

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「超音波キャビテーションによる微細孔のバリ取り法の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人にいがた産業創造機構

目次

第1章	研究開発の概要	
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	1
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	9
第2章	本論	
2-1	超音波キャビテーションバリ取り装置の開発	10
2-1-1	超音波キャビテーションバリ取り装置の開発	10
2-1-2	有限要素法による振動解析と最適ステップ型広幅ホーンの開発	14
2-1-3	気中キャビテーションシステム、自動搬送装置の設計・製作	15
2-2	バリ取り用サンプルの製作	17
2-3	樹脂シート・金属シートのバリ取り試験	22
2-4	バリの測定及び評価	26
2-5	被加工シート材の材質、板厚によるキャビテーション処理条件の把握	28
2-6	微細孔加工シートサンプルの性能評価	32
最終章	全体総括	34

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

電気自動車や電車・建設機械等に用いられる高性能リチウムイオン二次電池及び、電気二重層キャパシタの高性能化（エネルギー密度の向上）・軽量化のため、部品であるセパレータの薄膜化及び均一な微細孔と高開口率を合わせ持つフィルム・シートの開発が課題となっている。更に、これ等の電池の大型化及び需要の拡大により、性能の向上とコストの低減が求められている。

1-1-2 研究目的及び目標

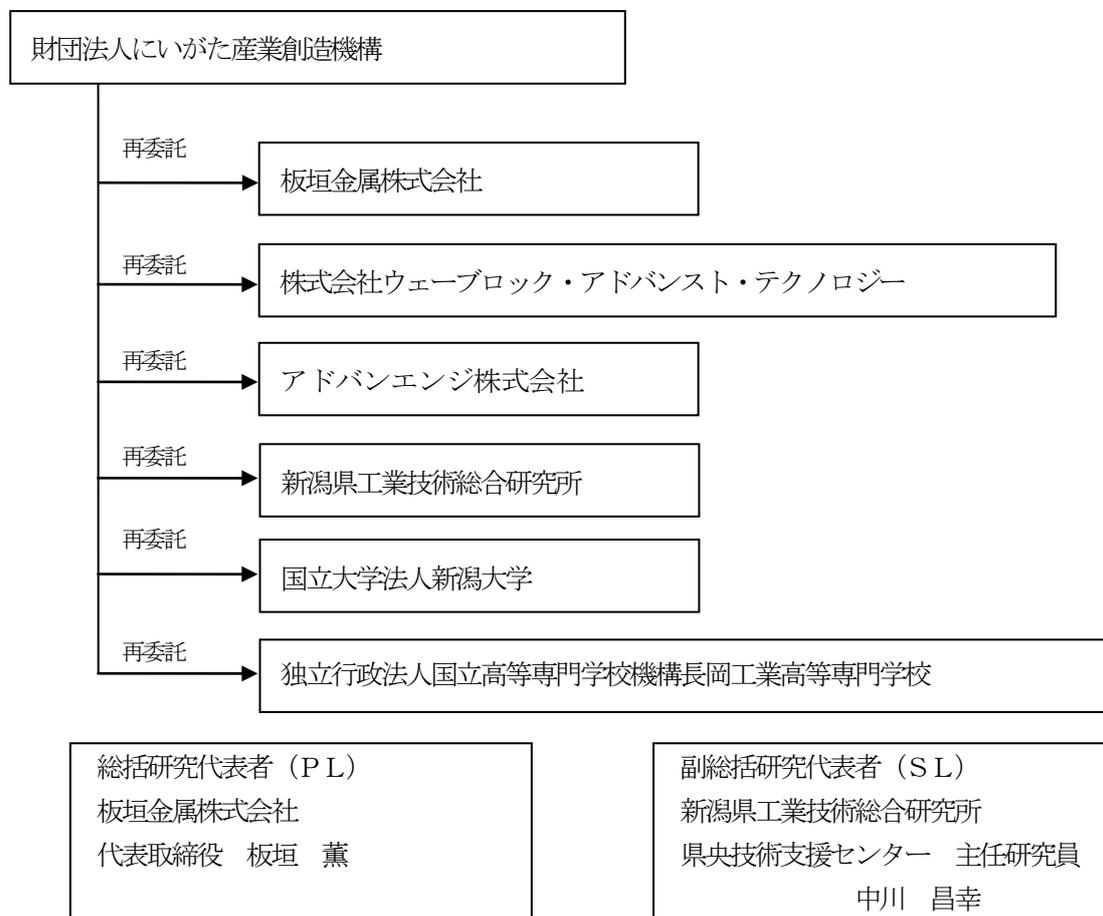
本研究開発の目的は、高性能リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタのセパレータ用高開口率フィルム・シートのレーザーによる微細孔加工で発生する微細孔バリを超音波キャビテーションで効率良く除去する方法を確立し、高性能セパレータシートの安定供給、コスト削減を図る加工プロセスを構築することである。

研究の最終目標として、板厚10~50 μm の樹脂及び金属シートにレーザーで開口孔径10~30 μm の微細孔加工を施し、シート上に発生するバリを除去率90%以上で除去したセパレータ加工サンプルを製作し、川下メーカーにおいて性能評価を行う。また、気中キャビテーションシステムの開発により加工水槽を不要とすることで作業性を改善し、更に自動搬送装置の開発により連続で超音波キャビテーションバリ取り加工が行えるようにする。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

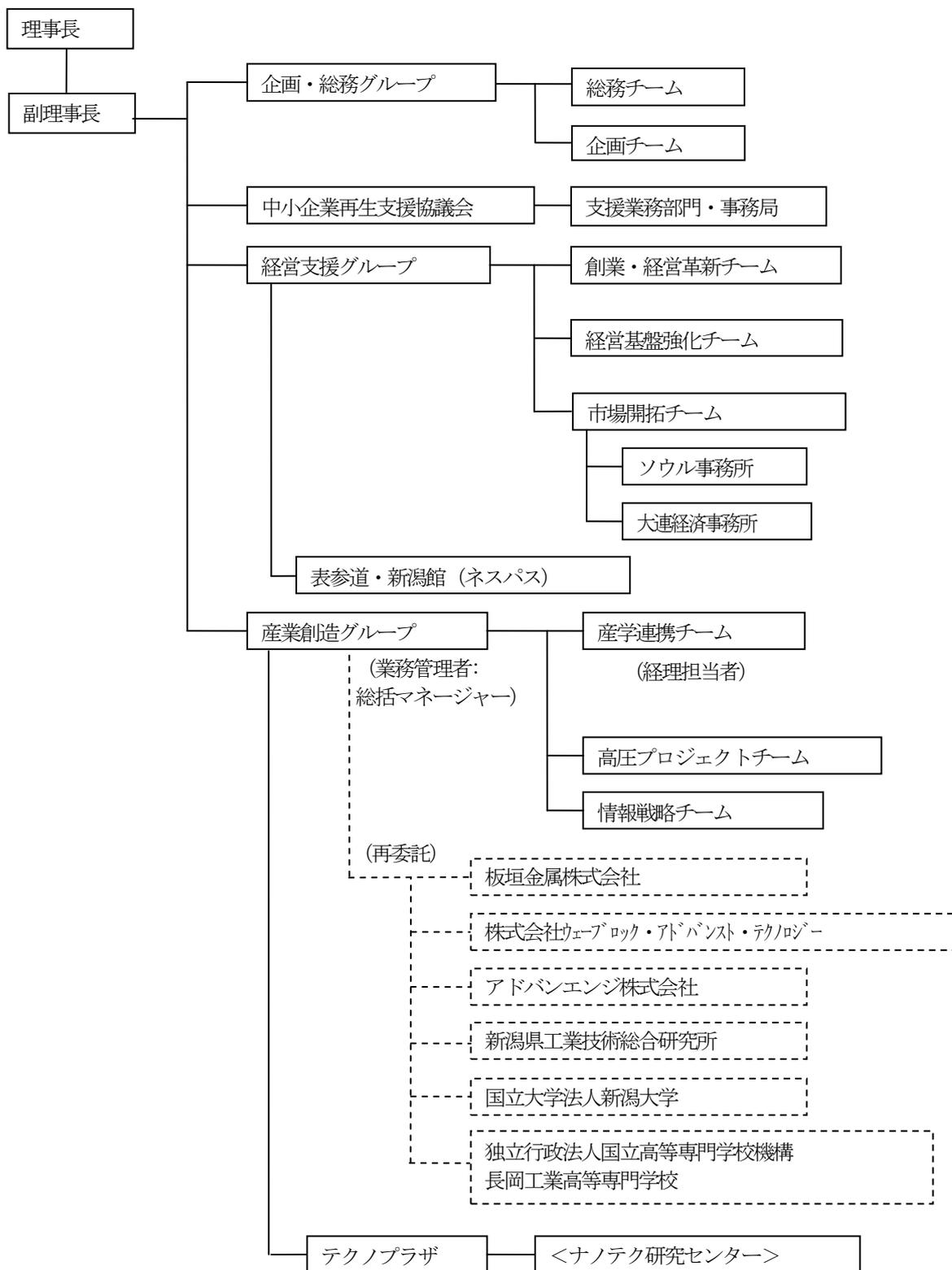
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

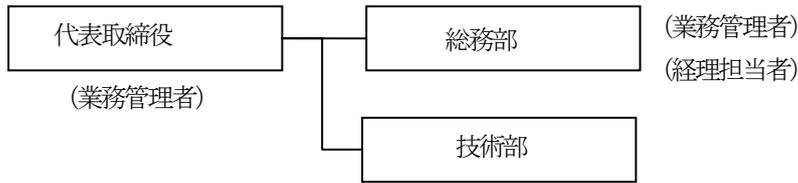
①事業管理機関

[財団法人にいがた産業創造機構]

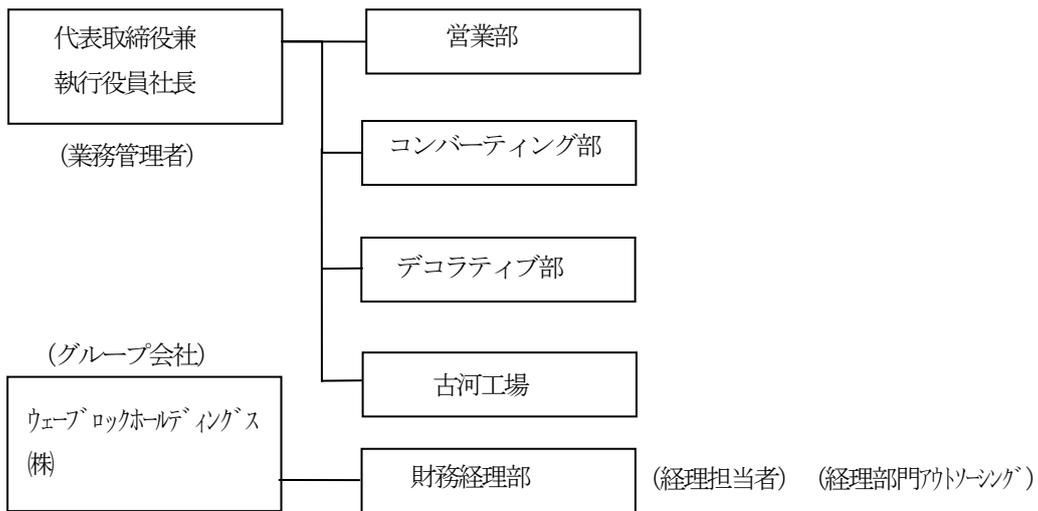


② 再委託先

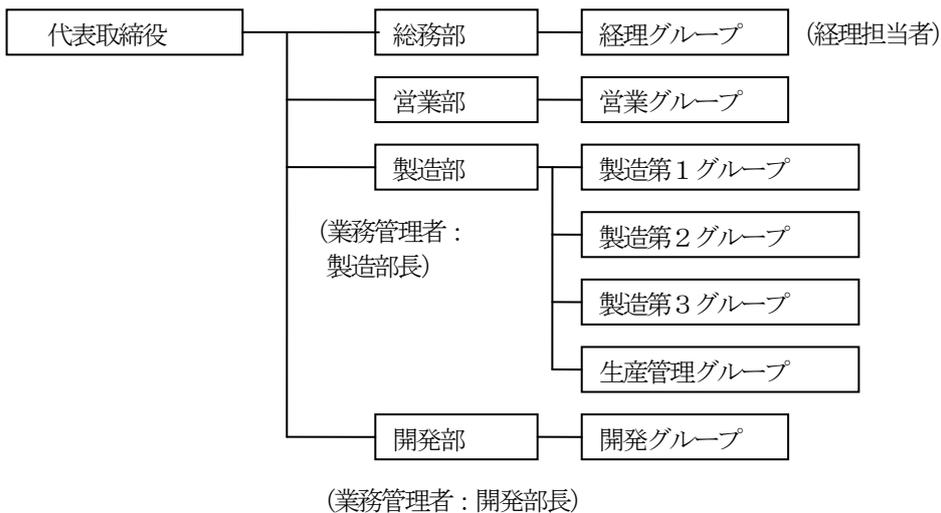
[板垣金属株式会社]



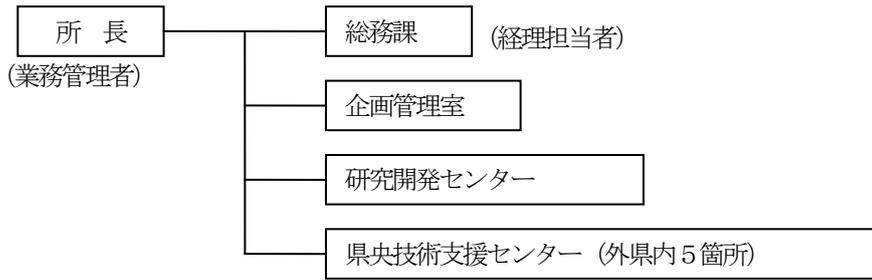
[株式会社ウェーブロック・アドバンスト・テクノロジー]



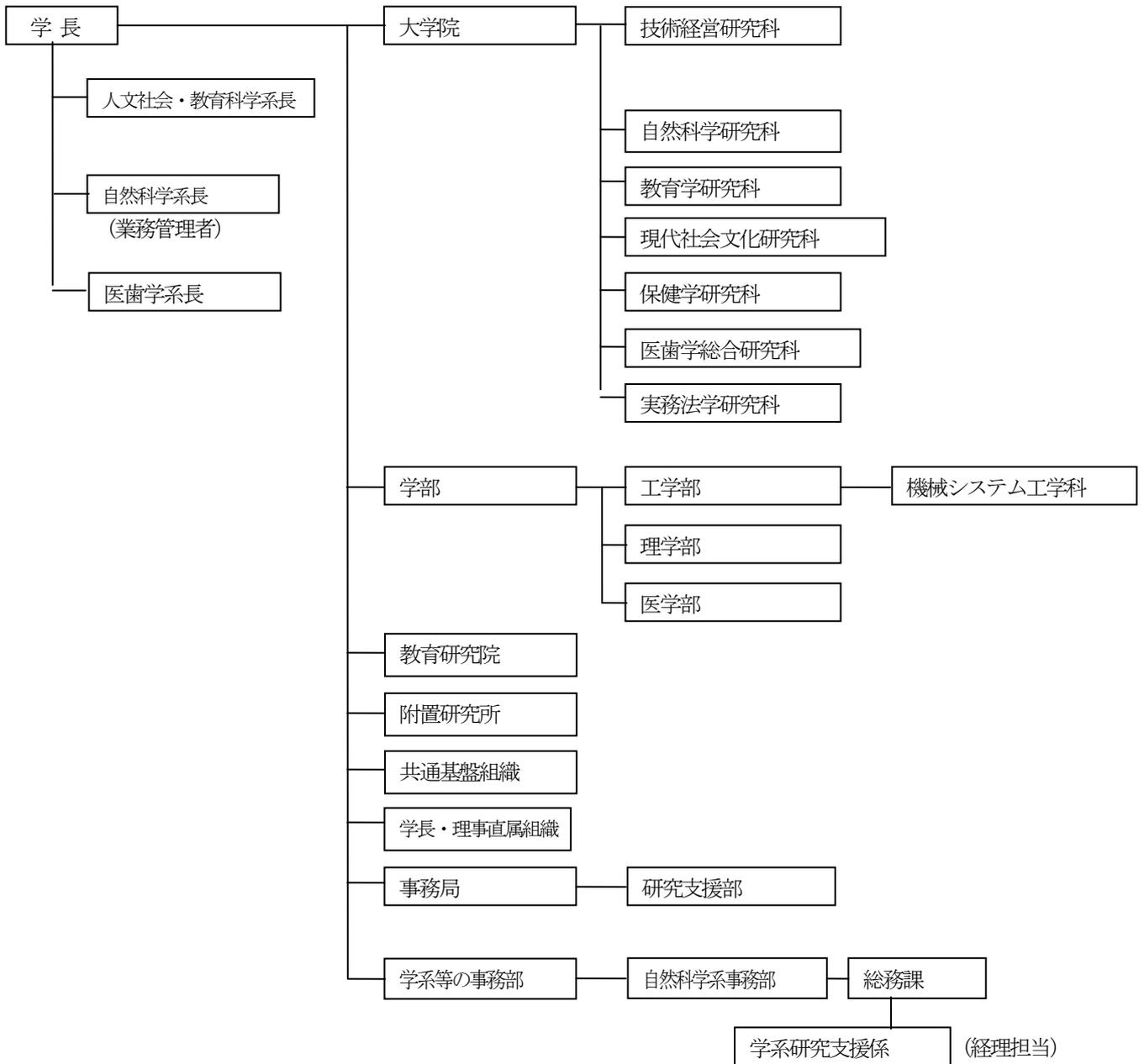
[アドバンエンジ株式会社]

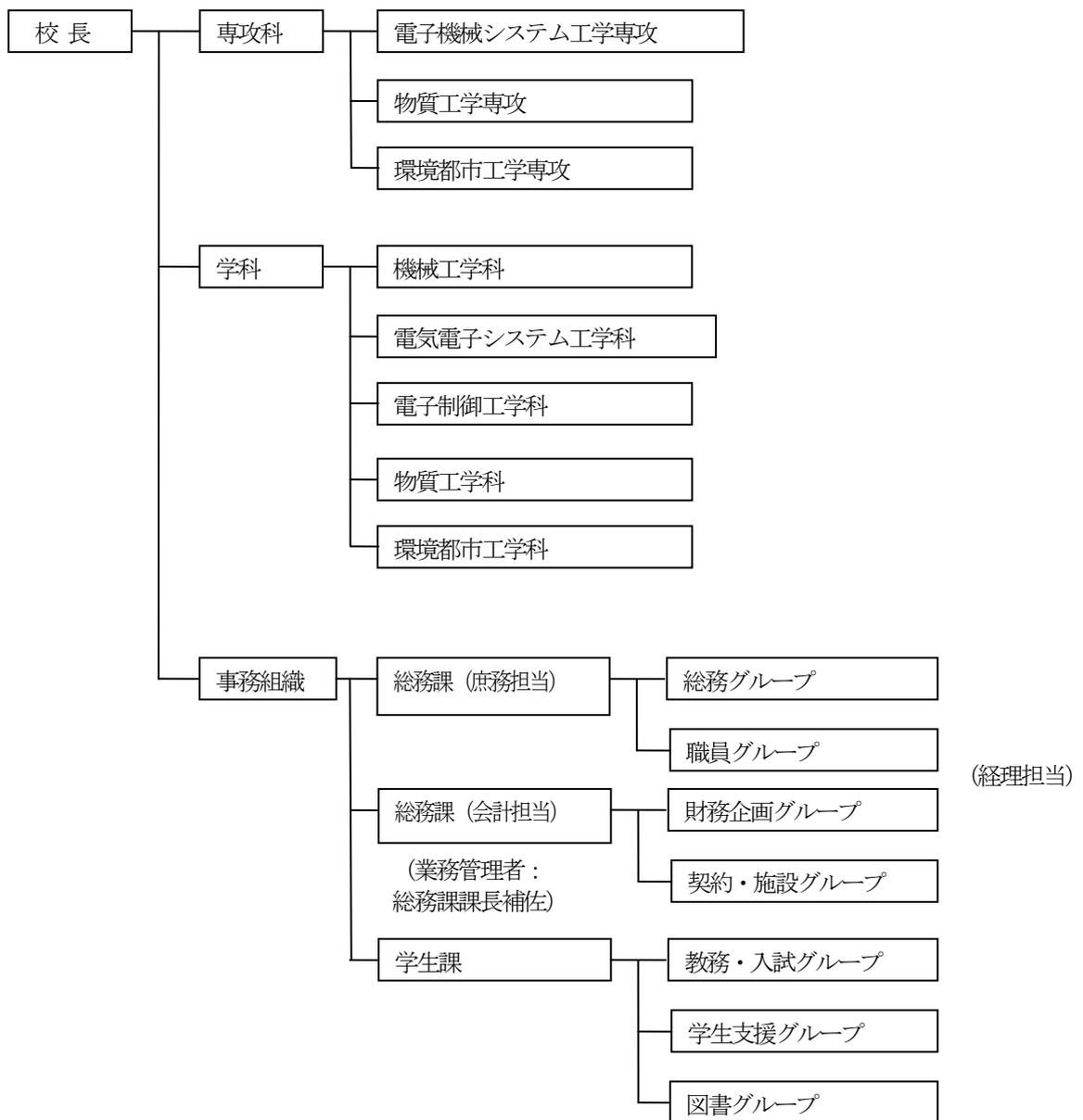


[新潟県工業技術総合研究所]



[国立大学法人新潟大学]





(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】財団法人にいがた産業創造機構

① 管理員

氏名	所属・役職
早川 新一	産業創造グループ ディレクター
紫竹 耕司	産業創造グループ 総括マネージャー
小林 和仁	産業創造グループ 産学連携チーム シニアエキスパート
佐藤 大和	産業創造グループ 産学連携チーム チーフ

【再委託先】

② 研究員

板垣金属株式会社

氏名	所属・役職
板垣 薫	代表取締役
堀 聡	技術部員
大貫 秀樹	技術部員
大橋 正幸	技術部員

株式会社ウェーブロック・アドバンスト・テクノロジー

氏名	所属・役職
柚 直彦	社長付特命担当部長

アドバンエンジ株式会社

氏名	所属・役職
武藤 浩二	製造部 マネージャー
工藤 勇	製造部員
渡部 豊臣	開発部長

新潟県工業技術総合研究所

氏名	所属・役職
中川 昌幸	県央技術支援センター 主任研究員
林 成実	研究開発センター 専門研究員
櫻井 貴文	下越技術支援センター 研究員

国立大学法人 新潟大学

氏名	所属・役職
吉村 博仁	大学院技術経営研究科 教授

独立行政法人国立高等専門学校機構 長岡工業高等専門学校

氏名	所属・役職
中村 奨	電気電子システム工学科 教授

(3) 他からの指導・協力者

開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
板垣 薫	板垣金属株式会社 代表取締役	PL
中川 昌幸	新潟県工業技術総合研究所県央技術支援センター主任研究員	SL
柚 直彦	株式会社ウェーブブロック・アドバンスト・テクノロジー 社長付特命担当部長	
渡部 豊臣	アドバンエンジ株式会社 開発部 部長	
吉村 博仁	国立大学法人新潟大学 大学院技術経営研究科 教授	
中村 奨	独立行政法人国立高等専門学校機構長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科 教授	
早川 新一	財団法人にいがた産業創造機構 産業創造グループディレクター	
紫竹 耕司	財団法人にいがた産業創造機構 産業創造グループ総括マネージャー	
渡辺 琢也	新潟県産業労働観光部産業振興課 課長	アドバイザー
齋藤 和夫	国立大学法人長岡技術科学大学 工学部 エネルギーシステム工学科 助教	アドバイザー
佐藤 祐一	学校法人神奈川大学工学研究所 客員教授	アドバイザー
西村 和也	川崎重工業株式会社 車両カンパニー ギガセル電池センター 電池技術課 課長	アドバイザー

1-3 成果概要

1-3-1 超音波キャビテーションバリ取り装置の開発（実施：アドバンエンジ株）、新潟県工業技術総合研究所）

ロール材の連続バリ取り処理を可能とする気中キャビテーションシステムと自動搬送機能を備えた超音波キャビテーションバリ取り装置を開発した。ロール材の連続処理実験を行い、フリーローラーの間隔の見直し、フリーローラーの抵抗の軽減、駆動ローラーの材質の検討、処理流量の監視が量産化への課題であることが判明した。

1-3-2 バリ取り用サンプルの製作（実施：板垣金属株、株ウェーブブロック・アドバンスト・テクノロジー、(独)国立高等専門学校機構長岡工業高等専門学校）

レーザーで各種シートに微細な孔加工を施す技術開発の研究を行った。電池セパレータに要求される仕様は板厚 10~50 μm の樹脂シート (PPS: ポリフェニレンサルファイド) に、開口孔径 10 μm 以下の微細孔を高開口率で加工を施すためのレーザー波長、光学系、加工プログラム等の加工条件を検討し、レーザー加工を施したサンプルシート (PPS 板厚 9 μm : 開口率 12.7%、23.4%、23.7%、PPS 板厚 25 μm : 開口率 23.6%、27.9%、32.0%) を製作し、川下メーカー等に電池性能試験のため提供した。また、応用分野としてリチウムイオン電池 (LIB)、リチウムイオンキャパシタ (LIC) 用正極集電体向けとしてアルミニウム板厚 12、20、50 μm 及び SUS304 板厚 10 μm の金属シート並びにアルミニウム板厚 50 μm の金属ロールシートに、レーザーで開口孔径 10~30 μm の微細孔加工を施したサンプルを製作し、バリ取り試験に供した。

加工条件を検討し、開口率 32.0%の加工を成功したが、さらに高開口率加工を行うには、広い貫通孔径、狭いピッチ加工、加工歪の抑制が必要となるが、加工ピッチを詰めると貫通孔周囲の入射径が交差し、貫通孔の連結、シートの破断が見られ、狭ピッチ加工が難しい。また、入射径を小さくするためレーザー、光学系、加工方法の更なる進化が必要である。高速加工には高繰返し周波数・高出力レーザーとガルバノスキャナ以上に高速にレーザー光を操作可能な加工システムが必要となることが判明した。

1-3-3 樹脂シート・金属シートのバリ取り試験（実施：板垣金属株）

リチウムイオン電池（LIB）、リチウムイオンキャパシタ（LIC）用正極集電体用途に使用される可能性のある材料として Al 並びに比較材としてステンレスの貫通孔周囲に発生するバリ取り条件を検討した。

これまでのバリ取り試験の結果から、樹脂（PPS）は微細孔周囲の盛り上りが母材と融着し一体となっているため除去できないことが確認されたため金属を対象とした。

- 1-3-2 で製作された金属シートを用い、開発したステップ型広幅ホーンで超音波キャビテーション処理したサンプルを SEM 観察した結果、軟材である Al では、うろこ状のバリはほとんどとれないことが判明した。ただし接合部が円周の 1/6 程度のバリは、除去されているケースもあった。硬材である SUS304 ($t=10\mu\text{m}$) における超音波バリ取り結果は、レーザー入射面、出射面ともにきれいになっていることが確認できた。また表面に飛散した極小の粒や汚れもきれいに取り除かれていることも確認できた。
- 1-3-2 で製作された金属シートを用い、1-3-1 で新たに設計・製作した気中キャビテーションホーンで Al ($t=20\mu\text{m}$) シートに壊食を起こさない限界のスキャン速度で超音波キャビテーション処理実験を行い、処理サンプルを SEM 観察したが、結果として気中超音波キャビテーション処理前後でバリに変化は見られなかった。
- 1-3-2 で製作された金属ロールシートを用い、1-3-1 で製作された気中キャビテーションシステムと①で製作された自動搬送装置による Al ($t=50\mu\text{m}$) ロール材の連続バリ取り試験を行ない、処理サンプルを SEM 観察した結果、処理流量はある程度の量が必要で、流量が少ないとバリが取れないことが判明した。また、裏当て板を使用すると出力は低く、送り量を速くできることも判った。ギャップも密接な関係があることも判明した。

1-3-4 バリの測定及び評価（実施：株ウェーブブロック・アドバンスト・テクノロジー、新潟県工業技術総合研究所）

合焦点画像に Z 移動時の高さ情報を取り込む機能を持ち同時に複数のバリ形状、高さを評価することができる微細バリ評価装置を開発した。また、任意の断面における 2D プロファイルの解析も可能となり、バリ形状だけでなく、表面粗さを評価することも可能である。従来 SEM で行っていたバリ評価を本装置で置き換えることで、評価を迅速化することができた。

インライン評価法を検討し、微細バリに対して斜めから照明を当てた際に生じる影の高さを計測することにより、バリの高さを評価することが可能となった。課題として、照明の角度により検出感度が大きく変化するため、測定対象に応じて最適角度を検討する必要があることが確認された。

1-3-5 被加工シート材の材質、板厚によるキャビテーション処理条件の把握（実施：国立大学法人新潟大学）

より強度の小さいシートのバリ取りに対応するため、超音波発振条件を検討し、SUS304 の $t10\mu\text{m}$ 、Al の $t50\mu\text{m}$ のシートに対し、破壊を抑え、バリ除去を行うことができた。一方で SUS304 の $t50\mu\text{m}$ 以上のキャビテーション破壊が顕著に起こらないシートに対しては、定常超音波によるキャビテーションで処理時間を短縮化できると考えられる。

1-3-6 微細孔加工シートサンプルの性能評価（実施：板垣金属株）

1-3-2 で製作したレーザーにより微細孔加工を施したニッケル水素二次電池やリチウムイオン二次電池のセパレータ用高開口率フィルム・シートを川下メーカー等に電池性能試験を依頼した。一般的な電池性能が確認され、より高性能な電池を目指すため新たなサンプルで電池試験を継続中である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人にいがた産業創造機構

〒950-078 新潟市中央区万代島5番1号「万代島ビル」10階

産業創造グループ シニアエキスパート 小林 和仁 チーフ 佐藤 大和

TEL : 025-246-0068

FAX : 025-246-0033

E-Mail : info@nico.or.jp

第2章 本論

2-1 超音波キャビテーションバリ取り装置の開発

2-1-1 超音波キャビテーションバリ取り装置の開発（実施：アドバンエンジニア株）

(1) 目的

本研究開発では、レーザー微細孔加工により生じたバリを効率的に除去するバリ除去技術の確立を目的に、レーザー加工のインラインで処理できる超音波キャビテーションバリ取り装置を開発する。

(2) 実施内容

(2-1) 開発したバリ取り装置の概要

図1-1に開発したバリ取り装置の外観を示す、また、装置の主な仕様を下記に示す。

○開発したバリ取り装置の主な仕様

処理材料：樹脂またはSUSのシート

処理サイズ：最大300×300mm

処理量：最大0.18m²/min

加工液温度設定範囲：-10℃～50℃

開発したバリ取り装置は、バリ取り処理槽、2軸ローダー、超音波発生装置、フィルター（ろ過機）、循環式加工液温度制御装置から構成される。



図1-1 バリ取り装置概観

図1-2にバリ取り装置本体の正面図を、図1-3に向かって左方向から見た写真を示す。これらはホーンの位置決め機構である2軸ローダーなど内部の構造が分りやすいように、装置のカバー、前後のシャッターおよび振動子とホーンを外してある。また図中に各部の名称および振動子とホーンの取付け位置の模式図を示す。

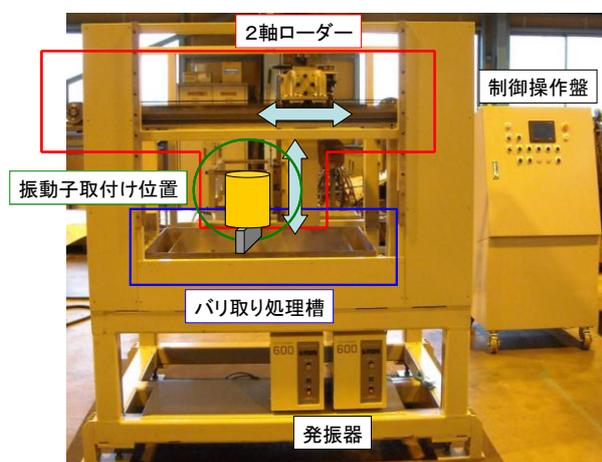


図1-2 バリ取り装置本体正面

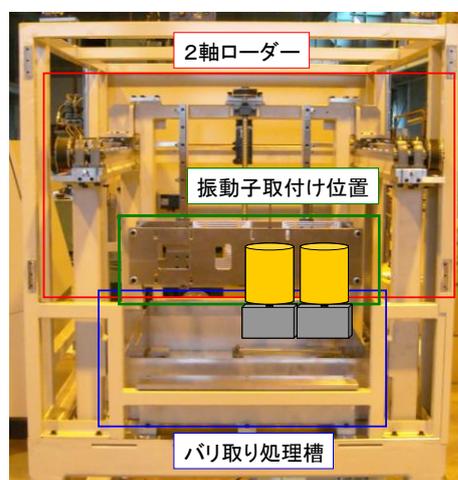


図1-3 バリ取り装置本体左側

バリ取り装置本体に超音波発生装置を2台搭載し、2台の振動子とホーンを並列に並べることで幅300mmまでのワークを処理可能とし、ホーンを走査することで最大300×300mmまでのワークに対応している。

2軸ローダーのX軸の走査速度の最大速度は30mm/sで、装置としての最大の処理速度は0.18m²/minである。

開発したバリ取り装置はバリ取り技術開発の実験用装置ではあるが、実際の量産装置としてのプロトタイプでもあり、カバー裏面には防音材を取り付け自動運転中の騒音が騒音障害防止のためのガイドラインにおいて耳栓等の保護具が不要な85dB未満とした。また、シャッターを閉じた状態でないと自動運転をスタートできない様にインターロックを備えている。

(2-2) バリ取り装置を構成する各部の詳細

○2軸ローダー

ホーンの位置決め及び走査を行う2軸ローダーはX軸とZ軸で駆動方法が異なる。走査のみで高精度の位置決めが要求されないX軸はタイミングベルト駆動、処理するワークとホーンのギャップが重要となるZ軸はボールネジ駆動とした。

操作は制御操作盤から行い、走査範囲と走査速度を指定した自動運転、X、Z軸ごとの移動スイッチによる手動操作、タッチパネルからの数値入力による移動が可能である。なお手動操作はバリ取り装置本体の手元スイッチからも操作可能である。

(仕様)

X軸（水平方向） タイミングベルト駆動

動作速度：0.01～30mm/s、繰返し精度：±0.05mm以内

Z軸（垂直方向） ボールネジ駆動

動作速度：最大100mm/s、繰返し精度：±0.01mm以内

Z軸先端可搬重量：60kg

○超音波発生装置

超音波発生装置は発振器と振動子から構成され、振動子にホーンを取り付けて使用する。

超音波の発振は、制御操作盤で制御され自動運転時には2軸ローダーの移動に連動し自動でON/OFFを行う。またホーンの耐久性や交換の目安として制御操作盤で発振時間をカウントする機能を有する。

(仕様)

出力：600W

周波数：19.5kHz

振幅：ホーン先端にて20μm_{r-p}

○フィルター（ろ過機）

バリ取り後のバリを回収し、加工液を清浄に保つためのフィルターを有する。内部のカートリッジを交換することでろ過精度を最高で0.5μmまで高めることができる。

また、循環式加工液温度制御装置とは別に単独での運転が可能である（制御は制御操作盤より行う）。

(仕様)

ろ過精度：0.5～200μm（カートリッジの交換による）

循環ポンプ：最大流量40L/min

○循環式加工液温度制御装置

循環式加工液温度制御装置は加工液を一定温度に保持することを目的としている。また、加工液の温度を変えることで被処理材質によるバリ取りの効果の違いに対応し、最適な処理温度に設定することが可能である。

る。制御温度の範囲は-10℃～50℃で、加工液を低温にする事で樹脂が硬化し超音波の吸収が少なくなりキャビテーション効果が向上する、また、高温にすることで樹脂が軟化し変形しやすくなることができる。

循環式加工液温度制御装置の制御はバリ取り装置本体と独立しており単独での運転が可能である。さらに加工液温度制御装置内部の貯水槽にも温度の検出点があるため、実験前に加工液温度制御装置単独で加工液を所定の温度にしておくことが可能で、実験開始時にバリ取り処理槽の加工液の温度が安定するまでの時間を短縮することができる。

図1-4、1-5に加工液温度制御装置の概観図と内部のレイアウトを示す。



図1-4 加工液温度制御装置の外観



図1-5 加工液温度制御装置と内部のレイアウト

(仕様)

温度設定範囲：-10℃～50℃

温度制御の方式：側温抵抗体による無接点比例制御

温度の検出：貯水槽およびバリ取り槽の2箇所検出にて切り替える

温水用出力：SUS製シーズヒーター 単層200V2kW 3本

冷水用出力：チラーユニット 三相200V1.5kW 1台

循環ポンプ：26L/min

貯水槽容量：110L

(2-3) 自動搬送装置の設計・製作

量産化のためにはロール材の処理を可能とする必要がある。バリ取り装置に組み込み、ロール材処理を可能とする自動搬送装置の設計・製作を行った。図1-6に模式図を示す。

(2-3-1) 自動搬送装置概要

自動搬送装置の主な仕様を下記に示す。

- ・最大ロールサイズ

φ300×W300[mm]

- ・搬送速度

6～1500mm/min (0.1～25mm/s)

- ・繰出し、巻取りトルク制御

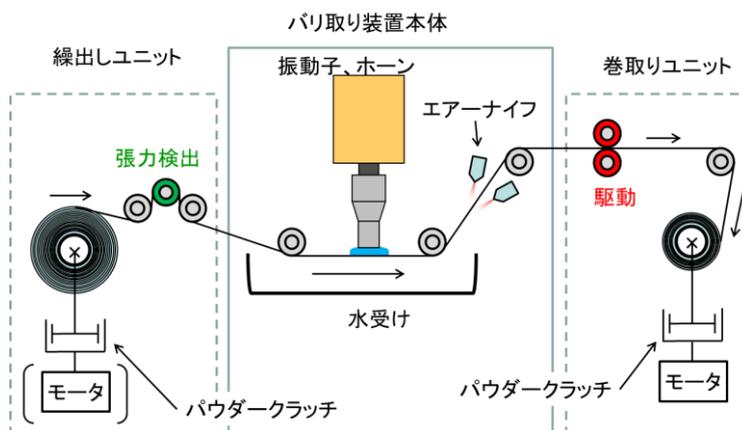


図1-6 自動搬送装置模式図

- ・乾燥装置
- ・耳揃え機構

自動搬送装置は主に繰出しユニットと巻き取りユニットからなり、それぞれバリ取り装置の前後に設置する。また、シート搬送のためのフリーローラーとシートの乾燥装置（温風エアナイフ）を有する。図 1-7 に自動搬送装置の外観を示す。



図 1-7 自動搬送装置外観

(2-3-2) 各部詳細

(繰出しユニット)

繰出しユニットはモータ、パウダークラッチ、張力検出ローラーおよびテンションコントローラーで構成される。図 1-8 に外観を示す。テンションコントローラーにより、シートの張力設定値に対する張力検出ローラーの測定値の差分をフィードバックし、パウダークラッチによって伝達トルクを制御する。

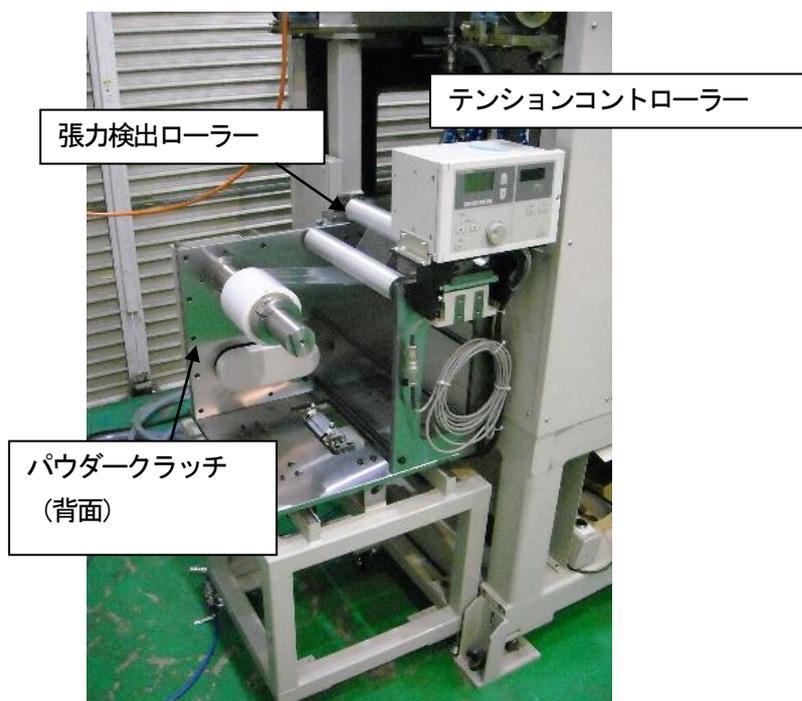


図 1-8 繰出しユニット

(乾燥装置)

乾燥装置は超音波キャビテーション処理後のシートの駆動ローラーのスリップや巻取りの不均一、巻取り後の固着を避けるため、シートの上下から送風される温風エアークナイフである。図1-9に外観を示す。

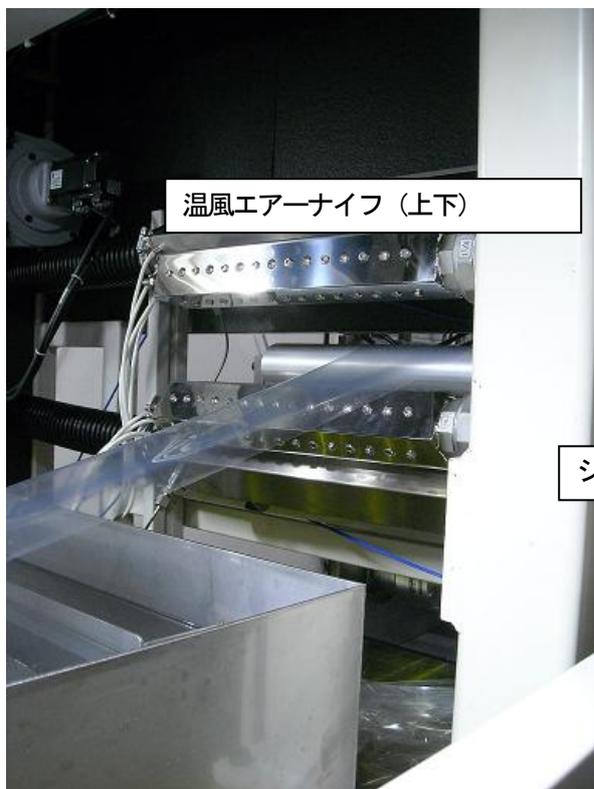


図1-9 乾燥装置

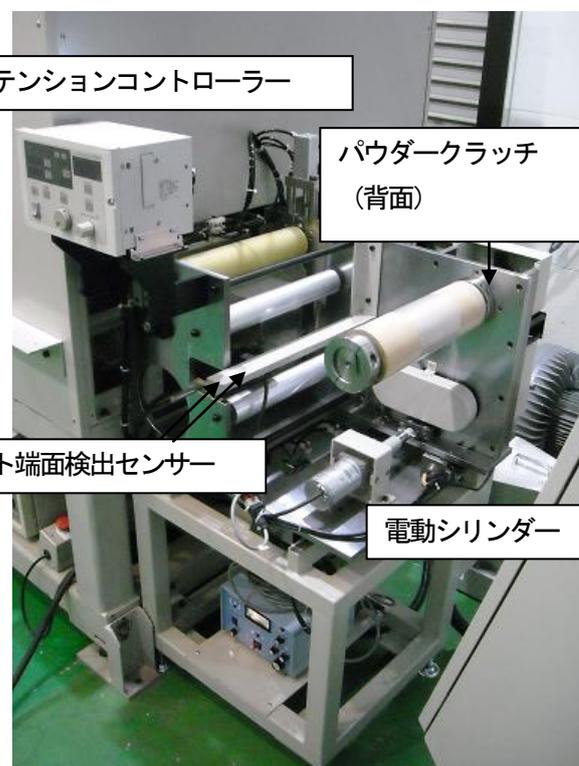


図1-10 巻取りユニット

(巻き取りユニット)

繰出しユニットは駆動ローラー、パウダークラッチ、モータ、テンションコントローラーおよび耳揃え機構で構成される。図1-10に外観を示す。

巻き取りユニットは設定した張力でシートの巻取りを行う。シートにかかる張力が一定となるようにパウダークラッチによる伝達トルクの制御が行われる。

耳揃え機構はセンサーと電動シリンダー構成されており、センサーがシート端面を検出し、その位置が一定となるように電動シリンダーで巻取り軸を移動させる。

2-1-2 有限要素法による振動解析と最適ステップ型広幅ホーンの開発 (実施：アドバンエンジニア株式会社、新潟県工業技術総合研究所)

(1) 目的

超音波キャビテーション処理において、超音波トランスデューサから発振された超音波振動を伝達、拡大する超音波ホーンを大型化し振動面を大面積化することは、同時処理面積が増やせることから、大面積化に比例して処理を効率化することができる。本事業で検討するホーン形状は、横幅の大きいゾー型ホーンである。

(2) 実施内容

(2-1) ステップ型広幅ホーンのFEM解析と振動測定

ホーン幅 160mm のステップ型広幅ホーンの概算の寸法を決定し、FEM モデルを作成し振動解析を行った。図2-1に解析モデル、図2-2に解析結果(伸縮モード変形図)を示す。解析結果をもとに、試作するホーン

の寸法を決定した。解析結果と試作したホーンの振動測定結果を比較すると、その差は 0.3kHz と予想よりやや振動数が低くなったが、19.5kHz 付近の伸縮モードの振動が確認された。

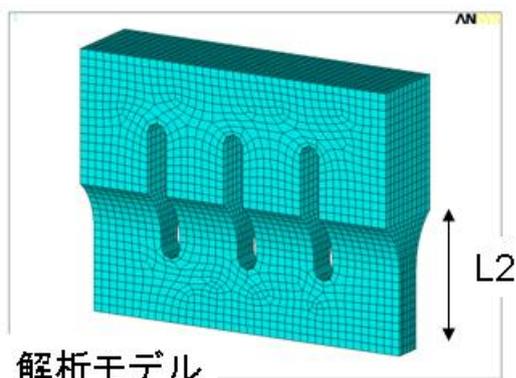


図 2-1 広幅ホーン FEM モデル

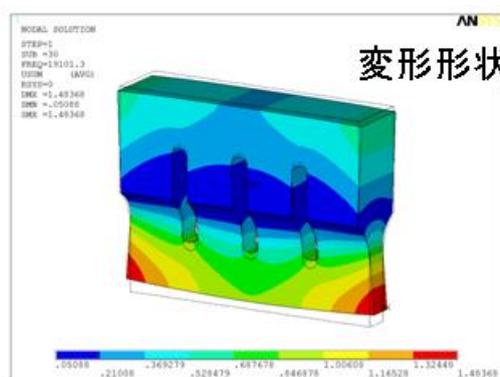


図 2-2 広幅ホーン伸縮モード変形図

(2-2) キャビテーションの発生確認

試作したステップ型広幅ホーンを用いて、超音波キャビテーションの発生確認実験を行った。L2=62、63、64mm のホーンで実験を行い、L2=63mm のホーンで水面が波打つこと、ホーン底面より白く濁る状況が観察された。これはキャビテーションによって微細な気泡が発生したためと考える。図 2-3 にその様子を示す。しかし、L2 寸法 62、64mm のホーンではキャビテーションの発生が確認できなかった。これは伸縮以外の振動モードが顕著になったためと考えられる。

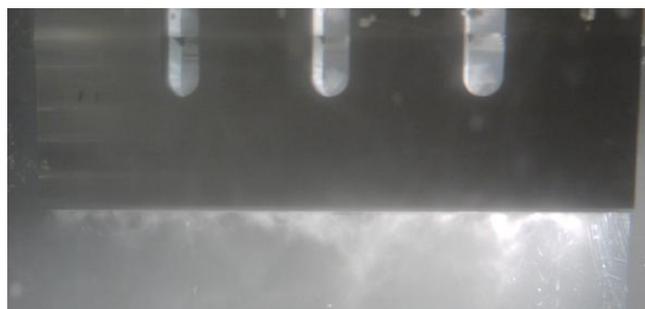


図 2-3 幅 160 mm ステップ型ホーンによるキャビテーション発生の様子

2-1-3 気中キャビテーションシステム、自動搬送装置の設計・製作（実施：アドバンエンジニアリング株式会社）

(1) 目的

セパレータシートの量産化に向けて、ロール材の連続バリ取り処理の実現およびその課題・対策等の検討を行うため、ロール材の連続バリ取り処理を可能とする気中キャビテーションシステムと自動搬送装置の設計・製作を行う。

(2) 実施内容

(2-1) 気中キャビテーションシステム

超音波キャビテーションは液体を介して処理を行うため、ワークを水中に沈める必要があり、ワークのサイズ・形状やレイアウトに制限がある。量産化のためにはロール材への対応が不可欠であり、ロール材の処理を可能にするために、処理部にのみ水を供給しワークを水中に沈めない気中キャビテーションシステムの開発を行った。

(2-2) 従来方法との比較

超音波キャビテーションは、液体中でホーンを超音波振動させることにより液体に圧力変動を生じさせ、キャビテーションを発生させる。そのため、従来の方法ではワークを水中に沈める必要があり（図 3-1(a)）、ワークの形状やサイズ、装置自体のレイアウトも制限を受けていた。その問題を解消するために、ホーン内部に流路を設け、ホーン先端に水を導くことでワークを水中に沈めることなく、超音波キャビテーション処理を行う気中キャビテーションを開発した（図 3-1(b)）。

また、気中キャビテーションではホーンに供給する水はフィルターでろ過したものを供給するため、処理部の水は常に清浄に保たれる。

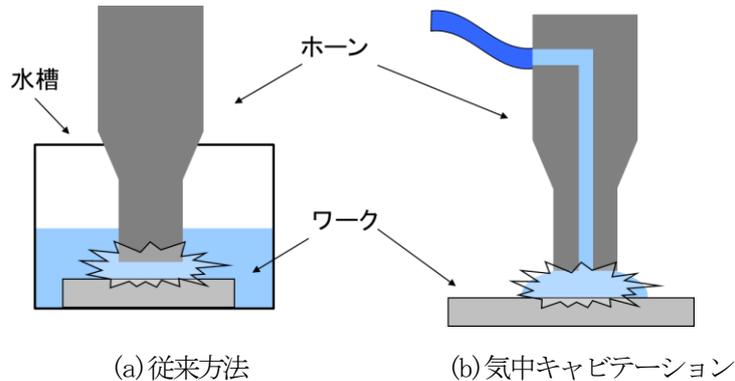


図 3-1 従来方法と気中キャビテーションの比較

(2-3) 気中キャビテーション用ホーン的设计

気中キャビテーション用ホーンは内部に流路を持つ複雑な形状のため、通常のホーンより多くの振動モードを持つ。適切な形状を設計しないと超音波キャビテーションを発生させることは出来ない。そのため、有限要素法（FEM）解析を行い、振動モードを解析したうえで、ホーンの試作を行った。

具体的には開発した広幅ホーンをベースに、内部に流路を持つ FEM モデル（図 3-2）を製作し、振動解析を行った。その結果より超音波キャビテーションを発生させる伸縮振動（図 3-3）の周波数が発振器の振動数 19.5[kHz]となるようなホーンの寸法を求めた。これまでの解析とホーンの試作により、実際のホーンは解析結果よりやや振動数が高くなる傾向がみられたので、L2 寸法（絞り部より下の長さ）が 61, 62, 63[mm]のものを試作し、振動測定を行った。その結果、L2=62[mm]で振動数が振動子の発振周波数である 19.5[kHz]となった。

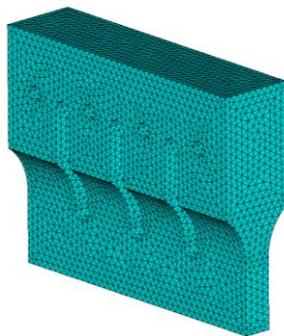


図 3-2 FEM モデル

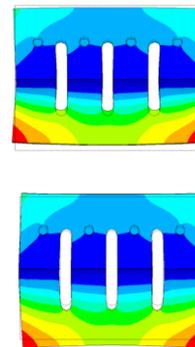
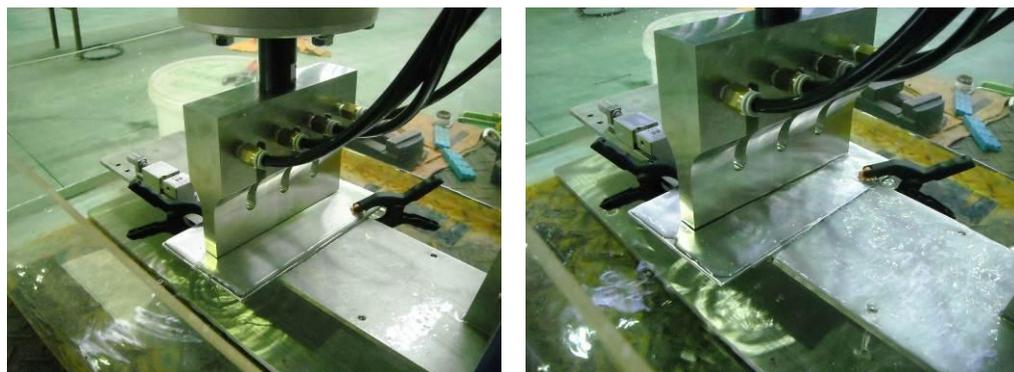


図 3-3 伸縮振動モード

(2-4) 気中キャビテーションホーンによるキャビテーション発生の確認

有限要素法解析を利用して決めた形状、寸法の気中キャビテーションホーンを製作し、動作確認試験を行った。その様子を図 3-4 に示す。キャビテーション発生に伴う音の発生と水面の振動より超音波キャビテーションの発生が確認された。設計の妥当性が確認されたとともに、結果として 160(幅方向)×15(送り

方向) [mm]の照射面を持つ気中キャビテーションホーンが得られた。



(a)停止中

(b)超音波発振中

図3-4 気中キャビテーション発生試験

(2-5) バリ取り装置への気中キャビテーションシステムの組込

製作した気中キャビテーション用ホーンを後述の自動搬送装置と共に開発したバリ取り装置に組込んだ状態を図3-5に示す。ロール材に対する連続処理については自動搬送装置の項目で述べる。



図3-5 バリ取り装置に組込んだ気中キャビテーション用ホーン

2-2 バリ取り用サンプルの製作

(実施：板垣金属㈱、㈱ウェーブブロック・アドバンスト・テクノロジー、長岡工業高等専門学校)

(1) 目的

本研究開発の目的は、高性能二次電池や電気二重層キャパシタのセパレータ用高開口率フィルム・シートのレーザーによる微細孔加工で発生する微細孔バリを超音波キャビテーションで効率良く除去する方法を確立し、製作したセパレータを電池性能試験行い、電池試験の結果をフィードバックして改良された高性能セパレータシートの安定供給、コスト削減を図る加工プロセスを構築することである。

(2) 実施内容

バリ取り用サンプルは金属 (Al、SUS) とし、樹脂 (PPS) は電池試験用サンプルとして製作した。各研究機関においてレーザーによる微細孔加工の高開口率化・高速加工の条件の検討を行った。

(2-1) ㈱ウェーブブロック・アドバンスト・テクノロジーの検討内容

(2-1-1) 実験装置の概要

本研究に使用したレーザーは、SpectraPhysics 社製のナノ秒パルス YVO₄ レーザーである。基本波長は 1,064nm の赤外光であるが、非線形光学素子によって波長を第 3 高調波(355 nm)に変換している。一般的に

波長が短くなるほど非熱加工の割合が高くなるため、より精密で微細な加工が期待できる。図4-1に実験装置の概略図を示す。レーザー光は、ビームエキスパンダによってビーム径を拡大し平滑化したのち、ガルバノスキャナと $f\theta$ レンズを通して、ステージ上に設置された試料の表面に照射される。ガルバノスキャナとは、X軸とY軸の2枚のミラーをモーターによって動かし、レーザーの照射位置をプログラムにより面的に制御する光学装置である。集光部の $f\theta$ レンズには、 $f=56\text{ mm}$ のレンズを使用した。

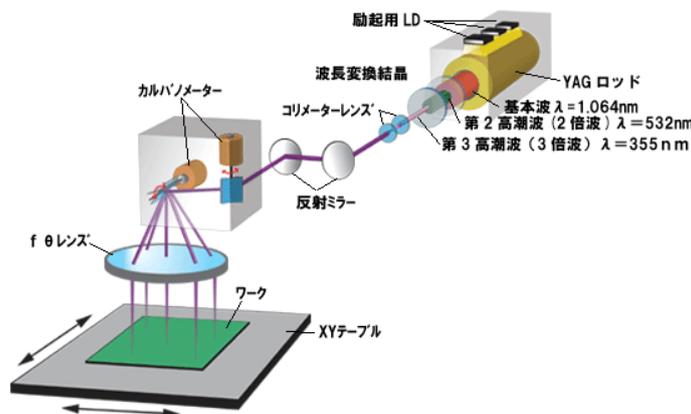


図 4-1 実験装置の概略

(2-1-2) 実施内容 (樹脂シート (PPS) の孔開け加工)

① 熱影響の低下

熱影響の低下には、非熱加工の領域の比率を高める事が重要である。本研究では、 f 値の違いによる効果を検討するため、 $f=173.9\text{ mm}$ 、 $f=108.3\text{ mm}$ 、 $f=56\text{ mm}$ の3種の $f\theta$ レンズをテストした。

$25\mu\text{m}$ 厚の PPS フィルムに、 $f=173.9\text{ mm}$ の $f\theta$ レンズを使用し、焼け・熱収縮の防止条件である、 50kHz $5.3\mu\text{J}$ /パルスのレーザーを50ショット/孔で孔開け加工をしたところ、孔径は $\phi 25\mu\text{m}$ と拡孔する結果となった。また、非熱加工領域の割合が少ない事から、 $100\mu\text{m}$ ピッチでも孔と孔の干渉が起きた。

$25\mu\text{m}$ 厚の PPS フィルムに、 $f=108.3\text{ mm}$ の $f\theta$ レンズを使用し、 50kHz $2.48\mu\text{J}$ /パルスのレーザーを45ショット/孔で孔開け加工をしたところ、孔径は $\phi 7\mu\text{m}$ の加工が出来た。これは、非熱加工領域の割合が多くなった事により、孔と孔の干渉が起きなくなってきた事によるもので、ピッチも $28\mu\text{m}$ に縮められた。

② 生産効率の向上

高繰返しで加工をする事により、アブレーション比率が低くなってしまふ事の防止に、 $f=56\text{ mm}$ の $f\theta$ レンズを使用してテストを実施した。

$25\mu\text{m}$ 厚の PPS フィルムに、 $f=56\text{ mm}$ の $f\theta$ レンズを使用し、 200kHz $20\mu\text{J}$ /パルスのレーザーを23ショット/孔で孔開け加工をしたところ、孔径は $\phi 5\mu\text{m}$ の加工が出来た。ショット数で2分の1、繰返し周波数で4倍と、合わせて8倍の加工効率の向上が見られた。

(2-1-3) まとめ

微細加工に必要な条件として、短焦点レンズの効果が確認された。今回の結論として、 $\phi 10\mu\text{m}$ 以下の微細孔加工には、 $f=50\text{ mm}$ 程度がよい。

高繰返し周波数レーザーにおいても、最適 f 値と共に、非熱加工領域の確保条件において、8倍の加工効率の向上が見られた。

(2-2) 長岡工業高等専門学校の検討内容

(2-2-1) 実施内容

本研究に使用したレーザーは、Advanced Optowave 社製のナノ秒パルス YAG レーザーである。基本波長は 1,064nm の赤外光であるが、非線形光学素子によって波長を第 3 高調波(355 nm)に変換している。一般的に波長が短くなるほど非熱加工の割合が高くなるため、より精密で微細な加工が期待できる。図 4-2 に実験装置の概略を示す。レーザー光は、ビームエキスパンダによってビーム径を拡大し平滑化したのち、ガルバノスキャナと $f\theta$ レンズを通して、ステージ上に設置された試料の表面に照射される。ガルバノスキャナとは、X軸とY軸の2枚のミラーをモーターによって動かし、レーザー光の照射位置をプログラムにより面的に制御する光学装置である。

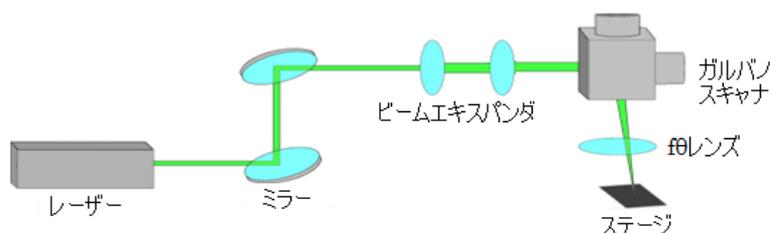


図 4-2 実験装置の概略

(2-2-2) 結果

図 4-3 は、パルス周波数 2 kHz、パルスエネルギー 100 μ J のレーザー光を 1 発 (シングルショット) のみ照射して貫通孔を形成した結果である。孔と孔の間隔は使用する光学系の制約から 20 μ m とした。この場合、直径 6.3 μ m の貫通孔が形成されており、出射面側での開口率は 8.9%であった。図 4-4 はこの条件で縦 13 mm、横 10.8 mm の 1 ブロックを描画し、これを繰り返すことによって名刺サイズのセパレータを作製した結果である。

さらなる開口率の向上のためには孔間隔を短くする必要があるが、20 μ m 以下の間隔では孔と孔とが重なるようになり、シートが歪むなどの変形が発生した。そこで現在の 20 μ m という孔間隔のままで開口率を上げるために、マルチショット加工を実施した。図 4-5 は、パルス周波数 10 kHz、パルスエネルギー 10 μ J のレーザー光を同一箇所にも 100 発照射して貫通孔を形成した結果である。直径 9.9 μ m の貫通孔が形成されており、出射面側での開口率は 22.1%に向上した。

図 4-6 はさらなる開口率の向上を求めて、裏当て加工を実施した場合の結果である。ここではジグリセロールを裏当て材として使用し、パルス周波数 10 kHz、パルスエネルギー 10 μ J のレーザー光を同一箇所にも 100 発照射した。貫通孔径は 14.0 μ m となり、出射面側での開口率は 44.1%になった。

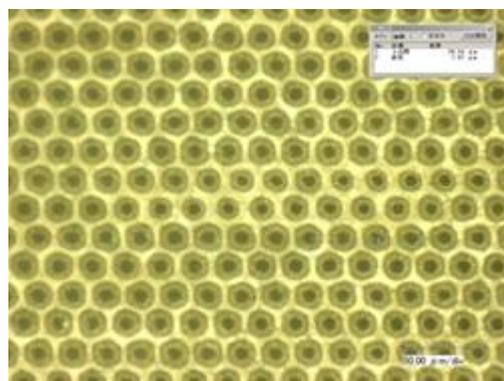


図 4-3 シングルショット加工

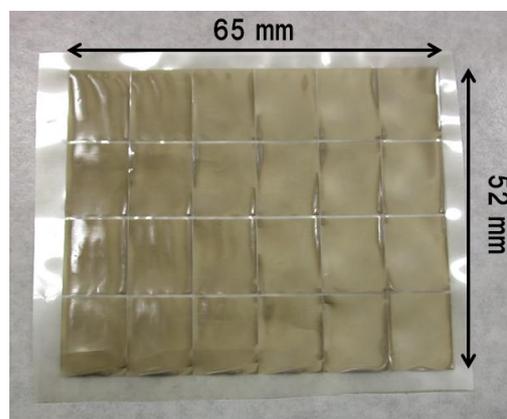


図 4-4 名刺サイズのセパレータ

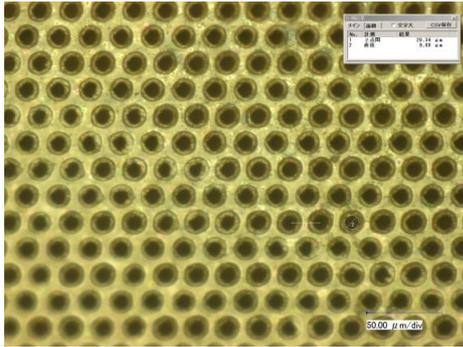


図4-5 マルチショット加工

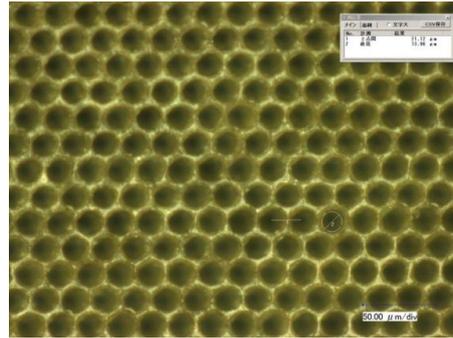


図4-6 マルチショット加工（裏当て利用）

(2-3) 板垣金属株の検討内容

(2-3-1) 実験条件

図4-7 に実験で使用したレーザー加工装置の外観を示す。また、レーザー加工装置の仕様を下記に示す。

- ・ レーザー：波長 355nm、最大出力 4W、繰返し周波数 200kHz、パルス間隔 15ps 以下、
- ・ 光学系：ビームエキスパンダ 2 倍～10 倍、 $f \theta$ レンズ 56mm、150mm、ガルバノスキャナ、単焦点レンズ $f = 25 \sim 100\text{mm}$
- ・ 塗布装置：X 軸ステージ移動範囲 20mm、分解能 $1 \mu\text{m}$
- ・ 塗布装置：Z 軸ステージ移動範囲 20mm、分解能 $1 \mu\text{m}$
- ・ フィルム巻取り装置：Z 軸ステージ移動範囲 20mm、分解能 $1 \mu\text{m}$ 、巻取り速度 0.1～99.9mm/s (0.1mm 単位設定)、送り設定値 0.1～999.9mm (0.1mm 単位設定) 張力調整機構 (エア)

対象材料：PPS (ポリフェニレンサルファイド) ($t = 9, 25 \mu\text{m}$)

SUS304 ($t = 10, 25, 50 \mu\text{m}$)、Al ($t = 12, 20, 50 \mu\text{m}$)

レーザー加工装置はロールシート対応のガルバノスキャナ光学系と単焦点レンズでの加工が可能な塗布装置光学系を有しており、サンプル用途、加工形状で使い分けを行った。

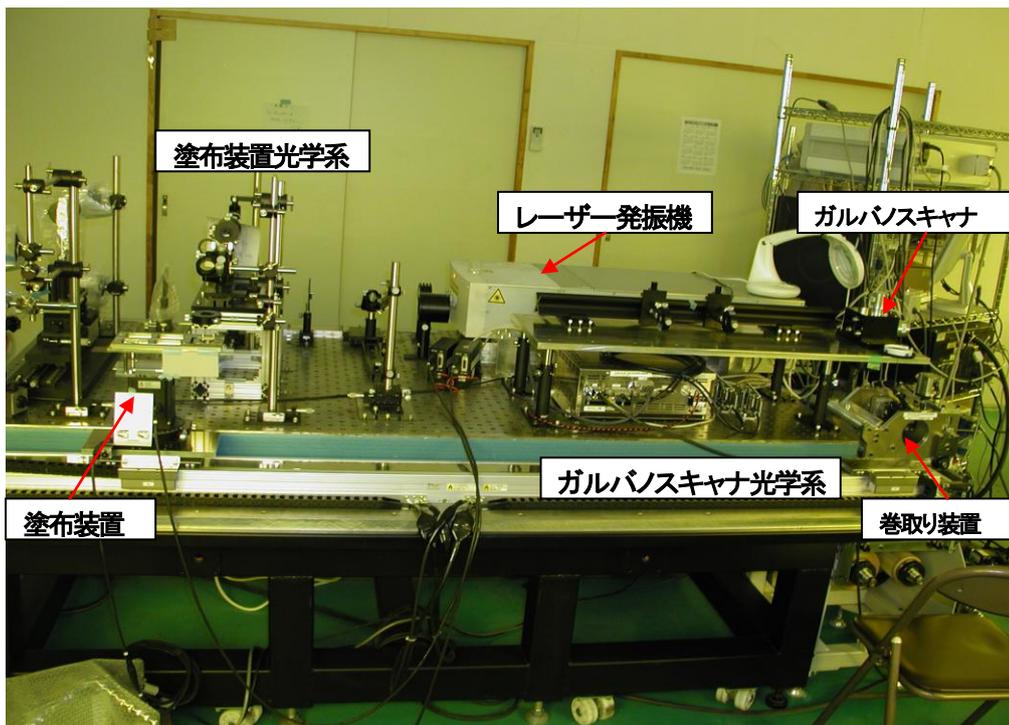


図4-7 レーザー加工装置全景

(2-3-2) 実施内容

(2-3-2-1) PPS セパレータサンプルの製作

高開口率なセパレータサンプルを製作するため、以下の検討を行い、ガルバノスキャナを用いてサンプルを製作した。図4-8に製作したサンプル例を示す。

- ・加工パターン（並列、60° 千鳥、角千鳥、長丸千鳥）の検討
- ・ $f \theta$ レンズの交換（ $f=150\text{mm} \rightarrow f=56\text{mm}$ ）
- ・パルス数、パルス間隔、繰返し周波数の組合せの検討
- ・ビームエキスパンダの倍率の検討（10倍 \rightarrow 6倍 \rightarrow 4倍 \rightarrow 2倍）

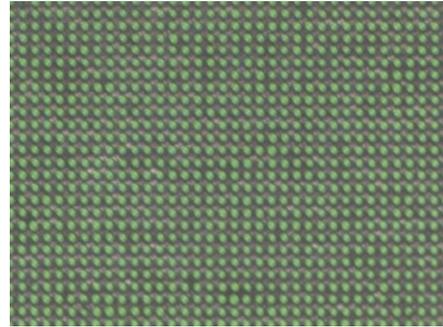


図4-8 PPS $t=25 \mu\text{m}$ サンプル（入射側）

作成条件

レーザー出力：4.34W、周波数：200kHz、 $f \theta=56\text{mm}$ 、
ビームエキスパンダ：2倍、パルス数：15pls/孔、孔ピッチ：平均 $14.61 \mu\text{m}$
貫通孔径：平均 $14.61 \mu\text{m}$ 、開口率：32.0%

(2-3-2-2) バリ取り用金属シートサンプルの製作

レーザー加工条件は材料の素材・厚みにより異なるため、レーザーの出力・繰返し周波数・パルス数を変えてレーザー加工を行い、顕微鏡観察において貫通孔の孔径が $10 \mu\text{m}$ 以下の加工条件を良好とした。開発したステップ型広幅ホーン用のサンプルは短冊状に、気中キャビテーション+自動搬送装置用のサンプルはロールシートで作成した。

(1) 短冊状シートの加工条件

- ① Al ($t=12 \mu\text{m}$)
レーザー出力：4.4W、周波数：200kHz、 $f=40\text{mm}$ 、
ビームエキスパンダ：3.33倍、パルス数：9pls/孔
- ② Al ($t=20 \mu\text{m}$)
レーザー出力：4.34W、周波数：200kHz、 $f=40\text{mm}$ 、
ビームエキスパンダ：3.33倍、パルス数：14pls/孔
- ③ Al ($t=50 \mu\text{m}$)
レーザー出力：4.36W、周波数：200kHz、 $f=40\text{mm}$ 、
ビームエキスパンダ：3.33倍、パルス数：38pls/孔
- ④ SUS304 ($t=10 \mu\text{m}$)
レーザー出力：4.36W、周波数：200kHz、 $f=40\text{mm}$ 、
ビームエキスパンダ：3.33倍、パルス数：19pls/孔

(2) ロールシートの加工条件

- ⑤ ロールシート (Al) ($t=20 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$)
 - ・レーザー
波長：355nm、繰返し周波数：200kHz、ビームエキスパンダ：2倍、
 $f \theta$ レンズ： $f=56\text{mm}$ 、出力： $19.6 \mu\text{J}$ ($t=50 \mu\text{m}$)、 $20.3 \mu\text{J}$ ($t=20 \mu\text{m}$)
パルス数：420pls/孔 ($t=50 \mu\text{m}$)、50pls/孔 ($t=20 \mu\text{m}$)
 - ・ガルバノスキャナ
ミラースキャン速度：2500mm/S、照射時間：0.001S、待機時間：0.001S

照射エリア：□5mm×5mm、孔ピッチ：100 μ m

図4-9にロールシートの加工状況及び顕微鏡写真を、表4-1に加工後の観察結果を示す。



シート加工中の写真



入射側顕微鏡写真

図4-9 ロールシートの加工状況及び顕微鏡観察結果

表4-1 Al シート加工後の観察結果

(Al シート加工後の観察結果) 単位： μ m

板厚	入射径	出射径	貫通径
20	20.8	17.4	9.7
50	32.0	21.0	8.2

2-3 樹脂シート・金属シートのバリ取り試験 (実施：板垣金属㈱)

(1) 目的

本研究は、リチウムイオン電池 (LIB)、リチウムイオンキャパシタ (LIC) 用正極集電体用途に使用される可能性のある材料として Al 並びに比較材としてステンレスの貫通孔周囲に発生するバリ取り条件を検討する。樹脂 (PPS) は微細孔周囲の盛り上りが母材と融着し一体となっており除去する必要がないことが確認されたため金属シートをバリ取り試験の対象とした。

(2) 実施内容

バリ取り試験用サンプルの製作で作成した金属シート (Al、SUS304) サンプルをステップ型広幅ホーン、気中キャビテーションホーンで超音波キャビテーション処理を行い、結果を SEM 観察で評価し、最適バリ取り条件を検討した。

また、気中キャビテーションホーンをバリ取り装置に組み込み、自動搬送装置と連動させ、レーザー加工されたロールシートに超音波キャビテーションの連続バリ取り処理を行いバリ取り条件を検討した。

(2-1) 金属シートのバリ取り基礎試験 (短冊状サンプル)

(2-1-1) Al t50 μ m シート

図5-1にAl t50 μ mのシートにレーザー微細孔加工を施して生じたバリの様子、図5-2にこの微細なバリが発生した表面にキャビテーション処理を行った後のSEM観察写真と微細バリ評価装置による合焦点画像を示す。左側の写真が微細孔を正面からSEM観察したもの、右の写真が低倍率で微細孔3か所を後述の微細バリ評価装置で観察した合焦点画像を示す。

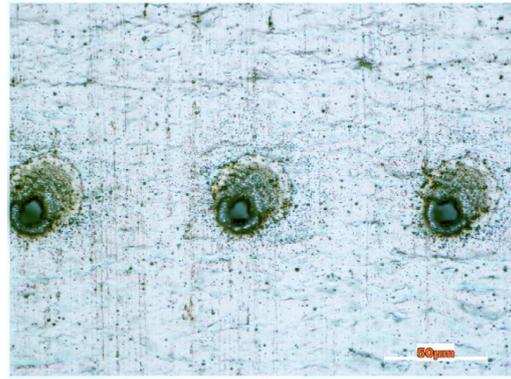
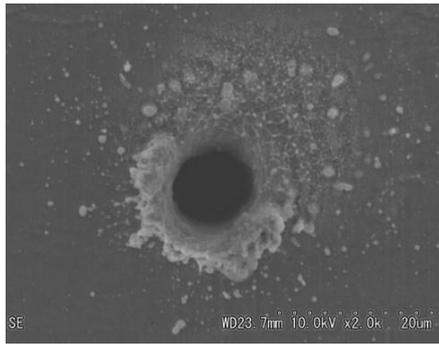


図5-1 Al t50 μm のレーザー微細孔バリのSEM 観察

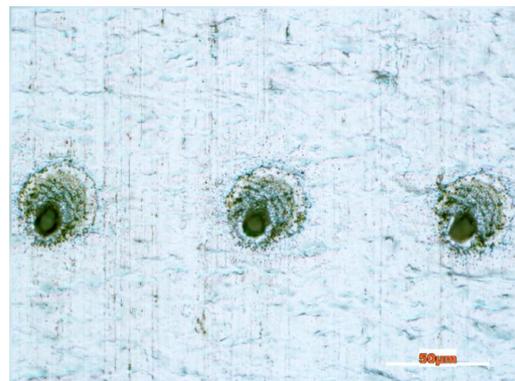
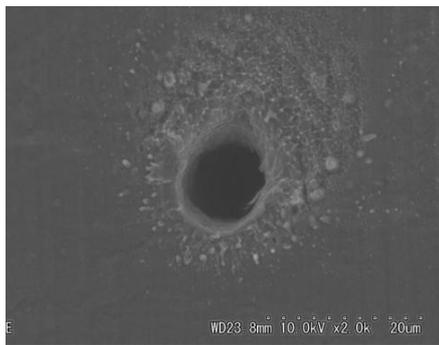


図5-2 Al t50 μm の振幅変調超音波キャビテーション処理後のSEM 観察

Al の t50 μm のシートにレーザー加工により生じたバリは、キャビテーションにより除去された。

(2-1-2) SUS304 t10 μm シート

図5-3 に SUS304 t10 μm のシートにレーザー微細孔加工を施して生じたバリの様子、図5-4 にこの微細なバリが発生した表面に超音波キャビテーション処理を行った後のSEM 観察写真を示す。左側の写真が微細孔を正面から観察したもの、右の写真が低倍率で微細孔6か所を45° 傾けて観察した写真を示す。

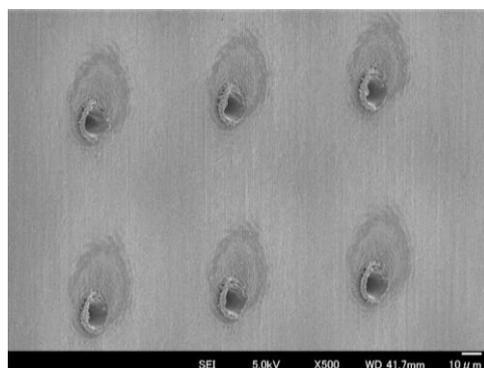
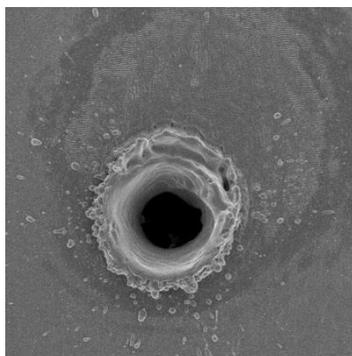


図5-3 SUS304 t10 μm のレーザー微細孔バリのSEM 観察

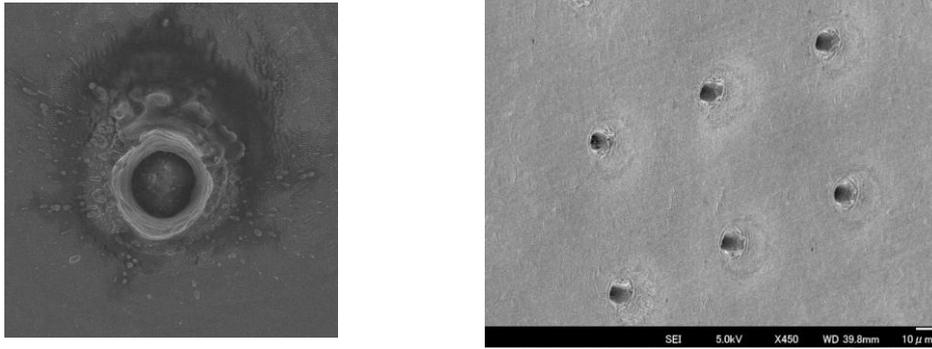


図5-4 SUS304 t10 μm の振幅変調超音波キャビテーション処理後のSEM 観察

SUS304 の t10 μm のシートにレーザー加工により生じたバリは、キャビテーションにより除去された。

(2-2) 金属シート (A1、SUS304) のステップ型広幅ホーンによる超音波キャビテーションバリ取り試験

(2-2-1) 実施内容

バリ取り試験用サンプルの製作で作成した金属シート (A1、SUS304) サンプルを開発したステップ型広幅ホーンで超音波キャビテーション処理を行い、結果をSEM 観察で評価し、最適バリ取り条件を検討した。図5-5 にバリ取り試験の様子を示す。

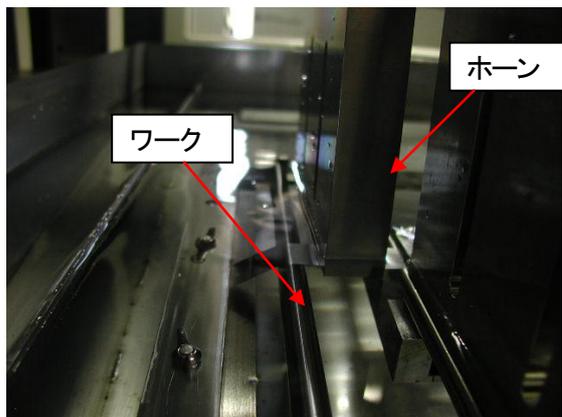


図5-5 バリ取り試験写真

(2-2-2) 結果

A1 における超音波バリ取り結果は、入射面に関しては、ほとんど飛散した A1 粒を取り除くことはできなかった。また出射面に関しては、うろこ状のバリはほとんど取れない状況であった。ただし接合部が円周の 1/6 程度のバリは、除去されているケースもあった。板厚 50 μm に対する入射面の真綿状のものは、超音波で取り除くことができた。

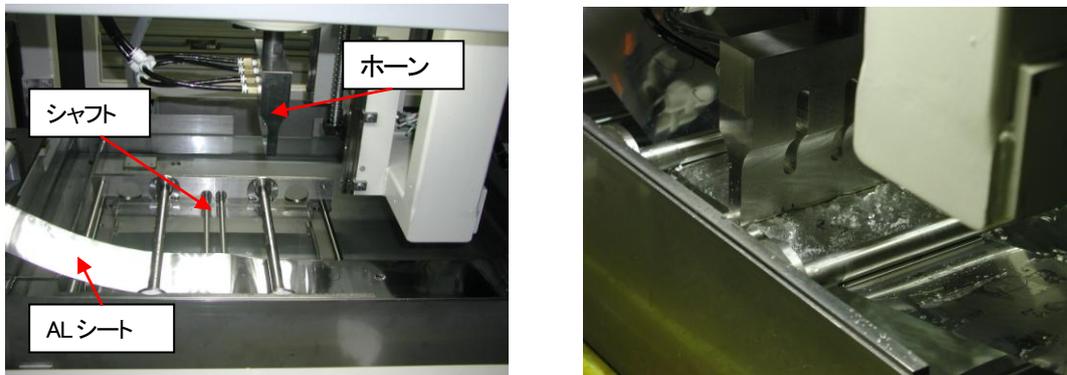
SUS304 (t=10 μm) における超音波バリ取り結果は、レーザー入射面、出射面ともにきれいになっている。入射面側は、レーザー孔の間に飛散した小さな粒が、完全ではないが取れている。出射面側は、孔の周りにある花卉状のバリが、ほぼ取りきれている。また表面に飛散した極小の粒や汚れもきれいに取り除かれている。倍率 10000 倍の出射側の SEM 写真を見ると、花卉状のバリがちぎれている箇所を見ることができる。

(2-3) 気中キャビテーションシステムと自動搬送装置によるロール材の連続バリ取り試験

量産処理を念頭においたロール材を用いた連続処理についての検証を行うため、バリ取り用サンプルとしてレーザー穴あけ加工をしたロールシートと自動搬送装置および気中キャビテーションシステムを用いた実験を行い、SEM 観察を行い実際の量産装置設計における課題抽出を行った。

(2-3-1) 実験内容

図 5-6 に気中キャビテーションシステム+自動搬送装置バリ取り試験の写真を示す。



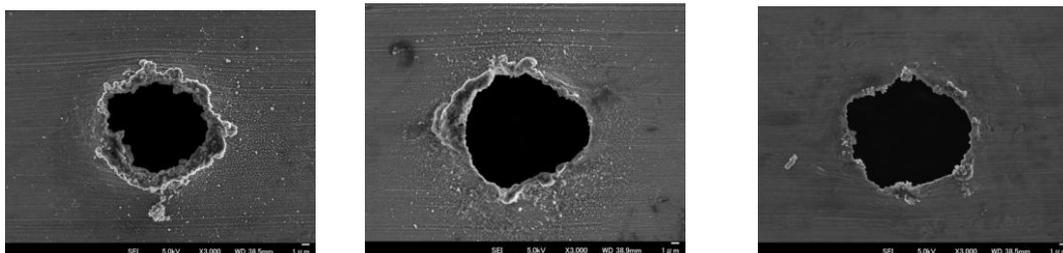
シートセット状態写真

気中キャビテーション実験写真

図 5-6 気中キャビテーションシステム+自動搬送装置バリ取り試験写真

(2-3-2) 結果

図 5-7 に気中キャビテーションシステム+自動搬送装置バリ取り試験結果の SEM 観察写真を示す。



未処理

サンプル A

サンプル B

図 5-7 気中キャビテーションシステム+自動搬送装置バリ取り試験 SEM 観察写真

SEM 写真から、裏当て板なしではサンプル A の条件（流量 10.4L/min、出力 6、送り量 0.5mm/s、ギャップ 1mm）でバリの半分ほどが除去されていることが確認できた。また、裏当て板を使用したサンプル B の条件（流量 10.4L/min、出力 4、送り量 2.7mm/s、ギャップ 2mm）では、バリが除去されていることが確認できた。

今回の実験結果を検討すると、流量はある程度の量（今回は流量 10.4L/min）が必要で、流量が少ないとバリが取れないことが判明した。また、裏当て板を使用すると出力は低く、送り量は早くできることも判った。ギャップも密接な関係があることも判り、さらに検証する必要がある。

(2-3-3) まとめと課題

気中キャビテーション+自動搬送装置で Al 材のバリが除去されることが確認できたが、今後、さらにデータの蓄積が必要である。気中キャビテーションバリ取り条件は、出力・流量・送り量・ギャップがパラメータとなり条件を絞り込む必要がある。裏当て板の使用は有効であり、低出力でバリ取りが行えるのでホーンの寿命の延長・バリ除去効率のアップ等エネルギーの削減効果をもたらす。

今回は軟材（Al）でのバリ除去が確認できたが、他の素材（銅、硬材としてステンレス等）を含めた更なる基礎データの蓄積が必要と考える。

2-4 バリの測定及び評価

(実施：(株)ウェーブブロック・アドバンスド・テクノロジー、新潟県工業技術総合研究所)

(1) 目的

本研究において加工する微細孔は最も小さい孔径としては $10\mu\text{m}$ 以下程度の加工を行っている。その周囲にできるバリなどの表面凹凸形状を把握するにはSEMをはじめとする焦点深度の深い顕微鏡を使用する必要があるが、SEM 観察の場合、被測定物を真空チャンバーに投入する必要がある、また樹脂の場合は表面に金蒸着などのコートをする必要があるなど、評価が非効率的である。そこで、そのような微細孔に生じるバリなどの凹凸の高さ情報を取得すると同時に、3D プロファイルとして画像化する微細バリ評価装置を開発した。

また、バリ取り処理後にバリなどの不良の有無をインラインで迅速に評価する方法の開発を目的として、インライン評価装置としてラボ試験機を構築し、測定方法としての妥当性を評価した。

(2) 実施内容

(2-1) 微細バリ評価装置

(2-1-1) 装置の概要

微細バリ評価装置の構成は、合焦点画像作成のために光学顕微鏡と取り込み用画像ソフト SENSIV MEASURE、バリを高さ、各種コントラストで面積値として数値化する画像処理ソフト WinROOF である。図 6-1 に装置の外観写真を示す。

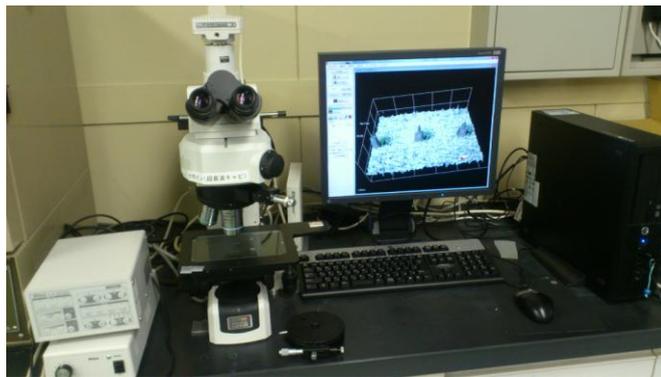
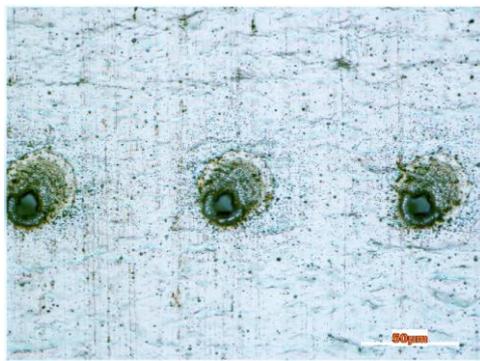


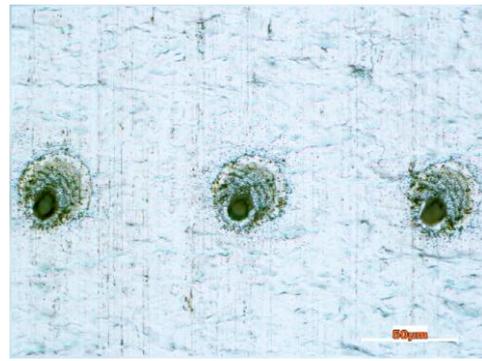
図6-1 微細バリ評価装置外観

本装置はシートの加工面の真上から見た 2D の画像合成像から、各種コントラストを用いた 2 値化により、シート面、微細孔、バリを認識することができるが、孔径が $\phi 10\mu\text{m}$ 程度以下まで小さい場合、合焦点画像におけるバリの面積が非常に小さくなるため、面積変化によるバリ除去効果の評価が困難になる。そこで $\phi 10\mu\text{m}$ 程度の微細孔に生じた微細なバリの高さ情報を取得することにより、キャビテーションバリ取り処理前後のバリ高さの変化を数値的に評価する機能を付与した。

図 6-2、6-3 に一例として、厚さ $50\mu\text{m}$ の Al シートに加工した $\phi 10\mu\text{m}$ 程度の微細加工を施したシートにキャビテーションバリ取り処理を行う前後に微細バリ評価装置で測定した結果を示す。

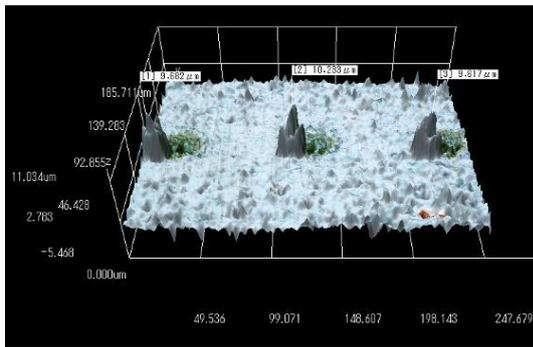


(a) 未処理

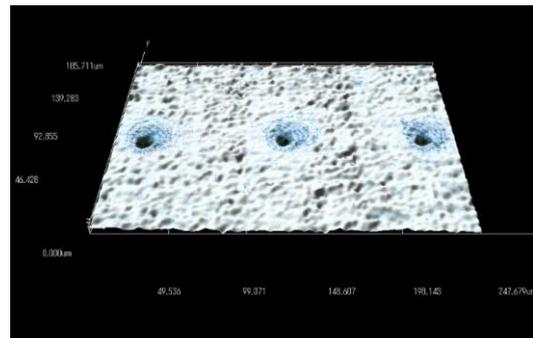


(b) キャビテーション処理後

図6-2 微細バリ評価装置による合焦点画像



(a) 未処理



(b) キャビテーション処理後

図6-3 微細バリ評価装置による簡易3D形状表示

(2-2) インライン評価装置

(2-2-1) 装置の構成と仕様

インライン評価装置の構成は、レンズおよびカメラ、照明、取り込み画像からバリ高さを数値化するための画像処理ソフト Vision Builder AI である。シートのたわみより焦点距離が変化した場合、一般的なレンズでは測定誤差が生じるため、平行なビームパスをもつテレセントリックレンズを使用した。また、微細なバリを観察するため、分解能が $1\mu\text{m}$ となるようにレンズおよびカメラを構成し、視野の大きさは $1.4\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 程度である。図6-4に装置の外観写真を示す。

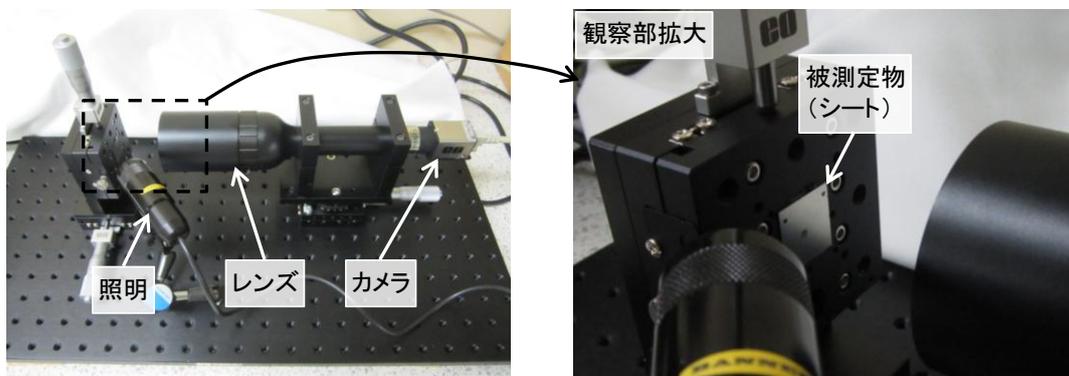


図6-4 インライン評価装置外観

(2-2-2) 測定原理

斜方から照明をあてた際に生じる微細バリの影画像を取得し、その画像を処理することによりバリの高さを算出する。本装置では、シートに対して照明の角度を 45° とし測定を行った。図6-5に測定原理および処理手順を示す。

測定手順としては、最初に微細孔の内側稜線を検出し、この内接円の大きさを孔径とする。次に影の稜線を検出し、孔中心から影の先端までの距離を検出する。その後、影の先端までの距離と微細孔の半径の差分を求め、バリ高さを算出する。本装置では照明の角度を 45° としているため、求められた差分がバリ高さとなる。

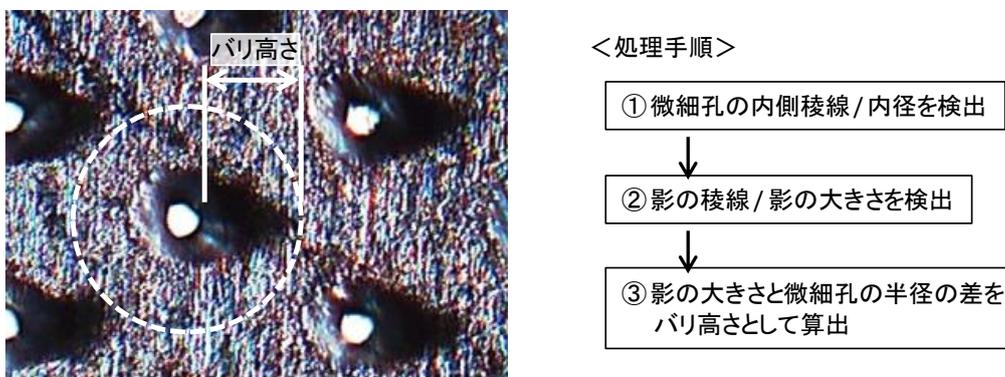


図 6-5 測定原理および手順

2-5 被加工シート材の材質、板厚によるキャビテーション処理条件の把握 (実施：新潟大学)

(1) 目的

本研究では超音波キャビテーションによるバリ除去の可能性について検討する。Nylon66 をレーザーで微細孔加工を行い、発生したバリを超音波キャビテーションを用いて除去する。円形の超音波キャビテーション発生ホーンの中心から外周までの位置、および超音波キャビテーションピーニング時間がバリ除去率に及ぼす影響について検討する。さらにはバリ除去率と感圧紙発色割合と気泡発生割合との関係についても検討を加える。

(2) 実施内容

(2-1) 実験方法

(2-1-1) 高速度カメラによるキャビテーション気泡挙動観察

図 7-1 に高速度カメラによる気泡観察の簡略を示す。透明なアクリル水槽に貯めた水の中に、超音波トランスデューサーおよびホーンを設置する。ホーンの真下にマイクロスコープ VW-6000 (株式会社 KEYENCE 製) を設置し、超音波キャビテーション気泡の観察を行う。

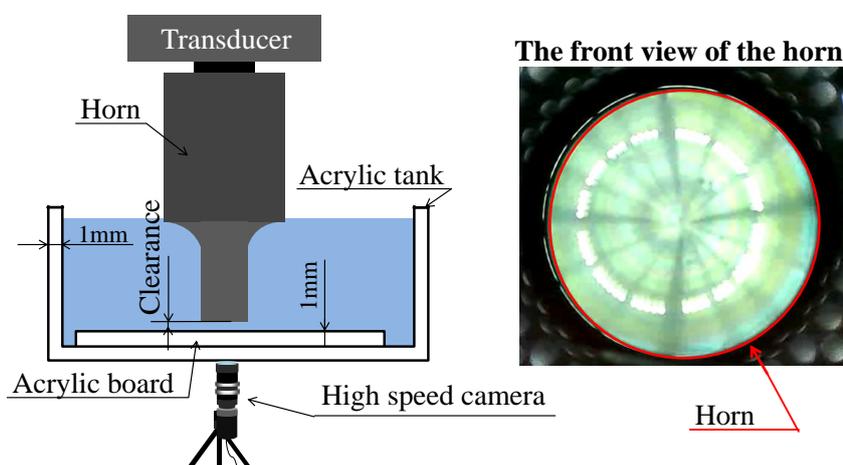


図 7-1 高速度カメラによる気泡観察の簡略

(2-1-2) 気泡発生割合の算出方法

図7-2に超音波キャビテーションによって発生する気泡の割合を高速カメラから得られた画像によって算出する方法を示す。

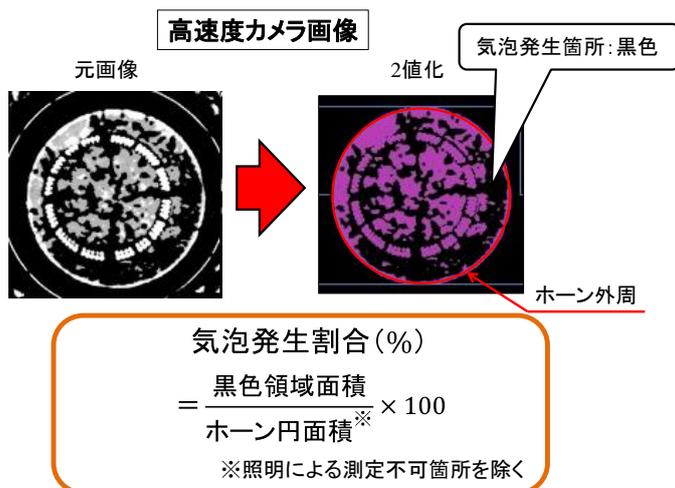


図7-2 高速カメラ画像による気泡算出方法

(2-1-3) 感圧紙による衝撃圧力分布の測定方法

図7-3に感圧紙の発色割合によって衝撃圧力分布を算出する方法を示す。

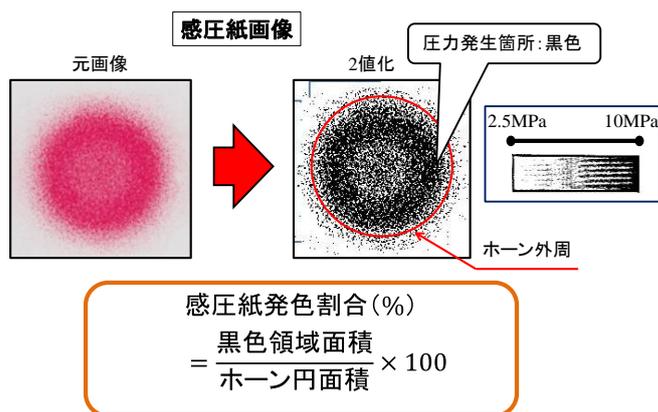


図7-3 感圧紙による衝撃圧力分布算出方法

(2-1-4) ホーン測定箇所の分割方法

図7-4にホーン測定箇所の分割方法を示す。φ25mmのホーンをA、B、C、D、Eの5つに分割し検討する。

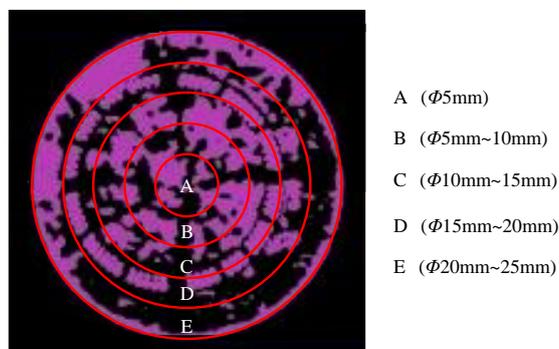


図7-4 ホーン測定箇所の分割方法

(2-1-5) レーザー孔開け後のバリ除去率算出方法

図7-5 にバリの観察箇所およびバリ除去率算出方法を示す。

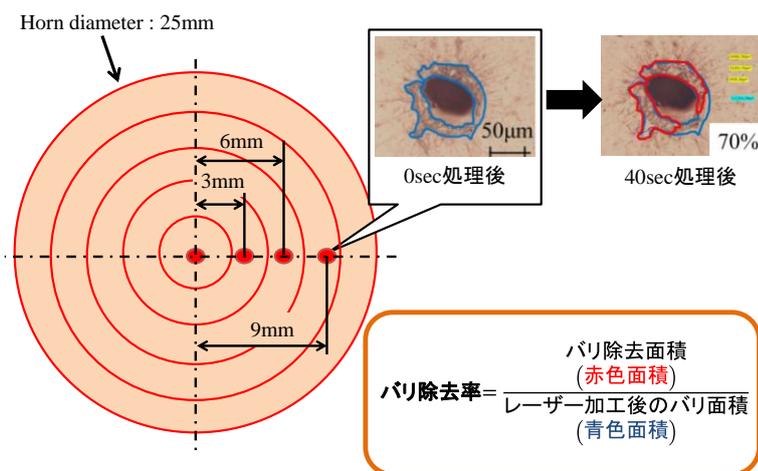


図7-5 バリ観察箇所およびバリ除去率算出方法

(2-2) 実験結果

(2-2-1) ホーン中心からの距離とバリ除去率との関係

図7-6 にホーンと供試材隙間が1mm のピーニング時間40秒でのバリ除去率を示す。

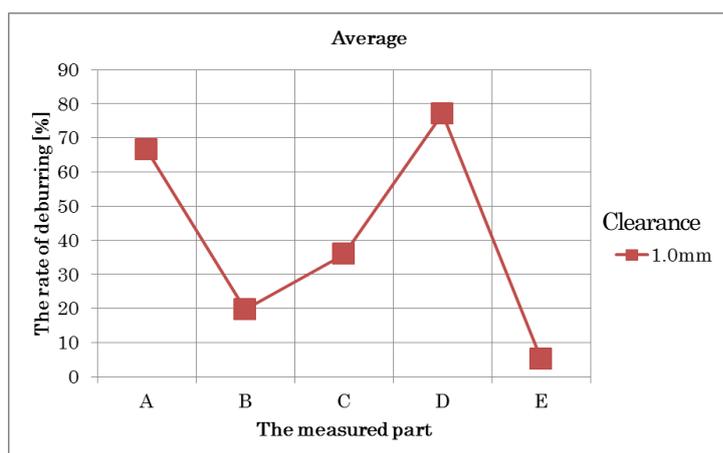


図7-6 ホーン中心からの距離とバリ除去率との関係

(2-2-2) ホーン中心からの距離と感圧紙の発色割合との関係

図7-7 はホーンと供試材隙間が0.5mm~2.0mm の時間40秒での感圧紙発色割合を示す。

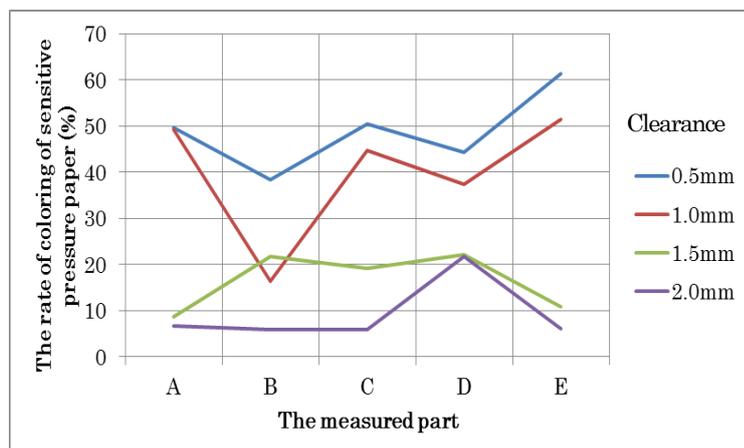


図7-7 ホーン中心からの距離と感圧紙の発色割合との関係

(2-2-3) ホーン中心からの距離と気泡発生割合との関係

図7-8はホーンと供試材隙間が0.5mm~2.0mmでの気泡発生割合を示す。

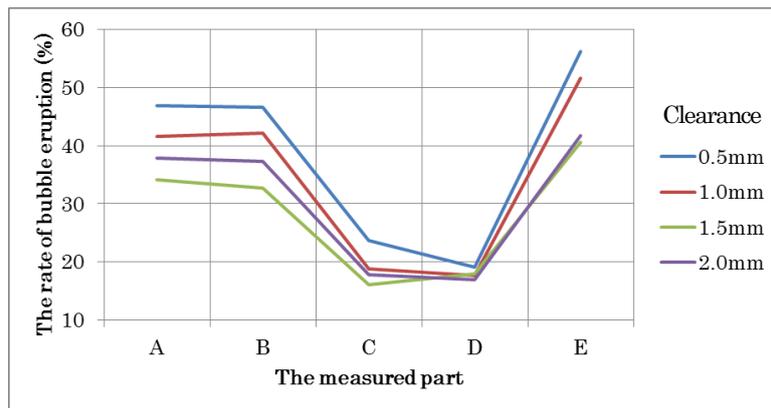


図7-8 ホーン中心からの距離と気泡発生割合との関係

(2-2-4) バリ除去率と感圧紙発色割合と気泡発生割合との関係

図7-9はホーンと供試材隙間が1mmにおけるバリ除去率と感圧紙発色割合と気泡発生割合との関係を示す。

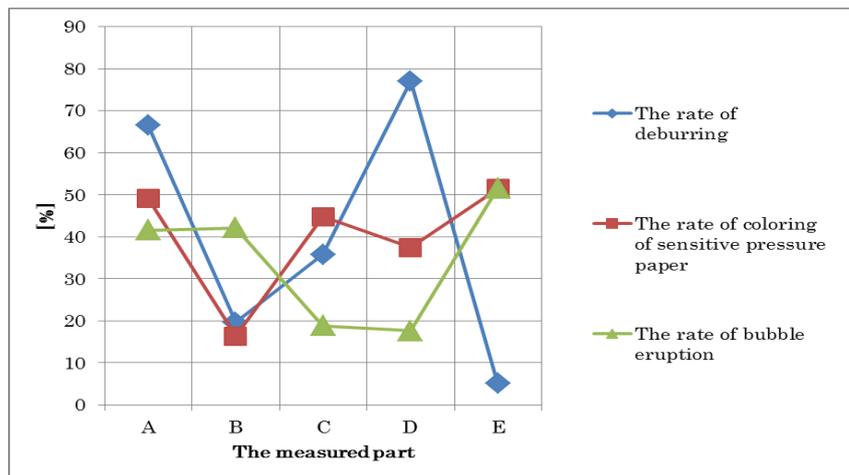


図7-9 バリ除去率と感圧紙発色割合と気泡発生割合との関係

(3) まとめ

- ①レーザー加工により発生するバリは、超音波キャビテーションピーニングにより除去可能なことがわかった。
- ②超音波キャビテーションによるバリ除去率は、ホーン中心からの距離、ホーンと供試材隙間、ホーン振幅、およびキャビテーションピーニング時間に影響を受ける。
- ③バリ除去率はホーン中心部付近では、感圧紙発色割合と相関がありそうである。気泡発生割合とは、ほとんど相関がみられなかった。

2-6 微細孔加工シートサンプルの性能評価（実施：板垣金属株）

（補足：リチウムイオン電池用孔開き正極集電体の製作と性能評価 新潟県工業技術総合研究所）

(1) 目的

微細孔バリ取り加工を施した金属シートのリチウムイオン電池（以下、LIB）への適用可能性を探るため、LIBを試作し、電池性能試験を実施した。本事業では微細孔バリ取りの対象は、二次電池用セパレータだが、その他の応用分野として、LIB電極集電体が考えられる。集電基材は正極にAlシート、負極にCuシートが一般的に使用されている。エッチングやパンチング加工等で孔径 $\phi 300\mu\text{m}$ のサンプルはあるが、孔径が小さいほど活物質との接触面積は増加することから、より微細孔加工できる本事業のレーザー微細孔加工が有効ではないかと考えられる。そこで微細孔加工した電極集電体の性能を把握するために、電池性能試験として充放電試験を実施した。

(2) 実施内容

(2-1) LIBの試作

一般的なLIBの正極電極集電体であるAlシートをターゲットとした。サンプル仕様は表8-1のとおり、Alシート（ $t20\mu\text{m}$ ）に対し、開口率40%で孔径 $\phi 100\mu\text{m}$ 、 $\phi 300\mu\text{m}$ のサンプルおよび比較材として通常使用する孔なし平面基材の3条件とした。これらのサンプルに正極活物質コバルト酸リチウムを塗工し正極部材（図8-1）としLIBの他の構成部材（市販セパレータ、電解液、負極部）とともに、2032コイン電池（図8-2）を試作し充放電試験に供した。

表8-1 正極電極集電体サンプル

集電基材サンプル
①Alシート微細孔 $\phi 100\mu\text{m}$
②Alシート微細孔 $\phi 300\mu\text{m}$
③孔なし平面Alシート（比較材）

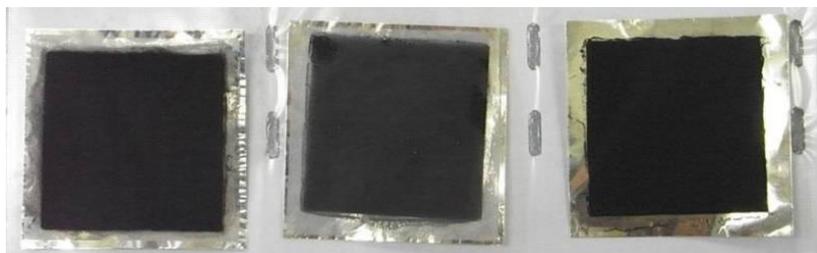


図8-1 正極活物質塗工後の正極集電Alシート
（左から、孔径① $\phi 100\mu\text{m}$ 、② $\phi 300\mu\text{m}$ 、③比較材（孔無し））



図8-2 試作LIBコイン電池

(2-2) 充放電試験

表8-2に充放電試験条件を示す。北斗電工製 充放電装置 HJ-201B（図8-3）を用い、データログにより電流、電圧値データ採取し、充放電試験を実施した。正極集電Alシートは各条件ごとに $n=3$ とした。通常の孔なしの平面基材（サンプル③）の場合は、 1cm^2 当たりの活物質塗工量を重量規定できるが、微細孔加工したAlシートでは、孔側面および基材裏面へのスラリーの流れ込みにより、活物質塗工量を重量規定することができなかったため、設定電流値は充放電共通の 2mA とし、上限電圧 4.2V まで 2mA で充電し、休止、

放電を繰り返す充放電試験を実施し、測定した時間-電圧プロファイル (t-V 曲線) より、充放電曲線を求めた。

表 8-2 充放電試験条件

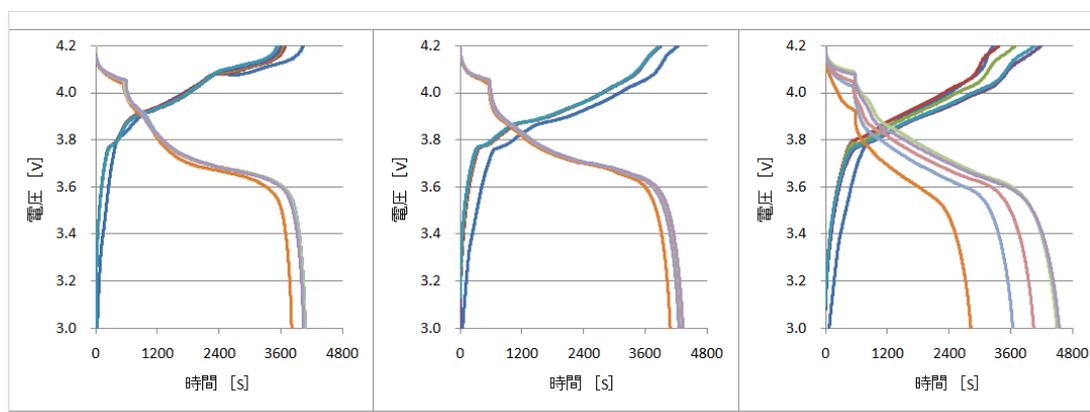
項目	条件
設定電流	充電、放電共通 2mA
上限電圧	4.2V
下限電圧	3.0V
充電	CC-CV (定電流定電圧) 充電
放電	CC (低電流) 放電
サイクル数	>10



図 8-3 充放電試験機

サンプル① ($\phi 100 \mu\text{m}$)、サンプル② ($\phi 300 \mu\text{m}$) とも短絡することもなく、充放電することが確認された。また t-V 曲線より充放電曲線を 1~5 サイクルまで、1 サイクルごとに求めた結果を図 8-4 に示す。これは一定電流を流し続けたときの電圧の変化を時間を横軸として、プロットしたもので、各サンプルにおける 1 サイクルごとの充放電状況を表している。活物質の塗工量に違いがあるため、充放電時間に差があるが、微細孔加工を施したサンプルはエネルギーも大きく休止時における電力低下が少ないことが確認された。

また、①、②の孔開きのサンプルでは 2 サイクル目で定常状態に達しているのに対し、③の孔なしサンプルでは 4 サイクル目まで徐々に特性が向上し、4~5 サイクル目で定常状態に達するという特性の違いが見られる。



① Al シート微細孔 $\phi 100 \mu\text{m}$ ② Al シート微細孔 $\phi 300 \mu\text{m}$ ③ 孔なし平面 Al シート

図 8-4 充放電試験における最初の 5 サイクル充放電曲線

(3) まとめ

- LIB における電極集電体への微細孔加工による性能を把握するために、充放電試験を実施した。その結果、短絡することなく充放電できた。また微細孔加工を施したサンプルは孔なし平面基材と比較して、少ないサイクル数で定常状態に達するという特性を示すことが分かった。
- 平面基材と比較して、微細孔加工サンプルは活物質塗工時、スラリーの流れ込み等により塗工が困難であった。この点については実際 LIB 製造時においてもネックなることから、今後は孔径をさらに小さくするとともに集電電極基材の表面デザインを検討する。
- 微細孔加工した金属シートは、LIB 用電極集電体へ適用の可能性が高いことが確認されたことから、リチウムイオンキャパシタへの適用についても検討可能となった。

最終章 全体総括

本事業は、超音波キャビテーションバリ取り装置を開発して、レーザーによる微細孔加工を施したニッケル水素二次電池用、リチウムイオン電池用、電気二重層キャパシタ用セパレータシートの微細孔周辺に発生したバリを除去した次世代セパレータ用シートの供給を目標とし、ユーザーと連携を図りながらセパレータ用シートの加工技術の開発を進めてきた。

開発製品は、川下メーカーが発売しているニッケル水素二次電池の高性能化・小型化を目指したセパレータ用シートを主なターゲットとした。ニッケル水素電池用セパレータシートの市場規模は、2008年度で8000万枚、2020年度（予測）で16000万枚、生産規模は、2014年度に40万枚、2020年度に800万枚以上を目指している。

政府のエネルギー基本計画や、東日本大震災による原子力発電所の停止等から、CO₂の排出削減、自然エネルギーへの転換の要請から、高性能な二次電池に大きな期待が寄せられ、一層の高性能化・軽量化が要求され開発が進んでいる。

二次電池は出力密度・小型化の面でリチウムイオン電池が優位であるが電解液に有機溶媒を使用しており発火という点で安全性に問題があり、また、希少金属を使用している点でコスト面に不安がある。一方、ニッケル水素電池は電解液に水溶液を使用しているので安全であり、希少金属の使用も少ないのでコスト的に優れている。開発が進められている次世代ニッケル水素電池は電極、セパレータを開発することで出力密度の向上、小型が図られるもので、次世代ニッケル水素電池はより安全性が高い電源となる。

このような状況下で、本プロジェクトは、川下メーカーの要請に応じて次世代セパレータ用シートの開発を進めてきた。当初、セパレータの材質は耐熱性・絶縁性の観点からポリイミド（PI）で進めていたが、コスト面からポリフェニレンサルファイド（PPS）を使用した。

また、川下メーカーの要求仕様として厚み50 μ m以下、孔径10 μ m以下、高開口率（50%）が求められた。樹脂シートであるPPSを熱影響の少ないピコ秒レーザーで加工を行っても貫通孔の周囲には熱影響が発生し高開口率加工の障害となった。また、シングルショットによる加工ができずマルチショット加工となったため加工時間の短縮化が困難となった。

PPSをレーザー加工した微細孔の周辺の盛り上りをSEM観察したところ、盛り上りが母材と融着し一体となっていることから、超音波キャビテーションによるバリ取り処理を行っても除去されないことが判明し、バリ取り処理が不要であると判断した。一方、金属シート（AL、SUS等）はリチウムイオン電池・リチウムイオンキャパシタの正極集電体用として、超音波キャビテーションバリ取り処理を行った。50 μ m程度以下の金属薄膜は超音波キャビテーションバリ取り処理において、短時間のキャビテーション付加でもバリが除去される前に母材が破壊されることも判明した。

この3つの技術的課題、高開口率加工、加工時間の短縮、金属薄膜の超音波キャビテーション処理に対応するため、光学系の見直しや加工方法の検討、超音波の付加方法の改良を行いながら技術開発を進め、川下メーカーに電池試験用サンプルシートの提供を行ってきた。

この結果、電池試験により一定の電池性能があることが確認され、さらなる高性能化を目指して条件を変更したセパレータ用サンプルシートを製作し電池性能試験が継続されている。また、超音波付加方法の改良により金属薄膜の超音波キャビテーションバリ取り処理が可能となった。

しかし、加工時間の短縮については、開口率の増加は穴数の増加であるのでショット数を限りなくシングルショットに近づける必要がある。今後量産となった場合、加工時間はコストに跳ね返ってくるため、現状よりさらに高出力・高繰返しレーザーの導入、高速で光の走査が可能な加工システムの導入と量産用設備開発が今後の課題となっている。

本事業の事業化の見通しについて、複数のサンプルについて電池性能が確認できたことから、実用化研究が進んでいる。実用化研究の開発スケジュールは、テスト実施中のコイン型電池による試験→電極サイズ電池性能試験（セパレータ試作中）→電極サイズサイクル試験→1セル電池性能試験（製品化試作）→1セルサイクル試験（製品化試作）となっており、実用化研究の終了後には実際の次世代ニッケル水素電池搭載に

に向けた具体化のプロセスが明確となっている。

高効率化・小型化された次世代ニッケル水素電池はこれまでリチウムイオン電池が使用されてきた分野に置き換えられて使用されることが明白であるので、さらに需要は期待できる。開発スタート当初から5年間で機械設備の機能向上と組合せ技術の向上により、現在までに約 20 倍という飛躍的な加工効率の向上を実現している。今後さらにレーザーの性能向上や光学系の効率アップが見込めるため、それらの設備性能の向上だけでなく、新たな技術との組合せで加工速度をさらに向上させ、一層のコスト削減も実現可能と考えており、生産性向上も図りつつメーカーのコストターゲットに合わせていき、2～3年後を目標として事業化を目指したい。