

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104629 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/0202 (2016.01) C23G 1/12 (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01) C23G 1/22 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) H01B 5/02 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/04 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
C23C 14/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086068

(22) 国際出願日: 2015年12月24日(24.12.2015)

(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 2014-261670 2014年12月25日(25.12.2014) JP

(71) 出願人: 日本軽金属株式会社(NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目2番20号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西川 洋介(NISHIKAWA Yosuke); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番

1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 鈴木 健太(SUZUKI Kenta); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 田口 喜弘(TAGUCHI Yoshihiro); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 清水 さゆり(SHIMIZU Sayuri); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).

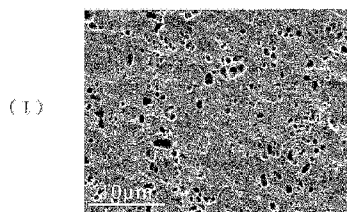
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

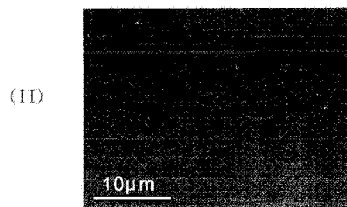
(54) Title: ALUMINUM CONDUCTIVE MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: アルミニウム製導電部材及びその製造方法

[図1]



アルミニウム材Bの二次電子像
AA



アルミニウム材Bの反射電子像
BB

AA Secondary electron image of aluminum material B
BB Reflection electron image of aluminum material B

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an aluminum conductive member that has outstanding cost performance, and outstanding reliability over long periods of time due to high corrosion resistance. Provided is an aluminum conductive member in which a conductive film is formed on the surface of an aluminum material comprising aluminum or an aluminum alloy, wherein the aluminum material has a film formation surface in which there exists substantially no aluminum-material secondary-phase particles observed on the surface of the aluminum material that has the equivalent circular diameter of 0.1 µm or greater, and in which the maximum surface valley depth R_v of the film formation surface is 0.1-1.5 µm, and the aluminum conductive member is obtained by forming a dry conductive film with a thickness of 0.1-2 µm on the film formation surface by a dry process.

(57) 要約: コスト性に優れると共に、高い耐食性を備えて長期に亘る信頼性に優れたアルミニウム製導電部材、及びその製造方法を提供する。アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材であって、アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径0.1 µm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さR_vが0.1~1.5 µmである成膜対象面を有しており、当該成膜対象面に対して、乾式法により厚さ0.1~2 µmの乾式導電膜を成膜してアルミニウム製導電部材とする。



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.

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).

- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： アルミニウム製導電部材及びその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、アルミニウム製導電部材、及びその製造方法に関し、詳しくは、燃料電池のセパレータや集電板をはじめ、例えば、リチウムイオン電池やキャパシタ等で使用される集電箔やタブリード材、電気自動車やハイブリッド自動車用のバスバーなど、各種の導電部材として用いることができるアルミニウム製導電部材、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、燃料電池のセパレータや集電板では、導電性に優れることに加えて、高い耐食性が求められる。一般に、燃料電池では80℃程度の高温で湿潤な環境に晒され、正極セパレータを例にとれば、標準水素電極基準で1V付近の正の電位がかかり、極めて厳しい腐食環境におかれることになる。

[0003] このような環境で耐食性を有する金属は、専ら、金や白金族のような貴な金属であり、金属製のセパレータや集電板を作製するには、これらの貴金属のめっき浴に鉄やアルミニウム等のような貴な金属基材を浸漬させるなどして、金属基材の表面に貴金属をコーティングして耐食性導電膜を設けることが一般に採用されている。

[0004] ところが、高価な貴金属のコーティングを行うと、当然のことながらセパレータや集電板のコストが高くなってしまう。特に、燃料電池自動車で 사용되는ようなスタックを形成するためには、セパレータであれば数百枚程度を必要とすることから、燃料電池を広く普及させるにあたり、コスト性の改善が求められる。仮に、コストを下げるために貴金属コーティングの膜厚を薄くすると、コーティングにピンホールが含まれてしまい、金属基材が腐食してしまう。

[0005] また、これら従来の貴金属コーティングでは、いわゆる湿式めっきが主に採用され、下地にNiめっき皮膜を設けた上でAuめっき皮膜を形成するな

ど、多段階の工程を経て行われる。また、湿式めっきでは大量の廃液を発生させてしまうため、環境面での対応が必要となる。そのため、このような湿式法にかわる手段の検討がなされている。

[0006] 例えば、純アルミニウムの粉末を圧縮成形して、大きさ $5\ \mu\text{m}$ 以下の空隙が3体積%以下のセパレータ基体に対して、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 等を蒸着させた燃料電池用セパレータがある (特許文献1参照)。このような蒸着膜では (実施例では膜厚 $1\ \mu\text{m}$)、貴金属を使用しないことからコストを抑えることができる。しかしながら、純アルミニウムの粉末を圧縮成形してセパレータ基体を得るとなると、鑄造したスラブを圧延したアルミニウム板に比べてコストが掛かってしまい、また、機械的強度も劣るおそれがある。

[0007] 一方で、鉄やアルミニウム等からなるセパレータ基材の表面に、放電プラズマCVDにより導電性のDLC被膜を形成した燃料電池用セパレータがある (特許文献2参照)。先の場合と同様、貴金属を使用しないことからコスト面で有利であるが、DLCは貴金属に比べて体積抵抗が高いため、膜厚を薄くする必要がある。ところが、膜厚を薄くした場合にはピンホールの発生により、セパレータ基材の腐食が問題となってしまう。

[0008] なお、この先行技術に係る方法では、5000系のアルミニウム合金材板に厚さ $150\ \text{nm}$ のDLC被膜と厚さ $260\ \text{nm}$ のクロムオキシカーバイド被膜とを積層させることで耐食性に問題がなかったとし (特許文献2の実施例2を参照)、また、アルミニウム合金板の場合、仮に積層被膜に微小なピンホールが存在しても、ピンホール部分のアルミニウム合金板は陽極酸化されることから積層被膜の剥離や金属イオンの溶出は起こらないとしているが (同段落0050参照)、実際に燃料電池用セパレータとして繰り返して使用した場合、セパレータ基材の腐食が問題となるおそれを排除することはできない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-135325号公報

特許文献2：特開2012-146616号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、金属基材の表面に設ける耐食性の導電膜として、例えば、貴金属にかわりダイヤモンドライクカーボン等を用いる場合、DLC等は体積抵抗が大きいことから膜厚を薄くする必要がある。ところが、膜厚が小さくなると耐食性を十分に得ることができず、実用化にあたってはこのようなトレードオフの問題を解消しなければならない。

[0011] そこで、本発明者らは、先ず、金属基材としてアルミニウム材を使用した場合における腐食の問題について詳細に検討し、後述するような推測のもと、その要因と考えられるアルミニウム材の第二相粒子に着目した。そして、導電膜との界面となるアルミニウム材の表面でこのような第二相粒子の数を減らし、しかも、アルミニウム材の表面の最大谷深さ R_v を所定の範囲にすることで、上記のようなトレードオフの問題を解消できることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] したがって、本発明の目的は、コスト性に優れると共に、高い耐食性を備えて長期に亘る信頼性に優れたアルミニウム製導電部材を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、このようなアルミニウム製導電部材を得ることができるアルミニウム製導電部材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材であって、アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さ R_v が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ である成膜対象面を有しており、当該成膜対象面に成膜された導電膜が、厚さ $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の乾式導電膜であることを特徴とす

るアルミニウム製導電部材である。

[0014] また、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材の製造方法であって、アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さ R_v が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ である成膜対象面を有しており、乾式法により当該アルミニウム材の成膜対象面に厚さ $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の乾式導電膜を形成することを特徴とするアルミニウム製導電部材の製造方法である。

[0015] 先ず、本発明のアルミニウム製導電部材は、金属基材としてアルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材を用いるものであるが、一般に、表面に導電膜が成膜されたアルミニウム材で腐食が引き起こされる原因として、本発明者らは次のような推測をしている。

すなわち、アルミニウム材として広く使用されるのは、鋳造したスラブを圧延したアルミニウム板（展伸材）であるが、これらは通常、圧延の際に圧延油が巻き込まれることにより、アルミニウム板にはオイルピットと称される表面凹凸が形成される。仮に、そのまま導電膜を成膜しても成膜不良が生じてしまうことから、導電部材を得るような場合には、アルカリ性水溶液や酸性水溶液を用いたエッチング処理が事前に施される。

[0016] このようなエッチング処理により、アルミニウム板の表面粗さは算術平均粗さ R_a で $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度となり、また、エッチング処理後のアルミニウム板の表面には第二相粒子が現れてくる。この第二相粒子は、アルミニウム板の種類にもよるが、大きいもので数～数十 μm 程度あり、このような大きな第二相粒子がアルミニウム板の表面に露出すると、導電膜を成膜する際に、いわゆる庇のような作用をして膜が載らない箇所を形成する。加えて、例えば燃料電池の動作環境では、膜電極複合体（MEA）のイオン交換樹脂に由来するスルホン酸残基の影響で硫酸酸性となる。上記のような第二相粒子の一部には、アルミニウム母材よりも硫酸に溶解し易い種類の化合物が含まれることから、これらは燃料電池の動作環境で溶解してしまう。これらが

原因となって導電膜にピンホールを発生させ、ピンホールを通じてアルミニウム板の一部が溶出し、腐食が起これと考えられる。

[0017] 一方で、酸やアルカリを用いるなどして、アルミニウム板の表面に存在する第二相粒子を取り除くことが考えられるが、上記のような第二相粒子が溶解した跡には大きな窪み（凹み）が形成される。この場合、スパッタリングやプラズマCVD等といった乾式の成膜法では、例えば窪みにプラズマが侵入すると、窪みの壁面に衝突する頻度が増え、プラズマのエネルギーが減衰しやすくなることから、窪みが深くなればなるほど窪みの底面は成膜され難くなる。そのため、その窪みが深く、或いは窪みの縁が雪庇状に突き出したようになると、成膜不良が生じ、ピンホール等を通じてアルミニウム板の腐食が引き起こされることになる。

[0018] そこで、本発明においては、導電膜との界面となるアルミニウム材の表面でこのような第二相粒子の数を減らすと共に、アルミニウム材の表面の最大谷深さ R_v を所定の範囲にするようにする。これにより、導電膜の膜厚をできるだけ薄くして電気抵抗を小さくすることが可能になり、しかも、ピンホールの発生を防いで優れた耐食性が得られるようになる。具体的には、アルミニウム材が、表面で観察される円相当半径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さ R_v が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 1.1\mu\text{m}$ である成膜対象面を備えるようにする。アルミニウム材の表面で観察される第二相粒子の円相当半径が $0.1\mu\text{m}$ を超えると、上述したように導電膜を成膜する際に膜が載らない箇所が形成されたり、導電膜にピンホールが発生して、アルミニウム材の一部が溶出して腐食が起これる。また、アルミニウム材の表面の最大谷深さ R_v が $1.5\mu\text{m}$ を超えると導電膜の成膜不良が生じ、同様にアルミニウム材の腐食が引き起こされる。一方で、この最大谷深さ R_v の下限值については、一般に、第二相粒子がアルミニウム材の表面に存在しない箇所で $0.1\mu\text{m}$ 程度になることから、これを規定したものである。なお、最大谷深さ R_v は、JIS B 0601-2001に準拠するものである。

[0019] ここで、第二相粒子とは、素材金属のアルミニウム(Al)以外の物質によって相を形成しているものであり、その第二相粒子の観察手段として、好適にはSEMの反射電子像を利用することができる。このような観察によって、素材金属（マトリックス）であるアルミニウムとその第二相粒子とをコントラストの違いから区別することが可能である。そして、表面で観察される円相当半径0.1 μm 以上の第二相粒子が実質的に存在しないとは、例えば30 μm ×40 μm 程度の範囲を3000倍の拡大倍率で観察した場合に、市販の画像解析ソフト（例えばMedia Cybernetics社製 Image-Pro）を使って円相当半径0.1 μm 以上の第二相粒子が検出されないことであり、これは、第二相粒子の円相当半径0.1 μm を最低の大きさとし、これ以下の第二相粒子は無視できることを意味する。

[0020] このようなアルミニウム材のひとつとして、アルミニウム材が、鋳造したスラブを圧延した純度99.99%以上の高純度アルミニウム板であって、その表面が上記のような成膜対象面を備えたものが挙げられる。すなわち、純度99.99%以上の高純度アルミニウム板であれば、その表面に円相当半径0.1 μm 以上の第二相粒子は実質的に存在せず、また、オイルピットを取り除くようなエッチング処理後であっても、表面の最大谷深さ R_v は上記範囲を満たすことができる。

[0021] また、この高純度アルミニウム板については、例えば圧延ロールの表面形状に起因して転写される表面凹凸を減らすようにするなどの目的から、必要に応じて、その表面を電解研磨したり、後述する酸やアルカリを用いた化学的処理を行うのがよく、好ましくは、高純度アルミニウム板の成膜対象面は表面粗さ R_a が0.01～0.5 μm の範囲に調整されるのがよい。なお、表面粗さ R_a は、JIS B0601:2001に規定される算術平均粗さを表す。

[0022] 一方で、先の成膜対象面を備えたアルミニウム材として、汎用のアルミニウム合金を用いることができるが、好ましくは、所定の製造条件で得たアルミニウム合金板を用いるのがよい。すなわち、回転する一対のエンドレスベルトを上下に対向して配置し、このエンドレスベルト同士の隙間にアルミニ

ウム合金の溶湯を導入して、冷却しながら連続的に薄スラブにして取り出してコイルに巻き取る双ベルト鋳造法や、冷却水を通じた一對のロールを用いて、同様に薄スラブにして取り出す双ロール鋳造法によって得られたアルミニウム合金板を用いる。これらのような薄スラブ連続鋳造法は、溶湯を連続的に鋳造して得られたスラブを冷間圧延することから、DC鋳造法（半連続鋳造法）に比べて工程が簡単化され、製造コストを削減することができるほか、DC鋳造法では、鋳造時の溶湯の冷却速度が $1 \sim 10 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{sec}$ と遅いことから、素材金属に晶出する第二相粒子の大きさが数～数十 μm 程度に成長してしまうのに対し、薄スラブ連続鋳造法では、冷却速度が $20 \sim 1000 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{sec}$ と速く、細かな鋳造組織が得られて、第二相粒子のサイズをより小さくすることができる。

[0023] そこで、所定の合金組成を有する溶湯を薄スラブ連続鋳造法における薄スラブ連続鋳造機により厚み $2 \sim 20 \text{ mm}$ のスラブに鋳造し、冷間圧延及び焼鈍を施したアルミニウム合金板を用いて、このアルミニウム合金板を酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液で化学的処理することにより、当該アルミニウム合金板の第二相粒子を溶解させて上記のような成膜対象面を備えたアルミニウム材を得るようにしてもよい。その際、好ましくは、スラブ厚みの $1/4$ の部位における凝固冷却速度を $20 \sim 1000 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{sec}$ にするのがよい。

[0024] ここで、先ず、薄スラブ連続鋳造法の一つである双ベルト鋳造法によりアルミニウム合金板を得る際に、例えば、双ベルト式鋳造機は、回転する一對のエンドレスベルトが上下に対向して配置され、このベルト同士に挟まれた平坦な部分に溶湯を導いて、ベルトの回転に合わせて移送させることにより、溶湯が $20 \sim 200 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{sec}$ の冷却速度で冷却され、所望の板厚を有するスラブが連続鋳造されるようになる。このとき、双ベルト式鋳造機で鋳造されたスラブは $2 \sim 20 \text{ mm}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ の総厚を有するようにする。そして、所定の厚みのスラブに鋳造した後は、熱間圧延を施すことなくロールに巻き取るようにするのがよい。

[0025] また、双ロール鋳造法によりアルミニウム合金板を得る際には、双ロール鋳造機は、回転する一対の冷却水を通じたロールが上下に対向して配置され、このロール同士に挟まれた平坦な部分に溶湯を導いて、ロールの回転に合わせて移送させることにより、溶湯が $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度で冷却され、所望の板厚を有するスラブが連続鋳造されるようになる。このとき、双ロール式鋳造機で鋳造されたスラブは $2 \sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $2.5 \sim 6\text{ mm}$ の総厚を有するようにする。そして、所定の厚みのスラブに鋳造した後は、熱間圧延を施すことなくロールに巻き取るようにするのがよい。

このようにして薄スラブ連続鋳造法により得られたスラブは、冷間圧延と焼鈍を組み合わせ、所定の板厚及び調質のアルミニウム合金板を得るのがよい。これらについては特に制限はないが、冷間圧延は、例えば、圧下率 70% 以上で圧延するのがよく、焼鈍については、例えば、バッチ炉や連続焼鈍ラインを用いて再結晶温度以上で 15 秒間以上保持するのがよい。

[0026] これらの薄スラブ連続鋳造法で得るアルミニウム合金板について特に制限はないが、好ましくは、JISの称呼で 1000 系、 3000 系、 5000 系、 6000 系、又は 8000 系のアルミニウム合金板であるのがよく、なかでも、燃料電池部材をはじめ、リチウムイオン電池、キャパシタ、電気二重層キャパシタ等に使用される導電部材の場合には、耐食性や成形性に優れた材質であることが必要であることから、より好ましくは 1000 系、 3000 系、又は 5000 系のアルミニウム合金板であるのがよい。

[0027] そして、薄スラブ連続鋳造法により得られたアルミニウム合金板は、酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液を用いて化学的処理することで、そのアルミニウム合金板に含まれる表面の第二相粒子を溶解させる。これらアルミニウム合金板では、その第二相粒子は円相当半径で $0.1 \sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ 程度の小さな粒子になっているが、これらをより小さくしたり、減らしたりするために、酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液を用いてアルミニウム合金板の表面を化学的処理する。ちなみに、化学的処理前のアルミニウム合金板に円相当半径 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ の第二相粒子が存在したとして、これが酸やアル

カリで溶解すると、理論上は最大で $R_v = 1.5 \mu m$ の窪みが形成されることになる。従って、アルミニウム合金板は、円相当半径 $0.75 \mu m$ 以上の第二相粒子が存在しないように微細な鑄造組織が得られているのが良いと言うことができる。

[0028] ここで、例えば、1000系のアルミニウム合金板には $Al-Fe$ や $Al-Fe-Si$ 系の金属間化合物からなる第二相粒子が存在し、このうち、 Al_3Fe や $\alpha-Al(Fe, M)Si$ は(M は Mn 、 Cr 等を示す)、硫酸等の酸に溶けるとされる(軽金属学会 研究部会報告書No.22 「アルミニウム合金の表面処理性に及ぼす金属間化合物の影響」)。同様に、3000系のアルミニウム合金板には $Al-Fe-Mn$ や $Al-Fe-Mn-Si$ 系の金属間化合物に加えて、単体 Si からなる第二相粒子が存在し、このうち、 $\alpha-Al(Fe, Mn)Si$ は、硫酸等の酸に溶け、 $Al_6(Fe, Mn)$ は水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリに溶けるとされる。また、5000系のアルミニウム合金板には $Al-Fe$ や $Mg-Si$ 系の金属間化合物に加えて、単体 Si からなる第二相粒子が存在し、このうち、 Mg_2Si は、硫酸、硝酸等の酸に溶けると共に、水酸化ナトリウム等のアルカリにも溶ける。また、6000系のアルミニウム合金板には $Al-Fe-Si$ や $Mg-Si$ 系の金属間化合物に加えて、単体 Si からなる第二相粒子が存在し、このうち、 Mg_2Si は硫酸、硝酸等の酸に溶けると共に、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリに溶ける。更に、8000系のアルミニウム合金板には $Al-Fe$ や $Mg-Si$ 系の金属間化合物からなる第二相粒子が存在し、このうち、 Al_3Fe は、硫酸等の酸に溶け、 Mg_2Si は、硫酸、硝酸等の酸や水酸化ナトリウム等のアルカリに溶ける。

[0029] ところで、酸性水溶液を用いた化学的処理によりアルミニウム合金板の表面における第二相粒子を溶解除去する場合、アルミニウム母材に対して第二相粒子が選択的に溶解されやすいことから、アルミニウム合金板の厚さ方向における第二相粒子の存在位置によっては、第二相粒子が溶解した跡の窪み(凹み)の開口部には雪庇状に突き出した縁が形成されてしまうことがある

。それに対して、アルカリ性水溶液を用いた化学的処理によってアルミニウム合金板の表面の第二相粒子を溶解除去する場合には、第二相粒子周辺のアルミニウム母材も同時に溶解されやすく、第二相粒子の溶解した跡の窪みが雪庇状に突き出したような開口部は形成され難い（跡の窪みがなだらかなデインプル状になる）。

[0030] そのため、好ましくは、アルミニウム合金板の表面に存在する第二相粒子が、いずれもアルカリ性水溶液で溶解するものであるのがよく、具体的には、表面に存在する第二相粒子がいずれも $Al_6(Fe, Mn)$ や Mg_2Si 等であって、酸性水溶液による化学的処理を用いずに成膜対象面を形成することができるものであるのがよい。すなわち、少なくとも表面に有する第二相粒子がアルカリ性水溶液による化学的処理で溶解できるものだけであるアルミニウム合金板であれば、表面の第二相粒子を取り除くための化学的処理がアルカリによるものだけで済み、これにより、導電膜の形成に好適なアルミニウム材を得ることができる。

[0031] また、アルミニウム合金板中に酸やアルカリに溶解しない種類の第二相粒子が存在する場合、熱処理によって上記のような酸やアルカリに溶解する種類の第二相粒子になるように相変態を起こさせた後に、第二相粒子を溶解除去することも可能である。具体的には、 Al_3O_4 中に存在する $Al_6(Fe, Mn)$ はアルカリに溶けるが硫酸には不溶であり、単体 Si は酸にもアルカリにも溶けない。しかし、 $565^{\circ}C$ の熱処理により、 $Al_6(Fe, Mn)$ 及び単体 Si が、 $\alpha-Al(Fe, Mn)Si$ に相変態することが報告されており（軽金属 vol.33, 3, 149(1983)）、この熱処理の後に硫酸で処理を行えば、硫酸に溶ける $\alpha-Al(Fe, Mn)Si$ の一種類のみに相変態した第二相粒子を、硫酸処理によってアルミニウム合金板の表面からほぼ完全に除去することができる。

[0032] この酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液を用いた化学的処理の具体的手段については特に制限はなく、例えば、酸性水溶液やアルカリ性水溶液にアルミニウム合金板を浸漬させたり、アルミニウム合金板に噴霧したりする

方法等を挙げることができる。また、化学的処理の処理条件としては、酸やアルカリの種類にもよるが、例えば、酸として硫酸を用いる場合には、50質量％程度の濃度にした処理液（水溶液）を50～80℃にして10秒～4分間程度処理するようにすればよい。また、アルカリとして水酸化ナトリウムを用いる場合には、1～10質量％程度の濃度にした処理液（水溶液）を30～60℃にして10秒～4分間程度処理するようにすればよい。このような化学的処理は、アルミニウム合金板の種類に応じて、酸処理やアルカリ処理を適宜組み合わせながら、表面の第二相粒子を溶解させればよく、2種以上の酸処理を組み合わせたり、2種以上のアルカリ処理を組み合わせるようにしてもよい。なお、冷間圧延後のエッチング処理等でアルカリを用いているような場合には、別途酸処理だけを行うようにしてもよい。

[0033] このように、薄スラブ連続鋳造法により得られたアルミニウム合金板について、酸やアルカリを用いた化学的処理を施すことで、その表面で観察される円相当半径0.1 μm 以上の当該アルミニウム合金板の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さ R_v が0.1～1.5 μm 、好ましくは0.2～1.3 μm の成膜対象面を備えるようになる。また、このようなアルミニウム合金板の表面に形成される成膜対象面は、好ましくは表面粗さ R_a が0.01～0.5 μm の範囲であるのがよい。

[0034] また、本発明において、所定の成膜対象面を備えたアルミニウム材については、導電部材の種類や用途に応じて、強度を高めたり、導電率を向上するなどの目的から、他の金属部材と接合させてアルミニウムクラッド材としてもよい。すなわち、鋳造したスラブを圧延した純度99.99%以上の高純度アルミニウム板と他の金属部材とを接合させて、高純度アルミニウム板の表面が上記成膜対象面を備えたアルミニウムクラッド材としたり、薄スラブ連続鋳造法で得たアルミニウム合金板と他の金属部材とを接合させ、アルミニウム合金板を化学的処理して、上記成膜対象面を備えたアルミニウムクラッド材としたり、また、表面に存在する第二相粒子が、いずれもアルカリ性水溶液で溶解するものであるアルミニウム合金板と他の金属部材とを接合さ

せ、アルミニウム合金板をアルカリ性水溶液で化学的処理して、上記成膜対象面を備えたアルミニウムクラッド材としてもよい。その際に使用される他の金属部材としては、例えば、鉄、銅、チタン等の金属部材を挙げることができる。

[0035] そして、本発明においては、アルミニウム材の成膜対象面に対し、乾式法によって厚さ $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の乾式導電膜を成膜する。上述したように、アルミニウム材の成膜対象面では、円相当半径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の第二相粒子が実質的に存在せず、また、表面の最大谷深さ R_v が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることから、上記のような膜厚の乾式導電膜を形成することで、ピンホールの発生を防いで導電部材の耐食性を十分に確保することができる。また、乾式導電膜の膜厚を $2 \mu\text{m}$ 以下にすることで、導電部材としての電気抵抗を小さくすることができる。

[0036] 本発明における乾式導電膜について、その種類や成膜手段は特に制限されないが、例えば、CVD、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング、イオン注入等のような公知の乾式法を用いて成膜することができ、その1種又は2種以上を組み合わせ形成してもよい。すなわち、乾式導電膜としては、CVD膜、スパッタリング膜、真空蒸着膜、イオンプレーティング膜、イオン注入膜等を挙げることができ、好ましくは、導電性炭素膜や貴金属薄膜を形成するのがよい。このうち、コスト性の観点では貴金属薄膜に比べて導電性炭素膜が有利である。なかでも、緻密で耐食性や摺動性に優れることなどから、より好ましくは、ダイヤモンドライクカーボンのようなアモルファスカーボン膜であるのがよい。更には、導電性炭素膜には、ホウ素（B）やアルミニウム、リン、ヒ素等がドーピングされていてもよい。なお、貴金属薄膜を形成する場合には、耐食性に優れることからAuやPtであるのが望ましいが、これらの金属は高価であることから、その膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ 以下に留めるようにするのがよい。

[0037] 本発明におけるアルミニウム製導電部材は、高い耐食性を有し、電気抵抗が小さく、実用性に優れたものである。そのため、その用途は特に制限され

ないが、例えば、セパレータや集電板のような燃料電池部材をはじめ、リチウムイオン電池、キャパシタ等の集電箔やタブリード材、電気自動車やハイブリッド自動車用のバスバー等を挙げることができる。なかでも、高温・湿潤環境で使用しても、ピンホールを通じたアルミニウム材の溶出を防ぐことができ、優れた耐食性を備えることから、燃料電池部材として好適であって、長期に亘って信頼性良く使用することができる。

発明の効果

[0038] 本発明のアルミニウム製導電部材は、コスト性に優れると共に、高い耐食性を備えており、長期の使用に対して優れた信頼性を備えたものである。また、本発明のアルミニウム製導電部材の製造方法によれば、コストを抑えながら、耐食性に優れたアルミニウム製導電部材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、実施例で用いたアルミニウム材BのSEM画像であり、(I)は二次電子像、(II)は反射電子像である。

[図2]図2は、実施例で用いたアルミニウム材CのSEM画像であり、(I)は二次電子像、(II)は反射電子像である。

[図3]図3は、実施例で用いたアルミニウム材DのSEM画像であり、(I)は二次電子像、(II)は反射電子像である。

[図4]図4は、実施例で用いたアルミニウム材EのSEM画像であり、(I)は二次電子像、(II)は反射電子像である。

[図5]図5は、実施例で用いたアルミニウム材Fの断面SEM画像である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、実施例に基いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの内容に制限されるものではない。

実施例

[0041] [試験用アルミニウム材の作製]
(アルミニウム材A)

表 1 に示した組成を有する溶湯を脱ガス鎮静後、D C 鑄造法によりスラブを鑄造し、熱間圧延と冷間圧延とにより板厚 0. 3 5 m m に仕上げた純度 9 9. 9 9 % の高純度アルミニウム板を用意した。この高純度アルミニウム板を 3 0 m m × 6 0 m m の大きさに切り出し、5 質量%水酸化ナトリウム水溶液のアルカリ浴（浴温 50℃）に 0. 5 分間浸漬させてアルカリ処理を行い、水洗後、更に、3 0 質量%硝酸の酸性浴（浴温度 25℃）に 0. 5 分間浸漬させスマット除去し、水洗、乾燥して試験用のアルミニウム材 A を得た。

[0042]

[表1]

試験用アルミニウム材	化学成分 (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
A	0.001	0.0007	0.0059	0	0	0	0	0	残部
B	1.3	1.2	0.1	1.3	0.01	1.8	0.01	0.02	残部
C	1.3	1.2	0.1	1.3	0.01	1.8	0.01	0.01	残部
D	0.1	0.25	0.01	0.01	2.65	0.01	0.16	0.02	残部
E	0.09	0.26	0.02	0.03	2.70	0.02	0.17	0.01	残部
F	0.074	0.14	0.001	0.98	0	0	0	0	残部

[0043] そして、その表面で観察される円相当半径0.1 μm 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した性状の成膜対象面を備えていた。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム板の製造条件を示している。また、第二相粒子の数や表面の最大谷深さR_v等の測定の詳細は後述するとおりである。

[0044] [表2]

試験用 アルミニウム材	成膜対象面		
	第二相粒子 の数※	最大谷深さR _v [μm]	表面粗さR _a [μm]
A	観察されない	0.71	0.18
B	観察されない	1.1	0.24
C	多数観測	1.0	0.25
D	観察されない	2.1	0.31
E	多数観測	1.0	0.28
F	観察されない	1.5	0.41

※円相当半径0.1 μm 以上の第二相粒子

[0045]

[表3]

試験用 アルミニウム材	鑄造方法	熱間圧延	板厚 (mm)	焼鈍温度 (°C)
A	DC	有り	0.35	無し
B	双ベルト	無し	0.15	450°C
C	双ベルト	無し	0.15	450°C
D	DC	有り	3.0	330°C
E	DC	有り	3.0	330°C
F	DC	有り	3.0	無し

[0046] (アルミニウム材B)

表1に示した組成を有する溶湯を脱ガス鎮静後、双ベルト鑄造法により薄スラブを鑄造した。この薄スラブを冷間圧延ロールで冷間圧延し、450°Cで30秒間保持する連続焼鈍(CAL)して、更に、冷間圧延して0.15mmの板厚に仕上げることで、薄スラブからの全冷間圧延率を95%とし、アルミニウム合金板を得た。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム合金板の製造条件を示している。また、このアルミニウム合金板は、JIS称呼で3000系の種類のアルミニウム合金に相当するものである。

[0047] 次に、得られたアルミニウム合金板を30mm×60mmの大きさに切り出し、5質量%水酸化ナトリウム水溶液のアルカリ浴(浴温50°C)に0.5分間浸漬させてアルカリ処理を行い、水洗後、更に、30質量%硝酸の酸性浴(浴温度25°C)に0.5分間浸漬させスラット除去し、水洗後、更に50質量%硫酸の酸性浴(浴温70°C)に2分間浸漬して酸処理を行った。そして、これらの化学的処理を行った後、再度水洗、乾燥して、試験用のアルミニウム材Bを得た。得られたアルミニウム材Bについて、その表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した

性状の成膜対象面を備えていた。

[0048] (アルミニウム材C)

表1に示した組成を有する溶湯を用いて上記アルミニウム材Bと同様にしてアルミニウム合金板を得て、30mm×60mmの大きさに切り出し、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理と硝酸によるスマット除去とを行った後、水洗して、硫酸による処理を行わずに乾燥させて、試験用のアルミニウム材Cを得た。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム合金板の製造条件を示している。また、このアルミニウム合金板は、JIS称呼で3000系の種類のアルミニウム合金に相当するものである。

[0049] 得られたアルミニウム材Cについて、その表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した性状の成膜対象面を備えていた。

[0050] (アルミニウム材D)

表1に示した組成を有する溶湯を脱ガス鎮静後、DC鋳造法によりスラブを鋳造し、熱間圧延と冷間圧延とにより板厚3.0mmに仕上げたアルミニウム合金板を用意した。このアルミニウム合金板は、JIS称呼で5000系の種類のアルミニウム合金に相当するものである。

[0051] この合金板を30mm×60mmの大きさに切り出し、5質量%水酸化ナトリウム水溶液のアルカリ浴（浴温50℃）に0.5分間浸漬させてアルカリ処理を行い、水洗後、更に、30質量%硝酸の酸性浴（浴温度25℃）に0.5分間浸漬させスマット除去し、水洗後、更に、50質量%硫酸の酸性浴（浴温70℃）に2分間浸漬して酸処理を行った。そして、これらの化学的処理を行った後、再度水洗、乾燥して、試験用のアルミニウム材Dを得た。そして、その表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した性状の成膜対象面を備えていた。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム板の製造条件を示している。

[0052] (アルミニウム材E)

表1に示した組成を有する溶湯を用いて上記アルミニウム材Dと同様にしてアルミニウム合金板を得て、30mm×60mmの大きさに切り出し、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理と硝酸によるスマット除去とを行った後、水洗して、硫酸による処理を行わずに乾燥させて、試験用のアルミニウム材Eを得た。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム合金板の製造条件を示している。また、このアルミニウム合金板は、JIS称呼で5000系の種類のアルミニウム合金に相当するものである。

[0053] 得られたアルミニウム材Eについて、その表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した性状の成膜対象面を備えていた。

[0054] (アルミニウム材F)

表1に示した組成を有する溶湯を用いて上記アルミニウム材Dと同様にしてアルミニウム合金板を得て、30mm×60mmの大きさに切り出し、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理と硝酸によるスマット除去とを行った後、水洗して、硫酸による処理を行わずに乾燥させて、試験用のアルミニウム材Fを得た。なお、表3には、各製造工程におけるアルミニウム合金板の製造条件を示している。また、このアルミニウム合金板は、JIS称呼で3000系の種類のアルミニウム合金に相当するものである。

[0055] 得られたアルミニウム材Fについて、その表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子の数、表面の最大谷深さR_v、及び表面粗さR_aを調べたところ、それぞれ表2に示した性状の成膜対象面を備えていた。

[0056] ここで、上記で得られたアルミニウム材A～Fについて、これらの表面で観察される円相当半径0.1μm以上の当該アルミニウム材の第二相粒子は、任意の場所を選んでおよそ30μm×40μmの領域を、カールツァイス社製走査型電子顕微鏡ULTRA plusを用いて加速電圧3kV、作動距

離 8 mm、アパーチャー 120 μm で観察した 3000 倍の反射電子画像を二値化し、画像解析ソフト (Image-Pro) によりその数を測定した。また、表面の最大谷深さ R_v の測定にはブルカー A X S 社製の光干渉顕微鏡 (GT-1) を使用し、115 倍の対物レンズで各アルミニウム材の表面からおよそ 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の視野を選び出して測定した。その際、測定視野内の凹凸をスムージング (平均化) 処理し、フラットな基準面からの最大谷深さ R_v を算出した。更に、各アルミニウム材の表面粗さ R_a は、レーザーテック社製のレーザー顕微鏡 (LASER MICROSCOPE 1 LM21) を用いて 60 倍のレンズで測定して、算術平均粗さを求めた。

[0057] また、アルミニウム材 A ~ F を得る際に用いたそれぞれのアルミニウム板 (アルミニウム合金板) について、それらが有する当該アルミニウム材の第二相粒子を同定し、その第二相粒子がアルカリに溶解するものであるのか、酸 (硫酸) に溶解するものであるのか、酸 (硫酸) とアルカリのいずれにも溶解しないものであるのかを分類した。これらの分類にあたっては株式会社リガク製の X 線回折装置 RAD-r R を用い、各アルミニウム板 (アルミニウム合金板) をサンプルホルダ (試料部 24mm ϕ) に固定して第二相粒子の含有成分を同定し、上記の分類を行った。結果を表 4 に示す。

[0058]

[表4]

アルミニウム材	アルカリ性水溶液で溶解 する第二相粒子	硫酸で溶解する 第二相粒子	いずれにも溶解しない 第二相粒子
A	検出せず	検出せず	検出せず
B	検出せず	α -Al(Fe, Mn)Si	検出せず
C	検出せず	α -Al(Fe, Mn)Si	検出せず
D	Mg ₂ Si	Al ₃ Fe	検出せず
E	Mg ₂ Si	Al ₃ Fe	検出せず
F	Al ₆ (Fe, Mn)	検出せず	検出せず

[0059] そして、図1～4には、アルミニウム材B～Eについて、表面を観察したSEM画像が示されている（倍率3000倍）。図1～4のいずれも（I）が二次電子像、（II）が反射電子像であり、（I）と（II）はアルミニウム材表面の同じ個所を観察したものであるが、（I）の二次電子像から試料の表面形状の情報が得られ、（II）の反射電子像からは試料の組成の情報が得られる。

[0060] このうち、図1のアルミニウム材Bと図2のアルミニウム材C材では、冷間圧延まで本質的に同じ製法であるが、Bではアルカリ処理とスマット除去に加えて硫酸処理まで行っているのに対し、Cではアルカリ処理とスマット除去のみであり、硫酸処理は行っていない。これらの違いに関し、先ず、図2を見ると、（II）には円相当半径が0.1～0.7 μm 程度の細かな第二相粒子（白く写ったもの）が数多く確認されるのに対し、図1（II）から第二相粒子は確認されない。これは、アルミニウム材Bでは硫酸処理により第二相粒子が溶解したためと考えられる。つまり、図1（I）で確認されるアルミニウム材Bの表面のピット（窪み）は、第二相粒子が溶解した跡である。一方の図2（I）からは、アルミニウム材Cの表面に細かな第二相粒子が数多く存在していることが分かる。

[0061] また、上記のとおり、図2ではアルカリ処理後に表面で観察される第二相粒子の円相当半径は0.1～0.7 μm 程度と細かな粒子であるのに比べて、図4のアルミニウム材Eでは、アルカリ処理後に表面で観察される第二相粒子は、大きなもので円相当半径が0.8～1.0 μm 程度のものが確認される。そして、冷間圧延まで同じ製法であって、更に硫酸処理を施しているアルミニウム材Dでは、図3（II）から分かるように、このような大きな第二相粒子は確認されないが、これらが溶解したアルミニウム材Dの表面には、図3（I）に示されているように、2 μm を超える大きくて深いピット（窪み）が形成される。

[0062] また、図5には、アルミニウム材Fの断面SEM画像が示されている。ア

ルミニウム材Fでは、表4に示されるとおり、アルカリ性水溶液で溶解する第二相粒子のみを表面に有している。そして、この断面SEM画像で確認できるように、アルカリ性水溶液による化学的処理の後には、第二相粒子の溶解した跡の窪みがなだらかなディンプル状となり、窪みの開口部における周辺の縁が雪庇状になり難いことが分かる。

[0063] これらの結果からも分かるように、アルミニウム材BやCのように、ダブルト鑄造法により予め鑄造組織を微細にしておくことで、第二相粒子自体の大きさも細かくすることができ、それに加えて、これらの第二相粒子を溶解させる酸やアルカリを用いた化学的処理を行うことで、本発明に係るアルミニウム材の成膜対象面を得ることができる。また、アルミニウム材Fのように、アルカリ処理で溶解できる第二相粒子のみを表面に有するアルミニウム合金板を用いる場合にも、良好な成膜対象面を有するアルミニウム材を得ることができる。更には、アルミニウム材Aのように純度99.99%以上の高純度アルミニウム材についても同様の成膜対象面を得ることができる。

[0064] [試験用導電部材の作製]

上記で得られた試験用アルミニウム材A～Fについて、それぞれの成膜対象面に以下のようにして乾式導電膜を成膜して、試験用導電部材A～Fを得た。

先ず、イオンスパッタ装置（日立那珂精器社製E-102）の試料台の上に、アルミニウム材Aの成膜対象面が上面となるよう静置した。スパッタターゲット材にはリング状Ptを用い、アルミニウム材Aの成膜対象面とスパッタターゲットの下面との距離が35mmとなるように試料台の高さを調整した。次いで、試料台を収めた真空チャンバーの内圧を5Pa以下となるように真空引きし、直流15mAの放電電流となるようチャンバー内にプラズマを発生させ、合計20分間放電させて、アルミニウム材Aの成膜対象面全面にPtスパッタ膜を成膜し、試験用導電部材Aを得た。その際、同様の条件でスライドガラス上に成膜したPtスパッタ膜の膜厚を計測したところ、約0.1μmであった。以下同様に、試験用アルミニウム材B～Fに対してそ

れぞれ厚さ約 $0.1\ \mu\text{m}$ のPtスパッタ膜を成膜して、試験用導電部材B～Fを得た。

[0065] 上記のようにして作製した試験用導電部材A～Fについて、以下の方法で耐食性を評価した。

先ず、試験用導電部材AのPtスパッタ成膜対象面が $1\ \text{cm}$ 角で露出するようにテフロン(登録商標)テープを用いてマスキングを施した。次いで、この導電部材Aをガラス製の電気化学セル中で 27°C に保持した $0.5\ \text{mol/L}$ の硫酸水溶液に浸漬し、作用極とした。対極に白金板、参照極には飽和カロメル電極を用い、電気化学測定システム(北斗電工社製 HZ-3000)を用いて自然電位からアノード分極を行った。そして、飽和カロメル電極基準で $0.6\ \text{V}$ の時のアノード電流値の多寡で耐食性の判定を行い、 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えたものを耐食性不足で不合格とし、 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を下回ったものを合格とした。同様にして、試験用導電部材B～Eについてもアノード電流値を求めて耐食性を評価した。結果をまとめて表5に示す。

[0066] なお、飽和カロメル電極基準で $0.6\ \text{V}$ の電位は、水素電極基準では $0.84\ \text{V}$ 付近となる。これは燃料電池の発電時(単セル、 $0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$ 程度)の実際の発電電圧と同程度であり、妥当な電位設定と言える。ちなみに、単セルの理論起電力は $1.12\ \text{V}$ であるが、セパレータやMEA等の部材の抵抗や燃料電池自体の反応抵抗によるオーム損により電圧が $0.8\ \text{V}$ 程度に低下する。

[0067]

[表5]

導電部材	アルミニウム材	耐食性判定 (アノード電流[μ A/cm ²])
A	A	合格(2.1)
B	B	合格(88)
C	C	不合格(355)
D	D	不合格(165)
E	E	不合格(151)
F	F	合格(6.5)

[0068] 上記結果から分かるように、本発明に係る成膜対象面を備えたアルミニウム材A、B及びFによれば、耐食性に優れた導電部材を得ることができる。それに対して、所定のサイズを超える第二相粒子が成膜対象面に存在するアルミニウム材CやEや、大きな（深い）窪みを有するアルミニウム材Dの場合には、耐食性に優れた導電部材を得ることができない。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材であって、
- アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面の最大谷深さ R_v が $0.1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ である成膜対象面を有しており、当該成膜対象面に成膜された導電膜が、厚さ $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ の乾式導電膜であることを特徴とするアルミニウム製導電部材。
- [請求項2] アルミニウム材が、所定の合金組成を有する溶湯を薄スラブ連続鋳造機により厚み $2\sim 20\text{mm}$ のスラブに鋳造し、冷間圧延及び焼鈍を施して得たアルミニウム合金板を用いたものであり、酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液を用いた化学的処理により当該アルミニウム合金板の第二相粒子を溶解させて前記成膜対象面が形成される請求項1に記載のアルミニウム製導電部材。
- [請求項3] アルミニウム合金板の表面に存在する第二相粒子が、いずれもアルカリ性水溶液で溶解するものである請求項2に記載のアルミニウム製導電部材。
- [請求項4] アルミニウム合金板が、 1000 系、 3000 系、 5000 系、 6000 系、又は 8000 系のアルミニウム合金板である請求項2又は3に記載のアルミニウム製導電部材。
- [請求項5] アルミニウム材が、前記アルミニウム合金板と他の金属部材とが接合したアルミニウムクラッド材であり、アルミニウム合金板の表面に前記成膜対象面を備える請求項2又は3に記載のアルミニウム製導電部材。
- [請求項6] アルミニウム材が、純度 99.99% 以上の高純度アルミニウム板からなり、その表面が前記成膜対象面を備える請求項1に記載のアルミニウム製導電部材。
- [請求項7] アルミニウム材が、純度 99.99% 以上の高純度アルミニウム板

と他の金属部材とが接合したアルミニウムクラッド材であり、高純度アルミニウム板の表面が前記成膜対象面を備える請求項 1 に記載のアルミニウム製導電部材。

[請求項8] 乾式導電膜が、CVD、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング、及びイオン注入からなる群から選ばれたいずれか 1 種又は 2 種以上の乾式法により形成されたものである請求項 1 に記載のアルミニウム製導電部材。

[請求項9] アルミニウム製導電部材が燃料電池部材である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のアルミニウム製導電部材。

[請求項10] アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材であって、

アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しない成膜対象面を有して、当該成膜対象面に成膜された導電膜は厚さ $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ の乾式導電膜であり、当該アルミニウム材は、アルミニウム合金板を用いたものであって、当該アルミニウム合金板の表面に存在する第二相粒子がいずれもアルカリ性水溶液で溶解するものであり、アルカリ性水溶液を用いた化学的処理によりこれらの第二相粒子を溶解させて前記成膜対象面が形成されていることを特徴とするアルミニウム製導電部材。

[請求項11] アルミニウム材が、前記アルミニウム合金板と他の金属部材とが接合したアルミニウムクラッド材であり、アルミニウム合金板の表面に前記成膜対象面を備える請求項 10 に記載のアルミニウム製導電部材。

[請求項12] アルミニウム又はアルミニウム合金からなるアルミニウム材の表面に導電膜が成膜されたアルミニウム製導電部材の製造方法であって、

アルミニウム材は、表面で観察される円相当半径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の当該アルミニウム材の第二相粒子が実質的に存在しないと共に、表面

の最大谷深さ R_v が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ である成膜対象面を有しており、乾式法により当該アルミニウム材の成膜対象面に厚さ $0.1 \sim 2 \mu m$ の乾式導電膜を形成することを特徴とするアルミニウム製導電部材の製造方法。

[請求項13] 所定の合金組成を有する溶湯を薄スラブ連続鋳造機により厚み $2 \sim 20 mm$ のスラブに鋳造し、冷間圧延及び焼鈍を施してアルミニウム合金板を得た上で、酸性水溶液及び／又はアルカリ性水溶液を用いた化学的処理により、当該アルミニウム合金板の第二相粒子を溶解させて前記成膜対象面を備えたアルミニウム材を準備する請求項12に記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

[請求項14] アルミニウム合金板が、 1000 系、 3000 系、 5000 系、 6000 系、又は 8000 系のアルミニウム合金板である請求項13に記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

[請求項15] アルミニウム合金板の表面に存在する第二相粒子が、いずれもアルカリ性水溶液で溶解するものであり、アルカリ性水溶液を用いた化学的処理により前記成膜対象面が形成される請求項13又は14に記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

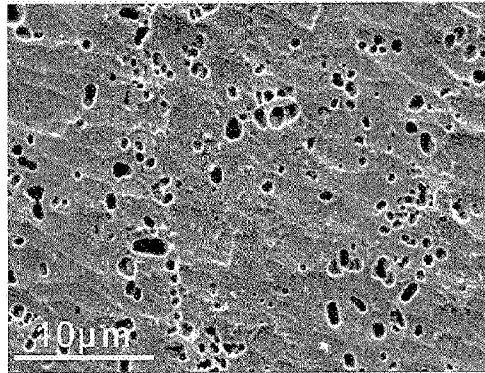
[請求項16] アルミニウム材が、鋳造したスラブを圧延した純度 99.99% 以上の高純度アルミニウム板からなり、その表面が前記成膜対象面を備える請求項12に記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

[請求項17] 乾式導電膜が、CVD、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング、及びイオン注入からなる群から選ばれたいずれか1種又は2種以上の乾式法により形成されたものである請求項12に記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

[請求項18] アルミニウム製導電部材が燃料電池部材である請求項12～17のいずれかに記載のアルミニウム製導電部材の製造方法。

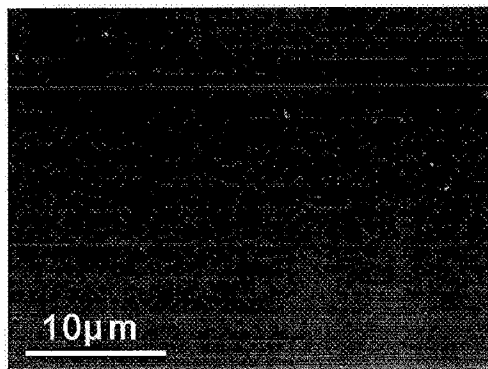
[図1]

(I)



アルミニウム材Bの二次電子像

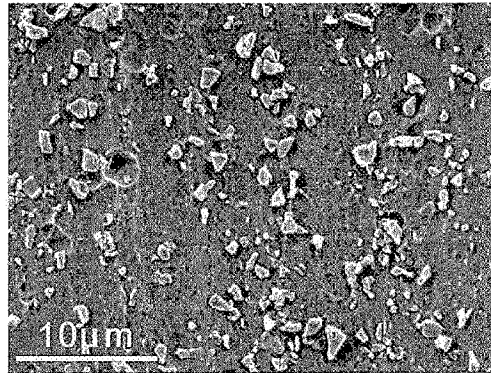
(II)



アルミニウム材Bの反射電子像

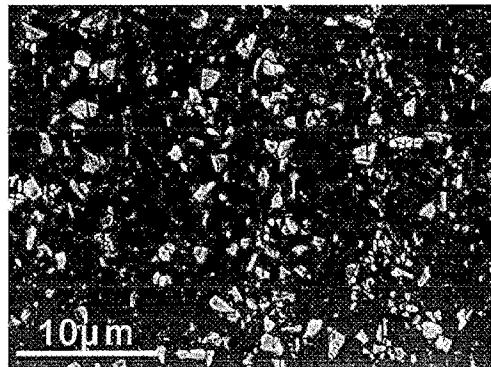
[図2]

(I)



アルミニウム材Cの二次電子像

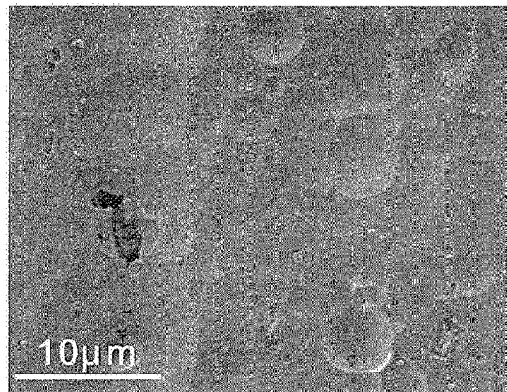
(II)



アルミニウム材Cの反射電子像

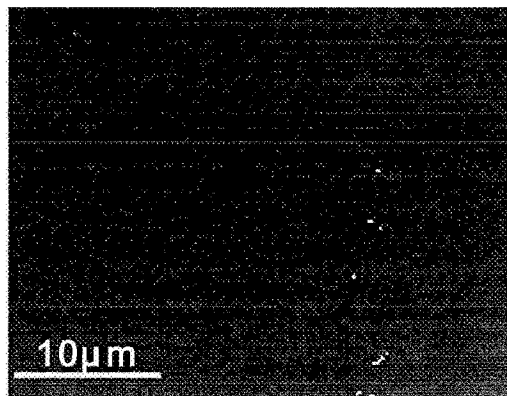
[図3]

(I)



アルミニウム材Dの二次電子像

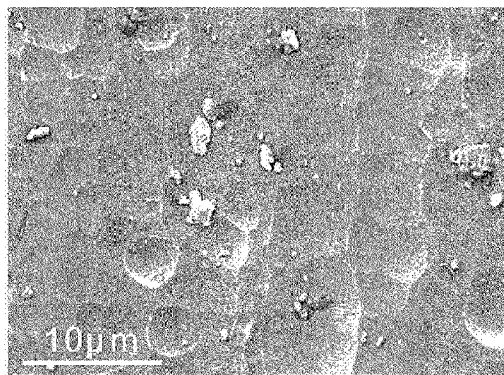
(II)



アルミニウム材Dの反射電子像

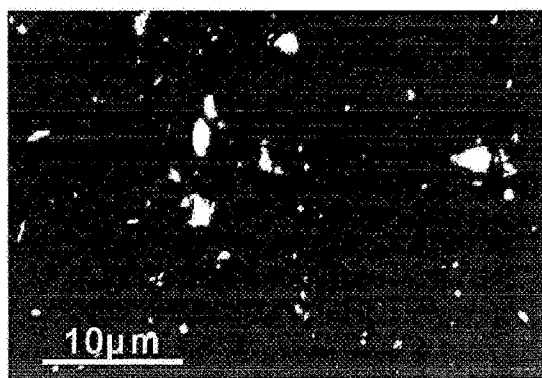
[図4]

(I)



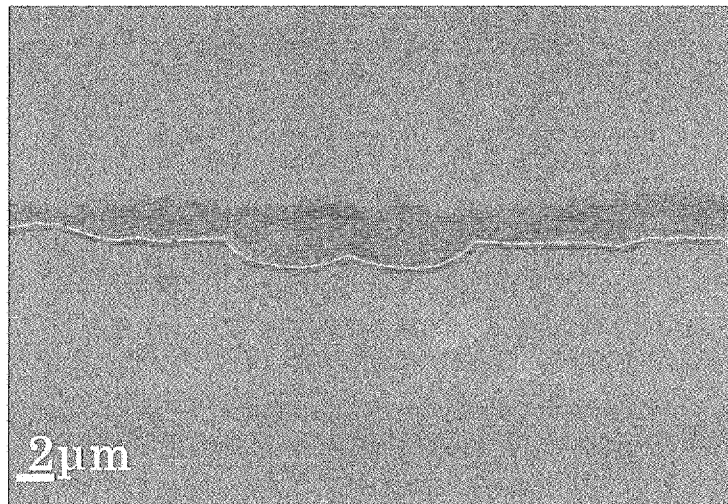
アルミニウム材Eの二次電子像

(II)



アルミニウム材Eの反射電子像

[図5]



アルミニウム材Fの断面SEM画像

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/0202(2016.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, C23C14/16(2006.01)i, C23G1/12(2006.01)i, C23G1/22(2006.01)i, H01B5/02(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)

H01M8/0202, B22D11/00, B32B7/02, B32B15/20, C22C21/00, C22F1/04,
C23C14/16, C23G1/12, C23G1/22, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00, H01M8/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-134310 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims 2, 6, 8, 12; paragraphs [0018], [0022], [0023] & WO 2003/079476 A1 claims 4, 6, 8, 18; page 9, lines 20 to 25; page 13, lines 1 to 11	1-18
A	JP 2003-272653 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 26 September 2003 (26.09.2003), claims 1 to 5; paragraphs [0026] to [0029] (Family: none)	1-18

☒ 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
24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-297777 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October 2001 (26.10.2001), claim 1; paragraphs [0014], [0015], [0045] (Family: none)	1-18
A	JP 2005-529466 A (General Motors Corp.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1, 8 to 11; paragraphs [0017], [0031], [0034], [0045] & US 2003/0228512 A1 claims 1, 8 to 11; paragraphs [0037], [0051], [0054], [0065]	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086068

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01B13/00(2006.01)i, *C22F1/00*(2006.01)n, *H01M8/10*(2016.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M8/0202(2016.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, C23C14/16(2006.01)i, C23G1/12(2006.01)i, C23G1/22(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, H01M8/10(2016.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. H01M8/0202, B22D11/00, B32B7/02, B32B15/20, C22C21/00, C22F1/04, C23C14/16, C23G1/12, C23G1/22, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00, H01M8/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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 2004-134310 A (日本軽金属株式会社) 2004.04.30, 請求項 2, 6, 8, 12, [0018], [0022], [0023] & WO 2003/079476 A1, 請求項 4, 6, 8, 18, 第9頁20~25行, 第13頁第1~11行	1-18
A	JP 2003-272653 A (日本軽金属株式会社) 2003.09.26, 請求項 1~5, [0026]~[0029] (ファミリーなし)	1-18

☒ 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

24.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

守安 太郎

4 X

9347

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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 2001-297777 A (松下電器産業株式会社) 2001.10.26, 請求項 1, [0014], [0015], [0045] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2005-529466 A (ゼネラル・モーターズ・コーポレーション) 2005.09.29, 請求項 1, 8~11, [0017], [0031], [0034], [0045] & US 2003/0228512 A1, Claims 1, 8 to 11, [0037], [0051], [0054], [0065]	1-18