

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-207558
(P2007-207558A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 H 37/76 C 22 C 18/04	HO 1 H 37/76 HO 1 H 37/76 C 22 C 18/04	F P
(2006.01) (2006.01)		5 G 5 O 2

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-24545 (P2006-24545)	(71) 出願人	300078431 エヌイーシー ショット コンポーネンツ 株式会社 滋賀県甲賀市水口町日電3番1号
(22) 出願日	平成18年2月1日 (2006.2.1)	(71) 出願人	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
		(72) 発明者	寺澤 精朋 滋賀県甲賀市水口町日電3番1号 エヌイーシー ショット コンポーネンツ株式会社内
		(72) 発明者	石田 清仁 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

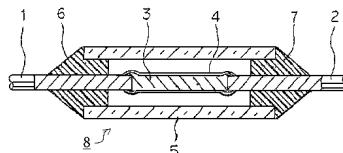
(54) 【発明の名称】可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子

(57) 【要約】

【課題】環境上問題のある有害金属を含まず動作温度を260 以上の高温領域に設定できる低融点可溶合金を使用した可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子を提供する。

【解決手段】可溶合金型温度ヒューズは、一対のリード部材1、2に低融点可溶合金3が抵抗溶接により接合され、低融点可溶合金3の表面にはフラックスの被膜4が形成され、アルミナ等のセラミック碍管の絶縁容器またはケース5に収容して構成される。たとえば、低融点可溶合金3には溶融動作温度が381 の95Zn 5 Al、溶融動作温度352 の89Zn 6Al 5G eまたは溶融動作温度343 の93Zn 4Al 3 Mg (wt %) が使用され、フラックスは耐熱性の良いロジン誘導体と有機酸アミド誘導体との配合で調製される。さらに、Sn、InおよびGaのいずれかを溶融動作温度の低下調整のため添加することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一対のリード部材に接続された電極部間にフラックスの被膜を有する低融点可溶合金を接続して絶縁ケースに収容した温度ヒューズにおいて、前記低融点可溶合金はZn-A1系合金、Zn-A1-Ge系合金およびZn-A1-Mg系合金から選択されるいずれかの合金を使用し、溶融動作温度を260～400の範囲内で設定したことを特徴とする可溶合金型温度ヒューズ。

【請求項 2】

前記フラックスは、所定の配合割合で調製したロジン誘導体および有機酸アミド誘導体を含むことを特徴とする請求項1に記載の可溶合金型温度ヒューズ。 10

【請求項 3】

前記低融点可溶合金は、Alが1.5～7.0wt%の範囲内で含まれることを特徴とする請求項2に記載の可溶合金型温度ヒューズ。

【請求項 4】

前記低融点可溶合金は、SnおよびInのいずれか一方が5～20wt%の範囲内で添加されることを特徴とする請求項3に記載の可溶合金型温度ヒューズ。 20

【請求項 5】

前記低融点可溶合金は、Gaが2～10wt%の範囲内で添加されることを特徴とする請求項3に記載の可溶合金型温度ヒューズ。

【請求項 6】

絶縁基板にフラックスの被膜を有する低融点可溶合金と発熱抵抗を配置し、前記絶縁基板上で前記低融点可溶合金を絶縁キャップによりカバーした回路保護素子であって、前記低融点可溶合金はZn-A1系合金、Zn-A1-Ge系合金およびZn-A1-Mg系合金のいずれかの合金を使用し、溶融動作温度を260～400の範囲内で設定し、前記発熱抵抗の通電加熱により前記低融点可溶合金を前記溶融動作温度で溶断して回路遮断することを特徴とする回路保護素子。 20

【請求項 7】

前記低融点可溶合金はAlを1.5～7.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-A1系合金を使用することを特徴とする請求項6に記載の回路保護素子。 30

【請求項 8】

前記低融点可溶合金はAlを1.5～7.0wt%、Geを1.5～7.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-A1-Ge系合金を使用することを特徴とする請求項6に記載の回路保護素子。 30

【請求項 9】

前記低融点可溶合金はAlを1.5～7.0wt%、Mgを1.5～5.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-A1-Mg系合金を使用することを特徴とする請求項6に記載の回路保護素子。

【請求項 10】

前記低融点可溶合金100重量部にSnおよびInのいずれかを5～25重量部、またはGaを2～13重量部の範囲内で添加することを特徴とする請求項7ないし9に記載の回路保護素子。 40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、周囲温度に感応して電気機器の損傷を防ぐ保護素子、特に有害金属を含まずに所定の温度で溶融する低融点可溶合金を用いた可溶合金型温度ヒューズおよびそれを用いて発熱抵抗の通電加熱で回路遮断する表面実装回路装置に好適な回路保護素子に関する。 50

【背景技術】

【0002】

電気・電子機器等を過熱損傷から保護するため、特定温度で動作して回路を遮断する回路保護素子として温度ヒューズがある。温度ヒューズは使用する感温材によって感温ペレット型温度ヒューズと可溶合金型温度ヒューズがあり、後者の可溶合金型温度ヒューズは低融点可溶合金を感温材に用い、通電回路に配置することで周囲温度の過昇時に低融点可溶合金を溶融して回路遮断する。この種の可溶合金型温度ヒューズは、特許文献1に示されるように、一対のリード線間に接合した低融点可溶合金が所定の温度で溶融する際、低融点可溶合金の表面を被うフラックスの作用もあって溶融物体に表面張力が働き溶融物体を接合したリード線側に凝集させて溶断する。通常、フラックス被膜を有する低融点可溶合金は外部からの化学物理的影響を受けないようにケース等でカバーして保護され、保温コタツ、炊飯器等の家電製品、液晶テレビや複写機器等のOA機器、照明機器など機器の安全手段として広く利用されている。また、この種の可溶合金型温度ヒューズは、特許文献2に示されるように、絶縁基板上に形成した一対の電極間にフラックスで被覆した低融点可溶合金を接続固定し、回路保護素子として電気回路に組み込んで利用される。この場合もフラックスを被覆した低融点可溶合金の外部素子等の悪影響を防止するために絶縁キヤップなどを被せて保護して利用される。特に、特許文献3に示すように、絶縁基板上に配置した低融点可溶合金をフラックスで被覆し、さらに絶縁材で直接に被覆して保護カバーとする回路保護素子も知られている。なお、フラックスは、低融点合金体の表面や近傍に予め塗布しておき低融点合金が溶断する際、速やかな動作を保証する機能を有する。加えて、特許文献4および特許文献5に開示されるように、有害物質の使用を回避した鉛フリーの温度ヒューズが提案されている。これらの鉛フリー可溶合金型温度ヒューズは、その使用範囲がいずれも200以下にあるため利用できる適用分野が制限されたことがある。たとえば、絶縁基板上の配線作業でリフロー処理する表面実装構造では260を越える動作温度に適合するPbフリー低融点可溶合金がなかった。

【特許文献1】特開平5-151873号公報

【特許文献2】特開2000-285777号公報

【特許文献3】特開2000-251598号公報

【特許文献4】特開2003-249155号公報

【特許文献5】特開2003-147461号公報

【0003】

一方、低融点可溶合金を発熱抵抗と絶縁基板上に併設配置し、発熱抵抗への通電により低融点可溶合金を強制的に加熱して溶断させる回路保護素子は、上述の特許文献2および3に開示するように、周知である。たとえば、特許文献2は、その明細書および図面(図6参照)において、絶縁基板41に抵抗体54を設け下地層55を介して可溶合金58とフラックス59を開示する。また、特許文献3はアルミニナセラミック等の絶縁基板に関し、一方の面に可溶合金、他方の面に抵抗体を配置した回路保護素子を開示する。このような回路保護素子は、リチウムイオン2次電池の過充電保護動作や過電流保護動作に役立てる。すなわち、過充電または過電圧や過電流を発熱抵抗に通電して強制加熱し、隣接配置した低融点可溶合金を加熱溶断して回路を遮断する回路保護素子として利用され、保護動作を機能させる回路部品に、発熱抵抗とその発熱で溶断するフラックス被膜を形成した低融点可溶合金とを使用している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述する可溶合金型温度ヒューズあるいは回路保護素子は、これが利用される実装回路装置の実用現場でなく、製造現場、特に製作工程中のリフローはんだ付け作業で不具合を発生させる。そのため、低融点可溶合金が組立中に溶融作動しないような注意が必要となり、こうした工程に影響されない感温材の選定が重要であった。通常のリフロー作業温度は、高温はんだ材を使用する場合に略250であるが、このようなリフロー作業温度範囲では低融点可溶合金が溶融して作動しないことを前提として可溶合金材料の選定が必要

10

20

30

40

50

である。ここで、250を越える高温領域で作動する溶融動作温度を有する低融点可溶合金は、高温はんだ材と知られる材料として、たとえば、融点が420のZn、380のAu 3%Si、350のPb、320のCd、300のTl、Pb 5%Sn、280のAu 20%Sn、270のBi、および250のSn·Sbが挙げられる。このうち、Pbを85wt%以上含有する合金は低融点可溶合金として広く利用され、55Sn 95Pb合金は固相温度が300、液相温度が314の融点範囲を有する高温はんだとして広く使用されている。しかし、近年、環境保護意識の高まりではんだに含まれるPbの有毒性が指摘されるようになり、Pbフリーの低融点可溶合金の開発が活発に行われている。しかし、リフロー作業条件に対応できる低融点可溶合金を使用した可溶合金型温度ヒューズまたは回路保護素子については、未だ実用化できる材料が確立されていない。ただし、Au 20wt%Sn共晶合金が候補にあがっているが、延性に乏しくかつ高価という欠点がある。

10

【0005】

ところで、電子部品に使用される材料は環境保全の立場から生態系に有害な物質、Pb、Cd、Tl、Hg等を含まないことが強く要望されている。このような有害物質を含まない高温はんだにZnがあるが、その融点は420であって実用的な上限の400を越える融点で保護素子用の低融点可溶合金としては不適当である。また、前述のようにAu-Sn系の合金は融点について適正範囲にあるが貴金属を使用していることから経済的に実用化の困難な合金であった。また、低融点可溶合金が溶断動作する際にスパークが生じると、低融点可溶合金の表面などの周辺に設けるフラックスが急激に分解し、発生したガスにより保護素子のケースが破壊される場合がある。かかる観点から、低融点可溶合金の周辺にカバーを配置してフラックスを外部の環境から完全に保護することが必要になっており、低融点可溶合金とその周囲のフラックスを被うケースカバーの一部に穴を開けてそのような破壊を防ぐ構造も知られている。

20

【0006】

したがって、本発明は上述の課題を解決するために、Pb等の有害物質を含まない低融点可溶合金にフラックスを被覆してリフロー作業に耐えることのできる新規かつ改良された可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子の提供を目的とする。特に、表面実装構造のリフロー処理の作業温度としては約260以上であって、実用上で動作温度が最高の400以下に溶融動作温度を有する低融点可溶合金およびその表面に被膜する耐熱・耐酸化性フラックスを材料選定して使用した新規かつ改良された可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子の提供を目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上述の課題を解決するために、本発明者らは、温度ヒューズまたは回路保護素子の溶断動作機能部である低融点可溶合金とフラックスの材料選択に着目し、低融点可溶合金として高温はんだから比較的酸化し易いZn-Al系合金、Zn-Al-Ge系合金およびZn-Al-Mg系合金の基合金を選びこれに耐酸化性のフラックスを組み合わせて使用することで所望する溶融動作温度の可溶合金型温度ヒューズおよび保護素子が得られることを見い出した。本発明によれば、一対のリード部材に接続された電極部間にフラックスの被膜を有する低融点可溶合金を接続して絶縁ケースに収容した温度ヒューズにおいて、前記低融点可溶合金はZn-Al系合金、Zn-Al-Ge系合金、およびZn-Al-Mg系合金からいずれかが選択され、その溶融動作温度、いわゆる融点範囲である固相点および液相点の間にあって固化状態から液化状態に実質的变化する溶解温度であって、液状化を維持する時の融点温度が、260～400の範囲内である合金を使用することを特徴とする可溶合金型温度ヒューズが提供される。この場合に、前記フラックスは、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、酸変性水添ロジン、酸変性不均化ロジンおよび酸変性重合ロジンからなる群から選択されるロジン誘導体を40～90wt%と、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N、N'ジオレイルアジピン酸アミ

40

50

ド、N、N'ジステアリルアジピン酸アミド、N、N'ジオレイルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルパラフタル酸アミド、N、N'ジステアリルイソフタル酸アミド、N、N'エチレンビスラウリン酸アミド、N、N'エチレンビスステアリン酸アミド、N、N'メチレンビスステアリン酸アミド、N、N'エチレンビスオレイン酸アミド、N、N'エチレンビスペヘニン酸アミド、N、N'エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N、N'ブチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスオレイン酸アミドおよびN、N'キシリレンビスステアリン酸からなる群から選択される有機酸アミド誘導体を60~10wt%の範囲内で配合調製して使用することで酸化し易い低融点可溶合金を保護することに着目し、低融点可溶合金はキャップで被い、必要に応じて、キャップは継目全周を封止して外部からの腐食性ガスや水分の侵入を阻止することを提案する。

10

【0008】

低融点可溶合金は、その組成が具体的に、Alを1.5~7.0wt%で残部がZn、Alを1.5~7.0wt%とGeを1.5~7.0wt%で残部がZn、またはAlを1.5~7.0wt%とMgを1.5~5.0wt%で残部がZnおよび不可避不純物であり、具体的に、溶融動作温度が381のwt%で95Zn 5Al、溶融動作温度が352のwt%で89Zn 6Al 5Geまたは溶融動作温度が343のwt%で93Zn 4Al 3Mgが実用化される。また、これらの組成に加えて、Sn、InまたはGaの添加が溶融動作温度を下げるのに有効であることを見い出した。添加量はSnおよびInのいずれか一方が5~20wt%の範囲内で、または、Gaが2~10wt%の範囲内で添加される。これらの添加量は選択された基合金の低融点可溶合金100重量部に対してSnおよびInのいずれかを5~25重量部の範囲内、または、Gaを2~13重量部の範囲内で添加して使用してもよい。さらに、低融点可溶合金は、表面にSn、Ag、Ni、PdおよびPtからなる群から選択される金属を溶射またはクラッドめっきを施し、Zn系合金表面に薄いコーティング膜を形成して腐食防止に役立てることができる。

20

【0009】

本発明の別の観点によれば、セラミック絶縁基板にフラックスの被膜を有する低融点可溶合金と発熱抵抗を配置し、絶縁キャップにより前記低融点可溶合金を前記絶縁基板上に気密封着して回路構成し、前記低融点可溶合金はZn-Al系合金、Zn Al Ge系合金、Zn Al Mg系合金、Zn Al Ge Sn系合金およびZn Al Mg Sn系合金かのいずれかで、その溶融動作温度が260~400の範囲内にある合金を使用し、前記発熱抵抗の通電加熱により前記低融点合金を前記溶融動作温度で溶断して回路遮断することを特徴とする回路保護素子が提供される。たとえば、絶縁基板にはセラミックが使用され、その片面に低融点可溶合金、他面に発熱抵抗を配置して熱伝達を改善することができる。ここで、前記低融点可溶合金は、Alを1.5~7.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-Al系合金を使用する場合、Alを1.5~7.0wt%、Geを1.5~7.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-Al-Ge系合金を使用する場合、およびAlを1.5~7.0wt%、Mgを1.5~5.0wt%、残部がZnおよび不可避不純物からなるZn-Al-Mg系合金を使用する場合がある。さらには、前記低融点可溶合金100重量部にSnおよびInのいずれかを5~25重量部、またはGaを2~13重量部の範囲内で添加することを特徴とする回路保護素子を開示する。

30

【0010】

この場合、フラックスとしては水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、酸変性水添ロジン、酸変性不均化ロジンおよび酸変性重合ロジンから自由に選択されたロジン誘導体40~90wt%、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N、N'ジオレイルアジピン酸アミド、N、N'ジステアリルアジピン酸アミド、N、N'ジオレイ

40

50

ルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルパラフタル酸アミド、N、N'ジステアリルイソフタル酸アミド、N、N'エチレンビスラウリン酸アミド、N、N'エチレンビスステアリン酸アミド、N、N'メチレンビスステアリン酸アミド、N、N'エチレンビスオレイン酸アミド、N、N'エチレンビスベヘニン酸アミド、N、N'エチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、N、N'ブチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスオレイン酸アミドおよびN、N'キシリレンビスステアリン酸アミドから自由に選択される有機酸アミド誘導体10~60wt%からなる配合物を使用することを特徴とする回路保護素子を開示する。すなわち、フラックスに配合するロジンは耐酸化性、耐熱性、耐候性のある水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、または酸変性水添ロジン、酸変性不均化ロジン、酸変性重合ロジンのいずれかを選定し、これを40~90wt%の範囲で使用し、天然ロジンの欠陥を解消する。これはC=Cに水素付加させた水添ロジン、共役系{-C=C-C=C-}を熱に強い芳香族系に変換している不均化ロジン、あるいは{C=C}を予め2または3量化重合させている重合ロジン、またはこれらの酸変性化ロジンを使用することで、酸化重合硬化を起こし難いフラックスにする。さらに、このフラックス材100重量部に対して、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸の脂肪族二塩基酸、または前記脂肪酸および二塩基酸と炭素数1~7のアルキル基を有する第1級アミン並びに第2級アミン並びに第3級アミンの塩を1.0~5.0重量部の範囲で添加し、それにより、温度ヒューズの動作温度を安定化させることができる。また、必要に応じて前記脂肪酸、脂肪族二塩基酸および脂肪酸アミン塩、脂肪族二塩基酸アミン塩の全量もしくは部分的に取り替える方法で、炭素数1~7のアルキル基を有する第1級アミン並びに第2級アミン並びに第3級アミンの塩酸塩、臭化水素酸塩を0.1~5重量部の範囲で添加することもできる。

10

20

30

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低融点可溶合金の材料として有害物質を含まない高温はんだを使用し、これにフラックスとしてロジン誘導体と有機酸アミド誘導体の配合材料を使用してリフロー作業にも適用可能な溶融動作温度の可溶合金型温度ヒューズが提供できる。具体的にA1を1.5~7.0wt%含むZnを組成とする合金を基合金とし、Znの一部をGeまたはMgに置き換えた基合金の低融点可溶合金を使用するか、これに融点を下げるSn、InまたはGaを添加した溶融動作温度が260~400の範囲内にある可溶合金型温度ヒューズが開示される。また、同様な低融点可溶合金とフラックスを使用し、これに発熱抵抗を構成部品に加え、その発熱作用を利用して所定の溶融動作温度で回路遮断することのできる回路保護素子が提供される。本発明の温度ヒューズおよび保護素子によれば、有害物質を含まず環境にやさしい回路部品として利用でき、表面実装装置等で広く適応されるリフロー処理に不具合を発生させない安全で信頼性の高い回路部品となる。また、本発明の温度ヒューズおよび保護素子は有害金属フリーで比較的安価なZn基合金の低融点可溶合金を使用し、必要に応じて低融点可溶合金をケースキャップ内に納めて密閉保護するので、合金およびフラックスの材料劣化を防ぎ、高い信頼性を有する環境保全に役立つ可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子が提供できる。

40

50

【0012】

本発明の可溶合金型温度ヒューズおよび回路保護素子は特定の低融点可溶合金とフラックス被膜を有するので溶融動作温度が260~400の比較的高い温度領域に適用範囲を拡大するなどの工業的価値がある。また、フラックスのロジンを耐酸化性、耐熱性、耐候性を向上させる水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、酸変性水添ロジン、酸変性不均化ロジンまたは酸変性重合ロジンから選定して30.0~90.0wt%として、残部の有機酸アミドをパルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N,N'ジオレ

イルアジピン酸アミド、N、N'ジステアリルアジピン酸アミド、N、N'ジオレイルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルセバシン酸アミド、N、N'ジステアリルパラフタル酸アミド、N、N'ジステアリルイソフタル酸アミド、N、N'エチレンビスラウリン酸アミド、N、N'エチレンビスステアリン酸アミド、N、N'メチレンビスステアリン酸アミド、N、N'エチレンビスオレイン酸アミド、N、N'エチレンビスベヘニン酸アミド、N、N'エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N、N'ブチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N、N'ヘキサメチレンビスオレイン酸アミドおよびN、N'キシリレンビスステアリン酸アミドから選び、たとえば、110を越える融点を有する有機酸アミドが好ましい。また、フラックス被膜のコーティング材100部に対して、必要に応じて、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸の脂肪酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸の脂肪族二塩基酸または前記脂肪酸および二塩基酸と炭素数1~7のアルキル基を有する第1級アミン、第2級アミンおよび第3級アミンとの塩を1.0~50.0重量部の範囲で添加することでフラックス被膜の硬化による不具合の発生を防止することを提示する。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明によれば、一対のリード部材に接続された電極部間にフラックスの被膜を有する低融点可溶合金を接続して絶縁ケースに収容した温度ヒューズにおいて、前記低融点可溶合金はZn-Al系合金、Zn-Al-Ge系合金、Zn-Al-Mg系合金、Zn-Al-Ge-Sn系合金およびZn-Al-Mg-Sn系合金から選択されるいずれかであって、その溶融動作温度、いわゆる融点範囲である固相点および液相点の間にあって固化状態から液化状態に実質的変化する溶解温度であって、液状化を維持する時の融点が、260~400の範囲内である合金を使用したことを特徴とする可溶合金型温度ヒューズが提供される。この場合に、前記フラックスは、ロジン誘導体が40~90wt%と、有機酸アミド誘導体が60~10wt%の範囲内で調製したフラックス材を含有し、酸化し易い低融点可溶合金を保護する。なお、従来の天然ロジンおよびその誘導体を主体とするガムロジン、ウッドロジン、トールオイルロジン等は、その化学構造にC=C二重結合を有し、高温下で保管すると空気中の酸素と反応し酸化重合により次第に硬化するので好ましくない。

【0014】

低融点可溶合金は、その組成が具体的に、Alを1.5~7.0wt%で残部がZn、Alを1.5~7.0wt%とGeを1.5~7.0wt%で残部がZn、またはAlを1.5~7.0wt%とMgを1.5~5.0wt%で残部がZnおよび不可避不純物であり、好ましくは、溶融動作温度が381のwt%で95Zn-5Al、溶融動作温度が352のwt%で89Zn-6Al-5Geまたは溶融動作温度が343のwt%で93Zn-4Al-3Mgである。また、これに加えて、低融点可溶合金100重量部に、SnおよびInのいずれか一方を5~25重量部の範囲内で添加するか、Gaを2~13重量部の範囲内で添加することを特徴とする可溶合金型温度ヒューズを開示する。この添加量は低融点可溶合金の組成として、SnおよびInのいずれか一方が5~20wt%の範囲内で、または、Gaが2~10wt%の範囲内で添加されることになる。さらに加えて、低融点可溶合金は、表面にSn、Ag、Ni、PdおよびPtからなる群から選択される金属を溶射またはクラッドめつきを施して腐食防止に役立てることもできる。

【0015】

本発明の別の実施態様として、発熱抵抗を有する絶縁基板上に有害金属を含まない低融点可溶合金とフラックスを配置し、これらをケースキャップで被い、これを常温硬化性又は熱硬化性樹脂で封止して外部との通気を遮断して、低融点可溶合金およびフラックスの酸化劣化を防止し得る回路保護素子が提供される。特に、溶断動作する際に発生するスパークによるケース破壊を防止するため、キャップケースおよび低融点可溶合金またはフラックス間に空気層を形成することでスパークによる衝撃を緩衝する。また、キャップの封

止は、キャップ内の構成部材が外部環境から遮断されればよく、好ましくは、セラミックスケースの端部をシーム溶接して気密封着する。このようなパッケージ構造のキャップ内には、低融点可溶合金として Al を 1.5 ~ 7.0 wt %、残部が Zn および不可避不純物からなる Zn - Al 基合金、Al を 1.5 ~ 7.0 wt %、Ge を 1.5 ~ 7.0 wt % 含有し、残部が Zn および不可避不純物からなる Zn - Al - Ge 基合金、または Al を 1.5 ~ 7.0 wt %、Mg を 1.5 ~ 5.0 wt % 含有し残部が Zn 及び不可避不純物からなる Zn - Al - Mg 基合金を使用した低融点可溶合金が配置される。さらに、これら 3 種類の基合金に加えて、各基合金 100 重量部に対して、Sn または In を 1 ~ 17 重量部の範囲、Ga を 2 ~ 13 重量部の範囲内で添加し、それにより、低融点可溶合金の溶融動作温度を低い温度に調整し、溶断の速断性を向上させることを見い出した。ここで、低融点合金体の選定に当たっては、一般的な鉛フリーはんだである 96.5 Sn - 3 Ag - 0.5 Cu 等を使用したリフローはんだ付け作業時のピーク温度の上限値 270 °C、滞留時間 30 秒間の条件で溶融動作しないように合金の固相線温度および液相線温度、すなわち、溶融範囲の固相点および液相点を事前に測定しておいて、この溶融範囲を選択基準として利用する。その結果、特に低融点可溶合金として、89Zn - 6Al - 5Ge、93Zn - 4Al - 3Mg、83.3Zn - 5.6Al - 4.8Ge - 6.3Sn、および 86.9Zn - 4Al - 3.2Mg - 5.9Sn の合金組成群のいずれかの一つの合金組成が選択して利用できることを見い出した。

【0016】

選択された低融点可溶合金はその表面にフラックスの被膜を形成して使用されるが、これに使用するフラックスは水添ロジン、重合ロジン、不均化ロジンから自由に選択されるロジン誘導体および、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルパラフタル酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N,N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N,N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-エチレンビスベヘニン酸アミド、N,N'-エチレンビス -1,2- ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ブチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレンビスオレイン酸アミドおよび N,N'-キシリレンビスステアリン酸アミドから自由に選択される有機酸アミド誘導体との配合物を使用、それぞれの配合比率をロジン誘導体が 40 ~ 90 wt % の範囲内、有機酸アミド誘導体が 60 ~ 10 wt % の範囲内とすることで酸化防止や高精度の溶融動作温度機能を発揮する回路保護素子を提供できることを見い出した。特に、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、酸変性水添ロジン、酸変性不均化ロジン、または酸変性重合ロジンからなるロジン誘導体は、耐酸化性、耐熱性、耐候性を増大する効果を奏する。必要に応じて、上記フラックス 100 重量部に対して、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸の脂肪族二塩基酸または前記脂肪酸および二塩基酸と炭素数 1 ~ 7 のアルキル基を有する第 1 級アミン、第 2 級アミンおよび第 3 級アミンとの塩を 1.0 ~ 50.0 重量部の範囲で添加することもでき、それにより低融点可溶合金の動作温度での溶断を確実にする。

【0017】

低融点可溶合金に Al を 1.5 ~ 7.0 wt %、Ge を 1.5 ~ 7.0 wt %、残部を Zn とするのは、融点が 381 °C である 95Zn - 5Al 組成の共晶合金から溶融温度をより低下させる。この組成範囲を外れると、合金の融点が高くなりすぎ発熱抵抗の発熱加温による溶断動作が緩慢となって回路保護素子として満足な効果が得られない。すなわち、Ge の範囲が 7 wt % を超えると合金が脆くなり材料の加工が困難となり、1.5 wt % 未満では融点の低下効果が見られない。最良の組成は、前述の Al を 6 wt %、Ge 5 wt %、残部 Zn であり、Ge 添加により低融点可溶合金の酸化を抑止効果が期待できる

10

20

30

40

50

。

【0018】

A1を1.5~7.0wt%、Mgを1.5~5.0wt%、残部がZnとする低融点可溶合金は、共晶組成95Zn 5Alの溶融温度を所望する範囲に低下させるためであり、Mgの範囲が3wt%を超えると合金の固相線温度が必要以上に低下し融点に幅が生じて耐リフロー性が損なわれるほか、合金の酸化劣化が早くなり寿命低下を招く。また、Mgが1.5wt%未満では融点の低下効果が見られ、結果的にA1を4wt%、Mgを3wt%、残部Znとするのが最良の組成であった。

【0019】

同様に選ばれたZn-Al-Ge系合金またはZn-Al-Mg系合金100重量部に対し、Snを5~25重量部の範囲内で添加すると、この基合金系の融点をさらに低下させる効果が見られる。しかし、Snが25重量部を超えると合金の固相線温度が必要以上に低下してしまい融点に幅が生じ耐リフロー性が損なわれるほか、合金の酸化劣化が早くなり部品寿命が低下する。また、5重量部未満では融点の低下効果が見られない。Snの添加と同じ範囲内でInを添加しても同様な効果が得られることが判明した。また、最良の添加割合は、Zn-Al-Ge系合金に対しては6.7重量部、Zn-Al-Mg系に対しては6.3重量部であることが判明した。具体的な試作実施品は図4の特性表に示される。

【0020】

ここで、SnおよびInのいずれか一方を5~20wt%の範囲内で、または、Gaを2~10wt%の範囲内で添加すること、および低融点可溶合金の表面にSn、Ag、Ni、PdおよびPtからなる群から選択される金属を溶射またはクラッドめっきを施すことによる改善効果は前述と同様である。また、Sn、In、またはGaの添加量は低融点可溶合金100重量部にSnおよびInのいずれかを5~25重量部添加する替わりに、Gaを2~13重量部の範囲内で添加することもでき同様な効果を奏することが判明した。なお、構成部品のリード部材の電極部との接合において、Zn-Al系合金、Zn-Al-Ge系合金、Zn-Al-Mg系合金、Zn-Al-Ge-Sn系合金、Zn-Al-Mg-Sn系合金の各低融点可溶合金と接合する電極端子は、Ni、Ag、Ag-Pt、Ag-Pdを使用するのが好ましく、Cuとの接合は溶融時に脆い金属間化合物を形成し不適であることが分かった。

【実施例1】

【0021】

本発明の実施例である可溶合金型温度ヒューズ8は、図1に示すように、一対のめっき銅線リード部材1、2の先端電極部にAlを1.5~7.0wt%とGeを1.5~7.0wt%で残部がZnおよび不可避不純物からなる低融点可溶合金として、89Zn 6Al 5Geからなる組成の低融点可溶合金3を抵抗溶接により接合している。この低融点可溶合金3は、図4の特性表に示す試料2で固相点352、液相点352の融点範囲で溶融動作温度も352であるが、表面にはロジン誘導体である水性ロジン60wt%と有機酸アミド誘導体であるパルメチン酸アミド40wt%とを配合したフラックスの被膜4が被覆されている。低融点可溶合金3を接合した一対のリード部材1、2は、アルミナセラミック碍管の絶縁容器5に収容され、その両端部にエポキシ樹脂と少量の無機物添加材からなる耐熱封着材6、7により気密封着してパッケージ化される。なお、リード部材1、2はSnメッキ銅線が使用されるがその電極部にはNiめっき層が形成される。このメッキ層は必要に応じて、ニッケル燐(Ni·P)またはニッケル硼素(Ni·B)のめっき層に変更されるが、めっき厚さは1μm以上に形成され、それにより、低融点可溶合金3とリード部材1、2の電極部との相互拡散を抑止し、中間層の生成を阻止する。換言すると、可溶合金型温度ヒューズは、一対のリード部材1、2に低融点可溶合金3が抵抗溶接により接合され、低融点可溶合金3の表面にはフラックスの被膜4が形成され、アルミナ等のセラミック碍管の絶縁容器またはケース5に収容して構成される。ここで、低融点可溶合金3には上述の89Zn 6Al 5Geのほかに、試料1の溶融動作温度

10

20

30

40

50

が 381 の 95Zn 5Al、または試料 7 の溶融動作温度 343 の 93Zn 4Al 3Mg (wt %) が、耐熱性の良いロジン誘導体と有機酸アミド誘導体とを所定割合で調製した配合材を含むフラックスの使用と組み合わせて可溶合金型温度ヒューズとすることもできる。さらに、Sn、In および Ga のいずれかを溶融動作温度を低く調整するため添加することができる。

【0022】

低融点可溶合金 3 の形状に関し、通常、0.3~0.7mm 線を使用するが、必要に応じて同一の断面積を有するテープ状合金の平角片も使用できるほか、要求に応じて 0.3mm 以下としたり 0.7mm 以上に変更することもできる。また、低融点可溶合金は合金鋳塊の押出し加工及び引抜き加工により製造されるが、その後加工処理として必要に応じてテープ状に圧延加工することもできる。一方、耐熱封着材 6、7 は樹脂材にエポキシ樹脂を無機物添加材に BET 法による比表面積 300m²/g で平均粒径 7nm のヒュームドシリカ (SiO₂) を用いて樹脂材の 2 液常温硬化型エポキシ樹脂の硬化前主剤 100 重量部に対して無機物添加材 2.5 重量部を均一に混ぜ合わせて準備した。さらに、リード部材 1、2 は Sn-Cuめっき銅線のほかに Agめっき銅線、Snめっき銅線、Niめっき銅線が使用できる。

【実施例 2】

【0023】

図 2 は本発明の第 2 の実施態様としての実施例であり、低融点可溶合金を発熱抵抗と併設配置した回路保護素子 10 に関する正面図 (a) および背面図 (b) を示す。この回路保護素子 10 はアルミナセラミックを使用した絶縁基板 12 の表面側に動作温度の異なる 2 個の低融点可溶合金 14、16 を配置し、裏面側に薄膜により形成した発熱抵抗 18 を配置し、両者を配線パターンとスルーホールを利用して接続される。すなわち、セラミック板の片面に低融点可溶合金を、他面に発熱抵抗を配置し、この発熱抵抗に通電しセラミック板を介して低融点可溶合金を加熱し、これを溶断することで回路を遮断する保護素子である。低融点可溶合金は平板状であってその両端及び中間部が電極に接続され、セラミック基板の片面に発熱抵抗と対向する位置に配置される。発熱抵抗には低融点可溶合金の中間部電極を介して通電される。この中間部電極はセラミック基板上に設けた良熱伝導体で支持される。低融点可溶合金とフラックスはアルミナ製のキャップを被せ内部に空間を設けてエポキシ樹脂で気密封着し、低融点可溶合金とフラックスの劣化を防止している。具体的には、アルミナセラミック絶縁基板 12 に搭載した第 1 の低融点可溶合金 14 は図 4 の特性表に示す試料 7 の溶融動作温度が 343 で 93Zn 4Al 3Mg であり、第 2 の低融点合金は試料 1 の溶融動作温度が 381 の 95Zn 5Al (wt %) である。この回路保護素子 10 は、たとえば、第 1 の低融点可溶合金 14 を表面ターミナル経由でメイン動作回路に接続し、第 2 の低融点可溶合金 16 はスルーホールを介して裏面側の発熱抵抗 18 と直列に接続してサブ制御回路に接続する。このアルミナセラミック絶縁基板 12 はスルーホールの導出用ターミナル x、y および z があり、x-y のメイン動作回路と y-z のサブ制御回路を備える。この実施例の特徴は、低融点可溶合金はいずれも鉛フリーであり、それぞれの表面には前述するフラックスの被膜が形成されると共にメイン動作回路に接続の第 1 の低融点可溶合金 14 はサブ制御回路に接続の第 2 の低融点可溶合金 16 に比べ溶融動作温度を低く設定され、それにより、サブ制御回路の保護に役立てることができる。特に、このような回路保護素子は、2 個の低融点可溶合金をメイン動作回路に直列に接続する場合に比べ、低融点可溶合金の長さを実質上半減して回路抵抗を小さくするので回路損失を減らし得ると同時に、特に充放電パック回路の場合には電池のランタイムを延長するなどの実用的効果がある。

【実施例 3】

【0024】

図 3 は前述の第 2 の実施態様における別の実施例であり、絶縁基板 21 上に本発明の特徴である有害金属 Pb フリーの低融点可溶合金 22 を搭載した回路保護素子 20 を示している。低融点合金 22 は Al を 1.5~7.0 wt % と Mg を 1.5~5.0 wt % で残

部がZnのZn-A1-Mg基合金にSnを添加したもので、86.9Zn-4Al-3.2Mg-5.9Sn(wt%)の組成からなる。この低融点可溶合金22は図4の特性表の試作16に示す溶融動作温度が332である。この実施例の保護素子は絶縁基板21の表面側にプリント配線された電極部23、24、25が形成されており、全体が絶縁パッケージ26で気密封着して構成される。また、絶縁基板21の裏面側には薄膜抵抗からなる発熱抵抗30と導出用リード部材27、28、29が設けられている。これらのリード部材27、28、29はそれぞれ表面側の電極部23、24、25に導通スルーホールを介在して電気的に結合されており、たとえば、実施例2に示す導出用ターミナルx、y、zと同様にメイン動作回路とサブ制御回路に接続して利用することができる。ここで絶縁基板21の表面に形成の電極部23、24、25には可溶合金22がその両端部と中央部を溶接して配置される。なお、低融点可溶合金として、図4の試料18の80.2Zn-3.8Al-2.8Mg-13.2Sn(wt%)の組成からなる場合の溶解温度範囲は固相点184.4、液相点348.7であり。溶融動作温度は溶解温度範囲内になり、実質的にはこの温度範囲内で固体状態から徐々に温度を高めて、全体のほぼ50wt%が溶融した温度であり、後述する固体形状保持温度と言える。

10

20

30

【0025】

本発明の特徴とする低融点可溶合金は、具体的に試作実施品の試料についての特性を図4に表示している。この図4に示す特性表に用いた用語定義に関し、溶解範囲は合金の溶けはじめる温度を固相点といい、完全に液体となる温度を液相点という。固体形状保持温度とは、合金がその温度以下では固体形状を保持し流動性を有しない温度の上限値のことを探し、この温度以下の合金は固液体積分率で50%以上が固体で非流動性のため即時溶断することはない。したがって、固相点と液相点が同じであれば固体形状保持温度ともなり、いわゆる融点としての溶融動作温度となる。なお、固相点と液相点とが異なる場合でも両方とも260~400の範囲内の試料については、固体形状保持温度の記入を省略している。また、耐リフロー性は 270 ± 5 に温調した循風式恒温槽に試作実施品を入れ30秒間保持した後、動作しないものを良として印した。さらに、保護動作性は前記耐リフロー性試験後の試作実施品を5/分の昇温速度で昇温させ、溶融動作温度Xが $260 < X < 400$ の範囲にあったものを良として印した。上述する実施態様1および2の実施例で使用する低融点可溶合金は、試作実施品としてそれぞれの組成成分、溶解範囲、耐リフロー性および保護動作性が図4の特性表に示される。実施品は基合金として、Zn-A1系合金、Zn-A1-Ge系合金、およびZn-A1-Mg系合金の3種類があり、これに添加金属としてはSn、InおよびGaが含まれる。

40

50

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の第1実施態様に係る実施例1は有害金属フリーの低融点可溶合金を使用した可溶合金型温度ヒューズの断面図である。

【図2】本発明の第2実施態様に係る実施例2は有害金属フリーの低融点可溶合金と発熱抵抗を併設配置した回路保護素子で、(a)はその正面図であり(b)はその背面図である。

【図3】同じく実施例3は図2の変形例の回路保護素子で、その表面側の正面斜視図(a)および裏面側の背面斜視図(b)である。

【図4】本発明に係る有害金属フリーの低融点可溶合金の試作した実施品の組成成分、溶解範囲、固体形状保持温度および保護動作性を示す特性表である。

【符号の説明】

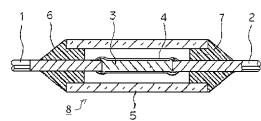
【0027】

- 1、2；リード部材、3、14、16、22、23；低融点可溶合金、
- 4；フラックスの被膜、5；絶縁容器、6、7；耐熱封着材、
- 8；可溶合金型温度ヒューズ、10、20；回路保護素子、
- 12；セラミック基板、18；発熱抵抗、21；絶縁基板、
- 23、24、25；電極部(AgPt+Niめっき層)、26；パッケージ、

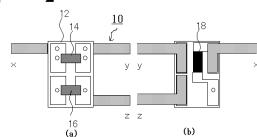
50

27、28、29；リード部材、
x、y、z；導出用ターミナル。

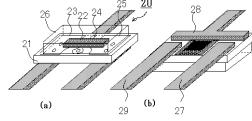
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

試料番号	試験条件(度C)						回折強度 (相対値)	結晶形状 (270°C時)	熱可塑性	回折強度 (270°C時)
	Al	Ga	In	Sn	Ge	Zn				
1	5.0	-	-	-	-	-	14	291.0%	○	○
2	5.0	1.0	-	-	-	-	14	291.0%	○	○
3	4.0	1.0	-	-	-	-	15	392.0%	○	○
4	4.0	1.0	0.0	-	-	-	15	392.0%	○	○
5	4.0	1.0	0.0	-	-	-	15	392.0%	○	○
6	4.0	4.0	0.0	-	-	-	15	392.0%	○	○
7	4.0	4.0	0.0	-	-	-	15	340.0%	○	○
8	4.0	4.0	0.0	-	-	-	15	340.0%	○	○
9	4.0	4.0	0.0	-	-	-	15	335.4%	○	○
10	1.0	3.0	0.0	-	-	-	15	394.4%	○	○
11	3.0	3.0	0.0	-	-	-	15	395.4%	○	○
12	6.0	4.0	0.0	-	-	-	15	374.4%	○	○
13	9.0	4.0	0.0	-	-	-	15	192.9%	○	○
14	3.0	4.0	0.0	-	-	-	15	197.1%	○	○
15	3.0	4.0	0.0	-	-	-	15	197.1%	○	○
16	4.0	-	3.0	0.0	-	-	15	332.4%	○	○
17	3.0	-	2.0	0.0	0.0	-	15	394.4%	○	○
18	3.0	-	2.0	0.0	0.0	-	15	394.4%	○	○
19	3.0	-	2.0	0.0	0.0	-	15	394.4%	○	○
20	3.0	-	2.0	0.0	0.0	-	15	394.4%	○	○
21	6.0	4.0	0.0	-	-	-	15	144.3%	○	○
22	4.0	-	3.0	0.0	-	-	15	201.4%	○	○
23	3.0	-	2.0	0.0	-	-	15	201.4%	○	○
24	6.0	5.0	1.0	-	-	-	15	19.8%	○	○
25	5.0	4.0	0.0	-	-	-	15	19.2%	○	○
26	-	-	-	-	-	-	100	32.0%	○	○
27	-	-	-	-	-	-	100	42.0%	○	○
28	-	-	-	-	-	-	100	393.3%	○	○
29	-	-	-	-	-	-	100	393.3%	○	○
30	-	-	-	-	-	-	100	297.2%	○	○
31	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
32	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
33	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
34	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
35	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
36	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
37	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
38	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
39	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
40	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
41	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
42	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
43	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
44	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
45	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
46	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
47	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
48	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
49	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
50	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
51	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
52	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
53	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
54	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
55	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
56	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
57	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
58	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
59	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
60	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
61	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
62	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
63	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
64	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
65	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
66	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
67	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
68	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
69	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
70	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
71	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
72	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
73	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
74	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
75	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
76	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
77	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
78	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
79	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
80	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
81	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
82	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
83	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
84	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
85	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
86	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
87	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
88	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
89	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
90	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
91	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
92	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
93	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
94	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
95	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
96	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
97	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
98	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
99	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
100	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
101	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
102	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
103	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
104	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
105	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
106	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
107	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
108	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
109	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
110	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
111	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
112	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
113	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
114	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
115	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
116	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
117	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
118	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
119	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
120	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
121	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
122	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
123	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
124	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
125	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
126	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
127	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
128	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
129	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
130	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
131	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
132	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
133	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
134	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
135	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
136	-	-	-	-	-	-	100	314.2%	○	○
137	-	-	-	-	-	-	1			

フロントページの続き

(72)発明者 大沼 郁雄
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 高久 佳和
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

F ターム(参考) 5G502 AA02 BA03 BA08 BB01 BB04 BB10 BC02 BC07 BD02 BD03