

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/045798 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072554

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 23 日(23.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-203815 2012 年 9 月 18 日(18.09.2012) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 後藤 健吾(GOTO, Kengo); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 細江 晃久(HOSOE, Akihisa); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西村 淳一(NISHIMURA, Junichi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 奥野 一樹(OKUNO, Kazuki); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 木村 弘太郎(KIMURA, Koutarou); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 境田 英彰(SAKAIDA, Hideaki); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3

号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM FILM

(54) 発明の名称: アルミニウム膜の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing an aluminum film, which is capable of continuously mass-producing aluminum films having excellent surface smoothness and a mirror surface. A method for producing an aluminum film, wherein aluminum is electrodeposited on a base surface in an electrolyte solution. The electrolyte solution contains, as components, (A) an aluminum halide, (B) one or more compounds that are selected from the group consisting of alkyl pyridinium halides, alkyl imidazolium halides and urea compounds, and (C) 1,10-phenanthroline-hydrate. The mixing ratio (molar ratio) of the component (A) to the component (B) is within the range from 1:1 to 3:1. The concentration of the 1,10-phenanthroline-hydrate in the electrolyte solution is controlled to be within the range from 0.05 g/L to 7.5 g/L (inclusive).

(57) 要約: 表面平滑性に優れ鏡面を有するアルミニウム膜を連続的に大量に製造することが可能なアルミニウム膜の製造方法を提供する。電解液中で基材表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法であって、前記電解液は、(A) アルミニウムハロゲン化合物と、(B) アルキルピリジニウムハロゲン化合物、アルキルイミダゾリウムハロゲン化合物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか 1 種以上の化合物と、(C) 1, 10-フェナントロリン-水合物と、を成分として含み、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の混合比はモル比で 1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲にあり、前記電解液における前記 1, 10-フェナントロリン-水合物の濃度を 0.05 g/L 以上、7.5 g/L 以下の範囲になるように制御するアルミニウム膜の製造方法。

WO 2014/045798 A1

明 細 書

発明の名称： アルミニウム膜の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、表面平滑性に優れ鏡面を有するアルミニウム膜を製造することが可能なアルミニウム膜の製造方法に関する。
- [0002] アルミニウムは導電性、耐腐食性、軽量、無毒性など多くの優れた特徴を有しており、金属製品等へのめっきに広く利用されている。しかしながらアルミニウムは酸素に対する親和力が大きく、酸化還元電位が水素より低いいため、水溶液系のめっき浴では電気めっきを行うことが困難である。
- [0003] このため、アルミニウムを電気めっきする方法としては溶融塩浴を用いる方法が行われている。しかし、従来の溶融塩によるめっき浴は高温にする必要があるため、樹脂製品に対してアルミニウムを電気めっきしようとするとき樹脂が溶けてしまい、電気めっきをすることができないという問題があった。
- [0004] この問題に対して特開 2012-144763 号公報（特許文献 1）では、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（EMIC）や、1-ブチルピリジニウムクロリド（BPC）などの有機塩化物塩と塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）とを混合して室温で液体のアルミニウムめっき浴を形成し、このめっき浴を用いて樹脂成形体の表面にアルミニウムを電気めっきすればよいことが記載されている。
- [0005] 特に、特許文献 1 に記載の EMIC- $AlCl_3$ 系のめっき液は液の特性が良好であり、アルミニウムめっき液として非常に有用である。また、特許文献 1 には前記アルミニウムめっき液に 1, 10-フェナントロリンを濃度が 0.25 g/L ~ 7.0 g/L となるように添加することで、平滑なアルミニウム膜が形成されることが記載されている。
- [0006] 三次元網目構造を有する金属多孔体として、上記特許文献 1 に記載の方法により製造したアルミニウム多孔体は、例えば、リチウムイオン電池の正極の容量を向上させるものとして非常に有望である。アルミニウムは導電性、

耐腐食性、軽量などの優れた特徴があるため、現在では、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム等の活物質を塗布したものがリチウムイオン電池の正極として使用されている。この正極をアルミニウムからなる多孔体により形成することで、表面積を大きくし、アルミニウムの内部にも活物質を充填することが可能となる。これにより、電極を厚くしても活物質の利用率が減少することがなくなり、単位面積当たりの活物質の利用率が向上し、正極の容量を向上させることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-144763号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のように三次元網目構造を有するアルミニウム多孔体は非常に有用であり、本発明者等は当該アルミニウム多孔体を連続的に大量に製造することを検討した。その結果、特許文献1に記載の方法により非常に良好なアルミニウム多孔体を得られるものの、連続生産を続けているとアルミニウム膜の平滑性が低下することがあり、めっき液を新しいものに交換する必要がある場合がみられた。

[0009] そこで、本発明は、表面平滑性に優れ鏡面を有するアルミニウム膜を連続的に大量に製造することが可能なアルミニウム膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決すべく本発明者等が鋭意探求を重ねた結果、導電化処理した樹脂成形体の表面にアルミニウムめっき膜を連続的に形成し続けた場合に、めっき液中の、平滑性に有効な1, 10-フェナントロリンが減少している可能性が考えられた。この1, 10-フェナントロリンには、無水物と一水和物の2種類が存在するが、特許文献1では特にどちらのものが良いかは

記載されていない。しかしながら、めっき液中に含まれる塩化アルミニウム (AlCl_3) は水と反応して塩化水素を発生させるため、一水和物ではなく無水物の 1, 10-フェナントロリンを使用することが技術常識であった。塩化水素が発生すると、周辺設備の腐食や、塩化水素吸引による人体の安全性に問題があるからである。

[0011] ところが、本発明者等が詳細に検討をしたところ、めっき膜の平滑性には 1, 10-フェナントロリン一水和物が有効であることが見出された。

なお、無水物の 1, 10-フェナントロリンは大気中の水分によっても一部が水和されてしまうため、無水物のみからなる 1, 10-フェナントロリンを得ることが困難である。このため、無水物の 1, 10-フェナントロリンを添加した場合においても、めっき液中には 1, 10-フェナントロリン一水和物も混入する。従来の方法で連続的にアルミニウム膜を製造し続けた場合に膜表面の平滑性が低下したのは、無水物の 1, 10-フェナントロリンに含まれていた一水和物が連続操業によって消費され、めっき液中の 1, 10-フェナントロリン一水和物の濃度が低下したことが原因であると考えられる。また、得られるアルミニウム膜の平滑性が低下した状態のめっき液を用いて更に連続的にアルミニウム膜を製造した場合、めっき液中の 1, 10-フェナントロリン濃度が変化しないことから、1, 10-フェナントロリン無水物については通電によって消費されず、めっき液中に蓄積すると考えられる。

[0012] 本発明は上記課題を解決すべく以下の構成を採用する。

(1) 電解液中で基材表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法であって、

前記電解液は、

(A) アルミニウムハロゲン化物と、

(B) アルキルピリジニウムハロゲン化物、アルキルイミダゾリウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか 1 種以上の化合物と、

(C) 1, 10-フェナントロリン一水和物と、

を成分として含み、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、

前記電解液における前記１，１０－フェナントロリン－水和物の濃度を０．０５ｇ／Ｌ以上、７．５ｇ／Ｌ以下の範囲になるように制御するアルミニウム膜の製造方法。

上記（１）に記載のアルミニウム膜の製造方法によれば、表面平滑性に優れた鏡面を有するアルミニウム膜を連続的に大量に製造することが可能となる。

（２）前記電解液におけるアルミニウムの析出による過電圧を測定して、前記過電圧の測定値が設定範囲内になるように前記電解液への１，１０－フェナントロリン－水和物の添加量を調整して前記電解液における前記１，１０－フェナントロリン－水和物の濃度を制御する上記（１）に記載のアルミニウム膜の製造方法。

上記（２）に記載の発明によれば、電解液中の１，１０－フェナントロリン－水和物の濃度を知ることができるため、電解液中の１，１０－フェナントロリン－水和物の濃度を容易に制御することが可能となる。

（３）前記（Ａ）成分が塩化アルミニウムであり、かつ前記（Ｂ）成分が１－エチルー３－メチルイミダゾリウムクロリドである上記（１）又は（２）に記載のアルミニウム膜の製造方法。

上記（３）に記載の発明によれば、より表面平滑性に優れたアルミニウム膜を連続的に大量に得ることができる。

（４）前記基材が、導電化処理された三次元網目構造を有する樹脂成形体である上記（１）～（３）のいずれか一項に記載のアルミニウム膜の製造方法。

上記（４）に記載の発明によれば、三次元網目構造を有する樹脂成形体の表面に平滑性に優れたアルミニウム膜を連続的に形成することができる。これにより得られる三次元網目構造を有する樹脂構造体から、リチウムイオン

電池の正極等にご利用可能なアルミニウム多孔体を得ることができる。

発明の効果

[0013] 本発明により、表面平滑性に優れ鏡面を有するアルミニウム膜を連続的に大量に製造することが可能なアルミニウム膜の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係るアルミニウム膜の製造方法は、電解液中で基材表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法であって、前記電解液は、（A）アルミニウムハロゲン化物と、（B）アルキルピリジニウムハロゲン化物、アルキルイミダゾリウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上の化合物と、（C）１，１０－フェナントロリン－水和物と、を成分として含み、前記（A）成分と前記（B）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、前記電解液における前記１，１０－フェナントロリン－水和物の濃度を０．０５ｇ／Ｌ以上、７．５ｇ／Ｌ以下の範囲になるように制御するものである。

[0015] 上記のように本発明に用いる前記電解液は、少なくとも、前記（A）成分と、前記（B）成分と、前記（C）成分とを混合することによって得られるものである。以下、各成分について具体的に説明する。

[0016] 前記（A）成分であるアルミニウムハロゲン化物は、前記（B）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものであれば良好に用いることができる。例えば、塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）、臭化アルミニウム（ AlBr_3 ）、ヨウ化アルミニウム（ AlI_3 ）等が挙げられるが、これらの中でも塩化アルミニウムが最も好ましい。

[0017] 前記（B）成分のアルキルピリジニウムハロゲン化物は、前記（A）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものを良好に用いることができる。例えば、１－ブチルピリジニウムクロリド（BPC）、１－エチルピリジニウムクロリド（EPC）、１－ブチル－３－メチルピリジニウムクロリド（BMPC）等が挙げられるが、これらの中でも１－ブチルピ

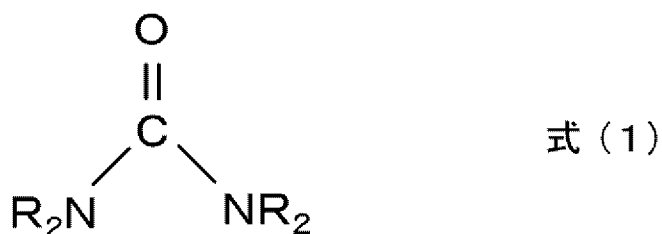
リジニウムクロリドが最も好ましい。

[0018] 前記（Ｂ）成分のアルキルイミダゾリウムハロゲン化物も、前記（Ａ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で熔融塩を形成するものを良好に用いることができる。例えば、１，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，２，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムヨーシド等が挙げられる。より具体的には、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＢＭＩＣ）、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムクロリド（ＭＰＩＣ）等が挙げられるが、これらの中でも１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）を最も好ましく用いることができる。

[0019] 前記（Ｂ）成分の尿素化合物は、尿素及びその誘導体を意味するものであり、前記（Ａ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で熔融塩を形成するものを良好に用いることができる。

例えば、下記式（１）で表される化合物を好ましく用いることができる。

[化1]



但し、式（１）においてＲは、水素原子、炭素原子数が１個～６個のアルキル基、又はフェニル基であり、互いに同一であっても、異なってもよい。

前記尿素化合物は上記の中でも、尿素、ジメチル尿素を特に好ましく用いることができる。

[0020] 前記電解液は、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との混合比が、モル比で 1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲にあるようにすることで、前記基材表面にアルミニウム膜を電着させるのに適した電解液が得られる。

前記（Ｂ）成分を 1 とした場合の前記（Ａ）成分のモル比が 1 未満の場合にはアルミニウムの電析反応が生じない。また、前記（Ｂ）成分を 1 とした場合の前記（Ａ）成分のモル比が 3 を超える場合には、電解液中に塩化アルミニウムが析出し、アルミニウム膜に取り込まれ、膜の品質が低下する。

[0021] 前記（Ｃ）成分である 1, 10-フェナントロリン-水和物が前記電解液中に含まれていることにより、前記基材の表面に形成されるアルミニウム膜の表面を平滑にして鏡面状にすることができる。

なお、本発明においてアルミニウム膜の表面が鏡面状であるとは、レーザー顕微鏡により測定されるアルミニウム膜表面の算術平均粗さ R_a が 0.10 μm 以下であることをいう。

[0022] 前記電解液中の 1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度を 0.05 g/L 以上にするこで平滑性に優れた鏡面状のアルミニウム膜が得られるが、平滑性が増すほどアルミニウム膜中に残留する応力が大きくなって、アルミニウム膜と基材との密着性が低下する、もしくはアルミニウム膜にクラックが生じてしまうことがある。このため、電解液中の 1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度は 0.05 g/L 以上、7.5 g/L 以下にすればよい。

[0023] 電解液中の 1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度が前記範囲内にあることにより平滑性に優れたアルミニウム膜が得られるが、基材の種類に応じて最適な濃度範囲を選択することが好ましい。例えば、基材が銅（Cu）板である場合には、前記濃度範囲を 0.1 g/L 以上、2.0 g/L 以下の範囲にすることが好ましい。また、基材が三次元網目構造を有する樹脂成形体の場合には、前記濃度範囲が 0.1 g/L 以上、2.0 g/L 以下の範囲にすることで外観および機械特性が良好なアルミニウム膜が得られるが、0.3 g/L 以上、1.0 g/L 以下の範囲にすることがより好ましい。

[0024] 1, 10-フェナントロリナー水和物は基材表面にアルミニウムが電着する際に取り込まれるため、操業を続けると電解液中の1, 10-フェナントロリナー水和物の濃度が低下してしまう。このため1, 10-フェナントロリナー水和物を適宜電解液に添加して濃度が前記範囲内になるように制御する必要がある。

[0025] 1, 10-フェナントロリナー水和物の濃度を制御する方法としては、前記電解液におけるアルミニウムが析出する際の過電圧を測定して、前記過電圧の測定値が設定範囲内になるように前記電解液への1, 10-フェナントロリナー水和物の添加量を調整して前記電解液における前記1, 10-フェナントロリナー水和物の濃度を制御する方法を採用することが好ましい。電解液中の1, 10-フェナントロリナー水和物の濃度と、アルミニウムの析出反応の過電圧との間には相関があるため、間接的であるが、前記過電圧の測定値が所定の範囲内なるように電解液への1, 10-フェナントロリナー水和物の添加量を調整することで、電解液中の1, 10-フェナントロリナー水和物の濃度を制御することができる。

[0026] 前記過電圧は電解液の組成に応じて適宜設定範囲を設ければよく、例えば、電解液が塩化アルミニウムと、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドと、1, 10-フェナントロリナー水和物とからなる場合には、過電圧が105 mV以上、170 mV以下となるようにすればよい。また、電解液が塩化アルミニウムと、ジメチル尿素と、1, 10-フェナントロリナー水和物とからなる場合には、過電圧が120 mV以上、180 mV以下となるようにすればよい。

[0027] 前記過電圧の測定は連続的に行っても良いし、インターバルを設けて定期的に行っても良い。また、前記過電圧を測定する際には、前記電解液を系から取り出して測定しても良いし、アルミニウム膜の製造を行っているめっき槽中の電解液に電極を設けて測定しても良い。

なお、過電圧とは、アルミニウムの理論析出電位と、実際にアルミニウムの析出が開始する電位との差の絶対値のことをいう。この過電圧を測定する

には、まず、前記電解液中に陽極と陰極とを設け、両極間に電圧を印加してアルミニウムが析出し始める電位、即ち、電流が流れ始める電位を測定する。そして、この時の電位と、アルミニウムを基準とした理論電位（平衡電極電位）との電位差を過電圧として求めればよい。なお、前記陽極にはアルミニウムを使用し、前記陰極には例えば、白金、グラッシーカーボン等を使用すればよい。

[0028] 1, 10-フェナントロリンには一水和物と無水物とがあり、本発明においては電解液中における1, 10-フェナントロリン一水和物の濃度が0.05 g/L以上、7.5 g/L以下の範囲内になるように制御をするが、1, 10-フェナントロリン一水和物の濃度範囲内にある限り、電解液中に1, 10-フェナントロリン無水物を含んでいても構わない。この場合、1, 10-フェナントロリン一水和物と1, 10-フェナントロリン無水物との総量に対して、1, 10-フェナントロリン一水和物の比率が1質量%以上、100質量%以下となるようにすればよく、10質量%以上、60質量%以下がより好ましく、20質量%以上、30質量%以下が更に好ましい。

[0029] 前記電解液は前記（A）成分、（B）成分、（C）成分の他にも添加剤等を含んでいても構わない。例えば、前記電解液が、有機溶剤、含窒素複素環化合物、及び硫黄含有複素環化合物からなる群より選ばれるいずれか1種以上を光沢剤として含有していると、アルミニウム膜の表面光沢性を高めることができ好ましい。この場合、電解液中における前記光沢剤の濃度は0.01 g/L以上、10.0 g/Lの範囲内にすることが好ましく、0.5 g/L以上、7.5 g/L以下がより好ましく、2.5 g/L以上、5.0 g/L以下が更に好ましい。

[0030] 前記有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、テトラリン等を好ましく用いることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、炭素原子数が3個～14個の範囲内の化合物が好ましく、例えば、ベンゾトリアゾール、ピリジン、ピラジン、ビピリジン等を好ましく用いることができる。

前記硫黄含有複素環化合物としては、例えば、チオ尿素、エチレンチオ尿素、フェノチアジン等を好ましく用いることができる。

[0031] 本発明のアルミニウム膜の製造方法においては前記電解液の温度が 15°C 以上 110°C 以下となるように調整しながら基材表面にアルミニウムを電着させることが好ましい。電解液の温度を 15°C 以上にすることにより、電解液の粘度を十分に低くすることができ、アルミニウムの電着効率を向上させることができる。また、電解液の温度を 110°C 以下にすることで、アルミニウムハロゲン化物の揮発を抑制することができる。前記電解液の温度は 30°C 以上 60°C 以下であることがより好ましく、 40°C 以上 50°C 以下であることが更に好ましい。

[0032] 本発明のアルミニウム膜の製造方法において前記電解液中の基材表面にアルミニウムを電着させるには、前記電解液中にアルミニウム電極（陽極）を設けて前記電解液中の基材が陰極となるように電氣的に接続し、通電すればよい。

このとき、電流密度が 2.0 A/dm^2 以上、 10.0 A/dm^2 以下となるようにして基材表面にアルミニウムを電着させることが好ましい。電流密度が前記範囲内にあることにより、より平滑性に優れたアルミニウム膜を得ることができる。前記電流密度は、 2.0 A/dm^2 以上、 6.0 A/dm^2 以下であることがより好ましく、 2.5 A/dm^2 以上、 4.0 A/dm^2 以下であることが更に好ましい。

[0033] なお、基材表面にアルミニウムを電着させる際において、前記電解液は攪拌しても良いし、攪拌しなくても構わない。

[0034] 前記基材は表面にアルミニウム膜を形成する用途があるものであれば特に限定されるものではない。基材としては、例えば、銅板、鋼帯、銅線、鋼線、導電化処理を施した樹脂等を利用することができる。前記導電化処理を施した樹脂としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等に導電化処理を施したものを利用することができる。

[0035] また、前記基材としての樹脂の形状はどのようなものでも構わないが、三

次元網目状構造を有する樹脂成形体を用いることにより、最終的に、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極などの用途に優れた特性を発揮する三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体を作製することができ、好ましい。また、不織布形状を有する樹脂を用いることによっても最終的に多孔質構造を有するアルミニウム多孔体を作製することができ、このようにして作製された不織布形状を有するアルミニウム多孔体も、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極などの用途に好ましく用いることができる。

[0036] 前記三次元網目状構造を有する樹脂成形体としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂等を用いて作製された発泡樹脂成形体を利用することができる。なお、発泡樹脂成形体と表記したが、連続した気孔（連通気孔）を有するものであれば任意の形状の樹脂成形体を選択できる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等の繊維状の樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも発泡樹脂成形体に代えて使用可能である。

なお、以下では三次元網目状構造の多孔体を単に「多孔体」とも記載する。

[0037] 前記多孔体の気孔率は80%～98%、気孔径は50 μm～500 μmとするのが好ましい。発泡ウレタン及び発泡メラミン樹脂は気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため発泡樹脂成形体として好ましく使用できる。発泡ウレタンは気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、発泡メラミン樹脂は気孔径の小さなものが得られる点で好ましい。なお、発泡ウレタンや発泡メラミン樹脂等の発泡樹脂成形体には発泡過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多いため、洗浄処理を行っておくことが好ましい。

[0038] 前記多孔体の気孔率は、次式で定義される。

気孔率 = $(1 - (\text{多孔質材の重量} [\text{g}] / (\text{多孔質材の体積} [\text{cm}^3] \times \text{素材密度}))) \times 100 [\%]$

また、気孔径は、樹脂成形体表面を顕微鏡写真等で拡大し、1インチ（25.4 mm）あたりの気孔数をセル数として計数して、平均孔径 = 25.4

m m／セル数として平均的な値を求める。

[0039] 本発明において前記三次元網目状構造を有する樹脂成形体は導電化処理を施したものをを用いる。樹脂表面の導電化処理は既知の方法を含めて選択可能である。無電解めっきや気相法によるニッケル等の金属層の形成や、導電性塗料による金属やカーボン層の形成による方法が利用可能である。

無電解めっきや気相法により樹脂表面に金属層を形成することにより、樹脂表面の導電率を高くすることができる。一方、導電率の観点からは多少劣るが、カーボン塗布による樹脂表面の導電化は、アルミニウム膜形成後のアルミニウム構造体にアルミニウム以外の金属を混入することなくできることから、金属として実質的にアルミニウムのみからなる構造体を製造することが可能となる。また安価に導電化できる利点もある。

[0040] 導電化処理をカーボン塗布により行う場合には、まず導電性塗料としてのカーボン塗料を準備する。カーボン塗料としての懸濁液は、カーボン粒子の他に、粘結剤、分散剤および分散媒を含むことが好ましい。

前記三次元網目状構造を有する樹脂成形体を使用する場合に、多孔体中にカーボン粒子の塗布を均一に行うには、懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。そのためには、懸濁液は20℃～40℃に維持されていることが好ましい。懸濁液の温度を20℃以上に維持することにより、均一な懸濁状態を保つことができ、多孔体の網目構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層をなすということがなくなり、均一にカーボン粒子の塗布を行うことができる。このようにして均一に塗布されたカーボン粒子の層は剥離し難いため、強固に密着した金属めっきの形成が可能となる。一方、懸濁液の温度が40℃以下であることにより、分散剤の蒸発を抑制することができるため、塗布処理時間の経過とともに懸濁液が濃縮され難くなる。

また、カーボン粒子の粒径は、0.01～5 μmで、好ましくは0.01～0.5 μmである。粒径が大きいと多孔質樹脂成形体の空孔を詰まらせたり、平滑なめっきを阻害したりする要因となり、小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。

実施例

[0041] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明の金属多孔体はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲の範囲によって示され、特許請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0042] [実施例 1]

(電解液)

塩化アルミニウム (AlCl_3) と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMI C) との混合比がモル比で 2 : 1 となるように混合して熔融塩を準備した。この熔融塩に 1, 10-フェナントロリン-水和物を 3.0 g/L の濃度となるように添加して電解液を得た。

[0043] (アルミニウム膜の形成)

上記で用意した電解液を用いて基材の表面にアルミニウム膜を電着させた。

基材には銅 (Cu) 板 (20 mm × 40 mm × 1 mm) を用いた。そして、この基材を整流器の陰極側に接続し、対極のアルミニウム板 (純度 99.99%) を陽極側に接続した。電解液の温度が 45 °C となるようにし、また、電流密度が 3.0 A/dm² となるように制御した。

[0044] (過電圧の測定及び 1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度の制御)

前記電解液中にアルミニウム電極 (陽極) と白金電極 (陰極) とを設けて前記過電圧を測定し、当該過電圧が 105 mV ~ 170 mV の範囲になるように適宜 1, 10-フェナントロリン-水和物を電解液に添加して、1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度を制御した。

[0045] <アルミニウム膜の評価>

基材の銅板の表面に 20 μm のアルミニウム膜が形成されたところで銅板を新たなものに交換し、同じ電解液のまま、続けて同様の手順で新たな銅板にアルミニウム膜の形成を行うという操作を繰り返した。

前記操作を繰り返し、50 枚目の銅板の表面に形成されたアルミニウム膜

の表面の算術平均粗さ R_a をレーザー顕微鏡により測定したところ、 $0.055\ \mu\text{m}$ と、非常に良好な鏡面状態であることが確認された。

[0046] [実施例 2]

基材として、導電化処理をした三次元網目構造を有する樹脂成形体を用いた以外は実施例 1 と同様にしてアルミニウム膜の製造を行った。樹脂成形体には、厚み $1\ \text{mm}$ 、気孔率 95% 、 $1\ \text{インチ}$ 当たりの気孔数（セル数）約 50 個の発泡ウレタン（ $100\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ 角）を用いた。導電化処理は発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬して乾燥させることにより行った。カーボン懸濁液の成分は、黒鉛とカーボンブラックを 25% 含み、樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤を含むものとした。カーボンブラックの粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ とした。

[0047] <アルミニウム膜の評価>

基材の導電化処理した発泡ウレタンの表面に $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム膜が形成されたところで基材を新たな発泡ウレタンに交換し、続けて同様の手順で新たな基材にアルミニウム膜の形成を行うという操作を繰り返した。

前記操作を繰り返し、 50 枚目の発泡ウレタンの表面に形成されたアルミニウム膜の表面の算術平均粗さ R_a をレーザー顕微鏡により測定したところ、 $0.10\ \mu\text{m}$ と、非常に良好な鏡面状態であることが確認された。

[0048] [比較例]

前記 1、 10 -フェナントロリン-水和物の代わりに、 $1,10$ -フェナントロリン無水物を用いた以外は実施例 1 と同様にして銅板の表面にアルミニウム膜の形成を行った。

<アルミニウム膜の評価>

実施例 1 と同様にして、 50 枚目の銅板の表面に形成されたアルミニウム膜の表面の算術平均粗さ R_a をレーザー顕微鏡により測定したところ、 $0.75\ \mu\text{m}$ と、表面平滑性に優れていないことが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 電解液中で基材表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法であって、前記電解液は、
- (A) アルミニウムハロゲン化物と、
 - (B) アルキルピリジニウムハロゲン化物、アルキルイミダゾリウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか1種以上の化合物と、
 - (C) 1, 10-フェナントロリン-水和物と、
- を成分として含み、
- 前記(A)成分と前記(B)成分の混合比はモル比で1 : 1 ~ 3 : 1の範囲にあり、
- 前記電解液における前記1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度を0.05 g/L以上、7.5 g/L以下の範囲になるように制御するアルミニウム膜の製造方法。
- [請求項2] 前記電解液におけるアルミニウムが電析する際の過電圧を測定して、
- 前記過電圧の測定値が設定範囲内になるように前記電解液への1, 10-フェナントロリン-水和物の添加量を調整して前記電解液における前記1, 10-フェナントロリン-水和物の濃度を制御する請求項1に記載のアルミニウム膜の製造方法。
- [請求項3] 前記(A)成分が塩化アルミニウムであり、かつ前記(B)成分が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドである請求項1又は2に記載のアルミニウム膜の製造方法。
- [請求項4] 前記基材が、導電化処理された三次元網目構造を有する樹脂成形体である請求項1~3のいずれか一項に記載のアルミニウム膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/66(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D3/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-144763 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text & US 2012/0292191 A1 & WO 2012/096220 A1 & TW 201241243 A	1-4
A	JP 2006-299291 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; table 3 & CN 1715457 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2013 (18.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D3/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D3/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-144763 A（住友電気工業株式会社）2012.08.02, 全文 & US 2012/0292191 A1 & WO 2012/096220 A1 & TW 201241243 A	1-4
A	JP 2006-299291 A（福田金属箔粉工業株式会社）2006.11.02, 特許請求の範囲、【表3】 & CN 1715457 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

5 0 7 8