

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5258378号
(P5258378)

(45) 発行日 平成25年8月7日 (2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日 (2013.5.2)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 B 1/12 (2006.01)	HO 1 B 1/12 Z
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-127898 (P2008-127898)	(73) 特許権者	506423291
(22) 出願日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		コミサリア ア レネルジイ アトミック
(65) 公開番号	特開2008-293974 (P2008-293974A)		エ オ ゼネ ルジイ アルテアナティ
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		ーフ
審査請求日	平成23年4月19日 (2011.4.19)		COMMISSARIAT A L' EN
(31) 優先権主張番号	0703723		ERGIE ATOMIQUE ET A
(32) 優先日	平成19年5月25日 (2007.5.25)		UX ENERGIES ALTERNA
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		TIVES

フランス国 エフー75015 パリ バ
ティメン " ル ポナーン デ" リュ
ルブラン 25

(74) 代理人 110000796
特許業務法人三枝国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解有機ガラス、その製造方法およびそれを含むデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 I の非晶質固体であることを特徴とする、電解質：

(数 1)

 $S i_v O_w C_x H_y L i_z$ 式 I

(式中、v、w、x、y および z は、原子のパーセンテージであって

 $0 \leq v \leq 40$ ； $5 \leq w \leq 50$ ； $x > 12$ ； $10 \leq y \leq 40$ ； $1 \leq z \leq 70$ ；および $95\% \leq v + w + x + y + z \leq 100\%$ である)。

【請求項 2】

式 I において、

 $0 \leq v \leq 15$ ； $15 \leq w \leq 30$ ； $20 \leq x \leq 40$ ； $15 \leq y \leq 30$ ；および $20 \leq z \leq 40$

であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

少なくとも 1 種のドーパント元素を最大で 5 a t %、さらに含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種のドーパント元素が、フッ素、ホウ素、リン、窒素、または後者の混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 3 に記載の電解質。

【請求項 5】

炭素ベース気体前駆体；

ガス状リチウム化前駆体；および

ヘリウムなどの中性キャリアガス

を含むガス状混合物の、所望の支持体上でのプラズマエンハンス化学気相成長を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素ベース気体前駆体が、ヘキサメチルジシロキサン (HMD S O)、テトラエチルオキシシラン (T E O S)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (O M C T S O)、 C_7H_8 、 C_6H_{12} 、 CH_4 、 C_9H_{10} 、 C_2H_2 、テトラヒドロフラン (T H F)、およびこれらの混合物から選択され、前記ガス状リチウム化前駆体が、リチウムヘキサメチルジシラザン (L i H M D S)、リチウムテトラメチルヘプタンジオネート (L i T M H D)、リチウム t e r t -ブトキシド (L i T B O)、リチウムアセチルアセトネート (L i A c a c)、およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 5

【請求項 7】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電解質、または請求項 5 もしくは 6 に記載の方法によって得られた電解質を含むことを特徴とする完全固体マイクロバッテリー。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電解質、または請求項 5 もしくは 6 に記載の方法によって得られた電解質を含むことを特徴とするエレクトロクロミックシステム。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電解質、または請求項 5 もしくは 6 に記載の方法によって得られた電解質を含むことを特徴とするリチウムバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質、その製造方法およびそれを含むデバイスにも関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムマイクロバッテリーは、小型の電子デバイス、および半導体デバイスにも使用されている。

【0003】

電解質は、これらのマイクロバッテリーの電氣的性能に、強い影響を及ぼす構成要素である。

【0004】

なぜなら、サイクリング中に観察された障害は、リチウムと接触している電解質の電気化学的劣化にしばしば関連しているからである。

【0005】

マイクロバッテリーの性能は、イオンや電子伝導性など、電解質の電氣的性質に密接に関連している。

【0006】

これらのマイクロバッテリーは、チップカード、スマートラベル、リアルタイムクロックおよびマイクロシステムへの電力供給で使用される。

10

20

30

40

50

【0007】

これらの適用例の全てにおいて、バッテリーの動作に必要な層は、一方では固体であることを強いられ、他方では、マイクロエレクトロニクスの工業的プロセスに適合した技法により製造されることが強いられる。

【0008】

固体電解質の中で、2つの種類、即ちポリマーとガラスとに区別することができる。

【0009】

固体ポリマー電解質では、リチウム塩が、ポリマーマトリックスに直接溶解される。イオン伝導率は、一般に、固体ポリマーの非晶質マトリックス内での Li^+ イオンの移動度に起因する。

10

【0010】

しかし、固体ポリマー電解質は、ガラス転移温度が低く、そのために Li^+ イオンを捕捉することが可能であり且つその移動を阻害することが可能な、結晶ゾーンが形成される。

【0011】

さらに、このポリマー電解質の生成方法は、基板に順応する堆積、即ち基板の全てのポイントで同じ厚さを有する堆積を、生成することができない。

【0012】

これら2つの理由により、マイクロバッテリーを製造するために今日一般に使用されている電解質は、ガラスである。

20

【0013】

「ガラス」という用語は、非晶質材料を意味すると理解される。

【0014】

従来技術に記載したガラスの中で、 LiPON （リチウムリンオキシナイトライド）や LiSON （リチウム硫黄オキシナイトライド）、 LiSiPON （リチウムケイ素リンオキシナイトライド）などの無機ガラスのみを、電解質として使用する。

【0015】

このファミリーの中で、 LiPON は、リチウムに関して良好な電気化学的安定性を有するので、現行のマイクロバッテリーに最も使用される固体電解質である。しかし LiPON は、ある特定のポリマー電解質に比べ、周囲温度で約 $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ という比較的低いイオン伝導率を有する。

30

【0016】

それに加え、無定形炭素（ $\text{a-C}_x\text{H}_y$ ）や PDMS 様材料（ $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ）などの有機ガラスは、マイクロエレクトロニクスで一般に使用されている。しかしこの場合、有機ガラスは、相互接続での絶縁体として使用され、電解有機ガラスとしては使用されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従来技術のリチウムマイクロバッテリー用固体電解質の欠点を克服するために、本発明は、電解材料を提供し、即ちリチウムイオンの伝導を可能にし、コンフォーマル様式で堆積することができ、周囲温度で安定であり、且つ $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ よりも大きいイオン伝導率をする電解材料を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0018】

この目的で、本発明は、下記の式 I の有機ガラスである固体非晶質電解質を提供する：

【0019】

（数1）

$\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{Li}_z$ 式 I

（式中、v、w、x、y および z は、原子のパーセンテージで

50

$0 \leq v \leq 40$;
 $5 \leq w \leq 50$;
 $x > 12$;
 $10 \leq y \leq 40$;
 $1 \leq z \leq 70$; および
 $95\% \leq v + w + x + y + z \leq 100\%$)。

【0020】

本発明の固体電解質は、ポリマーではないためにガラス転移温度を持たない点が、従来技術のポリマー電解質とは区別される。

【0021】

本発明による電解質は、その化学組成によって、従来技術のガラスである電解質とは区別され：炭素を有し、したがって有機相を有している。

【0022】

そのような、有機ガラスタイプの固体非晶質材料は、リチウムに対する有機部分の安定性が概して良好ではないという限り、電解質を得るのに好ましくないと推測される。

【0023】

しかし、ついに、リチウムに対する本発明の電解質の化学的安定性は、本発明の固体電解質の架橋レベルが増大した場合に増大することが発見され、このレベルは、材料の硬度のレベルによって特徴付けられるものである。

【0024】

しかし、架橋が増大すると、リチウムに対する本発明の電解質の安定性が増大するが、同時にそのイオン伝導率が低下する。

【0025】

この理論に拘泥するものではないが、このイオン伝導の低下は、材料の密度の増大に起因すると考えられる。

【0026】

しかし、本発明の固体電解質中に有機相が存在することによって、網状構造が緩和され、それがイオン伝導を促進させることも発見された。

【0027】

このように、本発明の固体電解質が12at%超の炭素、好ましくは20～40at%の炭素を含有し、且つ0.5GPa以上であるが20GPa未満の硬度を有する場合、得られた非晶質固体電解質は、共にリチウムに対して化学的に安定であり、良好なイオン伝導特性を有する。

【0028】

本発明の固体電解質の硬度は、ナノインデンテーションによって測定した。

【0029】

この目的で、CSMナノ硬度測定装置は、Berkovich圧子を使用して連続多重サイクルモードで使用した。

【0030】

硬度の測定がなされる面上に置かれた圧子の先端を、負荷を加えることによってサンプル内に押し込む。次いでこの負荷を、材料の部分的または完全な緩和が生じるまで、低減させる。次いで負荷／深さ曲線を使用して、硬度や弾性率などの機械的性質を計算する。

【0031】

この場合、初期負荷1mNを10mNまで増大させ、この負荷を加えることによって残された100～200nmの圧痕を得た。測定の全ては、2μmの厚さを有するサンプル上で実施した。

【0032】

より正確には、本発明の電解有機ガラスは、原子パーセンテージにおいて12%超の炭素、好ましくは20～40%の炭素、1～70%のリチウム、好ましくは20～40%のリチウム、5～50%の酸素、好ましくは15～30%の酸素、および0～40%のケイ

10

20

30

40

50

素、好ましくは0～15%のケイ素、および10～40%の水素、好ましくは15～30%の水素を含有し、炭素、リチウム、酸素、ケイ素、および水素の原子パーセンテージの合計が、少なくとも95%に等しい。

【0033】

なぜなら、本発明の電解有機ガラスは、炭素、リチウム、酸素、ケイ素、および水素しか含まなくてもよいが、雰囲気に対するより大きな耐薬品性または改善された動作カバーを得るために、フッ素、ホウ素、リン、窒素、これらの混合物などの材料を添加することによってドーピングすることも期待できるからである。

【0034】

このように、本発明の電解質は、追加として、少なくとも1種のドーパント元素を最大で5at%含んでもよい。

10

【0035】

本発明の電解質は、ガス状リチウム化前駆体と、ヘリウムなどの中性キャリアガスとが添加された、ガス状炭素ベース前駆体の、プラズマエンハンスド化学気相成長によって得られる。

【0036】

炭素ベース前駆体は、 $a-C_xH_y$ または $SiO_xC_yH_z$ タイプのガラス状マトリックスを得ることを可能にし、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO)、テトラエチルオキシシラン (TEOS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTSO)、 C_7H_8 、 C_6H_{12} 、 CH_4 、 C_9H_{10} 、 C_2H_2 、テトラヒドロフラン (THF)、またはこれらの炭素ベース前駆体の1つまたは複数の混合物でよい。

20

【0037】

リチウム化前駆体は、無定形炭素または $SiO_xC_yH_z$ タイプのガラス状マトリックスを機能化するために、リチウムヘキサメチルジシラザン (LiHMDS)、リチウムテトラメチルヘプタンジオネート (LiTMHD)、リチウムtert-ブトキシド (LiTBO)、リチウムアセチルアセトネート (LiAcac)、またはこれらのリチウム化前駆体の1つまたは複数の混合物であることが好ましい。

【0038】

本発明の電解質は、全固体リチウムマイクロバッテリーの要件、エレクトロクロミックシステムの要件、および一般に任意のリチウムアキュムレータの要件を満たす。

30

【0039】

その製造方法は、低温で、即ち300℃よりも低い温度での堆積の実施を可能にする、マイクロエレクトロニクスで使用される方法に適合した方法であり、さらに、その方法は、堆積された固体電解質の堆積厚さをナノメートルの範囲内に制御することを可能にする方法であり、この堆積速度は、1時間当たり5μmよりも速い。

【0040】

以下に引き続き記述され且つ図を参照しながら示される、例示的な記述を読むことによって、本発明がより良好に理解され、またその他の詳細および利点がより明らかにされよう。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0041】

最初に、本発明の電解質を製造するための方法について、図1を参照しながら記述する。

【0042】

ガス状リチウム化前駆体、ガス状炭素ベース前駆体、およびキャリアガスと、任意選択のドーパント元素もそれぞれ独立に、図1の2、2'、2''、および2'''によって示されるチャンバの1つに貯蔵する。これらを、図1の3、3'、3''、および3'''によって示されるダクトを介して、4、4'、4''、および4'''によって示される流量計に搬送し、そこでは、得られる最終化合物の化学量論量を制御することが可能になる。

50

【0043】

次いで所望の割合のリチウム化前駆体、炭素ベース前駆体、任意選択のドーパント元素、およびキャリアガスを含有するガス状混合物を、図1の5によって示されるダクトを介して、図1の1によって示されるプラズマチャンバ内に搬送する。

【0044】

ガス状混合物を、図1の6によって示されるシャワータイプの噴射システムを介して、プラズマチャンバ1内に噴射する。プラズマチャンバ1を、図1の9によって示される真空ポンプにより、1 m b a rの圧力で維持する。

【0045】

次に、ガス状混合物を、図1の7によって示される高周波プラズマにかける。次いで所望の化学組成の本発明の固体電解質を、図1の8によって示される基板ホルダ上に配置された所望の基板（図示せず）上に、所望の厚さまで堆積する。

10

【0046】

プラズマチャンバ1内の圧力、および高周波プラズマの出力は、図1の10によって示される制御装置を使用して制御する。

【0047】

化学反応のエネルギー担体および活性剤としてのプラズマの使用により、チャンバ内に導入された前駆体が多量に分解され、これはランダムな手法で行われるが、得られた材料は、 $[X]_n$ タイプの一般式（但しXは、「基本単位」炭素ベース鎖を表し、nはこの単位の分布を表す。）により、ポリマーの場合のように記述できないことを意味する。このように、長距離秩序は得られない。得られた材料は、非晶質でありガラス状である。長いポリマー鎖が存在しないことは、ポリマー電解質で一般に観察される不安定状態の原因となるガラス転移温度および再結晶現象が、存在しないことを説明している。

20

【0048】

本発明をより良く理解するために、いくつかの具体的な実施例について以下に述べるが、これらは単なる例示として示されるものであり、本発明を限定するものと見なすべきではない。

実施例1

式 $S i O C H L i$ の固体電解質の合成

図1に示され且つ上記にて示された装置を使用することによって、式 $C_{38}O_{21}H_{22}Li_{19}$ の固体電解質は、テトラヒドロフラン（THF）500 s c c m（標準 c m³ 毎分）、リチウム t e r t -ブトキシド（Li T B O）10 s c c m、およびヘリウム200 s c c mを含有するガス状混合物をプラズマチャンバ内に噴射することにより、得られた。

30

【0049】

ガス状混合物の全てを、プラズマチャンバ1内に噴射し、7によって示される、出力100ワットで13.56 MHzの高周波を有するプラズマに、20分間曝した。

【0050】

堆積の始まりから終わりまで、プラズマチャンバ1内の全圧力を1 m b a rに保った。

【0051】

得られた電解質の硬度は、2.3 G P aであった。

40

実施例2

示差走査熱量測定

実施例1で得られた本発明の固体電解質、および従来技術で最も一般的なポリエチレンオキシド（PEO）であるポリマー電解質も、示差走査熱量測定によって分析した。

【0052】

図2は、温度の関数として得られた曲線を表す。

【0053】

図2にからわかるように、ポリエチレンオキシドの示差走査熱量測定曲線は、60℃の温度で明瞭に画定されたガラス転移ピークを有するのに対し、本発明の固体電解質では、

50

顕著な変化は観察されなかった。

【0054】

この意味で、本発明のリチウム化ガラス状有機電解質は、固体電解質の熱安定性に関する問題の解決を、可能にする。

実施例3

本発明による電解質の架橋量がその伝導性に及ぼす影響の実証

実施例1の固体電解質と同じ式を有する固体電解質を、実施例1と同じ手法で調製したが、このときプラズマ出力は20分間で300Wとし、その結果、硬度が20GPaである電解質が得られた。

【0055】

10

次いでインピーダンス分光測定を、実施例1で得られた固体電解質および実施例3で得られた固体電解質に関して実施した。

【0056】

図3は、得られたインピーダンス曲線を表す。

【0057】

図3からわかるように、実施例1で得られた電解質に関連するイオン伝導率は、 $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であるのに対し、この実施例3で得られた電解質では、このイオン伝導率が $2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ まで低下した。

【0058】

このように、本発明の電解質の硬度は、0.5～20GPaまでを含めた範囲内に維持しなければならない。

20

実施例4

平面マイクロバッテリーの製造

平面マイクロバッテリーの例を、図4に概略的に示す。

【0059】

図4からわかるように、平面マイクロバッテリーは、下記の層の連続積層体からなる：

- 図4で、11によって示されるシリコン基板；
- 図4で、12によって示される金アノード電流コレクタ；
- 図4で、13によって示される金カソード電流コレクタ；
- 図4で、14によって示される酸化バナジウム (V_2O_5) カソード；
- 図4で、15によって示される、本発明による固体電解質；
- 図4で、16によって示されるリチウムアノード；および
- 図4で、17によって示されるパリレン封入層。

30

【0060】

この平面マイクロバッテリーを製造するために、酸素の存在下でバナジウムまたは V_2O_5 ターゲットからのDCまたはRFスパッタリングを行うなど、当技術分野で知られている方法によって、その2つの金電流コレクタ(12、13)を備えたシリコン基板11を V_2O_5 層で被覆し、カソードを形成した。

【0061】

次いで上記実施例1で述べた技法により、電解質を堆積した。次にアノードを、リチウム源の真空蒸着によって堆積した。

40

【0062】

最後に、このアセンブリを、ポリ(パラ)ーキシレンまたはパリレンに封入した。

実施例5

3次元マイクロバッテリーの製造

マイクロバッテリーの3次元構造によって、アクティブ記憶領域を増大させると共に、同一の見掛けの領域も維持することが可能になる。本発明の固体電解質の使用は、マイクロバッテリーの構成材料をコンフォーマル手法で堆積させる必要があるこのタイプの構造に、特に適していた。

【0063】

50

図 5 は、3 次元構造を有するマイクロバッテリーの概略図である。

【0064】

図 5 からわかるように、3 次元構造を有するマイクロバッテリーは、図 5 の 2 2 によって示される金カソード電流コレクタ材料の層で被覆された、図 5 の 2 1 によって示されるシリコン基板からなる。

【0065】

カソードである、酸化バナジウム V_2O_5 で作製された図 5 の 2 3 によって示される層を、層 2 2 上に堆積した。この酸化バナジウム層 2 3 は、酸素の存在下でバナジウムまたは V_2O_5 ターゲットから DC または RF スパッタリングを行うなどの当技術分野で知られている方法により、3 次元パターン上に堆積した。次いでこの層 2 3 を、フォトリソグラフィ技法によってテクスチャ化した。

10

【0066】

次いで本発明による電解質の、図 5 の 2 4 によって示される層を、カソード層 2 3 の 3 次元パターンに沿うように、実施例 1 で述べた技法により堆積した。

【0067】

次に、図 5 の 2 5 によって示されるリチウムで作製されたアノード層を、リチウム源の真空蒸着によって、本発明の固体電解質の層 2 4 上に堆積した。

【0068】

最後に、 V_2O_5 カソード層 2 3 のフォトリソグラフィを介したテクスチャ化により、得られた 3 次元パターンに依然として沿いながら、図 5 の 2 6 によって示される金アノード電流コレクタ層をアノード上に堆積した。

20

実施例 6

エレクトロクロミックシステムの製造

本発明の有機ガラスをベースにした電解質は、エレクトロクロミックシステムで使用してもよい。このタイプのシステムでは、電圧の印加によって、その酸化状態に応じて変色する材料にまたはその材料からカチオン（例えば、リチウムカチオン）を挿入しまたは脱挿入することが、可能になる。この材料は、陽イオン源を提供する電解質に接触している。

【0069】

本発明の固体電解質を用いて製造されるデバイスは、例えば、下記の層の連続積層体によって得られた：

30

- －ガラス基板；
- －DC スパッタリングによって得られるインジウムスズ酸化物（ITO）電流コレクタ；
- －アルゴン＋酸素雰囲気下の DC スパッタリング、およびその後のアニーリングによって得られる、 WO_3 カソードエレクトロクロミック材料；
- －本発明による電解質材料；
- －DC スパッタリングによって得られる ZrO_2 アノードエレクトロクロミック材料；
- －DC スパッタリングによって得られる ITO 電流コレクタ；および
- －透明なパリレン封入体。

【図面の簡単な説明】

40

【0070】

【図 1】本発明の電解質の堆積および製造を可能にする、プラズマエンハンスド化学気相成長のための装置を概略的に示す図である。

【図 2】従来のポリマー電解質および本発明のガラス状有機電解質に関する、示差走査熱量測定曲線を示す図である。

【図 3】2.3 GPa および 20 GPa の硬度をそれぞれ有する、本発明のガラス状有機電解質で実施された、インピーダンス分光測定を示す図である。

【図 4】本発明の電解質を含む平面リチウムマイクロバッテリーの断面を、概略的に示す図である。

【図 5】本発明による電解質の層を含む、3 次元構造を有するリチウムマイクロバッテリ

50

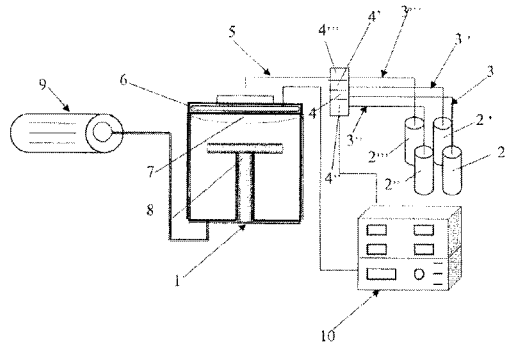
ーを示す概略図である。

【符号の説明】

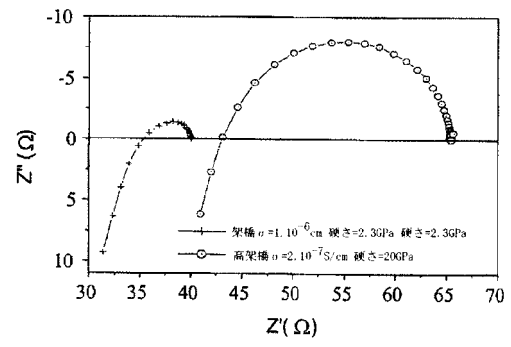
【0071】

1	プラズマチャンバ	
2	チャンバ	
2'	チャンバ	
2''	チャンバ	
2'''	チャンバ	
3	ダクト	
3'	ダクト	10
3''	ダクト	
3'''	ダクト	
4	流量計	
4'	流量計	
4''	流量計	
4'''	流量計	
5	ダクト	
6	噴射システム	
7	高周波プラズマ	
8	基板ホルダ	20
9	真空ポンプ	
10	制御装置	
11	シリコン基板	
12	金アノード電流コレクタ	
13	金カソード電流コレクタ	
14	酸化バナジウムカソード	
15	固体電解質	
16	リチウムアノード	
17	パリレン封入層	
21	シリコン基板	30
22	金カソード電流コレクタ材料の層	
23	カソード層	
24	固体電解質の層	
25	アノード層	
26	金アノード電流コレクタ層	

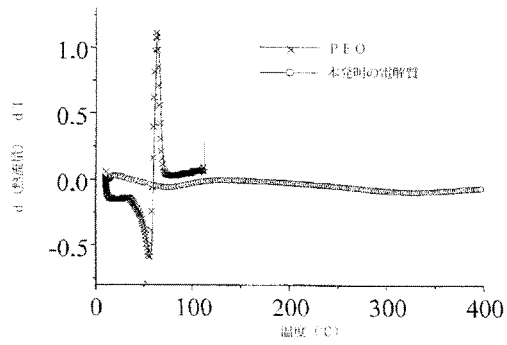
【図 1】



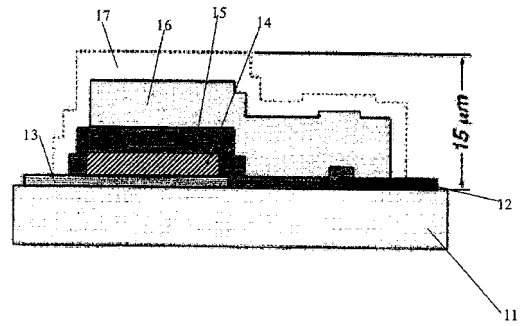
【図 3】



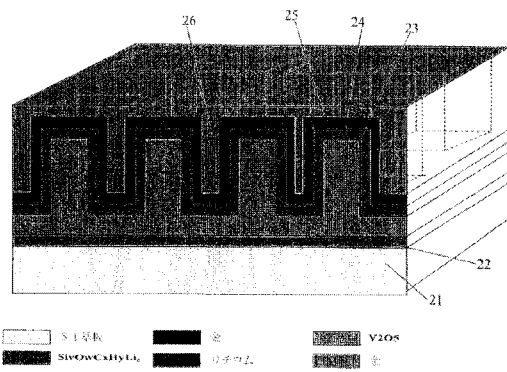
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 マーティン スティーブ
フランス国 38160 セイント・ソープール 8 ビス リュ ドゥ 19 マルス 196
2
- (72)発明者 サロット ラファエル
フランス国 38250 ランス・アン・ヴェルコール 259 ルート デュ マス ロティセ
メント ヴェルデュレット
- (72)発明者 フォーケランド パスカル
フランス国 38360 サセナゲ 3 アヴェニュー デ ビジエレ
- (72)発明者 オーカッシー サミ
チュニジア国 ビゼルト 7000 6 リュ デ ジャルダン
- (72)発明者 ジョーディン ルーシー
フランス国 54000 ナンシー 7 パッセージ デ ラ ラメ

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 特開2003-257237 (JP, A)
特開2007-165150 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01B 1/06
H01M 10/0562