

(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
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/169625 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/24 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064825
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 8 日(08.06.2012)
- (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 2011-128354 2011 年 6 月 8 日(08.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人 東京大学(The University of Tokyo)
[JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番
1 号 Tokyo (JP). 住友化学株式会社(SUMITOMO
CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒
1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野田 優
(NODA, Suguru) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本
郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内
Tokyo (JP). 李 重昊(LEE, Jungho) [KR/JP]; 〒
1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国
立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 山本 武継

(YAMAMOTO, Taketsugu) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県
つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki
(JP). 松本 慎吾(MATSUMOTO, Shingo) [JP/JP]; 〒
3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式
会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒
1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎
ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (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, 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, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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.

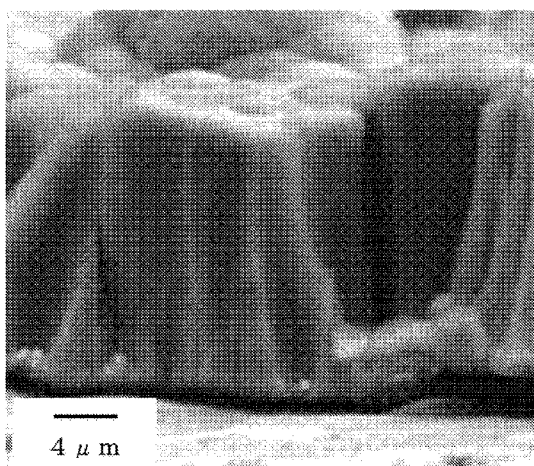
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FILM COMPRISING SI AND METAL M

(54) 発明の名称: S i と金属Mとを含む膜の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for producing a film comprising Si and a metal M at a more efficient vapor deposition rate. In the method for producing a film comprising Si and a metal M, a film having columnar aggregates is formed on a substrate by vapor deposition using Si and a metal M (where the metal M is a metal other than Si) as the evaporation source. Vapor deposition is performed under the following conditions (1) and (2): (1) the temperature of the evaporation source at the time of vapor deposition is at least 100 K higher than the melting point of the evaporation source; and (2) the mean free path (λ) of the Si atoms at the time of vapor deposition is shorter than the distance (D) between the evaporation source and the substrate.

(57) 要約: より効率的な蒸着レートで S i と金属Mとを含む膜を製造する方法を提供する。S i と金属M (但し、金属Mは S i 以外の金属である。)とを蒸着源に用いて、柱状構造の集合体を有する膜を基板に蒸着により形成する S i と金属Mとを含む膜の製造方法であって、下記 (1) および (2) の条件で蒸着を行う方法。 (1) 蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも 100 K 以上高い温度であること (2) 蒸着時の S i 原子の平均自由行程

(λ) が蒸着源-基板間距離 (D) よりも小さいこと

WO 2012/169625 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：S i と金属Mとを含む膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、S i と金属Mとを含む膜の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、S i と金属Mとを含む蒸着膜の製造方法に関する。また、本発明は、かかる製造方法により得られた膜、および当該膜を有する電極に関する。

背景技術

[0002] S i はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な材料であり、リチウム二次電池の負極活物質として検討されている。現在、リチウム二次電池の負極活物質としては炭素が使用されているが、S i の理論放電容量は約4 2 0 0 m A h / g と大きく、炭素の理論放電容量の1 0 倍以上になり得るとされている。

[0003] しかしながら、S i はリチウムイオンの吸蔵時の体積膨張が大きいために電極構造が劣化しやすいことが知られており、体積膨張を緩和するような柱状構造の集合体を有する膜が提案されている（例えば、特許文献1 参照）。また、S i は導電性が低いため、S i をリチウム二次電池用活物質として使用する際に金属と複合化して導電性を付与することが提案されている（例えば、特許文献2 参照）。

[0004] 上記特許文献2 には、蒸着源（ターゲット）に電子ビームを照射することにより、柱状構造の集合体を有するS i と金属Mとを含む膜を製造する方法が具体的に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2 0 0 3－3 0 3 5 8 6 号公報

特許文献2：特開2 0 0 8－1 1 7 7 8 5 号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、上記特許文献2のSiと金属Mとを含む膜の製造方法では、蒸着レートが $1\mu\text{m}/\text{min}$ 以下であり、生産性が低く更なる改良が求められる。そこで本発明の目的は、より効率的な蒸着レート、例えば、 $10\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の蒸着レートでのSiと金属Mとを含む膜の製造方法を提供することにある。

[0007] 本発明は、下記を提供する。

<1> Siと金属M（但し、金属MはSi以外の金属である。）とを蒸着源に用いて、柱状構造の集合体を有する膜を基板に蒸着により形成するSiと金属Mとを含む膜の製造方法であって、下記（1）および（2）の条件で蒸着を行う方法。

（1）蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも 100K 以上高い温度であること （2）蒸着時のSi原子の平均自由行程（ λ ）が蒸着源－基板間距離（ D ）よりも小さいこと

<2> 蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも 300K 以上高い温度である前記<1>に記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

<3> 更に、蒸着時の基板の温度を、蒸着源の温度より 700K 以上低い条件で蒸着を行う前記<1>または<2>に記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

<4> 蒸着時のSi原子の平均自由行程（ λ ）が、蒸着源－基板間距離（ D ）の $1/10$ 以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

<5> 蒸着源が、Siと金属Mとの合金および／またはこれらの混合物である前記<1>から<4>のいずれかに記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

<6> 製膜速度が、 $10\sim 200\mu\text{m}/\text{分}$ である前記<1>から<5>のいずれかに記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

<7> 金属Mが、銅である前記<1>から<6>のいずれかに記載のSiと金属Mとを含む膜の製造方法。

< 8 > 基板の材質が、銅、ステンレス、ニッケル、鉄、コバルト、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、チタンおよびタンタルからなる群より選ばれる１種以上の金属である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のＳｉと金属Ｍとを含む膜の製造方法。

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の製造方法で得られたＳｉと金属Ｍとを含む膜。

< 10 > 前記< 9 >に記載のＳｉと金属Ｍとを含む膜を有する電極。

< 11 > 前記< 10 >に記載の電極を、負極として有するリチウム二次電池。

発明の効果

[0008] 本発明のＳｉと金属Ｍとを含む膜の製造方法を用いれば、有用な厚みの柱状構造の集合体を有するＳｉと金属Ｍとを含む膜を短時間に製造可能であり、また、高真空を必要としない蒸着法を用いていることから製造装置などの製造コストも低く、本発明の工業的価値は極めて高い。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の方法で作製した膜をＳＥＭ観察した際の断面図である。

[図2]本発明の方法で作製した膜をＳＥＭ観察した際の断面図（高倍率）である。

[図3]本発明の方法で作製した膜をＳＥＭ観察した際の表面図である。

[図4]本発明の方法で作製した膜の切断面をＳＥＭ観察した際の断面図である。

[図5]図４の断面図についてＥＤＳ分析した際のＳｉのマッピング図である。

[図6]図４の断面図についてＥＤＳ分析した際のＣｕのマッピング図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、Ｓｉと金属Ｍとを蒸着源に用いて、柱状構造の集合体を有する膜を基板に蒸着により形成するＳｉと金属Ｍとを含む膜の製造方法であって、下記（１）および（２）の条件で蒸着を行う方法に係る。

（１）蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも１００Ｋ以上高い温

度であること (2) 蒸着時の S i 原子の平均自由行程 (λ) が蒸着源－基板間距離 (D) よりも小さいこと

本発明の方法は、高真空を必要とせず、常圧における S i と金属 M とを含む膜の製造も可能である。本発明の S i と金属 M とを含む膜の製造方法により、本発明の S i と金属 M とを含む膜を製造することができる。

[0011] [蒸着源]

蒸着源としては、S i と金属 M (但し、金属 M は S i 以外の金属である。) とを含む組み合わせであればよく、S i、金属 M、S i と金属 M とを含む合金を複数組み合わせてもよい。蒸着源を融点以上に加熱して溶融させるため、蒸着源はどのような形状でもよく、溶融速度の観点から粉末状であることが好ましい。

蒸着源として用いる物質は表面に有機物や酸化被膜層が存在する場合があるため、必要に応じて使用前に物質に H F 処理、酸化処理、還元処理等を行うことが好ましい。

[0012] 蒸着源の S i と金属 M とは、均質な膜を作製する観点では合金やこれらの混合物として S i と金属 M とが接触した状態で同じボートで溶融させることができるが、溶融時に別々のボートに入れて S i と金属 M とが接触しない状態で異なる温度で加熱してもよい。S i と金属 M を別々のボートに入れることで異なる温度での蒸着が可能になるため、S i と蒸気圧の異なる金属 M を用いても均質な膜を作製することができる。従って、基本的には、金属 M がいかなる金属元素であっても、均質な膜を作製することが可能である。

[0013] 蒸着源のボートの素材としてはカーボン、タングステン、窒化ホウ素、S i C などが挙げられ、ボートと蒸着源との副反応を抑制する観点からカーボンであることが好ましい。

[0014] 金属 M としては C u、N i、T i、A g などから選ばれた 1 種以上を挙げることができ、導電性の観点から C u であることが好ましい。

[0015] S i または S i と金属 M とを含む合金には不純物が含まれていてもよい。このような不純物としては、炭素、窒素、リン、アルミニウム、砒素、ホウ

素、ガリウム、インジウム、鉄、カルシウム、チタン、マンガン、アンチモン、酸素等の元素を挙げることができる。

[0016] [蒸着源の温度]

蒸着源の温度は蒸着速度を速くする観点から蒸着源の融点よりも100K以上高い温度であり、融点よりも300K以上高い温度であることが好ましい。

ここに「蒸着源の融点」とは、Siと金属Mとを溶融時に別々のボートに入れて接触しない状態で異なる温度で加熱する場合は、Siおよび金属Mの夫々の融点をいい、Siと金属Mの混合物としてSiと金属Mとが接触した状態で同じボートで溶融させる場合は、混合物の融点をいう。また、Siと金属Mの合金の場合は、合金の融点をいう。ここで、融点とは、常圧（1気圧）時の融点をいう。

一方、蒸着源の温度は、蒸着速度を大きくする観点では、蒸着源の温度は、1800K以上であることが好ましい。蒸着源の温度の上限は、通常、2300K程度である。

なお、本発明では、後述のように蒸着源の温度に加え、基板の温度を、蒸着源の温度より700K以上低くすることが好ましい。

[0017] [平均自由行程]

本発明において、Si原子の平均自由行程（ λ ）が、蒸着源－基板間距離（D）よりも小さいことが条件の一つである。このことは、通常の真空蒸着における雰囲気圧力ではないことを意味しており、通常の真空蒸着（圧力は、0.001Pa程度）においては、前記 λ は、前記Dよりも大きくなる。なお、好適な条件の一例として、蒸着時のSi原子の平均自由行程（ λ ）が、蒸着源－基板間距離（D）の1/10以下の条件を挙げることができる。

[0018] [蒸着源の距離]

蒸着源－基板間距離（D）が、基板の垂直方向からみた基板の最小径（P）よりも小さいことが好ましい。これにより、膜の成長速度、すなわち製膜速度をより高くすることができる。蒸着源と基板とが平行に配置され、色々

な方向から蒸着源の原子が飛来する状況にあったとしても、柱状構造の集合体を有するSiと金属Mとを含む膜を得ることができる。

[0019] [製膜速度]

上記条件下に蒸着を行なうことにより、製膜速度を $5\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ 以上、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ 以上とすることができる。一方、製膜速度が、 $1000\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ を超えると均一な膜ができない（膜厚に偏りを生じる）おそれがある。

このため、製膜速度は、 $10\sim1000\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ であることが好ましい。それにより、蒸着時間を $0.1\sim10\text{分}$ としても、実用上有用な厚みのSiと金属Mとを含む膜を製造することができる。

[0020] [基板]

前記基板の材質としては、金属が挙げられ、中でも、銅、ステンレス、ニッケル、鉄、コバルト、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、チタンおよびタンタルからなる群より選ばれる1種以上の元素を含むことが好ましく、より好ましくは、銅、ステンレス、ニッケルおよび鉄からなる群より選ばれる1種以上であり、さらにより好ましくは、銅である。基板として用いる物質は表面に有機物や酸化被膜層が存在する場合があるため、必要に応じて蒸着前に物質に酸化処理や還元処理等を行うことが好ましい。

[0021] また、基板は、その厚みが薄いことが好ましく、金属箔であることが好ましく、より好ましくは銅箔である。銅箔の中でも、その表面が粗面化された銅箔であることが好ましい。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解した電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。電解銅箔の片面または両面には、さらに粗面化処理や表面処理がなされていてもよい。また、基板は圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させ、表面を粗面化した銅箔であってもよい。

[0022] [基板の温度]

蒸着源の温度に加え、基板の温度をコントロールすることが、本発明の目的とする膜を得るために有効である。

即ち、基板の温度は、蒸着源の温度よりも700K以上、好ましくは1000K以上低くすることが好ましい。基板の温度を、このように蒸着源の温度より低くすることにより、形成される膜には、柱状構造の集合体のそれぞれの間に、十分な幅と間隔の亀裂を有すため、リチウムイオンの吸蔵時等の際に生じる、柱状構造の集合体の体積膨張を緩和することができる。

[0023] 上記方法で得られた本発明のSiと金属Mとを含む膜は、柱状構造の集合体である柱状集合体を複数有する。柱状集合体は、柱状構造の側面同士が接触して集合しており、本発明の膜は、その柱状集合体を複数有する。

柱状集合体は、好ましくはアスペクト比が30以上であり、より好ましくは300以上である。また、柱状集合体の厚みは、好ましくは1～100μmであり、この集合体を構成する柱状構造の直径は、好ましくは10～1000nmである。

[0024] 本発明のSiと金属Mとを含む膜は、リチウム二次電池用電極として好適に使用することができる。以下、リチウム二次電池用電極および当該電極を使用するリチウム二次電池について説明する。

[0025] 本発明のSiと金属Mとを含む膜を有する電極は、リチウム二次電池などの電気化学蓄電デバイスにおける電極として好適に使用できる。特に、本発明のSiと金属Mとを含む膜を有する電極は、リチウム二次電池の負極として、極めて好適に使用できる。なお、基板は、電極の集電体としての機能を果たすこともできる。

[0026] 次に、リチウム二次電池の代表例として、基板として銅箔を用い、この銅箔上にSiと金属Mとを含む膜を形成させた電極をリチウム二次電池の負極として用いて、リチウム二次電池を製造する場合を説明する。

[0027] リチウム二次電池は、セパレータ、負極、セパレータおよび正極を、積層または積層・巻回することにより得られる電極群を、電池缶などの電池ケー

ス内に収納した後、電解液を電池ケース内に注入して製造することができる。

[0028] 前記の電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

[0029] 前記正極は、負極よりも高い電位でリチウムイオンでドーピングかつ脱ドーピングすることができればよく、公知の方法で製造すればよい。具体的には、正極は、正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を正極集電体に担持させて製造する。前記導電材としては炭素材料などを用いることができ、前記バインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。また、前記正極集電体としては、A I を挙げることができる。

[0030] 前記セパレータは、公知のものであればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂などの材質からなる多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する膜である。

[0031] また、前記電解液は、公知のものであればよい。電解液は、通常、電解質および有機溶媒を含有し、例えば LiPF_6 などのリチウム塩からなる電解質を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）、エチルメチルカーボネート（EMC）などの有機溶媒に溶解させて得られる。

実施例

[0032] 次に、実施例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例により限定されない。

[0033] 実施例

（SEM観察およびEDS分析）

基板上に蒸着により形成した蒸着膜をサンプルステージ上に貼った導電性シート上に載せ、日本電子株式会社製のSEM（JSM-5510）を用いて、加速電圧が20kVの電子線を蒸着膜に照射して蒸着膜の表面および断

面のSEM観察を行った。蒸着膜の断面は、蒸着膜および基板を蒸着膜表面に垂直な方向から切断して得た。また、膜の切断面の元素マッピングは、日本電子株式会社製のEDS（JED-2300）を用いて、加速電圧が20 kVの電子線を切断面に照射して行った。

（蒸着膜の製造）

チャンバー内に、40×2 mmのカーボンボートを設置し、この上に、5～10%のHF溶液を用いてHF処理したSi片（純度99.99%以上）を粉砕して作製したSi粉末と、Cu粉末（純度99.8%以上）とを重量比が9：1（Si：Cu）を混合物として載置し、これを蒸着源とした。蒸着源の混合粉末は、加熱することにより融解してボート上に広がるため、蒸着源のサイズは、40×2 mmとなる。カーボンボートの上側に、オゾン処理およびH₂還元処理を行ったCu箔（15.5 mmφ、500 μm厚み）を配置し、これを基板（集電体）とした。Cu箔は、ボートに平行に対向させた。このとき、蒸着源－基板間距離（D）は、25 mmとした。Cu箔は水冷管で冷却可能な冷却ブロックの表面に密着させて固定した。ドライポンプで真空引きをし、アルゴンガスを10 sccm導入し、チャンバー内の圧力を18.9 Pa（0.14 Torr）に設定した。このときのSi原子の平均自由行程（λ）は、分子運動論から $\lambda = kT / (2^{1/2} \sigma p)$ で求められる。ここでボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、温度 $T = 300 \text{ K}$ 、圧力 $p = 18.9 \text{ Pa}$ 、衝突断面積 $\sigma = \pi d^2$ である。SiとArの衝突直径dを0.35 nmとすると、平均自由行程λは0.40 mmと計算される。

圧力が一定になった後、冷却ブロックに水を流してCu箔を冷却し、カーボンボートの通電（加熱）を開始した。通電開始から60秒後にボートの温度がSiの融点（1687 K）を超えた。さらに温度上昇を続けて、通電開始から60～120秒後に1773～2073 Kで60秒間蒸着を行った後、ボートを冷却した。Cu箔はボートの通電開始から60秒後に623 Kまで昇温し、更にSiを蒸着している60秒間で873 Kまで昇温した後、ボートの冷却とともに冷却された。この蒸着で膜厚13.5 μmのSiとCu

とを含む膜を得た（製膜速度 $13.5 \mu\text{m}/\text{分}$ ）。

[0034] （蒸着膜の構造）

得られた蒸着膜について、SEM観察した際の断面模式図を図1及び図2に、表面模式図を図3に示す。図1及び図2では、本発明の膜が膜厚方向に成長した柱状構造を有することが示されている。図3では、本発明の膜が膜厚方向に成長した柱状構造の集合体（図中1）を有することが示されている。また、切断面をSEM観察した際の断面模式図、切断面をEDSで分析した際のSiのマッピング図及びCuのマッピング図を、図4、図5及び図6にそれぞれ示す。図4、図5及び図6によれば、SiとCuが切断面に均一に分布していることが示されている。

[0035] 本発明の蒸着条件を用いることで $10 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上の蒸着レートで、柱状構造の集合体を有するSiと金属Mとを含む膜の製造を行うことができた。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明により、有用な厚みの柱状構造の集合体を有するSiと金属Mとを含む膜を効率よく製造する方法が提供される。本発明の方法で得られた膜は、リチウム二次電池の電極、特に負極として有用である。

請求の範囲

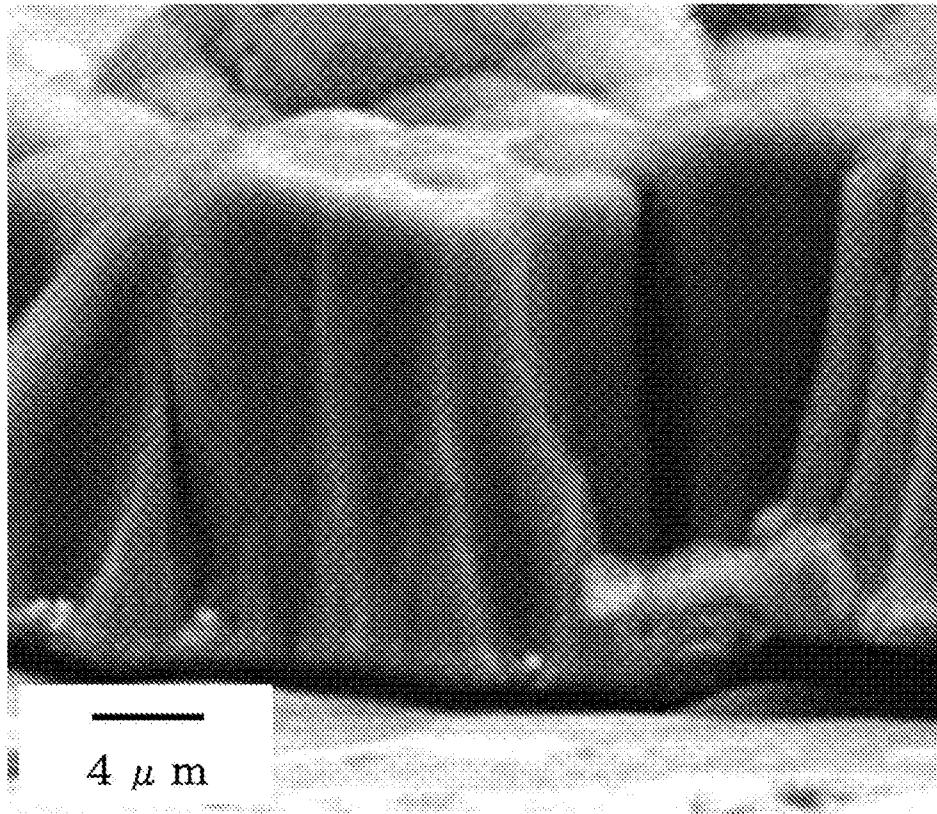
- [請求項1] Si と金属M（但し、金属MはSi 以外の金属である。）とを蒸着源に用いて、柱状構造の集合体を有する膜を基板に蒸着により形成するSi と金属Mとを含む膜の製造方法であって、下記（１）および（２）の条件で蒸着を行う方法。
- （１）蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも100K以上高い温度であること （２）蒸着時のSi 原子の平均自由行程（ λ ）が蒸着源－基板間距離（D）よりも小さいこと
- [請求項2] 蒸着時の蒸着源の温度が、蒸着源の融点よりも300K以上高い温度である請求項1 に記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項3] 更に、蒸着時の基板の温度を、蒸着源の温度より700K以上低い条件で蒸着を行う請求項1 または2 に記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項4] 蒸着時のSi 原子の平均自由行程（ λ ）が、蒸着源－基板間距離（D）の $1/10$ 以下である請求項1 から3 のいずれかに記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項5] 蒸着源が、Si と金属Mとの合金および／またはこれらの混合物である請求項1 から4 のいずれかに記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項6] 製膜速度が、 $10\mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $200\mu\text{m}/\text{分}$ 以下である請求項1 から5 のいずれかに記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項7] 金属Mが、銅である請求項1 から6 のいずれかに記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項8] 基板の材質が、銅、ステンレス、ニッケル、鉄、コバルト、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、タングステン、チタンおよびタンタルからなる群より選ばれる1 種以上の金属である請求項1 から7 のいずれかに記載のSi と金属Mとを含む膜の製造方法。
- [請求項9] 請求項1 から8 のいずれかに記載の製造方法で得られたSi と金属

Mとを含む膜。

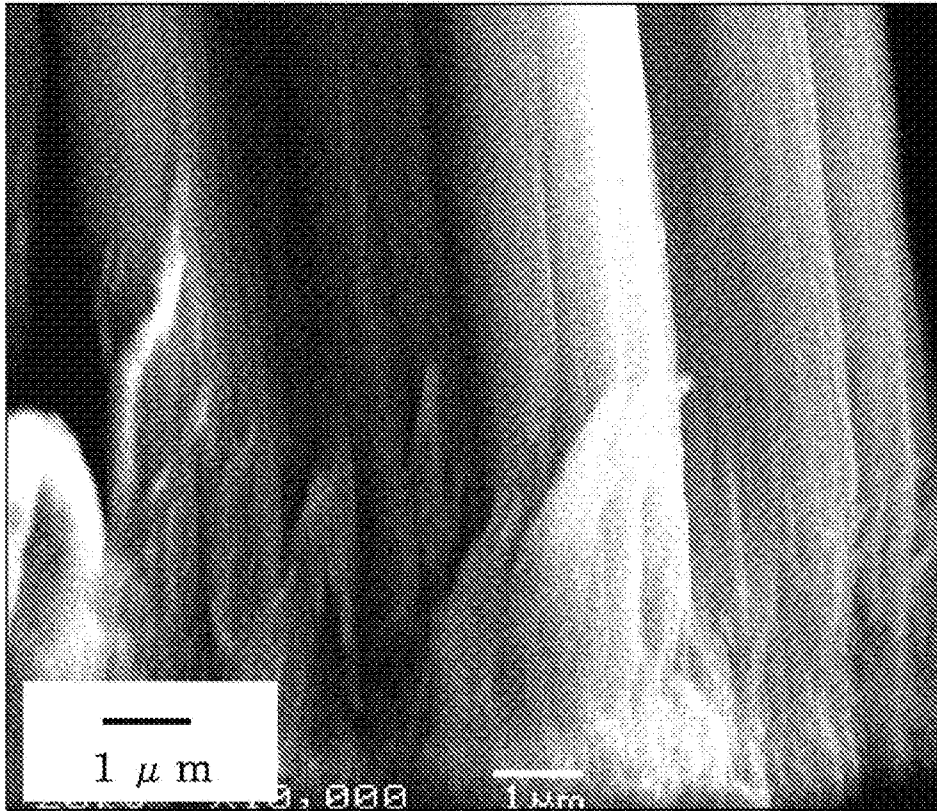
[請求項10] 請求項9に記載のSiと金属Mとを含む膜を有する電極。

[請求項11] 請求項10に記載の電極を、負極として有するリチウム二次電池。

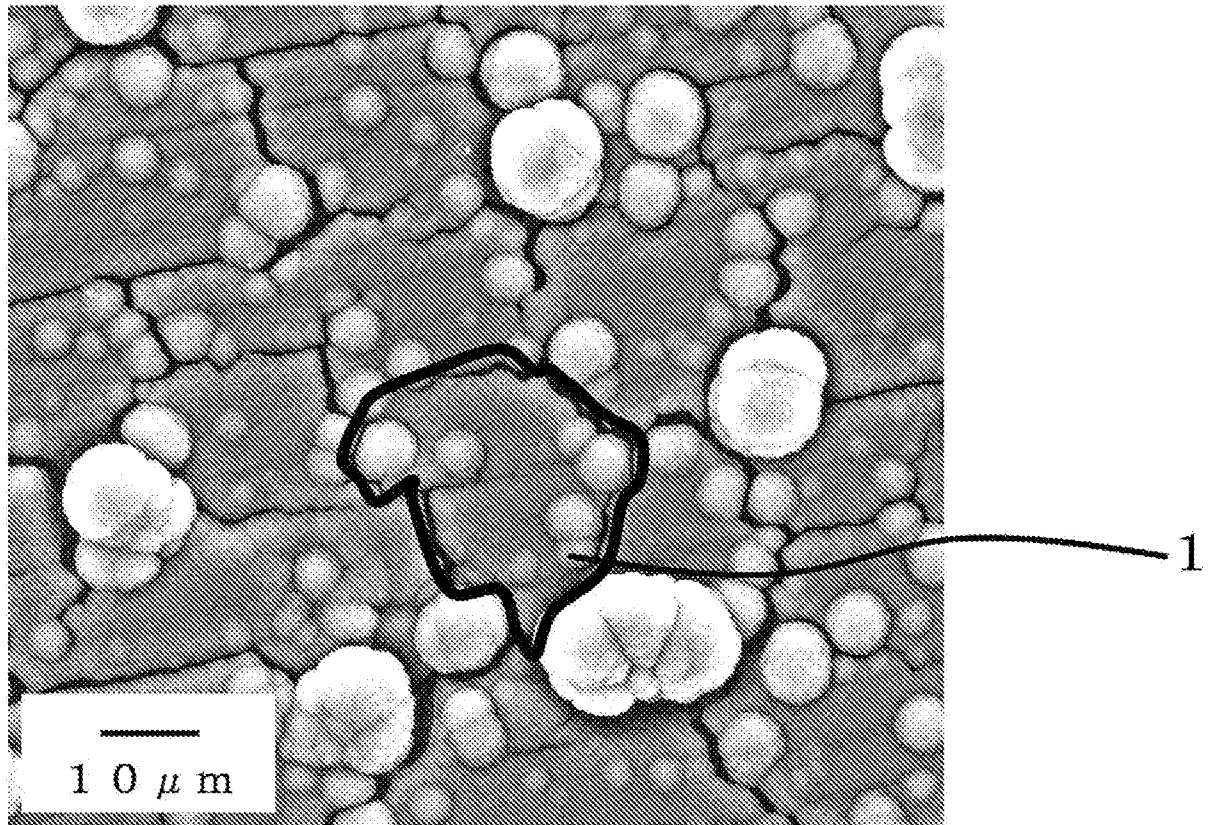
[図1]



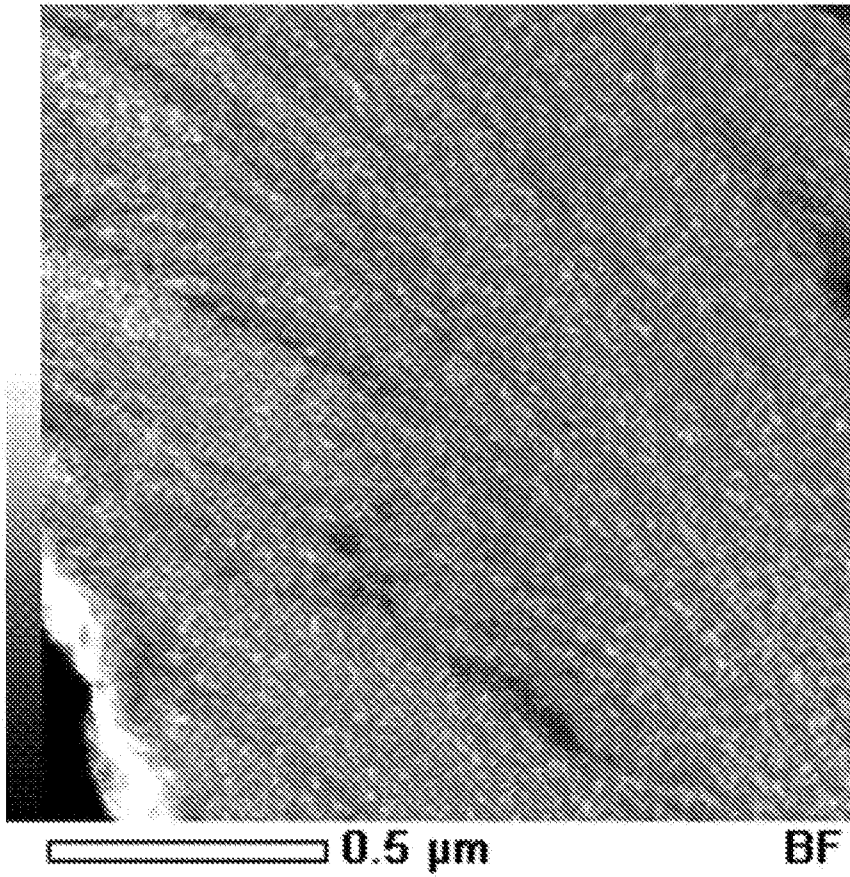
[図2]



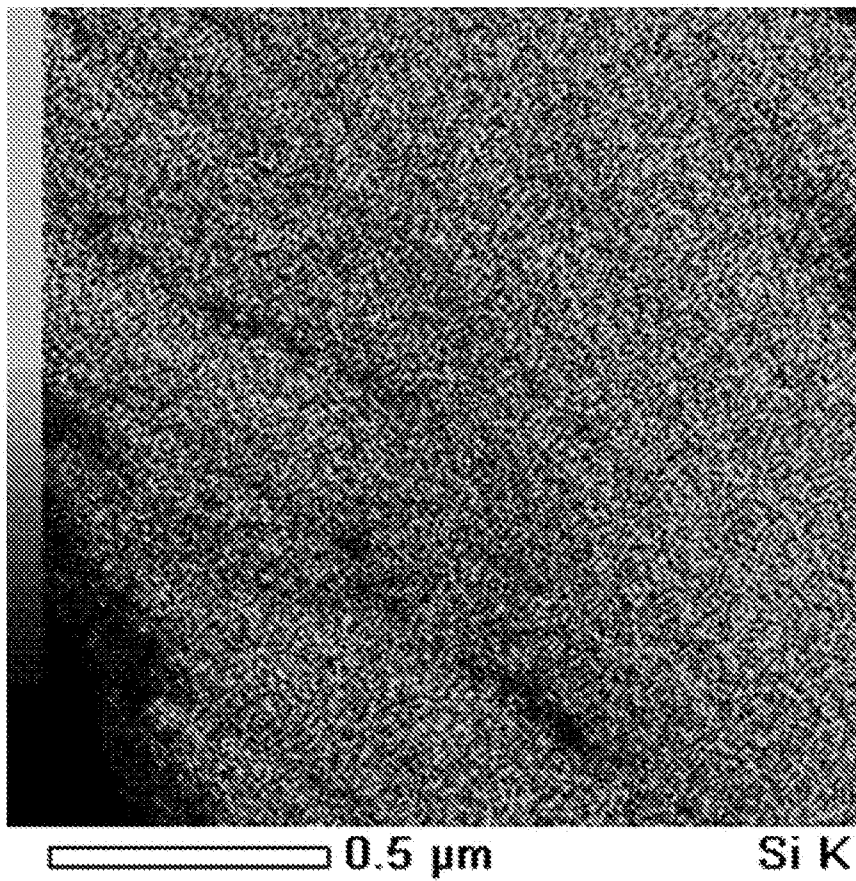
[図3]



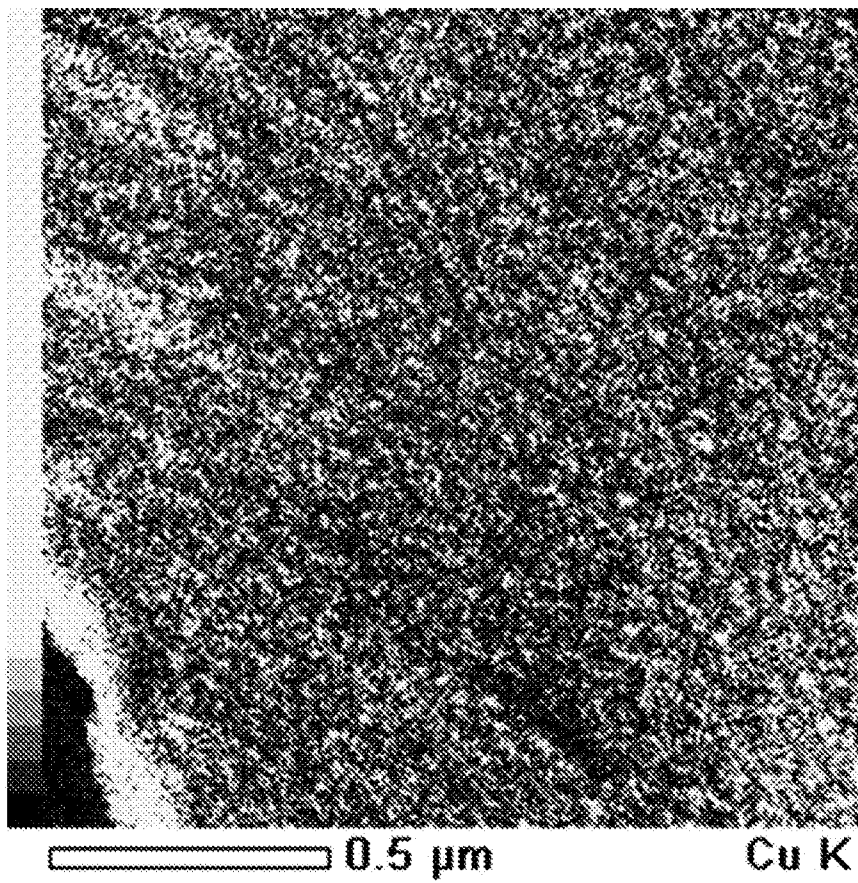
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/24(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/38(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)

C23C14/00-14/58

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-274409 A (Fujifilm Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), paragraphs [0014] to [0060]; fig. 2 to 4 (Family: none)	1-5, 7-9 6, 10, 11
X A	JP 2008-117785 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), paragraphs [0008] to [0011], [0016], [0020] to [0021], [0038], [0056] to [0057], [0063] to [0065], [0075], [0084] to [0085], [0094] to [0095]; fig. 2, 7 & US 2007/0031733 A1 & EP 1912270 A1 & WO 2007/015419 A1	9-11 1-8



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
10 August, 2012 (10.08.12)Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064825

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 2005-69990 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0012] to [0019], [0073] & US 2005/0048197 A1	1-11
A	JP 2008-111161 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), claims; paragraphs [0006], [0020] to [0034] (Family: none)	1-11
P,X	WO 2011/071154 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims 1 to 27; paragraphs [0045] to [0074] & JP 2011-122200 A	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. C23C14/24(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)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. C23C14/00-14/58

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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	JP 2008-274409 A (富士フイルム株式会社) 2008. 11. 13, [0014]-[0060], 図 2-4 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6, 10, 11
X A	JP 2008-117785 A (松下電器産業株式会社) 2008. 05. 22, [0008]-[0011], [0016], [0020]-[0021], [0038], [0056]-[0057], [0063]-[0065], [0075], [0084]-[0085], [0094]-[0095], 図 2, 7 & US 2007/0031733 A1 & EP 1912270 A1 & WO 2007/015419 A1	9-11 1-8
A	JP 2005-69990 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 03. 17, 請求項	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 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

末松 佳記

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

4 G

3 4 4 3

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	1-7, [0001], [0012]-[0019], [0073] & US 2005/0048197 A1 JP 2008-111161 A (松下電器産業株式会社) 2008.05.15, 特許請求 の範囲, [0006], [0020]-[0034] (ファミリーなし)	1-11
P, X	WO 2011/071154 A1 (住友化学株式会社) 2011.06.16, 請求項 1-27, [0045]-[0074] & JP 2011-122200 A	1-11