



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월16일

(11) 등록번호 10-1483574

(24) 등록일자 2015년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25D 1/08 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)

H01G 11/66 (2013.01) H01M 4/74 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7014259

(22) 출원일자(국제) 2012년01월06일

심사청구일자 2013년06월03일

(85) 번역문제출일자 2013년06월03일

(65) 공개번호 10-2013-0107327

(43) 공개일자 2013년10월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/050189

(87) 국제공개번호 WO 2012/096233

국제공개일자 2012년07월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-005111 2011년01월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02008081904 A1

W02010034949 A1

전체 청구항 수 : 총 19 항

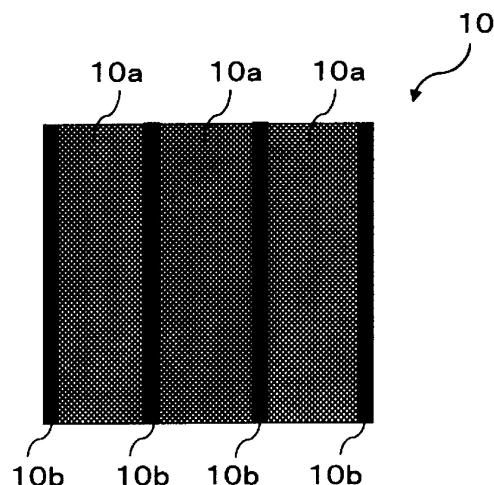
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 보강된 다공질 금속박 및 그 제조 방법

(57) 요약

금속 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어지는 다공부와, 상기 금속 섬유를 구성하는 금속으로 상기 다공부와 연속적 또한 일체적으로 구성되며, 상기 다공부보다도 공(孔)이 적은 또는 실질적으로 무공질의 보강부를 구비하여 이루어지는, 보강된 다공질 금속박이 제공된다. 이에 의해, 뛰어난 특성을 갖는 보강된 다공질 금속박을 연속 생산에도 적합한 높은 생산성으로 저렴하게 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어지는 다공부와,

상기 금속 섬유를 구성하는 금속으로 상기 다공부와 연속적 또한 일체적으로 구성되며, 상기 다공부보다도 공(孔)이 적은 또는 실질적으로 무공질의 보강부

를 구비하여 이루어지는, 보강된 다공질 금속박이며,

상기 다공부가 3~60%의 개공율을 갖고, 상기 개공율이, 상기 다공부와 동등한 조성 및 치수를 갖는 무공질 금속박의 이론 중량 W_n 에 차지하는 상기 다공부의 중량 W_p 의 비율 W_p/W_n 을 사용하여,

$$P = 100 - [(W_p/W_n) \times 100]$$

에 의해 정의되는 개공율 P이며, 상기 다공질 금속박이 3~40 μ m의 두께를 갖는, 보강된 다공질 금속박.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보강부가 상기 금속박의 외연의 적어도 일부에 마련되는 금속박.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속박이 장척 형상을 갖고, 상기 보강부가, 상기 금속박의 장척 방향에 따른 외연에 마련되어 이루어지는 금속박.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속박이 장척 형상을 갖고, 상기 보강부가, 상기 금속박의 장척 방향에 따른 외연으로부터 떨어져서, 또한, 상기 외연과 평행하게 마련되어 이루어지는 금속박.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 보강부가 실질적으로 무공질인 금속박.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공부가 10~55%의 개공률을 갖고, 상기 개공률이, 상기 다공부와 동등한 조성 및 치수를 갖는 무공질 금속박의 이론 중량 W_n 에 차지하는 상기 다공부의 중량 W_p 의 비율 W_p/W_n 을 사용하여,

$$P = 100 - [(W_p/W_n) \times 100]$$

에 의해 정의되는 개공률 P인 다공질 금속박.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 섬유가, 5~80 μ m의 선경을 갖는 다공질 금속박.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 섬유가 분지상 섬유이며, 당해 분지상 섬유가 불규칙하게 둘러쳐져 이루어지는 다공질 금속박.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 섬유가, 무수한 금속 입자가 연결되어 이루어지는 것인 다공질 금속박.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 입자가 구상부와 저부를 갖는 반구상의 형태를 갖고, 모든 상기 금속 입자의 저부가 동일 기저면 상에 위치하고, 모든 상기 금속 입자의 구상부가 상기 기저면을 기준으로 하여 같은 측에 위치하는 다공질 금속박.

청구항 11

제1항에 있어서,

3~30 μ m의 두께를 갖는 다공질 금속박.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 2차원 망목 구조가, 기재의 표면에 형성된 크랙에 기인한 불규칙 형상을 가져서 이루어지는 다공질 금속박.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속 섬유가, 구리, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 코발트, 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 다공질 금속박.

청구항 14

보강된 다공질 금속박의 제조 방법으로서,

표면에 크랙이 발생한 박리층을 구비한 도전성 기재를 준비하는 공정과,

접촉 부재를 상기 박리층의 일부에 접촉시켜서 슬라이딩시키는 공정과,

상기 박리층에, 상기 크랙에 우선적으로 석출 가능한 금속을 도금하여, 상기 접촉 부재와의 접촉이 행해지고 있지 않은 영역에 있어서 상기 크랙에 따라 무수한 금속 입자를 성장시켜서 다공부를 형성하고, 또한, 상기 접촉 부재와의 접촉이 행해진 영역에 있어서 상기 다공부보다도 뾰족하게 무수한 금속 입자를 성장시켜서 보강부를 형성하는 공정

을 포함하여 이루어지는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 접촉 부재가, 물 또는 수성 액체를 함유한 흡수성 재료인 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 다공질 금속박을 상기 박리층으로부터 박리하는 공정을 더 포함하여 이루어지는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 박리 공정 후의 상기 박리층을 건조하는 공정을 더 포함하여 이루어지고, 상기 건조된 박리층이 다시 상기 접착 공정에 부쳐지는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 박리층을 구비한 도전성 기재가 회전 드럼상으로 구성되며, 상기 접착 공정, 상기 도금 공정, 상기 박리 공정, 및 상기 건조 공정이 상기 도전성 기재의 회전에 의해 순차 반복되는 방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 박리층이, 크롬 및 티타늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 금속 또는 합금으로 이루어지거나, 또는 유기물로 이루어지는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 이 출원은, 2011년 1월 13일에 출원된 일본국 특허 출원 제2011-5111호에 의거하는 우선권을 주장하는 것이며, 그 전체의 개시 내용이 참조에 의해 본 명세서에 편입된다.

[0002] 본 발명은, 보강된 다공질 금속박 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기, 전기 자동차, 및 하이브리드 자동차용의 축전 디바이스로서 리튬 이온 이차전지나 리튬 이온 캐패시터가 주목되고 있다. 이러한 축전 디바이스의 음극 집전체로서 다공질 금속박이 사용되거나, 혹은 그 사용이 검토되고 있다. 이것은, 다공질로 함으로써, 체적이나 중량을 저감할 수 있는 것(그에 의해 자동차에 있어서는 연비를 개선할 수 있는 것), 공(孔)을 활용한 앵커 효과에 의해 활물질의 밀착력을 향상할 수 있는 것, 공을 이용하여 리튬 이온의 프리도프(예를 들면 수직 프리도프)를 효율적으로 행할 수 있는 것 등의 이점이 있기 때문이다.

[0004] 이러한 다공질 금속박의 공지의 제조 방법으로서, (1) 기재 표면에 절연성 피막으로 소망의 패턴으로 마스크를 두고 그 위에서 전해 도금을 실시함으로써 패턴대로 공을 형성시키는 방법, (2) 기재 표면에 특유한 표면 거칠기나 표면성상을 부여해 두고 그 위에서 전해 도금을 실시함으로써 핵 생성을 제어하는 방법, (3) 무공질의 금속박을 에칭이나 기계 가공에 의해 천공하는 방법, (4) 발포 금속이나 부직포에 도금의 방법에 따라 3차원 망목 구조를 형성시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0005] 특히, 상기 (2)의 방법에 대해서는 공정이 비교적 간소하며 양산에 적합하므로, 각종의 기술이 제안되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 표면 거칠기 Rz가 0.8 μ m 이하인 음극에 전해 도금을 실시함에 의해 미세 펀칭 금속박을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 티타늄 또는 티타늄 합금으로 이루어지는 캐소드체의 표면에 양극 산화법에 의해 산화 피막을 형성하고, 캐소드체의 표면에 구리를 전석(電析)하여 다공질 구리박을 형성하여 캐소드체로부터 박리하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 알루미늄 합금 캐리어 부착 펀칭 금속박을 제조하기 위해서, 알루미늄을 에칭함으로써 균일한 돌출부를 형성하고, 그 돌출부를 전석의 핵으로 하여 서서히 금속 입자를 성장시켜서 이어주는 방법이 개시되어 있다. 또한, 상기 (3)의 방법의 예로서, 특허문헌 4에는, 장방형의 금속박의 장변 측의 주변부를 제외하는 부분에 직경 0.1~3mm의 다수의 공을 펀칭 가공한 집전체가 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 이들의 종래의 제법에 있어서는, 일반적으로, 많은 공정수를 필요로 하므로 제조 비용이 높아지는 경향이 있는 것, 또한, 펀칭 등의 기계 가공에서는 버(burr)가 발생하고, 양극 산화법에서는 핵 발생의 제어가 곤란

한 것 등의 이유로부터, 안정한 개공률의 박을 저비용으로 제조하는 것은 용이하지 않은 것이 실정이다. 또한, 장치품의 제조가 어렵고, 양극 산화법에서는 연속적으로 박리하면 산화 피막이 파괴되어, 다공질박의 박리성과 개공률의 안정성에 문제가 있었다. 특히, 리튬 이온 이차전지, 리튬 이온 캐패시터 등의 축전 디바이스의 음극 집전체에서는, 고성능화에 따라, 버가 없고, 공을 작게 할 수 있는, 높은 개공률의 다공질 금속박이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특개평10-195689호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제3262558호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개2005-251429호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특개평11-67222호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명자들은, 금번, 크랙이 형성된 어느 종의 박리층 상에 금속 도금을 행함에 의해, 뛰어난 특성을 갖는 다공질의 금속박을 연속 생산에도 적합한 높은 생산성으로 저렴하게 얻을 수 있다는 지견을 얻었다. 또한, 본 발명자들은, 금속박의 석출에 앞서, 크랙이 형성된 박리층의 일부에 접촉 부재를 접촉시켜서 슬라이딩시켜 줌으로써, 접촉 개소에 있어서 다공부보다도 공이 적은 또는 실질적으로 무공질의 보강부가 얻어진다는 지견도 얻었다.
- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 뛰어난 특성을 갖는 보강된 다공질 금속박을 연속 생산에도 적합한 높은 생산성으로 저렴하게 얻는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 태양에 따르면,
- [0011] 금속 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어지는 다공부와,
- [0012] 상기 금속 섬유를 구성하는 금속으로 상기 다공부와 연속적 또한 일체적으로 구성되며, 상기 다공부보다도 공이 적은 또는 실질적으로 무공질의 보강부
- [0013] 를 구비하여 이루어지는, 보강된 다공질 금속박이 제공된다.
- [0014] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 보강된 다공질 금속박의 제조 방법으로서,
- [0015] 표면에 크랙이 발생한 박리층을 구비한 도전성 기재를 준비하는 공정과,
- [0016] 접촉 부재를 상기 박리층의 일부에 접촉시켜서 슬라이딩시키는 공정과,
- [0017] 상기 박리층에, 상기 크랙에 우선적으로 석출 가능한 금속을 도금하여, 상기 접촉 부재와의 접촉이 행해지고 있지 않은 영역에 있어서 상기 크랙에 따라 무수한 금속 입자를 성장시켜서 다공부를 형성하고, 또한, 상기 접촉 부재와의 접촉이 행해진 영역에 있어서 상기 다공부보다도 뾰족하게 무수한 금속 입자를 성장시켜서 보강부를 형성하는 공정
- [0018] 을 포함하여 이루어지는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박의 일례의 상면 모식도.
- 도 2는 도 1에 나타난 보강된 다공질 금속박의 다공부의 일례의 상면 모식도.

도 3은 도 2에 나타난 다공부를 구성하는 금속 섬유(11)의 모식 단면도.

도 4는 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박의 제조 공정의 흐름을 나타낸 도면.

도 5는 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박을 제조하기 위한 회전 드럼식 제박 장치의 일례를 나타낸 모식 단면도.

도 6은 도 5에 있어서 흡수성 재료의 측에서 화살표(A)방향에서 본 회전 드럼을 모식적으로 나타낸 정면도.

도 7은 도 6에 나타난 회전 드럼을 사용하여 제조된, 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박 롤을 모식적으로 나타낸 사시도.

도 8은 예A1에 있어서, 구리 도금 개시 직후의, 다공부로 되어야 할 비접촉 영역의 표면을 바로 위(경사각 0도)에서 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰한 화상.

도 9는 예A1에 있어서, 구리 도금 개시 직후의, 보강부로 되어야 할 접촉 영역의 표면을 바로 위(경사각 0도)에서 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰한 화상.

도 10은 예A2에 있어서, 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박의 다공부의 박리층과 접하고 있지 않았던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰한 화상.

도 11은 예A2에 있어서, 본 발명에 의한 보강된 다공질 금속박의 보강부의 박리층과 접하고 있지 않았던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰한 화상.

도 12는 예B2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있지 않았던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

도 13은 예B2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있지 않았던 면을 경사 상방향(경사각 45도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

도 14는 예B2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

도 15는 예B2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있던 면을 경사 상방향(경사각 45도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

도 16은 예B2에 있어서 얻어진, 다공질 금속박(다공부)을 구성하는 금속 섬유를 수직으로 절단한 절단면을 나타낸 경사각 60도에서 관찰한 SIM 화상.

도 17은 예B4에 있어서 행해진 인장 강도 시험에 있어서의, 다공질 금속박(다공부) 샘플의 고정 지그(jig)에의 고정을 나타낸 모식도.

도 18은 예C2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있지 않았던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

도 19는 예C2에 있어서, 다공질 금속박(다공부)의 박리층과 접하고 있던 면을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 FE-SEM 화상.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

보강된 다공질 금속박

도 1에 본 발명에 따른 보강된 다공질 금속박의 일례의 모식도를 나타낸다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 보강된 다공질 금속박(10)은 다공부(10a) 및 보강부(10b)를 구비하여 이루어진다. 다공부(10a)는 금속 섬유(11)로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어진다. 보강부(10b)는, 금속 섬유(11)를 구성하는 금속으로 다공부(10a)와 연속적 또한 일체적으로 구성되는, 다공부(10a)보다도 공이 적은 또는 실질적으로 무공질의 부분이다.

다공부(10a)는 금속 섬유(11)로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어진다. 도 2에 다공부(10a)의 일례의 상면 모식도를 나타낸다. 도 2에 나타난 바와 같이, 다공부(10a)는, 금속 섬유(11)로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어진다. 이 다공부(10a)는, 바람직하게는 3~80%, 보다 바람직하게는 5~60%, 더 바람직하게는 10~55%, 한층 더 바람직하게는 20~55%라는 개공률을 갖는다. 여기에서, 개공률 P(%)는, 다공질 금속박과 동등한 조성

및 치수를 갖는 무공질 금속박의 이론 중량 W_n 에 차지하는 다공질 금속박의 중량 W_p 의 비율 W_p/W_n 을 사용하여,

[0023] $P = 100 - [(W_p/W_n) \times 100]$

[0024] 에 의해 정의된다. 이 이론 중량 W_n 의 산출은, 얻어진 다공질 금속박의 치수를 측정하고, 측정된 치수로부터 체적(즉 이론적인 무공질 금속박의 체적)을 산출하고, 얻어진 체적에, 제작한 다공질 금속박의 재질의 밀도를 곱함에 의해 행할 수 있다.

[0025] 이와 같이, 다공부(10a)에 있어서는, 개공률을 높게 해도, 2차원 망목상으로 둘러쳐진 무수한 금속 섬유(11)에 의해 충분한 강도를 확보할 수 있다. 따라서, 강도 저하를 걱정하지 않고, 개공률을 종래에 없는 레벨에까지 높게 할 수 있다. 예를 들면, 다공부(10a)는, 후술하는 측정 방법에 따라 측정되는 인장 강도를, 바람직하게는 10N/10mm 이상, 더 바람직하게는 15N/10mm 이상으로 할 수 있고, 이에 의해 다공질 금속박의 파단을 효과적으로 막을 수 있다. 다만, 다공질 금속박에 캐리어를 부착한 상태에서 취급할 경우에는, 상기 범위보다 낮은 인장 강도여도 문제 없다. 이 경우에는, 인장 강도를 걱정하지 않고 개공률을 극한에까지 높게 하는 것이 가능하다.

[0026] 다공질 금속박(10)은 3~40 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~30 μ m, 더 바람직하게는 5~25 μ m, 한층 더 바람직하게는 10~20 μ m, 가장 바람직하게는 10~15 μ m이다. 이 범위 내이면 고개공률과 고강도의 밸런스가 뛰어나다. 본 발명의 다공질 금속박은 금속 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조를 포함하여 이루어지기 때문에, 다공질 금속박의 두께는 금속 섬유의 최대 단면 높이에 상당한다. 이러한 두께는 다공질 금속박의 공 사이즈보다도 큰 측정자를 사용한 시판의 막 두께 측정 장치에 의해 측정하는 것이 바람직하다.

[0027] 금속 섬유(11)는 금속제의 섬유이며, 사용하는 금속은 목적으로 하는 용도에 따라서 적의 결정하면 되며, 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 금속은, 구리, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 코발트, 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어진다. 여기에서, 「함유하여 이루어진다」는 것은, 상기 열거되는 금속 원소를 주로 하여 함유하는 금속 또는 합금이면 되며, 잔부로서 다른 금속 원소나 불가피 불순물을 함유하는 것이 허용되는 것을 의미하고, 보다 바람직하게는 금속 내지 합금의 50중량% 이상이 상기 열거되는 금속 원소로 구성된다라는 의미이며, 전형예로서는 상기 열거되는 금속 원소 및 불가피 불순물로 이루어지는 것을 들 수 있다. 이들의 정의는 이하에 금속에 관하여 기술되는 동종의 표현에 마찬가지로 적용되는 것으로 한다. 이들 금속에 있어서, 리튬 이온 이차전지, 리튬 이온 캐패시터 등의 축전 디바이스의 음극 집전체에 적합한 것은, 구리, 구리 합금, 니켈, 코발트, 및 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 것이며, 보다 바람직하게는 구리다. 특히, 2차원 망목 구조는, 기재의 표면에 형성된 크랙에 기인한 불규칙 형상을 가져서 이루어지는 것이 바람직하다.

[0028] 금속 섬유(11)의 선경(線徑)은 5~80 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~50 μ m, 더 바람직하게는 8~30 μ m, 가장 바람직하게는 10~20 μ m이다. 또, 「선경」은, 다공질 금속박을 바로 위에서 보았을 경우의 섬유(11)의 폭(굵기)으로서 정의되며, 광학 현미경 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM), 주사 이온 현미경(SIM) 등을 사용하여 측정할 수 있다. 이 범위 내이면 고개공률과 고강도의 밸런스가 뛰어나다.

[0029] 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 도 2에 나타난 바와 같이, 금속 섬유(11)는 분지상 섬유이며, 분지상 섬유가 불규칙하게 둘러쳐짐으로써 다공부(10a)가 구성된다. 섬유(11)는, 후술하는 박리층의 크랙에 따른 핵 생성에 기인하여, 무수한 금속 입자가 연결되어 이루어지는 것에 의해 형성된 것이지만, 금속 섬유를 구성하기 위해서는 입자 성장에 의해 인접하는 금속 입자끼리가 긴밀하게 결합하는 것이 바람직하므로 금속 섬유를 구성하는 금속 입자는 이제는 완전한 입자 형상을 갖지 않아도 된다. 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 금속 섬유(11)를 구성하는 금속 입자는, 전형적으로는, 구상부(11a)와 저부(底部)(11b)를 갖는 반구상의 형태를 갖고, 모든 금속 입자의 저부(11b)가 동일 기저면 상에 위치하고, 모든 금속 입자의 구상부(11a)가 기저면을 기준으로 하여 같은 측에 위치한다. 이 경우, 기저면에 따른 저부(11b)의 폭 D가 선경이 되고, 구상부(11a)의 최대 단면 높이 H가 다공질 금속박의 두께에 상당한다. 이 기저면 및 그 위에 위치하는 저부(11b)는, 제조 시에 사용되는 박리층의 평면 형상이 반영된 것이며, 다른 제법에 의해 제조된 경우에는 이 형상에 한정되는 것은 아니다. 본 발명자들의 경험에 따르면, 섬유(11)에 있어서, 최대 단면 높이 H의 선경 D에 대한 평균 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 0.30~0.70이며, 보다 전형적으로는 0.40~0.60이며, 한층 더 전형적으로는 0.45~0.55, 가장 전형적으로는 약 0.50이며, 이 평균 비율은 도금 조건 등을 적의 바꾸는 것에 의해 조절할 수 있다. 또한, 본 발명자들의 경험에 따르면, 다공부(10a)에 있어서의 공의 평균 면적은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 3~5000 μ m², 보다 전형적으로는 3~3000 μ m², 더 전형적으로는 3~2000 μ m²이다. 또한, 본 발명자들의 경험에 따르면, 다공부(10a)에 있어서, 공의 전 개수에 차지하는, 최대의 공의 면적의 1/2 이하의 면적

을 갖는 공의 개수의 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는 60% 이상이며, 보다 전형적으로는 70% 이상이며, 더 전형적으로는 80% 이상이다.

[0030] 보강부(10b)는, 금속 섬유(11)를 구성하는 금속으로 다공부(10a)와 연속적 또한 일체적으로 구성되는, 다공부(10a)보다도 공이 적은 또는 실질적으로 무공질의 부분이다. 즉, 보강부(10b)는, 다공부(10a)와 같은 재료에 의해 일체적으로 형성되고 있으며, 다공부(10a)와 연속한 형상을 갖는다. 이것은, 다공부(10a) 및 보강부(10b)가 별개로 제조되며, 그 후 결합된 복합물은 본 발명의 보강된 다공질 금속박에는 포함되지 않는 것을 의미한다. 따라서, 다공부(10a) 및 보강부(10b)는 공의 다소 또는 유무에 의해 구별되어야 할 것이며, 구성 재료나 공 이외의 형상(예를 들면 두께)에 의해 구별되어야 할 것은 아니다. 이 때문에, 전형적으로는 다공부(10a) 및 보강부(10b)는 동일 또는 비슷한 두께를 갖지만, 필요에 따라, 두께의 조정을, 전류 밀도, 도금액, 도금액 유량, 마스크 등 조건을 제어함에 의해 행할 수 있다. 이러한 보강부(10b)의 존재에 의해 다공질 금속박이 파손하기 어려워지기 때문에, 다공질 금속박을 사용한 제조 라인에 있어서의 반송을 용이화할 수 있다. 또한, 다공질 금속박을 집전체로서 축전 디바이스에 사용할 경우에 있어서, 보강부를 탭 리드로서 사용할 수 있고, 탭 리드 접속의 신뢰성을 향상할 수 있다.

[0031] 보강부(10b)는, 금속박(10)의 외연의 적어도 일부에 마련되는 것이 바람직하다. 다공질 금속박의 외연은, 무공질 금속박의 외연과 비교하여, 찌꺼짐, 찢어짐 등의 파손이 생기기 쉬우므로, 이러한 부분을 보강부로 구성함으로써, 외연의 파손을 효과적으로 억제하여 얇은 다공질 금속박의 제조를 용이화할 수 있다. 예를 들면, 금속박(10)이 장척 형상을 갖는 경우에 있어서는, 금속박(10)의 장척 방향에 따른 외연을 보강부(10b)로 구성하는 것이 바람직하다.

[0032] 보강부(10b)는, 금속박(10)의 장척 방향에 따른 외연으로부터 떨어져서, 또한, 외연과 평행하게 마련되어도 된다. 이러한 외연으로부터 떨어진 위치에 있어서 금속박을 장척 방향으로(예를 들면 등간격으로) 슬릿 절단하여 분할된 복수의 금속박 장편을 얻을 수 있지만, 다공질 금속박은, 무공질 금속박과 비교하여, 슬릿 절단 시의 부스러기, 가루 등의 파편이 발생하기 쉽다. 그래서, 이 슬릿 절단 부분을 보강부로 구성함에 의해, 슬릿 절단 시의 부스러기, 가루 등의 파편의 발생을 억제할 수 있다. 예를 들면, 도 1에 나타난 금속박(10)과 같이, 보강부(10b)가, 금속박(10)의 장척 방향에 따른 외연에 마련됨과 동시에, 금속박(10)의 장척 방향에 따른 외연으로부터 떨어진, 외연과 평행한 선 상에도 마련되는 것이 바람직하다.

[0033] 보강부(10b)가 실질적으로 무공질인 것이 보강 효율의 관점에서 바람직하고, 이상적으로는 무공질이다. 여기에서, 「실질적으로」라는 것은 핀홀 등의 제조 공정에 있어서 불가피하게 발생할 수 있는 의도하지 않은 공의 존재를 허용하는 취지이다. 다만, 보강부로서의 파손이나 파편의 발생을 억제할 수 있는 한, 보강부는 다공부보다도 적은 공을 갖고 있으면 충분하며, 반드시 무공질 또는 실질적으로 무공질일 필요는 없다.

[0034] 제조 방법

[0035] 본 발명에 따른 보강된 다공질 금속박의 제조 방법의 일례를 이하에 설명하지만, 본 발명에 따른 다공질 금속박은, 이 제조 방법에 한정되지 않고, 다른 방법에 따라 제조된 것도 포함한다.

[0036] 도 4에 본 발명에 따른 보강된 다공질 금속박의 제조 공정의 흐름을 나타낸다. 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 우선, 다공질 금속박을 제조하기 위한 지지체로서, 표면에 크랙이 발생한 박리층(13)을 구비한 도전성 기재(12)를 준비한다. 박리층(13)이 형성되어야 할 도전성 기재(12)는 도금될 수 있는 정도의 도전성을 갖는 기재이면 되며, 무기 재료, 유기 재료, 적층체, 및 표면을 금속으로 한 재료 모두 사용 가능하지만, 바람직하게는 금속이다. 그러한 금속의 바람직한 예로서는, 구리, 니켈, 코발트, 철, 크롬, 주석, 아연, 인듐, 은, 금, 알루미늄, 및 티타늄 등의 금속, 및 이들 금속 원소의 적어도 1종을 함유하는 합금을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 및 스테인리스이다. 도전성 기재의 형태도 한정되지 않고, 박, 판, 드럼 등의 다양한 형태의 기재가 사용 가능하다. 드럼의 경우는, 드럼 본체에 도전성 금속판을 둘러 감아서 사용해도 되며, 이 경우의 도전성 금속판의 두께는 1~20mm로 하는 것이 바람직하다. 도전성 기재는, 제조된 다공질 금속박을 그 가공 중에, 혹은 또한 그 사용의 직전까지 지지해 두고, 다공질 금속박의 취급성을 향상시킨다. 특히, 금속박을 도전성 기재로서 사용하는 것이, 다공질 금속박의 제조 후에 도전성 기재로서의 금속박을 그대로 재이용, 또는 용해 및 재박하여 리사이클할 수 있다는 이점이 있기 때문에 바람직하다. 그 경우, 금속박의 두께를 10 μ m~1mm로 하는 것이, 금속박의 제조 공정 및 그 후의 가공·반송 공정 등에 있어서 비틀림 등이 생기지 않는 강도를 확보할 수 있으므로 바람직하다.

[0037] 도전성 기재의 재질이나 거칠기에 의해 박리층에 있어서의 크랙의 형상이 다르고, 그에 의하여 다공질 금속박의

개공률 등의 특성이 변화할 수 있다. 한편, 금속 도금의 종류나 도금 조건에 의해서도 다공질 금속박의 형상은 당연히 변화할 수 있다. 이들을 고려하여 소망의 다공질 금속박이 얻어지도록, 도전성 기재의 선택, 박리층의 형성 조건 및/또는 도금 조건의 설정을 필요에 따라 적의 행하면 된다.

[0038]

그리고, 도전성 기재(12)에 박리층(13)을 형성하고, 그때, 박리층(13)에 크랙(13a)을 발생시킨다. 또, 박리층(13)의 형성에 앞서, 도전성 기재(12)에 산세정, 탈지 등의 전처리를 실시하여 그 표면을 청정하게 해 두는 것이 바람직하다. 박리층(13)은 그 위에 형성되는 다공질 금속박(10)의 박리를 용이하게 하기 위한 층이며, 크랙(13a)을 발생 가능하며, 또한, 크랙(13a)에서 도금되기 쉽고, 크랙이 없는 부분(13b)에서 도금되기 어려운 성질을 갖는 재료가 사용된다. 즉, 발생한 크랙(13a)에 어느 종의 금속을 도금에 의해 우선적으로 석출 가능한 재료가 박리층(13)으로서 사용된다. 또한, 이 박리층은 다층으로 형성되어 있어도 되며, 이 경우, 상층에만 크랙이 형성되는 것이어도 되며, 상층뿐만 아니라 그것보다 아래의 층에도 크랙이 형성되는 것이면 된다. 또한, 박리층의 표면에는, 양극 산화법 등에 의해 산화 피막이 형성되어 있어도 되며, 다이아몬드 라이크 카본(DLC) 등이 존재하고 있어도 된다. 크랙(13a)은, 박리층(13)의 응력에 의해 자연히 발생하도록 제어하는 것이 바람직하고, 성막과 동시에 형성될 필요는 없고, 그 후의 세정 및 건조 공정, 기계 가공 등에 있어서 발생하는 것이면 된다. 크랙은, 통상은 바람직하지 않은 것이지만, 본 발명의 제조 방법에서는 오히려 그것을 적극적으로 활용하는 것을 특징으로 하고 있다. 특히, 크랙은, 통상, 분지한 선이 2차원 망목상으로 둘러쳐지도록 형성되는 특성이 있기 때문에, 이 크랙에 따라 금속 섬유를 형성시킴으로써 높은 개공률 및 높은 강도의 다공질 금속박을 얻을 수 있다. 또, 크랙에 대해서는 통상의 성막 프로세스에 있어서 그 발생이 항상 우려되고 있으므로, 그 발생 조건은 성막에 종사하는 당업자가 경험적으로 숙지하고 있으며, 그 경험 및 지식의 범위 내에서 용이하게 선택 가능하다. 예를 들면, 도금액 등의 조성 제어, 박리층의 두께, 전류 밀도의 조건, 욕온도, 교반 조건, 후열 처리를 연구하거나 하는 것 등에 의해 행하면 된다.

[0039]

박리층(13)은, 크롬, 티타늄, 탄탈륨, 니오븀, 니켈, 및 텅스텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지거나, 또는 유기물(예를 들면 수지류)로 이루어지는 것이 바람직하고, 연속 박리성, 내구성 및 내식성의 관점에서, 경도가 높은 크롬, 티타늄, 및 니켈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 것이 보다 바람직하고, 크롬 및 티타늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 것이 더 바람직하고, 부동태의 형성에 의해 박리하기 쉬운 점에서 크롬, 크롬 합금 또는 크롬 산화물로 이루어지는 것이 가장 바람직하다. 박리층(13)의 두께는 1nm~100 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~50 μ m, 더 바람직하게는 1~30 μ m, 가장 바람직하게는 2~15 μ m이다. 이러한 조성 및 두께로 함으로써, 크랙의 발생을 가능하게 하면서, 도전성 기재에 대하여 박리층을 고저항으로 함으로써 층 상에 형성되게 되는 다공질 금속박(10)을 성막 및 박리하기 쉬워진다. 따라서, 박리층으로서는 도전성 기재보다도 고저항의 소재를 선택하는 것이 바람직하다.

[0040]

박리층(13)의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않고, 전해 도금, 무전해 도금, 스퍼터링법, 물리 기상 증착법(PVD), 화학 기상 증착법(CVD), 졸겔법, 이온 플레이팅법 등의 각종의 성막 방법이 채용 가능하다. 제조 효율 등의 관점에서, 박리층(13)도 전해 도금으로 형성되는 것이 바람직하다. 박리층(13)에는, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 열처리 및/또는 연마가 더 실시되어도 된다. 즉, 연마는, 표면을 세정하는 정도의 것은 허용되지만, 크랙을 손상시킬만큼 과도하게 행해지지 않아야 하는 것은 물론이다. 이와 같이 하여 얻어진 박리층(13)에는 물 등에 의한 세정 및 건조가 행해지는 것이 바람직하다.

[0041]

크롬 전해 도금을 행할 경우, 바람직한 크롬 도금액으로서는, 사전트욕(Sargent bath) 및 경질 크롬 도금액을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 경질 크롬 도금액이다. 시판의 경질 크롬 도금액의 바람직한 예로서는, 멜텍스 사제의 앵커1127, 아토테크사제의 HEEF-25, 및 니혼맥더미드사제의 맥·1을 들 수 있다. 이들의 크롬 도금액의 욕 조성 및 전착 조건은 이하와 같지만, 소망의 다공질 금속박이 얻어지는 한 이하에 나타낸 범위에서 벗어나도 된다.

[0042] [표 1]

바람직한 크롬 도금액의 조성 및 전착 조건				
	기본욕	시판의 경질 크롬 도금액		
	사전트욕	앵커 1127	HEEF-25	맥 · 1
욕 조성 (g/L)				
무수크롬산	250	280~320	200~300	250~300
황산	2.5	3.3~3.9 (1.1~1.3wt%)	2.0~4.5	3.5~4.0
전착 조건				
음극 전류 밀도 (A/dm ²)	20~40	30~60	20~90	10~100
온도 (°C)	45~60	55~60	50~65	55~60

[0043]

[0044]

또, 안정한 크롬 도금액은, 전형적으로는, 소량의 3가 크롬이 존재하고 있으며, 그 양은 2~6g/L 정도이다. 또한, 경질 크롬 도금액에는 유기 설펡산 등의 촉매를 첨가해도 된다. 무수크롬산의 농도는 보메도(Baume degree)에 의해 관리할 수 있다. 또한, 철, 구리, 염화물 이온 등의 불순물은 도금의 상태에 영향을 주므로, 불순물의 용해량의 상한 관리에는 주의가 필요하다. 크롬 도금에 사용되는 애노드로서는, 티타늄에 산화납이나 Pb-Sn 합금을 코팅한 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그러한 애노드의 대표적인 시판품으로서, SPF사의 Ti-Pb 전극(Sn : 5%)이나 니혼칼릿사제의 엑셀로드 LD를 들 수 있다.

[0045]

다음으로, 금속박의 석출에 앞서, 접착 부재를 크랙이 형성된 박리층(13)의 일부에 접촉시켜서 슬라이딩시키는 전처리를 행한다. 이 전처리에 의해, 후속의 도금 공정에 있어서, 접착 개소에 있어서 다공부보다도 공이 적은 또는 실질적으로 무공질의 보강부가 얻어진다. 즉, 보강부를 마련하고 싶은 개소에 전처리를 실시해 둌으로써, 다공질 금속박의 소망의 부분에 보강부를 용이하게 형성할 수 있다. 접착 부재를 접촉시킨 부분에서 공이 적은 금속박이 형성되는 현상에 대해서는 각종의 요인을 생각할 수 있지만, 하나의 요인으로서, 부동태 피막이 얇아지는 것에 의해 접착 개소에 있어서의 수접촉각(水接觸角)이 작아지고, 후속의 도금 공정에 있어서의 도금의 젖음성이 증대하여, 크랙의 형상에 따르지 않고 전면에 걸쳐 도금이 형성되는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 그 외의 요인도 가능성으로서 생각할 수 있으므로 본 발명은 이 이론에 한정되어서는 안 된다.

[0046]

전처리에 사용하는 접착 부재는, 박리층에 바람직하지 않은 오손(汚損)을 주는 것이 아닌 한, 박리층에 접촉 가능한 각종의 부재가 사용 가능하다. 다만, 회전 드럼 등에 의한 연속 생산에 적용하기 위해서는, 접착 부재와의 접촉에 의한 박리층의 마모가 적은 것이 바람직하다. 이 때문에, 접착 부재로서는, 일반적인 흡수성 재료와 같은 연마성이 없거나 또는 매우 부족한 부재 및 눈이 세밀한 내수 연마지와 같은 연마성이 낮은 부재가 바람직하고, 보다 바람직하게는 일반적인 흡수성 재료와 같은 연마성이 없거나 또는 매우 부족한 부재이다. 접착 부재는, 물 또는 수성 액체를 함유한 상태인 것이 특히 바람직하다. 흡수성 재료는, 물 또는 수성 액체를 함유할 수 있는 공지의 각종의 재료일 수 있다. 그러한 흡수성 재료의 예로서는, 스폰지, 버프(buff), 스폰지 버프, 클리닝 버프, 천, 직포, 부직포, 웨이스트 클로쓰(waste cloth), 탈지면, 및 그것들의 조합을 들 수 있지만, 바람직하게는 클리닝 버프이다. 흡수성 재료에 함유시킬 수 있는 액체는, 물이어도 되며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서 임의의 성분이 물에 용해 내지 분산된 수용액 등의 수성 액체여도 된다. 이 수성 액체는 연마제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 흡수성 재료에 함유시키는 물 또는 수성 액체의 양은 한정되지 않고, 소망의 효과가 얻어지는 것이면, 흡수성 재료는 물 및 수성 액체를 함유하지 않아도 된다.

[0047]

이와 같이 하여 전처리된 박리층(13)에, 크랙(13a)에 우선적으로 석출 가능한 금속을 도금하여, 접착 부재와의 접촉이 행해지고 있지 않은 영역(이하, 비접촉 영역이라고 한다)에 있어서 크랙(13a)에 따라 무수한 금속 입자를 성장시켜서 다공부(10a)를 형성하고, 또한, 접착 부재와의 접촉이 행해진 영역(이하, 접촉 영역이라고 한다)에 있어서 다공부보다도 뾰뾰하게 무수한 금속 입자를 성장시켜서 보강부(10b)를 형성한다. 상술한 바와 같이, 박리층(13)의 비접촉 영역은, 도금되기 쉬운 성질을 갖는 크랙(13a)과, 도금되기 어려운 성질을 갖는 크랙이 없는 표면 부분(13b)을 갖는다. 크랙(13a)에서 도금되기 쉬워지는 것은, 크랙(13a)이 있는 부분 쪽이, 그것들이 없는 부분(13b)보다도 전류가 흐르기 쉬우므로, 핵 생성 및 그 성장이 크랙(13a)에서 우선적으로 일어나기 때문이다. 크랙(13a)에 우선적으로 석출 가능한 금속은, 구리, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 코발트, 및 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 구리, 금, 은, 니켈, 코발트, 및 주석으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지고, 더 바람직하게는 구리, 은, 및 금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하여 이루어지고, 가장 바람직하게는 구

리다.

[0048] 다공질 금속박의 형성 방법은, 도금이면 특별히 한정되지 않고, 전해 도금, 무전해 도금을 들 수 있지만, 전해 도금이 크랙(13a)에 효율 좋게 금속을 석출할 수 있으므로 바람직하다. 도금의 조건은, 공지의 방법을 따라서 행하면 되며 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 구리 도금을 행할 경우에는, 황산구리 도금욕에 의해 행해지는 것이 바람직하다. 구리 도금을 행할 경우, 바람직한 도금욕의 조성 및 전착 조건은, 황산구리5수화물 농도 : 120~350g/L, 황산 농도 : 50~200g/L, 캐소드 전류 밀도 : 10~80A/dm², 욕온 : 40~60℃이지만, 이것에 한정되지 않는다.

[0049] 도금액에는, 첨가제를 적의 가하여 금속박의 특성의 향상을 도모해도 된다. 예를 들면 구리박의 경우, 그러한 첨가제의 바람직한 예로서는, 아교, 젤라틴, 염소, 티오요소 등의 함황 화합물, 폴리에틸렌글리콜 등의 합성계 첨가제를 들 수 있다. 이들의 바람직한 첨가제를 사용함으로써, 금속박의 역학적 특성이나 표면 상태를 컨트롤 할 수 있다. 첨가제의 농도는 한정되지 않지만, 통상 1~300ppm이다.

[0050] 마지막으로, 보강된 다공질 금속박을, 박리층을 갖는 도전성 기재로부터 박리하여, 단체(單體)의 보강된 다공질 금속박을 얻을 수 있다. 박리 후, 접착층 부착의 필름 등의 다른 기재에 전사해도 되며, 방청 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다. 다만, 이 박리 공정은 필수가 아니며, 박리층을 개재하여 기재가 부착된 채 다공질 금속박 제품으로서 취급되며, 또한, 사용 시에 처음으로 박리되는 구성으로 해도 되며, 이 경우, 다공질 금속박의 취급성이 향상할 뿐만 아니라, 기재에 의해 지지되기 때문에 그 정도로 높은 강도는 요구되지 않으므로 매우 높은 개공률 혹은 매우 얇은 막 두께로 하는 것도 가능해진다.

[0051] 박리층은, 그 표면에 여전히 크랙이 잔존하고 있기 때문에, 다시 접촉 부재와의 접촉 공정에 종속하여 재이용하는 것도 가능하다. 그러나, 이러한 재이용을 반복해 감에 따라, 비접촉 영역에 있어서의 도금의 크랙 선택성이 저하되어 가고, 소망의 다공부가 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 그래서, 박리층을 건조하는 공정을 행하고, 도금의 크랙 선택성을 회복 또는 유지하는 것이 바람직하다. 즉, 박리 공정 후의 도전성 기재의 표면에는 크랙이 발생한 박리층이 잔존하므로, 박리층을 구비한 도전성 기재는 접촉 공정, 도금 공정, 박리 공정을 포함하는 일련의 공정에 재이용할 수 있지만, 이 재이용에 따른 도금의 크랙 선택성의 저하를 건조 공정에 의해 효과적으로 방지할 수 있다. 건조 공정의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 25~250℃의 온도에서 행해지는 것이 바람직하고, 자연 건조여도 된다.

[0052] 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 박리층을 구비한 도전성 기재가 회전 드럼상으로 구성되며, 접촉 공정, 도금 공정, 박리 공정, 및 건조 공정이 도전성 기재의 회전에 의해 순차 반복되어도 된다. 이러한 회전 드럼식 제막 장치의 일례의 모식 단면도를 도 5에 나타낸다. 도 5에 나타난 제막 장치(20)는, 표면에 크랙이 발생한 박리층(예를 들면 크롬 도금층)을 구비한 도전성 기재(21)(예를 들면 스테인리스제 드럼)과, 회전 드럼(21)의 하방이 도금액에 침지되는 전해 도금조(22)와, 회전 드럼 상의 박리층의 일부에 접촉 가능하게 배치되는 흡수성 재료(23)와, 흡수성 재료로부터 적하(滴下)하는 물을 받기 위한 물받이(24)와, 회전 드럼으로부터 다공질 금속박(10)을 박리하여 반송하기 위한 박리롤(25)을 구비하여 이루어진다. 도 5에 있어서 흡수성 재료(23) 측에서 화살표(A)방향에서 본 회전 드럼(21)을 모식적으로 나타낸 정면도가 도 6에 나타낸다. 도 6에 나타난 바와 같이, 복수개의 흡수성 재료(23) 및 그것을 위한 물받이(24)를, 회전 드럼(21)의 회전축 방향에 등간격으로 배치해도 된다. 또한, 제막 장치(20)는, 흡수성 재료(23)에 물(W)을 공급하기 위한 물 공급 수단을 구비하고 있어도 되며, 미리 물을 함유시킨 흡수성 재료를 사용하는 구성으로 해도 된다. 이 제막 장치(20)에 있어서 회전 드럼(21)을 회전시키면, 도 6 및 7에 나타난 바와 같이, 흡수성 재료(23)가 회전 드럼(21)의 표면(즉 박리층)에 접촉하여 슬라이딩하는 상태가 되고, 흡수성 재료(23)가 접촉한 영역(21b)이 장척상으로 형성되며, 그 영역(21b)을 거쳐 제막된 부분이 보강부(10b)를 형성한다. 한편, 흡수성 재료(23)가 접촉하지 않은 영역(21a)을 거쳐 제막된 부분이 다공부(10a)를 형성한다. 박리 후의 회전 드럼은, 소망에 따라 수세한 후, 건조 공정에 부처진다. 제막 장치(20)는 자연 건조에 의해 건조를 행하는 구성이지만, 가열 수단을 별도 마련하여 건조를 인위적으로 행해도 된다. 어쨌든, 건조 공정을 경과한 회전 드럼은 회전에 의해 다시 접촉 공정에 부처지며, 도금 공정, 박리 공정, 및 건조 공정이 계속 행해진다. 이러한 태양에 따르면, 회전 드럼식 제막 장치를 사용하여, 롤상의 보강된 다공질 금속박을 매우 효율적으로 양산하는 것이 가능해진다.

[0053] 용도

[0054] 본 발명에 따른 다공질 금속박의 대표적인 용도로서는, 리튬 이온 이차전지, 리튬 이온 캐패시터 등의 축전 디바이스의 음극 집전체를 들 수 있지만, 그 이외에도, 미분 분급용 또는 고액 분리 처리용의 스크린 장치, 촉매의 담지체, 미생물의 보관용 용기의 산소 공급구에 사용되는 넷트, 클린룸용 방진 필터, 액체 항균 필터, 액체

개질용 필터, 전자과 실드, 자성용 재료, 도전용 재료, 장식 시트 등의 각종 용도에 사용 가능하다. 예를 들면, 다공질 금속박을 도전성 재료 등으로서 프린트 기관의 내층에 사용함으로써, 공으로부터 수지나 용제 등에 유래하는 가스를 놓아줄 수 있고, 그에 의해 블리스터(부풀기)의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 다공질 금속박을 도전성 재료 등으로서 회로 형성에 사용함으로써, 금속 사용량의 저감에 의한 경량화를 도모할 수 있다.

[0055] [실시예]

[0056] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 더 구체적으로 설명한다.

[0057] 예A1 : 보강된 다공질 금속박의 제작

[0058] 도전성 기재로서 두께 1mm의 스테인리스강판(SUS316)을 준비했다. 이 스테인리스강판에 박리층으로서 크롬 도금을 이하의 순서로 행했다. 우선, 전처리로서, 엔독스114(멜텍스사제의 알칼리 탈청제)를 사용하여, 전류 밀도 : 10A/dm², 전해 시간 : 10분간, 애노드 : 치수 안정성 전극(DSE)의 조건으로 알칼리 전해 탈지를 행함에 의해, 전극 표면을 세정했다. 수세 후 탈지된 스테인리스강판을 50ml/L의 황산에 1분간 침지함에 의해, 산 활성화했다. 수세 후 산 활성화한 스테인리스강판을, 250g/L의 무수크롬산, 3g/L의 황산, HEEF25C(아토테크사제) 22ml/L를 용해시킨 크롬 도금욕(HEEF25, 아토테크사제)에 침지시켜, 액온 : 55℃, 전류 밀도 : 30A/dm², 전해 시간 : 17분간의 조건으로 크롬 도금을 행했다. 이때, 양극으로서는, Ti-Pb 전극(Pb-Sn 5%, SPF사제)을 사용했다. 크롬 도금이 형성된 스테인리스강판을 수세 및 건조했다. 얻어진 크롬 도금의 표면에는, 도금 응력에 의해 발생했다고 보이는 무수한 크랙이 확인되었다.

[0059] 이 크랙이 발생한 크롬 도금 상의 일부분에, 물을 함침시킨 클리닝 버프(츠노다브러쉬 세이사쿠쇼제, 제품명 : NA클리닝 버프, 무지립 버프·폴리프로필렌 부직포)를 접촉시켜, 그대로 가볍게 슬라이딩시켰다. 이와 같이 하여 전처리된 크롬 도금 표면 상의 수접촉각을 측정할 바, 클리닝 버프를 접촉시킨 부분(이하, 접촉 영역이라고 한다)에서는 25.8도이며, 클리닝 버프를 접촉시키지 않은 부분(이하, 비접촉 영역이라고 한다)에서는 69.3도이었다. 이것으로부터 클리닝 버프를 접촉시킨 부분은 친수화된 것이 확인되었다. 또, 수접촉각은, 고체 표면에 있어서의 수적의 접선과 고체 표면과 이루는 각도θ로서 정의되는 것이며, 접촉각 측정기(교와가이덴가가쿠 가부시카기이사제, 접촉각계)를 사용하여 적하 후 10초 후의 물과의 접촉각을 측정함에 의해 평가했다.

[0060] 이 크랙이 발생하고, 또한, 국소적으로 전처리가 실시된 크롬 도금 상에 황산구리 도금을 행했다. 이 황산구리 도금은, 250g/L의 황산구리5수화물(구리 농도로 약 64g/L) 및 황산 80g/L가 용해된 황산구리 도금욕에, 크롬 도금이 실시된 스테인리스강판을 침지시켜, 전류 밀도 : 20A/dm², 도금 시간 : 150초간, 애노드 : DSE(치수 안정성 전극), 욕온 : 40℃의 조건으로 행했다. 구리 도금 개시 직후의 비접촉 영역 및 접촉 영역을 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰한 바, 각각 도 8 및 도 9에 나타난 화상이 얻어졌다. 도 8에서도 알 수 있는 바와 같이, 비접촉 영역에서는, 크롬 도금의 최표면보다도 크랙 부분 쪽에서 전류가 흐르기 쉬우므로, 구리의 입자가 크랙을 기점으로 하여 성장했다. 한편, 도 9에서도 알 수 있는 바와 같이, 접촉 영역에서는, 크랙 부분에 있어서의 구리 입자의 선택적 석출이 행해지지 않고 전면에 걸쳐 구리 입자가 석출했다. 그 결과, 비접촉 영역에 기인하는 크롬 도금 상에 구리 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조로 이루어지는 다공부와, 접촉 영역에 기인하는 무공질의 보강부를 구비한 금속박이 형성되었다. 마지막으로, 다공질 금속박을 크롬 도금으로부터 물리적으로 박리하여, 보강된 다공질 금속박을 얻었다. 또한, 얻어진 구리박의 두께는 15μm이며, 중량 개공률은 34%였다.

[0061] 예A2 : 보강된 다공질 금속박의 관찰

[0062] 예A1에서 얻어진 보강된 다공질 금속박을, 광학 현미경(배율 : 500배)으로 관찰했다. 우선, 다공질 금속박의 다공부의 박리층과 접하고 있지 않았던 면(이하, 성장면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 바, 도 10에 나타난 화상이 얻어졌다. 또한, 다공질 금속박의 보강부의 박리층과 접하고 있지 않았던 면(이하, 성장면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 바, 도 11에 나타난 화상이 얻어졌다. 이들의 도면으로부터 명확한 바와 같이, 다공부에는 금속 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조가 관찰된 것에 반해, 보강부에는 공은 일절 관찰되지 않고, 무공질의 금속박 부분이 확인되었다.

[0063] 예B1 : 다공질 금속박(다공부)의 제작

[0064] 도전성 기재로서 두께 35μm의 구리박을 준비했다. 이 구리박에 박리층으로서 크롬 도금을 이하의 순서로 행했다. 우선, 물을 첨가하여 120ml/L로 조정된 프린트 배선판용 산성 클리너(무라타사제, PAC-200)에 구리박을 40℃에서 2분간 침지했다. 이와 같이 하여 세정된 구리박을 50ml/L의 황산에 실온에서 1분간 침지함에 의해, 산 활성화했다. 산 활성화한 구리박을, 180g/L의 에코노크롬 300(멜텍스사제) 및 1g/L의 정제 진한 황산을 용해시킨 크롬 도금욕에 침지시켜, 온도 : 45℃, 전류 밀도 : 20A/dm²의 조건으로 15분간 크롬 도금을 행했다. 크롬

도금이 형성된 구리박을 수세 및 건조했다. 얻어진 크롬 도금의 두께를 XRF(형광 X선 분석)에 의해 측정한 바 약 $2\mu\text{m}$ 이며, 크롬 도금의 표면에는, 도금 응력에 의해 발생했다고 보이는 무수한 크랙이 확인되었다.

[0065]

이 크랙이 발생한 크롬 도금 상에 황산구리 도금을 행했다. 이 황산구리 도금은, 250g/L의 황산구리5수화물(구리 농도로 약 64g/L) 및 황산 80g/L가 용해된 황산구리 도금욕에, 크롬 도금이 실시된 구리박을 침지시켜, 전류 밀도 : $20\text{A}/\text{dm}^2$, 도금 시간 : 150초간, 애노드 : DSE(치수 안정성 전극), 욕온 : 40°C 의 조건으로 행했다. 이때, 크롬 도금의 최표면보다도 크랙 부분 쪽에서 전류가 흐르기 쉬우므로, 구리의 입자가 크랙을 기점으로 하여 성장했다. 그 결과, 크롬 도금 상에 구리 섬유로 구성되는 2차원 망목 구조가 다공질 금속박으로서 형성되었다. 마지막으로, 다공질 금속박을 크롬 도금으로부터 물리적으로 박리하여, 분리된 다공질 금속박(다공부)을 얻었다.

[0066]

예B2 : 다공질 금속박(다공부)의 관찰

[0067]

예B1에서 얻어진 다공질 금속박을, 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 다양한 각도에서 관찰했다. 우선, 다공질 금속박의 박리층과 접하고 있지 않았던 면(이하, 성장면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도) 및 경사 상방향(경사각 45도)에서 관찰한 바, 각각 도 12 및 13에 나타난 화상이 얻어졌다. 또한, 다공질 금속박을 뒤집어서, 다공질 금속박의 박리층과 접하고 있었던 면(이하, 박리면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도) 및 경사 상방향(경사각 45도)에서 관찰한 바, 각각 도 14 및 15에 나타난 화상이 얻어졌다. 이들의 도면으로부터 명확한 바와 같이, 성장면에는 금속 입자의 구상부에 기인하는 염주 형상의 요철이 관찰되는 것에 반해, 박리면에서는 금속 입자의 저부에 기인하는 평면 및 크랙에 따라 형성된 중심선이 관찰되었다.

[0068]

또한, 다공질 금속박의 금속 섬유의 단면을, 집속 이온 빔 가공 장치(FIB)를 사용하여 가공 후, 주사 이온 현미경(SIM)을 사용하여 관찰한 바, 도 16에 나타난 화상이 얻어졌다. 이 도면에 나타난 바와 같이, 금속 섬유의 단면 조직은 크랙을 기점으로 하여 방사상으로 석출하고 있으며, 금속 섬유의 단면 형상은 구상부와 평면상 저면을 포함하는 반월상인 것이 관찰되었다. 이들의 도면에 나타난 스케일로부터 금속 섬유의 선경(굵기)을 산출한 바, $30\mu\text{m}$ 였다. 금속 섬유 단면에 있어서의 최대 단면 높이 H의 선경 D에 대한 비율을 산출한 바, 약 0.50이었다. 또한, 단위 면적당의 공의 개수는 약 300개/ mm^2 이었다. 또한, 관찰된 최대의 공의 면적은 약 $4700\mu\text{m}^2$ 이며, 공의 전 개수에 차지하는, 최대의 공의 면적의 1/2 이하의 면적(즉 약 $2350\mu\text{m}^2$ 이하)을 갖는 공의 개수의 비율은 약 90%였다.

[0069]

예B3 : 개공률 측정

[0070]

예B1에서 얻어진 다공질 금속박의 개공률을 중량법에 의해 이하와 같이 측정했다. 우선, 다공질 금속박의 막 두께를 디지털 측정기(디지털마이크로 MH-15M, 니콘사제)로 측정한 바, $14.7\mu\text{m}$ 였다. 이때, 측정 스탠드로서는 MS-5C(니콘사제)를 사용하고, 측정자로서는 디지털마이크로 MH-15M의 표준 장비 측정자를 사용했다. 또한, $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 평방의 단위 중량을 측정한 바, 0.94g이었다. 한편, 막 두께 $14.7\mu\text{m}$, $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 평방의 무공질 구리박의 이론 중량을, 구리의 밀도를 $8.92\text{g}/\text{cm}^3$ 로 하여 계산에 의해 구한 바, 1.31g이었다. 이들의 값을 사용하여, 다공질 금속박의 개공률을 이하와 같이 하여 계산한 바, 28%로 산출되었다.

[0071]

(개공률) = $100 - [(\text{샘플의 단위 중량}) / (\text{무공질 구리박의 이론 중량})] \times 100$

[0072]

= $100 - [(0.94) / (1.31)] \times 100$

[0073]

= 28%

[0074]

예B4 : 인장 강도 측정

[0075]

예B1에서 얻어진 다공질 금속박의 인장 강도를 JIS C6511-1992에 준거한 방법에 따라 이하와 같이 측정했다. 우선, 다공질 금속박으로 $10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 의 시험편을 절취했다. 도 17에 나타난 바와 같이, 이 시험편(30)의 양단을 인장 강도 측정기(오토그래프, 시마즈 세이사쿠쇼제)의 상하 2개의 고정 지그(31, 31)에 50mm의 간격을 두도록 끼워서 고정한 후, 50mm/분의 인장 속도로 인장함에 의해, 인장 강도를 측정했다. 이때, 인장 강도 측정기에 있어서 1kN의 로드셀을 사용했다. 그 결과, 인장 강도는 15N/10mm 폭이었다. 또한, 그때의 시험편의 신율은 0.8%였다. 이 결과로부터, 본 발명에 따른 다공질 금속박은 실용성에 견딜 수 있는 강도를 갖고 있다고 생각된다.

[0076]

예C1 : 다공질 금속박(다공부)의 제작

[0077]

도전성 기재로서 SUS304로 이루어지는 스테인리스강판을 준비했다. 이 스테인리스강판에 박리층으로서 두께 2

μm 의 크롬 도금을 이하의 순서로 행했다. 우선, 물을 첨가하여 120ml/L로 조정된 프린트 배선판용 산성 클리너(무라타사제, PAC-200)에 스테인리스강판을 40℃에서 2분간 침지했다. 이와 같이 하여 세정된 스테인리스강판을 50ml/L의 황산에 실온에서 1분간 침지함에 의해, 산 활성화했다. 산 활성화한 스테인리스강판을, 시판의 경질 크롬 도금욕(HEEF-25, 아토테크사제)에 침지시켜, 캐소드 전류 밀도 : 20A/dm², 전해 시간 : 400초간, 욕온 : 45℃, 쿨롬량 : 8000C/dm², 전극 면적 : 1.2dm², 극간 거리 : 90mm의 조건으로 크롬 도금을 행했다. 크롬 도금이 형성된 스테인리스강판을 수세 및 건조했다. 얻어진 크롬 도금의 두께를 XRF(형광 X선 분석)에 의해 측정 한 바 약 2 μm 이며, 크롬 도금의 표면에는, 도금 응력에 의해 발생했다고 보이는 무수한 크랙이 확인되었다.

[0078] 이 크랙이 발생한 크롬 도금 상에 은 도금을 행했다. 이 은 도금은, 시안화칼륨 25g/L, 시안화은칼륨(Ag으로서 50g/L) 및 인산염 등이 용해된 시판의 은 도금욕(셀레나브라이트C, 니혼고준도가가쿠사제)에, 크롬 도금이 실시된 스테인리스강판을 침지시켜, 음극 전류 밀도 : 1.0A/dm², 전해 시간 : 469초간, 욕온 : 40℃의 조건으로 행했다. 이때, 크롬 도금의 최표면보다도 크랙 부분 쪽에서 전류가 흐르기 쉬우므로, 은의 입자가 크랙을 기점으로 하여 성장했다. 그 결과, 크롬 도금 상에 은섬유로 구성되는 2차원 망목 구조가 다공질 금속박으로서 형성되었다. 마지막으로, 다공질 금속박을 크롬 도금으로부터 물리적으로 박리하여, 분리된 다공질 금속박(다공부)을 얻었다.

[0079] 예C2 : 다공질 금속박(다공부)의 관찰

[0080] 예C1에서 얻어진 다공질 금속박을, 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 다양한 각도에서 관찰했다. 우선, 다공질 금속박의 박리층과 접하고 있지 않았던 면(이하, 성장면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 바, 도 18에 나타난 화상이 얻어졌다. 또한, 다공질 금속박을 뒤집어서, 다공질 금속박의 박리층과 접하고 있었던 면(이하, 박리면이라고 한다)을 바로 위(경사각 0도)에서 관찰한 바, 도 19에 나타난 화상이 얻어졌다. 이들의 도면으로부터 명확한 바와 같이, 성장면에는 금속 입자의 구상부에 기인하는 염주 형상의 요철이 관찰되는 것에 반해, 박리면에서는 금속 입자의 저부에 기인하는 평면 및 크랙에 따라 형성된 중심선이 관찰되었다. 이들의 도면에 나타난 스케일로부터 금속 섬유의 선경(굵기)을 산출한 바, 11 μm 였다. 금속 섬유 단면에 있어서의 최대 단면 높이 H의 선경 D에 대한 비율을 산출한 바, 약 0.50이었다. 또한, 단위 면적당의 공의 개수는 약 2000개/mm²이었다. 또한, 관찰된 최대의 공의 면적은 약 462 μm^2 이며, 공의 전 개수에 차지하는, 최대의 공의 면적의 1/2 이하의 면적(즉 약 231 μm^2 이하)을 갖는 공의 개수의 비율은 약 97%였다.

[0081] 예C3 : 개공률 측정

[0082] 예C1에서 얻어진 다공질 금속박의 개공률을 중량법에 의해 이하와 같이 측정했다. 우선, 다공질 금속박의 막 두께를 디지털 측정기(디지털마이크로 MH-15M, 니콘사제)로 측정한 바, 6.4 μm 였다. 이때, 측정 스탠드로서는 MS-5C(니콘사제)를 사용하고, 측정자로서는 디지털마이크로 MH-15M의 표준 장비 측정자를 사용했다. 또한, 100mm×100mm 평방의 단위 중량을 측정한 바, 0.450g이었다. 한편, 막 두께 6.4 μm , 100mm×100mm 평방의 무공질 은박의 이론 중량을, 은의 밀도를 10.49g/cm³로 하여 계산에 의해 구한 바, 0.672g이었다. 이들의 값을 사용하여, 다공질 금속박의 개공률을 이하와 같이 하여 계산한 바, 33%로 산출되었다.

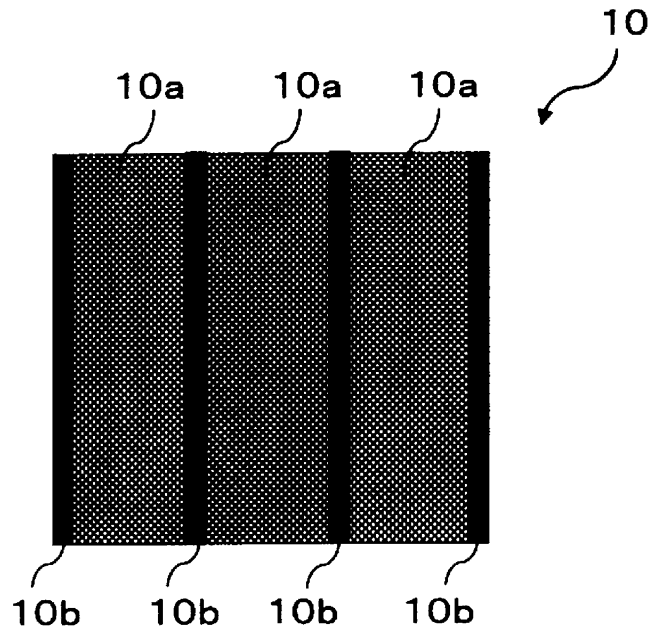
[0083] (개공률) = 100-[(샘플의 단위 중량) / (무공질 은박의 이론 중량)] × 100

[0084] = 100-[(0.450) / (0.672)] × 100

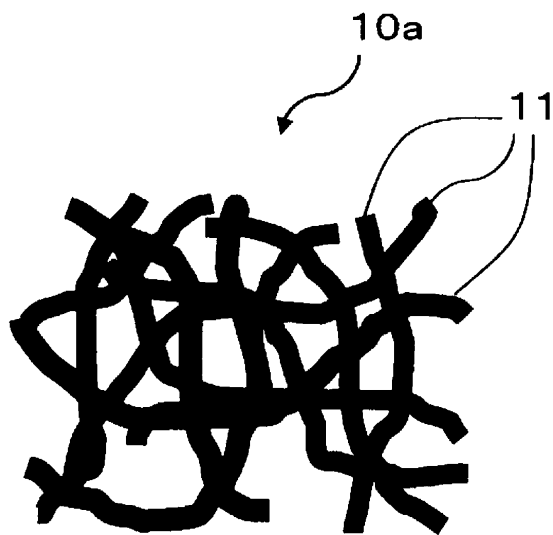
[0085] = 33%

도면

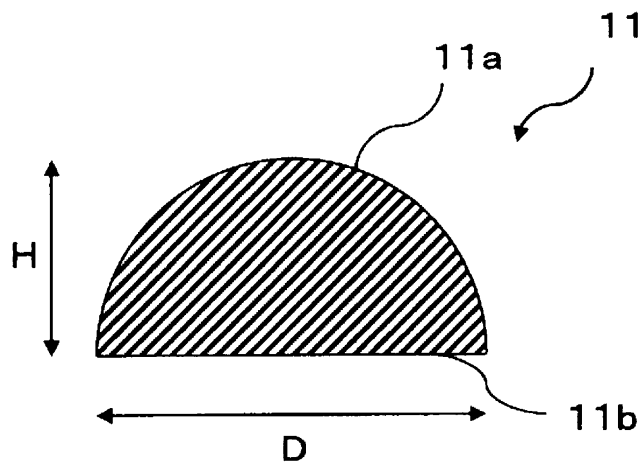
도면1



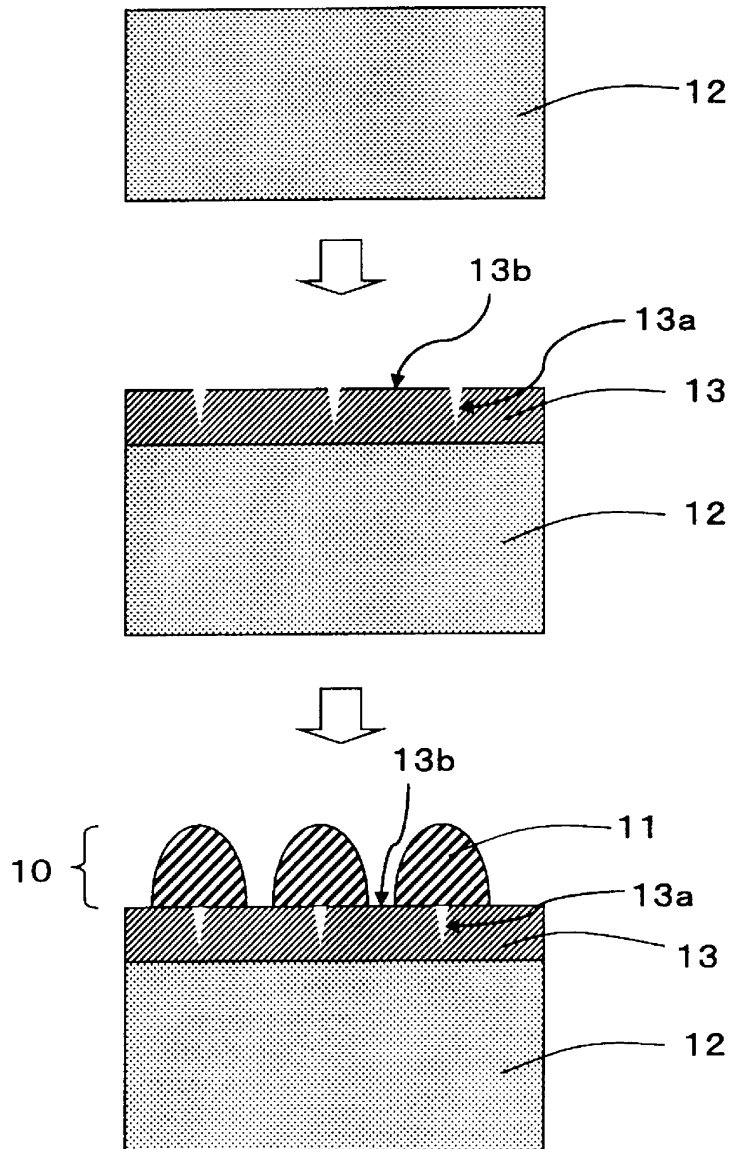
도면2



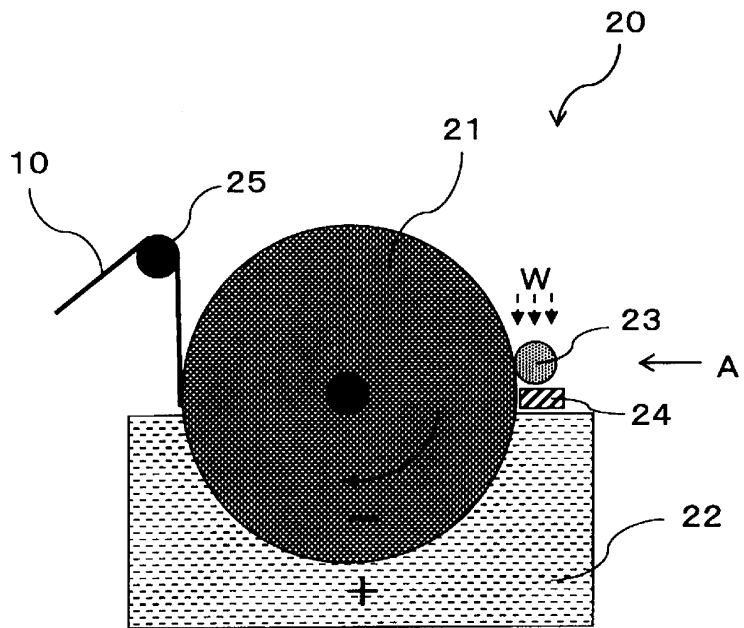
도면3



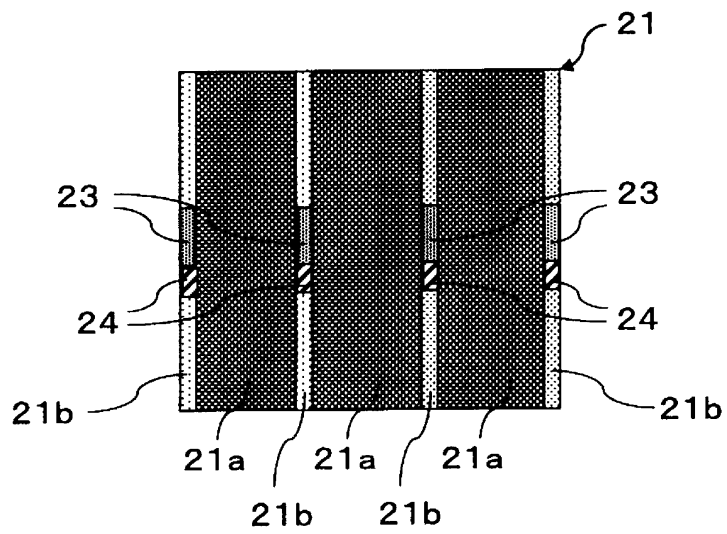
도면4



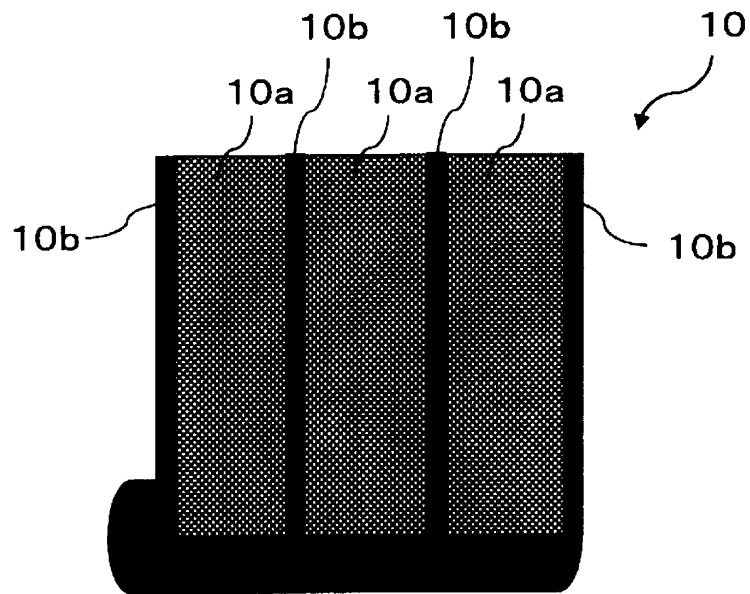
도면5



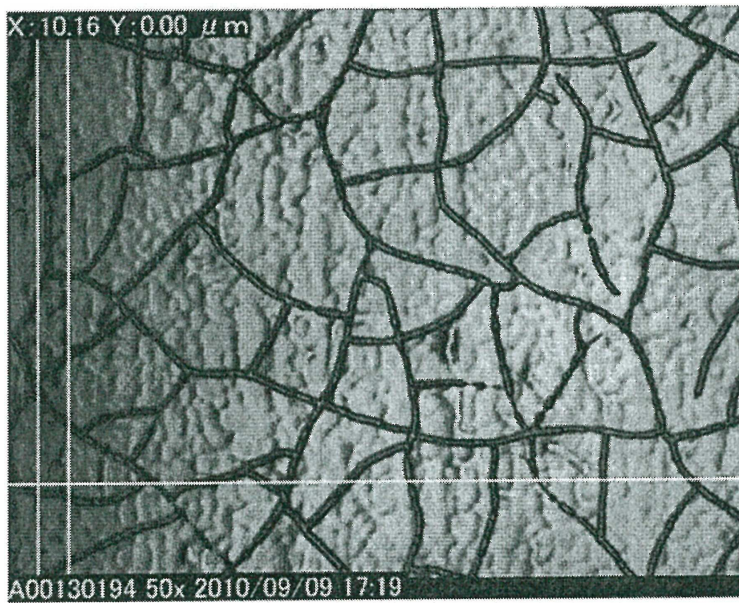
도면6



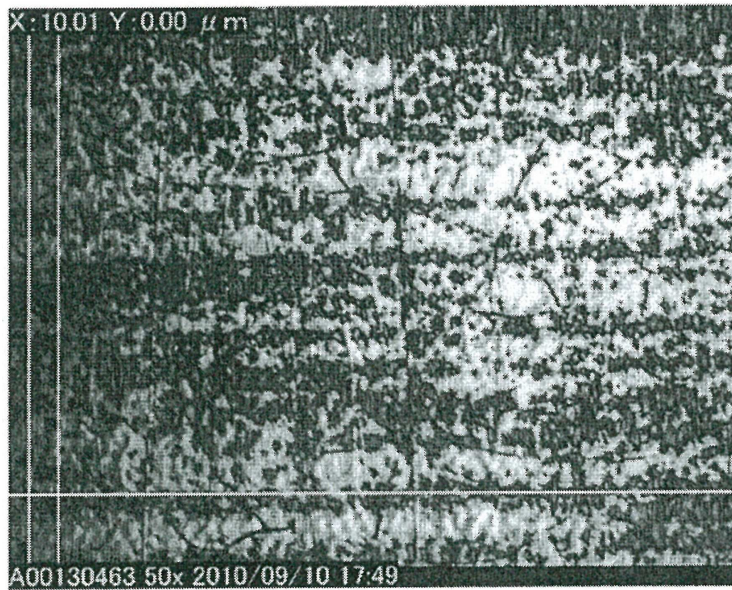
도면7



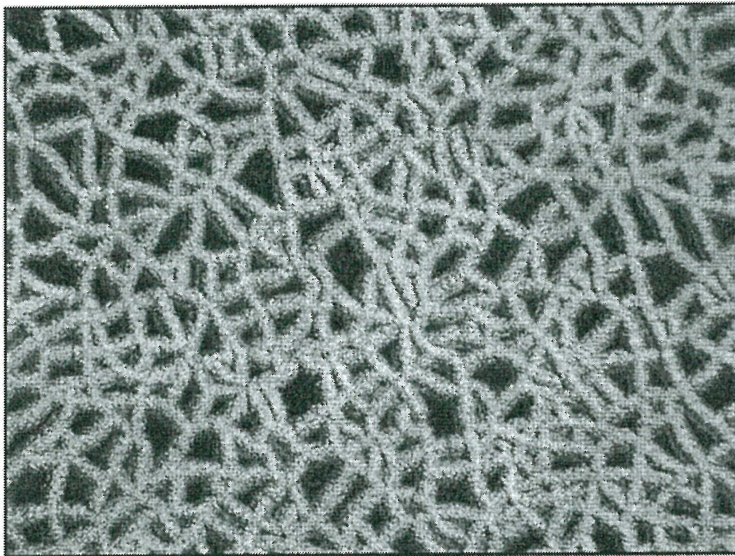
도면8



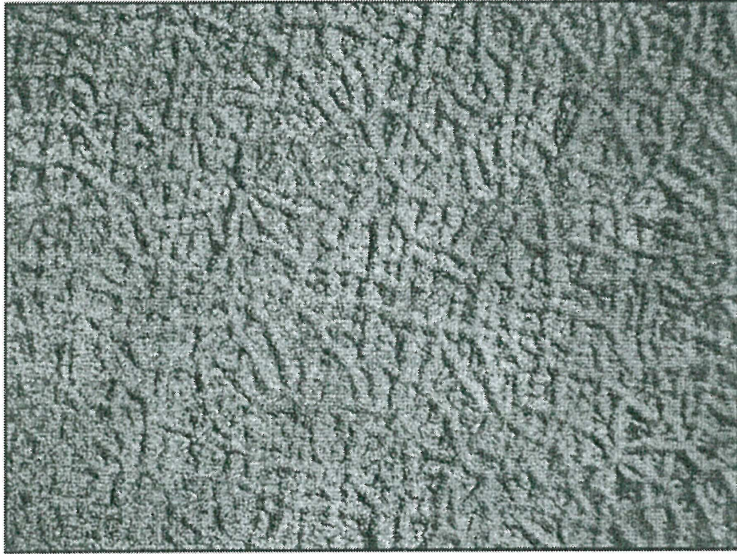
도면9



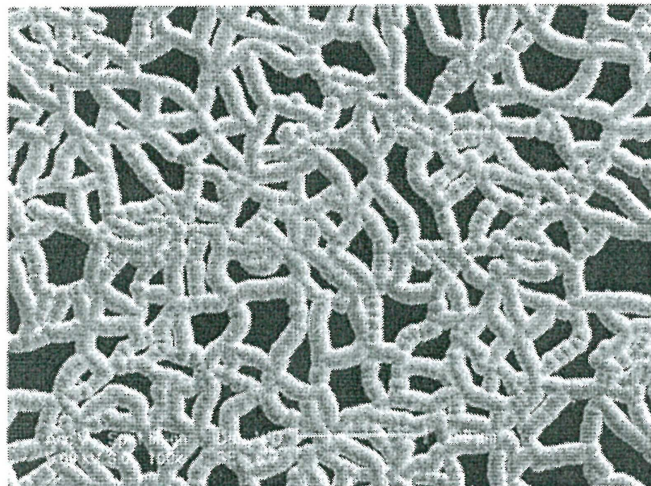
도면10



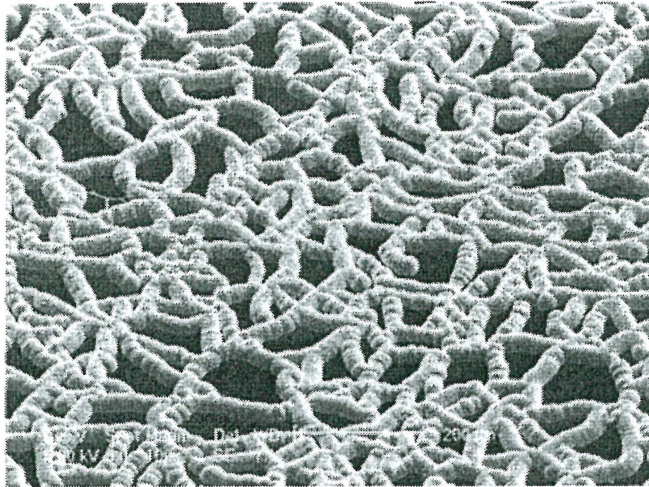
도면11



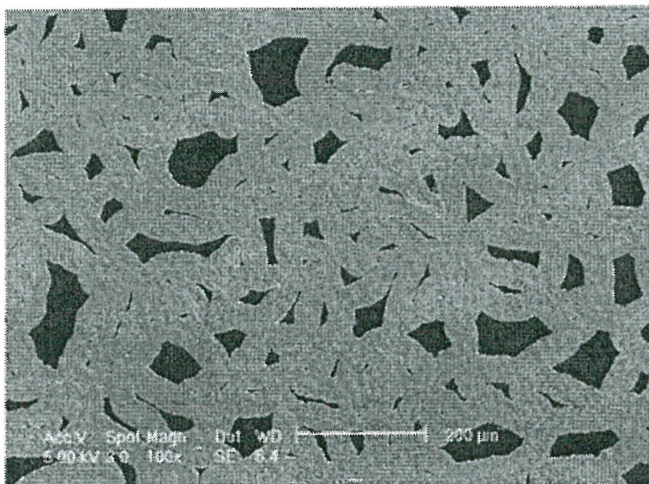
도면12



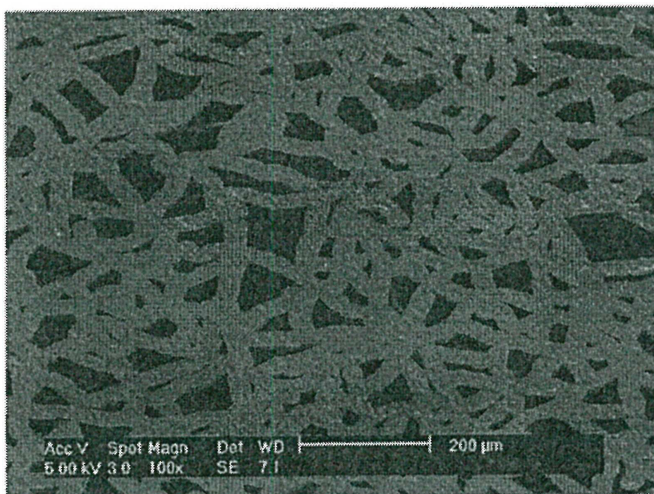
도면13



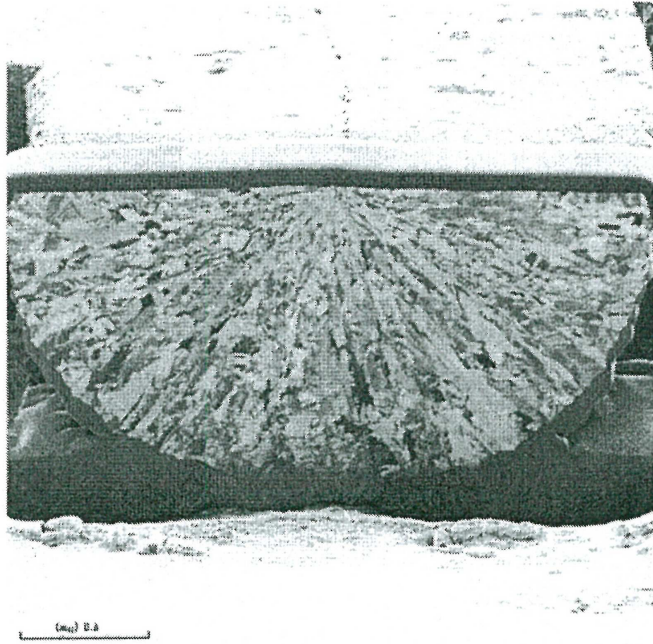
도면14



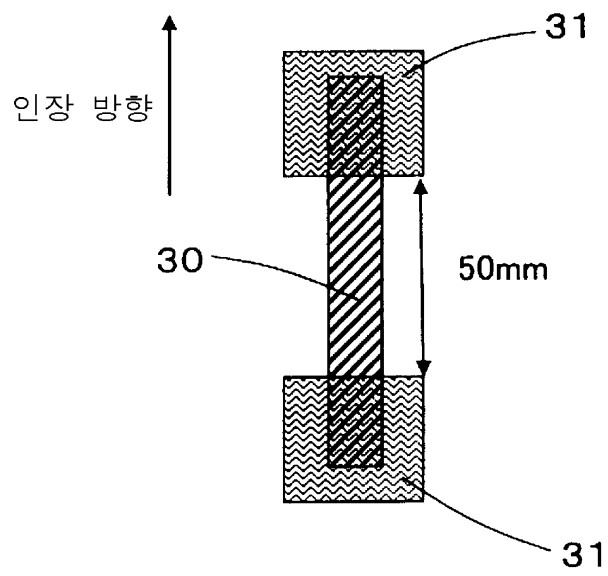
도면15



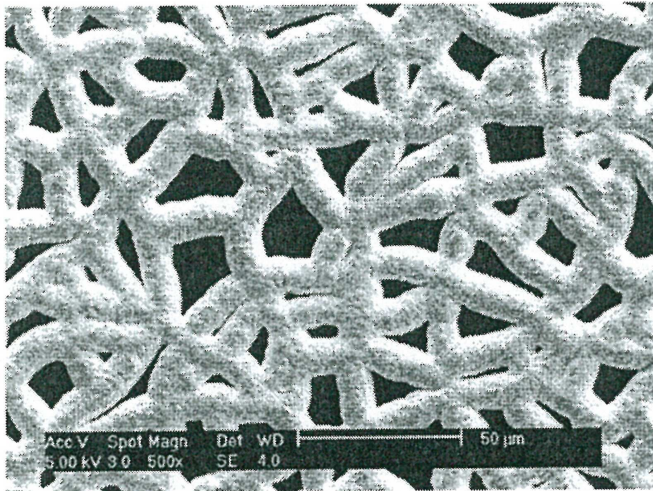
도면16



도면17



도면18



도면19

