

(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
2018年9月27日(27.09.2018)



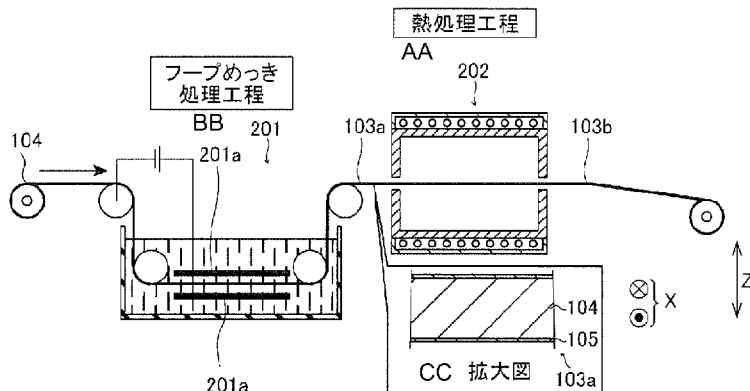
(10) 国際公開番号

WO 2018/173586 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 20/04 (2006.01) *H01M 2/20* (2006.01)
B21B 1/22 (2006.01) *H01M 2/30* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005757
- (22) 国際出願日: 2018年2月19日(19.02.2018)
- (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 2017-058567 2017年3月24日(24.03.2017) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 織田 喜光(ODA, Yoshimitsu); 〒5640043 大阪府吹田市南吹田二丁目19番1号 株式会社日立金属ネオマテリアル内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 宮園 博一(MIYAZONO, Hirokazu); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号 新大阪MTビル1号館 Osaka (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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CLADDING MATERIAL

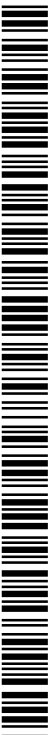
(54) 発明の名称: クラッド材の製造方法



- AA Heat treatment step
- BB Reel-to-reel plating treatment step
- CC Enlarged view

(57) Abstract: This method for producing a cladding material includes: performing a Ni plating treatment on a Cu material (104, 404) composed of Cu or a Cu-based alloy to thereby produce a Ni-plated Cu material in which the Cu material is covered by a Ni plating layer; subjecting the Ni-plated Cu material to a heat treatment at a holding temperature of 650-850 °C; and joining the heat-treated Ni-plated Cu material and an Al material (102, 402) composed of Al or an Al-based alloy by rolling to thereby produce a cladding material (110, 410).

(57) 要約: このクラッド材の製造方法は、CuまたはCu基合金から構成されたCu材(104、404)に対してNiめっき処理を行うことによって、Cu材がNiめっき層に覆われたNiめっきCu材を作製し、NiめっきCu材に対して、650°C以上850°C以下の保持温度で熱処理を行い、AlまたはAl基合金から構成されたAl材(102、402)と熱処理が行われたNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材(110、410)を作製する。



WO 2018/173586 A1

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：クラッド材の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、クラッド材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、Niめっき層を有するNiめっきCu材と、Al材とが接合されたクラッド材が知られている。そのようなクラッド材は、たとえば、特開2015-191755号公報に開示されている。

[0003] 特開2015-191755号公報には、耐食性を向上させるためにNiめっき層が外表面に形成されたCu材とAl材とが、幅方向に延びる界面を介して接合されたクラッド材が開示されている。特開2015-191755号公報には、クラッド材の製造方法として、Al材とNiめっき処理前のCu材との互いの側縁部分を接合して接合材を作成した後、Cu材の外表面の部分にのみめっき浴を用いたNiめっきを行うことによって、クラッド材を作製することが開示されている。

[0004] しかしながら、特開2015-191755号公報に記載のクラッド材の製造方法では、Al材とめっき浴のめっき液とが接触するのを抑制するために、Niめっき処理時にAl材の露出する面の全面をマスクする必要がある。この場合、Al材を界面近傍までマスクする際に、Cu材の外表面の一部がマスクされる場合がある。この場合、Cu材のマスクされた部分ではCu材にNiめっき層が形成されないため、マスクされた部分におけるCu材が露出することに起因して、クラッド材の耐食性が低下するという不都合がある。また、Niめっきを圧延後に行うため、めっきの厚み分の段差ができるという不都合がある。

[0005] そこで、上記のような不都合を解決するために、予めCu材に対してNiめっき処理を行ってNiめっきCu材を作製した後、NiめっきCu材とAl材とを接合することによって、クラッド材を製造することが考えられる。

ここで、Al材とNiめっきCu材との接合ではないものの、予めCu材に対してNiめっき処理を行ってNiめっきCu材を作製した後、NiめっきCu材と他の金属材（低炭素鋼または低合金鋼）とを接合するクラッド材の製造方法が知られている。そのようなクラッド材の製造方法としては、たとえば、特開昭59-185588号公報に開示されている。

[0006] 特開昭59-185588号公報には、低炭素鋼または低合金鋼からなる母材と、Niめっきを施したCuからなる合わせ材とを隣接させて、300℃～600℃の範囲の温度で、かつ、15%～65%の圧下率で圧延することにより接合し、その後、冷間または温間で圧延を行った後、500℃以上の温度で焼鈍を行うクラッド板の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-191755号公報

特許文献2：特開昭59-185588号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、本願発明者は、特開昭59-185588号公報に記載のクラッド板の製造方法では、300℃～600℃で、かつ、15%～65%の圧下率で母材とNiめっきを施したCuからなる合わせ材とを隣接させて圧延を行った際に、合わせ材のNiめっき層に、割れ（ひび）が発生するという問題点があることを発見し、Niめっき層の割れに起因して、クラッド材の耐食性が低下するという知見を得た。さらに、Niめっき層の割れが発生した部分において、母材と合わせ材との接合が十分に行われなくなるため、母材と合わせ材との接合強度も小さくなるという知見を得た。

[0009] そこで、本願発明者は、上記のような課題の知見に基づいて、その課題を解決するために本発明を行ったものであり、本発明の1つの目的は、予めCu材に対してNiめっき処理を行ってNiめっきCu材を作製した後、Ni

めっきCu材とAl材とを接合する場合において、Niめっき層に割れが発生するのを抑制することが可能なクラッド材の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、熱処理温度を調整することにより、上記課題を解決可能であることを見出した。

[0011] つまり、本発明の一の局面によるクラッド材の製造方法は、CuまたはCu合金から構成されたCu材に対してNiめっき処理を行うことにより、Cu材がNiめっき層に覆われたNiめっきCu材を作製し、NiめっきCu材に対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行い、AlまたはAl合金から構成されたAl材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材を作製する。なお、「Cu合金」および「Al合金」とは、それぞれ、Cuを主成分として50質量%以上含む合金およびAlを主成分として50質量%以上含む合金を意味する。

[0012] 本発明の一の局面によるクラッド材の製造方法では、上記のように、NiめっきCu材に対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行い、Al材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材を作製する。これにより、NiめっきCu材に対して650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことにより、Niめっき層の硬さを小さくすることができる。この結果、特開2015-191755号公報のように600℃以下の熱処理を行った後に、Al材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材を作製する場合と異なり、Niめっき層に割れが発生するのを抑制することができる。なお、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことにより、Niめっき層に割れが発生するのを抑制することができることは、後述する実験（実施例）により確認済みである。また、Niめっきを行った後に、圧延を行うため、めっきの厚み分の段差が生じず、クラッド材の厚みを所定

の厚みにすることが可能となる。

[0013] また、一の局面によるクラッド材の製造方法では、NiめっきCu材に対して850℃以下の保持温度で熱処理を行うことによって、850℃を超えた保持温度で熱処理を行う場合と異なり、熱処理時にNiがCu内に多く拡散するのを抑制することができる。これにより、Niめっき層とCu材との界面にボイドが形成されるのを抑制することができるので、圧延時に、ボイドを起点としてNiめっき層に割れが発生するのを抑制することができる。

[0014] また、一の局面によるクラッド材の製造方法では、Cu材がNiめっき層に覆われたNiめっきCu材を作製した後に、Al材とNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材を作製する。これにより、Al材とCu材とを接合した後に、Niめっき処理をCu材に行う場合と異なり、Niめっき処理の処理液などがAl材に付着して腐食するのを防止することができるとともに、NiめっきCu材にNiめっき層が形成されていない部分が形成されるのを抑制することができる。これらの結果、クラッド材の耐食性が低下するのを抑制しつつ、NiめっきCu材とAl材との接合強度が小さくなるのを抑制することができる。

[0015] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、Al材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを、40%以上90%以下の圧下率で圧延することにより接合する。この場合、より好ましくは、Al材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを、60%以上80%以下の圧下率で圧延することにより接合する。このように構成すれば、40%以上（より好ましくは60%以上）の圧下率で圧延することによって、圧下率が過度に小さいことに起因して、クラッド材に剥離や接合強度不足などの不具合が生じやすくなるのを抑制することができる。また、90%以下（より好ましくは80%以下）の圧下率で圧延することによって、圧下率が過度に大きいことに起因するNiめっき層における割れの発生を抑制しつつ、クラッド材の厚みを効率的に小さくすることができる。

[0016] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、保持温

度は、700℃以上である。このように構成すれば、Niめっき層の硬さを効果的に小さくすることができるので、Al材とNiめっきCu材との圧延において、比較的柔軟なCu材の変形にNiめっき層を追従して変形させることができる。これにより、Niめっき層に割れが発生するのを確実に抑制することができる。

[0017] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、NiめっきCu材に対して、上記保持温度で0.5分以上5分以下熱処理を行う。このように構成すれば、上記保持温度で0.5分以上熱処理を行うことによって、Niめっき層の硬さを十分に小さくすることができる。また、上記保持温度で5分以下熱処理を行うことによって、熱処理時間が大きくなることに起因してクラッド材の作製に係るリードタイムが大きくなるのを抑制することができる。

[0018] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、クラッド材に対して、保持温度よりも低い焼鈍時保持温度で拡散焼鈍を行う。このように構成すれば、拡散焼鈍によりクラッド材の接合強度を向上させることができる。また、拡散焼鈍を保持温度よりも低い焼鈍時保持温度で行うことによって、NiめっきCu材とAl材との接合強度を向上させつつ、拡散焼鈍時にAl材が溶融するのを抑制することができる。

[0019] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、Al材およびNiめっきCu材は、共に厚み方向と直交する側の側端面を有する板状であり、板状のAl材の厚み方向と直交する側の側端面と、熱処理が行われた板状のNiめっきCu材の厚み方向と直交する側の側端面とを隣接させて圧延することにより接合する。このような側端面同士が接合されたクラッド材（いわゆる並接材）を製造する際に、NiめっきCu材に対して650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことによって、Niめっき層に割れが発生するのを抑制することができる。これにより、クラッド材の耐食性が低下するのを抑制しつつ、接合面積が小さくなりやすい側端面同士が接合される場合において、NiめっきCu材とAl材との接合強度が小さく

なるのを抑制することができる。

[0020] この場合、好ましくは、クラッド材は、リチウムイオン二次電池用のバスバーである。このように構成すれば、側端面同士が接合されたクラッド材により、異なる材質からなるリチウムイオン二次電池用の一対の端子（たとえば、A l からなる正極端子およびC u からなる負極端子）同士を容易に接続することができる。

[0021] 上記一の局面によるクラッド材の製造方法において、好ましくは、A l 材およびN i めっきC u 材は共に板状であり、板状のA l 材の厚み方向の表面と、熱処理が行われた板状のN i めっきC u 材の厚み方向の表面とを隣接させて圧延することにより接合する。このような厚み方向の表面同士が接合されたクラッド材を製造する際に、N i めっきC u 材に対して650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことによって、N i めっき層に割れが発生するのを抑制することができる。これにより、クラッド材の耐食性が低下するのを抑制しつつ、厚み方向の表面同士が接合される場合において、N i めっきC u 材とA l 材との接合強度が小さくなるのを抑制することができる。

[0022] この場合、好ましくは、クラッド材は、リチウムイオン二次電池用の端子である。このように構成すれば、表面同士が接合されたクラッド材により、異なる材質からなるリチウムイオン二次電池用のバスバーおよび集電体（たとえば、A l からなるバスバーおよびC u からなる負極集電体）同士を容易に接続することができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、上記のように、予めC u 材に対してN i めっき処理を行ってN i めっきC u 材を作製した後、N i めっきC u 材とA l 材とを接合する場合において、N i めっき層に割れが発生するのを抑制することが可能なクラッド材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の第1実施形態によるクラッド材をバスバーとして用いた状態を

示した斜視図である。

[図2]本発明の第1実施形態によるクラッド材の接合界面近傍の断面図である。

[図3]本発明の第1実施形態によるクラッド材の拡大断面図である。

[図4]本発明の第1実施形態によるクラッド材の製造工程を説明するための模式図である。

[図5]本発明の第1実施形態によるクラッド材の製造工程を説明するための模式図である。

[図6]本発明の第1実施形態によるクラッド材の圧延工程を説明するための模式的な斜視図である。

[図7]本発明の第2実施形態によるクラッド材を負極端子として用いた状態を示した斜視図である。

[図8]本発明の第2実施形態によるクラッド材を負極端子として用いた状態を示した断面図である。

[図9]本発明の第2実施形態によるクラッド材を負極端子として用いた状態を示した拡大断面図である。

[図10]本発明の第2実施形態によるクラッド材の製造工程を説明するための模式図である。

[図11]本発明の第2実施形態によるクラッド材の製造工程を説明するための模式図である。

[図12]本発明の第2実施形態によるクラッド材の圧延工程を説明するための模式的な図である。

[図13]比較例1（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図14]比較例2（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図15]比較例3（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図16]比較例4（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図17]本発明の実施例2（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図18]本発明の実施例3（圧下率：60%）の表面状態を示した写真である。

[図19]比較例4（圧下率：40%）の表面状態を示した写真である。

[図20]比較例4（圧下率：80%）の表面状態を示した写真である。

[図21]本発明の実施例2（圧下率：40%）の表面状態を示した写真である。

[図22]本発明の実施例2（圧下率：80%）の表面状態を示した写真である。

[図23]本発明の実施例3（圧下率：40%）の表面状態を示した写真である。

[図24]本発明の実施例4（圧下率：80%）の表面状態を示した写真である。

[図25]本発明の効果を確認するために行ったガス定量分析の結果を示したグラフである。

[図26]熱処理時の保持温度に対するビッカース硬さの変化を示したグラフである。

[図27]本発明の効果を確認するために行った耐食試験後の実施例5の断面写真である。

[図28]耐食試験後の比較例6の断面写真である。

[図29]本発明の第1変形例によるクラッド材を負極端子として用いた状態を示した断面図である。

[図30]本発明の第2変形例によるクラッド材を負極端子として用いた状態を示した断面図である。

[図31]本発明の第3変形例によるクラッド材を正極端子として用いた状態を示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を具体化した実施形態を図面に基づいて説明する。

[0026] （第1実施形態）

まず、図1～図3を参照して、本発明の第1実施形態によるクラッド材10をバスバー1として用いた組電池100の構成について説明する。

[0027] 本発明の第1実施形態による組電池100の構造について説明する。

[0028] 本発明の第1実施形態による組電池100は、図1に示すように、複数のリチウムイオン二次電池20が、複数の平板状のバスバー1によって電氣的に接続されることによって構成されている。

[0029] また、所定のリチウムイオン二次電池20のA1からなる正極端子21は、バスバー1のX方向の一方端（X1側の端部）に溶接（接合）されている。また、所定のリチウムイオン二次電池20と隣接するリチウムイオン二次電池20のCuからなる負極端子22は、バスバー1のX方向の他方端（X2側の端部）に溶接されている。これにより、複数のリチウムイオン二次電池20が直列に接続された組電池100が構成されている。

[0030] バスバー1は、図2に示すように、板状のAl部分2と、板状のNiめっきCu部分3と、が接合された板状のクラッド材10から構成されている。バスバー1では、板状のAl部分2の厚み方向（Z方向）と直交するX方向の側端面2aと、板状のNiめっきCu部分3とが厚み方向（Z方向）と直交するX方向の側端面3aとが隣接して接合されている。つまり、バスバー1を構成するクラッド材10は、いわゆる並接材である。

[0031] Al部分2は、AlまたはAl基合金から構成されている。なお、Alとしては、JIS H4000に規定されたA1050およびA1080などのA1000系を用いることが可能である。また、Al基合金としては、JIS H4000に規定されたA3000系およびA6000系などを用いることが可能である。また、Al部分2において、厚み方向と直交するX方向の側端面で、かつ、NiめっきCu部分3と接合される側端面2aには、後述するNiめっきCu部分3の側端面3aに形成された谷部および山部にそれぞれ対応するように、厚み方向（Z方向）およびX方向に、谷部および山部が形成されている。

[0032] NiめっきCu部分3は、図3に示すように、CuまたはCu基合金から

構成された板状のCu材4と、Cu材4を覆うNiめっき層5とを含んでいる。なお、Cuとしては、JIS H3100に規定されたC1020（無酸素銅）、C1100（タフピッチ銅）およびC1220（りん脱酸銅）などのC1000系を用いることが可能である。また、Cu基合金としては、JIS H3100に規定されたC2000系などを用いることが可能である。なお、図2ではNiめっき層5を太線によって図示している。

[0033] Niめっき層5は、厚み方向と直交するX方向の2つの側端面と、厚み方向の両表面との全面に形成されている。また、Niめっき層5は、99質量%以上のNiおよび不可避不純物からなる。また、Niめっき層5は、板状のCu材4に対して後述する電解めっき処理を行うことによって形成されている。

[0034] また、Niめっき層5の厚みtは、約2 μ m以上約10 μ m以下であるのが好ましい。Niめっき層5の厚みtを約2 μ m以上にすることにより、バスバー1が腐食するのを確実に抑制することが可能である。また、Niめっき層5の厚みtを約10 μ m以下にすることにより、Niめっき層5の作成に要する時間が長くなるのを抑制することが可能である。

[0035] また、NiめっきCu部分3において、X方向の2つの側端面のうちA1部分2と接合される側端面3aには、A1部分2の側端面2aに形成された谷部および山部にそれぞれ対応するように、厚み方向（Z方向）およびX方向に、山部および谷部が形成されている。また、拡散焼鈍により、側端面2aと側端面3aとの間に接合界面1が形成されている。なお、側端面2aの谷部と側端面3aの山部とが係合するとともに、側端面2aの山部と側端面3aの谷部とが係合することによって、側端面2aと側端面3aとの接合強度が向上されている。

[0036] ここで、第1実施形態では、Niめっき層5では、後述する圧延工程に起因する500 μ m以上の大きな割れ、および、100倍の倍率において視認可能な割れ（微細な割れ）は生じていない。また、接合界面1では、ガスに起因する接合不良部分（側端面3aにおいて、側端面2aと接合していない

部分)がほとんど生じていない。

[0037] 次に、図2～図6を参照して、第1実施形態におけるバスバー1の製造プロセスについて説明する。この第1実施形態では、バスバー1を連続的に作製する方法について説明する。

[0038] (NiめっきCu材の作製)

まず、CuまたはCu基合金から構成された帯状(板状)のCu材104(図4参照)を準備する。そして、谷部と山部とを、帯状のCu材104の幅方向(X方向)の側端面(図2および図3参照)に形成する。この際、谷部と山部とを、幅方向と直交する方向(長手方向)の全体に亘って形成する。その後、図4に示すように、Cu材104に対して、電解めっき処理(フープめっき処理)を行うことによって、Cu材104の全面にNiめっき層105を連続的に形成する(図4の吹き出し内の拡大図参照)。

[0039] 具体的には、Cu材104に対して、電気めっき浴201内を通過させることによって、Cu材104の全面にNiめっき層105を作製する。電気めっき浴201は、いわゆるワット浴である。つまり、電気めっき浴201には、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸などを所定の濃度含む電解めっき水溶液と、電解めっき水溶液内に配置されるとともに一方電極に接続されたNi材201aとが配置されている。そして、Cu材104に他方電極が接続された状態で電流が流されることにより、電解めっき水溶液中のニッケルイオンが、Cu材104の表面に移動して析出し、Ni被膜を形成する。このNi被膜は、ニッケルイオンがNi材201aから少しずつ電解めっき水溶液中に溶け込んで補充されるため、やがてNiめっき層105に成長する。こうして、Cu材104の全面にNiめっき層105が形成される。これにより、Cu材104がNiめっき層105に覆われた帯状のNiめっきCu材103aが作製される。

[0040] その後、第1実施形態の製造方法では、NiめっきCu材103aに対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行う。具体的には、図4に示すように、NiめっきCu材103aを、炉内が650℃以上850

°C以下の保持温度に保持された加熱炉202内を通過させることによって、NiめっきCu材103aに対して熱処理を行う。

[0041] また、NiめっきCu材103aに対して、約0.5分以上約5分以下の熱処理時間、上記熱処理を行うのが好ましい。これにより、Niめっき層105が焼鈍されることによって、Niめっき層105の硬さが十分に小さくなる。また、Niめっき処理時にNiめっき層105に混入した有機物などの異物が、熱により分解される。そして、分解によって生じたガスが、Niめっき処理時にNiめっき層105に混入した水分とともにNiめっき層105から放出される。この結果、Niめっき層105内の異物が除去される。

[0042] なお、保持温度は、Niめっき層105の硬さを十分に小さくするために、約700°C以上であるのがより好ましく、約750°C以上であるのがさらに好ましい。また、保持温度は、Niめっき層105の異物を十分に除去するために、約750°C以上であるのがより好ましく、約800°C以上であるのがさらに好ましい。また、熱処理時間は、Niめっき層105の硬さをより十分に小さくするために、約1分以上であるのが好ましい。また、熱処理時間は、クラッド材のリードタイムが大きくなるのを抑制するために、約3分以下であることがより好ましい。なお、NiめっきCu材103aに施す熱処理時間を短くすることによって、熱処理が施されたNiめっきCu材103bを連続的に作製することが可能である。

[0043] そして、熱処理後の帯状のNiめっきCu材103bを空冷する。

[0044] (バスバーの作製)

次に、AlまたはAl基合金から構成された帯状(板状)のAl材102を準備する。そして、谷部と山部とを、Al材102の幅方向の側端面2a(図2および図3参照)に形成する。その後、図5および図6に示すように、Al材102とNiめっきCu材103bとを幅方向(X方向)に隣接させて、谷部および山部が形成された側端面2aおよび側端面3aとを係合させる。そして、圧延ローラ203を用いて、Al材102の側端面2aとN

i めっきCu材103bの側端面3aとを、冷間圧延により接合する（図2および図3参照）。この際、圧延方向と側端面2aおよび3aの延びる長手方向とが一致するように冷間圧延を行うとともに、Al材102およびNiめっきCu材103bの幅方向（X方向）の全体に亘って圧延を行う。

[0045] なお、冷間圧延における圧下率は、約40%以上約90%以下であるのが好ましい。圧下率は、接合強度不足などの不具合を抑制するために、約60%以上であるのが好ましい。また、圧下率は、Niめっき層5（105）における割れの発生を抑制するために、約80%以下であるのがより好ましい。これにより、Al材102とNiめっきCu材103bとが幅方向に接合された帯状のクラッド材110が作製される。なお、「圧下率」とは、圧延前の板材と圧延後の板材との厚みの差を、圧延前の板材の厚みで割ったものの百分率である。

[0046] その後、図5に示すように、帯状のクラッド材110を、炉内が焼鈍時保持温度に保持された加熱炉204内を通過させることによって、帯状のクラッド材110に対して拡散焼鈍を行う。なお、焼鈍時保持温度は、圧延する前のNiめっきCu材103aに対して行う熱処理における保持温度（650℃以上850℃以下）よりも低い（たとえば、約500℃以上約600℃以下）。そして、上記焼鈍時保持温度で、約0.5分以上約3分以下の焼鈍時間、拡散焼鈍を行う。これにより、Al部分2と、NiめっきCu部分3との接合界面1に原子拡散や化合物形成などにより強固な接合が形成される。この結果、帯状のクラッド材10（図2および図3参照）が作製される。最後に、切断機205を用いて、クラッド材10を長手（圧延）方向の長さが所定の長さになるように切断することによって、図2および図3に示すバースバー1が作製される。

[0047] （第1実施形態の効果）

第1実施形態では、以下のような効果を得ることができる。

[0048] 第1実施形態では、上記のように、NiめっきCu材103aに対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行い、Al材102と熱処

理が行われたNiめっきCu材103bとを圧延することにより接合してクラッド材10(110)を作製する。これにより、NiめっきCu材103aに対して650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことにより、Niめっき層5の硬さを小さくすることができる。この結果、600℃以下の熱処理を行った後に、Al材と熱処理が行われたNiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材を作製する場合と異なり、Niめっき層5に割れが発生するのを抑制することができる。また、Niめっきを行った後に、圧延を行うため、めっきの厚み分の段差が生じず、クラッド材の厚みを所定の厚みにすることが可能となる。

[0049] また、第1実施形態では、NiめっきCu材103aに対して850℃以下の保持温度で熱処理を行うことによつて、850℃を超えた保持温度で熱処理を行う場合と異なり、熱処理時にNiがCu材104内に多く拡散するのを抑制することができる。これにより、Niめっき層5とCu材4との界面にボイドが形成されるのを抑制することができるので、圧延時に、ボイドを起点としてNiめっき層105に割れが発生するのを抑制することができる。

[0050] また、第1実施形態では、Cu材104がNiめっき層5に覆われたNiめっきCu材103aを作製した後に、Al材102とNiめっきCu材103bとを圧延することにより接合してクラッド材10(110)を作製する。これにより、Al材とCu材とを接合した後に、Niめっき処理をCu材に行う場合と異なり、Niめっき処理の処理液などがAl材に付着して腐食するのを防止することができる。さらに、NiめっきCu材104b(NiめっきCu部分3)にNiめっき層5が形成されていない部分が形成されるのを抑制することができる。これらの結果、クラッド材10の耐食性が低下するのを抑制しつつ、NiめっきCu材103bとAl材102との接合強度(NiめっきCu部分3とAl部分2との接合強度)が小さくなるのを抑制することができる。

[0051] また、第1実施形態では、Al材102と熱処理が行われたNiめっきC

u材103bとを、約40%以上約90%以下の圧下率で圧延することにより接合する。これにより、約40%以上（より好ましくは約60%以上）の圧下率で圧延することによって、圧下率が過度に小さいことに起因して、クラッド材110に剥離や接合強度不足などの不具合が生じやすくなるのを抑制することができる。また、約90%以下（より好ましくは約80%以下）の圧下率で圧延することによって、圧下率が過度に大きいことに起因するNiめっき層105における割れの発生を抑制しつつ、クラッド材110の厚みを効率的に小さくすることができる。

[0052] また、第1実施形態では、熱処理時の保持温度を約700℃以上にするこ
とによって、Niめっき層105の硬さを効果的に小さくすることができる
。これにより、Al材102とNiめっきCu材103bとの圧延において
、比較的柔軟なCu材104の変形にNiめっき層105を追従して変形さ
せることができる。この結果、Niめっき層105に割れが発生するのを確
実に抑制することができる。

[0053] また、第1実施形態では、約0.5分以上の保持時間、650℃以上85
0℃以下の保持温度で熱処理を行うことによって、Niめっき層5の硬さを
十分に小さくすることができる。また、650℃以上850℃以下の保持温
度で約5分以下熱処理を行うことによって、熱処理時間が大きくなること
に起因してクラッド材10（110）の作製に係るリードタイムが大きくなる
のを抑制することができる。

[0054] また、第1実施形態では、クラッド材110に対して、保持温度よりも低
い焼鈍時保持温度で拡散焼鈍を行う。これにより、拡散焼鈍によりクラッド
材10（110）の接合強度を向上させることができる。また、拡散焼鈍を
保持温度よりも低い焼鈍時保持温度で行うことによって、NiめっきCu材
103bとAl材102との接合強度を向上させつつ、拡散焼鈍時にAl材
102が溶融するのを抑制することができる。

[0055] また、第1実施形態では、板状のAl材102の厚み方向と直交する側の
側端面2aと、熱処理が行われた板状のNiめっきCu材103bの厚み方

向と直交する側の側端面 3 a とを隣接させて圧延することにより接合する。このような側端面 2 a および 3 a 同士が接合されたクラッド材 1 0 (いわゆる並接材) を製造する際に、NiめっきCu材 1 0 3 b に対して 6 5 0 °C 以上 8 5 0 °C 以下の保持温度で熱処理を行うことによって、Niめっき層 5 に割れが発生するのを抑制することができる。これにより、NiめっきCu材 1 0 3 b (NiめっきCu部分 3) の耐食性が低下するのを抑制しつつ、接合面積が小さくなりやすい側端面 2 a および 3 a 同士が接合される場合において、NiめっきCu材 1 0 3 b と Al 材 1 0 2 との接合強度が小さくなるのを抑制することができる。

[0056] また、第 1 実施形態では、クラッド材 1 0 を、リチウムイオン二次電池 2 0 用のバスバー 1 として用いる。これにより、側端面 2 a および 3 a 同士が接合されたクラッド材 1 0 により、異なる材質からなる正極端子 2 1 および負極端子 2 2 同士を容易に接続することができる。

[0057] (第 2 実施形態)

次に、図 7 ~ 図 9 を参照して、本発明の第 2 実施形態によるクラッド材 3 1 0 を負極端子 3 2 2 として用いたリチウムイオン二次電池 3 2 0 の構成について説明する。なお、負極端子 3 2 2 は、特許請求の範囲の「端子」の一例である。

[0058] 本発明の第 2 実施形態によるリチウムイオン二次電池 3 2 0 は、図 7 に示すように、正極端子 2 1 と負極端子 3 2 2 とを含んでいる。なお、上記第 1 実施形態の正極端子 1 1 および負極端子 1 2 (図 1 参照) と同様に、正極端子 2 1 および負極端子 3 2 2 は、それぞれ、Al からなるバスバー 3 0 1 (図 8 参照) の一方端および他方端にそれぞれ溶接 (接合) されている。

[0059] 負極端子 3 2 2 は、図 8 および図 9 に示すように、板状の Al 部分 3 0 2 と、板状の NiめっきCu部分 3 0 3 とが厚み方向 (Z 方向) に接合された、2 層構造のクラッド材 3 1 0 から構成されている。負極端子 3 2 2 では、板状の Al 部分 3 0 2 の Z 2 側の表面 3 0 2 a と、NiめっきCu部分 3 0 3 の Z 1 側の表面 3 0 3 a とが全体に亘って互いに厚み方向 (Z 方向) に接

合されている。つまり、負極端子322は、オーバーレイのクラッド材310から構成されている。

[0060] Al部分302は、上記第1実施形態のAl部分2と同様に、AlまたはAl基合金から構成されている。NiめっきCu部分303は、図9に示すように、上記第1実施形態のNiめっきCu部分3と同様に、CuまたはCu基合金から構成された板状のCu材304と、Cu材304を覆うNiめっき層305とを含んでいる。また、拡散焼鈍により、Al部分302の表面302aとNiめっきCu部分303の表面303aとの間に接合界面Iが形成されている。なお、図8ではNiめっき層305を太線で図示している。

[0061] また、図8に示すように、クラッド材310の上側（Z1側）に配置されたAl部分302には、上記したようにAlからなるバスバー301が接合されている。クラッド材310の下側（Z2側）に配置されたNiめっきCu部分303には、図示しない負極に接続されるCuからなる負極集電体313（負極の集電箔をまとめる端子部分）が接合されている。

[0062] ここで、第2実施形態では、上記第1実施形態のNiめっき層5と同様に、Niめっき層305（図9参照）では、後述する圧延工程に起因する大きな割れおよび微細な割れは生じていない。また、接合界面Iでは、ガスに起因する接合不良部分（表面303aにおいて、表面302aと接合していない部分）がほとんど生じていない。なお、第2実施形態のその他の構成は、上記第1実施形態と同様である。

[0063] 次に、図8～図12を参照して、第2実施形態における負極端子322の製造プロセスについて説明する。この第2実施形態では、負極端子322を連続的に作製する方法について説明する。なお、第2実施形態の製造方法において、上記第1実施形態と同様の工程については、適宜説明を省略する。

[0064] (NiめっきCu材の作製)

まず、CuまたはCu基合金から構成された帯状（板状）のCu材404（図10参照）を準備する。その後、図10に示すように、上記第1実施形

態の製造プロセス（図4参照）と同様に、Cu材404に対して、電解めっき処理（フープめっき処理）を行う。これにより、Cu材404がNiめっき層405に覆われた帯状のNiめっきCu材403a（図10の吹き出し内の拡大図参照）が作製される。

[0065] その後、第2実施形態の製造方法では、上記第1実施形態の製造プロセスと同様に、NiめっきCu材403aに対して、650℃以上850℃以下の保持温度で保持時間の間、熱処理を行う。そして、熱処理後の帯状のNiめっきCu材403bを空冷する。

[0066] （負極端子の作製）

次に、AlまたはAl基合金から構成された帯状（板状）のAl材402を準備する。そして、図11および図12に示すように、Al材402とNiめっきCu材403bとを厚み方向（Z方向）に積層することにより、厚み方向の表面302aと表面303aとを隣接させる。その後、圧延ローラ203を用いて、厚み方向（Z方向）の表面302aと表面303aとを冷間圧延により接合する。これにより、Al材402とNiめっきCu材403bとが厚み方向に接合された帯状のクラッド材410が作製される。

[0067] その後、上記第1実施形態の製造プロセスと同様に、クラッド材410に対して拡散焼鈍を行う。この結果、帯状のクラッド材310（図8および図9参照）が作製される。最後に、切断機205を用いて、クラッド材310を長手（圧延）方向の長さが所定の長さになるように切断することによって、図7および図8に示す負極端子322が作製される。

[0068] （第2実施形態の効果）

第2実施形態では、以下のような効果を得ることができる。

[0069] 第2実施形態では、上記のように、NiめっきCu材403aに対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行い、Al材402と熱処理が行われたNiめっきCu材403bとを圧延することにより接合してクラッド材410（310）を作製する。これにより、上記第1実施形態と同様に、クラッド材310の耐食性が低下するのを抑制しつつ、NiめっきC

u材403bとAl材402との接合強度（NiめっきCu部分303とAl部分302との接合強度）が小さくなるのを抑制することができる。また、Niめっきを行った後に、圧延を行うため、めっきの厚み分の段差が生じず、クラッド材の厚みを所定の厚みにすることが可能となる。

[0070] また、第2実施形態では、板状のAl材402の厚み方向の表面302aと、熱処理が行われた板状のNiめっきCu材403bの厚み方向の表面303aとを隣接させて圧延することにより接合する。このような表面302aおよび303a同士が接合されたクラッド材310を製造する際に、NiめっきCu材403bに対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行うことによって、Niめっき層405に割れが発生するのを抑制することができる。これにより、NiめっきCu材403b（NiめっきCu部分303）の耐食性が低下するのを抑制しつつ、NiめっきCu材403bとAl材402との接合強度が小さくなるのを抑制することができる。

[0071] また、第2実施形態では、クラッド材310を、リチウムイオン二次電池320用の負極端子322として用いる。これにより、表面302aおよび303a同士が接合されたクラッド材310により、異なる材質からなるバスバー301および負極集電体313同士を容易に接続することができる。なお、第2実施形態のその他の効果は、上記第1実施形態の効果と同様である。

[0072] （第1実施例）

次に、図13～図24を参照して、本発明の効果を確認するために行った第1実施例について説明する。第1実施例では、熱処理条件および圧延条件（圧下率）を異ならせて実際にNiめっきCu材を作製した。そして、NiめっきCu材におけるNiめっき層の表面状態を観察して比較するとともに、NiめっきCu材から放出されるガスの定量分析を行った。

[0073] 具体的には、1.67mm、2.5mm、5mmの厚みを有し、無酸素銅からなるCu材を準備した。そして、ワット浴を用いて電気めっき処理を行うことによって、Cu材の全面に5μmの厚みのNiめっき層を形成した。

この際、電気めっき処理において電流密度とめっき時間とを調整することによって、 $5\mu\text{m}$ の厚みのNiめっき層を形成した。これにより、 1.67mm の厚みのNiめっきCu材A、 2.5mm の厚みのNiめっきCu材B、および、 5mm の厚みのNiめっきCu材Cを作製した。

[0074] その後、NiめっきCu材A～Cに対して、異なる保持温度で3分間、熱処理を行った。具体的には、比較例2、3および4では、それぞれ、 400°C 、 500°C および 600°C の保持温度で熱処理を行った。また、実施例1、2、3および4では、それぞれ、 650°C 、 700°C 、 800°C および 850°C の保持温度で熱処理を行った。また、比較例5では、 900°C の保持温度で熱処理を行った。また、熱処理を行わない比較例1も作製した。

[0075] その後、 1.67mm の厚みを有する比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材Aに対して、圧下率40%で圧延を行った。また、 2.5mm の厚みを有する比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材Bに対して、圧下率60%で圧延を行った。また、 5mm の厚みを有する比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材Cに対して、圧下率80%で圧延を行った。これにより、 1mm の厚みを有し、保持温度および圧下率の異なる比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材A～Cを作製した。

[0076] なお、圧下率40%で圧延を行ったNiめっきCu材AにおけるNiめっき層の厚みは、 $3\mu\text{m}$ である。また、圧下率60%で圧延を行ったNiめっきCu材BにおけるNiめっき層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ である。また、圧下率80%で圧延を行ったNiめっきCu材CにおけるNiめっき層の厚みは、 $1\mu\text{m}$ である。

[0077] (表面状態の観察)

その後、マイクロ스코ープ(VHX-5000、キーエンス製)を用いて、比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材の表面を、100倍の倍率で観察した。NiめっきCu材の表面状態の写真の一部を図13～図24に示す。

[0078] そして、比較例1～5および実施例1～4のNiめっきCu材の表面状態を評価した。評価結果を表1に示す。なお、表1では、NiめっきCu材の表面に500 μ m以上の大きな割れが確認できる場合には、×（バツ）印を付した。また、NiめっきCu材の表面に500 μ m以下の微小な割れが確認できる場合には、△（三角）印を付した。また、NiめっきCu材の表面に割れが確認できない場合には、○（丸）印を付した。

[0079] [表1]

	保持温度 (°C)	圧下率		
		40% (NiめっきCu材A)	60% (NiめっきCu材B)	80% (NiめっきCu材C)
比較例1	—	×	×	×
比較例2	400	×	×	×
比較例3	500	○	△	△
比較例4	600	○	△	△
実施例1	650	○	○	○
実施例2	700	○	○	○
実施例3	800	○	○	○
実施例4	850	○	○	○
比較例5	900	△	△	△

[0080] 表1および図13～図24に示すように、650°C～850°Cの保持温度で熱処理を行った実施例1～4では、40%、60%および80%のいずれの圧下率においても、NiめっきCu材の表面に割れが確認できなかった。特に、圧下率が大きく、Niめっきの厚みが1 μ mに小さくされた80%の圧下率においても、NiめっきCu材の表面に割れが確認できなかった。一方、650°C未満の保持温度で熱処理を行った比較例2～4および熱処理を行わなかった比較例1では、少なくとも80%の圧下率において、NiめっきCu材の表面に割れが確認された。

[0081] これらは、実施例1～4のNiめっきCu材では、熱処理によりNiめっき層が十分に軟化したので、圧延において、比較的柔軟なCu材の変形にNiめっき層が追従して変形できたからであると考えられる。一方、650°C未満の保持温度で熱処理を行った比較例2～4および熱処理を行わなかった

比較例1では、Niめっき層の硬さが大きかったため、圧延において、Cu材の変形にNiめっき層が追従して変形できなかったからであると考えられる。なお、熱処理を行っていない比較例1と400℃の保持温度で熱処理を行った比較例2とにおいては、大きな割れが確認された。これは、Niめっき層の硬さが大きいからであると考えられる。一方、500℃および600℃の保持温度でそれぞれ熱処理を行った比較例3および4においては、60%以上の圧下率で圧延を行った場合に微小な割れが確認された。これは、比較例3および4のNiめっきCu材では、十分にはNiめっき層が軟化しなかったことを示していると考えられる。

[0082] なお、900℃で熱処理を行った比較例5では、40%、60%および80%のいずれの圧下率においても、NiめっきCu材の表面に微細な割れが確認された。これは、熱処理時の保持温度が900℃で高温であることに起因して、Niの拡散速度がCuの拡散速度よりも大幅に大きくなった。このため、熱処理時にNiがCu材内に多く拡散して、Niめっき層とCu材との界面にポイドが形成された。なお、このポイドは、原子の拡散速度の差異によって発生するカーケンダルポイドと考えられる。この結果、比較例5のNiめっきCu材では、圧延時に、ポイドを起点としてNiめっき層に割れが発生したと考えられる。

[0083] (ガスの定量分析)

次に、700℃の保持温度で熱処理を行った実施例2のNiめっきCu材と、熱処理を行っていない比較例1のNiめっきCu材とを用いて、ガスの定量分析を行った。具体的には、ガス分析装置を用いて、熱処理を行った際の特定の分子量のガスの検出強度を測定することによって、特定の分子量におけるガスの量を測定した。なお、ガス分析装置は、NiめっきCu材が内部に配置される昇温炉と、昇温炉に連通され、NiめっきCu材から放出されたガスが流通する一般的な質量分析装置とから構成されている。

[0084] 具体的な試験方法としては、まず、昇温炉内にNiめっきCu材を配置した状態で、1℃/秒の昇温速度で炉内を50℃から700℃まで昇温させる

。そして、NiめっきCu材（Niめっき層）から放出された所定の分子量のガスを検出することによって、50℃から700℃までの任意の温度においてNiめっきCu材から放出された、所定の分子量のガスの量を測定した。また、50℃から700℃まで昇温する間にNiめっきCu材から放出された所定の分子量のガスの総量を測定した。なお、今回、分子量が44であるガスの測定結果を示す。なお、分子量が44のガスとしては、CO₂（二酸化炭素）およびC₃H₈（プロパン）が挙げられる。

[0085] 試験結果としては、図25に示すように、300℃以上の温度範囲において、大部分のガスがNiめっきCu材から放出された。これは、ワット浴に起因するNiめっき層内の有機物の異物が、酸素と反応してCO₂となってNiめっき層から外部に放出されたと考えられる。また、ワット浴に起因するNiめっき層内の有機物の異物が300℃～450℃の熱により分解されて、C₃H₈となってNiめっき層から外部に放出されたと考えられる。ここで、実施例2のNiめっきCu材では、比較例1のNiめっきCu材と比べて、300℃以上の温度範囲において、ガスの放出量が顕著に抑制されていた。さらに、実施例2のNiめっきCu材では、放出されたガスの総量が3.7 μg/gであり、放出されたガスの総量が5.3 μg/gであった比較例1のNiめっきCu材と比べて、放出されたガスの総量が顕著に抑制されていた。

[0086] これは、実施例2のNiめっきCu材では、700℃の保持温度で予め行われた熱処理により、Niめっき層内のガスがある程度放出されたからであると考えられる。これにより、拡散焼鈍前に予め熱処理を行うことにより、拡散焼鈍を行う際に加えられる熱に起因してNiめっき層からガスが放出されるのを抑制することができるので、クラッド材において、接合界面に未接合部が発生するのを抑制することが可能であることが確認できた。

[0087] （第2実施例）

次に、図26を参照して、本発明の効果を確認するために行った第2実施例について説明する。第2実施例では、実際にNiめっきCu材を作製して

、Niめっき層の表面における硬さを測定した。

[0088] 具体的には、所定の厚みを有する無酸素銅からなるCu材を準備した。そして、ワット浴を用いて電気めっき処理を行うことによって、Cu材の全面に5 μ mの厚みのNiめっき層を形成した。この際、ワット浴として無光沢Niめっき用のワット浴を用いて、5 μ mの厚みの無光沢Niめっき層を有するNiめっきCu材Dを作製した。また、ワット浴として光沢Niめっき用のワット浴を用いて、5 μ mの厚みの光沢Niめっき層を有するNiめっきCu材Eを作製した。なお、光沢Niめっき用のワット浴には、光沢処理用の添加物が含まれている。また、光沢Niめっき層は、無光沢Niめっき層と比べて、一般的に硬さが大きくなる。

[0089] その後、NiめっきCu材に対して、上記第1実施例と同様に、異なる保持温度で3分間、熱処理を行った。具体的には、比較例4、実施例2、実施例3および比較例5では、それぞれ、600 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ Cおよび900 $^{\circ}$ Cの保持温度で熱処理を行った。また、熱処理を行わない比較例1も作製した。

[0090] そして、一般的なピッカース試験機を用いて、比較例1、比較例4、実施例2、実施例3および比較例5のNiめっきCu材に対して、Niめっき層のピッカース硬さを測定した。また、比較例1のNiめっきCu材におけるピッカース硬さを100とした場合の、比較例4、実施例2、実施例3および比較例5のNiめっきCu材におけるピッカース硬さの割合(%)を算出した。結果を表2、表3および図26に示す。

[0091] [表2]

無光沢めっき(NiめっきCu材D)

	保持温度 ($^{\circ}$ C)	ピッカース 硬さ(HV)	割合(%)
比較例1	—	197.2	100
比較例4	600	116.9	59
実施例2	700	87.2	44
実施例3	800	76.8	39
比較例5	900	85.8	44

[0092] [表3]

光沢めっき(NiめっきCu材E)

	保持温度 (°C)	ビッカース 硬さ(HV)	割合(%)
比較例1	—	354.4	100
比較例4	600	107.3	30
実施例2	700	70.6	20
実施例3	800	65.1	18
比較例5	900	63.9	18

[0093] 試験結果としては、表2、表3および図26に示すように、700°C以上で熱処理を行った実施例2、3および比較例5において、Niめっき層のビッカース硬さがHV90以下に小さくなった。これにより、700°C以上で熱処理を行った実施例2、3および比較例5のNiめっきCu材では、Niめっき層が十分に軟化していることが確認できた。また、表2に示すように、700°C以上で熱処理を行った実施例2、3および比較例5のNiめっきCu材Dでは、比較例1のNiめっきCu材Dのビッカース硬さと比較して、無光沢めっき層ではビッカース硬さを44%以下に小さくすることが確認できた。また、表3に示すように、700°C以上で熱処理を行った実施例2、3および比較例5のNiめっきCu材Eでは、比較例1のNiめっきCu材Eのビッカース硬さと比較して、光沢めっき層ではビッカース硬さを20%以下に小さくすることが確認できた。

[0094] また、実施例2、3および比較例5において、Niめっき層のビッカース硬さがほとんど変わらなかった。この結果、少なくとも700°Cで熱処理を行うことによって、Niめっき層のビッカース硬さを十分に小さくすることが可能であることが判明した。したがって、第1実施例の結果から、ボイドの発生を抑制しつつ、Niめっき層の硬さを小さくするためには、少なくとも700°C以上800°C以下の温度範囲が好適であることが確認できた。

[0095] (第3実施例)

次に、図4～図6、図27および図28を参照して、本発明の効果を確認するために行った第3実施例について説明する。第3実施例では、上記第1

実施形態のクラッド材10（並接材）を実際に作製して、接合界面1における接合強度を測定した。また、作製したクラッド材10に対して、腐食試験を行った。

[0096]（実施例5のクラッド材）

まず、図4～図6に示す上記第1実施形態の製造方法に基づいて、実施例5のクラッド材10を作製した。具体的には、無酸素銅からなるCu材104を準備した。そして、谷部と山部とを、Cu材104の幅方向（X方向）の側端面に形成した。その後、図4に示すように、Cu材104に対して電解めっき処理を行うことによって、Cu材104の全面に5 μ mの厚みのNiめっき層5を形成した。その後、Niめっき層5が形成されたNiめっきCu材103aに対して、800 $^{\circ}$ Cの保持温度で3分間、熱処理を行った。

[0097] そして、Alから構成された帯状（板状）のAl材102を準備した。そして、谷部と山部とを、Al材102の幅方向（X方向）の側端面2aに形成した。その後、Al材102の側端面2aとNiめっきCu材103bの側端面3aとを隣接させた状態で、圧下率60%で冷間圧延により接合した。最後に、クラッド材10に対して、550 $^{\circ}$ Cで1分間拡散焼鈍を行った。これにより、実施例5のクラッド材10を作製した。

[0098]（比較例6のクラッド材）

一方、保持温度を400 $^{\circ}$ Cにした点以外は上記実施例5と同様にして、比較例6のクラッド材を作製した。

[0099]（接合強度測定）

そして、一般的な引張試験機を用いて、実施例5のクラッド材10と比較例6のクラッド材から作製した試験体を用いて、引張試験を行った。具体的には、試験体のAl部側の端部と、NiめっきCu部側の端部とをそれぞれ引張試験機の治具に固定して、引張試験機により試験体に引張応力を印加した。そして、試験体の接合箇所が破断した際の引張応力を、試験体の接合強度（N/mm²）とした。なお、2個の実施例5の試験体1および2と、2個の比較例6の試験体1および2について接合強度をそれぞれ測定し、接合強

度の平均を算出した。試験結果を表4に示す。

[0100] [表4]

	保持温度 (°C)	接合強度(N/mm ²)		
		試験体1	試験体2	平均
実施例5	800	94.5	82.4	88.4
比較例6	400	62.7	56.1	59.4

[0101] 試験結果としては、表4に示すように、実施例5の接合強度（平均値）は、88.4 N/mm²となった。つまり、実施例5のクラッド材10では、十分に大きな接合強度が得られていることが確認できた。一方、比較例6の接合強度（平均値）は、59.4 N/mm²と実施例5の接合強度の67%程度になった。

[0102] この結果、Niめっき層の割れが生じていない実施例5（第1実施例の実施例3に対応）では、接合界面1において、十分にAl材とNiめっきCu材との接合が行われていることが確認できた。一方、Niめっき層の割れが生じている比較例6（第1実施例の比較例2に対応）では、接合界面1において、割れによりAl材とNiめっきCu材との接合が十分に行われていないことが確認できた。さらに、比較例6では、Niめっき層内のガスが拡散焼鈍時に放出されたことによっても、Al材とNiめっきCu材との接合が十分に行われなかったと考えられる。

[0103] （耐食試験）

次に、実施例5のクラッド材10および比較例6のクラッド材から作製した試験体を用いて、耐食試験（塩水噴霧試験）を行った。この耐食試験では、35°Cの温度条件下で、試験体に対して5%の塩水を4時間噴霧した。その後、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて、耐食試験後の試験体の断面を観察した。試験結果を図27および図28に示す。

[0104] 試験結果としては、図28に示すように、比較例6のクラッド材では、Al部の外表面の腐食が厚み方向に20μm程度進行した。これは、Niめっき層に割れが生じていることに起因して、Niめっき層に覆われていない部分のCu材と、Al材とが塩水を介して電氣的に接続された。この結果、塩

水と接するA1材がイオン化したため、A1材の腐食が進行した（いわゆる電食が生じた）からであると考えられる。一方、図27に示すように、実施例5のクラッド材10では、A1部の外表面の腐食が厚み方向に10 μ m程度進行したものの、大幅な腐食ではなかった。これらの結果、Cu材がNiめっき層に覆われていることにより、クラッド材の腐食を抑制することができることが確認できた。

[0105] [変形例]

なお、今回開示された実施形態および実施例は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施形態および実施例の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更（変形例）が含まれる。

[0106] たとえば、上記第1および第2実施形態および第1～第3実施例では、電気めっき浴としてワット浴を用いて、Cu材104（404）の表面にNiめっき層を形成した例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、Niめっき層の形成手段は、ワット浴に限られない。たとえば、電気めっき浴としてスルファミン酸浴を用いて、Cu材の表面にNiめっき層を形成してもよい。また、電気めっきではなく無電解めっきにより、Cu材の表面にNiめっき層を形成してもよい。この場合、Niめっき層には、Niに加えてP（リン）が含有される。

[0107] また、上記第1実施形態では、圧下率を約40%以上約90%以下にした例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、圧下率を約40%未満にしてもよいし、約90%を超えるようにしてもよい。

[0108] また、上記第1および第2実施形態では、熱処理後に冷却されたNiめっきCu材に対して、冷間圧延処理を行った例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、熱処理が行われたNiめっきCu材に対して温間圧延処理（または熱間圧延処理）を行ってもよい。この場合、A1材の溶融が生じない温度下で温間圧延処理（または熱間圧延処理）を行う必要がある。

なお、温間圧延処理（または熱間圧延処理）を行うことによって、熱処理の後に連続して圧延処理を行うことができるので、タクトタイムを小さくすることが可能である。

[0109] また、上記第1および第2実施形態では、バスバー1および負極端子322（端子）に用いられるクラッド材10（310）を連続的に作製する例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、バスバーまたは端子に用いられるクラッド材を連続的に作製しなくてもよい。たとえば、予め所定の形状に作製されたCu材に対して、バッチ槽などを用いてNiめっき処理を行うことによって、NiめっきCu材を個々に作製する。そして、NiめっきCu材に対して熱処理を行う。その後、所定の形状に形成されたAl材と熱処理後のNiめっきCu材とを個々に圧延して接合し、拡散焼鈍を行う。これらのような工程を経ることによってクラッド材を作製してもよい。

[0110] また、上記第1実施形態では、クラッド材10がAl部分2とNiめっきCu部分3とが厚み方向と直交する方向に接合された例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、クラッド材は、Al部分およびNiめっきCu部分以外の部分が、Al部分およびNiめっきCu部分のいずれかに対して厚み方向と直交する方向に接合されていてもよい。

[0111] また、上記第1実施形態では、谷部および山部が形成された側端面2aおよび側端面3aとを係合させた状態で、Al材102およびNiめっきCu材103とを圧延により接合することによって、並接材のクラッド材110を作製した例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、谷部および山部が形成されていない側端面同士を当接させた状態で、Al材およびNiめっきCu材とを圧延により接合することによって、並接材のクラッド材を作製してもよい。

[0112] また、上記第1実施形態では、Al部分2とNiめっきCu部分3とが厚み方向と直交する方向に接合されたクラッド材10を、バスバー1として用いた例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、Al部分とNiめっきCu部分とが厚み方向と直交する方向に接合されたクラッド材を、

バスバー以外の用途に用いてもよい。

[0113] また、上記第2実施形態では、負極端子322を構成するクラッド材310がオーバーレイのクラッド材である例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、厚み方向に積層されたクラッド材は、オーバーレイのクラッド材に限られない。たとえば、クラッド材は、Al材（またはNiめっきCu材）の一方側面側にのみNiめっきCu材（またはAl材）が厚み方向に積層された、いわゆるエッジレイのクラッド材であってもよい。

[0114] また、図29および図30にそれぞれ示す第2実施形態の第1および第2変形例のように、クラッド材をインレイ（ストライプ）のクラッド材から構成してもよい。具体的には、図29に示す第2実施形態の第1変形例のように、負極端子522として用いられるクラッド材が、Al部分（Al材）502に形成された断面長方形の溝部502b内に、断面長方形のNiめっきCu部分（NiめっきCu材）503が埋め込まれた（厚み方向（Z方向）に積層された）、いわゆるインレイのクラッド材510であってもよい。また、図30に示す第2実施形態の第2変形例のように、負極端子622として用いられるクラッド材が、Al部分（Al材）602に形成された断面台形状の溝部602b内に断面台形状のNiめっきCu部分（NiめっきCu材）603が埋め込まれた（厚み方向（Z方向）に積層された）、いわゆるインレイのクラッド材610であってもよい。なお、第2実施形態の第1および第2変形例におけるクラッド材の製造方法は、Al材に溝部を形成して、形成した溝部にNiめっきCu材を埋め込んだ状態で圧延を行う点以外は、上記第2実施形態の製造方法と同様である。

[0115] また、上記第2実施形態では、Al部分302とNiめっきCu部分303とが厚み方向に積層された状態で接合されたクラッド材310を、負極端子322として用いた例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、Al部分とNiめっきCu部分とが厚み方向に積層された状態で接合されたクラッド材を、負極端子ではなく、正極端子として用いてもよい。また、正極端子は、いわゆるオーバーレイ、エッジレイまたはインレイのクラッド材

ド材のいずれであってもよい。たとえば、図31に示す第2実施形態の第3変形例のように、正極端子721として用いられるクラッド材が、NiめっきCu部分（NiめっきCu材）703に形成された断面長方形の溝部703b内に、断面長方形のAl部分（Al材）702が埋め込まれた（厚み方向（Z方向）に積層された）、いわゆるインレイのクラッド材710であってもよい。この場合、正極端子721のAl部分702側には、Alからなる正極集電体714が接合（溶接）され、NiめっきCu部分703側には、Cuからなるバスバー701が接合（溶接）される。なお、第2実施形態の第3変形例におけるクラッド材の製造方法は、NiめっきCu材に溝部を形成して、形成した溝部にAl材を埋め込んだ状態で圧延を行う点以外は、上記第2実施形態の製造方法と同様である。また、Al部分とNiめっきCu部分とが厚み方向に積層された状態で接合されたクラッド材を、端子以外の用途に用いてもよい。

[0116] また、上記第2実施形態では、クラッド材310が2層構造である例を示したが、本発明はこれに限られない。本発明では、クラッド材は、Al部分およびNiめっきCu部分以外の部分（層）を含む3層以上の構成であってもよい。

符号の説明

[0117] 1 バスバー
 2a (Al材の)側端面
 3a (NiめっきCu材の)側端面
 10、110、310、410 クラッド材
 20、320 リチウムイオン二次電池
 102、402 Al材
 103a、403a (Cu材がNiめっき層に覆われた)NiめっきCu材
 103b、403b (熱処理が行われた)NiめっきCu材
 104、404 Cu材

- 105、405 Niめっき層
- 302a (Al材の)表面
- 303a (NiめっきCu材の)表面
- 322 負極端子(端子)

請求の範囲

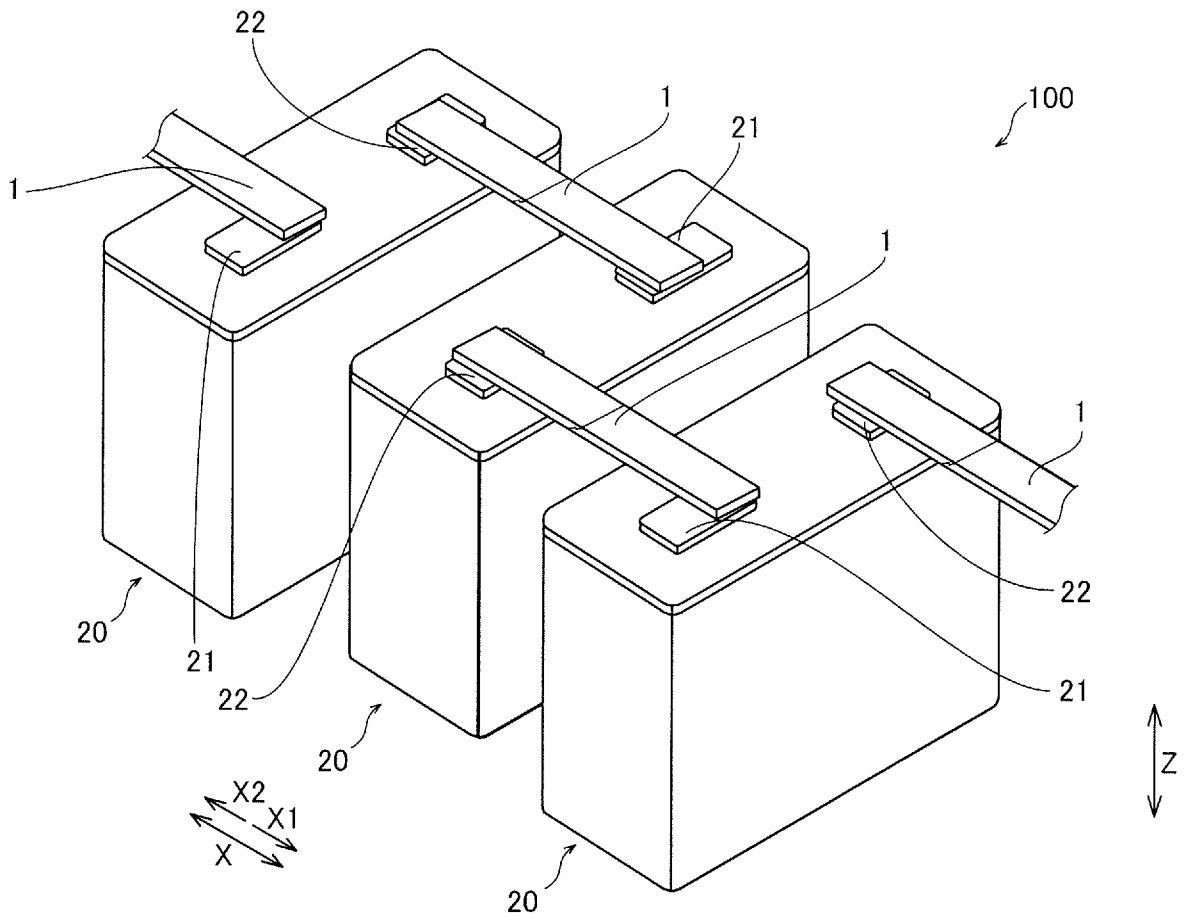
- [請求項1] CuまたはCu基合金から構成されたCu材（104、404）に対してNiめっき処理を行うことによって、前記Cu材がNiめっき層に覆われたNiめっきCu材を作製し、
- 前記NiめっきCu材に対して、650℃以上850℃以下の保持温度で熱処理を行い、
- AlまたはAl基合金から構成されたAl材（102、402）と熱処理が行われた前記NiめっきCu材とを圧延することにより接合してクラッド材（110、410）を作製する、クラッド材の製造方法。
- [請求項2] 前記Al材と熱処理が行われた前記NiめっきCu材とを、40%以上90%以下の圧下率で圧延することにより接合する、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。
- [請求項3] 前記Al材と熱処理が行われた前記NiめっきCu材とを、60%以上80%以下の圧下率で圧延することにより接合する、請求項2に記載のクラッド材の製造方法。
- [請求項4] 前記保持温度は、700℃以上である、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。
- [請求項5] 前記NiめっきCu材に対して、前記保持温度で0.5分以上5分以下熱処理を行う、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。
- [請求項6] 前記クラッド材に対して、前記保持温度よりも低い焼鈍時保持温度で拡散焼鈍を行う、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。
- [請求項7] 前記Al材および前記NiめっきCu材は、共に厚み方向と直交する側の側端面を有する板状であり、
- 板状の前記Al材の厚み方向と直交する側の側端面（29）と、熱処理が行われた板状の前記NiめっきCu材の厚み方向と直交する側の側端面（39）とを隣接させて圧延することにより接合する、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。

[請求項8] 前記クラッド材は、リチウムイオン二次電池用のバスバーである、請求項7に記載のクラッド材の製造方法。

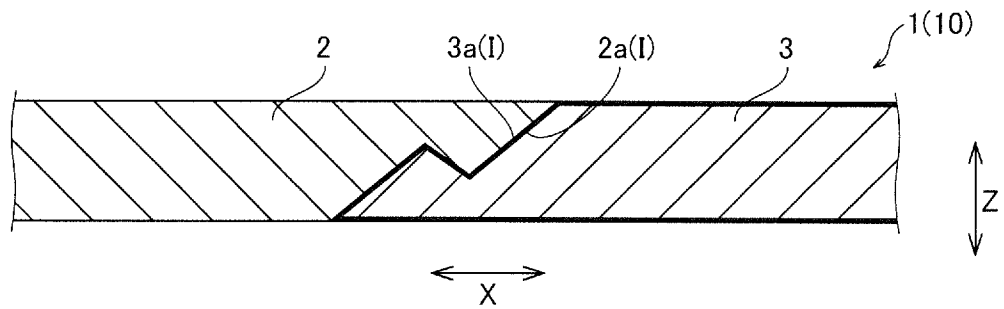
[請求項9] 前記A l 材および前記N i めっきC u材は共に板状であり、板状の前記A l 材の厚み方向の表面と、熱処理が行われた板状の前記N i めっきC u材の厚み方向の表面とを隣接させて圧延することにより接合する、請求項1に記載のクラッド材の製造方法。

[請求項10] 前記クラッド材は、リチウムイオン二次電池用の端子である、請求項9に記載のクラッド材の製造方法。

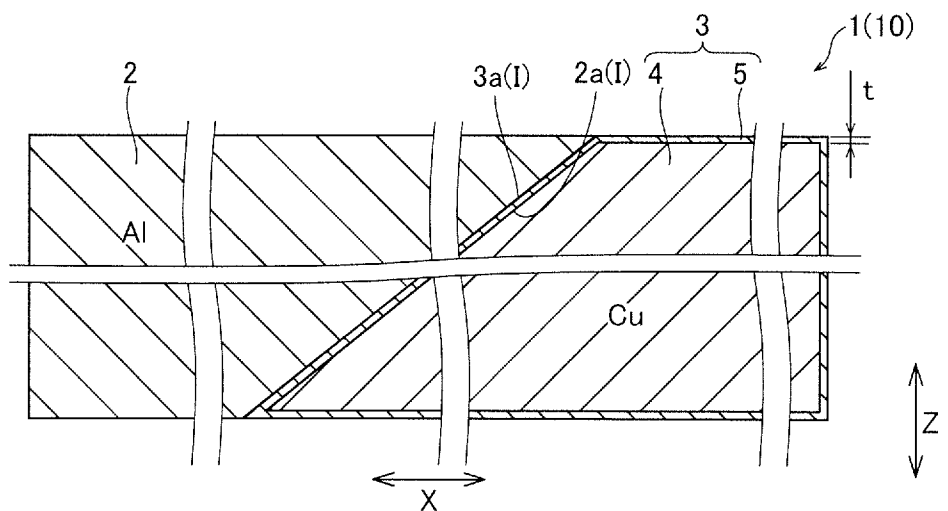
[図1]



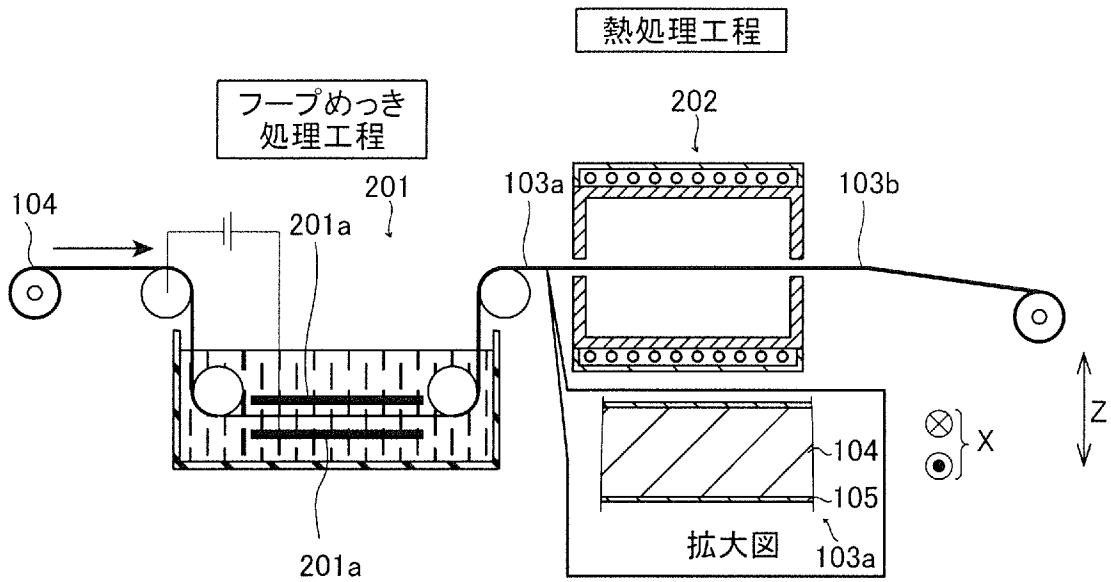
[図2]



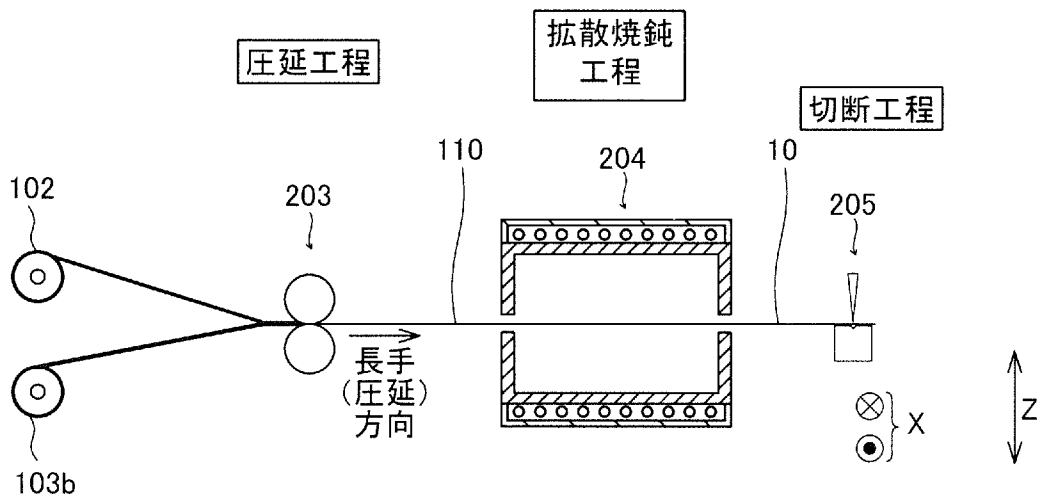
[図3]



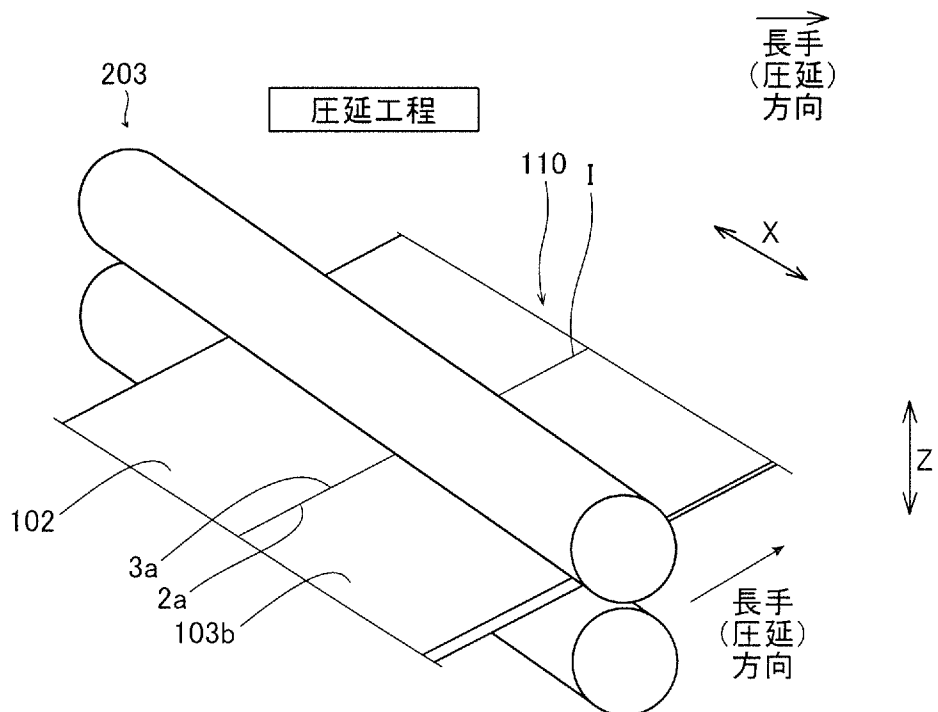
[図4]



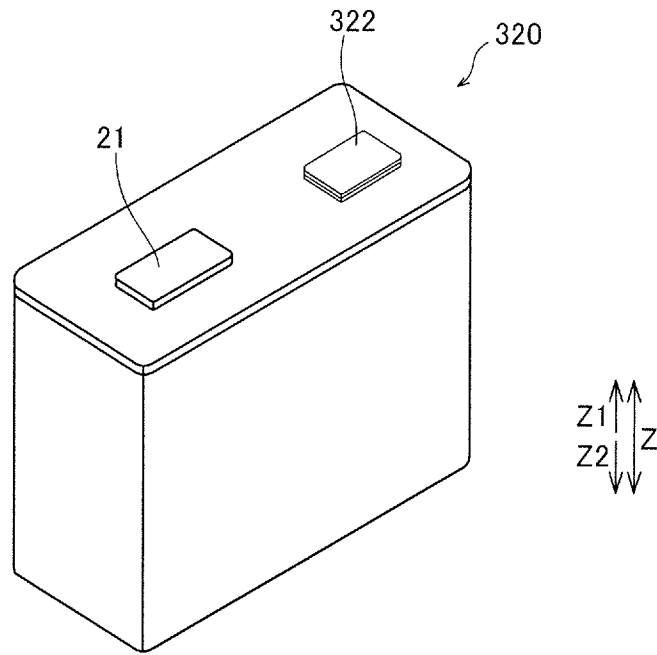
[図5]



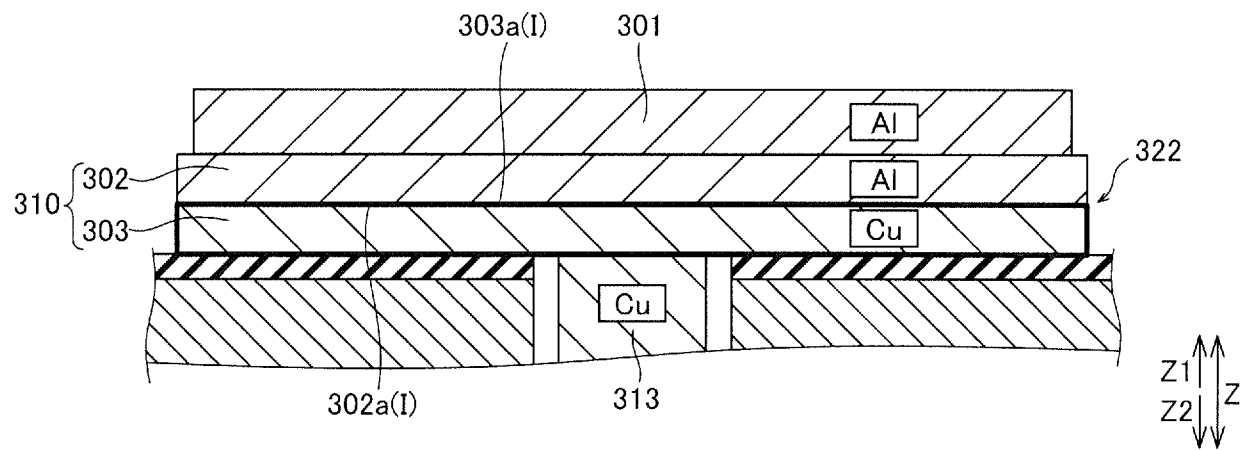
[図6]



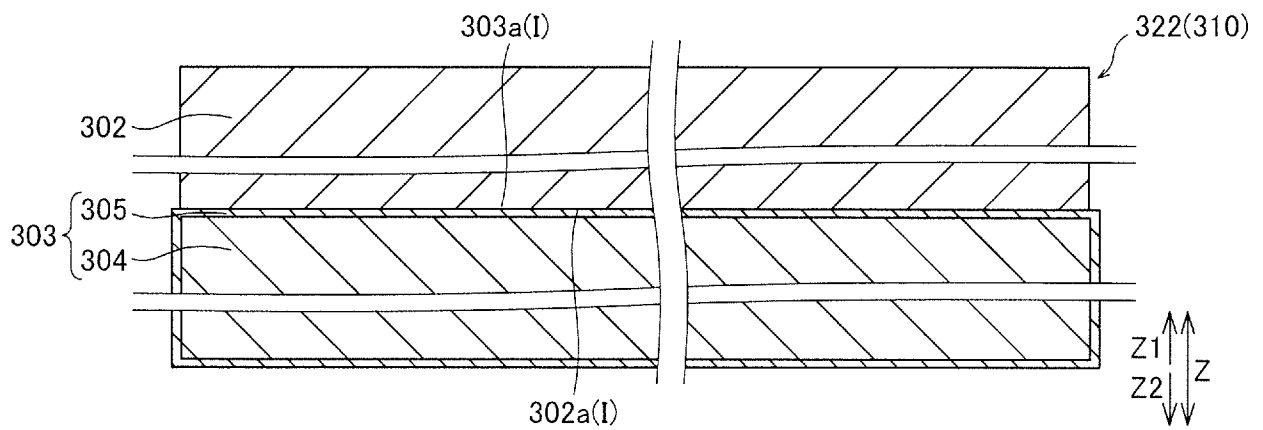
[図7]



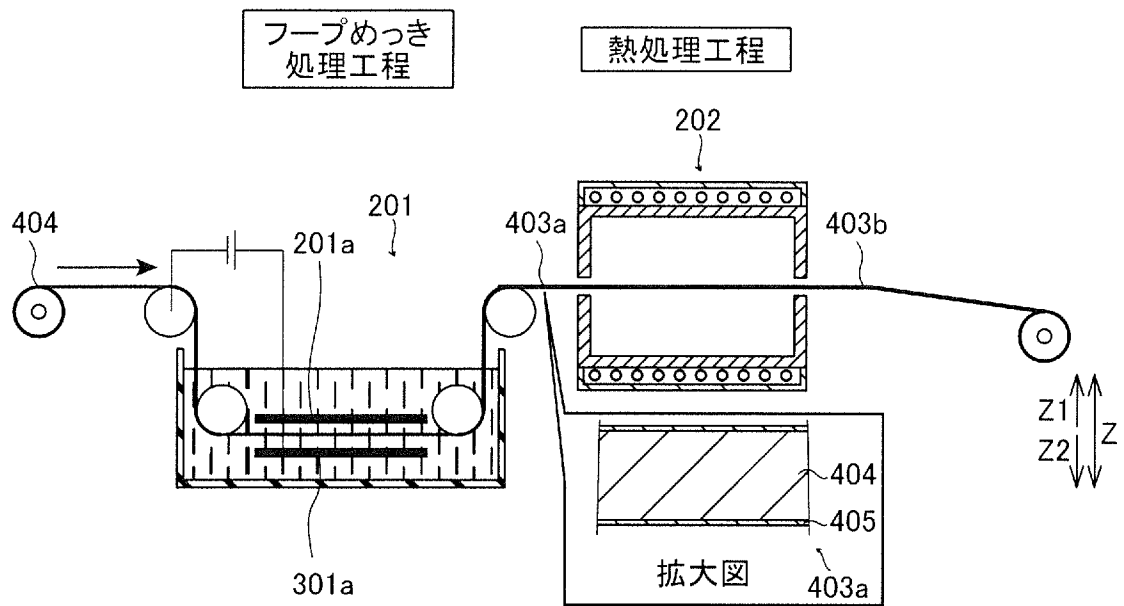
[図8]



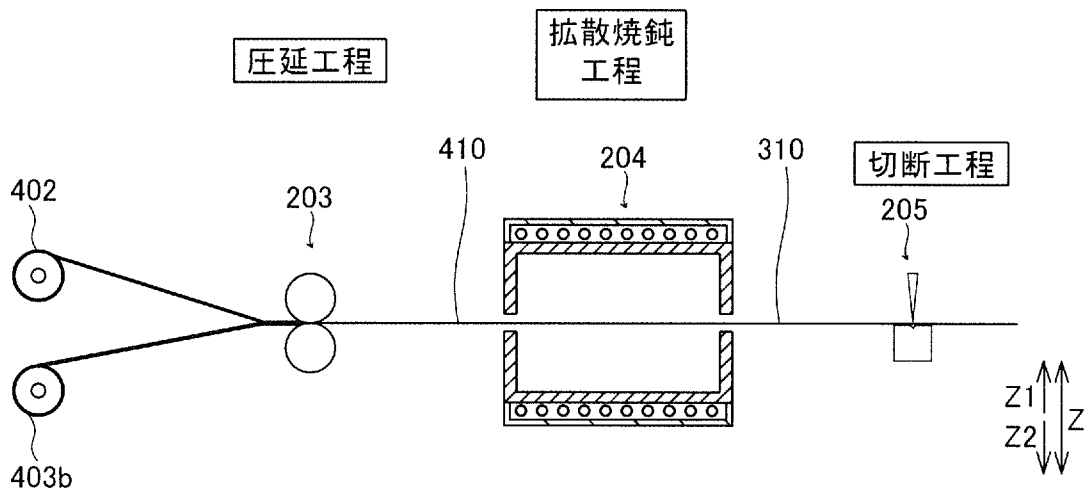
[図9]



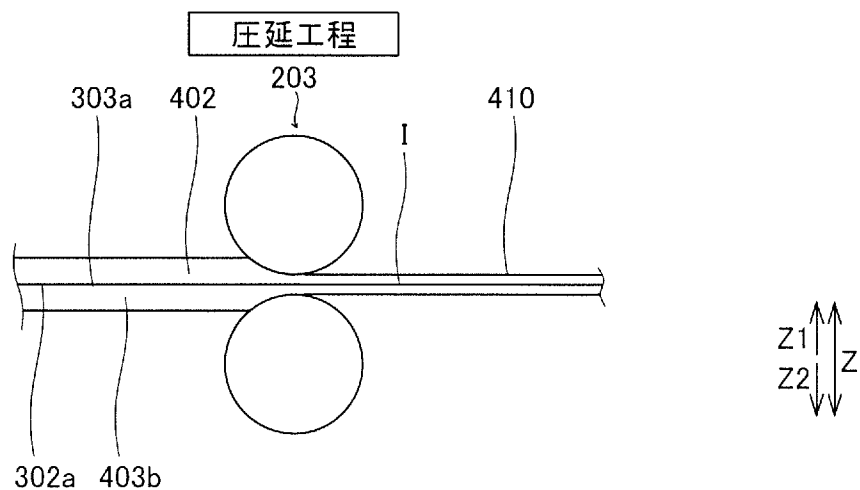
[図10]



[図11]

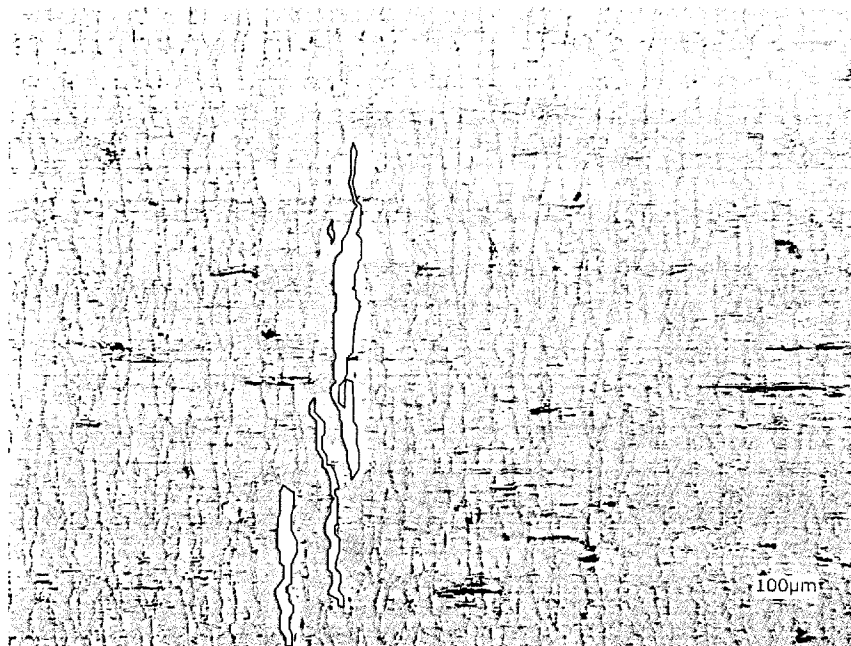


[図12]



[図13]

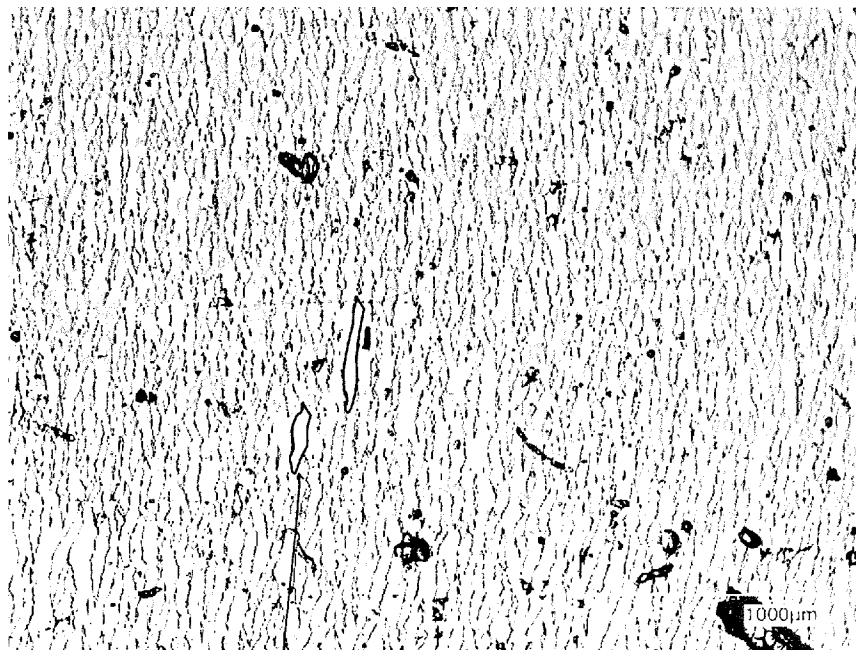
比較例1(圧下率:60%)



大きな割れ

[図14]

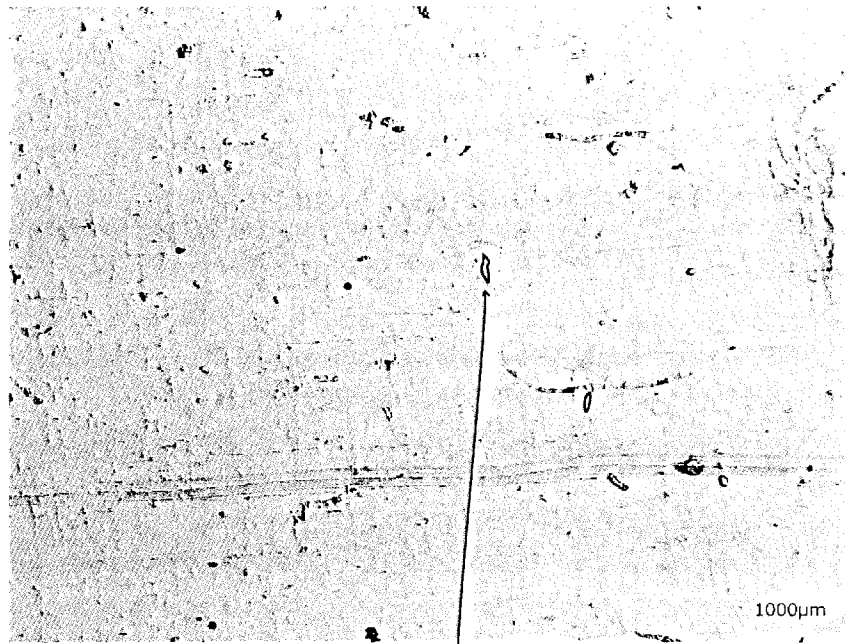
比較例2(圧下率:60%)



大きな割れ

[図15]

比較例3(圧下率60%)



微小な割れ

[図16]

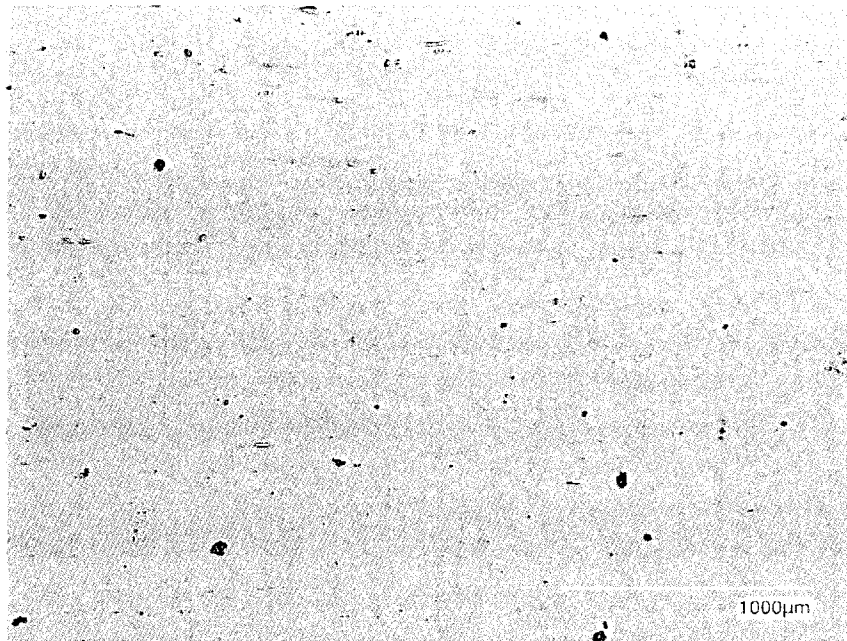
比較例4(圧下率60%)



微小な割れ

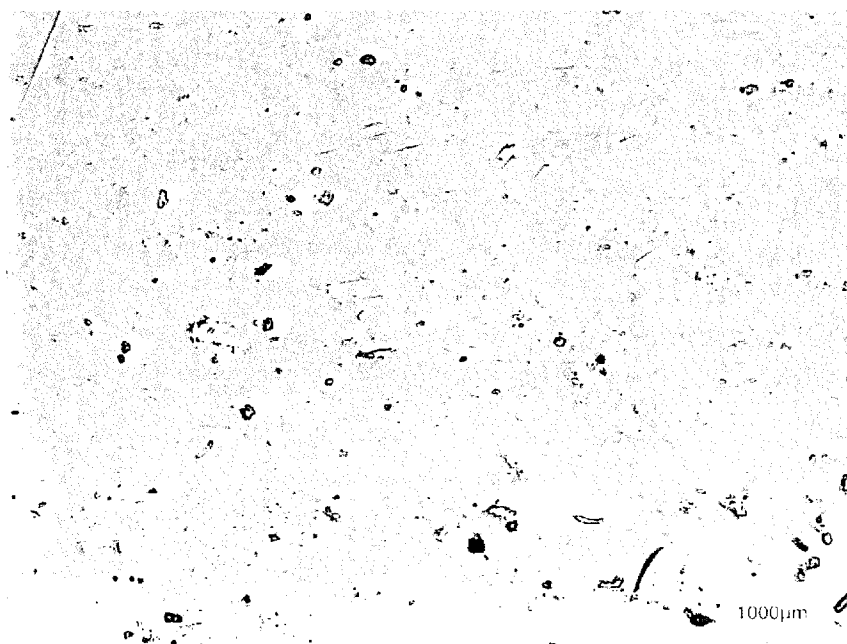
[図17]

実施例2(圧下率60%)



[図18]

実施例3(圧下率60%)



[図19]

比較例4(压下率40%)



[図20]

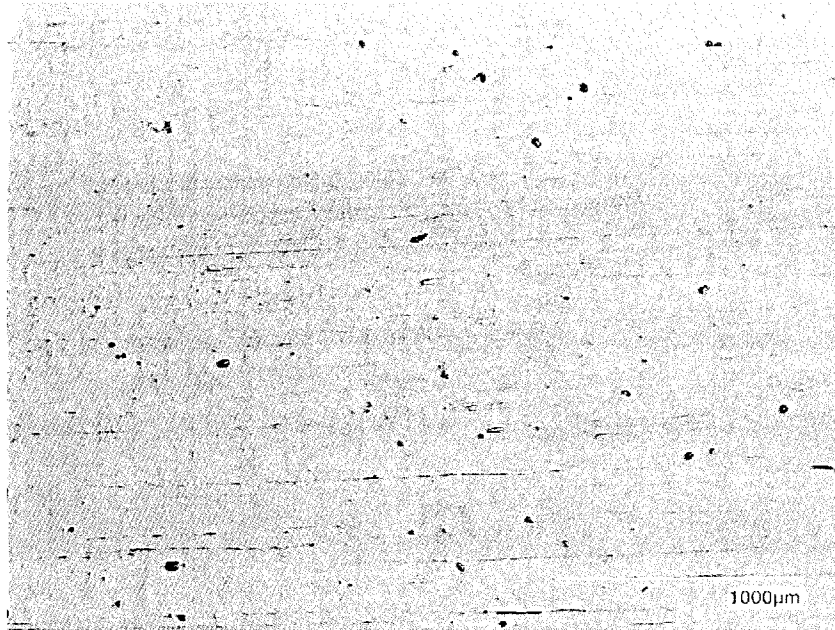
比較例4(压下率80%)



微小な割れ

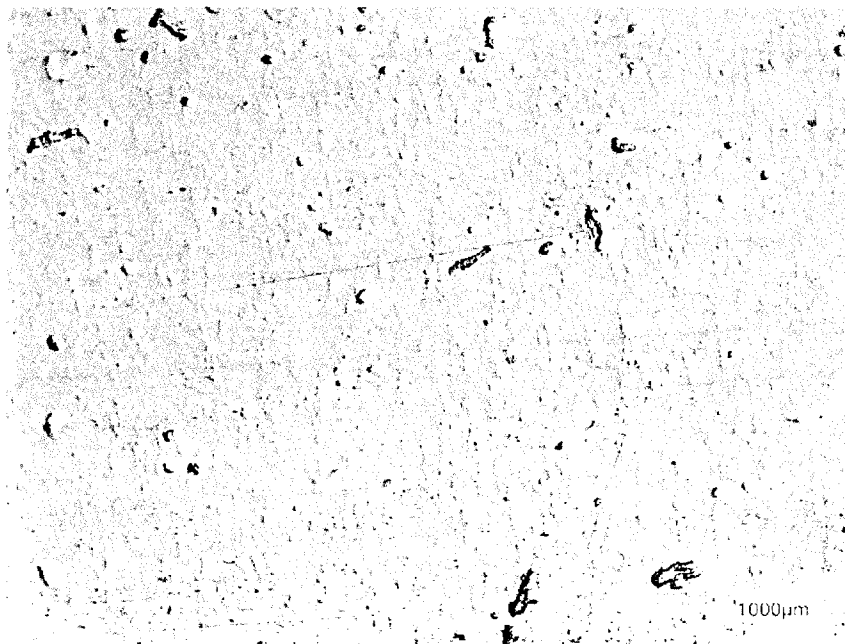
[図21]

実施例2(压下率40%)



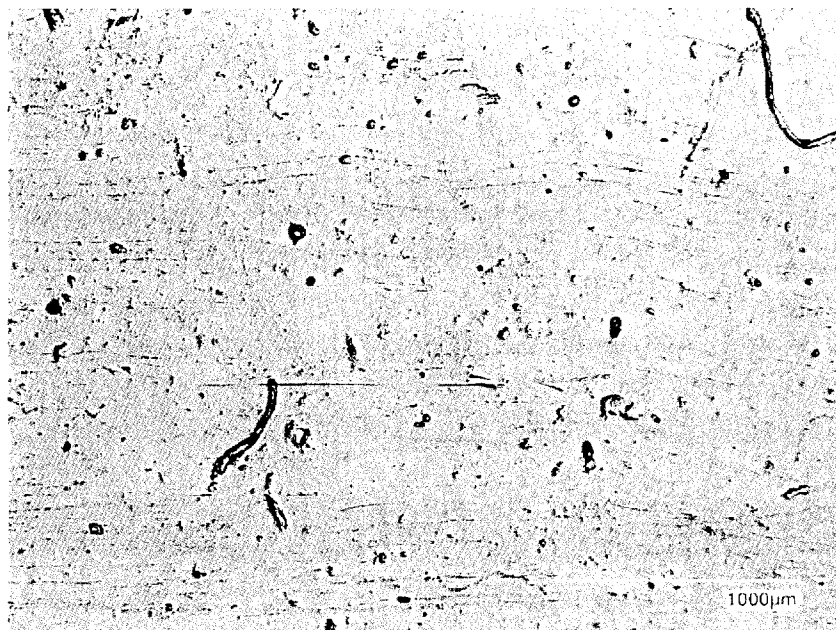
[図22]

実施例2(压下率80%)



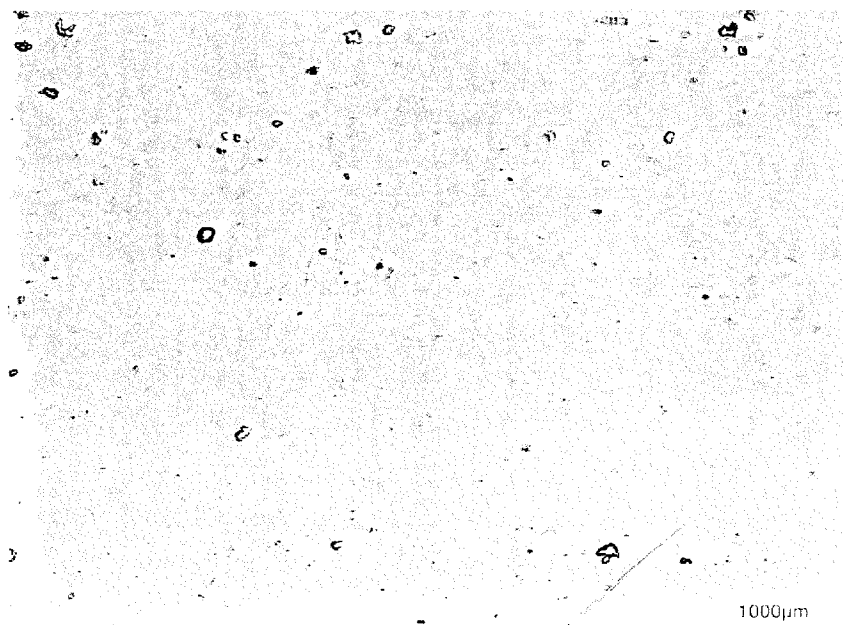
[図23]

実施例3(压下率40%)

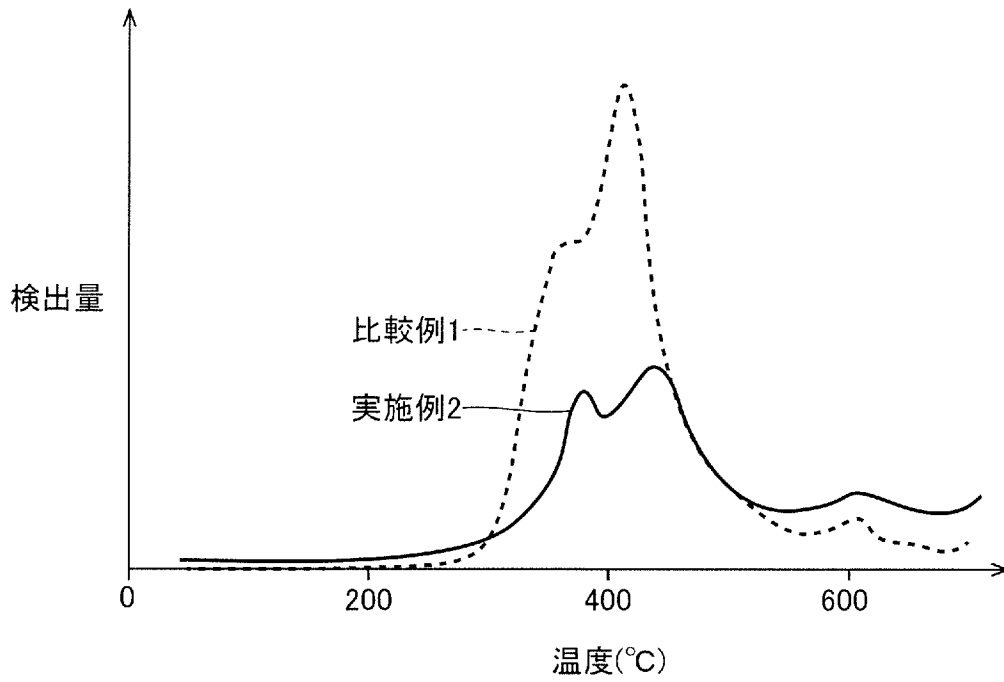


[図24]

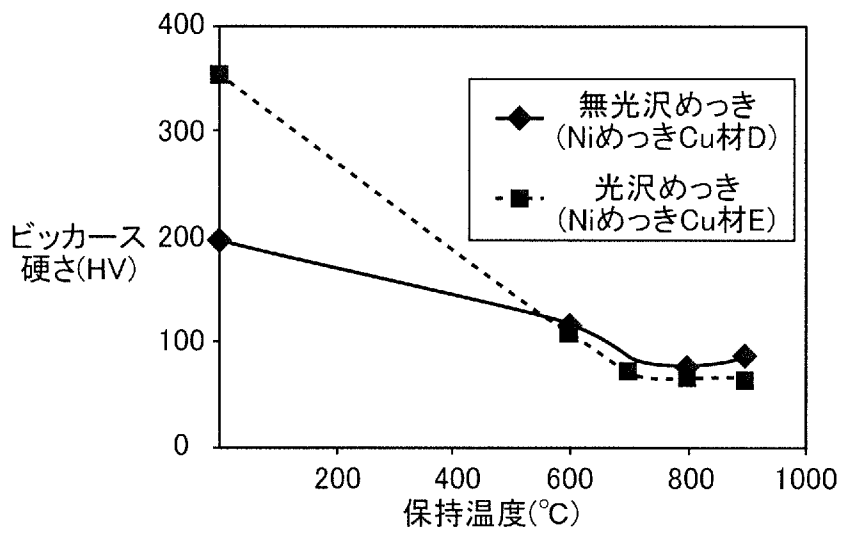
実施例3(压下率80%)



[図25]

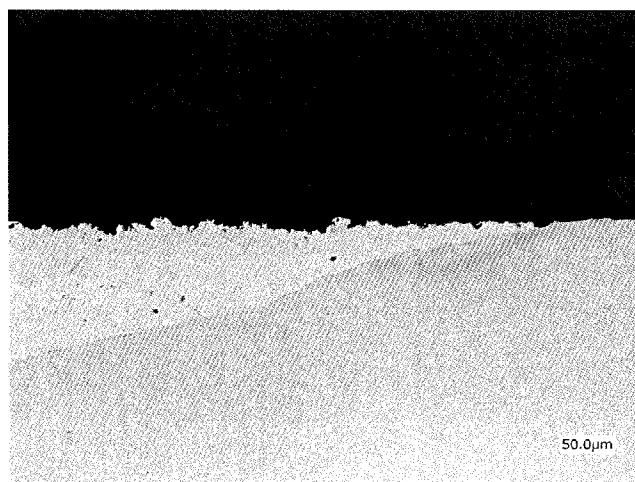


[図26]

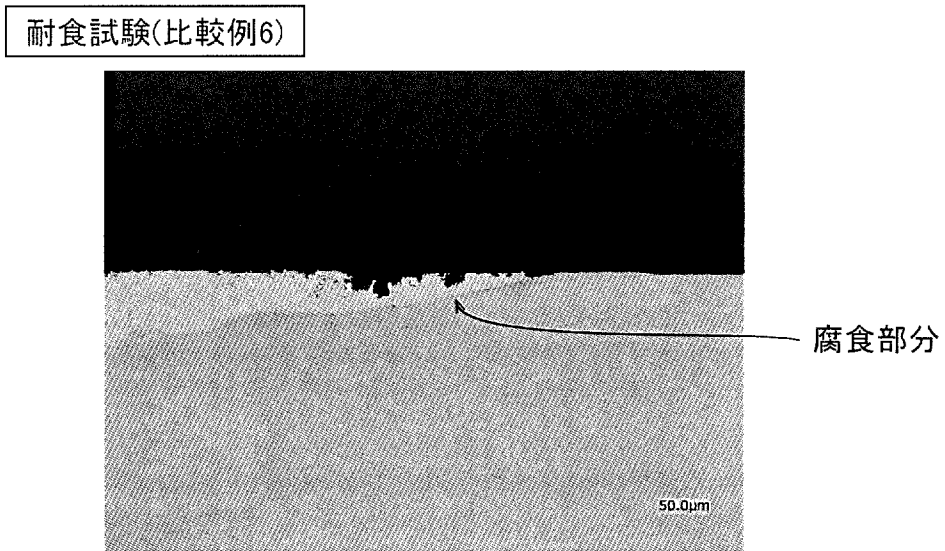


[図27]

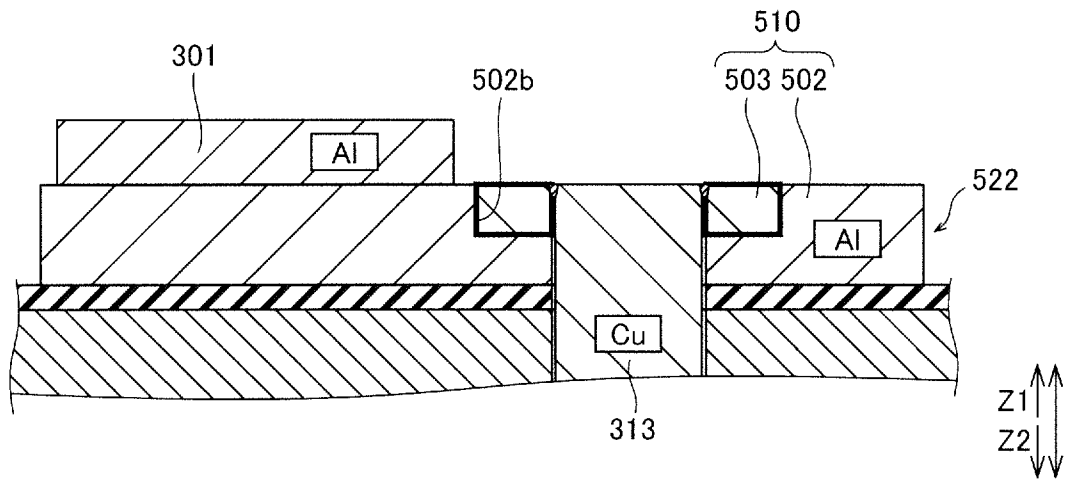
耐食試験(実施例5)



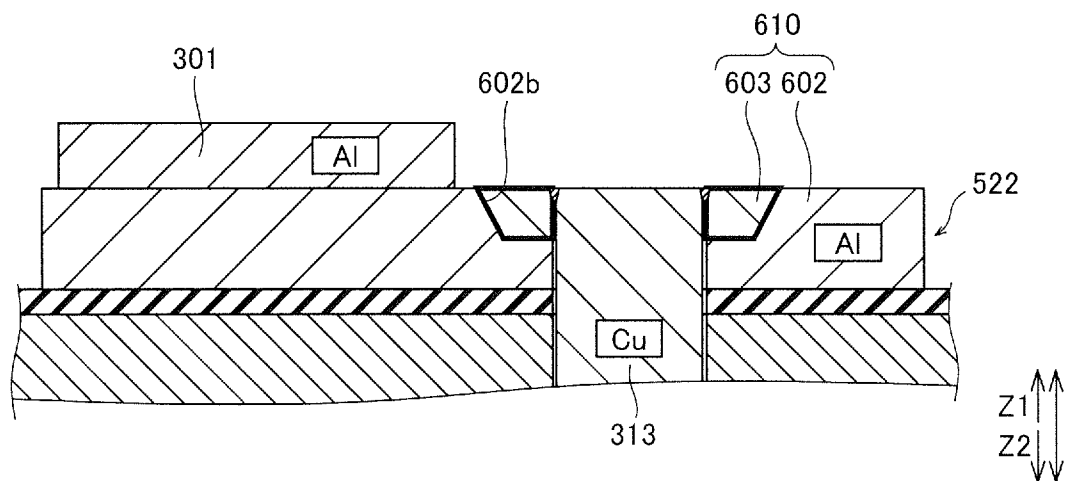
[図28]



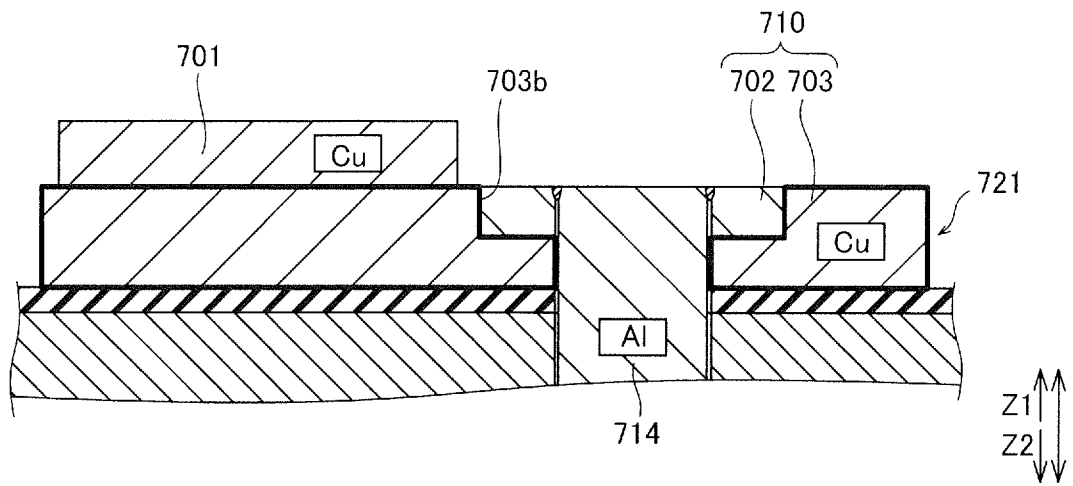
[図29]



[図30]



[図31]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B23K20/04 (2006.01) i, B21B1/22 (2006.01) i, B21B3/00 (2006.01) i, H01M2/20 (2006.01) i, H01M2/30 (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. B23K20/04, B21B1/22, B21B3/00, H01M2/20, H01M2/30

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	JP 5-200566 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 10 August 1993, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 59-185588 A (JAPAN STEEL WORKS LTD.) 22 October 1984, entire text, all drawings (Family: none)	1-10

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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19.03.2018	Date of mailing of the international search report 03.04.2018
---	--

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. B23K20/04(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, H01M2/20(2006.01)i, H01M2/30(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. B23K20/04, B21B1/22, B21B3/00, H01M2/20, H01M2/30

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	JP 5-200566 A (東洋鋼板株式会社) 1993.08.10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 59-185588 A (株式会社日本製鋼所) 1984.10.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	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

「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

19.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

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)

竹下 和志

3P

2926

電話番号 03-3581-1101 内線 3363