

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2018-506818
(P2018-506818A)

(43) 公表日 平成30年3月8日 (2018. 3. 8)

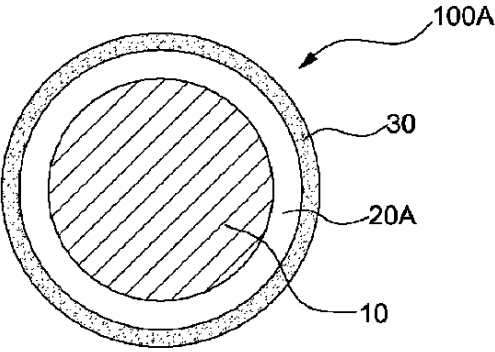
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	4 G 0 7 2
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	
CO 1 B 33/02 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E	
CO 1 B 35/02 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-535012 (P2017-535012)	(71) 出願人 516302133 オレンジ パワー リミテッド 大韓民国 305-509 テジョン ユ ソング テクノ 6-ロ 36 (グワン ピョンードン)
(86) (22) 出願日 平成27年12月30日 (2015. 12. 30)	
(85) 翻訳文提出日 平成29年6月29日 (2017. 6. 29)	
(86) 国際出願番号 PCT/KR2015/014530	
(87) 国際公開番号 W02016/108645	
(87) 国際公開日 平成28年7月7日 (2016. 7. 7)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号 10-2014-0195978	(72) 発明者 チョ ヨンテ 大韓民国 06906 ソウル トンジャ ック-グ メボン-ロ 134 1-61 3 (ボンードン, シンドンア アパー ト)
(32) 優先日 平成26年12月31日 (2014. 12. 31)	
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シリコン系負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、シリコン系負極活物質及びその製造方法に関する。本発明の一実施形態によるシリコン系負極活物質は、シリコン及び前記シリコンと結合された酸素を含み、最外郭に炭素系導電膜がコーティングされた粒子と、前記粒子内にドーピングされたホウ素と、を含み、前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記ホウ素の含量は、0. 01重量%ないし17重量%の範囲内であり、前記酸素の含量は、16重量%ないし29重量%の範囲内である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン及び前記シリコンと結合された酸素を含み、最外郭に炭素系導電膜がコーティングされた粒子と、

前記粒子内にドーピングされたホウ素と、を含み、

前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記ホウ素の含量は、0.01重量%ないし17重量%の範囲内であり、前記酸素の含量は、16重量%ないし29重量%の範囲内であるシリコン系負極活物質。

【請求項 2】

前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記ホウ素の含量は、5重量%ないし13重量%の範囲内である、請求項 1 に記載のシリコン系負極活物質。 10

【請求項 3】

前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記炭素膜の含量は、4.5重量%ないし32重量%の範囲内である、請求項 1 に記載のシリコン系負極活物質。

【請求項 4】

前記粒子は、前記シリコンのコアと、前記シリコンのコア上のシリコン酸化物のシェルと、前記シェル上の前記導電膜とを含む、請求項 1 に記載のシリコン系負極活物質。

【請求項 5】

前記シリコン酸化物のシェルの少なくとも一部は、ホウ素化シリコン酸化物（Boro-silicate）を含む、請求項 4 に記載のシリコン系負極活物質。 20

【請求項 6】

前記ホウ素化シリコン酸化物の厚さは、3nmないし15nmの範囲内である、請求項 5 に記載のシリコン系負極活物質。

【請求項 7】

前記ホウ素は、前記シリコンのコア内にドーピングされる、請求項 4 に記載のシリコン系負極活物質。

【請求項 8】

ホウ素がドーピングされたシリコンコアと、前記シリコンコアを取り囲むホウ素化シリコン酸化物を含むシェルとを含む一次粒子と、

前記一次粒子が分散されている炭素系導電マトリックスと、を含むシリコン系負極活物質。 30

【請求項 9】

ホウ素がドーピングされたシリコンマトリックスと、前記シリコンマトリックス内に分散されたホウ素化シリコン酸化物とを含む一次粒子と、

前記一次粒子が分散されている炭素系導電マトリックスと、を含むシリコン系負極活物質。

【請求項 10】

出発物質であるシリコンの第 1 粒子を提供するステップと、

前記シリコンの第 1 粒子の酸化のために、水、含酸素液状炭化水素体またはその混合物を含む溶媒を提供するステップと、 40

前記溶媒内に、前記シリコンの第 1 粒子を添加して、混合溶液を形成するステップと、

前記混合溶液から、前記シリコンの第 1 粒子のスラリーを得るステップと、

前記スラリーの粉碎または研磨工程により、前記シリコンの第 1 粒子の表面を化学的に酸化させることにより、シリコンのコアと、前記シリコンのコアを取り囲むシリコン酸化物のシェルとを含む中間粒子を形成するステップと、

ホウ素のドーピングのためのホウ素前駆体である含ホウ素化合物を提供するステップと、

前記中間粒子上に、前記含ホウ素化合物がコーティングされたシリコンの第 2 粒子を形成するステップと、

前記シリコンの第 2 粒子の熱処理を行い、前記シリコンの第 2 粒子の内部にホウ素が拡 50

散するステップと、を含むシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 1】

前記熱処理以前または前記熱処理以後に、前記シリコンの第 2 粒子上に導電層を形成するステップをさらに含む、請求項 1 0 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 2】

前記含酸素液状炭化水素体は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、及び過酸化水素（ H_2O_2 ）のうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含む、請求項 1 0 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 3】

前記含ホウ素化合物は、 $B(OH)_3$ または H_3BO_3 を含む、請求項 1 0 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記熱処理は、 $700^\circ C$ ないし $1,100^\circ C$ の温度範囲内で行われる、請求項 1 0 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 5】

出発物質であるシリコンの第 1 粒子を提供するステップと、
前記シリコンの第 1 粒子を酸化させ、シリコンとシリコン酸化物とを含む中間粒子を形成するステップと、
前記中間粒子上にホウ素犠牲層をコーティングするステップと、
前記ホウ素犠牲層がコーティングされた中間粒子の熱処理を行い、前記中間粒子の内部にホウ素が拡散するステップと、を含むシリコン系負極活物質の製造方法。

20

【請求項 1 6】

前記熱処理以前または前記熱処理以後に、前記中間粒子上に導電層を形成するステップをさらに含む、請求項 1 5 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 7】

前記ホウ素犠牲層は、 B_4C 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 B_3Si 、 B_6O 及び B_4C のうちいずれか一つまたは二つ以上の固状のホウ素前駆体を含む、請求項 1 5 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

【請求項 1 8】

前記熱処理は、 $700^\circ C$ ないし $1,100^\circ C$ の温度範囲内で行われる、請求項 1 5 に記載のシリコン系負極活物質の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池の技術に係り、より詳しくは、二次電池用シリコン系負極活物質及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、可逆性に優れた電極材料を使用して、充電及び放電が可能な電池であって、代表的にリチウム二次電池が常用化されていた。リチウム二次電池の負極材料として、リチウム金属を使用する場合、デンドライトの形成により、電池短絡が生じるか、爆発の危険性があるために、負極には、前記リチウム金属の代わりに、リチウムの挿入及び脱離が可能な、 372mAh/g の理論容量を有する黒鉛及び人造黒鉛などの結晶質系炭素、またはソフトカーボン及びハードカーボンと炭素系活物質が多く使われている。しかし、二次電池の応用が拡大するにつれて、二次電池の高容量化及び高出力化がさらに求められており、これによって、炭素系負極材料の理論容量を代替できる、 500mAh/g 以上の容量を有するシリコン（Si）、スズ（Sn）またはアルミニウム（Al）など、リチウムと合金化が可能な非炭素系負極材料が注目されている。

40

【0003】

前記非炭素系負極材料のうち、シリコンは、理論容量が約 $4,200\text{mAh/g}$ に達し

50

、容量の面において高容量の電池への応用時に重要である。しかし、シリコンは、充電時の体積が約4倍膨張するために、充放電過程で体積変化によって、活物質間の電氣的連結が破壊されたり、集電体から活物質が分離され、電解質による活物質の侵食による固体性電解質インターフェース (Solid Electrolyte Interface: SEI) 層の形成などの不可逆反応の進行と、これによる寿命短縮により、その実用化において障壁がある。

【0004】

活物質の体積膨脹及び収縮を最小化して、寿命を改善しながら、比較的高容量の電池を具現するために、既存の多くの方法が提案されていたが、商業的に最も可能性のある方法は、 SiO_x を母体にし、ナノSiが分散された複合活物質材料である。しかし、 SiO_x を含む材料は、体積膨脹の抑制により、寿命改善効果を有しているが、純粋なシリコンに比べて、容量と充放電効率の低下をもたらす限界がある。したがって、シリコン材料の適用のためには、充放電時の体積変化を抑制して、寿命を確保しながらも、容量と充放電効率の向上が求められている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする技術的課題は、シリコンを利用して、寿命を改善しながら、高い容量と高い充放電効率を有するシリコン系負極活物質を提供することにある。

【0006】

また、本発明が解決しようとする他の技術的課題は、上述の利点を有するシリコン系負極活物質を経済的、迅速かつ大量で形成することが可能な製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の実施形態によれば、シリコン及び前記シリコンと結合された酸素を含み、最外郭に炭素系導電層がコーティングされた粒子と、前記粒子内にドーピングされたホウ素とを含む。この場合、前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記ホウ素の含量は、0.01重量%ないし17重量%の範囲内であり、前記酸素の含量は、16重量%ないし29重量%の範囲内である。好ましくは、前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記ホウ素の含量は、5重量%ないし13重量%の範囲内である。前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記炭素膜の含量は、4.5重量%ないし32重量%の範囲内である。

30

【0008】

一実施形態において、前記粒子は、前記シリコンのコアと、前記シリコンのコア上のシリコン酸化物のシェルと、前記シェル上の前記導電層とを含む。前記シリコン酸化物のシェルの少なくとも一部は、ホウ素化シリコン酸化物 (Boro-silicate) を含む。前記ホウ素化シリコン酸化物の厚さは、3nmないし15nmの範囲内である。また、前記ホウ素は、前記シリコンのコア内にドーピングされる。

【0009】

前記他の課題を解決するための本発明の一実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法は、出発物質であるシリコンの第1粒子を提供するステップと、前記シリコンの第1粒子の酸化のために、水、含酸素液状炭化水素体またはその混合物を含む溶媒を提供するステップと、前記溶媒内に、前記シリコンの第1粒子を添加して、混合溶液を形成するステップと、前記混合溶液から、前記シリコンの第1粒子のスラリーを得るステップと、前記スラリーへの粉碎または研磨工程により、前記シリコンの第1粒子の表面を化学的に酸化させることにより、シリコンのコアと、前記シリコンのコアを取り囲むシリコン酸化物のシェルとを含む中間粒子を形成するステップと、ホウ素のドーピングのためのホウ素前駆体である含ホウ素化合物を提供するステップと、前記中間粒子上に、前記含ホウ素化合物がコーティングされたシリコンの第2粒子を形成するステップと、前記シリコンの第2

40

50

粒子の熱処理を行い、前記シリコンの第2粒子の内部にホウ素が拡散するステップと、を含む。

【0010】

一実施形態において、前記熱処理以前または前記熱処理以後に、前記シリコンの第2粒子上に炭素系導電層を形成するステップがさらに行われてもよい。前記含酸素液状炭化水素体は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、及び過酸化水素（ H_2O_2 ）のうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含む。前記含ホウ素化合物は、 $B(OH)_3$ または H_3BO_3 を含む。

【0011】

前記熱処理は、 $700^\circ C$ ないし $1100^\circ C$ の温度範囲内で行われる。

10

【0012】

他の実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法は、出発物質であるシリコンの第1粒子を提供するステップと、前記シリコンの第1粒子を酸化させ、シリコン及びシリコン酸化物を含む中間粒子を形成するステップと、前記中間粒子上にホウ素犠牲層をコーティングするステップと、前記ホウ素犠牲層がコーティングされた中間粒子の熱処理を行い、前記中間粒子の内部にホウ素が拡散するステップと、を含む。この場合、前記熱処理以前または前記熱処理以後に、前記中間粒子上に導電層を形成するステップがさらに行われてもよい。

【0013】

前記ホウ素犠牲層は、 B_4C 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 B_3Si 、 B_6O 及び B_4C のうちいずれか一つまたは二つ以上の固状のホウ素前駆体を含む。前記熱処理は、 $700^\circ C$ ないし $1100^\circ C$ の温度範囲内で行われる。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明の実施形態によれば、シリコンと、シリコンの少なくとも一部が酸化されたシリコン酸化物とを含み、炭素系導電層がコーティングされた粒子、または炭素系導電マトリックス内に含まれた粒子から構成された複合粒子であって、酸素によりシリコンの充放電による体積膨脹を抑制して、寿命を改善しながら、前記粒子内にホウ素をドーピングして、寿命と共に充放電効率を改善し、高い容量維持率を有するシリコン系負極活物質が提供できる。

30

【0015】

また、本発明の実施形態によれば、液状ホウ素前駆体または固状ホウ素前駆体を使用した熱処理により、ホウ素をドーピングすることにより、上述の利点を有するシリコン系負極活物質が大量で得られる経済的なシリコン系負極活物質の製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1A】本発明の様々な実施形態によるシリコン系負極活物質を示す断面図である。

【図1B】本発明の様々な実施形態によるシリコン系負極活物質を示す断面図である。

【図1C】本発明の様々な実施形態によるシリコン系負極活物質を示す断面図である。

【図1D】本発明の様々な実施形態によるシリコン系負極活物質を示す断面図である。

40

【図2】本発明の一実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

【図3】本発明の他の実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

【図4】本発明の実施形態によるサンプル5と比較例1のX線回折法の測定結果を示すグラフである。

【図5】本発明の実施形態によるサンプル5と比較例1のX線光電子分光法の測定結果を示すグラフである。

【図6】表1のサンプル及び比較例の放電容量と初期充放電効率を示すグラフである。

【図7】前記サンプル及び比較例の50サイクル以後の容量維持率を示すグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付された図面を参照して、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明する。

【0018】

本発明の実施形態は、当該技術分野で通常の知識を持った者に本発明をさらに完全に説明するために提供されるものであり、下記の実施形態は、色々な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が下記の実施形態に限定されるものではない。かえって、それらの実施形態は、本開示をさらに充実かつ完全にし、当業者に本発明の思想を完全に伝達するために提供されるものである。

【0019】

また、以下の図面において、各層の厚さやサイズは、説明の便宜及び明確性のために誇張されたものであり、図面上で、同じ符号は同じ要素を指す。本明細書で使われたように、用語“及び／または”は、当該列挙された項目のうちいずれか一つ及び一つ以上の全ての組み合わせを含む。

【0020】

本明細書で使われた用語は、特定の実施形態を説明するために使われ、本発明を制限するためのものではない。本明細書で使われたように、単数の形態は、文脈上明確に取り立てて指摘するものでなければ、複数の形態を含む。また、本明細書で使われる場合、“含む(comprise)”及び／または“含んだ(comprising)”は、言及した形状、数字、ステップ、動作、部材、要素及び／またはそれらのグループの存在を特定するものであり、一つ以上の他の形状、数字、動作、部材、要素及び／またはそれらのグループの存在または付加を排除するものではない。

【0021】

図1A、図1B、図1C及び図1Dは、それぞれ本発明の様々な実施形態によるシリコン系負極活物質100A、100B、100C、100Dを示す断面図である。

【0022】

図1A及び図1Bを参照すれば、シリコン系負極活物質100A、100Bは、粒子構造を有している。図1Aのシリコン系負極活物質100Aは、シリコンのコア10と、コア10を取り囲むシリコン酸化物のシェル20Aとを含む。他の実施形態において、図1Bに示すように、シリコン系負極活物質100Bは、シリコンのマトリックス10と、マトリックス10に分散されたシリコン酸化物20Bとを含むこともできる。シリコン系負極活物質の総重量に対する酸素の含量は、16重量%（または、wt%ともいう）ないし20重量%の範囲内である。前記酸素の含量が16重量%未満では、シリコン系負極活物質の体積膨脹抑制力が十分でなく、容量維持率の低下及びこれにより寿命が短縮し、前記酸素の含量が29重量%以上では、シリコン系負極活物質の充電及び放電容量が急減する。

【0023】

シリコンのコア10及びシリコンのマトリックス10は、一次粒子であるが、前記一次粒子が凝集された二次粒子であってもよい。シリコン系負極活物質100A、100Bは、最外郭に炭素系導電層30をさらに含んでもよい。炭素系導電層30は、互いに接触するシリコン系負極活物質100A、100B間の電氣的連結のためのものであり、集電体（図示せず）までの内部抵抗を減少させる。炭素系導電層30は、黒鉛、ソフトカーボン、グラフェン、非晶質炭素膜、少なくとも部分的に結晶質炭素膜である。前記非晶質または低結晶質炭素膜は、電解質に対して化学的耐食性を有しているために、充放電時に前記電解液の分解が抑制されるので、負極の寿命を向上させるという利点がある。また、炭素系導電層30は、導電性を有するSP₂黒鉛構造と、絶縁性を有するSP₃ダイヤモンド構造とが混在しており、炭素系導電層30が導電性を有するために、前記SP₂がSP₃よりも大きいモル分率を有させることもでき、これは熱処理工程により調節可能である。炭素系導電層30は、これを形成するための炭化水素系前駆体コーティング層を熱処理により炭化させて得られた炭素材料であってもよい。

10

20

30

40

50

【0024】

また、さらに他の実施形態において、図1Cに示すように、シリコン系負極活物質100Cは、図1Aのホウ素がドーピングされたシリコンのコア10と、コア10を取り囲むホウ素化シリコン酸化物のシェル20Aとから構成された一次粒子（単一粒子と称する）が、炭素系導電マトリックス30内に分散されたもの（これを二次粒子または複合粒子と称する）である。また、さらに他の実施形態において、図1Dに示すように、シリコン系負極活物質100Dは、図1Bのホウ素がドーピングされたシリコンのマトリックス10と、シリコンのマトリックス10に分散されたホウ素化酸化物20Bとを含む一次粒子が、炭素系導電マトリックス30内に分散されたものである。この際、炭素系導電マトリックス30は、黒鉛、ソフトカーボン、グラフェン、非晶質炭素膜、少なくとも部分的に結晶質炭素膜を形成する。また、炭素系導電マトリックス30は、導電性を有するSP₂黒鉛構造と、絶縁性を有するSP₃ダイヤモンド構造とが混在しており、前記SP₂がSP₃よりも大きいモル分率を有させることもできる。また、炭素系導電マトリックス30は、炭素系導電マトリックス30の炭化水素系前駆体コーティング層を熱処理により炭化させて得られた炭素材料であってもよい。

10

【0025】

前記粒子構造のシリコン系負極活物質100A、100Bの平均粒径は、10nmないし10μmの範囲内であり、本発明がこれに限定されるものではない。前記粒子構造のシリコン系負極活物質100A、100B内に、ホウ素がドーピングされる。一実施形態において、前記粒子構造のシリコン系負極活物質100A、100Bの総重量に対するホウ素の含量は、0.01重量%ないし17重量%の範囲内である。前記ホウ素の含量が0.01重量%未満では、充放電効率がほとんど向上せず、前記ホウ素の含量が17重量%以上では、かえって初期効率は低下する。これは、過度な固体性電解質インターフェース（SEI）の形成に起因するものと推測される。

20

【0026】

ドーピングされたホウ素は、シリコン内に浸透してドーピングされたり、シリコン酸化物と結合され、ホウ素化シリコン酸化物を形成する。シリコン内に浸透したホウ素は、シリコンの伝導度を向上させ、シリコン系負極活物質100A、100Bの表面から内部まで電位大きさの減少を最小化して、リチウムの還元または酸化のための十分な電位を活物質層の全体に維持させることができる。これによって、初期充電容量と充放電効率が改善され、体積膨張の抑制のためのシリコン酸化物により減少した容量を補償できる。また、シリコン系負極活物質100Aのように、コア・シェル構造でホウ素化されたホウ素化シリコン酸化物のシェル20Aは、シリコン酸化物に比べてさらに強いガラス層を形成することにより、SEI層を形成して、電解質の侵食によるシリコン系負極活物質の粉塵化を防止し、これによる寿命短縮を改善できる。

30

【0027】

ホウ素化シリコン酸化物のシェル20Aの厚さは、3nmないし15nmの範囲内である。ホウ素化シリコン酸化物のシェル20Aの厚さが3nm未満である場合には、体積膨張の抑制及びSEI層の形成が効果的ではなく、厚さが15nmを超える場合には、かえってリチウムの挿入及び脱離に対する障壁層として逆機能することにより、充電率と充電速度の低下をもたらす。また、ホウ素化シリコン酸化物のシェル20Aと、導電層である炭素系導電層30との間には、非常に薄い、連続的であるか連続的ではないシリコン炭化物層（SiC）が形成されてもよい。

40

【0028】

上述のように、シリコン系負極活物質100A、100Bにドーピングされたホウ素は、シリコン系負極活物質100A、100Bの初期充電率を改善することにより、体積膨張を改善するために導入された酸素の含有によるシリコン系負極活物質の容量の低下を解消することにより、長寿命かつ高容量のシリコン活物質を提供できる。前記ホウ素の初期充電率の改善は、真性シリコンの導電性を向上させることに起因するものと推測されるが、本発明が当該理論的説明により限定されるものではない。

50

【0029】

上述のように、前記シリコン系負極活物質の総重量に対する酸素の含量が、16重量%ないし29重量%に維持されながら、ホウ素の含量が0.01重量%ないし20重量%の範囲内である際は、重量比容量が1,500mAh/gを満たしながら、体積膨脹の抑制による容量維持率が改善され、初期充放電効率が全て80%以上に維持されるので、常用化に好適な、長寿命を有するシリコン系負極活物質が提供できる。

【0030】

ホウ素の含量は、試料を王水（硝酸：塩酸＝1：3）に溶解させた後、誘導結合プラズマ分光分析器（ICP-AES）を用いて、前記サンプル内に存在する前記ホウ素の含量を定量化した。

10

【0031】

前記酸素の含量は、常用の元素分析器（ELTRA OXH-2000）を用いて赤外線検出方式により測定される。具体的には、試料量2～10mg、熱量8kW、キャリアガスとしてヘリウム（純度99.995%）を使用して、サンプル内に存在する酸素を二酸化炭素に変化させ、二酸化炭素の発生量を測定して、酸素量を定量化する方式である。

【0032】

炭素の含量は、常用のカーボン分析器（c/sメーター）を用いて、炭素を燃焼して得られたCO₂の量を赤外線検出方式により測定する。最後には、シリコンの含量は、全粒子の重量から、酸素、ホウ素及び炭素の測定された含量を除いた残量で評価される。

【0033】

図2は、本発明の一実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

20

【0034】

図2を参照すれば、出発物質であるシリコンの第1粒子が提供される（S10）。前記シリコンの第1粒子は、ポリシリコンまたは単結晶シリコン組立子であり、はなはだしくは、結晶性の低い非晶質であってもよい。あるいは、前記組立子を粉碎工程または研磨工程によりナノ粒子化したり、大きい体積のシリコン材料、例えば、シリコンロードまたはウェーハを電気爆発して、前記シリコンの粒子が用意される。前記シリコンの粒子は、後述するシリコン酸化物の形成工程により形成されるシリコン系負極活物質が、10nmないし10μmの範囲内の平均粒径を有するように、好ましくは、20nmないし300nmの範囲内の平均粒径を有する。

30

【0035】

前記シリコンの第1粒子の酸化のために、水、含酸素液状炭化水素体またはその混合物を含む溶媒が提供される（S20）。前記含酸素液状炭化水素体は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）及び過酸化水素（H₂O₂）のうちいずれか一つまたは二つ以上の混合溶媒を含む。好ましくは、前記溶媒は、水またはメタノールである。前記メタノールは、炭素に対する酸素の含有量が最も多い炭化水素体であり、他の炭化水素体に比べて炭素成分を抑制するので、シリコンのコアと、前記コア上に形成されたシリコン酸化物のシェルとを有するシリコン系負極活物質複合体を形成するのに有利である。実際に他の炭化水素体の場合には、シリコンのコア上に形成されるシリコン酸化物の形成を妨害したり、シリコン酸化物の形成のために炭素を取り除くための別の熱処理を必要とし、熱酸化により初期充放電効率を低下させる緻密なSiO₂が形成されるという問題点がある。

40

【0036】

以後、前記溶媒内に、前記シリコンの第1粒子を添加し、攪拌して、混合溶液を形成する（S30）。前記混合溶液から、前記シリコンの第1粒子のスラリーを得る（S40）。

【0037】

前記スラリーに対して、粉碎または研磨工程と共に、前記粉碎または研磨工程の際に、前記シリコンの第1粒子の表面に誘導される圧縮及び剪断応力のうち少なくともいずれか

50

一つにより、前記シリコンの第1粒子の表面が、前記溶媒により化学的に酸化されることにより、シリコンのコアと、前記コアを取り囲むシリコン酸化物のシェルとを含む中間粒子を形成する（S50）。前記中間粒子の形成のための圧縮及び剪断応力は、ミーリング工程の回転速度、回転時間及び圧力のうち少なくともいずれか一つを通じて制御できる。

【0038】

ホウ素のドーピングのためのホウ素前駆体である含ホウ素化合物が提供される（S60）。一実施形態において、前記含ホウ素化合物は、 $B(OH)_3$ または H_3BO_3 を含む。前記含ホウ素化合物と、前記中間粒子とを混合して、混合物を形成する。前記混合物は、前記中間粒子の表面を液状の含ホウ素化合物でコーティングしたり、上述の水またはエタノールのような溶媒に、前記中間粒子と前記含ホウ素化合物とを添加して、混合溶液を形成して提供されることもある。前記混合物を乾燥して、含ホウ素化合物がコーティングされた前記シリコンの第2粒子を形成する（S70）。

【0039】

以後、前記シリコンの第2粒子の熱処理を行い、ホウ素を前記シリコンの第2粒子の内部に拡散させる（S80）。前記熱処理は、 $700^{\circ}C$ ないし $1100^{\circ}C$ の範囲内で行われる。前記熱処理は、アルゴンまたはヘリウムのような不活性ガスを利用して行われるが、本発明がこれに限定されるものではない。例えば、酸素またはオゾンを利用した酸化性雰囲気であっても、水素または窒素ガスを利用した還元性雰囲気であってもよい。前記熱処理の間、ホウ素は、シリコン酸化物のシェルと反応して、ホウ素化シリコン酸化物を形成することもできる。また、ホウ素は、前記シリコン酸化物のシェルを透過し、シリコンのコアの内部に拡散してドーピングされる。必要に応じて、熱処理が行われた粒子を再び解砕する工程を行ってもよい。

【0040】

以後、シリコン系負極活物質100A上に炭素系導電層を形成する工程がさらに行われる。他の実施形態において、前記ホウ素のドーピングのための熱処理以前に、前記炭素系導電層を形成する工程が行われてもよい。

【0041】

前記炭素系導電層は、好適な溶媒に、バインダーと共に前駆体である導電材が分散された溶液を製造し、前記溶液内に、前記シリコン系負極活物質を分散させ、これを得た後に乾燥させることにより形成される。他の実施形態において、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレン（PE）、またはポリアクリル酸（PAA）、ポリビニルピロリドン（PVP）のような高分子前駆体物質を好適な溶媒に溶かした後、そこにシリコン系負極活物質を分散させ、前記高分子前駆体物質でウェットिंगされた中間粒子を得た後、乾燥及び熱処理を行うことにより、前記炭素系導電層を得ることもできる。その結果、図1Aに示したシリコン系負極活物質100Aが製造できる。前記炭素系導電層を形成するための熱処理工程は、上述のホウ素のドーピングのための熱処理工程と同様な熱処理工程により行われる。このために、ホウ素のドーピングのための熱処理工程は、炭素系導電層の前駆体である高分子前駆体物質のコーティング層を一次粒子上に形成した後に熱処理を行い、前記高分子前駆体物質の炭化による炭素系導電層の形成と共に、シリコン酸化物層のホウ素化と、シリコンのコア内のホウ素のドーピングとを達成できる。

【0042】

図1C及び図1Dの場合にも、炭素系導電層が一次粒子ごとにコーティングされずに、複数の一次粒子が内包されるように、前記高分子前駆体物質内に複数の一次粒子が均一に分散された固化された微小球体（globule）を形成した後、高温熱処理を行い、前記高分子前駆体物質を炭化させることにより、炭素系導電マトリックス30内に複数の一次粒子が分散されたシリコン系活物質粒子100C、100Dが提供される。上述のシリコン系負極活物質100A、100Bの製造方法と同様に、炭素系導電マトリックス30の形成のための熱処理、またはホウ素化するための熱処理は、同時に、またはホウ素化するための熱処理を先に行った後、炭素系導電マトリックス30の形成のための熱処理が行われ、シリコン系活物質粒子100C、100Dが形成されることもある。

【0043】

図3は、本発明の他の実施形態によるシリコン系負極活物質の製造方法を示すフローチャートである。

【0044】

図3を参照すれば、出発物質であるシリコンの第1粒子が提供される(S10)。以後、前記シリコンの第1粒子に酸素を結合させる酸化工程を行い、シリコンとシリコン酸化物とを含む中間粒子が製造される(S20)。前記酸化工程は、含酸素液状溶媒内で、前記シリコンの第1粒子を化学的に酸化させることにより行われる。前記含酸素液状溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、過酸化水素(H_2O_2)、またはこれらのうち二つ以上の混合溶媒であり、好ましくは、水またはメタノールである。この場合、シリコンのコアと、前記シリコンのコア上に形成されたシリコン酸化物のシェルとを含む中間粒子が製造される。

10

【0045】

他の実施形態において、前記酸化工程は、酸素イオン注入工程により行われる。前記シリコンの第1粒子は、シリコンマトリックスとなり、イオン注入が行われた酸素は、前記シリコンマトリックス内に分散されたシリコン酸化物を含む中間粒子が提供される。前記イオン注入は、製造されたシリコン系負極活物質の総重量に対する酸素の含量が16重量%ないし29重量%に制限されるように、イオン注入エネルギーと密度が調節される。シリコンの熱酸化を排除しながら、シリコンマトリックスと注入された酸素との結合のために、50℃ないし200℃の低温で熱処理がさらに行われてもよい。

20

【0046】

さらに他の実施形態において、前記シリコンの第1粒子は、シリコンの組立子を、粉碎または研磨工程と同時に、前記工程から誘導される圧縮及び剪断応力のうち少なくとももいづれか一つにより化学的に酸化される。例えば、上述の含酸素液状溶媒を使用して、シリコンの粒子のスラリーを作り、前記スラリーに対して、ミールング工程による粉碎及び研磨工程を行うと、粒子が細粒化されながら、応力の感度が増加し、前記シリコンの第1粒子の化学的酸化が容易に誘導される。この場合、シリコンのコアと、前記シリコンのコア上に形成されたシリコン酸化物のシェルとを含む中間粒子が製造される。

【0047】

以後、前記中間粒子上にホウ素犠牲層を形成する(S30)。前記ホウ素犠牲層は、 B_4C 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 B_3Si 、 B_6O 及び B_4C のうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物である固状のホウ素前駆体を含む。これらのホウ素犠牲層の形成は、好適な溶媒を利用して、前記中間粒子上に、前記ホウ素前駆体をコーティングすることにより行われる。または、液状の $B(OH)_3$ を前記中間粒子上にコーティングする方式によっても、ホウ素犠牲層を形成できるであろう。

30

【0048】

以後、前記ホウ素犠牲層が形成された中間粒子の熱処理を行い、ホウ素がドーピングされたシリコン系負極活物質を製造する(S40)。前記熱処理は、700℃ないし1,100℃の範囲内で行われる。前記熱処理の間、ホウ素犠牲層は分解され、ホウ素はシリコンの内部に拡散し、シリコン酸化物と反応して、ホウ素化シリコン酸化物が形成される。以後、熱処理が行われたシリコン系負極活物質を微粒化するための粉碎工程がさらに行われてもよい。また、シリコン系負極活物質100B上に導電層を形成する工程がさらに行われてもよい。前記導電層の形成は、上述の工程が参照される。これにより、図1Bに示したシリコン系負極活物質100Bが提供される。または、前記炭素系導電マトリックスの形成も、上述の工程が参照される。

40

【0049】

以下、実験例を通じて、より具体的に本発明の実施形態について説明する。下記の実験例の具体的数値は例示に過ぎず、本発明がこれに限定されるものではないことを確かに理解しなければならない。

【0050】

50

ー実験例及び比較実験例ー

シリコンパウダー（平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 、純度は 99.9% である）をメタノールに分散させた後、ナノ粉碎分散器（KM-5L）を利用して、ナノ粒子サイズ 10 nm ないし 300 nm の範囲で粉碎分散を行い、攪拌及び循環により、シリコン酸化物を形成した。

【0051】

ウェット酸化が行われたシリコン粒子を含む分散液に硼酸（ 99.9% ）を添加して溶解させた後、乾燥して、シリコン粒子の表面に硼酸をコーティングし、これをアルゴン（Ar）ガス雰囲気中で、約 900°C で、約3時間処理して、シリコン系粒子の内部へのホウ素の拡散を誘導した。

【0052】

前記ホウ素化処理まで完了したシリコン粒子に、ポリビニルピロリドン（PVP）をコーティングし、アルゴン（Ar）ガス雰囲気中で、約 900°C で、約3時間処理して、最外郭に炭素膜が形成されたコア・シェル構造のホウ素が拡散したシリコン系負極活物質を製造した。前記シリコン系負極活物質の粒子は、約 10 nm ないし 300 nm の範囲内のサイズを有する。比較サンプルは、ホウ素のドーピングが省略したものであり、シリコンと、シリコン酸化物とを含む粒子上に炭素膜が形成された粒子構造のシリコン系負極活物質である。前記サンプル準備過程において、シリコンパウダーの大きさ、シリコンのウェット酸化のための溶媒、硼酸の濃度、及び炭素膜前駆体の濃度を調節することにより、各構成元素の含量を制御できる。

【0053】

サンプルと比較サンプルの重量比容量は、サンプルと比較サンプルの導電材、バインダーを混合して、負極スラリーを製造し、これを集電体にコーティングして、負極を製造し、相対極をリチウムメタルとする半分コインセルを製造した。前記コインセルの容量及び初期効率の特性の評価は、 0.1 C 充電及び 0.1 C 放電の条件で行われ、寿命特性は、 0.5 C 充電及び 0.5 C 放電の条件で行われ、結果を収集した。

【0054】

表1は、本発明の実施形態によるサンプルと、比較例によるサンプル（比較サンプル）との活物質のシリコン、酸素及びホウ素の含量と、シリコン系負極活物質の放電容量とを示している。性能は、最初の放電容量（ mAh/g ）、1回充放電効率（%、初期効率という）、50回充放電サイクル以後の容量維持率（%）を評価した。本発明の実施形態によるサンプルにおいて、ホウ素の含量は、本発明の実施形態による 0.01 重量%ないし 17 重量%の範囲内の 0.01 、 0.02 、 1 、 5 、 13 、 16 及び 19 重量%であり、酸素の含量は、 16 重量%ないし 29 重量%の範囲内の 16.5 、 18.3 、 19.1 、 20.0 、 21.3 、 22.0 、 25.7 及び 28.9 重量%である。また、本発明の実施形態によるサンプルにおいて、前記粒子と、前記ドーピングされたホウ素との総重量に対する前記炭素膜の含量は、 4.5 重量%ないし 32 重量%の範囲内で選択された 4.5 、 10.7 、 14.3 、 16.5 、 16.9 、 22.0 、 23.7 及び 31.8 である。

【0055】

10

20

30

【表 1】

サンプル	ホウ素 含量 (wt%)	シリコン 含量 (wt%)	酸素 含量 (wt%)	炭素 含量 (wt%)	放電 容量 (mAh/g)	初期 効率 (%)	容量 維持率 (%)
比較例 1	0	77.3	2.9	19.8	1290.0	78.5	42.1
比較例 2	0	45.2	29.0	25.8	1138.0	76.2	85.9
サンプル 1	0.01	56.0	20.0	24.0	1099.6	85.2	89.1
サンプル 2	0.02	47.4	28.9	23.7	1104.1	86.3	93.5
サンプル 3	1	55.7	21.3	22.0	1620.0	87.6	91.4
サンプル 4	5	68.5	22.0	4.5	2620.0	91.2	91.4
サンプル 5	13	51.4	19.1	16.5	2198.0	89.9	91.2
サンプル 6	13	58.0	18.3	10.7	2191.7	90.5	92.3
サンプル 7	16	49.7	20.0	14.3	1628.3	87.7	91.3
サンプル 8	16	50.6	16.5	16.9	1668.0	89.9	85.2
サンプル 9	19	23.5	25.7	31.8	723.0	78.2	85.3
比較例 3	21	46.0	4.5	28.5	714.0	76.1	52.1
比較例 4	22	4.7	31.2	42.1	431.5	74.2	49.8

【0056】

図 4 は、本発明の実施形態によるサンプル 5 と比較例 1 の X 線回折法の測定結果を示すグラフであり、図 5 は、サンプル 5 と比較例 1 の X 線光電子分光法の測定結果を示すグラフである。

【0057】

図 4 を参照すれば、ホウ素の処理によって、粒子の内部の結晶性シリコンにおいては、ホウ素のドーピングによる結晶性シリコンの格子間距離が遠くなるにつれて、X 線回折法の測定結果において、 2θ が 0.1 ほど増加する方向に移動したことが確認された。

【0058】

図 5 を参照すれば、ホウ素の処理の際に、表面にホウ素の $1s$ 軌道の $Si-B$ の結合エネルギーと $B-O$ 結合エネルギーとを表す信号が検出されることにより、ホウ素化シリコン酸化物の存在が確認される。

【0059】

図 6 は、表 1 のサンプル及び比較例の放電容量と初期充放電効率を示すグラフであり、図 7 は、前記サンプル及び比較例の 50 サイクル以後の容量維持率を示すグラフである。

【0060】

図 6 を参照すれば、ホウ素のドーピング量が 0.01 重量%ないし 20 重量%の範囲内であるサンプルにおいて、 80% を超える初期充放電効率を観察できる。ホウ素のドーピング量が 0.01 重量%未満である比較例 1 及び 2 の場合には、初期充放電効率は 78.5% 及び 76.2% であり、酸素の添加による容量の低下が現れていた。同様に、ホウ素のドーピング量が 20 重量%を超える比較例 3 (21 重量%) 及び比較例 4 (24 重量%) の場合にも、初期充放電効率が 76.1% 及び 74.2% と低下している。

【0061】

図 7 を参照すれば、シリコン系負極活物質において、酸素の含有量が 29 重量%であるが、ホウ素が欠いていた比較例 2 の場合には、容量維持率は良好である。しかし、容量が 1138.0 と減少が生じ、初期効率は 76.2% と低下している。しかし、ホウ素がドーピングされた、 16 重量%ないし 29 重量%の範囲内の酸素の含量を有する実施形態に

よるサンプルでは、50回以後の容量維持率が85%以上に維持され、常用の寿命に達しながらも、高い初期効率の低下がない。

【0062】

酸素の含有量が16重量%未満である比較例3の場合には、容量維持率が52.1%に過ぎず、酸素の含有量が30重量%を超える比較例4の場合には、初期充電容量が431.5 mAh/gと顕著に低い。本発明の実施形態によれば、シリコン系負極活物質において、酸素の含有量が増加するほど、初期容量と初期充放電効率が低下する傾向が現われているが、初期充放電効率の低下は、ホウ素のドーピングにより補償されて、高い充放電効率及び長寿命を同時に達成できるシリコン系負極活物質が提供できる。

【0063】

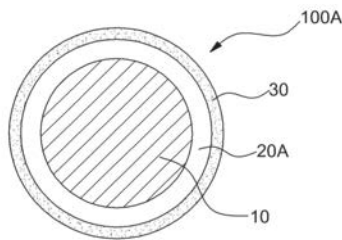
以上で説明した本発明は、前述した実施形態及び添付された図面に限定されず、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で、色々な置換、変形及び変更が可能であるということは、本発明が属する技術分野で通常の知識を持った者にとって明らかである。

【産業上の利用可能性】

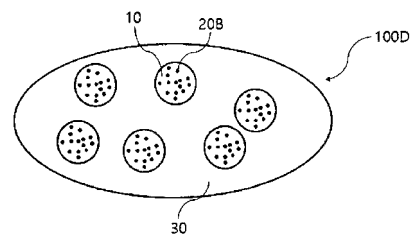
【0064】

本発明による二次電池は、スマートフォン、ポータブルコンピュータ及び電子ペーパーのような小型IT機器の小型電力源となるだけでなく、自動車のような移動手段に搭載されたり、スマートグリッドのような電力供給網の電力保存所に使われる中大型電力源としても、その産業上の利用可能性が増大している。

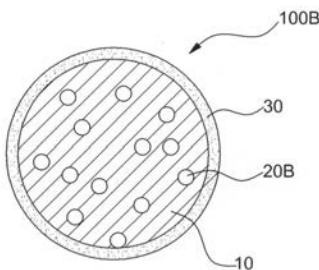
【図1A】



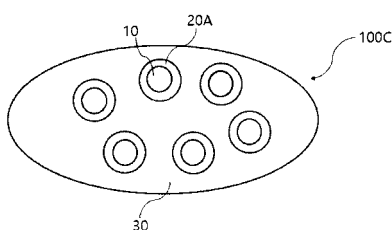
【図1D】



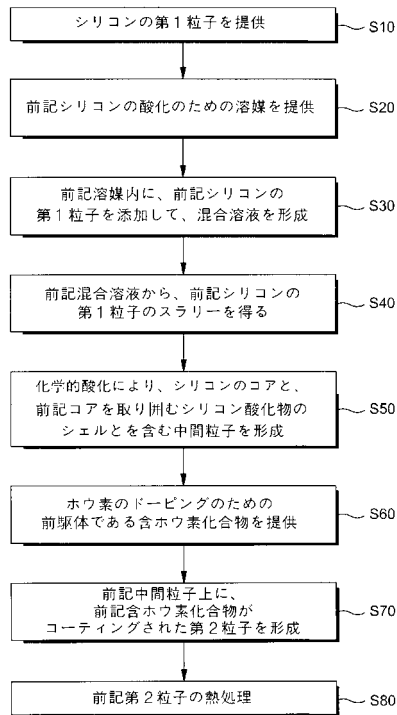
【図1B】



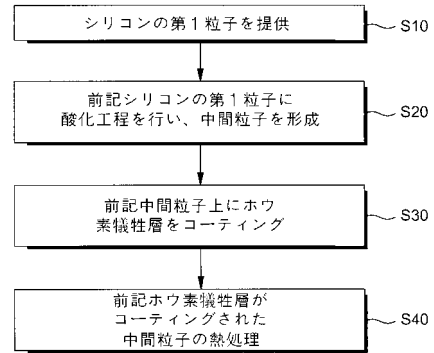
【図1C】



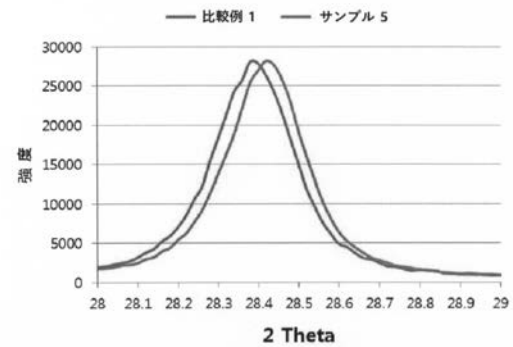
【図 2】



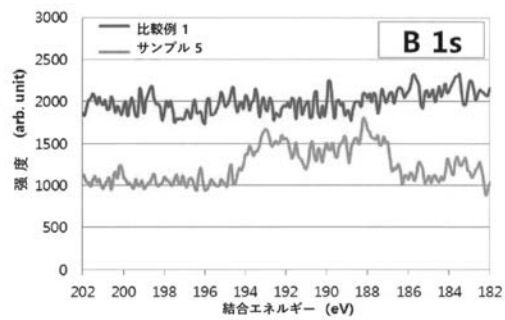
【図 3】



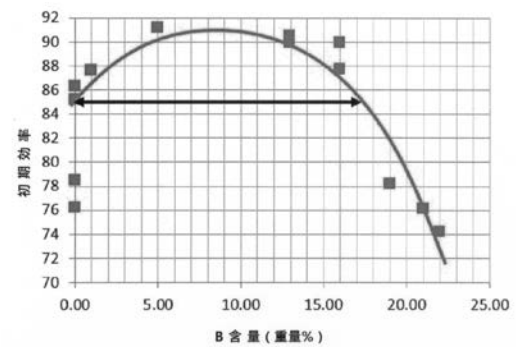
【図 4】



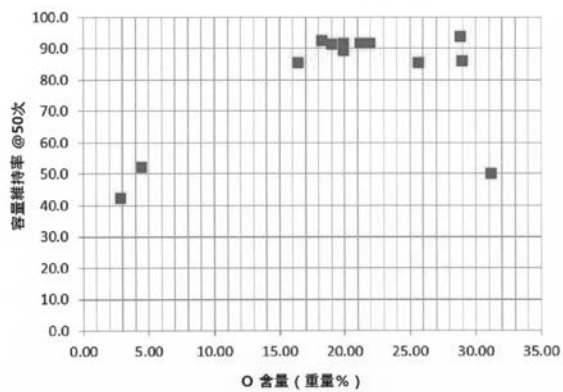
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成29年7月3日(2017.7.3)

【手続補正1】

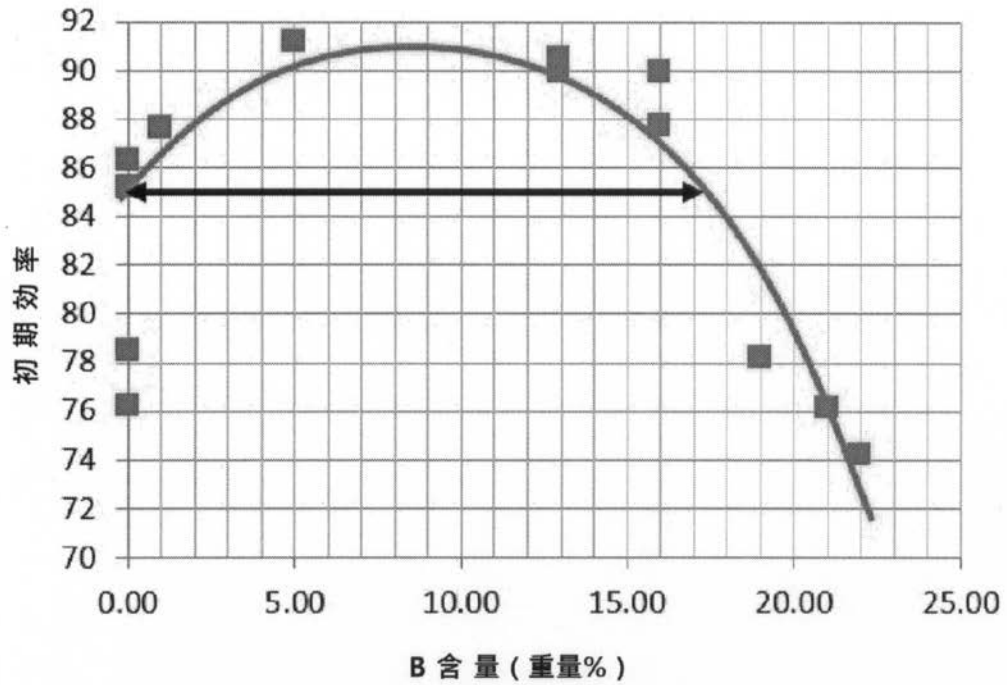
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図6】



【手続補正2】

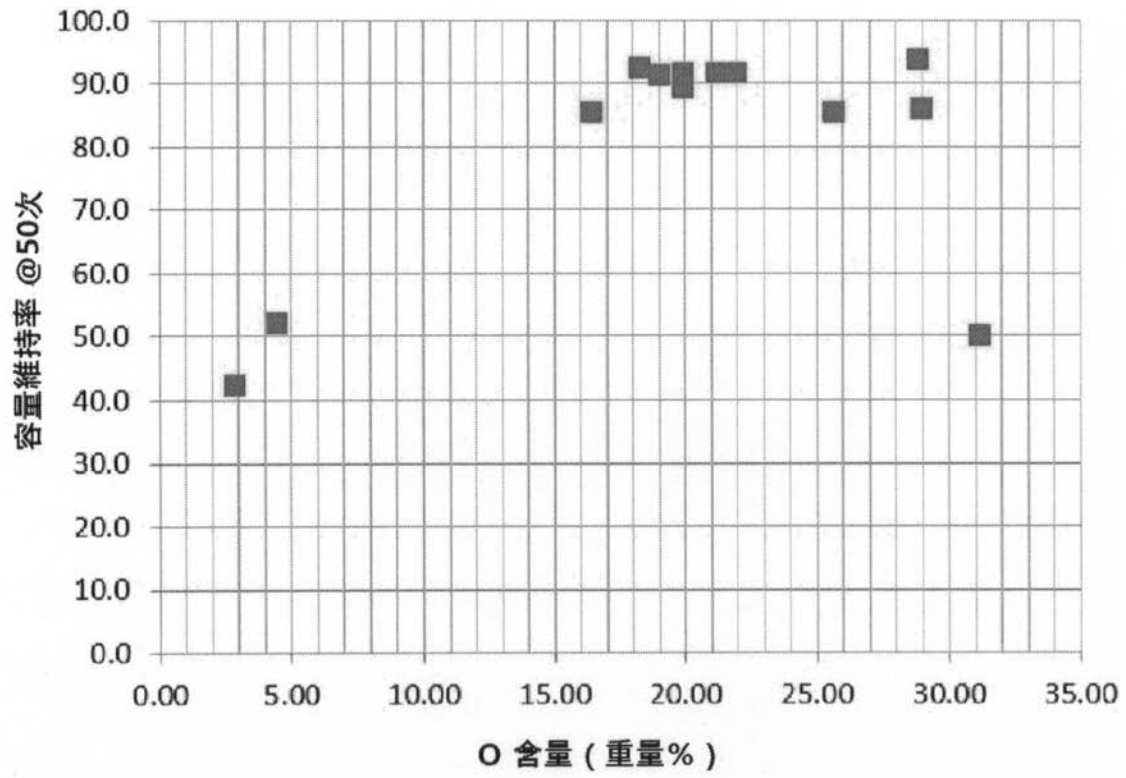
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)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) H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 4/38; H01M 4/62 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cathode, anode, silicone, silicon, silica, SiO ₂ , oxygen, carbon, boron		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4401984 B2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 January 2010 See claims 1, 3, 28; paragraphs [0007], [0012], [0017], [0021], [0044], [0061]; figures 1 and 3.	1-7,15-18
Y		8-9
A		10-14
Y	KR 10-1441447 B1 (UNIVERSITAT DUISBURG-ESSEN) 17 September 2014 See claims 1-2.	3-9
A	KR 10-2012-0089512 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 August 2012 See paragraph [0036].	1-18
A	JP 2003-100296 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 April 2003 See paragraph [0044].	1-18
A	KR 10-2014-0100514 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS, BEIJING) 14 August 2014 See abstract; claim 1.	1-18
☐ 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 04 MAY 2016 (04.05.2016)		Date of mailing of the international search report 04 MAY 2016 (04.05.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4401984 B2	20/01/2010	CN 100547830 C	07/10/2009
		CN 100667855 A	14/09/2005
		JP 2005-259697 A	22/09/2005
		KR 10-0578870 B1	11/05/2006
		KR 10-0578871 B1	11/05/2006
		US 2005-0233213 A1	20/10/2005
		US 2014-0234535 A1	21/08/2014
		US 8709653 B2	29/04/2014
		US 9012082 B2	21/04/2015
KR 10-1441447 B1	17/09/2014	CN 102089240 A	08/06/2011
		EP 2303774 A1	06/04/2011
		JP 2011-527982 A	10/11/2011
		JP 5390609 B2	15/01/2014
		US 2011-0311873 A1	22/12/2011
		US 8945431 B2	03/02/2015
		WO 2010-006763 A1	21/01/2010
KR 10-2012-0089512 A	13/08/2012	KR 10-1253494 B1	15/04/2013
JP 2003-100296 A	04/04/2003	CN 100426566 C	15/10/2008
		CN 101399363 A	26/02/2003
		JP 4713051 B2	29/06/2011
		KR 10-0542184 B1	10/01/2006
		KR 10-2003-0008704 A	29/01/2003
		US 2003-0054250 A1	20/03/2003
		US 2006-0269659 A1	30/11/2006
		US 7108944 B2	19/09/2006
		US 7883798 B2	08/02/2011
KR 10-2014-0100514 A	14/08/2014	CN 103107315 A	15/05/2013
		EP 2778130 A1	17/09/2014
		JP 2015-503185 A	29/01/2015
		JP 5826405 B2	02/12/2015
		US 2014-0302396 A1	09/10/2014
		WO 2013-067956 A1	16/05/2013

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/014530
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 4/38; H01M 4/62 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극, 부극, 실리콘, 규소, 실리카, SiO ₂ , 산소, 탄소, 붕소		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4401984 B2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2010.01.20 청구항 1, 3, 28; 단락 [0007], [0012], [0017], [0021], [0044], [0061]; 도면 1 및 3 참조.	1-7, 15-18
Y		8-9
A		10-14
Y	KR 10-1441447 B1 (유니베르시타트 뒤스부르크-에센) 2014.09.17 청구항 1-2 참조.	8-9
A	KR 10-2012-0089512 A (한양대학교 산학협력단) 2012.08.13 단락 [0036] 참조.	1-18
A	JP 2003-100296 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2003.04.04 단락 [0044] 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0100514 A (제너럴 리서치 인스티튜트 포 네펜러스 메탈스, 베이징) 2014.08.14 요약; 청구항 1 참조.	1-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 05월 04일 (04.05.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 05월 04일 (04.05.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/014530

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4401984 B2	2010/01/20	CN 100547830 C CN 100667855 A JP 2005-259697 A KR 10-0578870 B1 KR 10-0578871 B1 US 2005-0233213 A1 US 2014-0234535 A1 US 8709653 B2 US 9012082 B2	2009/10/07 2005/09/14 2005/09/22 2006/05/11 2006/05/11 2005/10/20 2014/08/21 2014/04/29 2015/04/21
KR 10-1441447 B1	2014/09/17	CN 102089240 A EP 2303774 A1 JP 2011-527982 A JP 5390609 B2 US 2011-0311873 A1 US 8945431 B2 WO 2010-006763 A1	2011/06/08 2011/04/06 2011/11/10 2014/01/15 2011/12/22 2015/02/03 2010/01/21
KR 10-2012-0089512 A	2012/08/13	KR 10-1253494 B1	2013/04/15
JP 2003-100296 A	2003/04/04	CN 100426566 C CN 101399363 A JP 4713051 B2 KR 10-0542184 B1 KR 10-2003-0008704 A US 2003-0054250 A1 US 2006-0269659 A1 US 7108944 B2 US 7883798 B2	2008/10/15 2003/02/26 2011/06/29 2006/01/10 2003/01/29 2003/03/20 2006/11/30 2006/09/19 2011/02/08
KR 10-2014-0100514 A	2014/08/14	CN 103107315 A EP 2778130 A1 JP 2015-503185 A JP 5826405 B2 US 2014-0302396 A1 WO 2013-067956 A1	2013/05/15 2014/09/17 2015/01/29 2015/12/02 2014/10/09 2013/05/16

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 1 B 33/02 Z
C O 1 B 35/02

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KN, KP, 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

(72)発明者 チェ ヨンギル
大韓民国 3 5 3 7 4 テジョン ソーグ グウンジョーロ 4 8 7 0 9 - 2 1 0 1 (グウン
ジョードン, グボン マウル 7 ダンジ)

(72)発明者 パク スンチョル
大韓民国 3 4 3 3 1 テジョン テドクーグ トガムブクーロ 1 0 4 ボンーギル 1 2 ビー
ー 1 0 1 (トガムードン, キョンヒ ヴィラ)

(72)発明者 パク ソン
大韓民国 3 4 5 3 7 テジョン トンーグ ソンチョンナムーロ 1 1 ボンーギル 1 5 7 エ
ー 4 0 1 (ヨンジョンドン)

(72)発明者 ソ ヒョン
大韓民国 3 4 0 5 2 テジョン ユソンーグ ジョンミンーロ 6 ボンーギル 4 1 2 0 3
(ジョンミンードン, エクスボ ヴィラ)

(72)発明者 パク ジヘ
大韓民国 3 4 1 6 8 テジョン ユソンーグ テハクーロ 5 3 1 3 1 8 (ボンミョンド
ン)

(72)発明者 イ ヨンウィ
大韓民国 1 3 5 9 7 キョンギード ソンナムーシ ブンダンーグ ネジョンーロ 1 8 5 2
0 7 - 2 0 5 (スネードン, ヤンジ マウル チョング アパート)

(72)発明者 キム チョルファン
大韓民国 3 5 2 6 1 テジョン ソーグ ムンジョンーロ 1 0 ボンーギル 3 9 1 0 3 - 1
1 0 2 (タンバンードン, ケナリ アパート)

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 BB11 BB12 BB13 DD04 DD05 DD06 GG02 GG03
HH01 JJ25 JJ34 JJ38 LL02 LL03 LL06 LL11 MM02 MM03
MM22 MM26 MM36 QQ06 RR03 RR12 RR13 RR15 RR21 TT01
TT02 TT19 UU30
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CB02 CB11 CB29 DA10 DA18 EA08
EA11 FA17 FA18 GA02 GA04 GA05 GA10 GA15 GA22 HA01
HA02 HA04 HA14