



(21)申請案號：112133228 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/66 (2006.01)* *B32B15/08 (2006.01)*
B32B15/20 (2006.01) *C23C14/20 (2006.01)*
C23C14/24 (2006.01) *C08J7/044 (2020.01)*

(30)優先權：2022/09/12 日本 2022-144297

(71)申請人：日商東麗 K P 薄膜股份有限公司 (日本) TORAY KP FILMS INC. (JP)
日本

(72)發明人：藤信男 FUJI, NOBUO (JP)；都地輝明 TSUJI, TERUAKI (JP)

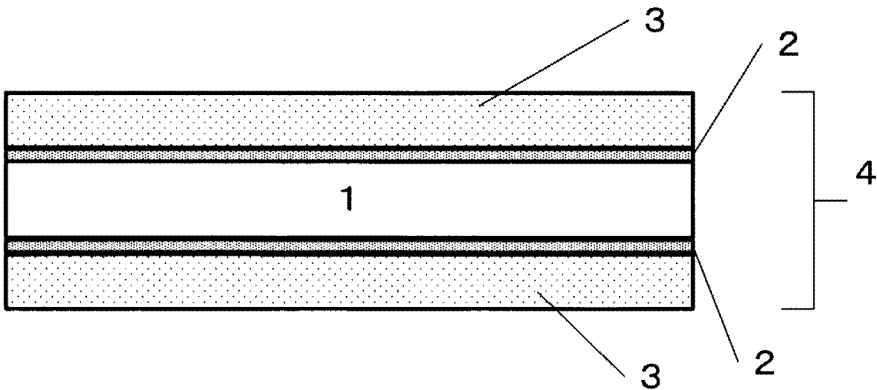
(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 29 頁

(54)名稱
二次電池正極用金屬化薄膜、及其製造方法

(57)摘要
本發明課題在於得到一種金屬化薄膜及其製造方法，該金屬化薄膜即使在樹脂表面形成導電性薄膜層，接觸電阻也不會上升，不會斷裂且可輸送。其可藉由一種二次電池正極用金屬化薄膜解決，該二次電池正極用金屬化薄膜係在樹脂薄膜之至少一面的表面形成鋁金屬膜，前述金屬膜的鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 I[111]與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 I[200]的比值 I[200]/I[111]為 1.0 以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:樹脂薄膜
2:固定層
3:鋁金屬膜
4:金屬化薄膜

【圖 3】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

二次電池正極用金屬化薄膜、及其製造方法

【中文】

本發明課題在於得到一種金屬化薄膜及其製造方法，該金屬化薄膜即使在樹脂表面形成導電性薄膜層，接觸電阻也不會上升，不會斷裂且可輸送。其可藉由一種二次電池正極用金屬化薄膜解決，該二次電池正極用金屬化薄膜係在樹脂薄膜之至少一面的表面形成鋁金屬膜，前述金屬膜的鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 為 1.0 以上。

【指定代表圖】圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】

1:樹脂薄膜

2:固定層

3:鋁金屬膜

4:金屬化薄膜

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二次電池正極用金屬化薄膜、及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種二次電池正極用金屬化薄膜、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，從電性電子設備之小型化、或環境問題之觀點而言，零汽油車(油電混合車、電動車)之二次電池、或電容器等蓄電池，需要小型化、輕量化，同時可瞬間充放電大電流之高輸出密度。

【0003】為了提升重量能量密度，一般車輛所搭載的蓄電池，具有下述構成：正極及負極形成為薄片狀，隔著同樣形成為薄片狀的隔離材，以薄片狀的正極及負極捲繞或者積層的狀態，收納於殼體內。薄片狀的電極板，具有下述結構：在成為集電體之金屬箔的表面，形成包含活性物質之混合物層。

【0004】又，作為得到高輸出密度的方法之一，有：減少構成蓄電池之各種材質之電阻(蓄電池的內部電阻)的方法。在蓄電池中，集電體大多使用鋁箔，但利用普通之鋁箔而成的集電體具有氧化皮膜，據說內部電阻會因為形成在鋁之表面的氧化皮膜而增加。若內部電阻增加，則在以大電流進行充放電時會導致電壓降低，結果導致蓄電池之輸出降低。一般而言，鋁會形成一般厚度為 5~10nm 之絕緣體之自然氧化膜，但其仍具

有就鋁表面而言保持良好的導電性之特徵。其理由有：電流會自氧化膜的缺陷部分流動之論說；及根據在量子力學的領域中，電子會以一定的機率穿越就能量而言通常是無法越過的區域之穿隧現象，電子傳導體若夾著電絕緣體而接近至 10nm 左右以下則會產生良好的電子傳導之穿隧效應之論說等，雖然沒有非常明確，但鋁氧化膜本身被認為會強烈影響內部電阻。

【0005】作為抑制氧化皮膜所致內部電阻提升之將電極與活性物質之接觸電阻降低的方法，有：使被使用於電極之金屬箔的表面產生凹凸的方法(例如：專利文獻 1)。雖然尚不清楚藉由將鋁表面粗糙化是否增加缺陷數，或是藉由形成多個突起部是否變得容易展現穿隧效應，但其作為降低接觸電阻的手法係有效的。

【0006】作為一邊小型化及輕量化一邊提升高輸出密度的方法，係以體積能量密度之提升、或重量能量密度之提升為目的，而正在發展電極基材之薄膜化。然而，若只單純將使用於應對應之電極的金屬箔進行薄膜化，則會產生強度不足的問題。又，若以使接觸電阻降低為目的而將經薄膜化的金屬箔之表面凹凸變大，則會進一步成為金屬箔之強度降低的原因，而較不佳。因此，提案出作為代替金屬之新穎素材之一種具備集電體功能而使用作為電極基材的素材，其具有：在機械特性或耐熱尺寸安定性優異之雙軸延伸聚酯薄膜的表面，設置金屬等導電性薄膜層之構成(例如：專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1] 特開 2008-160053 號公報

[專利文獻 2] 特開平 10-40919 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】然而，當在聚酯薄膜等之樹脂薄膜的表面設置金屬等導電性薄膜層之構成的情況下，相較於以往使用的金屬箔，其隨著金屬厚度越薄，總體的電阻值越上升。而且，即使以降低鋁金屬表面的接觸電阻為目的而將金屬表面進行粗糙化，一般也由於設置在樹脂薄膜表面的金屬等導電性薄膜層是藉由真空蒸鍍法等形成的蒸鍍金屬膜，且為薄膜金屬，而因此難以用蝕刻等進行粗糙化。若將聚酯薄膜的表面本身進行粗糙化，則會變得容易斷裂，且變得難以進行製造步驟之輸送。

【0009】有鑑於上述情形，本發明課題在於提供一種金屬化薄膜，其即使在樹脂表面形成導電性薄膜層，接觸電阻也不會上升，不會斷裂且可輸送。

[用以解決課題之手段]

【0010】本案發明人等鑑於上述課題專心檢討的結果，藉由使用真空蒸鍍法控制蒸鍍膜的表面形狀，進而得到一種接觸電阻小的金屬化薄膜、及其製造方法。

【0011】亦即，本發明關於一種二次電池正極用金屬化薄膜，其係在樹脂薄膜之至少一面的表面形成鋁金屬膜，其中前述金屬膜的鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰

值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 為 1.0 以上；

如上述二次電池正極用金屬化薄膜，其中前述金屬膜的表面電阻為 $0.15\Omega/\square$ 以下；

如上述二次電池正極用金屬化薄膜，其中前述樹脂薄膜的表面粗糙度 R_a 為 0.6nm 以上 2.0nm 以下；

如上述二次電池正極用金屬化薄膜，其中前述金屬膜的表面粗糙度 R_a 為 2.3nm 以上 10.0nm 以下。

【0012】又，本發明係關於一種二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其為上述二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其包含：在將蒸鍍源的鋁藉由選自由電阻加熱、感應加熱、及電子束組成之群組中之至少一者進行加熱而使其成為汽化鋁之際導入氬氣的真空蒸鍍法，藉以使前述汽化的鋁蒸鍍而成膜在樹脂薄膜的步驟；

一種上述二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其包含：在將鋁以濺鍍法成膜於前述樹脂薄膜之後，不暴露於大氣而將前述汽化的鋁蒸鍍而成膜的步驟。

[發明之效果]

【0013】若根據本發明，則可得到一種金屬化薄膜、及其製造方法，該金屬化薄膜即使在樹脂表面形成導電性薄膜層，接觸電阻也不會上升，不會斷裂且可輸送。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖 1] 為本發明之金屬化薄膜的剖面概略圖。

[圖 2] 為本發明之金屬化薄膜的剖面概略圖。

[圖 3] 為本發明之金屬化薄膜的剖面概略圖。

[圖 4] 為使用利用碳坩堝之感應加熱方式的蒸鍍源使結晶粒大且緻密地成長時之鋁金屬膜(膜厚 $1.48\mu\text{m}$)表面的電子顯微鏡(SEM)照片。

[圖 5] 為使用利用碳坩堝之感應加熱方式的蒸鍍源使結晶粒大且緻密地成長時之鋁金屬膜(膜厚 $0.53\mu\text{m}$)表面的 SEM 照片。

[圖 6] 為利用對於電阻加熱的舟連續地供給鋁金屬導線之舟加熱方式使其成長時之鋁金屬膜(膜厚 $1.12\mu\text{m}$)表面的 SEM 照片。

[圖 7] 為使用利用碳坩堝之感應加熱方式的蒸鍍源使結晶粒大且緻密地成長時之鋁金屬膜(膜厚 $1.48\mu\text{m}$)剖面的 SEM 照片。(與圖 3 相同，但觀看方向不同。)

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0015】針對本發明，以下進行詳細地說明。

【0016】

<金屬化薄膜>

本發明的金屬化薄膜 4，其在樹脂薄膜 1 之一面、或是兩面的面具有鋁金屬膜 3(圖 1、圖 2、圖 3)。

【0017】

<鋁金屬膜>

本發明中之鋁金屬膜 3 係將以鋁為主成分的層積層

1 層或 2 層以上而成之鋁金屬的集合體。主成分係指將層整體定為 100 原子 % 時，超過 80 原子 %。

【0018】本發明中之鋁金屬膜 3 的厚度較佳為 $0.7\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 以下。

【0019】就電極用途而言，電阻越低越好，表面電阻較佳為金屬膜表面電阻為 $0.15\Omega/\square$ 以下，進一步較佳為 $0.05\Omega/\square$ 以下。另一方面，為了提升能量密度而必須進行薄膜化，因此只單純增厚金屬膜並不佳。若考慮電極的電阻，則鋁金屬膜的厚度較佳為 $0.7\mu\text{m}$ 以上，若為 $1.0\mu\text{m}$ 以上則變成更低電阻，可減少內部電阻之上升。另一方面，基於提升體積能量密度之目的而必須發展電極基材之薄膜化，較佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $2.5\mu\text{m}$ 以下。

【0020】本發明中之鋁金屬膜 3 具有下述特徵：藉由在採用真空蒸鍍法之成膜時，控制金屬膜之結晶成長使表面凹凸增大，可降低接觸電阻。

【0021】在 10mm 厚的 NR 海綿橡膠之上使金屬化薄膜 4 的鋁金屬膜 3 朝上放置，將 2 片 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 大小之經實施鍍金之銅板空出 1mm 之間隔，在各個銅板上放置 500g 的荷重，將此 2 片銅板間的電阻值定為接觸電阻的數值時，為了減少內部電阻上升，接觸電阻值較佳為 $15\text{m}\Omega$ 以下，進一步較佳為 $10\text{m}\Omega$ 以下。在此之接觸電阻值為包含了 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 之 2 片電極面積的接觸電阻與 2 片電極間的膜電阻(表面電阻)之數值。因此，接觸電阻值與表面電阻值之比值[接觸電阻值]/[表面電

阻值]，可表示表面電阻之影響少的數值，表面電阻值之比值[接觸電阻值]/[表面電阻值]較佳為 0.35 以下，進一步較佳為 0.25 以下。

【0022】就控制金屬膜的結晶成長而將接觸電阻變低的鋁金屬膜 3 之表面的特徵而言，鋁金屬膜 3 之未與樹脂薄膜 1 接觸的表面之表面粗糙度 R_a 較佳為 2.3nm 以上 10.0nm 以下，進一步較佳為 5.0nm 以上 10.0nm 以下。鋁表面被充分粗糙化，可確保於凸部與凹部的高度有某種程度之大小時有接觸電阻變低的傾向，成為表面粗糙度 R_a 越大越好的傾向。惟，若表面粗糙度 R_a 過大，由於越薄的鋁金屬膜 3 越會成為在輸送時或折疊時金屬膜斷裂的原因，因此較佳為 10.0nm 以下。

【0023】就控制金屬膜的結晶成長而將接觸電阻變低的鋁金屬膜 3 之表面的特徵而言，鋁金屬膜 3 的鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 較佳為 1.0 以上 10 以下。 $I[200]/I[111]$ 進一步較佳為 2.0 以上。由於強度比值 $I[200]/I[111]$ 越大，鋁金屬膜 3 之結晶方位越緻密地一致，因此膜電阻(表面電阻)會變小，接觸面的接觸電阻也會降低。

【0024】由於鋁為立方晶系，故當鋁為粉末的情況下，因結晶方位為隨機，故 111 面的 X 射線繞射之峰值強度最大，強度比值 $I[200]/I[111]$ 小於 1.0。以一般的真空蒸鍍法製作之鋁金屬膜化薄膜的金屬粒子係間隙大的柱狀結晶膜，111 面之 X 射線繞射的峰值強度最大，強

度比值 $I[200]/I[111]$ 小於 1.0。

【0025】另一方面，壓延鋁箔因壓延步驟而變緻密，且結晶配向一致，因此斜向之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 變弱，強度比值 $I[200]/I[111]$ 較 1.0 更大。藉由提高蒸鍍時之基材(即為樹脂薄膜。以下有時將樹脂薄膜記為基材)的表面溫度，柱狀結晶會變大且緻密，因此結晶會在 200 面方向一致，強度比值 $I[200]/I[111]$ 較 1.0 更大。惟，當基材為樹脂薄膜的情況下，由於若使基材溫度上升時會熔融而斷裂，因此若未下工夫進行製作，則無法提升基材溫度，以真空蒸鍍法製作之鋁金屬膜化薄膜的金屬粒子會成為間隙大的柱狀結晶膜，強度比值 $I[200]/I[111]$ 小於 1.0。

【0026】本發明則由於即使基材為樹脂薄膜，仍藉由一邊提升基材的表面溫度一邊導入氬氣而使鋁金屬膜的柱狀結晶大且緻密地成長，增大結晶粒，因此成功在鋁金屬膜表面形成適當的凹凸。一邊將樹脂薄膜自背面強制地冷卻，一邊將蒸鍍源的發熱量增大，藉此僅使露出蒸鍍源之樹脂薄膜表面附近之溫度上升，而能夠使柱狀結晶變大且緻密。

【0027】一般鋁的真空蒸鍍法的情況下，係對於電阻加熱的舟連續地供給鋁金屬導線之舟加熱方式，但採用此方式形成鋁金屬膜時，強度比值 $I[200]/I[111]$ 小於 1.0。因此，較佳為盡可能使蒸鍍源的發熱量增大且以短時間進行成膜，以使基材表面溫度容易上升。藉由使用利用發熱量大的碳坩堝之感應加熱方式、電子束進行

加熱之方式之蒸鍍源使蒸鍍源的發熱量增大，可使結晶粒大且緻密地成長。惟，照這樣下去，樹脂薄膜會因熱而熔融，因此較佳為藉由將樹脂薄膜自背面強制地冷卻至不熔融前一刻的溫度為止，而使鋁金屬膜的柱狀結晶大且緻密地成長。再者，藉由將氬氣導入至蒸鍍中，可在鋁金屬膜表面進一步形成凹凸。

【0028】圖 4 及圖 5 為表面粗糙度 R_a 為 1.6nm 的樹脂薄膜(此處為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜)的表面上，使用利用發熱量大的碳坩堝之感應加熱方式之蒸鍍源使結晶粒大且緻密地成長時之鋁金屬膜表面的 SEM 照片。圖 4 為 $1.48\mu\text{m}$ 的厚度之鋁金屬膜的表面 SEM 照片，圖 5 為 $0.53\mu\text{m}$ 的厚度之鋁金屬膜的表面 SEM 照片。由圖 4 及圖 5 可判別：藉由使結晶粒增大，可在鋁金屬膜表面形成適當的凹凸。此時的表面粗糙度 R_a ，在圖 4 為 8.3nm ，在圖 5 為 2.7nm 。

【0029】圖 7 為圖 4 之鋁金屬膜的剖面 SEM 照片，可判別：鋁金屬膜為柱狀結晶，鋁金屬膜表面的凹凸之凸部相當於一個柱狀結晶。藉此推測鋁金屬膜表面的凹凸之凸部的大小越大，柱狀結晶越大且緻密。比較圖 4 與圖 5 時，推測為了將膜厚增厚而蒸鍍時間較長且熱量更大的圖 4，其柱狀結晶成長得更大。

【0030】另一方面，圖 6 為以對於一般的電阻加熱的舟連續地供給鋁金屬導線之舟加熱方式使其成長時之鋁金屬膜表面的 SEM 照片。圖 6 為 $1.12\mu\text{m}$ 的厚度之鋁金屬膜的表面 SEM 照片，此時的表面粗糙度 R_a 為

2.2 nm。因為無法在圖 6 的鋁金屬膜表面確認明確的凹凸，所以推測柱狀結晶沒有長大，且沒有緻密地成長。

【0031】又，為了使結晶粒增大，形成緻密的金屬膜，必須以某種程度的時間使其露出於為熱源之蒸鍍源，結果必須拉長蒸鍍時間，鋁金屬膜厚較佳為 $0.7\mu\text{m}$ 以上的厚度，若為 $1.0\mu\text{m}$ 以上進一步較佳。

【0032】

< 鋁金屬膜之製作方法 >

作為鋁金屬膜 3 的成膜方法，以製作薄電極為目的，較佳為不使用接著劑而可在薄樹脂薄膜形成金屬膜的真空蒸鍍法。真空蒸鍍法有感應加熱蒸鍍法、電阻加熱蒸鍍法、雷射束蒸鍍法、電子束蒸鍍法等，但其中可適當使用蒸鍍源之發熱量大的電子束蒸鍍法、雷射束蒸鍍法、感應加熱蒸鍍法。蒸鍍源的發熱量必須增大至使鋁金屬膜 3 的結晶粒大且緻密地形成為止，基材表面溫度必須足夠高，但由於難以實測，因此透過確認蒸鍍後的鋁金屬膜 3 必要的物性來判斷是否為足夠的熱量。

【0033】若使蒸鍍源的發熱量上升至所需要的熱量，則就一般的真空蒸鍍法之冷卻功能的管理而言，會有樹脂薄膜的溫度上升而溶解的可能性，因此蒸鍍中必須一邊管理冷卻功能一邊進行蒸鍍使溫度不會過度上升且可將薄膜均勻地冷卻。具體而言，必須採用包含以冷媒充分冷卻之金屬製的板或是金屬輥的冷卻機構，自蒸鍍面的背面均勻地冷卻。為了均勻地冷卻，必須使樹脂薄膜與冷卻機構之間密著而不產生間隙。

【0034】例如：若在冷卻機構的金屬輥上有傷痕，則傷痕的部分會成為間隙，且傷痕部分會導致樹脂薄膜無法冷卻而溶解。例如：若異物跑進樹脂薄膜與冷卻機構的金屬輥，會因異物導致樹脂薄膜無法冷卻而溶解。若使蒸鍍源的發熱量上升至需要的熱量，則一般的真空蒸鍍法容許的金屬輥之傷痕或異物混入會成為問題，因此需要更嚴格管理金屬輥之傷痕或異物混入。藉由強化該等之蒸鍍源的發熱量之增加及冷卻功能之管理，可使鋁金屬膜 3 的結晶粒長大且緻密地形成，使包含接觸電阻的內部電阻得以降低。尤其是電子束蒸鍍法、雷射束蒸鍍法的情況下，藉由採用保溫性相較於碳坩堝更優異的氧化鋁坩堝作為蒸鍍坩堝，因可進一步增大蒸鍍源的發熱量，故而進一步較佳。

【0035】

<樹脂薄膜>

本發明所使用的樹脂薄膜 1，較佳為將合成樹脂等高分子成形為薄的膜狀者。作為在本發明可適當使用的樹脂薄膜，例如聚酯薄膜，而聚酯薄膜之中可例示：聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚萘二甲酸乙二酯薄膜、或是聚醯亞胺薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚丙烯薄膜。其中，更佳使用聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。該等之樹脂薄膜可單獨使用，亦可使用經複合者。又，亦可使用在樹脂薄膜表面塗布有樹脂、黏著劑等者。

【0036】該樹脂薄膜 1 的厚度較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。為了電極基

材之薄膜化，較佳為樹脂薄膜的厚度薄者之故，進一步較佳為 $10\mu\text{m}$ 以下。惟，若過薄，則有因在製造步驟中之斷裂等而產率降低的可能性之故，進一步較佳為 $3\mu\text{m}$ 以上。

【0037】前述樹脂薄膜的表面粗糙度 R_a 較佳為 0.6nm 以上 2.0nm 以下。樹脂薄膜表面粗糙度為小於 0.6nm 的情況下，將樹脂薄膜捲取為卷狀時，會黏住而變得難以輸送。樹脂薄膜的表面粗糙度較佳為 0.6nm 以上，進一步較佳為 1.0nm 以上。另一方面，鋁金屬膜表面的凹凸大者較佳，若為此而將樹脂薄膜的表面粗糙度 R_a 增大時，會在樹脂薄膜輸送時變得容易斷裂，因此不佳。就樹脂薄膜而言，為了進行輸送，較佳為形成所需要之最低限度的凹凸，且盡可能為平滑，因此表面粗糙度 R_a 較佳為 2.0nm 以下，進一步較佳為 1.5nm 以下。

【0038】

<固定層(anchor layer)>

在本發明之金屬化薄膜 4 的樹脂薄膜與鋁金屬膜 3 之間，也可具有固定層 2。藉由設置固定層 2，可期待樹脂薄膜與鋁金屬膜之密著力提升。作為固定層 2，較佳為藉由濺鍍法在樹脂薄膜上形成金屬層。濺鍍法能夠將固定層厚度變薄，對於需要進一步薄膜化的蓄電池用途係最適合的。

【0039】作為固定層 2，較佳為含有選自由鋁、鎳、鈦、鎳鉻合金(ニクロム，nichrome)、及鉻組成的群組中之任一個以上的金屬層，但固定層 2 進一步較佳為以

濺鍍法形成的鋁金屬層。此時應注意，一邊將被選擇作為固定層 2 之鋁、鎳、鈦、鉻、鎳鉻合金等金屬表面維持在不氧化的狀態一邊在其之上形成銅層係重要的。具體而言，以濺鍍形成作為固定層 2 之金屬層後，不暴露於大氣，維持真空而形成鋁金屬膜 3 係重要的。被選擇作為固定層 2 之鋁、鎳、鈦、鉻、鎳鉻合金等金屬表面若被氧化，則會形成安定的金屬氧化膜，與在其之上形成的鋁金屬膜 3 間的界面之金屬鍵結會變困難，無法確保密著力，有時有鋁金屬膜 3 會自固定層 2 剝離的情形。因此，作為固定層 2 而選擇的鋁、鎳、鈦、鉻、鎳鉻合金等不被氧化係重要的。當固定層 2 為以濺鍍法形成的鋁金屬層的情況下，若在其之上真空蒸鍍有鋁金屬膜 3，會進一步使柱狀結晶大且緻密地成長，因此致使進一步抑制鋁金屬膜的接觸電阻，而為較佳。

【0040】固定層 2 的厚度較佳為 3nm 以上 40nm 以下，更佳為 5nm 以上 20nm 以下。若厚度小於 3nm，有時會得不到足夠的密著力。另一方面，由於即使將固定層比 40nm 更大，密著力提升的效果也不會變大，故較佳為 40nm 以下，當以成膜速度慢的濺鍍法製作固定層的情況下，進一步較佳為將固定層做成 20nm 以下而提升生產性。

[實施例]

【0041】以下基於實施例說明本發明。再者，本發明並未限定於此等實施例，可基於本發明之趣旨將此等實施例進行變形、變更，並未將此等自發明的範圍排

除。

【0042】

(磁控濺鍍)

在批次式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EBH-800)內設置樹脂薄膜，使用 50mm×550mm 尺寸的靶材，在氬氣環境中調整為真空到達度 $5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 以下，以成為規定的金屬膜厚之時間連續施加 DC 電源。

【0043】或是，在捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內設置樹脂薄膜，使用 70mm×550mm 尺寸的靶材，在氬氣環境中調整為真空到達度 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 以下，施加脈衝式電源，形成金屬層。

【0044】再者，關於濺鍍與真空蒸鍍，只要沒有特別記載，則進行連續處理，使固定層與鋁金屬膜間不與大氣接觸。

【0045】

(真空蒸鍍)

在批次式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EBH-800)內設置樹脂薄膜，於蒸鍍舟上載置鋁使其成為目的厚度之量後，進行抽真空至成為真空到達度 $9.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下為止，之後，加熱蒸鍍舟而實施真空蒸鍍，形成鋁金屬膜。

【0046】或是，在捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內設置樹脂薄膜，以鋁膜厚成為規定的數值之輸送速度、輸出條件，利用採用碳坩堝的感應加熱蒸鍍法而加熱鋁錠，藉以實施真空蒸鍍，形成鋁金屬膜。

【0047】或是，在捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內設置樹脂薄膜，對於以鋁膜厚成為規定的數值之輸送速度、電阻加熱進行加熱的蒸鍍舟，投入鋁導線，藉以實施真空蒸鍍，形成鋁金屬膜。

【0048】

(關於氬氣之導入)

氬氣之導入係使用在磁控濺鍍時導入的氬氣。批次式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EBH-800)內，不會同時進行濺鍍與真空蒸鍍，因此在真空蒸鍍時沒有導入氬氣。

【0049】捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內，濺鍍與真空蒸鍍係進行連續處理，因此會變成在相同的蒸鍍腔室內同時進行濺鍍與真空蒸鍍，且一直對真空蒸鍍之蒸鍍源導入氬氣。

【0050】

(XRD(X 射線繞射)測定方法)

使用 X 射線繞射(RIGAKU SmartLab9kW)進行測定。測定條件係以 X 射線管的電壓與電流：45kV-200mA、掃描速度：2°/min、入射狹縫：1.0mm、受光狹縫：1.0mm 進行測定。求出測定結果中出現的 111 面之 X 射線繞射的峰值強度 $I[111]$ 、200 面之 X 射線繞射的峰值強度 $I[200]$ ，算出比率 $I[200]/I[111]$ 進行比較。

【0051】

(接觸電阻測定)

在 10mm 厚的 NR 海綿橡膠(和氣產業股份有限公司製 NRS-06)上將金屬化薄膜搭載使金屬膜成為朝上，將

2 片 25mm×25mm 大小之經實施鍍金之銅板空出 1mm 之間隔，在各個銅板搭載 500g 的荷重。將此 2 片銅板間的電阻值，以日置電機股份有限公司製電阻計 RM3544 進行測定，作為接觸電阻。

【 0052 】

(表面電阻測定)

將金屬化薄膜切割為約 300mm×約 80mm 的大小，使用簡易型低電阻率計(Mitsubishi Chemical Analytech 股份有限公司製“LORESTA(註冊商標)”EP MCP-T360)，以 4 端點法測定三處的表面電阻，並將平均值採用為表面電阻值。

【 0053 】

(鋁金屬膜厚度)

將金屬化薄膜切割為約 30mm×約 30mm 的大小，重疊 10 片並以測微計測定厚度，算出每 1 片之金屬化薄膜的厚度，之後自同樣地重疊 10 片並以測微計測定到的未蒸鍍之樹脂薄膜的厚度，算出與金屬化薄膜厚的差異，由此算出鋁金屬膜厚。

【 0054 】

(表面粗糙度)

以 Hitachi High-Tech Science 股份有限公司製掃描型白色干涉顯微鏡，測定表面粗糙度 Ra。測定條件以測定模式「wave」、光源 530White、接物透鏡 50 倍進行，使用附屬的分析軟體，以面補正為 4 次、補完為「完全」、開槽高斯濾波器(ガウシングガウシアンフ

イルタ，Gouging Gaussian Filter)為「cut off $2\mu\text{m}$ 」的條件算出，使用其所算出的數值。

【0055】

(密著評價)

將寬 18mm 紙黏著帶(NITTO 製，No.720)貼合於鋁金屬膜表面，之後，在將紙黏著帶(NITTO 製，No.720)剝離之際，判斷蒸鍍膜是否自樹脂薄膜剝離。蒸鍍膜自樹脂薄膜剝離的情況視為×(不合格)，未剝離的情況視為○(合格)，當作是否可作為二次電池正極用金屬化薄膜使用的標準。

【0056】

(實施例 1)

使用厚度 $11.5\mu\text{m}$ 的雙軸配向聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(SK C(股)製，類型：SC42)，作為樹脂薄膜。該樹脂薄膜的表面粗糙度為 1.6nm 。將該樹脂薄膜的原料卷，設置樹脂薄膜在捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內，施加脈衝式電源，利用濺鍍將鋁蒸鍍 5nm 的厚度。作為條件，濺鍍輸出係使用脈衝式電源，採用 2.0kW 。之後，以採用碳坩堝之感應加熱蒸鍍法加熱鋁錠，藉以利用真空蒸鍍法將鋁金屬膜真空蒸鍍 $1.48\mu\text{m}$ 的厚度。

【0057】針對如此製作的金屬化薄膜，鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 為 4.3，表面粗糙度為 8.3nm 。

【0058】該未與金屬薄膜的樹脂薄膜接觸之鋁金屬膜表面的表面電阻值為 $0.037\Omega/\square$ ，接觸電阻值為 $8.63\text{m}\Omega$ ，接觸電阻值與表面電阻值之比值[接觸電阻/表面電阻]為 0.24。

【0059】接觸電阻值為 $15\text{m}\Omega$ 以下，且接觸電阻足夠小，判定為合格○。

【0060】

(實施例 2～5)

使鋁金屬膜的厚度成為如表 1 所記載以外，與實施例 1 同樣地製作金屬化薄膜，並進行評價。將結果顯示於表 1。

【0061】

(實施例 6)

使用厚度 $11.5\mu\text{m}$ 的雙軸配向聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(SKC(股)製，類型：SC42)，作為樹脂薄膜。該樹脂薄膜的表面粗糙度為 1.6nm 。將該樹脂薄膜的原料卷，設置樹脂薄膜在捲取式真空蒸鍍裝置(ULVAC 製 EWC-060)內，一邊導入氬氣一邊調整為真空到達度 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下後，對於以電阻加熱進行加熱的蒸鍍舟，投入鋁導線，藉以實施真空蒸鍍，將鋁金屬膜真空蒸鍍 $1.04\mu\text{m}$ 的厚度，並進行評價。將結果顯示於表 1。

【0062】

(實施例 7)

使用厚度 $11.5\mu\text{m}$ 的雙軸配向聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(SKC(股)製，類型：SC42)，作為樹脂薄膜。該樹

脂薄膜的表面粗糙度為 1.6nm 。將該樹脂薄膜的原料卷，設置樹脂薄膜在捲取式真空蒸鍍裝置 (ULVAC 製 EWC-060) 內，施加脈衝式電源，利用濺鍍將鋁蒸鍍 5nm 的厚度。作為條件，濺鍍輸出係使用脈衝式電源，採用 2.0kW 。之後，對於以電阻加熱進行加熱的蒸鍍舟，投入鋁導線，藉以實施真空蒸鍍，將鋁金屬膜真空蒸鍍 $1.00\mu\text{m}$ 的厚度，並進行評價。將結果顯示於表 1。

【0063】

(比較例 1)

使用厚度 $11.5\mu\text{m}$ 的雙軸配向聚對苯二甲酸乙二酯薄膜 (SKC(股)製，類型：SC42)，作為樹脂薄膜。該樹脂薄膜的表面粗糙度為 1.6nm 。將該樹脂薄膜，設置樹脂薄膜在批次式真空蒸鍍裝置 (ULVAC 製 EBH-800) 內，施加脈衝式電源，利用濺鍍將鋁蒸鍍 5nm 的厚度。作為條件，濺鍍輸出係使用脈衝式電源，採用 2.0kW 。之後，利用加熱蒸鍍舟的電阻加熱蒸鍍法將鋁金屬膜真空蒸鍍 $1.44\mu\text{m}$ 的厚度。

【0064】針對如此製作的金屬化薄膜，鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 為 0.3，表面粗糙度為 1.6nm 。

【0065】該未與金屬薄膜的樹脂薄膜接觸之鋁金屬膜表面的表面電阻值為 $0.038\Omega/\square$ ，接觸電阻值為 $15.38\text{m}\Omega$ ，接觸電阻值與表面電阻值之比值 [接觸電阻 / 表面電阻] 為 0.41。

【0066】接觸電阻值較 $15\text{m}\Omega$ 大，且接觸電阻相對於表面電阻而言為高，判定為不合格 x。

【0067】

(比較例 2～5)

使鋁金屬膜的厚度成為如表 1 所記載以外，與比較例 1 同樣地製作金屬化薄膜，並進行評價。將結果顯示於表 1。

【 0068 】 [表 1]

	蒸鍍方式	蒸鍍條件		密著	鋁金屬 膜厚	電阻			XRD 數據			金屬膜之表面粗糙度	判定
		蒸鍍中之 Ar 氣導入 ○：有 ×：無	有固定濺鍍 ○：有 ×：無	膠帶剝離 ○：無剝離 ×：有剝離		表面 電阻	接觸 電阻	接觸電阻 /表面電阻	[111] 峰值強度	[200] 峰值強度	[200]/ [111]	Ra	接觸電阻 15mΩ 以下
					μm	Ω/□	mΩ	-	-	-	-	nm	合格：○
實施例 1	感應加熱	○	○	○	1.48	0.037	8.63	0.24	2568	11089	4.3	8.3	○：合格
實施例 2	感應加熱	○	○	○	1.06	0.051	9.58	0.19	2317	6933	3.0	6.0	○：合格
實施例 3	感應加熱	○	○	○	0.73	0.074	6.42	0.09	2147	5042	2.3	3.5	○：合格
實施例 4	感應加熱	○	○	○	0.53	0.102	14.84	0.15	1989	3306	1.7	2.7	○：合格
實施例 5	感應加熱	○	○	○	0.42	0.130	8.96	0.07	1954	2285	1.2	2.3	○：合格
實施例 6	電阻加熱	○	×	×	1.04	0.048	11.70	0.25	2451	8823	3.6	5.2	○：合格
實施例 7	電阻加熱	○	○	○	1.00	0.050	10.30	0.21	2412	7477	3.1	4.5	○：合格
比較例 1	電阻加熱	×	○	○	1.44	0.038	15.38	0.41	31943	8787	0.3	1.6	×：不合格
比較例 2	電阻加熱	×	○	○	0.99	0.055	22.51	0.41	20287	9277	0.5	2.2	×：不合格
比較例 3	電阻加熱	×	○	○	0.85	0.064	24.72	0.39	12670	7687	0.6	1.5	×：不合格
比較例 4	電阻加熱	×	○	○	0.56	0.096	46.98	0.49	14750	6940	0.5	1.1	×：不合格
比較例 5	電阻加熱	×	○	○	0.49	0.110	43.71	0.40	11010	7310	0.7	1.2	×：不合格

【 符 號 說 明 】

【 0069 】

- 1:樹 脂 薄 膜
- 2:固 定 層
- 3:鋁 金 屬 膜
- 4:金 屬 化 薄 膜

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種二次電池正極用金屬化薄膜，其係在樹脂薄膜之至少一面的表面形成鋁金屬膜，該金屬膜的鋁之 111 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[111]$ 與 200 面的 X 射線繞射之峰值強度 $I[200]$ 的比值 $I[200]/I[111]$ 為 1.0 以上。

【請求項 2】如請求項 1 之二次電池正極用金屬化薄膜，其中該金屬膜的表面電阻為 $0.15\Omega/\square$ 以下。

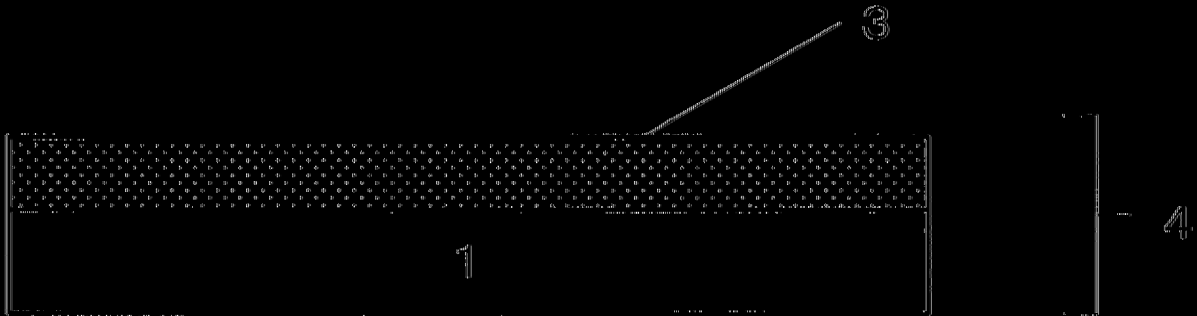
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之二次電池正極用金屬化薄膜，其中該樹脂薄膜的表面粗糙度 Ra 為 $0.6nm$ 以上 $2.0nm$ 以下。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之二次電池正極用金屬化薄膜，其中該金屬膜的表面粗糙度 Ra 為 $2.3nm$ 以上 $10.0nm$ 以下。

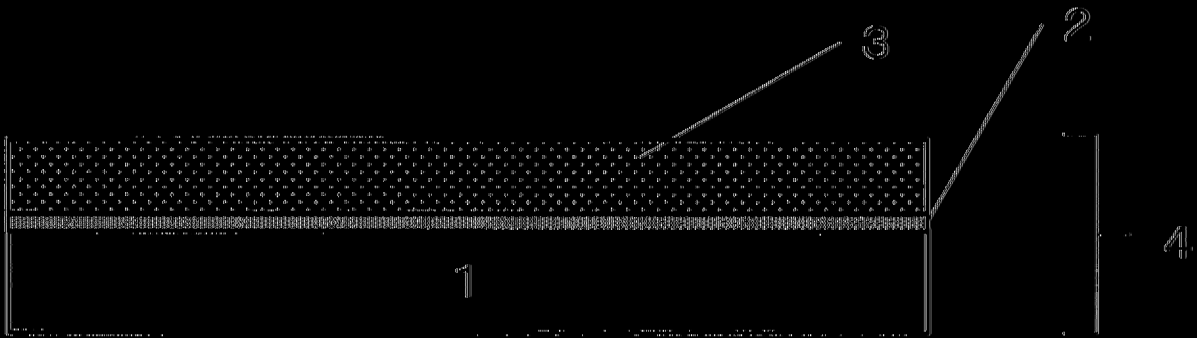
【請求項 5】一種二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其係如請求項 1 或 2 之二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其包含：在將蒸鍍源的鋁藉由選自由電阻加熱、感應加熱、及電子束組成之群組中之至少一者進行加熱而使其成為汽化的鋁之際導入氬氣的真空蒸鍍法，藉以使該汽化的鋁蒸鍍而成膜在樹脂薄膜的步驟。

【請求項 6】如請求項 5 之二次電池正極用金屬化薄膜之製造方法，其包含：在將鋁以濺鍍法成膜於該樹脂薄膜之後，不暴露於大氣而將該汽化的鋁蒸鍍而成膜的步驟。

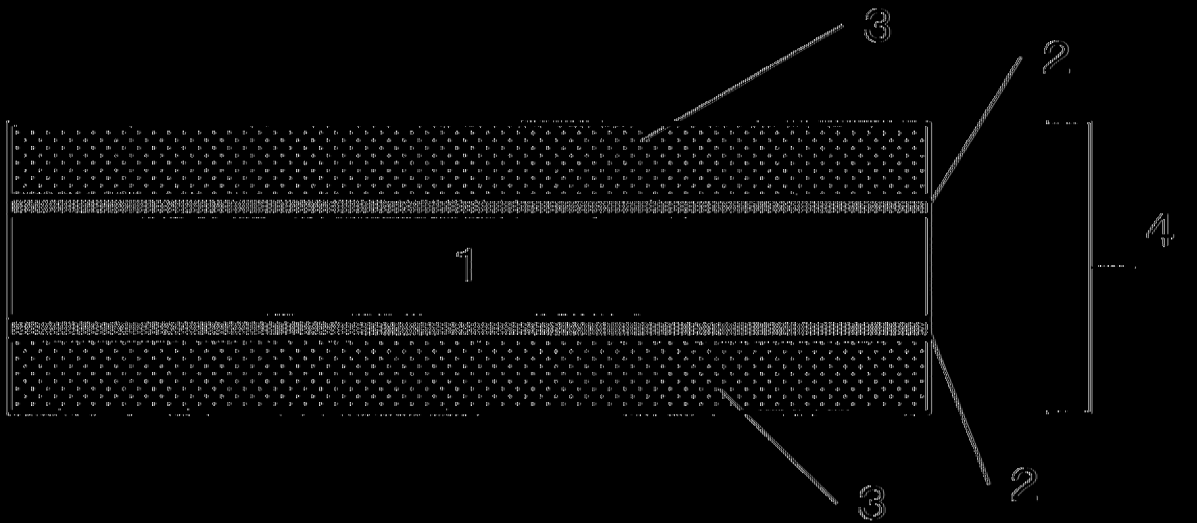
|(發明圖式)|



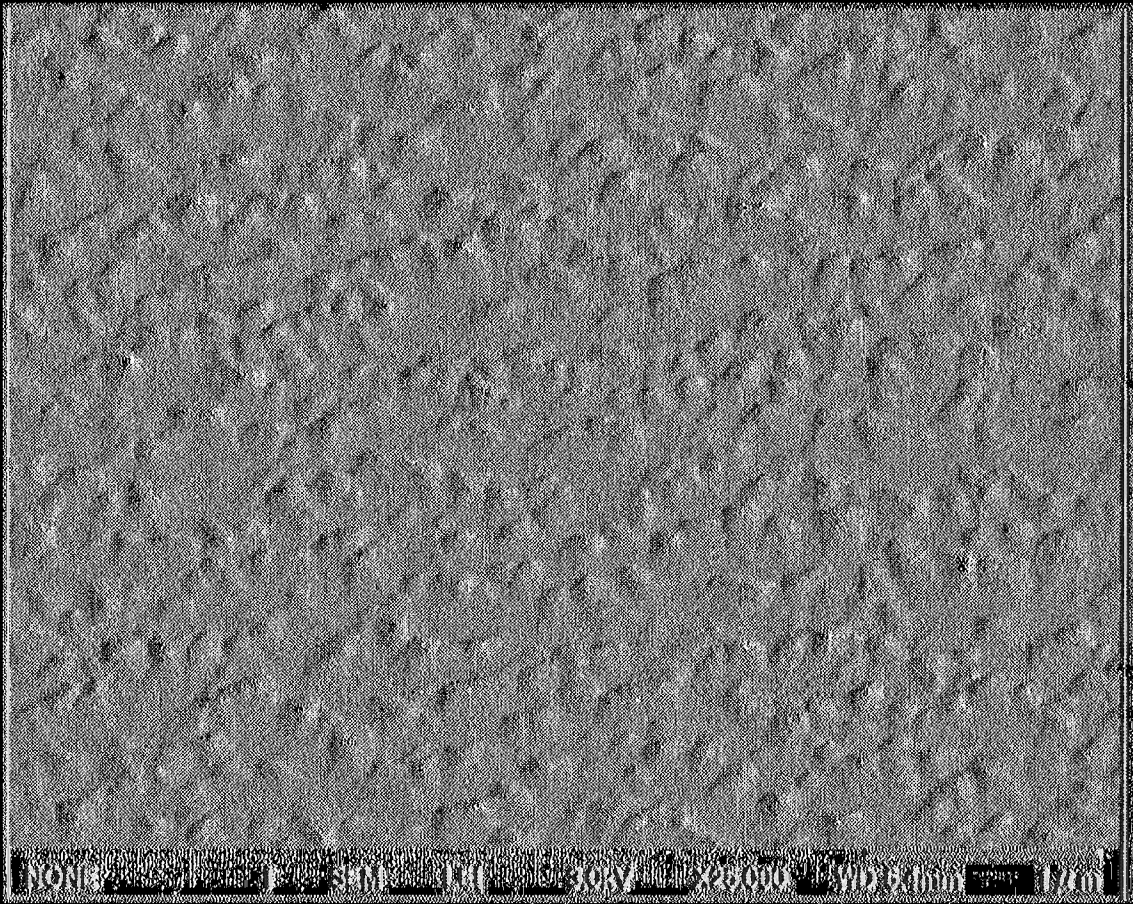
| (圖 1) |



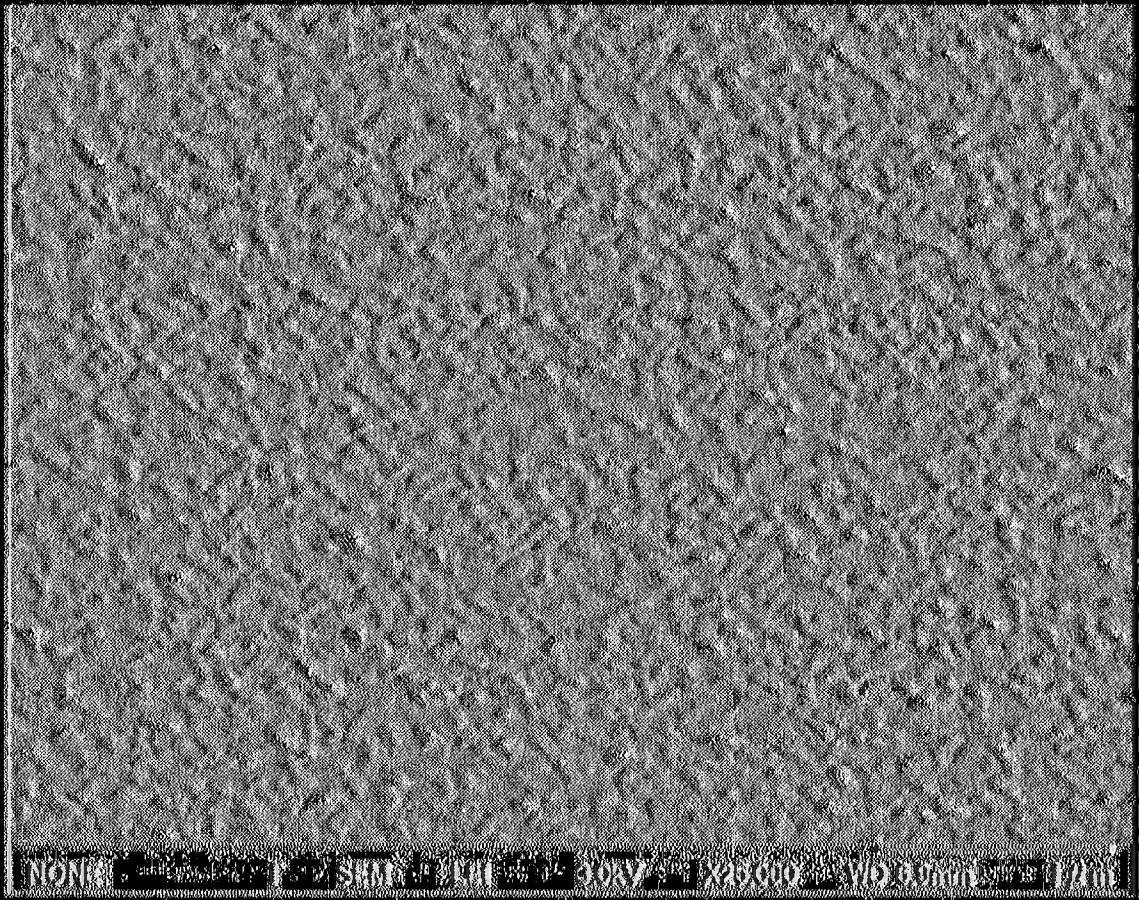
| (圖 2) |



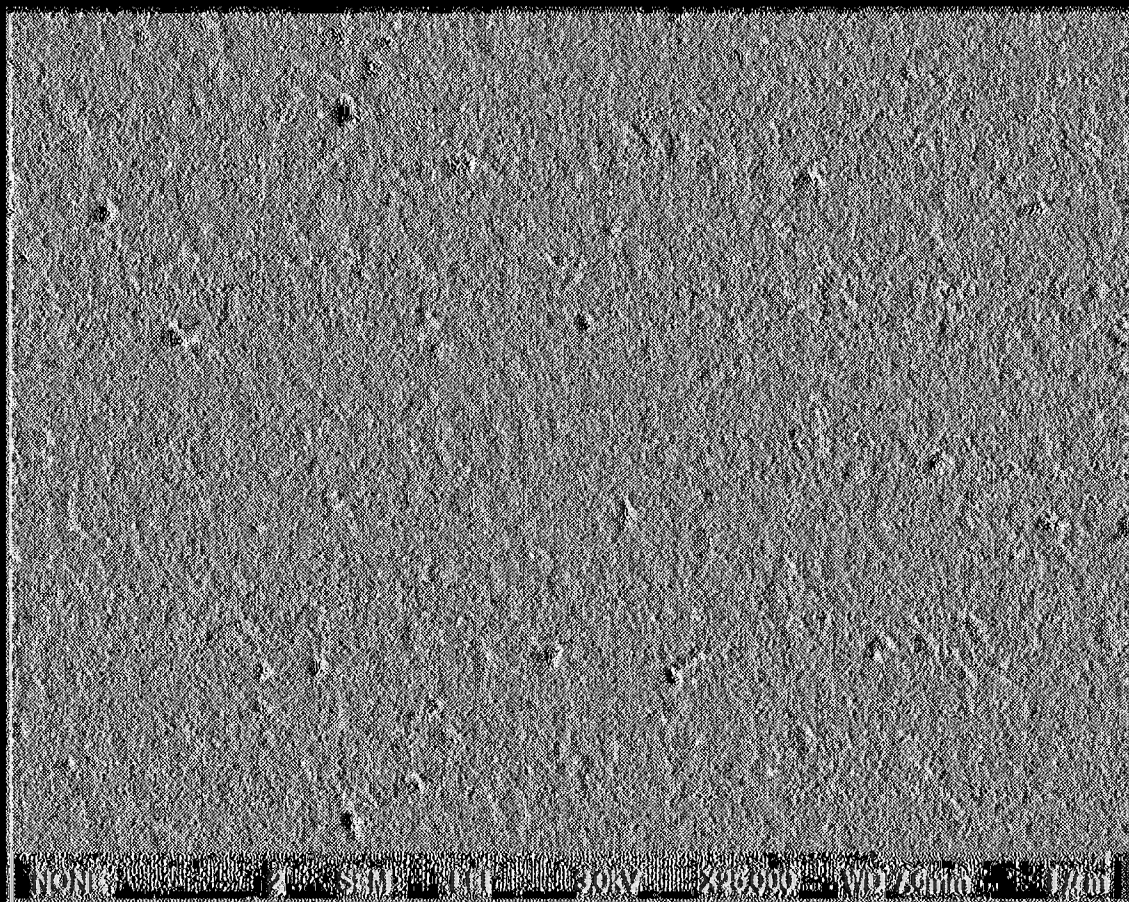
| (圖 3) |



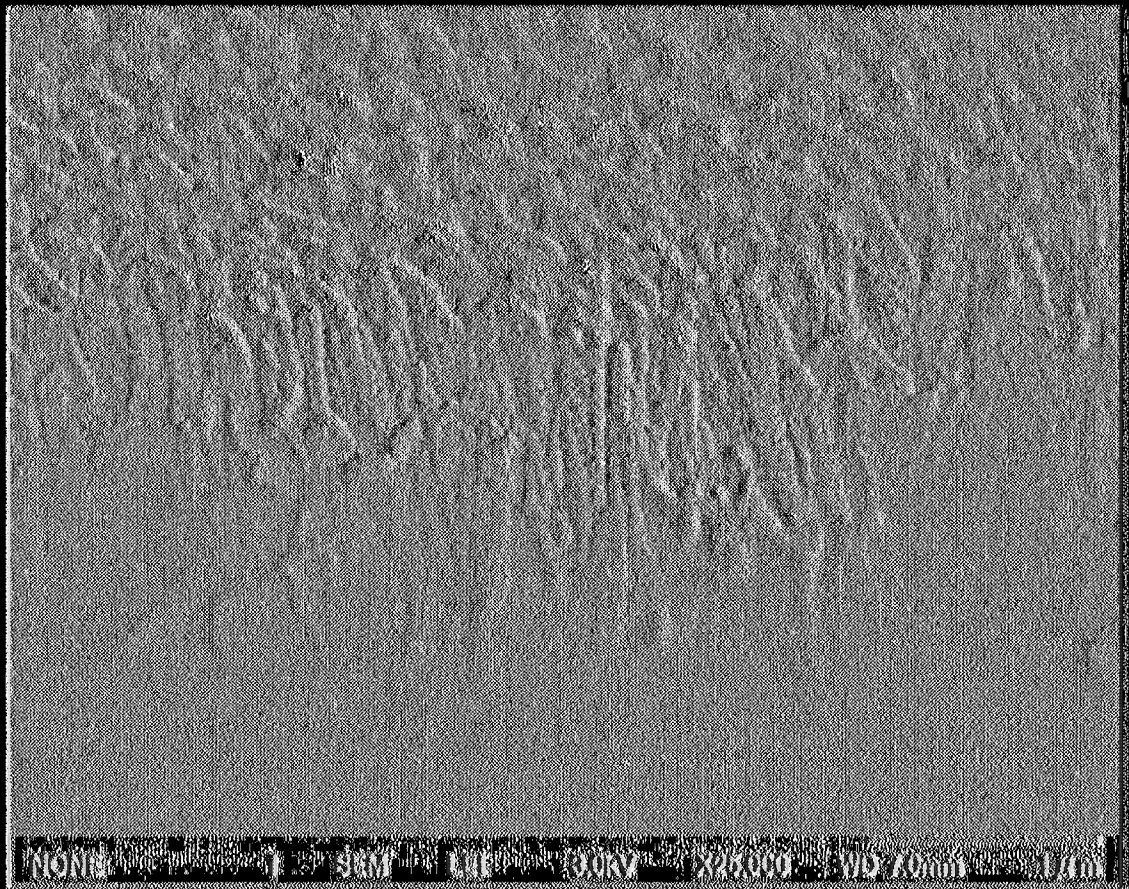
(4)



[(5)]



[(6)]



|(E)|