

(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
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018164 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *C22F 1/04* (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067479
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河スカイ株式会社 (Furukawa-Sky Aluminum Corp.) [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田 4 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP). 日本製箔株式会社 (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 4 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石 雅和 (SEKI Masakazu) [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田 4 丁目 1 4 番 1 号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 覚 (SUZUKI Satoshi) [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田 4 丁目 1 4 番 1 号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 山本兼滋 (YAMAMOTO Kenji) [JP/JP]; 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 番 8 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 古谷 智彦 (FURUTANI Tomohiko) [JP/JP]; 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 番 8 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1508512 東京都渋谷区桜丘町 2 6 - 1 セルリアンタワー 1 5 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 ALLOY FOIL FOR ELECTRODE COLLECTOR AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 電極集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an aluminum alloy foil for an electrode collector having high strength as well as high strength after a drying step following coating with an active substance, and having high conductivity; and a production method therefor. The production method for the aluminum alloy foil for an electrode collector provided is characterized by: forming by continuous casting an aluminum alloy plate comprising 0.03-1.0 mass% Fe, 0.01%-0.2% Si, and 0.0001%-0.2% Cu, with the remainder comprising Al and unavoidable impurities; cold rolling the aluminum alloy plate at a cold rolling rate of no more than 80%; and by heat treating same at 550-620°C for 1-15 hours.

(57) 要約: 強度及び活物質塗布後の乾燥工程実施後の強度も高く、高い導電率も有する電極集電体用アルミニウム合金箔およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明によれば、Fe: 0.03~1.0mass%、Si: 0.01~0.2%、Cu: 0.0001~0.2%を含有し、残部Alと不可避免的不純物から成るアルミニウム合金板を連続鋳造によって形成し、前記アルミニウム合金板に80%以下の冷延率で冷間圧延を実施し、さらに550~620°Cで1~15時間の熱処理を実施することを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法が提供される。

WO 2013/018164 A1

明 細 書

発明の名称：電極集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター等に使用される電極材に適したアルミニウム合金箔に関するもので、特にリチウムイオン二次電池の正極用電極材に使用されるアルミニウム合金箔、負極用電極材に使用されるアルミニウム合金箔及びこれら合金箔の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器の電源にエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が用いられている。

[0003] リチウムイオン二次電池の電極材は、正極板、セパレータおよび負極板で構成される。正極材には電気伝導性に優れ、二次電池の電気効率に影響せず、発熱が少ないという特徴を有するアルミニウム合金箔が支持体として使用されている。アルミニウム合金箔表面にはリチウム含有金属酸化物、たとえば LiCoO_2 を主成分とする活物質を塗布する。製造方法としては、 $20\mu\text{m}$ 程度のアルミニウム合金箔に、 $100\mu\text{m}$ 程度の厚さの活物質を両面に塗布し、活物質中の溶媒を除去するために乾燥の熱処理を施す（以下、単に乾燥工程と呼ぶ。）。さらに、活物質の密度を増大させるために、プレス機にて圧縮加工を施す。（以下、この「プレス機にて圧縮加工を施す」工程をプレス加工と呼ぶ。）このようにして製造された正極板はセパレータ、負極板と積層された後、捲回し、ケースに収納するための成形を行った後、ケースに収納される。

[0004] リチウムイオン二次電池の電極材に使用されるアルミニウム合金箔には、活物質塗布時の切れの発生や、捲回時に屈曲部で破断するなどの問題があるため、高い強度が要求されている。特に、乾燥工程では、 $100^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 程度の加熱処理を実施するため、乾燥工程後の強度が低いと、プレス加工

時にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下や、スリット時の破断が起こり易くなる。活物質とアルミニウム合金箔表面の密着性が低下すると、充放電の繰り返しの使用中に剥離が進行し、電池の容量が低下するという問題がある。

[0005] 近年、リチウムイオン二次電池の電極材に使用されるアルミニウム合金箔には、高い導電率が要求されている。導電率とは、物質内における電気の通り易さを表す物性値であり、導電率が高いほど、電気が通り易いことを示している。自動車や電動工具等に使用されるリチウムイオン二次電池は、民生用として使用される携帯電話やノートパソコン等のリチウムイオン二次電池より大きな出力特性が必要とされている。導電率が低い場合、大きな電流が流れた時には、電池の内部抵抗が増加するため、電池の出力電圧が低下してしまう問題がある。以上より、リチウムイオン二次電池用のアルミニウム合金箔には、素箔での強度及び乾燥工程後の強度のいずれも高いことが要求され、かつ高い導電率が要求されている。

[0006] リチウムイオン二次電池用アルミニウム合金箔は、一般に半連続鋳造法によって製造されている。半連続鋳造法は、アルミニウム合金溶湯から鋳塊を鋳造し、熱間圧延及び冷間圧延によって、0.2～0.6 mm程度のアルミニウム板材(箔地)を製造し、その後箔圧延によって、6～30 μ m程度の厚さとする。なお、必要に応じて、鋳塊の均質化処理や冷間圧延の途中で中間焼鈍を実施することも通常行われている。

[0007] 連続鋳造法は、アルミニウム合金溶湯を連続的に鋳造圧延して鋳造板を得ることができる。そのため、連続鋳造法では、半連続鋳造法での必須工程である鋳塊の均質化処理及び熱間圧延工程を省略することができるために、歩留まり及びエネルギー効率を向上させることができ、製造コストを低減することができる。代表的な連続鋳造法には、双ロール式連続鋳造法やベルト式連続鋳造法等がある。これらの連続鋳造法における溶湯の冷却速度は半連続鋳造法よりも速いために、アルミニウムに添加された元素が強制的に過飽和に固溶し、金属間化合物は均一で微細に晶出される。また、連続鋳造後の鋳

造板には、冷間圧延の工程間で高温での熱処理を実施することにより、過飽和に固溶したFeを析出させることで、高い導電率も得ることができる。その結果、連続鋳造法によって製造されたアルミニウム合金箔は、半連続鋳造法によって製造されたアルミニウム合金箔よりも製造コストが低く、強度及び乾燥工程後の強度が大きく、さらに高い導電率も有することができる。

[0008] 特許文献1には、Feのみを含有し、最大長さが $2.0\mu\text{m}$ 以上かつアスペクト比が3以上の金属間化合物を30個/ $10000(\mu\text{m})^2$ 分布させた、耐食性に優れたアルミニウム合金材が提案されている。しかし、Si量の限定が無いために連続鋳造時に晶出される金属間化合物は粗大化し易くなり、強度向上に寄与する均一で微細な金属間化合物の個数は低下する。特許文献1には電極材の具体的な開示はないが、仮にアルミニウム箔をリチウムイオン用二次電池用アルミニウム合金箔として使用する場合、乾燥工程を想定した加熱処理後の強度は低く、プレス加工時にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下やスリット時の破断が発生し易くなるので十分ではない。

[0009] 特許文献2には、半連続鋳造法によって製造された、強度が 160MPa 以上のリチウムイオン電池電極集電体用アルミニウム合金箔が提案されている。しかし、乾燥工程を想定した加熱処理後の強度は低く、プレス加工後にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下やスリット時の破断が発生し易くなるので十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許4523390号

特許文献2：特開2010-150637号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、強度及び乾燥工

程後の強度が高く、高い導電率も有する電極集電体用アルミニウム合金箔およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者等は、リチウムイオン二次電池の電極材に使用されるアルミニウム合金箔について検討したところ、成分を適切な範囲に規制し、連続鋳造法によって製造することで、乾燥工程における熱処理後も高い強度を維持できることを見出し、本発明に至った。
- [0013] すなわち、第1の発明は、連続鋳造法によって好適に製造され、 $\text{Fe} : 0.03 \sim 1.0 \text{ mass} \%$ （以下単に%と記す。）、 $\text{Si} : 0.01 \sim 0.2 \%$ 、 $\text{Cu} : 0.0001 \sim 0.2 \%$ を含有し、残部Alと不可避免の不純物から成り、導電率が $57 \% \text{ IACS}$ 以上で、最大長径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の金属間化合物が $1.0 \times 10^4 \text{ 個} / \text{mm}^2$ 以上存在することを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔である。
- [0014] 第2の発明は、 $\text{Fe} : 0.03 \sim 1.0 \%$ 、 $\text{Si} : 0.01 \sim 0.2 \%$ 、 $\text{Cu} : 0.0001 \sim 0.2 \%$ を含有し、残部Alと不可避免の不純物から成るアルミニウム合金板を連続鋳造によって形成し、前記アルミニウム合金板に 80% 以下の冷延率で冷間圧延を実施し、さらに $550 \sim 620^\circ\text{C}$ で $1 \sim 15$ 時間の熱処理を実施することを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法である。
- [0015] 本発明を完成するに当たって特に重要であった点は、（1）Fe、Si、Cuの三元素を含むアルミニウム合金板を連続鋳造によって形成することと、（2）このアルミニウム合金板に対して冷間圧延を行なった後に $550 \sim 620^\circ\text{C}$ で $1 \sim 15$ 時間の熱処理を実施することであった。特に、重要な点は、Siの含有量を $0.01 \sim 0.2 \%$ と規定したことである。本発明者らの実験によると、熱処理によって析出する金属間化合物は、Si含有量が増えるに従って肥大化し、 0.2% を超えると、微細なアルミニウム合金箔の強度向上への寄与が大きい微細な金属間化合物の数が減少し、強度向上への寄与が小さい長さ $2.0 \mu\text{m}$ 以上の大きな金属間化合物が増大することが分

かった。本発明者らは、このSi含有量を0.01～0.2%に制限することによって、微細な多数の金属間化合物が均一に分散された高強度且つ高導電率のアルミニウム合金箔を得ることに成功し、本発明の完成に到った。

発明の効果

[0016] 本発明により、活物質塗布後の乾燥工程後の強度が高いために、プレス加工時もアルミニウム合金箔が変形しにくく、活物質の剥離やスリット時の破断を防止することができ、リチウムイオン電池用アルミニウム合金箔をはじめとした電極集電体用アルミニウム合金箔を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] <アルミニウム合金箔の組成>

本発明に係る電極集電体用アルミニウム合金箔の組成は、Fe：0.03～1.0%、Si：0.01～0.2%、Cu：0.01～0.2%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなる。

[0018] Feは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.03～1.0%添加する。Fe添加量が0.03%未満では、強度向上に寄与しない。一方、Feの添加量が1.0%を超えると、連続鋳造時に粗大なAl-Fe系あるいはAl-Fe-Si系の金属間化合物が晶出し易くなるために、圧延時の切れやピンホールを発生させるために好ましくない。

[0019] Siは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.01～0.2%添加する。Si添加量が0.01%未満では、強度向上に寄与しない。また、通常使用するアルミニウム地金には不純物としてSiが含まれており、0.01%未満に規制するためには高純度の地金を使用することになるため、経済的に実現が困難である。Si添加量が0.2%を超えると、連続鋳造時に晶出される金属間化合物のサイズを大きくさせて、強度向上に寄与する微細な金属間化合物の個数を低下させてしまうために強度が低下する。

[0020] Cuは、添加することで、強度を向上させる元素であり、0.0001～0.2%添加する。Cu添加量を0.0001%未満に規制するためには、高純度の地金を使用することになるため、経済的に実現が困難である。一方

、Cu添加量が0.2%を超えると加工硬化性が高くなるために、箔圧延時の切れが発生し易くなる。

[0021] その他、本材料にはTi、Cr、Ni、B、Zn、Mn、Mg、V、Zr等の不可避的不純物が含まれる。これら不可避的不純物は、個々に0.02%以下、総量としては0.15%以下であることが好ましい。

[0022] <素板強度>

Fe、Si、Cuのみが主に添加されているアルミニウム合金では、各元素をより多く固溶させ、かつ連続鑄造時に晶出される金属化合物を均一で微細に分散させることによって、転位の移動が抑制されて、より高強度を達成することができる。さらに、連続鑄造法では、半連続鑄造圧延法よりも冷却速度が早いために、添加された各元素の固溶量は多くなるために、加工硬化性も向上する。その結果、冷間圧延と箔圧延により、アルミニウム合金箔の強度をより高くすることができる。

[0023] 最終冷間圧延後の素板引張強さは180MPa以上、0.2%耐力は160MPa以上が好ましい。引張強さが180MPa未満、0.2%耐力が160MPa未満では強度が不足し、活物質塗布時に加わる張力によって、切れや亀裂が発生し易くなる。

[0024] <熱処理後の強度>

正極板の製造工程では、活物質中の溶媒を除去する目的で活物質塗布後に乾燥工程がある。この乾燥工程では100～180℃程度の温度の熱処理が行われる。この熱処理により、アルミニウム合金箔は軟化して機械的特性が変化する場合があるため、熱処理後のアルミニウム合金箔の機械的特性が重要となる。100～180℃の熱処理時には、外部からの熱エネルギーにより、転位が活性化されて移動し易くなり、回復過程で強度が低下する。熱処理時の回復過程での強度低下を防ぐには、アルミニウム合金中の固溶元素や微細に分散した金属間化合物によって、転位の移動を抑制することが有効である。

[0025] 本発明では、120℃で24時間、140℃で3時間、160℃で15分

間の何れの熱処理を行った場合でも熱処理後の引張強さが170MPa以上、0.2%耐力が150MPa以上であることが好ましい。本発明における熱処理後の強度は、連続鋳造時に晶出される金属間化合物による影響が大きい。連続鋳造時の冷却速度が早ければ早いほど、金属化合物は微細に多く晶出され、熱処理後の強度は高くなる。上記熱処理後の引張強さが170MPa未満、0.2%耐力が150MPa未満では、乾燥工程後のプレス加工時にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下やスリット時の破断が発生し易くなるので十分ではない。

[0026] <金属間化合物>

アルミニウム合金箔の表面には、最大長径が0.1~1.0 μ mの金属間化合物が、 1.0×10^4 個/ mm^2 以上存在する。これらの金属間化合物は、Al-Fe系あるいはAl-Fe-Si系で構成され、連続鋳造時に均一で微細に晶出される。これらの微細な金属間化合物は、分散強化によってアルミニウム合金箔の強度を向上させ、熱処理後の強度低下も抑制することができる。

[0027] 最大長径が0.1 μ m未満及び金属間化合物の個数が 1.0×10^4 個/ mm^2 未満では、分散強化への寄与が少ないために、強度が低下する。最大長径が1.0 μ mを超える金属化合物は、分散強化による強度への寄与が小さく、ピンホールの発生起点にもなり得るために、低減させることが望ましい。また、これらの金属間化合物による分散強化を高めるには、金属間化合物の形状も重要である。活物質塗布後の乾燥工程時における転位の移動を抑制するためには、金属間化合物の長径と短径の比として定義されるアスペクト比が3未満であることがより好ましい。金属間化合物の個数は、アルミニウム合金箔の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察することができる。具体的には、アルミニウム合金箔の表面を電解研磨にて鏡面状態とした後、反射電子像を1000倍で30視野観察し、画像解析装置にて金属間化合物の個数を定量化する。金属間化合物の最大長径は、反射電子像の視野上に二次元形状で観察される金属間化合物の長辺とする。

以上の観点から、最大長さが $2.0\mu\text{m}$ 以上でアスペクト比が3以上の金属間化合物の数は少ない方が好ましく、例えば、 2.2×10^3 個/ mm^2 未満が好ましく、 1.2×10^3 個/ mm^2 未満がさらに好ましい。

[0028] <導電率>

導電率は $57\% \text{ IACS}$ 以上とする。導電率は、特にFe、Si等の固溶状態を示す。本願における導電率は、連続鋳造後に実施される高温での熱処理の温度と保持時間による影響が大きい。熱処理温度が低く、保持時間が長ければ、過飽和に固溶したFe、Si等の析出量が増えるために導電率は高くなる。本願の電極集電体をリチウムイオン二次電池に用いる場合、導電率が $57\% \text{ IACS}$ 未満では、放電レートが 5C を超えるような高い電流値で使用する際に、電池容量が低下するため、好ましくない。なお、 1C とは公称容量値の容量を有するセルを定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値のことである。

[0029] <連続鋳造圧延>

前記組成を有するアルミニウム合金溶湯を、連続的に鋳造圧延して鋳造板とする。代表的な連続鋳造法には、双ロール式連続鋳造法や双ベルト式連続鋳造法等がある。双ロール式連続鋳造圧延法は耐火物製の給湯ノズルから2つの相対向する水冷されたロール間にアルミニウム合金溶湯を供給し、薄板を連続的に鋳造圧延する方法であり、 3C 法やハンター法等が工業的に用いられている。双ベルト式連続鋳造法は、上下に対峙した水冷されている回転ベルト間に溶湯を供給し、ベルト面からの冷却によって溶湯を凝固させて薄板を連続的に鋳造圧延する製造方法である。本発明は、双ロール式連続鋳造法及び双ベルト式連続鋳造法のどちらでも良く、特定の製造方法に限定されるものではない。なお、双ロール式連続鋳造法は双ベルト式鋳造法よりも冷却速度が早く、晶出される金属間化合物が微細化されるために、より高い性能を有したアルミニウム合金箔を得ることができる。以下に、連続鋳造法の一例として、双ロール式連続鋳造法での製造方法について記載する。

[0030] 双ロール式連続鋳造法で鋳造する際の溶湯温度は、 $680 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲

が好ましい。溶湯温度は、給湯ノズル直前にあるヘッドボックスの温度である。溶湯温度が680℃より低い温度では、給湯ノズル内に金属間化合物が生成し、それらが板状鑄塊に混入することで冷間圧延時の板切れの原因となる。溶湯温度が800℃を超えると、鑄造時にロール間でアルミニウム合金溶湯が十分に凝固せず、正常な鑄造板が得られない。連続鑄造後の鑄造板の板厚は、20mm以下で製造される。板厚が20mmを超えると、連続鑄造時の凝固速度が遅くなるために、晶出される金属間化合物が粗大化し、分散強化に寄与する微細な金属間化合物が減少するので好ましくない。

[0031] <連続鑄造圧延後の熱処理>

連続鑄造圧延によって得られた鑄造板には80%以下の圧下率で冷間圧延を実施後に、550～620℃の温度範囲で1～15時間の熱処理を行う。連続鑄造後の鑄造板では、各種添加元素が多く固溶されており、特にFeが過飽和に固溶されているために導電率が低い。そこで、高温での熱処理を実施することにより、過飽和に固溶されたFe、Siを一部析出させることで、導電率を向上させる。

[0032] 連続鑄造圧延後の鑄造板に実施する冷間圧延時の圧下率が80%を超えると、550～620℃の温度範囲で1～15時間の熱処理後から最終箔厚までの冷間圧延量が減少するために、蓄積される歪みが減少し、最終箔におけるアルミニウム合金箔の強度が低下するために好ましくない。また、熱処理温度が550℃未満では、過飽和に固溶されたFeが多く析出するために、Fe固溶量が低下して強度が低下するので好ましくない。熱処理温度が620℃を超えると局部的にアルミニウム合金板が溶融し易くなるために好ましくない。保持時間が1時間未満では、過飽和に固溶されたFeの析出が進行しないために、導電率が低下するので好ましくない。保持時間が15時間を超えると、長期間熱処理炉を占有するために、生産性やコストの観点から好ましくない。上記熱処理を行った後には、冷間圧延及び箔圧延が実施されて、アルミニウム合金箔を得る。なお、冷間圧延及び箔圧延の実施方法については、特に限定されない。

また、鑄造板に対する冷間圧延の圧下率は、20%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましい。圧下率が小さすぎると蓄積される歪み量が少ないために、過飽和に固溶されたFe、Si等が十分に析出されず、高い導電率を得ることが困難になるので好ましくない。

[0033] <アルミニウム合金箔の板厚>

最終冷間圧延後のアルミニウム合金箔の厚みは6～30 μ mとする。厚みが6 μ m未満の場合、箔圧延中にピンホールが発生し易くなるために好ましくない。30 μ mを超えると、同一体積に閉める電極集電体の体積及び重量が増加し、活物質の体積及び重量が減少する。リチウムイオン二次電池の場合、それは電池容量の低下をまねくので好ましくない。

実施例

[0034] 以下に、実施例1～12により本発明を詳細に説明するが、本実施例は一例に過ぎず、本発明は本実施例に限定されるものではない。

[0035] 表1に示す組成のアルミニウム合金溶湯を双ロール式連続鑄造法によって、厚さ8mmの鑄造板を製造した。連続鑄造後の鑄造板には、表1に示す各圧延率で冷間圧延を実施後に熱処理を実施した。熱処理後には、冷間圧延と箔圧延を連続で行い箔厚15 μ mのアルミニウム合金箔を得た。

[0036] 比較例13～19についても、実施例と同様に表1に示す条件にて双ロール式連続鑄造法によって、箔厚15 μ mのアルミニウム合金箔を得た。比較例20、21には従来の製造方法である半連続鑄造法によって厚さ500mmの鑄塊を鑄造した。その後、500℃で1時間の均質化処理を実施後に熱間圧延を行い厚さ4mmの鑄造板とした。その後0.8mmまで冷間圧延を実施し、バッチ炉にて300℃で4時間の中間焼鈍を実施した。中間焼鈍後には、冷間圧延と箔圧延を連続で行い、箔厚15 μ mのアルミニウム合金箔を得た。

[0037]

[表1]

	No.	鋳造方法	化学成分 (mass.%)				高温熱処理条件			箔厚 (μm)
			Si	Fe	Cu	Al及び 不可避 不純物	冷間圧延 率(%)	保持温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (hr)	
実施例	1	双ロール 式連続 鋳造法	0.03	0.06	0.009	残	55	600	7	15
	2		0.07	0.32	0.02	残	65	600	5	15
	3		0.13	0.44	0.03	残	60	620	10	15
	4		0.13	0.44	0.03	残	60	550	10	15
	5		0.16	0.79	0.16	残	75	580	7	15
	6		0.16	0.79	0.16	残	25	580	7	15
	7		0.01	0.06	0.0008	残	65	620	5	15
	8		0.03	0.03	0.01	残	55	620	7	15
	9		0.02	0.05	0.0002	残	50	620	10	15
	10		0.19	0.68	0.09	残	65	550	7	15
	11		0.14	0.96	0.15	残	80	550	10	15
	12		0.12	0.48	0.19	残	80	550	15	15
比較例	13	双ロール 式連続 鋳造法	0.22	0.11	0.0007	残	65	560	5	15
	14		0.02	0.01	0.0008	残	65	560	5	15
	15		0.18	1.50	0.12	残	65	560	5	15
	16		0.17	0.85	0.3	残	65	560	5	15
	17		0.03	0.05	0.0011	残	95	560	5	15
	18		0.08	0.28	0.02	残	65	500	5	15
	19		0.14	0.63	0.12	残	65	560	0.5	15
	20	半連続 鋳造法	0.03	0.06	0.009	残	均質化処理 500 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 1hr			15
	21		0.13	0.44	0.03	残	中間焼鈍 300 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 4hr			15

[0038] そして、各アルミニウム合金箔でリチウムイオン二次電池の正極材を製造した。 LiCoO_2 を主体とする活物質に、バインダーとなるPVDFを加えて正極スラリーとした。正極スラリーを、幅30mmとした前記アルミニウム合金箔の両面に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で24時間、140 $^{\circ}\text{C}$ で3時間、160 $^{\circ}\text{C}$ で15分の3条件にて熱処理を行い乾燥した後、ローラープレス機により圧縮加工を施し、活物質の密度を増加させた。

[0039] 製造した各々のアルミニウム合金箔について、引張強さ、0.2%耐力、導電率、金属間化合物の個数、箔圧延時の切れの発生回数、ピンホール個数、120 $^{\circ}\text{C}$ で24時間の熱処理後の引張強さと0.2%耐力、140 $^{\circ}\text{C}$ で3時間の熱処理後の引張強さと0.2%耐力、160 $^{\circ}\text{C}$ で15分の熱処理後の引張強さと0.2%耐力を測定して評価した。結果を表2に示す。さらに、各正極材材料について、活物質塗布工程における切れ発生の有無、活物質剥離の有無を評価した。結果を表3に示す。

[0040] [表2]

アルミニウム合金箔													
No.	素板強度		導電率 (%IACS)	金属間化合物個数		圧延時 の切れ 発生	ピンホー ル密度 ($\times 10^{-3}$ 個/ m^2)	120℃で24時間 の加熱		140℃で3時間 の加熱		160℃で15分 の加熱	
	引張強さ (N/mm^2)	0.2%耐力 (N/mm^2)		最大長径0.1～ 1.0 μm ($\times 10^4$ 個/ mm^2)	最大長径2.0 μm 以上かつアスペ クト比3以上 ($\times 10^3$ 個/ mm^2)			引張強さ (N/mm^2)	0.2%耐力 (N/mm^2)	引張強さ (N/mm^2)	0.2%耐力 (N/mm^2)	引張強さ (N/mm^2)	0.2%耐力 (N/mm^2)
実施例	1	204	187	62.1	1.2	0.3	無し	198	180	201	182	203	185
	2	216	190	61.0	1.5	0.4	無し	192	171	200	176	208	181
	3	244	218	59.1	1.3	0.6	無し	216	189	225	201	233	207
	4	218	182	60.2	1.6	0.6	無し	183	156	196	165	207	174
	5	286	250	58.9	1.9	0.8	無し	254	221	265	229	273	238
	6	291	255	57.8	1.8	0.8	無し	259	228	270	235	279	243
	7	185	166	62.6	1.4	0.1	無し	180	161	182	162	183	164
	8	195	173	62.8	1.1	0.2	無し	188	169	189	170	194	172
	9	182	163	62.5	1.2	0.2	無し	175	156	176	155	178	160
	10	271	225	57.4	2.4	1.1	無し	236	198	244	206	257	215
比較例	11	286	242	57.1	2.5	1.0	無し	241	202	255	214	273	227
	12	301	259	57.9	1.8	0.8	無し	269	222	281	234	292	246
	13	178	160	61.4	0.8	3.1	無し	161	138	164	140	171	149
	14	170	146	62.4	0.7	0.3	無し	157	138	163	142	166	142
	15	220	184	57.1	2.3	2.9	無し	187	156	198	167	211	175
	16	329	283	57.3	1.8	1.1	有り	286	247	301	263	316	271
	17	163	146	62.8	1.1	0.4	無し	145	129	152	135	158	141
	18	175	153	60.6	1.2	0.7	無し	151	133	156	141	167	146
	19	264	221	56.4	1.5	0.9	無し	227	188	239	201	250	212
	20	160	141	63.8	0.2	2.3	無し	134	112	145	121	152	133
	21	176	155	60.9	0.5	3.7	無し	142	121	156	131	163	140

[0041] [表3]

正極材							
	No.	120℃で24時間の加熱		140℃で3時間の加熱		160℃で15分の加熱	
		活物質塗布工程の切れ発生	活物質剥離の有無	活物質塗布工程の切れ発生	活物質剥離の有無	活物質塗布工程の切れ発生	活物質剥離の有無
実施例	1	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	2	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	3	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	4	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	5	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	6	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	7	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	8	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	9	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	10	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	11	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	12	無し	無し	無し	無し	無し	無し
比較例	13	有り	有り	有り	有り	無し	無し
	14	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	15	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	16	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	17	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	18	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	19	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	20	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	21	有り	有り	有り	有り	有り	有り

[0042] <引張強さ及び0.2%耐力>

圧延方向に切り出したアルミニウム合金箔の引張強さを、島津製作所製インストロン型引っ張り試験機AG-10kNXを使用して測定した。測定条件は、試験片サイズを10mm×100mm、チャック間距離50mm、クロスヘッド速度10mm/分とした。また、乾燥工程を想定し、120℃で24時間、140℃で3時間、160℃で15分の熱処理を行った後のアルミニウム合金箔についても、圧延方向に切り出し、上記と同じく引張強さを測定した。さらに、応力/ひずみ曲線から0.2%耐力を求めた。

[0043] <導電率>

導電率は、四端子法にて電気比抵抗値を測定し、導電率に換算して求めた。57%IACS以上を合格とし、57%IACS未満を不合格とした。

[0044] <金属間化合物の個数>

金属間化合物の個数は、アルミニウム合金箔の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて測定した。アルミニウム合金箔の表面を電解研磨にて鏡面状態とした後、反射電子像を1000倍で30視野観察し、画像解析装置にて金属間化合物の個数を定量化した。

[0045] ＜ピンホール密度＞

15 μm まで箔圧延されたアルミニウム合金箔を、巾0.6mで長さ6000mのコイルとし、表面検査機にてピンホールの個数を測定した。測定されたピンホール数を全表面積で除すことで、単位面積1 m^2 当たりのピンホール数を算出し、ピンホール密度とした。ピンホール密度が 2.0×10^{-3} 個/ m^2 未満を合格、ピンホール密度が 2.0×10^{-3} 個/ m^2 以上を不合格とした。

[0046] ＜活物質塗布工程における切れ発生の有無＞

活物質塗布工程において塗布した正極材に、切れが発生したか否かを目視で観察した。切れが発生しなかった場合を合格とし、発生した場合を不合格とした。

[0047] ＜活物質剥離の有無＞

活物質剥離の有無は、目視で観察を行った。剥離が発生しなかった場合を合格とし、一部分でも剥離が発生した場合を不合格とした。

[0048] 実施例1～12では、活物質塗布工程における切れ発生や活物質剥離の有無もなく、導電率も高く、良好な評価結果を得られた。

比較例13では、Si量が多いために、微細な金属間化合物の数が少ないために、強度及び120℃で24時間、140℃で3時間の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

比較例14では、Fe量が少ないために、強度及び120℃で24時間、140℃で3時間、160℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

比較例15では、Fe量が多いために、ピンホールも多く発生した。

比較例 16 では、Cu 量が多いために、加工硬化性が高くなりすぎて、箔圧延時に切れが発生した。

比較例 17 では、高温での熱処理前の冷間圧延時の圧下率が多いために、高温での熱処理後から最終箔厚までの冷間圧延量が低下し、強度及び 120℃で 24 時間、140℃で 3 時間、160℃で 15 分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

比較例 18 では、高温での熱処理温度が低いために、過飽和に固溶した Fe が多く析出し、強度及び 120℃で 24 時間、140℃で 3 時間、160℃で 15 分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

比較例 19 では、高温での熱処理時の保持時間が短いために、Fe 固溶量が多く、導電率が低下した

比較例 20、21 では、半連続鑄造法にて製造しているために、強度及び 120℃で 24 時間、140℃で 3 時間、160℃で 15 分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

請求の範囲

- [請求項1] $\text{Fe} : 0.03 \sim 1.0 \text{ mass\%}$ (以下、単に%と記す。)、 $\text{Si} : 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $\text{Cu} : 0.0001 \sim 0.2\%$ を含有し、残部Alと不可避免の不純物から成り、導電率が $57\% \text{ IACS}$ 以上で、最大長径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の金属間化合物が 1.0×10^4 個/ mm^2 以上存在することを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項2] $\text{Fe} : 0.03 \sim 1.0\%$ 、 $\text{Si} : 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $\text{Cu} : 0.0001 \sim 0.2\%$ を含有し、残部Alと不可避免の不純物から成るアルミニウム合金板を連続鋳造によって形成し、前記アルミニウム合金板に 80% 以下の圧下率で冷間圧延を実施し、さらに $550 \sim 620^\circ\text{C}$ で $1 \sim 15$ 時間の熱処理を実施することを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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)

H01M4/66, C22C21/00, C22F1/04, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-291363 A (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.), 20 December 1991 (20.12.1991), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2004-207117 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 22 July 2004 (22.07.2004), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2010-43333 A (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text (Family: none)	1, 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October, 2011 (11.10.11)

Date of mailing of the international search report

25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-150637 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/66, C22C21/00, C22F1/04, C22F1/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-291363 A（日本製箔株式会社）1991. 12. 20, 全文（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2004-207117 A（東洋アルミニウム株式会社）2004. 07. 22, 全文（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2010-43333 A（古河スカイ株式会社）2010. 02. 25, 全文（ファミリーなし）	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-150637 A (住友軽金属工業株式会社) 2010.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1, 2