

(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
2019年4月25日(25.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/077995 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/04 (2006.01) H01G 11/68 (2013.01)
C23C 22/66 (2006.01) H01G 11/70 (2013.01)
C25D 9/12 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
C25F 3/14 (2006.01) H01M 4/80 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036858

(22) 国際出願日: 2018年10月2日(02.10.2018)

(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 2017-200347 2017年10月16日(16.10.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 澤田 宏和 (SAWADA Hirokazu); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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.

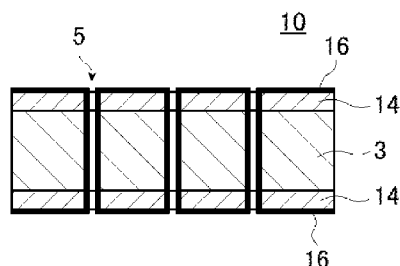
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: ALUMINUM FOIL AND ALUMINUM MEMBER FOR ELECTRODES

(54) 発明の名称: アルミニウム箔および電極用アルミニウム部材



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an aluminum foil which exhibits good adhesion to an electrode material, while being highly conductive to the electrode material; and an aluminum member for electrodes. An aluminum foil according to the present invention has a through hole, while having an aluminum oxide coating film that has a thickness of 25 nm or less on the surface of the aluminum foil. This aluminum foil additionally has a hydrophilization layer on a part of the surface of the aluminum oxide coating film.

(57) 要約: 電極材料との密着性が良好で、かつ、電極材料との導電性が高いアルミニウム箔および電極用アルミニウム部材を提供することを課題とする。貫通孔を有するアルミニウム箔であって、アルミニウム箔の表面に厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらにアルミニウム酸化皮膜の表面の一部に親水化層を有する。



WO 2019/077995 A1

明 細 書

発明の名称：アルミニウム箔および電極用アルミニウム部材

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム箔および電極用アルミニウム部材に関する。

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、アルミニウム板を用いることが知られている。また、このアルミニウム板からなる集電体の表面に、電極材料として活性炭などの活物質を塗布され、正極または負極の電極として用いることが知られている。

[0004] 大容量の次世代二次電池では、電極材料の材質に応じて、容量確保を目的に、予め多量にLi（リチウム）イオンを電極にドーピングすることが行われる。Liイオンのドーピング方法は、電池セル内にLi金属を入れ、電池セル内での溶解を促すことで、過剰なLiイオンを電極に行きわたらせる方法が公知である。電極材料は元々Liイオンを透過するポーラスな材料である。一方、電極材料の支持体となり、かつ充放電時の電気の出し入れ用の導電板の役目を持つ集電体は通常、金属箔が使用され、電気は通すがイオンは通さない。そのため、電池セル内の電極材料の隅々までLiイオンを行きわたらせるためには、金属箔にLiイオンを通過させるための多数の貫通孔を設けた貫通箔が用いられる。

[0005] 例えば、特許文献1には、厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム板であって、厚みが40 μ m以下であり、貫通孔の平均開口径が0.1～100 μ mであり、貫通孔による平均開口率が2～30%であり、Feの含有

量が0.03質量%以上であり、かつ、Siの含有量に対するFeの含有量の比率が1.0以上であるアルミニウム板が記載されている。このアルミニウム板は蓄電デバイス用集電体として用いられることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2016/158245号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ここで、貫通箔は、電極材料との接触抵抗を低減するために、電極材料との親和性が求められる。電極材料との親和性が高いと、貫通孔内に電極材料が入り込み、高い密着性に繋がる。高い密着性は、接触抵抗を低減させるとともに、充電と放電を多数回行ったときでも、電極材料が集電体から剥離するリスクを回避出来、優れたサイクル特性を示す。

次世代二次電池における正極用の電極材料は、水系の塗布液として調製され、集電体となる貫通箔に塗布される。そのため正極用の貫通箔は、親水性であることが望ましい。親水性を示す金属としては、アルミニウムやクロムが公知であり、この内、環境影響が少ないアルミニウムを正極集電体に使用することが望ましい。

[0008] しかしながら、正極用の電極材料との一層の親水性を得るためには、集電体となる貫通箔の材料としてアルミニウムを使用するだけでは不十分であった。そこで、貫通箔の表面に親水化層を設けることが考えられる。しかしながら、親水化層は、電気抵抗になりうるため、単純に親水化層を設けると、電極材料と貫通箔との導電性が低くなってしまのおそれがあった。

[0009] そこで、本発明は、電極材料との密着性が良好で、かつ、電極材料との導電性が高いアルミニウム箔および電極用アルミニウム部材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] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、貫通孔を有するアルミニウム箔であって、アルミニウム箔の表面に厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらにアルミニウム酸化皮膜の表面の少なくとも一部に親水化層を有することにより、上記課題を解決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達成することができることを見出した。

[0011] [1] 貫通孔を有するアルミニウム箔であって、

アルミニウム箔の表面に厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらにアルミニウム酸化皮膜の表面の少なくとも一部に親水化層を有するアルミニウム箔。

[2] アルミニウム酸化皮膜の密度が $2.7 \sim 4.1 \text{ g/cm}^3$ である [1] に記載のアルミニウム箔。

[3] 厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜が、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム1水和物、および、酸化アルミニウム3水和物の少なくとも1つを含む [1] または [2] に記載のアルミニウム箔。

[4] アルミニウム酸化皮膜の厚みが、 $1 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ である [1] ~ [3] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[5] 親水化層が、ケイ酸塩、リン酸塩、スルホン酸、スルホン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、リン酸エステル、リン酸エステル塩、および、フッ化ジルコン酸からなる群から選択される構造を少なくとも1つ有する化合物を含む [1] ~ [4] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[6] 貫通孔の平均開口径が $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である [1] ~ [5] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[7] 貫通孔の孔密度が $1 \sim 1000 \text{ 個/mm}^2$ である [1] ~ [6] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[8] アルミニウム箔の厚みが $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である [1] ~ [7] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[9] アルミニウム箔の両面にアルミニウム酸化皮膜を有し、さらに、両面のアルミニウム酸化皮膜それぞれの表面の少なくとも一部に親水化層を有する [1] ~ [8] のいずれかに記載のアルミニウム箔。

[10] [1] ~ [9] のいずれかに記載のアルミニウム箔を用いた電極用アルミニウム部材。

発明の効果

[0012] 以下に説明するように、本発明によれば、電極材料との密着性が良好で、かつ、電極材料との導電性が高いアルミニウム箔および電極用アルミニウム部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のアルミニウム箔の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明のアルミニウム箔の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図3]本発明のアルミニウム箔の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図4]本発明のアルミニウム箔の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図5]本発明のアルミニウム箔の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

[図6]本発明のアルミニウム箔の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

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] [アルミニウム箔]

本発明のアルミニウム箔は、
貫通孔を有するアルミニウム箔であって、
アルミニウム箔の表面に厚み25 nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらにアルミニウム酸化皮膜の表面の少なくとも一部に親水化層を有するアルミニウム箔である。

次に、本発明のアルミニウム箔の構成について、図1を用いて説明する。

[0016] 図1は、本発明のアルミニウム箔の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

図1に示すように、アルミニウム箔10は、アルミニウム基材3の両主面それぞれに厚み25 nm以下のアルミニウム酸化皮膜14が形成されており、さらに、アルミニウム酸化皮膜14の表面に親水化層16を有する。また、アルミニウム箔10は、アルミニウム基材3およびアルミニウム酸化皮膜14を厚み方向に貫通する複数の貫通孔5を有する。すなわち、アルミニウム箔10は、厚み方向に貫通する貫通孔を有するアルミニウム基材3と、厚み方向に貫通する貫通孔を有するアルミニウム酸化皮膜14とを積層した構成を有し、アルミニウム酸化皮膜14の表面には親水化層16が形成された構成を有する。

[0017] なお、図1に示す例においては、親水化層16は、アルミニウム酸化皮膜14の主面（最大面）および貫通孔5の内壁部分に形成される構成としたが、これに限定はされず、少なくとも一部に形成されていればよい。

[0018] また、図1に示す例においては、アルミニウム酸化皮膜14は、アルミニウム基材3の両主面に形成される構成としたが、これに限定はされず、一方の主面のみに形成される構成であってもよい。

[0019] 本発明のアルミニウム箔は、集電体として用いられ、表面に活物質（電極材料）を塗布されて蓄電デバイスの正極または負極として用いられる。

アルミニウム箔が、厚み方向に貫通する複数の貫通孔を有することで、集電体として用いる場合に、リチウムイオンの移動を容易にすることができる

。また、多数の貫通孔を有することで、活物質との密着性を向上することができる。

[0020] ここで、本発明において、厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜14とは、無孔質の酸化皮膜単独、あるいは無孔質の酸化皮膜と薄いポーラス状（多孔質）の酸化皮膜の両方からなる。具体的には、厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜14は、厚さが15nm以下の無孔質の酸化皮膜単独、あるいは無孔質の酸化皮膜の上に10nm以下の薄いポーラス状の酸化皮膜が形成されており、合計の厚さが25nm以下で形成される。

[0021] また、本発明において、親水化層16とは、親水性を有する層であり、アルミニウム酸化皮膜14表面における親水性を向上する層である。

[0022] 前述のとおり、大容量の次世代二次電池では、電極材料の材質に応じて、容量確保を目的に、予め多量にLiイオンを電極にドーピングすることが行われる。Liイオンのドーピング方法は、電池セル内にLi金属を入れ、電池セル内での溶解を促すことで、過剰なLiイオンを電極に行きわたらせる方法が公知である。電極材料は元々Liイオンを透過するポーラスな材料である。一方、電極材料の支持体となり、かつ充放電時の電気の出し入れ用の導電板の役目を持つ集電体は通常、金属箔が使用される。金属箔は、電気は通すがイオンは通さない。そのため、電池セル内の電極材料の隅々までLiイオンを行きわたらせるためには、金属箔にLiイオンを通過させるための多数の貫通孔を設けた貫通箔が用いられる。

[0023] また、次世代二次電池における正極用の電極材料は、水系の塗布液として調製され、集電体となる貫通箔に塗布される。そのため正極用の貫通箔は、親水性であることが望ましい。親水性を示す金属として、アルミニウムが知られている。そのため、正極用の集電体としてアルミニウム箔が用いられている。

[0024] しかしながら、正極用の電極材料との一層の親水性を得るためには、集電体となる貫通箔の材料としてアルミニウムを使用するだけでは不十分であった。そこで、貫通箔の表面に親水化層を設けることが考えられる。しかしな

がら、親水化層は、電気抵抗になりうるため、単純に親水化層を設けると、電極材料と貫通箔との導電性が低くなってしまふおそれがあった。

例えば、アルミニウム箔の表面に存在するアルミニウム酸化皮膜の厚みが25 nm超の場合には、空孔を多数有するポラス状（多孔質）の層となるため、親水化層が空孔内に浸入してアルミニウム酸化皮膜に多量に付着するため、親水性は向上するが電気抵抗が高くなってしまふ電極材料と貫通箔との導電性が低くなってしまふ。

[0025] これに対して本発明のアルミニウム箔10は、表面に厚み25 nm以下のアルミニウム酸化皮膜14を有し、さらにアルミニウム酸化皮膜14の表面の少なくとも一部に親水化層16を有する。親水化層16を有することで、正極用の電極材料との親和性を高くすることができる。その際、表面のアルミニウム酸化皮膜の厚みを25 nm以下とすることで、空孔を有さない層とすることができ、あるいは、空孔を有する層が存在するものの、非常に薄い層となるため、親水化層16が多量に付着するのを抑制できる。これにより、アルミニウム箔10と電極材料との電気抵抗が高くなるのを抑制して、導電性を確保することができる。

[0026] また、アルミニウム箔10は、電極材料との親和性が高いため、貫通孔5内に電極材料が入り込み、高い密着性に繋がる。高い密着性は、アルミニウム箔10と電極材料との接触抵抗を低減させることができる。また、充電と放電を多数回行ったときでも、電極材料がアルミニウム箔10（集電体）から剥離するリスクを回避出来、優れたサイクル特性が得られる。

[0027] ここで、本発明のアルミニウム箔において、アルミニウム酸化皮膜14の密度が2.7~4.1 g/cm³であるのが好ましく、2.7~4.1 g/cm³が好ましく、3.2~4.1 g/cm³がより好ましい。

アルミニウムは酸化され易く、大気にさらされると酸化してしまふため、常時、酸化皮膜を有する。酸化皮膜は絶縁性が高いため、アルミニウム基材の表面に厚い酸化皮膜が存在すると、アルミニウム基材と電極材料（活物質）との間の電気抵抗が増大するおそれがある。

これに対して、アルミニウム酸化皮膜の膜密度を $2.7 \sim 4.1 \text{ g/cm}^3$ とすることにより、水分がアルミニウム酸化皮膜に浸透してアルミニウム基材に到達するのを抑制できるので、アルミニウム基材の酸化の進行を抑制してアルミニウム酸化皮膜の厚みが厚くなるのを抑制できる。これにより、電気抵抗が低い状態を安定して維持することができる。

[0028] なお、アルミニウム酸化皮膜の膜密度は、株式会社神戸製鋼所製、高分解能RBS分析装置 HRBS500 (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry; HR-RBS) を使用して測定する。エネルギー 450 keV のHe⁺イオンを試料面(アルミニウム箔のアルミニウム酸化皮膜の表面)の法線に対し 62.5° で試料に入射させ、散乱されたHe⁺イオンを散乱角 55° の位置で偏向磁場型エネルギー分析器により検出して面密度を得る。得られた面密度(atoms/cm^2)から質量面密度(g/cm^2)に換算し、この値と透過型電子顕微鏡(TEM)により測定した膜厚からアルミニウム酸化皮膜の密度(g/cm^3)を算出する。

[0029] また、アルミニウム箔と電極材料との間の電気抵抗をより低くできる等の観点から、アルミニウム酸化皮膜14の厚みは、 $1 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $1 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ であるのがより好ましく、 $1 \text{ nm} \sim 8 \text{ nm}$ であるのがさらに好ましい。

なお、無孔質酸化皮膜の膜厚は、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)により断面を観察して、3箇所膜厚を測定して平均値を膜厚として算出する。

[0030] また、貫通孔の平均開口径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 未満がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 超 $80 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 超 $40 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

貫通孔の平均開口径を上記範囲とすることで、アルミニウム箔に電極材料を塗布する際に塗布液の裏抜けが発生するのを防止でき、また、塗布した電極材料活物質との密着性を向上できる。また、アルミニウム箔が多数の貫通

孔を有するものとした場合でも、十分な引張強度を有するものとすることができる。

[0031] なお、貫通孔の平均開口径は、アルミニウム箔の一方の面から、高分解能走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）を用いてアルミニウム箔の表面を倍率200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、その開口径を読み取って、これらの平均値を平均開口径として算出する。

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。

[0032] また、貫通孔の孔密度（数密度）は、大きいほど、プレドープ特性や密着性が向上する。一方、小さいほど、引張強度が向上する。従って、プレドープ特性、密着性、および、引張強度等の観点から、1～1000個/mm²であるのが好ましく、3～900個/mm²がより好ましく、100～200個/mm²がさらに好ましい。

[0033] 貫通孔の孔密度（数密度）は、アルミニウム箔の一方の主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、アルミニウム箔の他方の主面から、光学顕微鏡を用いてアルミニウム箔の表面を倍率100倍で撮影し写真を取得する。得られた写真の10cm×10cmの範囲において、100mm×75mmの視野、5箇所について、貫通孔の個数を計測し、mm²あたりの個数に換算し、各視野（5箇所）における値の平均値を貫通孔の孔密度として算出する。

[0034] アルミニウム箔の厚みとしては、限定はないが、5μm～100μmが好ましく、10μm～30μmがより好ましい。

[0035] <アルミニウム基材>

アルミニウム基材は、特に限定はされず、例えば、JIS規格H4000に記載されている合金番号1085、1N30、3003等の公知のアルミニウム基材を用いることができる。なお、アルミニウム基材は、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。

[0036] <厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜>

上記厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜は、厚みが15nm以下の無孔質の酸化皮膜単独、あるいは、無孔質の酸化皮膜と薄いポーラス状（多孔質）の酸化皮膜の両方からなる酸化皮膜であり、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等のアルミニウム酸化物を含有する層であることが好ましい。

ここで、酸化アルミニウムは、酸化アルミニウム1水和物（ $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$ ）、酸化アルミニウム3水和物（ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ）等のアルミニウムの水和物として存在しうる。

従って、上記厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜は、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化アルミニウム1水和物（ $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$ ）、および、酸化アルミニウム3水和物（ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ）の少なくとも1つを含む層であることが好ましい。

[0037] このような厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜は、なるべく低湿度条件下で形成された自然酸化皮膜によって形成される。

特許文献1にも記載されるように、微細な貫通孔をアルミニウム箔に形成する方法として、アルミニウム基材に電解溶解処理を施して、貫通孔を形成する方法が知られている。このような電解溶解処理を施す際には、アルミニウム基材の表面には水酸化アルミニウム皮膜が形成される。そのため、電解溶解処理後のアルミニウム基材を乾燥すると、その表面には厚い酸化アルミニウム皮膜が形成される。そのため電気抵抗が高くなってしまう。

これに対して、後に詳述するように、貫通孔を形成するための電解溶解処理の際に形成された水酸化アルミニウム皮膜を除去し、その後、自然酸化等によって、アルミニウム基材の表面にアルミニウム酸化皮膜を形成することで、好適に厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を形成することができ

る。

[0038] 前述のとおり、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜の密度は、2.7~4.1g/cm³が好ましい。

酸化アルミニウム (Al₂O₃) の密度は、4.1g/cm³程度であり、酸化アルミニウム1水和物 (Al₂O₃ · 1H₂O) の密度は、3.07g/cm³程度であり、酸化アルミニウム3水和物 (Al₂O₃ · 3H₂O) の密度は、2.42g/cm³程度である。

従って、水和物の比率が低くなるほど厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜の密度は高くなる。例えば、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜の密度が3.95g/cm³未満の場合は、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜は水和物を3%以上含んでいる。

[0039] 密度の高い厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜とする観点から、アルミニウム酸化皮膜中に含まれる酸化アルミニウム (Al₂O₃) は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

また、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜中に含まれる酸化アルミニウム1水和物 (Al₂O₃ · 1H₂O) および、酸化アルミニウム3水和物 (Al₂O₃ · 3H₂O) は、45%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、15%以下がさらに好ましい。

[0040] <親水化層>

上記親水化層は、アルミニウム箔の表面に親水性を付与する層であり、親水性成分を含有する層であることが好ましい。

ここで、親水性成分とは、アルミニウム箔の表面に存在することで、アルミニウム箔の表面に存在しなかった場合よりも、表面の親水性を向上させる成分のことをいう。

上記親水性成分としては、例えば、ケイ酸塩、リン酸塩、スルホン酸、スルホン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、リン酸エステル、リン酸エステル塩、および、フッ化ジルコン酸からなる群から選択される構造を少なくとも1つ有する化合物が好適に挙げられ、中でも、ケイ酸塩、リン酸エステル、

リン酸エステル塩からなる群から選択される構造を少なくとも1つ有する化合物が好ましい。

[0041] 親水化層としては、具体的には、例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液による親水化処理によって形成される親水化層、特許第3318031号に記載の、ポリビニルホスホン酸による親水化処理によって形成される親水化層、フッ化ジルコン酸ナトリウム液と、リン酸水素ナトリウム液の混合液に浸漬することによって形成される親水化層、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水化層、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水化層、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾルーゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水化層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水化層が挙げられる。

ケイ酸ナトリウム水溶液による親水化処理は、水洗水や廃液処理が容易なため、工業生産上望ましい。

[0042] 親水化層の厚みは、0.1 nm~5 nmが好ましく、0.2 nm~3 nmがより好ましく、0.3 nm~1 nmがさらに好ましい。

親水化層の厚みは、エッチングE S C A (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) で測定することができる。

[0043] 親水化層は、上記各成分を、水又は水と有機溶剤の混合溶剤に溶解又は分散して親水化層用液を調製し、この親水化層用液を厚み25 nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有するアルミニウム基材の表面に、塗布、浸漬等の公知の方法で形成することができる。塗布方法としては、公知の種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、

カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

[0044] [アルミニウム箔の製造方法]

次に、本発明のアルミニウム箔の製造方法について説明する。

本発明のアルミニウム箔の製造方法は、

アルミニウム基材に貫通孔を形成する工程と、

貫通孔が形成されたアルミニウム基材に厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を形成する工程と、

厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜が形成されたアルミニウム基材の表面に親水化層を形成する工程とを有するのが好ましい。

[0045] 以下、アルミニウム箔の製造方法の好適な一例について説明する。

アルミニウム箔の製造方法は、

アルミニウム基材を陰極として、第1の酸性水溶液中で電解処理を行い、アルミニウム基材の表面に水酸化アルミニウム皮膜を形成する皮膜形成工程と、

アルミニウム基材を陽極として、第2の酸性水溶液で電解処理を行い、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔形成処理を行って貫通孔を形成する貫通孔形成工程と、

皮膜形成工程後のアルミニウム基材をアルカリ性水溶液に浸漬して水酸化アルミニウム皮膜を除去する皮膜除去工程と、

皮膜除去工程後のアルミニウム基材の表面に自然酸化によって厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程と、

アルミニウム酸化皮膜の表面に親水化層を形成する親水化層形成工程と、を有することが好ましい。

酸化皮膜形成工程により、アルミニウム基材に、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を形成する。

また、皮膜除去工程により、不要な皮膜や油分等を除去し、アルミニウム基材を露出させて、自然酸化による厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮

膜の形成を容易にする。

[0046] また、皮膜形成工程、貫通孔形成工程、皮膜除去工程、酸化皮膜形成工程、および、親水化層形成工程それぞれの工程終了後には水洗処理を行う水洗工程を有するのが好ましい。

また、最終の水洗処理の後には、乾燥処理を行う乾燥工程を有するのが好ましい。

[0047] 以下、アルミニウム箔の製造方法の各工程を図2～図5を用いて説明した後に、各工程について詳述する。

[0048] 図2～図5は、アルミニウム箔の製造方法の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

アルミニウム箔の製造方法は、図2～図5に示すように、アルミニウム基材1の両方の主面に対して皮膜形成処理を施し、水酸化アルミニウム皮膜2を形成する皮膜形成工程（図2および図3）と、皮膜形成工程の後に電解溶解処理を施して貫通孔5を形成し、貫通孔を有するアルミニウム基材3および貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4を形成する貫通孔形成工程（図3および図4）と、貫通孔形成工程の後に、貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜4を除去し、貫通孔を有するアルミニウム基材3を作製する皮膜除去工程（図4および図5）と、皮膜除去工程の後に、自然酸化によって、貫通孔を有するアルミニウム基材3の両方の主面に、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜14を形成する酸化皮膜形成工程（図5および図6）と、酸化皮膜形成工程の後の表面に親水化層16を形成する親水化層形成工程（図6および図1）と、を有する製造方法である。

[0049] 〔皮膜形成工程〕

皮膜形成工程は、アルミニウム基材を陰極として、第1の酸性水溶液中で電解処理（皮膜形成処理）を施し、アルミニウム基材の表面に水酸化アルミニウム皮膜を形成する工程である。

[0050] <皮膜形成処理>

上記皮膜形成処理は特に限定されず、例えば、従来公知の水酸化アルミニ

ウム皮膜の形成処理と同様の処理を施すことができる。

皮膜形成処理としては、例えば、特開2011-201123号公報の[0013]～[0026]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。

[0051] 本発明においては、皮膜形成処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間1秒～20分であるのが適当であり、所望の皮膜量となるように調整される。

[0052] 本発明においては、電解液（第1の酸性水溶液）として、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、シュウ酸、あるいは、これらの酸の2以上の混酸を用いて電気化学的処理を行うのが好ましい。

硝酸、塩酸を含む電解液中で電気化学的処理を行う場合には、アルミニウム基材と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。アルミニウム基材に直流を印加する場合においては、電流密度は、1～60A/dm²であるのが好ましく、5～50A/dm²であるのがより好ましい。連続的に電気化学的処理を行う場合には、アルミニウム基材に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

[0053] 本発明においては、皮膜形成処理により形成される水酸化アルミニウム皮膜の量は0.05～50g/m²であるのが好ましく、0.1～10g/m²であるのがより好ましい。

[0054] 〔貫通孔形成工程〕

貫通孔形成工程は、皮膜形成工程の後に、アルミニウム基材を陽極として、第2の酸性水溶液で電解処理（電解溶解処理）を施し、アルミニウム基材および水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成する工程である。

[0055] <電解溶解処理>

上記電解溶解処理は特に限定されず、直流または交流を用い、酸性溶液（第2の酸性水溶液）を電解液に用いることができる。中でも、硝酸、塩酸の

少なくとも1以上の酸を用いて電気化学処理を行うのが好ましく、これらの酸に加えて硫酸、燐酸、シュウ酸の少なくとも1以上の混酸を用いて電気化学的処理を行うのが更に好ましい。

[0056] 本発明においては、電解液である酸性溶液としては、上記酸のほかに、米国特許第4,671,859号、同第4,661,219号、同第4,618,405号、同第4,600,482号、同第4,566,960号、同第4,566,958号、同第4,566,959号、同第4,416,972号、同第4,374,710号、同第4,336,113号、同第4,184,932号の各明細書等に記載されている電解液を用いることもできる。

[0057] 酸性溶液の濃度は0.1~2.5質量%であるのが好ましく、0.2~2.0質量%であるのが特に好ましい。また、酸性溶液の液温は20~80℃であるのが好ましく、30~60℃であるのがより好ましい。

[0058] また、上記酸を主体とする水溶液は、濃度1~100g/Lの酸の水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物または塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸化合物、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の硫酸イオンを有する硫酸化合物少なくとも一つを1g/Lから飽和するまでの範囲で添加して使用することができる。

また、上記酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリコン等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、酸の濃度0.1~2質量%の水溶液にアルミニウムイオンが1~100g/Lとなるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。

[0059] 電気化学的溶解処理には、主に直流電流が用いられるが、交流電流を使用する場合にはその交流電源波は特に限定されず、サイン波、矩形波、台形波、三角波等が用いられる。

[0060] (硝酸電解)

本発明においては、硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的溶解処理（以下、「硝酸溶解処理」とも略す。）により、容易に、平均開口径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満の貫通孔を形成することができる。

ここで、硝酸溶解処理は、貫通孔形成の溶解ポイントを制御しやすい理由から、直流電流を用い、平均電流密度を $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以上とし、かつ、電気量を $50\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以上とする条件で施す電解処理であるであるのが好ましい。なお、平均電流密度は $100\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましく、電気量は $10000\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましい。

また、硝酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、硝酸濃度 $15\sim 35$ 質量%の硝酸電解液を用いて $30\sim 60^\circ\text{C}$ で電解を行ったり、硝酸濃度 $0.7\sim 2$ 質量%の硝酸電解液を用いて $30\sim 80^\circ\text{C}$ で電解を行うことができる。

また、上記硝酸電解液に濃度 $0.1\sim 50$ 質量%の硫酸、シュウ酸、燐酸の少なくとも1つを混ぜた電解液を用いて電解を行うことができる。

[0061] （塩酸電解）

本発明においては、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的溶解処理（以下、「塩酸溶解処理」とも略す。）によっても、容易に、平均開口径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満の貫通孔を形成することができる。

ここで、塩酸溶解処理は、貫通孔形成の溶解ポイントを制御しやすい理由から、直流電流を用い、平均電流密度を $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以上とし、かつ、電気量を $50\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以上とする条件で施す電解処理であるであるのが好ましい。なお、平均電流密度は $100\ \text{A}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましく、電気量は $10000\ \text{C}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましい。

また、塩酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、塩酸濃度 $10\sim 35$ 質量%の塩酸電解液を用いて $30\sim 60^\circ\text{C}$ で電解を行ったり、塩酸濃度 $0.7\sim 2$ 質量%の塩酸電解液を用い $30\sim 80^\circ\text{C}$ で電解を行うことができる。

また、上記塩酸電解液に濃度 $0.1\sim 50$ 質量%の硫酸、シュウ酸、燐酸

の少なくとも1つを混ぜた電解液を用いて電解を行うことができる。

[0062] 〔皮膜除去工程〕

皮膜除去工程は、化学的溶解処理を行って水酸化アルミニウム皮膜を除去する工程である。

上記皮膜除去工程は、例えば、後述する酸エッチング処理やアルカリエッチング処理を施すことにより水酸化アルミニウム皮膜を除去することができる。

[0063] <アルカリエッチング処理>

アルカリエッチング処理は、上記水酸化アルミニウム皮膜をアルカリ溶液に接触させることにより、表層を溶解させる処理である。

[0064] アルカリ溶液に用いられるアルカリとしては、例えば、カセイアルカリ、アルカリ金属塩が挙げられる。具体的には、カセイアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム（カセイソーダ）、カセイカリが挙げられる。また、アルカリ金属塩としては、例えば、メタケイ酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸カリ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩；アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩；グルコン酸ソーダ、グルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドン酸塩；第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第三リン酸ソーダ、第三リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩が挙げられる。中でも、エッチング速度が速い点および安価である点から、カセイアルカリの溶液、および、カセイアルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との両者を含有する溶液が好ましい。特に、水酸化ナトリウムの水溶液が好ましい。

[0065] アルカリ溶液の濃度は、0.1～50質量%であるのが好ましく、0.2～10質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液中にアルミニウムイオンが溶解している場合には、アルミニウムイオンの濃度は、0.01～10質量%であるのが好ましく、0.1～3質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は10～90℃であるのが好ましい。処理時間は1～120秒であるのが好ましい。

[0066] 水酸化アルミニウム皮膜をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液を水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材の表面（水酸化アルミニウム皮膜）に噴きかける方法が挙げられる。

[0067] <酸エッチング処理>

酸エッチング処理は、前記アルカリエッチング処理後の表面に残った残渣を完全に除去するために行う。また、同時に、その後で行う酸化皮膜形成処理で、不要に厚い酸化皮膜が形成される可能性を排除するため、酸エッチング処理後に残渣が残りにくいことも必要である。

[0068] ここで、酸性溶液としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、シュウ酸、クロム化合物、ジルコニウム系化合物、チタン系化合物、リチウム塩、セリウム塩、マグネシウム塩、ケイフッ化ナトリウム、フッ化亜鉛、マンガン化合物、モリブデン化合物、マグネシウム化合物、バリウム化合物およびハロゲン単体からなる群から選択される少なくとも1種を含有した水溶液が好ましい。

[0069] 具体的には、クロム化合物としては、例えば、酸化クロム（III）、無水クロム（VI）酸等が挙げられる。

ジルコニウム系化合物としては、例えば、フッ化ジルコンアンモニウム、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウムが挙げられる。

チタン化合物としては、例えば、酸化チタン、硫化チタンが挙げられる。

リチウム塩としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウムが挙げられる。

セリウム塩としては、例えば、フッ化セリウム、塩化セリウムが挙げられる。

マグネシウム塩としては、例えば、硫化マグネシウムが挙げられる。

マンガン化合物としては、例えば、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン

酸カルシウムが挙げられる。

モリブデン化合物としては、例えば、モリブデン酸ナトリウムが挙げられる。

マグネシウム化合物としては、例えば、フッ化マグネシウム・五水和物が挙げられる。

バリウム化合物としては、例えば、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩素酸バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウム、ヨウ化バリウム、乳酸バリウム、シュウ酸バリウム、過塩素酸バリウム、セレン酸バリウム、亜セレン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、亜硫酸バリウム、チタン酸バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム、あるいはこれらの水和物等が挙げられる。

上記バリウム化合物の中でも、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウムが好ましく、酸化バリウムが特に好ましい。

ハロゲン単体としては、例えば、塩素、フッ素、臭素が挙げられる。

[0070] 中でも、上記酸性溶液は、以下の酸を含有する水溶液であるのが好ましく、酸として、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、シュウ酸等が挙げられ、2種以上の酸の混合物であってもよい。

酸濃度としては、0.01 mol/L以上であるのが好ましく、0.05 mol/L以上であるのがより好ましく、0.1 mol/L以上であるのが更に好ましい。上限は特にないが、一般的には10 mol/L以下であるのが好ましく、5 mol/L以下であるのがより好ましい。

[0071] 溶解処理は、水酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基材を上記した溶解液に接触させることにより行う。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、スプレー法が好ましい。酸エッチング処理後は十分な水洗を行うことが好ましい。

[0072] [酸化皮膜形成工程]

酸化皮膜形成工程は、水酸化アルミニウム皮膜を除去したアルミニウム基材の表面を自然酸化させることで、アルミニウム基材の両主面に厚み25 nm

m以下のアルミニウム酸化皮膜を形成する工程である。

前述のとおり、貫通孔を形成するための電解溶解処理の際にアルミニウム基材の表面に形成された水酸化アルミニウム皮膜を、アルカリエッチング処理で除去し、更にその残渣を酸エッチング処理で除去し、その後、自然酸化等によって、アルミニウム基材の表面に酸化皮膜を形成することで、好適に厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を形成することができる。

[0073] アルミニウム酸化皮膜の厚み、密度等は、皮膜除去工程の後の、アルミニウム基材の保管方法を変更することで、アルミニウム表面に形成されるアルミニウム酸化皮膜の厚み等を変えることができる。具体的には、温度、湿度、保管時間等を変えることでアルミニウム酸化皮膜の厚み等を変えることができる。

[0074] [親水化層形成工程]

親水化層形成工程は、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜の表面に親水化層を形成する工程である。

前述のとおり、親水化層は、親水化層となる化合物等を、水又は水と有機溶剤の混合溶剤に溶解又は分散して親水化層用液を調製し、この親水化層用液をアルミニウム酸化皮膜を有するアルミニウム基材の表面に、塗布、浸漬等の公知の方法で形成することができる。

[0075] [水洗工程]

前述のとおり、本発明においては、上述した皮膜形成工程、貫通孔形成工程、皮膜除去工程、酸化皮膜形成工程、および、親水化層形成工程それぞれの工程終了後には水洗処理を行う水洗工程を有するのが好ましい。水洗には、純水、井水、水道水等を用いることができる。処理液の次工程への持ち込みを防ぐためにニップ装置を用いてもよい。

[0076] [乾燥工程]

前述のとおり、各工程後の水洗工程の後には、乾燥処理を設けてもよい。

乾燥の方法には限定はなく、エアナイフ等により水分を吹き飛ばす方法、加熱による方法等の公知の乾燥方法が適宜利用可能である。また、複数の乾

燥方法を行なってもよい。

[0077] なお、上述した例においては、皮膜形成工程、貫通孔形成工程、および、皮膜除去工程を行うことで、アルミニウム基材に貫通孔を形成したが、これに限定はされず、他の公知の方法で行ってもよい。

例えば、アルミニウム基材の表面にレジスト材料を塗布したのちに、レジスト材料にリソグラフィーを行い、その後、エッチング加工を行うことで、貫通孔を形成することができる。あるいは、アルミニウム基材をエッチャントに接触させて、アルミニウム基材中の金属間化合物（析出物あるいは晶出物）を起点に局所的に溶解を生じさせて貫通孔を形成する方法がある。この方法の場合、アルミニウム基材の材質ごとに金属間化合物の存在状況は異なるため、材質ごとに事前に条件出しを行い、エッチャントの条件、エッチングの時間等の条件を調整すればよい。

また、パンチング、針加工などの物理的接触による機械加工方法で貫通孔を形成することができる。

[0078] [集電体]

上述のとおり、本発明のアルミニウム箔は、電極用アルミニウム部材として利用可能であり、蓄電デバイス用集電体（以下、「集電体」ともいう）として利用可能である。

集電体は、アルミニウム箔が厚み方向に複数の貫通孔を有していることにより、例えば、リチウムイオンキャパシタに用いた場合においては短時間でリチウムのプレドープが可能となり、リチウムをより均一に分散させることが可能となる。また、活物質層や活性炭との密着性が良好となり、サイクル特性や出力特性、塗布適性等の生産性に優れる蓄電デバイスを作製することができる。

また、本発明のアルミニウム箔を用いる集電体は、親水化層を有するので、活物質層（電極材料）との密着性が良好になり剥離を抑制でき優れたサイクル特性が得られる。一方で、親水化層を薄いアルミニウム酸化皮膜の表面に形成するので、活物質層との間の電気抵抗が高くなるのを抑制でき、効率

の良い蓄電デバイスを作製することができる。

[0079] <活物質層>

活物質層としては特に限定はなく、従来の蓄電デバイスにおいて用いられる公知の活物質層が利用可能である。

具体的には、アルミニウム箔を正極の集電体として用いる場合の、活物質および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。

また、アルミニウム箔を負極の集電体として用いる場合の、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。

[0080] [蓄電デバイス]

本発明のアルミニウム箔を集電体として利用する電極は、蓄電デバイスの正極あるいは負極として用いることができる。

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。

[0081] [正極]

本発明のアルミニウム箔を集電体として用いた正極は、アルミニウム箔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。

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。

[0082] [負極]

本発明のアルミニウム箔を集電体として用いた負極は、アルミニウム箔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。

[0083] [その他の用途]

本発明のアルミニウム箔は、蓄電デバイス用の集電体の他、電解コンデンサ用の電極用アルミニウム部材として用いることができる。

実施例

[0084] 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。

[0085] [実施例1]

<アルミニウム箔の作製>

(貫通孔の形成)

特開2011-208254の実施例1を参考に、以下のとおり、条件を調整し、電解法でアルミニウム基材に貫通孔を形成した。

アルミニウム純度99.99%の鋳塊を作製し、均質化処理、熱間圧延(温度400℃)及び冷間圧延、中間焼鈍、再度の冷間圧延を施すことにより厚さ30μmのアルミニウム基材を得た。表面を洗浄した後、アルゴンガス中500℃で10時間の焼鈍を実施した。この焼鈍により、アルミの結晶方位をおおむね同一方向に揃えることが出来る。次いで、塩酸5%を含む水溶液を電解液として用い、直流エッチングを行うことにより、トンネルピットを形成し、貫通させることで、平均開口径1μm、孔密度900個/mm²の貫通孔を形成した。

なお、平均開口径および孔密度は、上述の方法で測定した。

[0086] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25℃、湿度7%RHで3カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

形成したアルミニウム酸化皮膜の厚みを上述した方法で測定したところ、5nmであった。

[0087] (親水化層の形成(親水化層形成工程))

次に、アルミニウム酸化皮膜を形成したアルミニウム基材を、60℃のケイ酸ナトリウム水溶液に、5秒間浸漬することで親水化層を形成し、その後、20秒間水洗処理を行なうことで、アルミニウム箔を作製した。ケイ酸ナトリウム水溶液として、濃度5%の1号ケイ酸ナトリウム(JIS K1408-1966)水溶液を使用した。

また、親水化層の形成後、親水化層の構成元素であるシリコンの付着量(Si付着量)を測定した。Si付着量は、蛍光X線分析装置(XRF)を使用して、予めSi量を定量済みの材料の測定結果を元に、検量線を作成し、それを元にSi付着量を計量することが出来る。

[0088] [実施例2]

貫通孔の形成方法を以下のように変更して、貫通孔の平均開口径を11μm、孔密度を110個/m²とした以外は実施例1と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0089] (a) 水酸化アルミニウム皮膜形成処理(皮膜形成工程)

平均厚さ20μmのアルミニウム基材(JIS H-4160、合金番号:1N30-H、アルミニウム純度:99.30%)を準備した。

50℃に保温した電解液(硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%)を用いて、上記アルミニウム基材を陰極として、電気量総和が500C/dm²の条件下で電解処理を施し、アルミニウム基材に水酸化アルミニウム皮膜を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。電流密度は、50A/dm²とした。

水酸化アルミニウム皮膜形成後、スプレーによる水洗を行った。

[0090] (b) 電解溶解処理（貫通孔形成工程）

次いで、50℃に保温した電解液（硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、アルミニウム濃度0.5%）を用いて、アルミニウム基材を陽極として、電気量総和が500C/dm²の条件下で電解処理を施し、アルミニウム基材及び水酸化アルミニウム皮膜に貫通孔を形成した。なお、電解処理は、直流電源で行った。電流密度は、25A/dm²とした。

貫通孔の形成後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させた。

[0091] (c) 水酸化アルミニウム皮膜の除去処理（皮膜除去工程）

次いで、電解溶解処理後のアルミニウム基材を、水酸化ナトリウム濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温35℃）中に30秒間浸漬した後、水洗を行い、硝酸濃度30%、アルミイオン濃度0.5質量%の水溶液（液温50℃）中に20秒間浸漬してアルカリエッチング処理の残渣を除去した。

その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥させて、アルミニウム基材に貫通孔を形成した。

[0092] [実施例3]

上記(a)皮膜形成工程における電気量総和を1000C/dm²、上記(b)貫通孔形成工程における電気量総和を1000C/dm²に変更して、貫通孔の平均開口径を20μm、孔密度を160個/mm²とした以外は、実施例2と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

[0093] [実施例4]

貫通孔の形成方法を以下のように変更して、貫通孔の平均開口径を90μm、孔密度を8個/mm²とした以外は実施例1と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0094] WO2016/060037に記載の比較例1を参考に、アルミニウム基材にレジストを塗布し露光した後にエッチングを行い貫通孔を形成した。

[0095] 平均厚さ20μmのアルミニウム基材（JIS H-4160、合金番号：

1N30-H、アルミニウム純度：99.30%)を準備した。

上記アルミニウム基材の両主面に、ネガ型レジスト液（進和工業株式会社製、EF-100）をバーコーターで10 μ m厚に均一塗布し、80 $^{\circ}$ Cで10分乾燥した。続いて、80 μ m径の円を、1mm²あたり8個形成したネガフィルムマスク（150 μ m）を用意した。そのネガフィルムをレジストが積層されたアルミニウム基材の片面に真空密着させ、そこから一定の距離を置いて設けた紫外線露光機から300mJ/cm²の紫外線を照射し、レジスト層に潜像を形成した。一方、ネガフィルムマスクを形成密着させた面と異なる他方の面は、ネガフィルムマスクを介在させず全面を300mJ/cm²の紫外線で露光した。続いて、未露光箇所を1%炭酸ナトリウム水溶液により1分間/30 $^{\circ}$ Cの条件で現像することで除去した。

[0096] 続いて、現像後にむき出しになったアルミニウム面をエッチング除去した。具体的には、2.2mol/dm³ FeCl₃+1.0mol/cm³ HCl水溶液（温度40 $^{\circ}$ C）により1分間、0.15MPaの圧力でシャワー処理を行った。この後、直ちに水洗及び乾燥した。続いて、硬化させたレジストを剥離除去した。具体的には3%水酸化ナトリウム水溶液（温度40 $^{\circ}$ C）により1分間、0.15MPaの条件でシャワー処理を行った。この後、水洗及び乾燥を行い貫通孔が形成されたアルミニウム基材を得た。

[0097] [実施例5]

貫通孔の形成方法を以下のように変更して、貫通孔の平均開口径を300 μ m、孔密度を3個/mm²とした以外は実施例1と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0098] 特開2008-218559号に記載の実施例1を参考に、条件を変えてアルミニウム基材に貫通孔を形成した。厚さ20 μ mのアルミニウム基材に、孔径300 μ mのダイセットを用いてパンチング加工で貫通孔を形成した。

[0099] [実施例6]

ダイセットを孔径500 μ mのダイセットに変更して、貫通孔の平均開口

径を500 μm 、孔密度を1個/ mm^2 とした以外は、実施例5と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

[0100] [実施例7]

上記(a)皮膜形成工程における電気量総和を750 C/ dm^2 、上記(b)貫通孔形成工程における電気量総和を750 C/ dm^2 に変更して、貫通孔の平均開口径を15 μm 、孔密度を140個/ mm^2 とし、酸化皮膜形成工程を下記のように変更してアルミニウム酸化皮膜の厚みを1 nmとした以外は実施例2と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0101] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度7%RHで1カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0102] [実施例8]

酸化皮膜形成工程を下記のように変更してアルミニウム酸化皮膜の厚みを4 nmとした以外は実施例7と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0103] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度7%RHで2カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0104] [実施例9]

酸化皮膜形成工程を下記のように変更してアルミニウム酸化皮膜の厚みを8 nmとした以外は実施例7と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0105] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度15%RHで3カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0106] [実施例10]

酸化皮膜形成工程を下記のように変更してアルミニウム酸化皮膜の厚みを12 nmとした以外は実施例7と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0107] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度20%RH

Hで3カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0108] [実施例11]

酸化皮膜形成工程を下記のように変更して酸化皮膜の厚みを25nmとした以外は実施例7と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0109] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25℃、湿度30%RHで3カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0110] [実施例12]

上記(a)皮膜形成工程における電気量総和を750C/dm²、上記(b)貫通孔形成工程における電気量総和を750C/dm²に変更して、貫通孔の平均開口径を11μm、孔密度を140個/mm²とし、酸化皮膜形成工程を下記のように変更してアルミニウム酸化皮膜の厚みを3nmとした以外は実施例7と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0111] (酸化皮膜の形成(酸化皮膜形成工程))

次に、貫通孔を形成したアルミニウム基材を、温度25℃、湿度7%RHで1.5カ月保管して自然酸化させて、アルミニウム酸化皮膜を形成した。

[0112] [実施例13]

ダイセットを孔径300μmのダイセットに変更して、貫通孔の平均開口径を300μm、孔密度を3個/mm²とした以外は、実施例5と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

[0113] [実施例14および15]

親水化層形成工程を下記のように変更した以外は実施例12および13と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0114] (親水化層の形成(親水化層形成工程))

次に、アルミニウム酸化皮膜を形成したアルミニウム基材を、60℃のケイ酸ナトリウム水溶液に、5秒間浸漬することで親水化層を形成し、その後、20秒間水洗処理を行なうことで、アルミニウム箔を作製した。ケイ酸ナトリウム水溶液として、濃度3%の3号ケイ酸ナトリウム(JIS K140

8-1966) 水溶液を使用した。

[0115] [比較例1および2]

親水化層形成工程を施さなかった(親水化層を形成しなかった)以外は実施例3および13と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0116] [実施例16および17]

親水化層形成工程を下記のように変更した以外は実施例12および13と同様にして、アルミニウム箔を作製した。

[0117] (親水化層の形成(親水化層形成工程))

次に、アルミニウム酸化皮膜を形成したアルミニウム基材にポリビニルホスホン酸による親水化処理を施した。

ポリビニルホスホン酸による親水化処理は、特許第3318031号の実施例(1-a)を参考にして実施した。具体的には、酸化皮膜形成工程の後に、アルミニウム基材を60℃でポリビニルホスホン酸の0.2%水溶液中に30秒間浸漬し水洗した。

[0118] [評価]

実施例および比較例で作製したアルミニウム箔の両面に、電極材料として、 LiCoO_2 を正極材として含む正極用活物質を塗布し、正極電極を作製した。

正極用活物質として、 LiCoO_2 の粉末90質量部と、バインダー((株)クレハ製KFポリマー)10質量部とを、水に添加して分散することにより、スラリーを調製した。

次に、調製したスラリーを、作製したアルミニウム箔の両面に、ダイコーターによって合計200 μm の厚みになるように塗工し、120℃で30分間乾燥し、アルミニウム箔の表面に活物質層を形成し正極電極を作製した。

[0119] <密着性>

アルミニウム箔と活物質層との密着性をテープ剥離試験により評価した。

テープ剥離試験は、粘着テープとしてニチバン製両面テープ『ナスタック』を用いた。幅15mmの粘着テープの片面を活物質層の表面に貼り、も

う片面をステンレス製のブロックに貼り、ステンレスブロックをはがす際に、活物質の剥離状態を評価した。

A：剥離しない

B：全体の10%未満の範囲で剥離する。

C：全体の10%以上剥離する。

[0120] <導電性>

上記で作製した正極電極の表裏面に $\phi 2.8\text{ cm}$ の銅プローブを 0.20 MPa の荷重を掛けて密着させて、抵抗計（RESISTANCE HiTESTER 3541、日置電気株式会社）を用いて電気抵抗値を測定し、導電性を評価した。

評価結果を表1～表3に示す。

[0121] [表1]

表1

	貫通孔		アルミニウム酸化皮膜	親水化層		評価	
	平均開口径 μm	孔密度 個/ mm^2	厚み nm	処理方法	Si付着量 mg/m^2	密着性	導電性 (電気抵抗値) $\text{m}\Omega$
実施例1	1	900	5	1号ケイ酸Na	0.8	A	20
実施例2	11	110	5	1号ケイ酸Na	0.8	A	20
実施例3	20	160	5	1号ケイ酸Na	0.8	A	20
実施例4	90	8	5	1号ケイ酸Na	0.8	A	25
実施例5	300	3	5	1号ケイ酸Na	0.8	B	30
実施例6	500	1	5	1号ケイ酸Na	0.8	B	30
比較例1	20	160	5	無し	-	B	55

[0122] [表2]

表2

	貫通孔		アルミニウム酸化皮膜	親水化層		評価	
	平均開口径 μm	孔密度 個/ mm^2	厚み nm	処理方法	Si付着量 mg/m^2	密着性	導電性 (電気抵抗値) $\text{m}\Omega$
実施例7	15	140	1	1号ケイ酸Na	0.8	A	10
実施例8	15	140	4	1号ケイ酸Na	0.8	A	17
実施例9	15	140	8	1号ケイ酸Na	0.8	A	22
実施例10	15	140	12	1号ケイ酸Na	0.8	A	27
実施例11	15	140	25	1号ケイ酸Na	0.8	A	38
比較例1	20	160	5	無し	-	B	55

[0123]

[表3]

表3

	貫通孔		アルミニウム酸化皮膜	親水化層		評価	
	平均開口径 μm	孔密度 個/ mm^2	厚み nm	処理方法	Si付着量 mg/m^2	密着性	導電性 (電気抵抗値) $\text{m}\Omega$
実施例12	5	160	3	1号ケイ酸Na	0.8	A	20
実施例13	300	3	3	1号ケイ酸Na	0.8	B	30
実施例14	5	160	3	3号ケイ酸Na	0.7	A	20
実施例15	300	3	3	3号ケイ酸Na	0.7	B	30
実施例16	5	160	3	ポリビニルホスホン酸処理	-	A	27
実施例17	300	3	3	ポリビニルホスホン酸処理	-	B	36
比較例1	20	160	5	無し	-	B	55
比較例2	300	3	3	無し	-	C	60

[0124] 表1～表3から、厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらに、アルミニウム酸化皮膜の表面に親水化層を有する本発明の実施例は、比較例に比べて、密着性が良好で、導電性も高くできることがわかる。

また、実施例1～6の対比から、貫通孔の平均開口径は、1 μm 以上500 μm 以下が好ましく、1 μm 以上100 μm 未満がより好ましいことがわかる。

また、実施例7～11の対比から、アルミニウム酸化皮膜の厚みは、1nm～12nmであるのが好ましいことがわかる。

また、実施例12～17の対比から、親水化層は、ケイ酸塩を有する化合物を含むことが好ましいことがわかる。

以上より本発明の効果は明らかである。

符号の説明

- [0125]
- 1 アルミニウム基材
 - 2 水酸化アルミニウム皮膜
 - 3 貫通孔を有するアルミニウム基材
 - 4 貫通孔を有する水酸化アルミニウム皮膜
 - 5 貫通孔
 - 10 アルミニウム箔

1 4 アルミニウム酸化皮膜

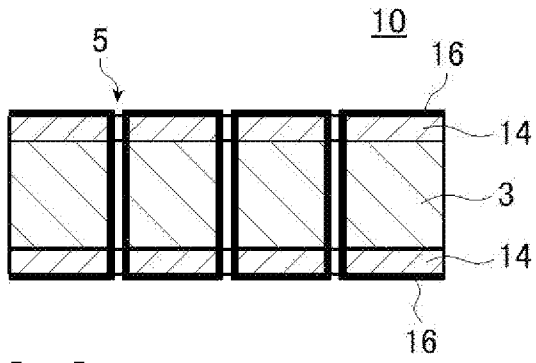
1 6 親水化層

請求の範囲

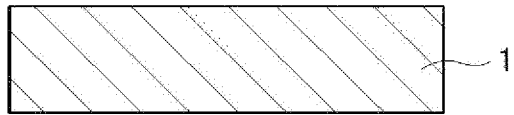
- [請求項1] 貫通孔を有するアルミニウム箔であって、
前記アルミニウム箔の表面に厚み25nm以下のアルミニウム酸化皮膜を有し、さらに前記アルミニウム酸化皮膜の表面の少なくとも一部に親水化層を有するアルミニウム箔。
- [請求項2] 前記アルミニウム酸化皮膜の密度が $2.7 \sim 4.1 \text{ g/cm}^3$ である請求項1に記載のアルミニウム箔。
- [請求項3] 前記厚さ25nm以下のアルミニウム酸化皮膜が、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム1水和物、および、酸化アルミニウム3水和物の少なくとも1つを含む請求項1または2に記載のアルミニウム箔。
- [請求項4] 前記アルミニウム酸化皮膜の厚みが、1nm～15nm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箔。
- [請求項5] 前記親水化層が、ケイ酸塩、リン酸塩、スルホン酸、スルホン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、リン酸エステル、リン酸エステル塩、および、フッ化ジルコン酸からなる群から選択される構造を少なくとも1つ有する化合物を含む請求項1～4のいずれか一項に記載のアルミニウム箔。
- [請求項6] 前記貫通孔の平均開口径が $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である請求項1～5のいずれか一項に記載のアルミニウム箔。
- [請求項7] 前記貫通孔の孔密度が $1 \sim 1000 \text{ 個/m}^2$ である請求項1～6のいずれか一項に記載のアルミニウム箔。
- [請求項8] 前記アルミニウム箔の厚みが $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項1～7のいずれか一項に記載のアルミニウム箔。
- [請求項9] 前記アルミニウム箔の両面に前記アルミニウム酸化皮膜を有し、さらに、両面の前記アルミニウム酸化皮膜それぞれの表面の少なくとも一部に親水化層を有する請求項1～8のいずれか一項に記載のアルミニウム箔。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のアルミニウム箔を用いた電極

用アルミニウム部材。

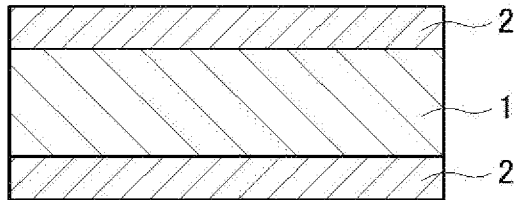
[図1]



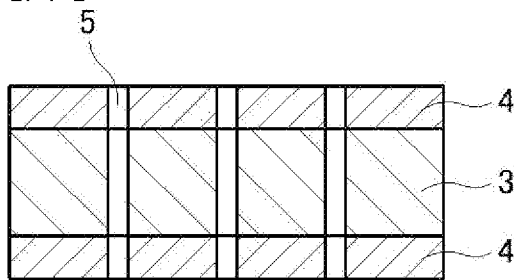
[図2]



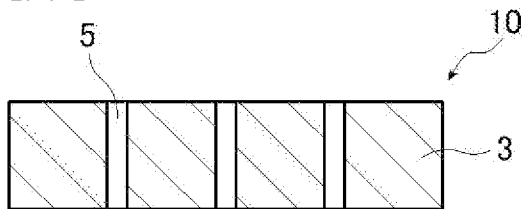
[図3]



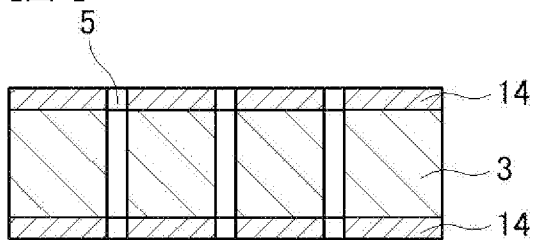
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C23C28/04 (2006.01) i, C23C22/66 (2006.01) i, C25D9/12 (2006.01) i, C25F3/14 (2006.01) i, H01G11/68 (2013.01) i, H01G11/70 (2013.01) i, H01M4/66 (2006.01) i, H01M4/80 (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) Int.Cl. C23C28/04, C23C22/66, C25D9/12, C25F3/14, H01G11/68, H01G11/70, H01M4/66, H01M4/80		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018		
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	WO 2017/163913 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 28 September 2017 (Family: none)	1-10
A	WO 2016/158245 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06 October 2016 & US 2018/0013148 A1 & EP 3279984 A1 & KR 10-2017-0118806 A & CN 107431209 A & TW 201639975 A	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 17.10.2018		Date of mailing of the international search report 30.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C28/04(2006.01)i, C23C22/66(2006.01)i, C25D9/12(2006.01)i, C25F3/14(2006.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(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（IPC））

Int.Cl. C23C28/04, C23C22/66, C25D9/12, C25F3/14, H01G11/68, H01G11/70, H01M4/66, H01M4/80

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	WO 2017/163913 A1（富士フィルム株式会社）2017.09.28,（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2016/158245 A1（富士フィルム株式会社）2016.10.06, & US 2018/0013148 A1 & EP 3279984 A1 & KR 10-2017-0118806 A & CN 107431209 A & TW 201639975 A	1-10

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17.10.2018	国際調査報告の発送日 30.10.2018		
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） 坂本 薫昭	4E	9265
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		