

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年12月3日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/182120 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/06 (2006.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01G 11/86 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002647
- (22) 国際出願日: 2015年5月26日(26.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-110821 2014年5月29日(29.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 原田 正則 (HARATA, Masanori); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 毛利 敬史 (MOHRI, Takashi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COPPER-CONTAINING SILICON MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 銅含有シリコン材料及びその製造方法と負極活物質及び二次電池

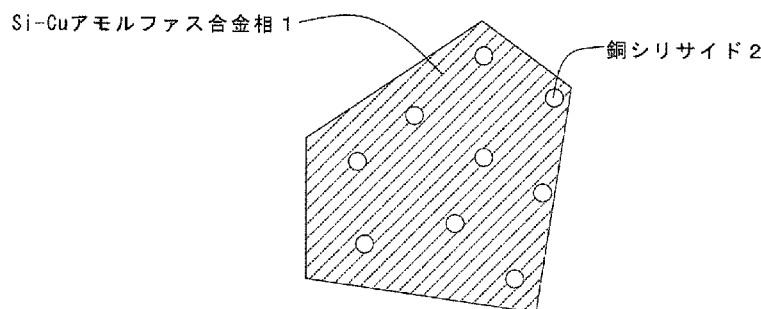


FIG. 5:
1 Si-Cu amorphous alloy phase
2 Copper silicide

(57) Abstract: Provided is a negative-electrode active substance having enhanced electron conductivity. In the present invention, a copper-containing silicon material is obtained by reacting copper-containing calcium silicide represented by the formula CaCu_xSi_y with oxygen and heat-treating the reaction product in a non-oxidizing atmosphere. The copper-containing silicon material includes Si and copper in an amorphous phase, and fine copper silicides are uniformly deposited in the amorphous phase, and the copper-containing silicon material therefore has enhanced electron conductivity. A secondary cell which uses the negative-electrode active substance in a negative electrode thereof therefore has enhanced lead characteristics and increased charge/discharge capacity.

(57) 要約: 電子伝導性が向上した負極活物質を提供する。 CaCu_xSi_y で表される銅含有珪化カルシウムと酸とを反応させ、その反応物を非酸化性雰囲気下で熱処理して銅含有シリコン材料を得る。この銅含有シリコン材料は、アモルファス相に Si と銅を含むとともに、微細な銅シリサイドがアモルファス相内に均一に析出しているため電子伝導性が向上する。そのためその負極活物質を負極に用いた二次電池は、レート特性が向上し、充放電容量も増大する。

WO 2015/182120 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

銅含有シリコン材料及びその製造方法と負極活物質及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池などの負極活物質に用いられる銅含有シリコン材料とその製造方法、及びその銅含有シリコン材料を負極活物質として用いた二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在、主として携帯電子機器用の電源として用いられており、更に、今後普及が予想される電気自動車用の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池は、リチウム(Li)を挿入および脱離することができる活物質を正極及び負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をリチウムイオンが移動することによって動作する。

[0003] リチウムイオン二次電池には、正極の活物質として主にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム含有金属複合酸化物が用いられ、負極の活物質としては多層構造を有する炭素材料が主に用いられている。リチウムイオン二次電池の性能は、二次電池を構成する正極、負極および電解質の材料に左右される。なかでも活物質を形成する活物質材料の研究開発が活発に行われている。例えば負極活物質材料として炭素よりも高容量なケイ素またはケイ素酸化物が検討されている。

[0004] ケイ素を負極活物質として用いることにより、炭素材料を用いるよりも高容量の電池とすることができる。しかしながらケイ素は、充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きい。よって、ケイ素を負極活物質として用いた二次電池においては、ケイ素が充放電中に微粉化して構造変化を起こし、集電体から脱落または剥離するため、電池の充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。そこでケイ素酸化物を負極活物質として用いることにより

、ケイ素よりも充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化を抑制する技術が検討されている。

[0005] 例えば、負極活物質として、酸化ケイ素(SiO_x : x は $0.5 \leq x \leq 1.5$ 程度)の使用が検討されている。 SiO_x は熱処理されると、Siと SiO_2 とに分解することが知られている。これは不均化反応といい、固体の内部反応によりSi相と SiO_2 相の二相に分離する。分離して得られるSi相は非常に微細である。また、Si相を覆う SiO_2 相が電解液の分解を抑制する働きをもつ。したがって、Siと SiO_2 とに分解した SiO_x からなる負極活物質を用いた二次電池は、サイクル特性に優れる。

[0006] 上記した SiO_x のSi相を構成するシリコン粒子が微細であるほど、それを負極活物質として用いた二次電池はサイクル特性が向上する。そこで特許第3865033号(特許文献1)には、金属シリコンと SiO_2 を加熱して昇華させて酸化珪素ガスとし、それを冷却して SiO_x を製造する方法が記載されている。

[0007] また特開2009-102219号公報(特許文献2)には、シリコン原料を高温のプラズマ中で元素状態まで分解し、それを液体窒素温度まで急冷してシリコンナノ粒子を得、このシリコンナノ粒子をゾルゲル法などで SiO_2 - TiO_2 マトリクス中に固定する製造方法が記載されている。

[0008] ところが特許文献1に記載の製造方法では、原料が昇華性の材料に限られる。さらにSi相を覆う SiO_2 相がLi吸蔵時にケイ酸リチウムに変化することで、負極に不可逆なLiを生成することが知られており、正極に余剰の活物質を加える必要がある。また特許文献2に記載の製造方法では、プラズマ放電のために高いエネルギーが必要となる。さらにこれらの製造方法で得られたシリコン複合体では、Si相のシリコン粒子の分散性が低く凝集し易いことが推察される。シリコン粒子どうしが凝集して粒径が大きくなると、それを負極活物質として用いた二次電池は初期容量が低く、サイクル特性も低下する。

[0009] ところで近年、半導体、電気・電子等の各分野への利用が期待されるナノシリコン材料が開発されている。例えばPhysical Review B(1993), vol.48, p p. 8172-8189(非特許文献1)には、塩化水素(HCl)と二珪化カルシウム(CaSi_2)とを反応させることで層状ポリシランを合成する方法が記載され、こうして

得られる層状ポリシランは、発光素子などに利用できることが記載されている。

[0010] またMaterials Research Bulletin, Vol.31, No.3, pp.307-316, 1996 (非特許文献2)には、塩化水素(HCl)と二珪化カルシウム(CaSi₂)とを反応させることで得られた層状ポリシランを900℃で熱処理して板状シリコン結晶を得たことが記載されている。

[0011] そして特開2011-090806号公報(特許文献3)には、層状ポリシランを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第3865033号公報
特許文献2：特開2009-102219号公報
特許文献3：特開2011-090806号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：Physical Review B(1993), vol.48, pp.8172-8189
非特許文献2：Materials Research Bulletin, Vol.31, No.3, pp.307-316, 1996

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] ところが特許文献3に記載された層状ポリシランからなる負極活物質を用いた二次電池は、層状ポリシランの電子伝導性が低いためにレート特性が不十分であり、初期効率も不十分であった。また非特許文献2に記載された板状シリコン結晶は、導電抵抗が高いため、そのままでは二次電池の負極活物質としての利用は困難である。

[0015] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、電子伝導性が向上した新規な銅含有シリコン材料及びその製造方法と、その銅含有シリコン材料を用いた負極活物質と、その負極活物質を負極に用いた二次電池を提供す

ることを解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記課題を解決する本発明の銅含有シリコン材料の製造方法の特徴は、カルシウム源、銅源及び珪素源を用意し、カルシウム(Ca)と銅(Cu)と珪素(Si)とが原子比で所定比率となるように混合し熔融して溶湯を調製し、溶湯を冷却して、Ca, Cu及びSiの組成が次式にて表される銅含有珪化カルシウムを形成する第一工程と、

式： CaCu_xSi_y （ここで x 、 y は $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.33 \leq y \leq 2.1$ 、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす）

銅含有珪化カルシウムと、銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)を引き抜く酸と、を反応させてシリコン前駆体を形成する第二工程と、

シリコン前駆体を非酸化性雰囲気下にて熱処理する第三工程と、を含むことにある。

発明の効果

[0017] 本発明の銅含有シリコン材料によれば、アモルファスシリコン相に銅を含むとともに、微細な銅シリサイドがアモルファスシリコン相内に析出しているため、電子伝導性が大きく向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1に係る銅含有珪化カルシウムと銅含有シリコン材料のXRDチャートを示す。

[図2]実施例1に係る銅含有シリコン材料のSEM画像である。

[図3]実施例1に係る銅含有シリコン材料のシリコン(Si)の分布を示すTEM-EDX画像である。

[図4]実施例1に係る銅含有シリコン材料の銅(Cu)の分布を示すTEM-EDX画像である。

[図5]実施例1に係る銅含有シリコン材料の構造を示す模式図である。

[図6]実施例1に係るリチウムイオン二次電池の初回充放電曲線を示す。

発明を実施するための形態

- [0019] 本発明の製造方法では、まず第一工程にて、カルシウム源、銅源及び珪素源を用意し、カルシウム(Ca)と銅(Cu)と珪素(Si)とが原子比で所定比率となるように混合し熔融して溶湯を調製し、溶湯を冷却して銅含有珪化カルシウムを形成する。カルシウム源としては、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウムなどのカルシウム化合物又は金属カルシウムを用いることができる。不純物低減の観点から、金属カルシウムが好ましい。
- [0020] 銅源としては、水酸化銅、酢酸銅、酸化銅、炭酸銅、シアン化銅、塩化銅、有機銅化合物などの銅化合物又は金属銅を用いることができる。不純物低減の観点から、金属銅が好ましい。また珪素源としては、有機シラン、一酸化珪素、二酸化珪素、シリコーン、オルト珪酸テトラエチルなどのシリコン化合物又は金属シリコンを用いることができる。不純物低減の観点から、金属シリコンが好ましい。
- [0021] 第一工程において、上記したカルシウム源、銅源及び珪素源は、カルシウム(Ca)と銅(Cu)と珪素(Si)とが原子比で所定比率となるように混合され、熔融・鋳造される。所定比率は、組成式を CaCu_xSi_y としたとき、 x 、 y が $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.33 \leq y \leq 2.1$ 、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす比率である。
- [0022] x は $0.1 \leq x \leq 0.7$ を満たす。 $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲が好ましく、 $0.2 \leq x \leq 0.3$ の範囲がより好ましい。 y は $1.33 \leq y \leq 2.1$ を満たす。 $1.5 \leq y \leq 2.1$ の範囲が好ましく、 $1.65 \leq y \leq 1.85$ の範囲がより好ましい。また x と y の合計が、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす。 $1.85 \leq x + y \leq 2.15$ の範囲が好ましく、 $1.9 \leq x + y \leq 2.0$ の範囲がより好ましい。なお銅含有珪化カルシウムは、Ca, Cu, Si以外に、原料由来などの不純物を含んでいる場合がある。
- [0023] x の値が0.1未満あるいは y の値が2.1を超えると、得られる銅含有シリコン材料の電子伝導性が不十分となる場合がある。 x が0.7を超えたり y が1.33未満では、銅含有シリコン材料を負極活物質とする二次電池の初期容量が低下する場合がある。また $x + y$ の値が上記範囲を外れると、第二工程の反応

が進行しにくくなったり、不純物相が多量に生成する場合がある。

[0024] 熔融温度は、1100～1500℃、より好ましくは1200～1400℃とすることができ、溶湯を冷却することで、Ca、Cu及びSiの組成が式 CaCu_xSi_y （ここでx、yは $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.33 \leq y \leq 2.1$ 、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす）で表される銅含有珪化カルシウムが得られる。xとyの値が上記範囲を満たすことで、上記銅含有珪化カルシウムは、その結晶構造がP6/mmmの空間群に帰属することが判明した。すなわち得られた銅含有珪化カルシウムは、六角形構造をなすシリコン(Si)原子と銅(Cu)原子が、カルシウム(Ca)原子を挟んで、シート状のグラファイト構造を成している。

[0025] 第二工程では、銅含有珪化カルシウムと、銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)を引き抜く酸との反応が行われ、シリコン前駆体が形成される。銅含有珪化カルシウムは、反応が容易に進行するように、予め粉砕・分級しておくことが望ましい。粉砕・分級の手段は、特に制限されず従来用いられている手段を採用すればよい。

[0026] 第二工程で用いられる銅含有珪化カルシウム粉末の粒径は特に制限されないが、100 μm 以下が好ましく、60 μm 以下がさらに好ましい。また粒径の下限は、微細すぎると取り扱いに支障を来す場合があるので、1 μm 以上とするのが好ましい。

[0027] 銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)を引き抜く酸としては、非特許文献2に記載されたように塩酸(HCl)を用いることもできる。しかし塩酸(HCl)のみを用いた場合は、最終物質である銅含有シリコン材料の酸素量や塩素量が多くなってしまう場合があり、そうすると負極活物質としては好ましくない。

[0028] そこで少なくともアニオンにフッ素を含む酸を用いることが好ましい。少なくともアニオンにフッ素を含む酸を用いることで、得られる銅含有シリコン材料に含まれる酸素(O)量を低減することができ、かつフッ素(F)を含むことで塩素(Cl)量をゼロ若しくは低減できるので、銅含有シリコン材料をリチウムイオン二次電池の負極活物質などに用いた場合に初期容量が向上する。

- [0029] 少なくともアニオンにフッ素を含む酸としては、フッ化水素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、フルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロゲルマン酸、ヘキサフルオロスズ(IV)酸、トリフルオロ酢酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、などが例示される。
- [0030] 銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)を引き抜く酸としては、上記した酸から選ばれる少なくとも一種を0.01質量%以上含んでいれば、他の酸を含んでいてもよい。他の酸としては、例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、メタンスルホン酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸などが例示される。
- [0031] 酸と銅含有珪化カルシウムとの反応は、非特許文献1, 2に記載された条件と同様の条件で行うことができる。室温以下の低温で反応させることが好ましく、氷浴上で行うのが望ましい。少なくともアニオンにフッ素を含む酸を用いて得られたシリコン前駆体は、非特許文献1, 2に記載された方法で得られた層状ポリシランに比べて、酸素量及び塩素量が少なく、フッ素を含んでいる。
- [0032] 第二工程において、少なくともアニオンにフッ素を含む酸としてフッ化水素酸(HF)を用いる場合は、塩酸(HCl)を混合して用いることが好ましい。フッ化水素酸(HF)のみを用いた場合でもシリコン前駆体を得られるものの、得られるシリコン前駆体は活性が高く微量の空気によって酸化され、酸素量が増大するため好ましくない。また塩酸(HCl)のみを用いた場合は、シリコン前駆体の酸素量が多くなる場合がある。
- [0033] フッ化水素酸(HF)と塩酸(HCl)との組成比は、モル比で $\text{HF}/\text{HCl}=1/1\sim 1/100$ の範囲が望ましい。フッ化水素酸(HF)の量がこの比より多くなると CaF_2 、 CaSiO 系などの不純物が多く生成するおそれがあり、この不純物とシリコン前駆体とを分離するのが困難であると考えられるため好ましくない。またフッ化水素酸(HF)の量がこの比より少なくなると、フッ化水素酸(HF)によるSi-O結合

に対するエッチング作用が弱く、得られるシリコン前駆体に酸素が多く残存する場合がある。

[0034] 酸と銅含有珪化カルシウムとの配合比は、当量より酸を過剰にすることが望ましい。

[0035] また反応雰囲気は、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。反応時間が長すぎると、例えばSiとHFがさらに反応してSiF₄が生じるおそれがあるため、反応時間は0.25～24時間程度で充分である。第二工程の反応により例えばCaCl₂などが生成するが、水洗によって容易に除去することができ、シリコン前駆体の精製は容易である。

[0036] 第二工程において、少なくともアニオンにフッ素を含む酸として例えばテトラフルオロホウ酸(HBF₄)を用いる場合は、塩酸(HCl)を混合する必要がなく、テトラフルオロホウ酸(HBF₄)のみと銅含有珪化カルシウムとを反応させることができる。反応条件は、上記と同様に行うことができる。この方法によれば、得られるシリコン前駆体及び銅含有シリコン材料に塩素(Cl)が含まれないので、負極活物質として用いた場合に抵抗をさらに低減することができる。

[0037] 第二工程では、結晶構造がP6/mmmの空間群に帰属する銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)が抜き取られるとのメカニズムで反応が進行すると考えられる。これは、非特許文献1、2に記載された層状ポリシランの生成反応と同様のメカニズムであると考えられる。第二工程では、シリコン(Si)原子と銅(Cu)原子からなる六角形構造を含むシート状のグラファイト構造を有する層構造のシリコン前駆体が形成され则认为られる。

[0038] 第三工程では、シリコン前駆体が非酸化性雰囲気下にて熱処理され、本発明の銅含有シリコン材料が得られる。非酸化性雰囲気としては、減圧雰囲気、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気が例示される。熱処理温度は350℃～1100℃程度であるが、400℃以上かつ1000℃未満が好ましく、500℃以上900℃以下の範囲が特に好ましい。熱処理時間は熱処理温度によって異なるが、500℃以上の熱処理であれば1時間で十分である。

[0039] 本発明の製造方法によって得られる本発明の銅含有シリコン材料は、アモルファスシリコン相と、アモルファスシリコン相内に析出した Cu_3Si 、 $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ などの銅シリサイドと、を含むことがある。この銅含有シリコン材料は、アモルファスシリコン中に銅(Cu)を含んでいるため電子伝導性が高いので、各種半導体材料として有用である。銅(Cu)の含有量は特に規定されないが、1～50質量%の範囲が好ましく、10～40質量%の範囲がさらに好ましく、20～30質量%の範囲が特に望ましい。銅(Cu)の含有量が1質量%未満では電子伝導性の向上が僅かとなり実用的でない。また銅(Cu)の含有量が50質量%を超えると、その銅含有シリコン材料を負極活物質として用いた二次電池の初期容量が低下する。

[0040] また本発明の銅含有シリコン材料は、シリコン(Si)の含有量が50～99質量%の範囲が好ましく、60～95質量%の範囲がさらに好ましく、80～90質量%の範囲が望ましい。シリコン(Si)の含有量が50質量%未満では、それを負極活物質として用いた二次電池の容量が低くて実用的でなく、99質量%を超えると銅(Cu)の含有量が相対的に減少するため導電性が低下するようになる。

[0041] 本発明の銅含有シリコン材料は、銅とシリコンとを含んだアモルファス相中に微細な銅シリサイドが析出した構造をなしている。また銅含有シリコン材料は、原料に由来するカルシウム(Ca)、フッ素(F)、塩素(Cl)、酸素(O)、水素(H)などを不純物として含んでいてもよく、ナノサイズのシリコン結晶子や非晶質シリコンを含んでいる場合もある。

[0042] そして本発明の銅含有シリコン材料には、リチウムと電気化学的に不活性な銅シリサイドが含まれている。したがって本発明の銅含有シリコン材料を負極活物質として用いた二次電池は、充放電によるSiの体積変化が抑制されるためサイクル特性が向上することが期待される。

[0043] <二次電池の負極>

本発明の銅含有シリコン材料は、リチウムイオン二次電池などの二次電池における負極活物質として用いることができる。本発明の銅含有シリコン材料を負極活物質として用いて、例えば非水系二次電池の負極を作製するには

、銅含有シリコン材料粉末と、必要に応じて炭素粉末などの導電助剤と、バインダーと、適量の有機溶剤を加えて混合しスラリーにしたものを、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの方法で集電体上に塗布し、バインダーを乾燥あるいは硬化させることによって作製することができる。

[0044] バインダーとしては、溶剤系バインダー及び水系バインダーのいずれも用いることができる。溶剤系バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(Poly Vinylidene DiFluoride:PVdF)、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメタクリル酸(PMA)、ポリアクリロニトリル(PAN)、変性ポリフェニレンオキシド(PP0)、ポリエチレンオキシド(PE0)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等が例示される。

[0045] 水系バインダーとは、水にバインダーを分散又は溶解させた状態で活物質と混合して用いるバインダーを意味し、代表的なものとしてポリアクリル酸(PAA)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウムを用いることができる。これらのバインダーにカルボキシメチルセルロース(CMC)を混合したものを水系バインダーとすることもできるし、SBR及び／又はPAAに替えてCMC単独で水系バインダーとして用いることもできる。また、水系バインダーとして、水溶性高分子の架橋体を用いることも可能で、CMC架橋体等の水溶性セルロースエステル架橋体、デンプン／アクリル酸グラフト重合体等を用いることができる。

[0046] バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いると負極の電位を下げることができ、二次電池の電圧向上が可能となる。またバインダーとしてポリアミドイミド(PAI)又はポリアクリル酸(PAA)を用いることで、二次電池の初期効率と放電容量が向上する場合がある。

[0047] 集電体は、放電或いは充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体のことである。集電体は箔、板等の形状を採用することができるが、目的に応じた形状であれば特に限定されない。集電体として

、例えば銅箔やアルミニウム箔を好適に用いることができる。

[0048] 負極活物質として、本発明の銅含有シリコン材料に、グラファイト、ハードカーボン、ケイ素、炭素繊維、スズ(Sn)、酸化ケイ素など公知のものを混合することもできる。中でも SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) で表されるケイ素酸化物が特に好ましい。このケイ素酸化物粉末の各粒子は、不均化反応によって微細なSiと、Siを覆う SiO_2 とに分解した SiO_x からなる。xが下限値未満であると、Si比率が高くなるため充放電時の体積変化が大きくなりすぎてサイクル特性が低下する。またxが上限値を超えると、Si比率が低下してエネルギー密度が低下するようになる。 $0.5 \leq x \leq 1.5$ の範囲が好ましく、 $0.7 \leq x \leq 1.2$ の範囲がさらに望ましい。

[0049] また負極活物質として、本発明の銅含有シリコン材料に加えて、 SiO_x に対し炭素材料を1～50質量%で複合化したものを用いることもできる。炭素材料を複合化することで、サイクル特性が向上する。炭素材料の複合量が1質量%未満では導電性向上の効果が得られず、50質量%を超えると SiO_x の割合が相対的に減少して負極容量が低下してしまう。炭素材料の複合量は、 SiO_x に対して5～30質量%の範囲が好ましく、5～20質量%の範囲がさらに望ましい。 SiO_x に対して炭素材料を複合化するには、CVD法などを利用することができる。

[0050] ケイ素酸化物粉末は平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。平均粒径が $10 \mu\text{m}$ より大きいと、二次電池の耐久性が低下する場合がある。また平均粒径が $1 \mu\text{m}$ より小さいと、凝集して粗大な粒子となるため同様に二次電池の耐久性が低下する場合がある。

[0051] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。本発明の銅含有シリコン材料は導電性が高いので、導電助剤が不要となる場合も多い。導電助剤としては、炭素質微粒子であるカーボンブラック、天然黒鉛、造粒黒鉛、人造黒鉛、難燃性黒鉛、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)(登録商標)、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF)等を単独でまたは二種以上組み合わせて添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質100質量部に対して、20～100

質量部程度とすることができる。導電助剤の量が20質量部未満では効率のよい導電パスを形成できない場合があり、100質量部を超えると電極の成形性が悪化するとともにエネルギー密度が低くなる。なお炭素材料が複合化されたケイ素酸化物を活物質として用いる場合は、導電助剤の添加量を低減あるいは無しとすることができる。

[0052] 有機溶剤には特に制限はなく、複数の溶剤の混合物でも構わない。例えばN-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンとエステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等)との混合溶媒、あるいはN-メチル-2-ピロリドンとグライム系溶媒(ジグライム、トリグライム、テトラグライム等)との混合溶媒が特に好ましい。

[0053] 本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池の場合、負極にはリチウムをプリドーピングすることもできる。負極にリチウムをドーピングするには、例えば対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドーピングする電極化成法などを利用することができる。リチウムのドーピング量は特に制約されない。

[0054] 本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池の場合、特に限定されない公知の正極、電解液、セパレータを用いることができる。正極は、リチウムイオン二次電池で使用可能なものであればよい。正極は、集電体と、集電体上に結着された正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質と、バインダーとを含み、さらには導電助剤を含んでも良い。正極活物質、導電助材およびバインダーは、特に限定はなく、リチウムイオン二次電池で使用可能なものであればよい。

[0055] 正極活物質としては、金属リチウム、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_c\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 及び Li_2MnO_3 (但し $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.1 \leq a < 1$ 、 $0.1 \leq b < 1$ 、 $0.1 \leq c < 1$)から選ばれるLi化合物又は固溶体、 Li_2MnO_3 、硫黄などが挙げられる。集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、リチウムイオン二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。導電助剤は上記

の負極で記載したものと同様のものが使用できる。

[0056] 電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム金属塩を溶解させたものである。有機溶媒として、非プロトン性有機溶媒、たとえばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の有機溶媒に可溶なりチウム金属塩を用いることができる。

[0057] 電解液として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの有機溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム金属塩を0.5mol/Lから1.7mol/L程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0058] セパレータは、非水系二次電池に使用できるものであれば特に限定されない。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

[0059] 本発明の二次電池はその形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

実施例

[0060] 以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を具体的に説明する。

[0061] (実施例1)

<第一工程>

金属カルシウムと、金属銅と、金属シリコンを原子比で $\text{Ca} : \text{Cu} : \text{Si} = 1.05 : 0.25 : 1.65$ の比率で炭素坩堝に秤量し、高周波誘導加熱装置で約1300℃に加熱して熔融させた。溶湯を所定の鋳型に注湯して鋳造し、得られたインゴ

ットを粉砕し、篩で分級して $53\mu\text{m}$ の篩目を通過する粒子サイズに分級した。この粉末は、 CaCu_xSi_y ($x=0.25$ 、 $y=1.65$ 、 $x+y=1.9$) で表される銅含有珪化カルシウムである。

[0062] 得られた銅含有珪化カルシウムのXRDチャートを図1に示す。X線源にはCu-K α 線を用いた。測定により得られたX線回折パターン(回折角 $2\theta=10\sim 90^\circ$ の範囲)を用いて、解析用ソフトウェア(ソフト名:PDXL)で解析した。図1に示された全ての回折ピークは、国際ナショナルテーブル番号191の空間群P6/mmmの構造として指数付けできた。

[0063] また、得られた銅含有珪化カルシウムの元素組成を測定した。酸素(O)の測定には酸素窒素分析装置(「EMGA」HORIBA社製)を用い、それ以外の元素の測定には蛍光X線分析法(XRF)を用いた。結果を表1に示す。

[0064] <第二工程>

濃度55質量%のHF水溶液20mlと、濃度36質量%のHCl水溶液180mlとの混合溶液を氷浴中で 0°C とし、アルゴンガス気流中にてそこへ5gの上記銅含有珪化カルシウムを加えて攪拌した。発泡が完了したのを確認した後に室温まで昇温し、室温でさらに1.5時間攪拌した。このとき黄色粉末が浮遊した。得られた混合溶液を濾過し、残渣を200mlの蒸留水で洗浄した後、200mlのアセトンで洗浄し、真空下で12時間乾燥して3.5gのシリコン前駆体を得た。

[0065] <第三工程>

このシリコン前駆体を1g秤量し、 O_2 の量が1体積%以下のアルゴンガス中にて 500°C で1時間保持する熱処理を行い、銅含有シリコン材料0.9gを得た。

[0066] 得られた銅含有シリコン材料に対してCuK α 線を用いたX線回折測定(XRD測定)を行い、得られたXRDチャートを図1に示す。 Cu_3Si 、 $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ に帰属されるピークが存在し、銅シリサイドを含んでいることがわかる。

[0067] また、得られた銅含有シリコン材料の元素組成を前述と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0068]

[表1]

	元素組成 (質量%)					
	Ca	Cu	Si	Cl	F	O
銅含有珪化カルシウム	37.3	14.5	42.2	—	—	0.7
銅含有シリコン材料	3.7	22.1	61.5	1.0	5.3	6.4

[0069] なお銅含有珪化カルシウムの合計が100になっていないが、原料由来のものなど、不可避の不純物が含まれているためである。

[0070] 得られた銅含有シリコン材料についてSEM観察を行い、さらにTEM-EDX(エネルギー分散型X線分光法)によって分析した。SEM画像を図2に、シリコン(Si)の分布を図3に、銅(Cu)の分布を図4にそれぞれ示す。図4において、周囲に比べて色が異なる部分(矢印で示した部分)が銅シリサイドであり、その周囲はアモルファス相である。アモルファス相にはSiだけでなくCuも含まれ、Si-Cuアモルファス合金となっていると考えられる。すなわち本実施例の銅含有シリコン材料は、図5に模式的に示すように、Si-Cuアモルファス合金相1と、Si-Cuアモルファス合金相1内にほぼ均一に析出した銅シリサイド2とから構成されていると考えられる。

[0071] <リチウムイオン二次電池>

得られた銅含有シリコン材料粉末85質量部と、アセチレンブラック5質量部と、バインダー溶液33質量部とを混合してスラリーを調製した。バインダー溶液には、ポリアミドイミド(PAI)樹脂がN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に30質量%溶解した溶液を用いている。このスラリーを、厚さ約20 μ mの電解銅箔(集電体)の表面にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥して銅箔上に負極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機により、集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを200℃で2時間真空乾燥し、負極活物質層の厚さが20 μ mの負極を形成した。

[0072] 上記の手順で作製した負極を評価極として用い、リチウムイオン二次電池(ハーフセル)を作製した。対極は金属リチウム箔(厚さ500 μ m)とした。

[0073] 対極を ϕ 14mm、評価極を ϕ 11mmに裁断し、セパレータ(ヘキストセラニーズ

社製ガラスフィルター及びCelgard社製「Celgard2400」)を両者の間に介装して電極体電池とした。この電極体電池を電池ケース(CR2032型コイン電池用部材、宝泉株式会社製)に收容した。電池ケースには、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1(体積比)で混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解した非水電解液を注入し、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を得た。

[0074] (比較例1)

金属カルシウムと金属シリコンを原子比で $\text{Ca} : \text{Si} = 1.05 : 2$ の比率で炭素坩堝に秤量し、高周波誘導加熱装置にて約 1100°C で熔融させた。溶湯を所定の鋳型に注湯して鋳造し、得られたインゴットを O_2 の量が1体積%以下のアルゴンガス中にて 900°C で12時間熱処理し、均質な二珪化カルシウム(CaSi_2)を得た。これを実施例1と同様に分級した後、実施例1と同様に第二工程及び第三工程を行ってシリコン材料を得た。

[0075] <抵抗測定>

実施例1の銅含有シリコン材料粉末と、比較例1のシリコン材料粉末をそれぞれペレット化し、四探針法にて体積抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

[0076] [表2]

	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例 1	0.8
比較例 1	10^8 以上

[0077] 比較例1のシリコン材料は銅(Cu)を含まないために測定不能な高抵抗であったのに対し、実施例1の銅含有シリコン材料は導電抵抗が極めて低いことがわかる。

[0078] <電池特性試験>

実施例1のリチウム二次電池について、温度： 25°C 、電流： 0.1C 、電圧： $0.01\text{--}1.0\text{V}$ の条件で、充放電試験を行った。充放電曲線を図6に、充電容量と

放電容量及び初期効率($100 \times \text{充電容量} / \text{放電容量}$)を表3に示す。なお、比較例1のシリコン材料は、表2に示したように抵抗が高すぎて電池として機能しないので、電池化及び電池特性試験は行っていない。

[0079] [表3]

	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例 1	1060	778	73

[0080] 実施例1の銅含有シリコン材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、二次電池として十分な機能を有していることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の銅含有シリコン材料は、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタなどの蓄電装置の負極活物質などとして利用できる。その二次電池は電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用、パソコン、携帯通信機器、家電製品、オフィス機器、産業機器などに利用される非水系二次電池として有用であり、特に、大容量、大出力が必要な電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用に最適に用いることができる。

[0082] また、本発明の銅含有シリコン材料は、熱処理温度の自由度が高く比表面積の大きさを制御して他の材料と複合化できることから、半導体材料、例えばCMOS、半導体メモリ、太陽電池材料、光触媒材料などとしても利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] カルシウム源、銅源及び珪素源を用意し、カルシウム(Ca)と銅(Cu)と珪素(Si)とが原子比で所定比率となるように混合し熔融して溶湯を調製し、該溶湯を冷却して、Ca, Cu及びSiの組成が次式にて表される銅含有珪化カルシウムを形成する第一工程と、
- 式： CaCu_xSi_y （ここで x 、 y は $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.33 \leq y \leq 2.1$ 、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす）
- 該銅含有珪化カルシウムと、該銅含有珪化カルシウムからカルシウム(Ca)を引き抜く酸と、を反応させてシリコン前駆体を形成する第二工程と、
- 該シリコン前駆体を非酸化性雰囲気下にて熱処理する第三工程と、を含むことを特徴とする銅含有シリコン材料の製造方法。
- [請求項2] 前記カルシウム源、前記銅源及び前記珪素源は、各々金属カルシウム、金属銅、金属シリコンである請求項1に記載の銅含有シリコン材料の製造方法。
- [請求項3] 前記第三工程における熱処理温度は $350^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ である請求項1又は請求項2に記載の銅含有シリコン材料の製造方法。
- [請求項4] 前記銅含有珪化カルシウムは、結晶構造が $P6_3/mmm$ の空間群に帰属する請求項1～3のいずれかに記載の銅含有シリコン材料の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法にて得られたことを特徴とする銅含有シリコン材料。
- [請求項6] 銅(Cu)が1～50質量%含まれている請求項5に記載の銅含有シリコン材料。
- [請求項7] アモルファス相と、該アモルファス相内に析出した銅シリサイドと、を含む請求項5又は請求項6に記載の銅含有シリコン材料。
- [請求項8] 前記アモルファス相にはシリコンと共に銅を含む請求項7に記載の銅含有シリコン材料。
- [請求項9] 請求項5～8のいずれかに記載の銅含有シリコン材料からなること

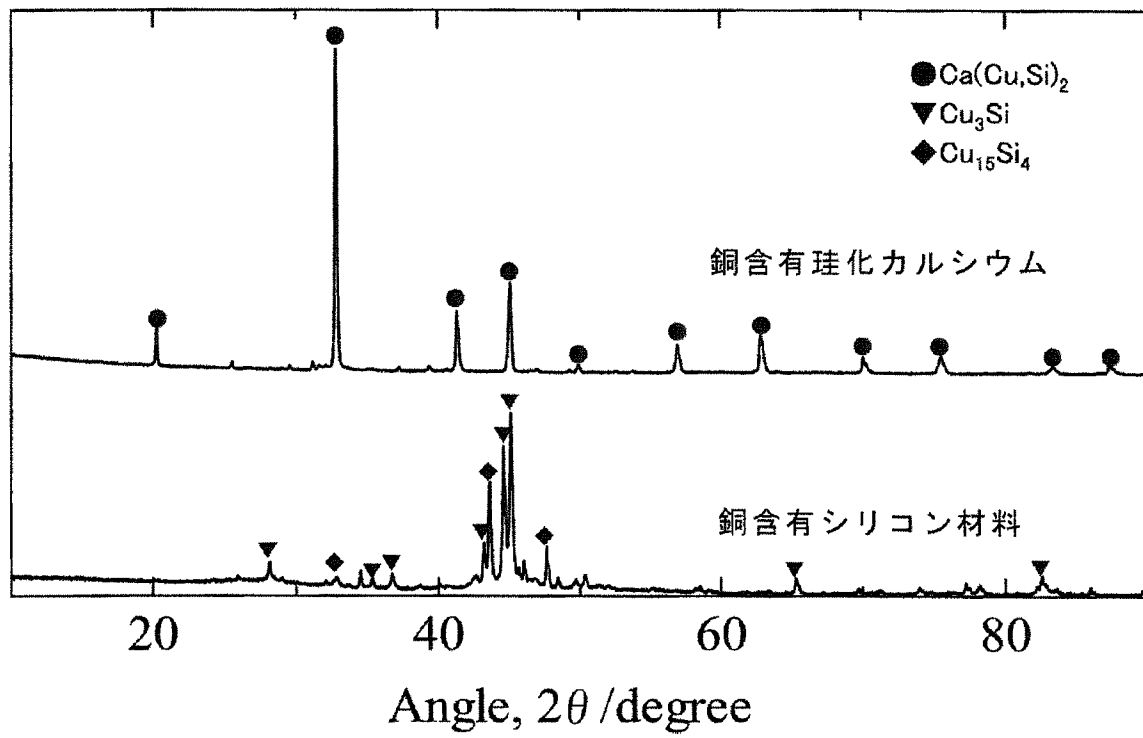
を特徴とする負極活物質。

[請求項10] 請求項9に記載の負極活物質を含む負極を有することを特徴とする二次電池。

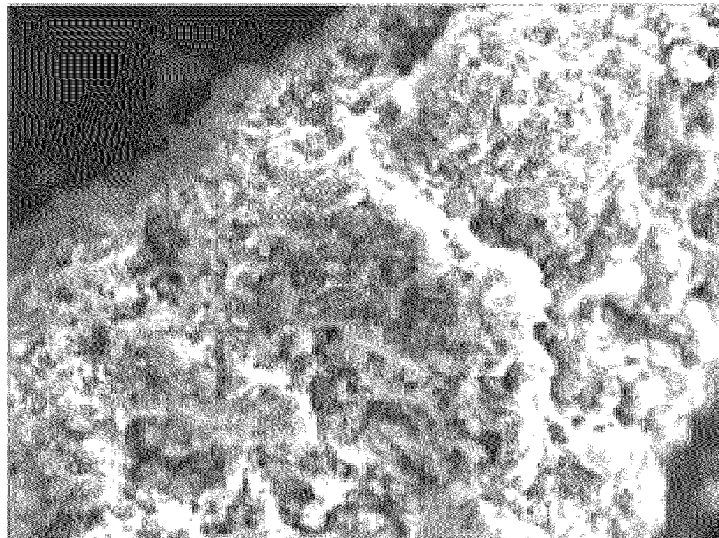
[請求項11] Ca, Cu及びSiの組成が次式にて表され、結晶構造がP6/mmmの空間群に帰属することを特徴とする銅含有珪化カルシウム。

式： CaCu_xSi_y （ここで x 、 y は $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.33 \leq y \leq 2.1$ 、 $1.8 \leq x + y \leq 2.2$ を満たす）

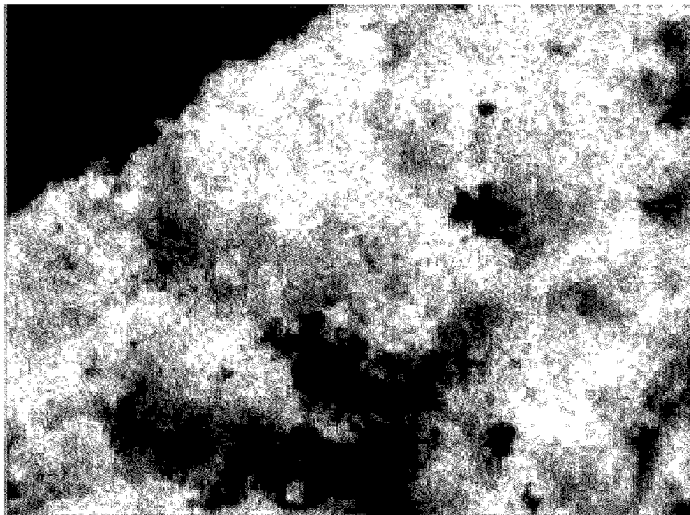
[図1]



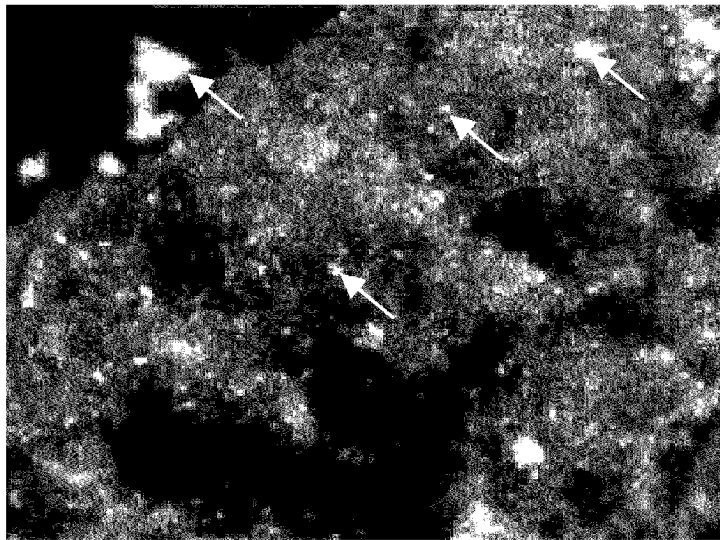
[図2]



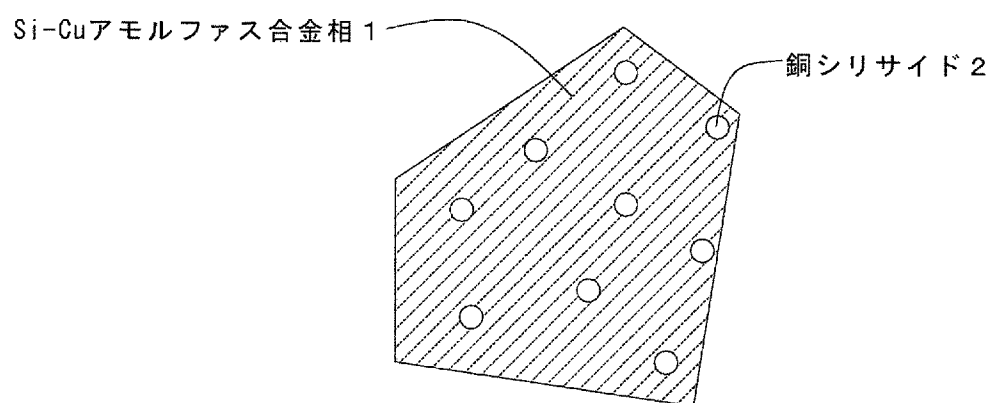
[図3]



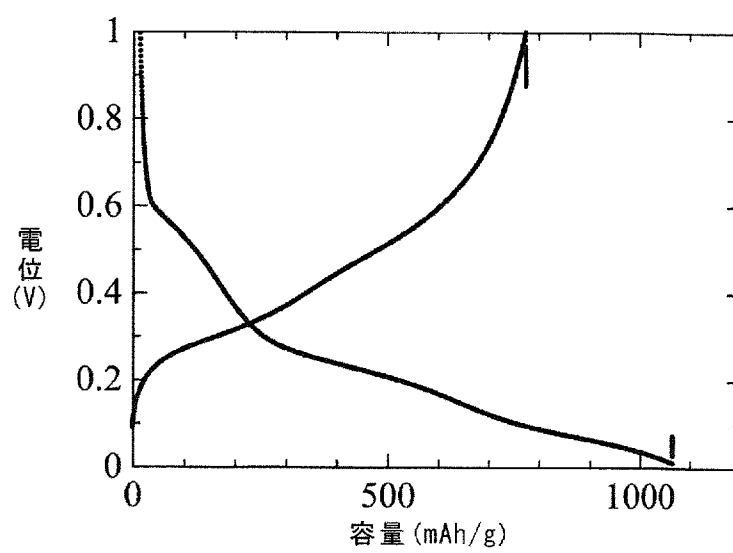
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/00-33/46, H01M4/00-4/98, H01G11/30, 11/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	W.J. HOR et al., "Superconductivity in the copper-poor region of the $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Si})_{2-x}$ system", Physica C, 2006, Vol.434, p.121-124	11 1-10
A	JP 2011-090806 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraphs [0001], [0028], [0029] (Family: none)	1-11
A	JP 2012-072046 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0001], [0019] to [0070]; examples & US 2012/0058341 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August 2015 (19.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-034839 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims; paragraphs [0001], [0016] to [0047]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2013-125743 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims; paragraphs [0001], [0032] to [0040] & US 2013/0149594 A1 & EP 2605315 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/00-33/46, H01M4/00-4/98, H01G11/30, 11/86,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	W. J. HOR et al., "Superconductivity in the copper-poor region of the Ca(Cu, Si) _{2-x} system", Physica C, 2006, Vol. 434, p. 121-124	11 1-10
A	JP 2011-090806 A (株式会社豊田中央研究所) 2011. 05. 06, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0028], [0029] (ファミリーなし)	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-072046 A (株式会社豊田中央研究所) 2012. 04. 12, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0019]-[0070], 実施例 & US 2012/0058341 A1	1-11
A	JP 2011-034839 A (古河電気工業株式会社) 2011. 02. 17, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0016]-[0047], 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2013-125743 A (三星エスディアイ株式会社) 2013. 06. 24, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0032]-[0040] & US 2013/0149594 A1 & EP 2605315 A1	1-11