

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5932256号  
(P5932256)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/134	(2010.01)
HO 1 M 4/38	(2006.01)
CO 1 B 33/02	(2006.01)
C 30 B 29/62	(2006.01)
C 30 B 29/06	(2006.01)
HO 1 M	4/134
HO 1 M	4/38
CO 1 B	33/02
C 30 B	29/62
C 30 B	29/06

請求項の数 1 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2011-155515 (P2011-155515)
(22) 出願日	平成23年7月14日 (2011.7.14)
(65) 公開番号	特開2012-38721 (P2012-38721A)
(43) 公開日	平成24年2月23日 (2012.2.23)
審査請求日	平成26年6月9日 (2014.6.9)
(31) 優先権主張番号	特願2010-159663 (P2010-159663)
(32) 優先日	平成22年7月14日 (2010.7.14)
(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	吉田 泰則 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	山下 裕久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも一対の電極と、セパレータと、および電解質とを有し、前記一対の電極の一方は、シリコンを有する層を有し、前記シリコンを有する層は、錐状の第1の突起部と柱状の第2の突起部とを有し、前記第1の突起部の軸方向と前記第2の突起部の軸方向とは異なり、前記第1の突起部は、複数の第1の結晶領域を有し、前記複数の第1の結晶領域は、前記第1の突起部の軸方向と略一致する第1の結晶方位をそれぞれ有し、前記第1の結晶方位は、<110>であり、前記第2の突起部は、複数の第2の結晶領域を有し、前記複数の第2の結晶領域は、前記第2の突起部の軸方向と略一致する第2の結晶方位をそれぞれ有し、前記第2の結晶方位は、<211>である蓄電装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シリコン結晶体および該シリコン結晶体を用いた蓄電装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、および空気電池など蓄電装置の開発が盛んに行われているなか、リチウムイオン二次電池は、携帯電話や、電気自動車（EV：E l e c t r i c V e h i c l e）などの様々な用途に用いられており、リチウムイオン二次電池に求められる特性として、高エネルギー密度化、サイクル特性および様々な動作環境での安全性などがある。

【0003】

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、炭素またはシリコンなどのキャリアとなるイオンの吸脱着が可能な材料が用いられる。例えば、シリコン、またはリンがドープされたシリコンは、炭素に比べ、理論容量が大きく、蓄電装置の大容量化という点において優れている（例えば特許文献1）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【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】

【0005】

しかし、シリコンを負極活物質に用いても、理論容量ほど高い放電容量を得ることは困難である。そこで、本発明は上記課題を鑑み、より放電容量を高めることが可能な負極活物質を提供することを課題の一とする。該負極活物質を用いた高性能な蓄電装置を提供することを課題の一とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の課題を解決する負極活物質は、一方向の伸張方向を有し複数の結晶領域を含むシリコン結晶体を含み、該複数の結晶領域は、該シリコン結晶体の伸張方向と略一致する一の結晶方位をそれぞれ有している。

【0007】

つまり、本発明の一態様は、複数の結晶領域を含むシリコン結晶体であって、シリコン結晶体は一方向の伸張方向を有し、複数の結晶領域は略一致する一の結晶方位（優先方位ともいう）をそれぞれ有し、伸張方向と優先方位は略一致することを特徴とするシリコン結晶体である。

30

【0008】

上記シリコン結晶体において、複数の結晶領域がそれぞれ有し、略一致する一の結晶方位は、上記シリコン結晶体の形状によって二種類存在し、一方は<110>であり、他方は<211>である。

【0009】

つまり、本発明の別の一態様は、略一致する一の結晶方位は、<110>または<211>であることを特徴とするシリコン結晶体である。

【0010】

40

上記シリコン結晶体において、結晶方位<110>を優先方位とする複数の結晶領域は、結晶方位<110>とシリコン結晶体の伸張方向とが略一致する。なお、ここでの「略一致する」とは、結晶方位<110>とシリコン結晶体の伸長方向とがなす角度が、0°以上20°以下、好ましくは0°以上15°以下、さらに好ましくは0°以上10°以下の範囲となることをいう。また、上記シリコン結晶体において、結晶方位<211>を優先方位とする複数の結晶領域は、結晶方位<211>とシリコン結晶体の伸長方向とが略一致する。なお、ここでの「略一致する」とは、結晶方位<211>とシリコン結晶体の伸長方向とがなす角度が、0°以上20°以下、好ましくは0°以上15°以下、さらに好ましくは0°以上10°以下の範囲で略一致する。

【0011】

50

つまり、本発明の別の一態様は、上記結晶方位（優先方位）が、上記伸張方向と $0^{\circ}$ 以上 $20^{\circ}$ 以下の範囲で略一致することを特徴とするシリコン結晶体である。

【0012】

複数の結晶領域を有する上記シリコン結晶体は、種々の形状を有している。

【0013】

つまり、本発明の別の一態様は、円柱状、または角柱状であることを特徴とするシリコン結晶体である。さらに、本発明の別の一態様は、上記シリコン結晶体において、円錐状、または角錐状であることを特徴とするシリコン結晶体である。

【0014】

さらに、上記シリコン結晶体を電極に用いた、蓄電装置を作製することができる。本発明の別の一態様は、少なくとも一対の電極と、セパレータと、および電解質とを有し、一対の電極の一方は複数の結晶領域を含むシリコン結晶体であって、当該シリコン結晶体は一方向の伸張方向を有し、複数の結晶領域は略一致する一の結晶方位（優先方位ともいう）をそれぞれ有し、伸張方向と優先方位は略一致することを特徴とする蓄電装置である。

【0015】

本発明の別の一態様は、少なくとも一対の電極と、セパレータと、および電解質とを有し、一対の電極の一方は上記シリコン結晶体であって、優先方位は、<110>または<211>であることを特徴とする蓄電装置である。

【0016】

本発明の別の一態様は、少なくとも一対の電極と、セパレータと、電解質とを有し、一対の電極の一方は上記シリコン結晶体であって、上記結晶方位は上記伸張方向と $0^{\circ}$ 以上 $20^{\circ}$ 以下、好ましくは $0^{\circ}$ 以上 $15^{\circ}$ 以下、さらに好ましくは $0^{\circ}$ 以上 $10^{\circ}$ 以下の範囲で略一致することを特徴とする蓄電装置である。

【0017】

本発明の別の一態様は、少なくとも一対の電極と、セパレータ、および電解質とを有し、一対の電極の一方は、上記シリコン結晶体であって、該シリコン結晶体は、円柱状、または角柱状であることを特徴とする蓄電装置である。

【0018】

本発明の別の一態様は、少なくとも一対の電極と、セパレータ、および電解質とを有し、一対の電極の一方は、上記シリコン結晶体であって、該シリコン結晶体は、円錐状、または角錐状であることを特徴とする蓄電装置である。

【0019】

なお、本明細書において、優先方位とは、シリコン結晶体に含まれる複数の結晶領域のそれぞれが有する一の結晶方位の中で特に支配的に存在する一の結晶方位のことをいう。

【発明の効果】

【0020】

本発明の一態様によれば、より放電容量を高めることができが可能な負極活物質を提供することができる。さらに、該負極活物質を用いた高性能な蓄電装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】蓄電装置の電極の構造および作製方法を説明するための断面図である。

【図2】錐状の突起の構造および電子線回折パターンを説明するための図である。

【図3】錐状の突起の構造および電子線回折パターンを説明するための図である。

【図4】錐状の突起の構造および電子線回折パターンを説明するための図である。

【図5】柱状の突起の構造における電子線回折パターンを説明するための図である。

【図6】柱状の突起の構造および電子線回折パターンを説明するための図である。

【図7】柱状の突起の構造および電子線回折パターンを説明するための図である。

【図8】蓄電装置の電極の構造を説明するための断面図である。

【図9】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。

10

20

30

40

50

【図10】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11】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12】無線給電システムの構成を示す図である。

【図13】無線給電システムの構成を示す図である。

【図14】活物質層の平面SEM写真である。

【図15】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図16】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図17】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図18】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図19】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図20】シリコン結晶体の断面TEMおよび電子線回折パターンを示す図である。

【図21】二次電池の作製方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、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。したがって、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。なお、図面を用いて発明の構成を説明するにあたり、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。また、同様のものを指す際にはハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。また、便宜上、絶縁層は上面図には表さない場合がある。なお、各図面において示す各構成の、大きさ、層の厚さ、または領域は、明瞭化のために誇張されて表記している場合がある。従って、必ずしもそのスケールに限定されない。

【0023】

(実施の形態1)

本実施の形態では、蓄電装置の電極として用いた場合を例に、本発明の一態様であるシリコン結晶体について説明する。

【0024】

蓄電装置の電極は、集電体101上に、活物質層103として機能するシリコン結晶体層を有する(図1(A)参照)。

【0025】

図1(A)における集電体101、および活物質層103の破線105における拡大図を図1(B)に示す。

【0026】

活物質層103は、シリコン結晶体領域103aと、シリコン結晶体領域103a上に形成されたウィスカーライク状のシリコン結晶体領域103bとを有する。なお、シリコン結晶体領域103aとウィスカーライク状のシリコン結晶体領域103bとの界面は、明確ではない。このため、本明細書では、ウィスカーライク状のシリコン結晶体領域103bの突起の間に形成される谷のうち最も深い谷の底を通り、且つ集電体の表面と平行な平面を、シリコン結晶体領域103aとウィスカーライク状のシリコン結晶体領域103bとの界面とする。

【0027】

本明細書等において、突起(ひげ)状のシリコン結晶体をウィスカーライク状のシリコン結晶体という。ウィスカーライク状のシリコン結晶体の伸長方向(すなわち、軸の方向)は、不揃いであってもよい。また、ウィスカーライク状のシリコン結晶体の伸長方向(すなわち、軸の方向)は、集電体の法線方向であってもよい。また、本明細書等においてウィスカーライク状のシリコン結晶体との表記には、ウィスカーライク状のシリコン結晶体群(複数のウィスカーライク状のシリコン結晶体)を含むことがある。

【0028】

シリコン結晶体領域103aは、集電体101を覆っている。また、ウィスカーライク状のシリコン結晶体領域103bは、突起が散在している。

10

20

30

40

50

## 【0029】

ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bは、柱状の突起や錐状の突起を含む複数の突起を有する。突起は、頂部が丸くなっていてもよい。突起の径は、50nm以上10μm以下、好ましくは500nm以上3μm以下である。また、突起の軸における長さは、0.5μm以上1000μm以下、好ましくは1μm以上100μm以下である。

## 【0030】

柱状の突起は、円柱状の突起や角柱状の突起を含む。図1(B)では、柱状の突起121がシリコン結晶体領域103a上に突出している状態を示している。

## 【0031】

なお、柱状の突起の軸における長さ $h_1$ とは、突起の頂面(頂部の上面)の中心を通る軸における、突起の頂面とシリコン結晶体領域103aとの距離である。また、柱状の突起において、ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bの最大厚さは、突起の頂面の中心を通る軸における、突起の頂面からシリコン結晶体領域103aの表面までの垂線の長さに相当する。

10

## 【0032】

錐状の突起は、円錐状の突起や角錐状の突起を含む。図1(B)では、錐状の突起122がシリコン結晶体領域上に突出している状態を示している。

## 【0033】

なお、錐状の突起の軸における長さ $h_2$ とは、突起の頂点の中心を通る軸における、突起の頂点とシリコン結晶体領域103aとの距離である。また、錐状の突起において、ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bの最大厚さは、突起の頂点からシリコン結晶体領域103aの表面までの垂線の長さに相当する。

20

## 【0034】

なお、突起がシリコン結晶体領域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を長手断面という。また、長手方向に垂直な断面を輪切り断面という。

## 【0035】

または、図1(C)に示すように、ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bに形成される突起の長手方向が不揃いであってもよい。なお、図1(C)に示した混合層107は、集電体101を形成する金属元素およびシリコンから形成される混合層であり、金属酸化物層109は、集電体101を形成する金属元素の酸化物で形成される金属酸化物層であるが、該混合層107および金属酸化物層109の詳細については後述する。

30

## 【0036】

代表的には、長手方向がシリコン結晶体領域103aの表面に対する法線方向と略一致する第一の突起と、長手方向が法線方向とは異なる第二の突起とを有することである。図1(C)では、第一の突起として錐状の突起113a、柱状の突起113bを有し、第二の突起として錐状の突起114a、柱状の突起114bを有する状態を示している。

## 【0037】

突起の長手方向が不揃いであるため、図1(C)に示すように、ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bにおいては、突起の長手断面と共に、領域103dで示すように、突起の輪切り断面が混在している。領域103dは、円柱状または円錐状の突起の輪切り断面であるため円形であるが、突起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。

40

## 【0038】

ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bにおいて形成される突起は、複数の結晶領域で形成されており、該複数の結晶領域のそれぞれに一の結晶方位を有している。特に、支配的に存在する一の結晶方位である優先方位と、該ウィスカ－状のシリコン結晶体103bにおいて形成される突起の長手方向とは、略一致していることが特徴である。

## 【0039】

ここで、上記特徴について、図2乃至図4を用いて説明する。図2(A)、図3(A)、および図4(A)は、図1(C)における錐状の突起114aの破線116における拡

50

大図である。

【0040】

図2(A)、図3(A)、および図4(A)に示す錐状の突起114aには、一の結晶方位を有した結晶領域が複数存在する。はじめに、一の結晶方位を有した複数の結晶領域の一つである結晶領域210について説明する。

【0041】

図2(A)に示す矢印は、ウィスカ-状のシリコン結晶体である錐状の突起114aの長手方向である。

【0042】

図2(B)および図2(C)は、一の結晶方位を有した結晶領域210の長手断面における電子線回折による回折パターンの模式図である。本実施の形態で得た回折パターンは、制限視野回折法から得られる回折パターンであり、制限視野回折法とは、平行な電子線を、試料に入射して制限視野絞りで制限した視野から回折パターンを得る方法である。本実施の形態で示す制限視野回折法における最小分析範囲は直径400nmである。

10

【0043】

なお、本明細書中に示す電子線回折パターンの模式図において、回折スポット(黒丸点)の濃淡、回折スポットの間隔などは、明瞭化のため、実際の電子線回折パターンと異なることがある。また、本明細書中の図面同士においても、明瞭化のため、回折スポットの濃淡、回折スポットの間隔などは異なることがある。

【0044】

20

図2(B)、および図2(C)に示した回折パターンの回折スポット(黒丸点)は、結晶領域210の結晶面からの回折に対応している。シリコン結晶体の結晶構造はダイヤモンド構造であることが分っているため、回折パターンにおける透過スポットと各回折スポットとの距離の比、および透過スポットと各回折スポットを結ぶ直線がなす角度を調べることで、各回折スポットの指数付けを行うことができる。さらに、各回折スポットの指数から、結晶領域210の結晶方位を同定することができる。

【0045】

図2(B)に示した結晶領域210からの回折パターンにおいて、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない2つの回折スポットまでのベクトルを矢印212、および矢印214と表す。さらに、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない2つの回折スポットまでの距離を、 $L_{212}$ および $L_{214}$ とする。矢印212と矢印214との長さの比( $L_{212}/L_{214}$ )が、約1.155であり、且つ、矢印212と矢印214とのなす角が約54.74°であることから、図2(B)に示した結晶領域210からの回折パターンは、[110]入射のパターンである。回折パターンにおけるそれぞれのスポットは、シリコンの結晶構造を考慮して指数付けできる。例えば、図2(C)に示すように、(-2, 2, 0)、(2, -2, 0)、(0, 0, 2)、(-1, 1, 1)等と指数付けできる。

30

【0046】

図2(C)において、透過スポット、(-2, 2, 0)の回折スポットおよび(2, -2, 0)の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は[-1, 1, 0]である。また、図2(C)において、透過スポットおよび(0, 0, 2)の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は[-1, 0, 0]である。

40

【0047】

次に、図2(A)に示す錐状の突起114aにおいて、結晶領域210とは異なる結晶領域310について説明する(図3(A)参照)。

【0048】

図3(A)に示す矢印は、ウィスカ-状のシリコン結晶体である錐状の突起114aの長手方向である。

【0049】

図3(B)および図3(C)は、一の結晶方位を有した結晶領域310の長手断面にお

50

ける電子線回折による回折パターンである。この回折パターンは、上記結晶領域 210 の結晶方位分析と同様の方法である制限視野回折法から得られる回折パターンである。

【0050】

図3 (B) および図3 (C) に示した回折パターンの回折スポット (黒丸点) は、結晶領域 310 の結晶面からの回折に対応している。つまり、各回折スポットの指数付けをすることで、結晶領域 310 の結晶方位を同定することができる。

【0051】

図3 (B) に示した結晶領域 310 からの回折パターンにおいて、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線状にない2つの回折スポットまでのベクトルを矢印 312、および矢印 314 と表す。さらに、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない2つの回折スポットまでの距離を、 $L_{312}$  および  $L_{314}$  とする。矢印 312 と矢印 314 との長さの比 ( $L_{312} / L_{314}$ ) が、約 1.414 であり、且つ、矢印 312 と矢印 314 とのなす角が約 45° であることから、図3 (B) に示した結晶領域 310 からの回折パターンは、[100] 入射のパターンである。回折パターンにおけるそれぞれのスポットは、シリコンの結晶構造を考慮して指数付けできる。例えば、図3 (C) に示すように、(0, 2, 2)、(0, -2, -2)、(0, 0, 4) 等と指数付けできる。

【0052】

図3 (C) において、透過スポット、(0, 2, 2) の回折スポットおよび(0, -2, -2) の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は [0, -1, -1] である。また、図3 (C) において、透過スポットおよび(0, 0, 4) の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は [0, 0, -1] である。

【0053】

次に、図2 (A) に示す錐状の突起 114a において、結晶領域 210 とは異なる結晶領域 410 について説明する (図4 (A) 参照)。

【0054】

図4 (A) に示す矢印は、ウィスカーライクのシリコン結晶体である錐状の突起 114a の長手方向である。

【0055】

図4 (B) および図4 (C) は、一の結晶方位を有した結晶領域 410 の長手断面における電子線回折による回折パターンである。この回折パターンは、上記結晶領域 210 の結晶方位分析と同様の方法である制限視野回折法から得られる回折パターンである。

【0056】

図4 (B) および図4 (C) に示した回折パターンの回折スポット (黒丸点) は、結晶領域 410 の結晶面からの回折に対応している。つまり、各回折スポットの指数付けをすることで、結晶領域 410 の結晶方位を同定することができる。

【0057】

図4 (B) に示した結晶領域 410 からの回折パターンにおいて、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線状にない2つの回折スポットまでのベクトルを矢印 412、および矢印 414 と表す。さらに、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない2つの回折スポットまでの距離を、 $L_{412}$  および  $L_{414}$  とする。矢印 412 と矢印 414 との長さが等しく、且つ、矢印 412 と矢印 414 とのなす角が 60° であることから、図4 (B) に示した結晶領域 410 からの回折パターンは、[111] 入射のパターンである。回折パターンにおけるそれぞれのスポットは、シリコンの結晶構造を考慮して指数付けできる。例えば、図4 (C) に示すように、(-2, 2, 0)、(2, -2, 0)、(0, 2, -2)、(2, 0, -2) 等と指数付けできる。

【0058】

図4 (C) において、透過スポット、(-2, 2, 0) の回折スポットおよび(2, -2, 0) の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は [-1, 1, 0] である。

10

20

30

40

50

## 【0059】

上記より、ウィスカ－状のシリコン結晶体である錐状の突起114aを形成する結晶領域210、結晶領域310、および結晶領域410の結晶方位は<110>で略一致していることが分かる。つまり、それぞれの結晶領域は、優先方位<110>を有する。なお、結晶領域210、結晶領域310、および結晶領域410は一例であり、これらに限らず、錐状の突起114aを形成する他の複数の結晶領域においても、優先方位<110>を有する。

## 【0060】

さらに、図2(A)、図3(A)、図4(A)における、ウィスカ－状のシリコン結晶体である錐状の突起114aの長手方向は、結晶領域210、結晶領域310、および結晶領域410の優先方位<110>と略一致する。つまり、ウィスカ－状のシリコン結晶体である錐状の突起114aの長手方向は、錐状の突起114aを形成する複数の結晶領域の優先方位である<110>と略一致する。

10

## 【0061】

ここで、ダイヤモンド構造において、主要な結晶方位<100>、<110>、<111>、<210>、<211>、および<221>が作る角度のうち最小な角度は、<211>と<221>とが作る約17.72°である。したがって、ダイヤモンド構造の多結晶体において、結晶方位同士のなす角度が概ね20°未満であれば、該結晶方位同士は略一致しているとみなすことができる。つまり、結晶方位に限らず、ウィスカ－状のシリコン結晶体の伸長方向など、方位が略一致するとは、方位同士のなす角度が0°以上20°未満、好ましくは、0°以上15°以下、さらに好ましくは、0°以上10°以下となることをいう。

20

## 【0062】

また、ウィスカ－状のシリコン結晶体領域103bにおける錐状の突起114aと形状が異なる柱状の突起114bについても、複数の結晶領域から形成されており、該複数の結晶領域は、それぞれ一の結晶方位を有している。特に、支配的に存在する一の結晶方位である優先方位は、柱状の突起114bにおいても、長手方向と略一致していることを図5乃至図7を用いて説明する。

## 【0063】

図5に、図1(C)における柱状の突起114bの輪切り断面における電子線回折による回折パターンを示す。この回折パターンも、上記と同様の制限視野回折法から得られる回折パターンである。

30

## 【0064】

図5(A)に示す電子線回折パターンにおいて、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線状にない3つの回折スポットまでのベクトルを矢印512、矢印514、および矢印516と表す。さらに、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない3つの回折スポットまでの距離を、 $L_{512}$ 、 $L_{514}$ および $L_{516}$ とする。矢印512と矢印514との長さの比( $L_{512}/L_{514}$ )が、約1.633であり、矢印514と矢印516との長さの比( $L_{516}/L_{514}$ )が約1.915であり、且つ、矢印512と矢印514とがなす角が約90°であることから、図5に示した回折パターンは、[211]入射パターンを含むことが分かる。また、観察された回折パターンは、図5(B)における破線で示したように、60°ずつ回転した複数の四角形の回折パターンからなることから、図5(A)および図5(B)に示す電子線回折パターンは、60°ずつ回転した<211>入射パターンの重ね合わせであるといえる。さらに、図5(A)および図5(B)から柱状の突起114bには、入射方向である<211>を軸として、一の結晶方位を有する複数の結晶領域がそれぞれ回転して配向している、と示唆される。

40

## 【0065】

図6(A)、図7(A)は、図1(C)における柱状の突起114bの破線117における拡大図である。はじめに、一の結晶方位を有した複数の結晶領域の一つである結晶領

50

域 6 1 1 について説明する。なお、結晶領域 6 1 1 は一例であり、これに限らず、柱状の突起 1 1 4 b を形成する他の複数の結晶領域においても、同様の論理が成り立つ。

【 0 0 6 6 】

図 6 ( A ) に示す矢印は、ウィスカ－状のシリコン結晶体である柱状の突起 1 1 4 b の長手方向である。

【 0 0 6 7 】

図 6 ( B ) は、一の結晶方位を有した結晶領域 6 1 1 の長手断面における電子線回折による回折パターンである。この回折パターンは、上記と同様の制限視野回折法から得られる回折パターンである。

【 0 0 6 8 】

図 6 ( B ) に示した回折パターンにおいて、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線状にない 3 つの回折スポットまでのベクトルを矢印 6 1 2 、矢印 6 1 4 、および矢印 6 1 6 と表す。さらに、透過スポットと、当該透過スポットを含む同一の直線上にない 3 つの回折スポットまでの距離を、 $L_{612}$  、 $L_{614}$  および $L_{616}$  とすると、矢印 6 1 2 と矢印 6 1 4 との長さの比 ( $L_{612} / L_{614}$ ) が、約 1.633 であり、矢印 6 1 4 と矢印 6 1 6 との長さの比 ( $L_{616} / L_{614}$ ) が約 1.915 であり、且つ、矢印 6 1 2 と矢印 6 1 4 とがなす角が約 90° であることから、図 6 ( B ) に示した回折パターンは、[ 2 1 1 ] 入射のパターンであることが分かる。さらに、回折パターンにおけるそれぞれのスポットは、シリコンの結晶構造を考慮して指数付けできる。例えば、図 6 ( C ) に示すように、( -1, 1, 1 ) 、( -1, -1, 3 ) 、( 0, -2, 2 ) 等と指数付けできる。

【 0 0 6 9 】

図 6 ( C ) において、透過スポットと ( -1, 1, 1 ) の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は [ -1, 1, 1 ] である。

【 0 0 7 0 】

次に、試料を傾けた状態、別言すると、図 6 ( B ) 、( C ) で示す回折パターンが得られる角度とは異なる角度となるように、結晶領域 6 1 1 を傾けた状態での電子線回折パターンを図 7 ( B ) に示す。図 7 ( B ) に示した電子線回折パターンは、上記と同様の制限視野回折法で得られる電子線回折パターンである。

【 0 0 7 1 】

図 7 ( A ) に示す矢印は、ウィスカ－状のシリコン結晶体である柱状の突起 1 1 4 b の長手方向である。

【 0 0 7 2 】

図 7 ( B ) に示した回折パターンは、図 6 ( B ) の回折パターンと傾きが異なる点を除いた同様の回折パターンが観察されることから、[ 2 1 1 ] 入射のパターンであることが分かる。回折パターンにおけるそれぞれのスポットは、シリコンの結晶構造を考慮して指数付けできる。例えば、図 6 ( B ) と同様に、( -1, 1, 1 ) 、( -1, -1, 3 ) 、( 0, -2, 2 ) 等と指数付けできる。

【 0 0 7 3 】

図 7 ( B ) において、透過スポットおよび ( -1, 1, 1 ) の回折スポットを含む同一直線上の矢印で示した方位は [ -1, 1, 1 ] である。

【 0 0 7 4 】

図 6 ( B ) および図 7 ( B ) において、実線で示したウィスカ－状のシリコン結晶体である柱状の突起 1 1 4 b の長手方向と、電子線回折パターンから観測される [ -1, 1, 1 ] とでなす角は約 15° である。

【 0 0 7 5 】

ここで、ダイヤモンド構造であるシリコン結晶体では複数の < 2 1 1 > 方位は直交していないため、図 6 ( C ) および図 7 ( B ) に示した [ 2 1 1 ] 入射の回折パターンには、< 2 1 1 > を示す回折スポットが観測されない。つまり、図 5 より回転軸と示唆される < 2 1 1 > 方位は、[ 2 1 1 ] 入射の回折パターンを与える ( 2 1 1 ) 面上に存在しないた

10

20

30

40

50

め、このままでは回転軸の方向の特定が困難である。

【0076】

そこで、図6(C)および図7(B)に示した[211]入射の回折パターン上での<211>の方向を特定するため、(211)面上に投影する操作を行なう。この投影操作によって、(211)面上に存在しないために[211]入射の回折パターンでは現れない方向について、[211]入射の回折パターン上で、当該方向を特定することができる。図7(B)に示した[-1, 1, 1]と、図5より回転軸と示唆される<211>(ここでは特に[-2, 1, 1])を、(211)面上に投影した場合の角度関係を図7(C)に示す。

【0077】

図7(C)で示した[-1, 1, 1]と[-2, 1, 1]は、約19.47°の角度をなす。そして、[-2, 1, 1]を(211)面上に投影した方向は、[-1, 1, 1]と(211)面上において約16.6°の角度をなす。

【0078】

故に、図7(C)に示す[-2, 1, 1]を(211)面上に投影した方向は、図7(B)に示す柱状の突起114bの長手方向と略一致しているといえる。

【0079】

上記より、ウィスカース��のシリコン結晶体である柱状の突起114bの長手方向は、図5より回転軸と示唆される<211>を投影した方向と略一致するといえる。つまり、ウィスカース状のシリコン結晶体である柱状の突起114bの長手方向は、柱状の突起114bを形成する複数の結晶領域の優先方位である<211>に略一致するといえる。

【0080】

前述したように、ダイヤモンド構造の多結晶において、結晶方位同士のなす角度が概ね20°未満であれば、該結晶方位同士は略一致しているとみなすことができる。つまり、結晶方位に限らず、ウィスカース状のシリコン結晶体の伸長方向など、方位が略一致するとは、方位同士のなす角度が0°以上20°未満、好ましくは、0°以上15°以下、さらに好ましくは、0°以上10°以下となることをいう。

【0081】

次に、ウィスカース状のシリコン結晶体領域103bにおいて、柱状や錐状の突起を有する効果を下記する。

【0082】

柱状の突起を有することにより、ウィスカース状のシリコン結晶体領域103bの厚さ方向における活物質層の強度を高めることができるために、電極の破損が生じるのを抑えることができる。よって、振動等による電極の劣化を低減することができる。したがって、蓄電装置を長時間使用することができる。

【0083】

また、錐状の突起を有することにより、突起同士を絡ませることができるために、蓄電装置の充放電において突起が脱離するのを防ぐことができる。従って、繰り返し充放電による電極の劣化を低減し、蓄電装置を長時間使用することができる。

【0084】

さらに、錐状の突起は、柱状の突起よりも単位質量当たりの表面積が大きい。表面積が大きくなることで、蓄電装置の反応物質(リチウムイオン等)がシリコン結晶体に吸収される速度、および反応物質がシリコン結晶体から放出される速度が、単位質量当たりで増大する。反応物質の吸収および放出の速度が増大することで、高電流密度での反応物質の吸収量および放出量が増大するため、蓄電装置の放電容量および充電容量を高めることができる。すなわち、活物質層としてウィスカース状のシリコン結晶体領域を含むシリコン結晶体層を用い、シリコン結晶体領域に錐状の突起を含ませることで、蓄電装置の性能を向上させることができる。

【0085】

(蓄電装置の電極作製の方法)

10

20

30

40

50

次に、蓄電装置の電極の作製方法の一例について、図1および図8を用いて説明する。

【0086】

図1(A)に示すように、集電体101上に、熱CVD法、好ましくはLPCVD法により、シリコン結晶体層を活物質層103として形成する。

【0087】

図1において、集電体101として、箔状、板状、または網状の導電性部材を用いる。集電体101は、特に限定されないが、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ることができる。なお、集電体101として、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よい。

10

【0088】

集電体101として、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素を用いてもよい。シリコンと反応して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。

【0089】

なお、集電体101に不純物として酸素が含まれている場合がある。これは、活物質層103として、LPCVD法でシリコン結晶体層を形成する際の加熱により、LPCVD装置の石英製の反応室から酸素が脱離し、集電体101に拡散するためである。

【0090】

20

または、図8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を形成することができる。基板115としては、ガラス基板、シリコンなど半導体材料を含む半導体基板などを用いることができる。

【0091】

次に、図1(A)に示すように、活物質層103として、シリコン結晶体層を集電体101上にLPCVD法により形成する。なお、図1(A)では、集電体101の一表面上に活物質層103を形成する例を示しているが、活物質層を集電体の両面に形成してもよい。

【0092】

30

LPCVD法は、550より高い温度で、且つ、LPCVD装置および集電体101が耐えうる温度以下、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。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、または塩化シリコンがあり、代表的には、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiF_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $Si_2Cl_6$ 等がある。なお、原料ガスに、ヘリウム、ネオジム、アルゴン、キセノン等の希ガス、および水素の一以上を混合させてもよい。

【0093】

なお、シリコン結晶体層に、リン、ボロン等の一導電型を付与する不純物元素が添加されていてもよい。リン、ボロン等の一導電型を付与する不純物元素が添加されたシリコン結晶体層は、導電性が高くなるため、負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。

40

【0094】

活物質層103として、LPCVD法を用いてシリコン結晶体層を形成すると、集電体101および活物質層103の間に低密度な領域が形成されず、集電体101およびシリコン結晶体層の界面におけるイオンおよび電子の移動が容易となると共に、密着性を高めることができる。これは、シリコン結晶体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結晶体層に供給されるため、シリコン結晶体層から集電体101にシリコンが拡散し、シリコン不足領域(粗な領域)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、集電体101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上にシリコン結晶体層を形成するため、スループット

50

を向上させることができる。

【0095】

また、図1(B)および図1(C)に示すように、集電体101上に混合層107が形成されていてもよい。例えば、混合層107は、集電体101を形成する金属元素およびシリコンで形成される。なお、混合層107が集電体101を形成する金属元素およびシリコンで形成される場合、活物質層103としてLPCVD法でシリコン結晶体層を形成する際の加熱により、シリコン結晶体層に含まれるシリコンが集電体101に拡散することで、混合層107が形成される。

【0096】

集電体101をシリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成する場合、混合層107には、シリサイドを形成する金属元素およびシリコンのシリサイド、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、シリサイドを形成する金属元素およびシリコンの合金層が形成される。

【0097】

集電体101および活物質層103の間に混合層107を有することで、集電体101および活物質層103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に、負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101および活物質層103の密着性を高めることができるので、蓄電装置の劣化を低減することができる。

【0098】

混合層107上には、集電体101を形成する金属元素の酸化物で形成される金属酸化物層109が形成されてもよい。これは、活物質層103として、LPCVD法でシリコン結晶体層を形成する際の加熱により、LPCVD装置の石英製の反応室から酸素が脱離し、集電体101が酸化されるためである。なお、LPCVD法でシリコン結晶体層を形成する際、反応室内に、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109が形成されない。

【0099】

集電体101をシリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成する場合、金属酸化物層109として、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素の酸化物で形成される金属酸化物層が形成される。

【0100】

金属酸化物層109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101を、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステン等で形成すると、金属酸化物層109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半導体で形成されるため、集電体101および活物質層103の間の抵抗を低減することができる。このため、放電容量をさらに高めることができる。

【0101】

以上の工程により、より放電容量を高めることができた負極活物質を作製することができ、さらに、該負極活物質を用いた高性能な蓄電装置を作製することができる。

【0102】

また、本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせて実施することができる。

【0103】

(実施の形態2)

実施の形態1で説明したシリコン結晶体は、蓄電装置の電極として用いることができる

10

20

30

40

50

。少なくとも一対の電極、電解質およびセパレータを用いることで、二次電池または、キャパシタとすることができます。

【0104】

本実施の形態は、上記蓄電装置の例として、一対の電極の一方を実施の形態1で説明したシリコン結晶体を用いて、もう一方を、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池と、その作製方法について、図9を用いて説明する。

【0105】

図9(A)は、蓄電装置951の平面図であり、図9(A)の一点鎖線A-Bの断面図を図9(B)に示す。

【0106】

図9(A)に示す蓄電装置951は、外装部材953の内部に蓄電セル955を有する。また、蓄電セル955に接続する端子部957、959を有する。外装部材953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。

【0107】

図9(B)に示すように、蓄電セル955は、負極963と、正極965と、負極963および正極965の間に設けられるセパレータ967と、外装部材953中に満たされる電解質969とで構成される。

【0108】

負極963は、負極集電体971および負極活物質層973で構成される。負極として、実施の形態1に示した電極を用いることができる。

【0109】

負極活物質層973は、実施の形態1に示したシリコン結晶体層で形成される活物質層103を用いることができる。なお、シリコン結晶体層にリチウムをプリドープしてもよい。また、LPCVD装置において、負極集電体971を枠状のサセプターで保持しながら結晶性シリコン層で形成される負極活物質層973を形成することで、負極集電体971の両面に同時に負極活物質層973を形成することが可能であるため、負極集電体971の両面を用いて電極を構成する場合に工程数を削減することができる。

【0110】

正極965は、正極集電体975および正極活物質層977で構成される。負極活物質層973は、負極集電体971の一方または両方の面に形成される。正極活物質層977は、正極集電体975の両方の面に形成される。

【0111】

また、負極集電体971は、端子部957と接続する。また、正極集電体975は、端子部957と接続する。また、端子部957、端子部959は、それぞれ一部が外装部材953の外側に導出されている。

【0112】

なお、本実施の形態では、蓄電装置951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形状の蓄電装置を用いることができる。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。

【0113】

正極集電体975は、アルミニウム、ステンレス等を用いる。正極集電体975は、箔状、板状、網状等の形状を適宜用いることができる。

【0114】

正極活物質層977は、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、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、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、またはアルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質層977として、上

10

20

30

40

50

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）、ベリリウム、マグネシウム、またはアルカリ土類金属（例えば、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。

【0115】

電解質969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、キャリアイオンが、リチウム以外のアルカリ金属イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、またはアルカリ土類金属イオンの場合、電解質969の溶質として、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、ベリリウム塩、マグネシウム塩、またはアルカリ土類金属塩（カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等）等を適宜用いることができる。10

【0116】

また、電解質969の溶媒としては、リチウムイオンの移送が可能な材料を用いる。電解質969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、一ブチロラクトン、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969の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、蓄電装置951において、漏液性を含めた安全性が高めることができる。また、蓄電装置951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

【0117】

また、電解質969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。

【0118】

セパレータ967は、絶縁性の多孔体を用いる。セパレータ967の代表例としては、セルロース（紙）、ポリエチレン、ポリプロピレン等がある。

【0119】

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。これらのため、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。30

【0120】

次に、蓄電装置として、キャパシタについて、説明する。キャパシタの代表例としては、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等がある。

【0121】

キャパシタの場合は、図9（B）に示す二次電池の正極活物質層977の代わりに、リチウムイオンおよびアニオンの一方または双方を可逆的に吸蔵放出できる材料を用いればよい。なお、正極活物質層977の代表例としては、活性炭、導電性高分子、ポリアセニン有機半導体（PAS）がある。40

【0122】

リチウムイオンキャパシタは、充放電の効率が高く、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。

【0123】

負極963に実施の形態1に示す負極を用いることで、放電容量が高く、繰り返し充放電による電極の劣化を低減した蓄電装置を作製することができる。

【0124】

また、蓄電装置の一形態である空気電池の負極に実施の形態1に示す集電体および活物質層を用いることで、放電容量が高く、繰り返し充放電による電極の劣化を低減した蓄電50

装置を作製することができる。

【0125】

また、本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0126】

(実施の形態3)

実施の形態1で説明したシリコン結晶体は、その形状を活かし、次のような用途にも用いることができる。例えば、測定機器に用いられている探針(プローブ)、電子銃、またはMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)にも用いることができる。

10

【0127】

さらに、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10および図11を用いて説明する。

【0128】

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、電動自転車と車椅子を用いて説明する。

20

【0129】

図10は電動自転車(電動アシスト自転車ともいう。)の斜視図である。電動自転車1001は、使用者が座るサドル1002、ペダル1003、フレーム1004、車輪1005、車輪1005を操舵するハンドル1006、フレーム1004に装着された駆動部1007、ハンドル1006付近に設置された表示装置1008を有している。

【0130】

駆動部1007は、モーター、バッテリー、コントローラなどを有している。コントローラは、バッテリーの状況(電流、電圧、バッテリー温度など)を検出し、走行時にはバッテリーからの放電量を調整することでモーターを制御し、充電時には充電量の制御を行う。また、駆動部1007に、使用者がペダル1003を踏む力や、走行速度などを検知するセンサーを設け、センサーからの情報に応じてモーターを制御してもよい。なお、図10では、駆動部1007をフレーム1004に取り付ける構成を示しているが、駆動部1007の取り付け位置はこれに限定されない。

30

【0131】

表示装置1008には表示部、切り替えボタンなどが設けられている。表示部においてバッテリー残量や走行速度などを表示する。また、切り替えボタンによって、モーターの制御や、表示部の表示の切り替えを行う。なお、図10では、表示装置1008をハンドル1006の周辺に取り付ける構成を示しているが、表示装置1008の配置はこれに限定されない。

【0132】

40

実施の形態2で説明した蓄電装置を、駆動部1007のバッテリーに用いることができる。駆動部1007のバッテリーは、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。また、実施の形態2で説明した蓄電装置を、表示装置1008に用いてもよい。

【0133】

図11(A)は電気自動車1101の斜視図である。図11(B)は、図11(A)で示した電気自動車1101の透視図である。電気自動車1101は、モーター1103に電流を流すことによって、動力を得るものである。電気自動車1101は、モーター1103に流す電流を供給するためのバッテリー1105、および電力制御部1107を有する。なお、図11では、バッテリーを充電する為の手段として、特に図示しないが、別途

50

発電機等を設けて、充電する構成としてもよい。

【0134】

実施の形態2で説明した蓄電装置をバッテリー1105に用いることができる。バッテリー1105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ができる。

【0135】

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置の一例である二次電池を、無線給電システム(以下、RF給電システムと呼ぶ。)に用いた場合の一例を、図12および図13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。

10

【0136】

はじめに、図12を用いてRF給電システムについて説明する。

【0137】

受電装置600は、給電装置700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であるが、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。電子機器の代表的としては、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。

20

【0138】

図12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。

30

【0139】

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、モーター、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。

40

【0140】

本発明の一態様に係る二次電池は、図12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。

【0141】

RF給電システムに本発明の一態様に係る二次電池を用いることで、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

50

(何度も給電する手間を省くことができる)。

【0142】

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用いることで、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。

【0143】

次に、RF給電システムの他の例について図13を用いて説明する。

【0144】

図13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。

10

【0145】

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、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へ何らかの応答を送信する場合に使用される。

20

【0146】

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できる、受電装置600の劣化や破壊を低減することができる。

【0147】

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できる。

30

【0148】

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、受電装置に送信する信号を生成する回路である。発振回路706は一定の周波数の信号を生成する回路である。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。そうすることで、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。

40

【0149】

なお、RF給電を行うことができれば、各回路の間に様々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

50

設けられた D C - D C 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。そうすることで、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。

【 0150 】

本発明の一態様に係る二次電池は、図 13 で説明した R F 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。

【 0151 】

R F 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）。

10

【 0152 】

また、R F 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。

【 0153 】

なお、R F 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 の形状の変形と、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。例えば、二次電池 604 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はすればよい。なお、その際、受電装置用アンテナ回路 602 と電池パックは数十  $\mu$  m 以上離れていることが望ましい。

20

【 0154 】

また、本実施の形態では、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、135 kHz の L F 帯（長波）でも良いし、13.56 MHz の H F 帯でも良いし、900 MHz ~ 1 GHz の U H F 帯でも良いし、2.45 GHz のマイクロ波帯でもよい。

【 0155 】

また、信号の伝送方式としては電磁結合方式、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、短波である 3 MHz ~ 30 MHz、中波である 300 kHz ~ 3 MHz、長波である 30 kHz ~ 300 kHz、および超長波である 3 kHz ~ 30 kHz 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。

30

【 0156 】

本実施の形態は、上記実施の形態と組み合わせて実施することが可能である。

【 実施例 1 】

【 0157 】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置の一対の電極に用いるシリコン結晶体について、図 15 乃至図 20 を用いて説明する。

40

【 0158 】

（リチウムイオン二次電池の電極の作製工程）

はじめに、蓄電装置としてリチウムイオン二次電池を一例に挙げ、リチウムイオン二次電池の電極の作製方法について説明する。

【 0159 】

集電体上に活性質層を形成することにより、リチウムイオン二次電池の電極を形成した。

【 0160 】

集電体の材料としては、チタンを用いた。集電体として、厚さ 100  $\mu$  m のシート状のチ

50

タン膜(チタンシートともいう)を用いた。

【0161】

活物質層としては、本発明の一態様であるシリコン結晶体を用いた。

【0162】

集電体であるチタン膜上にLPCVD法によりシリコン結晶体を形成した。LPCVD法によるシリコン結晶体の形成は、原料ガスとしてシランを用い、シランの流量を300sccmとして反応室内に原料ガスを導入し、反応室内の圧力を20Paとし、反応室の温度を600として行った。反応室は石英製のものを用いた。集電体の昇温時には、少量のHeを流した。

【0163】

上記工程により得られた結晶性シリコン体をリチウムイオン二次電池の活物質層として用いた。

【0164】

(リチウムイオン二次電池の電極の構成)

上記工程により得られたシリコン結晶体の平面SEM(scanning electron microscope)像を図14に示す。図14に示すように、上記工程により得られたシリコン結晶体は、柱状(円柱状、角柱状)または、錐状(円錐状、角錐状)の突起を複数有することが確認された。このため、活物質層の表面積を増大させることができる。また、突起の高さは高いもので、15~20μm程度の高さを有していることが確認された。また、突起の高さは高いものだけでなく、その間に突起の高さが低い突起が複数存在していた。柱状の突起は、チタン膜とシリコン結晶体層との界面から垂直に形成されているわけではなく、斜め方向に伸長しているものもあることが確認された。したがって、柱状の突起の高さは、柱状の突起の長さを示しており、柱状の突起の高さがシリコン結晶体領域の厚さとなるわけではない。

【0165】

柱状の突起は頂部が湾曲しているものが観察された。柱状の突起は先端になるほど径が小さくなるものが観察された。柱状の突起の軸の方向は不揃いであった。

【0166】

次に、上記工程により得られた錐状の突起であるシリコン結晶体の長手方向形状における断面TEM(Transmission Electron Microscope)像を図15(A)、図16(A)および図17(A)に示す。図15(A)、図16(A)、および図17(A)は、観察試料であるシリコン結晶体を、-15°から+15°の範囲内におけるそれぞれ異なった傾斜角度で観察したシリコン結晶体の像である。また、図15(B)、図16(B)、および図17(B)に、図15(A)、図16(A)、および図17(A)の白丸の位置に対応した電子線回折パターンを示す。

【0167】

図15(A)、図16(A)および図17(A)より、異なる傾斜角度で観察することで、シリコン結晶体における断面TEM像の濃淡(見え方)が不均一に変化していることが確認された。単結晶シリコンにおける断面TEM像では、傾斜角度を変えることで、像全体の濃淡が均一に変化するため、錐状の突起であるシリコン結晶体は、単結晶シリコンではなく、略一致する一の結晶方位を有する複数の結晶領域を含んでいることが確認された。

【0168】

また、図15(B)、図16(B)、および図17(B)に示した電子線回折パターンにおいて、図15(B)は、透過スポットと各回折スポットとの距離の比、および透過スポットと各回折スポットを結ぶ直線がなす角度から、<110>入射を含む回折パターンであることが確認された。図16(B)も同様に、<100>入射を含む回折パターンであることが確認できた。図17(B)も同様に、<111>入射を含む回折パターンであることが確認された。

【0169】

10

20

30

40

50

上記回折パターンに指数付けを行った結果、 $<110>$ 方向が、錐状の突起であるシリコン結晶体を形成している複数の結晶領域における優先方位であることが確認された。さらに、図15(B)、図16(B)、および図17(B)に示したシリコン結晶体の伸長方向と、 $<110>$ 方向が略一致していることが確認された。

【0170】

次に、図18(A)に、上記工程より得られた柱状の突起であるシリコン結晶体の輪切り断面における断面TEM像を示す。さらに、図18(B)には、図18(A)の白丸に対応する電子線回折パターンを示す。

【0171】

図18(B)に示した電子線回折パターンにおいて、透過スポットと各回折スポットとの距離の比、および透過スポットと各回折スポットを結ぶ直線がなす角度から $<211>$ 入射を含むことが観察され、さらに、観察される長方形の回折パターンは $60^\circ$ ずつ回転していることから、複数の $<211>$ 入射を含む回折パターンであることが確認された。 10

【0172】

図19(A)および図20(A)に、観察試料である柱状の突起のシリコン結晶体を、 $-15^\circ$ から $+15^\circ$ の範囲内におけるそれぞれ異なった傾斜角度で観察した断面TEM像を示す。図19(B)および図20(B)は図19(A)および図20(A)の白丸に対応する電子線回折パターンを示す。

【0173】

図19(A)および図20(A)より、異なる傾斜角度で観察することで、シリコン結晶体における断面TEM像の濃淡(見え方)が不均一に変化していることが確認された。単結晶シリコンにおける断面TEM像では、傾斜角度を変えることで、像全体の濃淡が均一に変化するため、柱状の突起であるシリコン結晶体においても、単結晶シリコンではなく、略一致する一の結晶方位を有する複数の結晶領域を含んでいることが確認された。 20

【0174】

さらに、図19(B)および図20(B)に示した電子線回折パターンにおいて、透過スポットと各回折スポットとの距離の比、および透過スポットと各回折スポットを結ぶ直線がなす角度から $<211>$ 入射を含む回折パターンであることが確認された。さらに、指数付けを行った結果、図19(B)および図20(B)に示した $<111>$ と、柱状の突起のシリコン結晶体の伸長方向のなす角が、約 $15^\circ$ であることが確認できた。このことから、実施の形態1で説明したように、 $<111>$ と約 $15^\circ$ の角をなす柱状の突起であるシリコン結晶体の長手方向は、図18(B)より回転軸と示唆される $<211>$ の投影した方向と略一致することが確認された。 30

【0175】

つまり、柱状の突起のシリコン結晶体の伸長方向は、柱状の突起を形成する複数の結晶領域の優先方位である $<211>$ に略一致することが確認された。

【0176】

(リチウムイオン二次電池の作製工程)

本実施例のリチウムイオン二次電池の作製工程を示す。

【0177】

上記のようにして集電体上に活物質層を形成し、電極を形成した。得られた電極を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。ここではコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。以下に、コイン型のリチウムイオン二次電池の作製方法について、図21を参照して説明する。 40

【0178】

図21に示すように、コイン型のリチウムイオン二次電池は、電極2040、参照電極2320、セパレータ2100、電解液(図示せず)、筐体2060および筐体2440を有する。このほかにはリング状絶縁体2200、スペーサー2400およびワッシャー2420を有する。電極2040は、上記工程により得られた集電体2000上に正極活物質層2020が設けられたものを用いた。参照電極2320は、参照電極活物質層23 50

00を有する。参照電極活物質層2300には、リチウム金属（リチウム箔）を用いた。セパレータ2100には、ポリプロピレンを用いた。筐体2060、筐体2440、スペーサー2400およびワッシャー2420は、ステンレス（SUS）製のものを用いた。筐体2060および筐体2440は、電極2040および参照電極2320を外部と電気的に接続する機能を有している。

#### 【0179】

これら電極2040、参照電極2320およびセパレータ2100を電界液に含浸させた。そして、図21に示すように、筐体2060を下にして電極2040、セパレータ2100、リング状絶縁体2200、参照電極2320、スペーサー2400、ワッシャー2420、筐体2440をこの順で積層し、「コインかしめ機」で筐体2060と筐体2440とをかしめてコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

#### 【0180】

電解液としては、ECとDECの混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を溶解させたものを用いた。

#### 【0181】

##### （比較二次電池の電極の作製工程）

次に、比較二次電池の電極の作製工程を説明する。リチウムイオン二次電池と比較二次電池とは、電極活物質層の作製工程が異なる。それ以外の構成は共通しているため、基板、集電体等の構成は省略する。

#### 【0182】

比較二次電池の活物質層としては、結晶性シリコンを用いた。

20

#### 【0183】

集電体であるチタン膜上にプラズマCVD法により非晶質シリコンを形成し、熱処理をすることにより結晶性シリコンを形成した。プラズマCVD法による非晶質シリコンの形成は、原料ガスとしてシランとホスフィンを用い、シランの流量を60sccm、5vo1%ホスフィン（水素希釈）の流量を20sccmとして反応室内に原料ガスを導入し、反応室内の圧力を133Paとし、基板の温度を280とし、RF電源周波数を60MHz、RF電源のパルス周波数を20kHz、パルスのデューティ比を70%、RF電源の電力を100Wとして行った。非晶質シリコンは、厚さが3μmとなるように形成した。

#### 【0184】

30

その後、700で熱処理を行った。該熱処理は、Ar雰囲気中で6時間行った。この熱処理により、非晶質シリコンを結晶化し、結晶性シリコン層を形成した。上記工程により得られた結晶性シリコン層を比較二次電池の活物質層として用いた。なお、この結晶性シリコン層には、リン（n型の不純物）が添加されている。

#### 【0185】

##### （比較二次電池の作製工程）

比較二次電池の作製工程を示す。

#### 【0186】

上記のようにして集電体上に活物質層を形成し、比較二次電池の電極を形成した。得られた電極を用いて比較二次電池を作製した。比較二次電池の作製は、上記リチウムイオン二次電池の作製と同様にして行った。

40

#### 【0187】

##### （リチウムイオン二次電池、比較二次電池の特性）

充放電測定機を用いて、リチウムイオン二次電池、比較二次電池の容量を測定した。充放電の測定には定電流方式を採用し、2.0mAの電流を約0.2Cのレートで充放電し、上限電圧を1.0V、下限電圧を0.03Vとして行った。すべての測定は、室温で行った。

#### 【0188】

リチウムイオン二次電池、比較二次電池の初期特性を表1に示す。表1には、活物質層の単位体積辺りの容量（mA h / cm<sup>3</sup>）の初期特性を示す。ここでは、リチウムイオン

50

二次電池の活物質層の厚さは  $3.5 \mu\text{m}$ 、比較二次電池の活物質層の厚さは  $3.0 \mu\text{m}$  として容量 ( $\text{mA h} / \text{cm}^3$ ) を算出した。なお、ここに示す容量は、リチウムの放電容量である。

【0189】

【表1】

	容量( $\text{mA h} / \text{cm}^3$ )
リチウムイオン二次電池	7300
比較二次電池	4050

10

【0190】

表1に示すように、リチウムイオン二次電池の容量 ( $7300 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ ) は、比較二次電池の容量 ( $4050 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ ) と比較して、1.8倍程度大きいことが確認された。

【0191】

また上記のとおり、リチウムイオン二次電池の活物質層は、錐状または柱状の突起の伸長方向が不揃いであっても良いため、突起と突起の間に隙間が存在している。したがって、実際にはリチウムイオン二次電池の容量は、表1に示した値より高い場合がある。

【0192】

20

このように本実施例におけるリチウムイオン二次電池の実容量は、リチウムイオン二次電池の理論容量 ( $9800 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ ) に近い値を有している。このように、LPCVD法を用いて形成した結晶性シリコン層を活物質層として用いることで、容量が向上し、理論容量に近い容量値を有するリチウムイオン二次電池を作製することが可能である。

【符号の説明】

【0193】

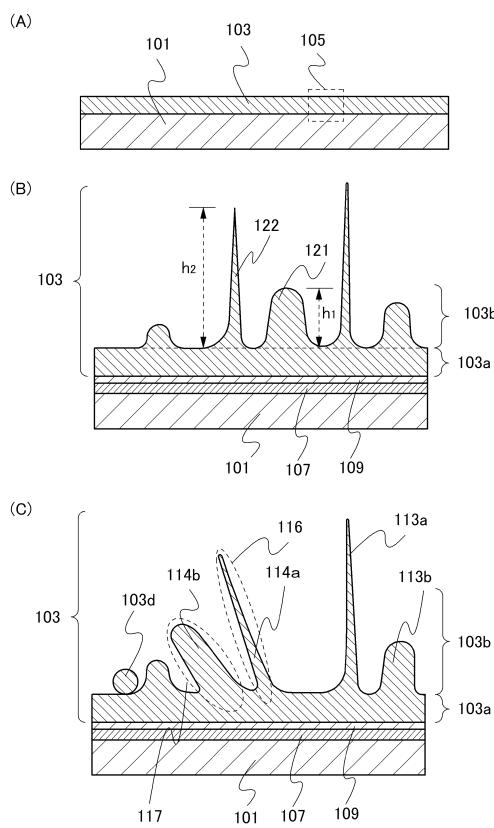
101	集電体	
103	活物質層	
103 a	シリコン結晶体領域	
103 b	シリコン結晶体領域	30
105	破線	
107	混合層	
109	金属酸化物層	
111	集電体	
113 a	錐状の突起	
113 b	柱状の突起	
114 a	錐状の突起	
114 b	柱状の突起	
115	基板	
116	破線	40
117	破線	
121	柱状の突起	
122	錐状の突起	
210	結晶領域	
212	矢印	
214	矢印	
310	結晶領域	
312	矢印	
314	矢印	
410	結晶領域	50

4 1 2	矢印	
4 1 4	矢印	
5 1 2	矢印	
5 1 4	矢印	
5 1 6	矢印	
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	
6 0 4	二次電池	10
6 0 5	整流回路	
6 0 6	変調回路	
6 0 7	電源回路	
6 1 0	電源負荷部	
6 1 1	結晶領域	
6 1 2	矢印	
6 1 4	矢印	
6 1 6	矢印	
7 0 0	給電装置	
7 0 1	給電装置用アンテナ回路	20
7 0 2	信号処理回路	
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	
9 5 1	蓄電装置	
9 5 3	外装部材	
9 5 5	蓄電セル	
9 5 7	端子部	
9 5 9	端子部	30
9 6 3	負極	
9 6 5	正極	
9 6 7	セパレータ	
9 6 9	電解質	
9 7 1	負極集電体	
9 7 3	負極活物質層	
9 7 5	正極集電体	
9 7 7	正極活物質層	
1 0 0 1	電動自転車	
1 0 0 2	サドル	40
1 0 0 3	ペダル	
1 0 0 4	フレーム	
1 0 0 5	車輪	
1 0 0 6	ハンドル	
1 0 0 7	駆動部	
1 0 0 8	表示装置	
1 1 0 1	電気自動車	
1 1 0 3	モーター	
1 1 0 5	バッテリー	
1 1 0 7	電力制御部	50

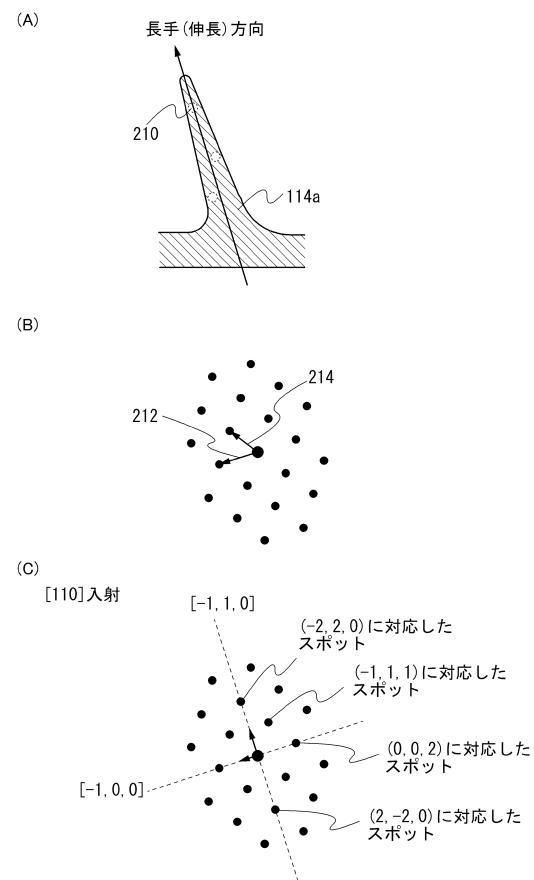
2 0 0 0	集電体
2 0 2 0	正極活物質層
2 0 4 0	電極
2 0 6 0	筐体
2 1 0 0	セパレータ
2 2 0 0	リング状絶縁体
2 3 0 0	参照電極活物質層
2 3 2 0	参照電極
2 4 0 0	スペーサー
2 4 2 0	ワッシャー
2 4 4 0	筐体

10

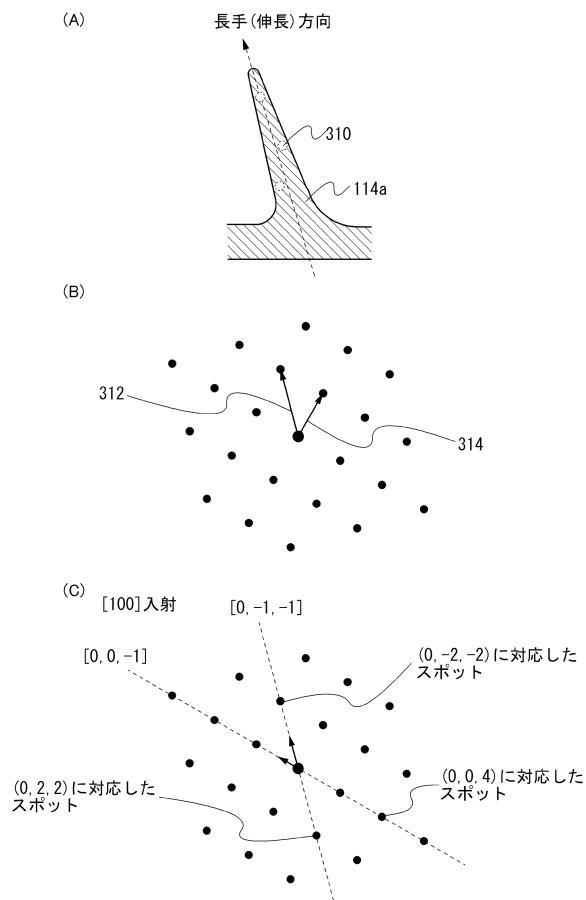
【図1】



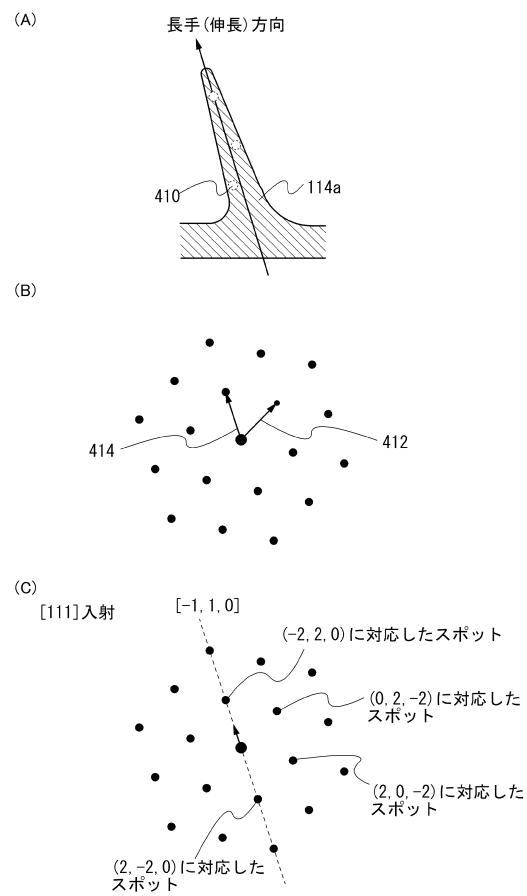
【図2】



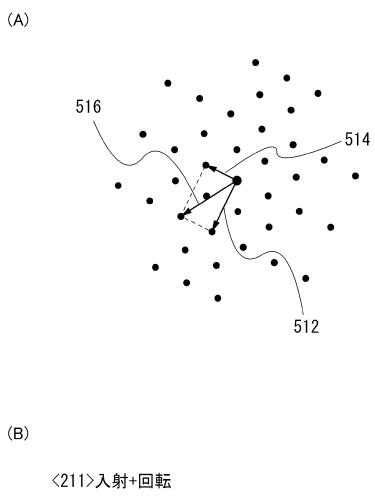
【図3】



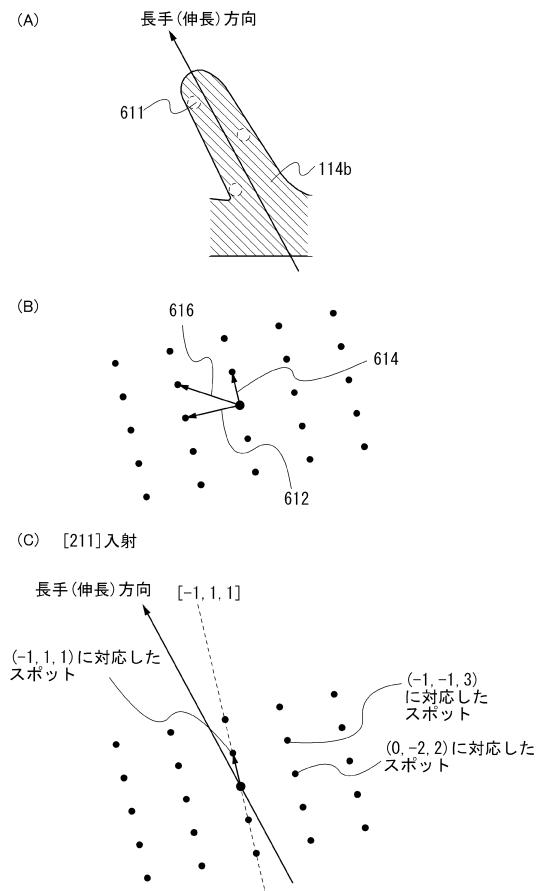
【図4】



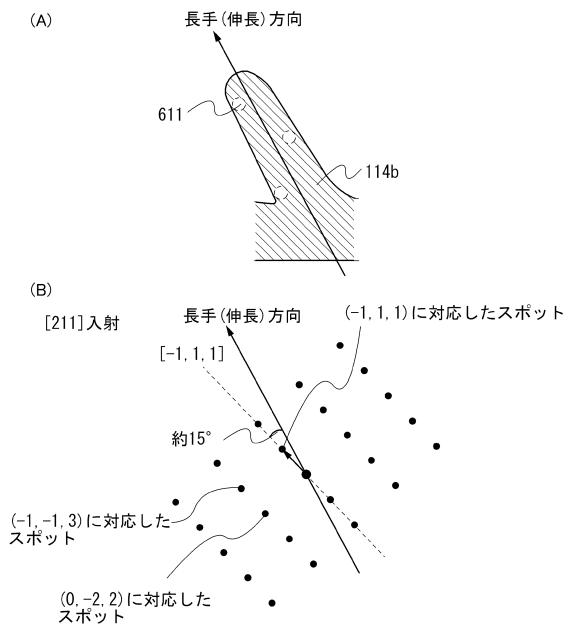
【図5】



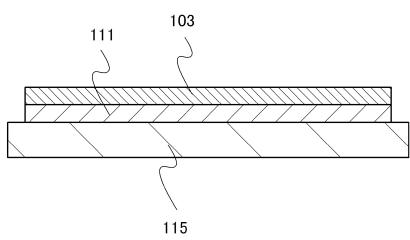
【図6】



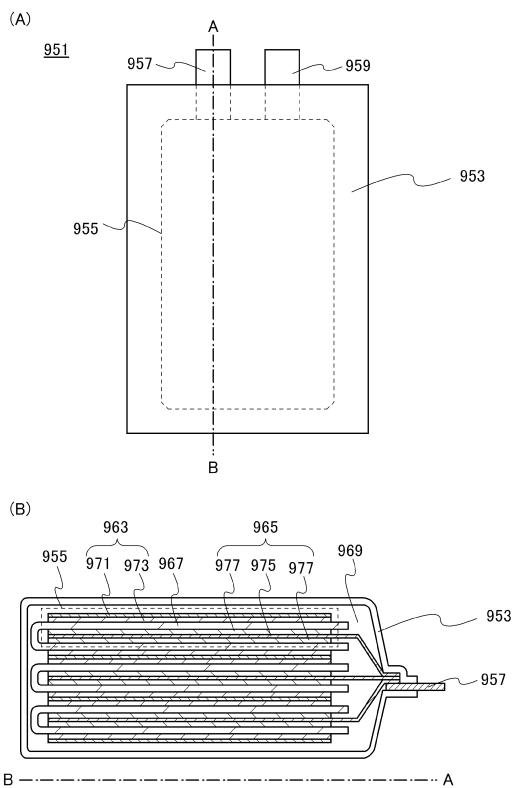
【図7】



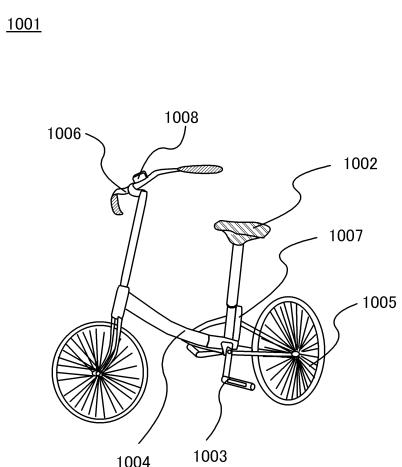
【図8】



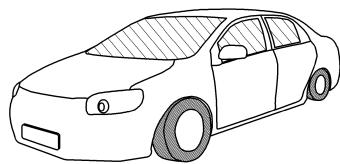
【図9】



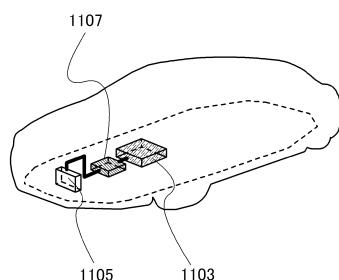
【図10】



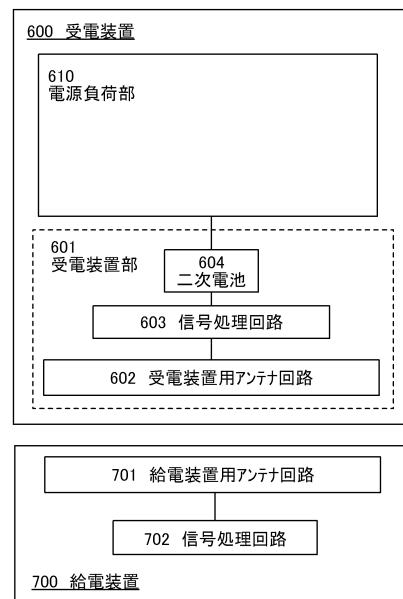
【図 1 1】

(A) 1101

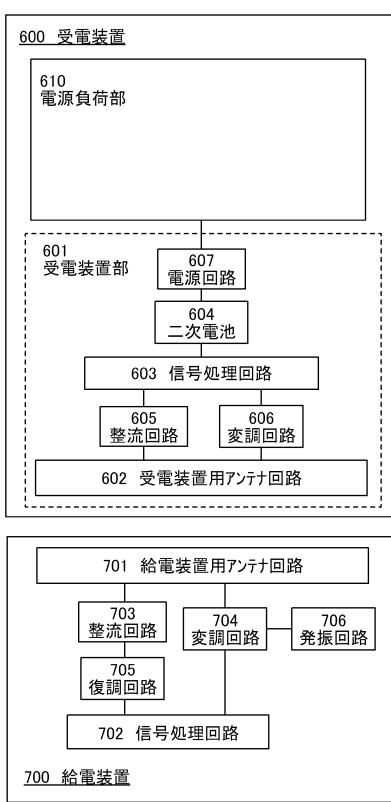
(B)



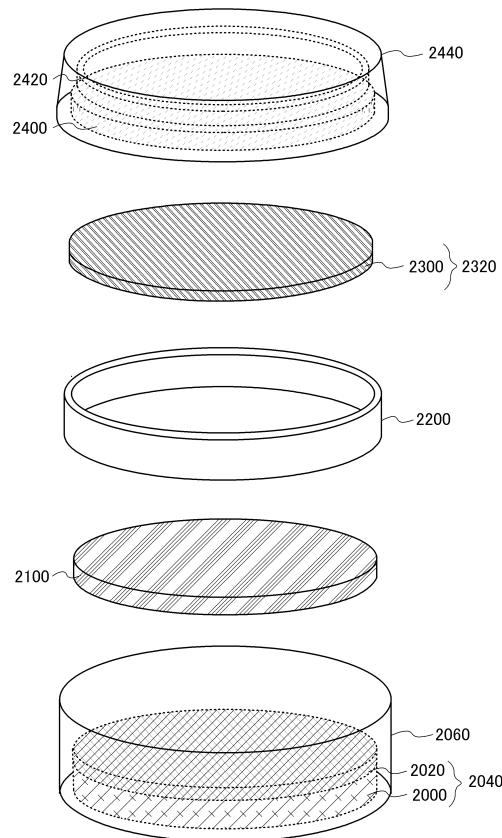
【図 1 2】



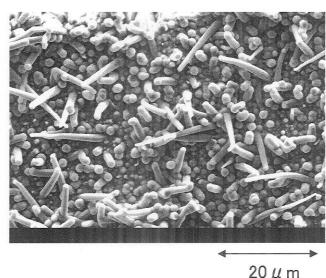
【図 1 3】



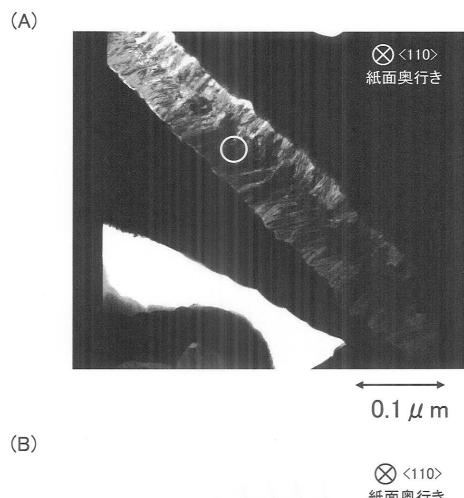
【図 2 1】



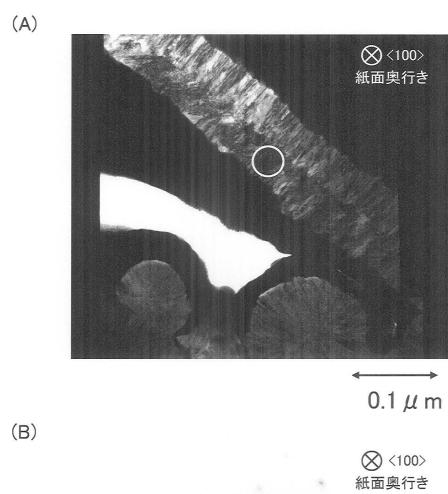
【図14】



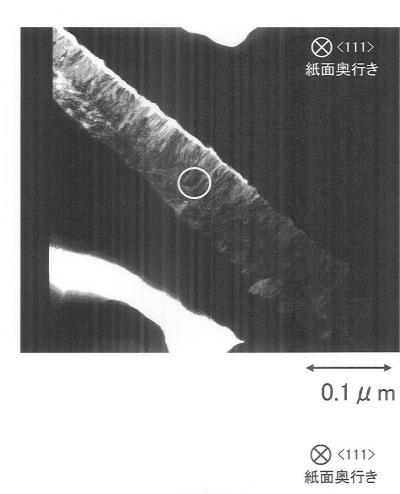
【図15】



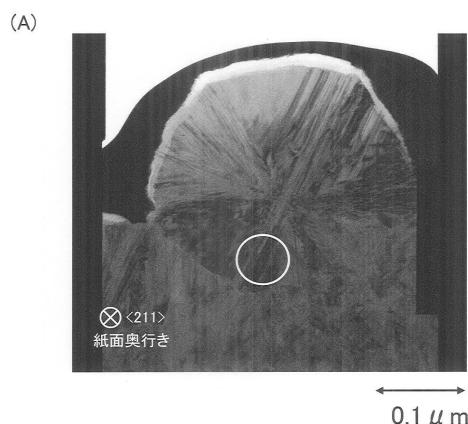
【図16】



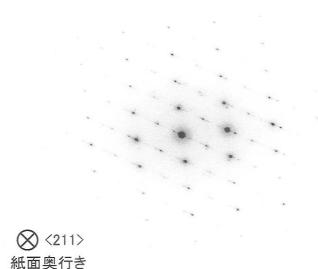
【図17】



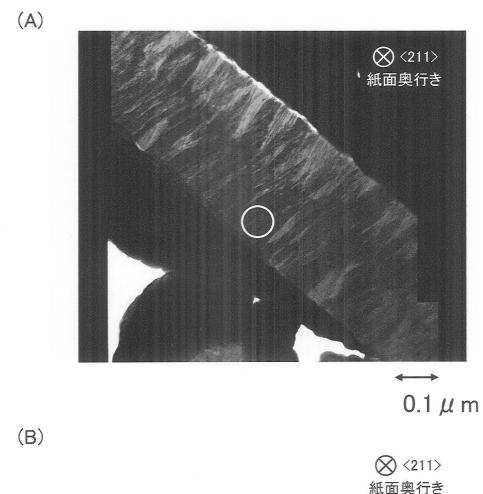
【図18】



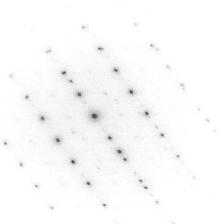
(B)



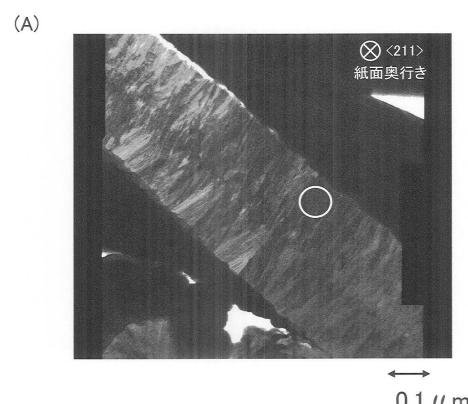
【図19】



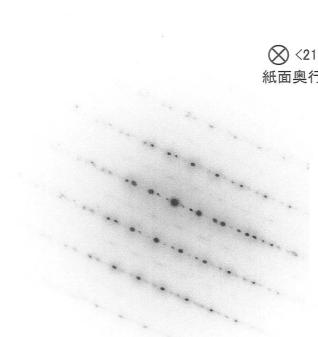
(B)



【図20】



(B)



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2009/137241 (WO, A2)

特表2009-528679 (JP, A)

米国特許第05667585 (US, A)

特開2008-266081 (JP, A)

特開2007-115687 (JP, A)

特表2007-535412 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-62

C01B 33/02

C30B 29/06, 62