於同前述之鋰電位基準，放電直至 1.5 V，同樣地分別測定其等之初次放電容量，換算成每單位質量之活性物質。再者，由先前測定之矽活性物質的製膜質量及放電電流量，求得初次實際放電容量值。於初次充放電處理之後，以 0.2 C 之充放電速率，直至前述初次充放電的各終了電位為止，實施充放電之反覆循環 50 次。50 次循環終了之後，求得各樣品的終了時放電容量，換算成每單位質量。上述之初次充放電容量及實

際放電容量值，及 50 次循環後的放電容量值，對於(1)含有耐熱性層之一連串的樣品的值係揭示於表 3 中，對於(2)耐熱性障壁膜的值係揭露於表 6 中。實施例 1-5、1-12、1-53～1-55 的樣品，規定充電容量為 1000 mAh/g，利用與前述相同的放電容量規定實施充放電循環試驗 1000 次，結果如表 7 所示。

[表 1]

編號	集電器銅箔									
	製法及箔厚度(μm)	原料箔型式	有無實施粗化處理	活性物質形成表面外觀	180℃下伸長率(%)	表面粗糙度(μm)	耐熱性層(g/m ²)		防蝕處理層	黏著增進處理層
							第1層Ni	第2層Zn		
實施例 1-1	軋製 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	3.0	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合
比較例 1-1	軋製 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	0.8	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合
實施例 1-2	軋製 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	1.3	0.016	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-3	電解 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	1.5	0.016	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-4	電解 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	7.2	3.9	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-2	電解 12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	0.8	0.015	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例	電解	二光澤	單面有	非光澤粗糙面	7.2	2.2	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合

1-5	12	表面 (第3圖)		糙面							
比較例 1-3	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	9.1	2.2	0.015	0.011	鉻酸鹽		矽烷耦合
實施例 1-6	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	9.1	2.2	0.015	0.011	鉻酸鹽		矽烷耦合
實施例 1-7	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	3.3	0.05	0.01	鉻酸鹽		矽烷耦合
實施例 1-8	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	3.3	0.05	0.01	鉻酸鹽		矽烷耦合
比較例 1-4	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	3.3	0.05	0.01	鉻酸鹽		矽烷耦合
實施例 1-9	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽		矽烷耦合
比較例 1-5	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽		矽烷耦合
比較例 1-6	電解 12	二光澤 表面	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽		矽烷耦合

實施例 1-10	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-7	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-11	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.6	4.0	0.01	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-12	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-8	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	9.1	2.0	0.013	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-13	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-9	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	2.4	0.009	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-14	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合

比較例 1-10	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-15	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-16	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-17	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.2	3.5	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-18	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.4	2.5	0.008	0.05	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-19	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.4	3.5	0.11	0.05	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-20	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	5.7	3.7	-	0.04	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-21	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	5.7	4.0	-	0.06	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例	電解	二光澤	單面有	非光澤粗	5.7	4.0	0.008	0.004	鉻酸鹽	矽烷耦合

1-22	12	表面 (第3圖)		糙面							
實施例 1-23	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	5.7	4.0	0.008	0.002	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-24	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.2	3.5	0.008	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-25	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.2	3.5	0.012	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-26	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.2	3.5	0.18	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-27	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.2	3.5	0.22	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-28	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.2	3.5	-	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例 1-29	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.01	0.01	無	無	
實施例 1-30	電解 12	二光澤 表面	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.01	0.01	鉻酸鹽	無	

實施例 1-31	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.01	0.01	無	矽烷耦合
實施例 1-32	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-33	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-11	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-12	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-13	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-34	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	無	非光澤粗 糙面	3.1	4.0	0.011	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-35	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	無	非光澤粗 糙面	5.3	3.8	0.012	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合

實施例 1-36	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	無	非光澤粗 糙面	2.5	4.2	0.01	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-37	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	7.7	6.8	0.015	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-38	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	無	非光澤粗 糙面	7.7	4.7	0.013	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-39	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.7	8.2	0.018	0.012	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-40	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	無	非光澤粗 糙面	7.7	4.7	0.011	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦合
比較例 1-14	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	無	光澤	7.2	1.0	0.02	0.005	鉻酸鹽	矽烷耦合

[表 2]

編號	製膜前外觀 (在室內存放 3個月)	活性物質膜										下層膜 含有 P、B之 Si層	上層膜 含有 P、B之 Si層	備註
		厚度 (μm)	質量 (g/m ²)	Si	SiHx (FT-IR)	H濃 度(%)	摻雜 元素	氫稀釋 比[H ₂]/ [SiH ₄]	集電器 加熱溫 度(°C)	製膜法	製膜 時間 (分)			
實施例 1-1		1.0	2.30	O	SiH ₄ , SiH ₂	15	-	10	200	PECVD	-	-	-	-
比較例 1-1		1.0	2.30	O	SiH ₄ , SiH ₂	14	-	10	200	PECVD	-	-	-	-
實施例 1-2		1.0	2.30	O	SiH ₄ , SiH ₂	14	-	10	200	PECVD	6	-	-	-
實施例 1-3		1.0	2.30	O	SiH ₄ , SiH ₂	12	-	8	250	PECVD	6	-	-	-
實施例 1-4		0.6	1.40	O	SiH ₄ , SiH ₂	4	-	1	250	PECVD	-	-	-	-
比較例 1-2		0.3	0.40	O	SiH ₄ , SiH ₂	4	-	1	250	PECVD	-	-	-	-
實施例 1-5		5.0	11.50	O	SiH ₄ , SiH ₂	3	-	0.5	350	PECVD	-	-	-	-
比較例 1-3		8.5	19.50	O	SiH ₄ , SiH ₂	2	-	0.5	350	PECVD	-	-	-	-
實施例 1-6		7.5	17.30	O	SiH ₄ , SiH ₂	2	-	0.5	350	PECVD	-	-	-	-
實施例		2.0	4.70	O	SiH ₄	20	-	50	250	PECVD	-	-	-	-

1-7																			
實施例 1-8		-	2.0	4.70	O	SiH ₂	30	-	50	125	PECVD	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1-4		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	50	-	120	85	PECVD	-	-	-	-	-	-	-	粒狀堆 積
實施例 1-9		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	0.15	-	0	350	PECVD	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1-5		-	2.0	4.70	O	SiH	0.05	-	0	450	PECVD	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1-6		-	2.0	4.70	O	(H)	0.03	-	0	550	PECVD	11	-	-	-	-	-	-	-
實施例 1-10		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	11	-	-	-	-	-	-	--
比較例 1-7		-	2.0	4.70	O	SiH	0.05	-	110	450	Cat-CVD	11	-	-	-	-	-	-	-
實施例 1-11		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	0.15	-	90	400	Cat-CVD	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 1-12		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	7	P	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1-8		-	1.0	2.30	O	SiH	0.08	P	20	400	Cat-CVD	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例 1-13		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	5	B	1	250	Cat-CVD	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 1-9		-	1.0	2.30	O	SiH	0.07	B	30	450	Cat-CVD	-	-	-	-	-	-	-	-

實施例 1-14		P 0.1 μm	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	9	-	2	250	Cat-CVD	-	-	-
比較例 1-10		P 0.1 μm	1.0	2.30	O	SiH	0.06	-	0	450	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-15		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	300	Cat-CVD	-	B 0.1 μm	-
實施例 1-16		P 0.1 μm	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	6	-	0	250	Cat-CVD	-	B 0.1 μm	-
實施例 1-17		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-18		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	6-	-	Zn 微量 擴散
實施例 1-19		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-20		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-21		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	Zn 微量 擴散
實施例 1-22		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-23		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	Cu 少量 擴散
實施例 1-24		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	Cu 少量 擴散
實施例		-	2.0	4.70	O	SiH,	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-

•

實施例 1-35		-		4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-36		-		4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-37		-		4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-38		-		4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-39		-		5.80	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
實施例 1-40		-		4.70	O	SiH, SiH ₂	7	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-
比較例 1-14		-	部分 剝離	-	O	-	-	-	0.5	250	Cat-CVD	-	-	-

〔表 3〕

編號	試驗評估結果				
	電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	實際放 電容量 (mAh/g)	充放電 50 回 後之放電容量 (mAh/g)
實施例 1-1	未含有 F	3,415	3,210	2.6	1,368
比較例 1-1	未含有 F	2,654	2,442	2.0	354
實施例 1-2	未含有 F	3,078	2,770	2.2	621
實施例 1-3	未含有 F	3,537	3,360	2.7	1,025
實施例 1-4	未含有 F	3,370	3,134	1.5	1,008
比較例 1-2	未含有 F	2,314	2,025	0.5	426
實施例 1-5	未含有 F	3,380	3,177	12.7	876
比較例 1-3	未含有 F	2,865	2,664	18.1	208
實施例 1-6	未含有 F	3,055	2,933	17.6	603
實施例 1-7	未含有 F	3,076	2,922	4.7	1,022
實施例 1-8	未含有 F	2,881	2,737	4.4	964
比較例 1-4	未含有 F	2,069	1,966	3.1	652
實施例 1-9	未含有 F	3,462	3,289	5.3	916
比較例 1-5	未含有 F	3,046	2,894	4.6	388
比較例 1-6	未含有 F	2,765	2,627	4.2	152
實施例 1-10	未含有 F	3,507	3,332	5.3	1,327
比較例 1-7	未含有 F	3,211	3,050	4.9	447
實施例 1-11	未含有 F	3,464	3,291	5.3	1,045
實施例 1-12	未含有 F	3,706	3,521	2.8	1,697
比較例 1-8	未含有 F	3,288	3,124	2.5	605
實施例 1-13	未含有 F	3,744	3,557	2.8	1,733
比較例 1-9	未含有 F	3,355	3,187	2.5	633
實施例 1-14	未含有 F	3,742	3,555	2.8	1,733
比較例 1-10	未含有 F	3,156	2,998	2.4	677
實施例 1-15	未含有 F	3,752	3,564	2.9	1,742
實施例 1-16	未含有 F	3,760	3,572	2.9	1,799
實施例 1-17	未含有 F	3,674	3,490	5.6	1,206
實施例 1-18	未含有 F	3,311	3,152	2.5	1,285
實施例 1-19	未含有 F	3,452	3,269	2.6	1,397
實施例 1-20	未含有 F	2,941	2,800	4.5	1,266
實施例 1-21	未含有 F	2,779	2,646	4.2	1,130
實施例 1-22	未含有 F	3,016	2,871	4.6	1,169
實施例 1-23	未含有 F	2,813	2,644	4.2	964
實施例 1-24	未含有 F	2,725	2,578	4.1	918
實施例 1-25	未含有 F	3,133	2,983	4.8	1,084
實施例 1-26	未含有 F	3,374	3,212	5.1	1,226
實施例 1-27	未含有 F	3,246	3,090	4.9	1,023
實施例 1-28	未含有 F	2,025	1,928	3.1	623

實施例 1-29	未含有 F	1,807	1,446	2.3	545
實施例 1-30	未含有 F	3,198	3,029	4.8	1,234
實施例 1-31	未含有 F	2,506	2,373	3.8	718
實施例 1-32	未含有 F	3,657	3,474	5.6	1,438
實施例 1-33	未含有 F	3,315	3,149	5.0	1,165
比較例 1-11	未含有 F	3,207	3,047	4.9	946
比較例 1-12	未含有 F	2,819	2,678	4.3	374
比較例 1-13	未含有 F	2,944	2,797	4.5	634
實施例 1-34	未含有 F	3,421	3,259	5.2	1,010
實施例 1-35	未含有 F	3,601	3,448	5.5	1,259
實施例 1-36	未含有 F	3,369	3,260	5.2	789
實施例 1-37	未含有 F	3,483	3,309	5.3	975
實施例 1-38	未含有 F	3,657	3,474	5.6	1,452
實施例 1-39	未含有 F	3,434	3,262	6.5	1,238
實施例 1-40	含有 F	3,766	3,578	5.7	1,804
比較例 1-14	-	-	-	-	-

[表 4]

編號	集電器銅箔										防腐蝕處理層	黏著增進處理層
	製法及箔厚度(μm)	原料箔型式	有無實施粗化處理	活性物質形成表面外觀	180℃下伸長率(%)	表面粗糙度(μm)	耐熱性層(g/m ²)		第2層Zn			
							第1層Ni	第2層Zn				
實施例1-41	軋製12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	3.1	0.03	-	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例1-42	軋製12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	7.3	2.6	0.05	0.008	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例1-43	軋製12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	7.3	2.6	0.05	0.011	0.011	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例1-44	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	3.1	0.09	-	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例1-45	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	3.1	0.11	-	-	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例1-46	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	3.1	0.004	0.008	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合	
實施例	電解	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	3.1	0.002	0.008	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合	

1-47	12	表面 (第3圖)		糙面						
實施例 1-48	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.1	2.4	-	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-49	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.1	2.4	-	0.012	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-50	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.1	2.4	-	0.48	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-51	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.1	2.4	-	0.52	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例 1-52	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤粗 糙面	8.1	2.4	-	-	鉻酸鹽	矽烷耦合

[表 5]

編號	製膜前外觀(在室內存放3個月)	下層膜		活性物質膜							上層膜		集電器成分的擴散
		P、B	厚度(μm)	質量(g/m ²)	Si	SiHx(FT-IR)	H濃度(%)	摻雜元素	氫稀釋比[H ₂]/[SiH ₄]	集電器加熱溫度(°C)	製膜法	P、B	
實施例1-41		-	1.5	3.50	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
實施例1-42		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn 微量擴散)
實施例1-43		-	1.0	2.30	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
實施例1-44		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn 微量擴散)
實施例1-45		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-(Zn 微量擴散)
實施例1-46		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
實施例1-47		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	Cu 少量擴散
實施例1-48		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	Cu 少量擴散
實施例1-49		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-
實施例		-	2.0	4.70	O	SiH, SiH ₂	5	-	0	250	Cat-CVD	-	-

〔表 6〕

編號	試驗評估結果				
	電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	實際放 電容量 (mAh/g)	充放電 50 次 後之放電容量 (mAh/g)
實施例 1-41	未含有 F	3,286	3,128	3.8	1,315
實施例 1-42	未含有 F	3,305	3,146	2.5	1,338
實施例 1-43	未含有 F	3,410	3,229	2.6	1,462
實施例 1-44	未含有 F	2,946	2,805	4.5	1,271
實施例 1-45	未含有 F	2,832	2,696	4.3	1,115
實施例 1-46	未含有 F	2,887	2,748	4.4	1,066
實施例 1-47	未含有 F	2,802	2,634	4.2	894
實施例 1-48	未含有 F	2,751	2,619	4.2	813
實施例 1-49	未含有 F	3,278	3,121	5.0	1,079
實施例 1-50	未含有 F	3,459	3,293	5.3	1,246
實施例 1-51	未含有 F	3,450	3,284	5.3	1,097
實施例 1-52	未含有 F	1,898	1,807	2.9	644

[表 7]

編號	活性物質膜				100℃大氣 氧化處理	試驗評估結果				
	厚度 (μm)	質量 (g/m ²)	Si	P 摻雜/ 原子%		電解質之 非水溶劑	初次充電 容量 (mAh/g)	初次放電 容量 (mAh/g)	1000 次之 充電容量 (mAh/g)	1000 次後 之放電容 量(mAh/g)
實施例 1-5	5.0	11.50	○	-	-	未含有 F	1,000	1,000	-	-
實施例 1-12	1.0	2.30	○	3	-	未含有 F	1,000	1,000	541	528
實施例 1-53	5.0	11.50	○	10	40	未含有 F	1,000	1,000	1,000	1,000
實施例 1-54	3.0	6.90	○	3	25	未含有 F	1,000	1,000	1,000	1,000
實施例 1-55	1.0	2.30	○	1	10	未含有 F	1,000	1,000	1,000	1,000

由以上的樣品製作及試驗評估可瞭解下述事宜。首先，（甲）表 1~3 中顯示，根據含有耐熱性層之一系列實施例 1-1~1-40 以及比較例 1-1~1-14，描述主要的實施例。比較各樣品的初次充電容量、放電容量及 50 循環後的放電容量，可瞭解到根據實施例的樣品的充放電特性良好。舉例而言，集電器使用軋製銅箔之實施例 1-1~1-2 與比較例 1-1，銅箔表面粗糙度 Rz 為 0.8 之較小值的比較例，因為集電器表面的實際面積及凹凸不充分，集電器與活性物質膜的黏著性弱，充放電反覆 50 循環後電容量大幅降低，結果為低於 400 mAh/g。經由充放電時反覆體積膨脹收縮，活性物質與銅箔面處發生偏離，可觀察到集電性劣化。具有 Rz 為 1.0 以上規定的集電器表面粗糙度的實施例 1-1~1-2，50 循環後的放電容量顯示超過 500 mAh/g。又，同樣使用兩面光澤箔的電解箔之 Rz 超過 1.0 的實施例 1-3 亦顯示良好的充放電特性，50 循環後的放電容量為 1000 mAh/g。

關於矽系活性物質之膜形成量，由實施例 1-4~1-6 以及比較例 1-2~1-3 的比較來瞭解。在比較例 1-2 之過薄情況下，雖然每單位質量之初期容量較其他者低沒有問題，但比一般機器必須電量的實際電容量更小，僅有電子機器必須之 5 mAh 的 1/10 而已。進一步地，可觀察到經由不可逆電容量推定之循環後放電容量亦大幅下降。每單一電池之少電容量也可適用之高輸出用途等情況下，所希望為實施例 1-4 之 0.5 μm 以上，或 1 g/m² 以上。又，活性物質膜

之上限設定在 $8.0\ \mu\text{m}$ ，或 $18\ \text{g/m}^2$ ，使用於表面粗糙度低的情況下，若形成厚的膜，因為招致微細表面狀平坦化且黏著性降低，比較例 1-3 所示之過厚的 $8.5\ \mu\text{m}$ 之活性物質形成例，充放電循環後的放電容量大幅劣化。因此，使用此等低粗糙度的集電器的情況亦可推定較佳為控制在實施例 1-5~1-6 所示之 $8.0\ \mu\text{m}$ 之厚度，或 $18\ \text{g/m}^2$ 以下的形成量。

由實施例 1-7~1-11 以及比較例 1-4~1-7，就矽系活性物質中含有之氫化矽或氫濃度、及原料供給氣體的氫稀釋比、及製膜時的集電器溫度來論，所得者之好壞。實施例 1-7 為在製膜時之標準之基材集電器銅箔加熱溫度 250°C 下，由原料氣體的氫供給濃度高之條件，所得到的矽系膜，雖然初期電容量低，但循環試驗後之電容量維持在 $1000\ \text{mAh/g}$ 。然而，實施例 1-8 為在降低集電器溫度之條件下得到的氫濃度 30 原子%的膜，初期電容量為 $3000\ \text{mAh/g}$ ，循環試驗後之電容量回到 $1000\ \text{mAh/g}$ 。更進一步地，加熱溫度不滿 150°C 、氫供給濃度之稀釋比高達 120 之比較例 1-4 的條件，顯示發生粒狀堆積，製膜不良的狀態。氫供給比例或氫含有比例高的話，可觀察到製膜時粒狀堆積的傾向，且初期電容量的膜中氫含有比例以 30 原子%為上限，所希望為製膜條件之集電器加熱溫度為 100°C 之程度以上，及原料氣體的氫稀釋比最大為 100 以下。又，在比較例 1-5~1-6 之 PECVD 的無氫稀釋且集電器在 450°C 及 550°C 的高溫條件下，以及在比較例 1-7 之 Cat-CVD 之氫稀釋比為 110 且集電器在 450°C 的溫度下，得到氫含有比例下降

至 0.1 原子%之矽系膜，顯示循環後放容量為低於 500 mAh/g 的結果。另外，實施例 1-9 及實施例 1-11 的含有 0.15 原子%之矽系膜，因為前後顯示相同電容量 1000 mAh/g，氫以氫化矽的形式於矽系膜中存在的量是重要的，所希望之氫量為 0.1 原子%以上。又，因為由比較例 1-5~1-7 之矽系膜的 FT-IR 分析未檢測出 SiH，也未含表示柔性構造之 SiH₂，推定亦為循環後放電容量較實施例 1-9 及實施例 1-11 低的原因。又，氫量少的比較例 1-6 亦未檢測出 SiH，形成指定之不含氫化矽的矽系膜，顯示不良的充放電特性。因此，不含氫的矽系膜是緻密的，由於硬質，雖然可得到較高的初期電容量，但藉由充放電之 Li 離子的合金化・脫合金化的反覆過程，推定產生膜劣化。又，實施例 1-10 係根據 Cat-CVD 製膜，例示因為單獨供給無氫稀釋之矽烷氣體原料的條件，亦可得到充分含有氫化矽之膜。

實施例 1-12~1-13 以及比較例 1-8~1-9，顯示活性物質之磷或硼摻雜的膜形成例。摻雜之實施例 1-12~1-13，顯示與未摻雜之實施例同樣良好的充放電特性。然而，氫化矽之氫濃度不足 0.1 原子%的比較例，與各實施例比較，50 循環後之電容量大幅下降。比較例係與上述之比較例相同，得到也未含 SiH₂ 的製膜結果。

實施例 1-14~1-16 以及比較例 1-10，顯示在矽活性物質膜下層或上層，進一步含有磷或硼之矽層的形成例。比較例 1-10 之氫濃度低的矽膜，與上述同樣的實施例 1-14 相較，放電容量大幅降低。根據三實施例之本發明例，顯

示良好的充放電特性，尤其是實施例 1-16 在使用未含氟之非水溶劑電解質之試驗中顯示出最佳的結果。在此，形成有下層或上層中含有磷或硼之層的膜構成，經由電場漂流的效果促進 Li 離子與電子的移動，推定為二次電池附帶之不可逆電容量降低的原因。

評估至少一部分形成作為耐熱性層的鎳層及鋅層的形成量，主要由實施例 1-17~1-18 來判斷。未形成任一此等膜之實施例 1-28，集電器之銅於活性物質膜中擴散合金化，初次充放電容量為 2000 mAh/g 的程度，較其他者低，50 循環後的電容量亦降低至 700 mAh/g。在鎳單層的情況下，實施例 1-24 的 0.008 g/m^2 係殘留銅的少量擴散，實施例 1-25 的 0.012 g/m^2 並未有起色，形成 0.01 g/m^2 以上稱為良好。因為實施例 1-26~1-27 在重覆循環後顯示出電容量降低，在有耐熱性層的情況下，上限值較佳為 0.2 g/m^2 以下。與 0.003 g/m^2 以上之鋅層組合的情況下，由實施例 1-18~1-21 的比較可瞭解， 0.01 g/m^2 以下的鎳量也可以。又，由實施例 1-18~1-21 可觀察到，鋅量多的情況下，因為鋅向矽系膜擴散被認為是造成之活性物質電容量下降的傾向，是必須要考慮的。又， $0.02 \text{ g/m}^2 \sim 0.04 \text{ g/m}^2$ 之高鋅量單層膜亦是有效的，因為過高則顯示出電容量下降，在有耐熱性層的情況下，以 0.05 g/m^2 作為上限較佳。實施例 1-17 之未給與特厚耐熱性層的實施例亦顯示出標準的良好循環特性，因為認為厚耐熱層造成初期電容量下降的缺點，通常希望耐熱層以 2 層來取得平衡。

接下來，關於防腐蝕處理及黏著增進處理，由實施例 1-29~1-31 及其等以外的例子比較來判斷。未進行任一處理之實施例 1-29，在室內保存直至製膜時，發生腐蝕，充放電特性惡化。另一方面，僅實施防腐蝕處理之實施例 1-31 係初次充放電容量下降，發生斑點變色，循環終了後具有 700 mAh/g 以上的電容量。在製膜前有長期庫存可能性的情況下，最好實施防腐蝕處理或黏著增進處理。又，經由實施例 1-1 的有機系介電質膜之苯並三唑處理，也顯示出具有與鉻酸鹽同樣的防腐蝕效果，充放電特性也良好。

接下來，關於矽系活性物質膜之製膜法，比較實施例 1-32~1-33 與比較例 1-11~1-13，進行 2 μm 之製膜需要的時間，Cat-CVD 及 PECVD 比較短，接著是 EB 沉積的情況。濺鍍或電阻加熱法難以有量產化的製膜速度。又，比較例製膜之膜中無法檢測出氫化矽。但，在可適用於量產的 EB 沉積法的情況下，經由比較例無法進行氫氣供給氣體環境等在沉積製膜也可導入氫化矽。因此，本發明之集電器銅箔的大面積製膜用途希望是採前二者之方法，接下來認為有可能性的方法為 EB 沉積法。又，後二者的循環終了後放電容量惡化，膜黏著性低，基材未加熱也有關，考慮經由長時間製膜經由輻射熱等劣化的影響。另一方面，經由 CVD 之製膜法良好，其中亦如上述所示般，具有根據經由使用表面粗糙度 R_z 為 1 μm 以上的集電器銅箔，矽烷與氫的原料氣體供給濃度比及集電器加熱溫度的製造方法之含有氫濃度 0.1 原子%~30 原子%的矽系膜的負極電極，判斷具

有優異的充放電特性。

實施例 1-34~1-36 中，集電器銅箔的機械特性，可由 180°C 下的高溫伸長率及充放電特性得知，顯示 3.1% 之伸長率的實施例 1-34，在循環試驗終了後維持 1000 mAh/g，伸長率低於 3% 之實施例 1-36 顯示低電容量，在此情況下為經過反覆充放電，因為集電器與活性物質膜之界面黏著性劣化產生的結果，預料已生成一部分之集電性與膜導電性劣化處。顯示伸長率高於 5% 之實施例 1-35，顯示與其他實施例相同程度的循環特性。考慮其他實施例的結果，集電器銅箔之機械特性之一為 180°C 下的高溫伸長率為 3% 以上，更適當為 5% 以上。體積膨脹時或萬一溫度上升時集電器斷裂或粒界龜裂的不合格可能性低。

又，實施例 1-34~1-40 之集電器銅箔使用也可為印刷電路用途之泛用箔的單面光澤箔，其中實施例 1-37 及 1-39 係在粗糙面側進行粗化處理之中形成矽系膜。上述中被認為是影響集電器機械特性之例者，皆特別顯示出沒有問題的充放電特性。

實施例 1-40 為例舉三極電池試驗之電解質中包含含有氟之非水溶劑之實施例。藉此，顯示初次充放電容量亦高，50 循環試驗後放電容量殘存最高的結果。與不含氟的習用型非水溶劑比較，經由 Li 離子與矽合金化及脫合金化，考慮充放電時的體積膨脹之體積變化小，活性物質與集電器之黏著性及集電性，以及抑制活性物質膜內的導電性惡化的結果。

比較例 1-14 係將未實施粗化處理之兩面光澤原箔原封不動地在其光澤面上，直接進行製膜時，因為發生部分的膜剝離，無法提供作為電池用負極樣品進行試驗評估。

接下來，(甲)如表 4~6 中所示，經由實施例 1-41~1-52，就耐熱性障壁膜來描述。作為耐熱性障壁膜之至少一部分鋅層或鎳層的評估，主要由實施例 1-41~1-52 來判斷。未形成任一此等膜之實施例 1-52，集電器之銅於活性物質膜中擴散合金化，初次充放電容量為低於 2000 mAh/g 的值，50 循環後的電容量亦低於 1000 mAh/g。在主要障壁膜為鎳單層的情況下，實施例 1-48 的 0.008 g/m^2 係仍然產生銅的少量擴散，實施例 1-49 的 0.012 g/m^2 並未有起色，形成 0.01 g/m^2 以上稱為良好。產生厚度過度形成及膜破裂之可能性，因為實施例 1-50~1-51 在重覆循環下亦顯示電容量下降，上限值較佳為 0.5 g/m^2 。與 0.003 g/m^2 以上之鋅層組合的情況下， 0.01 g/m^2 以下的鎳量也足以得到耐熱性障壁膜，由實施例 1-46~1-47 可瞭解。又，由實施例 1-41~1-45 可觀察到，鋅量多的情況下，因為鋅向矽系膜擴散被認為是造成之活性物質電容量下降的傾向，希望二層形成的鎳量為 0.01 g/m^2 以上。又，實施例 1-41 之 0.03 g/m^2 程度的高鋅量單層膜亦具有充分耐熱性，因為達到實施例 1-44~1-45 之程度的高量且觀察到因鋅本身向矽系膜中擴散招致的放電容量下降，較佳以 0.1 g/m^2 的程度作為上限。

更進一步地，如表 7 之電容量控制循環控制結果，實施例 1-5 之無 P 摻離亦未含有氧之條件下，無法獲得電容

量，實施例 1-12 之 P 摻雜矽在 1000 次循環後仍有殘餘電容量，P 摻雜且導入規定濃度的氧原子之實施例 1-53～1-55，各自可良好保持 1000 mAh/g。亦即，判斷 P 摻雜且含有氧之矽系膜的充放電循環特性良好。

（關於第 2 實施態樣之實施例）

實施例 2-1～2-35，以及比較例 2-1～2-8

在下文中，經由實施例更詳細地說明第 2 實施態樣。本實施例係如第 1～3 圖中說明之單面膜構成之本發明例所示，但不受其限制，例如可在兩面進行單面膜形成處理，也可實施如同第 4 圖之兩面膜形成形態。

（1）實施例與比較例之樣品製作

首先，依下文所述般製作依據本發明之試驗評估用矽系負極樣品與使用該樣品之負極集電器，以及比較用之矽系負極樣品。

關於集電器銅箔之銅箔原箔（未進行表面處理之銅箔基體），係使用各種厚度之軋製銅箔（日本製箔製造）及電解銅箔（古河電工製造）。軋製箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，電解箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，及單面光澤型 12 μm 及 18 μm 者。在粗面化此等原箔之表面時，可使用印刷電路用途銅箔中習知硫酸銅系水溶液的銅電鍍，藉由（a）銅微粒子成長電鍍（電流密度界限以上，接近高電流密度下進行，所謂的燒毀電鍍）及（b）通常的銅平滑狀電鍍（在附著的微粒子不脫落之未達電流密度界限下進行，一般的銅電鍍），進行粗化處理。又，作為設計耐熱性

層之處理例，(c) 使用習知之硫酸鎳系電鍍液的鎳電鍍，或 (d) 經由習知的硫酸鋅系電鍍液實施鋅電鍍。防腐蝕處理係 (e) 浸漬於苯並三唑水溶液中，(f) 使使用在三氧化鉻水溶液中的電解，黏著增進處理係採 (g) 浸漬於矽烷耦合劑水溶液中。為了使此等銅箔用於作為集電器，在矽系活性物質製膜前，保存在室內 3 個月。又，利用張力試驗機，進行拉伸試驗，測定此等集電器銅箔在 180°C 下維持 5 分鐘之伸長率，表面粗糙度係依據 JIS B0601 (1994 年版)，利用觸針式試驗機測定。耐熱層的鎳及鋅量係經由溶解有每單位面積之樣品表面膜之水溶液之 ICP (誘導結合電漿) 螢光分光分析測定。矽系活性物質膜之製膜係經由下述 (h) ~ (1) 之方法實施，對實施例 2-1~2-35、比較例 2-1~2-8 實施。矽之製膜係以預先求得的製膜速度為基礎，由製膜速度與製膜時間的關係，對各樣品進行規定時間的製膜，製膜後由樣品截面之 SEM (掃描式電子顯微鏡) 像觀察進行確認。再者，由矽之製膜前後的每單位面積的質量測定，求得負極活性物質之矽製膜量。經製膜之矽膜，首先由使用 FT-IR (傅立葉轉換紅外線分光光度計) 之紅外線吸收光譜分析，進行氫之結合狀態分析。更進一步地，利用與上述相同之觸針式粗糙度試驗機，測定製膜後之矽系活性物質表面的表面粗糙度 (Rz、S、Sm)。上述之使用各樣品之集電器銅箔的樣本或製膜前之室內保存後之外觀異常及製膜規格係各自分別揭示於表 8 及表 9 中。使用實施例 2-19 之基材，根據下述 (h) 之磷摻雜製膜條件，改變製膜厚度

來製作實施例 2-36~2-39 之後，根據下述 (m) 之方法導入氧。下文中揭示之試驗評估結果一起顯示於表 7 中。矽系活性物質中含有之磷或氧係根據上述 ICP 分析來評估。

(a) 粗化處理的燒毀電鍍：在以銅 30 g/dm^3 ，硫酸 150 g/dm^3 作為主成分，未加熱，在 $10\sim 20 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，與電解時間一起適當地選擇，經由得到預先決定之規定表面形狀的條件，進行負極電解。

(b) 粗化處理的平滑狀銅電鍍：在以銅 70 g/dm^3 ，硫酸 100 g/dm^3 作為主成分，且液溫保持在 40°C 的電解質中，在 $5\sim 10 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，經由得到預先與 (a) 之條件同時決定之規定表面形狀的電解時間一起適當選擇之條件，進行負極電解。

(c) 鎳電鍍液：硫酸鎳(6 水合物) 160 g/dm^3 ，硼酸 30 g/dm^3 ， 1 A/dm^2 的條件下，選擇對應形成量的時間來進行負極電解。

(d) 鋅電鍍液：鋅 10 g/dm^3 ，pH 12.0， 0.1 A/dm^2 的條件下，適當地選擇對應電鍍量的電鍍時間來進行負極電解。

(e) 防腐蝕處理 1：在 1 重量% 苯並三唑水溶液中浸漬。

(f) 防腐蝕處理 2： 70 g/dm^3 之三氧化鉻水溶液，pH 12.0， 1 C/dm^3 的負極電解。

(g) 矽烷耦合處理：於 4 g/dm^3 之丙烯醯氧系矽烷耦合劑（信越化學製造）的水溶液中浸漬。

(h) 矽製膜法 1：以及於矽中摻雜磷或硼的方法：以利用 Cat-CVD 裝置（ANELVA 公司製造，放電頻率 $13.56\sim$

40 MHz)，20 sccm 之單矽烷氣體 (Standard cc/min，標準條件體積流量)，集電器溫度 250°C，鎢線催化劑體溫度 1800°C 作為條件，對應製膜厚度選擇適當的製膜時間。一邊在摻雜磷的製膜情況下以 10 sccm 之磷氣體，或摻雜硼的情況下為二硼烷氣體，各自一邊與單矽氣體同時供給來進行製膜。又，矽系膜的上層或下層，形成含有磷或硼之層的情況下，根據上述之摻雜磷或硼的製膜方法進行製膜。樣品係根據與矽烷氣體同量程度供給之氫氣來進行製膜。

(i) 矽製膜法 2：以利用備有蓮蓬頭構造的電漿電極的平行平板型 CVD (PECVD) 裝置 (放電頻率 60 MHz)，供給流量 100 sccm 之氫稀釋比 10% 的矽烷氣體，200°C 之集電器溫度來進行製膜。

(j) 矽製膜法 3：以利用備有電子束 (EB) 槍與矽蒸鍍源之沉積裝置 (ULVAC)，將高純度矽原料堆積在利用 EB 以 200 W 加熱昇華之集電器上。在此處，經由氫氣供給形成氫存在之氣體環境。

(k) 矽製膜法 4：經由高純度之矽原料，備有濺鍍負極之濺鍍裝置 (ULVAC)，以 80 sccm 之氫氣 (濺鍍氣體)，1 kW 之高週波輸出，在集電器上附著形成。

(l) 矽製膜法 5：經由高純度之矽原料，備有電阻加熱源之真空沉積裝置 (ULVAC)，使原料電阻加熱熔融揮發來製膜。

(m) 氧化處理：以對應導入氧濃度在大氣中 100°C 下加熱處理規定的時間來實施。

(2) 樣品之試驗評估

接下來，如下文所述般，將如上述般製作之根據本發明的矽系負極樣品，及比較用的矽系負極樣品的試驗評估。

使用經沖壓成直徑 20 mm 之作為試驗電極的上述負極樣品，以鋰箔作為相反電極及參考電極的 3 極式電池，該電池係於非水溶劑電解質中，使用溶於體積比 3:7 之碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸二乙酯(DEC)的溶劑中的 1 M 之六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質，在濕度 7% 以下的乾燥環境中，在 25°C 下組合以作為密閉電池。然而，部分的實施例中，化學結構中含有氟的非水溶劑為具有體積比 1:3 之氟碳酸伸乙酯(FEC)及三氟乙基碳酸甲酯(MFEC)的溶劑。初次充電係在 0.1 C 比率的定電流，以鋰的氧化還原電位為基準，充電直至 +0.02 V 來進行，測定各樣品由此所得的初次充電容量，換算成每單位質量之活性物質。接下來，初次放電處理，係以 0.1 C 比率的定電流，相對於同前述之鋰電位基準，放電直至 1.5 V，同樣地分別測定其等之初次放電容量，換算成每單位質量之活性物質。再者，由先前測定之矽活性物質的製膜質量及放電電流量，求得初次實際放電容量值。於初次充放電處理之後，以 0.2 C 之充放電速率，直至前述初次充放電的各終了電位為止，實施充放電之反覆循環 50 次。50 次循環終了之後，求得各樣品的終了時放電容量，換算成每單位質量。上述之初次充放電容量及實際放電容量值，及 50 次循環後的放電容量值，相對於各樣品係揭露於表 10 中。實施例 2-18、2-19、2-36~2-39 的樣

品，規定充電容量為 1000 mAh/g，利用與前述相同的放電容量規定實施充放電循環試驗 1000 次，結果如表 11 所示。

[表 8]

編號	集電器銅箔										防腐蝕處理層	黏著增進處理層
	製法及箔厚度(μm)	原料箔型式	有無實施粗化處理	活性物形成表面外觀	180℃下伸長率(%)	表面粗糙度Rz(μm)	表面粗糙度S(mm)	表面粗糙度Sm(mm)	耐熱性層(g/m ²)			
									第1層Ni	第2層Zn		
實施例2-1	軋製12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	3.4	0.007	0.026	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合
比較例2-1	軋製12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	1.8	0.003	0.009	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合
實施例2-2	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	2.2	0.004	0.016	0.016	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例2-3	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.6	4.1	0.009	0.028	-	0.03	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例2-4	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.008	0.02	鉻酸鹽	矽烷耦合
實施例2-5	電解12	二光澤表面(第3圖)	單面有	非光澤粗糙面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.011	0.02	鉻酸鹽	矽烷耦合

實施例 2-6	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.009	0.028	-	0.04	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-7	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.009	0.028	-	0.06	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-8	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.009	0.028	0.008-	0.004	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-9	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.009	0.028	0.008-	0.002	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-10	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.008	-	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-11	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.012	-	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-12	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.18	-	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例 2-13	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008	0.026	0.22	-	鉻酸 鹽	矽烷合 偶
實施例	電解	二光澤	單面有	非光澤	8.2	3.5	0.008	0.026	-	-	鉻酸	矽烷

2-14	12	表面 (第3圖)		粗糙面											鹽	耦合
實施例 2-15	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-16	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-17	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.01	0.01	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
比較例 2-2	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.016	0.016	0.007				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-18	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.016	0.016	0.007				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
比較例 2-3	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.4	3.5	0.008	0.025	0.022	0.022	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
比較例 2-4	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.5	5.5	0.014	0.037	0.01	0.01	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-19	電解 12	二光澤 表面	單面有	非光澤 粗糙面	9.5	5.0	0.015	0.034	0.01	0.01	0.01				鉻酸 鹽	矽烷 耦合

比較例 2-5	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.5	5.9	0.016	0.040	0.01	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-20	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.5	3.6	0.009	0.021	0.01	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-21	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.03	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-22	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-23	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
比較例 2-6	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
比較例 2-7	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-24	電解 12	(第3圖) 二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合

實施例 2-25	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-26	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-27	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-28	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.010	0.030	0.05	0.01	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-29	電解 12	二光澤 表面 (第1圖)	無	非光澤 粗糙面	3.1	4.0	0.013	0.032	0.011	0.016	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-30	電解 12	二光澤 表面 (第1圖)	無	非光澤 粗糙面	5.3	3.8	0.012	0.030	0.012	0.015	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-31	電解 12	二光澤 表面 (第1圖)	無	非光澤 粗糙面	2.5	4.2	0.014	0.039	0.01	0.014	鉻酸 鹽	矽烷 耦合
實施例 2-32	電解 12	二光澤 表面 (第2圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.7	6.8	0.014	0.030	0.015	0.006	無	無
實施例	電解	二光澤	無	非光澤	7.7	4.7	0.015	0.035	0.013	0.008	鉻酸	無

2-33	12	表面 (第1圖)		粗糙面								鹽	
實施例 2-34	電解 18	二光澤 表面 (第2圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.7	8.2	0.018	0.035	0.018	0.012	無	矽烷 耦合	
實施例 2-35	電解 12	二光澤 表面 (第1圖)	無	非光澤 粗糙面	7.7	4.7	0.015	0.035	0.013	0.008	鉻酸 鹽	矽烷 耦合	
比較例 2-8	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	無	光澤	7.2	1.7	0.002	0.008	0.02	0.005	鉻酸 鹽	矽烷 耦合	

[表 9]

編號	製膜前外觀(在室內存放3個月)	下層膜	活性物質膜									上層膜	
		含有P、B之Si層	厚度(μm)	質量(g/m ²)	表面粗糙度Rz(μm)	表面粗糙度S(mm)	表面粗糙度Sm(mm)	Si	其他成分	集電器成分的擴散	製膜法	製膜時間(分)	含有P、B之Si層
實施例2-1		-	1.5	3.50	3.2	0.009	0.030	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
比較例2-1		-	1.5	3.50	1.8	0.004	0.014	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例2-2		-	1.5	3.50	2.2	0.005	0.016	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	8	-
實施例2-3		-	1.5	3.50	3.8	0.010	0.030	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例2-4		-	1.0	2.30	3.4	0.008	0.026	O	H, SH, SH ₂	-(Zn微量擴散)	Cat-CVD	6	-
實施例2-5		-	1.0	2.30	3.4	0.009	0.029	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例2-6		-	2.0	4.70	3.5	0.010	0.033	O	H, SH, SH ₂	-(Zn微量擴散)	Cat-CVD	-	-
實施例2-7		-	2.0	4.70	3.3	0.011	0.035	O	H, SH, SH ₂	-(Zn微量擴散)	Cat-CVD	-	-
實施例2-8		-	2.0	4.70	4.0	0.011	0.011	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例		-	2.0	4.70	4.0	0.011	0.031	O	H, SH, SH ₂	Cu 少量	Cat-CVD	-	-

•

實施例 2-19		-	2.0	4.70	4.8	0.014	0.038	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
比較例 2-5		-	2.0	4.70	5.7	0.020	0.071	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例 2-20		-	2.0	4.70	4.0	0.014	0.045	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	B 0.1μm
實施例 2-21		-	2.0	4.70	4.5	0.012	0.035	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	B 0.1μm
實施例 2-22		-	2.0	4.70	4.6	0.012	0.037	O	H, SH, SH ₂	-	PECVD	-	-
實施例 2-23		-	2.0	4.70	4.8	0.014	0.040	O	H, SH, SH ₂	-	EB 沉積	6-	-
比較例 2-6		-	2.0	4.70	4.7	0.013	0.040	O	H, SH, SH ₂	-	濺鍍	-	-
比較例 2-7		-	2.0	4.70	5.0	0.013	0.040	O	H, SH, SH ₂	-	電阻加熱 沉積	-	-
實施例 2-24		P 0.1 μm	2.0	4.70	4.5	0.011	0.037	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例 2-25		-	2.0	4.70	4.5	0.012	0.034	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例 2-26		P 0.1 μm	2.0	4.70	4.5	0.012	0.036	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例 2-27		-	2.0	4.70	4.5	0.012	0.038	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-
實施例		-	2.0	4.70	4.5	0.012	0.038	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-

•

〔表 10〕

編號	試驗評估結果				
	電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	實際放 電容量 (mAh/g)	充放電 50 次 後之放電容量 (mAh/g)
實施例 2-1	未含有 F	3,325	3,209	3.9	1,248
比較例 2-1	未含有 F	2,765	2,544	3.1	587
實施例 2-2	未含有 F	2,887	2,743	3.3	1,056
實施例 2-3	未含有 F	3,128	2,978	3.6	1,273
實施例 2-4	未含有 F	3,329	3,169	2.5	1,305
實施例 2-5	未含有 F	3,510	3,324	2.7	1,402
實施例 2-6	未含有 F	2,941	2,800	4.5	1,285
實施例 2-7	未含有 F	2,826	2,690	4.3	1,132
實施例 2-8	未含有 F	3,046	2,900	4.6	1,191
實施例 2-9	未含有 F	2,854	2,683	4.3	972
實施例 2-10	未含有 F	2,746	2,598	4.2	923
實施例 2-11	未含有 F	3,185	3,032	4.9	1,104
實施例 2-12	未含有 F	3,395	3,232	5.2	1,238
實施例 2-13	未含有 F	3,276	3,119	5.0	1,032
實施例 2-14	未含有 F	2,033	1,935	3.1	678
實施例 2-15	未含有 F	1,828	1,462	2.3	459
實施例 2-16	未含有 F	3,226	3,055	4.9	1,245
實施例 2-17	未含有 F	2,512	2,379	3.8	725
比較例 2-2	未含有 F	2,895	2,533	0.8	516
實施例 2-18	未含有 F	3,562	3,420	16.1	664
比較例 2-3	未含有 F	3,488	3,314	17.2	294
比較例 2-4	未含有 F	3,562	3,384	5.4	568
實施例 2-19	未含有 F	3,645	3,463	5.5	1,409
比較例 2-5	未含有 F	3,529	3,353	5.4	468
實施例 2-20	未含有 F	2,851	2,708	4.3	840
實施例 2-21	未含有 F	3,469	3,296	5.3	1,472
實施例 2-22	未含有 F	3,324	3,158	5.1	1,175
實施例 2-23	未含有 F	3,237	3,075	4.9	955
比較例 2-6	未含有 F	2,803	2,663	4.3	378
比較例 2-7	未含有 F	2,954	2,806	4.5	641
實施例 2-24	未含有 F	3,637	3,455	5.5	1,645
實施例 2-25	未含有 F	3,734	3,547	5.7	1,678
實施例 2-26	未含有 F	3,762	3,574	5.7	1,745
實施例 2-27	未含有 F	3,496	3,321	5.3	1,515
實施例 2-28	未含有 F	3,536	3,359	5.4	1,552
實施例 2-29	未含有 F	3,430	3,259	5.2	1,016
實施例 2-30	未含有 F	3,629	3,448	5.5	1,277
實施例 2-31	未含有 F	3,432	3,260	5.2	685

實施例 2-32	未含有 F	3,512	3,336	5.3	986
實施例 2-33	未含有 F	3,675	3,491	5.6	1,468
實施例 2-34	未含有 F	3,440	3,268	6.5	1,246
實施例 2-35	含有 F	3,775	3,586	5.7	1,853
比較例 2-8	—	—	—	—	—

[表 1 1]

編號	活性物質膜						100℃ 大氣氧化處理	試驗評估結果						
	厚度 (μm)	質量 (g/m ²)	表面粗糙度			Si		P 摻雜/ 原子%	氧/原 子%	電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	1000 次 之充電 容量 (mAh/g)	1000 次 後之放 電容量 (mAh/g)
			Rz(μm)	S(mm)	Sm(mm)									
實施例 2-18	5.9	13.75	2.5	0.013	0.037	○	-	-	未含 F	1,000	1,000	-	-	
實施例 2-19	2.0	4.70	4.8	0.014	0.038	○	-	-	未含 F	1,000	1,000	258	246	
實施例 2-36	5.5	12.80	2.7	0.011	0.036	○	10	-	未含 F	1,000	1,000	418	405	
實施例 2-37	3.0	6.90	3.5	0.013	0.039	○	3	-	未含 F	1,000	1,000	511	502	
實施例 2-38	5.3	12.35	2.8	0.012	0.036	○	5	50	未含 F	1,000	1,000	1,000	1,000	
實施例 2-39	2.5	5.75	4.0	0.014	0.040	○	1.5	10	未含 F	1,000	1,000	1,000	1,000	

由以上的樣品製作及試驗評估可瞭解下述事宜。比較各樣品的初次充電容量、放電容量及 50 循環後的放電容量，可瞭解到根據實施例的樣品的充放電特性良好。舉例而言，集電器使用軋製銅箔之實施例 2-1 與比較例 2-1，表面粗糙度 R_z 為 1.8 之較小值的比較例的黏著性差，活性物質之充放電時反覆體積膨脹收縮，可觀察到產生集電性劣化，結果 50 循環後的電容量顯示低於 600 mAh/g。又，同樣使用兩面光澤箔的電解箔之 R_z 超過 2.2 的實施例 2-2 的情況下，50 循環後的放電容量為 1000 mAh/g 以上。

評估至少一部分形成作為耐熱性層的鎳層及鋅層的形成量，主要由實施例 2-3~2-14 來判斷。未形成任一此等膜之實施例 2-14，集電器之銅於活性物質膜中擴散合金化，初次充放電容量為 2000 mAh/g 的程度，較其他者低，50 循環後的電容量亦降低至 700 mAh/g。在鎳單層的情況下，實施例 2-10 的 0.008 g/m^2 係殘留銅的少量擴散，實施例 2-11 的 0.012 g/m^2 並未有起色，形成 0.01 g/m^2 以上稱為良好。因為實施例 2-12~2-13 在重覆循環後顯示出電容量降低，在有耐熱性層的情況下，上限值較佳為 0.2 g/m^2 以下。與 0.003 g/m^2 以上之鋅層組合的情況下，由實施例 2-8~2-9 的比較可瞭解， 0.01 g/m^2 以下的鎳量也可以。又，由實施例 2-4~2-7 可觀察到，鋅量多的情況下，因為鋅向矽系膜擴散被認為是造成之活性物質電容量下降的傾向，希望 2 層形成的鎳量為 0.01 g/m^2 以上。又， 0.03 g/m^2 程度之高鋅量單層膜亦是有效的，因為過高則顯示出電容量下降，以

0.05 g/m² 作為上限較佳。

接下來，關於防腐蝕處理及矽烷耦合處理，由實施例 2-15~2-17 及其等以外的例子比較來判斷。未進行任一處理之實施例 2-15，在室內保存直至製膜時，發生腐蝕，充放電特性惡化。另一方面，僅實施防腐蝕處理之實施例 2-16 顯示良好的充放電特性，僅實施黏著增進處理之實施例 2-17 係初次充放電容量下降，發生斑點變色，循環終了後具有 700 mAh/g 以上的電容量。在製膜前有長期庫存可能性的情況下，最好實施防腐蝕處理或矽烷耦合處理。又，經由實施例 2-1 的有機系介電質膜之苯並三唑處理，也顯示出具有與鉻酸鹽同樣的防腐蝕效果，充放電特性也良好。

關於矽系活性物質之膜形成量，在比較例 1-2 之過薄情況下，雖然每單位質量之充放電特性值沒有問題，但比一般機器必須電量之絕對值的實際電容量小，例如僅有電子機器必須之 5 mAh 的 1/6 而已。進一步地，可觀察到經由不可逆電容量推定之循環後放電容量亦下降。又，活性物質膜之上限設定在 6.0 μm，在比較例 2-3 所示之過厚的 6.5 μm 之製膜樣本中，在使用表面粗糙度小的集電器的情況下，其表面粗糙度更小，或因為特定微細表面形狀之平坦化，因此充放電循環特性劣化。實施例 2-18 的 5.6 μm 之厚度接近 700 mAh/g，比前述超過 6.0 μm 之例子優異 2 倍以上。

顯示對形成矽系膜之後的表面形狀的評估。對於表面粗糙度 S 與 S_m 的下限而言，由上述的比較例 2-1 及實施例

2-2，與前述之 R_z 一起考量， S 為 0.005 以上，而 S_m 為 0.015 以上，50 次反覆後的電容量超過 1000 mAh/g，是良好的。又，對上限值而言，由比較例 2-4~2-5 與實施例 2-19~2-20，及實施例 2-32~2-34 的比較可知良好與否。在除了顯示 R_z 超過 2， S 為 0.014 之實施例 2-32 以外的例子中，只有 S_m 為 0.040 以下之實施例 2-19 及實施例 2-34 在 50 循環後保持超過 1000 mAh/g 之高電容量。 S_m 為 0.040 以下且 S 為僅稍微超過 0.014 之實施例 2-32 顯示少許低於 1000 mAh/g 之電容量。其他具有通常耐熱成層及防腐蝕層，顯示前述之 S 與 S_m 範圍內的例子，同樣地顯示在反覆充放電循環後的電容量為超過 1000 mAh/g。因此，為了得到良好充放電容量之矽系膜形成後的負極表面形狀，觀察到 R_z 為 2 μm 以上，且 S 為 0.005 至 0.014 之範圍，且 S_m 為 0.015 至 0.040 所示的形狀是優良的。

矽系膜形成前之集電器銅箔表面形狀顯示的粗糙度，就下限而言，可由上述之比較例 2-1 及實施例 2-2 來判斷。 R_z 、 S 、 S_m 一起考量，若小於前述矽系膜形成後所規定的粗糙度則太小。上限亦可由上述之比較例 2-4~2-5 及實施例 2-19~2-20、及實施例 2-23 及實施例 2-24 判斷，若大於前述矽系膜形成後所規定的粗糙度則太多，所欲為 S 為 0.015 以下， S_m 為 0.035 以下。然而，根據粗糙面形狀或根據矽系膜形成條件，除了規定集電器表面的粗糙度參數以外，若膜形成後亦顯示落於所規定的範圍內的話，顯示出良好的充放電特性。實施例 2-34 為此例子，集電器表面

S 顯示為 0.018 的高值，膜形成後的表面 S 及 Sm 一起顯示落在規定的範圍內，50 循環後放電容量亦良好。本發明之負極製造法可預期適用於此種顯示山型形狀的均一粗糙面形狀的集電器表面。

接下來，關於矽系活性物質膜之製膜法，比較實施例 2-21~2-23 與比較例 2-6~2-7，進行 2 μm 之製膜需要的時間，Cat-CVD 及 PECVD 比利用 EB 沉積的情況短，濺鍍或電阻加熱法需要比沉積法多 2 小時之更長的時間。在集電器銅箔的大面積製膜用途，希望是採前 3 者之方法。又，後二者的循環終了後放電容量惡化，膜黏著性低，基材未加熱也有關，考慮經由長時間製膜經由輻射熱等劣化的影響。

由實施例 2-24~2-26 之矽活性物質膜下層或上層，進一步形成含有磷或硼之矽層的實施例，與未形成此等層之其他實施例相較，可得到良好的充放電特性。尤其是在上層形成有含有磷之層以及在下層形成含有硼之層的實施例 2-26，在使用未含氟之非水溶劑電解質之試驗中顯示出最佳的結果。經由電場漂流的效果促進 Li 離子與電子的移動，推定為二次電池附帶之不可逆電容量降低的原因。

實施例 2-27~2-28 的矽中摻雜有磷或硼摻雜亦與其他未摻雜之實施例具有同樣良好的充放電特性，50 循環後的電容量為較佳之殘存電容量。

實施例 2-29~2-31 中，集電器銅箔的機械特性，可由 180°C 下的高溫伸長率及充放電特性得知，顯示 3% 之伸長

率的實施例 2-29，在循環試驗終了後維持 1000 mAh/g，伸長率低於 3%之實施例 2-31 顯示低電容量，在此情況下為經過反覆充放電，因為矽系膜之體積膨脹收縮，集電器集電器與活性物質膜之界面黏著性劣化產生的結果，預料已生成一部分之集電性與膜導電性劣化處。顯示伸長率 5%以上之實施例 2-30 顯示出與其他實施例同程度的循環特性。

實施例 2-29~2-35 之集電器銅箔，係使用也可為印刷電路用途之泛用箔的單面光澤箔，其中實施例 2-32 及 2-34 係在進行粗糙面側之粗化處理的箔中形成矽系膜。上述中被認為是影響集電器機械特性之例者，皆特別顯示出沒有問題的充放電特性。

實施例 2-35 為例舉三極電池試驗之電解質中包含含有氟之非水溶劑之實施例。藉此，顯示初次充放電容量亦高，50 循環試驗後放電容量殘存最高的結果。與不含氟的習用型非水溶劑比較，經由 Li 離子與矽合金化及脫合金化，考慮充放電時的體積膨脹之體積變化小，活性物質與集電器之黏著性及集電性，以及抑制活性物質膜內的導電性惡化的結果。

比較例 2-8 係將未實施粗化處理之兩面光澤原箔原封不動地在其光澤面上，直接進行製膜時，因為發生部分的膜剝離，無法提供作為電池用負極樣品進行試驗評估。

接下來，如表 11 之電容量控制循環控制結果，相較於實施例 2-18、2-19 之無 P 摻雜亦未含有氧之條件，實施例 2-36、2-37 的 P 摻雜 Si 在 1000 次循環後的充放電容量大，

P 摻雜且導入規定濃度的氧原子之實施例 2-38~2-39，各自可良好保持 1000 mAh/g。亦即，判斷 P 摻雜且含有氧之矽系膜的充放電循環特性良好。

(關於第 3 實施態樣之實施例)

實施例 3-1~3-43，以及比較例 3-1~3-15

在下文中，經由實施例更詳細地說明第 3 實施態樣。本實施例係如第 1~3 圖中說明之單面膜構成之本發明例所示，但不受其限制，例如可在兩面進行單面膜形成處理，也可實施如同第 4 圖之兩面膜形成形態。

(1) 實施例與比較例之樣品製作

首先，依下文所述般製作依據本發明之試驗評估用矽系負極樣品與使用該樣品之負極集電器，以及比較用之矽系負極樣品。

關於集電器銅箔之銅箔原箔（未進行表面處理之銅箔基體），係使用各種厚度之軋製銅箔（日本製箔製造）及電解銅箔（古河電工製造）。軋製箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，電解箔原箔係使用兩面光澤型 12 μm 者，及單面光澤型 12 μm 及 18 μm 者。在粗面化此等原箔之表面時，可使用印刷電路用途銅箔中習知硫酸銅系水溶液的銅電鍍，藉由（a）銅微粒子成長電鍍（電流密度界限以上，接近高電流密度下進行，所謂的燒毀電鍍）及（b）通常的銅平滑狀電鍍（在附著的微粒子不脫落之未達電流密度界限下進行，一般的銅電鍍），進行粗化處理。又，作為設計耐熱性層之處理例，（c）使用習知之硫酸鎳系電鍍液的鎳電鍍，

或 (d) 經由習知的硫酸鋅系電鍍液實施鋅電鍍。更進一步地，防腐蝕處理係 (e) 浸漬於苯並三唑水溶液中，(f) 使用在三氧化鉻水溶液中的電解，黏著增進處理係採 (g) 浸漬於矽烷耦合劑水溶液中。為了使此等銅箔用於作為集電器，在矽系活性物質製膜前，保存在室內 3 個月。又，利用張力試驗機，進行拉伸試驗，測定此等集電器銅箔在 180°C 下維持 5 分鐘之伸長率，表面粗糙度係依據 JIS B0601 (1994 年版)，利用觸針式試驗機測定。耐熱層的鎳及鋅量係經由溶解有每單位面積之樣品表面膜之水溶液之 ICP(誘導結合電漿) 螢光分光分析測定。矽系活性物質膜之製膜係經由下述 (h) ~ (l) 之方法實施，對實施例 3-1~3-43、比較例 3-1~3-15 實施。矽之製膜係以預先求得的製膜速度為基礎，由製膜速度與製膜時間的關係，對各樣品進行規定時間的製膜，製膜後由樣品截面之 SEM (掃描式電子顯微鏡) 像觀察進行確認。再者，由矽之製膜前後的每單位面積的質量測定，求得負極活性物質之矽製膜量。經製膜之矽膜，首先由使用 FT-IR(傅立葉轉換紅外線分光光度計) 之紅外線吸收光譜分析，進行氫之結合狀態分析。又，製膜前後的表面之電雙層電容量係經由直接讀取式電雙層電容量測定器 (北電子公司製造)，使用 0.1 N 硝酸鉀水溶液作為電解質，在 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之階升電流的條件下測定，計算出輸出功率的倒數 ($1/C$)。上述之使用各樣品之集電器銅箔的樣本或製膜前之室內保存後之外觀異常及製膜規格係各自分別揭示於表 12 及表 13 中。使用實施例 3-9、3-11，

根據下述 (m) 之方法於活性物質膜中導入氧，製作實施例 3-44、3-45。下文中揭示之試驗評估結果一起顯示於表 15 中。矽系活性物質中含有之磷或氧係根據上述 ICP 分析來評估。

(a) 粗化處理的燒毀電鍍：在以銅 30 g/dm^3 ，硫酸 150 g/dm^3 作為主成分，未加熱，在 $10 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，與電解時間一起適當地選擇，經由得到預先決定之規定表面形狀的條件，進行負極電解。

(b) 粗化處理的平滑狀銅電鍍：在以銅 70 g/dm^3 ，硫酸 100 g/dm^3 作為主成分，且液溫保持在 40°C 的電解質中，在 $5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 之電流密度範圍內，經由得到預先與 (a) 之條件同時決定之規定表面形狀的電解時間一起適當選擇之條件，進行負極電解。

(c) 鎳電鍍液：硫酸鎳(6 水合物) 160 g/dm^3 ，硼酸 30 g/dm^3 ， 1 A/dm^2 的條件下，選擇對應形成量的時間來進行負極電解。

(d) 鋅電鍍液：鋅 10 g/dm^3 ，pH 12.0， 0.1 A/dm^2 的條件下，適當地選擇對應電鍍量的電鍍時間來進行負極電解。

(e) 防腐蝕處理 1：在 1 重量％苯並三唑水溶液中浸漬。

(f) 防腐蝕處理 2：70 g/dm^3 之三氧化鉻水溶液，pH 12.0， 1 C/dm^3 的負極電解。

(g) 矽烷耦合處理：於 4 g/dm^3 之丙烯醯氧系矽烷耦合劑（信越化學製造）的水溶液中浸漬。

(h) 矽製膜法 1：以及於矽中摻雜磷或硼的方法：以利

用 Cat-CVD 裝置 (ANELVA 公司製造, 放電頻率 13.56~40 MHz), 20 sccm 之單矽烷氣體 (Standard cc/min, 標準條件體積流量), 集電器溫度 250°C, 鎢線催化劑體溫度 1800°C 作為條件, 對應製膜厚度選擇適當的製膜時間。一邊在摻雜磷的製膜情況下以 10 sccm 之磷氣體, 或摻雜硼的情況下為二硼烷氣體, 各自一邊與單矽氣體同時供給來進行製膜。又, 矽系膜的上層或下層, 形成含有磷或硼之層的情況下, 根據上述之摻雜磷或硼的製膜方法進行製膜。樣品係根據與矽烷氣體同量程度供給之氬氣來進行製膜。

(i) 矽製膜法 2: 以利用備有蓮蓬頭構造的電漿電極的平行平板型 CVD (PECVD) 裝置 (放電頻率 60 MHz), 供給流量 100 sccm 之氬稀釋比 10% 的矽烷氣體, 200°C 之集電器溫度來進行製膜。

(j) 矽製膜法 3: 以利用備有電子束 (EB) 槍與矽蒸鍍源之沉積裝置 (ULVAC), 將高純度矽原料堆積在利用 EB 以 200 W 加熱昇華之集電器上。在此處, 經由氬氣供給形成氬存在之氣體環境。

(k) 矽製膜法 4: 經由高純度之矽原料, 備有濺鍍負極之濺鍍裝置 (ULVAC), 以 80 sccm 之氬氣 (濺鍍氣體), 1 kW 之高週波輸出, 在集電器上附著形成。

(l) 矽製膜法 5: 經由高純度之矽原料, 備有電阻加熱源之真空沉積裝置 (ULVAC), 使原料電阻加熱熔融揮發來製膜。

(m) 氧化處理: 以對應導入氧濃度在大氣中 100°C 下加

熱處理規定的時間來實施。

(2) 樣品之試驗評估

接下來，如下文所述般，將如上述般製作之根據本發明的矽系負極樣品，及比較用的矽系負極樣品的試驗評估。

使用經沖壓成直徑 20 mm 之作為試驗電極的上述負極樣品，以鋰箔作為相反電極及參考電極的 3 極式電池，該電池係於非水溶劑電解質中，使用溶於體積比 3:7 之碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸二乙酯(DEC)的溶劑中的 1 M 之六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質，在濕度 7% 以下的乾燥環境中，在 25°C 下組合以作為密閉電池。然而，部分的實施例中，化學結構中含有氟的非水溶劑為具有體積比 1:3 之氟碳酸伸乙酯(FEC)及三氟乙基碳酸甲酯(MFEC)的溶劑。初次充電係在 0.1 C 比率的定電流，以鋰的氧化還原電位為基準，充電直至 +0.02 V 來進行，測定各樣品由此所得的初次充電容量，換算成每單位質量之活性物質。接下來，初次放電處理，係以 0.1 C 比率的定電流，相對於同前述之鋰電位基準，放電直至 1.5 V，同樣地分別測定其等之初次放電容量，換算成每單位質量之活性物質。再者，由先前測定之矽活性物質的製膜質量及放電電流量，求得初次實際放電容量值。於初次充放電處理之後，以 0.2 C 之充放電速率，直至前述初次充放電的各終了電位為止，實施充放電之反覆循環 50 次。50 次循環終了之後，求得各樣品的終了時放電容量，換算成每單位質量。上述之初次充放電容量及實際放電容量值，及 50 次循環後的放電容量值，相對於各樣

品係揭露於表 14 中。實施例 3-4、3-9、3-11、3-44~3-45 的樣品，規定充電容量為 1000 mAh/g，利用與前述相同的放電容量規定實施充放電循環試驗 1000 次，結果如表 15 所示。

[表 1 2]

編號	集電器銅箔										電雙層電容量倒數 (cm ² /μF)
	製法及箔厚度 (μm)	原料箔型式	有無實施粗化處理	活性物形成表面外觀	180℃下伸長率(%)	表面粗糙度 (μm)	耐熱性層 (g/m ²)		防腐蝕處理層	黏著增進處理層	
							第 1 層 Ni	第 2 層 Zn			
實施例 3-1	軋製 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	2.8	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合	0.08
比較例 3-1	軋製 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	5.0	1.2	0.015	0.01	苯並三唑	矽烷耦合	0.13
比較例 3-2	電解 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	1.7	0.016	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦合	0.11
實施例 3-2	電解 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	1.7	0.016	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦合	0.11
實施例 3-3	電解 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.8	2.0	0.01	0.005	鉻酸鹽	矽烷耦合	0.09
比較例 3-3	電解 12	二光澤表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤粗糙面	6.2	2.1	0.11	0.005	鉻酸鹽	矽烷耦合	0.05

實施例 3-4	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-5	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-4	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-5	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-6	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.6	3.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.06
實施例 3-7	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.6	2.5	0.02	0.009	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.04
比較例 3-6	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.6	2.0	0.03	0.007	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.02
實施例 3-8	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例	電解	二光澤	單面有	非光澤	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦	0.08

3-9	12	表面 (第3圖)		粗糙面						合	
實施例 3-10	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-11	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-7	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-8	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.1	2.5	0.015	0.011	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.04
比較例 3-9	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.1	2.0	0.013	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.02
實施例 3-12	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	9.1	1.3	0.025	0.009	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.12
比較例 3-10	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	2.4	0.009	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.11
實施例 3-13	電解 12	二光澤 表面	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08

實施例 3-14	電解 12	(第 3 圖) 二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.001	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-15	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-16	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.001	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-11	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	2.9	0.01	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.05
實施例 3-17	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
比較例 3-12	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	2.9	0.01	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.05
實施例 3-18	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-19	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.2	4.1	0.01	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08

實施例 3-20	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.4	2.5	0.008	0.05	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-21	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.4	3.5	0.11	0.05	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-22	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	3.7	-	0.04	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-23	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	-	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-24	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.008	0.004	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-25	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	5.7	4.0	0.008	0.002	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-26	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008		鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-27	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.008	-	無	無	0.07
實施例	電解	二光澤	單面有	非光澤	8.2	3.5	0.012	-	鉻酸鹽	無	0.07

3-28	12	表面 (第3圖)		粗糙面									
實施例 3-29	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.18	-	無	矽烷耦 合		0.07	
實施例 3-30	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	0.22	-	鉻酸鹽	矽烷耦 合		0.07	
實施例 3-31	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.2	3.5	-	-	無	無		0.07	
實施例 3-32	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.01	0.01	鉻酸鹽	無		0.07	
實施例 3-33	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.01	0.01	無	矽烷耦 合		0.07	
實施例 3-34	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合		0.07	
實施例 3-35	電解 12	二光澤 表面 (第3圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合		0.07	
實施例 3-36	電解 12	二光澤 表面	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合		0.07	

比較例 3-13	電解 12	(第 3 圖) 二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
比較例 3-14	電解 12	(第 3 圖) 二光澤 表面 (第 3 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	6.3	4.3	0.05	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-37	電解 12	(第 1 圖) 二光澤 表面 (第 1 圖)	無	非光澤 粗糙面	3.1	4.0	0.011	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-38	電解 12	(第 1 圖) 二光澤 表面 (第 1 圖)	無	非光澤 粗糙面	5.3	3.8	0.012	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.08
實施例 3-39	電解 12	(第 1 圖) 二光澤 表面 (第 1 圖)	無	非光澤 粗糙面	2.5	4.2	0.01	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.06
實施例 3-40	電解 12	(第 2 圖) 二光澤 表面 (第 2 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	7.7	6.8	0.015	0.006	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.06
實施例 3-41	電解 12	(第 1 圖) 二光澤 表面 (第 1 圖)	無	非光澤 粗糙面	7.7	4.7	0.013	0.008	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.07
實施例 3-42	電解 12	(第 2 圖) 二光澤 表面 (第 2 圖)	單面有	非光澤 粗糙面	8.7	8.2	0.018	0.012	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.04

實施例 3-43	電解 12	二光澤 表面 (第 1 圖)	無	非光澤 粗糙面	7.7	4.7	0.11	0.01	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.05
比較例 3-15	電解 12	二光澤 表面 (第 3 圖)	無	光澤面	7.2	1.0	0.02	0.005	鉻酸鹽	矽烷耦 合	0.20

[表 1 3]

編號	製膜前外觀(在室內存放3個月)	下層膜 含有P、B 之Si層	活性物質膜 厚度 (μm)	質量 (g/m^2)	Si	其他成分	集電器成分的 擴散	製膜法	製膜時間(分)	上層膜 含有P、B 之Si層	電雙層電容量倒數 ($\text{cm}^2/\mu\text{F}$)
實施例 3-1		-	2.0	4.66	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.25
比較例 3-1		-	3.0	6.99	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.09
比較例 3-2		-	5.0	11.65	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	28	-	0.08
實施例 3-2		-	1.5	3.50	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	8	-	0.10
實施例 3-3		-	1.5	3.50	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.80
比較例 3-3		-	1.0	2.33	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	3.15
實施例 3-4		-	2.5	5.83	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.50
實施例 3-5		-	1.5	3.50	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	2.50
比較例 3-4		-	0.5	1.17	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	3.30

比較例 3-5		-	0.3	0.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	4.20
實施例 3-6		-	1.0	2.33	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.00
實施例 3-7		-	1.0	2.33	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.50
比較例 3-6		-	1.0	2.33	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.08
實施例 3-8		-	1.0	2.31	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.50
實施例 3-9		-	2.5	5.77	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.20
實施例 3-10		-	2.5	5.82	O	微量 P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.15
實施例 3-11		-	5.0	11.53	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.15
比較例 3-7		-	6.5	14.99	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.08
比較例 3-8		-	5.5	12.69	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.08
比較例 3-9		-	2.5	5.77	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.06
實施例 3-12		-	2.5	5.77	O	P, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.11
比較例		-	1.0	2.32	O	B, H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.09

[illegible]

實施例 3-23		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-(Zn 微量擴 散)	Cat-CVD	-	-	2.00
實施例 3-24		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.80
實施例 3-25		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	Cu 少量擴散	Cat-CVD	-	-	1.70
實施例 3-26		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	Cu 少量擴散	Cat-CVD	-	-	1.75
實施例 3-27		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.65
實施例 3-28		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.90
實施例 3-29		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	0.60
實施例 3-30		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	Cu 擴散合金 化	Cat-CVD	-	-	2.20
實施例 3-31	褐色腐蝕 變色	-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.80
實施例 3-32		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.85
實施例 3-33	斑點變色	-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	-	-	1.75
實施例 3-34		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	Cat-CVD	12	-	1.85
實施例		-	2.0	4.70	O	H, SH, SH ₂	-	PECVD	33	-	2.00

5

〔表 1 4〕

編號	試驗評估結果				
	電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	實際放 電容量 (mAh/g)	充放電 50 回 後之放電容量 (mAh/g)
實施例 3-1	未含有 F	3,286	3,089	4.9	1,220
比較例 3-1	未含有 F	2,654	2,442	5.9	276
比較例 3-2	未含有 F	3,078	2,770	11.1	251
實施例 3-2	未含有 F	3,294	3,129	3.8	854
實施例 3-3	未含有 F	3,428	3,257	3.9	1,067
比較例 3-3	未含有 F	2,815	2,618	2.1	588
實施例 3-4	未含有 F	3,543	3,295	6.6	1,077
實施例 3-5	未含有 F	3,418	3,179	3.8	1,482
比較例 3-4	未含有 F	3,004	2,794	1.1	467
比較例 3-5	未含有 F	2,661	2,328	0.6	244
實施例 3-6	未含有 F	3,717	3,531	2.8	1,656
實施例 3-7	未含有 F	3,630	3,449	2.8	1,465
比較例 3-6	未含有 F	3,016	2,865	2.3	483
實施例 3-8	未含有 F	3,725	3,539	2.8	1,688
實施例 3-9	未含有 F	3,580	3,401	6.8	1,533
實施例 3-10	未含有 F	3,682	3,498	7.0	1,078
實施例 3-11	未含有 F	3,615	3,398	13.6	883
比較例 3-7	未含有 F	3,367	3,131	16.3	294
比較例 3-8	未含有 F	3,551	3,409	15.0	753
比較例 3-9	未含有 F	3,484	3,310	6.6	377
實施例 3-12	未含有 F	3,525	3,349	6.7	881
比較例 3-10	未含有 F	3,678	3,494	2.8	655
實施例 3-13	未含有 F	3,744	3,557	2.8	1,660
實施例 3-14	未含有 F	3,667	3,484	5.6	1,503
實施例 3-15	未含有 F	3,691	3,506	5.6	1,654
實施例 3-16	未含有 F	3,765	3,577	2.9	1,716
比較例 3-11	未含有 F	3,540	3,363	9.4	706
實施例 3-17	未含有 F	3,771	3,582	5.7	1,724
比較例 3-12	未含有 F	3,603	3,387	8.1	722
實施例 3-18	未含有 F	3,790	3,601	5.8	1,756
實施例 3-19	未含有 F	3,674	3,490	5.6	1,206
實施例 3-20	未含有 F	3,311	3,152	2.5	1,285
實施例 3-21	未含有 F	3,452	3,269	2.6	1,397
實施例 3-22	未含有 F	2,941	2,800	4.5	1,266
實施例 3-23	未含有 F	2,779	2,646	4.2	1,130
實施例 3-24	未含有 F	3,016	2,871	4.6	1,169
實施例 3-25	未含有 F	2,813	2,644	4.2	964

實施例 3-26	未含有 F	2,725	2,578	4.1	918
實施例 3-27	未含有 F	3,113	2,983	4.8	1,084
實施例 3-28	未含有 F	3,374	3,212	5.1	1,226
實施例 3-29	未含有 F	3,246	3,090	4.9	1,023
實施例 3-30	未含有 F	2,025	1,928	3.1	623
實施例 3-31	未含有 F	1,807	1,446	2.3	545
實施例 3-32	未含有 F	3,198	3,029	4.8	1,234
實施例 3-33	未含有 F	2,506	2,373	3.8	718
實施例 3-34	未含有 F	3,657	3,474	5.6	1,438
實施例 3-35	未含有 F	3,315	3,149	5.0	1,165
實施例 3-36	未含有 F	3,207	3,047	4.9	946
比較例 3-13	未含有 F	2,819	2,678	4.3	74
比較例 3-14	未含有 F	2,944	2,797	4.5	634
實施例 3-37	未含有 F	3,421	3,259	5.2	1,010
實施例 3-38	未含有 F	3,601	3,448	5.5	1,259
實施例 3-39	未含有 F	3,369	3,260	5.2	789
實施例 3-40	未含有 F	3,483	3,309	5.3	975
實施例 3-41	未含有 F	3,657	3,474	5.6	1,452
實施例 3-42	未含有 F	3,434	3,262	6.5	1,238
實施例 3-43	含有 F	3,766	3,578	5.7	1,804
比較例 3-15	-	-	-	-	-

[表 1 5]

編號	活性物質膜					100℃ 大氣氧化處理	試驗評估結果				
	厚度 (μm)	質量 (g/m^2)	電雙層電 容量倒數 ($\text{cm}^2/\mu\text{F}$)	Si	P 摻雜/ 原子%		電解質之 非水溶劑	初次充 電容量 (mAh/g)	初次放 電容量 (mAh/g)	1000 次之 充電容量 (mAh/g)	1000 次後 之放電容 量(mAh/g)
實施例 3-4	2.5	5.83	1.50	○	-	-	未含有 F	1,000	1,000	-	-
實施例 3-9	2.5	5.77	0.20	○	3	-	未含有 F	1,000	1,000	455	439
實施例 3-11	5.0	11.53	0.15	○	10	-	未含有 F	1,000	1,000	220	211
實施例 3-44	2.5	5.80	0.15	○	2	10	未含有 F	1,000	1,000	1,000	1,000
實施例 3-45	5.0	11.60	0.10	○	5	45	未含有 F	1,000	1,000	1,000	1,000

由以上的樣品製作及試驗評估可瞭解下述事宜。比較各樣品的初次充電容量、放電容量及 50 循環後的放電容量，可瞭解到根據實施例的樣品的充放電特性良好。舉例而言，集電器使用軋製銅箔之實施例 3-1 與比較例 3-1，表面粗糙度 R_z 為 1.2 之較小值的比較例，因集電器表面的實際面積與凹凸不充分，集電器表面的電雙層容量倒數大，且因為膜表面的每單位面積的介電質層的厚度厚，製膜後之表面電雙層電容量倒數值（以下，簡寫為 $1/C$ ）亦變小，結果 50 循環後的電容量顯示低於 600 mAh/g。活性物質之充放電時反覆體積膨脹收縮，可觀察到產生集電性劣化。具有規定之集電器表面的粗糙度及 $1/C$ ，及膜表面的 $1/C$ 的實施例 3-1，50 循環後的放電容量為 1000 mAh/g 以上。另一方面，使用相同兩面光澤箔的電解箔之 R_z 為 1.7 μm 的比較例 3-2 與實施例 3-2，偏離集電器表面 $1/C$ ，膜形成後之 $1/C$ 在規定外的比較例 3-2，循環試驗後低於 600 mAh/g，在規定內的實施例 3-2 雖然小於 1000 mAh/g，維持超過 800 mAh/g 之電容量。實施例 3-2 之集電器表面的 R_z 為 2 μm ，集電器膜表面的二 $1/C$ 皆在規定範圍內的實施例 3-3，50 循環後的放電容量為 1000 mAh/g 以上。另一方面， R_z 同樣為 2.1 μm ， $1/C$ 較小，1 μm 之 Si 膜形成後的 $1/C$ 超過規定的 3 $\text{cm}^2/\mu\text{F}$ 之比較例 3-3，初期電容量降低，循環後的放電容量下降至 600 mAh/g，預料不可逆電容量亦增加。同樣地，膜形成後的 $1/C$ 超過規定值 3 之比較例 3-4~3-5，循環後的放電容量不得低於 500 mAh/g。然而，

在 1/C 規定內的實施例 3-4~3-5，顯示電容量保持在為 1000 mAh/g。又，顯示集電器 1/C 之下限側的實施例 3-6~3-7 與比較例 3-6 比較，顯示 0.02 之集電器 1/C 之比較例 3-6 比膜形成後規定之 1/C 低 0.08，循環後電容量亦低，顯示在下限以上之規定內 1/C 的實施例 3-6~3-7，顯示規定內的膜表面 1/C，且循環後放電超過 1000 mAh/g 以上。

實施例 3-8~3-14 以及比較例 3-7~3-10，顯示活性物質之磷或硼摻雜的膜形成例。摻雜之實施例顯示出與未摻雜之實施例同樣良好的充放電特性。然而，厚膜厚之比較例 3-7~3-8，50 循環後之電容量低，觀察到膜表面形狀平坦化且循環特性劣化。使用低於 1/C 下限之集電器的比較例 3-9，亦低於膜形成後 1/C，循環後的放電容量的結果亦降低。又，實施例 3-12 係集電器 R_z 在 1/C 規定之外，摻雜磷之矽系膜形成之後的 1/C 超過規定的下限值，顯示無法滿足 1000 mAh/g 且接近 900 之放電容量，殘留較佳的電容量。硼摻雜膜的情況下，1/C 在規定外的比較例 3-10，電容量亦低，本發明之實施例 3-13~3-14 顯示良好的結果。

由實施例 3-15~3-18 之矽活性物質膜下層或上層，進一步形成含有磷或硼之矽層的實施例，由低於膜形成後的 1/C 規定之比較例，得到與規定內的實施例相較循環後的放電容量降低的結果。顯示規定內之實施例，與全部其他實施例相較，顯示出初次充放電容量及循環後放電容量共同良好的結果。尤其是在上層形成有含有磷之層以及在下層形成含有硼之層的實施例 3-18，在使用未含氟之非水溶劑

電解質之試驗中顯示出最佳的結果。經由電場漂流的效果促進 Li 離子與電子的移動，預期為二次電池附帶之不可逆電容量降低的原因。

評估至少一部分形成作為耐熱性層的鎳層及鋅層的形成量，主要由實施例 3-19~3-30 來判斷。未形成任一此等膜之實施例 3-30，集電器之銅於活性物質膜中擴散合金化，初次充放電容量為 2000 mAh/g 的程度，較其他者低，50 循環後的電容量亦降低至 700 mAh/g。在鎳單層的情況下，實施例 3-26 的 0.008 g/m^2 係殘留銅的少量擴散，實施例 3-27 的 0.012 g/m^2 並未有起色，形成 0.01 g/m^2 以上稱為良好。因為實施例 2-12~2-13 在重覆循環後顯示出電容量降低，在有耐熱性層的情況下，上限值較佳為 0.2 g/m^2 以下。與 0.003 g/m^2 以上之鋅層組合的情況下，由實施例 3-28~3-29 的比較可瞭解， 0.01 g/m^2 以下的鎳量也可以。又，由實施例 3-20~3-23 可觀察到，鋅量多的情況下，因為鋅向矽系膜擴散被認為是造成之活性物質電容量下降的傾向，希望 2 層形成的鎳量為 0.01 g/m^2 以上。又， $0.02\sim 0.04 \text{ g/m}^2$ 程度之高鋅量單層膜亦是有效的，因為過高則顯示出電容量下降，以 0.05 g/m^2 作為上限較佳。未賦與特別量之耐熱層的實施例 3-19 亦顯示標準良好的循環特性，雖然認為有初期電容量下降的缺點，但通常希望耐熱層以 2 層來取得平衡。

接下來，關於防腐蝕處理及黏著增進處理，由實施例 3-31~3-33 及其等以外的例子比較來判斷。未進行任一處

理之實施例 3-33，在室內保存直至製膜時，發生腐蝕，充放電特性惡化。另一方面，僅實施防腐蝕處理之實施例 3-32 顯示良好的充放電特性，僅實施黏著增進處理之實施例 3-33 係初次充放電容量下降，發生斑點變色，循環終了後具有 700 mAh/g 以上的電容量。在製膜前有長期庫存可能性的情況下，最好實施防腐蝕處理或矽烷耦合處理。又，經由實施例 3-1 的有機系介電質膜之苯並三唑處理，也顯示出具有與鉻酸鹽同樣的防腐蝕效果，充放電特性也良好。

關於矽系活性物質之膜形成量，在如比較例 3-5 之過薄情況下，就每單位質量之充放電特性值相較於其他實施例值沒有問題，但比一般機器必須電量之絕對值的實際電容量而言是小的，例如僅有電子機器必須之 5 mAh 的 1/8 而已，進一步地，可觀察到經由不可逆電容量推定之循環後放電容量亦下降。每一單電池之少電容量也適用的高輸出用途等情況下，亦希望為比較例 3-4 的 0.5 μm 以上。又，就本發明而言，活性物質膜之上限係設定在 6 μm ，比較例 3-7 所示之 6.5 μm 之過厚的製膜樣品，及比較例 3-8 之形成使用粗糙度的集電器的厚膜的情況下，由於特定微細表面形狀平坦化，實際表面積降低的結果，1/C 亦低於 0.1 的下限值，使充放電後之放電容量降低。亦思及使用之集電器表面形狀，在適當的集電器的情況下，希望控制在 6.5 μm 以下。

接下來，關於矽系活性物質膜之製膜法，比較實施例 3-34~3-14 與比較例 3-13~3-14，進行 2 μm 之製膜需要的

時間，Cat-CVD 及 PECVD 比利用 EB 沉積的情況短，濺鍍或電阻加熱法需要比沉積法多 2 小時之更長的時間。在集電器銅箔的大面積製膜用途，希望是採前 3 者之方法。又，後二者的循環終了後放電容量惡化，膜黏著性低，基材未加熱也有關，考慮經由長時間製膜經由輻射熱等劣化的影響。

實施例 3-37~3-39 中，集電器銅箔的機械特性，可由 180°C 下的高溫伸長率及充放電特性得知，顯示 3.1% 之伸長率的實施例 3-37，在循環試驗終了後維持 1000 mAh/g，伸長率低於 3% 之實施例 3-39 顯示低電容量，在此情況下為經過反覆充放電，因為矽系膜之體積膨脹收縮，集電器集電器與活性物質膜之界面黏著性劣化產生的結果，預料已生成一部分之集電性與膜導電性劣化處。顯示伸長率 5% 以上之實施例 3-38 顯示出與其他實施例同程度的循環特性。考慮其他實施例的結果，集電器銅箔之機械特性之一為 180°C 下的高溫伸長率為 3% 以上，更適當為 5% 以上。體積膨脹時或萬一溫度上升時集電器斷裂或粒界龜裂的不合格可能性低。

實施例 3-37~3-43 之集電器銅箔，係使用也可為印刷電路用途之泛用箔的單面光澤箔，其中實施例 3-40 及 3-42 在進行粗糙面側之粗化處理的箔中形成矽系膜。上述中被認為是影響集電器機械特性之例者，皆特別顯示出沒有問題的充放電特性。

實施例 3-43 為例舉三極電池試驗之電解質中包含含

有氟之非水溶劑之實施例。藉此，顯示初次充放電容量亦高，50 循環試驗後放電容量殘存最高的結果。與不含氟的習用型非水溶劑比較，經由 Li 離子與矽合金化及脫合金化，考慮充放電時的體積膨脹之體積變化小，活性物質與集電器之黏著性及集電性，以及抑制活性物質膜內的導電性惡化的結果。

比較例 3-15 係將未實施粗化處理之兩面光澤原箔原封不動地在其光澤面上，直接進行製膜時，因為發生部分的膜剝離，無法提供作為電池用負極樣品進行試驗評估。

接下來，如表 15 之電容量控制循環控制結果，相較於實施例 3-4 之無 P 摻雜亦未含有氧之條件，實施例 3-9、3-11 的 P 摻雜 Si 在 1000 次循環後的充放電容量大，P 摻雜且導入規定濃度的氧原子之實施例 3-44~3-45，各自可良好保持 1000 mAh/g。亦即，判斷 P 摻雜且含有氧之矽系膜的充放電循環特性良好。

藉由上述說明，本發明所示之在規定之集電器銅箔上形成之規定的矽系膜之負極電極，就以使用非水溶劑之電解質之鋰離子二次電池為首之可充放電的二次電池而言，可使用於作為顯示出優良充放電特性的負極。以習用的電子機器用途開始，今後實用化係開始產業用途或汽車用途之二次電池，可賦予顯示出從來未有的高能量或高輸出的特性。並且，在可使用既有量產之銅箔作為集電器方面，因為可藉由直接大面積製膜之可能方法來形成活性物質，在經濟方面更有利的條件下可供產業利用。

【圖式簡單說明】

第1圖為顯示本發明之二次電池用負極之第1製作例的放大模式截面圖。

第2圖為顯示本發明之二次電池用負極之第2製作例的放大模式截面圖。

第3圖為顯示本發明之二次電池用負極之第3製作例的放大模式截面圖。

第4圖為顯示本發明之二次電池用負極之第4製作例的放大模式截面圖。

【主要元件符號說明】

- 1... 集電器銅箔基材（具有山狀粗糙面的原料箔）
- 2... 耐熱性層或耐熱性障壁層或防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層
- 3... 矽系活性物質膜
- 4... 經由粗化處理黏著之銅系微細粒子
- 5... 集電器銅箔基材（二面平滑箔或光澤箔）

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： 99114881

H01M 4/34 (2010.01)

※申請日： 99-05-10 ※IPC 分類：

H01M 4/35 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/6 (2006.01)

二次電池用負極、電極用銅箔、二次電池及二次電池用負極之製造方法

H01M 4/6 (2006.01)

H01M 4/569 (2010.01)

二、中文發明摘要：

本發明之目的為提供可藉由充放電得到高電容量，且亦可抑制因反覆循環之電容量降低的非水溶劑電解質的二次電池用負極電極等。

此二次電池用負極係為在具有規定之表面的集電器基材上，所形成之含有規定之氫濃度的矽烷，具有規定之厚度的Si系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在具有規定之表面形狀的集電器基材上，所形成之具有規定之表面形狀的Si系負極活性物質膜。再者，此二次電池用負極係為藉由規定之方法，在集電器基材上，所形成之具有規定之電氣雙層電容量的倒數之Si系負極活性物質膜。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用一具有粗糙面之銅箔的一集電器基材的該粗糙面上形成矽系活性物質膜者，該粗糙面係 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上之日本工業規格規定的表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度)，其特徵在於：

在該集電器基材之單面或兩面的粗糙面上，形成 $1\sim 18\text{ g/m}^2$ 之矽系活性物質膜，及

該活性物質膜含有氮化矽，相對於該活性物質膜全體，氮含量為 0.1 原子% 以上至 30 原子% 以下。

2. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材之單面或兩面上，形成矽系活性物質膜之非水溶劑電解質之二次電池用負極，其特徵在於：

該矽系活性物質膜的厚度為 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下，

該矽系活性物質膜表面的表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下，

該矽系活性物質膜表面的 S (JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔) 的三點平均值為 0.005 mm 以上至 0.014 mm 以下，及

該矽系活性物質膜表面的 S_m (JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔) 的三點平均值為 0.015 mm 以上至 0.040

mm 以下。

3. 如申請專利範圍第 2 項之二次電池用負極，其中

該集電器基材係至少該活性物質膜形成面為非平滑面或非光澤面，

該集電器基材之活性物質膜形成面的表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為 $2\ \mu\text{m}$ 以上至 $20\ \mu\text{m}$ 以下，

該集電器基材之活性物質膜形成面的 S (JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔) 為 $0.004\ \text{mm}$ 以上至 $0.015\ \text{mm}$ 以下，及

該集電器基材表面之活性物質膜形成面的 S_m (JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔) 為 $0.015\ \text{mm}$ 以上至 $0.035\ \text{mm}$ 以下。

4. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極，為在使用銅箔之集電器基材之單面或兩面上形成矽系活性物質膜之非水溶劑電解質之二次電池用負極，其特徵在於：

在該集電器基材上形成有 $1\sim 14\ \text{g/m}^2$ 之矽系活性物質膜，

形成有該矽系活性物質膜之負極表面的電雙層電容量的倒數為 $0.1\sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 。

5. 如申請專利範圍第 4 項之二次電池用負極，該集電器基材之活性物質膜形成面為非平滑面或非光澤面，

該集電器基材之活性物質膜形成面為具有表面粗糙度 R_z (JIS B0601-1994，十點平均粗糙度) 為 $1.5\ \mu\text{m}$

以上之粗糙面，及

該集電器基材之活性物質膜形成面之電雙層電容量的倒數為 $0.03 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 。

6. 如申請專利範圍第 1、2 及 4 項中任一項之二次電池用負極，其中在該集電器基材與該矽系活性物質膜之間，或該矽系活性物質膜之上層中至少一者上，形成有一層以上之含有磷或硼之矽層。
7. 如申請專利範圍第 1、2 及 4 項中任一項之二次電池用負極，其中該矽系活性物質膜含有磷，相對於該活性物質膜全體，磷含量為 0.1 原子% 以上至 30 原子% 以下。
8. 如申請專利範圍第 7 項之二次電池用負極，其特徵在於：該矽系活性物質膜進一步含有氧，相對於該活性物質膜全體，氧含量為 1 原子% 以上至 50 原子% 以下。
9. 如申請專利範圍第 1、2 及 4 項中任一項之二次電池用負極，其中在該集電器基材之活性物質膜形成面上具有：形成有含有 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 之鎳的層或含有 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ 之鋅的層中至少一者的耐熱性層或耐熱性障壁膜。
10. 如申請專利範圍第 9 項之二次電池用負極，進一步在該耐熱性層或該耐熱性障壁膜之上層形成防腐蝕層及／或矽烷耦合處理層。
11. 如申請專利範圍第 9 項之二次電池用負極，其中該耐熱性層或該耐熱性障壁膜之該鋅係以單層鋅之形式存在。
12. 如申請專利範圍第 9 項之二次電池用負極，其中該耐熱

性層或該耐熱性障壁膜之該鋅係擴散至該集電器基材或鎳層中。

13. 一種電極用銅箔，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1、2 及 4 項中任一項之二次電池用負極，具有由日本工業規格（JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）規定的表面粗糙度 R_z 為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粗糙面。
14. 一種使用非水溶劑電解質之二次電池，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1、2 及 4 項中任一項之負極。
15. 如申請專利範圍第 14 項之二次電池，其中該非水溶劑電解質包括含有氟之非水溶劑。
16. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於包括：

將集電器基材連續地導入製膜室內的步驟，該集電器基材係使用具有由日本工業規格規定的表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上之粗糙面的銅箔，且在溫度 180°C 下之伸長率為 5% 以上，矽烷氣體及氫氣係以 0~100 的範圍內之供給濃度比 $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ 供給至該製膜室；以及

藉由將該集電器基材之溫度保持在 $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 範圍內之 CVD 法，在連續導入之該集電器基材的單面或兩面上，連續形成含有 0.1 原子% 以上至 30 原子% 以下之氫的矽系活性物質膜的步驟。

17. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材的單面或兩面上，藉由 CVD（化學氣相成長）法或 EB（電子束）沉積法，形成矽系活性物質膜的步驟；

且令該矽系活性物質膜的厚度為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上至 $6\ \mu\text{m}$ 以下，

令該矽系活性物質膜表面的表面粗糙度 R_z （JIS B0601-1994，十點平均粗糙度）為 $2\ \mu\text{m}$ 以上至 $20\ \mu\text{m}$ 以下，

令該矽系活性物質膜表面的 S （JIS B0601-1994，局部山頂的平均間隔）的三點平均值為 $0.005\ \text{mm}$ 以上至 $0.014\ \text{mm}$ 以下，以及

令該矽系活性物質膜表面的 S_m （JIS B0601-1994，凹凸的平均間隔）的三點平均值為 $0.015\ \text{mm}$ 以上至 $0.040\ \text{mm}$ 以下。

18. 一種非水溶劑電解質之二次電池用負極的製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

在使用具有粗糙面之銅箔的集電器基材的單面或兩面上，藉由 CVD（化學氣相成長）法或 EB（電子束）沉積法，形成 $1\sim 14\ \text{g/m}^2$ 之矽系活性物質膜的步驟，

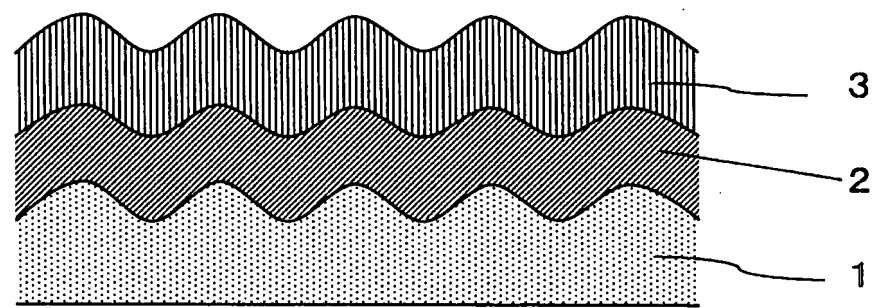
且令形成有該矽系活性物質膜之負極表面的電雙層電容量的倒數為 $0.1\sim 3\ \text{cm}^2/\mu\text{F}$ 。

19. 如申請專利範圍第 16 至 18 項中任一項之二次電池用負極的製造方法，其中在該 CVD 法中，進一步連續供給磷氣體，在該形成矽系活性物質膜的步驟中，形成含有

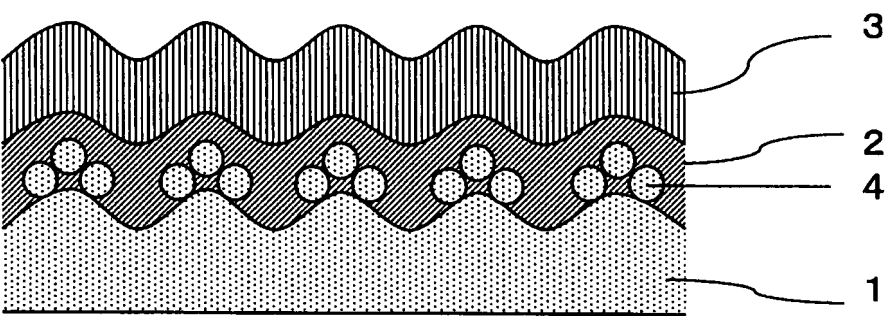
磷的矽系活性物質膜。

20. 如申請專利範圍第 16 至 18 項中任一項之二次電池用負極的製造方法，更具有下述步驟：在該形成矽系活性物質膜的步驟之後，經由大氣氧化或熱處理，於該矽系活性物質膜中導入氧的步驟。

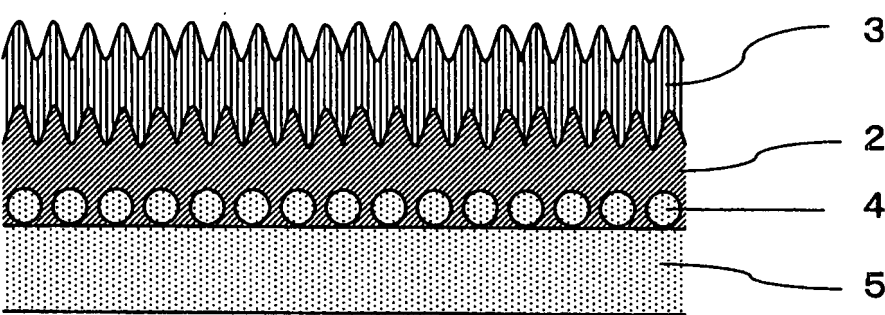
第 1 圖



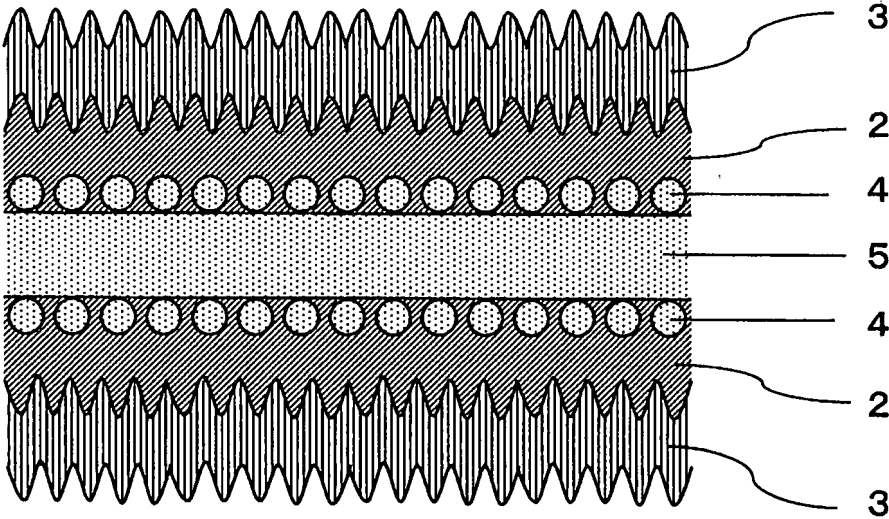
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



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：無

- 1...集電器銅箔基材（具有山狀粗糙面的原料箔）
- 2...耐熱性層或耐熱性障壁層或防腐蝕處理層或矽烷耦合處理層
- 3...矽系活性物質膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：