

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7136102号

(P7136102)

(45)発行日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(24)登録日 令和4年9月5日(2022.9.5)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 50/198 (2021.01)

H 0 1 M 50/198

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

E

B 3 2 B 15/085 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

N

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 15/085

Z

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

M

請求項の数 9 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-532591(P2019-532591)

(86)(22)出願日 平成30年7月23日(2018.7.23)

(86)国際出願番号 PCT/JP2018/027468

(87)国際公開番号 WO2019/021997

(87)国際公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

審査請求日 令和3年5月18日(2021.5.18)

(31)優先権主張番号 特願2017-142710(P2017-142710)

(32)優先日 平成29年7月24日(2017.7.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74)代理人 100124431

弁理士 田中 順也

(74)代理人 100174160

弁理士 水谷 馨也

(72)発明者 小尻 哲也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 永井 篤史

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

審査官 小森 重樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属端子用接着性フィルム、金属端子用接着性フィルム付き金属端子、当該金属端子用接着性フィルムを用いた電池、及び電池の製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

電池素子の電極に電氣的に接続された金属端子と、前記電池素子を封止する包装材料との間に介在される、金属端子用接着性フィルムであって、

前記金属端子用接着性フィルムは、第1ポリオレフィン層、ポリエチレンナフタレートを含む基材フィルム、及び第2ポリオレフィン層をこの順に備えており、

前記基材フィルムは延伸フィルムであり、

前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層のうち少なくとも一方が、酸変性ポリオレフィンを含んでおり、

前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層の厚さが、それぞれ、 $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であり、

フーリエ変換赤外分光法の1回反射ATR法の偏光測定により、前記基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^\circ$ から $170^\circ$ まで $10^\circ$ 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、前記18方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの $765\text{cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{765}$ (ここで、吸収ピーク強度 $Y_{765}$ は、基CHの面外振動に起因する)を、 $1181\text{cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ (ここで、吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ は、ナフタレン環の振動に起因する)で除して値 $Y$ を算出し、各値 $Y$ のうちの最大値 $Y_{\text{max}}$ を最小値 $Y_{\text{min}}$ で除して得られる値が、 $1.0$ 以上 $1.3$ 以下である、金属端子用接着性フィルム。

## 【請求項2】

10

20

前記基材フィルムの厚さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の金属端子用接着性フィルム。

【請求項3】

前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層が、酸変性ポリオレフィンを含んでいる、請求項1または2に記載の金属端子用接着性フィルム。

【請求項4】

前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層の厚さが、それぞれ、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

【請求項5】

前記金属端子用接着性フィルムの厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

10

【請求項6】

前記包装材料が、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、前記熱融着性樹脂層と前記金属端子との間に前記金属端子用接着性フィルムが介在される、請求項1～5のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

【請求項7】

金属端子に、請求項1～6のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムが取り付けられてなる、金属端子用接着性フィルム付き金属端子。

【請求項8】

20

少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた前記電池素子と、前記電池素子を封止する前記包装材料と、前記正極及び前記負極のそれぞれに電氣的に接続され、前記包装材料の外側に突出した前記金属端子とを備える電池であって、

前記金属端子と前記包装材料との間に、請求項1～6のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムが介在されてなる、電池。

【請求項9】

少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた前記電池素子と、前記電池素子を封止する前記包装材料と、前記正極及び前記負極のそれぞれに電氣的に接続され、前記包装材料の外側に突出した前記金属端子とを備える電池の製造方法であって、

前記金属端子と前記包装材料との間に、請求項1～6のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムを介在させて、前記電池素子を前記包装材料で封止する工程を備える、電池の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属端子用接着性フィルム、金属端子用接着性フィルム付き金属端子、当該金属端子用接着性フィルムを用いた電池、及び電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々なタイプの電池が開発されているが、あらゆる電池において電極や電解質等の電池素子を封止するために包装材料が不可欠な部材になっている。従来、電池用包装として金属製の包装材料が多用されていたが、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話等の高性能化に伴い、電池には、多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら、従来多用されていた金属製の包装材料では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

40

【0003】

そこで、近年、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る包装材料として、基材層/バリア層/熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このようなフィルム状の包装材料を用いる場合、包

50

装材料の最内層に位置する熱融着性樹脂層同士を対向させた状態で、包装材料の周縁部を熱融着させることにより、包装材料によって電池素子が封止される。包装材料の熱融着部分からは、金属端子が突出しており、包装材料によって封止された電池素子は、電池素子の電極に電氣的に接続された金属端子によって外部と電氣的に接続される。すなわち、包装材料の熱融着部分においては、金属端子が熱融着性樹脂層に挟持された状態で包装材料の外側に突出するように形成されている。金属端子と熱融着性樹脂層とは異種材料により形成されているため、金属端子と熱融着性樹脂層との界面において、電池素子の密封性が低くなりやすい。このため、金属端子と熱融着性樹脂層との界面部分に接着性フィルムを配置して、金属端子と熱融着性樹脂層との界面部分における密封性の低下を抑制する技術が知られている。

10

【0004】

例えば、特許文献2には、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面に、イソシアネート成分からなる接着促進剤層を介して、酸変性ポリオレフィン層を形成した、リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2001-202927号公報

特許第4440573号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2に開示された接着性フィルムにおいては、水蒸気バリア性、機械的強度の高い2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムが基材として機能しており、当該基材の両面側に接着促進剤層を介してポリオレフィン層が積層された構成を有している。このため、金属端子と包装材料の熱融着性樹脂層とを当該接着性フィルムを介してシールすることにより、金属端子と熱融着性樹脂層との密着性が高められ、さらに、金属端子と包装材料に積層されたバリア層との短絡を防止できるという利点を有する。また、2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを用いることにより、耐熱性にも優れているという利点を有している。

30

【0007】

近年、電池の用途は多岐にわたっており、例えば高温環境で使用されるものや、電解質の種類によっては、電池内部の圧力が上昇することがある。例えば、電池が高温に晒された場合には、電解液に使用されている有機溶剤が分解してガスが発生し、内部の圧力上昇を引き起こすことがある。また、過電圧による充電や過大電流での放電等により、電池内の温度が持続的に上昇し、電池反応の暴走を引き起こして、電池内部の圧力が上昇することもある。

【0008】

本発明者らが検討を重ねたところ、電池内部の圧力が上昇すると、包装材料と金属端子の間に位置する金属端子用接着性フィルムの厚さ方向に力が加わり、金属端子用接着性フィルムが位置している部分において、電池の周縁の熱融着部分が開封する虞があることを見出した。

40

【0009】

このような状況下、本発明は、包装材料と金属端子の間における優れた密封性を付与できる、金属端子用接着性フィルムを提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、金属端子用接着性フィルム付き金属端子、当該金属端子用接着性フィルムを用いた電池及び当該電池の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、電池素子の電極

50

に電氣的に接続された金属端子と、前記電池素子を封止する包装材料との間に介在される、金属端子用接着性フィルムにおいて、金属端子用接着性フィルムが、第1ポリオレフィン層、ポリエチレンナフタレートを含む基材フィルム、及び第2ポリオレフィン層をこの順に備えており、基材フィルムは延伸フィルムであり、第1ポリオレフィン層及び第2ポリオレフィン層のうち少なくとも一方が、酸変性ポリオレフィンを含んでおり、さらに、フーリエ変換赤外分光法の1回反射ATR法の偏光測定により、基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^{\circ}$ （前記厚さ方向とは垂直方向の任意の基準方向）から $170^{\circ}$ まで $10^{\circ}$ 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、前記18方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの $765\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{765}$ を、 $1181\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ で除して値 $Y$ を算出し、各値 $Y$ のうちの最大値 $Y_{\max}$ を最小値 $Y_{\min}$ で除して得られる値が、 $1.0$ 以上 $1.3$ 以下である、金属端子用接着性フィルムは、包装材料と金属端子との間に優れた密封性を付与できることを見出した。当該金属端子用接着性フィルムは、電池の包装材料の内部圧力の上昇に対する密封性の向上に、特に有効であることが明らかとなった。本発明は、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることにより完成したものである。

10

## 【0011】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1． 電池素子の電極に電氣的に接続された金属端子と、前記電池素子を封止する包装材料との間に介在される、金属端子用接着性フィルムであって、

前記金属端子用接着性フィルムは、第1ポリオレフィン層、ポリエチレンナフタレートを含む基材フィルム、及び第2ポリオレフィン層をこの順に備えており、

20

前記基材フィルムは延伸フィルムであり、

前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層のうち少なくとも一方が、酸変性ポリオレフィンを含んでおり、

フーリエ変換赤外分光法の1回反射ATR法の偏光測定により、前記基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^{\circ}$ から $170^{\circ}$ まで $10^{\circ}$ 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、前記18方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの $765\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{765}$ を、 $1181\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ で除して値 $Y$ を算出し、各値 $Y$ のうちの最大値 $Y_{\max}$ を最小値 $Y_{\min}$ で除して得られる値が、 $1.0$ 以上 $1.3$ 以下である、金属端子用接着性フィルム。

30

項2． 前記基材フィルムの厚さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、項1に記載の金属端子用接着性フィルム。

項3． 前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層が、酸変性ポリオレフィンを含んでいる、項1または2に記載の金属端子用接着性フィルム。

項4． 前記第1ポリオレフィン層及び前記第2ポリオレフィン層の厚さが、それぞれ、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、項1～3のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

項5． 前記金属端子用接着性フィルムの厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、項1～4のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

項6． 前記包装材料が、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、前記熱融着性樹脂層と前記金属端子との間に前記金属端子用接着性フィルムが介在される、項1～5のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルム。

40

項7． 金属端子に、項1～6のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムが取り付けられてなる、金属端子用接着性フィルム付き金属端子。

項8． 少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた前記電池素子と、前記電池素子を封止する前記包装材料と、前記正極及び前記負極のそれぞれに電氣的に接続され、前記包装材料の外側に突出した前記金属端子とを備える電池であって、

前記金属端子と前記包装材料との間に、項1～6のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムが介在されてなる、電池。

項9． 少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた前記電池素子と、前記電池素子を

50

封止する前記包装材料と、前記正極及び前記負極のそれぞれに電氣的に接続され、前記包装材料の外側に突出した前記金属端子とを備える電池の製造方法であって、

前記金属端子と前記包装材料との間に、項 1 ～ 6 のいずれかに記載の金属端子用接着性フィルムを介在させて、前記電池素子を前記包装材料で封止する工程を備える、電池の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、包装材料と金属端子の間における優れた密封性を付与できる、金属端子用接着性フィルムを提供することができる。さらに、本発明によれば、当該金属端子用接着性フィルムを用いた電池及び当該電池の製造方法を提供することもできる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の電池の略図的平面図である。

【図2】図1の線A - A'における略図的断面図である。

【図3】図1の線B - B'における略図的断面図である。

【図4】本発明の金属端子用接着性フィルムの略図的断面図である。

【図5】本発明の電池に用いられる包装材料の略図的断面図である。

【図6】金属端子と包装材料との剥離強度の測定方法を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の金属端子用接着性フィルムは、電池素子の電極に電氣的に接続された金属端子と、前記電池素子を封止する包装材料との間に介在される、金属端子用接着性フィルムである。当該金属端子用接着性フィルムは、第1ポリオレフィン層、ポリエチレンナフタレートを含む基材フィルム、及び第2ポリオレフィン層をこの順に備えており、基材フィルムは延伸フィルムであり、第1ポリオレフィン層及び第2ポリオレフィン層のうち少なくとも一方が、酸変性ポリオレフィンを含んでいる。さらに、フーリエ変換赤外分光法の1回反射ATR法の偏光測定により、基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^{\circ}$ （前記厚さ方向とは垂直方向の任意の基準方向）から $170^{\circ}$ まで $10^{\circ}$ 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得した場合に、18方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの $765\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{765}$ を、 $1181\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ で除して値 $Y$ を算出し、各値 $Y$ のうちの最大値 $Y_{\text{max}}$ を最小値 $Y_{\text{min}}$ で除して得られる値が、 $1.0$ 以上 $1.3$ 以下であることを特徴とする。

20

30

【0015】

また、本発明の電池は、少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた電池素子と、当該電池素子を封止する包装材料と、前記正極及び前記負極のそれぞれに電氣的に接続され、前記包装材料の外側に突出した金属端子とを備える電池であって、金属端子と包装材料との間に、本発明の金属端子用接着性フィルムが介在されてなることを特徴とする。以下、本発明の金属端子用接着性フィルム、当該金属端子用接着性フィルムを用いた電池、及び当該電池の製造方法について詳述する。

【0016】

なお、本明細書において、数値範囲については、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、 $2 \sim 15\text{ mm}$ との表記は、 $2\text{ mm}$ 以上 $15\text{ mm}$ 以下を意味する。

40

【0017】

#### 1. 金属端子用接着性フィルム

本発明の金属端子用接着性フィルムは、電池素子の電極に電氣的に接続された金属端子と、電池素子を封止する包装材料との間に介在されるものである。具体的には、例えば図1から図3に示されるように、本発明の金属端子用接着性フィルム1は、電池素子4の電極に電氣的に接続されている金属端子2と、電池素子4を封止する包装材料3との間に介在されている。また、金属端子2は、包装材料3の外側に突出しており、ヒートシールさ

50

れた包装材料 3 の周縁部 3 a において、金属端子用接着性フィルム 1 を介して、包装材料 3 に挟持されている。なお、本発明において、包装材料をヒートシールする際の加熱温度としては、通常 160 ~ 190 程度の範囲、圧力としては、通常 1.0 ~ 2.0 MPa 程度の範囲である。

#### 【0018】

本発明の金属端子用接着性フィルム 1 は、金属端子 2 と包装材料 3 との密着性を高めるために設けられている。金属端子 2 と包装材料 3 との密着性が高められることにより、電池素子 4 の密封性が向上する。上述のとおり、電池素子 4 をヒートシールする際には、電池素子 4 の電極に電氣的に接続された金属端子 2 が包装材料 3 の外側に突出するようにして、電池素子が封止される。このとき、金属により形成された金属端子 2 と、包装材料 3 の最内層に位置する熱融着性樹脂層 35 (ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂により形成された層)とは異種材料により形成されているため、このような接着性フィルムを用いない場合には、金属端子 2 と熱融着性樹脂層 35 との界面において、電池素子の密封性が低くなりやすい。

#### 【0019】

本発明の金属端子用接着性フィルム 1 は、第 1 ポリオレフィン層 12 a と基材フィルム 11 と第 2 ポリオレフィン層 12 b とを順次備えており、第 1 ポリオレフィン層 12 a 及び第 2 ポリオレフィン層 12 b のうち少なくとも一方が、酸変性ポリオレフィンにより形成されている。本発明の金属端子用接着性フィルム 1 においては、両面側の表面に、それぞれ第 1 ポリオレフィン層 12 a 及び第 2 ポリオレフィン層 12 b が位置している。電池の金属端子 2 と包装材料 3 との間に、本発明の金属端子用接着性フィルム 1 が配置されると、金属により構成された金属端子 2 の表面と、包装材料 3 の熱融着性樹脂層 35 (ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂により形成された層)とが、金属端子用接着性フィルム 1 を介して接着される。

#### 【0020】

##### [ 基材フィルム 11 ]

金属端子用接着性フィルム 1 において、基材フィルム 11 は、金属端子用接着性フィルム 1 の支持体として機能する層である。基材フィルム 11 は、延伸フィルムである。

#### 【0021】

基材フィルム 11 は、ポリエチレンナフタレート (PEN) を含んでいる。PEN は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィンなどに比べて、融点及びガラス転移点が高く、高温下における機械的強度に優れている。このため、金属端子用接着性フィルム 1 が金属端子 2 と包装材料 3 との間に挟持された状態でヒートシートされた場合にも、PEN フィルムは薄肉化しにくい。また、PEN は、PET に比して、水蒸気透過度が小さく、水蒸気バリア性に優れている。

#### 【0022】

基材フィルム 11 は、ポリエチレンナフタレート (PEN) を含んでいれば、他の樹脂をさらに含んでいてもよい。他の樹脂としては、例えば、PEN と異なるポリエステル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、珪素樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート及びこれらの混合物や共重合体等が挙げられる。

#### 【0023】

PEN と異なるポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル等が挙げられる。また、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてエチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル (以下、ポリエチレン (テレフタレート/イソフタレート) にならって略す)、ポリエチレン (テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレン

(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/ナトリウムイソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/フェニル-ジカルボキシレート)、ポリエチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)等が挙げられる。また、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてブチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル(以下、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)にならって略す)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。PENとは異なるポリエステルは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

#### 【0024】

本発明において、包装材料と金属端子との間に優れた密封性を付与する観点からは、基材フィルム11は、ポリエチレンナフタレート(PEN)を含むフィルムにより構成されている。

#### 【0025】

また、基材フィルム11は、延伸フィルムであり、好ましくは1軸延伸又は2軸延伸されている。2軸延伸された基材フィルム11は、配向結晶化することにより耐熱性が向上しているので、基材フィルム11として好適に使用される。

#### 【0026】

さらに、本発明の金属端子用接着性フィルムは、次の方法によって測定される基材フィルムの表面配向度( $Y_{\max}/Y_{\min}$ )が、1.0以上1.3以下という非常に小さい値を有していることにより、包装材料と金属端子との間に特に優れた密封性を付与することができる。

20

#### 【0027】

##### <表面配向度の測定>

フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)の1回反射ATR法の偏光測定により、基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^{\circ}$ (前記厚さ方向とは垂直方向の任意の基準方向)から $170^{\circ}$ まで $10^{\circ}$ 刻みで18方向の赤外吸収スペクトルを取得する。ここで、基材フィルムの当該表面は、第1ポリオレフィン層または第2ポリオレフィン層のいずれかを積層する面である。次に、この18方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの $765\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{765}$ を、 $1181\text{ cm}^{-1}$ における吸収ピーク強度 $Y_{1181}$ で除して値 $Y$ を算出する。次に、得られた各値 $Y$ (18個の値)のうちの最大値 $Y_{\max}$ を最小値 $Y_{\min}$ で除して得られる値(表面配向度: $Y_{\max}/Y_{\min}$ )を算出する。赤外吸収スペクトルの具体的な測定条件は、例えば以下の通りである。電池から取得した金属端子用接着性フィルムについて、基材フィルムの表面の表面配向度を測定する場合には、まず、金属端子を介在した周縁熱融着部を切除して、電池用包装材料を除去して、金属端子用接着性フィルムを電池から分離する。次に、第1ポリオレフィン層または第2ポリオレフィン層を剥離除去して、基材フィルムが表出した状態として測定することができる。また、金属端子に金属端子用接着性フィルムが熱シールされたものから取得した金属端子用接着性フィルムについて、基材フィルムの表面の表面配向度を測定する場合には、金属端子から金属端子用接着性フィルムを物理的に分離し、第1ポリオレフィン層または第2ポリオレフィン層を剥離除去して、基材フィルムが表出した状態として測定することができる。金属端子用接着性フィルムの状態から基材フィルムを第1ポリオレフィン層または第2ポリオレフィン層を剥離除去する際には、例えば、加熱したキシレン等の溶剤を使用し第1ポリオレフィンまたは第2ポリオレフィンを溶解させ基材フィルムが表出した状態とすることができる。なお、基材フィルムの表面配向度は、基材フィルムの延伸状態を示す指標であるため、基材フィルムを入手し測定した場合と、電池から取得した金属端子用接着性フィルムから第1ポリオレフィン層または第2ポリオレフィン層を剥離除去して基材フィルムが表出した状態で測定した場合とでは測定値は変わらない。基材

30

40

50

フィルムの表面配向度は、基材フィルムを入手して測定しても良い。

【 0 0 2 8 】

( 赤外吸収スペクトルの測定条件 )

分光器：T h e r m o 社製の I S 1 0

付属装置：1 回反射 A T R 付属装置 ( S e a g u l l )

検出器：M C T ( H g C d T e )

分解能：8 c m<sup>-1</sup>

I R E：G e

入射角：3 0 °

偏光子：ワイヤーグリッド、S 偏光

ベースライン：1 8 0 0 c m<sup>-1</sup> から 2 0 0 0 c m<sup>-1</sup> における強度の平均値

吸収ピーク強度 Y<sub>765</sub>：7 6 0 c m<sup>-1</sup> から 7 7 0 c m<sup>-1</sup> の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

吸収ピーク強度 Y<sub>1181</sub>：1 1 7 6 c m<sup>-1</sup> から 1 1 8 6 c m<sup>-1</sup> の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

【 0 0 2 9 】

本発明の金属端子用接着性フィルムにおいて、基材フィルムの前記表面配向度 ( Y<sub>max</sub> / Y<sub>min</sub> ) が、1 . 0 以上 1 . 3 以下という非常に小さい値を有していることにより、包装材料と金属端子との間に特に優れた密封性を付与することができることの機序は、次のように考えることができる。すなわち、前述の通り、電池の包装材料の内側の圧力が上昇すると、包装材料と金属端子の間に位置する金属端子用接着性フィルムの厚さ方向に力が加わり、金属端子用接着性フィルムが位置している部分において、電池の周縁の熱融着部が開封する虞がある。この点について、さらに検討を重ねたところ、金属端子用接着性フィルムの基材フィルムがポリエチレンナフタレートを含んでいる場合に、包装材料と金属端子の間に位置する金属端子用接着性フィルムの厚さ方向に力が加わると、金属端子用接着性フィルムの基材フィルムが層状に剥離しやすく、金属端子用接着性フィルムの基材フィルムが破壊されて電池の開封が生じている現象を見出した。これは、基材フィルムに含まれるナフタレン環が、基材フィルムの製造時の延伸によって、延伸方向 ( 即ち厚さ方向とは垂直方向 ) の一方向に強く配向しており、これによって、基材フィルムが層状に剥離しやすくなっていることに起因しているものと考えられた。

【 0 0 3 0 】

そして、本発明者等がさらに検討を重ねたところ、前述の表面配向度 ( Y<sub>max</sub> / Y<sub>min</sub> ) が、1 . 0 以上 1 . 3 以下という非常に小さい値を有している基材フィルムを用いることにより、基材フィルムに含まれるナフタレン環の延伸方向の一方向に偏った配向が低減されており、基材フィルムが厚さ方向に層状に剥離することが効果的に抑制されることが確認された。ここで、赤外吸収スペクトルの 7 6 5 c m<sup>-1</sup> における吸収ピーク強度 Y<sub>765</sub> は、基 C H の面外振動に起因しており、赤外吸収スペクトルの 1 1 8 1 c m<sup>-1</sup> における吸収ピーク強度 Y<sub>1181</sub> は、ナフタレン環の振動に起因している。

【 0 0 3 1 】

包装材料と金属端子との間に特に優れた密封性を付与する観点からは、本発明の金属端子用接着性フィルムにおいて、基材フィルム 1 1 の前記表面配向度 ( Y<sub>max</sub> / Y<sub>min</sub> ) としでは、上限は、好ましくは約 1 . 2 以下、より好ましくは約 1 . 1 以下が挙げられ、下限は、1 . 0 以上である。当該表面配向度 ( Y<sub>max</sub> / Y<sub>min</sub> ) の好ましい範囲としては、1 . 0 ~ 1 . 2 程度、1 . 0 ~ 1 . 1 程度が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

基材フィルム 1 1 の前記表面配向度 ( Y<sub>max</sub> / Y<sub>min</sub> ) は、例えば、基材フィルム 1 1 の 2 軸延伸倍率を変化させること等により調整することができる。

【 0 0 3 3 】

基材フィルム 1 1 の表面には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理などの公知の易接着手段が施されていてもよい。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 4 】

基材フィルム 1 1 の厚さについては、特に制限されず、包装材料と金属端子との間に優れた密封性を付与しつつ、短絡防止の観点から好ましくは 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、より好ましくは 1 0 ~ 3 0  $\mu$  m 程度が挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

[ 第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 1 2 a , 1 2 b ]

本発明の金属端子用接着性フィルムにおいて、第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 1 2 a , 1 2 b のうち少なくとも一方は、酸変性ポリオレフィンにより形成されている。すなわち、本発明においては、第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 1 2 a , 1 2 b のうち、一方が酸変性ポリオレフィンにより形成されており、他方がポリオレフィンにより形成されている場合と、第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 1 2 a , 1 2 b の両方が酸変性ポリオレフィンにより形成されている場合とがある。酸変性ポリオレフィンは、金属及びポリオレフィンなどの熱融着性樹脂との親和性が高い。また、ポリオレフィンは、ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂との親和性が高い。従って、本発明の金属端子用接着性フィルム 1 においては、酸変性ポリオレフィンにより形成された層を金属端子 2 側に配置することにより、金属端子用接着性フィルム 1 と金属端子 2 及び熱融着性樹脂層 3 5 との界面において優れた密着性を発揮することができる。

## 【 0 0 3 6 】

金属端子用接着性フィルム 1 は、第 1 ポリオレフィン層 1 2 a と基材フィルム 1 1 と第 2 ポリオレフィン層 1 2 b とを順次備えた積層体であればよく、例えば、図 4 に示されるように、第 1 ポリオレフィン層 1 2 a / 基材フィルム 1 1 / 第 2 ポリオレフィン層 1 2 b が順に積層された積層構造を有している。

## 【 0 0 3 7 】

第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 1 2 a , 1 2 b において、酸変性ポリオレフィンとしては、酸変性されたポリオレフィンであれば特に制限されないが、好ましくは不飽和カルボン酸またはその無水物でグラフト変性されたポリオレフィンが挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

酸変性されるポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等の結晶性又は非晶性のポリプロピレン；エチレン - ブテン - プロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

また、酸変性されるポリオレフィンは、環状ポリオレフィンであってもよい。例えば、カルボン酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$  不飽和カルボン酸又はその無水物に代えて共重合することにより、或いは環状ポリオレフィンに対して、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$  不飽和カルボン酸又はその無水物をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。

## 【 0 0 4 0 】

酸変性される環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ブタジエン、イソブレン等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。構成モノマーとしては、スチレンも挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

酸変性に使用されるカルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

【0042】

第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bのいずれか一方が、ポリオレフィンにより形成されている場合、当該ポリオレフィンとしては、前述の酸変性されるポリオレフィンまたは酸変性される環状ポリオレフィンとして例示したものと同一ものが例示できる。

【0043】

第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bは、それぞれ、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。さらに、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bは、それぞれ、1層のみで形成されていてもよく、同一又は異なる樹脂成分によって2層以上で形成されていてもよい。

10

【0044】

さらに、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bは、それぞれ、必要に応じて充填剤を含んでいてもよい。第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bが充填剤を含むことにより、充填剤がスペーサー (Spacer) として機能するために、金属端子2と包装材料3のバリア層33との間の短絡を効果的に抑制することが可能となる。充填剤の粒径としては、0.1~35 $\mu$ m程度、好ましくは5.0~30 $\mu$ m程度、さらに好ましくは10~25 $\mu$ m程度の範囲が挙げられる。また、充填剤の含有量としては、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bを形成する樹脂成分100質量部に対して、それぞれ、5~30質量部程度、より好ましくは10~20質量部程度が挙げられる。

20

【0045】

充填剤としては、無機系、有機系のいずれも用いることができる。無機系充填剤としては、例えば、炭素(カーボン、グラファイト)、シリカ、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化鉄、シリコンカーバイド、酸化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミ酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。また、有機系充填剤としては、例えば、フッ素樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、ポリメタクリル酸メチル架橋物、ポリエチレン架橋物等が挙げられる。形状の安定性、剛性、内容物耐性の点から、酸化アルミニウム、シリカ、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物が好ましく、特にこの中でも球状の酸化アルミニウム、シリカがより好ましい。ポリオレフィン層12を形成する樹脂成分への充填剤の混合方法としては、予めバンバリーミキサー等で両者をメルトブレンドし、マスターバッチ化したものを所定の混合比にする方法、樹脂成分との直接混合方法などを採用することができる。

30

【0046】

また、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bは、それぞれ、必要に応じて顔料を含んでいてもよい。顔料としては、無機系の各種顔料を用いることができる。顔料の具体例としては、上記充填剤で例示した炭素(カーボン、グラファイト)が好ましく例示できる。炭素(カーボン、グラファイト)は、一般に電池の内部に使用されている材料であり、電解液に対する溶出の虞がない。また、着色効果が大きく接着性を阻害しない程度の添加量で十分な着色効果を得られると共に、熱で溶融することがなく、添加した樹脂の見かけの溶融粘度を高くすることができる。さらに、熱接着時(ヒートシール時)に加圧部が薄肉となることを防止して、包装材料と金属端子の間における優れた密封性を付与できる。

40

【0047】

第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bに顔料を添加する場合、その添加量としては、たとえば、粒径が約0.03 $\mu$ mのカーボンブラックを使用した場合、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bを形成する樹脂成分100質量部に対して、それぞれ、0.05~0.3質量部程度、好ましくは0.1~0.2質量部程度が挙げられる。第1

50

及び第2ポリオレフィン層12a, 12bに顔料を添加することにより、金属端子用接着性フィルム1の有無をセンサーで検知可能なもの、または目視で検査可能なものとして行うことができる。なお、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bに充填剤と顔料とを添加する場合、同一の第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bに充填剤と顔料を添加してもよいが、金属端子用接着性フィルム1の熱融着性を阻害しない観点からは、充填剤及び顔料は、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bに分けて添加することが好ましい。

#### 【0048】

第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bは、それぞれ、樹脂フィルムにより構成することができる。第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bが樹脂フィルムにより構成されている場合、上記のポリオレフィンまたは酸変性ポリオレフィンにより形成された樹脂フィルムを、例えばドライラミネート法を用いて基材フィルム11に積層することにより、金属端子用接着性フィルムを好適に製造することができる。また、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bを構成する樹脂を基材フィルム11の上に押し出し成形することにより、金属端子用接着性フィルムを好適に製造することができる。

#### 【0049】

樹脂フィルムにより構成された第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bを基材フィルム11の表面に積層する場合、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bの基材フィルム11側の表面には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理などの公知の易接着手段が施されていてもよい。特に、コロナ放電処理されていることにより、基材フィルム11と第1ポリオレフィン層12a及び第2ポリオレフィン層12bとの密着性が高められ、包装材料と金属端子の間における優れた密封性を付与できる。

#### 【0050】

第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bの厚さとしては、金属端子用接着性フィルム1の層構成に応じて適宜選択することができ、ヒートシール後の樹脂の埋まり、ピンホールを考慮し、それぞれ、下限は、好ましくは約5 µm以上、より好ましくは約20 µm以上が挙げられ、上限は、好ましくは約80 µm以下、より好ましくは約50 µm以下が挙げられる。また、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bの厚さの範囲としては、それぞれ、好ましくは、5 ~ 80 µm程度、5 ~ 50 µm程度、20 ~ 80 µm程度、20 ~ 50 µm程度が挙げられる。

#### 【0051】

##### [ 接着促進剤層 ]

接着促進剤層（図示を省略する）は、基材フィルム11と第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bとを強固に接着することを目的として、必要に応じて設けられる層である。接着促進剤層は、基材フィルム11と第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bとの間の一方側のみに設けられていてもよいし、両側に設けられていてもよい。

#### 【0052】

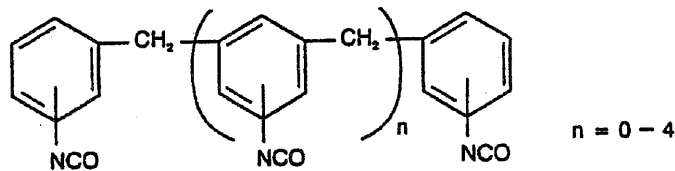
接着促進剤層は、イソシアネート系、ポリエチレンイミン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリブタジエン系等の公知の接着促進剤を用いて形成することができる。耐電解液性をより向上する観点からは、これらの中でも、イソシアネート系の接着促進剤により形成されていることが好ましい。イソシアネート系の接着促進剤としては、トリイソシアネートモノマー、ポリメリックMDIから選ばれたイソシアネート成分からなるものが、ラミネート強度に優れ、かつ、電解液浸漬後のラミネート強度の低下が少ない。特に、トリイソシアネートモノマーであるトリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネートやポリメリックMDIであるポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（NCO含有率が約30%、粘度が200 ~ 700 mPa・s）からなる接着促進剤によって形成することが特に好ましい。また、トリイソシアネートモノマーであるトリス（p-イソシアネートフェニル）チオホスフェートや、ポリエチレンイミン系を主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤により形成することも好ましい。

#### 【0053】

接着促進剤層は、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法等の公知の塗布法で塗布・乾燥することにより形成することができる。接着促進剤の塗布量としては、トリイソシアネートからなる接着促進剤の場合は、 $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 程度、好ましくは $40 \sim 60 \text{ mg/m}^2$ 程度であり、ポリメリックMDIからなる接着促進剤の場合は、 $40 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 程度、好ましくは $60 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 程度であり、ポリエチレンイミン系を主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤の場合は、 $5 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ 程度である。なお、トリイソシアネートモノマーは、1分子中にイソシアネート基を3個持つモノマーであり、ポリメリックMDIは、MDIおよびMDIが重合したMDIオリゴマーの混合物であり、下記式で示されるものである。

【0054】

【化1】



【0055】

本発明の金属端子用接着性フィルム1は、基材フィルム11の両表面上に、それぞれ、第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bを積層することにより製造することができる。基材フィルム11と第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bとの積層は、押出ラミネート法、サーマルラミネート法などの公知の方法により積層することができる。また、基材フィルム11と第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bとを、接着促進剤層を介して積層する場合には、例えば、接着促進剤層を構成する接着促進剤を上記の方法で基材フィルム11の上に塗布・乾燥し、接着促進剤層の上から第1及び第2ポリオレフィン層12a, 12bをそれぞれ積層すればよい。

【0056】

金属端子用接着性フィルム1の厚さ（総厚さ）としては、特に制限されないが、下限は、好ましくは約 $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは約 $50 \mu\text{m}$ 以上が挙げられ、上限は、好ましくは約 $200 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは約 $150 \mu\text{m}$ 以下が挙げられる。また、当該厚さの範囲としては、好ましくは、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

【0057】

金属端子用接着性フィルム1を金属端子2と包装材料3との間に介在させる方法としては、特に制限されず、例えば、図1～3に示すように、金属端子2が包装材料3によって挟持される部分において、金属端子2に金属端子用接着性フィルム1を巻き付けてもよい。また、図示を省略するが、金属端子2が包装材料3によって挟持される部分において、金属端子用接着性フィルム1が2つの金属端子2を横断するようにして、金属端子2の両面側に配置してもよい。

【0058】

[金属端子2]

本発明の金属端子用接着性フィルム1は、金属端子2と包装材料3との間に介在させて使用される。金属端子2（タブ）は、電池素子4の電極（正極または負極）に電気的に接続される導電部材であり、金属材料により構成されている。金属端子2を構成する金属材料としては、特に制限されず、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅などが挙げられる。例えば、リチウムイオン電池の正極に接続される金属端子2は、通常、アルミニウムなどにより構成されている。また、リチウムイオン電池の負極に接続される金属端子は、通常、銅、ニッケルなどにより構成されている。

【0059】

金属端子 2 の表面は、耐電解液性を高める観点から、化成処理が施されていることが好ましい。例えば、金属端子 2 がアルミニウムにより形成されている場合、化成処理の具体例としては、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物などの耐酸性皮膜を形成する公知の方法が挙げられる。耐酸性皮膜を形成する方法の中でも、フェノール樹脂、フッ化クロム（ⅠⅠⅠ）化合物、リン酸の 3 成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が好適である。

#### 【 0 0 6 0 】

金属端子 2 の大きさは、使用される電池の大きさなどに応じて適宜設定すればよい。金属端子 2 の厚さとしては、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 μ m 程度、より好ましくは 7 0 ~ 8 0 0 μ m 程度が挙げられる。また、金属端子 2 の長さとしては、好ましくは 1 ~ 2 0 0 m m 程度、より好ましくは 3 ~ 1 5 0 m m 程度が挙げられる。また、金属端子 2 の幅としては、好ましくは 1 ~ 2 0 0 m m 程度、より好ましくは 3 ~ 1 5 0 m m 程度が挙げられる。

#### 【 0 0 6 1 】

##### [ 包装材料 3 ]

包装材料 3 としては、少なくとも、基材層 3 1、バリア層 3 3、及び熱融着性樹脂層 3 5 をこの順に有する積層体からなる積層構造を有するものが挙げられる。図 5 に、包装材料 3 の断面構造の一例として、基材層 3 1、必要に応じて設けられる接着剤層 3 2、バリア層 3 3、必要に応じて設けられる接着層 3 4、及び熱融着性樹脂層 3 5 がこの順に積層されている態様について示す。包装材料 3 においては、基材層 3 1 が最外層になり、熱融着性樹脂層 3 5 が最内層になる。電池の組み立て時に、電池素子 4 の周縁に位置する熱融着性樹脂層 3 5 同士を接面させて熱融着することにより電池素子 4 が密封され、電池素子 4 が封止される。なお、図 1 から図 3 には、エンボス成形などによって成形されたエンボスタイプの包装材料 3 を用いた場合の電池 1 0 を図示しているが、包装材料 3 は成形されていないパウチタイプであってもよい。なお、パウチタイプには、三方シール、四方シール、ピロータイプなどが存在するが、何れのタイプであってもよい。

#### 【 0 0 6 2 】

##### ( 基材層 3 1 )

包装材料 3 において、基材層 3 1 は、包装材料の基材として機能する層であり、最外層側を形成する層である。

#### 【 0 0 6 3 】

基材層 3 1 を形成する素材については、絶縁性を備えるものであることを限度として特に制限されるものではない。基材層 3 1 を形成する素材としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ、アクリル、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール、ポリエーテルイミド、ポリイミド、及びこれらの混合物や共重合物等が挙げられる。ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルは、耐電解液性に優れ、電解液の付着に対して白化等が発生し難いという利点があり、基材層 3 1 の形成素材として好適に使用される。また、ポリアミドフィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層 3 1 の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層 3 1 の形成素材として好適に使用される。

#### 【 0 0 6 4 】

基材層 3 1 は、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルムで形成されていてもよく、また未延伸の樹脂フィルムで形成してもよい。中でも、1 軸又は 2 軸延伸された樹脂フィルム、とりわけ 2 軸延伸された樹脂フィルムは、配向結晶化することにより耐熱性が向上しているので、基材層 3 1 として好適に使用される。

#### 【 0 0 6 5 】

これらの中でも、基材層 3 1 を形成する樹脂フィルムとして、好ましくはナイロン、ポリエステル、更に好ましくは 2 軸延伸ナイロン、2 軸延伸ポリエステルが挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

基材層 3 1 は、耐ピンホール性及び電池の包装体とした時の絶縁性を向上させるために、異なる素材の樹脂フィルムを積層化することも可能である。具体的には、ポリエステル

フィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造や、2軸延伸ポリエステルと2軸延伸ナイロンとを積層させた多層構造等が挙げられる。基材層31を多層構造にする場合、各樹脂フィルムは接着剤を介して接着してもよく、また接着剤を介さず直接積層させてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押出し法、サンドイッチラミネート法、サーマルラミネート法等の熱熔融状態で接着させる方法が挙げられる。

【0067】

また、基材層31は、成形性を向上させるために低摩擦化させておいてもよい。基材層31を低摩擦化させる場合、その表面の摩擦係数については特に制限されないが、例えば1.0以下が挙げられる。基材層31を低摩擦化するには、例えば、マット処理、スリッブ剤の薄膜層の形成、これらの組み合わせ等が挙げられる。

10

【0068】

基材層31の厚さについては、例えば、10～50μm程度、好ましくは15～30μm程度が挙げられる。

【0069】

(接着剤層32)

包装材料3において、接着剤層32は、基材層31に密着性を付与させるために、必要に応じて、基材層31上に配置される層である。即ち、接着剤層32は、基材層31とバリア層33の間に設けられる。

【0070】

接着剤層32は、基材層31とバリア層33とを接着可能である接着剤によって形成される。接着剤層32の形成に使用される接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。また、接着剤層32の形成に使用される接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱熔融型、熱圧型等のいずれであってもよい。

20

【0071】

接着剤層32の形成に使用できる接着剤の樹脂成分としては、展延性、高湿度条件下における耐久性や黄変抑制作用、ヒートシール時の熱劣化抑制作用等が優れ、基材層31とバリア層33との間のラミネート強度の低下を抑えてデラミネーションの発生を効果的に抑制するという観点から、好ましくはポリウレタン系2液硬化型接着剤；ポリアミド、ポリエステル、又はこれらと変性ポリオレフィンとのブレンド樹脂が挙げられる。

30

【0072】

また、接着剤層32は異なる接着剤成分で多層化してもよい。接着剤層32を異なる接着剤成分で多層化する場合、基材層31とバリア層33とのラミネート強度を向上させるという観点から、基材層31側に配される接着剤成分を基材層31との接着性に優れる樹脂を選択し、バリア層33側に配される接着剤成分をバリア層33との接着性に優れる接着剤成分を選択することが好ましい。接着剤層32は異なる接着剤成分で多層化する場合、具体的には、バリア層33側に配置される接着剤成分としては、好ましくは、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、共重合ポリエステルを含む樹脂等が挙げられる。

【0073】

接着剤層32の厚さについては、例えば、2～50μm程度、好ましくは3～25μm程度が挙げられる。

40

【0074】

(バリア層33)

包装材料において、バリア層33は、包装材料の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止する機能を有する層である。バリア層33は、金属層、すなわち、金属で形成されている層であることが好ましい。バリア層33を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス、チタンなどが挙げられ、好ましくはアルミニウムが挙げられる。バリア層33は、例えば、金属箔や金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着膜を設けたフィルムなどにより形成す

50

ることができ、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム箔により形成することがさらに好ましい。包装材料の製造時に、バリア層 33 にしわやピンホールが発生することを防止する観点からは、バリア層は、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム（JIS H4160：1994 A8021H-O、JIS H4160：1994 A8079H-O、JIS H4000：2014 A8021P-O、JIS H4000：2014 A8079P-O）など軟質アルミニウム箔により形成することがより好ましい。

#### 【0075】

バリア層 33 の厚さについては、包装材料を薄型化しつつ、成形によってもピンホールの発生し難いものとする観点から、好ましくは 10 ~ 200  $\mu\text{m}$  程度、より好ましくは 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

#### 【0076】

また、バリア層 33 は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。

#### 【0077】

#### [ 接着層 34 ]

包装材料 3 において、接着層 34 は、熱融着性樹脂層 35 を強固に接着させるために、バリア層 33 と熱融着性樹脂層 35 の間に、必要に応じて設けられる層である。

#### 【0078】

接着層 34 は、バリア層 33 と熱融着性樹脂層 35 を接着可能である接着剤によって形成される。接着層の形成に使用される接着剤の組成については、特に制限されないが、例えば、酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物が挙げられる。酸変性ポリオレフィンとしては、第 1 及び第 2 ポリオレフィン層 12a, 12b で例示したものと同一ものが例示できる。

#### 【0079】

接着層 34 の厚さについては、例えば、1 ~ 40  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 2 ~ 30  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

#### 【0080】

#### [ 熱融着性樹脂層 35 ]

包装材料 3 において、熱融着性樹脂層 35 は、最内層に該当し、電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して電池素子を密封する層である。

#### 【0081】

熱融着性樹脂層 35 に使用される樹脂成分については、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィンが挙げられる。

#### 【0082】

前記ポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等の結晶性又は非晶性のポリプロピレン；エチレン - プテン - プロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

#### 【0083】

前記環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ブタジエン、イソプレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィン

10

20

30

40

50

の中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。構成モノマーとしては、スチレンも挙げられる。

【0084】

これらの樹脂成分の中でも、好ましくは結晶性又は非晶性のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、及びこれらのブレンドポリマー；さらに好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとノルボルネンの共重合体、及びこれらの中の2種以上のブレンドポリマーが挙げられる。

【0085】

熱融着性樹脂層35は、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。さらに、熱融着性樹脂層35は、1層のみで形成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって2層以上形成されていてもよい。

10

【0086】

また、熱融着性樹脂層35の厚さとしては、特に制限されないが、2～2000μm程度、好ましくは5～1000μm程度、さらに好ましくは10～500μm程度が挙げられる。

【0087】

2. 電池10

本発明の電池10は、少なくとも、正極、負極、及び電解質を備えた電池素子4と、当該電池素子4を封止する包装材料3と、正極及び負極のそれぞれに電氣的に接続され、包装材料3の外側に突出した金属端子2とを備えている。本発明の電池10においては、金属端子2と包装材料3との間に、本発明の金属端子用接着性フィルム1が介在されてなることを特徴とする。すなわち、本発明の電池10は、金属端子2と包装材料3との間に、本発明の金属端子用接着性フィルム1が介在する工程を備える方法により製造することができる。

20

【0088】

具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、包装材料3で、正極及び負極の各々に接続された金属端子2が外側に突出させた状態で、本発明の金属端子用接着性フィルム1を金属端子2と熱融着性樹脂層35との間に介在させ、電池素子4の周縁に包装材料のフランジ部（熱融着性樹脂層35同士が接触する領域であり、包装材料の周縁部3a）が形成できるようにして被覆し、フランジ部の熱融着性樹脂層35同士をヒートシールして密封させることによって、包装材料3を使用した電池10が提供される。なお、包装材料3を用いて電池素子4を収容する場合、包装材料3の熱融着性樹脂層35が内側（電池素子4と接する面）になるようにして用いられる。

30

【0089】

本発明の電池は、一次電池、二次電池のいずれであってもよいが、好ましくは二次電池である。二次電池の種類については、特に制限されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、金属空気電池、多価カチオン電池、コンデンサー、キャパシター等が挙げられる。これらの二次電池の中でも、好ましくは、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池が挙げられる。

40

【実施例】

【0090】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0091】

<表面配向度の測定>

以下の実施例及び比較例で用いた各基材フィルム（PENフィルム）の表面配向度は、以下の方法により測定した。

まず、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）の1回反射ATR法の偏光測定により、

50



基材フィルムの表面について、厚さ方向とは垂直方向に、 $0^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  まで  $10^{\circ}$  刻みで  $18$  方向の赤外吸収スペクトルを取得した。ここで、基材フィルムの当該表面は、酸変性ポリオレフィン層を積層する面である。次に、この  $18$  方向それぞれにおいて、当該赤外吸収スペクトルの  $765\text{ cm}^{-1}$  における吸収ピーク強度  $Y_{765}$  を、 $1181\text{ cm}^{-1}$  における吸収ピーク強度  $Y_{1181}$  で除して値  $Y$  を算出した。次に、得られた各値  $Y$  ( $18$  個の値) のうちの最大値  $Y_{\max}$  を最小値  $Y_{\min}$  で除して得られる値 (表面配向度:  $Y_{\max} / Y_{\min}$ ) を算出した。結果を表 2 に示す。赤外吸収スペクトルの具体的な測定条件は、以下の通りである。

#### 【0092】

(赤外吸収スペクトルの測定条件)

分光器: Thermo 社製の IS10

付属装置: 1 回反射 ATR 付属装置 (Seagull)

検出器: MCT (Hg Cd Te)

分解能:  $8\text{ cm}^{-1}$

IRE: Ge

入射角:  $30^{\circ}$

偏光子: ワイヤーグリッド、S 偏光

ベースライン:  $1800\text{ cm}^{-1}$  から  $2000\text{ cm}^{-1}$  における強度の平均値

吸収ピーク強度  $Y_{765}$ :  $760\text{ cm}^{-1}$  から  $770\text{ cm}^{-1}$  の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

吸収ピーク強度  $Y_{1181}$ :  $1176\text{ cm}^{-1}$  から  $1186\text{ cm}^{-1}$  の範囲におけるピーク強度の最大値からベースラインの値を引いた値

#### 【0093】

#### 実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 2

##### < 金属端子用接着性フィルムの製造 >

表 2 に記載の表面配向度 ( $Y_{\max} / Y_{\min}$ ) を有する各 PEN (ポリエチレンナフタレート) フィルム (厚さ  $12\text{ }\mu\text{m}$ ) を、基材フィルムとして用いた。なお、表 1 には、基材フィルムの表面について  $0^{\circ}$  から  $170^{\circ}$  まで  $10^{\circ}$  刻みで  $18$  方向の IR を測定して得られた各値  $Y$  ( $18$  方向それぞれにおいて、赤外吸収スペクトルの  $765\text{ cm}^{-1}$  における吸収ピーク強度  $Y_{765}$  を、 $1181\text{ cm}^{-1}$  における吸収ピーク強度  $Y_{1181}$  で除した値) を示す。基材フィルム的一方の面に、マレイン酸変性ポリプロピレン (以下、PPa と呼称する) を T ダイ押出機で押出し塗布した (厚さ  $45\text{ }\mu\text{m}$ )。次に、基材フィルムの他方の面に PPa を T ダイ押出機で押出し塗布した (厚さ  $45\text{ }\mu\text{m}$ )。その後、エージング処理をして、酸変性ポリオレフィン層 / 基材フィルム (PEN) / 酸変性ポリオレフィン層が積層された金属端子用接着性フィルムを得た。なお、基材フィルムの両面には、コロナ放電処理を施してある。基材フィルムの表面配向度は、基材フィルムの 2 軸延伸倍率を変化させること等により調整した。

#### 【0094】

##### < 金属端子と包装材料との剥離強度の測定 >

まず、次の手順により、包装材料を作製した。ナイロンフィルムからなる基材層 (厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$ ) の上に、アルミニウム合金箔 (厚さ  $35\text{ }\mu\text{m}$ ) をドライラミネート法により積層させた。具体的には、アルミニウム合金箔からなるバリア層の一方面に、2 液型ウレタン接着剤 (ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物) を塗布し、アルミニウム合金箔上に接着剤層 (厚さ  $3\text{ }\mu\text{m}$ ) を形成した。次いで、アルミニウム合金箔上の接着剤層と基材層を積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層 / 接着剤層 / バリア層の積層体を作製した。次に、積層体のバリア層の上に、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂からなる接着層 (厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$ 、金属層側に配置) と、ランダムポリプロピレン樹脂からなる熱融着性樹脂層 (厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$ 、最内層) を共押し出しすることにより、バリア層上に接着層 / 熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体を  $190^{\circ}\text{C}$  で 2 分間加熱することにより、基材層、接着剤層、バリア層、接着層、熱融着性樹脂層が

この順に積層された包装材料を得た。

【 0 0 9 5 】

次に、得られた包装材料 3 と、上記で得られた各金属端子用接着性フィルム 1 とを用いて、金属端子 2 と包装材料 3 との剥離強度の測定を行った。具体的には、上記で得られた包装材料 3 を、120 mm (MD: Machine Direction、縦方向) × 60 mm (TD: Transverse Direction 方向、横方向) のサイズに裁断した。また、上記で得られた金属端子用接着性フィルム 1 を、15 mm (MD、縦方向) × 7 mm (TD、横方向) のサイズに裁断した。次に、裁断した包装材料 3 を熱融着性樹脂層側が内側になるよう、縦方向 (MD) に二つ折りにした。次に、互いに対向する熱融着性樹脂層の間に、厚さ 0.1 mm、幅 5 mm、長さ 30 mm のアルミニウム箔 (JIS H 4160: 1994 A8079H-O) を金属端子 2 (ダミー金属端子) として挿入し (挿入した長さは 15 mm)、金属端子 2 と熱融着性樹脂層との間には、上下に、それぞれ幅 7 mm、長さ 15 mm の金属端子用接着性フィルム 1 を、金属端子 2 の長さ方向と金属端子用接着性フィルム 1 の長さ方向とが直交するように配置した。この状態で、190、面圧 1.0 MPa、7 mm 幅ヘッドで、金属端子 2 と共に包装材料 3 の周縁部 3a をヒートシールした (図 6 (a) 及び図 6 (b) において、ヒートシールされた周縁部 3a は、網掛けが付された領域である)。次に、図 6 (a) の破線部で示されるように、包装材料 3 の上から金属端子 2 の形状に沿って、包装材料 3、金属端子用接着性フィルム 1、及び金属端子 2 が積層された部分を裁断して、図 6 (b) 及び図 6 (c) に示されるようなサンプルを取得した。次に、金属端子 2 の端部と包装材料 3 の端部とを、それぞれチャッキング (チャック間距離 50 mm) し、引張試験機 (島津製作所製の商品名 AGS-50D) を用いて、50 mm / 分の速度で 180° 方向に引張り、金属端子と包装材料との剥離強度の測定および剥離界面の確認を行った。また、前記と同様の手法で各水準 20 サンプルの引張試験を行い、剥離界面の確認を行った。結果を表 2 に示す。なお、剥離強度は、それぞれ、20 サンプルの平均値である。

【 0 0 9 6 】

【表 1】

	基材フィルムの 表面配向度 Ymax/Ymin	剥離強度 (N/5mm)	PEN破壊 サンプル数
実施例 1	1.1	3.1	0
実施例 2	1.2	3.1	0
実施例 3	1.3	3.0	0
比較例 1	1.5	1.4	19
比較例 2	2.0	1.3	20

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

Y											
角度 (°)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
実施例1	0.484606	0.480887	0.477109	0.474342	0.471576	0.465633	0.461717	0.460451	0.458155	0.456429	
実施例2	0.486932	0.499517	0.511903	0.505457	0.499012	0.499625	0.487324	0.475373	0.473003	0.460579	
実施例3	0.457421	0.474718	0.492005	0.506665	0.521325	0.518860	0.515867	0.489715	0.487274	0.460633	
比較例1	0.446126	0.465802	0.485475	0.502614	0.519755	0.534225	0.554229	0.532695	0.530039	0.507974	
比較例2	0.457330	0.475346	0.493162	0.513692	0.534220	0.546821	0.597860	0.562163	0.559361	0.523104	
Y											
角度 (°)	100	110	120	130	140	150	160	170	Ymax/Ymin		
実施例1	0.460079	0.463309	0.466496	0.470907	0.475998	0.481851	0.481084	0.480317	1.1		
実施例2	0.452967	0.449809	0.441746	0.454292	0.458374	0.464002	0.473678	0.483354	1.2		
実施例3	0.442808	0.439721	0.421455	0.410709	0.415295	0.420464	0.426193	0.431922	1.3		
比較例1	0.457322	0.454134	0.403026	0.398484	0.399612	0.377526	0.385667	0.393809	1.5		
比較例2	0.497928	0.494457	0.468785	0.377071	0.354230	0.310464	0.371193	0.431922	2.0		

## 【0098】

表 1 において、「PEN破壊サンプル数」とは、ダミー金属端子と金属端子用接着性フィルムとを剥離した際に、金属端子用接着性フィルムのPEN（基材フィルム）の部分が剥離界面になっており（剥離界面にPENが観察される）、金属端子用接着性フィルムのPENの部分で凝集破壊したサンプルの数を示している。

## 【0099】

表 2 に示される結果から明らかなとおり、基材フィルムの表面配向度（ $Y_{max}/Y_{min}$ ）が 1.0 以上 1.3 以下である実施例 1～3 の金属端子用接着性フィルムを用いた場合、ダミー金属端子とバリア層との剥離強度が大きく、「PEN破壊サンプル数」も 0 であっ

た。

【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

- 1 金属端子用接着性フィルム
- 2 金属端子
- 3 包装材料
- 3 a 包装材料の周縁部
- 4 電池素子
- 1 0 電池
- 1 1 基材フィルム
- 1 2 a 第1ポリオレフィン層
- 1 2 b 第2ポリオレフィン層
- 3 1 基材層
- 3 2 接着剤層
- 3 3 バリア層
- 3 4 接着層
- 3 5 熱融着性樹脂層

10

20

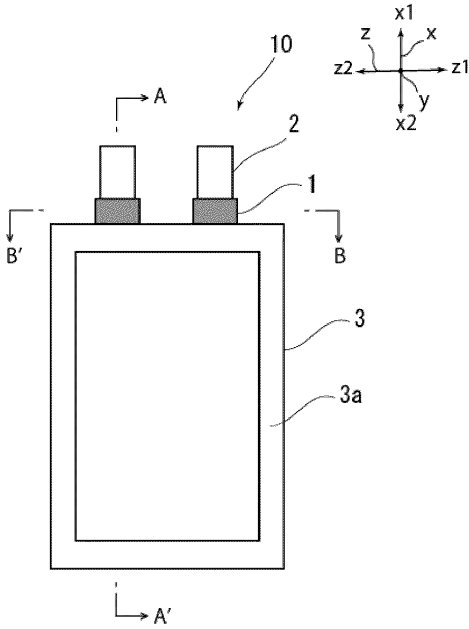
30

40

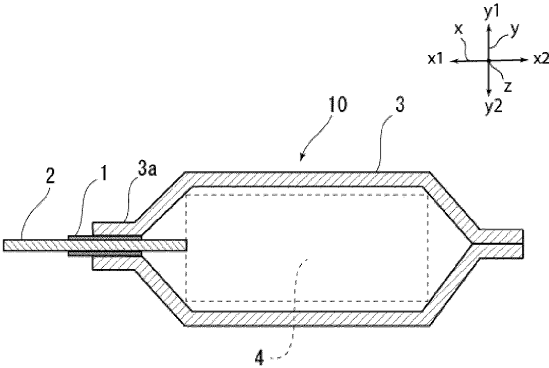
50

【図面】

【図 1】



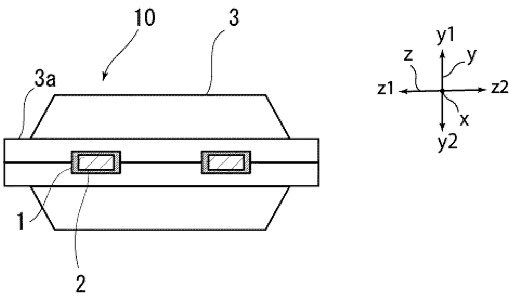
【図 2】



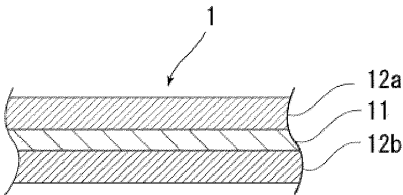
10

20

【図 3】



【図 4】

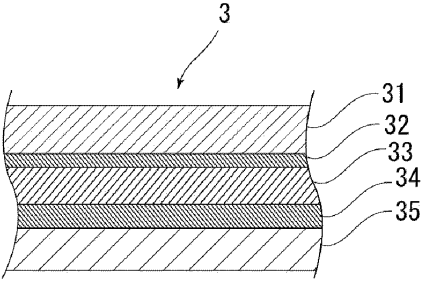


30

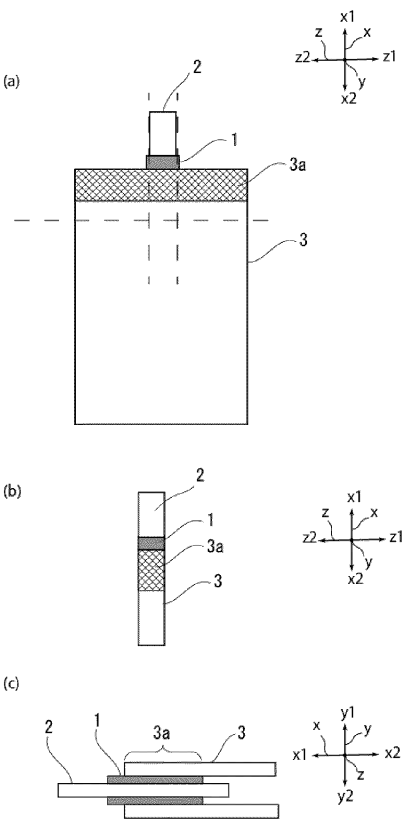
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/32	Z
<b>C 0 9 J 7/30 (2018.01)</b>	B 3 2 B 27/36	
<b>C 0 9 J 123/26 (2006.01)</b>	C 0 9 J 7/30	
<b>H 0 1 M 50/105 (2021.01)</b>	C 0 9 J 123/26	
<b>H 0 1 M 50/126 (2021.01)</b>	H 0 1 M 50/105	
<b>H 0 1 M 50/129 (2021.01)</b>	H 0 1 M 50/126	
<b>H 0 1 M 50/184 (2021.01)</b>	H 0 1 M 50/129	
<b>H 0 1 M 50/193 (2021.01)</b>	H 0 1 M 50/184	C
<b>H 0 1 M 50/197 (2021.01)</b>	H 0 1 M 50/193	
	H 0 1 M 50/197	

- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 2 0 7 9 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 1 8 4 5 9 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 0 9 5 5 4 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 2 5 2 1 2 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 3 2 1 3 1 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 1 5 9 4 2 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 7 - 1 3 9 1 2 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
 H 0 1 M 5 0 / 1 9 8  
 B 3 2 B 1 5 / 0 8  
 B 3 2 B 1 5 / 0 8 5  
 B 3 2 B 2 7 / 0 0  
 B 3 2 B 2 7 / 3 2  
 B 3 2 B 2 7 / 3 6  
 C 0 9 J 7 / 3 0  
 C 0 9 J 1 2 3 / 2 6  
 H 0 1 M 5 0 / 1 0 5  
 H 0 1 M 5 0 / 1 2 6  
 H 0 1 M 5 0 / 1 2 9  
 H 0 1 M 5 0 / 1 8 4  
 H 0 1 M 5 0 / 1 9 3  
 H 0 1 M 5 0 / 1 9 7