

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-183174

(P2017-183174A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/66 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/66 A	4 K O 5 3
<b>HO 1 G 11/68 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/68	4 K O 5 7
<b>HO 1 G 11/70 (2013.01)</b>	HO 1 G 11/70	5 E O 7 8
<b>C 2 5 F 3/00 (2006.01)</b>	C 2 5 F 3/00 A	5 H O 1 7
<b>C 2 3 F 1/32 (2006.01)</b>	C 2 3 F 1/32	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-71171 (P2016-71171)  
 (22) 出願日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100080159  
 弁理士 渡辺 望稔  
 (74) 代理人 100090217  
 弁理士 三和 晴子  
 (74) 代理人 100152984  
 弁理士 伊東 秀明  
 (74) 代理人 100148080  
 弁理士 三橋 史生  
 (72) 発明者 松浦 睦  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

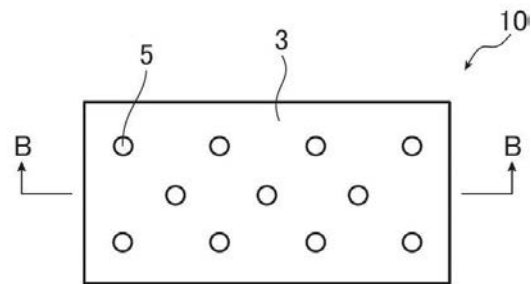
(54) 【発明の名称】 金属箔、金属箔の製造方法および蓄電デバイス用集電体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】濡れ性に優れ、抵抗値を低くすることができる金属箔およびその製造方法ならびに金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体を提供する。

【解決手段】比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子%以下である、金属箔  $10$ 。金属箔の厚み方向に複数の貫通孔  $5$  を有し、貫通孔の平均開口径が  $50 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、貫通孔による平均開口率が  $30\%$  以下であっても良い。また、金属箔材料に対して、溶剤を用いて洗浄し、比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子%以下の金属箔を得る表面処理工程を有する、金属箔の製造方法。また、前記金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体。

【選択図】 図 1 A



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子% 以下である、金属箔。

## 【請求項 2】

厚み方向に複数の貫通孔を有し、

前記貫通孔の平均開口径が  $50 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、前記貫通孔による平均開口率が  $30\%$  以下である、請求項 1 に記載の金属箔。

## 【請求項 3】

表面の酸化膜の厚みが  $7 \text{nm}$  以下である、請求項 1 または 2 に記載の金属箔。

10

## 【請求項 4】

表面酸素濃度が  $30 \sim 60$  原子% である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属箔

。

## 【請求項 5】

金属箔材料に対して、溶剤を用いて洗浄し、比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子% 以下の金属箔を得る表面処理工程を有する、金属箔の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属箔、金属箔の製造方法および蓄電デバイス用集電体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器や、ハイブリッド自動車、電気自動車等の開発に伴い、その電源としての蓄電デバイス（特に、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ）の需要が増大している。

## 【0003】

このような蓄電デバイスの正極または負極に用いられる電極用集電体（以下、単に「集電体」という。）としては、アルミニウム板などを用いることが知られている。

30

## 【0004】

例えば、特許文献 1 には、「平均開口径  $5 \mu\text{m}$  超  $100 \mu\text{m}$  以下の大波構造、平均開口径  $0.5 \mu\text{m}$  超  $5 \mu\text{m}$  以下の中波構造および平均開口径  $0.01 \mu\text{m}$  超  $0.5 \mu\text{m}$  以下の小波構造からなる群から選択される少なくとも 2 つの構造が重畳された表面を有し、表面の断面曲線の最大断面高さ  $P_t$  が、 $10 \mu\text{m}$  以下である集電体用アルミニウム基材。」が記載されている（[請求項 1]）。

## 【0005】

また、特許文献 2 には、「厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材を有するアルミニウム板であって、貫通孔の平均開口径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  であり、貫通孔のうち開口径が  $5 \mu\text{m}$  以下の貫通孔の比率が  $50\%$  以下である、アルミニウム板。」が記載されている（[請求項 5]）。

40

## 【0006】

また、特許文献 3 には、「厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム板において、平均厚さが  $50 \mu\text{m}$  以下、アルミニウムの純度が  $85\% \sim 99.90\%$  であり、貫通孔の平均開口径が  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、平均開口率が  $1\% \sim 40\%$  である、アルミニウム板。」が記載されている（[請求項 1]）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

50

【特許文献1】特開2012-216513号公報

【特許文献2】国際公開第2015/115531号

【特許文献3】国際公開第2016/017380号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、特許文献1～3に記載された従来公知のアルミニウム板などの金属箔について検討したところ、表面状態によっては、活物質層の形成時に活物質を含む分散液（以下、単に「スラリー」とも略す。）を塗布する際の濡れ性が劣る場合があり、また、活物質層を形成した後の抵抗値が高くなる場合があることを明らかとした。

10

【0009】

そこで、本発明は、濡れ性に優れ、抵抗値を低くすることができる金属箔およびその製造方法ならびに金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、比表面積  $S$  および表面炭素濃度が所定の範囲となる金属箔が、活物質層の形成時の濡れ性に優れ、活物質層の形成後の抵抗値を低く抑えることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を解決することができることを見出した。

【0011】

20

[1] 比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子% 以下である、金属箔。

[2] 厚み方向に複数の貫通孔を有し、

貫通孔の平均開口径が  $50 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、貫通孔による平均開口率が  $30\%$  以下である、[1] に記載の金属箔。

[3] 表面の酸化膜の厚みが  $7 \text{nm}$  以下である、[1] または [2] に記載の金属箔。

[4] 表面酸素濃度が  $30 \sim 60$  原子% である、[1] ～ [3] のいずれかに記載の金属箔。

[5] 金属箔材料に対して、溶剤を用いて洗浄し、比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子% 以下の金属箔を得る表面処理工程を有する、金属箔の製造方法。

30

[6] [1] ～ [4] のいずれかに記載の金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体。

【発明の効果】

【0012】

以下に説明するように、本発明によれば、濡れ性に優れ、抵抗値を低くすることができる金属箔およびその製造方法ならびに金属箔を用いた蓄電デバイス用集電体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

40

【図1A】図1Aは、本発明の金属箔の一例を示す模式的な上面図である。

【図1B】図1Bは、図1AのB-B線断面図である。

【図2A】図2Aは、本発明の金属箔の実施態様の一例（長形状）を示す模式的な上面図である。

【図2B】図2Bは、本発明の金属箔の実施態様の他の一例（ロール状）を示す模式的な斜視図である。

【図3】図3は、本発明の金属箔の作製における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図4】図4は、本発明の金属箔の作製における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す概略図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

## 【0015】

## 〔金属箔〕

本発明の金属箔は、比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  となり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子%以下となる金属箔である。

また、本発明の金属箔の比表面積  $S$  は、強度の観点から  $60\%$  以下であることが好ましく、濡れ性がより良好となる理由から  $3 \sim 60\%$  であることがより好ましい。

また、本発明の金属箔の表面炭素濃度は、製造設備のコストなどの生産適性の観点から、 $5$  原子%以上であることが好ましく、 $5 \sim 25$  原子%であることがより好ましい。

## 【0016】

〔比表面積  $S$ 〕

比表面積  $S$  は、原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  の範囲を  $512 \times 128$  点測定して得られる3次元データから近似三点法により得られる実面積  $S_x$  と、幾何学的測定面積  $S_0$  とから、下記式 (i) により求められる値である。

$$S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100 (\%) \cdots (i)$$

## 【0017】

本発明においては、比表面積  $S$  を求めるために、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) により表面形状を測定し、3次元データを求める。測定は、例えば、以下の条件で行うことができる。

すなわち、金属箔を  $1 \text{ cm}$  角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際、試料の表面形状 (波構造) をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY方向について  $150 \mu\text{m}$ 、Z方向について  $10 \mu\text{m}$ 、走査可能なものを使用する。カンチレバーは共振周波数  $120 \sim 150 \text{ kHz}$ 、バネ定数  $12 \sim 20 \text{ N/m}$  のもの (SI-DF20、NANOPROBE社製) を用い、DFMモード (Dynamic Force Mode) で測定する。また、求めた3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求める。計測の際は、表面の  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  の範囲を  $512 \times 128$  点測定する。XY方向の分解能は  $1.9 \mu\text{m}$ 、Z方向の分解能は  $1 \text{ nm}$ 、スキャン速度は  $60 \mu\text{m/sec}$  とする。

上記で求められた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積  $S_x$  とする。表面積差  $S$  は、得られた実面積  $S_x$  と幾何学的測定面積  $S_0$  とから、上記式 (i) により求められる。

## 【0018】

## 〔表面炭素濃度〕

表面炭素濃度は、X線光電子分光法 [Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (以下、「ESCA」と略す。)] を用い、以下に示す装置および方法で測定した炭素濃度 (原子%) をいう。

<装置>

アルバック・ファイ (ULVAC-PHI) 株式会社製 PHI Quantera SXM

<方法 (分析面積点分析)>

ビーム径:  $40 \mu\text{m}$

光電子取り出し角度:  $45$  度

パスイネルギー:  $140.00 \text{ eV}$

## 【0019】

10

20

30

40

50

本発明においては、上述した通り、金属箔の比表面積  $S$  が 1.0 ~ 70% であり、かつ、表面炭素濃度が 30 原子% 以下であることにより、濡れ性に優れ、抵抗値を低くすることができる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

最初に、本発明者らは、金属箔の濡れ性が劣り、抵抗値が高くなる原因が、表面に形成される酸化膜にあると考えた。

しかしながら、後述する比較例 2 ~ 4 などに示す通り、表面酸素濃度を 50 原子% 程度以下に抑制した場合であっても、濡れ性および抵抗値を改善できないことが分かった。

そこで、本発明者らは、酸化膜以外の原因について検討したところ、金属箔の作製環境または作製後の金属箔の保管環境などにより、金属箔の表面炭素濃度が変化することを明らかとし、また、表面炭素濃度が高い場合には、表面酸素濃度が 50 原子% 程度以下であっても、濡れ性および抵抗値を改善できないことを明らかとした。

また、本発明者らは、後述する比較例 1 に示す通り、金属箔の比表面積  $S$  が低い場合には、濡れ性および抵抗値を改善できないことを明らかとした。

そのため、本発明においては、金属箔の比表面積  $S$  が 1.0 ~ 70% であることにより、スラリーとの接触面積が増加し、表面炭素濃度が 30 原子% 以下であることにより、金属箔の表面自由エネルギーが水に近づいたため、濡れ性および抵抗値が改善できたと考えられる。

#### 【0020】

##### 〔素材〕

本発明の金属箔の素材としては、従来公知の集電体の金属材料を用いることができ、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼などを用いることができる。

これららのうち、アルミニウムまたは銅であることが好ましく、アルミニウムであることがより好ましい。

また、アルミニウムとしては、例えば、3000系（例えば、3003材など）、8000系（例えば、8021材など）等の公知のアルミニウム合金を用いることができる。

このようなアルミニウム合金としては、例えば、下記第1表に示す合金番号のアルミニウム合金を用いることができる。

#### 【0021】

##### 【表1】

第1表 合金番号	Si (質量%)	Fe (質量%)	Cu (質量%)
1085	0.02	0.04	<0.01
1N30	0.11	0.45	0.02
8021	0.04	1.44	<0.01
3003	0.60	0.70	0.10

#### 【0022】

##### 〔厚み〕

本発明の金属箔の厚みは、100  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、ハンドリング性、導電性、本発明の金属箔を集電体として用いた際の実装厚みの観点から、50  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、6 ~ 40  $\mu\text{m}$  であることがより好ましく、8 ~ 30  $\mu\text{m}$  であることが更に好ましい。

ここで、金属箔の厚みは、接触式膜厚測定計（デジタル電子マイクロメータ）を用いて、任意の5点を測定した厚みの平均値をいう。

#### 【0023】

##### 〔貫通孔〕

本発明の金属箔は、濡れ性がより良好となる理由から、厚み方向に複数の貫通孔を有し、貫通孔の平均開口径が 50  $\mu\text{m}$  以下であり、かつ、貫通孔による平均開口率が 30% 以

10

20

30

40

50

下であることが好ましい。

また、貫通孔の平均開口径は、本発明の金属箔を集電体として用いた際に活物質層との密着性が良好となる理由から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、貫通孔による平均開口率は、本発明の金属箔を集電体として用いた際にリチウムのブレドープ性が良くなること、また、良好なハンドリング性が得られるという理由から、 $2 \sim 30\%$ であるのが好ましく、 $4 \sim 20\%$ であるのがより好ましい。

#### 【0024】

ここで、貫通孔の平均開口径は、高分解能走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope (SEM)) を用いて金属箔の表面を真上から倍率 $100 \sim 10000$ 倍で撮影し、得られたSEM写真において、周囲が環状に連なっている貫通孔を少なくとも20個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、これらの平均値を平均開口径として算出する。

なお、倍率は、貫通孔を20個以上抽出できるSEM写真が得られるように上述した範囲の倍率を適宜選択することができる。また、開口径は、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を測定した。すなわち、貫通孔の開口部の形状は略円形状に限定はされないので、開口部の形状が非円形状の場合には、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を開口径とする。従って、例えば、2以上の貫通孔が一体化したような形状の貫通孔の場合にも、これを1つの貫通孔とみなし、貫通孔部分の端部間の距離の最大値を開口径とする。

#### 【0025】

また、貫通孔による平均開口率は、金属箔の一方の面側に平行光光学ユニットを設置し、平行光を透過させて、金属箔の他方の面から、光学顕微鏡を用いて金属箔の表面を倍率 $100$ 倍で撮影し、写真を取得する。得られた写真の $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の範囲における $100\text{mm} \times 75\text{mm}$ の視野 (5箇所) について、貫通孔の開口面積の合計と視野の面積 (幾何学的面積) とから、比率 (開口面積 / 幾何学的面積) から算出し、各視野 (5箇所) における平均値を平均開口率として算出する。

#### 【0026】

次に、貫通孔を有する金属箔の全体の構成を図1および図2を用いて説明した後に、具体的な各構成について説明する。

#### 【0027】

図1Aおよび図1Bに示す金属箔10は、厚み方向に複数の貫通孔5を有する金属箔3である。

また、図2Aに示す金属箔10は、長形状であり、幅方向に対向する2組の2辺のうち、少なくとも1組の対向する2辺の辺縁部3aにおける、貫通孔による平均開口率が0%の例を示す。

同様、図2Bに示す金属箔10は、ロール状であり、ロールの軸方向 (ロールを構成する長尺状の金属箔の幅方向) に対向する2辺の辺縁部3aにおける、貫通孔による平均開口率が0%の例を示す。

#### 【0028】

本発明においては、金属箔の形状が長方形または正方形である場合、工程適性がより良好となる理由から、対向する2組の2辺のうち、少なくとも1組の対向する2辺の辺縁部における、貫通孔による平均開口率が $0 \sim 5\%$ であるのが好ましい。なお、辺縁部における平均開口率は、辺縁部を含む全体の平均開口率 ( $2 \sim 30\%$ ) の具体的な値以下であることが前提である。

ここで、「辺縁部」とは、辺を構成する金属箔の端部からの距離 (幅) が $50\text{mm}$ の領域をいう。

また、「平均開口率が0%である」とは、辺縁部に貫通孔を有していないことを表す。なお、上述した通り、図2Aに示す金属箔10は、少なくとも1組の対向する2辺の辺縁部3aにおける貫通孔による平均開口率が0%の例である。

更に、貫通孔による平均開口率が $0 \sim 5\%$ となる辺縁部は、対向する2組の2辺のうち、金属箔の製造過程における搬送方向と垂直な方向 (幅方向) に対向している2辺の辺縁

10

20

30

40

50

部に設けるのが好ましい。

【0029】

また、本発明においては、金属箔の形状が長尺状である場合、工程適性がより良好となる理由から、幅方向に対向する2辺の辺縁部における、貫通孔による平均開口率が0～5%であるのが好ましい。

同様の理由から、金属箔の形状がロール状である場合、ロールの軸方向（ロールを構成する長尺状の金属箔の幅方向）に対向する2辺の辺縁部における、貫通孔による平均開口率が0～5%であるのが好ましい。

【0030】

〔引張特性〕

本発明においては、ハンドリング性の観点から、金属箔の引張強度、破断伸び、耐力が以下に示す値であるのが好ましい。

ここで、引張強度、破断伸びおよび耐力は、JIS Z 2241:2011で規格される「金属材料引張試験方法」に記載された方法で測定した値をいう。なお、これらの測定に用いる試験片形状は、5号試験片（JIS Z 2241:2011）を使用し、引張速度は2mm/min、試験機は島津製AGS-H（5KN）を使用する。また、耐力は、オフセット法で測定した0.2%塑性変形する応力とする。

<引張強度>

本発明の金属箔は、引張強度が15～350N/mm<sup>2</sup>であるのが好ましく、30～270N/mm<sup>2</sup>であるのがより好ましい。なお、単位幅当たりの強度としては、3～30N/cmであるのが好ましく、6～20N/cmであるのがより好ましい。

<破断伸び>

本発明の金属箔は、破断伸びが0.3%以上であるのが好ましく、0.3～3.0%であるのがより好ましい。

<耐力>

本発明の金属箔は、耐力が5N/mm<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、10～150N/mm<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

なお、本発明においては、本発明の金属箔の厚みが6～40μmであれば、上述した引張強度、破断伸びおよび耐力の各値（上述した最も広い数値範囲）を満たすことが可能となる。

【0031】

〔酸化膜〕

本発明の金属箔は、表面に酸化膜を有していてもよいが、濡れ性がより良好となり、抵抗値がより低くなる理由から、表面の酸化膜の厚みは7nm以下であることが好ましい。

【0032】

〔表面酸素濃度〕

本発明の金属箔は、濡れ性がより良好となり、抵抗値がより低くなる理由から、表面酸素濃度が30～60原子%であることが好ましく、35～55原子%であることがより好ましい。

ここで、表面酸素濃度は、上述した表面炭素濃度と同様、ESCAを用い、上述した装置および方法で測定した酸素濃度（原子%）をいう。

【0033】

〔金属箔の製造方法〕

本発明の金属箔の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」とも略す。）は、金属材料に対して、溶剤を用いて洗浄し、比表面積Sが1.0～70%であり、かつ、表面炭素濃度が30原子%以下の金属箔を得る表面処理工程を有する製法である。

以下に、上記金属箔材料および上記表面処理工程について、詳述する。

【0034】

〔金属箔材料〕

上記表面処理工程に供する金属箔材料は、上記表面処理工程によって比表面積Sが1

10

20

30

40

50

． 0 ~ 70 % であり、かつ、表面炭素濃度が 30 原子 % 以下の金属箔、すなわち、上述した本発明の金属箔が得られる材料であれば特に限定されないが、例えば、比表面積  $S$  が 1 . 0 ~ 70 % であり、かつ、表面炭素濃度が 30 原子 % 超である金属箔材料が挙げられる。

ここで、「表面炭素濃度が 30 原子 % 超である」とは、上述した本発明の金属箔を除外することを意図した規定であるが、上記金属箔材料としては、いったん表面炭素濃度が 30 原子 % 以下である本発明の金属箔を作製し、所定の保管環境で保管した後に表面炭素濃度が 30 原子 % 超となった金属箔も含まれる。

言い換えると、後述する粗面化処理などを金属箔に対して施すことにより、比表面積  $S$  が 1 . 0 ~ 70 % であり、かつ、表面炭素濃度が 30 原子 % 以下である本発明の金属箔を作製し、この金属箔の保管環境を制御することにより、表面炭素濃度を 30 原子 % 以下に保持することができれば、上記表面処理工程を施す必要はないが、表面炭素濃度が 30 原子 % 以下の金属箔材料であっても、抵抗値などの改善効果は認められるため、本発明の製造方法における金属箔材料としては用いることができる。

#### 【 0 0 3 5 】

##### < 粗面化処理 >

上記金属箔材料の比表面積  $S$  を 1 . 0 ~ 70 % に調製する方法は特に限定されず、例えば、厚さ 40  $\mu\text{m}$  以下のアルミニウム箔に対して粗面化処理を施す方法などが好適に挙げられる。

粗面化処理としては、例えば、アルミニウム箔に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法；アルミニウム箔に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法；等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらの方法において、電気化学的粗面化処理の後、更に、アルカリエッチング処理および酸によるデスマット処理を施してもよい。

ここで、上記機械的粗面化処理としては、具体的には、例えば、特開 2014 - 179193 号公報の [ 0 0 3 4 ] ~ [ 0 0 3 8 ] 段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

また、上記電解粗面化処理としては、具体的には、例えば、特開 2012 - 216513 号公報（特許文献 1）の [ 0 0 4 1 ] ~ [ 0 0 5 5 ] 段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

##### < 貫通孔の形成 >

上述した本発明の金属箔が貫通孔を有している場合、上記金属箔材料に貫通孔を設けることが好ましい。

貫通孔を有する金属箔材料の製造方法としては、例えば、厚さ 5 ~ 1000  $\mu\text{m}$  のアルミニウム基材の表面に酸化膜形成処理を施し、酸化膜（水酸化アルミニウム皮膜を含む。以下、同様。）を形成する酸化膜形成工程と、酸化膜形成工程の後に、電気化学的溶解処理を施し、貫通孔を形成する貫通孔形成工程と、貫通孔形成工程の後に、酸化膜を除去する酸化膜除去工程とを有する製法などが挙げられる。

上記製法としては、具体的には、例えば、国際公開第 2015 / 115531 号（特許文献 2）の [ 0 0 1 4 ] ~ [ 0 0 5 4 ] 段落に記載された方法、国際公開第 2016 / 017380 号（特許文献 3）の [ 0 0 3 1 ] ~ [ 0 0 7 0 ] 段落に記載された方法などが挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

##### 〔 表面処理工程 〕

上記表面処理工程は、上述した金属箔材料の表面の溶剤を用いて洗浄し、比表面積  $S$  を 1 . 0 ~ 70 % に維持しつつ、表面炭素濃度を 30 原子 % 以下とする工程である。

#### 【 0 0 3 8 】

上記溶剤としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコ

10

20

30

40

50

ール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、メチルセロソルブなどのエーテル系溶剤；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】

また、上記溶媒を用いた洗浄方法は特に限定されず、例えば、塗布方法などにより上記溶剤を金属箔材料の表面に付与する方法が挙げられる。

塗布方法としては、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコート法、ワイヤーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、スプレー法、および、インクジェット法などの公知の方法が挙げられる。

10

【0040】

[蓄電デバイス用集電体]

本発明の蓄電デバイス用集電体（以下、「本発明の集電体」とも略す。）は、上述した本発明の金属箔で構成される蓄電デバイス用の集電体である。

本発明の集電体は、使用する金属箔の比表面積  $S$  が  $1.0 \sim 70\%$  であり、かつ、表面炭素濃度が  $30$  原子%以下であることにより、活物質層の形成時に活物質を含む分散液（スラリー）を塗布した際の濡れ性に優れ、また、活物質層との密着性が良好となり、抵抗値の小さい蓄電デバイスを作製することができる。

20

【0041】

[蓄電デバイス]

本発明の蓄電デバイスは、正極と、負極と、電解液（電解質）とを有する蓄電デバイスであり、正極および負極の少なくとも一方に本発明の集電体を用いた蓄電デバイスである。

ここで、蓄電デバイス（特に、二次電池）の具体的な構成や適用される用途については、特開  $2012-216513$  号公報の [0090] ~ [0123] 段落に記載された材料や用途を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

【0042】

<正極>

本発明の集電体を用いた正極は、本発明の集電体を正極に用いた正極集電体と、正極集電体の表面に形成される正極活物質を含む層（正極活物質層）とを有する正極である。

30

ここで、上記正極活物質や、上記正極活物質層に含有していてもよい導電材、結着剤、溶媒等については、特開  $2012-216513$  号公報の [0077] ~ [0088] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

【0043】

<負極>

本発明の集電体を用いた負極は、本発明の集電体を負極に用いた負極集電体と、負極集電体の表面に形成される負極活物質を含む層とを有する負極である。

ここで、上記負極活物質については、特開  $2012-216513$  号公報の [0089] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

40

【0044】

[保管環境]

本発明においては、集電体の保管、蓄電デバイスの保管、輸送環境によって集電体表面に生成し得る酸化膜に関して、酸化膜の生成自体の抑制または生成される酸化膜の膜厚をできるだけ薄くする観点から、低湿環境下で保存することが好ましい。

具体的には、 $25$  の温度下での相対湿度が  $0 \sim 20\%$  となる環境下で保管することが好ましく、露点温度が  $20$  以下となる環境下で保管することがより好ましい。

このような低湿環境の形成方法としては、例えば、蓄電デバイスまたは集電体を梱包する

50

際に、シリカゲルなどの除湿剤を同包する方法；蓄電デバイスまたは集電体をポリエチレンで覆って減圧状態（例えば、略真空状態）にする方法；などが挙げられる。

【0045】

また、本発明においては、集電体の表面、すなわち、金属箔の表面炭素濃度を30原子%以下に保持する観点から、例えば、脂肪酸およびフタル酸エステルが少ない環境下で保管することが好ましい。

【実施例】

【0046】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

10

【0047】

〔実施例1〕

<金属箔の作製>

厚さ20 $\mu$ m、幅200mmのアルミニウム箔（JIS H-4160、合金番号：1085-H、アルミニウム純度：99.85%）の表面に、下記（1）～（3）に示す処理を施し、下記（4）に示す保管環境で保管することにより、下記第2表に示す比表面積S、表面炭素濃度および表面酸素濃度を有する金属箔を作製した。

20

【0048】

（1）電解粗面化処理

まず、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸9.2g/L水溶液（アルミニウムイオンを4.5g/L含む。）、温度50 $^{\circ}$ であった。交流電源波形は図3に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1：1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図4に示すものを使用した。電流密度は電流のピーク値で50A/dm<sup>2</sup>であり、かつ、平均値で22.6A/dm<sup>2</sup>であり、また、電気量はアルミニウム箔が陽極時の電気量の総和で250C/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

（2）アルカリエッチング処理

アルミニウム箔をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32 $^{\circ}$ で行い、アルミニウム箔を3g/m<sup>2</sup>溶解した。

（3）デスマット処理

次いで、温度60 $^{\circ}$ の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を30秒間行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

（4）保管

以下に示す保管環境Bに7日間放置した。

40

保管環境B：脂肪酸およびフタル酸エステルの少なくとも一方が3.0 $\times$ 10<sup>5</sup>超6.0 $\times$ 10<sup>5</sup>以下

【0049】

〔実施例2～7および比較例1〕

下記第2表に示す電解粗面化処理の条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、金属箔を作製した。

【0050】

〔実施例8～11および比較例2～3〕

下記第2表に示す保管条件に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、金属箔を作製した。

50

## 【 0 0 5 1 】

## 〔 実施例 1 2 〕

上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) に示す処理を施した後に、以下に示す貫通孔形成処理を施し、その後上記 ( 4 ) に示す保管環境で保管したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、金属箔を作製した。

## ＜ 貫通孔形成処理 ＞

硫酸電解液中 ( 1 0 0 g / l、3 5 ) にてアルミ箔表面に酸化皮膜を形成したのちに、硝酸電解液中 ( 1 0 g / l、5 0 ) にて直流電流を用いアルミ箔をプラストし、電気量 5 0 0 C / d m<sup>2</sup> 処理することで貫通孔を形成した。貫通孔形成後にアルカリエッチング ( NaOH 5 % , 3 5 ) で表面をエッチングし、硝酸液 ( 1 %、3 5 ) を用いたデスマット処理をした。

10

## 【 0 0 5 2 】

## 〔 比較例 4 〕

下記第 2 表に示す電解粗面化処理の条件に変更し、下記第 2 表に示す保管条件に変更した以外は、実施例 1 2 と同様の方法により、金属箔を作製した。

## 【 0 0 5 3 】

## 〔 実施例 1 3 〕

厚さ 1 5 μ m、幅 2 0 0 m m の銅箔を使用し、下記第 2 表に示す電解粗面化処理の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、金属箔を作製した。

## 【 0 0 5 4 】

## 〔 比較例 5 〕

下記第 2 表に示す保管条件に変更した以外は、実施例 1 3 と同様の方法により、金属箔を作製した。

20

## 【 0 0 5 5 】

## 〔 実施例 1 4 〕

銅箔の表面にレジストを塗布し、露光・現像によりパターン形成を行った後に、4 0 ~ 5 0 に加熱した塩化第二鉄液中に 1 分間浸漬すること貫通孔を形成した以外は、実施例 1 3 と同様の方法で、金属箔を作製した。

## 【 0 0 5 6 】

## 〔 実施例 1 5 〕

比較例 2 で作製した金属箔に対して、メチルエチルケトン ( M E K ) を数十秒間スプレー塗布して洗浄することにより、金属箔を作製した。

30

## 【 0 0 5 7 】

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 5 で作製した金属箔について、保管条件、比表面積 S、表面炭素濃度、表面酸素濃度、貫通孔の平均開口径および平均開口率、酸化膜の厚み、ならびに、全体厚みについて、上述した方法により測定した値を下記第 2 表に示す。

ここで、下記第 2 表中、保管条件における環境 A ~ C は、それぞれ、以下に示す環境を示す。なお、各保管環境のガス成分測定方法は、空気を 1 0 L 吸入し、ガス成分を T E N E X 管に吸着させ、T E N E X 管を P & T - G C / M S 分析にてガス成分の強度 ( a . u . ) を測定した。

40

保管環境 A : 脂肪酸およびフタル酸エステルのいずれもが  $3 . 0 \times 1 0 ^ 5$  以下

保管環境 B : 脂肪酸およびフタル酸エステルの少なくとも一方が  $3 . 0 \times 1 0 ^ 5$  超  $6 . 0 \times 1 0 ^ 5$  以下

保管環境 C : 脂肪酸およびフタル酸エステルの少なくとも一方が  $6 . 0 \times 1 0 ^ 5$  超

## 【 0 0 5 8 】

## ＜ 濡れ性 ＞

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 5 で作製した金属箔について、ぬれ張力試験用混合液 ( 関東化学社製 ) を用い、各試薬を金属箔表面に数滴付着させ、濡れ具合を目視で確認し、以下の基準で評価した。結果を下記第 2 表に示す。

A A : 非常に優れる ( 非常に濡れ広がりやすい )

50

- A : 優れる (濡れ広がりやすい)
- B : やや優れる (やや濡れ広がりやすい)
- C : 使用可 (実用上問題のないレベル)
- D : 使用不可 (実用上問題のあるレベル)

## 【0059】

## &lt;抵抗値&gt;

実施例1～15および比較例1～5で作製した金属箔について、表面に黒鉛導電性塗料 (日本黒鉛社製、パニーハイトT-602-U)を厚さ15 $\mu$ mで片面塗工し乾燥させ、HIOKI社製抵抗測定器 (3541RESISTANCE HiTESTER)にて、+端子を金属箔と直接繋ぎ、-端子を13mmのCu製接触端子と繋ぎ黒鉛塗工面に4000gの荷重で接触させて抵抗値を測定した。測定数はN=14で最大値、最小値を除いた測定値の平均値を算出した。結果を下記第2表に示す。

10

## 【0060】

## &lt;強度&gt;

実施例1～15および比較例1～5で作製した金属箔について、JIS Z2241に準ずる引張試験 (引張速度: 2mm/分)で測定し、以下の基準で評価した。

- A : 非常に強い
- B : 強い
- C : 実用上問題のないレベル
- D : 実用上問題のないレベルだがやや弱い

20

## 【0061】

## &lt;生産適性&gt;

実施例1～14および比較例1～5で作製した金属箔について、以下の基準で、生産適性を評価した

- A : 実用上問題のないレベル
- B : 生産可能であるが、コスト的にやや問題がある

## 【0062】

【表 2】

第 2 表	電解粗面化処理		保管条件		金属箔							評価				
	有/無	アルミニウム 陽極時 電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	環境	期間 (日)	素材	比表面積 ΔS (%)	表面 炭素 濃度 (原子%)	表面 酸素 濃度 (原子%)	貫通孔		酸化膜 厚み (nm)	全体 厚み (μm)	濡れ性	抵抗値 (mΩ)	強度	生産 適性
									平均 開口径 (μm)	平均 開口率 (%)						
実施例1	有	250	B	7	アルミニウム	17.5	22	42	—	—	4	20	A	17	B	A
実施例2	有	150	B	7	アルミニウム	13.3	21	46	—	—	5	20	A	18	B	A
実施例3	有	5	B	7	アルミニウム	1.2	24	43	—	—	5	20	C	27	B	A
実施例4	有	20	B	7	アルミニウム	5.4	22	49	—	—	5	20	B	23	B	A
実施例5	有	400	B	7	アルミニウム	29.1	18	56	—	—	6	20	AA	15	B	A
実施例6	有	600	B	7	アルミニウム	57.7	17	43	—	—	5	20	AA	13	C	A
実施例7	有	800	B	7	アルミニウム	62.3	21	47	—	—	5	20	AA	12	D	B
実施例8	有	250	C	7	アルミニウム	17.5	30	53	—	—	5	20	C	29	B	A
実施例9	有	250	A	1	アルミニウム	17.5	5	47	—	—	5	20	A	16	B	A
実施例10	有	250	A	7	アルミニウム	17.5	8	51	—	—	5	20	A	16	B	A
実施例11	有	250	A	0.1	アルミニウム	17.5	3	48	—	—	5	20	AA	12	B	B
実施例12	有	250	B	7	アルミニウム	17.5	22	55	13	9	5	20	AA	18	C	A
実施例13	有	10	B	7	銅	3.2	25	39	—	—	4	15	A	8	A	A
実施例14	有	10	B	7	銅	3.4	22	36	100	20	4	15	AA	8	B	A
比較例1	無	—	B	7	アルミニウム	0.6	21	45	—	—	5	20	D	31	B	A
比較例2	有	250	B	30	アルミニウム	17.5	32	51	—	—	5	20	D	32	B	A
比較例3	有	250	C	30	アルミニウム	17.5	43	44	—	—	5	20	D	41	B	A
比較例4	有	20	B	30	アルミニウム	5	36	49	13	9	5	20	D	38	C	A
比較例5	有	10	C	30	銅	3.2	35	35	—	—	4	15	D	15	A	A
実施例15	有	250	MEK洗浄	—	アルミニウム	17.5	7	51	—	—	5	20	AA	15	B	A

【0063】

第 2 表に示す結果から、比表面積 S が 1.0 % 未満である金属箔は、濡れ性に劣り、

10

20

30

40

50

抵抗値を30 m以上と高くなることが分かった(比較例1)。

表面炭素濃度が30原子%より大きい金属箔は、貫通孔の有無、素材(アルミニウムまたは銅)の相違に寄らず、濡れ性に劣ることが分かり(比較例2~5)、素材がアルミニウムである場合は、抵抗値を30 m以上と高くなることが分かった(比較例2~4)。

これに対し、比表面積  $S$  が1.0~70%であり、かつ、表面炭素濃度が30原子%以下である金属箔は、貫通孔の有無、素材(アルミニウムまたは銅)の相違に寄らず、濡れ性に優れ、抵抗値が低くなることが分かった(実施例1~15)。

特に、実施例1~7の対比から、比表面積  $S$  が60%以下であると、強度が高くなることが分かった。

また、実施例1~7の対比から、比表面積  $S$  が3~60%であると、濡れ性がより良好となることが分かった。 10

また、実施例1および8~11の対比から、表面炭素濃度が低いほど濡れ性がより良好となることが分かった。

また、実施例1および8~11の対比から、表面炭素濃度が5%以上であると、生産適性が改善されることが分かった。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0064】

本発明の金属箔は、蓄電デバイス用の集電体の他、光触媒担持体、水素発生触媒担体、酵素電極、貴金属吸収材の担体、抗菌用担体、吸着剤、吸収剤、光学フィルター、遠赤外線カットフィルター、防音・吸音材、電磁波シールド、直接型燃料電池のガス拡散層・セパレータ、微生物保管容器酸素供給口用ネット、建築用材料、照明用途、金属調装飾用途等にも用いることができる。 20

#### 【符号の説明】

##### 【0065】

3 貫通孔を有する金属箔

3 a 辺縁部

5 貫通孔

10 金属箔

11 金属箔

12 ラジアルドラムローラ 30

13 a、13 b 主極

14 電解処理液

15 電解液供給口

16 スリット

17 電解液通路

18 補助陽極

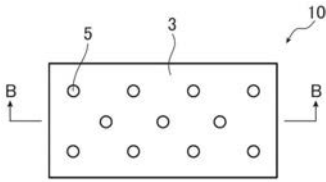
19 a、19 b サイリスタ

20 交流電源

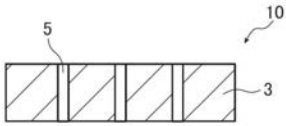
21 主電解槽

22 補助陽極槽 40

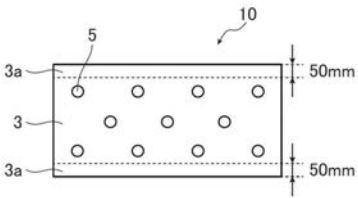
【図 1 A】



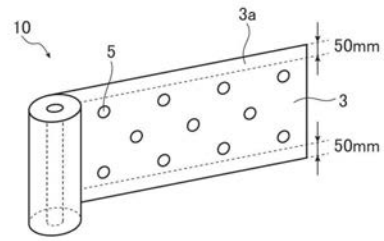
【図 1 B】



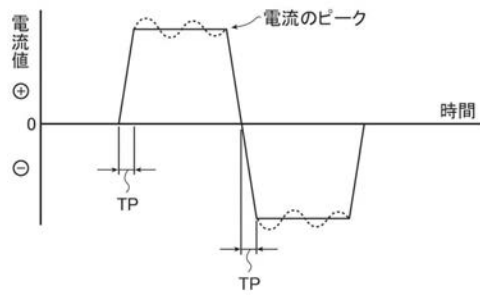
【図 2 A】



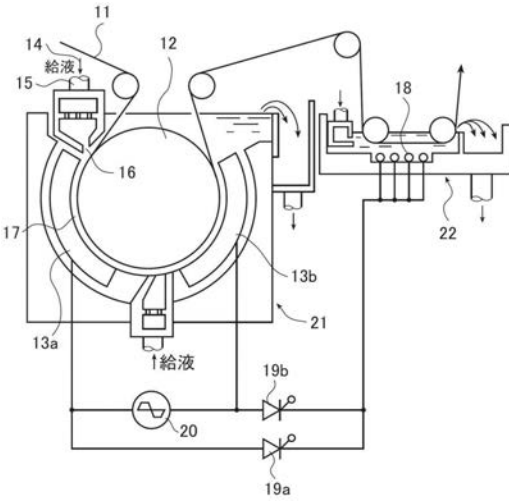
【図 2 B】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 2 3 G 1/02 (2006.01) C 2 3 G 1/02

(72)発明者 川口 順二  
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 小沢 佑介  
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 澤田 宏和  
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4K053 PA10 QA03 SA04  
4K057 WB05 WE22 WN01  
5E078 AA03 AA10 FA04 FA13 FA25  
5H017 AA03 BB08 BB16 CC01 DD01 DD08 EE01 EE06 HH02 HH03  
HH04 HH06