

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 4 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550167

研究課題名（和文） シリコンチップ埋め込み超微小リチウム 2 次電池の構成と高機能化に関する研究

研究課題名（英文） Study on the fabrication and high-performance of ultra-micro lithium secondary batteries embedded in silicon chips

研究代表者

栗山 一男（KURIYAMA KAZUO）

法政大学・理工学部・教授

研究者番号：20125082

研究成果の概要（和文）：シリコン超 LSI 技術を駆使し、300 ミクロン平方の $\text{Au}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （正極）/過塩素酸リチウム添加ポリメタル酸メチル樹脂（固体電解質）/多結晶シリコン（負極）構造をシリコン基板に埋め込んだ微小リチウム 2 次電池の開発を行った。充電電流 3nA、放電電流 10pA 時の放電容量は $3.7 \text{ nAh}/\text{cm}^2$ であった。シリコン負極へのリチウムイオンの挿入・脱着過程における負極表面の構造変化を電子顕微鏡を用い原子レベルで観測した。

研究成果の概要（英文）：All-solid-state Li ion secondary battery, consisting of multiple layers (Poly Si anode / a poly methacrylate acetate (PMMA) electrolyte / LiMn_2O_4 cathode), is prepared using Si very-large-scale integration technologies. The PMMA solid electrolyte containing LiClO_4 for the battery is embedded into an individual trench ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$ in area and $2.0 \mu\text{m}$ in depth) of a double insulating layer ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$), which is directly stacked on a poly Si layer, leading to a Li free anode. The individual battery demonstrates a specific capacity of $3.70 \text{ nAh}/\text{cm}^2$ obtained for the charge of 3 nA and discharge of 10 pA.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：超微小電池・リチウム 2 次電池・シリコンチップ埋め込み

1. 研究開始当初の背景

従来のリチウム 2 次電池の開発は主として能動素子であるシリコン集積回路と独立に形成技術が検討されている。全固体型リチウムマイクロ 2 次電池の基本構想は 1990 年代初頭から国内外で基礎研究が行われており、正極

材料および固体電解質の個別研究は一応の成功を収めている。しかし、シリコン集積回路との一体化ならびに微小電気機械システム (MEMS) 駆動用マイクロ 2 次電池を念頭に置いた研究はほとんど行われていない (Y. S. Park et al.; Electrochem. Solid State Lett.,

2, 58-59 (1999), P. Birke et al.; Solid State Ionics, **118**, 149-157 (1999)、W. C. West et al.; J. Microeng. **12**, 58-62 (2002) など参照)。研究代表者らの見解では、従来のマイクロバッテリー形成技術はシリコン集積化技術にはなじまない個別素子としての機能性のみを追求して来たところに問題点があるように思われる。

2. 研究の目的

本研究は半導体集積化技術として多用されているサブミクロンの薄い活性領域の形成が可能で微細加工技術を駆使し、ゾル-ゲル・スピンドコーティング法等を併用することによりシリコン基板内に 300 ミクロンサイズの全固体型リチウム 2 次電池を構築しようとする点に当該研究の位置づけがある。MEMS 用微小電源を目指して、わが国で世界に先駆け先導的に本研究を実施する意義は非常に大きいと考える。MEMS のようなマイクロマシーンを駆動するためには、微小電源供給システムを構築しなければミクロンサイズのシステムを駆動することの機能性を低減させる。MEMS を駆動させるために外部から例えば細線により電力を供給できたとしても自立性に欠けたシステムと考えざるを得ない。仮に、外部から電磁波等により電力を供給できたとしても、電磁波が遮蔽されている環境下、例えば人体深部では MEMS を駆動することに困難性をもたらす。本研究は基盤研究 (B) 『シリコン基板上へのリチウムイオン積層伝導薄膜の形成と物性評価 (平成 12~14 年度)』及び基盤研究 (B) 『シリコン基板埋め込みマイクロ二次電池内リチウムイオンの動的挙動のナノスケール評価 (平成 15~17 年度)』の成果に基づき、最小溝幅 300 平方ミクロンの全固体型リチウム 2 次電池を目標にこれまでの研究を格段に発展させることを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に示すように、シリコン VLSI 技術を駆使し、シリコンウエハー上に堆積させた SiO_2 、多結晶シリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 の多層構造を形成し、深さ約 $2 \mu\text{m}$ の電池埋め込み用の溝を作成する。多結晶シリコン層へは予めリン ($1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) 及びホウ素 ($5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) をイオン注入することにより導電性をもたせ負極とした。

固体電解質としてはポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリメタル酸メチル樹脂 (PMMA) 及び六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をドーブ

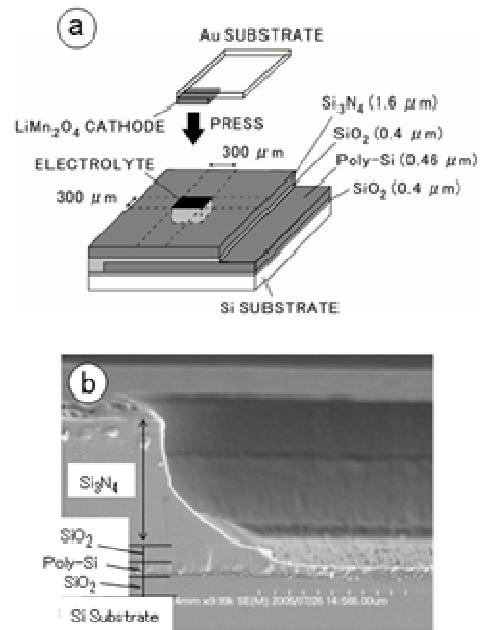


図 1 300 ミクロン平方微小リチウム 2 次電池の構成

した Spin-on-glass (SOG) の 3 種類を試みた。電解質を面積 $300 \mu\text{m}$ 平方、深さ約 $2 \mu\text{m}$ の溝内に埋め込み、予め Au 基板に研究代表者らが独自に開発したスピンドコート法 (Appl. Phys. Lett., 76, 2238 (2000) など) で正極 LiMn_2O_4 を形成しておき、圧着することにより超微小リチウム 2 次電池を作成した。

スピンドコート法で作成した LiMn_2O_4 を同定するためにラマン散乱分光法を用いた。図 2 に示すように、 LiMn_2O_4 の Mn-O 伸縮振動 (A_{1g} モード) が観測され、 LiMn_2O_4 が形成されていることを確定してから微小リチウム 2 次電池の充放電特性を測定した。

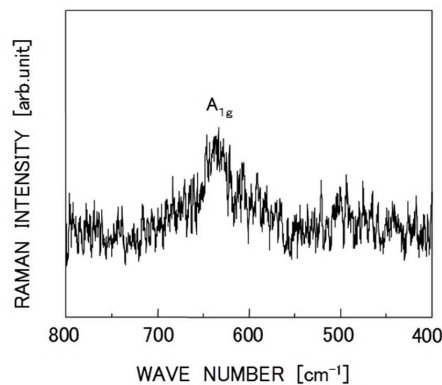


図 2 スピネル型 LiMn_2O_4 のラマン散乱スペクトル

4. 研究成果

(1) 図3 (a)にPMMA 電解質を使用した面積 $300 \mu\text{m}$ 平方の $\text{Au}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (正極) / PMMA (固体電解質) / poly-Si (負極) 構造を有するリチウムフリー負極の微小リチウム2次電池の充放電特性の一例を示す。充電電流 3nA 、放電電流は 10pA である。なお、PMMA には過塩素酸リチウム (LiClO_4) を $4.39 \times 10^{-3} \text{mol}$ 添加している。図3 (b)にこの微小電池の放電容量特性を示す。放電容量は $3.7 \text{nAh}/\text{cm}^2$ であった。

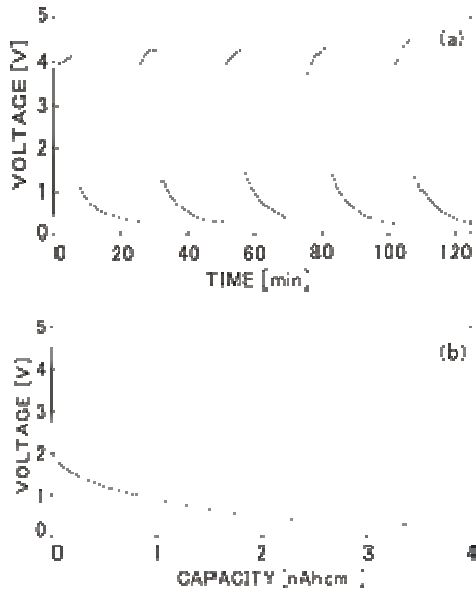


図3 (a) $300 \mu\text{m}$ 平方の $\text{Au}/\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PMMA}/\text{poly-Si}$ リチウム2次電池の充放電特性 (充電電流 3nA 、放電電流 10pA)。 (b) 微小電池の放電容量特性 (放電容量 $3.7 \text{nAh}/\text{cm}^2$)。

(2) PMMA 中に含有している Li 濃度を推定するために、ラザフォード後方散乱 (RBS) 法 (発表論文③に記載されている手法) を用いた。その結果を図4に示す。ここで、PMMA 中の塩素とリチウムの含有量を等価と仮定し、電池埋め込み層のシリコン原子と塩素原子に対する後方散乱収量比から推算した Li 濃度は $2.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ であった。【注: Li 濃度の直接測定は、分析ビーム (He イオン) に対する Li 原子の後方散乱断面積が非常に小さいため RBS 法では定量分析はできない。】

(3) 充放電を5回繰り返した前後の poly-Si 負極の原子レベルの乱れを電子顕微鏡を用いて観測した。充放電前後の電子顕微鏡写真を図5 (a)及び(b)に示す。充放電前の図(a)から Si (111) 面の Si 原子が格子間隔 3.11\AA で整列していることがわかる。充放電を繰り返すと格子の乱れが顕著になっていること

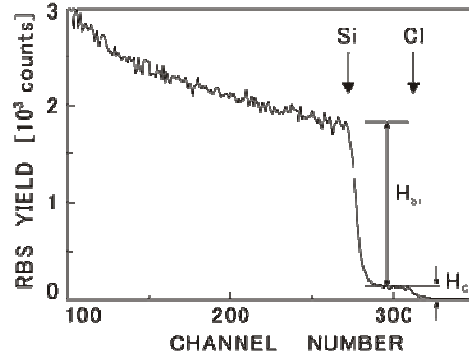


図4 シリコン基板上の PMMA 固体電解質のラザフォード後方散乱測定結果

がわかる。この微小電池中の Si 負極中へ充放電過程で Li イオンの挿入・脱着が繰り返されていることを反映している。詳細については発表論文①に記載されている。

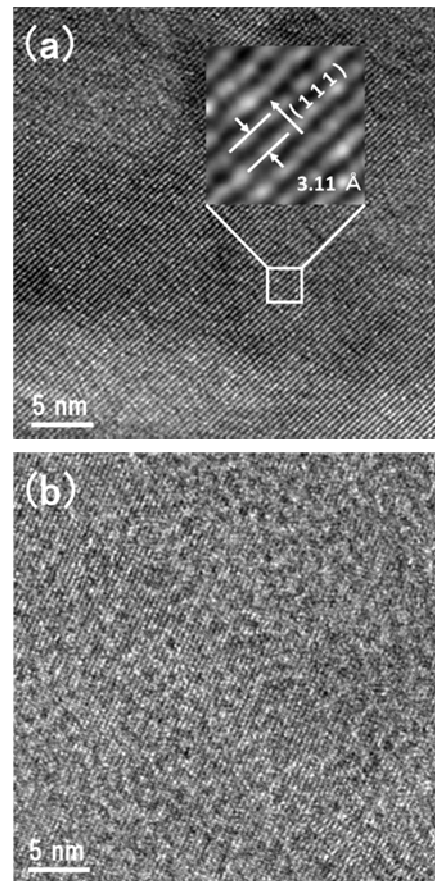


図5 充放電前後の poly-Si 負極の電子顕微鏡写真。(a) 充放電前、(b) 充放電後

本研究により負極にリチウム金属層を使用しないシリコンチップ搭載 MEMS 用超小型リチウム2次電池への基礎が構築できたと思われる。さらに、新しい負極材料として導

電性 ZnO 単結晶透明電極を開発すべく、イオン注入 ZnO の物性評価を行った（発表論文リスト参照）。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

- ① Y. Yamada, T. Nozaki, K. Kuriyama, K. Kushida, Three hundred micron squared all-solid-state Li ion secondary battery fabricated by Si very large scale integration technology, J. Alloy Compounds, 査読有、551巻、2013、44-47
- ② 串田一雅、栗山一男、“髪の毛サイズの超微細リチウム電池の開発とそのマテリアルの性質”, Material Stage, 査読無、12巻、2012、43-46
- ③ T. Oga, Y. Izawa, K. Kuriyama, K. Kushida, and A. Kinomura, Origins of low resistivity in Al ion-implanted ZnO bulk single crystals, J. Appl. Phys. 査読有、109巻、2011、123702-1-5
- ④ Y. Izawa, K. Matsumoto, K. Kuriyama, K. Kushida, Evaluation of zinc interstitial in Si-ion implanted ZnO bulk single crystals by a Rutherford backscattering study: An origin of low Resistivity, Nucl. Instrum. Methods B, 査読有、268巻、2010、2104-2106
- ⑤ K. Kushida, Y. Ichihashi, Y. Suzuki, K. Kuriyama, Electronic structural difference between Li_7VN_4 and Li_7MnN_4 due to the replacement of V with Mn: A simulation by a discrete variational X α method, Physica B, 査読有、405巻、2010、2305-2310
- ⑥ K. Kuriyama, Y. Yamashita, Y. Suzuki, K. Matsumoto, K. Kushida, Raman scattering from the filled tetrahedral semiconductor LiMgAs , 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings, 査読有、1199巻、2010、67-68
- ⑦ K. Kuriyama, K. Matsumoto, K. Kushida, Q. Xu, Persistent photoconductivity and photo-responsible defect in 30 MeV-electron irradiated single crystal ZnO, 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings, 査読有、1199巻、2010、89-90

〔学会発表〕（計 11 件）

- ① 山下大輝、桑野慎一、栗山一男、串田一雅、リチウム二次電池正極材料 Li_8SiN_4 の結晶作成と物性評価、60回応用物理学関係連合講演会、2013年3月28日、神奈川工科大学
- ② 井上裕輔、桑野慎一、栗山一男、串田一雅、 $\text{LiMg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{N}$ の結晶作成と物性評価、59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大学
- ③ 桑野慎一、青山晴宣、栗山一男、串田一雅、リチウム2次電池正極材料 Li_8GeN_4 の結晶作成と物性評価、59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大学
- ④ Y. Suzuki, Y. Inoue, K. Kuriyama, K. Kushida、Synthesis and some physical properties of $\text{Li}_7\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_4$ 、Int. Conf. Materials for Advanced Technology (ICMAT 2011) 26 June - 1 July, 2011 Singapore
- ⑤ 井上裕輔、鈴木優平、栗山一男、串田一雅、 $\text{Li}_7\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_4$ の結晶作成と物性評価、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011. 3. 26、神奈川工科大学
- ⑥ H. Aoyama, Y. Suzuki, K. Kuriyama, K. Kushida, Growth and Raman scattering of disordered Li_8GeN_4 、第 16 回結晶成長国際会議、2010. 8. 12、中国・北京
- ⑦ Y. Suzuki, K. Kuriyama, K. Kushida, Growth and some physical properties of β and γ - Li_7VN_4 containing isolated VN_4 tetrahedra、第 16 回結晶成長国際会議、2010. 8. 12、中国・北京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗山 一男 (KURIYAMA KAZUO)

法政大学・理工学部・教授

研究者番号：20125082

(2) 研究分担者

串田 一雅 (KUSHIDA KAZUMASA)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：80372639

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：