

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6136069号  
(P6136069)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>HO 1 M</b>	<b>2/26</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	2/26	A
<b>HO 1 M</b>	<b>2/30</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	2/30	B
<b>HO 1 M</b>	<b>2/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	2/06	K
<b>HO 1 G</b>	<b>11/68</b>	<b>(2013.01)</b>	HO 1 G	11/68	
<b>HO 1 G</b>	<b>11/74</b>	<b>(2013.01)</b>	HO 1 G	11/74	

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-98902 (P2013-98902)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成25年5月8日(2013.5.8)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-220129 (P2014-220129A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成26年11月20日(2014.11.20)	(74) 代理人	100100147
審査請求日	平成27年12月21日(2015.12.21)		弁理士 山野 宏
		(72) 発明者	草刈 美里
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	西川 太一郎
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	田中 浩介
			栃木県鹿沼市さつき町3番3号 住友電気
			電子ワイヤー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リード導体、及び電力貯蔵デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、電解液と、これらを収納する容器とを備える電力貯蔵デバイスに用いられるリード導体であって、

前記電力貯蔵デバイスは、非水電解質電池、又は電気二重層キャパシタ、又は水系電解質電池であり、

Znを15質量%以上35質量%以下含有し、残部がCu及び不可避不純物から構成され、

引張強さが245MPa以上450MPa以下であり、

破断伸びが40%以上であるリード導体。

【請求項2】

前記リード導体の表面の少なくとも一部に、ポリアクリル酸とポリアクリル酸アミドとを含む樹脂成分と金属塩とを含む複合材料からなる複合層、めっき層、及び化成層から選択される1種の表面層を備える請求項1に記載のリード導体。

【請求項3】

前記リード導体における前記容器との固定領域に介在樹脂層が接合されており、

前記介在樹脂層の厚さが20μm以上300μm以下である請求項1又は請求項2に記載のリード導体。

【請求項4】

前記介在樹脂層は、異種の材質からなる多層構造である請求項3に記載のリード導体。

10

20

## 【請求項 5】

正極と、負極と、電解液と、これらを収納する容器とを備える電力貯蔵デバイスであって、

前記電力貯蔵デバイスは、非水電解質電池、又は電気二重層キャパシタ、又は水系電解質電池であり、

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリード導体を備える電力貯蔵デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質電池などの電力貯蔵デバイスに用いられるリード導体、及び電力貯蔵デバイスに関する。特に、曲げ特性及び耐衝撃性に優れるリード導体に関するものである。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池といった非水電解質電池が、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの電子・電気機器などの電源に利用されている。この用途のリチウムイオン二次電池は、袋状の容器に電池要素（正極、負極、電解液が含浸されたセパレータ）が収納されて、電池外部に電流を取り出すためのリード導体（タブとも呼ばれる）が容器の内部から外部に亘って配置された構成が代表的である（特許文献 1, 2 の図 1, 2 参照）。この袋状の容器とリード導体とは樹脂を熱融着して接合され、この熱融着などによって容器も封止されている。上述の用途では、正極のリード導体に純アルミニウム、負極のリード導体に純ニッケルがよく利用されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特許第 4 6 7 7 7 0 8 号公報

【特許文献 2】特許第 4 7 8 4 2 3 6 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

曲げ特性に優れると共に、耐衝撃性に優れるリード導体の開発が望まれている。

30

## 【0005】

リード導体と、外部の部材（例えば、回路基板など）とを接続するにあたり、リード導体を屈曲することがある。特に、小型な電子・電気機器や携帯電子・電気機器などに利用される非水電解質電池では、小さい機器筐体内に収納するために、リード導体を適宜屈曲して、リード導体の収納容積を小さくすることが求められる場合がある。このような場合に所望の形状に屈曲でき、かつ、屈曲しても破断しないリード導体が望まれる。

## 【0006】

また、携帯電子・電気機器などに利用される非水電解質電池などでは、使用時に落下するなどして、リード導体にも大きな衝撃が加わる恐れがある。そのため、このような衝撃が加わっても、破断しないリード導体が望まれる。特に、上述のように屈曲された状態で落下などの衝撃が加わると、従来のリード導体では、例えば、屈曲部分が更に曲げられて、許容応力を超えるような過度の曲げが加えられた状態となり、破断に至る恐れがある。

40

## 【0007】

そこで、本発明の目的の一つは、曲げ特性及び耐衝撃性に優れるリード導体を提供することにある。また、本発明の目的の一つは、曲げ特性及び耐衝撃性に優れるリード導体を備える電力貯蔵デバイスを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、リード導体を特定の材質で構成すると共に、引張強さ及び破断伸びを特定の

50

範囲とすることで、上述の目的を達成する。

【0009】

本発明のリード導体は、正極と、負極と、電解液と、これらを収納する容器とを備える電力貯蔵デバイスに用いられるものであり、Znを15質量%以上35質量%以下含有し、残部がCu及び不可避不純物から構成され、引張強さが245MPa以上450MPa以下であり、破断伸びが40%以上である。

【0010】

本発明のリード導体は、引張強さが上述の範囲を満たすと共に、破断伸びが高いことで、所望の形状に屈曲し易い上に、屈曲させても破断し難い。従って、本発明のリード導体を備えるリチウムイオン二次電池といった電力貯蔵デバイスと外部の部材とを接続するにあたり、本発明のリード導体を所望の形状に良好に曲げられる。また、本発明のリード導体は、引張強さが245MPa以上と高く、かつ、破断伸びも高いことで、耐衝撃性にも優れ、落下などの衝撃を受けた場合にも破断し難い、好ましくは実質的に破断しない。特に、本発明のリード導体は、破断伸びが高いことで、上述のように屈曲された状態で衝撃を受けても破断し難い。従って、本発明のリード導体は、曲げ特性及び耐衝撃性の双方に優れる。

【0011】

本発明のリード導体の一形態として、上記リード導体の表面の少なくとも一部にポリアクリル酸とポリアクリル酸アミドとを含む樹脂成分と金属塩とを含む複合材料からなる複合層、めっき層、及び化成層から選択される1種の表面層を備える形態が挙げられる。

【0012】

上記複合層、上記めっき層、上記化成層はいずれも、リード導体を構成する銅合金からCuやZnが電解液中に溶解することを低減したり抑制したりする効果がある。従って、上記形態のリード導体を備える電力貯蔵デバイスは、使用時、電解液中でのZnなどの析出を低減でき、析出したZnなどと上述の外部の部材などとの接触、この接触に伴う短絡を効果的に防止できる。また、上記複合層、上記めっき層、上記化成層はいずれも、リード導体と樹脂との密着性を高められることから、上記形態のリード導体を備える電力貯蔵デバイスは、リード導体に曲げや衝撃が加わった場合でもリード導体と樹脂とが剥離し難く、好ましくは実質的に剥離せず、容器の封止状態を良好に維持できる。

【0013】

本発明のリード導体の一形態として、上記リード導体における上記容器との固定領域に介在樹脂層が接合されており、上記介在樹脂層の厚さが20 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下である形態が挙げられる。

【0014】

上記介在樹脂層は、リード導体と電力貯蔵デバイスの容器との間に介在されて絶縁体として機能する。介在樹脂層の厚さが上述の特定の範囲であることで、上記形態は、介在樹脂層が破損し難く、リード導体と容器とを良好に絶縁でき、かつ、介在樹脂層が比較的薄いことで、電力貯蔵デバイスの薄型化に寄与する。特に、リード導体の表面の少なくとも一部に上述の化成層やめっき層、複合層を備えていたり、その他の表面処理が施されていたりする場合、上述のようにリード導体と介在樹脂層との密着性を高められる。例えば、介在樹脂層を有する部分が曲げられたり、衝撃を受けたりしても、リード導体と介在樹脂層とが剥離し難いと期待される。

【0015】

本発明のリード導体の一形態として、上記リード導体における上記容器との固定領域に上記介在樹脂層を備える場合、上記介在樹脂層が異種の材質からなる多層構造である形態が挙げられる。

【0016】

上記形態は、種々の材質の樹脂によって構成された介在樹脂層を備えることができる。そのため、例えば、上記形態は、リード導体と介在樹脂層との密着性や、電力貯蔵デバイスの容器と介在樹脂層との密着性をより高められる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

本発明のリード導体は、電力貯蔵デバイスの構成部材に好適に利用できる。本発明の電力貯蔵デバイスは、上述した本発明のリード導体を備える。

## 【 0 0 1 8 】

曲げ特性及び耐衝撃性に優れる本発明のリード導体を備えることで、本発明の電力貯蔵デバイスは、リード導体を所望の形状に曲げられる上に、この曲げを行ったときや落下などして衝撃を受けたときでも、リード導体が破断し難い。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 9 】

本発明のリード導体は、曲げ特性及び耐衝撃性に優れる。本発明の電力貯蔵デバイスは、曲げ特性及び耐衝撃性に優れるリード導体を備えるため、リード導体を所望の形状に良好に曲げられる上に、リード導体が破断し難い。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 実施形態の電力貯蔵デバイスの一例である非水電解質電池の概略を示す斜視図である。

【 図 2 】 図 1 に示す非水電解質電池の ( I I ) - ( I I ) 断面図である。

【 図 3 】 屈曲試験の試験方法を説明する説明図である。

【 図 4 】 衝撃試験の試験方法を説明する工程説明図であり、( A ) は試料に錘を付けた状態、( B ) は試料を持ち上げた状態、( C ) は試料を自由落下させた状態を示す。

【 図 5 】 ピール強度試験の試験方法を説明する工程説明図であり、( A ) は試料の概略図、( B ) は試料を電解液に浸漬した状態、( C ) はピール強度測定前の試料の概略図、( D ) はピール強度を測定する状態を示す。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 1 】

以下、図面を適宜参照して、本発明の実施形態をより詳細に説明する。

## 〔 リード導体 〕

実施形態のリード導体は、電力貯蔵デバイスの容器内に収納された電極と、外部の部材とを電氣的に接続する導電部材であり、種々の平面形状の金属板で構成される。代表的には、長方形の金属板で構成される。

## 【 0 0 2 2 】

実施形態のリード導体の特徴の一つは、材質にある。具体的には、Znを15質量%以上35質量%以下含有し、残部がCu及び不可避不純物から構成される二元合金(Cu-Zn合金)から構成される。この二元合金は、黄銅と呼ばれる範囲を含む。Znの含有量が15質量%以上であることで、純銅と比較して高い強度を有することができる。特に、Znは、破断伸びといった靱性の低下を抑制しつつ強度を高められる元素であることから、高強度と高靱性を実現できる。Znの含有量が多いほど、固溶強化によって強度が高くなり易く、主として破断伸びを高めるために熱処理を施した場合でも、強度の低下を抑制して、高い強度と高い破断伸びとを両立できる。つまり、Znの含有量が多いほど、高強度化、高靱性化を図り易く、Znの含有量を20質量%以上、又は25質量%以上とすることができる。一方、Znの含有量が上記範囲で少ないほど、導電率を高め易いことから、高い導電率を望む場合には、Znの含有量を30質量%以下とすることができる。

## 【 0 0 2 3 】

この特定の合金からなる実施形態のリード導体は、電力貯蔵デバイスの正極用タブ、負極用タブのいずれにも利用できる。例えば、電力貯蔵デバイスの正極用タブ及び負極用タブの双方に実施形態のリード導体を利用してもよいが、実施形態のリード導体は、負極用タブに好適に利用できる。非水電解質電池や電気二重層キャパシタの負極用タブにのみ実施形態のリード導体を用いる場合、正極用タブの材質は、アルミニウムやアルミニウム合金、ステンレス鋼などが挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

実施形態のリード導体の特徴の一つは、機械的特性にある。具体的には、実施形態のリード導体は引張強さ（室温）が245MPa以上450MPa以下を満たす。かつ、実施形態のリード導体は破断伸び（室温）が40%以上を満たす。

【0025】

引張強さが245MPa以上であり、かつ破断伸びが40%以上である、つまり高強度で高靱性であることから、実施形態のリード導体は、種々の形状に曲げるなどの塑性変形を伴う加工を良好に行える上に、このような加工を行っても破断し難い、好ましくは破断しない。また、高強度で高靱性であることから、実施形態のリード導体は、衝撃を受けてもある程度弾性変形や塑性変形によって衝撃を吸収でき、この点からも破断し難い。従って、実施形態のリード導体が仮に曲げられた状態であって、更に衝撃を受けた場合でも、実施形態のリード導体は、過度に曲がるなどして破断する、といった不具合が生じ難いと期待される。

10

【0026】

引張強さの上限は450MPaとする。この理由は、引張強さが高いほど、剛性も高められて破断や塑性変形をし難いものの、強度の向上は靱性の低下（ここでは破断伸びの低下）を招くからである。引張強さ及び破断伸びは、Znの含有量、後述する熱処理の条件などによって調整できる。例えば、上述の範囲でZnの含有量が多い場合には、引張強さも破断伸びも高い傾向にあり、引張強さが300MPa以上である形態、破断伸びが45%以上である形態が挙げられる。例えば、後述する1/2Hや1/4Hなどの調質を行った場合、引張強さが高い傾向にあり、引張強さが300MPa以上である形態が挙げられる。例えば、調質Oを行った場合、破断伸びが高い傾向にあり、破断伸びが45%以上、更に50%以上である形態が挙げられる。例えば、上述の範囲でZnの含有量が少ない場合には、引張強さも破断伸びも低い傾向にあり、引張強さが400MPa以下、破断伸びが65%以下、又は60%以下である形態が挙げられる。

20

【0027】

リード導体の厚さは、例えば、厚さ0.05mm以上1.0mm以下程度が挙げられる。1.0mm以下と薄肉であることで、リード導体の薄型化を図ることができ、ひいては電力貯蔵デバイスの薄型化、小型化に寄与する。リード導体の平面形状は長形状が代表的であるが、所望の形状とすることができる。長形状のリード導体では、例えば、平面の大きさが1mm以上150mm以下程度×10mm以上200mm以下程度であるものが挙げられる。

30

【0028】

リード導体における電力貯蔵デバイスの容器に固定される領域（固定領域）には、樹脂が接合される。ここで、電力貯蔵デバイスの容器として、金属層の両面を挟むように樹脂層を形成した積層フィルムから構成されるもの、又は金属層の片面のみに樹脂層を形成した片面積層フィルムから構成されるものがある。このような金属層を備える材料から構成される容器に対して、リード導体の固定領域に接合される樹脂は、リード導体と容器（特に金属層）との間の絶縁体として機能する。上記固定領域に接合される樹脂は、例えば、容器自体を構成する樹脂（上述の樹脂層）が挙げられる。又は、この樹脂は、容器に別途接合された介在樹脂層が挙げられる。又は、この樹脂は、リード導体自体に接合された介在樹脂層が挙げられる（以下、介在樹脂層を備えるリード導体を樹脂付きリード部材と呼ぶことがある）。

40

【0029】

（表面処理、表面層）

リード導体の表面の少なくとも一部、好ましくは表裏の両面の少なくとも固定領域には、後述の表面処理が施されていると、表面処理が施されていない場合に比較して、固定領域と上述の樹脂との密着性を高められて好ましい。樹脂との密着性に優れるリード導体を備える電力貯蔵デバイスは、容器の封止状態を良好に維持できるため、電解液が容器の外部に漏れたり、容器内部に外部からの水分が浸入したりするなどの不具合を防止できる。表面処理は、リード導体の表面における固定領域にのみ施されていてもよいし、リード導

50

体の表裏面全体のみには施されていてもよいし（この場合、上記表裏面を繋ぐ端面・側面には表面処理が施されていない）、リード導体の外面全体（表裏面、及び表裏面を繋ぐ端面・側面の全て）に施されていてもよい。

**【0030】**

表面処理は、例えば、化成処理、エッチング、ブラスト処理、ブラシ研磨、めっき処理などが挙げられる。各処理は、従来のリード導体に対して行われている条件を利用することができる。

**【0031】**

特に、表面処理が化成処理又はめっき処理であり、リード導体の表面の少なくとも一部（好ましくは上述の固定領域）に化成層又はめっき層を備えるリード導体であると、リード導体を構成する銅合金からCuやZnが電解液中に溶出し難くなる。ここで、電解液中に溶解したZnなどは、電解液中に析出し得る。そして、析出したZnなどに起因する短絡、といった不具合が生じ得る。特に、リード導体を構成する銅合金中のZnの含有量が多いと、電解液中に溶解するZnの量が多くなり、析出するZnの量も多くなる結果、析出したZnと外部の部材とが接触することが考えられる。より具体的には、一方の極の集電体と、他方の極の集電体との間に析出したZnが介在して、短絡することが考えられる。実施形態のリード導体が化成層やめっき層を備えている場合、電解液中へのZnの溶解量が少なくなることから、Znが析出する量も少なくなる。そのため、上述の短絡などを効果的に防止できる。化成処理は、例えば、クロメート処理が挙げられる。めっき処理は、無電解めっき、電気めっきのいずれも利用できる。めっき層の材質は、ニッケル、スズ、クロムなどが挙げられる。

**【0032】**

上述の化成層やめっき層以外の表面層として、ジルコニウム塩、チタン塩及びモリブデン塩から選択される1種の金属塩（より好ましくはジルコニウム塩）と、ポリアクリル酸とポリアクリル酸アミドとを含む樹脂成分とを含む複合材料からなる複合層も、電解液中へのZnなどの溶解の防止に効果がある。ジルコニウム塩は、フッ化ジルコン酸塩、リン酸ジルコニウム塩、その他、炭酸ジルコニウムアンモニウムといった炭酸ジルコニウム塩などが挙げられる。チタン塩はキレート系の有機チタンなど、モリブデン塩はモリブデン酸塩が挙げられる。このような複合層は、特許文献2に記載されるように、金属塩と樹脂成分とを含む処理液を用いた化成処理によって形成することができる。又は、上記複合層は、金属塩と樹脂成分とを含む処理液をスプレーなどで噴霧してリード導体に塗布することで形成することができる。例えば、表面層における樹脂成分の含有量は $1\text{ mg/m}^2$ 以上 $200\text{ mg/m}^2$ 以下、金属塩の含有量は $0.5\text{ mg/m}^2$ 以上 $50\text{ mg/m}^2$ 以下が挙げられる。このような含有量となるように処理液の組成を調整する。

**【0033】**

表面処理が施された領域の表面粗さがRaで $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、リード導体と上述の樹脂との密着性に優れて好ましい。この表面粗さRaは、9点以上の測定結果の平均値とする。

**【0034】**

（介在樹脂層）

リード導体における容器との固定領域に、絶縁体となる介在樹脂層を備えた樹脂付きリード部材とすることができる。この介在樹脂層の材質は、代表的には、熱可塑性ポリオレフィンが挙げられる。具体的には、ポリエチレン、酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、酸変性ポリプロピレン（例えば無水マレイン酸変性ポリプロピレン）、アイオノマーなどのイオン性高分子、マレイン酸変性ポリオレフィン（例えば、マレイン酸変性低密度ポリエチレン）、又はこれらの混合物が挙げられる。上記アイオノマーは、エチレンとメタクリル酸などの共重合体をNa, Mg, K, Ca, Zrなどの金属イオン、又は金属錯体、又はアンモニウム塩などのカチオンなどで架橋させたものが挙げられる。

**【0035】**

介在樹脂層は、単層構造、異なる材質や形態（架橋の有無など）のものを多層に積層した多層構造のいずれも利用できる。樹脂付きリード部材に備える介在樹脂層では、接着層と表面層との二層構造が代表的である。接着層は、上述の熱可塑性ポリオレフィン、表面層は、上述の熱可塑性ポリオレフィンを架橋したもの（例えば、接着層の構成樹脂と同じ樹脂であって架橋したもの）が挙げられる。多層構造の介在樹脂層では、例えば、リード導体と介在樹脂層との密着性、容器と介在樹脂層との密着性の双方を高められる。そのため、樹脂付きリード部材において介在樹脂層を有する部分が曲げられたり、衝撃を受けたりしても、リード導体と介在樹脂層との間での剥離、容器と介在樹脂層との間での剥離が生じ難い。従って、この樹脂付きリード部材を備える電力貯蔵デバイスは、封止状態を良好に維持できる。更に、介在樹脂層を備える上に、上述の表面処理が施された形態であると、密着性により優れる。

10

## 【0036】

介在樹脂層の厚さは、適宜選択することができる。特に、介在樹脂層の厚さが20 μm以上であると、薄過ぎて破損するといった不具合が生じ難く、リード導体と容器（特に金属層）との間の絶縁を良好に確保できて好ましい。介在樹脂層の厚さが厚いほど、破損し難い。しかし、介在樹脂層が厚過ぎると、樹脂付きリード部材の厚肉化、ひいては電力貯蔵デバイスの大型化や厚肉化を招く。従って、介在樹脂層の厚さは、300 μm以下が好ましく、50 μm以上200 μm以下がより好ましい。ここでの介在樹脂層の厚さとは、多層構造の場合には合計厚さとする。また、リード導体の表裏面に介在樹脂層を備える場合、介在樹脂層の厚さとは、リード導体の一面にのみ設けられた介在樹脂層の厚さとする。

20

## 【0037】

## 〔リード導体の製造方法〕

リード導体は、代表的には、鋳造 熱間圧延 冷間圧延 熱処理（適宜、上述の表面処理）という工程で製造できる。熱間圧延までの工程は、公知のリード導体の製造条件を利用することができる。特に、実施形態のリード導体は、冷間圧延後に、引張強さが245 MPa以上450 MPa以下を満たす範囲で破断伸びが40%以上となるように熱処理を施すことで製造することができる。破断伸びが40%以上を満たせば、熱処理後に更に冷間加工（冷間圧延）を行うことができる。熱処理後、適宜表面処理を行った後、上述の介在樹脂層を接合することで、樹脂付きリード部材を製造できる。

30

## 【0038】

熱処理は、連続処理、バッチ処理のいずれも利用できる。バッチ処理は、加熱用容器（雰囲気炉）内に加熱対象である素材を封入した状態で加熱する処理方法であり、一度に処理可能な量が限られるものの、温度や保持時間を管理し易い。連続処理は、長尺な素材（ここでは圧延材）を連続的に熱処理できる上に、素材の長手方向に均一的に加熱を行って、特性のばらつきなどを抑制できる。従って、連続処理を利用すると、所定の特性を有するリード導体を安定して量産できる。連続処理は、加熱対象である素材を抵抗加熱により加熱する直接通電方式、素材を高周波の電磁誘導により加熱する間接通電方式、加熱雰囲気とした加熱用容器内に素材を導入して熱伝導により加熱する炉式などが挙げられる。連続処理により破断伸びが40%以上である素材を得るには、例えば、以下のようにする。

40

所望の特性（ここでは、破断伸び）に関与し得る制御パラメータを適宜変化させて試料に熱処理を行い、そのときの試料の特性（破断伸び）を測定し、パラメータ値と測定データとの相関データを予め作成する。この相関データに基づいて、所望の特性（破断伸び）が得られるようにパラメータを調整する。通電方式の制御パラメータは、容器内への供給速度、素材の大きさ（厚さ）、電流値などが挙げられる。炉式の制御パラメータは、容器内への供給速度、素材の大きさ（厚さ）、炉の大きさ（炉の断面積や容積）などが挙げられる。

## 【0039】

具体的な熱処理条件は、素材の組成や厚さなどにもよるが、加熱温度は、350 以上800 以下、保持温度は、5秒以上5時間以下が挙げられる。連続処理では、保持時間

50

を5秒以上十数秒以下といった比較的短時間にすることができる。素材の組成や厚さなどに応じて、上述のように引張強さが上述の範囲を満たし、かつ破断伸びが40%以上となるように条件を調整するとよい。加熱温度が高いほど、破断伸びを高め易く、例えば、加熱温度を300以上、又は400以上、又は450以上とすることができる。又は保持時間が長いほど、破断伸びを高め易く、例えば、保持時間を0.1秒以上、又は5秒以上、又は3時間以上とすることができる。強度をより高めたい場合には、加熱温度を600以下、又は500以下、又は450以下とすることができる。又は強度をより高めたい場合には、保持時間を10時間以下、又は5時間以下、又は3時間以下とすることができる。更に強度を高めるために加熱後に加工を施し、加工硬化させることができる。つまり、引張強さと破断伸びとの調整には、JIS H 0500(1998)の伸銅品用語5603に記載される質別でいうと、O, 1/2H, 1/4Hに相当する調質(熱処理のみ、又は熱処理に加工を加えたもの)を行うことができる。

10

## 【0040】

その他の製造条件として、熱間圧延は、加熱温度が350以上850以下、が好ましい。350以上であることで圧延加工をし易くなる上に、得られた圧延材が微細な圧延組織となり、後工程でも加工性に優れて割れ難い。850以下であることで材料の融解を防止したり、割れの原因となる組織(結晶)の粗大化を防止したりすることができる。熱間圧延後、冷間圧延前に酸洗い工程や表面切削工程を備えることができる。酸洗いや表面切削を行うことで、酸化膜が形成されている場合に酸化膜を除去でき、冷間圧延を行い易い。表面切削を行うと、熱間圧延材に存在する疵などの表面欠陥も除去でき、冷間圧延を更に行い易い。特に、熱間圧延時の加熱温度を高めにする(例えば、600以上)、酸化膜が形成され易いことから、酸洗い工程や表面切削工程を備えることが好ましい。

20

## 【0041】

## [電力貯蔵デバイス]

実施形態の電力貯蔵デバイスは、代表的には、正極と、負極と、電解液と、これらを収納する容器と、正極と外部の部材とを電氣的に接続する導電部材及び負極と外部の部材とを電氣的に接続する導電部材として、2つのリード導体(正極用タブ、負極用タブ)とを備える。そして、実施形態の電力貯蔵デバイスは、2つのリード導体のうち、1つ又は2つが上述の実施形態のリード導体(樹脂付きリード部材の場合もある)である。各リード導体は、上記容器の内部から外部に亘って配置されて、一端側に正極又は負極が接続され、他端側に外部の部材が接続され、中間部に容器との固定領域を備える。リード導体の固定領域と容器との間には、リード導体に接合された介在樹脂層、又は容器の内周縁に接合された介在樹脂層、又は容器の内側面自体を構成する樹脂(上述の樹脂層)のいずれかの樹脂が介在する。実施形態の電力貯蔵デバイスのより具体的な形態は、非水電解液を用いる非水電解質電池や電気二重層キャパシタ、電解液の主溶媒を水とする水系電解質電池が挙げられる。非水電解質電池や電気二重層キャパシタ、水系電解質電池の基本的な構成は、公知のものを利用することができる。

30

## 【0042】

例えば、図1、図2に示す非水電解質電池10は、正極14と、負極15と、電解液(ここでは非水電解液)が含浸されたセパレータ13と、これらの電池要素を収納する袋状の容器11と、容器11に固定された二つの樹脂付きリード部材20とを備える。

40

## 【0043】

樹脂付きリード部材20は、実施形態のリード導体1と、リード導体1の表裏面に接合された介在樹脂層22とを備える。介在樹脂層22は、リード導体1に接する接着層220と、容器11の内面に接する表面層222とを備える二重構造である。介在樹脂層22の材質は、上述した熱可塑性ポリオレフィンが挙げられる。

## 【0044】

正極14及び負極15は、代表的には、活物質を含む粉末成形体などから構成される活物質層であり、集電体16, 17上にそれぞれ形成される。活物質は、リチウムイオン二次電池の場合、正極ではコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)などのリチウム金属酸化物

50

、負極ではカーボンなどが挙げられる。集電体 16, 17 は、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、ステンレス鋼などの金属からなる箔が代表的である。図 2 では、正極 14 を備える集電体 16 と一方のリード導体 1、負極 15 を備える集電体 17 と他方のリード導体 1 とが、それぞれリード線 19 によって接続された形態を示す。リード線 19 を介さず、リード導体 1 と集電体 16 (集電体 17) とが超音波接合などで直接圧接された形態もある。なお、電気二重層キャパシタでは、正極及び負極のそれぞれに固体活性炭を用いる。

#### 【0045】

非水電解液は、代表的には有機溶媒(溶媒)に電解質が溶解されたものが挙げられる。例えば、リチウムイオン二次電池では、有機溶媒(溶媒)にリチウム塩(電解質)が溶解された電解液が挙げられる。リチウム塩は、例えば、 $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$  などのフッ化リチウム化合物が挙げられる。有機溶媒は、プロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)などの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート(DMC)やエチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネートとの混合溶媒、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

#### 【0046】

正極 14 と負極 15 との間には、セパレータ 13 が配置されている。セパレータ 13 は、電解液の保持、両極の活物質の接触に伴う短絡防止、などの機能を有する。セパレータ 13 は、ポリオレフィンから構成される多孔質フィルムなどが挙げられる。

#### 【0047】

容器 11 は、内側から順に内側樹脂層 112、金属層 110、外側樹脂層 114 を備える多層フィルムから構成されたものが挙げられる。金属層 110 は、例えば、アルミニウム箔が挙げられる。内側樹脂層 112、外側樹脂層 114 はいずれも、上述の熱可塑性ポリオレフィンからなる多層構造が代表的である。例えば、外側樹脂層 114 において、金属層 110 側の層(内層)の材質はナイロンやマレイン酸変性ポリオレフィン(例えばマレイン酸変性低密度ポリエチレン)、容器 11 の外表面を構成する外層の材質はポリエチレンテレフタレートが挙げられる。内側樹脂層 112 において、金属層 110 側の層(内層)の材質はポリプロピレンを架橋したもの、リード導体 1 側の層(外層)、つまり介在樹脂層 22 の表面層 222 に接合される層の材質はポリプロピレンが挙げられる。図 1 に示す容器 11 は、多層フィルムの周縁部分を熱融着することで密閉されて袋状に形成される。また、容器 11 の内側樹脂層 112 と、樹脂付きリード部材 20 の介在樹脂層 22 (特に表面層 222) とを熱融着することで、樹脂付きリード部材 20 を容器 11 に固定すると共に、容器 11 を密閉する。

#### 【0048】

##### [試験例 1]

種々の組成の金属板を作製して、機械的特性を測定した。

#### 【0049】

試料 No. 1 ~ No. 8 は以下のように製造した。表 1 に示す組成(残部不可避不純物)の Cu-Zn 合金が得られるように原料を用意して、溶解鑄造 熱間圧延(加熱温度 850) 酸洗い 冷間圧延 熱処理(表 1 に示す調質)という工程によって、厚さ 0.3 mm の Cu-Zn 合金板と厚さ 0.1 mm の Cu-Zn 合金板とを製造した。表 1 の「軟材」とは、調質 O に相当し、ここでは、450 × 3 時間とした。表 1 の「1/4H」とは、調質 1/4H に相当し、ここでは、450 × 3 時間の加熱、この加熱後に冷間圧延(加工度 20%)を行った。表 1 の「1/2H」とは、調質 1/2H に相当し、ここでは、500 × 3 時間の加熱、この加熱後に冷間圧延(加工度 45%)を行った。

#### 【0050】

比較として、純ニッケルの板(試料 No. 101、軟材、Ni を 99 質量%以上含有する)、純銅の板(試料 No. 102、硬材、Cu を 99 質量%以上含有する)、純アルミニウムの板(試料 No. 103、軟材、Al を 99 質量%以上含有する)をそれぞれ用意した。試料 No. 101 ~ No. 103 はいずれも市販の板であり、厚さ 0.3 mm のもの

10

20

30

40

50

と厚さ0.1mmのものを用意した。なお、軟材は、調質Oの熱処理が施されたもの、硬材は、調質(熱処理)を行っていない圧延材である。

【0051】

作製した試料No.1~No.8のCu-Zn合金板、及び用意した試料No.101~No.103の金属板について、引張試験(室温)を行い、引張強さ(MPa)、破断伸び(%)を調べた。その結果を表1に示す。引張試験は、JIS Z 2241(2011)に基づいて行った。また、各試料No.1~No.8, No.101~No.103の導電率(%IACS)を測定した。その結果も表1に示す。導電率は、四端子法で測定した。いずれの測定も、試料は厚さ0.1mm、幅10mmとした。

【0052】

【表1】

試料 No.	材質 (質量%)	調質	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	導電率 (%IACS)
1	Cu-15%Zn	軟材	279	45	37
2	Cu-15%Zn	1/4H	316	41	35
3	Cu-20%Zn	軟材	359	56	32
4	Cu-20%Zn	1/2H	334	46	27
5	Cu-30%Zn	軟材	294	59	28
6	Cu-30%Zn	1/2H	430	40	23
7	Cu-35%Zn	軟材	331	62	27
8	Cu-35%Zn	1/2H	379	46	20
101	純ニッケル	軟材	335	28	24
102	純銅	硬材	360	2	99
103	純アルミニウム	軟材	77	25	60

【0053】

表1に示すように、試料No.1~No.8はいずれも、引張強さが245MPa以上450MPa以下を満たし、かつ破断伸びが40%以上であり、高強度かつ高靱性であることが分かる。従って、試料No.1~No.8のCu-Zn合金板は、リード導体に望まれる特性を良好に有すると期待される。一方、純ニッケルの試料No.101は軟材でも破断伸びが小さい。純銅の試料No.102は硬材であるため引張強さが高いものの破断伸びが非常に小さい。純アルミニウムの試料No.103は、軟材でも破断伸びが小さい上に、引張強さも小さい。

【0054】

[試験例2]

試験例1で作製した試料No.1~No.8のCu-Zn合金板、及び用意した試料No.101~No.103の金属板のそれぞれについて、屈曲試験と衝撃試験とを行い、特性を調べた。また、上記の試料No.1~No.8, No.101~No.103の金属板にそれぞれ、表2に示す表面処理を施してから又は表面処理を行わず、樹脂を接合して樹脂付きリード部材を模擬した試料を作製し、樹脂の接合状態を調べた。更に、上記の試料No.1~No.8, No.101~No.103の金属板について、電解液に浸漬した後の構成元素の溶出状態を調べた。

【0055】

屈曲試験は以下のように行った(図3参照)。試料Sは、厚さ0.3mm、幅1mmの金属板とした。図3に示すように対向配置させた一対のマンドレル間に試料Sを配置し、試料Sの一端を試験機のレバーで把持し、マンドレルの外周に沿って試料Sに曲げ半径R(=1mm)の曲げを加える。試料Sの他端に錘を取り付けず無荷重の状態を反復方向に屈曲させて(図3の矢印参照)、試料Sが破断するまでの回数を求める。反復を1回として数える。この回数を屈曲回数とする。マンドレルの外周面に試料Sの表裏面が接触する

ように試料 S を配置して、試料 S の厚さ方向に曲げが加わるように試料 S を屈曲させる。つまり、試料 S の表裏面が曲げの内側又は外側になるように試料 S を屈曲させる。屈曲速度は 30 回 / min とする。そして、屈曲回数が 20 回以上である場合を と評価し、20 回未満の場合を x と評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

衝撃試験は以下のように行った（図 4 参照）。試料 S は、厚さ 0.1 mm、幅 3 mm、長さ 1 m の金属板とした。図 4（A）に示すように試料 S（評点間距離  $L = 1\text{ m}$ ）の先端に錘  $w$  を取り付け、図 4（B）に示すようにこの錘  $w$  を 1 m 上方に持ち上げた後、自由落下させる（図 4（C））。そして、試料 S が断線しない最大の錘  $w$  の重量（ $\text{kg}$ ）を測定し、この重量に重力加速度（ $9.8\text{ m/s}^2$ ）と落下距離 1 m とをかけた積値を落下距離で割った値を衝撃値（ $\text{J/m}$  又は（ $\text{N}\cdot\text{m}$ ）/m）とする。その結果を表 2 に示す。この衝撃値が大きいほど、耐衝撃性に優れる、といえる。

10

【 0 0 5 7 】

樹脂付きリード部材は以下のように作製した。各試料 No. 1 ~ No. 8, No. 101 ~ No. 103 の金属板として、厚さ 0.3 mm、幅 15 mm、長さ 45 mm のものを用意した。ここでは、表 2 に示す表面処理を施す試料は、金属板の表裏面の全面に表面処理を施し、金属板の端面・側面には表面処理を施していないが、例えば、金属板の端面・側面において後述する樹脂フィルムが重なる部分などに表面処理を施すことができる。

【 0 0 5 8 】

表 2 に示す表面処理のうち、「酸性系エッチング液にて粗面化」とは、市販の酸系エッチング液を用いたエッチング処理とし、平均ピット深さが  $1\ \mu\text{m}$  となるように、エッチング時間を調整した。

20

【 0 0 5 9 】

表 2 に示す表面処理のうち、「クロメート処理」とは、市販の処理液を用いた化成処理とした。

【 0 0 6 0 】

表 2 に示す表面処理のうち、「無光沢ニッケルめっき」とは、市販のニッケルめっき液（光沢剤なし）を用いて無電解めっきを行い、平均めっき厚さが  $4\ \mu\text{m}$  となるようにめっき条件を調整した。表 2 に示す表面処理のうち、「光沢ニッケルめっき」とは、市販のニッケルめっき液（光沢用）を用いて電気めっきを行い、平均めっき厚さが  $2\ \mu\text{m}$  となるようにめっき条件を調整した。

30

【 0 0 6 1 】

表 2 に示す表面処理のうち、「Zr 塩アイオノマーを被覆」とは、以下の処理液を用いた化成処理とした。処理液は、樹脂成分としてポリアクリル酸及びポリアクリル酸アミドを含み、金属塩としてジルコニウム塩（炭酸ジルコニウムアンモニウム [ $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3$ ]）を含むものを用意した。この処理液を Cu-Zn 合金板に塗布した後、金属表面が 100 になるように加熱乾燥して、上記樹脂成分と上記金属塩を含む複合材料からなる複合層を形成した。樹脂成分と金属塩との配合割合は質量割合で 1 : 1 とし、複合層（Zr 塩アイオノマー）の平均厚さが  $150\ \text{nm}$  となるように、処理液の塗布量を調整した。

40

【 0 0 6 2 】

上述の表面処理を施した各試料 No. 2 ~ No. 7 の金属板、及び表面処理を施していない試料 No. 1, No. 8, No. 101 ~ No. 103 の金属板の表裏面に樹脂を接合した。ここでは、いずれの試料についても、接合する樹脂として、酸変性ポリプロピレンからなる接着層（試料 No. 2, No. 5 では、厚さ  $25\ \mu\text{m}$ 、それ以外の試料では厚さ  $50\ \mu\text{m}$ ）と、酸変性ポリプロピレンを架橋した表面層とを備える二重構造の樹脂フィルムを用いた。金属板の一面に接合した 1 枚の樹脂フィルムの厚さ（接着層と表面層との合計厚さ）が表 2 の値となるように、表面層の厚さを調整して樹脂フィルムを作製した。図 5（A）に示すように、各試料の金属板 100 の表裏面を 2 枚の樹脂フィルム 122 a, 122 b で挟み、熱プレスによって樹脂フィルム 122 a, 122 b を金属板 100 に接合した

50

。接合条件は、加熱温度260、圧力0.2MPa、加熱時間10秒とした。この工程によって、図5(A)に示すように金属板100の一部(ここでは周縁側の領域)が樹脂から露出するように、金属板100からなるリード導体に樹脂が接合された樹脂付きリード部材200が得られる。図5(A)に示すように金属板100に、樹脂フィルム122a, 122bから露出された領域を設けることで、樹脂同士の密着強度ではなく、金属板100と樹脂(ここでは樹脂フィルム122a, 122b)との接合強度を適切に評価することができる。

#### 【0063】

図5(B)に示すように、作製した樹脂付きリード部材200の全体を以下の電解液300に所定時間浸漬した後、以下のようにしてピール強度を測定した。電解液として、リチウムイオン二次電池の電解液に利用されているものを用意した。ここでは、電解質がLiPF<sub>6</sub>(電解質のモル濃度1mol/L)、溶媒がEC:DMC:DEC=1:1:1(V/V%)の混合有機溶媒であるもの(キシダ化学株式会社製電解液)を用意した。V/V%は、体積比を意味する。恒温槽(図示せず)を利用して、電解液の温度を60に維持し、この浸漬状態を1週間(1W=168時間)、又は4週間(4W)保持した。

10

#### 【0064】

所定の浸漬時間経過後(ここでは1W後又は4W後)、電解液300から樹脂付きリード部材200を取り出し、図5(C)に示すように一方の樹脂フィルム122a及び金属板100を切断し、金属板100を二つの金属片100L, 100sに分割する。一方の金属片100Lが十分に長くなるように分割する。分割された両金属片100L, 100sは、他方の樹脂フィルム122bに接合されたままである。他方の樹脂フィルム122bを図5(D)に示すように一方の金属片100Lから他方の金属片100sが離れるように折り返す。そして、一方の長い金属片100L及び切断された残りの樹脂フィルム片122Lと、他方の短い金属片100sとを市販の引張試験装置(図示せず)に把持して、図5(D)の矢印に示すように両金属片100L, 100sが離れる方向に引っ張る。引っ張る力が大きくなるにつれて、他方の樹脂フィルム122bは、一方の長い金属片100Lから剥がされる。ここでは、他方の樹脂フィルム122bが一方の長い金属片100Lから完全に剥がされるまでの最大の引張力をピール強度(N)とし、n=3の平均値を表2に示す。このピール強度(N)が大きいほど、金属板100と樹脂との密着性に優れる、といえる。

20

30

#### 【0065】

構成元素の溶出状態は、以下のようにして調べた。試料は、厚さ0.3mm、幅15mm、長さ45mmの金属板とした。各試料の金属板をそれぞれ、電解液(50g)に含浸し、電解液の温度を60に維持し、この浸漬状態を1週間(168時間)保持した。電解液は、上述のピール強度の測定に用いたものと同じものを用意した。所定の浸漬時間経過後、電解液を成分分析して、電解液中のCuの含有量、及びZnの含有量を測定した。その結果を表2に示す。成分分析は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置を用いて行った。また、含有量は、体積ppmで示す。

#### 【0066】

【表 2】

試料 No.	材質 調質 (質量%)	表面処理 有無・条件	樹脂 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	60℃電解液 浸漬後 ピール強度(N)		60℃電解液 浸漬後 溶解量(ppm)		屈曲 試験		衝撃値 (J/m)
				1W 浸漬後	4W 浸漬後	Cu	Zn	屈曲 回数	判定	
1	Cu-15%Zn 軟材	なし	125	12	10	20.9	12.7	25	○	$\geq 15$
2	Cu-15%Zn 1/4H	酸性系エッチング液 にて粗面化 (平均ピット深さ $1\mu\text{m}$ )	50	16	11	25.6	14.6	23	○	$\geq 15$
3	Cu-20%Zn 軟材	クロメート処理	75	14	12	10.5	13.7	34	○	$\geq 15$
4	Cu-20%Zn 1/2H	無光沢ニッケルめつき 厚さ $4\mu\text{m}$	150	13	12	0	0	29	○	$\geq 15$
5	Cu-30%Zn 軟材	Zr 塩アノマーを被覆 (厚さ $150\text{nm}$ )	50	17	15	12.1	24	43	○	$\geq 15$
6	Cu-30%Zn 1/2H	光沢ニッケルめつき 厚さ $2\mu\text{m}$	100	14	12	0	0	32	○	$\geq 15$
7	Cu-35%Zn 軟材	Zr 塩アノマーを被覆 (厚さ $150\text{nm}$ )	300	14	11	7.6	13.5	42	○	$\geq 15$
8	Cu-35%Zn 1/2H	なし	250	10	8	34.3	34.6	34	○	$\geq 15$
101	純ニッケル 軟材	なし	100	13	8	—	—	16	×	$\geq 15$
102	純銅 硬材	なし	125	11	7	45.1	0	10	×	1
103	純アルミニウム 軟材	なし	270	0	0	—	—	17	×	4

## 【0067】

表 2 に示すように、引張強さが  $245\text{MPa}$  以上  $450\text{MPa}$  以下を満たし、かつ破断伸びが  $40\%$  以上である試料 No. 1 ~ No. 8 はいずれも、屈曲回数が 20 回以上と多く、繰り返しの曲げを行っても破断し難いことが分かる。かつ、試料 No. 1 ~ No. 8 はいずれも、衝撃値が  $15\text{J/m}$  以上と高く、衝撃を受けても破断し難いことが分かる。これらのことから、試料 No. 1 ~ No. 8 はいずれも、曲げ特性に優れると共に、耐衝撃性にも優れることが分かる。従って、試料 No. 1 ~ No. 8 の Cu-Zn 合金板は、リード導体や樹脂付きリード部材の素材に好適に利用できると期待される。一方、試料 No. 101 ~ No. 103 はいずれも、屈曲回数が 20 回未満であり、曲げ特性が不十分である。この理由の一つとして、破断伸びが  $40\%$  未満（ここではいずれも  $30\%$  未満）であることが考えられる。試料 No. 102, No. 103 は、更に衝撃値も低く、 $5\text{J/m}$  未満である。この理由の一つとして、硬材の試料 No. 102 は破断伸びが非常に低いこと、試料 No. 103 は引張強さが低いことが考えられる。

## 【0068】

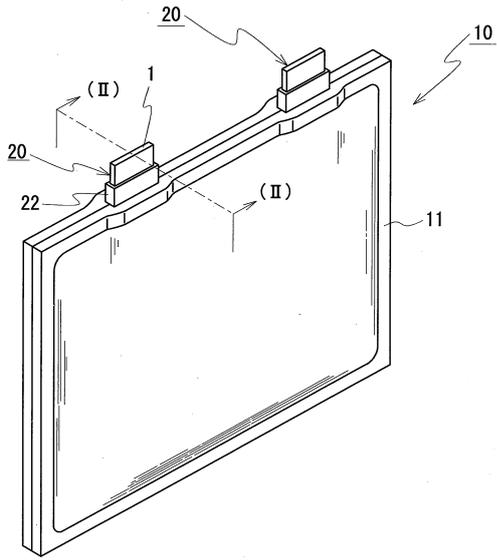
なお、図 5 に示すような樹脂付きリード部材を試料として、上述のように屈曲試験を行ったところ、試料 No. 1 ~ No. 8 はいずれも、屈曲回数が 20 回以上であり、屈曲後に樹脂フィルムが剥離することもなかった。

## 【0069】

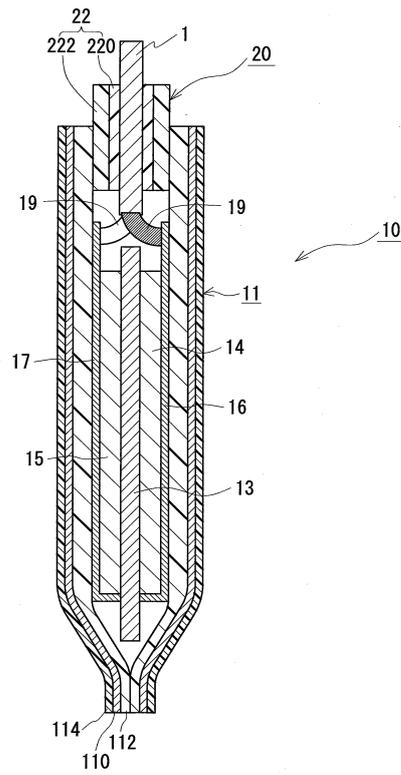
また、表 2 に示すように試料 No. 1 ~ No. 8 はいずれも、ピール強度が  $5\text{N}$  以上であり、樹脂との密着性にも優れることが分かる。特に表面処理を行った試料 No. 2 ~ No. 7 はピール強度がより高いことが分かる。従って、表面処理を行うことで、樹脂との密着性の向上を図ることができるといえる。また、表面処理を行った試料 No. 2 ~ No. 7 は、電解液中に Cu や Zn の溶解量が少ないこと、即ち、各試料を構成する金属板の構成元



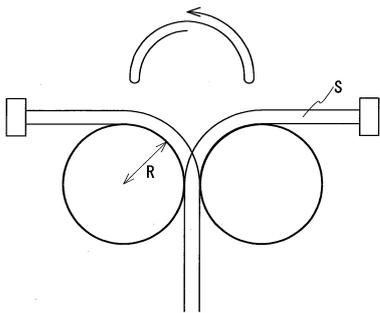
【 図 1 】



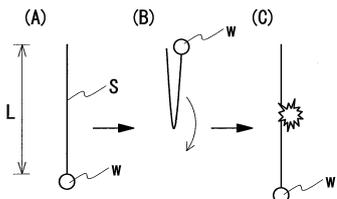
【 図 2 】



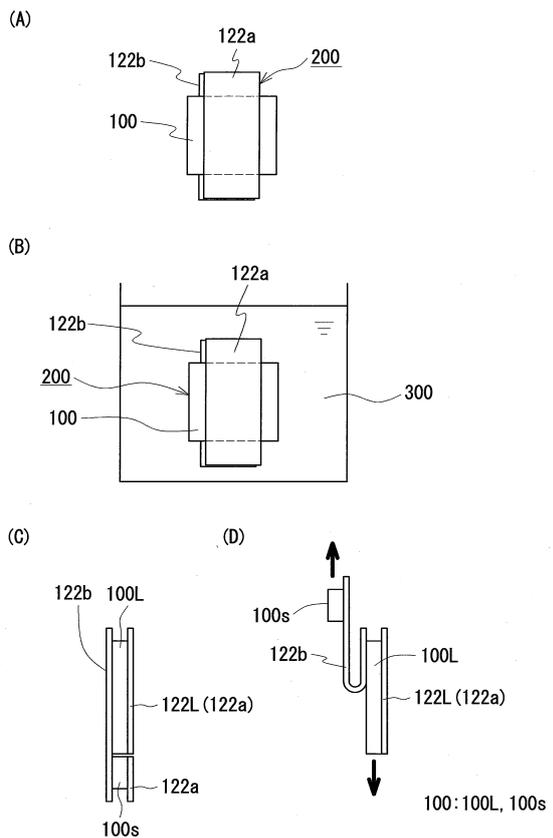
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 2 C 9/04 (2006.01) C 2 2 C 9/04

(72)発明者 田口 暁彦  
栃木県鹿沼市さつき町3番3号 住友電工電子ワイヤー株式会社内

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 国際公開第2013/042678(WO,A1)  
特開2006-128096(JP,A)  
特開2008-007839(JP,A)  
特開2006-188722(JP,A)  
特開2004-002989(JP,A)  
特開2004-292875(JP,A)  
特開2011-214036(JP,A)  
特開2009-062610(JP,A)  
特開2013-93498(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 2 / 2 6  
H 0 1 M 2 / 3 0  
H 0 1 M 2 / 0 6  
H 0 1 G 1 1 / 6 8  
H 0 1 G 1 1 / 7 4  
C 2 2 C 9 / 0 4