

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6383412号  
(P6383412)

(45) 発行日 平成30年8月29日(2018.8.29)

(24) 登録日 平成30年8月10日(2018.8.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/02 (2006.01)

C O 1 B 33/02 Z

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/1395 (2010.01)

H O 1 M 4/1395

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/134

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 Z

請求項の数 23 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-520027 (P2016-520027)  
 (86) (22) 出願日 平成26年10月3日 (2014.10.3)  
 (65) 公表番号 特表2016-539065 (P2016-539065A)  
 (43) 公表日 平成28年12月15日 (2016.12.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2014/000724  
 (87) 国際公開番号 W02015/051442  
 (87) 国際公開日 平成27年4月16日 (2015.4.16)  
 審査請求日 平成29年9月27日 (2017.9.27)  
 (31) 優先権主張番号 2829605  
 (32) 優先日 平成25年10月7日 (2013.10.7)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)  
 (31) 優先権主張番号 14/144,774  
 (32) 優先日 平成25年12月31日 (2013.12.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 516096379  
 スプリングパワー インターナショナル  
 インコーポレイテッド  
 カナダ国 オンタリオ エル5ジェイ 2  
 エム4, ミシサガ, サウス シェリダン  
 ウェイ 2222, ユニット 202  
 (74) 代理人 100064388  
 弁理士 浜野 孝雄  
 (74) 代理人 100194113  
 弁理士 八木田 智  
 (72) 発明者 サン, シュエリヤン  
 カナダ国 オンタリオ エヌ5エックス  
 Oイー1, ロンドン, サンディブルック  
 ドライブ 599

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトの大量生産方法、並びに、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを用いたリチウム電池及びアノード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1次元及び／又は2次元ケイ素ナノ構造相及び少なくとも1つの他の相を有する多相ケイ素合金を与える段階；

ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを形成するように前記他の相を選択的に除去するエッチング液を用いて前記多相ケイ素合金をエッチングする段階であって、前記エッチング液が、前記少なくとも1つの他の相をエッチングする、化学的エッチング液であり、前記エッチング液が、フッ化水素酸の水溶液及び／又は有機溶媒溶液であり、そして、フッ化水素酸含有量が5質量%乃至80質量%である、段階；

前記エッチング液及びエッチングされた他の相材料を除去する段階；そして

残ったケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを得る段階；

を含む、

ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトの製造方法。

【請求項 2】

前記多相ケイ素合金が、そのミクロ構造中に、1次元及び／又は2次元ケイ素ナノ構造を含むものである、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記1次元及び／又は2次元ケイ素合金ナノ構造が、ケイ素のナノワイヤー、ナノロッド、ナノプレート、ナノシート及びナノレイヤーを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記フッ化水素酸含有量が 5 質量%乃至 20 質量%である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フッ化水素酸含有量が 5 質量%乃至 15 質量%である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記エッチング液が付加的な酸又は塩をさらに含み、且つ、前記酸又は塩の量が前記エッチング液の 15 質量%未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記エッチング液中の前記酸又は塩の量が、前記エッチング液の 5 質量%未満である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記多相ケイ素合金中の前記 1 次元及び / 又は 2 次元ケイ素ナノ構造が、ケイ素合金の直接鑄造及び / 又はその後の熱処理により形成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

前記多相ケイ素合金が、ケイ素を共析晶反応生成物の 1 つの要素の相とした共析晶反応を受ける少なくとも 1 つの構成相を含むケイ素合金から製造される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ケイ素合金が Si - Fe 合金である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 Si - Fe 合金が、原子百分率で 50 %乃至 99 %のケイ素を含むものである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 Si - Fe 合金が、原子百分率で 60 %乃至 90 %のケイ素を含むものである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 Si - Fe 合金が、原子百分率で 67 %乃至 73 . 5 %のケイ素を含むものである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ケイ素合金が Si - Pd 合金である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

前記 Si - Pd 合金が、原子百分率で 33 %乃至 99 %のケイ素を含むものである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記 Si - Pd 合金が、原子百分率で 45 %乃至 55 %のケイ素を含むものである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記多相ケイ素合金が、式  $Si - M - M_I$  を有し、ここで、M は Fe 又は Pd を表し、且つ  $M_I$  は Fe 又は Pd の他方を表すか、又は Fe 又は Pd 以外のその他の元素を表し、そして前記合金の少なくとも 1 種の構成固体相が、ケイ素を共析晶反応生成物の 1 つの要素の相とした共析晶反応を受けるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記多相ケイ素合金が、式  $Si - M - M_I$  を有し、ここで、M は Fe 又は Pd を表し、且つ  $M_I$  は Fe 又は Pd の他方を表すか、又は Al、Cr 若しくは Mn を表し、そして前記合金の少なくとも 1 種の構成固体相が、ケイ素を共析晶反応生成物の 1 つの要素の相とした共析晶反応を受けるものである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記多相ケイ素合金が、少なくとも 1 種の構成液相又は急冷された固体相を含み、且つケイ素を共晶反応生成物の 1 つの要素の相とした共晶反応を受けるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

10

20

30

40

50

前記多相ケイ素合金が、 $\text{Si} - \text{M}_{\text{I I}}$ で表される2成分又は多成分ケイ素合金であり、ここで、 $\text{M}_{\text{I I}}$ は、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Zr}$ 及び $\text{Y}$ から選択される1種以上の元素を表し、且つ、少なくとも1種の構成液相又は急冷された固相が、ケイ素を共晶反応生成物の1つの要素の相とした共晶反応を受けるものである、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記 $\text{M}_{\text{I I}}$ が、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 及び $\text{Mn}$ から選択される1種以上の元素である、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記ケイ素ナノワイヤー及び/又はナノベルトが、その後に導体材料で被覆される、請求項1に記載の方法。

【請求項23】

前記導体材料が炭素である、請求項22に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低コストの多相ケイ素合金からのケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの大量生産に、そして、アノードにおける及び/又はリチウム二次電池のような電子化学的エネルギー蓄積デバイスにおける使用のための、ケイ素ナノワイヤー及び/又はナノベルトの使用又は適用に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景

ケイ素は、光通信、エレクトロニクス、センサー、医療機器、エネルギー蓄積デバイス等のような分野に広範な適用が見出された最も重要な現代の物質の1つである。電気化学的エネルギー蓄積の分野において、近年では、リチウムの高い理論蓄電容量によって、リチウムイオン電池のアノード材料としてのケイ素の使用における開発活動において有意な増加がある。ケイ素は、その完全なリチウム化形態（即ち、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ）において4200mAh/gの理論容量を有する。これは、今日最も一般的な市販のアノード材料であるグラファイトの理論容量372mAh/gの10倍を超える。しかしながら、ケイ素は、リチウム化及び脱リチウム化の間に最大400パーセントの容量変化を生じ得、そしてこのことは、材料中に非常に大きなストレス及び歪みを取りこみ得ることになる。リチウムイオン電池中のアノード材料としてバルク又はマイクロメータスケールのケイ素が使用された場合でも、上記ストレス及びひずみは、活性物質粒子及びこれらの材料から作製されたアノードの物理的分解を生じ、そしてしたがって、急速な容量劣化を起し得る。そのようなものとして、主要な開発努力は、素材におけるストレス及び歪みを放出し、そして、これにより再充電可能なリチウム電池のアノード材料として作用する能力を有するために、十分に小さいサイズのナノメートルサイズのシリコン原料の使用に向けられた（非特許文献1）。

【0003】

現在のところ、電気化学的性能及び商業的可能性の観点から最も期待されるナノサイズ化されたケイ素のアノード材料は、1次元ケイ素ナノワイヤーである（非特許文献2、非特許文献1、非特許文献3、非特許文献4）。リチウム電池のアノード材料として使用された場合、ケイ素ナノワイヤーは、破壊されることなしに直径及び長さの変化によるストレス及び歪みを放出することができる。このことは、ケイ素ナノワイヤーをアノード材料として必要とされるその物理的完全性を保持し、そして電気伝導性を保持することを可能にする。このことは、その他のケイ素ナノ構造と比較して著しい優位性を提供するものである（非特許文献3、非特許文献2、非特許文献5、非特許文献6）。

【0004】

10

20

30

40

50

ナノベルト及びナノリボンのようなその他の１次元ケイ素ナノ構造もまた作製されてきた。本願において、用語“one-dimensional nanostructure（１次元ナノ構造）”、又は１Ｄナノ構造とは、他の２次元よりもはるかに大きいものである少なくとも１次元、そして１００nm未満である少なくとも１次元を有するナノ構造を指す。そのような１Ｄナノ構造は、一般にマイクロメートルスケールの１次元における、即ち１乃至１０００マイクロメートルの範囲における長さを有する。ナノワイヤーは、円形又は長円形の断面及び１００nm未満の直径又は相当直径を有する。ナノベルト又はナノワイヤーは、１００nm未満の厚さ及び一般的に１０nm乃至１０００nmの範囲の幅を有する長方形又は角丸長方形の形状に類似した断面を有する。本発明において、ナノベルト及びナノリボンは、それらの断面の幅にかかわらず同義語として使用される。

10

#### 【０００５】

ケイ素ナノベルト又はナノリボンの種々の適用のための報告がなされている（非特許文献７、非特許文献８）。それらは、シリコンナノワイヤーのように同様に又は等しく改良された性能を有するリチウムイオン電池のアノード材料としてもまた使われ得た。

#### 【０００６】

しかしながら、リチウムイオン電池産業におけるこれらのアノードの上記利点を完全に達成し、そして商業的可能性を完全に具体化するために、低コストの１次元ケイ素ナノ構造、そして特にケイ素ナノワイヤー又はナノベルトの大量生産が望まれるであろう。

#### 【０００７】

今までのところ、ケイ素ナノワイヤーは、ボトムアップ（合成）及びトップダウン（製造）法により生産され得る。“ボトムアップ”法は、通常真空条件下で行われる種々の析出技術を用いてケイ素ナノワイヤーを成長させるものである一方、“トップダウン”法は、真空条件下又は溶液中のどちらかで行われる種々のエッチング技術を用いて純粋なウエハ又は粒子からケイ素の一部を選択的に除去することによりケイ素ナノワイヤーを製造するものである。詳細には、これらの技術は、化学蒸着、スパッタリング、プラズマ蒸着、レーザーアブレーション、熱蒸着分解、電子ビーム蒸着、超臨界蒸気 - 液体 - 固体合成、反応性イオンエッチング、リソグラフィー、電気化学的溶解、プラズマエッチング、及び金属アシスト化学エッチング等を含む。

20

#### 【０００８】

これらの技術のなかでも、気体 - 液体 - 固体（ＶＬＳ）成長及び金属アシスト化学エッチング（ＭＡＣＥ）は、高品質のケイ素ナノワイヤーを提供することができ、そして種々の開発事業において広範に採用されるものである（非特許文献９、非特許文献１０、Ｈ．Ｃ．Ｃｈｅｎらの特許文献１、非特許文献１１）。

30

#### 【０００９】

２００９年に、Ｌｅｅらは、エルビウム又はエルビウム前駆体でドーブされたナノ細孔を有する多孔性ガラステンプレートを用いた固体 - 液体 - 固体プロセス又は蒸気 - 液体 - 固体プロセスによるケイ素ナノワイヤーの製造のための方法の特許を取得した（特許文献２）。その他の特許は、ＭＡＣＥプロセスを用いたケイ素ナノワイヤーの製造へ付与された（Ｙ．Ｘ．Ｗｕの特許文献３、Ｌ．Ｔ．Ｃａｎｈａｍらの特許文献４、Ａ．Ｂｕｃｈｈｉｎｅらの特許文献５、Ｌ．Ｔ．Ｃａｎｈａｍらの特許文献６）。

40

#### 【００１０】

ケイ素ナノワイヤーの合成と同様に、２種類の方法、即ち、トップ - ダウン及びボトム - アップ、がケイ素ナノベルト又はナノリボンの製造に使用される。該トップ - ダウン法は、リソグラフィー、続く化学手順を使用して、ケイ素ウエハからナノリボン／ナノベルトを開発し、こうして形態及び結晶配向性の良好な制御を提供し得る（非特許文献７、非特許文献８）。ボトム - アップ法は、ケイ素化合物前駆体（主に、シラン）を分解し、酸化アシスト成長（ＯＡＧ）又は蒸気 - 液体 - 固体（ＶＬＳ）機構により基盤上のナノリボン及び／又はナノベルトを成長させ、次いで基盤を除去する化学合成手順である（非特許文献１２、非特許文献１３、非特許文献１４、非特許文献１５、非特許文献１６）。

#### 【先行技術文献】

50

## 【非特許文献】

## 【0011】

【非特許文献1】H. K. Liu, J. Mater. Chem., 20, 10055 - 10057頁(2010年)

【非特許文献2】C. K. Chan, Nature Nanotechnol., 3, 31 - 35頁(2008年)

【非特許文献3】H. Wu及びY. Cui、Nano Today, 7, 414 - 429頁(2012年)

【非特許文献4】U. Kasavajjula及びC. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources, 163, 1003 - 1039頁(2007年)

【非特許文献5】K. Q. Peng, Appl. Phys. Lett., 93, 033105頁(2008年)

【非特許文献6】H. T. Nguyen, J. Mater. Chem., 22, 24618 - 24626頁(2012年)

【非特許文献7】A. Tarasov, Appl. Phys. Lett., 98, 論文番号012114(2011年)

【非特許文献8】A. Baca, Adv. Funct. Mater., 17, 3051 - 3062頁(2007年)

【非特許文献9】S. Christiansen, J. Appl. Phys., 100, 084323(2006年)

【非特許文献10】J. D. Holmes, Science, 287(5457), 1471 - 147頁(2000年)

【非特許文献11】Z. P. Huang, Adv. Mater., 23(2)285 - 308(2011年)

【非特許文献12】D. Wei及びO. Chen、Q. J. Phys. Chem., C2008, 112, 15129 - 15133頁

【非特許文献13】T. Park, Nanoscale Res. Lett., 6, 476(2011年)

【非特許文献14】W. Shi, J. Am. Chem. Soc., 123, 44, 11095 - 11096頁(2011年)

【非特許文献15】N. Elfstrom及びA. Karlstrom, J. Linrost, Nano Lett., 8, 945 - 949頁(2008年)

【非特許文献16】M. Huang, Nano. Lett., 3, 721 - 727頁(2009年)

## 【特許文献】

## 【0012】

【特許文献1】米国特許出願第20050176264号明細書

【特許文献2】米国特許第7638345号明細書

【特許文献3】米国特許第8044379号明細書

【特許文献4】米国特許第5348618号明細書

【特許文献5】米国特許第8143143号明細書

【特許文献6】米国特許第5627382号明細書

【特許文献7】米国特許第7,569,202号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2004/0214085A1号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

しかしながら、上記プロセスのいずれも、高価な製造システム及びプロセス制御の装置を含むプロセスの複雑さ、又は高い原材料コストのいずれかゆえに大量製造のために経済的なスケールアップがされ得ていない。たとえば、VLSプロセスは、スパッタ成膜又は

10

20

30

40

50

熱蒸着によるケイ素ウエハ基盤上への触媒薄膜（通常、貴金属、例えば金又は白金）の製造、高温における触媒の液化及びケイ素ガス（高反応性及び高毒性）の注入を含む。そのようなプロセスにおいて、注入されたシランの約 85 % が未反応で反応系に残り、これは、低収率をもたらすとしてまた複雑な排気処理を必要とする。他方で、MACE プロセスは、毒性シランを放出することなく液相中で実施するが、これは、高コストのケイ素ウエハ及び貴金属塩（例えば、 $\text{AgNO}_3$ ）を用い、このことは全体の製造コストを著しく増加させる。さらにまた、これらのプロセスからのケイ素ナノワイヤーは、貴金属粒子のサイズのコントロールにおける困難性のために、通常はサイズが均一ではない。また、エッチング処理は、ウエハを通さず、そして残留したウエハのケイ素のほとんどが利用されていない。

10

#### 【0014】

幾つかの試みが、化学的エッチング又は脱合金プロセスにより作製されたナノ細孔を用いて三次元多孔性ケイ素粉末を製造するために行われた。例えば、特許文献 7 は、冶金のケイ素粒子をエッチングすることによりケイ素ナノスポンジ粒子の製造プロセスを開示した。特許文献 8 は、急冷（高速冷却）されたケイ素 - ニッケル合金粒子からの脱合金ニッケルにより同様のケイ素多孔性粒子を作製するその他のプロセスを開示した。上記取り組みのいずれも、冶金ケイ素又は急冷されたケイ素 - ニッケル合金の微細構造中に存在する 1 次元又は 2 次元ケイ素ナノ構造は無く、1 次元ケイ素ナノ構造を製造することはできなかった。

#### 【0015】

20

ケイ素ナノワイヤー又はナノベルトを含む 1 次元ケイ素ナノ構造の実用的な大量生産は、その商業的応用において最も大きな課題の一つを残している。したがって、本発明の重要な利点は、ケイ素ナノワイヤー及びノ又はナノベルトの実用的な製造を促進する方法の提供である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

本発明は、ケイ素ナノワイヤー及びノ又はナノベルト等の大量生産方法を提供する。特に、発明された方法は、選択的にエッチング処理し、及び他の相を除去し、そして多相ケイ素合金の微細構造からケイ素ナノワイヤー及びノ又はナノベルトを得る、エッチング液又はエッチング溶液を用いる化学的エッチングプロセスである。

30

#### 【0017】

その結果、第 1 の特徴において、本発明は、ケイ素相及び少なくとも 1 つの他の相を有する多相ケイ素合金を与える段階；非ケイ素の他の相を選択的に除去するエッチング液を用いて前記多相ケイ素合金をエッチング処理する段階；前記エッチング液及びエッチングされた他の相材料を除去する段階；及び残ったケイ素ナノワイヤー及びノ又はナノベルトを得る段階；を含む、ケイ素ナノワイヤー及びノ又はナノベルト等の製造方法を提供する。好ましくは、該多相ケイ素相中のケイ素相は、1 次元又は 2 次元ナノ構造であり、そして好ましくはナノワイヤー、ナノベルト、ナノロッド、ナノシート、ナノプレート又はナノレイヤー構造である。

#### 【0018】

40

多相ケイ素合金は、どの適した構造又は形状でも提供され得る。また、多相ケイ素合金は、どの構造にも限定されないが、例えば、粉末、顆粒、リボン、ワイヤー、又は破碎されたインゴットの形態において、又は直接鑄造又はその後の変形後に形成され得るその他の形態においても与えられ得る。

#### 【0019】

エッチング処理後に残ったケイ素ナノ構造は、好ましくは、ケイ素ナノベルト及びナノワイヤーとして提供され又は採取される。その他の 1 次元又は 2 次元ナノ構造は、除外されるものではないが、これらは、ナノロッド、ナノファイバー、ナノフレーク、ナノプレート、ナノシート等を含み得る。

#### 【0020】

50

さらに、得られたケイ素ナノワイヤー又はナノベルトは、好ましくは完全な断面形状又はサイズを有するナノ構造に限定されるものではないが、円形、長円形、長方形、又は角丸長方形であり得るか、又はその他の不規則の形状及びサイズを有し得る。収集されたナノワイヤー及びナノベルトは、好ましくは、1乃至100ナノメートルの個々の直径又は厚さを有し、そしてより好ましくは、10乃至50ナノメートルの範囲の厚さ又は直径を有し；ケイ素ナノベルトは、好ましくは10乃至1000ナノメートルのベルト幅範囲を有し、そしてケイ素ナノワイヤー又はナノベルトの長さは、0.5乃至1000マイクロメートルの範囲、そしてより好ましくは1乃至10マイクロメートルの範囲を有する。

【0021】

該ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、単一のナノ構造であり得るか、又はどの適した凝集形態へも形成され得る。また、該ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、個々のナノ構造又はどの特定の凝集形態にも限定されるものではないが、単一のナノ構造として使用され得るか、又はワイヤー、プレート、球、ロッド等の凝集形態で使用され得る。

【0022】

種々の酸の水溶液、又はその他の腐食性材料を含む、種々の各種エッチング液が使用され得る。該エッチング液は、一般的には、その他の材料及び／又は相を除去し、そしてケイ素合金の微細構造中に存在するケイ素ナノ構造相のみを不可欠に残すために選択される。最も好ましいエッチング液は、一般的に溶液として使用され、そして一般的に水溶液として使用されるフッ化水素酸（HF）である。

【0023】

微細構造中に、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルト、又はナノロッド、ナノシート、ナノプレート及びナノレイヤーを含む類似の形態を形成し得る好ましい多相ケイ素合金の1つの型は、ケイ素を共沈殿生成物、共析晶反応生成物の1つの要素の相とした共析晶反応を受ける、少なくとも1つの構成成分の相を有するものを含む。

【0024】

好ましい多相ケイ素合金のその他の型は、ケイ素を共結晶化反応生成物の1つの要素の相とした共晶反応を受ける、少なくとも1つの構成成分の相を有するものを含む。

【0025】

好ましい多相ケイ素合金のその他の型は、その凝固経路において第1の相としてのケイ素を有するものを含む。

【0026】

さらに、得られた残留したケイ素ナノ構造は、先に定義したように、好ましくはナノワイヤー及びナノベルトである。種々のナノ構造形態及びサイズが収集される一方で、最も好ましくは、該ケイ素ナノ構造は、実質的にナノワイヤー及びナノベルトから成る。さらに、種々のナノ構造の混合物は、本発明から除外されるものではない。また、残ったケイ素ナノ構造は、ナノ構造の混合物を含み得る。しかし好ましくは、得られたケイ素ナノ構造の混合物は、50質量%を超えるナノワイヤー及びナノベルトを含み、そしてより好ましくは、70質量%より高いナノベルト及びナノワイヤー、なおかつ最も好ましくは、90質量%より高いナノワイヤー及びナノベルトを含む。

【0027】

本発明による得られたケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、電池に使用するアノードの製造に容易に利用される。またさらなる特徴において、本発明はまた、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを含むアノードであって、前記ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトが、ケイ素相、そして好ましくはケイ素ナノ構造相及び少なくとも1つの他の相を有する多相ケイ素合金を与える段階；前記他の相を選択的に除去するエッチング液を用いて前記多相ケイ素合金をエッチング処理する段階；前記エッチング液及びエッチング処理された他の相材料を除去する段階；及び残ったケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを得る段階；を含む方法により製造される、アノードを提供する。

【0028】

本方法により製造されたケイ素ナノワイヤー及びナノベルトがリチウム電池のアノードに使用された場合、該電池は通常の蓄電容量よりも高いものを示すため、本発明はまた、リチウム電池の製造にも特に適する。

【0029】

また、さらなる特徴において、本発明はまた、リチウム電池、好ましくはリチウムイオン二次電池、固体リチウム二次電池又はリチウムポリマー二次電池であって、該リチウム電池は、バインダー、導電性添加物、及び収集されたケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトで被覆された導電性基盤を含むリチウム電池を提供する。特に、該リチウム電池は、好ましくは、バインダーがアルギン酸ナトリウム、導電性添加物がカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボングラフェン又はこれらの混合物であり、そして該基盤が銅箔であるものである。

10

【0030】

好ましい態様の詳細な説明

本発明において、用語“electrochemical energy storage device”とは、電池等のようなデバイスを指すために使用される。さらに、本発明は、主にケイ素ナノ構造の製造に、及び、最も好ましくはアノードの製造において使用され得る、特にリチウム系電池の製造の使用のための、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトの製造に、関する。しかしながら、当業者は、本発明によるケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは広範にわたる利用においてもまた使用され得ることを承知するであろう。したがって、本発明は、電気化学的エネルギー蓄積デバイス産業に特に言及して記載されるが、当業者は、本発明がその他の適用において同様に適用されることを承知するであろう。

20

【0031】

ここで、本発明の種々の特徴は、さらに詳細に記載される。

【0032】

ケイ素合金

本発明の一つの特徴は、エッチング処理段階の前の、ナノワイヤー、ナノベルト、ナノロッド、ナノシート、ナノプレート、ナノレイヤー、又は類似の形態の形状中にケイ素ナノ構造相が存在する適した微細構造を有する、多相ケイ素合金の選択又は製造である。

【0033】

30

該製造物は、ケイ素ナノワイヤー及びケイ素ナノベルトを含む1次元ケイ素ナノ構造を実質的に含む一方で、該多相ケイ素合金中のケイ素ナノ構造は、ナノワイヤー、ナノベルト、ナノロッド、又は類似の形態を含む1次元ナノ構造で有り得ることがさらに明らかになる。該多相ケイ素合金中のケイ素ナノ構造はまた、ナノシート、ナノプレート、ナノレイヤー、又は類似の構造を含む2次元(2D)ナノ構造として存在し得る。本発明の実施において、ほとんどの2Dケイ素ナノ構造は、エッチング処理段階により1Dケイ素ナノ構造に転換されることが期待されると理解される。

【0034】

また、多相ケイ素合金は、該ケイ素ナノ構造を含むか形成し得るどのケイ素合金でもあり得る。ケイ素合金は、直接鋳造又は固化させた合金中に、又はその後の種々の熱処理の結果としての何れかにおいてケイ素合金微細構造が形成される材料を含み得る。

40

【0035】

一般的に、合金は、原子レベルにおいて、2種以上の成分原子の混合物である。それは、単相、例えば全ての構成原子の固溶体、又は種々の結晶構造を有する2種以上の構成相を有する多相合金からなり得る。

【0036】

熱処理等により、幾つかの合金は微細構造変化又は相変化(例えば単相から多相)を受け得る。このようにしてケイ素合金原料は、多相ケイ素構造が存在する場合はそのまま使用され、又はエッチング処理され得るケイ素ナノ合金を含む多相微細構造を提供するように使用前に温度又は熱処理を受け得る。

50



## 【0037】

以下は、好ましい多相ケイ素合金の3つの型、即ち、それらの微細構造中にケイ素ナノ構造を形成し得る、共析晶ケイ素合金、共晶ケイ素合金、及び第1結晶化相としてのSiを有するケイ素合金を開示する。

## 【0038】

共析晶ケイ素合金

1次元及び2次元ケイ素ナノ構造をその微細構造中に形成し得る好ましい多相ケイ素合金の1つの型は、ケイ素を、共沈殿した、共析晶反応生成物の1部分の相とした、共析晶反応を受ける少なくとも1つの構成相を有するものを含む。共析晶反応は、1つの固相が、冷却中の所定の温度において同時に2以上の固相に共分解する、不変の固相反応である。共析晶反応の2以上の共沈殿した生成物相は、通常、薄板又はロッド様微細構造を形成する別のプレート又はロッド形態である。サイズ、例えば、プレート又はロッドの厚さは、成長する微細構造の全面に母体の固相中の元素の相互拡散により制御される。固相中の比較的遅い元素の相互拡散により、共析晶反応の微細な薄板又はロッド様微細構造を得る。

10

## 【0039】

さらにまた、共析晶反応は、固相中の相互拡散の遅さに起因して冷却プロセス中において制御される場合、それが平衡状態図における共析晶温度よりも低い温度まで再加熱されると、はるかに細かい微細構造が形成され得る。共沈殿した共析晶反応中の1つの相が純粋なケイ素相であり、且つプレートの厚さ又はロッドの直径がナノメートルスケールである場合に、エッチング及び共析晶生成物中の他の部分の相を除去することにより、微細構造が得られ得る。

20

## 【0040】

上記微細構造及びその形成は、K. Yamamotoらにより[Micragravimetry Sci. Tech. XVI - I, 138 - 142頁(2005年)]におけるその $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$ 合金の研究において報告された。冷却プロセスにおいて、 $-\text{FeSi}_2(\text{HT})$ 相(ここでHTは高温を表す)が形成されるが、 $-\text{FeSi}_2(\text{HT}) - \text{Si} + -\text{FeSi}_2(\text{LT})$ で表されるその後の共析晶分解反応は通常の冷却プロセス中には生じない。平衡状態又は緩やかな冷却において、この反応は937において起こるであろう。807へ再加熱し1時間保持した場合、準安定の $-\text{FeSi}_2(\text{HT})$ 相は、純粋なケイ素のもう1つの相を有する薄板状微細構造及び $-\text{FeSi}_2(\text{LT})$ 相に分解する(ここでLTは低温を表す)。純粋なケイ素相の厚さは、ナノメートル範囲であり、そしてそのようなものとして、ナノプレート、ナノシート、又はナノレイヤーと呼ばれ得る。

30

## 【0041】

本発明の研究において、 $-\text{FeSi}_2(\text{LT})$ 相がエッチング処理されそして好ましくは除去され得ると、ケイ素ナノワイヤー及び/又はナノベルトが微細構造中の板状ケイ素相から形成され得る。これに対し、同様の化学組成とともに準安定の単相の $-\text{FeSi}_2(\text{HT})$ 相が使用された場合、単相材料しか存在しないためケイ素ナノワイヤーもナノベルトもエッチング処理によって形成されないであろう。

40

## 【0042】

同様に、K. Y. Sheemらによる米国特許出願公開第20040214085A1に開示されるように、多相ケイ素合金が急冷されてアモルファス状のケイ素合金又は多相合金が、その微細構造中に1D及び2Dケイ素ナノ構造なしに形成された場合でも、ケイ素ナノワイヤーはその後のエッチング処理により製造されることはない。

## 【0043】

さらにまた、T. N. Tiegsによる米国特許出願公開第20090186267A1号明細書及びD. Farrelらによる米国特許第7,569,202B2号明細書に開示されているように、その微細構造中に1D又は2Dナノ構造のない冶金等級のケイ素のエッチング処理によっては、ケイ素ナノワイヤーもナノベルトも製造され得ない。

50

## 【0044】

また、その微細構造中に1D及び2Dケイ素ナノ構造を形成し得る好ましい多相ケイ素合金の1つの型は、ケイ素を共析晶反応生成物の1つの要素の相とした共析晶反応を受ける少なくとも1つの構成相を有するものである。

## 【0045】

Si-M(ここで、MはFe又はPdを表す)で表される二元多相ケイ素合金において、Si-Fe及びSi-Pd合金のみが、共析晶反応生成物の一つの要素の相としてのケイ素を提供する共析晶反応を有する。

## 【0046】

Si-Fe合金において、好ましい組成範囲は、原子百分率で50%乃至99%がケイ素である。さらに好ましい組成範囲は、原子百分率で60%乃至90%がケイ素である。またさらに好ましい組成範囲は、原子百分率で65%乃至80%がケイ素である。最も好ましい組成範囲は、原子百分率で67%乃至73.5%がケイ素である。

10

## 【0047】

Si-Pd合金において、好ましい組成範囲は、原子百分率で33%乃至99%がケイ素である。さらに好ましい組成範囲は、原子百分率で40%乃至70%がケイ素である。またさらに好ましい組成範囲は、原子百分率で45%乃至55%がケイ素である。最も好ましい組成範囲は、原子百分率でおよそ50%がケイ素である。

## 【0048】

注目すべきは、Si-Pd合金の使用は、現在のところ、経済的観点からSi-Feと競合しないが、共析晶反応生成物中のケイ素ナノワイヤーの高い百分率を提供する。

20

## 【0049】

Si-M合金における不変の共析晶反応は、不変の共析晶反応、一元変異共析晶反応、並びに、Si-M-M<sub>1</sub>{式中、MがFe又はPdを表し、及びM<sub>1</sub>がSi及びM以外(即ち、Fe又はPd以外)の1種以上の元素を表す}で示される、三元及び多成分合金における多元変異共析晶反応まで、拡大され得る。実際に、M<sub>1</sub>は好ましくはFe又はPd以外であり、又は好ましくはAl、Cr又はMnである。

## 【0050】

また、本発明において、“共析晶反応”は、不変の共析晶反応、一元共析晶反応、並びに、二元、三元及び多元合金における多元共析晶反応を含む、上記全ての反応を指す。

30

## 【0051】

この型の合金の典型例は、Fe-Si-Al三元系である。この三元系における共析晶温度は、937の二元Si-Fe系の共析晶温度から750乃至720まで低下されることが報告された(V. Raghavan, J. Phase Equilibria Diffusion, 33(4)322-326頁(2012年))。共析晶温度が三元系においてより低く、そして反応が、拡散する1種以上の元素を含みそして形成する1種以上の相を含むため、共析晶反応中のケイ素相の寸法は、二元系よりも小さいものとなり、1D又は2Dケイ素ナノ構造の形成に好都合である。

## 【0052】

当業者は、M<sub>1</sub>がいかなる元素又は元素の組み合わせにも限定されないことを理解している。一般的に、好ましいM<sub>1</sub>元素は、合金中のケイ素ナノワイヤーのサイズ及び百分率を調整するのに役立つようなもの；合金コストを低下させるようなもの；及び/又は次のエッチング処理プロセスの例えば収率、製造コスト、及び環境への影響に有利になるようなものを含む。さらにまた、バルク量において広く入手可能な合金が好ましい。そのようなものとして、最も好ましい三元系は、Si-Fe-M<sub>1</sub>合金(M<sub>1</sub>はCr、Mn、Al等を表す)のようなものである。

40

## 【0053】

上記Si-M-M<sub>1</sub>多相ケイ素合金における好ましい組成範囲は、少なくとも1種の構成固体相が、ケイ素を共析晶反応の1つの要素の相とした共析晶反応を受けるようなものである。最も好ましい組成は、合金全体が共析晶反応を受けるようなものである。これは

50

、一元変異の共析晶に沿った、又は多元共析晶の表面上の不変の共析晶組成であり得る。

【0054】

共析晶反応が起こる組成範囲は種々の合金において大きく異なる。一般的に、ケイ素含有量は、原子百分率において10%より大きく、95%より少ないものが好ましい。10%より少ないと、純粋なケイ素相を形成するのが困難となり、そして、100%に近すぎると大きな一次ケイ素粒子の形成を避けることが難しくなるであろう。

【0055】

この方法によって、多相ケイ素合金は、ケイ素ナノワイヤー、ナノロッド、ナノプレート、ナノシート、ナノレイヤー等のような1-D又は2-Dケイ素ナノ構造として存在する固体ケイ素相を有するように形成され得る。

10

【0056】

共晶ケイ素合金

その微細構造中に1-D又は2-Dケイ素ナノ構造を形成し得る好ましい多相ケイ素合金のもう一つの型は、ケイ素を、共沈した共晶反応生成物の1つの要素の相とした共晶反応を受ける少なくとも1種の構成相を有するものを含む。

【0057】

典型的な共晶反応は、所定の温度において2以上の固体相へ共結晶化し、そして通常は薄板状又はロッド様の微細構造をも形成する液体又は溶融合金相を含む。多くの場合において、共晶反応の微細構造は、溶融相中への速やかな拡散に起因して共析晶反応のものよりも粗いものである。しかしながら、合金が過冷却されそして共晶反応が低温で行われるならば、例えば、Yaoら(Mater. Sci. Eng. A344, 10-19頁(2003年))により過冷却Si-Co合金において報告されているように、微細でかつナノメートルスケールの微細構造が形成され得る。さらにまた、共晶合金が溶融相から冷却され、アモルファス状の固体合金又はガラス相を形成し、そして共晶温度より低い温度に再加熱される場合、固体-固体反応が起こる。この固体-固体の擬似共晶反応は、最後の章に記載されるように実際には共析晶反応である。これは、その微細構造中に1D又は2Dケイ素ナノ構造を形成し得る多相ケイ素合金の範囲を非常に拡大するものである。

20

【0058】

そのようなケイ素合金は、二元及び多成分ケイ素合金中にSi-M<sub>II</sub>(M<sub>II</sub>は、Ag、Al、Au、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、La、Li、Mg、Mn、P、Pd、Pt、Rh、Ru、Sr、Ta、Ti、U、V、W、Zr及びYから選択される1種以上の元素を表す。)で表され得る。好ましくはM<sub>II</sub>は、ケイ素と低コストで合金を形成する、Al、Mg、Fe、Co、Cu及びCrを含む元素である。

30

【0059】

上記多相ケイ素合金の好ましい組成範囲は、ケイ素を、共晶反応生成物の少なくとも1つの要素の相とした、不変の共晶反応、一元変異の共晶反応及び多元変異の共晶反応を含む、少なくとも1種の構成液相又は冷却固相が共晶反応を受けるものである。最も好ましい組成は、合金全体が共晶反応を受けるものである。これは、一元変異の共晶に沿った、又は多元共晶の表面上の、不変の共晶組成であり得る。

【0060】

共晶反応が起こる組成範囲は、種々の合金において大きく変化する。しかしながら、合金中のSiのレベルは、好ましくは原子百分率で10乃至95%である。

40

【0061】

エッチング溶液及びエッチング処理プロセス

本発明の特徴は、合金の微細構造中に存在するケイ素相を収集のために残すように、他の元素及び/又は他の相を好ましくは又は選択的にエッチング処理しそして除去するエッチング液又はエッチング溶液の選択である。エッチングプロセスは、バッチ処理又は連続処理において多相ケイ素合金へ適用され得る。エッチング液はケイ素相のいくらかをエッチング処理し得ることが理解されるであろう。しかしながら、エッチング液は、高比率において、又はその他の相がケイ素相上への優位な影響無しに効果的に除去され得る速度に

50

において他の相を選択的にエッチング処理するように好ましく選択される。そのようなものとして、エッチング処理プロセスは、ケイ素微細構造からナノワイヤー及びナノベルトを含むケイ素ナノ構造を収集するために、ケイ素相を基本的に無傷で残す。

【0062】

該エッチング処理プロセスは、独立した製品としてのケイ素ナノ構造を製造するために使用され得る。或いは、該エッチングプロセスは、ケイ素ナノ構造を製造するために、他の原料中へと、又はそのまま他の原料と組み合わせて複合物を形成するのに使用され得るか、又は、該エッチング処理プロセスは、電池用のアノードのようなデバイスを作成するために基盤上にそのままケイ素ナノ構造を製造するために、行われ得る。

【0063】

該エッチング液又はエッチング溶液は、ケイ素相上の他の相を好ましくエッチング処理し得る任意の水溶液、有機溶液、又はこれらの組み合わせであり得る。当業者は、ケイ素相へのこれらの他の相を好ましくエッチング処理するならば他のエッチング媒体を使用してもよい。他の酸又は腐食性材料も使用され得るが、好ましいエッチング液は、フッ化水素酸である。

【0064】

その微細構造中にケイ素ナノ構造を有する多相ケイ素鉄合金のためには、水、有機溶媒又はこれらの混合物中のフッ化水素酸（HF酸）溶液が、他の相を除去するために好ましい。好ましいHF酸溶液は、1質量%乃至90質量% HF酸；またさらに好ましくは5質量%乃至80質量%のHF酸を含むHF酸溶液；またさらに好ましくは5質量%乃至50質量%のHF酸を含むHF酸溶液；またさらに好ましくは5質量%乃至30質量%のHF酸を含むHF酸溶液；またさらに好ましくは5質量%乃至20質量%のHF酸を含むHF酸溶液を含む。最も好ましい態様において、該エッチング液は、5質量%乃至15質量%のHF酸を含む、水、有機溶媒又はこれらの混合物の溶液である。

【0065】

$\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{HNO}_3 - \text{AgNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3 - \text{CuCl}_2$ 、 $\text{HF} - \text{CuCl}_2$  及び  $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$  といった他の強酸溶液が使用され得るが、一般的な製造結果はHF酸溶液より劣る。そのまま、これらの他の材料は典型的には、不十分に選択的な、又は多相ケイ素鉄合金中のケイ素上の他の相を選択的に除去するのが一般的に不可能なものであることが見出された。しかしながら、他の合金系におけるこれらの使用は、容認できる特性は提供できる。

【0066】

上記HF含有溶液は、しかしながら、酸等を含む他の成分と組み合わせてもまた使用され得る。例えば、硝酸、塩酸、過酸化水素、金属塩等が、HF溶液に添加され得る。他の成分の添加は、ケイ素ナノ構造の形態の修正及び収率を変更し得る。しかしながら、エッチング溶液中の他の構成成分の好ましい含有量は、HF酸の濃度よりも少ないものが好ましく、そして、これらの他の成分が存在する場合の最も好ましい範囲は、15%より低くそして最も好ましくは5%より低いものである。

【0067】

エッチング温度もまた、エッチング処理プロセス及び生成物ケイ素ナノ構造に影響を与える。例えば、該エッチングプロセスは、一般的に室温においておよそ3時間で完了され得る。高い温度（即ち20の室温より高温）は、エッチングプロセスを加速するが、ナノ構造の収率を低下させ得る。低温はプロセスの速度が有意に落ちるが、より均一なケイ素ナノ構造を製造し得る。そのようなものとして、好ましいエッチング温度範囲は、約0乃至約100；更に好ましい範囲は、約0乃至約50；そして最も好ましい範囲は、約0乃至約20である。

【0068】

エッチング持続時間もまたケイ素ナノ構造の純度及び収率に影響を与える。反応時間が短すぎると、一般的にナノ構造中の他の残留相（ケイ素以外の）の存在を生じ、そして、期間が長すぎると、ケイ素ナノ構造の収率が低下する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

ケイ素ナノ構造の純度は、ケイ素以外の元素の含有量によって決定され得る。好ましいエッチング持続期間は、80%を超える、そしてより好ましくは90%より高いケイ素の純粋なケイ素ナノ構造を生じる。最も好ましくは、製造されたナノ構造は、99%より高いケイ素を含む。

## 【 0 0 7 0 】

好ましいそのエッチング持続時間は、エッチング温度及び合金に依存する。室温でそして多相ケイ素鉄合金において、好ましいエッチング持続時間は、0.1乃至10時間；さらに好ましい範囲は0.5乃至6時間、そして最も好ましい範囲は0.5乃至3時間である。0においてそして多相ケイ素鉄合金においては、好ましいエッチング持続時間は1乃至48時間であり、そして最も好ましい範囲は12乃至24時間である。

10

## 【 0 0 7 1 】

適切なエッチング持続時間はまた、溶液の攪拌を付与することにより短縮され又は影響され得る。

## 【 0 0 7 2 】

プロセススケールアップ及び原料入手可能性

本発明の方法のその他の特徴は、大量生産のためのスケールアップが容易なことである。エッチング処理は、化学産業及び冶金産業等における工業プロセスに広く適用され、そしてしたがって、本発明のプロセスは、プロセススケールアップに非常に適している。

## 【 0 0 7 3 】

さらに、共析晶反応及び共晶反応のための完全な組成範囲を満たす多相ケイ素鉄合金の商業的供給源は、よく知られ、そして還元体源として鋼鉄及び鉄系材料産業において使用されている。そのようなものとして、これらの材料は、バルク量で低コストで容易に入手可能である。

20

## 【 0 0 7 4 】

導電体材料を用いたケイ素ナノワイヤーのさらなる被覆

本発明の方法によるナノワイヤー及びナノベルトのようなケイ素ナノ構造はまた、その電気伝導性を増強するために炭素又は他の導電材料で被覆され得る。そのような被覆プロセスは、既知の化学的プロセス、物理学的プロセス、そしてこれらの組み合わせにより及びその間で行われ得る。被覆に一般的に使用される方法は、化学蒸着プロセス(CVD)及び導電性ポリマー被覆プロセスを含む。したがって、本発明において、アノード及び電池に関してナノワイヤー及びナノベルトを含むケイ素ナノ構造の表現の使用は、純粋なケイ素ナノ構造同様に導電性被覆で被覆されたケイ素ナノ構造を指し得る。

30

## 【 0 0 7 5 】

アノード、リチウム電池及びこれらの製造プロセス

本発明は、上記に定義されたようなアノードを提供する。本発明の電池において使用されるアノードはまた、本発明のケイ素ナノワイヤー及び/又はケイ素ナノベルト、バインダー、例えばフッ化ポリビニリデン(PVDF)及びアルギン酸ナトリウムとともに、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及びカーボングラフェン等、又はこれらの混合物を含む導電性添加物とともに、被覆された導電性基盤を、一般的に金属製銅箔を、好ましく含む。

40

## 【 0 0 7 6 】

さらに、更なる特徴において、本発明は、

(i) 好ましくはフッ化ポリビニリデン又はアルギン酸ナトリウムであるバインダー、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及びカーボングラフェン等又はこれらの混合物から好ましく選択される導電性添加物、及び溶媒(好ましくは、PVDFに対してはN-メチルピロリドン、又はアルギン酸ナトリウムに対しては水)とともに、上記に記載された本発明のプロセスによって製造されたケイ素ナノワイヤー及び/又はナノベルトを混合することにより被覆スラリーを製造する工程；

(ii) 該被覆スラリーを銅箔のような電流コレクタに適用する工程；そして

50

( i i i ) 該被覆スラリーを電流コレクタ上で乾燥させそしてカレンダー仕上げる工程 ;

を好ましく含む、上記に定義されたようなアノードを作成するプロセスを提供する。

【 0 0 7 7 】

当業者は、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを含むアノードを作製するためのその他のプロセスを見出し得る。例えば、当業者は、アノードを直接形成するために、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトをそのまま固体基盤上で又は多孔性基盤中に、製造し得る。あるいは、当業者は、複合物中に又は基盤上に最初の多相ケイ素合金を“置き”、そして次に多相ケイ素合金をエッチングし得る。

【 0 0 7 8 】

これらの方法により、本発明の結果物ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、本発明によるリチウム電池、そして特にリチウム二次電池に使用するアノードを作成するために使用され得る。

【 0 0 7 9 】

さらにまた、本発明はまた、アノード活性材料が、ここに記載された本発明のプロセスにより製造されたケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを含む場合に特に高い蓄積容量を有する、リチウム電池（そして典型的にはリチウム二次電池）を提供する。結果として、本発明の電池は、高容量及び高められたサイクル安定性を有する。

【 0 0 8 0 】

また、本発明は、本発明により製造されるケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトを含むアノードを有するリチウム電池、そして好ましくはリチウム二次電池を提供する。上記に定義されるような電池は、リチウムイオン二次電池、固体リチウム二次電池及びリチウムポリマー二次電池から好ましく選択される。

【 0 0 8 1 】

例えば、リチウム二次電池の一つの態様を作成するために、上記に定義されたような本発明におけるアノードの用途及び隔離体により分けられたカソードは、電極集合体を形成するために使用される。該電極集合体は、円筒形に丸められそして次に円筒形の電池ケース部へ挿入される。電解液が次に隔離体及び電極の細孔に充填され、そして電池ケース部は密封され最終的な円筒形電池を形成する。上記電極集合体はまた、角柱状に丸められそして角柱形の電池ケース部に挿入され、角柱形のリチウム二次電池を形成する。

【 0 0 8 2 】

上記電極集合体はまた、円形に形成され得、そしてボタン電池を形成する。

【 0 0 8 3 】

カソードは、層状酸化物、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、等、ポリアニオン、例えば $\text{LiFePO}_4$ 、及びスピネル、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、又は硫黄又は空気極等のようないずれの市販のカソード材料でも作成され得る。電解液は、有機カーボネートに溶解した $\text{LiPF}_6$ 塩又はイオン性電解液を含む任意の他の市販の電解液であり得る。典型的な非水溶性液体電解液は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のようなリチウム塩とエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートのような有機カーボネートの混合物である。

【 0 0 8 4 】

該アノードはまた、電解液がリチウムイオン導電性ポリマー材料又はリチウムイオン導電性固体無機材料であり得る、それぞれリチウムポリマー二次電池又は固体リチウム二次電池において使用され得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 5 】

本発明をより良く理解し得るために、好ましい態様を添付の図面を参照して実施例のみをもって記載する。ここで：

【 図 1 】 図 1 は、( a ) エッチング処理前の市販の  $\text{-FeSi}_2$  ; ( b ) 乃至 ( d ) 40 分間のエッチング処理による、合金から製造されたケイ素ナノワイヤー及びナ

10

20

30

40

50

ノベルト；及び (e) ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトのEDX分析：の一連の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図である。

【図2】図2は、エッチング処理前後の市販の  $\text{-FeSi}_2$  の一連の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図である；

【図3】図3は、 $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$  合金及び  $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$  合金のエッチング処理された生成物の一連の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図である；

【図4】図4は、種々の時間でのエッチング処理後の  $\text{-FeSi}_2$  の一連の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図である；

【図5】図5は、本発明のケイ素ナノワイヤー及びナノベルトアノードの充放電サイクル性能のチャートを示す図である；

【図6】図6は、本発明による二次リチウム電池の分解斜視図を示す図である；そして

【図7】図7は、図6の電池に利用されるアノードの水平断面図を示す図である。図面は、以下の実施例を議論する際に使用される。

#### 【実施例】

#### 【0086】

本発明の特徴であると考えられる新規な特徴は、その構造、機構、操作の使用及び方法、並びにさらなるその特徴及び利点について、本発明の現在好ましい実施態様が実施例の方法によってのみ説明される、以下の実施例、及び図面からよりよく理解される。

#### 【0087】

しかしながら、実施例及び図面が、図示及び説明のみを目的とするものであり、そして本発明の限定を定義するために意図されたものではないことが明確に理解される。また、他に特に言及されない限り、個々に記載された特徴は全て、任意の組み合わせにおいて、上記局面の何れかと組み合わせられ得る。

#### 【0088】

#### ケイ素合金 実施例1

$\text{-FeSi}_2$  で表される市販のケイ素鉄合金を、市場から購入し、そしてこれは原子百分率でケイ素レベルが67乃至73.5%であった。

図1(a)は、受領した材料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図であり、交互のケイ素ナノレイヤーの微細構造及び  $\text{-FeSi}_2$  相の層を明らかに示す図である。エッチング前にケイ素ナノ構造が合金微細構造中に実際に存在することが観測され得る。

その後、図1(a)に示す微細構造を有する粉末の合金材料を、11.5質量%のHFの水溶性HF溶液中で、40分間室温においてエッチング処理した。このようにして製造されたケイ素ナノワイヤー及びナノベルトのSEM画像を、図1(b)乃至図1(d)に種々の倍率において示す。画像は、ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが、束状であり、直径又は厚さが20乃至100ナノメートル及び長さが約10ミクロンの個々のケイ素ナノワイヤー及びナノベルトを有することを示す。

製造されたケイ素ナノワイヤーのエネルギー分散型X線分光 (EDX) 分析を、図1(e)に示し、組成物中に基本的に純粋なケイ素を示す。

#### 【0089】

#### ケイ素合金 比較例1

実施例1のケイ素合金と同様の化学組成であるが単一の準安定原子の  $\text{-FeSi}_2$  相を有するケイ素鉄合金を市場より得た。この材料をケイ素合金実施例1と同様のエッチング溶液中でエッチング処理した。図2(a)のSEM画像は、その微細構造中にいかなるケイ素ナノ構造もない単相を示した。図2(b)のエッチング処理された生成物のSEM画像は、同様の倍率におけるケイ素合金実施例1の図1(d)と比較して、いかなるケイ素ナノワイヤー又はナノベルトも製造されていないことを示した。

これは、エッチング処理後に残るケイ素ナノワイヤー及び/又はナノベルトを単離しそして収集するための、1D及び/又は2Dケイ素ナノ構造が、エッチング処理前の合金微細構造中に存在する必要があることを示す。

#### 【0090】

10

20

30

40

50

## ケイ素合金 実施例 2

ケイ素合金比較例と同様の  $\alpha\text{-FeSi}_2$  単相合金をこの実施例において受領した材料の2つのうち1つとして使用した。他の合金は、原子比率において同様の名目の組成物  $\text{Fe}_{33}\text{Si}_{67}$  を有する低純度の市販のケイ素鉄合金である。注目すべきことは、この後者の合金材料は、冶金産業のために大量に製造されそして低コストで供給され得るものであることである。

しかしながら、いかなるケイ素ナノ構造も受領した合金中に存在しなかったので、例えば、ケイ素合金比較例 1 に示されたように、いかなるケイ素ナノ構造も、受領した上記合金のエッチング処理によって製造され得なかった。

その微細構造中に許容できるケイ素ナノ構造を有する適切な多相ケイ素合金を製造するために、両方の合金に熱処理を適用した。次に、ケイ素合金実施例 1 と同様のエッチング処理プロセスを使用し、ケイ素ナノ構造を製造した。受領した合金、そして室温まで冷却する前に種々の温度、種々の時間で前処理したものとして、これらの実験の結果を、表 1 に示す。

【0091】

【表 1】

表 1.  $\text{FeSi}_2$  合金の熱処理、その後の化学エッチング処理

| ケイ素鉄源                  | 熱処理          | エッチング処理の結果  |
|------------------------|--------------|---|
| $\alpha\text{-FeSi}_2$ | 受領したもの       | ケイ素ナノ構造は製造されなかった  |
|                        | 800°C 20 時間  | 均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された   |
|                        | 850°C 20 時間  | 均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造されたが、800°Cにおけるものより低収率であった                                   |
| 低純度 $\text{FeSi}_2$    | 受領したもの       | ケイ素ナノ構造は製造されなかった  |
|                        | 800°C 2.5 時間 | 均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された   |
|                        | 800°C 7.5 時間 | 均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された   |
|                        | 800°C 20 時間  | 短時間 2.5 時間及び 7.5 時間のものよりも長い長さ(>10 $\mu\text{m}$ )及び高収率で、均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された |

【0092】

## ケイ素合金比較例 2

市販の  $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$  及び  $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$  合金（両者とも原子分率）を、エッチング処理のために入手した。 $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$  を、ケイ素合金実施例 1 と同様の条件でエッチング処理し、そして  $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$  を HF 水とエタノールの溶液（45 質量% HF の HF 酸の 3 mL を 10 mL エタノールに添加したもの）中でエッチング処理した。エッチング処理された生成物の形態を図 3 に示す。エッチング処理された  $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$  は、図 3 (a) において認められるように、様々であるが通常 1  $\mu\text{m}$  より厚い壁厚さを有する多孔性の構造を生じさせた。EDX 分析は、 $\text{Fe}/\text{Si}$  比が 1 以下であることを示し、これは  $\alpha\text{-FeSi}$  の層を示す。微細構造中に純粋なケイ素相を有していない合金組成物から予測されるように、いかなる純粋なケイ素相も製造されなかった。図 3 (b) に示されるように、エッチング処理された  $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$  生成物中には、いかなるケイ素ナノワイヤー又はナノベルトも観測されなかった。この合金は、その微細構造中に優先的に第 1 のケイ素相を有するが、ケイ素ナノ構造をほとんど有していないか又は全く有していない。

【0093】

## ケイ素合金比較例 3



全て原子分率で、他のケイ素合金である、 $W Si_2$ 、 $Cr Si_2$ 、 $Ti Si_2$ を市場より入手し、そしてケイ素合金実施例1のようにエッチング処理したが、これらの原料は全て単相の金属間の化合物合金であり、その微細構造中にいかなるケイ素相も存在しないため、全ていかなるケイ素ナノ構造も生じなかった。

また、注目すべきは、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、エッチング処理前にそれらの微細構造中に1-D及び／又は2-Dケイ素ナノ構造の形態でケイ素相を有する多相ケイ素合金から該エッチング処理プロセスによってのみ製造され得ることである。

【0094】

#### エッチング実施例1

本発明において、エッチング処理は、その微細構造中に1-D及び／又は2-Dケイ素ナノ構造を有する合金中の他の相を除去するために、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトの製造において重要なステップである。これらの実施例のための該エッチング溶液、又はエッチング液は、ケイ素合金実施例1において使用されたものと同様の溶液であり、そして11.5質量%のHFを有するHF水溶液である。

エッチング処理は、室温で40分間、攪拌することなく行われ、そして好ましい純度及び収率のケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された。

【0095】

#### エッチング実施例2

ケイ素合金実施例1のような $-Fe Si_2$ のエッチング処理を、3時間種々の温度において行った。結果を表2に要約する。反応はより高い温度で速く進行したが、ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの収率は低下したことは注目すべきことである。逆に、温度降下の場合に反応が有意に減速したが、より均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが製造された。

【0096】

【表2】

表2. エッチングプロセス及び生成物に対する温度効果

| 温度  | 相対的反応速度 | 製造                               |
|-----|---------|----------------------------------|
| 0℃  | 遅い      | より高い収率での、より均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルト   |
| 20℃ | 速い      | 均一なケイ素ナノワイヤー及びナノベルト              |
| 50℃ | 非常に速い   | より低い収率での、均一性の少ないケイ素ナノワイヤー及びナノベルト |

【0097】

#### エッチング実施例3

ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの形態及び収率に対するエッチング溶液の効果を研究するために、所定量の $HNO_3$ 、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 及び $H_2O_2$ をエッチング実施例1におけるようなHF溶液に添加した。表3に、試験したエッチング溶液及びそれらの反応生成物における影響を一覧にした。明らかに、HFエッチング溶液中の第2の酸の存在は、最終生成物に影響し得、そして、 $HNO_3$ 及び $H_2O_2$ の効果は、典型的に $HCl$ 及び $H_2SO_4$ のものよりもより有意であった。全体的に、ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの製造は、 $HNO_3$ 及び $H_2O_2$ の存在で大きく抑制され、実際に、1.5mLの $HNO_3$ 及び $H_2O_2$ をこれらの条件下で添加した場合にいかなるケイ素ナノワイヤー又はナノベルトも製造されなかった。

このことは、適切なケイ素ナノ構造を製造するために、ケイ素の除去中にわたってエッチング液が他の材料を選択的に除去するものであるべきことを示すものである。

【 0 0 9 8 】

【表 3】

表 3. エッチング実施例 1 の HF エッチング溶液 1.3 mL に加えた第 2 の酸及び反応生成物におけるそれらの影響の要約

| 酸                              | 加えた容量 /mL | 影響                 |
|--------------------------------|-----------|--------------------|
| HNO <sub>3</sub>               | 0.5       | 低収率                |
|                                | 1.5       | ケイ素ナノワイヤー及びナノベルト無し |
|                                | 3.0       | ケイ素ナノワイヤー及びナノベルト無し |
| HCl                            | 0.5       | 影響なし               |
|                                | 1.5       | 影響なし               |
|                                | 3.0       | 低収率                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.5       | 影響なし               |
|                                | 1.5       | 低収率                |
|                                | 3.0       | 低収率                |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 0.5       | 低収率                |
|                                | 1.5       | ケイ素ナノワイヤー及びナノベルト無し |
|                                | 3.0       | ケイ素ナノワイヤー及びナノベルト無し |

10

【 0 0 9 9 】

エッチング実施例 4

20

ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの製造におけるエッチング処理期間の影響を研究するために、ケイ素合金実施例 1 と同様のケイ素鉄合金及び標準的なエッチング溶液を使用した。エッチング時間を変化させた。形態変化の結果を、図 4 に、そして Fe / Si 比を表 4 に示す。エッチング処理後に鉄レベルが減少したことが認められた。40 分後に相を含む全ての鉄が除去され、そして純粋なケイ素ナノワイヤー及びナノベルトが得られた。

【 0 1 0 0 】

【表 4】

表 4. エッチング処理時間による Fe / Si 比変化

30

| エッチング処理時間 | 原子分率での Fe / Si 比 |
|-----------|------------------|
| 5分        | 0.33             |
| 10分       | 0.26             |
| 30分       | 0.25             |
| 40分       | 0                |
| 45分       | 0                |

40

【 0 1 0 1 】

エッチング比較例 1

上記分析によると、エッチング処理は、他の相の除去し及びナノワイヤー及びナノベルトのようなケイ素ナノ構造を得るための重要なステップである。ケイ素ナノワイヤー及び / 又はナノベルトが強酸を用いて鉄の化学的脱合金により形成され得るかを理解するために、所定の比率を有する以下の強酸、遷移金属塩及びそれらの混合物：HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、AgNO<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>、HF-CuCl<sub>2</sub> 及び HNO<sub>3</sub>-HCl を使用した。結果は、試験された上記酸及び塩又はその組み合わせが、ケイ素鉄合金中の他の相の選択的除去及びケイ素ナノワイヤーの製造に関して効果が無い及び / 又は化学的に不活性であることを示した。より詳細な結

50

果を表 5 に示す。

【 0 1 0 2 】

【表 5】

表 5. 他の強酸又は混合物を用いたケイ素鉄後金のエッチング処理の結果

| 酸又は混合物                              | 結果                                  |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| HNO <sub>3</sub>                    | ナノワイヤー(NW)又はナノベルト(NB)形成も伴わず、明確な反応なし |
| HCl                                 | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| AgNO <sub>3</sub>                   | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| CuCl <sub>2</sub>                   | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| HNO <sub>3</sub> -AgNO <sub>3</sub> | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| HNO <sub>3</sub> -CuCl <sub>2</sub> | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| HNO <sub>3</sub> -HCl               | NW又はNB形成も伴わず、明確な反応なし                |
| HF                                  | 均一なNW又はNB形成を伴う反応が急速に進行した            |
| HF-AgNO <sub>3</sub>                | 均一だがより少量のNW又はNB形成を伴う反応が急速に進行した      |
| HF-CuCl <sub>2</sub>                | 均一だがより少量のNW又はNB形成を伴う反応が急速に進行した      |

10

20

【 0 1 0 3 】

#### 電気化学的性能実施例 1

電気化学的特性のために、本発明におけるケイ素ナノワイヤー及びナノベルトを、炭素源としてのエチレンを用いた C V D プロセスにより導電性炭素で先ず被覆した。熱分析は、炭素被覆が 13 質量%で構築されたことを示した。作用電極を、電流コレクタとしての銅箔上にスラリー成形により製造した。スラリーは、ケイ素ナノワイヤー及びナノベルト（乾燥固体に基づき 63.75 質量%）、アルギン酸ナトリウムバインダー（乾燥固体に基づき 15 質量%）、及び導電性炭素（21.25 質量%）を含んでいた。電極を真空オーブン中で室温において数日間乾燥させた。該電極を、C R - 2032 型のコイン電池形態に組み立てた。リチウム箔を対電極として使用した。電解液は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（容量で 1 : 1 : 1）から成る溶液中に溶解した 1 M の L i P F<sub>6</sub> から成る。充放電特性を、アルビン（A r b i n）社製 B T - 2000 バッテリー試験システムを用いて 0.01 乃至 1.5 V（対 L i<sup>+</sup> / L i）の電圧範囲において、所望の電流密度において定電流で試験した。

30

図 5 は、420 mA / g において試験したケイ素ナノワイヤー及びナノベルトの充放電サイクル性能（図中の S i N W s として示す）を示す図である。ケイ素ナノワイヤー及びナノベルトアノードは、炭素で被覆されたケイ素に基づいて最大 1100 mA h / g の初期可逆容量で、サイクルにより緩やかな割合で減少することを示した。200 サイクルの後に、その容量は、最大 800 mA h / g が残存し、最大 73% の容量保持を有していた。

40

対照として、市販のグラファイトの理論容量及びグラファイトのサイクル性能もまた図 5 中を含める。

【 0 1 0 4 】

#### 概略的なアノード及びリチウム二次電池実施例 1

図 6 は、ケース 18 中の非水電解液を含む多孔性材料形状を成す隔離体 16 によりアノード 14 を隔離する、多数のカソード 12、及び最上部のキャップ 20 を有するリチウム二次電池を一般的に示す図である。図 7 に見られるように、アノード 14 は、ケイ素ナノワイヤー及び / 又はナノベルト、導電性添加物及びバインダー材料を含む活性材料被覆 26 で両側が被覆された、中央の銅製の電流コレクタ 24 を有する。

あるいは、隔離体 16 が、リチウムポリマー二次電池におけるようなりチウムイオン導

50

電性ポリマーであるか、又は固体リチウム二次電池におけるような固体のイオン導電性無機又は有機材料である、リチウム二次電池が製造され得る。

又は、本発明のケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトは、従来の構造設計及び技術を用いて電池の製造に容易に使用され得る。

【0105】

このように、本発明によれば、上記に記載された目標、目的及び利点を完全に満たす、ケイ素ナノワイヤー及び／又はナノベルトの製造方法、及びリチウム電池におけるアノードへのその使用が提供されたことが明らかである。したがって、記載された本発明の特定の態様を受けて、その代替手段、変更及び変形が、当業者により示唆され得、そして、本願明細書は、添付された特許請求の範囲内に属する全てのそのような代替手段、変更及び変形を包含することを意味することが理解される。

10

【0106】

加えて、明確化のため及び特に明記しない限り、用語“comprise”及びその語の変形等“comprising”及び“comprises”は、本願明細書の記述及び特許請求の範囲に使用される場合、その他の添加剤、成分、整数又は工程を除外することを意図するものではない。さらに、ここに例示して開示された本発明は、ここに特に開示されていない任意の成分がない場合に好適に実施され得るものである。

【0107】

さらに、形容詞又は副詞とともに使用される場合の“実質的に(substantially)”又は“基本的に(essentially)”のような語は、独自の特性の範囲を拡大することを意図し；例えば実質的に平面は、平面、ほぼ平面及び／又は平面要素と関連付けられる示された特性を意味することを意図する。

20

【0108】

さらにまた、用語“he(彼)”、“him(彼に)”、又は“彼の(his)”の使用は、男性の人物へ特に向けられているものとして意図するものではなく、そして、“彼女(she)”、“彼女に(her)”、又は“彼女の(hers)”と容易に読み得る。

【0109】

また、この議論は、発明者に知られている従来技術を引用してきたが、議論された全ての技術が本発明に対し引用できることが許可されるものではない。

30

【図 1】

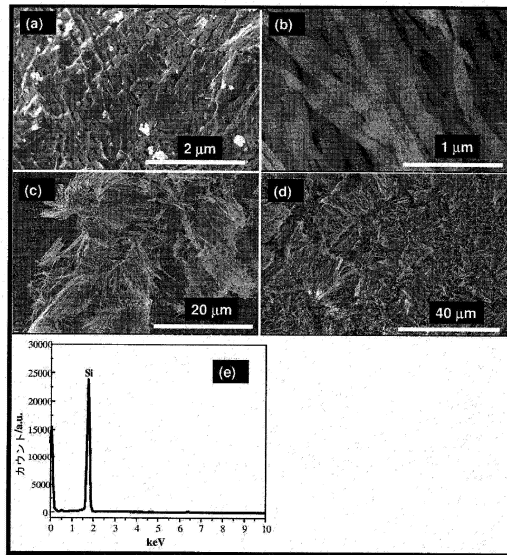


図 1

【図 2】

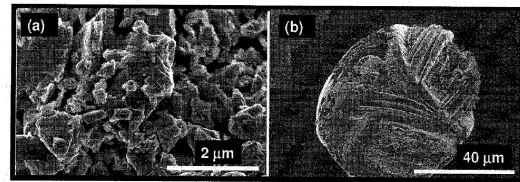


図 2

【図 3】

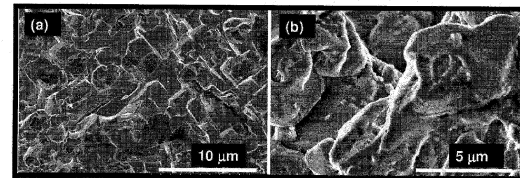


図 3

【図 4】

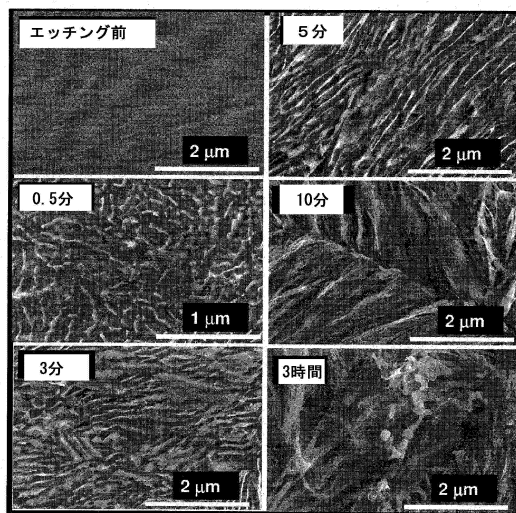


図 4

【図 5】

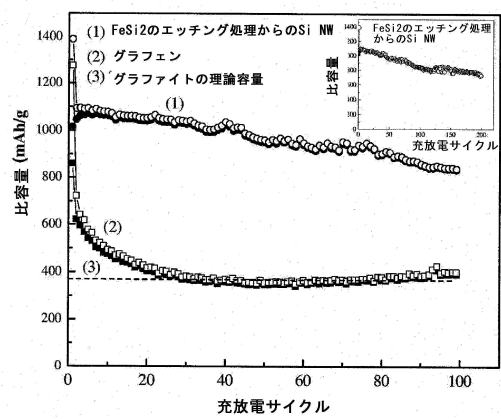


図 5

【図 6】

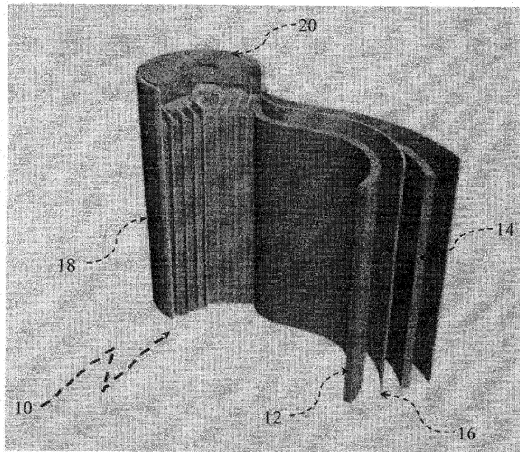


図 6

【図 7】

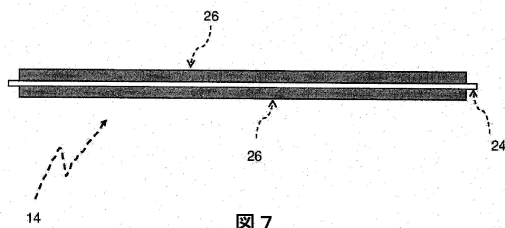


図 7

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 C  
H 0 1 M 4/66 (2006.01) H 0 1 M 4/66 A
- (72)発明者 フー, ユーハイ  
カナダ国 オンタリオ エヌ5エックス 4エム2, ロンドン, フォガーティ ストリート 10  
64
- (72)発明者 リー, シフエイ リー  
カナダ国 オンタリオ エヌ6ジイ 3エイチ2, ロンドン, プラズ レーン 24-459
- (72)発明者 リー, ルーユイン  
カナダ国 オンタリオ エヌ5エックス 0イー1, ロンドン, サンディブルック ドライブ 5  
99
- (72)発明者 ヤン, クァンミン  
カナダ国 オンタリオ エル5エヌ 4アール4, ミシサガ, サー モンティーズ ドライブ 1  
677

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特表2013-538777(JP, A)  
米国特許第07569202(US, B2)  
特開2004-214054(JP, A)  
特開2012-064538(JP, A)  
特表2013-523588(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3