

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5859746号  
(P5859746)

(45) 発行日 平成28年2月16日(2016.2.16)

(24) 登録日 平成27年12月25日(2015.12.25)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/134 (2010.01)

HO 1 M 4/134

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38 Z

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/66 A

HO 1 M 4/1395 (2010.01)

HO 1 M 4/1395

HO 1 G 11/22 (2013.01)

HO 1 G 11/22

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-117217 (P2011-117217)

(22) 出願日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(65) 公開番号 特開2012-9429 (P2012-9429A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

審査請求日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(31) 優先権主張番号 特願2010-123388 (P2010-123388)

(32) 優先日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社

半導体エネルギー研究所内

審査官 ▲高▼橋 真由

(56) 参考文献 特開2004-288564(JP, A)

特開2007-194076(JP, A)

国際公開第2009/038897(WO, A2)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置およびその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリサイドを形成する金属元素を含む集電体と、

前記集電体上のシリサイド層と、

前記シリサイド層上の金属酸化物層と、

前記金属酸化物層上のシリコン層と、

前記シリコン層上の導電性を有する層と、を有し、

前記シリサイド層は、前記金属元素とシリコンとを含み、前記金属酸化物層は、前記金属元素の酸化物を含み、前記導電性を有する層は、銅、ニッケル、チタン、マンガン、コバルト、および鉄の  
以上を含むことを特徴とする蓄電装置。 10

【請求項2】

請求項1において、

前記シリコン層は、ウィスカ状の結晶性シリコンを含むことを特徴とする蓄電装置。

【請求項3】

集電体上にシリコン層を形成し、

前記シリコン層上の自然酸化膜を除去し、

前記自然酸化膜を除去した後、前記シリコン層上に導電性を有する層を形成し、

前記導電性を有する層は、銅、ニッケル、チタン、マンガン、コバルト、および鉄の  
以上を含み、

前記導電性を有する層と前記シリコン層とのシリサイドを有することを特徴とする蓄電装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置およびその作製方法に関する。

【0002】

なお、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子および装置全般を指すものである。

【背景技術】

【0003】

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池など、蓄電装置の開発が行われている。

【0004】

蓄電装置用の電極は、集電体の一表面に活物質を形成することにより作製される。活物質としては、例えば、炭素やシリコンなどの、キャリアとなるイオンの吸蔵および放出が可能な材料が用いられる。特に、シリコン、または、リンがドーブされたシリコンは、炭素に比べ理論容量が大きく、これらの材料を活物質として用いることは、蓄電装置の大容量化という点において好ましい（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-210315号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、集電体表面にシリコンを形成する際、当該シリコン表面に導電性の低い自然酸化膜などの酸化膜が形成されてしまう。よって、シリコンを負極活物質に用いる場合、シリコン表面に形成された導電性の低い自然酸化膜などの酸化膜に、充放電の際に過剰な負荷が掛かって電極の機能が低下する危険性が生じ、蓄電装置のサイクル特性の向上を妨げていた。

【0007】

そこで、本発明の一態様では、サイクル特性が向上された蓄電装置およびその作製方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、活物質層の表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜を除去してから、当該活物質層の表面に接して導電性を有する層を設けた蓄電装置である。

【0009】

本発明の一態様は、集電体と、集電体上のシリコン層と、シリコン層上に接する導電性を有する層と、を有することを特徴とする蓄電装置である。

【0010】

本発明の他の一態様は、集電体上にシリコン層を形成し、シリコン層上に接する自然酸化膜を除去し、シリコン層上に接して導電性を有する層を形成する蓄電装置の作製方法である。

【0011】

上記において、導電性を有する層は、銅、ニッケル、チタン、マンガン、コバルト、および鉄の一以上を含むことが好ましい。また、導電性を有する層は、シリコン層とシリサイドを形成してもよい。また、導電性を有する層は、リンまたはボロンを含むシリコン層を含んでもよい。

【0012】

10

20

30

40

50

また、シリコン層がウィスカ状の結晶性シリコンを含んでもよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一形態により、サイクル特性が向上された蓄電装置を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】蓄電装置の負極の作製方法を説明するための断面図である。

【図2】蓄電装置の負極の作製方法を説明するための断面図である。

【図3】蓄電装置の一形態を説明するための平面図および断面図である。

【図4】蓄電装置の応用の形態を説明するための斜視図である。

【図5】無線給電システムの構成を示す図である。

【図6】無線給電システムの構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の実施の形態の一例について、図面を用いて以下に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなくその形態および詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではないとする。なお、説明中に図面を参照するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる場合がある。また、同様のものを指す際には同じハッチパターンを使用し、特に符号を付さない場合がある。

【0016】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様である蓄電装置の電極およびその作製方法について、図1および図2を用いて説明する。

【0017】

まず、集電体101上に、蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、熱CVD法、好ましくは低圧化学蒸着(LPCVD: Low Pressure Chemical vapor deposition)法により、シリコン層を活物質層103として形成する。(図1(A)参照)。

【0018】

集電体101は、電極の集電体として機能する。このため、箔状、板状、または網状の導電性部材を用いる。例えば、白金、アルミニウム、銅、チタン等に代表される導電性の高い金属元素を用いて集電体101を形成することができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いても良い。または、集電体101としてシリコンウェハを用いてもよい。また、集電体101を、シリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。集電体101は、スパッタリング法またはCVD法により形成することができる。

【0019】

活物質層103はシリコン層である。当該シリコン層は、プラズマCVD法、熱CVD法、好ましくはLPCVD法により形成することができる。この場合、シリコン層の形成は、原料ガスとしてシリコンを含む堆積性ガスを用いる。シリコンを含む堆積性ガスとしては、水素化シリコン、フッ化シリコン、塩化シリコンなどがあり、代表的には、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 等がある。なお、原料ガスに、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガスや水素を混合させてもよい。なお、蒸着法やスパッタリング法を用いて活物質層103を形成しても良い。

【0020】

また、活物質層103を形成するシリコン層には、リン、ボロン等の一導電性を付与す

10

20

30

40

50

る不純物元素が添加されていてもよい。リン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素が添加されたシリコン層は、導電性が高くなるため、電極の導電率を高めることができる。このため、放電容量をさらに高めることができる。プラズマCVD法、熱CVD法、LP-CVD法を用いて活物質層103を形成する場合、リン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素を含む雰囲気中で成膜を行えばよい。例えば、シリコン層にリンを含ませるためには、材料ガスにホスフィンを含ませればよい。また、蒸着法やスパッタリング法を用いて活物質層103を形成する場合、リン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素をシリコン層にドーピングしても良い。

#### 【0021】

なお、活物質層103として形成するシリコン層の結晶性は特に限定されず、シリコン層は、非晶質であってもよいし、結晶性を有していてもよい。活物質層103として形成するシリコン層として、例えば、非晶質シリコン層、微結晶シリコン層または多結晶シリコン層を用いることができる。ここで、シリコン層に対して結晶化工程を行ってもよい。シリコン層に対して結晶化工程を行う場合には、シリコン層中の水素濃度を十分に低減させた後に、該シリコン層に熱処理可能な程度の温度で熱処理を行ってもよいし、該シリコン層にレーザ光を照射して結晶化させてもよい。

#### 【0022】

また、活物質層103として、LP-CVD法を用いてシリコン層を形成すると、集電体101および活物質層103の間にシリコンの低密度領域が形成されず、集電体101および活物質層103の界面における電子の移動が容易となると共に、集電体101と活物質層103との密着性を高めることができる。これは、シリコン層の堆積工程において、常に原料ガスの活性種が堆積中のシリコン層に供給されるため、シリコン層から集電体101にシリコンが拡散し、シリコン不足領域が形成されても、当該領域に原料ガスの活性種が常に供給され、シリコン層中に低密度領域が形成されにくくなるためである。また、気相成長により集電体101上にシリコン層を形成するため、蓄電装置の生産性が高まる。

#### 【0023】

なお、活物質層103には、不純物として、LP-CVD装置のチャンバーに起因する酸素などが含まれている場合がある。

#### 【0024】

また、活物質層103としてシリコン層を形成する際、当該シリコン層の表面には導電性の低い自然酸化膜などの酸化膜が形成されてしまう。この表面に形成された自然酸化膜などの酸化膜に、充放電の際に過剰な負荷が掛かって電極の機能が低下する危険性が生じ、蓄電装置のサイクル特性の向上を妨げていた。

#### 【0025】

よって、次に、活物質層103の表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜を除去し、表面の自然酸化膜などの酸化膜が除去された活物質層103上に接して、CVD法やスパッタ法を用いて導電性を有する層110を形成する(図1(A)参照)。ここで、導電性を有する層110の膜厚は0.1nm以上10nm以下とするのが好ましい。

#### 【0026】

ここで、シリコンからなる活物質層103の表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜は、フッ酸を含む溶液、またはフッ酸を含む水溶液をエッチャントとするウェットエッチング処理によって除去することができる。また、自然酸化膜などの酸化膜を除去するエッチング処理としては、自然酸化膜などの酸化膜が除去できればよく、ドライエッチング処理を用いてもよい。また、ウェットエッチング処理とドライエッチング処理とを組み合わせ用いてもよい。ドライエッチング処理としては、平行平板型RIE(Reactive Ion Etching)法や、ICP(Inductively Coupled Plasma: 誘導結合型プラズマ)エッチング法などを用いることができる。

#### 【0027】

導電性を有する層110は、自然酸化膜などの酸化膜より導電性の高いものを用いる。

10

20

30

40

50

これにより、活物質層 103 の表面が自然酸化膜などの酸化膜に覆われている場合と比較して蓄電装置の電極表面の導電性が向上する。よって、充放電の際に過剰な負荷が掛かって電極の機能が低下する危険性が低減されるので、蓄電装置のサイクル特性の向上を図ることができる。

#### 【0028】

ここで、導電性を有する層 110 は銅、ニッケル、チタン、マンガン、コバルト、鉄などに代表される、導電性の高い金属元素を用いて、CVD 法やスパッタリング法で形成することができ、特に銅またはニッケルを用いて形成するのが好ましい。導電性を有する層 110 は、上記の金属元素の一以上を含めば良く、金属層としてもよいし、化合物層としてもよいし、活物質層 103 のシリコンとシリサイドを形成してもよい。例えば、導電性を有する層 110 としてリン酸鉄などの化合物を用いてもよい。上記の金属元素の酸化物は、シリコンの自然酸化膜より高い導電性を有するので、当該金属元素が酸化された場合でも、活物質層 103 の表面が自然酸化膜などの酸化膜に覆われている場合より、蓄電装置の電極表面近傍の導電性を高くすることができる。

10

#### 【0029】

なお、活物質層 103 として、後述するウィスカー状の結晶性シリコンを用いる場合、導電性を有する層 110 に用いる上述の金属元素の成膜は有機金属気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical vapor deposition) 法を用いるのが好ましい。

#### 【0030】

また、導電性を有する層 110 として、銅またはニッケルなどのリチウムとの反応性が低い元素を用いるのが好ましい。活物質層 103 を構成するシリコンは、リチウムイオンを吸収することにより膨張し、また、リチウムイオンを放出することにより収縮する。このため、充放電を繰り返すと活物質層 103 は壊れてしまうことがある。しかし、銅またはニッケルなどからなる導電性を有する層 110 で活物質層 103 を覆うことにより、リチウムイオンの吸収放出による体積変化によって剥離するシリコンを活物質層 103 にとどめておけるので、充放電を繰り返しても活物質層 103 が壊れるのを防ぐことができる。これにより、蓄電装置のサイクル特性を向上させることができる。

20

#### 【0031】

また、導電性を有する層 110 としてチタンなどの還元性の高い金属元素を用いた場合、活物質層 103 の表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜を除去せずとも、導電性を有する層 110 に含まれるチタンが当該酸化膜を還元することもできる。

30

#### 【0032】

また、導電性を有する層 110 は、リン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素が添加されたシリコン層としてもよい。この場合、導電性を有する層 110 は、リン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素を含む雰囲気下で、プラズマ CVD 法、熱 CVD 法または LPCVD 法を用いて形成すれば良い。上記のリン、ボロン等の一導電性を付与する不純物元素が添加されたシリコン層は、当該シリコン層が酸化された場合でも、活物質層 103 の表面が自然酸化膜などの酸化膜に覆われている場合より、蓄電装置の電極表面近傍の導電性を高くすることができる。なお、活物質層 103 として、後述するウィスカー状の結晶性シリコンを用いる場合、導電性を有する層 110 に用いるシリコン層の成膜は LPCVD 法を用いるのが好ましい。

40

#### 【0033】

なお、導電性を有する層 110 として形成するシリコン層の結晶性は特に限定されず、シリコン層は、非晶質であってもよいし、結晶性を有していてもよい。導電性を有する層 110 として形成するシリコン層として、例えば、非晶質シリコン層、微結晶シリコン層または多結晶シリコン層を用いることができる。ここで、シリコン層に対して結晶化工程を行ってもよい。シリコン層に対して結晶化工程を行う場合には、シリコン層中の水素濃度を十分に低減させた後に、該シリコン層に熱処理可能な程度の温度で熱処理を行ってもよいし、該シリコン層にレーザ光を照射して結晶化させてもよい。

50

## 【 0 0 3 4 】

このように、活物質層 1 0 3 表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜を除去してから、活物質層 1 0 3 の表面に接して導電性を有する層 1 1 0 を設けることにより、蓄電装置の電極表面の導電性が向上する。よって、充放電の際に過剰な負荷が掛かって電極の機能が低下する危険性が低減されるので、蓄電装置のサイクル特性の向上を図ることができる。

## 【 0 0 3 5 】

ここで、集電体 1 0 1 および活物質層 1 0 3 の、破線で囲まれた領域 1 0 5 の拡大図を図 1 ( B ) に示す。

## 【 0 0 3 6 】

図 1 ( B ) に示すように、集電体 1 0 1 と活物質層 1 0 3 との間には、混合層 1 0 7 が形成されることがある。この場合、混合層 1 0 7 は、集電体 1 0 1 に含まれる金属元素やシリコンで形成される。なお、混合層 1 0 7 は、活物質層 1 0 3 としてシリコン層を形成する際の加熱により、シリコンが集電体 1 0 1 に拡散することで形成される。

## 【 0 0 3 7 】

集電体 1 0 1 に、シリサイドを形成する金属元素を用いる場合、混合層 1 0 7 にはシリサイド、代表的には、ジルコニウムシリサイド、チタンシリサイド、ハフニウムシリサイド、バナジウムシリサイド、ニオブシリサイド、タンタルシリサイド、クロムシリサイド、モリブデンシリサイド、タングステンシリサイド、コバルトシリサイド、およびニッケルシリサイドの一以上が形成される。または、金属元素とシリコンの合金層が形成される。

## 【 0 0 3 8 】

なお、混合層 1 0 7 には、不純物として、L P C V D 装置のチャンバーに起因する酸素などが含まれる場合がある。

## 【 0 0 3 9 】

集電体 1 0 1 と活物質層 1 0 3 との間に混合層 1 0 7 を有することで、集電体 1 0 1 と活物質層 1 0 3 との間の界面における抵抗を低減させることができるため、電極の導電率を高めることができる。このため、放電容量をさらに高めることができる。また、集電体 1 0 1 と活物質層 1 0 3 との密着性を高めることが可能であり、蓄電装置の劣化を低減し、蓄電装置のサイクル特性の向上を図ることができる。

## 【 0 0 4 0 】

混合層 1 0 7 上には、集電体 1 0 1 に含まれる金属元素の酸化物を含む金属酸化物層 1 0 9 が形成される場合がある。なお、L P C V D 法で結晶性シリコン層を形成する際、チャンバー内に、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガスを充填することで、当該金属酸化物層 1 0 9 の形成を抑制することもできる。

## 【 0 0 4 1 】

集電体 1 0 1 に、シリサイドを形成する金属元素を用いる場合、形成される金属酸化物層 1 0 9 の代表例としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化コバルト、酸化ニッケル等がある。なお、集電体 1 0 1 を、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステンなどの金属元素を含む層とすると、金属酸化物層 1 0 9 は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タングステン等の酸化物導電体を含むことになるため、集電体 1 0 1 および活物質層 1 0 3 の間の抵抗を低減することが可能であり、電極の導電率を高めることができる。このため、放電容量をさらに高めることができる。

## 【 0 0 4 2 】

また、活物質層 1 0 3 を L P C V D 法で形成することにより、活物質層 1 0 3 に、結晶性シリコン領域 1 0 3 a と、当該領域上の、ウィスカーを含む結晶性シリコン領域 1 0 3 b とを有せしめることができる ( 図 1 ( C ) 参照 ) 。結晶性シリコン領域 1 0 3 a と、当該領域上の、ウィスカーを含む結晶性シリコン領域 1 0 3 b とを有する活物質層 1 0 3 は、例えば、5 5 0 より高い温度で且つ L P C V D 装置および集電体 1 0 1 が耐えうる上

10

20

30

40

50

限の温度以下、好ましくは580以上650未満の加熱をしつつ、原料ガスとしてシリコンを含む堆積性ガスを用いることで形成することができる。

【0043】

なお、結晶性シリコン領域103aおよびウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bは、その境界が明確ではない。ここでは、ウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bのウイスカーとウイスカーの間に形成される谷底を含む面を、結晶性シリコン領域103aとウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bとの一応の境界として扱う。

【0044】

結晶性シリコン領域103aは、集電体101を覆うように設けられている。また、結晶性シリコン領域103bにおけるウイスカーは、結晶性の突起であれば円柱状、角柱状などの柱状、円錐状、角錐状などの錐状、針状でもよい。ウイスカーは、頂部が湾曲していてもよい。ウイスカーの径は、50nm以上10μm以下、好ましくは500nm以上3μm以下である。また、ウイスカーの長さは、0.5μm以上1000μm以下、好ましくは1.0μm以上100μm以下である。

【0045】

ここで、ウイスカーの長さhとは、ウイスカーの成長方向（長手方向）の大きさをいう。例えば、ウイスカーを柱状と仮定する場合には、上面と底面との距離をいい、錐状と仮定する場合には、頭頂点と底面との距離をいうものとする。また、結晶性シリコン層の厚さは、結晶性シリコン領域103aの厚さと、ウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bの厚さの和をいい、ウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bの厚さとは、ウイスカーにおいて高さが最大となる点から、結晶性シリコン領域103aとウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bとの境界までの距離をいう。

【0046】

なお、以下では、ウイスカーの成長方向（結晶性シリコン領域103aから伸張する方向）を長手方向といい、長手方向に沿った断面の形状を長手断面形状という場合がある。また、長手方向が法線方向となる断面の形状を輪切り断面形状という場合がある。

【0047】

図1(C)に示すように、ウイスカーの長手方向は一方向、例えば、結晶性シリコン領域103aの表面に関する法線方向に伸張していてもよい。なお、この場合、ウイスカーの長手方向は、結晶性シリコン領域103aの表面に関する法線方向と、略一致していればよい。つまり、図1(C)においては、主にウイスカーの長手断面形状が示されていることになる。

【0048】

または、図1(D)に示すように、ウイスカーの長手方向は不揃いであってもよい。代表的には、ウイスカーを含む結晶性シリコン領域103bは、長手方向が結晶性シリコン領域103aの表面に関する法線方向と略一致する第一のウイスカー113aと、長手方向が法線方向とは異なる第二のウイスカー113bとを有してもよい。さらには、第一のウイスカーより第二のウイスカーが長くても良い。つまり、図1(D)においては、ウイスカーの長手断面形状と共に、領域103dで示すように、ウイスカーの輪切り断面形状が混在する。領域103dは、円柱状または円錐状のウイスカーの輪切り断面形状であるため円形であるが、ウイスカーが角柱状または角錐状であれば、領域103dは、多角形状である。ウイスカーの長手方向が不揃いであると、ウイスカー同士が絡む場合があるため、蓄電装置の充放電においてウイスカーが脱離しにくい。

【0049】

< 実験例 >

ウイスカーを含む結晶性シリコン層を、蓄電装置の電極の一部に用いる場合の効果を確認した。具体的には、負極の活物質層としてウイスカーを含む結晶性シリコン層を用いた蓄電装置（実験例）と、負極の活物質層として平坦な結晶性シリコン層を用いた蓄電装置（比較例）とを用意して、これらの特性を比較した。

【0050】

なお、実験例に係る蓄電装置の構成と、比較例に係る蓄電装置の構成は、負極の活物質層を除いて同様とした。つまり、実験例において示す結果は、負極の活物質層の相違に起因するものである。

【0051】

実験例に係る蓄電装置の負極の活物質層には、複数のウィスカーが含まれていた。このため、活物質層の表面積は、活物質層が平坦である場合と比較して大きくなっている。ウィスカーの長さは、長いもので $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 程度であった。また、ウィスカーの根本付近における径は、 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 程度であった。また、ウィスカーの向きは不揃いであった。

【0052】

比較例に係る蓄電装置の負極の活物質層には、平坦な結晶性シリコン層を用いた。当該結晶性シリコン層は、プラズマCVD法により形成された、リンが添加された非晶質シリコン層を熱処理して得られたものである。なお、熱処理の雰囲気はAr雰囲気、熱処理の温度は $700^\circ\text{C}$ 、熱処理の時間は6時間とした。

【0053】

上述のような負極の活物質層が相違する2種類の蓄電装置について、充放電測定器を用いて放電容量を測定した。当該測定は、 $2.0\text{mA}$ の電流を約 $0.2\text{C}$ のレートで充放電する定電流方式で行った。上限電圧は $1.0\text{V}$ 、下限電圧は $0.03\text{V}$ とした。また、すべての測定は室温（約 $25^\circ\text{C}$ ）で行った。

【0054】

このようにして求めた蓄電装置の初期特性（活物質層の単位体積辺りの放電容量（ $\text{mAh}/\text{cm}^3$ ）の初期特性）は、実験例に係る蓄電装置で $7300\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、比較例に係る蓄電装置で $4050\text{mAh}/\text{cm}^3$ であった。実験例に係る蓄電装置では、放電容量が比較例に係る蓄電装置の1.8倍程度と大きいことが分かる。なお、ここでは、実験例に係る蓄電装置の活物質層の厚さを $3.5\mu\text{m}$ 、比較例に係る蓄電装置の活物質層の厚さを $3.0\mu\text{m}$ として放電容量（ $\text{mAh}/\text{cm}^3$ ）を算出した。

【0055】

このように、実験例に係る蓄電装置の実容量は、その理論容量（ $9800\text{mAh}/\text{cm}^3$ ）に近い値を有しており、ウィスカーを含む結晶性シリコン層を蓄電装置の電極の一部として用いることは極めて有効であることが理解できる。

【0056】

図1（C）または図1（D）に示す蓄電装置の電極は、ウィスカー状の結晶性シリコン層を活物質層として含む。このように活物質層中にウィスカーを含むことで、活物質層の表面積が増大するため、蓄電装置の放電容量が高めることができる。

【0057】

本実施の形態に示す蓄電装置の電極は、活物質層103表面に形成される自然酸化膜などの酸化膜を除去してから、当該活物質層103の表面に接して導電性を有する層110を設ける。これにより、蓄電装置の電極表面の導電性が向上するので、蓄電装置のサイクル特性の向上を図ることができる。

【0058】

また、本実施の形態に示す蓄電装置の電極は、集電体101と活物質層103（シリコン層）との間に、少なくとも混合層107を有する。このため、集電体101と活物質層103との界面に起因する抵抗を低減することが可能であり、また、集電体101と活物質層103との密着性を高めることが可能であるため、放電容量を高めると共に、蓄電装置の劣化を低減することができる。

【0059】

なお、図1においては、集電体101は、箔状、板状、または網状の導電性部材で形成される形態を示したが、図2に示すように、基板115上に、スパッタリング法、蒸着法、印刷法、インクジェット法、CVD法等を適宜用いて、集電体111を形成することもできる。

10

20

30

40

50



## 【0060】

以上により、放電容量の高い蓄電装置の電極を作製することができる。

## 【0061】

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

## 【0062】

(実施の形態2)

本実施の形態では、蓄電装置の構造について、図3を用いて説明する。

## 【0063】

はじめに、蓄電装置の一例である二次電池の構造について説明する。二次電池の中でも、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有金属酸化物を用いたリチウムイオン電池は、放電容量が 10  
高く、安全性が高い。よって、ここでは、二次電池の代表例であるリチウムイオン電池の構造について説明する。

## 【0064】

図3(A)は、蓄電装置151の平面図であり、図3(A)の一点鎖線A-Bの断面図を図3(B)に示す。

## 【0065】

図3(A)に示す蓄電装置151は、外装部材153の内部に蓄電セル155を有する。また、蓄電セル155に接続する端子部157、端子部159を有する。外装部材153には、ラミネートフィルム、高分子フィルム、金属フィルム、金属ケース、プラスチックケース等を用いることができる。 20

## 【0066】

図3(B)に示すように、蓄電セル155は、負極163と、正極165と、負極163および正極165の間に設けられるセパレータ167と、外装部材153中に満たされる電解質169とで構成される。

## 【0067】

負極163は、負極集電体171および負極活物質層173を含んで構成される。正極165は、正極集電体175および正極活物質層177を含んで構成される。負極活物質層173は、負極集電体171の一方または両方の面に形成される。正極活物質層177は、正極集電体175の一方または両方の面に形成される。

## 【0068】

また、負極集電体171は、端子部157と接続する。また、正極集電体175は、端子部159と接続する。また、端子部157、端子部159は、それぞれ一部が外装部材153の外側に導出されている。 30

## 【0069】

なお、本実施の形態では、蓄電装置151として、パウチされた薄型蓄電装置を示したが、ボタン型蓄電装置、円筒型蓄電装置、角型蓄電装置等、様々な構造の蓄電装置を実現しうる。また、本実施の形態では、正極、負極、およびセパレータが積層された構造を示したが、正極、負極、およびセパレータが捲回された構造であってもよい。

## 【0070】

負極集電体171には、実施の形態1に示す集電体101、集電体111を用いることができる。 40

## 【0071】

負極活物質層173には、実施の形態1に示すシリコン層で形成される活物質層103を用いることができる。なお、シリコン層にリチウムをプリドープしてもよい。

## 【0072】

正極集電体175には、アルミニウム、ステンレス等を用いる。正極集電体175には、箔状、板状、網状等の形状を適用することができる。

## 【0073】

正極活物質層177には、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 50

$\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、その他のリチウム化合物を材料として用いることができる。なお、キャリアイオンを、リチウム以外のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとする場合には、正極活物質層 177 の上記リチウム化合物において、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）やアルカリ土類金属（例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等）を用いることもできる。

#### 【0074】

電解質 169 の溶質は、キャリアイオンであるリチウムイオンを移送可能で、且つリチウムイオンが安定に存在する材料を用いる。電解質の溶質の代表例としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  等のリチウム塩がある。なお、キャリアイオンを、リチウム以外のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとする場合には、電解質 169 の溶質として、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩や、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、等を適宜用いることができる。

10

#### 【0075】

また、電解質 169 の溶媒としては、キャリアイオンであるリチウムイオンの移送が可能な材料を用いる。電解質 169 の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解質 169 の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性を含めた蓄電装置 151 の安全性が高まる。また、蓄電装置 151 の薄型化および軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。

20

#### 【0076】

また、電解質 169 として、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等の固体電解質を用いることができる。

#### 【0077】

セパレータ 167 には、絶縁性の多孔体を用いる。セパレータ 167 の代表例としては、セルローズ（紙）、ポリエチレン、ポリプロピレン等がある。

30

#### 【0078】

リチウムイオン電池は、メモリー効果が小さく、エネルギー密度が高く、放電容量が大きい。また、動作電圧が高い。そして、これらによって、小型化および軽量化が可能である。また、充放電の繰り返しによる劣化が少なく、長期間の使用が可能であり、コスト削減が可能である。

#### 【0079】

次に、蓄電装置の別の例であるキャパシタの構造について説明する。キャパシタの代表例としては、二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等がある。

#### 【0080】

キャパシタの場合は、図 3（B）に示す二次電池の正極活物質層 177 の代わりに、リチウムイオンおよび/またはアニオンを可逆的に吸蔵できる材料を用いればよい。正極活物質層 177 の代表例としては、活性炭、導電性高分子、ポリアセン有機半導体（PAS）がある。

40

#### 【0081】

リチウムイオンキャパシタは、充放電の効率がよく、急速充放電が可能であり、繰り返し利用による寿命も長い。

#### 【0082】

これらのキャパシタにおいても、負極として実施の形態 1 に示す集電体、活物質層および導電性を有する層を含む電極を用いることで、サイクル特性の向上した蓄電装置を作製することができる。

50

## 【 0 0 8 3 】

なお、開示する発明の一形態である電極を用いる蓄電装置は、上述のものに限られない。例えば、蓄電装置の別の一形態である空気電池の負極として実施の形態 1 に示す集電体および活物質層を含む電極を用いることも可能である。この場合にも、サイクル特性の向上した蓄電装置を作製することができる。

## 【 0 0 8 4 】

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

## 【 0 0 8 5 】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、実施の形態 2 で説明した蓄電装置の応用形態について図 4 を用いて説明する。

10

## 【 0 0 8 6 】

実施の形態 2 で説明した蓄電装置は、デジタルカメラやビデオカメラ等のカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置等の電子機器に用いることができる。また、電気自動車、ハイブリッド自動車、鉄道用電気車両、作業車、カート、車椅子等の電気推進車両に用いることができる。ここでは、電気推進車両の代表例として車椅子を用いて説明する。

## 【 0 0 8 7 】

図 4 は電動式の車椅子 5 0 1 の斜視図である。電動式の車椅子 5 0 1 は、使用者が座る座部 5 0 3、座部 5 0 3 の後方に設けられた背もたれ 5 0 5、座部 5 0 3 の前下方に設けられたフットレスト 5 0 7、座部 5 0 3 の左右に設けられたアームレスト 5 0 9、背もたれ 5 0 5 の上部後方に設けられたハンドル 5 1 1 を有する。アームレスト 5 0 9 の一方には、車椅子の動作を制御するコントローラ 5 1 3 が設けられる。座部 5 0 3 の下方のフレーム 5 1 5 を介して、座部 5 0 3 前下方には一対の前輪 5 1 7 が設けられ、座部 5 0 3 の後下方には一対の後輪 5 1 9 が設けられる。後輪 5 1 9 は、モータ、ブレーキ、ギア等を有する駆動部 5 2 1 に接続される。座部 5 0 3 の下方には、バッテリー、電力制御部、制御手段等を有する制御部 5 2 3 が設けられる。制御部 5 2 3 は、コントローラ 5 1 3 および駆動部 5 2 1 と接続しており、使用者によるコントローラ 5 1 3 の操作により、制御部 5 2 3 を介して駆動部 5 2 1 が駆動し、電動式の車椅子 5 0 1 の前進、後進、旋回等の動作および速度を制御する。

20

30

## 【 0 0 8 8 】

実施の形態 2 で説明した蓄電装置を制御部 5 2 3 の電源として用いることができる。制御部 5 2 3 の電源は、プラグイン技術や非接触給電による外部からの電力供給により充電をすることができる。なお、電気推進車両が鉄道用電気車両の場合、架線や導電軌条からの電力供給により充電をすることもできる。

## 【 0 0 8 9 】

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

## 【 0 0 9 0 】

(実施の形態 4)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る二次電池を、無線給電システム（以下、R F 給電システムと呼ぶ。）に用いた場合の一例を、図 5 および図 6 のブロック図を用いて説明する。なお、各ブロック図では、受電装置および給電装置内の構成要素を機能ごとに分類し、互いに独立したブロックとして示しているが、実際の構成要素は機能ごとに完全に切り分けることが困難であり、一つの構成要素が複数の機能に係わることもあり得る。

40

## 【 0 0 9 1 】

はじめに、図 5 を用いて R F 給電システムについて説明する。

## 【 0 0 9 2 】

受電装置 6 0 0 は、給電装置 7 0 0 から供給された電力で駆動する電子機器または電気推進車両等に含まれているが、この他電力で駆動する装置に適宜適用することができる。電子機器の代表例としては、デジタルカメラやビデオカメラ等のカメラ、デジタルフォト

50

フレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、表示装置、コンピュータ等がある。また、電気推進車両の代表例としては、電気自動車、ハイブリッド自動車、鉄道用電気車両、作業車、カート、車椅子等がある。また、給電装置 700 は、受電装置 600 に電力を供給する機能を有する。

【0093】

図 5 において、受電装置 600 は、受電装置部 601 と、電源負荷部 610 とを有する。受電装置部 601 は、受電装置用アンテナ回路 602 と、信号処理回路 603 と、二次電池 604 とを少なくとも有する。また、給電装置 700 は、給電装置用アンテナ回路 701 と、信号処理回路 702 とを少なくとも有する。

【0094】

受電装置用アンテナ回路 602 は、給電装置用アンテナ回路 701 が発信する信号を受け取る、あるいは、給電装置用アンテナ回路 701 に信号を発信する役割を有する。信号処理回路 603 は、受電装置用アンテナ回路 602 が受信した信号を処理し、二次電池 604 の充電、二次電池 604 から電源負荷部 610 への電力の供給を制御する。また、信号処理回路 603 は、受電装置用アンテナ回路 602 の動作を制御する。すなわち、受電装置用アンテナ回路 602 から発信する信号の強度、周波数などを制御することができる。電源負荷部 610 は、二次電池 604 から電力を受け取り、受電装置 600 を駆動する駆動部である。電源負荷部 610 の代表例としては、モータ、駆動回路等があるが、その他の電力を受け取って受電装置を駆動する装置を適宜用いることができる。また、給電装置用アンテナ回路 701 は、受電装置用アンテナ回路 602 に信号を送る、あるいは、受電装置用アンテナ回路 602 からの信号を受け取る役割を有する。信号処理回路 702 は、給電装置用アンテナ回路 701 が受信した信号を処理する。また、信号処理回路 702 は、給電装置用アンテナ回路 701 の動作を制御する。すなわち、給電装置用アンテナ回路 701 から発信する信号の強度、周波数などを制御することができる。

【0095】

本発明の一態様に係る二次電池は、図 5 で説明した RF 給電システムにおける受電装置 600 が有する二次電池 604 として利用される。

【0096】

RF 給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を利用することで、従来の二次電池に比べて蓄電量を増やすことができる。よって、無線給電の時間間隔を延ばすことができる（何度も給電する手間を省くことができる）。

【0097】

また、RF 給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を利用することで、電源負荷部 610 を駆動することができる蓄電量が従来と同じであれば、受電装置 600 の小型化および軽量化が可能である。従って、トータルコストを減らすことができる。

【0098】

次に、RF 給電システムの他の例について図 6 を用いて説明する。

【0099】

図 6 において、受電装置 600 は、受電装置部 601 と、電源負荷部 610 とを有する。受電装置部 601 は、受電装置用アンテナ回路 602 と、信号処理回路 603 と、二次電池 604 と、整流回路 605 と、変調回路 606 と、電源回路 607 とを、少なくとも有する。また、給電装置 700 は、給電装置用アンテナ回路 701 と、信号処理回路 702 と、整流回路 703 と、変調回路 704 と、復調回路 705 と、発振回路 706 とを、少なくとも有する。

【0100】

受電装置用アンテナ回路 602 は、給電装置用アンテナ回路 701 が発信する信号を受け取る、あるいは、給電装置用アンテナ回路 701 に信号を発信する役割を有する。給電装置用アンテナ回路 701 が発信する信号を受け取る場合、整流回路 605 は受電装置用アンテナ回路 602 が受信した信号から直流電圧を生成する役割を有する。信号処理回路 603 は受電装置用アンテナ回路 602 が受信した信号を処理し、二次電池 604 の充電

10

20

30

40

50

、二次電池 604 から電源回路 607 への電力の供給を制御する役割を有する。電源回路 607 は、二次電池 604 が蓄電している電圧を電源負荷部 610 に必要な電圧に変換する役割を有する。変調回路 606 は受電装置 600 から給電装置 700 へ何らかの応答信号を送信する場合に使用される。

【0101】

電源回路 607 を有することで、電源負荷部 610 に供給する電力を制御することができる。このため、電源負荷部 610 に過電圧が印加されることを低減することが可能であり、受電装置 600 の劣化や破壊を低減することができる。

【0102】

また、変調回路 606 を有することで、受電装置 600 から給電装置 700 へ信号を送信することが可能である。このため、受電装置 600 の充電量を判断し、一定量の充電が行われた場合に、受電装置 600 から給電装置 700 に信号を送信し、給電装置 700 から受電装置 600 への給電を停止させることができる。この結果、二次電池 604 の充電量を 100% としないことで、二次電池 604 の充電回数を増加させることが可能である。

【0103】

また、給電装置用アンテナ回路 701 は、受電装置用アンテナ回路 602 に信号を送る、あるいは、受電装置用アンテナ回路 602 から信号を受け取る役割を有する。受電装置用アンテナ回路 602 に信号を送る場合、信号処理回路 702 は、受電装置 600 に送信する信号を生成する。発振回路 706 は一定の周波数の信号を生成する。変調回路 704 は、信号処理回路 702 が生成した信号と発振回路 706 で生成された一定の周波数の信号に従って、給電装置用アンテナ回路 701 に電圧を印加する役割を有する。このようにすることで、給電装置用アンテナ回路 701 から信号が出力される。一方、受電装置用アンテナ回路 602 から信号を受け取る場合、整流回路 703 は受け取った信号を整流する役割を有する。復調回路 705 は、整流回路 703 が整流した信号から受電装置 600 が給電装置 700 に送った信号を抽出する。信号処理回路 702 は復調回路 705 によって抽出された信号を解析する役割を有する。

【0104】

なお、RF 給電を行うことができれば、各回路の間に他のどのような回路を設けてもよい。例えば、受電装置 600 が信号を受信し整流回路 605 で直流電圧を生成したあとに、後段に設けられた DC - DC コンバータやレギュレータといった回路によって、定電圧を生成してもよい。このようにすることで、受電装置 600 内部に過電圧が印加されることを抑制することができる。

【0105】

本発明の一態様に係る二次電池は、図 6 で説明した RF 給電システムにおける受電装置 600 が有する二次電池 604 として利用される。

【0106】

RF 給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を利用することで、従来の二次電池に比べて蓄電量を増やすことができるので、無線給電の間隔を延ばすことができる（何度も給電する手間を省くことができる）。

【0107】

また、RF 給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を利用することで、電源負荷部 610 を駆動することができる蓄電量が従来と同じであれば、受電装置 600 の小型化および軽量化が可能である。従って、トータルコストを減らすことができる。

【0108】

なお、RF 給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を利用し、受電装置用アンテナ回路 602 と二次電池 604 を重ねる場合は、二次電池 604 の充放電による二次電池 604 の形状の変化と、当該変形に伴うアンテナの形状の変化によって、受電装置用アンテナ回路 602 のインピーダンスが変化しないようにすることが好ましい。アンテナのインピーダンスが変化してしまうと、十分な電力供給がなされない可能性があるためである

10

20

30

40

50

。例えば、二次電池 6 0 4 を金属製あるいはセラミックス製の電池パックに装填するようにすればよい。なお、その際、受電装置用アンテナ回路 6 0 2 と電池パックは数十  $\mu\text{m}$  以上離れていることが望ましい。

#### 【 0 1 0 9 】

また、充電用の信号の周波数に特に限定はなく、電力が伝送できる周波数であればどの帯域であっても構わない。充電用の信号は、例えば、1 3 5 k H z の L F 帯（長波）でも良いし、1 3 . 5 6 M H z の H F 帯でも良いし、9 0 0 M H z ~ 1 G H z の U H F 帯でも良いし、2 . 4 5 G H z のマイクロ波帯でもよい。

#### 【 0 1 1 0 】

また、信号の伝送方式として電磁結合方式、電磁誘導方式、共鳴方式、マイクロ波方式など様々な種類があるが、適宜選択すればよい。ただし、雨や泥などの、水分を含んだ異物によるエネルギーの損失を抑えるためには、周波数が低い帯域、具体的には、超長波である 3 k H z ~ 3 0 k H z、長波である 3 0 k H z ~ 3 0 0 k H z、中波である 3 0 0 k H z ~ 3 M H z、および短波である 3 M H z ~ 3 0 M H z の周波数を利用した電磁誘導方式や共鳴方式を用いることが望ましい。

#### 【 0 1 1 1 】

本実施の形態は、他の実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

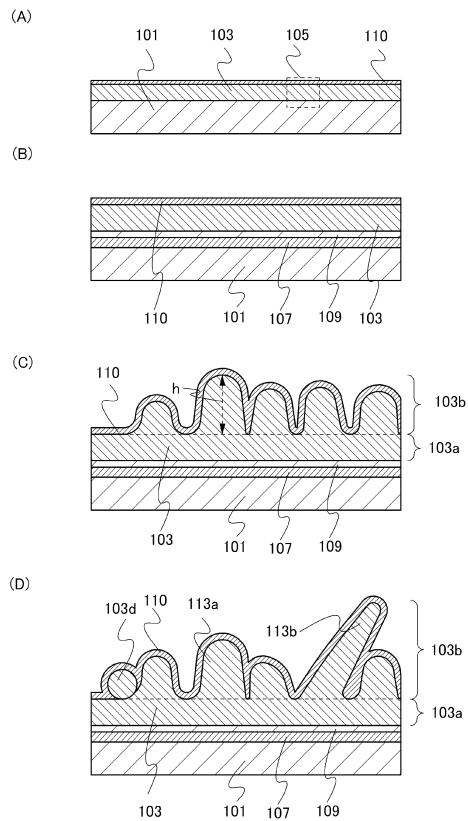
#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 1 1 2 】

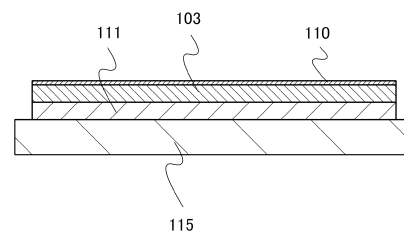
1 0 1	集電体	20
1 0 3	活物質層	
1 0 3 a	結晶性シリコン領域	
1 0 3 b	結晶性シリコン領域	
1 0 3 d	領域	
1 0 5	領域	
1 0 7	混合層	
1 0 9	金属酸化物層	
1 1 0	導電性を有する層	
1 1 1	集電体	
1 1 3 a	ウィスカー	30
1 1 3 b	ウィスカー	
1 1 5	基板	
1 5 1	蓄電装置	
1 5 3	外装部材	
1 5 5	蓄電セル	
1 5 7	端子部	
1 5 9	端子部	
1 6 3	負極	
1 6 5	正極	
1 6 7	セパレータ	40
1 6 9	電解質	
1 7 1	負極集電体	
1 7 3	負極活物質層	
1 7 5	正極集電体	
1 7 7	正極活物質層	
5 0 1	車椅子	
5 0 3	座部	
5 0 7	フットレスト	
5 0 9	アームレスト	
5 1 1	ハンドル	50

5 1 3	コントローラ	
5 1 5	フレーム	
5 1 7	前輪	
5 1 9	後輪	
5 2 1	駆動部	
5 2 3	制御部	
6 0 0	受電装置	
6 0 1	受電装置部	
6 0 2	受電装置用アンテナ回路	
6 0 3	信号処理回路	10
6 0 4	二次電池	
6 0 5	整流回路	
6 0 6	変調回路	
6 0 7	電源回路	
6 0 8	復調回路	
6 0 9	発振回路	
6 1 0	電源負荷部	
7 0 0	給電装置	
7 0 1	給電装置用アンテナ回路	
7 0 2	信号処理回路	20
7 0 3	整流回路	
7 0 4	変調回路	
7 0 5	復調回路	
7 0 6	発振回路	

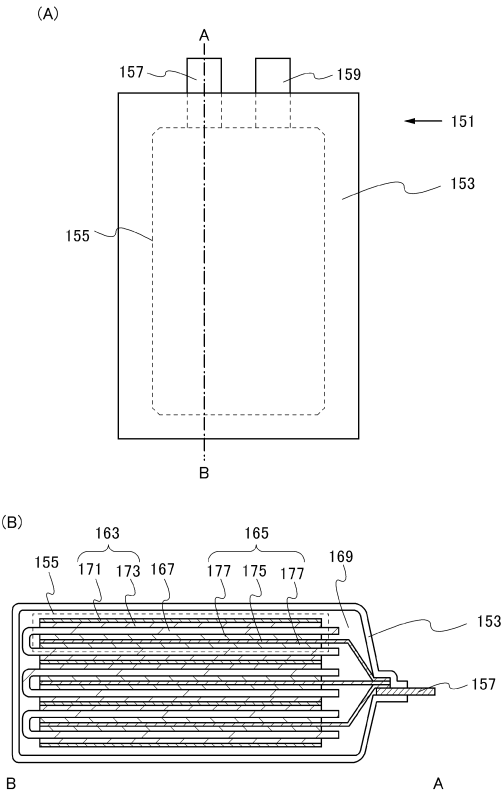
【図 1】



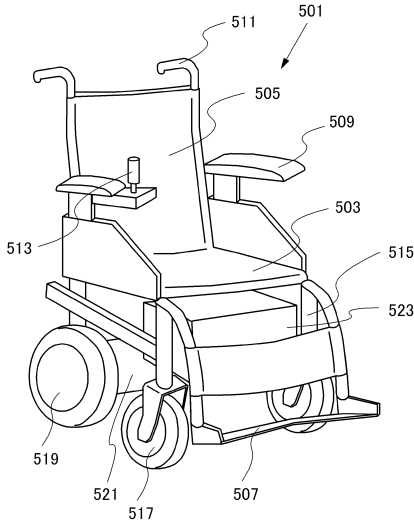
【図 2】



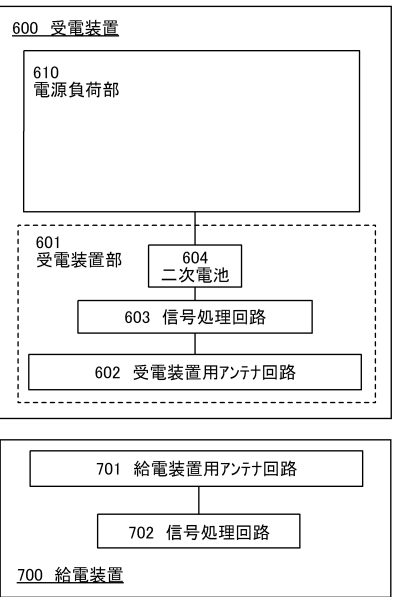
【図 3】



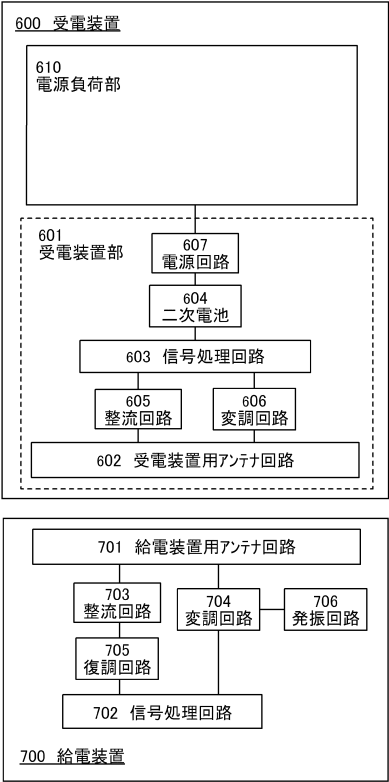
【図 4】



【図 5】



【図 6】





---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/66</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/66</i>
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/86</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/86</i>

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 1 3 4
H 0 1 M	4 / 1 3 9 5
H 0 1 M	4 / 3 8
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 6 6
H 0 1 G	1 1 / 2 2
H 0 1 G	1 1 / 6 6
H 0 1 G	1 1 / 8 6