

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6005293号
(P6005293)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 C 38/00 (2006. 01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 1 D 9/46 (2006. 01)	C 2 1 D 9/46 Q
	C 2 1 D 9/46 R

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-535920 (P2015-535920)	(73) 特許権者	306032316
(86) (22) 出願日	平成27年2月16日 (2015. 2. 16)		新日鉄住金マテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/054178		東京都中央区銀座七丁目16番3号
(87) 国際公開番号	W02015/122523	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成27年8月20日 (2015. 8. 20)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成27年7月21日 (2015. 7. 21)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	特願2014-27849 (P2014-27849)		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成26年2月17日 (2014. 2. 17)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 古賀 哲次
早期審査対象出願		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100187702
			弁理士 福地 律生
		(74) 代理人	100140121
			弁理士 中村 朝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス箔およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板厚が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であって、板厚方向に結晶粒を3個以上有し、再結晶率が90%以上100%以下であり、表層の窒素濃度が1.0質量%以下であることを特徴とするステンレス箔。

【請求項 2】

表面粗さ R_z が $100\ \text{nm}$ 以上、且つ板厚の $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のステンレス箔。

【請求項 3】

破断伸びが10%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のステンレス箔

10

【請求項 4】

前記ステンレス箔がフェライト系ステンレス鋼であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のステンレス箔。

【請求項 5】

前記ステンレス箔がオーステナイト系ステンレス鋼であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のステンレス箔。

【請求項 6】

前記ステンレス箔の少なくとも一方の表面に樹脂フィルムが積層されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の極薄ステンレス箔。

20

【請求項 7】

ステンレス鋼板を圧延し、その後最終アニールを施して板厚を $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下にし、板厚方向に結晶粒を 3 個以上有し、再結晶率が 90 % 以上 100 % 以下であり、表層の窒素濃度が 1.0 質量 % 以下であるステンレス箔の製造方法において、最終アニール直前の圧延での圧下率がオーステナイト系ステンレス鋼の場合 30 % 以上であり、フェライト系ステンレス鋼の場合 50 % 以上であって、最終アニールの雰囲気ガス中の窒素含有量が 0.1 体積 % 以下であり、当該最終アニールの温度が、オーステナイト系ステンレス鋼の場合 $950^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ であり、フェライト系ステンレス鋼の場合 $850^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とするステンレス箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 以下のステンレス鋼板（ステンレス箔）に関するものである。特に、極めて薄い板厚のステンレス鋼においても加工性および耐食性を備えたステンレス箔に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化、軽量化にともない、電子機器のポータブル化、モバイル化が進展し、多くの電子機器に搭載するリチウムイオン電池などの電池の小型化、軽量化が求められている。特に、スマートフォンなどの電子機器に要求される電池の小型化、軽量化は、時代の最先端レベルの仕様を要求されている。

20

【0003】

現在、スマートフォン向けリチウムイオン電池の電池ケースは、アルミニウム薄板の缶型や樹脂フィルムをラミネートしたアルミニウム箔が使用されている。特に、体積当たりの容量密度の向上を目的として、樹脂フィルムラミネートアルミ箔が多用されている。最近では、更なる小型軽量化を目的に、より薄い外装材が求められている。しかし、基材であるアルミニウム箔では、薄手化すると製造過程でピンホールが発生しやすくなり、水分バリア性が確保できない、また薄手化により突き刺し強度や剛性が低下し、外部からの衝撃や電池の内部膨張に対する強度を確保できないといった課題があった。そのためアルミニウム箔では、更なる小型化に対し限界が見えてきた。

30

【0004】

そこで、アルミニウムより強度や剛性が高いステンレス箔（ステンレス鋼の極薄厚の薄板）が注目されてきた。しかし、ステンレス鋼はアルミニウムに比べ比重が高いため、板厚の極めて薄いステンレス箔が求められている。電池ケース用に用いる場合、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 以下の極薄ステンレス箔にしなければ、現在の電子機器から求められる電池ケースには適用できない。

【0005】

極薄のステンレス箔としては、特許文献 1 に厚さ $25\ \mu\text{m}$ 以下のステンレス箔が開示されている。極薄ステンレス箔になると、エッチング端面から圧延方向に割れを伴うボイドが発生する。特許文献 1 は、これを解消するため $5\ \mu\text{m}$ 以上の介在物の個数を制限した発明が開示されている。

40

【0006】

また、ステンレス箔を電池用ケースに適用した例として特許文献 2～4 がある。特許文献 2 には厚さ $20 \sim 100\ \mu\text{m}$ のステンレス箔を、特許文献 3 には厚さ $100\ \mu\text{m}$ のステンレス箔を、特許文献 4 には厚さ $40 \sim 150\ \mu\text{m}$ のステンレス箔をそれぞれプレス加工して電池用外装材とした例が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2000-273586 号公報

50

【特許文献2】特開2004-52100号公報
【特許文献3】特開2013-41788号公報
【特許文献4】特開2012-92361号公報
【特許文献5】特開2007-168184号公報
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

通常、極薄のステンレス箔は、HDD (Hard Disk Drive) 用のヘッド・サスペンションに用いられるバネ用などのように、打ち抜き加工やエッチング加工されるものが多い。特許文献1の技術は、こうしたエッチング加工時に発生する技術課題を解決するものである。

10

【0009】

しかし、電池ケースの場合は、プレス加工（深絞り加工）をするため、そのプレス成形性が要求される。通常の厚さ100 μm 以上のステンレス箔では、加工性を改善するために最終工程で1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度のアニール処理を行い、内部転位密度を低下させ、破断伸び性を確保している。しかしながら、ステンレス箔の厚さが60 μm 以下になると、塑性変形性が著しく低下し、プレス成形性（絞り加工性）が悪化する。本願発明者らが鋭意検討した結果、これは、従来のアニール処理を厚さが60 μm 以下のステンレス箔に施すと、ステンレス箔内の結晶粒の粗大化が加速することで、板厚方向で結晶粒の数が1～2個程度になってしまうためであることを見出した。

【0010】

20

特許文献2には、厚さ20～100 μm のステンレス箔をプレス加工して電池ケースに適用した例が記載されている。しかし、当時の技術水準では、厚さ60 μm を下回るような極薄ステンレス箔のプレス成形性についての課題認識がなく、問題点の把握ができていなかった。特に電池ケースに加工する際のプレス加工性（塑性変形能）や、電池ケースのコーナー部において樹脂皮膜が剥離するという問題があった。樹脂剥離が局所的なものであっても生じたまま電池ケースとして用いてしまうと、電解液と長時間接触する間に当該部位を起点に樹脂の剥離がさらに進行してしまい、電池ケースとしての機能に障害を生じる。

【0011】

特許文献3にも、厚さ100 μm のステンレス箔の電池ケースへの適用例が記載されている。しかし、厚さ100 μm のステンレス箔では、上記のようなプレス成形性に関する問題は生じないし、仮に生じているとしても、特許文献3では課題認識がされていないため、なんら解決手段が提案されていない。

30

【0012】

特許文献4には、厚さ40～150 μm のステンレス箔を電池外装材に適用した例が記載されている。特許文献4の技術は、ステンレス箔の表層を窒化してプレス加工時の加工誘起マルテンサイトの生成を抑えている。これにより、ステンレス箔と樹脂の熱融着部の耐剥離性の確保とプレス加工後の樹脂の白化の抑制ができると説明している。さらに、加工誘起マルテンサイト変態によって形成される表面凹凸が抑制されて表面の平滑性が維持されるため、プレス加工性が良好になると説明している。しかし、ステンレス箔の表層を窒化すると、その部分が硬化するため、プレス加工時に切れ（割れ）が発生しやすいことが分かった。特に、ステンレス箔の板厚が60 μm 以下の極薄になると、表層窒化による硬化部分の影響が相対的に大きくなり無視できなくなる。すなわち、表層窒化した極薄ステンレス箔をプレス加工すると、表面に割れが発生し、十分なプレス成形性が得られておらず、依然として課題が残っている。

40

実際、特許文献4では、ほとんどの実施例の板厚が100 μm であるので、板厚60 μm 以下のステンレス箔に顕著になる前記問題認識がされていない。板厚40 μm の実施例が1例あるにすぎず成形性が悪化しているものの許容範囲と説明している。さらに、それより薄い板厚の実施例はないことから、特許文献4に記載の技術は、60 μm 以下の極薄ステンレス箔には適用できない。

50

【0013】

本願発明者らが鋭意検討した結果、厚さ60 μ m以下のステンレス箔（以下、本明細書において特に断りのない限り「極薄ステンレス箔」という。）においては、前述したように、板厚方向で結晶粒が1～2個程度となってしまうことが、塑性変形能を低下させること、つまりプレス加工性を悪化させる原因となっていることを見出した。このことは、厚さ60 μ m以下になって初めて顕在化したものであり、60 μ mより厚いステンレス箔では問題になっていなかった。即ち、従来の厚みでは、破断伸びと板厚精度を充分な程度に確保するために、比較的高めの温度でアニール（焼鈍処理）していたので、必然的に結晶粒が粗大化する。そのような状況でも箔の厚みが大きいために厚み方向に一定数以上の結晶粒が存在することになり、塑性変形能の劣化に影響を及ぼさなかったためである。

10

【0014】

さらに、板厚が薄い場合でも、上述の結晶粒数を確保しつつ表層を窒化させないことでプレス成形性を向上できることを見出した。これは、板厚が薄いほど、窒化した際の表面の硬化の影響が大きくなり、プレス加工時の切れを誘発してしまうためである。

【0015】

一方、結晶粒の粗大化を抑制する目的で低めの温度でアニール処理すると、転位密度を下げることができず、破断伸びを確保することができない上、板厚精度も悪化する。

また、特許文献4のように、結晶粒の微細化や表面凹凸の緩和のために表層窒化しても、板厚60 μ m以下になると、表層窒化に起因した前述した問題が顕在化してくる。

【0016】

20

そこで、本発明は、厚さ60 μ m以下の極薄ステンレス箔であっても高い板厚精度を確保し、塑性変形能と破断伸びを同時に確保すること、つまり良好なプレス加工性（深絞り加工性）を確保することを課題とする。具体的な指標として、極薄ステンレス箔になると表面粗さが板厚精度に影響することから、板厚精度を確保するために表面粗さR_zを板厚の1/10に抑制することを課題にする。また、破断伸びは、従来のステンレス箔レベルである10%以上を確保することを課題とする。塑性変形能についても、従来のステンレス箔と同等レベルを確保することを課題とする。

【0017】

また、電池ケースにした際に、良好な耐電解液性（電解液に長時間接触させても樹脂皮膜が剥離しないこと）を確保することを課題とする。

30

なお、厚さの下限は特に限定する必要はないが、現実的な圧延での厚さの限界は5 μ m程度であることから、本発明の対象とする極薄ステンレス箔の厚さを5～60 μ mとする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を行い、以下の知見を得た。

（ア）板厚方向の結晶粒の数を3個以上確保することにより、塑性変形能が確保されること。さらには、結晶粒は微細化した方がよく、板厚に応じて板厚方向の結晶粒数の下限を決定するとよいこと。

【0019】

40

（イ）結晶粒の数を3個以上確保するためには、圧延時に強圧下して核生成サイトとなる転位を増やし、その後アニールを行えばよいこと。

【0020】

（ウ）破断伸びを10%以上確保するためには、転位密度に応じた高温でアニールを行い、再結晶率を90%以上にすることにより達成することができること。さらに、表面硬化による切れ（割れ）を抑制するために、表層の窒化を極力抑制することが重要であること。

【0021】

（エ）上記の塑性変形能と破断伸びを同時に確保すれば、表面粗さ（R_z（JIS B 0601：2001））は100nm～板厚の1/10以下という高い板厚精度も同時に

50

確保できること。

【0022】

(オ)板厚方向の結晶粒の数を3個以上確保し、さらに表層の窒素濃度を1.0質量%以下とすることにより、耐電解液性も確保できること。つまり、耐電解液性を向上するには、プレス加工後のコーナー部でのステンレス箔表面の肌荒れを抑制し、樹脂皮膜との密着性を保つことが重要であること。

【0023】

本発明は、これら知見に基づき成されたものであり、その要旨とするところは以下のとおりである。

(1)板厚が5～40 μm であって、板厚方向に結晶粒が3個以上有し、再結晶率が90%以上100%以下であり、表層の窒素濃度が1.0質量%以下であることを特徴とするステンレス箔。

(2)表面粗さRzが100nm以上、かつ板厚の1/10以下であることを特徴とする(1)に記載のステンレス箔。

(3)前記ステンレス箔の破断伸びが10%以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載のステンレス箔。

(4)前記ステンレス箔がフェライト系ステンレス鋼であることを特徴とする(1)～(3)に記載のステンレス箔。

(5)前記ステンレス箔がオーステナイト系ステンレス鋼であることを特徴とする(1)～(3)に記載のステンレス箔。

(6)前記ステンレス箔の少なくとも一方の表面に樹脂フィルムが積層されていることを特徴とする(1)～(5)のいずれか一つに記載のステンレス箔。

(7)ステンレス鋼板を圧延し、その後アニールを施して板厚5～40 μm にし、板厚方向に結晶粒を3個以上有し、再結晶率が90%以上100%以下であり、表層の窒素濃度が1.0質量%以下であるステンレス箔の製造方法において、最終アニール直前の圧延での圧下率がオーステナイト系ステンレス鋼の場合30%以上であり、フェライト系ステンレス鋼の場合50%以上であって、最終アニールの雰囲気ガス中の窒素含有量が0.1体積%以下であり、当該最終アニールの温度が、オーステナイト系ステンレス鋼の場合950℃～1050℃であり、フェライト系ステンレス鋼の場合850℃～950℃であることを特徴とするステンレス箔の製造方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明に係る厚さ60 μm 以下の極薄ステンレス箔は、高い板厚精度を確保し、塑性変形能と破断伸びを同時に確保すること、つまり良好なプレス加工性（深絞り加工性）を確保することができる。さらに、電池ケースに加工した際の良好な耐電解液性を確保することができる。これらにより、小型軽量化を指向するリチウムイオン電池などの電池ケースなどへ適用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明について、以下に詳細に説明する。なお、特に断りのない限りオーステナイト系ステンレス鋼を例として説明する。

[板厚が5～60 μm]

本発明に係るステンレス箔は、板厚が5～60 μm のものを対象とする。60 μm 以下であると、前述したように結晶粒起因の問題点が顕在化するからである。これらの問題点は板厚が薄くなればなるほど顕著になること、さらには電池ケースなどの薄厚化に貢献できることから、対象板厚の上限を薄厚化の方向へ限定してもよい。即ち、好ましくは50 μm 以下、さらに好ましくは40 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下に限定してもよい。また、板厚の下限は特に限定しないが、製造技術の限界を考慮すると板厚5 μm を下限としてもよい。板厚5 μm であっても、本発明による効果は享受できる。

【0026】

[板厚方向に結晶粒が3個以上]

本発明に係る極薄ステンレス箔は、板厚方向に結晶粒が3個以上存在する。板厚方向の結晶粒数は、板厚方向の任意の断面において、結晶粒径をJIS G 0551に準拠して測定して平均結晶粒径を算出し、板厚を平均結晶粒径で割り算し、その商をもって板厚方向の結晶粒数とすることができる。なお、結晶粒が等軸粒である場合は、板厚方向に直交する面において測定し、平均結晶粒径を算出してもよい。

もしくは、任意の断面内で板厚方向に任意の直線を3本以上引き、それらの直線が横断する結晶粒の個数を数え、それらを算術平均して求める。その際、結晶粒が表面に接している場合は、0.5個としてカウントする。また、直線が結晶粒界に沿った場合は、結晶粒界を構成する複数の結晶をそれぞれカウントすることもできる。但し、ステンレス箔の幅方向の両端部はアニールによる影響が出易いので、結晶粒数の測定には適さない。そのため、ステンレス箔の幅方向の両端部を除外して、板厚方向に任意の直線を引き、結晶粒数を測定することが望ましい。例えば、ステンレス箔の幅方向の中央（片端から1/2幅の位置）および両端と中央の中間（片端から1/4幅と3/4幅の2つの位置）の3か所で結晶粒の個数を数え、それらを算術平均することにより、当該ステンレス箔の板厚方向の結晶粒数を評価することができる。

【0027】

このようにして求めた結晶粒数が3個以上であればよい。

個々の結晶粒が任意の形に塑性変形するには、von Misesの条件を満たし、複数のすべり系が多重すべりを起こす必要がある。しかし、板厚方向の結晶粒数が少ないと、変形方向に対してvon Misesの条件を満たさない方位の結晶粒（変形能に劣る結晶粒）が、厚さ方向に並ぶ確率が高くなる。そうすると、プレス加工時にそれらの結晶粒が箔全体の変形に追従できないため、破断の起点となってしまう。一方、板厚方向に結晶粒が3個以上存在すれば、仮に変形能に劣る結晶粒が存在しても、周囲の結晶粒が任意の形に変形して箔全体としての変形を維持できるため、結果として塑性変形能が向上する。

【0028】

さらに検討を重ねたところ、板厚方向の結晶粒数を鋼種や板厚に応じて決定すると、塑性変形能をより確保できることを見出した。オーステナイト系ステンレス鋼は、フェライト系ステンレス鋼に比べて加工硬化し易いため、変形抵抗が大きい。また、板厚が厚いほど変形抵抗が大きくなる。そのため、塑性変形能を確保する観点から、オーステナイト系ステンレス鋼の方が結晶粒数を多く、また板厚が厚くなるほど結晶粒数を多くするとよい。

【0029】

オーステナイト系ステンレス鋼の場合、板厚が15 μm 以上の場合は板厚方向の結晶粒数は5個以上が好ましく、特に板厚が40 μm 以上の場合は10個以上がより好ましい。一方、フェライト系ステンレス鋼の場合も、同様な理由で、板厚が15 μm 以上の場合は4個以上が好ましく、特に40 μm 以上の場合は5個以上がより好ましい。これにより塑性変形能を更に向上させることができる。

板厚が15 μm 以下の極薄ステンレス箔の場合は、鋼種や板厚による板厚方向の結晶粒数への影響は無視できる程度になる。

【0030】

結晶粒数の上限は特に限定しない。極薄ステンレス箔の板厚により、板厚方向の結晶粒数は変化するからである。

結晶粒数が3個以上であれば、結晶粒の大きさ（JIS G 0051に準拠する結晶粒径（以下、本明細書では特に断りのない限り「結晶粒径」という。））は特に限定しない。上述の多重すべりは、結晶粒の大きさではなく、厚み方向の結晶粒の数で決まるからである。

【0031】

[再結晶率が90%以上100%以下]

本発明に係る極薄ステンレス箔は、塑性変形能を確保するため結晶粒を微細化する必要

10

20

30

40

50

があるが、それだけでは前述の課題を解決できない。更に破断伸び性を確保するために転位密度を適正なレベルに調整する必要がある。具体的には、圧延後の組織は加工を受けることにより、転位などの格子欠陥が蓄積しているため、結晶粒は微細であっても転位密度が高い。そのため、熱処理により再結晶させ、低転位密度にすると同時に、結晶粒の粗大化を抑制しなければならない。そのため、熱処理条件を材料に応じて適正に制御する必要がある。即ち、再結晶組織が転位密度を駆動力として形成されるために、再結晶粒内の転位密度を小さくすることを利用しつつ、再結晶組織の粗大化を抑制することで、塑性変形能を確保しつつ、破断伸び性も確保するものである。尚、転位密度には、エッチピット法などの測定方法があるが、測定条件等に影響されるため定量的な測定は難しい。直接転位密度を測定することもできるが、観察視野によるためバラツキが大きい。そこで、本発明者らは、再結晶率を測定することにより、適正な熱処理がなされたかどうかを把握できることを見出した。

10

【0032】

再結晶率は(再結晶した結晶の面積)/(観察面積)により算出できる。「再結晶した結晶の面積」は、光学顕微鏡下で極薄ステンレス箔の任意断面を観察することにより得ることができる。あるいは、X線解析により γ (220)ピークまたは α (211)ピークの半価幅を求め、半価幅が0.20deg.以下であれば再結晶率90%以上、0.15deg.以下であれば再結晶率95%以上、0.10deg.以下であれば再結晶率100%とみなし再結晶率を得ることもできる。

【0033】

本発明に係る極薄ステンレス箔は、再結晶率が90%以上あればよい。再結晶率が90%以上あれば、余分な転位をなくすることができる上に、必要な結晶粒数を確保することができる。好ましくは、再結晶率は95%以上あるとよい。再結晶率が95%以上であれば、板厚が薄くても、プレス加工性(塑性変形能)を向上させ、かつ表面粗度も改善されるからである。再結晶率の上限は100%であってよい。板厚方向の結晶粒数が規定の数だけ確保されていれば、全体が再結晶していても問題はない。

20

【0034】

[表層の窒素濃度]

前述したように、ステンレス箔の表面を窒化すると、板厚が薄くなったときにいろいろな問題点が顕在化する。したがって、ステンレス箔の表層は窒化していないことが望ましく、表層の窒素濃度を1.0質量%以下にするとよい。ここで、表層とはオージェ電子分光法による測定において、酸素濃度がピーク値の半分となる厚さのこととし、窒素濃度は、表層における平均の濃度とする。

30

【0035】

再度繰り返して説明するが、ステンレス箔の表層が窒化している場合、プレス加工した際に表層が窒化により硬くなっていることで切れの起点になってしまうため、プレス成形性が低下してしまう。これは、板厚が60 μ m以下と薄いことで、相対的に表面の影響が大きくなるために顕著となる課題である。窒素濃度を上述の範囲とすることで、表層の切れ(クラック)を生じずに変形できるため、厚さ方向の結晶粒数が3個以上であれば、良好なプレス成形性が得られる。そのため、ステンレス箔表層に窒素濃化しないほうがよく、表層の窒素濃度は1.0質量%以下にするとよい。表層の窒素濃度の下限は特に限定する必要はない。下限は、ステンレス箔全体で評価する窒素含有量と同等になる。即ち、一般的なSUS304やSUS430などの窒素を含まない鋼種の場合は不可避的不純物としての窒素含有量レベルが下限になる。

40

ステンレス箔の表層の窒素濃度を1質量%以下にするには、アニール雰囲気中の窒素濃度を0.1体積%以下にすることで制御できる。

【0036】

[表面粗さRzが100nm以上かつ板厚の1/10以下]

上記板厚方向の結晶粒数および再結晶率を確保するために、強圧下率で圧延し、比較的高温で最終アニールを施す。それらのプロセスを経ることにより、表面粗さRzは、光沢のある通常品でも1000nm以下に、表面に光沢のないダル仕上げ品であっても600

50

0 nm以下となることが確認できた。尚、R_zとは、JIS B 0601：2001で規定されているように、もっとも凹な部分ともっとも凸な部分との厚み方向の差で表現される。いうまでもなく、表面粗さの上限は低ければ低いほどよいが、実際のプロセス条件に依存する。本発明に係る極薄ステンレス箔表面粗さR_zは、板厚の1/10以下に仕上げることができる。表面粗さR_zが板厚の1/10以下であれば、安定したプレス加工性（塑性変形能）が確保できる。

表面粗さR_zの下限は特に限定されない。しかし、表面粗さR_zを0 nmにすることは現実的ではないことから、現実的に得られる最小値である100 nmを下限としてもよい。

【0037】

10

一般に、極薄ステンレス箔をアニールする際に、ステンレス箔に塑性変形能がなければアニール中のロール通板により、よれの発生や破断が生じ、板の損傷につながる。また、ステンレス箔の破断伸びが大きくなければ表面の凹凸を平滑化することが難しくなる。したがって、圧延圧下率、最終アニール温度が、表面粗さに影響してくる。

【0038】

本発明では強圧下圧延した後に、転位密度に合った比較的高温でアニールすれば、結晶粒の微細化によって板厚方向に塑性変形しやすくなる上に、高伸び化によって板の損傷が回避でき、その結果、高い板厚精度が確保できると推定する。

【0039】

一方、強圧下圧延したとしても、その後に比較的低めの温度でアニールすると、結晶粒は微細化できても、転位密度を充分には低減できない。そのため、破断伸びが10%未満となってしまうので、表面の凹凸を平滑化しにくくなり、表面粗さR_z 6000 nm以下を確保することはできない。

20

【0040】

また、強圧下圧延せずに比較的高温でアニールを施すと、再結晶の核生成サイトが充分には得られていない状況でアニールするため、結晶粒径が粗大化し、板厚方向で結晶粒の数が2個程度となってしまう。そのため、板厚方向で塑性変形がしにくくなってしまうので、アニール中にロール通板により、よれの発生や破断などが生じる。

【0041】

また、強圧下圧延せずに、さらに比較的低温でアニールすると、上述の理由と同様に板厚方向で塑性変形しにくくなる上に、破断伸びが10%未満となってしまう。そのため、アニール工程中のロール通板により、よれの発生や破断が生じる上に、極薄ステンレス箔表面の凹凸を平滑化することが難しくなる。

30

【0042】

[破断伸びが10%以上]

破断伸びは加工性の総合指標であって、塑性変形能と転位密度に関係する。転位密度はアニール温度に密接に関係するため、最終アニール温度が950℃以上であれば、破断伸びは10%以上を確保できる。さらに、本発明に係る極薄ステンレス箔は、塑性変形能も確保しているため、さらに破断伸び性は良好であることが確認された。

【0043】

40

破断伸びはアニール温度への依存性が強いので、本発明に係る極薄ステンレス箔の破断伸び率は、アニール温度が950℃の場合は10%以上を、アニール温度が1050℃のときは20%以上を確保できることを確認した。

【0044】

破断伸びは大きければ大きいほど好ましく、その上限は特に限定されない。現実的な破断伸びの最大値は50%程度であるので、それを上限としてもよい。

【0045】

[ステンレス鋼の材質]

本発明に係る極薄ステンレス箔は、ステンレス鋼であれば、その材質は特に問わない。SUS304などのオースナイト系であってもよいし、SUS430などのフェライト系

50

、であってもよい。ただ、フェライト系ステンレス鋼の場合、オーステナイト系に比較してアニールの適性温度が約100℃低くなる。その点を考慮し、本発明に係る極薄ステンレス箔の製造方法によれば、オーステナイト系であってもフェライト系であっても所定の特性を得ることができることを確認した。

【0046】

[ラミネート]

本発明に係る極薄ステンレス箔は、通常のラミネートステンレス箔と同様に、その表面に樹脂フィルムを積層（ラミネート）し、ラミネート極薄ステンレス箔にしてもよい。樹脂フィルムを積層することにより、電解液中での耐食性を向上させることができ、リチウムイオン電池をはじめとする電池ケースへの適用性をいっそう高めることができる。

10

樹脂フィルムの積層は、ステンレス箔の両表面に施してもよいし、どちらか一方の表面に施してもよい。

【0047】

ステンレス箔と樹脂の剥離強度については、ステンレス箔の表面に適切な厚さのクロメート処理層を設けることで、必要な性能が得られる。例えば、特許文献5にはステンレス箔の少なくとも一方の面に厚さ2～200nmのクロメート処理層を設け、その表面に極性を持つ官能基を含有するポリオレフィン系樹脂を積層する技術が開示されている。

また、プレス加工後の樹脂の白化については、樹脂の設計を最適化することで防止できる。具体的には、熱ラミネート後の樹脂が非晶質となるようにすれば良く、そのためには熱ラミネート時の冷却速度を速くすればよい。例えば120℃～80℃の範囲の冷却速度を20℃/s以上とすればよい。

20

【0048】

[製造方法]

次に本発明に係る極薄ステンレス箔の製造方法について説明する。

本発明に係る極薄ステンレス箔の製造工程は、通常のステンレス箔の製造工程と概ね同じである。即ち、ステンレス鋼帯を箔圧延し、その後表面洗浄をし、最終アニールを行い、必要に応じて調質圧延（テンションレベラー）を行い、製品となる。なお、箔圧延に供する素材のステンレス鋼帯の板厚に応じて、箔圧延工程を複数回に分け（多段圧延）、各箔圧延工程の間に中間アニールを行ってもよい。しかし、本発明に係る極薄ステンレス箔を得るためには、前述したように、最終箔圧延での圧下率および最終アニールでの温度を制御が重要である。

30

【0049】

[圧下率]

箔圧延において、強圧下圧延を行うことにより、ステンレス鋼中に再結晶の核生成サイトとなる転位を導入することができる。圧下率が高ければ高いほど、導入される転位は増加する。転位密度は、このあとに施すアニールと合せて制御される。したがって2回以上の箔圧延を行なう場合は最終の箔圧延、つまり最終アニール直前の箔圧延を強圧下で行うとよい。

【0050】

フェライト系ステンレス鋼の場合、オーステナイト系ステンレス鋼と比べて加工硬化しにくい、すなわち、転位密度を増加させにくいいため、より強圧下する必要がある。圧下率は50%以上にとるとよい。また、できれば60%以上とすることが望ましく、70%以上がより望ましい。

40

【0051】

圧延による導入される転位の程度は、鋼種によって異なる。例えば、フェライト系ステンレス鋼の場合は、オーステナイト系ステンレス鋼と比べて加工硬化しにくく、転位密度を増加させにくいいため、より強圧下する必要がある。そのため、最終アニール前の箔圧延での圧下率は50%以上にとるとよい。転位密度を確保する観点から、好ましくは60%以上にとるとよく、さらに好ましくは70%以上にとるとよい。

【0052】

50

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、フェライト系ステンレス鋼ほど圧下率を高くする必要はなく、最終アニール前の箔圧延での圧下率は30%以上にとるとよい。転位密度を確保する観点から、好ましくは40%以上にとるとよく、さらに好ましくは45%以上にとるとよい。

【0053】

なお、圧下率は以下の式で定義される。

圧下率 = (圧延前板厚 - 圧延後板厚) / (圧延前板厚)

【0054】

箔圧延では、板厚を減じることがもちろんのこと、転位を導入することも目的となるため、特に圧下率の上限は限定しない。しかしながら、理論的に圧下率100%はあり得ないので、現実的な圧下率の上限は95%程度である。

10

圧下率の下限は、極薄ステンレス箔の最終板厚にもよるが、できれば40%以上とすることが望ましく、45%以上がより望ましい。

【0055】

複数回に分けて箔圧延をする場合、中間での箔圧延とそれに続く中間アニールでも材料の造り込みを行うとよい。この場合も考え方は最終箔圧延と同じである。即ち、各箔圧延での圧下率を30%以上にとるとよい。但し、前述したように最終アニール直前の箔圧延が一番効いてくるため、最終箔圧延の圧下率を、他の箔圧延の圧下率より高く設定するとよい。

【0056】

20

[アニール温度]

箔圧延後のアニール（最終アニール）は、転位密度を減少させ、再結晶させるための重要な役割を担う。本発明に係る極薄ステンレス箔に関しては、前述したように、転位密度を調整し塑性変形能と破断伸び性を同時に確保することを目的としている。

【0057】

本発明に係る極薄ステンレス箔の場合、オーステナイト系ステンレス鋼であれば、アニール温度を950℃以上、1050℃以下にとるとよい。950℃以下では、転位密度が減少しないため、破断伸び性を確保することができない。一方、1050℃を超えると結晶が粗大化し、板厚方向の結晶粒数が減少し、塑性変形能を得ることができない。破断伸び性を確保し、プレス加工性（塑性変形能）もよくするには、アニール温度の下限は950℃より若干高い方がよくなる傾向にあるので、望ましくは960℃、さらに望ましくは970℃にとるとよい。

30

【0058】

アニール温度の上限も、結晶の粗大化を抑制する観点から、1050℃よりは若干低く、1040℃とすることが望ましく、さらに望ましくは1030℃にとるとよい。

同様に、フェライト系ステンレス鋼であれば、アニール温度を850℃以上、950℃以下にとるとよい。850℃以下では、転位密度が減少しないため、破断伸び性を確保することができない。一方、950℃を超えると結晶が粗大化し、板厚方向の結晶粒数が減少し、塑性変形能を得ることができない。破断伸び性を確保し、プレス加工性（塑性変形能）もよくするには、アニール温度の下限は850℃より若干高い方がよくなる傾向にあるので、望ましくは860℃、さらに望ましくは870℃にとるとよい。

40

アニール温度の上限も、結晶の粗大化を抑制する観点から、950℃よりは若干低く、940℃とすることが望ましく、さらに望ましくは930℃にとるとよい。

【0059】

[アニール保定時間]

ステンレス箔を上述のアニール温度で保定する時間は、3秒以上30秒以下にとるとよい。3秒未満では、熱処理が不十分となり再結晶が十分に進まず、再結晶率を得られない。一方、30秒を超えると再結晶粒が粗大化し、板厚方向の結晶粒数が減少するため、十分な塑性変形能を得ることができない。

【0060】

50

〔アニール雰囲気〕

アニール雰囲気は、ステンレス箔の表面が窒化しないように、水素またはアルゴンなどの希ガス雰囲気にする。なお、アニール雰囲気中に窒素は全く含まれないことが望ましいが、大気中から不可避で混入する窒素はある程度許容できる。表面層の窒素濃度を1.0質量%以下にするためには、アニール雰囲気中の窒素濃度が0.1体積%以下であればよい。

【0061】

〔中間アニール〕

複数回の箔圧延工程とする場合、中間アニールの条件については特に定めないが、最終アニールと同様にオーステナイト系の場合は950℃以上1050℃以下、フェライト系

10

【実施例】

【0062】

〔実施例〕

本発明に係る極薄ステンレス箔の実施例として、市販のSUS304（オーステナイト系ステンレス鋼）並びにSUS430（フェライト系ステンレス鋼）を表1記載の圧延条件のもとで箔圧延機によって圧延することで表1に記載の厚みを有する極薄ステンレス箔を製造した。

20

【0063】

ここで、冷間圧延圧下率は最終アニール直前の箔圧延工程における圧下率を、仕上アニール温度は圧延工程完了後に施す最終アニール工程における温度を、保定時間は仕上アニール温度でステンレス箔を保定する時間をそれぞれ示す。

アニール雰囲気は、0.1体積%窒素99.9体積%水素混合ガスもしくは2.5体積%窒素77.5体積%水素混合ガスとした。

【0064】

再結晶率は、圧延方向断面を観察面とし鏡面研磨、エッチングして観察し全板厚×一定幅の範囲で再結晶した結晶粒の面積を求め、 $(\text{再結晶した結晶の面積}) / (\text{観察面積})$ を計算することで得た。

30

【0065】

表層の窒素濃度は、オージェ電子分光法（AES）により測定した。ステンレス箔表面から30nmの深さまでを測定し、酸素濃度がピーク値の半分の濃度となる深さまでの平均の窒素濃度を、表層の窒素濃度とした。

【0066】

板厚方向の結晶粒数は、試験片を板厚方向に切り出し、断面研磨した後にエッチングを施してから顕微鏡で観察した後、結晶粒径をJIS G 0551に準拠して測定して平均結晶粒径を算出し、板厚を平均結晶粒径で割り算した際の商とした。

【0067】

破断伸びは、製造したステンレス箔からJIS 13号B試験片を切り出し、JIS Z 2241に準拠した試験法で引張試験を行うことで評価した。板厚精度については、市販の触針式表面粗さ測定器によってJIS B 0601に準じて最大高さRzを評価した。

40

【0068】

また、仕上アニール（最終アニール）後のステンレス箔を用いて、その片面に10nmのクロメート処理層を設けた上にポリプロピレンフィルムをラミネートし、もう一方の面にはポリエステルフィルムまたはナイロンフィルムをラミネートした約100mm角のサンプルを作製した。これらのサンプルの中央に縦40mm×横30mmのポンチでクリアランス0.3mmの条件でプレス成形を行い、シワやクラックが発生しない最大の深さを評価した。評価結果を表1に示す。

50

表1に示すとおり、本発明に係る極薄ステンレス箔の実施例は、ことごとく成形深さが4mm以上確保された。また、破断伸びも10%以上を確保できた。

さらに、表面粗さR_zも、本発明の実施例は、高々0.8μm(800nm)であり、非常に高い板厚精度を確保できることが分かった。

【0069】

一方で比較例2～5は最終アニール温度が高く結晶粗大化を招いたため、プレス加工(深絞り加工)において「切れ」が発生した。特に比較例2, 3は圧下率も低く、転位の導入が不十分であり、再結晶の核生成サイトが不足したことも重なり、板厚方向の結晶粒数が少なかったことが原因と考える。

比較例6～10は、最終アニール温度が低く、再結晶化が進まなかったため、破断伸びが極端に小さくなった。

比較例11、16は、アニール雰囲気窒素が0.1体積%以上含まれていたため、表層の窒素濃度が1質量%を超えてしまい、十分な成形深さが得られなかった。

参考例1、12は、板厚100μmのステンレス箔の例である。参考例1は、比較的高いアニール温度であるが、板厚が厚く再結晶化が進まなかったものである。しかしながら、板厚が厚いため断面の結晶粒数が9個あり、破断伸びも成形深さもある程度確保されたものである。参考例11は、再結晶化率が100%であることから、破断伸びも成形深さも非常に良好であった例である。このように、従来のステンレス箔のように板厚が厚い場合は、破断伸び性が良好となり、塑性変形能が確保されるため、本発明の課題は顕在化しないことがわかる。

【0070】

なお、実施例20～29および比較例13～16はSUS430による例である。SUS304とSUS430との対比において、適正なアニール温度範囲を除けば、その特性において特に大きな差異はないことが確認された。

【0071】

また、耐電解液性について、表1-1及び表1-2のうち一部のステンレス箔について実施した。まず、ステンレス箔の片側の面に厚さ20nmのクロメート処理層を設けた上にポリプロピレンフィルムをラミネートし、さらにステンレス箔のもう一方の面にポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートした100mm角のサンプルを作製した。その中央に、縦40mm×横30mmのポンチでクリアランス0.3mmの条件で、ポリプロピレンフィルム面がポンチ側となる向きで、表1-1又は表1-2に記載の成形深さへプレス加工した。このようにして電池ケースの形状としたサンプルを電解液に浸漬し、85℃で168時間保持した。なお、電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを1:1:1で混合した溶媒で六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1mol/Lの濃度に希釈した後に、1000ppmの水を添加して劣化させたものを用いることで加速試験した。その後、ダイR部のポリプロピレンフィルム側の剥離の有無を目視で評価した。評価結果は、剥離が見つからなかった場合は「○」、剥離が確認された場合は「×」、耐電解液性の評価を行っていないものは「-」として表1-1及び表1-2に示す。

【0072】

なお、本発明に係る極薄ステンレス箔の製造方法は、特に前記したプロセスに限定されるものではない。本発明において限定した要件を満足した極薄ステンレス箔であれば、本発明の範囲に入り、本発明の効果を奏することは言うまでもない。

【0073】

【表 1 - 1】

試験No.	鋼種	板厚 μm	冷間圧延 圧下率 %	仕上アニール			板厚方向 結晶粒数 個	表層 窒素濃度 質量%	再結晶率 %	破断 伸び %	表面粗さ Rz μm	成形 深さ mm	切れ	耐電解 液性
				雰囲気		体積%								
				温度 ℃	保定時間 秒									
実施例1	SUS304	20	60	950	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.4	0.8	100	10	0.79	4.2	なし	○
実施例2	SUS304	20	60	960	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.2	0.6	100	14	0.77	4.3	なし	○
実施例3	SUS304	20	60	970	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.0	0.7	100	18	0.75	4.4	なし	○
実施例4	SUS304	20	80	950	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	5.0	0.8	100	14	0.79	5.3	なし	○
実施例5	SUS304	20	50	950	3	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	6.0	0.8	95	14	0.78	5.4	なし	○
実施例6	SUS304	25	50	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.3	0.7	100	22	0.79	4.8	なし	○
実施例7	SUS304	25	80	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	10.0	0.8	100	47	0.79	6.0	なし	○
実施例8	SUS304	25	50	970	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	8.9	0.5	90	32	0.73	5.6	なし	○
実施例9	SUS304	25	50	1000	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	7.9	0.6	95	38	0.71	5.7	なし	○
実施例10	SUS304	25	50	1025	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	6.9	0.5	100	44	0.68	5.8	なし	○
実施例11	SUS304	5	50	1000	3	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.0	0.4	100	10	0.10	4.2	なし	○
実施例12	SUS304	10	50	1000	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	4.0	0.4	100	12	0.24	4.5	なし	○
実施例13	SUS304	15	50	970	30	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	5.0	0.5	100	14	0.41	4.6	なし	○
実施例14	SUS304	30	30	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	7.8	0.7	95	22	0.93	5.0	なし	○
実施例15	SUS304	30	40	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	9.7	0.7	100	27	0.80	5.5	なし	○
実施例16	SUS304	30	45	1000	15	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	10.7	0.6	100	29	0.85	5.6	なし	○
実施例17	SUS304	40	50	970	10	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	11.0	0.5	100	35	0.75	5.8	なし	○
実施例18	SUS304	50	80	1025	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	10.0	0.8	100	42	0.57	6.5	なし	○
実施例19	SUS304	45	90	1000	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	11.8	0.7	100	48	0.68	6.0	なし	○
実施例20	SUS430	10	50	850	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.4	0.3	95	14	0.65	4.0	なし	○
実施例21	SUS430	20	50	870	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.5	0.2	95	22	0.77	4.1	なし	○
実施例22	SUS430	20	70	900	3	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	4.1	0.3	100	23	0.76	4.2	なし	○
実施例23	SUS430	30	50	900	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.3	0.3	100	30	0.74	4.3	なし	○
実施例24	SUS430	30	50	950	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	3.5	0.2	100	27	0.80	4.3	なし	○
実施例25	SUS430	30	80	900	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	5.2	0.2	100	32	0.77	4.5	なし	○
実施例26	SUS430	35	95	900	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	5.8	0.3	100	30	0.76	4.5	なし	○
実施例27	SUS430	40	90	870	10	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	6.0	0.3	100	34	0.72	4.6	なし	○
実施例28	SUS430	50	80	900	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	8.5	0.3	100	32	0.78	4.6	なし	○
実施例29	SUS430	60	60	925	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	8.3	0.5	100	25	0.82	4.8	なし	○

10

20

30

40

【表 1 - 2】

試験No.	鋼種	板厚 μm	冷間圧延 圧下率 %	仕上アニール			板厚方向 結晶粒数 個	表層 窒素濃度 質量%	再結晶率 %	破断 伸び %	表面粗さ Rz μm	成形 深さ mm	切れ	耐電解 液性
				温度 ℃	保定期間 秒	雰囲気 体積%								
参考例1	SUS304	100	20	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	9.0	0.5	60	10	0.90	3.9	なし	○
比較例2	SUS304	15	10	1100	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	0.5	0.6	100	9	1.34	2.5	切れ	×
比較例3	SUS304	20	25	1050	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	1.2	0.5	100	10	0.85	2.8	切れ	×
比較例4	SUS304	25	50	1100	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	2.0	0.5	100	20	0.78	3.5	切れ	×
比較例5	SUS304	30	40	1100	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	2.5	0.7	100	20	0.70	3.9	切れ	×
比較例6	SUS304	20	60	650	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	6.4	0.5	0	3	6.50	2.5	なし	×
比較例7	SUS304	30	50	800	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	9.6	0.5	0	5	6.70	3.0	なし	×
比較例8	SUS304	30	20	650	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	7.4	0.4	0	1	6.45	2.8	なし	×
比較例9	SUS304	50	80	650	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	16.0	0.6	0	3	6.65	3.5	なし	×
比較例10	SUS304	45	90	900	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	15.0	0.5	50	8	6.70	3.9	なし	×
比較例11	SUS304	20	30	1050	5	25%N ₂ -75%H ₂	3.0	5.0	100	15	0.84	3.5	なし	×
参考例12	SUS304	100	70	1150	5	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	20.0	0.5	100	41	0.96	7.0	なし	○
比較例13	SUS430	20	50	600	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	6.5	0.6	0	5	3.50	2.1	なし	×
比較例14	SUS430	30	10	900	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	1.8	0.5	100	10	1.20	2.2	切れ	×
比較例15	SUS430	30	50	1000	4	0.1%N ₂ -99.9%H ₂	2.1	0.5	100	15	0.90	2.5	なし	×
比較例16	SUS430	30	50	950	4	25%N ₂ -75%H ₂	3.1	3.0	100	17	0.85	2.1	なし	×

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明に係る極薄ステンレス箔は、小型電子機器用のリチウムイオン電池などの電池ケースなどに適用することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 海野 裕人
東京都中央区銀座七丁目16番3号 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 寺嶋 晋一
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鉄住金株式会社内
- (72)発明者 稲熊 徹
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鉄住金株式会社内
- (72)発明者 能勢 幸一
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鉄住金株式会社内
- (72)発明者 藤本 直樹
東京都中央区銀座七丁目16番3号 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 佐脇 直哉
東京都中央区銀座七丁目16番3号 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 長▲崎▼ 修司
東京都中央区銀座七丁目16番3号 新日鉄住金マテリアルズ株式会社内

審査官 鈴木 葉子

- (56)参考文献 特開2004-052100 (JP, A)
特開2012-092361 (JP, A)
特開2005-320587 (JP, A)
特開2007-168184 (JP, A)
特開2012-092360 (JP, A)
中国特許出願公開第101381842 (CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 38/00-38/60
C21D 9/46-9/48
B32B 15/08
H01M 2/02