

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/135108 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) *H01G 11/84* (2013.01)
C22F 1/04 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01G 11/68 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002383
- (22) 国際出願日: 2017年1月24日(24.01.2017)
- (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 2016-017253 2016年2月1日(01.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 U A C J (UACJ CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 祐一(TANAKA Yuichi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 本居 徹也(MOTOI Tetsuya); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番19号 名駅永田ビル Aichi (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALUMINUM ALLOY FOIL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルミニウム合金箔およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is an aluminum alloy foil having high strength and elongation even after heat treatment in an electrode production step or the like. The aluminum alloy foil contains Fe: 1.0-2.0% and Mn: 0.05% or less by mass% as chemical components, with the balance consisting of Al and unavoidable impurities. The aluminum alloy foil has an average grain size on the foil surface of 2.5 μm or less, and the crystal orientation area proportion ratio $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ is 3.0 or higher. Where, $A_{\{112\} \langle 111 \rangle}$ is the proportion of the area of crystal grains having a crystal orientation within 15° from $\{112\} \langle 111 \rangle$ to the total area in an orientation mapping image of the foil surface by electron backscatter diffraction, and $A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ is the proportion of the area of crystal grains having a crystal orientation within 15° from $\{101\} \langle 121 \rangle$ to the total area in the orientation mapping image.

(57) 要約: 電極製造工程等における熱処理を経た後でも、高い強度および伸びを有するアルミニウム合金箔を提供する。アルミニウム合金箔は、化学成分が、質量%で、Fe: 1.0%以上2.0%以下、Mn: 0.05%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免の不純物からなる。アルミニウム合金箔は、箔面における平均結晶粒径が2.5 μm 以下、結晶方位の面積割合の比 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ が3.0以上である。但し、 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle}$ は、電子線後方散乱回折法による箔面の方位マッピング像において、結晶方位が $\{112\} \langle 111 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合、 $A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ は、上記方位マッピング像において、結晶方位が $\{101\} \langle 121 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合である。

WO 2017/135108 A1

明 細 書

発明の名称：アルミニウム合金箔およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金箔およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、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の集電体などとして、アルミニウム合金箔が使用されている。例えば、リチウムイオン二次電池では、通常、集電体としてのアルミニウム合金箔の表面に、電極活物質を含む合材スラリーを塗布し、乾燥させ、プレス機にて圧縮加工を施すことにより正極が製造される。製造された正極は、一般に、セパレータ、負極と積層された状態、または、積層状態のまま巻回された状態とされてケースに収容される。

[0003] 上記電極製造工程において、アルミニウム合金箔は、合材スラリー塗布後の乾燥時に100℃～160℃程度で熱処理される。他にも例えば、特許文献1には、合材スラリーに添加されるバインダーや増粘剤の熱変性を伴うように50℃～350℃の温度で数時間にわたってアルミニウム合金箔を含む電極を熱処理する技術が記載されている。このように、アルミニウム合金箔は、電極製造工程において高温状態に長時間曝される場合がある。

[0004] この種の電極に用いられるアルミニウム合金箔としては、特許文献2に、例えば、Mn：1.0～1.5重量%、Cu：0.05～0.20重量%を含有し、残部がAlおよび不純物からなるリチウム電池用のアルミニウム合金箔が開示されている。

[0005] また、特許文献3には、Mn：0.10～1.50質量%、Fe：0.20～1.50質量%を含有し、MnとFeの合計が1.30～2.10質量%で残部がAlおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金箔が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-277196号公報

特許文献2：特開平11-67220号公報

特許文献3：特許第5567719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来技術は、以下の点で問題がある。すなわち、リチウムイオン二次電池における正極の集電体等に用いられるアルミニウム合金箔は、合材スラリー塗布時の切れの発生や、巻回時に生じた屈曲部での破断などを防止するため、高い強度が要求される。

[0008] ところが、上述したように、電極製造工程における熱処理は、アルミニウム合金箔の強度を低下させる。アルミニウム合金箔の強度が低下すると、プレス加工時に中伸びが発生しやすくなるため、巻回時の巻き癖の発生、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下、後工程におけるスリット形成時の破断などが起きやすくなる。

[0009] 但し、熱処理を経た際にアルミニウム合金が軟化さえしなければよいというわけでもない。熱処理によって伸びが低下した場合にもアルミニウム合金箔の破断が生じやすくなるからである。また、リチウムイオン二次電池では、充放電時に活物質の膨張収縮が生じる。そのため、電池として組み上がった後にも、集電体としてのアルミニウム合金箔には応力が加わることになる。それ故、アルミニウム合金箔の伸びが低いと、活物質の膨張収縮による変形に追従することができず、破断が生じやすくなる。

[0010] なお、上述した特許文献2、3には、熱処理後の強度に関する言及はあるものの、熱処理後の伸びに関する記載はない。

[0011] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、電極製造工程等における熱処理を経た後でも、高い強度および伸びを有するアルミニウム合金箔を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一態様は、化学成分が、質量%で、Fe：1.0%以上2.0%以下、Mn：0.05%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免的不純物からなり、

箔面における平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下、結晶方位の面積割合の比 $A_{\{112\} <111>} / A_{\{101\} <121>}$ が3.0以上である、アルミニウム合金箔にある。

但し、上記 $A_{\{112\} <111>}$ は、電子線後方散乱回折法による箔面の方位マッピング像において、結晶方位が $\{112\} <111>$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合であり、上記 $A_{\{101\} <121>}$ は、上記方位マッピング像において、結晶方位が $\{101\} <121>$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合である。

[0013] 本発明の他の態様は、アルミニウム合金鋳塊を熱間圧延した後、冷間圧延することにより箔状とするアルミニウム合金箔の製造方法であって、

上記アルミニウム合金鋳塊は、化学成分が、質量%で、Fe：1.0%以上2.0%以下、Mn：0.05%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免的不純物からなり、

上記熱間圧延の前に均質化処理を行うことがなく、

上記熱間圧延時の温度は 350°C 以下であり、

途中で焼鈍を行うことなく上記冷間圧延を行い、箔厚を $20\mu\text{m}$ 以下とする、アルミニウム合金箔の製造方法にある。

発明の効果

[0014] 上記アルミニウム合金箔は、上記特定の化学成分を有しており、箔面における平均結晶粒径、結晶方位の面積割合の比が上記特定範囲にある。そのため、上記アルミニウム合金箔は、電極製造工程等における熱処理を経た後でも、高い強度および伸びを有する。したがって、上記アルミニウム合金箔によれば、上記熱処理後の製造工程や電池の充放電が繰り返された際などに、電極の破断が起こり難くなる。

発明を実施するための形態

[0015] 上記アルミニウム合金箔およびその製造方法について説明する。

[0016] 上記アルミニウム合金箔における化学成分（単位は質量%、以下の化学成分の説明では単に「%」と略記）の意義および限定理由は以下の通りである。

[0017] Fe : 1.0%以上2.0%以下

Feは、アルミニウム合金箔の強度を向上させるとともに、アルミニウム合金箔の軟化温度を低下させるよう機能する。これらの機能は、Feの固溶量と析出状態の双方を制御し、アルミニウム合金箔の強度を向上させ、再結晶温度を低下させることによって得ることができる。

[0018] アルミニウム合金箔中に固溶しているFeは、転位の移動を抑制し、アルミニウム合金箔の強度が低下し過ぎることを防ぐ。一方、Al-Fe系化合物として析出した化合物は、Al素地（マトリックス）と整合性を持たないAl-Fe系微細化合物として多数分散することにより、熱処理時に加工組織の回復を促進する。このため、アルミニウム合金箔の再結晶温度が低下し、350℃以下の熱処理が施された場合でも、大きな伸びを得ることができる。

[0019] Fe含有量が1.0%未満になると、Al素地（マトリックス）と整合性を持たないAl-Fe系微細化合物の分散が不十分となり、アルミニウム合金箔の再結晶温度を低下させることが困難となる。一方、Fe含有量が2.0%を超えると、鋳造時に数百μmを越える粗大なAl-Fe系化合物が形成され、箔圧延時にピンホール（穴あき）生成の原因となり、健全な箔材の製造が困難となる。上記の観点から、Fe含有量は、好ましくは、1.1%以上、より好ましくは、1.2%以上とすることができる。また、Fe含有量は、好ましくは、1.9%以下、より好ましくは、1.8%以下、さらに好ましくは、1.7%以下とすることができる。

[0020] Mn : 0.05%以下

Mn含有量が0.05%を超えると、熱処理後の伸びが低下する。そのた

め、集電体として用いた場合に、充放電時の活物質の膨張収縮による変化に追従することが困難となり、破断が生じやすくなる。よって、Mn含有量を0.05%以下とする。Mn含有量は、好ましくは、0.03%以下、より好ましくは、0.01%以下であるとよい。なお、通常使用されるAl地金には不純物としてMnが含まれていることが多い。そのため、Mn含有量を0.001%未満に規制するためには、高純度地金を使用することになる。したがって、Mn含有量は、経済性などの観点から、好ましくは、0.001%以上とすることができる。

[0021] 上記化学成分は、以下に示される含有量の範囲内で、SiおよびCuの少なくとも一方をさらに含有することができる。

[0022] Si : 0.01以上0.6%以下

Siは、アルミニウム合金箔の強度向上に寄与する元素である。Si含有量は、添加による強度向上効果を得る観点から、0.01%以上とすることができる。なお、通常使用されるAl地金には不純物としてSiが含まれていることが多い。そのため、0.01%未満のSiは、不可避免の不純物として含まれていてもよい。もっとも、Si含有量を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。したがって、経済性の観点から、Si含有量は、0.01%以上とすることができる。一方、Si含有量が0.6%以下であると、アルミニウム合金箔のさらなる強度向上が図りやすくなる上、粗大なSi単相粒子が形成され難くなり、20 μ m以下の箔厚ではピンホールや箔切れの問題が生じ難くなる。上記の観点から、Si含有量は、好ましくは、0.05%以上、より好ましくは、0.1%以上とすることができる。また、Si含有量は、好ましくは、0.5%以下、より好ましくは、0.4%以下とすることができる。

[0023] Cu : 0.001%以上0.1%以下

Cuは、アルミニウム合金箔の強度向上に寄与する元素である。Cu含有量は、添加による強度向上効果を得る観点から、0.001%以上とすることができる。なお、0.001%未満のCuは、不可避免の不純物として含ま

れていてもよい。また、Cu含有量を0.001%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。したがって、経済性の観点からも、Cu含有量は、0.001%以上とすることができる。一方、Cu含有量が0.1%以下であると、アルミニウム合金箔の熱処理後の伸びが低下し難くなる。上記の観点から、Cu含有量は、好ましくは、0.002%以上、より好ましくは、0.005%以上とすることができる。また、Cu含有量は、好ましくは、0.09%以下、より好ましくは、0.08%以下とすることができる。

[0024] 上記化学成分は、Cr、Ni、Zn、Mg、B、V、Zr等の元素が不可避免的不純物として含まれていてもよい。なお、これら元素は、アルミニウム合金箔の熱処理後の伸びを劣化させるおそれがある。そのため、これら元素は、それぞれ0.02%以下、これら元素の総量は、0.07%以下に規制することが好ましい。

[0025] 上記アルミニウム合金箔は、箔面における平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下である。なお、箔面とは、箔の厚み方向と垂直な箔表面である。箔面における平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ を超えると、熱処理時に一部の結晶粒が著しく大きく成長し、アルミニウム合金箔の強度が低下する。アルミニウム合金箔の強度向上などの観点から、箔面における平均結晶粒径は、好ましくは $2.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2.2\mu\text{m}$ 以下とすることができる。なお、結晶粒は微細であればあるほど好ましいため、箔面における平均結晶粒径の下限は特に限定されない。

[0026] 上記平均結晶粒径の測定方法は次のとおりである。測定試料のアルミニウム合金箔の箔面を電解研磨により平滑化する。そして、その平滑化された箔面について、SEMにて、観察倍率を500倍とし、電子線後方散乱回折法（EBSD：Electron Back Scatter Diffraction）による解析を行い、方位マッピング像を得る。測定は、1つの試料につき5視野行う。そして、得られた方位マッピング像を基に、方位差 15° 以上の境界を結晶粒界とし、上記境界で囲まれた領域を一つの結晶粒として、その面積から円相当径を算出

し、これを結晶粒径とする。結晶粒径の平均は、面積で重みづけされた平均として算出し、5視野の平均を最終的な平均結晶粒径とする。

[0027] 上記アルミニウム合金箔は、箔面における結晶方位の面積割合の比 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ が3.0以上である。

[0028] 箔面における結晶方位の面積割合の比は、上述した箔面の方位マッピング像を利用して求められる。 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle}$ は、上記方位マッピング像において、結晶方位が $\{112\} \langle 111 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合である。 $A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ は、上記方位マッピング像において、結晶方位が $\{101\} \langle 121 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合である。

[0029] $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ は、アルミニウム合金箔の加工の程度によって変化する。 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ が3.0を下回る場合には、加工硬化に依存するひずみの蓄積が不十分となり、熱処理後に結晶粒の微細化が十分に起こらず、アルミニウム合金箔の強度が低下する。加工に伴うひずみの蓄積は、途中焼鈍を施すような一般的なアルミニウム合金箔の製造方法であれば、途中焼鈍以降の冷間圧延条件のみが大きく影響する。しかしながら、比較的低温で熱間圧延が行われ、途中焼鈍が実施されることなくアルミニウム合金箔が製造される場合には、冷間圧延だけでなく、低温での熱間圧延時のひずみの蓄積も重要な要素となる。 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ は、アルミニウム合金箔の強度向上などの観点から、好ましくは3.5以上、より好ましくは4.0以上、さらに好ましくは4.5以上とすることができる。

[0030] 上記アルミニウム合金箔は、例えば、集電体として使用した際に、電池容量を増やす目的で電池全体の体積に占める活物質の割合をより多くするなど観点から、箔厚が $20 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。箔厚は、好ましくは、 $18 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $15 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。なお、箔厚の下限は特に限定されないが、集電体としての使用に適するなどの観点から、箔厚は、 $8 \mu\text{m}$ 以上とすることができる。

- [0031] 上記アルミニウム合金箔は、破断防止効果を確実なものとするなどの観点から、引張強さが、120MPa以上であるとよい。なお、引張強さは、JIS Z2241に準拠して測定される値である。
- [0032] 上記アルミニウム合金箔は、破断防止効果を確実なものとするなどの観点から、伸びが、6%以上であるとよい。なお、伸びは、JIS Z2241に準拠して測定される値である。
- [0033] 上記アルミニウム合金箔は、例えば、リチウムイオン二次電池等の二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシターなどにおける集電体として好適に用いることができる。より具体的には、例えば、上記アルミニウム合金箔をリチウムイオン二次電池の集電体として用いる場合、集電体としてのアルミニウム合金箔の表面には、主に電極活物質を含む合材が付けられる。具体的には、アルミニウム合金箔の表面に、電極活物質を含む合材スラリーが塗工され、乾燥後、合材層の圧密化および集電体との密着性の向上を目的としてプレス処理される。上記工程の他にも、合材スラリーに添加される増粘剤やバインダーの熱変性を伴う熱処理が施されることもある。集電体を含む電極は、乾燥や熱処理において50～350℃で数時間程度保持されることになるが、上記アルミニウム合金箔は、これら熱処理後にも強度および伸びが高く、その後の工程や電池として使用した際に電極の破断が起こり難い。
- [0034] 上記アルミニウム合金箔の製造方法では、上記化学成分からなるアルミニウム合金鋳塊を、均質化処理することなく熱間圧延する。ここで、「均質化処理を行わない」とは、熱間圧延の前に350℃を超える高温で従来行われていたような均質化のための熱処理を積極的に行わないことを意味する。熱間圧延するためにアルミニウム合金鋳塊を350℃以下に加熱した際、少なからず均質化が生じてしまう現象は、箔強度や伸びに影響を及ぼすことがほとんどないため許容される。なお、均質化処理が行われると、SiやFe等の固溶元素の析出が進み、これら元素の固溶量が減少する。その結果、固溶体硬化の効果低減や結晶粒の粗大化から強度の低下を招くことになる。

- [0035] 上記アルミニウム合金箔の製造方法において、熱間圧延は350℃以下の温度で実施される。つまり、熱間圧延時の温度は、温度測定が容易な熱間圧延の開始時と終了時における温度が350℃以下とされる。一方、熱間圧延時の温度の下限値は、特に限定されるものではないが、変形抵抗増大による圧延機への負荷増加を抑制するなどの観点から、150℃とすることができる。
- [0036] また、熱間圧延の開始温度に到達してからの保持時間は、特に限定されるものではないが、Al-Fe-Si系化合物の析出を抑制しやすくなるなどの観点から、12時間以内とすることができる。なお、熱間圧延は、一回で行ってもよいし、粗圧延後に仕上圧延を行う等、複数回に分けて行ってもよい。
- [0037] 上記アルミニウム合金箔の製造方法では、熱間圧延後、冷間圧延することによりアルミニウム合金箔を得る。この際、冷間圧延の途中には焼鈍を行わない。途中焼鈍を行うことで加工ひずみが解放され、結晶粒が微細化し難くなり、熱処理後の強度の低下に繋がる。また、Al-Fe-Si系化合物の析出が促進されることも、熱処理後の強度の低下を招く。なお、冷間圧延終了後の最終焼鈍も上記途中焼鈍と同様の理由により行わないことが好ましい。
- [0038] 冷間圧延後の箔厚は、例えば、アルミニウム合金箔を集電体として使用した際に、電池容量を増やす目的で電池全体の体積に占める活物質の割合をより多くする観点から、20μm以下とされる。箔厚は、好ましくは、18μm以下、より好ましくは、15μm以下とすることができる。なお、箔厚の下限は特に限定されないが、集電体としての使用に適するなどの観点から、箔厚は、8μm以上とすることができる。なお、冷間圧延は、一回または複数回以上行うことができる。冷間圧延における最終圧延率は、結晶粒の微細化を促進させる観点から、好ましくは、95%以上、より好ましくは、98%以上であるとよい。なお、上記最終圧延率は、 $100 \times (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚} - \text{最終の冷間圧延後のアルミニウム合金箔の箔厚}) / (\text{冷間}$

圧延前の熱間圧延板の板厚) から算出される値である。

[0039] なお、上述した各構成は、上述した各作用効果等を得るなどのために必要に応じて任意に組み合わせることができる。

実施例

[0040] 実施例のアルミニウム合金箔およびその製造方法について以下に説明する。

[0041] (実施例 1)

表 1 に示す化学成分のアルミニウム合金を半連続鑄造法にて造塊し、面削することによりアルミニウム合金鑄塊を準備した。なお、表 1 に示す化学成分のアルミニウム合金のうち、合金 A～F が実施例に適する化学成分のアルミニウム合金であり、合金 G～K が比較例としての化学成分のアルミニウム合金である。

[0042] [表 1]

[表 1]

合金	化学成分 (質量%)				
	Fe	Mn	Si	Cu	Al
A	1.4	0.008	0.05	0.002	bal.
B	1.0	0.006	0.18	0.005	bal.
C	1.7	0.009	0.24	0.006	bal.
D	1.5	0.042	0.34	0.025	bal.
E	1.5	0.007	0.57	0.009	bal.
F	1.4	0.007	0.26	0.071	bal.
G	1.5	0.009	0.69	0.006	bal.
H	0.6	0.008	0.24	0.008	bal.
I	2.4	0.007	0.22	0.005	bal.
J	1.4	0.006	0.23	0.141	bal.
K	1.4	0.088	0.10	0.008	bal.

[0043] 上記準備したアルミニウム合金鑄塊を、均質化処理を施すことなく熱間圧延し、厚さ 5.0 mm の熱間圧延板を得た。この際、熱間圧延は、粗圧延と仕上圧延を連続して行った。また、上記熱間圧延において、粗圧延に供する前のアルミニウム合金鑄塊は、350℃に加熱して6時間保持することによって粗圧延の開始温度（熱間圧延の開始温度）を350℃とした。また、粗

圧延の終了温度（熱間圧延の途中温度）は 320°C 、仕上圧延の終了温度（熱間圧延の終了温度）は 180°C とした。このように本例では、上記熱間圧延の開始温度および終了温度だけでなく、熱間圧延の途中温度である粗圧延の終了温度、つまり、仕上圧延の開始温度も 350°C 以下とした。

[0044] 次いで、途中で焼鈍を行うことなく冷間圧延を繰り返し行い、箔厚 $12\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を得た。なお、上記冷間圧延における最終圧延率は、 $100 \times (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚 } 5.0\text{ mm} - \text{最終の冷間圧延後のアルミニウム合金箔の箔厚 } 0.012\text{ mm}) / (\text{冷間圧延前の熱間圧延板の板厚 } 5.0\text{ mm}) = 99.8\%$ である。

[0045] 次に、得られたアルミニウム合金箔を試験材として、平均結晶粒径、結晶方位の面積割合、熱処理後の引張強さおよび伸びを測定した。また、箔圧延状況について調査するため、試験材の背面から照明を当て、光のもれの有無によりピンホールの発生状況もあわせて調査した。

[0046] 平均結晶粒径は、以下のようにして求めた。まず、 $15\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ のサイズに切断したアルミニウム合金箔を -7°C の過塩素酸エタノール水溶液（60質量%過塩素酸60 ml + エタノール500 ml）中、 $10\text{ V} \times 1\text{ min}$ の条件で電解研磨することにより、測定する箔面を調整した。なお、箔面は、圧延面と平行である。そして、調整した面に対して、SEMにて、観察倍率を500倍とし、電子線後方散乱回折法（EBSD: Electron Back Scatter Diffraction）による解析を行い、方位マッピング像を得た。測定は、1つの試料につき5視野行った。そして、得られた方位マッピング像を基に、方位差 15° 以上の境界を結晶粒界とし、上記境界で囲まれた領域を一つの結晶粒として、その面積から円相当径を算出し、結晶粒径を求めた。なお、結晶粒径の平均は、面積で重みづけされた平均として算出し、5視野の平均を最終的な平均結晶粒径とした。

[0047] 結晶方位の面積割合の比は、以下のようにして求めた。具体的には、上記の方法で得られた方位マッピング像において、結晶方位が $\{112\} <111>$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合を $A_{\{112\} <111>}$

$2\} \langle 111 \rangle$ 、結晶方位が $\{101\} \langle 121 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合を $A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ とし求め、 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ を算出した。

[0048] 熱処理後の引張強さおよび伸びは、以下の方法により測定した。具体的には、得られたアルミニウム合金箔を試験材とし、これを $220^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ で熱処理した後、引張強さおよび伸びを測定した。引張強さおよび伸びは、JIS Z 2241 に準拠し、試験材から JIS 5 号試験片を採取して測定した。なお、熱処理後の引張強さが 120 MPa 以上のものを合格、それ未満のものを不合格とした。また、伸びが 6% 以上のものを合格、それ未満のものを不合格とした。これらの結果をまとめて表 2 に示す。なお、試験材 E 1 ～ E 6 が実施例であり、試験材 C 1 ～ C 5 が比較例である。

[0049]

[表2]

試験材	合金	アルミニウム合金箔の特性			
		平均結晶粒径 (μm)	結晶方位の面積割合の比		ピンホール
			$A_{[112]} < 111 > / A_{[101]} < 121 >$ (—)	220°C × 5h 熱処理後 引張強さ (MPa)	
E1	A	2.2	6.2	138	11
E2	B	2.4	3.8	121	13
E3	C	2.0	4.2	142	12
E4	D	2.1	5.0	156	6
E5	E	2.2	4.8	139	10
E6	F	1.9	3.1	144	8
C1	G	2.2	3.7	141	8
C2	H	2.4	6.4	115	4
C3	I	1.9	4.9	142	9
C4	J	2.2	3.3	144	3
C5	K	2.0	5.2	186	2

[0050] 表2に示されるように、試験材C1は、Si含有量が0.6%を超える合金Gを用いたため、粗大なSi単相粒子が形成され、これによるピンホールが発生した。

[0051] 試験材C2は、Fe含有量が1.0%を下回る合金Hを用いたため、熱処理後の引張強さが120MPaを下回るとともに、分散するAl-Fe系金

属間化合物が少ないために軟化し難く、伸びが不合格だった。

[0052] 試験材C 3は、F e含有量が2. 0%を超えていたため、鑄造時に粗大化合物が形成され、箔圧延時にピンホールが発生した。

[0053] 試験材C 4は、C u含有量が0. 1%を超えていたため、熱処理時の軟化が起こり難くなり、熱処理後の伸びが6%を下回った。

[0054] 試験材C 5は、M n含有量が0. 05%を超えていたため、熱処理時の軟化が起こり難くなり、熱処理後の伸びが6%を下回った。

[0055] (実施例2)

本例は、熱間圧延時の温度条件や均質化処理の有無、冷間圧延時における途中焼鈍の影響などを主に調査したものである。

[0056] 表1に示される化学成分のアルミニウム合金Aを半連続鑄造法にて造塊し面削することにより、アルミニウム合金鑄塊を準備した。

[0057] アルミニウム合金鑄塊Aを用いて、表3に示される製造条件にて箔厚12 μ mのアルミニウム合金箔を製造した。得られたアルミニウム合金箔について、実施例1と同様にして、平均結晶粒径、結晶方位の面積割合、熱処理後の引張強さおよび伸び、箔圧延状況（ピンホール発生の有無）を調査した。これらの結果をまとめて表4に示す。なお、試験材E 7～E 9が実施例であり、試験材C 6～C 9が比較例である。

[0058] [表3]

[表3]

条件	均質化処理	熱間圧延		途中焼鈍
		開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	
1	無し	250	206	無し
2	0	300	235	無し
3	0	350	263	無し
4	0	400	318	無し
5	0	500	366	無し
6	520°C × 6h	350	282	無し
7	0	350	271	1mm厚のときに380°Cで焼鈍

[0059]

[表4]

試験材	条件	アルミニウム合金箔の特性				
		平均結晶粒径 (μm)	結晶方位の面積割合の比 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ (—)	220°C × 5h 熱処理後		ピンホール
				引張強さ (MPa)	伸び (%)	
E7	1	1.9	6.8	140	13	無し
E8	2	2.1	6.3	141	11	無し
E9	3	2.2	4.3	138	11	無し
C6	4	2.3	2.8	118	13	無し
C7	5	2.3	2.0	110	12	無し
C8	6	2.8	3.9	107	12	無し
C9	7	2.9	1.1	100	13	無し

[0060] 表4に示されるように、試験材C6およびC7は、熱間圧延時における熱間圧延の開始温度が350°Cを超えていた。そのため、 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ が3.0を超える程度の加工がなされず、熱処理後の結晶粒の微細化が不十分となり、強度が不合格となった。

[0061] 試験材C8は、熱間圧延の開始前に350°Cを超える520°Cという高温

で均質化処理を行って作製されたものである。そのため、A l - F e 系化合物が形成され、F e の固容量が減少したことによって固溶体硬化の効果低減および結晶粒の粗大化が起こった結果、熱処理後の強度が不合格となった。

[0062] 試験材 C 9 は、熱間圧延時の温度は 3 5 0 ° C 以下であったが、冷間圧延の途中、板厚 1 m m のときに 3 5 0 ° C を超える 3 8 0 ° C という高温で途中焼鈍を行って作製されたものである。途中焼鈍を行ったことによって加工ひずみが解放された結果、ひずみの蓄積による結晶粒の微細化効果が弱まり、熱処理後の強度が低下した。また、A l - F e - S i 系化合物の析出が促進され、S i 、F e の固容量が減少したことも強度低下の一因である。これらの結果として熱処理後の強度が不合格となった。

[0063] これらに対して、特定の条件に基づいて作製された試験材 E 7 ~ E 9 は、いずれも熱処理後の引張強さが 1 2 0 M P a 以上、伸びが 6 % 以上だった。

[0064] したがって、上述した例によれば、電極製造工程等における熱処理を経た後でも、高い強度および伸びを有するアルミニウム合金箔が得られることが確認された。

[0065] 以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 化学成分が、質量%で、Fe：1.0%以上2.0%以下、Mn：0.05%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免的不純物からなり、
- 箔面における平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下、結晶方位の面積割合の比 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle} / A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ が3.0以上である、アルミニウム合金箔。
- 但し、上記 $A_{\{112\} \langle 111 \rangle}$ は、電子線後方散乱回折法による箔面の方位マッピング像において、結晶方位が $\{112\} \langle 111 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合であり、上記 $A_{\{101\} \langle 121 \rangle}$ は、上記方位マッピング像において、結晶方位が $\{101\} \langle 121 \rangle$ から 15° 以内の範囲にある結晶粒の面積の総面積に対する割合である。
- [請求項2] 上記化学成分が、SiおよびCuの少なくとも一方をさらに含有し、質量%で、上記Si：0.01%以上0.6%以下、上記Cu：0.01%以上0.1%以下である、請求項1に記載のアルミニウム合金箔。
- [請求項3] 集電体用である、請求項1または2に記載のアルミニウム合金箔。
- [請求項4] アルミニウム合金鋳塊を熱間圧延した後、冷間圧延することにより箔状とするアルミニウム合金箔の製造方法であって、
- 上記アルミニウム合金鋳塊は、化学成分が、質量%で、Fe：1.0%以上2.0%以下、Mn：0.05%以下を含有し、残部がAlおよび不可避免的不純物からなり、
- 上記熱間圧延の前に均質化処理を行うことがなく、
- 上記熱間圧延時の温度は 350°C 以下であり、
- 途中で焼鈍を行うことなく上記冷間圧延を行い、箔厚を $20\mu\text{m}$ 以下とする、アルミニウム合金箔の製造方法。
- [請求項5] 上記化学成分が、SiおよびCuの少なくとも一方をさらに含有し

、質量%で、上記Si：0.01%以上0.6%以下、上記Cu：0.001%以上0.1%以下である、請求項4に記載のアルミニウム合金箔の製造方法。

[請求項6] 上記アルミニウム合金箔は、集電体用である、請求項4または5に記載のアルミニウム合金箔の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i, H01M4/66(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)

C22C21/00-21/18, C22F1/04-1/057, H01G11/68, H01G11/84, H01M4/66, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	WO 2014/087827 A1 (UACJ Corp.), 12 June 2014 (12.06.2014), claims; paragraphs [0014] to [0019], [0033] to [0034], [0049] to [0050]; tables 1 to 4 & CN 104797725 A & JP 2014-109057 A	2-3, 5-6 1, 4
A	WO 2012/169570 A1 (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims & JP 2014-109057 A	1-6

☒ 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
13 April 2017 (13.04.17)

Date of mailing of the international search report
25 April 2017 (25.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/060300 A1 (UACJ Corp.), 30 April 2015 (30.04.2015), claims & US 2016/0276653 A1 claims & EP 3061839 A1 & CN 105658826 A	1-6
P,A	JP 2016-41835 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 31 March 2016 (31.03.2016), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i, H01M4/66(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. C22C21/00-21/18, C22F1/04-1/057, H01G11/68, H01G11/84, H01M4/66, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	W0 2014/087827 A1 (株式会社UACJ) 2014.06.12, 請求の範囲, [0014] - [0019], [0033] - [0034], [0049] - [0050], 表1-表4 & CN 104797725 A & JP 2014-109057 A	2-3, 5-6 1, 4
A	W0 2012/169570 A1 (住友軽金属工業株式会社) 2012.12.13, 請求の範囲 & JP 2014-109057 A	1-6

☑ 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

13.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

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)

鈴木 毅

4 K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	WO 2015/060300 A1 (株式会社U A C J) 2015. 04. 30, 請求の範囲 & US 2016/0276653 A1, Claims & EP 3061839 A1 & CN 105658826 A	1-6
P, A	JP 2016-41835 A (三菱アルミニウム株式会社) 2016. 03. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6