(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0027004
(43) 공개일자 2024년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/119 (2021.01) *C22C 21/06* (2006.01)
C22F 1/047 (2006.01) *H01G 11/78* (2013.01)
H01M 50/105 (2021.01) *H01M 50/129* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/119 (2021.01)
C22C 21/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7001897
(22) 출원일자(국제) 2022년06월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/026107
(87) 국제공개번호 WO 2023/277108
국제공개일자 2023년01월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-108023 2021년06월29일 일본(JP)

(71) 출원인
다이니폰 인사츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고
(72) 발명자
다카하기 아쓰코
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내
하야시 신지
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

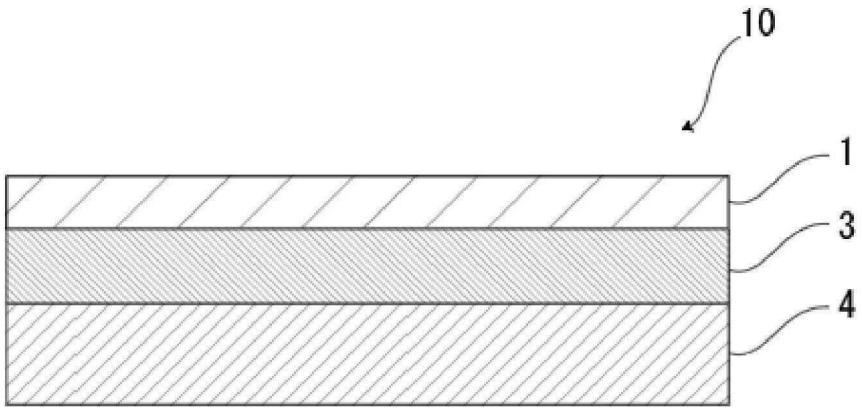
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **축전 디바이스용 외장재, 그 제조 방법, 및 축전 디바이스**

(57) 요 약

적어도, 기재층(基材層), 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고, 상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고, 상기 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22F 1/047 (2013.01)
H01G 11/78 (2023.08)
H01M 50/105 (2021.01)
H01M 50/129 (2021.01)
(72) 발명자
히라키 겐타
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내
야마자키 마사야스
일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키가이샤내

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도, 기재층(基材層), 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고,

상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하, 잔부가 Al과 불가피한 불순물의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고,

상기 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하를 만족하고,

상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 5.0원자% 이상의 Mg를 포함하고, 또한, 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 두께가 80Å 이상인 산화피막을 가지는, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하를 만족하고,

상기 알루미늄 합금박은, 인장강도가 110MPa 이상 180MPa 이하, 파단신장이 10% 이상인, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하를 만족하고,

상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 15.0원자% 이상의 Mg를 포함하고, 또한, 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 두께가 120Å 이상인 산화피막을 가지는, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하를 만족하고,

상기 알루미늄 합금박은, 인장강도가 180MPa 이상, 파단신장이 15% 이상인, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박은, 집합 조직의 Copper 방위, R 방위의 각각의 방위 밀도가 15 이하인, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박은, 평균 결정 입경(粒徑)이 25㎛ 이하인, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박은, 상기 불가피한 불순물로서 Mn: 0.1질량% 이하를 포함하는, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 합금박의 조성은, Si: 0.5질량% 이하를 만족하는, 축전 디바이스용 외장재.

청구항 10

적어도 양극, 음극 및 전해질을 구비한 축전 디바이스 소자가, 제1항 또는 제2항에 기재된 축전 디바이스용 외장재에 의해 형성된 포장체 중에 수용되어 있는, 축전 디바이스.

청구항 11

적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층이 이 순서로 되도록 적층하여 적층체를 얻는 공정을 포함하고 있고,

상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고,

상기 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 축전 디바이스용 외장재, 그 제조 방법, 및 축전 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 다양한 타입의 축전 디바이스가 개발되어 있지만, 모든 축전 디바이스에 있어서, 전극이나 전해질 등의 축전 디바이스 소자를 봉지(封止)하기 위해 포장 재료(외장재)가 불가결한 부재가 되어 있다. 종래, 축전 디바이스용 외장재로서 금속제의 외장재가 다용되고 있었다.

[0003] 한편, 최근, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, PC, 카메라, 휴대전화기 등의 고성능화에 따라, 축전 디바이스에는, 다양한 형상이 요구되고 또한, 박형화나 경량화가 요구되고 있다. 그러나, 종래 다용되고 있던 금속제의 축전 디바이스용 외장재에서는, 형상의 다양화에 추종하는 것이 곤란하며, 또한 경량화에도 한계가 있는 결점이 있다.

[0004] 이에, 최근, 다양한 형상으로 가공이 용이하며, 박형화나 경량화를 실현할 수 있는 축전 디바이스용 외장재로서, 기재/알루미늄 합금박층/열융착성 수지층이 순차적으로 적층된 필름형의 외장재가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조).

[0005] 이와 같은 필름형의 외장재에 있어서는, 일반적으로, 냉간성형에 의해 오목부가 형성되고, 상기 오목부에 의해 형성된 공간에 전극이나 전해액 등의 축전 디바이스 소자를 배치하고, 열융착성 수지층끼리를 열융착시킴으로써, 외장재의 내부에 축전 디바이스 소자가 수용된 축전 디바이스가 얻어진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2008-287971호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 축전 디바이스의 에너지 밀도를 높이는 관점 등으로부터, 필름형의 외장재에는, 성형에 의해 깊은 오목부를 형성하는 것이 요구된다. 따라서, 축전 디바이스용 외장재에 사용되는 알루미늄 합금박에는, 높은 성형성이 요구된다.

[0008] 성형성이 우수한 알루미늄 합금박으로서는, Al-Fe 합금계의 연질 알루미늄 합금박이 알려져 있다. 이와 같은 연질 알루미늄 합금박의 구체예로서는, 예를 들면, JIS H4160:1994 A8021H-O에서 규정되는 조성, JIS H4160:1994 A8079H-O에서 규정되는 조성, JIS H4000:2014 A8021P-O에서 규정되는 조성, 또는 JIS H4000:2014 A8079P-O에서 규정되는 조성을 구비하는 알루미늄 합금박이 알려져 있다.

[0009] 한편, 축전 디바이스용 외장재의 성형 공정이나, 축전 디바이스용 외장재에 축전 디바이스 소자를 수용하여 히트 실링하는 공정, 또한 히트실링한 부분을 절곡하는 공정 등에 있어서, 외부 단자와 축전 디바이스용 외장재의 알루미늄 합금박이 이물질을 통하여 단락(短絡), 혹은 히트실링 시의 압력 불균일에 의해 외부 단자와 축전 디바이스용 외장재의 알루미늄 합금박이 근접 혹은 접촉하여 단락하고, 또한 최내층(最內層)에 위치하는 열융착성 수지층에 미세한 크랙이나 핀홀(pinhole)이 발생하면, 열융착성 수지층에 침투한 전해액을 통하여 축전 디바이스용 외장재의 알루미늄 합금박과 외부 단자 사이에서 통전(通電)하고, 알루미늄 합금박이 전해액중의 리튬 이온과 합금화 부식할 가능성이 있다(특히, 알루미늄 합금박과 음극단자이 전해액을 통하여 단락하면, 알루미늄 합금박이 부식하기 쉽다). 알루미늄 합금박이 부식하면, 알루미늄 합금박이 팽창하는 등의 문제점이 생기고, 축전 디바이스의 성능이 열화에 연결된다.

[0010] 이와 같은 상황 하, 본 개시는, 적어도, 기재층(基材層), 알루미늄 합금박층을 포함하는 배리어층 및 열융착성 수지층이 이 순서로 적층된 축전 디바이스용 외장재이며, 전해액이 부착된 상태에서 통전이 발생한 경우의 알루미늄 합금박의 부식이 효과적으로 억제되고, 더욱 높은 기계적 강도와 높은 성형성을 가지는, 축전 디바이스용 외장재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 개시의 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 예의(銳意) 검토를 행하였다. 구체적으로는, 축전 디바이스용 외장재의 배리어층에 사용되는 알루미늄 합금박의 조성과 물성에 대하여 검토를 거듭하여, Mg와 Fe의 함유량을 소정 범위로 설정하고, 또한, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비를 제어함으로써, 전해액이 부착된 상태에서 통전이 생긴 경우의 부식이 효과적으로 억제되고, 나아가서는 축전 디바이스용 외장재에 대하여 높은 기계적 강도와 높은 성형성이 부여되는 것을 발견하였다.

[0012] 본 개시는, 이러한 지견에 기초하여, 더욱 검토를 거듭하는 것에 의해 완성된 것이다. 즉, 본 개시는, 하기 태양의 발명을 제공한다.

[0013] 적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고,

[0014] 상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고,

[0015] 상기 알루미늄 합금박은, 후방산란전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재.

발명의 효과

[0016] 본 개시에 의하면, 적어도, 기재층, 알루미늄 합금박층을 포함하는 배리어층, 및 열융착성 수지층이 이 순서로 적층된 축전 디바이스용 외장재로서, 전해액이 부착된 상태에서 통전이 발생한 경우의 알루미늄 합금박의 부식이 효과적으로 억제되고, 더욱 높은 기계적 강도와 높은 성형성을 가지는, 축전 디바이스용 외장재를 제공할 수 있다. 또한, 본 개시에 의하면, 상기 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법, 및 축전 디바이스를 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 단면 구조의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 단면 구조의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 단면 구조의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 4는 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 단면 구조의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 5는 본 개시의 실시예에 있어서의 한계성형 높이시험에서 사용하는 각형 펀치의 평면형상을 나타낸 도면이다.

도 6은 부식성의 평가에 사용한 알루미늄 합금박의 표면을 나타내는 현미경 사진이다. (a)는, 부식이 없는 표면이며, (b)는, 부식이 있는 표면이다.

도 7은 강체진자측정에 의한 지수감쇠율(ΔE)의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이다.

도 8은 열융착성 수지층의 열융착부의 내측에 형성되는 돌출부를 설명하기 위한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고, 상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고, 상기 알루미늄 합금박은, 후방산란전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는 것을 특징으로 한다. 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 의하면, 상기 구성을 구비하고 있으므로, 전해액이 부착된 상태에서 통전이 발생한 경우의 알루미늄 합금박의 부식이 효과적으로 억제되고, 또한 높은 기계적 강도와 높은 성형성을 가진다.

[0019] 이하, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재, 그 제조 방법, 및 축전 디바이스에 대하여 상술한다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 「~」로 표시되는 수치범위는 「이상」, 「이하」를 의미한다. 예를 들면, 2~15㎜의 표기는, 2㎜ 이상 15㎜ 이하를 의미한다.

[0020] 1. 축전 디바이스용 외장재

[0021] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(10)는, 예를 들면, 도 1로부터 도 4에 나타낸 바와 같이, 적어도, 기재층(1), 배리어층(3) 및 열융착성 수지층(4)을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있다. 축전 디바이스용 외장재(10)에 있어서, 기재층(1)이 최외층측이 되고, 열융착성 수지층(4)은 최내층이 된다. 축전 디바이스용 외장재(10)와 축전 디바이스 소자를 사용하여 축전 디바이스를 조립할 때, 축전 디바이스용 외장재(10)의 열융착성 수지층(4)끼리를 대향시킨 상태에서, 둘레부를 열융착시킴으로써 형성된 공간에, 축전 디바이스 소자가 수용된다.

[0022] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 배리어층(3)은, 알루미늄 합금박을 포함하고 있다. 즉, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 배리어층(3)은, 알루미늄 합금박에 의해 구성할 수 있다. 후술하는 소정의 조성 및 특성을 만족하는 알루미늄 합금박을 사용한 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 알루미늄 합금박의 부식이 효과적으로 억제되고, 또한 기계적 강도 및 성형성이 우수하다.

[0023] 축전 디바이스용 외장재(10)는, 예를 들면 도 2~도 4에 나타낸 바와 같이, 기재층(1)과 배리어층(3) 사이에, 이들 층간의 접착성을 높이는 것 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 접착제층(2)을 가지고 있어도 된다. 또한, 예를 들면 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 배리어층(3)과 열융착성 수지층(4) 사이에, 이들 층간의 접착성을 높이는 것 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 접착층(5)을 가지고 있어도 된다. 또한, 도 4에 나타낸 바와 같이, 기재층(1)의 외측(열융착성 수지층(4) 측과는 반대측)에는, 필요에 따라 표면 피복층(6)등이 설치되어 있어도 된다.

[0024] 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 두께로서는, 특별히 제한되지 않지만, 비용 삭감, 에너지 밀도 향상 등의 관점에서는, 예를 들면 190μm 이하, 바람직하게는 약 180μm 이하, 약 155μm 이하, 약 120μm 이하이다. 또한, 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 두께로서는, 축전 디바이스 소자를 보호한다는 축전 디바이스용 외장재의 기능을 유지하는 관점에서는, 바람직하게는 약 35μm 이상, 약 45μm 이상, 약 60μm 이상을 예로 들 수 있다. 또한, 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 바람직한 범위에 대해서는, 예를 들면, 35~190μm 정도, 35~180μm 정도, 35~155μm 정도, 35~120μm 정도, 45~190μm 정도, 45~180μm 정도, 45~155μm 정도, 45~120μm 정도, 60~190μm 정도, 60~180μm 정도, 60~155μm 정도, 60

~120㎛ 정도이며, 특히 60~155㎛ 정도가 바람직하다.

[0025] 축전 디바이스용 외장재(10)에 있어서, 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 두께(총두께)에 대한, 기재층(1), 필요에 따라 설치되는 접착제층(2), 배리어층(3), 필요에 따라 설치되는 접착층(5), 열융착성 수지층(4), 및 필요에 따라 설치되는 표면피복층(6)의 합계 두께의 비율은, 바람직하게는 90% 이상이며, 보다 바람직하게는 95% 이상이며, 더욱 바람직하게는 98% 이상이다. 구체예로서는, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(10)가, 기재층(1), 접착제층(2), 배리어층(3), 접착층(5), 및 열융착성 수지층(4)을 포함하는 경우, 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 두께(총두께)에 대한, 이들 각 층의 합계 두께의 비율은, 바람직하게는 90% 이상이며, 보다 바람직하게는 95% 이상이며, 더욱 바람직하게는 98% 이상이다.

[0026] 그리고, 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 후술하는 배리어층(3)에 대해서는, 통상, 그 제조 과정에서의 MD(Machine Direction)와 TD(Transverse Direction)을 판별할 수 있다. 배리어층(3)이 알루미늄 합금박에 의해 구성되어 있는 경우, 금속박의 압연 방향(RD: Rolling Direction)에는, 금속박의 표면에, 소위 압연흔으로 불리우는 선형의 줄이 형성되어 있다. 압연흔은, 압연 방향을 따라 연장하고 있으므로, 금속박의 표면을 관찰함으로써, 금속박의 압연 방향을 파악할 수 있다. 또한, 적층체의 제조 과정에 있어서는, 통상, 적층체의 MD와, 금속박의 RD가 일치하므로, 적층체의 금속박의 표면을 관찰하고, 금속박의 압연 방향(RD)을 특정함으로써, 적층체의 MD를 특정할 수 있다. 또한, 적층체의 TD는, 적층체의 MD와는 수직 방향이므로, 적층체의 TD에 대해서도 특정할 수 있다.

[0027] 또한, 알루미늄 합금박의 압연흔에 의해 축전 디바이스용 외장재의 MD를 특정할 수 없는 경우에는, 다음 방법에 의해 특정할 수 있다. 축전 디바이스용 외장재의 MD의 확인 방법으로서, 축전 디바이스용 외장재의 열융착성 수지층의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 해도(海島) 구조를 확인하는 방법이 있다. 상기 방법에 있어서는, 열융착성 수지층의 두께 방향에 대하여 수직한 방향의 섬의 형상의 직경의 평균이 최대인 단면과 평행한 방향을, MD로 판단할 수 있다. 구체적으로는, 열융착성 수지층의 길이 방향의 단면과, 상기 길이 방향의 단면과 평행한 방향으로부터 10도씩 각도를 변경하고, 길이 방향의 단면에 대하여 수직한 방향까지의 각 단면(합계 10의 단면)에 대하여, 각각, 전자현미경 사진으로 관찰하여 해도 구조를 확인한다. 다음으로, 각 단면에 있어서, 각각, 각각의 섬의 형상을 관찰한다. 각각 의 섬의 형상에 대하여, 열융착성 수지층의 두께 방향에 대하여 수직 방향의 최좌측단과, 상기 수직 방향의 최우측단을 연결하는 직선 거리를 직경(y)으로 한다. 각 단면에 있어서, 섬의 형상의 상기 직경(y)이 큰 순서로 상위 20개의 직경(y)의 평균을 산출한다. 섬의 형상의 상기 직경(y)의 평균이 가장 큰 단면과 평행한 방향을 MD로 판단한다.

[0028] 축전 디바이스용 외장재를 형성하는 각 층

[0029] [기재층(1)]

[0030] 본 개시에 있어서, 기재층(1)은, 축전 디바이스용 외장재의 기재로서의 기능을 발휘시키는 것 등을 목적으로 하여 설치되는 층이다. 기재층(1)은, 축전 디바이스용 외장재의 외층측에 위치한다.

[0031] 기재층(1)을 형성하는 소재에 대해서는, 기재로서의 기능, 즉 적어도 절연성을 구비하는 것을 한도로 하여 특별히 제한되지 않는다. 기재층(1)은, 예를 들면 수지를 사용하여 형성할 수 있고, 수지에는 후술하는 첨가제가 포함되어 있어도 된다.

[0032] 기재층(1)이 수지에 의해 형성되어 있는 경우, 기재층(1)은, 예를 들면 수지에 의해 형성된 수지 필름이라도 되고, 수지를 도포하여 형성한 것이라도 된다. 수지 필름은, 미연신 필름이라도 되고, 연신 필름이라도 된다. 연신 필름으로서는, 1축 연신 필름, 2축 연신 필름을 예로 들 수 있고, 2축 연신 필름이 바람직하다. 2축 연신 필름을 형성하는 연신 방법으로서는, 예를 들면, 축차 2축 연신법, 인플레이션법, 동시 2축 연신법 등이 있다. 수지를 도포하는 방법으로서는, 롤코팅법, 그라비아코팅법, 압출코팅법 등을 예로 들 수 있다.

[0033] 기재층(1)을 형성하는 수지로서는, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 불소 수지, 폴리우레탄, 규소 수지, 페놀 수지 등의 수지나, 이들 수지의 변성물이 있다. 또한, 기재층(1)을 형성하는 수지는, 이들 수지의 공중합물이라도 되고, 공중합물의 변성물이라도 된다. 또한, 이들 수지의 혼합물이라도 된다.

[0034] 기재층(1)을 형성하는 수지로서는, 이들 중에서도, 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리아미드를 들 수 있다.

[0035] 폴리에스테르로서는, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 공중합 폴리에스테르 등을 예로 들 수 있다. 또한,

공중합 폴리에스테르로서는, 에틸렌테레프탈레이트를 반복단위의 주체로 한 공중합 폴리에스테르 등을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌테레프탈레이트를 반복단위의 주체로 하여 에틸렌이소프탈레이트와 중합하는 공중합체 폴리에스테르(이하, 폴리에틸렌(테레프탈레이트/이소프탈레이트)에 따라서 약칭함), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/아디페이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/나트륨술포이소프탈레이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/나트륨이소프탈레이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/페닐-디카르복실레이트), 폴리에틸렌(테레프탈레이트/데칸디카르복실레이트) 등을 예로 들 수 있다. 이들 폴리에스테르는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0036] 또한, 폴리아미드로서는, 구체적으로는, 나일론6, 나일론66, 나일론610, 나일론12, 나일론46, 나일론6과 나일론66의 공중합체 등의 지방족 폴리아미드; 테레프탈산 및/또는 이소프탈산에 유래하는 구성단위를 포함하는 나일론6I, 나일론6T, 나일론6IT, 나일론6I6T(I는 이소프탈산, T는 테레프탈산을 나타냄) 등의 헥사메틸렌디아민-이소프탈산-테레프탈산 공중합 폴리아미드, 폴리아미드 MXD6(폴리메타크실릴렌아디파미드) 등의 방향족을 포함하는 폴리아미드; 폴리아미드 PACM6(폴리비스(4-아미노시클로헥실)메탄아디파미드) 등의 지환식 폴리아미드; 또한 락탐 성분이나, 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 성분을 공중합시킨 폴리아미드, 공중합 폴리아미드와 폴리에스테르나 폴리알킬렌에테르글리콜과의 공중합체인 폴리에스테르아미드 공중합체나 폴리에테르에스테르아미드 공중합체; 이들의 공중합체 등의 폴리아미드를 예로 들 수 있다. 이들 폴리아미드는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0037] 기재층(1)은, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 및 폴리올레핀 필름 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하고, 연신 폴리에스테르 필름, 및 연신 폴리아미드 필름, 및 연신 폴리올레핀 필름 중 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하고, 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 연신 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름, 연신 나일론 필름, 연신 폴리프로필렌 필름 중 적어도 1개를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 2축 연신폴리부틸렌테레프탈레이트 필름, 2축 연신 나일론 필름, 2축 연신 폴리프로필렌 필름 중 적어도 1개를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 기재층(1)은, 단층이라도 되고, 2층 이상에 의해 구성되어 있어도 된다. 기재층(1)이 2층 이상에 의해 구성되어 있는 경우, 기재층(1)은, 수지 필름을 접착제 등으로 적층시킨 적층체라도 되고, 수지를 공압출하여 2층 이상으로 한 수지 필름의 적층체라도 된다. 또한, 수지를 공압출하여 2층 이상으로 한 수지 필름의 적층체를, 미연신인 채로 기재층(1)으로 해도 되고, 1축 연신 또는 2축 연신하여 기재층(1)으로 해도 된다.

[0039] 기재층(1)에 있어서, 2층 이상의 수지 필름의 적층체의 구체예로서는, 폴리에스테르 필름과 나일론 필름의 적층체, 2층 이상의 나일론 필름의 적층체, 2층 이상의 폴리에스테르 필름의 적층체 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 연신 나일론 필름과 연신 폴리에스테르 필름의 적층체, 2층 이상의 연신 나일론 필름의 적층체, 2층 이상의 연신 폴리에스테르 필름의 적층체가 바람직하다. 예를 들면, 기재층(1)이 2층의 수지 필름의 적층체인 경우, 폴리에스테르 수지 필름과 폴리에스테르 수지 필름의 적층체, 폴리아미드 수지 필름과 폴리아미드 수지 필름의 적층체, 또는 폴리에스테르 수지 필름과 폴리아미드 수지 필름의 적층체가 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 적층체, 나일론 필름과 나일론 필름의 적층체, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름과 나일론 필름의 적층체가 보다 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 수지는, 예를 들면 전해액이 표면에 부착되었을 때 변색하기 어려우므로, 기재층(1)이 2층 이상의 수지 필름의 적층체인 경우, 폴리에스테르 수지 필름이 기재층(1)의 최외층에 위치하는 것이 바람직하다.

[0040] 기재층(1)이, 2층 이상의 수지 필름의 적층체인 경우, 2층 이상의 수지 필름은, 접착제를 통하여 적층시켜도 된다. 바람직한 접착제에 대해서는, 후술하는 접착제층(2)에서 예시하는 접착제와 동일한 것을 들 수 있다. 그리고, 2층 이상의 수지 필름을 적층시키는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면 드라이 라미네이트법, 샌드위치 라미네이트법, 압출 라미네이트법, 서멀 라미네이트법 등이 있고, 바람직하게는 드라이 라미네이트법을 예로 들 수 있다. 드라이 라미네이트법에 의해 적층시키는 경우에는, 접착제로서 폴리우레탄 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, 접착제의 두께로서는, 예를 들면, 2~5㎛ 정도이다. 또한, 수지 필름에 앵커코팅층을 형성하고 적층시켜도 된다. 앵커코팅층은, 후술하는 접착제층(2)에서 예시하는 접착제와 동일한 것을 예로 들 수 있다. 이 때, 앵커코팅층의 두께로서는, 예를 들면 0.01~1.0㎛ 정도이다.

[0041] 또한, 기재층(1)의 표면 및 내부 중 적어도 한쪽에는, 윤활제, 난연제, 안티블록킹제, 산화방지제, 광안정제, 점착부여제, 대전방지제 등의 첨가제가 존재하고 있어도 된다. 첨가제는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0042] 본 개시에 있어서, 축전 디바이스용 외장재의 성형성을 향상시키는 관점에서는, 기재층(1)의 표면에는, 윤활제가 존재하고 있는 것이 바람직하다. 윤활제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 아미드계 윤활제를 예로 들 수 있다. 아미드계 윤활제의 구체예로서는, 예를 들면, 포화지방산 아미드, 불포화지방산 아미드, 치환 아미드, 메틸올아미드, 포화지방산 비스아미드, 불포화지방산 비스아미드, 지방산 에스테르아미드, 방향족 비스아미드 등이 있다. 포화지방산 아미드의 구체예로서는, 라우르산 아미드, 팔미트산 아미드, 스테아르산 아미드, 베헨산 아미드, 하이드록시스테아르산 아미드 등을 예로 들 수 있다. 불포화지방산 아미드의 구체예로서는, 올레산 아미드, 에루크산 아미드 등을 예로 들 수 있다. 치환 아미드의 구체예로서는, N-올레일팔미트산 아미드, N-스테아릴스테아르산 아미드, N-스테아릴올레산 아미드, N-올레일스테아르산 아미드, N-스테아릴에루크산 아미드 등을 들 수 있다. 또한, 메틸올아미드의 구체예로서는, 메틸올스테아르산 아미드 등을 들 수 있다. 포화지방산 비스아미드의 구체예로서는, 메틸렌비스스테아르산 아미드, 에틸렌비스카프르산 아미드, 에틸렌비스라우르산 아미드, 에틸렌비스스테아르산 아미드, 에틸렌비스하이드록시스테아르산 아미드, 에틸렌비스베헨산 아미드, 헥사메틸렌비스스테아르산 아미드, 헥사메틸렌비스베헨산 아미드, 헥사메틸렌하이드록시스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴아디프산 아미드, N,N'-디스테아릴세바스산 아미드 등을 들 수 있다. 불포화지방산 비스아미드의 구체예로서는, 에틸렌비스올레산 아미드, 에틸렌비스에루크산 아미드, 헥사메틸렌비스올레산 아미드, N,N'-디올레일아디프산 아미드, N,N'-디올레일세바스산 아미드 등을 들 수 있다. 지방산 에스테르 아미드의 구체예로서는, 스테아로아미드에틸스테아레이트 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 비스아미드의 구체예로서는, m-크실릴렌비스스테아르산 아미드, m-크실릴렌비스하이드록시스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴이소프탈산 아미드 등을 들 수 있다. 윤활제는, 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0043] 기재층(1)의 표면에 윤활제가 존재하는 경우, 그 존재량으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 약 3mg/m^2 이상, 보다 바람직하게는 4~15mg/m^2 정도, 더욱 바람직하게는 5~14mg/m^2 정도를 예로 들 수 있다.

[0044] 기재층(1)의 표면에 존재하는 윤활제는, 기재층(1)을 구성하는 수지에 포함되는 윤활제를 삼출(滲出)시킨 것이라도 되고, 기재층(1)의 표면에 윤활제를 도포한 것이라도 된다.

[0045] 기재층(1)의 두께에 대해서는, 기재로서의 기능을 발휘하면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 3~50㎛ 정도, 바람직하게는 10~35㎛ 정도이다. 기재층(1)이, 2층 이상의 수지 필름의 적층체인 경우, 각 층을 구성하고 있는 수지 필름의 두께로서는, 각각, 바람직하게는 2~25㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0046] [접착제층(2)]

[0047] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 접착제층(2)은, 기재층(1)과 배리어층(3)과의 접착성을 높이는 것을 목적으로 하여, 필요에 따라, 이들 사이에 설치되는 층이다.

[0048] 접착제층(2)은, 기재층(1)과 배리어층(3)을 접착 가능한 접착제에 의해 형성된다. 접착제층(2)의 형성에 사용되는 접착제는 한정되지 않지만, 화학반응형, 용제휘발형, 열용융형, 열압형 등의 어느 것이라도 된다. 또한, 2액경화형 접착제(2액성 접착제)라도 되고, 1액경화형 접착제(1액성 접착제)라도 되고, 경화 반응을 수반하지 않는 수지라도 된다. 또한, 접착제층(2)은 단층이라도 되고, 다층이라도 된다.

[0049] 접착제에 포함되는 접착 성분으로서는, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 공중합 폴리에스테르 등의 폴리에스테르; 폴리에테르; 폴리우레탄; 에폭시 수지; 페놀 수지; 나일론6, 나일론66, 나일론12, 공중합 폴리아미드 등의 폴리아미드; 폴리올레핀, 환형 폴리올레핀, 산변성 폴리올레핀, 산변성 환형 폴리올레핀 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리아세트산 비닐; 셀룰로오스; (메타)아크릴 수지; 폴리이미드; 폴리카보네이트; 요소 수지, 멜라민 수지 등의 아미노 수지; 클로로프렌 고무, 니트릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무 등의 고무; 실리콘 수지 등을 예로 들 수 있다. 이들 접착 성분은 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 접착 성분 중에서도, 바람직하게는 폴리우레탄 접착제를 예로 들 수 있다. 또한, 이들 접착 성분이 되는 수지는 적절한 경화제를 병용하여 접착 강도를 높일 수 있다. 상기 경화제는, 접착 성분이 가지는 관능기에 따라, 폴리이소시아네이트, 다관능 에폭시 수지, 옥사졸린기 함유 폴리머, 폴리아민 수지, 산무수물 등으로부터 적절한 것을 선택한다.

[0050] 폴리우레탄 접착제로서는, 예를 들면, 폴리올 화합물을 함유하는 주제(主劑)와, 이소시아네이트 화합물을 함유하는 경화제를 포함하는 폴리우레탄 접착제가 있다. 바람직하게는 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 및 아크릴폴리올 등의 폴리올을 주제로 하고, 방향족계 또는 지방족계의 폴리이소시아네이트를 경화제로 한 2액경화형의 폴리우레탄 접착제를 예로 들 수 있다. 또한, 폴리올 화합물로서는, 반복단위의 말단의 수산기에

더하여, 측쇄에도 수산기를 가지는 폴리에스테르폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 접착제층(2)이 폴리우레탄 접착제에 의해 형성되어 있는 것에 의해 축전 디바이스용 외장재에 우수한 전해액 내성(耐性)이 부여되고, 측면에 전해액이 부착되어도 기재층(1)이 박리되는 것이 억제된다.

[0051] 또한, 전고체 전지용 외장재인 경우에는, 접착제층(2)은, 후술하는 접착층(5)과 마찬가지로, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트 중 적어도 한쪽과, 지환식 이소시아네이트 화합물 및 방향족 이소시아네이트 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 이로써, 전고체 전지용 외장재는, 고온 환경에서의 기재층과 배리어층과의 디라미네이션이 억제된다. 접착재층(2)에 있어서, 상기 수지 조성물의 상세한 것에 대해서는, 접착층(5)과 동일하다.

[0052] 또한, 접착제층(2)은, 접착성을 저해하지 않는 한 다른 성분의 첨가가 허용되며, 착색제나 열가소성 엘라스토머, 점착부여제, 필러 등을 함유할 수도 있다. 접착제층(2)이 착색제를 포함하고 있는 것에 의해, 축전 디바이스용 외장재를 착색할 수 있다. 착색제로서는, 안료, 염료 등의 공지의 것을 사용할 수 있다. 또한, 착색제는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0053] 안료의 종류는, 접착제층(2)의 접착성을 손상시키지 않는 범위이면, 특별히 한정되지 않는다. 유기 안료로서는, 예를 들면, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나클리돈계, 안트라퀴논계, 디옥사진계, 인디고티오인디고계, 페리논-페릴렌계, 이소인돌레닌계, 벤즈이미다졸론계 등의 안료가 있고, 무기 안료로서는, 카본블랙계, 산화티탄계, 카드뮴계, 납계, 산화크롬계, 철계 등의 안료를 예로 들 수 있고, 그 외에, 마이카(운모)의 미분말(微粉末), 어린박(魚鱗箔) 등을 예로 들 수 있다.

[0054] 착색제 중에서도, 예를 들면 축전 디바이스용 외장재의 외관을 흑색으로 하기 위해서는, 카본블랙이 바람직하다.

[0055] 안료의 평균 입자 직경으로서는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.05~5㎛ 정도, 바람직하게는 0.08~2㎛ 정도이다. 그리고, 안료의 평균 입자 직경은, 레이저 회절/산란식 입자직경분포 측정장치에서 측정된 메디안 직경으로 한다.

[0056] 접착제층(2)에서의 안료의 함유량으로서는, 축전 디바이스용 외장재가 착색되면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 5~60질량% 정도, 바람직하게는 10~40질량%이다.

[0057] 접착제층(2)의 두께는, 기재층(1)과 배리어층(3)을 접착할 수 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 하한에 대해서는, 예를 들면, 약 1㎛ 이상, 약 2㎛ 이상이며, 상한에 대해서는, 약 10㎛ 이하, 약 5㎛ 이하를 예로 들 수 있고, 바람직한 범위에 대해서는, 1~10㎛ 정도, 1~5㎛ 정도, 2~10㎛ 정도, 2~5㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0058] [착색층]

[0059] 착색층은, 기재층(1)과 배리어층(3) 사이에 필요에 따라 설치되는 층이다(도시를 생략함). 접착제층(2)을 가지는 경우에는, 기재층(1)과 접착제층(2) 사이, 접착제층(2)과 배리어층(3) 사이에 착색층을 형성해도 된다. 또한, 기재층(1)의 외측에 착색층을 형성해도 된다. 착색층을 형성함으로써, 축전 디바이스용 외장재를 착색할 수 있다.

[0060] 착색층은, 예를 들면, 착색제를 포함하는 잉크를 기재층(1)의 표면, 접착제층(2)의 표면, 또는 배리어층(3)의 표면에 도포함으로써 형성할 수 있다. 착색제로서는, 안료, 염료 등의 공지의 것을 사용할 수 있다. 또한, 착색제는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0061] 착색층에 포함되는 착색제의 구체예로서는, [접착제층(2)]의 란에서 예시한 것과 동일한 것이 예시된다.

[0062] [배리어층(3)]

[0063] 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 배리어층(3)은, 적어도 수분의 침입을 억제하는 층이다.

[0064] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 배리어층(3)은, 알루미늄 합금박을 포함하고 있다. 이하에서, 본 개시에서의 알루미늄 합금박의 특징에 대하여 설명한다.

[0065] ·Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하

[0066] Fe는, 주조 시에 Al-Fe계 금속간 화합물로서 정출(晶出)하고, 상기 화합물의 사이즈가 큰 경우에는 소둔 시에 재결정의 사이트가 되므로, 재결정 입자를 미세화하는 효과가 있다. Fe의 함유량이 하한을 하회하면,

조대(粗大)한 금속간 화합물의 분포 밀도가 낮아지고, 결정 입자 미세화의 효과가 낮고, 최종적인 결정 입경 분포도 불균일하게 된다. 함유량이 상한을 초과하면, 결정 입자 미세화의 효과가 포화 또는 오히려 저하하고, 나아가서는 주조 시에 생성되는 Al-Fe계 금속간 화합물의 사이즈가 매우 커지고, 박(箔)의 신장과 압연성이 저하한다. 이 때문에, Fe의 함유량을 상기한 범위로 정한다. 동일한 이유로 Fe의 함유량은 하한 0.5질량%로 하는 것이 바람직하고, 또한 동일한 이유로 Fe의 함유량은 하한 1.0질량%, 상한 1.8질량%로 하는 것이 한층 바람직하다.

[0067] · Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하

[0068] Mg는 알루미늄에 고(固溶)용하고, 고용 강화에 의해 연질 박의 강도를 높일 수 있다. 또한 Mg는 알루미늄에 고용하기 쉽기 때문에, Fe와 함께 함유해도 금속간 화합물이 조대화하여 성형성이나 압연성이 저하할 위험성은 낮다. Mg의 함유량이 하한을 하회하면 강도의 향상이 불충분하게 되고, Mg의 함유량이 상한을 초과하면 알루미늄 합금박이 단단하게 되어 압연성의 저하나 성형성의 저하를 초래한다. Mg의 함유량의 특히 바람직한 범위는 0.5질량% 이상 5.0질량% 이하이다.

[0069] 또한 Mg를 첨가함으로써 리튬 이온 2차전지의 전해액에 대한 내식성이 향상되는 것도 확인되었다. 메커니즘의 상세한 것은 명확하지 않지만, Mg의 첨가량이 많을수록 알루미늄 합금박과 전해액 중의 리튬이 반응하기 어려워져, 알루미늄 합금박의 미분화(微粉化)나 관통공의 발생을 억제할 수 있다. 성형성은 약간 저하하지만, 특히 명료한 내식성 향상을 기대할 경우에도 Mg의 함유량의 하한을 0.5질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0070] · 바람직하게는 Si: 0.5질량% 이하

[0071] Si는 미량이면 박의 강도를 높일 목적으로 첨가되는 경우도 있지만, 본 개시에 있어서는 Si의 함유량이 0.5% 이하로 함으로써, 주조 시에 생성되는 Al-Fe-Si계 금속간 화합물의 사이즈가 작아지고, 박의 신장이나 성형성이 높아지고, 박 두께가 얇은 경우에도, 금속간 화합물을 기점으로 한 파단이 쉽게 생기지 않고 압연성도 높일 수 있기 때문에, 0.5질량% 이하가 바람직하다. 또한 Si를 다량으로 첨가하지 않음으로써 Mg-Si계 석출물의 생성량이 적어지고, 압연성의 저하나 Mg의 고용량의 저하가 쉽게 생기지 않아, 강도 저하를 초래하기 어려워진다. 동일한 이유로 Si의 함유량을 0.2질량% 이하로 억제하는 것이 바람직하다. Si가 낮을수록, 성형성, 압연성, 결정 입자의 미세화 정도, 그리고 연성이 양호하게 되는 경향을 가지고 있다.

[0072] 불가피한 불순물

[0073] 그 외에, Cu나 Mn 등의 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 이들 불가피한 불순물의 각 원소의 양은, 0.1질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 본 개시로서는, 상기 불가피한 불순물의 함유량의 상한이 상기 수치로 한정되는 것은 아니다.

[0074] 다만, Mn은 알루미늄에 고용하기 어려우며, Mg와 달리 고용 강화에 의해 연질 박의 강도를 크게 높이는 것은 기대할 수 없다. 또한 Fe의 함유량이 많은 합금에 Mn을 다량으로 첨가하면, 금속간 화합물의 조대화나 Al-Fe-Mn계의 거대 금속간 화합물이 생성할 위험성이 높아지고, 압연성이나 성형성의 저하를 초래할 우려가 있다. 이에 따라, Mn의 함유량은 0.1질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0075] · 집합 조직의 Copper 방위, R 방위의 각각의 방위 밀도가 15 이하

[0076] 집합 조직은 박의 기계적 성질이나 성형성에 큰 영향을 미친다. Copper 방위와 R 방위의 밀도의 어느 하나가 15를 초과하면, 성형 시에 균일한 변형을 할 수 없고 성형이 저하할 우려가 있다. 양호한 성형성을 얻기 위해 Copper 방위와 R 방위의 밀도를 각각 15 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 각각의 방위 밀도가 10 이하이다.

[0077] · 표면의 Mg 농도가 5.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 80Å 이상(Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우)

[0078] 메커니즘의 상세한 것은 명확하지 않지만, 박 표면의 Mg 농도와 산화피막 두께는 리튬 이온 2차전지의 전해액에 대한 내식성에 기여하는 것이 확인되고 있다. 박 표면의 Mg 농도가 높고, 또한 두꺼운 산화피막이 형성됨으로써 내식성이 향상된다. 이에 따라, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우, 알루미늄박 표면의 Mg 농도를 5.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 80Å 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 표면의 Mg 농도가 15.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 200Å 이상이다. 더욱 바람직하게는 표면의 Mg 농도가 20.0원자% 이상이다. 여기서, 표면의 Mg 농도는, 가장 표면으로부터 깊이 8nm까지의 표면부의 Mg 농도이며, Mg 농도는, 모든 원소의 합계 100원자%에 대한 양이다.

[0079] · 표면의 Mg 농도가 15.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 120Å 이상(Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우)

[0080] 상기한 바와 같이, 메커니즘의 상세한 것은 명확하지 않지만, 박 표면의 Mg 농도와 산화피막 두께는 리튬 이온 2차전지의 전해액에 대한 내식성에 기여하는 것이 확인되고 있다. 박 표면의 Mg 농도가 높고, 또한 두꺼운 산화피막이 형성됨으로써 내식성이 향상된다. 이에 따라, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우, 알루미늄박 표면의 Mg 농도를 15.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 120Å 이상으로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 표면의 Mg 농도가 20.0원자% 이상, 그리고 산화피막 두께 220Å 이상이다. 더욱 바람직하게는 표면의 Mg 농도가 25.0원자% 이상이다.

[0081] · 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이를 L1, 소각입계의 길이를 L2로 했을 때, L1/L2>3.0

[0082] 소둔 후의 재결정 입자 조직에서의 대각입계(HAGB; High-Angle Grain Boundary)과 소각입계(LAGB; Low-Angle Grain Boundary)의 비율이 박의 신장이나 성형성에 영향을 미친다. 최종 소둔 후의 재결정 입자 조직에 있어서 LAGB의 비율이 높은 경우에는, 변형의 국재화(局在化)를 발생시키기 용이해져 신장이나 성형성이 저하한다. 이에 따라 L1/L2>3.0로서 HAGB의 비율을 높게 함으로써 높은 신장이나 양호한 성형성을 기대할 수 있다. 보다 바람직하게는 L1/L2> 5.0이다.

[0083] · 인장강도: 110MPa 이상 180MPa 이하(Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우)

[0084] Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우, 기존의 JIS A8079나 8021 등의 박에 대하여, 극적으로 내충격성이나 찌름 강도를 향상시키기 위해서는 110MPa 이상의 인장강도가 필요하다. 특히 성형성을 중시하는 경우에는, 인장강도를 180MPa 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0085] 인장강도는, 조성의 선정과, 결정 입자 사이즈의 최적화에 의해 달성할 수 있다.

[0086] · 인장강도: 180MPa 이상(Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우)

[0087] Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우, 기존의 JIS A8079나 8021 등의 박에 대하여, 극적으로 내충격성이나 찌름 강도를 향상시키기 위해서는 180MPa 이상의 인장강도가 바람직하다. 동일한 이유로 인장강도는 200MPa 이상인 것이 바람직하다. 다만 인장강도가 높을수록, 성형성은 저하하므로, 성형성을 중시하는 경우에는 인장강도를 억제하는 것이 바람직하다.

[0088] 상기한 바와 같이, 인장강도는, 조성의 선정과 결정 입자 사이즈의 최적화에 의해 달성할 수 있다.

[0089] · 파단신장: 10% 이상(Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우)

[0090] 성형성에 대한 신장의 영향은 그 성형 방법에 따라 크게 상이하고, 또한 신장만으로 성형성이 결정되는 것은 아니다. 알루미늄 포장재에서 통상 사용되는 장출 가공에 있어서는, 알루미늄 합금박의 신장이 높을수록 성형성은 유리하며, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우, 10% 이상의 신장을 가지는 것이 바람직하다. 신장의 특성은, 조성의 선정과, 결정 입자 사이즈의 미세화에 의해 달성할 수 있다.

[0091] · 파단신장: 15% 이상(Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우)

[0092] 상기한 바와 같이, 성형성에 대한 신장의 영향은 그 성형 방법에 따라 크게 상이하며, 또한 신장만으로 성형성이 결정되는 것은 아니지만, 알루미늄 포장재에서 통상 사용되는 장출 가공에 있어서는, 알루미늄 합금박의 신장이 높을수록 성형성은 유리하며, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하의 경우, 15% 이상의 신장을 가지는 것이 바람직하다.

[0093] 상기한 바와 같이, 신장의 특성은, 조성의 선정과 결정 입자 사이즈의 미세화에 의해 달성할 수 있다.

[0094] · 평균 결정 입경: 25㎛ 이하

[0095] 연질 알루미늄 합금박은 결정 입자가 미세해지는 것에 의해, 변형했을 때의 박 표면의 거칠어지는 것을 억제할 수 있고, 높은 신장과 그에 따른 높은 성형성을 기대할 수 있다. 그리고, 이 결정 입경의 영향은 박의 두께가 얇을수록 커진다. 높은 신장 특성이나 그에 따른 고성형성을 실현하기 위해서는 평균 결정 입경이 25㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0096] 평균 결정 입경은, 조성의 선정과, 균질화 처리나 냉간 압연율의 최적화를 도모한 제조 조건에 의해 달성할 수

있다.

[0097] 이하에서, 알루미늄 합금박의 조제법에 대하여 설명한다.

[0098] 알루미늄 합금의 주괴를 반연속주조법 등의 통상적인 방법에 의해 주조한다. 알루미늄 합금의 주괴는, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하를 함유하고, 잔부가 Al과 불가피한 불순물을 포함하고, 원함에 따라Mn: 0.1질량% 이하로 한 조성을 가진다. 얻어진 주괴에 대해서는, 480~540℃로 6~12시간의 균질화 처리를 행한다.

[0099] ·균질화 처리: 450~550℃

[0100] 균질화 처리는 주괴 내의 미크로 편석(偏析)의 해소와 금속간 화합물의 분포상태를 조정하는 것을 목적으로 하고 있고, 최종적으로 목적하는 결정 입자 조직을 얻기 위해서 매우 중요한 처리이다.

[0101] 일반적으로 알루미늄 재료의 균질화 처리는 400~600℃로 장시간 행해지지만, 본 발명에서는 Fe 첨가에 의한 결정 입자 미세화를 고려할 필요가 있다.

[0102] 균질화 처리에 있어서, 450℃ 미만의 온도에서는 Fe의 석출이 불충분하게 되고, 최종 소둔 시에 결정 입자의 조대화가 우려된다. 또한, 그자리에서 재결정의 비율이 증가함으로써 LAGB의 비율이 많아지고, L1/L2의 저하가 우려된다. 또한, Copper 방위와 R 방위의 각 방위 밀도의 증가에 의한 성형성의 저하가 우려된다. 또한 550℃를 초과하는 온도에서는 정출물이 현저하게 성장하고, 최종 소둔 시의 결정 입자의 조대화나 성형성의 저하로 이어진다. 균질화 처리의 시간은 최저 3시간 이상 확보할 필요가 있다. 3시간 미만에서는 석출이 충분하지 않고, 미세한 금속간 화합물의 밀도가 저하한다. 바람직하게는 온도는 480~520℃이며 시간은 5시간 이상이다.

[0103] 균질화 처리 후, 열간압연을 행하고, 원하는 두께의 알루미늄 합금판을 얻는다. 열간압연은 통상적인 방법에 의해 행할 수 있지만, 열간압연의 권취 온도는, 재결정 온도 이상, 구체적으로는 300℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 300℃ 미만에서는 0.3μm 이하의 미세한 Al-Fe계 금속간 화합물이 석출한다. 또한, 열간압연 후에 재결정 입자와 파이버 입자가 혼재하고, 중간 소둔이나 최종 소둔 후의 결정 입자 사이즈가 불균일하게 되어 신장 특성이 저하할 우려가 있어, 바람직하지 않다.

[0104] 열간압연 후에는, 냉간압연, 중간 소둔, 최종 냉간압연을 행하여, 두께를 5~100μm로 함으로써, 본 발명의 알루미늄 합금박을 얻는다. 중간 소둔에는 코일을 노(爐)에 투입하고 일정 시간 유지하는 배치 소둔(Batch Annealing)과, 연속 소둔 라인(Continuous Annealing Line, 이하 CAL 소둔이라고 함)에 의해 재료를 급가열·급랭하는 2종류의 방식이 있다. 중간 소둔을 부하하는 경우, 어떤 방법이라도 되지만, 결정 입자의 미세화를 도모하고 고강도화를 하는 경우에는 CAL 소둔이 바람직하다. 그러나, CAL 소둔 후의 최종 냉간압연을 거쳐 최종 소둔 후에 집합 조직이 발달하고, Copper 방위와 R 방위의 밀도가 높아지고 성형성이 저하할 우려가 있다. 이에 따라, 성형성을 우선시한다면 배치 소둔이 바람직하다.

[0105] 예를 들면, 배치 소둔에서는, 300~400℃로 3시간 이상의 조건을 채용할 수 있다. CAL 소둔에서는, 승온(昇溫)속도: 10~250℃/초, 가열 온도: 400℃~550℃, 유지 시간 없음 또는 유지 시간: 5초 이하, 냉각 속도: 20~200℃/초의 조건을 채용할 수 있다. 다만, 본 발명으로서는, 중간 소둔의 유무, 중간 소둔을 행하는 경우의 조건 등은 특정한 것으로 한정되는 것은 아니다.

[0106] ·최종 냉간압연율: 84.0% 이상 97.0% 이하

[0107] 중간 소둔 후에서 최종 두께까지의 최종 냉간압연율이 높을수록, 재료에 축적되는 변형량이 많아져 최종 소둔 후의 재결정 입자가 미세화된다. 또한 그 자리에서 재결정을 억제하는 효과도 있어, L1/L2의 증가에 따르는 성형성의 향상도 기대된다. 구체적으로는 최종 냉간압연율을 84.0% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그러나, 최종 냉간압연율이 너무 높은 경우에는, 최종 소둔 후에도 Copper 방위와 R 방위의 각 방위 밀도의 증가에 의한 성형성의 저하가 우려된다. 또한 그 결과L1/L2의 저하도 발생하므로, 구체적으로는 최종 냉간압연율 97.0% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한 최종 냉간압연율이 낮은 경우에는, 결정 입자의 조대화나 L1/L2의 저하에 따른 성형성의 저하가 우려된다. 동일한 이유로 더욱 바람직한 최종 냉간압연율의 범위는 90.0% 이상 93.0% 이하이다.

[0108] 박 압연 후에는, 최종 소둔을 행하여 연질 박으로 만든다. 박 압연 후의 최종 소둔은 일반적으로 250℃~400℃에서 실시하면 된다. 그러나, Mg에 의한 내식성의 효과를 높일 경우에는 300℃ 이상이 고온에서, 5시간 이상 유지하는 것이 바람직하고, 온도는 350℃~400℃가 더욱 바람직하다.

[0109] 최종 소둔의 온도가 낮으면 연질화가 불충분하며, L1/L2의 저하나 Copper 방위와 R 방위의 각 방위 밀도의 증가

의 우려가 있다. 또한 Mg의 박 표면에 대한 농화(濃化)나 산화피막의 성장도 불충분하게 되어 내식성도 저하할 우려가 있다. 400℃를 초과하면, 박 표면에 Mg가 과도하게 농화하여 박의 변색이나, 산화피막의 성질이 변화하여 미소한 크랙이 발생함으로써 내식성이 저하할 우려가 있다. 최종 소둔의 시간은, 5시간 미만으로는, 최종 소둔의 효과가 불충분하다.

[0110] 얻어진 알루미늄 합금박은, 실온에 있어서, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하의 경우에 대해서는, 예를 들면 인장강도가 110MPa 이상 180MPa 이하, 파단신장이 10% 이상이며, Mg: 1.5질량% 초5.0질량% 이하인 경우에 대해서는, 예를 들면 인장강도가 180MPa 이상, 파단신장이 15% 이상이다. 또한, 평균 결정 입경은, 25㎛ 이하이다. 평균 결정 입경은, JIS G0551에서 규정된 절단법에 의해 구할 수 있다.

[0111] 알루미늄 합금박의 두께는, 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 적어도 수분의 침입을 억제하는 배리어층으로서의 기능을 발휘하면 되고, 하한에 대해서는 약 9㎛ 이상, 상한에 대해서는 약 200㎛ 이하를 예로 들 수 있다. 축전 디바이스용 외장재의 두께를 얇게 하는 관점에서, 알루미늄 합금박의 두께는, 예를 들면, 상한에 대해서는, 바람직하게는 약 85㎛ 이하, 보다 바람직하게는 약 50㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 약 45㎛ 이하, 특히 바람직하게는 약 40㎛ 이하이며, 하한에 대해서는, 바람직하게는 약 10㎛ 이상, 보다 바람직하게는 약 20㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 약 25㎛ 이상을 예로 들 수 있고, 상기 두께의 바람직한 범위로서는, 10~85㎛ 정도, 10~50㎛ 정도, 10~45㎛ 정도, 10~40㎛ 정도, 20~85㎛ 정도, 20~50㎛ 정도, 20~45㎛ 정도, 20~40㎛ 정도, 25~85㎛ 정도, 25~50㎛ 정도, 25~45㎛ 정도, 25~40㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

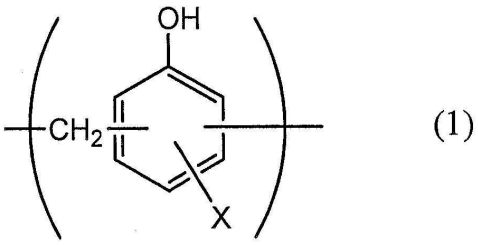
[0112] 또한, 알루미늄 합금박의 용해나 부식의 억제 등을 위하여, 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 면에 내부식성 피막을 구비하고 있는 것이 바람직하다. 알루미늄 합금박은, 내부식성 피막을 양면에 구비하고 있어도 된다. 여기서, 내부식성 피막이란, 예를 들면, 베마이트 처리 등의 열수변성 처리, 화성 처리, 양극산화 처리, 니켈이나 크롬 등의 도금 처리, 코팅제를 도포하는 부식 방지 처리를 알루미늄 합금박의 표면에 행하여, 알루미늄 합금박에 내부식성을 구비시키는 박막을 일컫는다. 내부식성 피막을 형성하는 처리로서는, 1종류를 행해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 행해도 된다. 또한, 1층뿐만 아니라 다층화할 수도 있다. 또한, 이들 처리 중, 열수변성 처리 및 양극산화 처리는, 처리제에 의해 금속박 표면을 용해시켜, 내부식성이 우수한 금속 화합물을 형성시키는 처리이다. 그리고, 이들 처리는, 화성 처리의 정의에 포함되는 경우도 있다. 또한, 알루미늄 합금박이 내부식성 피막을 구비하고 있는 경우, 내부식성 피막을 포함하여 알루미늄 합금박으로 만든다.

[0113] 내부식성 피막은, 축전 디바이스용 외장재의 성형에 있어서, 알루미늄 합금박과 기재층 사이의 디라미네이션 방지, 전해질과 수분에 의한 반응에 의해 생성하는 불화수소에 의해, 알루미늄 합금박 표면의 용해, 부식, 알루미늄 합금박 표면에 존재하는 산화알루미늄이 용해, 부식하는 것을 방지하고, 또한, 알루미늄 합금박 표면의 접착성(젖음성)을 향상시키고, 히트실링 시의 기재층과 알루미늄 합금박 사이의 디라미네이션 방지, 성형 시의 기재층과 알루미늄 합금박 사이의 디라미네이션 방지의 효과를 나타낸다.

[0114] 화성 처리에 의해 형성되는 내부식성 피막으로서는, 다양한 것이 알려져 있고, 주로, 인산염, 크롬산염, 불화물, 트리아진티올 화합물, 및 희토류산화물 중에서 적어도 1종을 포함하는 내부식성 피막 등을 예로 들 수 있다. 인산염, 크롬산염을 사용한 화성 처리로서는, 예를 들면, 크롬산 크로메이트 처리, 인산 크로메이트 처리, 인산-크롬산염 처리, 크롬산염 처리 등이 있고, 이들 처리에 사용하는 크롬 화합물로서는, 예를 들면, 질산 크롬, 불화크롬, 황산 크롬, 아세트산 크롬, 옥살산 크롬, 중인산 크롬, 크롬산 아세틸아세테이트, 염화크롬, 황산 칼륨크롬 등이 있다. 또한, 이 처리에 사용하는 인 화합물로서는, 인산 나트륨, 인산 칼륨, 인산 암모늄, 폴리인산 등을 예로 들 수 있다. 또한, 크로메이트 처리로서는 에칭 크로메이트 처리, 전해 크로메이트 처리, 도포형 크로메이트 처리 등을 예로 들 수 있고, 도포형 크로메이트 처리가 바람직하다. 이 도포형 크로메이트 처리는, 배리어층(예를 들면, 알루미늄 합금박)의 적어도 내층측의 면을, 먼저, 알칼리침지법, 전해세정법, 산세정법, 전해산세정법, 산활성화법 등의 주지의 처리 방법으로 탈지 처리를 행하고, 그 후, 탈지 처리면에 인산 Cr(크롬)염, 인산 Ti(티탄)염, 인산 Zr(지르코늄)염, 인산 Zn(아연)염 등의 인산금속염 및 이들 금속염의 혼합체를 주성분으로 하는 처리액, 또는, 인산 비금속염 및 이들 비금속염의 혼합체를 주성분으로 하는 처리액, 혹은, 이들과 합성 수지 등의 혼합물로 이루어지는 처리액을 롤코팅법, 요판인쇄법, 침지법 등의 주지의 도포법으로 도포하고, 건조시키는 처리이다. 처리액은, 예를 들면, 물, 알코올계 용제, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 에테르계 용제 등 각종 용매를 사용할 수 있으며, 물이 바람직하다. 또한, 이 때 사용하는 수지 성분으로서는, 페놀계 수지나 아크릴계 수지 등의 고분자 등을 예로 들 수 있고, 하기 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 가지는 아미노화 페놀 중합체를 사용한 크로메이트 처리 등을 예로 들 수 있다. 그리고, 상기 아미노화 페놀 중합체에 있어서, 하기 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 반복단위는, 1종류 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종류 이상이 임의의 조합이라도 된다. 아크릴계 수지는, 폴리아크릴산,

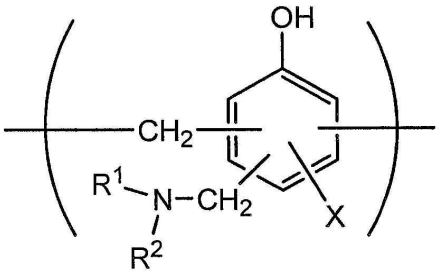
아크릴산 메타크릴산 에스테르 공중합체, 아크릴산 말레산 공중합체, 아크릴산 스티렌 공중합체, 또는 이들의 나트륨염, 암모늄염, 아민염 등의 유도체인 것이 바람직하다. 특히 폴리아크릴산의 암모늄염, 나트륨염, 또는 아민염 등의 폴리아크릴산의 유도체가 바람직하다. 본 개시에 있어서, 폴리아크릴산은, 아크릴산의 중합체를 의미하고 있다. 또한, 아크릴계 수지는, 아크릴산과 디카르복시산 또는 디카르복시산 무수물과의 공중합체인 것도 바람직하고, 아크릴산과 디카르복시산 또는 디카르복시산 무수물과의 공중합체의 암모늄염, 나트륨염, 또는 아민염인 것도 바람직하다. 아크릴계 수지는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0115]



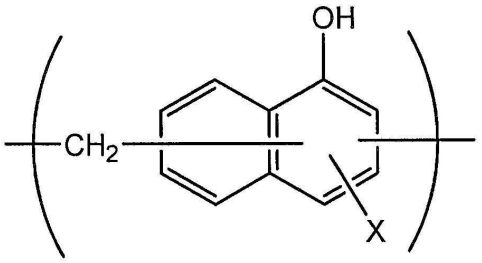
(1)

[0116]



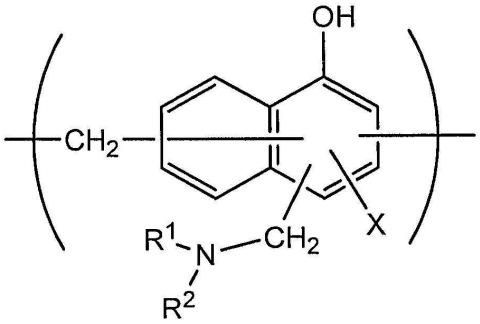
(2)

[0117]



(3)

[0118]



(4)

[0119] 일반식(1)~일반식(4) 중, X는, 수소 원자, 하이드록시기, 알킬기, 하이드록시알킬기, 알릴기 또는 벤질기를 나타낸다. 또한, R^1 및 R^2는, 각각 동일 또는 상이하며, 하이드록시기, 알킬기, 또는 하이드록시알킬기를 나타낸다. 일반식(1)~일반식(4)에 있어서, X, R^1 및 R^2로 나타내는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분지쇄형 알킬기가 있다. 또한, X, R^1 및 R^2로 나타내는 하이드록시알킬기로서는, 예를 들면, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 3-하이드록시프로필기, 1-하이드록시부틸기, 2-하이드록시부틸기, 3-하이드록시부틸기, 4-하이드록시부틸기 등의 하이드록시기가 1개 치환된 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분지쇄형 알킬기가 있다. 일반식(1)~일반식(4)에 있어서, X, R^1 및 R^2로 나타내는 알킬기 및 하이드록시알킬기는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 일반식(1)~일반식(4)에 있어서, X는, 수소 원자, 하

이드록시기 또는 하이드록시알킬기인 것이 바람직하다. 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 가지는 아미노화 페놀 중합체의 수평균분자량은, 예를 들면, 500~100만 정도인 것이 바람직하고, 1000~2만 정도인 것이 보다 바람직하다. 아미노화 페놀 중합체는, 예를 들면, 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물과 포름알데히드를 중축합하여 상기 일반식(1) 또는 일반식(3)으로 표시되는 반복단위로 이루어지는 중합체를 제조하고, 이어서, 포름알데히드 및 아민(R^1R^2NH)을 사용하여 관능기($-CH_2NR^1R^2$)를 상기에서 얻어진 중합체에 도입함으로써, 제조된다. 아미노화 페놀 중합체는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여 사용된다.

[0120] 내부식성 피막의 다른 예로서는, 희토류원소 산화물 졸, 음이온성 폴리머, 양이온성 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 코팅제를 도포하는 코팅 타입의 부식 방지 처리에 의해 형성되는 박막을 들 수 있다. 코팅제에는, 인산 또는 인산염, 폴리머를 가교시키는 가교제를 더욱 포함해도 된다. 희토류원소 산화물 졸에는, 액체분산매 중에 희토류 원소 산화물의 미립자(예를 들면, 평균 입경 100nm 이하의 입자)가 분산되어 있다. 희토류원소 산화물로서는, 산화세륨, 산화이트륨, 산화네오디뮴, 산화란탄 등을 예로 들 수 있고, 밀착성을 보다 향상시키는 관점에서 산화세륨이 바람직하다. 내부식성 피막에 포함되는 희토류원소 산화물은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 희토류원소 산화물 졸의 액체분산매로서는, 예를 들면, 물, 알코올계 용제, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 에테르계 용제 등 각종 용매를 사용할 수 있고, 물이 바람직하다. 양이온성 폴리머로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민과 카르복시산을 가지는 폴리머로 이루어지는 이온 고분자 착체, 아크릴 주골격에 1급 아민을 그라프트 중합시킨 1급 아민 그라프트 아크릴 수지, 폴리알릴아민 또는 그의 유도체, 아미노화 페놀 등이 바람직하다. 또한, 음이온성 폴리머로서는, 폴리(메타)아크릴산 또는 그의 염, 혹은 (메타)아크릴산 또는 그의 염을 주성분으로 하는 공중합체인 것이 바람직하다. 또한, 가교제가, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 카르복실기, 옥사졸린기 중 어느 하나의 관능기를 가지는 화합물과 실란커플링제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 또한, 상기 인산 또는 인산염이, 축합 인산 또는 축합 인산염인 것이 바람직하다.

[0121] 내부식성 피막의 일례로서는, 인산 중에, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화세륨, 산화주석 등의 금속 산화물이나 황산 바륨의 미립자를 분산시킨 것을 배리어층의 표면에 도포하고, 150℃ 이상으로 소부(燒付) 처리를 행함으로써 형성한 것을 들 수 있다.

[0122] 내부식성 피막은, 필요에 따라, 양이온성 폴리머 및 음이온성 폴리머 중 적어도 한쪽을 더욱 적층한 적층 구조로 해도 된다. 양이온성 폴리머, 음이온성 폴리머로서는, 전술한 것을 예로 들 수 있다.

[0123] 그리고, 내부식성 피막의 조성의 분석은, 예를 들면, 비행시간형 2차이온질량분석법을 사용하여 행할 수 있다.

[0124] 화성 처리에 있어서 알루미늄 합금박의 표면에 형성시키는 내부식성 피막의 양에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 도포형 크로메이트 처리를 행하는 경우이면, 알루미늄 합금박의 표면 $1m^2$당, 크롬산화합물이 크롬 환산으로 예를 들면, 0.5~50mg 정도, 바람직하게는 1.0~40mg 정도, 인 화합물이 인 환산으로 예를 들면, 0.5~50mg 정도, 바람직하게는 1.0~40mg 정도, 및 아미노화 페놀 중합체가 예를 들면, 1.0~200mg 정도, 바람직하게는 5.0~150mg 정도의 비율로 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0125] 내부식성 피막의 두께로서는, 특별히 제한되지 않지만, 피막의 응집력이나, 배리어층이나 열융착성 수지층과의 밀착력의 관점에서, 바람직하게는 1nm~20μm 정도, 보다 바람직하게는 1nm~100nm 정도, 더욱 바람직하게는 1nm~50nm 정도를 예로 들 수 있다. 그리고, 내부식성 피막의 두께는, 투과전자현미경에 의한 관찰, 또는, 투과전자현미경에 의한 관찰과, 에너지분산형 X선분광법 혹은 전자선에너지 손실분광법의 조합에 의해 측정할 수 있다. 비행시간형 2차이온질량분석법을 사용한 내부식성 피막의 조성의 분석에 의해, 예를 들면, Ce와 P와 O로 이루어지는 2차이온(예를 들면, $Ce_2PO_4^+$, $CePO_4^-$ 등 중 적어도 1종)이나, 예를 들면, Cr과 P와 O로 이루어지는 2차이온(예를 들면, $CrPO_2^+$, $CrPO_4^-$ 등 중 적어도 1종)에 유래하는 피크가 검출된다.

[0126] 화성 처리는, 내부식성 피막의 형성에 사용되는 화합물을 포함하는 용액을, 바코팅법, 롤코팅법, 그라비아코팅법, 침지법 등에 의해, 알루미늄 합금박의 표면에 도포한 후에, 알루미늄 합금박의 온도가 70~200℃ 정도로 되도록 가열함으로써 행해진다. 또한, 알루미늄 합금박에 화성 처리를 실시하기 전에, 미리 알루미늄 합금박을, 알칼리침지법, 전해세정법, 산세정법, 전해산세정법 등에 의한 탈지 처리에 제공해도 된다. 이와 같이 탈지 처리를 행함으로써, 알루미늄 합금박의 표면의 화성 처리를 보다 효율적으로 행하는 것이 가능하게 된다. 또한, 탈지 처리에 불소 함유 화합물을 무기산으로 용해시킨 산탈지제를 사용함으로써, 금속박의 탈지 효과뿐만 아니

라 부동태인 금속의 불화물을 형성시키는 것이 가능하며, 이와 같은 경우에는 탈지 처리만을 행해도 된다.

[0127] [열융착성 수지층(4)]

[0128] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 열융착성 수지층(4)은, 최내층에 해당하고, 축전 디바이스의 조립시에 열융착성 수지층끼리가 열융착하여 축전 디바이스 소자를 밀봉하는 기능을 발휘하는 층(실란트층)이다.

[0129] 열융착성 수지층(4)을 구성하고 있는 수지에 대해서는, 열융착 가능한 것을 한도로서 특별히 제한되지 않지만, 폴리올레핀, 산변성 폴리올레핀 등의 폴리올레핀 골격을 포함하는 수지가 바람직하다. 열융착성 수지층(4)을 구성하고 있는 수지가 폴리올레핀 골격을 포함하는 것은, 예를 들면, 적외분광법, 가스크로마토그래피 질량분석법 등에 의해 분석 가능하다. 또한, 열융착성 수지층(4)을 구성하고 있는 수지를 적외분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 적외분광법으로 무수 말레산 변성 폴리올레핀을 측정하면, 파수 1760cm^{-1} 부근과 파수 1780cm^{-1} 부근에 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 열융착성 수지층(4)이 무수 말레산 변성 폴리올레핀에 의해 구성된 층인 경우, 적외분광법으로 측정하면, 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 다만, 산변성도가 낮으면 피크가 작아져 검출되지 않는 경우가 있다. 그 경우에는 핵자기공명 분광법으로 분석 가능하다.

[0130] 폴리올레핀으로서는, 구체적으로는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌; 에틸렌-α올레핀 공중합체; 호모 폴리프로필렌, 폴리프로필렌의 블록 코폴리머(예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 블록 코폴리머), 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머(예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 코폴리머) 등의 폴리프로필렌; 프로필렌-α올레핀 공중합체; 에틸렌-부텐-프로필렌의 터폴리머 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리프로필렌이 바람직하다. 공중합체인 경우의 폴리올레핀 수지는, 블록 공중합체라도 되고, 랜덤 공중합체라도 된다. 이들 폴리올레핀계 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0131] 또한, 폴리올레핀은, 환형 폴리올레핀이라도 된다. 환형 폴리올레핀은, 올레핀과 환형 모노머의 공중합체이며, 상기 환형 폴리올레핀의 구성 모노머인 올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸-1-펜텐, 스티렌, 부타디엔, 이소프렌 등이 있다. 또한, 환형 폴리올레핀의 구성 모노머인 환형 모노머로서는, 예를 들면, 노르보르넨 등의 환형 알켄; 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 노르보르나디엔 등의 환형 디엔 등이 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 환형 알켄, 보다 바람직하게는 노르보르넨을 예로 들 수 있다.

[0132] 산변성 폴리올레핀은, 폴리올레핀을 산 성분으로 블록 중합 또는 그라프트 중합함으로써 변성한 폴리머이다. 산변성되는 폴리올레핀으로서는, 상기한 폴리올레핀이나, 상기한 폴리올레핀에 아크릴산 또는 메타크릴산 등의 극성 분자를 공중합시킨 공중합체, 또는, 가교 폴리올레핀 등의 중합체 등도 사용할 수 있다. 또한, 산변성에 사용되는 산 성분으로서는, 예를 들면, 말레산, 아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 카르복시산 또는 그의 무수물이 있다.

[0133] 산변성 폴리올레핀은, 산변성 환형 폴리올레핀이라도 된다. 산변성 환형 폴리올레핀은, 환형 폴리올레핀을 구성하는 모노머의 일부를, 산성분 대신에 공중합함으로써, 또는 환형 폴리올레핀에 대하여 산성분을 블록 중합 또는 그라프트 중합함으로써 얻어지는 폴리머이다. 산변성되는 환형 폴리올레핀에 대해서는, 상기와 동일하다. 또한, 산변성에 사용되는 산 성분으로서는, 상기한 폴리올레핀의 변성에 사용되는 산 성분과 동일하다.

[0134] 바람직한 산변성 폴리올레핀으로서는, 카르복시산 또는 그의 무수물로 변성된 폴리올레핀, 카르복시산 또는 그의 무수물로 변성된 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 폴리올레핀, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌을 예로 들 수 있다.

[0135] 열융착성 수지층(4)은, 1종의 수지 단독으로 형성해도 되고, 또한 2종 이상의 수지를 조합시킨 블렌딩 폴리머에 의해 형성해도 된다. 또한, 열융착성 수지층(4)은, 1층만으로 형성되어 있어도 되지만, 동일하거나 또는 상이한 수지에 의해 2층 이상으로 형성되어 있어도 된다.

[0136] 또한, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(1)는, 전고체 전지용 외장재로서 바람직하게 사용할 수 있고, 전고체 전지용 외장재의 열융착성 수지층(4)의 융점은, 바람직하게는 150～270℃이며, 바람직하게는 150～250℃이며, 보다 바람직하게는 180～270℃, 더욱 바람직하게는 200～270℃, 더욱 바람직하게는 200～250℃이다.

[0137] 또한, 전고체 전지용 외장재의 열융착성 수지층(4)에 포함되는 수지로서는, 전술한 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나, 산변성 폴리프로필렌, 산변성 폴리에틸렌 등의 산변성 폴리올레핀에 더하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리부틸

렌테레프탈레이트는 내열성이 우수하므로, 전고체 전지용 외장재에 있어서, 열융착성 수지층(4)은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 그리고, 열융착성 수지층(4)을 형성하는 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름은, 미리 준비한 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름를 접착층(5)과 적층하여 열융착성 수지층(4)으로 만들어도 되고, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름를 형성하는 수지를 용융 압출 등을 행하여 필름으로 만들고 또한, 접착층(5)과 적층해도 된다.

[0138] 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름은, 연신 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름이라도 되고, 미연신 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름이라도 되지만, 미연신 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름인 것이 바람직하다.

[0139] 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름은, 폴리부틸렌테레프탈레이트에 더하여, 엘라스토머를 더욱 포함하는 것이 바람직하다. 엘라스토머는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름의 고온 환경에 있어서의 내구성을 담보하면서, 그 유연성을 향상시키는 역할을 하는 것이다. 바람직한 엘라스토머로서는, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 폴리우레탄계, 폴리올레핀계, 폴리스티렌계, 폴리에테르계로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 열가소성 엘라스토머, 또는, 이들의 공중합체인 열가소성 엘라스토머 등을 예로 들 수 있다. 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름에 있어서, 엘라스토머의 함유량으로서는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름의 고온 환경에서의 내구성을 담보하면서, 그 유연성을 높일 수 있는 정도라면, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 약 0.1질량% 이상, 바람직하게는 약 0.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 약 1.0질량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 3.0질량% 이상이다. 또한, 상기 함유량은, 예를 들면 약 10.0질량% 이하, 약 8.0질량% 이하, 약 5.0질량% 이하 등이다. 상기 함유량의 바람직한 범위로서는, 0.1~10.0질량% 정도, 0.1~8.0질량% 정도, 0.1~5.0질량% 정도, 0.5~10.0질량% 정도, 0.5~8.0질량% 정도, 0.5~5.0질량% 정도, 1.0~10.0질량% 정도, 1.0~8.0질량% 정도, 1.0~5.0질량% 정도, 3.0~10.0질량% 정도, 3.0~8.0질량% 정도, 3.0~5.0질량% 정도 등을 예로 들 수 있다.

[0140] 전고체 전지용 외장재에 있어서는, 열융착성 수지층(4)이 2층 이상으로 형성되어 있는 경우, 적어도 1층이, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름에 의해 형성되어 있고, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름은, 전고체 전지용 외장재의 최내층인 것이 바람직하다. 또한, 접착층(5)과 접착하는 층은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름인 것이 바람직하다. 열융착성 수지층(4)이 2층 이상으로 형성되어 있는 경우, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름에 의해 형성되어 있지 않은 층에 대해서는, 예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나, 산변성 폴리프로필렌, 산변성 폴리에틸렌 등의 산변성 폴리올레핀 등에 의해 형성된 층이라도 된다. 다만, 폴리올레핀이나 산변성 폴리올레핀은, 폴리부틸렌테레프탈레이트와 비교하면, 고온 환경 하에서의 내구성이 낮으므로, 전고체 전지용 외장재에 있어서, 열융착성 수지층(4)은, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름만에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0141] 또한, 열융착성 수지층(4)은, 필요에 따라 윤활제 등을 포함해도 된다. 열융착성 수지층(4)이 윤활제를 포함할 경우, 축전 디바이스용 외장재의 성형성을 높일 수 있다. 윤활제로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지의 윤활제를 사용할 수 있다. 윤활제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0142] 윤활제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 아미드계 윤활제를 예로 들 수 있다. 윤활제의 구체예로서는, 기재층(1)에서 예시한 것을 들 수 있다. 윤활제는, 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0143] 열융착성 수지층(4)의 표면에 윤활제가 존재할 경우, 그 존재량으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 축전 디바이스용 외장재의 성형성을 높이는 관점에서는, 바람직하게는 10~50mg/m^2 정도, 더욱 바람직하게는 15~40mg/m^2 정도를 예로 들 수 있다.

[0144] 열융착성 수지층(4)의 표면에 존재하는 윤활제는, 열융착성 수지층(4)을 구성하는 수지에 포함되는 윤활제를 삼출시킨 것이라도 되고, 열융착성 수지층(4)의 표면에 윤활제를 도포한 것이라도 된다.

[0145] 또한, 열융착성 수지층(4)의 두께로서는, 열융착성 수지층끼리가 열융착하여 축전 디바이스 소자를 밀봉하는 기능을 발휘하면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 약 100㎛ 이하, 바람직하게는 약 85㎛ 이하, 보다 바람직하게는 15~85㎛ 정도이다. 그리고, 예를 들면, 후술하는 접착층(5)의 두께가 10㎛ 이상인 경우에는, 열융착성 수지층(4)의 두께로서는, 바람직하게는 약 85㎛ 이하, 보다 바람직하게는 15~45㎛ 정도를 예로 들 수 있고, 예를 들면, 후술하는 접착층(5)의 두께가 10㎛ 미만인 경우나 접착층(5)이 설치되어 있지 않은 경우에는, 열융착성 수지층(4)의 두께로서는, 바람직하게는 약 20㎛ 이상, 보다 바람직하게는 35~85㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0146] 또한, 열융착성 수지층으로서, 이하의 제2 태양도 바람직하다. 제2 태양에 있어서, 열융착성 수지층(4)은, 단층

또는 복층에 의해 구성되어 있고, 열융착성 수지층(4) 중, 제1 열융착성 수지층(41)이, 적층체의 표면을 구성하고 있다. 따라서, 축전 디바이스의 조립 시에 제1 열융착성 수지층(41)이 열융착하여 축전 디바이스 소자를 밀봉한다. 또한, 제2 태양에서는, 제1 열융착성 수지층(41)의 강체진자측정에 있어서의 140℃에서의 지수감쇠율(ΔE)이 0.25 이하인 것을 특징으로 하고 있다.

[0147] 열융착성 수지층(4)이 단층에 의해 구성되어 있는 경우, 열융착성 수지층(4)은, 제1 열융착성 수지층(41)을 구성한다.

[0148] 또한, 열융착성 수지층(4)이 복층에 의해 구성되어 있는 경우, 축전 디바이스용 외장재(10)를 구성하는 적층체의 표면측으로부터 순서대로, 적어도, 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있다.

[0149] 열융착성 수지층(4)이 복층에 의해 구성되어 있는 경우, 열융착성 수지층(4)은, 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)에 더하여, 제3 열융착성 수지층, 제4 열융착성 수지층 등을 제2 열융착성 수지층(42)의 배리어층(3) 측에 더욱 구비하고 있어도 된다. 열융착성 수지층(4)이 복층에 의해 구성되어 있는 경우, 열융착성 수지층(4)은, 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)의 2층에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0150] 제2 태양에 있어서는, 140℃에서의 상기 지수감쇠율(ΔE)이 0.25 이하인 것에 의해, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐이 효과적으로 억제되고, 전술한 배리어층(알루미늄 합금박)과의 상승(相乘) 효과에 의해, 축전 디바이스용 외장재의 절연성을 높일 수 있다.

[0151] 제2 태양에 있어서, 강체진자측정에 있어서의 140℃에서의 지수감쇠율은, 140℃와 같은 고온 환경에서의 수지의 경도를 나타낸 지표이며, 지수감쇠율이 작아질수록 정도 수지의 경도가 높은 것을 의미하고 있다. 열융착성 수지층을 열융착 시킬 때의 온도는 고온이며, 열융착성 수지층을 열융착시켜 형성되는 열융착부에 있어서, 열융착성 수지층이 열융착부의 내측(축전 디바이스 소자가 수용되는 공간측)에 크게 돌출하는 경우가 있다. 열융착성 수지층(4)이 열융착부의 내측에 크게 돌출하면, 이 돌출부(소위 폴리 체류)를 기점으로 하여, 열융착성 수지층(4)에 크랙이 발생하여, 절연성이 저하하기 쉬워진다. 도 8에는, 열융착성 수지층(4)의 열융착부의 내측으로 돌출부(A)가 형성된 모식적 단면도를 나타낸다. 이 단면도에 나타낸 바와 같이, 돌출부(A)에는, 단점(端点)(A1, A2)이 존재하고 있고, 이들 단점(A1, A2)은, 구조 상, 크랙의 기점이 되기 쉽다. 따라서, 열융착성 수지층(4)이 열융착부의 내측에 크게 돌출되어 돌출부가 형성되면, 크랙에 기인하여 절연성이 저하하기 쉽다. 이에 따라, 열융착부의 형상을 제어하는 것이 중요하며, 이를 위해서는, 열융착성 수지층의 고온 시의 경도가 중요하게 된다. 이에 따라, 본 발명에 있어서는, 140℃와 같은 고온에서의 지수감쇠율을 채용하고 있다. 강체진자측정에 있어서는, 수지의 온도를 저온으로부터 고온으로 상승시켰을 때의 진자의 감쇠율을 측정한다. 강체진자측정에서는, 일반적으로, 에지부를 측정 대상물의 표면에 접촉시키고, 좌우 방향으로 진자 운동시켜서, 측정 대상물에 진동을 부여한다. 본 발명의 축전 디바이스용 외장재에 있어서는, 140℃와 같은 고온 환경에서의 지수감쇠율이 0.25 이하라는 하드한 제1 열융착성 수지층(41)을 축전 디바이스용 외장재의 표면에 배치하고 있는 것에 의해, 축전 디바이스용 외장재의 열융착 시의 제1 열융착성 수지층(41)의 찌부러짐(박형화)이 억제된다. 제1 열융착성 수지층(41)의 찌부러짐이 억제됨으로써, 열융착성 수지층을 열융착시켜서 형성되는 열융착부에 있어서, 열융착성 수지층이 열융착부의 내측에 크게 돌출하는 것이 억제되고, 열융착에 의한 축전 디바이스용 외장재의 절연성의 저하가 효과적으로 억제된다.

[0152] 그리고, 지수감쇠율(ΔE)은, 하기 식에 의해 산출된다.

[0153] $\Delta E=[\ln(A1/A2)+\ln(A2/A3)+\cdots\ln(An/An+1)]/n$

[0154] A: 진폭

[0155] n: 파수

[0156] 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 제1 열융착성 수지층(41)의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이는 관점에서, 140℃에서의 상기 지수감쇠율(ΔE)로서는, 바람직하게는 약 0.10 이상, 보다 바람직하게는 약 0.11 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.12 이상을 예로 들 수 있고, 또한, 바람직하게는 약 0.20 이하, 보다 바람직하게는 약 0.18 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.15 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.13 이하를 예로 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 0.10~0.25 정도, 0.10~0.20 정도, 0.10~0.18 정도, 0.10~0.15 정도, 0.10~0.13 정도, 0.11~0.25 정도, 0.11~0.20 정도, 0.11~0.18 정도, 0.11~0.15 정도, 0.11~0.13 정도, 0.12~0.25 정도, 0.12~0.20 정도, 0.12~0.18 정도, 0.12~0.15 정도, 0.12~0.13 정도를

예로 들 수 있다.

[0157] 제1 열융착성 수지층(41)의 지수감쇠율(ΔE)은, 예를 들면, 제1 열융착성 수지층(41)을 구성하고 있는 수지의 멜트매스플로우레이트(MFR), 분자량, 융점, 연화점, 분자량분포, 결정화도 등에 의해 조정 가능하다.

[0158] 지수감쇠율(ΔE)의 측정에 있어서는, 시판하고 있는 강체진자형 물성시험기를 사용하여, 제1 열융착성 수지층(41)에 가압하는 에지부로서 원통형의 실린더 에지, 초기 진폭을 0.3degree, 30℃로부터 200℃의 온도 범위에서 승온 속도 3℃/분의 조건으로 제1 열융착성 수지층(41)에 대하여 강체진자물성시험을 행한다(도 7을 참조). 그리고, 140℃에서의 지수감쇠율에 기초하여, 후술하는 제1 열융착성 수지층(41)이 발휘하는 찌부러짐의 억제의 기준을 정했다. 그리고, 지수감쇠율(ΔE)을 측정하는 제1 열융착성 수지층(41)에 대해서는, 축전 디바이스용 외장재를 15% 염산에 침지하여, 기재층 및 배리어층을 용해시킨 샘플을 충분히 건조시켜 측정 대상으로 한다. 축전 디바이스용 외장재가 후술하는 접착층(5)을 구비하고 있는 경우에는, 접착층(5)과 열융착성 수지층(4)의 적층체를 샘플로 한다.

[0159] 또한, 축전 디바이스로부터 축전 디바이스용 외장재를 취득하여, 제1 열융착성 수지층(41)의 지수감쇠율(ΔE)을 측정할 수도 있다. 축전 디바이스로부터 축전 디바이스용 외장재를 취득하여, 제1 열융착성 수지층(41)의 지수감쇠율(ΔE)을 측정하는 경우, 성형에 의해 축전 디바이스용 외장재가 늘어나지 않는 천정면부로부터 샘플을 잘라내어 측정 대상으로 한다.

[0160] 또한, 제2 태양에 있어서, 축전 디바이스용 외장재를 구성하고 있는 적층체의 열융착성 수지층을 대향시키고, 온도 190℃, 면압 2.0MPa, 시간 3초간의 조건으로 적층 방향으로 가열 가압한 후에 있어서, 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께의 잔존 비율이 약 30% 이상인 것이 바람직하고, 약 32% 이상인 것이 바람직하고, 약 34% 이상인 것이 바람직하고, 바람직한 범위로서는 30～60%, 32～60%, 34～60%, 30～50%, 32～50%, 34～50%를 예로 들 수 있다. 그리고, 상기 두께의 잔존 비율의 상한은, 예를 들면, 60% 정도, 50% 정도이다. 상기 두께의 잔존 비율은, 이하의 방법에 의해 측정된 값이다. 상기 두께의 잔존 비율로 설정하기 위해서는, 예를 들면, 제1 열융착성 수지층(41)을 구성하는 수지의 종류, 조성, 분자량 등을 조정한다.

[0161] <제1 열융착성 수지층의 두께의 잔존 비율의 측정>

[0162] 축전 디바이스용 외장재를 길이 150㎜×폭 60㎜로 재단하여, 시험 샘플을 제작한다. 다음으로, 시험 샘플의 제1 열융착성 수지층(41)끼리를 대향시킨다. 다음으로, 그 상태에서, 폭 7㎜의 금속판을 사용하여, 시험 샘플의 양측으로부터 적층 방향으로, 온도 190℃, 면압 0.5MPa, 시간 3초간의 조건으로 가열·가압하여, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시킨다. 다음으로, 시험 샘플의 열융착시킨 부분을, 미크로톰를 사용하여 적층 방향으로 재단하고, 노출된 단면에 대하여, 서로 열융착하고 있는 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께를 측정한다. 열융착시키기 전의 시험 샘플에 대해서도, 동일하게 하여, 미크로톰를 사용하여 적층 방향으로 재단하고, 노출된 단면에 대하여, 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 두께를 측정한다. 열융착 전의 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께에 대한, 열융착 후의 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께의 비율을 산출하여, 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께의 잔존 비율(%)을 측정한다. 그리고, 열융착부에서의 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 두께는, 축전 디바이스용 외장재의 두께가 일정하게 되어 있는 개소에 대하여 측정한다.

[0163] 또한, 축전 디바이스로부터 축전 디바이스용 외장재를 취득하여, 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께의 잔존 비율을 측정할 수도 있다. 축전 디바이스로부터 축전 디바이스용 외장재를 취득하여, 2개의 제1 열융착성 수지층(41)의 합계 두께의 잔존 비율을 측정하는 경우, 성형에 의해 축전 디바이스용 외장재가 늘어나지 않고 있는 천정면부로부터 샘플을 잘라내어 측정 대상으로 한다.

[0164] 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 구성하고 있는 수지에 대해서는, 열융착 가능하며, 또한, 제1 열융착성 수지층(41)의 상기 지수감쇠율(ΔE)이 0.25 이하로 되는 것을 한도로서 특별히 제한되지 않고, 열융착성 수지층을 형성하는 수지로서 예시한 전술한 것을 예로 들 수 있다.

[0165] 표면을 구성하고 있는 제1 열융착성 수지층(41)은, 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(10)에 있어서, 열융착성 수지층(4)이 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있는 경우, 표면을 구성하고 있는 제1 열융착성 수지층(41)이 폴리올레핀을 포함하고 있고, 제2 열융착성 수지층(42)이, 산변성 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(10)에 있어서, 접착층(5)을 구비하고 있는 경우, 표면을 구성하고 있는 제1 열융착성 수지층(41)이 폴리올레핀을 포함하고 있고, 접착층(5)은 산변성 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 접착층(5)이 산변성 폴리올레핀을 포함하고 있고, 제1 열융착성 수지층이 폴리올레핀을 포함하고 있고,

제2 열융착성 수지층이 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 접착층(5)이 산변성 폴리프로필렌을 포함하고 있고, 제1 열융착성 수지층이 폴리프로필렌을 포함하고 있고, 제2 열융착성 수지층이 폴리프로필렌을 포함하여 있는 것이 보다 바람직하다.

[0166] 또한, 제1 열융착성 수지층(41)은, 필요에 따라 윤활제 등을 포함해도 된다. 제1 열융착성 수지층(41)이 윤활제를 포함하는 경우, 축전 디바이스용 외장재의 성형성을 높일 수 있다. 윤활제로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지의 윤활제를 사용할 수 있다. 윤활제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0167] 윤활제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 아미드계 윤활제를 예로 들 수 있다. 윤활제의 구체예로서는, 기재층(1)에서 예시한 것을 들 수 있다. 윤활제는, 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0168] 제1 열융착성 수지층(41)의 표면에 윤활제가 존재하는 경우, 그 존재량으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 축전 디바이스용 외장재의 성형성을 높이는 관점에서는, 바람직하게는 10~50mg/m^2 정도, 더욱 바람직하게는 15~40mg/m^2 정도를 예로 들 수 있다. 그리고, 제1 열융착성 수지층(41)의 표면에 윤활제가 존재하고 있는 경우에도, 상기 윤활제를 포함하여, 제1 열융착성 수지층(41)이 축전 디바이스용 외장재(10)의 표면을 구성한다.

[0169] 제1 열융착성 수지층(41)의 표면에 존재하는 윤활제는, 제1 열융착성 수지층(41)을 구성하는 수지에 포함되는 윤활제를 삼출시킨 것이라도 되고, 제1 열융착성 수지층(41)의 표면에 윤활제를 도포한 것이라도 된다.

[0170] 또한, 제1 열융착성 수지층(41)의 두께로서는, 열융착성 수지층이 열융착하여 축전 디바이스 소자를 밀봉하는 기능을 발휘하면 특별히 한정되지 않는다.

[0171] 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이는 관점에서, 제1 열융착성 수지층(41)의 두께로서는, 바람직하게는 약 100㎛ 이하, 약 85㎛ 이하, 약 60㎛ 이하를 예로 들 수 있고, 또한, 5㎛ 이상, 10㎛ 이상, 20㎛ 이상, 30㎛ 이상, 40㎛ 이상을 예로 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~100㎛ 정도, 5~85㎛ 정도, 5~60㎛ 정도, 10~100㎛ 정도, 10~85㎛ 정도, 10~60㎛ 정도, 20~100㎛ 정도, 20~85㎛ 정도, 20~60㎛ 정도, 30~100㎛ 정도, 30~85㎛ 정도, 30~60㎛ 정도, 40~100㎛ 정도, 40~85㎛ 정도, 40~60㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0172] 구체적으로는, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이는 관점에서, 열융착성 수지층(4)이 제1 열융착성 수지층(41)의 단층에 의해 구성되어 있는 경우, 제1 열융착성 수지층(41)의 두께로서는, 바람직하게는 약 100㎛ 이하, 약 85㎛ 이하, 약 60㎛ 이하, 약 25㎛ 이하를 예로 들 수 있고, 또한, 5㎛ 이상, 10㎛ 이상, 20㎛ 이상, 30㎛ 이상, 40㎛ 이상을 dPfh 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~100㎛ 정도, 5~85㎛ 정도, 5~60㎛ 정도, 5~25㎛ 정도, 10~100㎛ 정도, 10~85㎛ 정도, 10~60㎛ 정도, 10~25㎛ 정도, 20~100㎛ 정도, 20~85㎛ 정도, 20~60㎛ 정도, 20~25㎛ 정도, 30~100㎛ 정도, 30~85㎛ 정도, 30~60㎛ 정도, 40~100㎛ 정도, 40~85㎛ 정도, 40~60㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0173] 또한, 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이면서, 축전 디바이스용 외장재에 의한 밀봉성을 높이는 관점에서, 열융착성 수지층(4)이 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있는 경우, 제1 열융착성 수지층(41)의 두께로서는, 바람직하게는 약 85㎛ 이하, 약 60㎛ 이하, 약 25㎛ 이하를 예로 들 수 있고, 또한, 5㎛ 이상, 10㎛ 이상, 20㎛ 이상, 30㎛ 이상, 40㎛ 이상을 예로 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~85㎛ 정도, 5~60㎛ 정도, 5~25㎛ 정도, 10~85㎛ 정도, 10~60㎛ 정도, 10~25㎛ 정도, 20~85㎛ 정도, 20~60㎛ 정도, 20~25㎛ 정도, 30~85㎛ 정도, 30~60㎛ 정도, 40~85㎛ 정도, 40~60㎛ 정도를 예로 들 수 있다.

[0174] 제2 태양에 있어서, 열융착성 수지층(4)이 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있는 경우, 제2 열융착성 수지층(42)을 구성하고 있는 수지는, 폴리올레핀, 산변성 폴리올레핀 등의 폴리올레핀 골격을 포함하는 수지가 바람직하다. 이들 수지에 대해서는, 제1 열융착성 수지층(41)에 대하여 설명한 수지와 동일하다. 제2 열융착성 수지층(42)을 구성하고 있는 수지가 폴리올레핀 골격을 포함하는 것은, 예를 들면, 적외분광법, 가스크로마토그래피 질량분석법 등에 의해 분석 가능하다. 또한, 제2 열융착성 수지층(42)을 구성하고 있는 수지를 적외분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 적외분광법으로 무수 말레산

변성 폴리올레핀을 측정하면, 파수 1760cm^{-1} 부근과 파수 1780cm^{-1} 부근에 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 제2 열융착성 수지층(42)이 무수 말레산 변성 폴리올레핀에 의해 구성된 층인 경우, 적외분광법으로 측정하면, 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 다만, 산변성도가 낮으면 피크가 작아져 검출되지 않는 경우가 있다. 그 경우에는 핵자기공명분광법으로 분석 가능하다.

[0175] 제2 태양에 있어서, 제2 열융착성 수지층(42)은, 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 특히, 열융착성 수지층(4)이 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있는 경우로서, 후술하는 접착층(5)을 구비하고 있는 경우, 제2 열융착성 수지층(42)은, 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 전술한 바와 같이, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재(10)에 있어서, 열융착성 수지층(4)이 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)을 구비하고 있는 경우로서, 후술하는 접착층(5)을 구비하지 않고 있는 경우, 표면을 구성하고 있는 제1 열융착성 수지층(41)이 폴리올레핀을 포함하고 있고, 제2 열융착성 수지층(42)이, 산변성 폴리올레핀을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0176] 제2 태양에 있어서, 제2 열융착성 수지층(42)의 두께로서는, 열융착성 수지층(4)이 열융착하여 축전 디바이스 소자를 밀봉하는 기능을 발휘하면 특별히 한정되지 않는다.

[0177] 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이면서, 축전 디바이스용 외장재에 의한 밀봉성을 높이는 관점에서, 제2 열융착성 수지층(42)의 두께는, 제1 열융착성 수지층(41)의 두께보다 큰 것이 바람직하다. 제1 열융착성 수지층(41)은, 열융착성이 우수하도록, 고온에서 유동하기 쉬운 수지가 바람직하게 사용된다. 이와 같은 두께의 관계를 가지게 함으로써, 열융착성 수지층(4)을 구성하는 일부이며, 또한 유동하기 쉬운 수지로 구성되는 제1 열융착성 수지층(41)을 얇게 하는 것에 의해, 축전 디바이스용 외장재의 절연성을 높게 할 수 있다. 제1 열융착성 수지층(41)을 구성하는 수지의 MFR이나 융점이나 분자량 등을 적절하게 조정함으로써, 제1 열융착성 수지층(41)을 고온에서 유동하기 쉬운 수지층으로 하는 것이 가능하다.

[0178] 제2 태양에 있어서, 제1 열융착성 수지층(41)을 열융착시켰을 때의 찌부러짐을 효과적으로 억제하고, 절연성을 높이면서, 축전 디바이스용 외장재에 의한 밀봉성을 높이는 관점에서, 제2 열융착성 수지층(42)의 두께로서는, 바람직하게는 약 100μm 이하, 약 85μm 이하, 약 60μm 이하를 예로 들 수 있고, 또한, 5μm 이상, 10μm 이상, 20μm 이상, 30μm 이상, 40μm 이상을 예로 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~100μm 정도, 5~85μm 정도, 5~60μm 정도, 10~100μm 정도, 10~85μm 정도, 10~60μm 정도, 20~100μm 정도, 20~85μm 정도, 20~60μm 정도, 30~100μm 정도, 30~85μm 정도, 30~60μm 정도, 40~100μm 정도, 40~85μm 정도, 40~60μm 정도를 예로 들 수 있다.

[0179] 제2 태양에 있어서, 열융착성 수지층(4)은, 제1 열융착성 수지층(41) 및 제2 열융착성 수지층(42)에 더하여, 제3 열융착성 수지층, 제4 열융착성 수지층 등의 다른 열융착성 수지층을 제2 열융착성 수지층(42)의 배리어층(3)측에 더욱 구비하고 있어도 된다. 다른 열융착성 수지층을 구성하는 수지로서는, 제1 열융착성 수지층(41)에서 기재한 것과 동일한 것이 예시된다. 또한, 다른 열융착성 수지층의 두께로서는, 각각, 제2 열융착성 수지층(42)에서 기재한 두께와 동일한 두께가 예시된다.

[0180] 제2 태양에 있어서, 열융착성 수지층(4)의 총두께로서는, 바람직하게는 약 100μm 이하, 약 85μm 이하, 약 60μm 이하를 예로 들 수 있고, 또한, 5μm 이상, 10μm 이상, 20μm 이상, 30μm 이상, 40μm 이상을 예로 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~100μm 정도, 5~85μm 정도, 5~60μm 정도, 10~100μm 정도, 10~85μm 정도, 10~60μm 정도, 20~100μm 정도, 20~85μm 정도, 20~60μm 정도, 30~100μm 정도, 30~85μm 정도, 30~60μm 정도, 40~100μm 정도, 40~85μm 정도, 40~60μm 정도를 예로 들 수 있다.

[0181] [접착층(5)]

[0182] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 접착층(5)은, 배리어층(3)(또는 내산성 피막)과 열융착성 수지층(4)을 견고하게 접착시키기 위하여, 이들 사이에 필요에 따라 설치되는 층이다.

[0183] 접착층(5)은, 배리어층(3)과 열융착성 수지층(4)을 접착 가능한 수지에 의해 형성된다. 접착층(5)은, 경화성 수지를 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 경화성 수지는, 열경화성 수지, 전리(電離) 방사선 경화성 수지 등 경화성을 가지는 수지를 의미하고 있고, 예를 들면 경화 후에 명확한 융해(融解) 피크 온도를 가지지 않는 것이다. 접착층(5)의 형성에 사용되는 수지로서는, 예를 들면 접착제층(2)에서 예시한 접착제와 동일한 것을 사용할 수 있다. 그리고, 접착층(5)의 형성에 사용되는 수지로서는, 폴리올레핀 골격을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 전술한 열융착성 수지층(4)에서 예시한 폴리올레핀, 산변성 폴리올레핀

을 예로 들 수 있다. 접착층(5)을 구성하고 있는 수지가 폴리올레핀 골격을 포함하는 것은, 예를 들면, 적외분광법, 가스크로마토그래피 질량분석법 등에 의해 분석 가능하며, 분석 방법은 특별히 구애받지 않는다. 또한, 접착층(5)을 구성하고 있는 수지를 적외분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 적외분광법으로 무수 말레산 변성 폴리올레핀을 측정하면, 파수 1760cm^{-1} 부근과 파수 1780cm^{-1} 부근에 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 다만, 산변성도가 낮으면 피크가 작아져 검출되지 않는 경우가 있다. 그 경우에는 핵자기공명분광법으로 분석 가능하다.

[0184] 배리어층(3)과 열융착성 수지층(4)을 견고하게 접착하는 관점에서, 접착층(5)은, 산변성 폴리올레핀을 포함하는 것이 바람직하다. 산변성 폴리올레핀으로서는, 카르복시산 또는 그의 무수물로 변성된 폴리올레핀, 카르복시산 또는 그의 무수물로 변성된 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 폴리올레핀, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌이 특히 바람직하다.

[0185] 또한, 축전 디바이스용 외장재의 두께를 얇게 하면서, 성형 후의 형상안정성이 우수한 축전 디바이스용 외장재로 하는 관점에서는, 접착층(5)은, 산변성 폴리올레핀과 경화제를 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것이 보다 바람직하다. 이 경우에, 산변성 폴리올레핀 및 경화제가 경화성 수지를 구성한다. 산변성 폴리올레핀으로서는, 바람직하게는, 상기한 것을 예시할 수 있다.

[0186] 또한, 접착층(5)은, 산변성 폴리올레핀과, 이소시아네이트기를 가지는 화합물, 옥사졸린기를 가지는 화합물, 및 에폭시기를 가지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것이 바람직하고, 산변성 폴리올레핀과, 이소시아네이트기를 가지는 화합물 및 에폭시기를 가지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것이 특히 바람직하다. 또한, 접착층(5)은, 폴리우레탄, 폴리에스테르 및 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리우레탄 및 에폭시 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 폴리에스테르로서는, 예를 들면 아미드에스테르 수지가 바람직하다. 아미드에스테르 수지는, 일반적으로 카르복실기와 옥사졸린기의 반응에 의해 생성한다. 접착층(5)은, 이들 수지 중 적어도 1종과 상기 산변성 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것이 보다 바람직하다. 그리고, 접착층(5)에, 이소시아네이트기를 가지는 화합물, 옥사졸린기를 가지는 화합물, 에폭시 수지 등의 경화제의 미반응물이 잔존하고 있는 경우, 미반응물의 존재는, 예를 들면, 적외분광법, 라만분광법, 비행시간형 2차이온질량분석법(TOF-SIMS) 등으로부터 선택되는 방법으로 확인할 수 있다.

[0187] 또한, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 보다 높이는 관점에서, 접착층(5)은, 산소 원자, 복소환, C=N 결합, 및 C-O-C 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 가지는 경화제를 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것이 바람직하다. 복소환을 가지는 경화제로서는, 예를 들면, 옥사졸린기를 가지는 경화제, 에폭시기를 가지는 경화제 등이 있다. 또한, C=N 결합을 가지는 경화제로서는, 옥사졸린기를 가지는 경화제, 이소시아네이트기를 가지는 경화제 등이 있다. 또한, C-O-C 결합을 가지는 경화제로서는, 옥사졸린기를 가지는 경화제, 에폭시기를 가지는 경화제, 폴리우레탄 등을 예로 들 수 있다. 접착층(5)이 이들 경화제를 포함하는 수지 조성물의 경화물인 것은, 예를 들면, 가스크로마토그래피 질량분석(GCMS), 적외분광법(IR), 비행시간형 2차이온질량분석법(TOF-SIMS), X선광전자분광법(XPS) 등의 방법으로 확인할 수 있다.

[0188] 이소시아네이트기를 가지는 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 효과적으로 높이는 관점에서는, 바람직하게는 다관능 이소시아네이트 화합물을 예로 들 수 있다. 다관능 이소시아네이트 화합물은, 2개 이상의 이소시아네이트기를 가지는 화합물이라면, 특별히 한정되지 않는다. 다관능 이소시아네이트계 경화제의 구체예로서는, 펜탄디이소시아네이트(PDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 이들을 폴리머화나 누레이트화한 것, 이들의 혼합물이나 터폴리머의 공중합물 등을 들 수 있다. 또한, 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이트체 등을 예로 들 수 있다.

[0189] 접착층(5)에서의, 이소시아네이트기를 가지는 화합물의 함유량으로서는, 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있다.

[0190] 옥사졸린기를 가지는 화합물은, 옥사졸린 골격을 구비하는 화합물이라면, 특별히 한정되지 않는다. 옥사졸린기를 가지는 화합물의 구체예로서는, 폴리스티렌 주쇄를 가지는 것, 아크릴 주쇄를 가지는 것 등을 들 수 있다. 또한, 시판품으로서는, 예를 들면 일본촉매(日本觸媒)사에서 제조한 에포크로스(epocros) 시리즈 등이 있다.

[0191] 접착층(5)에서의, 옥사졸린기를 가지는 화합물의 비율로서는, 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질

량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있다.

[0192] 에폭시기를 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 에폭시 수지가 있다. 에폭시 수지로서는, 분자 내에 존재하는 에폭시기에 의해 가교 구조를 형성할 수 있는 수지라면, 특별히 제한되지 않고, 공지의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 에폭시 수지의 중량평균분자량으로서는, 바람직하게는 50~2000 정도, 보다 바람직하게는 100~1000 정도, 더욱 바람직하게는 200~800 정도를 예로 들 수 있다. 그리고, 제1 개시에 있어서, 에폭시 수지의 중량평균분자량은, 표준 샘플로서 폴리스티렌을 사용한 조건에서 측정된, 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 값이다.

[0193] 에폭시 수지의 구체예로서는, 트리메틸올프로판의 글리시딜에테르 유도체, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 변성 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 노볼락글리시딜에테르, 글리세린폴리글리시딜에테르, 폴리글리세린폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 에폭시 수지는, 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0194] 접착층(5)에서의, 에폭시 수지의 비율로서는, 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있다.

[0195] 폴리우레탄으로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지의 폴리우레탄을 사용할 수 있다. 접착층(5)은, 예를 들면, 2액경화형 폴리우레탄의 경화물이라도 된다.

[0196] 접착층(5)에서의, 폴리우레탄의 비율로서는, 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 전해액 등의 배리어층의 부식을 유발하는 성분이 존재하는 분위기에서의, 배리어층(3)과 접착층(5)의 밀착성을 효과적으로 높일 수 있다.

[0197] 그리고, 접착층(5)이, 이소시아네이트기를 가지는 화합물, 옥사졸린기를 가지는 화합물, 및 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종과, 상기 산변성 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물의 경화물인 경우, 산변성 폴리올레핀이 주제로서 기능하고, 이소시아네이트기를 가지는 화합물, 옥사졸린기를 가지는 화합물, 및 에폭시기를 가지는 화합물은, 각각, 경화제로서 기능한다.

[0198] 또한, 축전 디바이스용 외장재가, 전고체 전지용 외장재인 경우에는, 접착층은, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트 중 적어도 한쪽과, 지환식 이소시아네이트 화합물 및 방향족 이소시아네이트 화합물 중 적어도 한쪽을 포함하는 수지 조성물의 경화물에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 이로써, 전고체 전지용 외장재는, 고온 환경에서의 전술한 배리어층과 열융착성 수지층의 디라미네이션이 억제되고, 또한 높은 실링 강도를 발휘할 수도 있다.

[0199] 폴리에스테르는, 폴리에스테르폴리올인 것이 바람직하다. 폴리에스테르폴리올은, 폴리머 주쇄에 에스테르 결합을 가지고, 또한 말단 또는 측쇄에 수산기를 복수 가지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트폴리올인 것이 바람직하다. 폴리에스테르폴리올은, 폴리머 주쇄에 카보네이트 결합을 가지고, 또한 말단 또는 측쇄에 수산기를 복수 가지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 폴리에스테르는, 예를 들면, 폴리에스테르폴리올를 미리 폴리이소시아네이트(예를 들면, 디이소시아네이트 등)과 반응시켜서 우레탄 쇄 신장시킨 폴리에스테르, 폴리카보네이트폴리올을 미리 폴리이소시아네이트(예를 들면, 디이소시아네이트 등)과 반응시켜서 우레탄 쇄 신장시킨 폴리카보네이트 등인 것도 바람직하다. 접착층을 형성하는 수지 조성물에 포함되는 폴리에스테르 및 폴리카보네이트는, 각각, 1종류라도 되고, 2종류 이상이라도 된다.

[0200] 지환식 이소시아네이트 화합물은, 지환 구조와 이소시아네이트기를 가지는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 지환식 이소시아네이트 화합물은, 2 이상의 이소시아네이트기를 가지는 것이 바람직하다. 지환식 이소시아네이트 화합물의 구체예로서는, 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 비스(4-이소시아네이트시클로헥실)메탄, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 메틸렌비스(4,1-시클로헥실렌)디이소시아네이트 등, 이들을 폴리머화나 누레이트화한 것, 이들의 혼합물이나 터폴리머의 공중합물 등을 들 수 있다. 또한, 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이트체 등을 예로 들 수 있다. 또한, 지환식 이소시아네이트 화합물은, 지환식 이소시아네이트에 미리 폴리올(예를 들면, 폴리에스테르 폴리올 등)과 반응시킨, 폴리올 변성 폴리이소시아네이트인 것도 바람직하다. 접착층을 형성하는 수지 조성물에 포함되는 지환식 이소시아네이트 화합물은, 1종류라도 되고, 2종류 이상이라도 된다.

[0201] 또한, 방향족 이소시아네이트 화합물은, 방향환과 이소시아네이트기를 가지는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 방향족 이소시아네이트 화합물은, 2 이상의 이소시아네이트기를 가지는 것이 바람직하다. 방향족 이소시

아네이트 화합물의 구체예로서는, 톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 이들을 폴리머화나 누레이트화한 것, 이들의 혼합물이나 터폴리머의 공중합물 등을 들 수 있다. 또한, 어덕트체, 뷰렛체, 이소시아누레이트체 등을 예로 들 수 있다. 또한, 방향족 이소시아네이트 화합물은, 방향족 이소시아네이트에 미리 폴리올(예를 들면, 폴리에스테르 폴리올 등)과 반응시킨, 폴리올 변성 폴리이소시아네이트인 것도 바람직하다. 접착층(5)을 형성하는 수지 조성물에 포함되는 방향족 이소시아네이트 화합물은, 1종류라도 되고, 2종류 이상이라도 된다.

[0202] 접착층을 형성하는 수지 조성물은, 예를 들면, 지환식 이소시아네이트 화합물이 포함되고, 방향족 이소시아네이트 화합물이 포함되지 않아도 되며, 예를 들면, 방향족 이소시아네이트 화합물이 포함되고, 지환식 이소시아네이트 화합물이 포함되지 않아도 되며, 예를 들면, 지환식 이소시아네이트 화합물 및 방향족 이소시아네이트 화합물의 양자가 포함되어 있어도 된다. 접착층(5)을 형성하는 수지 조성물은, 방향족 이소시아네이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0203] 접착층(5)에서의, 지환식 이소시아네이트 화합물 및 방향족 이소시아네이트 화합물의 함유량으로서는, 각각, 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 또한, 접착층(5)이 지환식 이소시아네이트 화합물 및 방향족 이소시아네이트 화합물의 양자를 포함하는 경우에는, 이들의 합계 함유량이 접착층(5)을 구성하는 수지 조성물 중, 0.1~50질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.5~40질량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0204] 접착층(5)의 두께는, 상한에 대해서는, 바람직하게는, 약 50㎛ 이하, 약 40㎛ 이하, 약 30㎛ 이하, 약 20㎛ 이하, 약 5㎛ 이하를 예로 들 수 있고, 하한에 대해서는, 바람직하게는, 약 0.1㎛ 이상, 약 0.5㎛ 이상을 예로 들 수 있고, 상기 두께의 범위로서는, 바람직하게는, 0.1~50㎛ 정도, 0.1~40㎛ 정도, 0.1~30㎛ 정도, 0.1~20㎛ 정도, 0.1~5㎛ 정도, 0.5~50㎛ 정도, 0.5~40㎛ 정도, 0.5~30㎛ 정도, 0.5~20㎛ 정도, 0.5~5㎛ 정도를 예로 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 접착제층(2)에서 예시한 접착제나, 산변성 폴리올레핀과 경화제의 경화물인 경우에는, 바람직하게는 1~10㎛ 정도, 보다 바람직하게는 1~5㎛ 정도를 예로 들 수 있다. 또한, 열융착성 수지층(4)에서 예시한 수지를 사용하는 경우이면, 바람직하게는 2~50㎛ 정도, 보다 바람직하게는 10~40㎛ 정도를 예로 들 수 있다. 그리고, 접착층(5)이 접착제층(2)에서 예시한 접착제나, 산변성 폴리올레핀과 경화제를 포함하는 수지 조성물의 경화물인 경우, 예를 들면, 상기 수지 조성물을 도포하고, 가열 등에 의해 경화시킴으로써, 접착층(5)을 형성할 수 있다. 또한, 열융착성 수지층(4)에서 예시한 수지를 사용하는 경우, 예를 들면, 열융착성 수지층(4)과 접착층(5)의 압출 성형에 의해 형성할 수 있다.

[0205] [표면피복층(6)]

[0206] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 디자인성, 내전해액성, 내상성(耐傷性), 성형성 등의 향상 중 적어도 하나를 목적으로 하여, 필요에 따라, 기재층(1) 위(기재층(1)의 배리어층(3)과는 반대측)에, 표면피복층(6)을 구비하고 있어도 된다. 표면피복층(6)은, 축전 디바이스용 외장재를 사용하여 축전 디바이스를 조립했을 때, 축전 디바이스용 외장재의 최외층측에 위치하는 층이다.

[0207] 표면피복층(6)은, 예를 들면, 폴리염화비닐리덴, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등의 수지에 의해 형성할 수 있다.

[0208] 표면피복층(6)을 형성하는 수지가 경화형의 수지인 경우, 상기 수지는, 1액경화형 및 2액경화형 중 어느 것이라도 되지만, 바람직하게는 2액경화형이다. 2액경화형 수지로서는, 예를 들면, 2액경화형 폴리우레탄, 2액경화형 폴리에스테르, 2액경화형 에폭시 수지 등이 있다. 이들 중에서도 2액경화형 폴리우레탄이 바람직하다.

[0209] 2액경화형 폴리우레탄으로서는, 예를 들면, 폴리올 화합물을 함유하는 주제와, 이소시아네이트 화합물을 함유하는 경화제를 포함하는 폴리우레탄이 있다. 바람직하게는 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 아크릴폴리올 등의 폴리올을 주제로 하고, 방향족계 또는 지방족계의 폴리이소시아네이트를 경화제로 한 2액경화형의 폴리우레탄을 예로 들 수 있다. 또한, 폴리올 화합물로서는, 반복단위의 말단의 수산기에 더하여, 측쇄에도 수산기를 가지는 폴리에스테르폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 표면피복층(6)이 폴리우레탄에 의해 형성되어 있는 것에 의해 축전 디바이스용 외장재에 우수한 전해액 내성이 부여된다.

[0210] 표면피복층(6)은, 표면피복층(6)의 표면 및 내부 중 적어도 한쪽에는, 상기 표면피복층(6)이나 그 표면에 가지게해야 할 기능성 등에 따라, 필요에 따라, 전술한 윤활제나, 안티블록킹제, 광택제거제, 난연제, 산화방지제, 점착부여제, 대전방지제 등의 첨가제를 포함해도 된다. 첨가제로서는, 예를 들면, 평균 입자 직경이 0.5㎚~5㎛ 정도인 미립자가 있다. 첨가제의 평균 입자 직경은, 레이저 회절/산란식 입자직경분포 측정장치에 의해 측정

된 메디안 직경으로 한다.

[0211] 첨가제, 무기물 및 유기물 중 어느 것이라도 된다. 또한, 첨가제의 형상에 대해서도, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 구상(球形), 섬유상, 판형, 부정형, 인편상(鱗片狀) 등이 있다.

[0212] 첨가제의 구체예로서는, 탈크, 실리카, 그래파이트, 카올린, 몬모릴로나이트, 마이카, 하이드로탈사이트, 실리카겔, 제올라이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화아연, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화네오디뮴, 산화안티몬, 산화티탄, 산화세륨, 황산 칼슘, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 규산 칼슘, 탄산 리튬, 벤조산 칼슘, 옥살산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 알루미나, 카본블랙, 카본나노튜브, 고융점 나일론, 아크릴레이트 수지, 가교 아크릴, 가교 스티렌, 가교 폴리에틸렌, 벤조구아나민, 금, 알루미늄, 구리, 니켈 등을 들 수 있다. 첨가제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 첨가제 중에서도, 분산안정성이나 비용 등의 관점에서, 바람직하게는 실리카, 황산 바륨, 산화티탄을 예로 들 수 있다. 또한, 첨가제에는, 표면에 절연 처리, 고분산성 처리 등의 각종 표면 처리를 실시해도 된다.

[0213] 표면피복층(6)을 형성하는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 표면피복층(6)을 형성하는 수지를 도포하는 방법이 있다. 표면피복층(6)에 첨가제를 배합하는 경우에는, 첨가제를 혼합한 수지를 도포하면 된다.

[0214] 표면피복층(6)의 두께로서는, 표면피복층(6)으로서의 상기한 기능을 발휘하면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 0.5~10㎛ 정도, 바람직하게는 1~5㎛ 정도이다.

[0215] 2. 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법

[0216] 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법에 대해서는, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재가 구비하는 각 층을 적층시킨 적층체가 얻어지는 한, 특별히 제한되지 않고, 적어도, 기재층(1), 배리어층(3) 및 열융착성 수지(4)가 이 순서로 되도록 적층하는 공정을 포함하는 방법을 예로 들 수 있다. 상기한 바와 같이, 배리어층(3)으로서는, 전술한 소정의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 사용할 수 있다.

[0217] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법의 일례로서는, 하기와 같다. 먼저, 기재층(1), 접착제층(2) 배리어층(3)이 순서대로 적층된 적층체(이하, 「적층체 A」로 표기하기도 함)를 형성한다. 적층체 A의 형성은, 구체적으로는, 기재층(1) 위 또는 필요에 따라 표면이 화성 처리된 배리어층(3)에 접착제층(2)의 형성에 사용되는 접착제를, 그라비아코팅법, 롤코팅법 등의 도포 방법으로 도포, 건조한 후에, 상기 배리어층(3) 또는 기재층(1)을 적층시켜 접착제층(2)을 경화시키는 드라이라미네이트법에 의해 행할 수 있다.

[0218] 다음으로, 적층체 A의 배리어층(3) 상에, 열융착성 수지층(4)을 적층시킨다. 배리어층(3) 상에 열융착성 수지층(4)을 직접 적층시키는 경우에는, 적층체 A의 배리어층(3) 상에, 열융착성 수지층(4)을 서멀라미네이트법, 압출라미네이트법 등의 방법에 의해 적층하면 된다. 또한, 배리어층(3)과 열융착성 수지층(4) 사이에 접착층(5)을 설치하는 경우에는, 예를 들면, 1) 적층체 A의 배리어층(3) 상에, 접착층(5) 및 열융착성 수지층(4)을 압출함으로써 적층하는 방법(공압출 라미네이트법, 텐덤라미네이트법), 2) 별도로, 접착층(5)과 열융착성 수지층(4)이 적층한 적층체를 형성하고, 이것을 적층체 A의 배리어층(3) 상에 서멀라미네이트법에 의해 적층하는 방법이나, 적층체 A의 배리어층(3) 상에 접착층(5)이 적층한 적층체를 형성하고, 이것을 열융착성 수지층(4)과 서멀라미네이트법에 의해 적층하는 방법, 3) 적층체 A의 배리어층(3)과, 미리 시트형으로 제막한 열융착성 수지층(4) 사이에, 용융시킨 접착층(5)을 주입하면서, 접착층(5)을 통하여 적층체 A와 열융착성 수지층(4)을 접합하는 방법(샌드위치 라미네이트법), 4) 적층체 A의 배리어층(3) 상에, 접착층(5)을 형성시키기 위한 접착제를 용액 코팅하고, 건조시키는 방법이나, 그 위에 소부하는 방법 등에 의해 적층시키고, 이 접착층(5) 상에 미리 시트형으로 제막한 열융착성 수지층(4)을 적층하는 방법 등이 있다.

[0219] 표면피복층(6)을 설치하는 경우에는, 기재층(1)의 배리어층(3)과는 반대측의 표면에, 표면피복층(6)을 적층한다. 표면피복층(6)은, 예를 들면 표면피복층(6)을 형성하는 상기한 수지를 기재층(1)의 표면에 도포함으로써 형성할 수 있다. 그리고, 기재층(1)의 표면에 배리어층(3)을 적층하는 공정과, 기재층(1)의 표면에 표면피복층(6)을 적층하는 공정의 순번은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 기재층(1)의 표면에 표면피복층(6)을 형성한 후, 기재층(1)의 표면피복층(6)과는 반대측의 표면에 배리어층(3)을 형성해도 된다.

[0220] 상기한 바와 같이 하여, 필요에 따라 설치되는 표면피복층(6)/기재층(1)/필요에 따라 설치되는 접착제층(2)/배리어층(3)/필요에 따라 설치되는 접착층(5)/열융착성 수지층(4)을 이 순서로 구비하는 적층체가 형성되지만, 필요에 따라 설치되는 접착제층(2) 및 접착층(5)의 접착성을 견고하게 하기 위해, 또한 가열 처리에 제공해도 된

다.

[0221] 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 적층체를 구성하는 각 층에는, 필요에 따라, 코로나 처리, 블라스트 처리, 산화처리, 오존 처리 등의 표면활성화 처리를 실시함으로써 가공 적성(適性)을 향상시켜도 된다. 예를 들면, 기재층(1)의 배리어층(3)과는 반대측의 표면에 코로나 처리를 실시함으로써, 기재층(1) 표면에 대한 잉크의 인쇄 적성을 향상시킬 수 있다.

[0222] 3. 축전 디바이스용 외장재의 용도

[0223] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 양극, 음극 전해질 등의 축전 디바이스 소자를 밀봉하여 수용하기 위한 포장체에 사용된다. 즉, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 의해 형성된 포장체 중에, 적어도 양극, 음극 및 전해질을 구비한 축전 디바이스 소자를 수용하여, 축전 디바이스로 할 수 있다.

[0224] 구체적으로는, 적어도 양극, 음극 및 전해질을 구비한 축전 디바이스 소자를, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에서, 상기 양극 및 음극의 각각에 접속된 금속 단자를 외측으로 돌출시킨 상태에서, 축전 디바이스 소자의 둘레에 플랜지부(열융착성 수지층끼리가 접촉하는 영역)를 형성할 수 있도록 하여 피복하고, 상기 플랜지부의 열융착성 수지층끼리를 히트실링하여 밀봉시킴으로써, 축전 디바이스용 외장재를 사용한 축전 디바이스가 제공된다. 그리고, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재에 의해 형성된 포장체 중에 축전 디바이스 소자를 수용하는 경우, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 열융착성 수지 부분이 내측(축전 디바이스 소자와 접하는 면)으로 되도록 하여, 포장체를 형성한다.

[0225] 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 전지(콘덴서, 커패시터 등을 포함함) 등의 축전 디바이스에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재는, 1차전지, 2차전지 중 어디에 사용해도 되지만, 바람직하게는 2차전지이다. 본 개시의 축전 디바이스용 외장재가 적용되는 2차전지의 종류에 대해서는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지, 전고체 전지, 납축 전지, 니켈·수소 축전지, 니켈·카드뮴 축전지, 니켈·철 축전지, 니켈 아연 축전지, 산화은·아연 축전지, 금속건식전지, 다가 양이온 전지, 콘덴서, 커패시터 등이 있다. 이들 2차전지 중에서도, 본 개시의 축전 디바이스용 외장재의 바람직한 적용 대상으로서, 리튬이온 전지 및 리튬이온 폴리머 전지를 예로 들 수 있다.

[0226] 실시예

[0227] 이하에서 실시예 및 비교예를 나타내고 본 개시를 상세하게 설명한다. 다만 본 개시는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0228] 표 1, 2에 나타낸 각 조성(잔부는 Al 및 불가피한 불순물)으로 이루어지는 알루미늄 합금의 주괴를 준비했다. 표 1, 2에 나타낸 조건으로 균질화 처리를 행하고, 이어서, 마무리 온도 330℃에서의 열간압연으로 두께 3㎜의 판재로 만들었다. 그 후, 냉간압연, 중간 소둔, 최종 냉간압연, 최종 소둔을 거쳐, 두께 40㎛, 폭 1200㎜의 알루미늄 합금박의 시료를 제작했다. 그리고, 중간 소둔과 최종 소둔의 조건에 대해서는 표 1, 2에 나타내었다. 실시예 11에서는, 중간 소둔으로서, CAL 소둔을 행하였다. CAL은, 승온 속도: 70℃/초, 가열 온도: 420℃, 유지 시간: 0초, 냉각 속도: 50℃/초의 조건에서 실시했다. 표 1, 2의 냉간압연의 항목에서는, 중간 소둔 직전의 판 두께 및 상기 판 두께까지의 냉간압연율을 나타내고 있다. 제작한 알루미늄 합금박에 대하여 하기 시험 또는 측정을 행하였고, 그 결과를 표 1~표 4에 나타내었다.

[0229] ·인장강도, 파단신장

[0230] 인장강도, 파단신장은 모두 인장시험에 의해 측정했다. 인장시험은 JIS Z2241에 준거하고, 압연 방향에 대하여 0° 방향의 신장을 측정 가능하도록, JIS 5호 시험편을 시료로부터 채취하고, 만능인장시험기(시마즈제작소(島津製作所)사 제조, AGS-X 10kN)에 의해 인장 속도 2㎜/min로 시험을 했다. 신장은 파단신장이며, 이하의 방법으로 산출했다. 먼저 시험 전에 시험편의 길이 중앙에 시험편의 수직 방향으로 2개의 선을 표점(標点)거리인 50㎜ 간격으로 마킹하였다. 시험 후에 알루미늄 합금박의 파단면을 맞대어 마크간의 거리를 측정했다. 그 마크간의 거리로부터 표점거리(50㎜)를 빼서 신장량(㎜)을 산출하고, 신장량을 표점간 거리(50㎜)로 나누어서 신장(%)을 구했다.

[0231] ·평균 결정 입경

[0232] 알루미늄 합금박의 표면에 대하여, 20용량% 과염소산+80용량% 에탄올 혼합 용액을 사용하여, 전압 20V로 전해연마를 행하였다. 다음으로, 바커(Barker)씨 액 중에서 전압 30V의 조건으로 양극 산화 처리했다. 처리 후의 공시재(供試材)에 대하여, 광학현미경으로 결정 입자를 관찰했다. 촬영한 사진으로부터 JIS G0551에서 규정된 절

단법에 의해 평균 결정 입경을 산출했다.

[0233] ·L1(HAGB 길이)/L2(LAGB 길이)

[0234] 박 표면을 전해 연마하고, 이어서 SEM-EBSD장치에 의해 결정 방위의 해석을 행하고, 결정 입자간의 방위차가 15°이상인 대각입계(HAGB)와, 방위차 2°이상 15°미만의 소각입계(LAGB)를 관찰했다. 배율×500으로 시야 사이즈 170×340㎛를 4시야 측정하고, 시야 내의 단위면적당의 HAGB의 길이(L1)와 LAGB의 길이(L2)를 구하고, 그 비를 산출했다. 산출한 비는 L1/L2으로서 표 3, 4에 나타내었다.

[0235] ·결정 방위

[0236] Copper 방위는 {112}<111>, R 방위는 {123}<634>를 대표 방위로 했다. 각각의 방위 밀도는, 이하의 방법에 의해 얻었다. X선회절법에 의해, {111}, {200}, {220}의 불완전 극점도(極点圖)를 측정했다. 그 결과를 사용하여 결정 방위 분포 함수(ODF; Orientation Distribution Function)를 구하고, Copper 방위와 R 방위의 방위 밀도를 얻었다.

[0237] ·표면 분석

[0238] 박 표면의 Mg 농도는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)에 의해 추정하였다. 최표면으로부터 깊이 8nm까지의 표면부에 있어서, 내로우(narrow) 스캔 측정에 의해 얻어진 내로우 스펙트럼을 파형 분리하고, 각 원소의 원자농도를 정량(定量)했다. 그리고, Mg량의 정량에서는 Mg2p 스펙트럼을 사용했다. 분석 조건의 상세한 것은 하기와 같다.

[0239] 측정장치: 얼박파이사에서 제조한 PHI5000-VersaProbeIII

[0240] 입사 X선: Al Kα 단색화 X선, hν=1486.6ev

[0241] X선원 출력: 100W, 20kV, 5.8mA

[0242] 패스 에너지: 26eV

[0243] 스텝: 0.05eV

[0244] 분석 영역(빔 직경): 100㎛×1.4mm

[0245] 검출각도: 45°

[0246] 광전자 취입 각도: 45도

[0247] 측정 영역: 100㎛φ로 X 방향으로 1.4mm

[0248] 피크 시프트(peak shift) 보정: C1s 피크에 있어서, C-C의 피크가 285.0eV로 되도록 보정

[0249] 대전(帶電)중화: Ar 이온과 전자선에 의한 듀얼 빔으로 대전 중화

[0250] ·산화피막 두께 측정

[0251] 산화피막 두께는 FE-EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 장치에 의해 측정했다. 원래 두께를 알고 있는 산화피막 샘플에서 얻어진 X선 강도의 검량선을 사용하여 시료의 산화피막 두께를 산출했다. 사용한 FE-EPMA는 일본전자(日本電子)사에서 제조한 JXA-8530F였다. 분석 조건은 가속전압 10kV, 조사전류 100nA, 빔 직경 50㎛였다.

[0252] ·찌름 강도

[0253] 두께 40㎛의 알루미늄 합금박에 대하여, 직경 1.0mm, 선단 형상 반경 0.5mm의 침을 50mm/min의 속도로 찌르고, 침이 박을 관통할 때까지의 최대하중(N)을 찌름 강도로서 측정했다. 여기서는 찌름 강도가 9.0N 이상인 경우를 내(耐)찌름성이 양호한 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "○"(good)으로 나타내었다. 찌름 강도가 9.0N 미만인 경우를 내찌름성이 뒤떨어지는 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "×" (poor)로 나타내었다.

[0254] ·한계 성형 높이

[0255] 성형 높이는 각통(角筒) 성형 시험에 의해 평가했다. 시험은 만능박판성형시험기(ERICHSEN사 제조, 모델 142/20)에 의해 행하였고, 두께 40㎛의 알루미늄 합금박을 도 5에 나타낸 형상을 가지는 각형 펀치(1변의 길이 D=37mm, 모서리부의 모따기 직경 R=4.5mm)를 사용하여 행하였다. 시험 조건으로서, 주름 억제력은 10kN, 펀치의 상승 속도(성형 속도)의 눈금은 1로 하고, 박의 한쪽 면(펀치가 닿는 면)에 광물유을 윤활제로서 도포했다. 박

에 대하여 장치의 하부로부터 상승하는 펀치가 닿고, 박이 성형되지만, 3회 연속 성형했을 때에 균열이나 핀홀(pinhole)이 없고 성형할 수 있는 최대의 펀치의 상승 높이를 그 재료의 한계 성형 높이(㎜)로서 규정했다. 펀치의 높이는 0.5㎜ 간격으로 변화시켰다. 여기서는 성형 높이가 7.0㎜ 이상인 경우를 성형성이 양호한 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "○"(good)으로 나타내었다. 성형 높이가 7.0㎜ 미만인 경우를 성형성이 뒤떨어지는 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "×"(poor)로 나타내었다.

[0256] · 부식성의 평가

[0257] 헥사플루오로인산 리튬(152g)을 프로필렌카보네이트/디에틸렌카보네이트=1/1(체적비)의 용액(1L)에 용해하여, 1몰/L의 전해액을 제작했다. 다음으로, 200mL의 2극 비이커 셀의 양극에 실시예 및 비교예에서 사용한 각 알루미늄 합금박을 세팅하고, 음극에 금속 리튬을 세팅하고, 전술한 전해액을 투입했다. 이 상태에서, 0.1V의 전위차를 1시간 및 3시간 인가했다. 그 후, 알루미늄 합금박의 표면을 현미경에 의해 육안으로 관찰했다. 도 6의 현미경 사진(관찰 배율 200배)에 나타낸 바와 같이, 표면이 부식된 것을 내부식성이 뒤떨어지는 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "×"(poor)로 나타내었다. 표면이 변화하지 않은 것을 내부식성이 양호한 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "○"(good)으로 나타내었다. 또한 극히 일부분에서 표면이 변화한 것에 대해서는, 실용적으로 문제 없지만 내식성은 다소 낮은 것으로 판정하고, 표 3, 4에서 "△(fair)으로 나타내었다. 부식한 알루미늄 합금박의 표면(판정: ×)에는, 알루미늄과 리튬의 화합물이 생성하고, 체적 팽창에 의해 표면이 솟아오른 모습이 관찰되었다. 각 공시재의 결과를 표 3, 4에 나타내었다.

[0258] [표 1]

표 1	No.	화학성분(mass%)				제조조건								
						균질화 처리		냉간압연		중간소둔		최종냉간 압연율(%)	최종소둔	
		Si	Fe	Mn	Mg	온도(℃)	시간(h)	판두께(mm)	냉간압연율(%)	온도(℃)	시간(h)		온도(℃)	시간(h)
실시예에서 사용한 알루미늄 합금박	1	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	2	0.14	1.2	0.04	0.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	3	0.16	1.1	0.02	0.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	4	0.14	1.2	0.02	1.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	5	0.42	1.0	0.02	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	6	0.22	0.6	0.01	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	7	0.13	0.3	0.01	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	8	0.12	1.7	0.02	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	9	0.10	1.9	0.02	1.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	10	0.15	1.5	0.08	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	11	0.15	1.2	0.06	1.0	530	10	0.7	76.7	CAL		94.3	300	5
	12	0.15	0.6	0.03	1.2	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5
	13	0.14	1.2	0.04	0.2	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5
	14	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.5	83.3	360	5	92.0	300	5
	15	0.15	1.2	0.03	1.0	500	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	16	0.15	1.1	0.04	1.1	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	350	5
	17	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	280	5
	18	0.12	1.9	0.04	0.8	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	19	0.15	1.2	0.14	1.0	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
비교예에서 사용한 알루미늄 합금박	20	0.14	0.1	0.03	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	21	0.16	2.3	0.04	1.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	22	0.15	1.2	0.03	0.05	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	23	0.16	1.1	0.02	0.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	250	5
	24	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	2.5	16.7	360	5	98.4	300	5
	25	0.15	1.2	0.03	1.0	530	10	0.1	96.7	360	5	60.0	300	5

[0259]

[0260] [표 2]

표 2	No.	화학성분(mass%)				제조조건								
						균질화 처리		냉간압연		중간소둔		최종냉간 압연율(%)	최종소둔	
		Si	Fe	Mn	Mg	온도(℃)	시간(h)	판두께(mm)	냉간압연율(%)	온도(℃)	시간(h)		온도(℃)	시간(h)
실시예에서 사용한 알루미늄 합금박	26	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	27	0.15	1.3	0.04	1.7	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	28	0.15	1.3	0.03	4.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	29	0.16	1.1	0.03	4.9	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	30	0.43	1.1	0.04	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	31	0.16	0.6	0.02	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	32	0.14	0.3	0.02	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	33	0.14	1.7	0.03	2.3	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	34	0.11	1.9	0.04	2.2	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	35	0.16	1.4	0.08	2.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	36	0.15	1.3	0.05	2.5	530	10	0.7	76.7	CAL		94.3	300	5
	37	0.15	0.7	0.05	2.0	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5
	38	0.13	1.3	0.06	1.7	530	10	0.2	93.3	360	5	80.0	300	5
	39	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.5	83.3	360	5	92.0	300	5
	40	0.15	1.2	0.03	2.5	500	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	41	0.15	1.1	0.03	2.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	350	5
	42	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	280	5
	43	0.15	1.9	0.03	1.6	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	44	0.15	1.2	0.14	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
비교예에서 사용한 알루미늄 합금박	45	0.14	0.1	0.04	2.4	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	46	0.16	2.2	0.04	2.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	47	0.15	1.2	0.05	5.5	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	300	5
	48	0.15	1.3	0.04	1.7	530	10	0.7	76.7	360	5	94.3	250	5
	49	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	2.5	16.7	360	5	98.4	300	5
	50	0.15	1.2	0.03	2.5	530	10	0.1	96.7	360	5	60.0	300	5

[0261]

[0262] [표 3]

표 3	No.	결정립 조직		집합조직		Mg농도 (at%)	산화피막 (Å)	기계적 성질		성형성		찌름 강도		내식성	
		평균입경 (μm)	L1/L2	Copper	R			신장 (%)	인장강도 (MPa)	한계돌출 높이 (mm)	성형성 판정	하중 (N)	찌름 판정	전해액부식평가판정 1시간	3시간
실시예에서 사용한 알루미늄 합금박	1	11.5	4.1	12.1	11.1	16.2	194	14.8	150	8.0	○	10.1	○	○	○
	2	12.6	3.3	13.6	10.9	6.5	100	18.9	112	9.5	○	9.2	○	○	○
	3	12.5	3.6	13.0	10.4	9.6	123	13.0	121	9.0	○	9.8	○	○	○
	4	10.9	4.2	12.3	11.6	18.7	200	16.0	173	7.5	○	11.1	○	○	○
	5	18.8	4.2	10.6	10.2	16.0	190	11.5	155	7.5	○	10.0	○	○	○
	6	20.2	4.3	11.1	10.9	16.9	202	14.1	164	7.5	○	10.5	○	○	○
	7	28.5	4.6	10.8	10.5	16.8	191	11.5	161	7.0	○	10.3	○	○	○
	8	10.2	3.2	14.2	12.3	16.8	189	15.3	166	8.0	○	10.5	○	○	○
	9	14.3	3.1	14.7	13.1	18.8	195	11.8	167	7.5	○	10.2	○	○	○
	10	9.5	3.9	12.4	11.5	17.0	198	14.1	169	7.5	○	10.6	○	○	○
	11	8.5	3.4	14.9	13.9	16.9	194	11.4	162	7.5	○	10.4	○	○	○
	12	25.9	3.5	11.0	10.7	16.2	205	10.8	161	7.0	○	10.2	○	○	○
	13	16.6	3.6	11.6	11.0	6.6	96	16.5	107	9.5	○	9.1	○	○	○
	14	9.2	5.3	12.6	11.2	16.3	190	16.9	162	9.0	○	10.3	○	○	○
	15	10.8	5.1	8.0	8.5	16.5	188	17.1	153	9.0	○	10.1	○	○	○
	16	12.7	4.2	11.5	11.1	23.1	218	14.5	147	8.0	○	9.8	○	○	○
	17	11.2	3.2	12.0	10.9	5.1	71	13.7	159	7.5	○	10.1	○	○	△
	18	15.0	3.1	15.7	14.4	12.6	135	14.0	130	7.0	○	9.9	○	○	○
	19	9.1	3.4	13.8	12.5	16.0	190	13.6	154	7.0	○	10.1	○	○	○
비교예에서 사용한 알루미늄 합금박	20	32.1	4.3	7.4	7.9	16.6	198	9.1	160	6.5	×	10.5	○	○	○
	21	19.4	3.1	16.7	14.6	16.5	198	8.0	166	5.5	×	10.4	○	○	○
	22	13.3	2.7	14.0	11.4	3.9	81	20.3	98	10.5	○	8.4	×	×	×
	23	11.4	2.9	12.3	11.3	4.4	61	10.6	134	7.0	○	9.9	○	×	×
	24	8.9	2.8	16.0	14.0	16.0	192	11.3	160	6.0	×	10.2	○	○	○
	25	30.1	2.8	11.3	10.2	16.1	193	9.8	151	6.5	×	10.0	○	○	○

[0263]

[0264] [표 4]

표 4	No.	결정립 조직		집합조직		Mg농도 (at%)	산화피막 (Å)	기계적 성질		성형성		찌름 강도		내식성	
		평균입경 (μm)	L1/L2	Copper	R			신장 (%)	인장강도 (MPa)	한계돌출 높이 (mm)	성형성 판정	하중 (N)	찌름 판정	전해액부식평가판정 3시간	10시간
실시예에서 사용한 알루미늄 합금박	26	12.2	4.3	11.7	10.8	22.7	205	17.4	220	6.0	○	12.5	○	○	○
	27	13.4	3.5	13.2	10.6	19.4	194	15.8	182	6.5	○	11.9	○	○	○
	28	11.9	3.8	12.6	10.1	23.4	359	21.6	298	5.5	○	14.7	○	○	○
	29	12.2	4.4	11.9	11.3	24.4	384	22.3	310	5.0	○	15.0	○	○	○
	30	18.0	4.4	10.3	9.9	22.4	204	15.6	209	5.5	○	12.3	○	○	○
	31	20.0	4.5	10.8	10.6	23.7	207	16.8	214	6.0	○	12.4	○	○	○
	32	26.6	4.8	10.5	10.2	23.5	204	15.3	209	5.0	○	12.3	○	○	○
	33	10.5	3.4	13.8	11.9	23.5	202	17.9	211	6.0	○	12.4	○	○	○
	34	14.0	3.3	14.3	12.7	20.8	201	15.6	204	5.5	○	12.2	○	○	○
	35	10.0	4.1	12.0	11.2	23.8	204	17.0	222	5.0	○	12.6	○	○	○
	36	9.1	3.6	14.5	13.5	23.6	203	15.7	229	5.5	○	12.3	○	○	○
	37	25.9	3.7	10.7	10.4	22.7	193	15.3	200	5.0	○	12.2	○	○	○
	38	12.9	3.8	11.3	10.7	19.3	201	15.2	176	6.5	○	11.4	○	○	○
	39	10.4	5.6	12.2	10.9	22.8	203	18.3	224	6.5	○	12.7	○	○	○
	40	10.9	5.4	7.8	8.2	23.1	203	18.7	225	7.0	○	12.6	○	○	○
	41	13.5	4.4	11.2	10.8	28.4	264	16.8	214	6.0	○	12.3	○	○	○
	42	11.9	3.4	11.6	10.6	18.7	102	16.0	227	6.0	○	12.6	○	○	△
	43	14.4	3.3	15.5	14.0	13.6	188	15.3	187	5.0	○	11.7	○	○	○
	44	10.1	3.6	13.4	12.1	22.4	204	16.9	224	5.0	○	12.6	○	○	○
비교예에서 사용한 알루미늄 합금박	45	30.9	4.5	7.2	7.7	22.1	196	14.4	216	4.5	×	12.4	○	○	○
	46	18.7	3.3	16.2	14.2	22.2	198	11.5	199	4.0	×	12.0	○	○	○
	47	11.4	3.7	11.6	11.3	25.6	396	23.4	340	4.5	×	15.9	○	○	○
	48	12.3	2.9	11.9	11.0	12.8	86	15.1	192	5.0	○	11.8	○	○	×
	49	9.8	2.8	15.6	13.6	22.4	204	15.7	227	4.5	×	12.6	○	○	○
	50	30.1	2.7	11.0	9.9	22.5	203	14.7	210	4.0	×	12.3	○	○	○

[0265]

[0266] <축전 디바이스용 외장재의 제조>

[0267] (실시예 1~19, 21~40, 42, 비교예 1~6, 8~13)

[0268] 기재층으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(12μm)/접착제층(2액경화형 우레탄 접착제(폴리올 화합물과 방향족 이소시아네이트 화합물), 두께 3μm)/2축 연신 나일론 필름(두께 15μm)이 순서대로 적층된 적층 필름을 준비했다. 다음으로, 기재층의 2축 연신 나일론 필름(두께 15μm) 위에, 양면에 내산성 피막을 형성한 전술한 알루미늄 합금박(표 1, 2의 조성 및 표 3, 4의 특성을 가지고, 두께 40μm)으로 이루어지는 배리어층을 드라이라미네이트법에 의해 적층시켰다. 구체적으로는, 양면에 내산성 피막(크로메이트 처리에 의해 형성된 피막이며, 크롬량이 30mg/m^2)을 형성한 알루미늄 합금박의 한쪽 면에, 2액경화형 우레탄 접착제(폴리올 화합물과 방향족 이소시아네이트 화합물)를 도포하고, 알루미늄 합금박 위에 접착제층(경화 후의 두께 3μm)을 형성했다. 다음으로, 알루미늄 합금박 위의 접착제층과 2축 연신 나일론 필름을 적층한 후, 에이징 처리를 실시함으로써, 기재층/접착제층/배리어층의 적층체를 제작했다. 다음으로, 얻어진 적층체의 배리어층 위에, 접착층으로서의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(두께 40μm)과, 열융착성 수지층으로서의 폴리프로필렌(두께 40μm)을 공압출함으로써, 배리어층 위에 접착층/열융착성 수지층을 적층시켰다. 다음으로, 얻어진 적층체를 에이징하고, 가열함으로써, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(12μm)/접착제층(3μm)/2축 연신 나일론 필름(15μm)/접착제층(3μm)/배리어층(40μm)/접착층(40μm)/열융착성 수지층((제1 열융착성 수지층) 40μm)이 이 순서로 적층된 축전 디바이스용 외장재를 얻었다. 실시예 1~19, 22~40 및 비교예 1~6, 8~13의 제1 열융착성 수지층은, 각각 공통되고 있고, 표 7에 기재된 140℃에서의 지수감쇠율(ΔE)(강체진자형 물성시험기를 사용하여 측정된 값)을 가지고 있다. 또한, 실시예 21, 42의 제1 열융착성 수지층은, 각각 공통되고 있고, 표 7에 기재된 140℃에서의 지수감쇠율(Δ

E)(강체진자형 물성시험기를 사용하여 측정된 값)을 가지고 있다.

[0269] 그리고, 축전 디바이스용 외장재의 양면에는, 각각, 윤활제로서 에루크산 아미드를 존재시켜, 윤활제층을 형성했다.

[0270] (실시예 20, 41 및 비교예 7, 14)

[0271] 기재층으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(12㎛)/접착제층(2액경화형 우레탄 접착제(폴리올 화합물과 방향족 이소시아네이트 화합물), 두께 3㎛)/2축 연신 나일론 필름(두께 15㎛)이 순서대로 적층된 적층 필름을 준비했다. 다음으로, 기재층의 2축 연신 나일론 필름(두께 15㎛) 위에, 양면에 내산성 피막을 형성한 전술한 알루미늄 합금박(표 1, 2의 조성 및 표 3, 4의 특성을 가지고, 두께 40㎛)으로 이루어지는 배리어층을 드라이라미네이트법에 의해 적층시켰다. 구체적으로는, 양면에 내산성 피막(크로메이트 처리에 의해 형성된 피막이며, 크롬량이 30mg/m^2)을 형성한 알루미늄 합금박의 한쪽 면에, 2액경화형 우레탄 접착제(폴리올 화합물과 방향족 이소시아네이트 화합물)를 도포하고, 알루미늄 합금박 위에 접착제층(경화 후의 두께 3㎛)을 형성했다. 다음으로, 알루미늄 합금박 위의 접착제층과 2축 연신 나일론 필름을 적층한 후, 에이징 처리를 실시함으로써, 기재층/접착제층/배리어층의 적층체를 제작했다.

[0272] 다음으로, 상기에서 얻어진 각 적층체의 배리어층 위에, 접착층(두께 20㎛)으로서의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌과, 제2 열융착성 수지층(두께 20㎛)으로서의 랜덤 폴리프로필렌과, 제1 열융착성 수지층(두께 10㎛)으로서의 랜덤 폴리프로필렌을 공압출함으로써, 배리어층 위에 접착층/제2 열융착성 수지층/제1 열융착성 수지층을 적층시켜, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(12㎛)/접착제층(3㎛)/2축 연신 나일론 필름(15㎛)/접착제층(3㎛)/배리어층(40㎛)/접착층(20㎛)/제2 열융착성 수지층(20㎛)/제1 열융착성 수지층(10㎛)이 이 순서로 적층된 축전 디바이스용 외장재를 얻었다. 실시예 20, 41 및 비교예 7, 14의 제1 열융착성 수지층은, 각각, 표 7에 기재된 140℃에서의 지수감쇠율(ΔE)(강체진자형 물성시험기를 사용하여 측정된 값)을 가지고 있다.

[0273] 그리고, 축전 디바이스용 외장재의 양면에는, 각각, 윤활제로서 에루크산 아미드를 존재시켜, 윤활제층을 형성했다.

[0274] <알루미늄 합금박의 내부식성의 평가>

[0275] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 알루미늄 합금박을, 길이 45㎜×폭 15㎜의 직사각형으로 재단했다. 다음으로, 알루미늄 합금박의 표면 및 이면 중 한쪽 면에 1㎝φ의 노출부가 형성되도록, 알루미늄 합금박의 표면 및 이면에 길이 50㎜×폭 20㎜의 직사각형의 폴리에틸렌 필름을 알루미늄 합금박에 중첩하여 열융착하여 장착하고 피복하여, 시험 샘플로 했다. 그리고, 시험 샘플에서의 내부식성의 평가는, 알루미늄 합금박 AL이 노출된 1㎝φ의 부분에서 행하고, 시험 샘플의 전해액에 침지되지 않은 단부(端部)에 대해서는, 작용극에 접속하기 위해 노출시켰다. 다음으로, 시험 샘플 AL을 작용극, 금속 리튬 Li(직경 15㎜×두께 0.35㎜의 원반형)을 대극(對極)에 세팅하고, 전해액(1mol/l의 $LiPF_6$와, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디메틸카보네이트(용량비 1:1:1)의 혼합액으로 이루어짐)에 침지시켰다. 이 상태에서, 20℃의 환경 하, 전압 0.1V로 1시간 인가한 후, 알루미늄 합금박의 표면을 관찰했다. 도 6과 같이, 표면이 부식한 것을 평가 C, 변화하지 않은 것을 평가 A로 하고, 결과를 표 5, 6에 나타내었다. 부식한 알루미늄 합금박 표면은 리튬과의 화합물이 생성하여, 체적 팽창에 의해 표면이 솟아오른 모습이 관찰된다.

[0276] <성형성의 평가>

[0277] 상기에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재를 길이(MD) 90㎜×폭(TD) 150㎜의 직사각형으로 재단하여 시험 샘플로 했다. 축전 디바이스용 외장재의 MD가, 알루미늄 합금박의 압연 방향(RD)에 대응하고, 축전 디바이스용 외장재의 TD가, 알루미늄 합금박의 TD에 대응한다. 시험 샘플을 25℃의 환경 하에서, 31.6㎜(MD)×54.5㎜(TD)의 직사각형의 구경을 가지는 성형 금형(자형(雌型), 표면은, JIS B 0659-1:2002 부속서 1(참고) 비교용 표면거칠기 표준편(標準片)의 표 2에 규정되는, 최대 높이 거칠기(Rz의 호가)가 3.2㎛이다. 코너 R 2.0㎜, 능선 R 1.0㎜)과, 이것에 대응한 성형 금형(웅형(雄型), 표면은, JIS B 0659-1:2002 부속서 1(참고) 비교용 표면거칠기 표준편의 표 2에 규정되는, 최대 높이 거칠기(Rz의 호가)가 1.6㎛이다. 코너 R 2.0㎜, 능선 R 1.0㎜)을 사용하여, 누름압(면압) 0.25MPa로 0.5㎜의 성형 깊이로부터 0.5㎜ 단위로 성형 깊이를 변경하고, 각각 10개의 샘플에 대하여 냉간성형(인입 1단 성형)을 행하였다. 이 때, 웅형 측에 열융착성 수지층 측이 위치하도록, 자형 위에 시험 샘플을 탑재하여 성형을 행하였다. 또한, 웅형 및 자형의 클리어런스는, 0.3㎜로 했다. 냉간성형 후의 샘플에 대하여, 암실 중에서 펜라이트로 광을 조사하고, 광의 투과에 의해, 알루미늄 합금박에 핀홀이나 크랙이

발생하고 있는 지의 여부를 확인했다. 알루미늄 합금박에 핀홀, 크랙이 10개의 샘플 전부에 있어서 발생하지 않는 가장 깊은 성형 깊이를 한계 성형 깊이 Pmm로 했다. 한계 성형 깊이가 4.0mm 이상인 경우를 평가 A, 3.5mm인 경우를 평가 B, 3.0mm 이하인 경우를 평가 C로 했다. 결과를 표 5, 6에 나타내었다.

[0278] <축전 디바이스용 외장재의 찌름 강도>

[0279] 상기에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재에 대하여, 각각, JIS Z1707:1997의 규정에 따른 방법에 의해, 기재층 측으로부터 찌름 강도를 측정했다. 구체적으로는, 23±2℃, 상대 습도(50±5)%의 측정 환경에 있어서, 중앙에 15mm의 개구부를 가지는 직경 115mm의 테이블과 가압판으로 시험편을 고정하고, 직경 1.0mm, 선단 형상 반경 0.5mm의 반원형의 침을 매분 50±5mm의 속도로 찌르고, 침이 관통할 때까지의 최대 응력을 측정했다. 시험편의 수는 5개이며, 그 평균값을 구했다. 그리고, 시험편의 수가 부족하여 5개 측정할 수 없는 경우에는 측정 가능한 수를 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 찌름 강도의 측정 장치로서는, 이마다사에서 제조한 ZP-50N(포스게이지)과 MX2-500N(측정 스탠드)을 사용했다. 찌름 강도가 30N초인 경우를 평가 A, 30N 이하인 경우를 평가 C로 했다. 결과를 표 5, 6에 나타내었다.

[0280] <제1 열융착성 수지층의 지수감쇠율(ΔE)의 측정>

[0281] 실시예 1, 20, 21, 22, 41, 42 및 비교예 1, 4, 7, 8, 11, 14에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재를, 폭(TD: Transverse Direction) 15mm×길이(MD: Machine Direction) 45mm의 직사각형으로 재단하여 시험 샘플(축전 디바이스용 외장재(10))로 했다. 그리고, 축전 디바이스용 외장재의 MD가, 알루미늄 합금박의 압연 방향(RD)에 대응하고, 축전 디바이스용 외장재의 TD가, 알루미늄 합금박의 TD에 대응하고 있고, 알루미늄 합금박의 압연 방향(RD)은 압연 자국에 의해 판별할 수 있다. 알루미늄 합금박의 압연 자국에 의해 축전 디바이스용 외장재의 MD를 특정할 수 없는 경우에는, 하기 방법에 의해 특정할 수 있다. 축전 디바이스용 외장재의 MD의 확인 방법으로서, 축전 디바이스용 외장재의 열융착성 수지층의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 해도 구조를 확인하고, 열융착성 수지층의 두께 방향과 수직한 방향의 섬의 형상의 직경의 평균이 최대인 단면과 평행한 방향을 MD로서 판단할 수 있다. 구체적으로는, 열융착성 수지층의 길이 방향의 단면과, 상기 길이 방향의 단면과 평행한 방향으로부터 10도씩 각도를 변경하고, 길이 방향의 단면과 수직한 방향까지의 각 단면(합계 10의 단면)에 대하여, 각각, 전자현미경사진으로 관찰하여 해도 구조를 확인한다. 다음으로, 각 단면에 있어서, 각각, 각각의 섬의 형상을 관찰한다. 각각의 섬의 형상에 대하여, 열융착성 수지층의 두께 방향과는 수직 방향의 최좌측단과, 상기 수직 방향의 최우측단을 연결하는 직선 거리를 직경 y로 한다. 각 단면에 있어서, 섬의 형상의 상기 직경 y가 큰 순서로 상위 20개의 직경 y의 평균을 산출한다. 섬의 형상의 상기 직경 y의 평균이 가장 큰 단면과 평행한 방향을 MD로서 판단한다. 강체진자측정에 의한 지수감쇠율(ΔE)의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도를 도 7에 나타내었다. 강체진자형 물성시험기(형식번호: RPT-3000W, 가부시키가이샤 에이앤디사 제조)를 사용하여, 진자(30)의 프레임에는 FRB-100, 에지부의 원통형 실린더 에지(30a)에는 RBP-060, 냉열 블록(31)에는 CHB-100, 또한, 진동 변위 검출기(32), 추(錘)(33)를 사용하였고, 초기의 진폭을 0.3degree로 했다. 냉열 블록(31) 위에 시험 샘플의 측정면(제1 열융착성 수지층)이 위쪽을 향하도록 탑재하고, 측정면 위에 진자(30) 부착 원통형 실린더 에지(30a)의 축선 방향이 시험 샘플의 MD의 방향에 직교하도록 설치했다. 또한, 측정 중의 시험 샘플의 들뜸이나 휨을 방지하기 위하여, 시험 샘플의 측정 결과에 영향이 없는 개소에 테이프를 부착하여 냉열 블록(31) 위에 고정했다. 원통형 실린더 에지(30a)를, 제1 열융착성 수지층의 표면에 접촉시켰다. 다음으로, 냉열 블록(31)을 사용하여 승온 속도 3℃/분으로 30℃로부터 200℃의 온도 범위에서 제1 열융착성 수지층의 지수감쇠율(ΔE)의 측정을 행하였다. 시험 샘플(축전 디바이스용 외장재(10))의 제1 열융착성 수지층의 표면 온도가 140℃로 된 상태에서의 지수감쇠율(ΔE)을 사용했다(한번 측정한 시험 샘플은 사용하지 않고, 새롭게 재단한 것을 사용하여 3회(N=3) 측정한 평균값을 사용했다). 제1 열융착성 수지층에 대해서는, 상기에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재를 15% 염산에 침지하여, 기재층 및 알루미늄박을 용해시키고, 접착층과 열융착성 수지층만으로 된 시험 샘플을 충분히 건조시켜 지수감쇠율(ΔE)의 측정을 행하였다. 140℃에서의 지수감쇠율(ΔE)을 각각 표 7에 나타내었다. 그리고, 지수감쇠율(ΔE)은, 하기 식에 의해 산출된다.

[0282] $\Delta E = [\ln(A1/A2) + \ln(A2/A3) + \ldots + \ln(An/An+1)]/n$

[0283] A: 진폭

[0284] n: 파수

[0285] <제1 열융착성 수지층의 두께의 잔존 비율의 측정>

[0286] 실시예 1, 20, 21, 22, 41, 42 및 비교예 1, 4, 7, 8, 11, 14에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재를 길이

150㎜×폭 60㎜로 재단하여, 시험 샘플(축전 디바이스용 외장재(10))을 제작했다. 다음으로, 동일한 축전 디바이스용 외장재로부터 제작한 시험 샘플의 제1 열융착성 수지층끼리를 대향시켰다. 다음으로, 그 상태에서, 폭 7㎜의 금속판을 사용하여, 시험 샘플의 양측으로부터 적층 방향으로, 온도 190℃, 표 1에 기재된 각 면압(MPa), 시간 3초간의 조건에서 가열·가압하여, 제1 열융착성 수지층을 열융착시켰다. 다음으로, 시험 샘플의 열융착시킨 부분을, 미크로톰를 사용하여 적층 방향으로 재단하여, 노출된 단면에 대하여, 서로 열융착하고 있는 2개의 제1 열융착성 수지층의 두께를 측정했다. 열융착시키기 전의 시험 샘플에 대해서도, 동일하게 하여, 미크로톰를 사용하여 적층 방향으로 재단하여, 노출된 단면에 대하여, 2개의 제1 열융착성 수지층의 두께를 측정했다. 열융착 전의 2개의 제1 열융착성 수지층의 합계 두께에 대한, 열융착 후의 2개의 제1 열융착성 수지층의 합계 두께의 비율을 산출하여, 2개의 제1 열융착성 수지층의 합계 두께의 잔존 비율(%)을 각각 측정했다. 결과를 표 7에 나타내었다.

[0287] <축전 디바이스용 외장재의 절연성 평가>

[0288] 실시예 1, 20, 21, 22, 41, 42 및 비교예 1, 4, 7, 8, 11, 14에서 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재를 길이(MD) 120㎜×폭(TD) 60㎜의 직사각형으로 재단하여, 열융착성 수지층끼리를 합쳐서 MD 방향으로 절곡하고, 실링폭 3㎜으로 실링(조건: 190℃, 2MPa, 3초간)한 후, 폭(TD) 15㎜로 재단하여, 시험 샘플로 했다. 헥사플루오로인산 리튬(152g)을 프로필렌카보네이트/디에틸렌카보네이트=1/1(체적비)(1L)에 용해하여, 1몰/L의 전해액을 제작했다. 다음으로 200mL의 2극 비이커 셀의 양극에 15㎜ 폭의 시험 샘플을, 실링부를 개방하도록 세팅하고, 음극에 금속 리튬을 세팅하고, 전술한 전해액을 투입했다. 이 때, 시험 샘플의 열융착성 수지층끼리가 대향하도록 하여, 시험 샘플을 MD의 방향으로 절곡하고, 절곡한 부분을 히트실링했다. 다음으로, 히트실링부를 파괴하지 않도록 하여, 시험 샘플 단부를 180° 방향으로 개방하였다. 다음으로, 시험 샘플의 단부를 악어 클립으로 물고, 시험 샘플의 알루미늄 합금박까지 악어 클립을 도달시켜, 악어 클립과 알루미늄 합금박을 전기적으로 접속했다. 이 상태에서, 1V의 전위차를 12시간 및 24시간 인가한 후, 히트실링부에 있어서 리튬 알루미늄 합금(흑색 이물질)의 발생을 육안에 의해 관찰했다. 이로써, 시험 샘플의 히트실링부에 형성되어 있는 수지가 쌓인 곳의 옆으로부터 크랙이 발생하고, 전해액이 침투하여 부식이 발생(흑색 이물질이 발생)아는 지의 여부를 평가할 수 있다. 12시간 이내에 흑색 이물질이 발생한 것을 C, 12시간 초과 24시간 미만에 흑색 이물질이 발생한 것을 B, 24시간의 시점에서 흑색 이물질이 발생하지 않은 것을 A로 판정했다. 결과를 표 7에 나타내었다.

[0289] [표 5]

표 5		알루미늄 합금박 No.	축전 디바이스용 외장재		
			성형성	내부식성	찌름 강도
실시예	1	1	A	A	A
	2	2	A	A	A
	3	3	A	A	A
	4	4	A	A	A
	5	5	A	A	A
	6	6	A	A	A
	7	7	A	A	A
	8	8	A	A	A
	9	9	A	A	A
	10	10	A	A	A
	11	11	A	A	A
	12	12	A	A	A
	13	13	A	A	A
	14	14	A	A	A
	15	15	A	A	A
	16	16	A	A	A
	17	17	A	A	A
	18	18	A	A	A
	19	19	A	A	A
	20	1	A	A	A
	21	1	A	A	A
비교예	1	20	C	A	A
	2	21	C	A	A
	3	22	A	C	C
	4	23	A	C	A
	5	24	C	A	A
	6	25	C	C	A
	7	20	C	A	A

[0290]

[0291] [표 6]

표 6		알루미늄 합금박 No.	축전 디바이스용 외장재		
			성형성	내부식성	찌름 강도
실시예	22	26	A	A	A
	23	27	A	A	A
	24	28	A	A	A
	25	29	A	A	A
	26	30	A	A	A
	27	31	A	A	A
	28	32	A	A	A
	29	33	A	A	A
	30	34	A	A	A
	31	35	A	A	A
	32	36	A	A	A
	33	37	A	A	A
	34	38	A	A	A
	35	39	A	A	A
	36	40	A	A	A
	37	41	A	A	A
	38	42	A	A	A
	39	43	A	A	A
	40	44	A	A	A
	41	26	A	A	A
	42	26	A	A	A
비교예	8	45	C	A	A
	9	46	C	A	A
	10	47	A	C	C
	11	48	A	C	A
	12	49	C	A	A
	13	50	C	C	A
	14	45	C	A	A

[0292]

[0293] [표 7]

표 7	알루미늄 합금박 No.	제1 열융착성 수지층의 140℃에서의 지수감쇠율 ΔE	축전 디바이스용 외장재의 평가						
			알루미늄 합금박의 내부식성	성형성	절연성	2개의 제1 열융착성 수지의 합계 두께의 잔존 비율(%)			
						면압 0.5MPa	면압 1.0MPa	면압 1.5MPa	면압 2.0MPa
실시예 1	1	0.12	A	A	A	72	54	41	35
실시예20	1	0.12	A	A	A	79	58	45	40
실시예21	1	0.21	A	A	B	62	40	28	24
비교예 1	25	0.12	C	A	A	71	54	40	34
비교예 4	20	0.12	A	C	A	70	53	41	34
비교예 7	1	0.31	A	A	C	61	39	27	23
실시예22	26	0.12	A	A	A	72	54	41	35
실시예41	26	0.12	A	A	A	79	58	45	40
실시예42	26	0.21	A	A	B	62	40	28	24
비교예 8	45	0.12	C	A	A	71	54	40	34
비교예11	18	0.12	A	C	A	70	53	41	34
비교예14	26	0.31	A	A	C	61	39	27	23

[0294]

[0295] 실시예 1~42의 축전 디바이스용 외장재는, 각각, 적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고, 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고, 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족한다. 실시예 1~42의 축전 디바이스용 외장재는, 전해액이 부착된 상태에서 통전이 발생한 경우의 알루미늄 합금박의 부식이 효과적으로 억제되어, 더욱 높은 기계적 강도와 높은 성형성을 가진다.

[0296] 이상과 같이, 본 개시는, 하기 태양의 발명을 제공한다.

[0297] 항 1. 적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층체로 구성되어 있고,

[0298] 상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하, 잔부가 Al과 불가피한 불순물의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고,

[0299] 상기 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재.

[0300] 항 2. 상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하를 만족하고,

[0301] 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 5.0원자% 이상의 Mg를 포함하고, 또한, 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 두께가 80Å 이상인 산화피막을 가지는, 항 1에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0302] 항 3. 상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 0.1질량% 이상 1.5질량% 이하를 만족하고,

[0303] 상기 알루미늄 합금박은, 인장강도가 110MPa 이상 180MPa 이하, 파단신장이 10% 이상인, 항 1 또는 2에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0304] 항 4. 상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하를 만족하고,

[0305] 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 15.0원자% 이상의 Mg를 포함하고, 또한, 상기 알루미늄 합금박의 적어도 한쪽 표면에 두께가 120Å 이상인 산화피막을 가지는, 항 1에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0306] 항 5. 상기 알루미늄 합금박의 조성은, Mg: 1.5질량% 초과 5.0질량% 이하를 만족하고,

[0307] 상기 알루미늄 합금박은, 인장강도가 180MPa 이상, 파단신장이 15% 이상인, 항 1 또는 4에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0308] 항 6. 상기 알루미늄 합금박은, 집합 조직의 Copper 방위, R 방위의 각각의 방위 밀도가 15 이하인, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0309] 항 7. 상기 알루미늄 합금박은, 평균 결정 입경이 25㎛ 이하인, 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0310] 항 8. 상기 알루미늄 합금박은, 상기 불가피한 불순물로서 Mn: 0.1질량%를 포함하는, 항 1~7 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0311] 항 9. 상기 알루미늄 합금박의 조성은, Si: 0.5질량% 이하를 만족하는, 항 1~8 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0312] 항 10. 적어도 양극, 음극 및 전해질을 구비한 축전 디바이스 소자가, 항 1~9 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재에 의해 형성된 포장체 중에 수용되어 있는, 축전 디바이스.

[0313] 항 11. 적어도, 기재층, 배리어층 및 열융착성 수지층이 이 순서로 되도록 적층하여 적층체를 얻는 공정을 포함하고 있고,

[0314] 상기 배리어층은, Fe: 0.2질량% 이상 2.0질량% 이하, Mg: 0.1질량% 이상 5.0질량% 이하의 조성을 만족하는 알루미늄 합금박을 포함하고,

[0315] 상기 알루미늄 합금박은, 후방산란 전자회절법에 의해 측정되는 단위면적당의 대각입계의 길이(L1)와 소각입계의 길이(L2)의 비가, L1/L2>3.0의 관계를 충족하는, 축전 디바이스용 외장재의 제조 방법.

부호의 설명

[0316] 1: 기재층

2: 접착제층

3: 배리어층

4: 열융착성 수지층

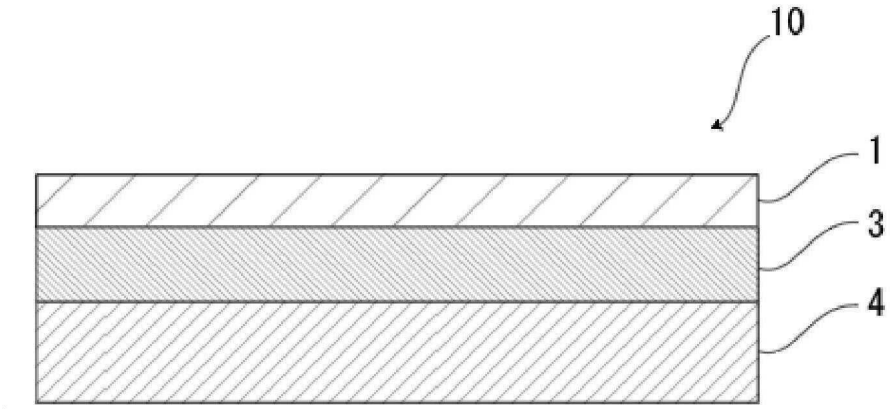
5: 접착층

6: 표면피복층

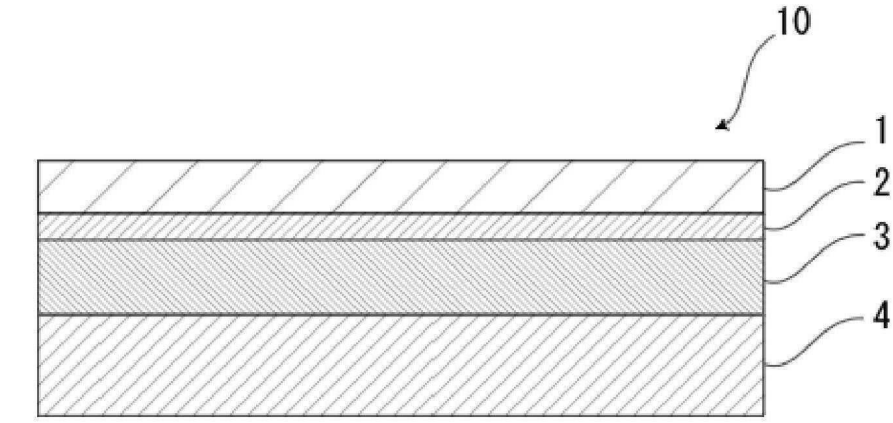
10: 축전 디바이스용 외장재

도면

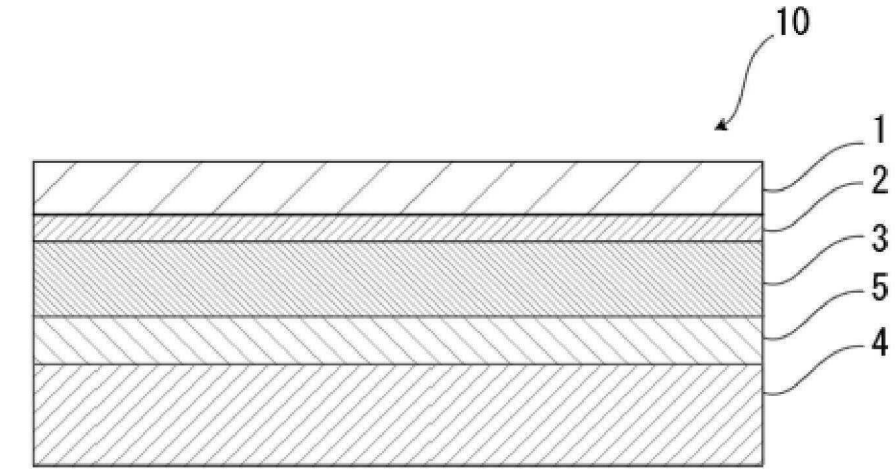
도면1



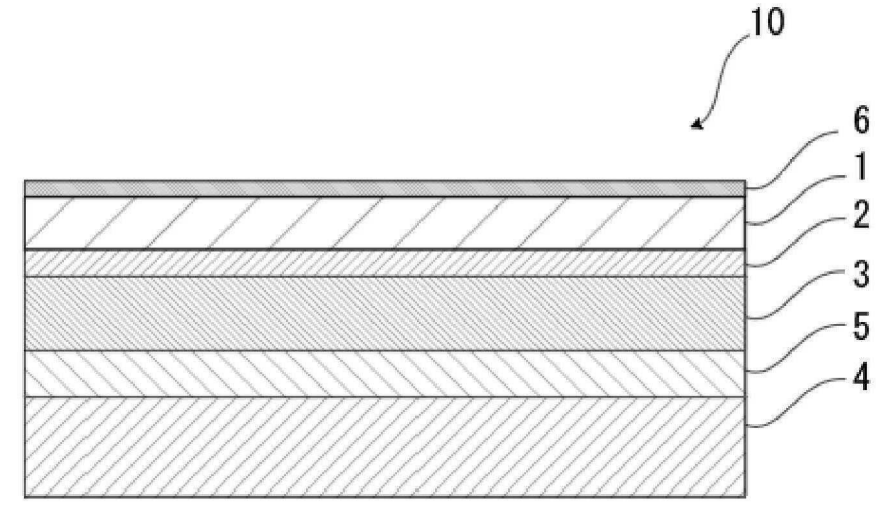
도면2



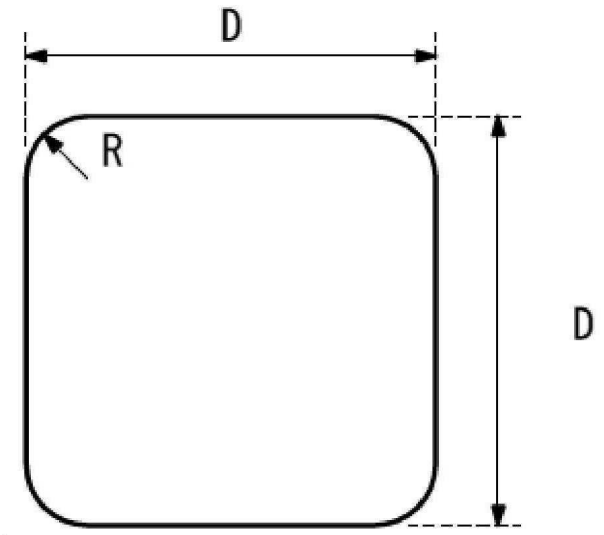
도면3



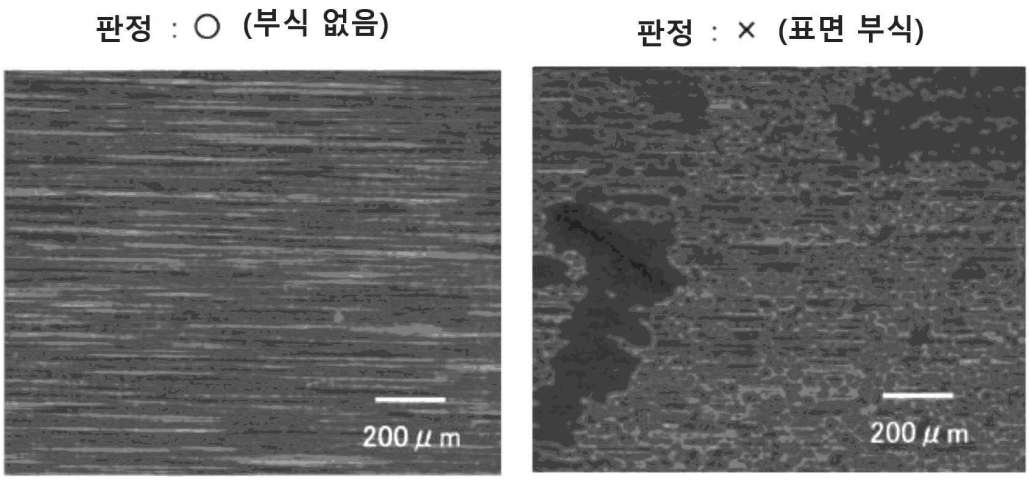
도면4



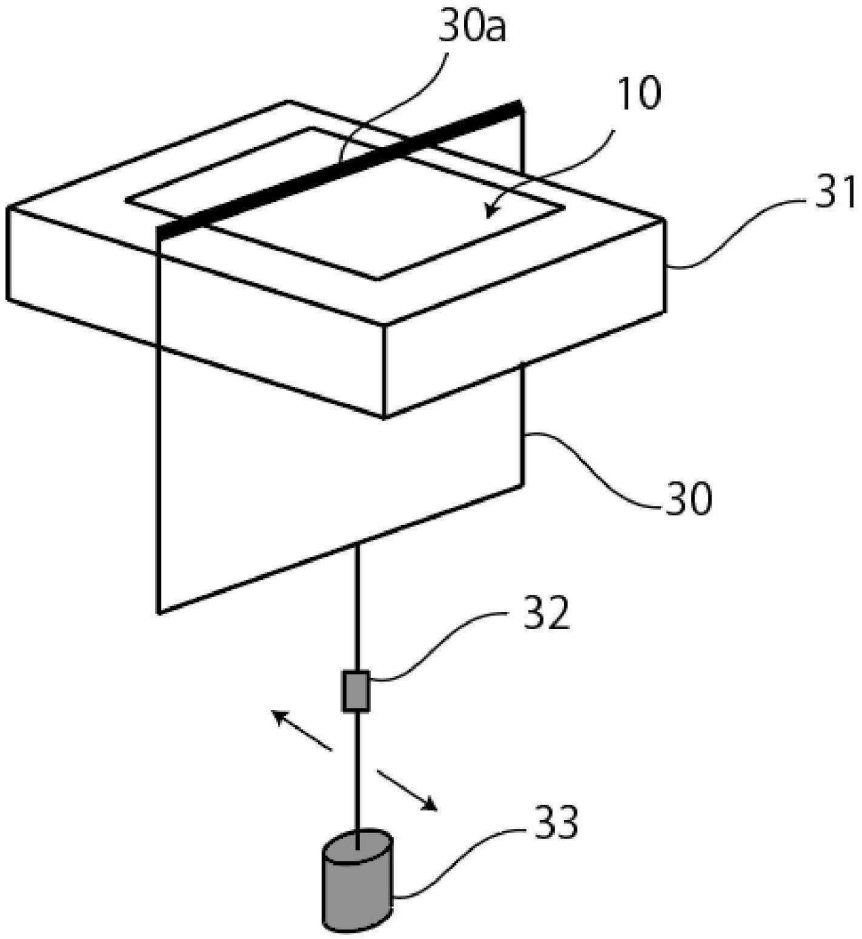
도면5



도면6



도면7



도면8

