

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

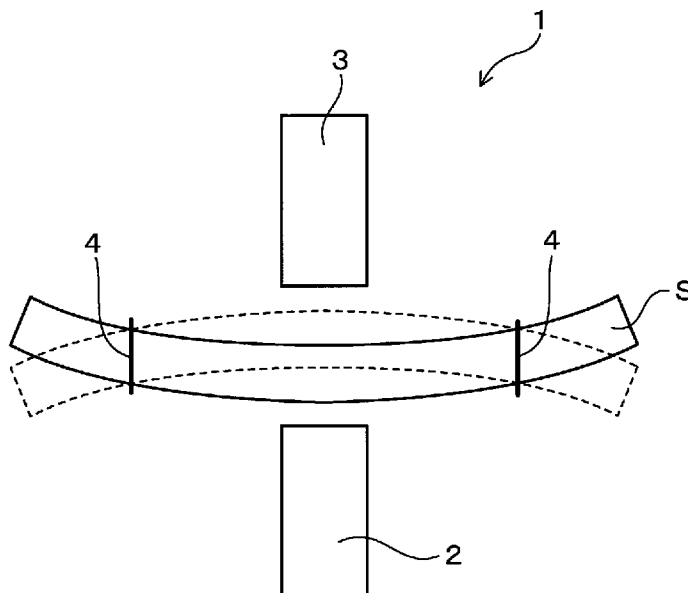
WO 2019/064962 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
C22F 1/04 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030071
- (22) 国際出願日: 2018年8月10日(10.08.2018)
- (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 2017-188307 2017年9月28日(28.09.2017) 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 宏樹(TANAKA Hiroki); 〒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26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, JO, KE, KG, KH,

(54) **Title:** ALUMINUM ALLOY FOIL FOR CURRENT COLLECTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法

(図1)



(57) **Abstract:** Provided are an aluminum alloy foil for a current collector that has superior durability for a thermal cycle and is effective for damping vibration from the outside and a method for manufacturing the same. The aluminum alloy foil for a current collector has chemical components that include 1.1 – 1.8% by mass Fe, 0.30% by mass or less Si, 0.030% by mass or less Cu, 0.030% by mass or less Mg, 0.040% by mass or less Mn, and 0.050% by mass or less Ti, with the remainder formed from Al and inevitable impurities and has a cold-worked structure, with the characteristic of recrystallization at temperatures of 150 °C or greater. In addition, the aluminum alloy foil for a current collector has the characteristics of the elongation being 5.6% or greater and the



WO 2019/064962 A1

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

logarithmic decrement for damping induced vibration being 1.0×10^{-3} or greater when completely recrystallized.

(57) 要約：熱サイクルに対する耐久性に優れ、外部からの振動を効果的に減衰させることができる集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法を提供する。集電体用アルミニウム合金箔は、Fe：1.1～1.8質量%、Si：0.30質量%以下、Cu：0.030質量%以下、Mg：0.030質量%以下、Mn：0.040質量%以下、Ti：0.050質量%以下を含有し、残部がAl及び不可避免的不純物からなる化学成分と、冷間加工組織とを有しており、150℃以上の温度で再結晶する特性を有している。また、集電体用アルミニウム合金箔は、完全に再結晶した場合に、伸びが5.6%以上であり、かつ、減衰自由振動の対数減衰率が 1.0×10^{-3} 以上となる特性を有している。

明 細 書

発明の名称：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、集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、自動車やノート型パーソナルコンピュータ等の、種々の機器に搭載されるバッテリーとして多用されている。リチウムイオン二次電池の正極は、アルミニウム合金箔からなる集電体と、正極活物質を含み、集電体の表面上に配置された正極活物質層とを有している。

[0003] リチウムイオン二次電池用の正極は、通常、以下の方法により作製されている。即ち、集電体としてのアルミニウム合金箔の表面に正極活物質とバインダとを含むペーストを塗布した後、ペーストを乾燥させて集電体の表面上に正極活物質層を形成する。そして、正極活物質層を設けた集電体を圧延した後、所望の寸法に裁断することにより、正極を得ることができる（例えば、特許文献１）。

[0004] 前述した正極の作製過程におけるアルミニウム合金箔の破断等を抑制するためには、比較的強度の高いアルミニウム合金箔を使用することが好ましい。しかし、アルミニウム合金箔は、強度が高くなるほど伸びが小さくなる傾向を有している。リチウムイオン二次電池の正極は充放電の際に膨張と収縮とを繰り返すため、伸びの小さいアルミニウム合金箔を集電体として使用した場合には、膨張と収縮との繰り返しによりアルミニウム合金箔が早期に劣化するおそれがある。また、場合によってはアルミニウム合金箔が早期に破断するおそれもある。

[0005] そこで、本発明者らは、鋭意検討の結果、電極製造時の塗布、乾燥、圧延時には十分な強度を有し、その後１２０℃程度の低温から軟化が始まる特性を備えたアルミニウム合金箔を見出した（特許文献２）。このアルミニウム合金箔は、正極の作製過程においてアルミニウム合金箔の温度が１２０℃を

超えないようにすることにより、強度の低下を抑制することができる。その結果、正極の作製過程におけるアルミニウム合金箔の破断を抑制することができる。また、リチウムイオン二次電池に組み込む前の正極に200℃以下の極力低い温度で熱処理を施すことにより、アルミニウム合金箔の伸びを向上させ、ひいては充放電サイクルに対するアルミニウム合金箔の耐久性を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-234277号公報

特許文献2：特許第5591583号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年では、充放電サイクルに対するアルミニウム合金箔の耐久性をより向上させることが強く望まれている。それ故、特許文献2のアルミニウム合金箔よりも更に、熱処理を施した後のアルミニウム合金箔の伸びを大きくすることが求められている。

[0008] また、従来のアルミニウム合金箔を備えた正極は、例えば自動車用バッテリー等の用途において外部から激しい振動が加わった場合に、集電体としてのアルミニウム合金箔から正極活物質層が剥離し、電池容量の低下を招くおそれがある。かかる問題を回避するため、外部から振動が加わった場合に正極活物質層の剥離を抑制することができるアルミニウム合金箔が求められている。

[0009] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、熱サイクルに対する耐久性に優れ、外部からの振動を効果的に減衰させることができる集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法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

[0010] 本発明の一態様は、Fe（鉄）：1.1～1.8質量%、Si（ケイ素）

: 0.30質量%以下、Cu（銅）: 0.030質量%以下、Mg（マグネシウム）: 0.030質量%以下、Mn（マンガン）: 0.040質量%以下、Ti（チタン）: 0.050質量%以下を含有し、残部がAl（アルミニウム）及び不可避免的不純物からなる化学成分と、

冷間加工組織とを有し、

150℃以上の温度で再結晶し、

完全に再結晶した場合に、伸びが5.6%以上となり、かつ、減衰自由振動の対数減衰率が 1.0×10^{-3} 以上となる特性を有している、

集電体用アルミニウム合金箔にある。

[0011] また、本発明の他の態様は、前記の態様の集電体用アルミニウム合金箔の製造方法であって、

前記化学成分を備えた鋳塊を準備し、

前記鋳塊を400～580℃の温度に保持して均質化処理を行い、

巻き取り温度が前記再結晶温度以下となる条件で前記鋳塊に熱間圧延を行うことにより熱延板を作製し、

前記熱延板に冷間圧延を行うことにより冷延板を作製し、

前記冷延板を300～340℃の温度に保持して中間焼鈍を行い、

圧延率を85%以上とし、巻き取り温度が90℃未満となる条件で前記冷延板に箔圧延を行う、

集電体用アルミニウム合金箔の製造方法にある。

発明の効果

[0012] 前記集電体用アルミニウム合金箔（以下、適宜「アルミニウム合金箔」という。）は、前記特定の化学成分と、冷間加工組織をと有している。これにより、150℃以上の温度で再結晶するという特性を実現することができる。そして、かかる特性を備えたアルミニウム合金箔は、正極の作製過程において高い強度を維持し、前記アルミニウム合金箔の破断を抑制することができる。

[0013] また、前記アルミニウム合金箔は、Mgの含有量を0.030質量%以下

とすることにより、従来の成分範囲を備えたアルミニウム合金箔に比べて、完全に再結晶した場合の伸びを大きくすることができる。それ故、前記アルミニウム合金箔は、従来のアルミニウム合金箔に比べて膨張と収縮とを繰り返した場合の劣化を抑制し、充放電サイクルに対する耐久性を向上させることができる。

[0014] 更に、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔における、減衰自由振動の対数減衰率は 1.0×10^{-3} 以上である。前記アルミニウム合金箔は、対数減衰率を前記特定の範囲とすることにより、外部から加わった振動を効果的に減衰させることができる。それ故、前記アルミニウム合金箔を正極の集電体として使用することにより、外部から振動が加わった場合の集電体の振動を抑制し、ひいては集電体からの正極活物質層の剥離を抑制することができる。

[0015] 以上のように、前記アルミニウム合金箔は、充放電サイクルに対する耐久性に優れているとともに、外部からの振動を効果的に減衰させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例における、対数減衰率の測定装置の要部を示す側面図である。

[図2]実施例における、減衰自由振動の波形の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] 前記アルミニウム合金箔における化学成分等の限定理由を以下に説明する。

[0018] ・Fe（鉄）：1.1～1.8質量%

Feは、前記アルミニウム合金箔中に過飽和の状態で固溶している。Al母相中に固溶したFeの一部は、アルミニウム合金箔が100℃程度の温度まで加熱された場合に、5nm未満の粒径を有する微細なAl-Fe系化合物として析出する。この微細なAl-Fe系化合物が転位の移動を妨げることにより、120℃以下の温度範囲において前記アルミニウム合金箔の軟化を抑制し、高い強度を維持することができる。

[0019] 一方、120～200℃の温度範囲では、固溶しているFeの拡散速度が比較的遅いため、Al-Fe系化合物の析出に比べて冷間加工組織の回復速度が速くなる。それ故、前記アルミニウム合金箔は、熱処理を施した場合に120℃程度の温度で冷間加工組織の回復が始まり、引張強さが低下する特性を有している。そして、前記アルミニウム合金箔の熱処理をさらに継続して温度を150℃以上により、前記アルミニウム合金箔を再結晶させることができる。その結果、前記アルミニウム合金箔の伸びを熱処理前に比べて大きくすることができる。

[0020] また、Feの一部は、前記アルミニウム合金箔を120℃以上の温度に加熱した場合にAl-Fe系化合物として析出せず、Al母相中に固溶している。この固溶Feにより、外部から加わった振動を効果的に減衰させることができる。

[0021] このように、Feは、前記アルミニウム合金箔における、100℃程度の温度での熱処理では強度を維持し、150℃以上の温度で熱処理を施すことにより熱処理前に比べて軟化するとともに伸びが大きくなるという特性を実現するために重要な元素である。Feの含有量を前記特定の範囲とすることにより、かかる特性を実現するとともに、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸び及び対数減衰率を前記特定の範囲にすることができる。

[0022] Feの含有量が1.1質量%未満の場合には、Al母相中に固溶したFeの量が不足するため、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の対数減衰率が前記特定の範囲よりも小さくなる。その結果、外部から加わった振動を減衰させることが難しくなる。完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の対数減衰率をより大きくし、外部から加わった振動をより効果的に減衰させる観点からは、Feの含有量を1.2質量%以上とすることが好ましい。

[0023] Feの含有量が1.8質量%を超える場合には、前記アルミニウム合金箔の製造過程において鋳塊を作製した際に、粒径数百μmを超える粗大なAl-Fe系化合物が析出する。このような粗大なAl-Fe系化合物を内包した状態でアルミニウム合金箔を作製した場合、箔圧延時にアルミニウム合金

箔にピンホールが形成されやすくなる。それ故、F eの含有量が1.8質量%を超える場合には、健全なアルミニウム合金箔を作製することが難しい。粗大なA l－F e系化合物の析出を抑制し、ピンホールの形成をより確実に回避する観点からは、F eの含有量を1.6質量%以下とすることが好ましい。

[0024] 前述したように、前記アルミニウム合金箔中のF eの一部はA l母相中に固溶しており、残部はA l－F e系化合物としてA l母相中に分散している。A l母相中には、10～50nmの円相当直径を有するA l－F e系化合物が800個/ μm^3 以上分散していることが好ましい。前記特定の範囲の円相当直径を有するA l－F e系化合物は、A l母相との整合性が低い。そのため、A l－F e系化合物をA l母相中に800個/ μm^3 以上分散させることにより、150℃以上の温度で熱処理を施した場合に、冷間加工組織の回復及び再結晶を促進させることができる。その結果、前記アルミニウム合金箔をより低い温度で再結晶させることができるとともに、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸びをより大きくすることができる。

[0025] A l母相中に固溶しているF eの量は、0.015～0.035質量%であることが好ましい。この場合には、前記アルミニウム合金箔に100℃程度の温度で熱処理を施した場合に、A l母相中に微細なA l－F e系化合物を多数析出させることができる。その結果、100℃程度の温度で熱処理を施した場合の強度の低下をより効果的に抑制することができる。

[0026] また、前記アルミニウム合金箔は、完全に再結晶した場合に、A l母相中に固溶しているF eの量が0.010～0.030質量%となる特性を有していることが好ましい。前述したように、A l母相中に固溶したF eは、外部から加わった振動を効果的に減衰させることができる。それ故、この場合には、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の対数減衰率をより大きくし、外部から加わった振動をより効果的に減衰させることができる。

[0027] ・S i（ケイ素）：0.30質量%以下

S iは、必須成分ではないが、前記アルミニウム合金箔中に混入すること

がある。S i の含有量が多くなると、A l 母相中に S i 単体及び A l - F e - S i 系化合物等の第二相粒子が析出しやすくなり、前記アルミニウム合金箔の延性の低下を招くおそれがある。このようなアルミニウム合金箔の延性の低下を回避するため、S i の含有量は 0.30 質量%以下とする。同様の観点からは、S i の含有量を 0.10 質量%以下とすることが好ましい。なお、前述の「S i : 0.30 質量%以下」という概念は、S i の含有量が 0 質量%である場合を包含する概念である。

[0028] T i (チタン) : 0.050 質量%以下

前記アルミニウム合金箔は、任意成分として T i を含んでいてもよい。T i は、鑄塊組織を微細化する作用を有している。しかし、T i の含有量が過度に多い場合には、箔圧延時にアルミニウム合金箔にピンホールが形成されやすくなる。T i の含有量を前記特定の範囲とすることにより、箔圧延時のピンホールの形成を回避しつつ、前記アルミニウム合金箔の機械的特性のバラつきをより低減することができる。なお、前述の「T i : 0.050 質量%以下」という概念は、T i の含有量が 0 質量%である場合を包含する概念である。

[0029] B (ホウ素) : 0.010 質量%以下

前記アルミニウム合金箔は、任意成分として B を含んでいてもよい。B は、T i と共存することにより、T i と同様に鑄塊組織を微細化することができる。しかし、B の含有量が過度に多い場合には、箔圧延時にアルミニウム合金箔にピンホールが形成されやすくなる。B の含有量を前記特定の範囲とすることにより、箔圧延時のピンホールの形成を回避しつつ、前記アルミニウム合金箔の機械的特性のバラつきをより低減することができる。なお、前述の「B : 0.010 質量%以下」という概念は、B の含有量が 0 質量%である場合を包含する概念である。

[0030] M n (マンガン) : 0.040 質量%以下

前記アルミニウム合金箔は、任意成分として M n を含んでいてもよい。M n は前記アルミニウム合金箔の強度を向上させる作用を有している。しかし

、Mnの含有量が過度に多い場合には、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸びが低下するおそれがある。Mnの含有量を前記特定の範囲とすることにより、伸びの低下を回避しつつ前記アルミニウム合金箔の強度をより向上させることができる。なお、前述の「Mn：0.040質量%以下」という概念は、Mnの含有量が0質量%である場合を包含する概念である。

[0031] Cu（銅）：0.030質量%以下

前記アルミニウム合金箔は、任意成分としてCuを含んでいてもよい。CuはAl母相中に固溶し、前記アルミニウム合金箔の強度を向上させる作用を有している。しかし、Cuの含有量が過度に多い場合には、Cuの固溶量が大きくなるため、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸びが低下するおそれがある。Cuの含有量を前記特定の範囲とすることにより、伸びの低下を回避しつつ前記アルミニウム合金箔の強度をより向上させることができる。なお、前述の「Cu：0.030質量%以下」という概念は、Cuの含有量が0質量%である場合を包含する概念である。

[0032] Mg（マグネシウム）：0.030質量%以下

前記アルミニウム合金箔は、任意成分としてMgを含んでいてもよい。MgはAl母相中に固溶し、前記アルミニウム合金箔の強度を向上させる作用を有している。しかし、Mgの含有量が過度に多い場合には、Mgの固溶量が大きくなるため、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸びが低下するおそれがある。Mgの含有量を前記特定の範囲とすることにより、伸びの低下を回避しつつ前記アルミニウム合金箔の強度をより向上させることができる。なお、前述の「Mg：0.030質量%以下」という概念は、Mgの含有量が0質量%である場合を包含する概念である。

[0033] ・その他の元素

前記アルミニウム合金箔中には、不純物として、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ni（ニッケル）、Cr（クロム）、Sn（錫）、Pb（鉛）、V（バナジウム）等の元素が含まれていることがある。これらの元素の含有量が過度に多い場合には、再結晶し始める温度の上昇を招くおそれがある。

これらの元素の含有量を0.020質量%以下とすることにより、再結晶し始める温度の上昇を回避することができる。なお、これらの元素の含有量は0質量%であってもよい。

[0034] ・再結晶前の金属組織及び機械的特性

前記アルミニウム合金箔は、冷間加工組織を有している。これにより、前述したように、正極の作製過程において高い強度を維持し、前記アルミニウム合金箔の破断を抑制することができる。

[0035] また、前記アルミニウム合金箔は、160MPa以上の引張強さを有していることが好ましい。この場合には、正極の作製過程における前記アルミニウム合金箔の破断をより効果的に抑制することができる。

[0036] また、正極の作製過程における前記アルミニウム合金箔の破断をより効果的に抑制する観点からは、120℃未満の温度に加熱した後の前記アルミニウム合金箔の軟化を抑制することが好ましい。かかる観点からは、100℃のオイルバスに1分間浸漬した後の前記アルミニウム合金箔の引張強さが150MPa以上であることがより好ましい。

[0037] ・再結晶する温度：150℃以上

前記アルミニウム合金箔は、150℃以上の温度で再結晶する特性を有している。一般的な正極の作製過程においては、例えば正極活物質層を乾燥させる際等に、集電体としてのアルミニウム合金箔が100℃程度まで加熱されることがある。前記アルミニウム合金箔は、再結晶の開始温度が150℃以上であるため、正極の作製過程における前記アルミニウム合金箔の軟化や延性の増大を容易に回避することができる。これにより、正極の作製過程において高い強度を維持し、前記アルミニウム合金箔の破断を抑制することができる。

[0038] また、前記アルミニウム合金箔における再結晶の開始温度は200℃以下であることが好ましい。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウムやリチウムニッケル複合化合物等が使用されている。これらの正極活物質は、200℃を超える温度に加熱した場合に変質するおそれ

があり、場合によっては電気的特性が損なわれるおそれもある。それ故、前記アルミニウム合金箔における再結晶の開始温度を 200°C 以下とすることにより、加熱による正極活物質の変質を回避しつつ完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔の伸びを大きくすることができる。

[0039] ・再結晶後の機械的特性

完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔は、 5.6% 以上の伸びを有している。また、完全に再結晶した前記アルミニウム合金箔における、減衰自由振動の対数減衰率は 1.0×10^{-3} 以上である。これらの再結晶後の特性は、少なくとも、前記特定の化学成分を有することにより実現することができる。

[0040] また、 120°C のオイルバスに1分間浸漬した後の前記アルミニウム合金箔の引張強さは、 150MPa 未満であることが好ましい。 120°C における前記アルミニウム合金箔の軟化特性を前記のごとく規定することにより、 150°C 以上の温度で熱処理を施した後の前記アルミニウム合金箔の延性をより向上させることができる。その結果、充放電サイクルに対するアルミニウム合金箔の耐久性をより向上させることができる。

[0041] ・製造方法

前記アルミニウム合金箔は、例えば、以下の方法により作製することができる。まず、前記特定の化学成分を備えた鋳塊を準備する。鋳塊は、例えば、連続鋳造やDC鋳造等の方法により作製することができる。

[0042] 次に、前記鋳塊を $400 \sim 580^{\circ}\text{C}$ の温度に保持して均質化処理を行う。均質化処理における保持温度が 400°C 未満の場合には、鋳塊組織の均質化が不十分となり、最終的に得られるアルミニウム合金箔の機械的特性のバラつきが増大するおそれがある。また、保持温度が 580°C を超える場合には、いわゆるオストワルド成長により、鋳塊内に存在する $\text{Al}-\text{Fe}$ 系化合物の大きさが増大するとともに数が減少する。その結果、前記アルミニウム合金箔の再結晶の開始温度の上昇を招き、ひいては、 150°C 以上の温度での熱処理により前記アルミニウム合金箔の伸びを大きくすることが難しくなる

おそれがある。

[0043] 均質化処理における保持時間は特に限定されないが、保持時間が過度に長くなると製造コストの増大を招く。製造コストの増大を回避する観点からは、保持時間を24時間以下とすることが好ましい。

[0044] 均質化処理を行った後、巻き取り温度が再結晶温度以下となる条件で鋳塊に熱間圧延を行い、熱延板を作製する。熱延板の巻き取り温度を再結晶温度以下とすることにより、熱延板中のFeの析出を抑制することができる。その結果、前記アルミニウム合金箔におけるFeの固容量を十分に多くすることができる。また、この場合には、熱延板に転位を導入することができる。熱延板に導入された転位は、後に行う中間焼鈍の際にAl-Fe系化合物の析出サイトとなる。それ故、熱延板に転位を導入することにより、中間焼鈍時のAl-Fe系化合物の析出を促進することができる。

[0045] なお、前述した「再結晶温度」とは、当該温度に1時間保持した場合に、熱延板が完全に再結晶する温度をいう。熱延板の再結晶温度は、前記アルミニウム合金箔の再結晶が開始する温度よりも高い。

[0046] 前述したFeの析出の抑制及び転移の導入の効果をより高める観点からは、熱延板の巻き取り温度が260℃以下となる条件で熱間圧延を行うことがより好ましい。

[0047] 熱間圧延を行った後、得られた熱延板に必要な応じて中間焼鈍を施してもよい。熱間圧延後の中間焼鈍は、例えば、320～400℃の温度で1～10時間保持する条件で行うことができる。中間焼鈍を行うことにより、機械的特性のばらつきを低減し、かつ、冷間圧延中における冷延板の板幅方向端部の割れの発生をより効果的に抑制することができる。

[0048] 次に、熱延板に冷間圧延を施して冷延板を作製する。冷間圧延の条件は特に限定されることはない。また、冷延板の板厚は、例えば0.2～1.5mmの範囲から適宜設定することができる。

[0049] 冷間圧延を行った後、得られた冷延板を300～340℃の温度に保持して中間焼鈍を行う。これにより、最終的に得られるアルミニウム合金箔の機

械的特性のバラつきを低減することができる。この中間焼鈍における保持温度が300℃未満の場合には、機械的特性のバラつきを低減する効果が低下するおそれがある。また、保持温度が340℃を超える場合には、中間焼鈍後に粗大な再結晶粒が形成されやすくなる。その結果、箔圧延時にピンホールが形成されやすくなるおそれがある。

[0050] 冷間圧延後の中間焼鈍における保持時間は、機械的特性のバラつきをより低減する観点から、2時間以上とすることが好ましい。また、製造コストの増大を回避する観点からは、保持時間を12時間以下とすることが好ましく、8時間以下とすることがより好ましい。

[0051] 中間焼鈍を行った後、冷延板に箔圧延を施すことにより、前記アルミニウム合金箔を得ることができる。箔圧延におけるパス数は1パスであってもよいし、2パス以上であってもよい。箔圧延における圧延率、即ち、冷延板の板厚を100%とした場合の板厚の減少率は85%以上とする。これにより、前記アルミニウム合金箔の金属組織を所望の冷間加工組織とし、100℃程度の熱処理を施した場合には強度が維持され、150℃以上の温度で熱処理を施した場合には伸びが増大するという特性を付与することができる。

[0052] 箔圧延における圧延率は、95%以上とすることが好ましい。この場合には、前記アルミニウム合金箔の冷間加工組織に、より大きな歪みエネルギーを蓄積することができる。そして、この歪みエネルギーが再結晶の駆動力となることにより、より低い温度で前記アルミニウム合金箔を再結晶させることができる。

[0053] 箔圧延における圧延率が85%未満の場合には、箔圧延後の冷間加工組織に蓄積された歪みエネルギーが不足する。そのため、150℃以上の温度で熱処理を施した場合に前記アルミニウム合金箔の再結晶が完了せず、延性の低下を招くおそれがある。

[0054] また、箔圧延の各パスにおけるアルミニウム合金箔の巻き取り温度は、90℃未満とする。これにより、箔圧延後の冷間加工組織に十分に大きな歪みエネルギーを蓄積することができる。その結果、前記アルミニウム合金箔に

、150℃以上の温度で熱処理を施した場合には伸びが増大するという特性を付与することができる。

[0055] 箔圧延におけるいずれかのパスでアルミニウム合金箔の巻き取り温度が90℃を超える場合には、巻き取られたアルミニウム合金箔において冷間加工組織が回復し、箔圧延後の冷間加工組織に蓄積された歪みエネルギーが不足するおそれがある。そのため、150℃以上の温度で熱処理を施した場合に前記アルミニウム合金箔の再結晶が完了せず、延性の低下を招くおそれがある。

実施例

[0056] 前記アルミニウム合金箔及びその製造方法の実施例を以下に説明する。なお、本発明に係るアルミニウム合金箔及びその製造方法の態様は、実施例の態様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で適宜構成を変更することができる。

[0057] 本例では、まず、以下の方法により厚み15μmのアルミニウム合金箔を作製し、得られたアルミニウム合金箔を用いてAl母相中に分散したAl—Fe系化合物の数、比抵抗、機械的特性及びピンホールの有無を評価した。また、これらとは別に、板厚0.6mmの短冊試験片を作製し、得られた短冊試験片を用いて減衰自由振動における対数減衰率を測定した。以下、詳説する。

[0058] ・Al—Fe系化合物の数

まず、DC castingにより、表1に示す化学成分を備えたアルミニウム合金（合金記号A～L）の鋳塊を作製した。得られた鋳塊を520℃の温度に10時間保持して均質化処理を行った。均質化処理の後、巻き取り温度が230℃となる条件で鋳塊に熱間圧延を行い、板厚3mmの熱延板を得た。なお、表1における記号「Bal.」は残部（Balance）であることを示す記号である。

[0059] この熱延板に冷間圧延を行い、板厚0.5mmの冷延板を得た。冷延板を310℃の温度に6時間保持して中間焼鈍を行った後、冷延板に箔圧延を行

い、厚み $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を作製した。箔圧延のパス数は複数パスとし、各パスが終了した後のアルミニウム合金箔の巻き取り温度は $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ とした。また、箔圧延における圧下率は 97% であった。

[0060] ・機械的特性

前述したアルミニウム合金箔を用いて引張試験を行い、初期の引張強さを測定した。また、正極の作製過程における集電体を模擬するため、アルミニウム合金箔を 100°C のオイルバスに 1 分間浸漬して熱処理を施した。熱処理後のアルミニウム合金箔について引張試験を行い、正極の作製過程における引張強さを測定した。

[0061] また、正極を作製した後、 120°C の温度で熱処理を施した後の集電体を模擬するため、アルミニウム合金箔を 120°C のオイルバスに 1 分間浸漬して熱処理を施した。熱処理後のアルミニウム合金箔について引張試験を行い、 120°C の温度で熱処理を施した後の引張強さを測定した。

[0062] 更に、正極を作製した後、 170°C の温度で熱処理を施した後の集電体を模擬するため、アルミニウム合金箔 170°C のオイルバスに 1 分間浸漬して熱処理を施した。熱処理後のアルミニウム合金箔について引張試験を行い、 170°C の温度で熱処理を施した後の引張強さ及び伸びを測定した。これらの結果は、表 2 に示した通りであった。

[0063] ・比抵抗

前述のアルミニウム合金箔を液体窒素に浸漬した後、4 端子法により比抵抗を測定した。各試験材の比抵抗は、表 2 に示した通りであった。

[0064] ・ピンホール

前述のアルミニウム合金箔の外観を観察し、ピンホールの有無を評価した。その結果は、表 2 に示した通りであった。

[0065] ・減衰自由振動の対数減衰率

最終的に得られる短冊試験片の板厚が $0.6\ \text{mm}$ となるように熱延板及び冷延板における板厚を調整した以外は、前述のアルミニウム合金箔の製造方法と同様の方法により板材を作製した。形削り盤を用いてこの板材から幅 1

0 mm、長さ 60 mm の短冊試験片を採取した。そして、得られた短冊試験片に熱処理を施し、完全に再結晶させた。なお、この短冊試験片は、電極の積層数が 40 層である角型のリチウムイオン二次電池を模擬したものである。

[0066] 前述のように準備した短冊試験片について、自由共振式内部摩擦測定装置（日本テクノプラス株式会社製「J E - R T」）を用いて減衰自由振動における対数減衰率の測定を行った。本例において使用した測定装置 1 は、図 1 に示すように、駆動電極 2 と、駆動電極 2 に対面した振幅センサ 3 とを有している。駆動電極 2 と振幅センサ 3 との間に短冊試験片 S を水平に配置し、振動の節となる位置において細線 4 により短冊試験片 S を固定する。この状態で駆動電極 2 に交流電流を流して短冊試験片 S にクーロン力を作用させることにより、短冊試験片 S を振動させることができる。そして、振幅センサ 3 を用いて短冊試験片 S の振幅を測定することにより、振動の波形を得ることができる。

[0067] 本例では、駆動電極 2 に交流電流を流して短冊試験片 S を強制的に振動させた後、交流電流を止め、短冊試験片 S を復元力により自由に振動させた。短冊試験片 S の振動は、図 2 に示す波形のように、周期 T で周期的に振動しながら振幅が指数関数的に減衰する、いわゆる減衰自由振動となった。なお、減衰自由振動においては、大気による抵抗や、短冊試験片内部の転位や粒界等に由来する内部摩擦等によって振動エネルギーの損失が生じるために振幅が指数関数的に減少すると考えられている。

[0068] 対数減衰率 δ の値は、減衰自由振動の波形に基づいて、以下の方法により算出した。まず、減衰自由振動の波形から、 n 周期目（但し、 n は正の整数）及び $n + m$ 周期目（但し、 m は 2 以上の整数）を任意に選択し、 n 周期目の振幅 a_n の値と、 $n + m$ 周期目の振幅 a_{n+m} の値を取得する。対数減衰率 δ は、 k 周期目の振幅 a_k と、その次の周期の振幅 a_{k+1} との比の値の自然対数 $\ln(a_k / a_{k+1})$ であるから、振幅 a_n と、振幅 a_{n+m} との比の自然対数 $\ln(a_n / a_{n+m})$ は、下式のように展開することができる。

$$\ln(a_n/a_{n+m}) = \ln\{(a_n/a_{n+1}) \times (a_{n+1}/a_{n+2}) \times \cdots \times (a_{n+m-1}/a_{n+m})\} = m\delta$$

[0069] 従って、対数減衰率 δ の値は、 n 周期目の振幅 a_n の値と、 $n+m$ 周期目の振幅 a_{n+m} の値を用いて下式のように表すことができる。

$$\delta = (1/m) \cdot \ln(a_n/a_{n+m})$$

[0070] 各短冊試験片の対数減衰率は、表2に示した通りであった。

[0071] [表1]

(表1)

合金記号	化学成分(質量%)						
	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Ti	Al
A	1.35	0.04	0.025	0.025	0.012	0.001	Bal.
B	1.51	0.21	0.024	0.007	0.011	0.032	Bal.
C	1.15	0.05	0.022	0.015	0.011	0.012	Bal.
D	1.65	0.13	0.009	0.018	0.008	0.011	Bal.
E	1.45	0.09	0.011	0.031	0.015	0.022	Bal.
F	0.95	0.03	0.022	0.023	0.013	0.032	Bal.
G	1.22	0.04	0.023	0.012	0.065	0.032	Bal.
H	1.92	0.04	0.027	0.025	0.021	0.057	Bal.
I	1.18	0.05	0.022	0.042	0.037	0.012	Bal.
J	1.55	0.55	0.024	0.007	0.011	0.032	Bal.
K	1.35	0.02	0.045	0.025	0.048	0.170	Bal.
L	0.06	0.31	0.020	0.010	0.014	0.031	Bal.

[0072] [表2]

(表2)

合金記号	ピンホール	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	対数減衰率	引張強さ(MPa)				170℃ 処理後の 伸び (%)
				初期	100℃ 処理後	120℃ 処理後	170℃ 処理後	
A	なし	0.397	1.3×10^{-3}	175	165	140	65	6.9
B	なし	0.405	1.5×10^{-3}	176	166	142	65	6.8
C	なし	0.392	1.1×10^{-3}	174	163	140	64	6.5
D	なし	0.412	1.5×10^{-3}	175	163	140	66	7.2
E	なし	0.402	1.4×10^{-3}	177	167	144	68	5.9
F	なし	0.383	8.5×10^{-4}	172	166	146	66	6.5
G	なし	0.395	1.2×10^{-3}	175	165	144	70	5.2
H	有り	0.456	1.5×10^{-3}	174	163	141	66	6.3
I	なし	0.392	1.8×10^{-3}	176	166	140	64	5.2
J	なし	0.410	1.1×10^{-3}	175	169	145	69	2.8
K	有り	0.398	1.4×10^{-3}	178	166	151	68	4.5
L	なし	0.370	1.7×10^{-4}	166	165	160	140	2.6

[0073] 表1に示したように、合金A～Eは、前記特定の範囲の化学成分を有している。そのため、表2に示したように、これらの合金からなるアルミニウム合金箔の初期の引張強さは160MPa以上となり、100℃のオイルバスに1分間浸漬した後の引張強さは150MPa以上となった。また、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後の引張強さが初期の引張強さ及び100℃のオイルバスに1分間浸漬した後の引張強さに比べて格段に低下した。これらの結果から、合金A～Eからなるアルミニウム合金箔は、100℃程度の熱処理では軟化せず、150～200℃の温度で熱処理を施すことによって軟化するとともに伸びが増大するという特性を有していることが理解できる。

[0074] また、合金A～Eからなるアルミニウム合金箔は、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後に5.6%以上の伸びを有している。このように、合金A～Eからなるアルミニウム合金箔は、従来の成分範囲を備えたアルミニウム合金箔に比べて、完全に再結晶した場合の伸びを大きくすることができる。それ故、これらのアルミニウム合金箔は、従来のアルミニウム合金箔に比べて膨張と収縮とを繰り返した場合の劣化を抑制し、充放電サイクルに対する耐久性を向上させることができる。

[0075] 更に、合金A～Eからなり、完全に再結晶した短冊試験片における減衰自由振動の対数減衰率は 1.0×10^{-3} 以上となった。それ故、これらの合金からなるアルミニウム合金箔を正極の集電体として使用することにより、外部から振動が加わった場合の集電体の振動を抑制し、ひいては集電体からの正極活物質層の剥離を抑制することができる。

[0076] 一方、合金Fは、Feの含有量が前記特定の範囲よりも少なかった。そのため、完全に再結晶した短冊試験片における減衰自由振動の対数減衰率が 1.0×10^{-3} 未満となった。

合金Gは、Mgの含有量が前記特定の範囲よりも多かった。そのため、合金A～Eに比べて、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後のアルミニウム合金箔の伸びが小さかった。

[0077] 合金Hは、Feの含有量が前記特定の範囲よりも多かった。そのため、箔圧延時にピンホールが発生した。

合金Iは、Mn及びMgの含有量が前記特定の範囲よりも多かった。そのため、合金A～Eに比べて、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後のアルミニウム合金箔の伸びが小さかった。

[0078] 合金Jは、Siの含有量が前記特定の範囲よりも多かった。そのため、合金A～Eに比べて、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後のアルミニウム合金箔の伸びが小さかった。

合金Kは、Tiの含有量が多かった。そのため、箔圧延時にピンホールが発生した。また、合金Kは、Cuの含有量及びMgの含有量が前記特定の範囲よりも多かった。そのため、合金A～Eに比べて、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後のアルミニウム合金箔の伸びが小さかった。

[0079] 合金Lは、集電体用アルミニウム合金箔として従来使用されているJIS A1050合金である。合金Lは、Feの含有量が前記特定の範囲よりも少ないため、完全に再結晶した短冊試験片における減衰自由振動の対数減衰率が 1.0×10^{-3} 未満となった。また、合金Lは、150～200℃の温度で熱処理を施した場合に再結晶しにくく、合金A～Eに比べて、170℃のオイルバスに1分間浸漬した後のアルミニウム合金箔の伸びが小さかった。

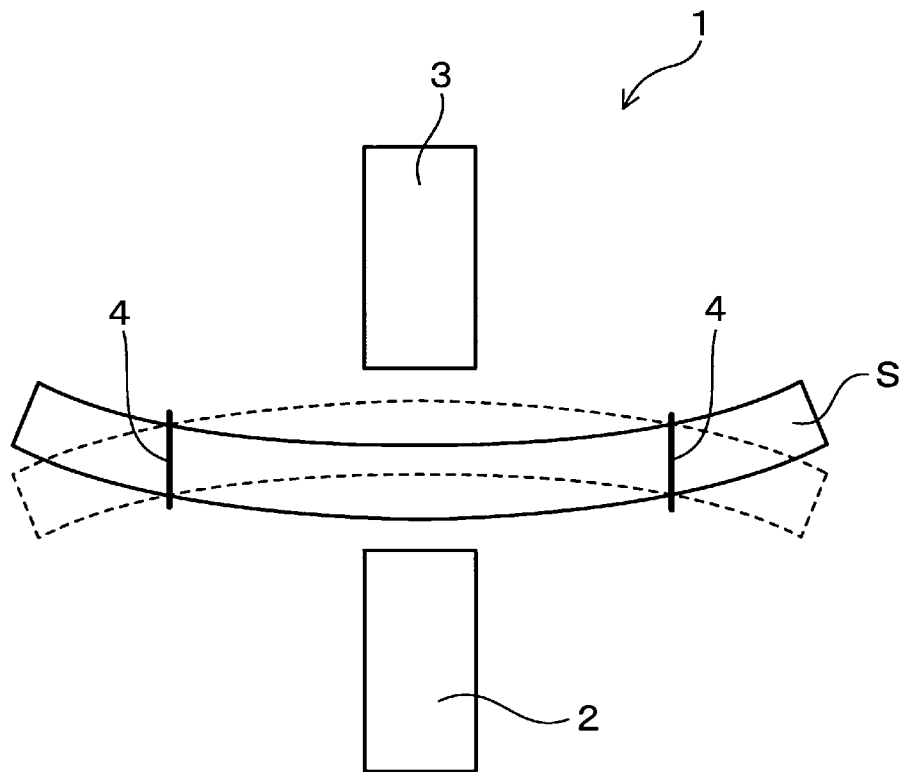
請求の範囲

- [請求項1] Fe : 1.1 ~ 1.8 質量%、 Si : 0.30 質量%以下、 Cu : 0.030 質量%以下、 Mg : 0.030 質量%以下、 Mn : 0.040 質量%以下、 Ti : 0.050 質量%以下を含有し、残部が Al 及び不可避免的不純物からなる化学成分と、
冷間加工組織とを有し、
150℃以上の温度で再結晶し、
完全に再結晶した場合に、伸びが5.6%以上となり、かつ、減衰自由振動の対数減衰率が 1.0×10^{-3} 以上となる特性を有している、
集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項2] 引張強さが160MPa以上である、請求項1に記載の集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項3] 100℃のオイルバスに1分間浸漬した後の引張強さが150MPa以上である、請求項1または2に記載の集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項4] 10~50nmの円相当直径を有する Al-Fe 系化合物が Al 母相中に800個/ μm^3 以上分散している、請求項1~3のいずれか1項に記載の集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項5] Al 母相中に固溶している Fe の量が0.015~0.035 質量%である、請求項1~4のいずれか1項に記載の集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項6] 前記集電体用アルミニウム合金箔は、完全に再結晶した場合に、 Al 母相中に固溶している Fe の量が0.010~0.030 質量%となる特性を有している、請求項1~5のいずれか1項に記載の集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項7] 請求項1~6のいずれか1項に記載の集電体用アルミニウム合金箔の製造方法であって、

前記化学成分を備えた鋳塊を準備し、
前記鋳塊を400～580℃の温度に保持して均質化処理を行い、
巻き取り温度が再結晶温度以下となる条件で前記鋳塊に熱間圧延を行うことにより熱延板を作製し、
前記熱延板に冷間圧延を行うことにより冷延板を作製し、
前記冷延板を300～340℃の温度に保持して中間焼鈍を行い、
圧延率を85%以上とし、巻き取り温度が90℃未満となる条件で前記冷延板に箔圧延を行う、
集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。

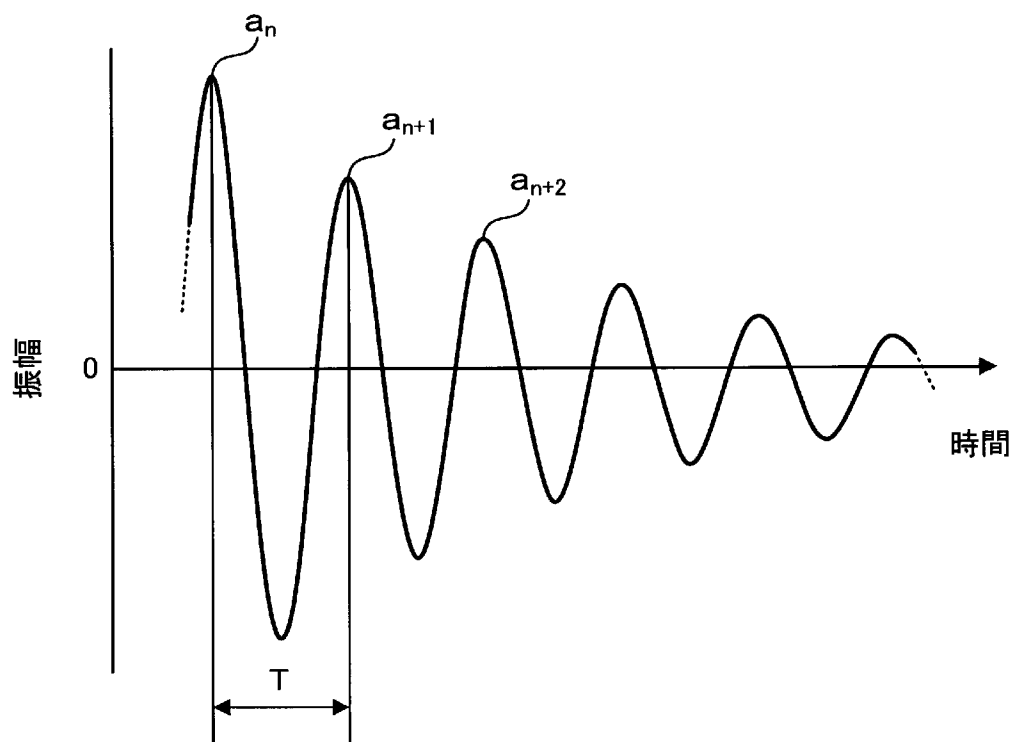
[図1]

(図 1)



[図2]

(図 2)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

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 2013-256700 A (UACJ CORP.) 26 December 2013 (Family: none)	1-7
A	JP 2015-113515 A (MITSUBISHI ALUMINUM CO., LTD.) 22 June 2015 (Family: none)	1-7
A	JP 2011-241410 A (SUMITOMO LIGHT METAL INDUSTRIES, LTD.) 01 December 2011 (Family: none)	1-7
A	WO 2015/060300 A1 (UACJ CORP.) 30 April 2015 & US 2016/0276653 A1 & EP 3061839 A1	5-6
P, A	JP 2017-186630 A (MITSUBISHI ALUMINUM CO., LTD.) 12 October 2017 (Family: none)	1-7

☐ 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
07.09.2018

Date of mailing of the international search report
18.09.2018

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

Int.Cl. C22C21/00, C22F1/04, 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	1971-2018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 2013-256700 A (株式会社UACJ) 2013. 12. 26, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-113515 A (三菱アルミニウム株式会社) 2015. 06. 22, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-241410 A (住友軽金属工業株式会社) 2011. 12. 01, (ファミリーなし)	1-7

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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07. 09. 2018

国際調査報告の発送日

18. 09. 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)

松本 陶子

4 K

4429

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, & US 2016/0276653 A1 & EP 3061839 A1	5-6
P, A	JP 2017-186630 A (三菱アルミニウム株式会社) 2017. 10. 12, (ファミリーなし)	1-7