

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6211836号  
(P6211836)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.

HO2J 7/00 (2006.01)

F 1

HO2J 7/00

B

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-145081 (P2013-145081)  
 (22) 出願日 平成25年7月11日 (2013.7.11)  
 (65) 公開番号 特開2014-39459 (P2014-39459A)  
 (43) 公開日 平成26年2月27日 (2014.2.27)  
 審査請求日 平成28年6月23日 (2016.6.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-158370 (P2012-158370)  
 (32) 優先日 平成24年7月17日 (2012.7.17)  
 (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 高橋 圭  
 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  
 (72) 発明者 渡邊 一徳  
 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  
 (72) 発明者 高橋 実  
 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 田中 慎太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】充電装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

蓄電池を充電する充電装置であって、  
 電源制御回路から供給される充電電流に応じた電流を発生させる回路と、  
 ゲートに入力されるパルス信号に応じて、オン状態又はオフ状態となり、チャネル形成領域に非単結晶の結晶構造を有する酸化物半導体を用いたトランジスタと、  
 前記トランジスタに直接接続され、前記オン状態のトランジスタを介して前記充電電流に応じた電流が流れることにより、前記充電電流に応じた電荷が蓄積される容量素子と、

前記電荷が蓄積される容量素子の電位が、基準電位以上になったときに、前記蓄電池の充電終了を指示する信号を前記電源制御回路の制御回路に出力する回路と、を有し、

前記酸化物半導体は、透過型電子顕微鏡を用いた観察によって結晶粒界が確認されない領域を有し、

前記蓄電池の充電終了を指示する信号が、前記電源制御回路の制御回路に出力されることにより、前記充電電流の供給が終了されることを特徴とする充電装置。

## 【請求項 2】

蓄電池を充電する充電装置であって、  
 蓄電池の充電電流が流れる抵抗素子と、  
 前記抵抗素子に印加される電圧に基づいて、前記充電電流に応じた電流を発生させるオペアンプと、

ゲートに入力されるパルス信号に応じて、オン状態又はオフ状態となり、チャネル形成

10

20

領域に非単結晶の結晶構造を有する酸化物半導体を用いたトランジスタと、

前記トランジスタに直接接続され、前記オン状態のトランジスタを介して前記充電電流の一部が流れることにより、電荷が蓄積される容量素子と、

前記電荷が蓄積される容量素子の電位が入力される第1の入力端子、及び基準電位が入力される第2の入力端子を有する比較器と、を有し、

前記酸化物半導体は、透過型電子顕微鏡を用いた観察によって結晶粒界が確認されない領域を有し、

前記容量素子の前記電位と、前記基準電位とを比較することにより前記比較器の出力電位が切り替えられ、

前記出力電位が切り替えられることにより、前記充電電流の供給が終了されることを特徴とする充電装置。 10

#### 【請求項3】

請求項2において、

前記比較器は、ヒステリシスコンパレータであることを特徴とする充電装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、または、マニュファクチャに関する。特に、本発明は、例えば、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明は、蓄電池の充電装置に関する。 20

##### 【背景技術】

##### 【0002】

近年、携帯電話やスマートフォンに代表される携帯端末の電源として、或いは、電気自動車などのモータ駆動の電源として、リチウム二次電池のような蓄電池が広く利用されている（特許文献1参照）。

##### 【0003】

このような蓄電池の充電装置として、蓄電池の端子電圧を計測して充電完了を判定する充電装置や、充電電流（蓄電池を充電するために必要な電流）を積算して充電電流積算値を算出し、充電完了を判定する充電装置が開発されている（特許文献2参照）。 30

##### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0004】

【特許文献1】特開2006-269426号公報

【特許文献2】特開2004-364419号公報

##### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0005】

特許文献2では、充電回路1のプラス側入力端子TM1及びマイナス側入力端子TM2があり、マイコン5内にはアナログ入力をデジタル信号に変換するアナログ／デジタルコンバータ（A／Dコンバータ、ADCともいう）が内蔵されている。これは、蓄電池2等がアナログで動作するのに対して、マイコンや、充電回路1の外部の回路はデジタル信号に基づいて動作するためである。 40

##### 【0006】

しかしながら、充電装置内にアナログ／デジタルコンバータが存在すると、アナログ／デジタルコンバータの消費電力が大きいので、充電装置の消費電力が増大してしまうという問題点があった。

##### 【0007】

以上を鑑みて、開示される発明の一態様では、消費電力の小さい充電装置を得ることを課題の一とする。 50

**【 0 0 0 8 】**

なお、上記課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、上記の課題を解決する必要はないものとする。なお、上記以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、課題を抽出することが可能である。

**【課題を解決するための手段】****【 0 0 0 9 】**

開示される発明の一態様は、蓄電池を充電する充電装置であって、蓄電池の充電電流に応じた電流を発生させる回路と、当該充電電流に応じた電流を流すことにより、電荷を蓄積する回路と、当該電荷が蓄積される回路の電位が、基準電位以上になったときに、当該蓄電池の充電終了を指示する信号を出力する回路と、を有することを特徴とする充電装置に関する。 10

**【 0 0 1 0 】**

蓄電池の充電電流（ $I_c$ とする）は、アナログ的に変化するアナログ信号である。また蓄電池の充電電流は、既知の抵抗値を有する抵抗素子を流れる。当該抵抗素子の両方の端子に電気的に接続されている電圧電流変換回路により、当該抵抗素子の両端の端子の電位差が検知される。 20

**【 0 0 1 1 】**

当該電圧電流変換回路は、当該抵抗素子の両方の端子の電位差に応じた電流（ $I_s$ とする）を出力する。よって、電流 $I_s$ は、充電電流 $I_c$ に応じた電流であり、または充電電流 $I_c$ の一部である。当該電圧電流変換回路は、充電電流 $I_c$ に応じた電流 $I_s$ を発生させる回路である、または充電電流 $I_c$ からその一部の電流である電流 $I_s$ を発生させる回路であるといえる。 20

**【 0 0 1 2 】**

当該電圧電流変換回路の出力は、スイッチング素子である、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタ（以下「酸化物半導体トランジスタ」という）のソース又はドレインの一方に電気的に接続されている。また当該酸化物半導体トランジスタのゲートには、パルス信号が入力され、当該パルス信号に応じてオン状態又はオフ状態が切り替わる。 30

**【 0 0 1 3 】**

当該トランジスタのソース又はドレインの他方は、容量素子に電気的に接続されている。当該トランジスタがオン状態の時に、電流 $I_s$ がトランジスタのソース及びドレイン間を流れ、容量素子に電荷が蓄積される。 30

**【 0 0 1 4 】**

容量素子の一方の端子及び当該トランジスタのソース又はドレインの他方は、比較器の第1の端子に電気的に接続されている。当該比較器の出力電位は、電荷が蓄積された容量素子の一方の端子の電位が、当該比較器の第2の端子に入力される基準電位以上になったときに、低レベル電位 $V_L$ から高レベル電位 $V_H$ に変化する。 40

**【 0 0 1 5 】**

上記基準電位として、蓄電池の充電終了に対応する電位を設定することで、容量素子の一方の端子の電位が基準電位以上になった時点で、充電を終了することができる。すなわち、当該比較器の出力電位は、蓄電池の充電終了を指示する信号であり、当該比較器は、蓄電池の充電終了を指示する信号を出力する回路であるといえる。 40

**【 0 0 1 6 】**

酸化物半導体トランジスタは、オフ状態でのリーク電流が、例えば、チャネル幅 $1 \mu m$ あたり $10 aA$  ( $1 \times 10^{-17} A$ ) 以下、好ましくはチャネル幅 $1 \mu m$ あたり $1 aA$  ( $1 \times 10^{-18} A$ ) 以下、より好ましくはチャネル幅 $1 \mu m$ あたり $10 zA$  ( $1 \times 10^{-20} A$ ) 以下、さらに好ましくはチャネル幅 $1 \mu m$ あたり $1 zA$  ( $1 \times 10^{-21} A$ ) 以下、さらに好ましくはチャネル幅 $1 \mu m$ あたり $100 yA$  ( $1 \times 10^{-22} A$ ) 以下という、極めて低いという利点を有する。そのため、容量素子に電気的に接続されたトランジス 50

タとして、酸化物半導体トランジスタを用いることにより、当該トランジスタがオフ状態の際に、容量素子に蓄積された電荷が、当該トランジスタのソース及びドレイン間を通してリークしてしまうのを防ぐことができる。このため、容量素子に蓄積された電荷量を維持することが可能となり、当該容量素子の電荷量を周期的に積算させていくことで、充電の終了を示す基準電位との比較を行うことができる。

#### 【0017】

以上により、アナログ／デジタルコンバータを用いないので、消費電力の小さい充電装置を得ることが可能である。

#### 【0018】

開示される発明の一態様は、蓄電池を充電する充電装置であって、電源制御回路から供給される充電電流に応じた電流を発生させる回路と、充電電流に応じた電流を流すことにより、充電電流に応じた電荷をアナログ信号として容量素子に蓄積する回路と、電荷が蓄積される容量素子の電位が、基準電位以上になったときに、蓄電池の充電終了を指示する信号を電源制御回路の制御回路に出力する回路とを有し、蓄電池の充電終了を指示する信号が、電源制御回路の制御回路に出力されることにより、当該充電電流の供給が終了されることを特徴とする充電装置に関する。 10

#### 【0019】

開示される発明の一態様は、蓄電池を充電する充電装置であって、電源制御回路から供給される充電電流に応じた電流を発生させる回路と、入力されるパルス信号に応じて、オン状態又はオフ状態となるスイッチング素子と、スイッチング素子に電気的に接続され、オン状態のスイッチング素子を介して充電電流に応じた電流が流れることにより、充電電流に応じた電荷が蓄積される容量素子と、電荷が蓄積される容量素子の電位が、基準電位以上になったときに、蓄電池の充電終了を指示する信号を電源制御回路の制御回路に出力する回路とを有し、蓄電池の充電終了を指示する信号が、電源制御回路の制御回路に出力されることにより、充電電流の供給が終了されることを特徴とする充電装置に関する。 20

#### 【0020】

開示される発明の一態様は、蓄電池を充電する充電装置であって、電源制御回路から供給される充電電流に応じた電流を発生させる回路と、ゲートに入力されるパルス信号に応じて、オン状態又はオフ状態となり、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタと、トランジスタに電気的に接続され、オン状態のトランジスタを介して充電電流に応じた電流が流れることにより、充電電流に応じた電荷が蓄積される容量素子と、電荷が蓄積される容量素子の電位が、基準電位以上になったときに、蓄電池の充電終了を指示する信号を電源制御回路の制御回路に出力する回路とを有し、蓄電池の充電終了を指示する信号が、電源制御回路の制御回路に出力されることにより、充電電流の供給を終了することを特徴とする充電装置に関する。 30

#### 【0021】

開示される発明の一態様は、蓄電池を充電する充電装置であって、蓄電池の充電電流が流れる抵抗素子と、抵抗素子に印加される電圧に基づいて、充電電流に応じた電流を発生させるオペアンプと、ゲートに入力されるパルス信号に応じて、オン状態又はオフ状態となり、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタと、トランジスタに電気的に接続され、オン状態のトランジスタを介して充電電流の一部が流れることにより、電荷が蓄積される容量素子と、電荷が蓄積される容量素子の電位が入力される第1の入力端子と、基準電位が入力される第2の入力端子とを有する比較器と、を有し、容量素子の電位と基準電位を比較することにより、比較器の出力電位が切り替えられ、出力電位が切り替えられることにより、充電電流の供給が終了されることを特徴とする充電装置に関する。 40

#### 【0022】

開示される発明の一態様において、比較器は、ヒステリシスコンパレータでもよい。

#### 【0023】

開示される発明の一態様において、当該酸化物半導体は、酸化インジウム、In-Zn系酸化物、In-Mg系酸化物、In-Ga系酸化物、In-Ga-Zn系酸化物、In- 50

A<sub>1</sub>-Zn系酸化物、In-Sn-Zn系酸化物、In-Hf-Zn系酸化物、In-La-Zn系酸化物、In-Ce-Zn系酸化物、In-Pr-Zn系酸化物、In-Nd-Zn系酸化物、In-Sm-Zn系酸化物、In-Eu-Zn系酸化物、In-Gd-Zn系酸化物、In-Tb-Zn系酸化物、In-Dy-Zn系酸化物、In-Ho-Zn系酸化物、In-Er-Zn系酸化物、In-Tm-Zn系酸化物、In-Yb-Zn系酸化物、In-Lu-Zn系酸化物、In-Sn-Ga-Zn系酸化物、In-Hf-Ga-Zn系酸化物、In-Al-Ga-Zn系酸化物、In-Sn-Al-Zn系酸化物、In-Sn-Hf-Zn系酸化物、In-Hf-Al-Zn系酸化物のいずれかでもよい。

## 【発明の効果】

10

## 【0024】

開示される発明の一態様により、消費電力の小さい充電装置を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0025】

## 【図1】充電回路の回路図。

## 【図2】充電回路の動作を説明するタイミングチャート。

## 【図3】充電回路の回路図。

## 【図4】充電装置の回路図。

## 【図5】充電装置の回路図。

## 【図6】充電装置の回路図。

20

## 【図7】充電装置の回路図。

## 【図8】蓄電池を説明する図。

## 【図9】酸化物半導体トランジスタの断面図。

## 【図10】半導体装置の構造例を示す図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0026】

以下、本明細書に開示された発明の実施の態様について、図面を参照して説明する。但し、本明細書に開示された発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本明細書に開示された発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及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、以下に示す図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。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。

30

## 【0027】

なお本明細書に開示された発明において、半導体装置とは、半導体を利用することで機能する素子及び装置全般を指し、電子回路、表示装置、発光装置、記憶装置等を含む電気装置およびその電気装置を搭載した電気機器をその範疇とする。

## 【0028】

なお、図面等において示す各構成の、位置、大きさ、範囲などは、説明を分かりやすくするため、実際の位置、大きさ、範囲などを表していない場合がある。このため、開示する発明は、必ずしも、図面等に開示された位置、大きさ、範囲などに限定されない。

40

## 【0029】

なお、本明細書等における「第1」、「第2」、「第3」などの序数は、構成要素の混同を避けるために付したものであり、数的に限定するものではないことを付記する。

## 【0030】

また、本明細書等において「電極」や「配線」の用語は、これらの構成要素を機能的に限定するものではない。例えば、「電極」は「配線」の一部として用いられることがあり、その逆もまた同様である。さらに、「電極」や「配線」の用語は、複数の「電極」や「配線」が一体となって形成されている場合なども含む。

## 【0031】

50

また、「ソース」や「ドレイン」の機能は、異なる極性のトランジスタを採用する場合や、回路動作において電流の方向が変化する場合などには入れ替わることがある。このため、本明細書においては、「ソース」や「ドレイン」の用語は、入れ替えて用いることができるものとする。

#### 【0032】

なお、本明細書等において、「電気的に接続」には、「何らかの電気的作用を有するもの」を介して接続されている場合が含まれる。ここで、「何らかの電気的作用を有するもの」は、接続対象間での電気信号の授受を可能とするものであれば、特に制限を受けない。例えば、「何らかの電気的作用を有するもの」には、電極や配線をはじめ、トランジスタなどのスイッチング素子、抵抗素子、インダクタ、キャパシタ、その他の各種機能を有する素子などが含まれる。10

#### 【0033】

なお、本明細書等において「上」や「下」の用語は、構成要素の位置関係が「直上」または「直下」であることを限定するものではない。例えば、「ゲート絶縁膜上のゲート電極」の表現であれば、ゲート絶縁膜とゲート電極との間に他の構成要素を含むものを除外しない。

#### 【0034】

本明細書において、「平行」とは、二つの直線が -10°以上10°以下の角度で配置されている状態をいう。従って、-5°以上5°以下の場合も含まれる。また、「垂直」とは、二つの直線が80°以上100°以下の角度で配置されている状態をいう。従って、85°以上95°以下の場合も含まれる。20

#### 【0035】

また、本明細書において、結晶が三方晶または菱面体晶である場合、六方晶系として表す。

#### 【0036】

##### (実施の形態1)

##### <充電回路の回路構成>

本実施の形態の充電回路の回路図を図1に示す。図1に示す充電回路100は、トランジスタ102、容量素子103、抵抗素子104、電圧電流変換回路105、ヒステリシスコンパレータ107(シュミットトリガともいう)を有している。充電回路100は、端子108、端子109、端子CON、及び、端子OUTによって外部回路と電気的に接続される。また図1に示す充電回路100には、当該充電回路100により充電される蓄電池101が電気的に接続される。30

#### 【0037】

なお、トランジスタ102及び容量素子103により、累積加算回路112を構成する。詳細は後述するが、トランジスタ102はゲートに入力されるパルス信号により、オン状態又はオフ状態となる。トランジスタ102がオン状態の時に、トランジスタ102のソース及びドレイン間を介して電流が流れ、電荷が容量素子103に蓄積される。

#### 【0038】

また、抵抗素子104及び電圧電流変換回路105により、電流検出回路111を構成する。図1に示す充電回路100では、電流検出回路111は正電位側に設けられる。40

#### 【0039】

端子108は、充電の際に正電位が印加される端子であり、抵抗素子104の一方の端子、及び、電圧電流変換回路105の非反転入力端子に電気的に接続されている。

#### 【0040】

抵抗素子104は、充電電流 $I_c$ の電流値を検知するための抵抗であり、既知の抵抗値 $R$ を有する。抵抗素子104の一方の端子は、端子108、及び、電圧電流変換回路105の非反転入力端子に電気的に接続されている。抵抗素子104の他方の端子は、電圧電流変換回路105の反転入力端子、及び、蓄電池101の正極に電気的に接続されている。

#### 【0041】

電圧電流変換回路 105 は、例えばオペアンプであり、抵抗素子 104 の一方及び他方の端子の間の電位差（抵抗素子 104 に印加される電圧）に応じて、電流  $I_s$  を出力する回路である。より具体的には、電圧電流変換回路 105 は、抵抗素子 104 の一方及び他方の端子の間の電位差（電圧電流変換回路 105 の非反転入力端子及び反転入力端子に入力される電位の電位差）に比例する電流  $I_s$  を出力する。抵抗素子 104 の抵抗値  $R$  は既知であるので、抵抗素子 104 の一方及び他方の端子の間の電位差は、充電電流  $I_c$  に比例する。よって、電流  $I_s$  は、充電電流  $I_c$  に応じて変化する電流であり、充電電流  $I_c$  の一部であるといえる。また、電圧電流変換回路 105 は、充電電流  $I_c$  から、その一部の電流  $I_s$  を発生させる回路であるといえる。

## 【0042】

10

電圧電流変換回路 105 の非反転入力端子は、抵抗素子 104 の一方の端子、及び、端子 108 に電気的に接続されている。電圧電流変換回路 105 の反転入力端子は、抵抗素子 104 の他方の端子、及び、蓄電池 101 の正極に電気的に接続されている。電圧電流変換回路 105 の出力端子は、トランジスタ 102 のソース又はドレインの一方に電気的に接続されている。

## 【0043】

蓄電池 101 は、例えばリチウム二次電池を用いればよいが、これに限定されず、その他の蓄電池を用いてもよい。

## 【0044】

20

蓄電池 101 として、充電曲線（充電電圧に対して容量をプロットした曲線、又は、充電電圧に対して時間をプロットした曲線）にプラトーを有するリチウム二次電池を用いた場合、リチウム二次電池の充電電圧を検知して充電を制御する充電装置では、プラトーの領域では充電容量が増加しても充電電圧は変化しない。そのため、充電電圧を検知して充電を制御する充電装置では、正しい充電容量を検知するのが難しい。

## 【0045】

しかしながら、本実施の形態の充電回路 100 は、充電電流  $I_c$ （実際は、充電電流  $I_c$  の一部の電流である電流  $I_s$ ）と、充電時間との積によって、蓄電池 101 の充電電荷量を検知する。そのため、蓄電池 101 として、プラトーを有するリチウム二次電池を用いた場合でも、正しい充電電荷量（充電容量）を検知することができる。

## 【0046】

30

蓄電池 101 の正極は、抵抗素子 104 の他方の端子、及び、電圧電流変換回路 105 の反転入力端子に電気的に接続されている。蓄電池 101 の負極は、容量素子 103 の他方の端子、及び、端子 109 に電気的に接続されている。

## 【0047】

トランジスタ 102 は、端子 C0N から印加される電位 C0N に応じて、オン状態又はオフ状態となるスイッチング素子である。なお、詳細は後述するが、電位 C0N（信号 C0N とも呼ぶ）はパルス信号であり、高レベル電位 VH 及び低レベル電位 VL のいずれかの電位となる。トランジスタ 102 がオン状態の時（電位 C0N が高レベル電位 VH の時）に、電流  $I_s$  がソース及びドレイン間を流れ、それに応じて電荷が容量素子 103 に蓄積される。

40

## 【0048】

なお本実施の形態では、高レベル電位 VH は、低レベル電位 VL よりも高く、低レベル電源電位 VSS より高く、高レベル電源電位 VDD 以下であるとする。また低レベル電位 VL は、高レベル電位 VH より低く、低レベル電源電位 VSS 以上であり、高レベル電源電位 VDD より低い。さらに、低レベル電源電位 VSS は、接地電位 GND であってもよいが、これに限定されず、高レベル電源電位 VDD より低い電位であれば、低レベル電源電位 VSS として用いることができる。以上を式で表すと、高レベル電源電位 VDD > 高レベル電位 VH > 低レベル電位 VL > 低レベル電源電位 VSS（ただし、低レベル電源電位 VSS は接地電位 GND であってもよい）、となる。

## 【0049】

50

トランジスタ 102において、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いると、オフ状態でのリーク電流（オフ電流ともいう）が極めて低いという利点を有するので好適である。なお、本明細書では、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタを、酸化物半導体トランジスタと呼ぶこととする。トランジスタ 102として酸化物半導体トランジスタを用いると、トランジスタ 102がオフ状態の際に、容量素子 103に蓄積された電荷が、トランジスタ 102のソース及びドレイン間を通ってリークしてしまうのを防ぐことができる。

#### 【0050】

本実施の形態では、上述のように、端子 C0N から印加される電位 C0N に応じて、オン状態又はオフ状態となるスイッチング素子として機能するトランジスタ 102として、さらにオフ電流が極めて低い酸化物半導体トランジスタを用いる。しかしながら、容量素子 103に蓄積された電荷がリークしないのであれば、他のスイッチング素子を用いてもよい。

10

#### 【0051】

トランジスタ 102のゲートは端子 C0N に電気的に接続されている。トランジスタ 102のソース又はドレインの一方は、電圧電流変換回路 105の出力端子に電気的に接続されている。トランジスタ 102のソース又はドレインの他方は、容量素子 103の一方の端子、及び、ヒステリシスコンパレータ 107の非反転入力端子に電気的に接続されている。

20

#### 【0052】

容量素子 103は、トランジスタ 102のソース及びドレイン間を流れる電流  $I_s$  の電荷を蓄積する素子である。容量素子 103に電荷が蓄積されると、それに伴って容量素子 103の一方の端子の電位  $V_c$  が増大する。

#### 【0053】

容量素子 103の一方の端子は、トランジスタ 102のソース又はドレインの他方、及び、ヒステリシスコンパレータ 107の非反転入力端子に電気的に接続されている。容量素子 103の他方の端子は、蓄電池 101の負極、及び、端子 109に電気的に接続されている。

#### 【0054】

ヒステリシスコンパレータ 107は、入出力にヒステリシスを持たせたコンパレータである。すなわち、非反転入力端子及び反転入力端子に入力される電位の差が増大したときに出力が切り替わる電位と、非反転入力端子及び反転入力端子に入力される電位の差が減少したときに出力が切り替わる電位が異なる。ヒステリシスコンパレータを用いることにより、ノイズの影響により出力電位の切り替えが頻繁に起こることを抑制することができる。

30

#### 【0055】

ただし、本実施の形態では、ノイズの影響により出力電位の切り替えが頻繁に起こることを抑制するためにヒステリシスコンパレータを用いたが、これに限定されない。非反転入力端子及び反転入力端子に入力される電位差によって出力電位が切り替え可能であれば、ヒステリシスコンパレータに代えて、他の比較器（コンパレータ）を用いてもよい。

40

#### 【0056】

ヒステリシスコンパレータ 107の反転入力端子には、基準電位  $V_{ref}$  が入力される。ヒステリシスコンパレータ 107の非反転入力端子は、トランジスタ 102のソース又はドレインの他方、及び、容量素子 103の一方の端子に電気的に接続されている。ヒステリシスコンパレータ 107の非反転入力端子及び容量素子 103の一方の端子が電気的に接続されているので、ヒステリシスコンパレータ 107の非反転入力端子には、電位  $V_c$  が入力される。ヒステリシスコンパレータ 107の出力端子は、端子 OUT に電気的に接続されている。

#### 【0057】

ヒステリシスコンパレータ 107の反転入力端子に入力される基準電位  $V_{ref}$  が、非反

50

転入力端子に入力される電位  $V_c$  よりも高い場合、ヒステリシスコンパレータ 107 は、出力端子から端子 OUT に低レベル電位  $V_L$  を出力する。ヒステリシスコンパレータ 107 の非反転入力端子に入力される電位  $V_c$  が、ヒステリシスコンパレータ 107 の反転入力端子に入力される基準電位  $V_{ref}$  以上になると、ヒステリシスコンパレータ 107 は、出力端子から端子 OUT に高レベル電位  $V_H$  を出力する。端子 OUT の電位を電位 OUT とすると、電位  $V_c$  が基準電位  $V_{ref}$  以上になると、電位 OUT が低レベル電位  $V_L$  から高レベル電位  $V_H$  に変化する。

#### 【0058】

基準電位  $V_{ref}$  として、蓄電池 101 の充電終了に対応する電位を設定することで、電位  $V_c$  が基準電位  $V_{ref}$  以上になった時点で、充電を終了することができる。すなわち、ヒステリシスコンパレータ 107 の出力電位（電位 OUT に等しい）は、蓄電池 101 の充電終了を指示する信号であり、ヒステリシスコンパレータ 107 は、蓄電池 101 の充電終了を指示する信号を出力する回路であるといえる。10

#### 【0059】

端子 109 は、充電の際に負電位が印加される端子であり、蓄電池 101 の負極、及び、容量素子 103 の他方の端子に電気的に接続されている。

#### 【0060】

以上述べたように、本実施の形態の充電回路 100 は、アナログ信号である充電電流  $I_c$  を用いて蓄電池 101 の充電電荷量を検知する。これにより、アナログ / デジタルコンバータを用いずとも蓄電池の充電電荷量（充電容量）を検出することができる。20

#### 【0061】

<充電回路の別の構成>

なお図 1 に示す充電回路 100 では、電流検出回路 111 は正電位側に設けられているが、電流検出回路は負電位側に設けてもよい。電流検出回路は負電位側に設けた例を図 3 に示す。なお図 3 において、図 1 と同じものは同じ符号で示している。図 3 に示す充電回路 120 において、電流検出回路 113 は、負電位側に設けられている。

#### 【0062】

<充電回路の動作>

以下に図 1 及び図 2 を用いて、充電回路 100 の動作の詳細について説明する。

#### 【0063】

なお、前段階として容量素子 103 の両方の端子を接地電位 GND とし、容量素子 103 を放電し、電位  $V_c$  を接地電位 GND とする。30

#### 【0064】

端子 CON からトランジスタ 102 のゲートへ、パルス信号である電位 CON が入力される。電位 CON は、期間  $P_{2n-1}$ （ただし  $n$  は自然数）では高レベル電位  $V_H$ 、期間  $P_{2n}$  では低レベル電位  $V_L$  となり、一定の周期（期間  $P_{2n-1} +$  期間  $P_{2n}$ ）で、高レベル電位  $V_H$  及び低レベル電位  $V_L$  が交互に繰り返される。よって、トランジスタ 102 は、期間  $P_{2n-1}$  の時にオン状態、期間  $P_{2n}$  の時オフ状態となり、一定の周期（期間  $P_{2n-1} +$  期間  $P_{2n}$ ）で、オン状態とオフ状態が交互に繰り返される。

#### 【0065】

期間  $P_1$  でトランジスタ 102 がオン状態となると、充電電流  $I_c$  の一部の電流である電流  $I_s$  がトランジスタ 102 のソース及びドレイン間を流れ、容量素子 103 に電荷が蓄積される。容量素子 103 に電荷が蓄積されると、容量素子 103 の一方の端子の電位である電位  $V_c$  が、接地電位 GND から電位  $V_1$  に増大する。40

#### 【0066】

期間  $P_2$  でトランジスタ 102 がオフ状態となると、容量素子 103 に蓄積された電荷が維持され、容量素子 103 の一方の端子の電位である電位  $V_c$  も電位  $V_1$  が維持される。トランジスタ 102 として、上述のように酸化物半導体トランジスタを用いると、酸化物半導体トランジスタはオフ電流が極めて低いので、容量素子 103 に蓄積された電荷が、トランジスタ 102 のソース及びドレイン間を通ってリークしてしまうのを防ぐことがで50

きる。

**【0067】**

次いで、期間P<sub>3</sub>では、期間P<sub>1</sub>と同様に電位CONは高レベル電位VHとなる。これによりトランジスタ102もオン状態となり、電流Isがトランジスタ102のソース及びドレイン間を流れ、容量素子103に電荷が蓄積される。容量素子103に電荷が蓄積されると、容量素子103の一方の端子の電位である電位Vcが、電位V<sub>1</sub>から電位V<sub>2</sub>に増大する。

**【0068】**

次いで、期間P<sub>4</sub>では、期間P<sub>2</sub>と同様に電位CONは低レベル電位VLとなる。これによりトランジスタ102もオフ状態となり、容量素子103に蓄積された電荷が維持され、容量素子103の一方の端子の電位である電位Vcも電位V<sub>2</sub>が維持される。

10

**【0069】**

以上のように、期間P<sub>2n+1</sub>及び期間P<sub>2n</sub>を繰り返すことにより、電位Vcが上昇する。電位Vcが基準電位Vrefより低い状態では、ヒステリシスコンパレータ107の出力電位である電位OUTは、低レベル電位VLである。電位Vcが上昇し、基準電位Vref以上になると、ヒステリシスコンパレータ107の出力電位である電位OUTは、低レベル電位VLから高レベル電位VHに変化する。

**【0070】**

上述のように、基準電位Vrefを、蓄電池101の充電終了に対応する電位に設定しておく。これにより、ヒステリシスコンパレータ107の出力電位OUTが低レベル電位VLから高レベル電位VHに変化した時間Tが、充電終了の時間となる。

20

**【0071】**

<充電装置の構成>

次いで、上述した充電回路を用いた充電装置の構成について以下に説明する。

**【0072】**

図4に示す充電装置は、充電回路100、電源制御回路150、分圧回路164、直流電源161、制御回路170、カウンタ回路181、発振回路182を有している。なお図4に示す充電装置では、図1に示す充電回路100を用いた例を示すが、充電回路100に代えて、図3に示す充電回路120を用いてもよい。

30

**【0073】**

電源制御回路150は、容量素子151、抵抗素子152、コイル153、ダイオード154、トランジスタ155を有しており、降圧型DC-DCコンバータを利用した電流制御回路である。

**【0074】**

容量素子151の一方の端子は、抵抗素子152の一方の端子、抵抗素子162の一方の端子、制御回路170の端子SENSE2、及び、充電回路100の端子108に電気的に接続されている。容量素子151の他方の端子は接地されている。

**【0075】**

抵抗素子152の一方の端子は、容量素子151の一方の端子、抵抗素子162の一方の端子、制御回路170の端子SENSE2、及び、充電回路100の端子108に電気的に接続されている。抵抗素子152の他方の端子は、コイル153の一方の端子、及び、制御回路170の端子SENSE1に電気的に接続されている。既知の抵抗値を有する抵抗素子152の両方の端子にかかる電位差は、制御回路170の端子SENSE1及び端子SENSE2にかかる電位差と同じである。これにより、抵抗素子152を流れる電流の電流値を測定することができる。

40

**【0076】**

コイル153の一方の端子は、抵抗素子152の他方の端子、制御回路170の端子SENSE1に電気的に接続されている。コイル153の他方の端子は、ダイオード154のカソード、トランジスタ155のソース又はドレインの一方電気的に接続されている。

**【0077】**

50

ダイオード 154 のアノードは接地されている。ダイオード 154 のカソードは、コイル 153 の他方の端子、及び、トランジスタ 155 のソース又はドレインの一方電気的に接続されている。

#### 【0078】

トランジスタ 155 は n チャネル型トランジスタであり、ゲートは制御回路 170 の端子 G S に電気的に接続されている。制御回路 170 からトランジスタ 155 のゲートへ、パルス幅変調 (P u l s e W i d t h M o d u l a t i o n : P W M ) 信号が入力されることにより、抵抗素子 152 に流れる電流の電流値を制御することができる。抵抗素子 152 に流れる電流の電流値を制御するということは、蓄電池 101 への充電電流 I c の電流値を制御することに等しい。

10

#### 【0079】

トランジスタ 155 のソース又はドレインの一方は、ダイオード 154 のカソード、コイル 153 の他方の端子に電気的に接続されている。トランジスタ 155 のソース又はドレインの他方は、直流電源 161 に電気的に接続されている。

#### 【0080】

直流電源 161 は、蓄電池 101 を充電するための電力を供給する。図 4 では、蓄電池 101 を充電するための電力供給源として直流電源 161 を用いているが、これに限定されない。直流電源 161 に代えて、交流電源（例えば、商用電源）、及び、交流電源の交流電力を直流電力に変換する交流 - 直流変換器（A C - D C コンバータ、又は、A C - D C インバータともいう）を用いてもよい。

20

#### 【0081】

分圧回路 164 の抵抗素子 162 の一方の端子は、容量素子 151 の一方の端子、抵抗素子 152 の一方の端子、制御回路 170 の端子 S E N S E 2、及び、充電回路 100 の端子 108 に電気的に接続されている。抵抗素子 162 の他方の端子は、抵抗素子 163 の一方の端子、及び、制御回路 170 の端子 F B に電気的に接続されている。

#### 【0082】

抵抗素子 163 の一方の端子は、抵抗素子 162 の他方の端子、及び、制御回路 170 の端子 F B に電気的に接続されている。抵抗素子 163 の他方の端子は、接地されている。

#### 【0083】

分圧回路 164 は、既知の抵抗値を有する抵抗素子 162 及び抵抗素子 163 により、抵抗素子 162 の一方の端子にかかる電位の値、すなわち、充電回路 100 の端子 108 に入力される電位の値を検知することができる。より具体的には、抵抗素子 162 の一方の端子にかかる電位の分圧である、抵抗素子 162 の他方の端子及び抵抗素子 163 の一方の端子にかかる電位が、端子 F B を介して制御回路 170 に入力される。上述のように抵抗素子 162 及び抵抗素子 163 の抵抗値は既知であるので、端子 F B に入力される電位により、抵抗素子 162 の一方の端子にかかる電位の値（充電回路 100 の端子 108 に入力される電位の値）を検知することができる。

30

#### 【0084】

カウンタ回路 181 は、充電回路 100 のトランジスタ 102 のゲートに入力されるパルス信号である電位 C O N を生成する回路である。カウンタ回路 181 の一方の端子は、端子 C O N を介して、トランジスタ 102 のゲートに電気的に接続されている。カウンタ回路 181 の他方の端子は、発振回路 182 に電気的に接続されている。

40

#### 【0085】

発振回路 182 は、カウンタ回路 181 がパルス信号である電位 C O N を生成するための、基準パルス信号を発振する回路である。発振回路 182 は、カウンタ回路 181 の他方の端子に電気的に接続されている。

#### 【0086】

制御回路 170 は、端子 S E N S E 1 及び端子 S E N S E 2 の電位を検知することで、端子 S E N S E 1 及び端子 S E N S E 2 間を流れる電流、すなわち、抵抗素子 152 に流れ電流の電流値を測定する。制御回路 170 は、パルス幅変調信号を生成し、端子 G S か

50

らトランジスタ 155 のゲートへ、パルス幅変調信号を入力することにより、抵抗素子 152 に流れる電流の電流値、すなわち、蓄電池 101 への充電電流  $I_c$  の電流値を制御する。

#### 【0087】

制御回路 170 は、端子 F\_B に入力される電位に基づいて、トランジスタ 155 のゲートに入力されるパルス幅変調信号を制御する。上述のように、パルス幅変調信号を制御するということは、抵抗素子 152 に流れる電流の電流値を制御するということであり、さらには、蓄電池 101 への充電電流  $I_c$  の電流値を制御するということである。

#### 【0088】

また制御回路 170 の端子 E\_N には、充電回路 100 の端子 O\_U\_T を介して、ヒステリシスコンパレータ 107 の出力電位が入力される。上述のようにして、ヒステリシスコンパレータ 107 の出力電位である電位 O\_U\_T が低レベル電位 V\_L から高レベル電位 V\_H に変化した場合、端子 G\_S からトランジスタ 155 のゲートに入力されるパルス幅変調信号の入力を停止する。これにより、蓄電池 101 への充電電流の供給を終了し、蓄電池 101 への充電を終了することができる。

#### 【0089】

<充電装置の別の構成 1 >

図 5 に、図 4 とは異なる構成を有する充電装置の例を示す。図 5 に示す充電装置では、制御回路 180 がカウンタ回路 181 及び発振回路 182 を内包している。制御回路 180 の端子 C\_O\_N\_O は、充電回路 100 の端子 C\_O\_N を介してトランジスタ 102 のゲートに電気的に接続されており、制御回路 180 の端子 C\_O\_N\_O からトランジスタ 102 のゲートに、パルス信号である電位 C\_O\_N が入力される。

#### 【0090】

<充電装置の別の構成 2 >

図 6 に、図 4 及び図 5 とは異なる構成を有する充電装置の例を示す。図 6 に示す充電装置では、マイクロコンピュータ 185 がカウンタ回路 181 及び発振回路 182 を内包している。マイクロコンピュータ 185 の端子 C\_O\_N\_O は、充電回路 100 の端子 C\_O\_N を介してトランジスタ 102 のゲートに電気的に接続されており、マイクロコンピュータ 185 の端子 C\_O\_N\_O からトランジスタ 102 のゲートに、パルス信号である電位 C\_O\_N が入力される。

#### 【0091】

なお、マイクロコンピュータ 185 を構成するトランジスタとして、実施の形態 3 で説明する酸化物半導体トランジスタを用いてもよい。

#### 【0092】

<充電装置の別の構成 3 >

図 7 に、図 4 乃至図 6 とは異なる構成を有する充電装置の例を示す。図 7 に示す充電装置では、マイクロコンピュータ 190 が、制御回路 170、カウンタ回路 181、及び、発振回路 182 を内包している。制御回路 170 の端子 G\_S、端子 S\_E\_N\_S\_E\_1、端子 S\_E\_N\_S\_E\_2、端子 F\_B、及び、端子 E\_N、並びに、カウンタ回路 181 の端子 C\_O\_N\_O は、マイクロコンピュータ 190 に設けられている。

#### 【0093】

なお、マイクロコンピュータ 190 を構成するトランジスタとして、実施の形態 3 で説明する酸化物半導体トランジスタを用いてもよい。

#### 【0094】

以上本実施の形態により、アナログ / デジタルコンバータを用いない充電装置を得ることができる。

#### 【0095】

また本実施の形態では、アナログ / デジタルコンバータを用いないので、消費電力の小さい充電装置を得ることができる。

#### 【0096】

10

20

30

40

50

(実施の形態 2 )

本実施の形態では、実施の形態 1 で述べた蓄電池 101 の一例として、リチウム二次電池について説明する。

【 0097 】

図 8 ( A ) は蓄電池の断面図である。図 8 ( A ) に示す蓄電池 300 は、正極集電体 301 及び正極活物質層 302 を有する正極 311 、負極集電体 305 及び負極活物質層 304 を有する負極 312 、並びに、正極 311 及び負極 312 との間に挟持され、液体の電解質である電解液 308 を有している。

【 0098 】

正極 311 は、正極集電体 301 上に、 CVD 法、スパッタリング法、または塗布法により、正極活物質層 302 を形成することで形成される。 10

【 0099 】

正極集電体 301 は、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。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ることができる。また、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、タンゲステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体 301 は、箔状、板状(シート状)、網状、パンチングメタル状、エキスピンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。 20

【 0100 】

正極活物質層 302 に含まれる正極活物質は、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料であればよく、例えば、  $\text{LiFeO}_2$  、  $\text{LiCoO}_2$  、  $\text{LiNiO}_2$  、  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  、  $\text{V}_2\text{O}_5$  、  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  、  $\text{MnO}_2$  等の様々な化合物を用いることができる。塗布法を用いて正極活物質層 302 を形成する場合は、正極活物質に、導電助剤や結着剤を添加して、正極ペーストを作製し、正極集電体 301 上に塗布して乾燥させればよい。

【 0101 】

正極活物質に用いる層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム(  $\text{LiCoO}_2$  )、  $\text{LiNiO}_2$  、  $\text{LiMnO}_2$  、  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  、  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  等の NiCo 系(一般式は、  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) )、  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  等の NiMn 系(一般式は、  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) )、  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  等の NiMnCo 系(NMCともいう。一般式は、  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x > 0$  、  $y > 0$  、  $x + y < 1$  ))が挙げられる。さらに、  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  、  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  -  $\text{LiMO}_2$  (  $M = \text{Co}$  、  $\text{Ni}$  、  $\text{Mn}$  ) 等も挙げられる。 30

【 0102 】

特に、  $\text{LiCoO}_2$  は、容量が大きい、  $\text{LiNiO}_2$  に比べて大気中で安定である、  $\text{LiNiO}_2$  に比べて熱的に安定である等の利点があるため、好ましい。 40

【 0103 】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム酸化物としては、例えば、  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  、  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  、  $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$  、  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  等が挙げられる。

【 0104 】

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム酸化物に、少量のニッケル酸リチウム(  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$  (  $M = \text{Co}$  、  $\text{Al}$  等) )を混合すると、マンガンの溶出を抑制する等の利点があり好ましい。

【 0105 】

または、正極活物質として、オリビン型構造のリチウム酸化物(一般式  $\text{LiMPO}_4$  (  $M$

50

は、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上))を用いることができる。一般式 $\text{LiMPO}_4$ の代表例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ( $a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ )、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ( $c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ( $f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ )等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

## 【0106】

10

正極活物質として、例えば、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )を用いたリチウム二次電池は、充電曲線にプラトーを有するリチウム二次電池である。実施の形態1の蓄電池101として、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )を正極活物質として用いたリチウム二次電池を用いた場合においても、本発明の充電装置は、充電電流 $I_c$ と充電時間との積によって蓄電池101の充電電荷量を検知するため、正しい充電電荷量(充電容量)を検知することができる。

## 【0107】

その他、 $\text{LiFePO}_4$ は、安全性、安定性、高容量密度、高電位、初期酸化(充電)時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

20

## 【0108】

または、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上、 $0 < j < 2$ )等のリチウム酸化物を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ( $k+l$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ( $m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ( $r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ )等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

30

## 【0109】

また、正極活物質として、 $A_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ( $A = \text{Li}、\text{Na}、\text{Mg}、\text{M} = \text{Fe}、\text{Mn}、\text{Ti}、\text{V}、\text{Nb}、\text{Al}$ 、 $X = \text{S}、\text{P}、\text{Mo}、\text{W}、\text{As}、\text{Si}$ )の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{MO}_4$ ( $M = \text{Fe}、\text{Mn}$ )の一般式で表される化合物、 $\text{NaF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等のペロブスカイト型フッ化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の金属カルコゲナイト(硫化物、セレン化物、テルル化物)、 $\text{LiMVO}_4$ 等の逆スピネル型の結晶構造を有するリチウム酸化物、バナジウム酸化物系( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 等)、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

40

## 【0110】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、正極活物質として、上記リチウム化合物及びリチウム酸化物において、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)、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)、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

50

**【 0 1 1 1 】**

なお、活物質とは、キャリアであるイオンの挿入及び脱離に関わる物質を指す。電極（正極又は負極、あるいはその両方）を作製する時には、活物質と共に、導電助剤、結着剤、溶媒等の他の材料を混合したものを活物質層として集電体上に形成する。よって、活物質と活物質層は区別される。よって正極活物質及び正極活物質層 302、並びに、後述する負極活物質及び負極活物質層 304 は区別される。

**【 0 1 1 2 】**

さらに正極活物質層 302 には、公知の導電助剤や結着剤（バインダともいう）が含まれていてもよい。導電助剤として、特にグラフェンを用いると、電子伝導性の高い電子伝導のネットワークを構築するため、特に効果的である。10

**【 0 1 1 3 】**

グラフェンは、炭素が形成する六角形の骨格を平面状に延ばした結晶構造をもつ炭素材料である。グラフェンはグラファイト結晶の一原子面を取り出したものである。

**【 0 1 1 4 】**

本明細書において、グラフェンは単層のグラフェン、又は 2 層以上 100 層以下の多層グラフェンを含むものである。単層グラフェンとは、結合を有する 1 原子層の炭素分子のシートのことをいう。また、酸化グラフェンとは、上記グラフェンが酸化された化合物のことをいう。なお、酸化グラフェンを還元してグラフェンを形成する場合、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素はグラフェンに残存する。グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、全体の 2 atomic % 以上 20 atomic % 以下、好ましくは 3 atomic % 以上 15 atomic % 以下である。20

**【 0 1 1 5 】**

ここで、グラフェンが多層グラフェンである場合、酸化グラフェンを還元したグラフェンを有することで、グラフェンの層間距離は 0.34 nm 以上 0.5 nm 以下、好ましくは 0.38 nm 以上 0.42 nm 以下、さらに好ましくは 0.39 nm 以上 0.41 nm 以下である。通常のグラファイトは、単層グラフェンの層間距離が 0.34 nm であり、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いるグラフェンの方が、その層間距離が長いため、多層グラフェンの層間におけるキャリアイオンの移動が容易となる。

**【 0 1 1 6 】**

本実施の形態の正極 311 は、グラフェンを、正極活物質層 302 中で重なり合い、複数の正極活物質粒子と接するよう分散させる。別言すると、正極活物質層 302 中に、グラフェンによる電子伝導のためのネットワークを形成するともいえる。これにより、複数の正極活物質粒子同士の結合が維持された状態となり、結果として電子伝導性の高い正極活物質層 302 を形成することができる。30

**【 0 1 1 7 】**

また、正極活物質層 302 に含まれる結着剤（バインダ）には、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。40

**【 0 1 1 8 】**

負極 312 は、負極集電体 305 上に、CVD 法、スパッタリング法、または塗布法により、負極活物質層 304 を形成することで、形成される。

**【 0 1 1 9 】**

負極集電体 305 には、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン等の金属、及びアルミニウム-ニッケル合金、アルミニウム-銅合金など、導電性の高い材料を用いることができる。負極集電体 305 は、箔状、板状（シート状）、網状、パンチングメタル状、エキスバンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。

**【 0 1 2 0 】**

負極活物質層 304 に含まれる負極活物質として、金属の溶解・析出、または金属イオン50

の挿入・脱離が可能な材料であれば、特に限定されない。負極活物質としては、例えば、リチウム金属、炭素系材料、シリコン、シリコン合金、スズなどを用いることができる。

#### 【0121】

塗布法を用いて負極活物質層304を形成する場合は、負極活物質に、導電助剤や結着剤を添加して、負極ペーストを作製し、負極集電体305上に塗布して乾燥させればよい。導電助剤として、特にグラフェンを用いると、上述のように電子伝導性の高い電子伝導のネットワークを構築するため、特に効果的である。

#### 【0122】

負極活物質として、シリコンを用いて負極活物質層304を形成する場合、負極活物質層304の表面に、グラフェンを形成することが好ましい。シリコンは、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵・放出に伴う体積の変化が大きいため、負極集電体305と負極活物質層304との密着性が低下し、充放電により電池特性が劣化してしまう。そこで、シリコンを含む負極活物質層304の表面にグラフェンを形成すると、充放電サイクルにおいてシリコンの体積が変化したとしても、負極活物質層304の表面に形成されたグラフェンが、負極集電体305と負極活物質層304との密着性の低下を抑制する。これにより、電池特性の劣化が低減されるため好適である。

#### 【0123】

負極活物質をシリコンとする場合には、非晶質（アモルファス）シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン又はこれらの組み合わせを用いることができる。一般に結晶性が高い程シリコンの電気伝導度が高いため、導電率の高い電極として、蓄電装置に利用することができる。一方、シリコンが非晶質の場合には、結晶質に比べてリチウム等のキャリアイオンを吸蔵することができるため、放電容量を高めることができる。

#### 【0124】

負極活物質には、キャリアイオンとの合金化、脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な金属を用いてもよい。該金属として、例えば、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等を用いることができる。このような金属は黒鉛に対して容量が大きく、特にSi（シリコン）は理論容量が4200mAh/gと飛躍的に高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{Sn}_3$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{CoSn}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ 、 $\text{CeSb}_3$ 、 $\text{LaSn}_3$ 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{SbSn}$ 等が挙げられる。

#### 【0125】

また、負極活物質として、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、リチウムチタン酸化物( $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1.2}$ )、リチウム-黒鉛層間化合物( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )、五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_2$ )、酸化モリブデン( $\text{MoO}_2$ )等の酸化物を用いることができる。

#### 【0126】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の窒化物である、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{N}$ ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ )を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量(900mAh/g)を示し好ましい。

#### 【0127】

リチウムと遷移金属の窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させておくことで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の窒化物を用いることができる。

#### 【0128】

炭素系材料を用いる場合は、粉末状もしくは纖維状の黒鉛、またはグラファイトなどの黒鉛を用いることができる。

## 【0129】

なお、負極活物質層304にリチウムをプレドープしてもよい。リチウムのプレドープ方法としては、スパッタリング法により負極活物質層304表面にリチウム層を形成してもよい。または、負極活物質層304の表面にリチウム箔を設けることで、負極活物質層304にリチウムをプレドープすることができる。

## 【0130】

正極311及び負極312との間に挟持された電解液308は、溶質と溶媒を有している。溶質として、キャリアイオンであるリチウムイオンを有するリチウム塩を用いる。溶質の代表例としては、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N等のリチウム塩がある。

10

## 【0131】

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、アルカリ土類金属イオン、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、溶質として、上記リチウム塩において、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）、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）、ベリリウム、またはマグネシウムを用いてもよい。

## 【0132】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移送が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、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（EC）、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（DEC）、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、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、リチウム二次電池の薄型化及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、シリコーンゲル、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。また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体（常温溶融塩）を一つまたは複数用いることで、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。

20

## 【0133】

また、電解液308の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

30

## 【0134】

ラミネート型の蓄電池の一例について、図8（B）を参照して説明する。

## 【0135】

図8（B）に示すラミネート型の蓄電池310は、正極集電体301および正極活物質層302を有する正極311と、負極集電体305および負極活物質層304を有する負極312と、セパレータ307と、電解液308と、外装体309と、を有する。外装体309内に設けられた正極311と負極312との間にセパレータ307が設置されている。また、外装体309内は、電解液308で満たされている。

40

## 【0136】

セパレータ307は、セルロース（紙）、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。セパレータ307の内部にも電解液308が含浸している。

## 【0137】

図8（B）に示すラミネート型の蓄電池310において、正極集電体301および負極集電体305は、外部との電気的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体301および負極集電体305の一部は、外装体309から外側に露出するように配置

50

される。

**【0138】**

ラミネート型の蓄電池310において、外装体309には、例えばポリエチレン、ポリブロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。このような三層構造とすることで、電解液や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解液性を有する。

**【0139】**

なお本実施の形態の蓄電池の一例として、リチウム二次電池について説明したが、これに限定されない。本実施の形態の蓄電池の別の例として、電気二重層キャパシタを用いてもよい。

**【0140】**

本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせて用いることができる。

**【0141】**

(実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態1で述べた、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタ(酸化物半導体トランジスタ)について説明する。

**【0142】**

図9は、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタの構造例を示す図である。図9に示すトランジスタ220は、絶縁表面を有する層230上に設けられている酸化物半導体層231と、酸化物半導体層231の一端と接する導電層232と、酸化物半導体層231の他端と接する導電層233と、酸化物半導体層231、導電層232、及び、導電層233上に設けられている絶縁層234と、絶縁層234上に設けられている導電層235とを有する。なお、図9に示すトランジスタ220においては、導電層232及び導電層233がそれぞれソース及びドレインとして機能し、絶縁層234がゲート絶縁膜として機能し、導電層235がゲートとして機能する。

**【0143】**

<酸化物半導体層231の具体例>

<<酸化物半導体材料について>>

酸化物半導体層231として、少なくともインジウムを含む膜を適用することができる。特に、インジウムと亜鉛を含む膜を適用することが好ましい。また、トランジスタの電気特性のばらつきを減らすためのスタビライザーとして、それらに加えてガリウムを有する膜を適用することが好ましい。なお以下では酸化物半導体層のことを酸化物半導体膜ということもある。

**【0144】**

また、酸化物半導体層231として、スズ、ハフニウム、アルミニウム、若しくはジルコニウム、又はランタノイドである、ラントン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、若しくはルテチウムのいずれか一種又は複数種をスタビライザーとして含む膜を適用することもできる。

**【0145】**

例えば、酸化物半導体層231として、酸化インジウム膜、二元系金属の酸化物であるIn-Zn系酸化物膜、In-Mg系酸化物膜、In-Ga系酸化物膜、三元系金属の酸化物であるIn-Ga-Zn系酸化物膜、In-Al-Zn系酸化物膜、In-Sn-Zn系酸化物膜、In-Hf-Zn系酸化物膜、In-La-Zn系酸化物膜、In-Ce-Zn系酸化物膜、In-Pr-Zn系酸化物膜、In-Nd-Zn系酸化物膜、In-Sm-Zn系酸化物膜、In-Eu-Zn系酸化物膜、In-Gd-Zn系酸化物膜、In-

10

20

30

40

50

- Tb - Zn 系酸化物膜、In - Dy - Zn 系酸化物膜、In - Ho - Zn 系酸化物膜、In - Er - Zn 系酸化物膜、In - Tm - Zn 系酸化物膜、In - Yb - Zn 系酸化物膜、In - Lu - Zn 系酸化物膜、四元系金属の酸化物である In - Sn - Ga - Zn 系酸化物膜、In - Hf - Ga - Zn 系酸化物膜、In - Al - Ga - Zn 系酸化物膜、In - Sn - Al - Zn 系酸化物膜、In - Sn - Hf - Zn 系酸化物膜、In - Hf - Al - Zn 系酸化物膜のいずれかを適用することができる。

#### 【0146】

ここで、例えば、In - Ga - Zn 系酸化物とは、In と Ga と Zn を主成分として有する酸化物という意味であり、In と Ga と Zn の比率は問わない。また、In と Ga と Zn 以外の金属元素が入っていてもよい。

10

#### 【0147】

なお、酸化物半導体層 231 を構成する酸素の一部は窒素で置換されてもよい。

#### 【0148】

<<酸化物半導体の結晶構造について>>

酸化物半導体層 231 として、単結晶、多結晶（ポリクリスタルともいう）又は非晶質などの結晶構造を有する膜を適用することができる。また、酸化物半導体層 231 として、C AAC - OS ( C Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductor ) 膜を適用することができる。

#### 【0149】

以下では、酸化物半導体膜の構造について説明する。

20

#### 【0150】

酸化物半導体膜は、単結晶酸化物半導体膜と非単結晶酸化物半導体膜とに大別される。非単結晶酸化物半導体膜とは、非晶質酸化物半導体膜、微結晶酸化物半導体膜、多結晶酸化物半導体膜、C AAC - OS ( C Axis Aligned Crystalline Oxide Semiconductor ) 膜などをいう。

#### 【0151】

非晶質酸化物半導体膜は、膜中における原子配列が不規則であり、結晶成分を有さない酸化物半導体膜である。微小領域においても結晶部を有さず、膜全体が完全な非晶質構造の酸化物半導体膜が典型である。

#### 【0152】

微結晶酸化物半導体膜は、例えば、1 nm 以上 10 nm 未満の大きさの微結晶（ナノ結晶ともいう。）を含む。従って、微結晶酸化物半導体膜は、非晶質酸化物半導体膜よりも原子配列の規則性が高い。そのため、微結晶酸化物半導体膜は、非晶質酸化物半導体膜よりも欠陥準位密度が低いという特徴がある。

30

#### 【0153】

C AAC - OS 膜は、複数の結晶部を有する酸化物半導体膜の一つであり、ほとんどの結晶部は、一辺が 100 nm 未満の立方体内に収まる大きさである。従って、C AAC - OS 膜に含まれる結晶部は、一辺が 10 nm 未満、5 nm 未満または 3 nm 未満の立方体内に収まる大きさの場合も含まれる。C AAC - OS 膜は、微結晶酸化物半導体膜よりも欠陥準位密度が低いという特徴がある。以下、C AAC - OS 膜について詳細な説明を行う。

40

#### 【0154】

C AAC - OS 膜を透過型電子顕微鏡（TEM : Transmission Electron Microscope）によって観察すると、結晶部同士の明確な境界、即ち結晶粒界（グレインバウンダリーともいう。）を確認することができない。そのため、C AAC - OS 膜は、結晶粒界に起因する電子移動度の低下が起こりにくいといえる。

#### 【0155】

C AAC - OS 膜を、試料面と概略平行な方向から TEM によって観察（断面 TEM 観察）すると、結晶部において、金属原子が層状に配列していることを確認できる。金属原子の各層は、C AAC - OS 膜の膜を形成する面（被形成面ともいう。）または上面の凹凸

50

を反映した形状であり、C AAC - OS 膜の被形成面または上面と平行に配列する。

#### 【0156】

一方、C AAC - OS 膜を、試料面と概略垂直な方向から TEM によって観察（平面 TEM 観察）すると、結晶部において、金属原子が三角形状または六角形状に配列していることを確認できる。しかしながら、異なる結晶部間で、金属原子の配列に規則性は見られない。

#### 【0157】

断面 TEM 観察および平面 TEM 観察より、C AAC - OS 膜の結晶部は配向性を有していることがわかる。

#### 【0158】

C AAC - OS 膜に対し、X 線回折 (XRD : X - Ray Diffraction) 装置を用いて構造解析を行うと、例えば  $InGaZnO_4$  の結晶を有する C AAC - OS 膜の out-of-plane 法による解析では、回折角 ( $2\theta$ ) が  $31^\circ$  近傍にピークが現れる場合がある。このピークは、 $InGaZnO_4$  の結晶の (009) 面に帰属されることから、C AAC - OS 膜の結晶が c 軸配向性を有し、c 軸が被形成面または上面に概略垂直な方向を向いていることが確認できる。

10

#### 【0159】

一方、C AAC - OS 膜に対し、c 軸に概略垂直な方向から X 線を入射させる in-plane 法による解析では、 $2\theta$  が  $56^\circ$  近傍にピークが現れる場合がある。このピークは、 $InGaZnO_4$  の結晶の (110) 面に帰属される。 $InGaZnO_4$  の単結晶酸化物半導体膜であれば、 $2\theta$  を  $56^\circ$  近傍に固定し、試料面の法線ベクトルを軸 (c 軸) として試料を回転させながら分析 (スキャン) を行うと、(110) 面と等価な結晶面に帰属されるピークが 6 本観察される。これに対し、C AAC - OS 膜の場合は、 $2\theta$  を  $56^\circ$  近傍に固定してスキャンした場合でも、明瞭なピークが現れない。

20

#### 【0160】

以上のことから、C AAC - OS 膜では、異なる結晶部間では a 軸および b 軸の配向は不規則であるが、c 軸配向性を有し、かつ c 軸が被形成面または上面の法線ベクトルに平行な方向を向いていることがわかる。従って、前述の断面 TEM 観察で確認された層状に配列した金属原子の各層は、結晶の ab 面に平行な面である。

#### 【0161】

30

なお、結晶部は、C AAC - OS 膜を成膜した際、または加熱処理などの結晶化処理を行った際に形成される。上述したように、結晶の c 軸は、C AAC - OS 膜の被形成面または上面の法線ベクトルに平行な方向に配向する。従って、例えば、C AAC - OS 膜の形状をエッティングなどによって変化させた場合、結晶の c 軸が C AAC - OS 膜の被形成面または上面の法線ベクトルと平行にならないこともある。

#### 【0162】

また、C AAC - OS 膜中の結晶化度が均一でなくてもよい。例えば、C AAC - OS 膜の結晶部が、C AAC - OS 膜の上面近傍からの結晶成長によって形成される場合、上面近傍の領域は、被形成面近傍の領域よりも結晶化度が高くなることがある。また、C AAC - OS 膜に不純物を添加する場合、不純物が添加された領域の結晶化度が変化し、部分的に結晶化度の異なる領域が形成されることもある。

40

#### 【0163】

なお、 $InGaZnO_4$  の結晶を有する C AAC - OS 膜の out-of-plane 法による解析では、 $2\theta$  が  $31^\circ$  近傍のピークの他に、 $2\theta$  が  $36^\circ$  近傍にもピークが現れる場合がある。 $2\theta$  が  $36^\circ$  近傍のピークは、C AAC - OS 膜中の一部に、c 軸配向性を有さない結晶が含まれることを示している。C AAC - OS 膜は、 $2\theta$  が  $31^\circ$  近傍にピークを示し、 $2\theta$  が  $36^\circ$  近傍にピークを示さないことが好ましい。

#### 【0164】

C AAC - OS 膜を用いたトランジスタは、可視光や紫外光の照射による電気特性の変動が小さい。よって、当該トランジスタは、信頼性が高い。

50

**【 0 1 6 5 】**

< < 酸化物半導体の層構造について > >

酸化物半導体層 231 として、単一層からなる酸化物半導体膜のみならず複数種の酸化物半導体膜の積層を適用することができる。例えば、非晶質酸化物半導体膜、多結晶酸化物半導体膜、及び C A A C - O S 膜の少なくとも 2 種を含む層を酸化物半導体層 231 として適用することができる。

**【 0 1 6 6 】**

また、組成の異なる酸化物半導体膜の積層からなる層を酸化物半導体層 231 として適用することもできる。具体的には、絶縁層 234 側に設けられる第 1 の酸化物半導体膜（以下、上層ともいう）と、絶縁表面を有する層 230 側に設けられ、且つ第 1 の酸化物半導体膜と組成が異なる第 2 の酸化物半導体膜（以下、下層ともいう）とを含む層を酸化物半導体層 231 として適用することもできる。10

**【 0 1 6 7 】**

< 導電層 232 及び導電層 233 の具体例 >

導電層 232 及び導電層 233 のそれぞれとして、アルミニウム、銅、チタン、タンタル、タンゲステン、モリブデン、クロム、ネオジム、スカンジウムから選ばれた元素、これらの元素を成分とする合金、又はこれらの元素を含む窒化物からなる膜を適用することができる。また、これらの膜の積層を適用することもできる。

**【 0 1 6 8 】**

< 絶縁層 234 の具体例 >

絶縁層 234 として、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、酸化窒化アルミニウム膜、又は酸化ガリウム膜などの無機絶縁材料膜を適用することができる。また、これらの材料の積層を適用することもできる。なお、絶縁層 234 として酸化アルミニウム膜を適用することが好ましい。酸化アルミニウム膜は、水素などの不純物、及び酸素の両方に対して膜を透過させない遮断（ブロッキング）効果が高い。よって、絶縁層 234 として酸化アルミニウム膜を含む層を適用することで、酸化物半導体層 231 からの酸素の脱離を防止するとともに、酸化物半導体層 231 への水素などの不純物の混入を防止することができる。20

**【 0 1 6 9 】**

また、絶縁層 234 として、酸化ハフニウム膜、酸化イットリウム膜、ハフニウムシリケート ( $HfSi_xO_y$  ( $x > 0$ ,  $y > 0$ )) 膜、窒素が添加されたハフニウムシリケート膜、ハフニウムアルミネート ( $HfAl_xO_y$  ( $x > 0$ ,  $y > 0$ )) 膜、又は酸化ランタン膜など（いわゆる h i g h - k 材料からなる膜）を含む膜を適用することもできる。このような膜を用いることでゲートリーク電流の低減が可能である。30

**【 0 1 7 0 】**

< 導電層 235 の具体例 >

導電層 235 として、アルミニウム、銅、チタン、タンタル、タンゲステン、モリブデン、クロム、ネオジム、スカンジウムから選ばれた元素又はこれらの元素を成分とする合金からなる膜を適用することができる。また、導電層 235 として、窒素を含む金属酸化物、具体的には、窒素を含む  $In-Ga-Zn$  系酸化物膜、窒素を含む  $In-Sn$  系酸化物膜、窒素を含む  $In-Ga$  系酸化物膜、窒素を含む  $In-Zn$  系酸化物膜、窒素を含む  $Sn$  系酸化物膜、窒素を含む  $In$  系酸化物膜、又は金属窒化膜 ( $InN$ ,  $SnN$  など) を適用することもできる。これらの窒化膜は 5 eV (電子ボルト) 以上、好ましくは 5.5 eV (電子ボルト) 以上の仕事関数を有し、ゲートとして用いた場合、トランジスタのしきい値電圧をプラスにすることができる、所謂ノーマリーオフのスイッチング素子を実現できる。また、これらの膜の積層を適用することもできる。40

**【 0 1 7 1 】**

図 9 に示すトランジスタ 220においては、酸化物半導体層 231 への不純物の混入又は酸化物半導体層 231 を構成する元素の脱離を抑制することが好ましい。このような現象が生じると、トランジスタ 220 の電気的特性が変動するからである。当該現象を抑制す50

る手段としては、トランジスタの上下（絶縁表面を有する層 230 及びトランジスタ 220 の間と、絶縁層 234 及び導電層 235 上）にプロッキング効果が高い絶縁層が設ける手段が挙げられる。例えば、当該絶縁層として、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、酸化窒化アルミニウム膜、又は酸化ガリウム膜などの無機絶縁材料膜を適用することができる。また、これらの材料の積層を適用することもできる。

#### 【0172】

図 9 に示すチャネル形成領域に酸化物半導体層 231 を用いたトランジスタ 220 は、実施の形態 1 で説明したトランジスタ 102 に用いることができる。チャネル形成領域に酸化物半導体層 231 を用いたトランジスタ 220 はオフ電流が低い。そのため、トランジスタ 220 (トランジスタ 102) がオフ状態の際に、容量素子 103 に蓄積された電荷がトランジスタ 220 (トランジスタ 102) のソース及びドレイン間を通ってリークしてしまうのを防ぐことができる。10

#### 【0173】

##### <シリコントランジスタ及び酸化物半導体トランジスタの積層構造>

以下に、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタ 902 と、チャネル形成領域に単結晶シリコンウェハを用いたトランジスタ 901 とを積層して構成される半導体装置の構造例について、図 10 を参照して説明する。なお、トランジスタ 902 は、実施の形態 1 に示すトランジスタ 102 等として適用することが可能であり、トランジスタ 901 は、実施の形態 1 に示す電圧電流変換回路 105 に含まれるトランジスタ、ヒステリシスコンパレータ 107 に含まれるトランジスタ、電源制御回路 150 のトランジスタ 155、制御回路 170 に含まれるトランジスタ、制御回路 180 に含まれるトランジスタ、カウンタ回路 181 に含まれるトランジスタ、発振回路 182 に含まれるトランジスタ、マイクロコンピュータ 185 に含まれるトランジスタ、マイクロコンピュータ 190 に含まれるトランジスタ等として適用することが可能である。20

#### 【0174】

ただし、トランジスタ 901 は、シリコンの他、ゲルマニウム、シリコンゲルマニウム、単結晶炭化シリコンなどの半導体材料を用いていても良い。また、例えば、シリコンを用いたトランジスタは、SOI 法により作製されたシリコン薄膜、気相成長法により作製されたシリコン薄膜などを用いて形成することができる。この場合、基板にはフュージョン法やフロート法で作製されるガラス基板、石英基板、半導体基板、セラミック基板等を用いることができる。ガラス基板としては、後の加熱処理の温度が高い場合には、歪み点が 730 以上のものを用いると良い。30

#### 【0175】

図 10 に示す半導体装置においては、単結晶シリコンウェハを用いて形成されたトランジスタ 901 と、その上階層に酸化物半導体を用いて形成されたトランジスタ 902 とが形成されている。すなわち、本実施の形態で示す半導体装置は、シリコンウェハを基板として、その上層にトランジスタ層が設けられた三次元の積層構造を有する半導体装置であり、また、シリコンをチャネル形成領域に用いたトランジスタと酸化物半導体をチャネル形成領域に用いたトランジスタとを有するハイブリッド型の半導体装置である。40

#### 【0176】

半導体材料を含む基板 900 を用いて作製されたトランジスタ 901 は、n チャネル型トランジスタ (NMOSFET)、p チャネル型トランジスタ (PMOSFET) のいずれも用いることができる。図 10 に示す例においては、トランジスタ 901 は、例えば、*S h a l l o w T r e n c h I s o l a t i o n (S T I)* 法によって形成された素子分離領域 905 によって他の素子と絶縁分離されている。素子分離領域 905 を用いることにより、素子分離部の縮小等が可能となる。一方で、構造の微細化小型化が要求されない半導体装置においては STI 法による素子分離領域 905 の形成は必ずしも必要ではなく、LOCOS 等の素子分離手段を用いることもできる。トランジスタ 901 が形成される基板 900 には、ボロンやリン、ヒ素等の導電性を付与する不純物が添加されたウェル

904が形成されている。

**【0177】**

図10におけるトランジスタ901は、基板900中に設けられたチャネル形成領域と、チャネル形成領域を挟むように設けられた不純物領域906（ソース領域及びドレイン領域ともいう）と、チャネル形成領域上に設けられたゲート絶縁膜907と、ゲート絶縁膜907上にチャネル形成領域と重畠するように設けられたゲート電極層908とを有する。ゲート電極層908は、加工精度を高めるための第1の材料からなるゲート電極層と、配線として低抵抗化を目的とした第2の材料からなるゲート電極層を積層した構造とすることができる。例えば、導電性を付与するリン等の不純物を添加した結晶性シリコンとニッケルシリサイドとの積層構造などが挙げられる。しかし、この構造に限らず、適宜要求される仕様に応じて材料、積層数、形状等を調整することができる。10

**【0178】**

なお、図10に示すトランジスタ901を、フィン型構造のトランジスタとしてもよい。フィン型構造とは、半導体基板の一部を板状の突起形状に加工し、突起形状の長尺方向を交差するようにゲート電極層を設けた構造である。ゲート電極層は、ゲート絶縁膜を介して突起構造の上面及び側面を覆う。トランジスタ901をフィン型構造のトランジスタとすることで、チャネル幅を縮小してトランジスタの集積化を図ることができる。また、電流を多く流すことができ、加えて制御効率を向上させることができるために、トランジスタのオフ時の電流及び閾値電圧を低減することができる。20

**【0179】**

また、基板900中に設けられた不純物領域906には、コンタクトプラグ913及びコンタクトプラグ915が接続されている。ここでコンタクトプラグ913及びコンタクトプラグ915は、接続するトランジスタ901のソース電極やドレイン電極としても機能する。また、不純物領域906とチャネル形成領域の間には、不純物領域906と異なる不純物領域が設けられている。該不純物領域は、導入された不純物の濃度によって、LDD領域やエクステンション領域としてチャネル形成領域近傍の電界分布を制御する機能を果たす。ゲート電極層908の側壁には絶縁膜を介してサイドウォール絶縁膜909を有する。この絶縁膜やサイドウォール絶縁膜909を用いることで、LDD領域やエクステンション領域を形成することができる。30

**【0180】**

また、トランジスタ901は、絶縁膜910により被覆されている。絶縁膜910には保護膜としての機能を持たせることができ、外部からチャネル形成領域への不純物の侵入を防止することができる。また、絶縁膜910をCVD法による窒化シリコン等の材料とすることで、チャネル形成領域に単結晶シリコンを用いた場合には加熱処理によって水素化を行うことができる。また、絶縁膜910に引張応力又は圧縮応力を有する絶縁膜を用いることで、チャネル形成領域を構成する半導体材料に歪みを与えることができる。nチャネル型のトランジスタの場合にはチャネル形成領域となるシリコン材料に引張応力を、pチャネル型のトランジスタの場合にはチャネル形成領域となるシリコン材料に圧縮応力を付加することで、各トランジスタの電界効果移動度を向上させることができる。40

**【0181】**

さらに、絶縁膜910上に絶縁膜911が設けられ、その表面はCMPによる平坦化処理が施されている。これにより、トランジスタ901を含む階層よりも上の階層に高い精度で素子層を積層していくことができる。40

**【0182】**

トランジスタ901を含む階層よりも上層に、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いるトランジスタ902を含む階層を形成する。トランジスタ902はトップゲート構造のトランジスタであり、酸化物半導体膜926の側面及び上面に接してソース電極層927及びドレイン電極層928を有し、これらの上のゲート絶縁膜929上にゲート電極層930を有している。また、トランジスタ902を覆うように絶縁膜932及び絶縁膜933が形成されている。酸化物半導体膜926は、絶縁膜924上に形成されている。絶縁膜50

924として、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化酸化アルミニウムなどの無機の絶縁膜を用いることができる。

#### 【0183】

また、酸化物半導体膜926と、ソース電極層927及びドレイン電極層928との間に、ソース領域及びドレイン領域として機能する酸化物導電膜を設けるようにしても良い。酸化物導電膜の材料としては、酸化亜鉛を成分として含むものが好ましく、酸化インジウムを含まないものであることが好ましい。そのような酸化物導電膜として、酸化亜鉛、酸化亜鉛アルミニウム、酸窒化亜鉛アルミニウム、酸化亜鉛ガリウムなどを適用することができる。

ゲート絶縁膜929は、ソース電極層927及びドレイン電極層928と、酸化物半導体膜926とを覆うように形成されている。そして、ゲート絶縁膜929上において、酸化物半導体膜926と重なる位置にゲート電極層930が形成されている。10

#### 【0184】

なお、トランジスタ902はシングルゲート構造のトランジスタを用いて説明したが、必要に応じて、電気的に接続された複数のゲート電極を有することで、チャネル形成領域を複数有する、マルチゲート構造のトランジスタも形成することができる。

#### 【0185】

なお、本実の形態においては、トランジスタ902はトップゲート構造としている。また、トランジスタ902にはバックゲート電極層923が設けられている。バックゲート電極層を設けた場合、さらにトランジスタ902のノーマリーオフ化を実現することができる。例えば、バックゲート電極層923の電位をGNDや固定電位とすることでトランジスタ902の閾値電圧をよりプラスとし、さらにノーマリーオフのトランジスタとすることができます。20

#### 【0186】

このような、トランジスタ901及びトランジスタ902を電気的に接続して電気回路を形成するために、各階層間及び上層に接続のための配線層を単層又は多層積層する。

#### 【0187】

図10においては、トランジスタ901のソース及びドレインの一方は、コンタクトプラグ913を介して配線層914と電気的に接続している。一方、トランジスタ901のソース及びドレインの他方は、コンタクトプラグ915を介して配線層916と電気的に接続している。また、トランジスタ901のゲートは、コンタクトプラグ917、配線層918、コンタクトプラグ921、配線層922、及びコンタクトプラグ925を介してトランジスタ902のドレイン電極層928と電気的に接続している。30

#### 【0188】

配線層914、配線層916、配線層918、配線層922、及び、バックゲート電極層923それぞれは、絶縁膜中に埋め込まれている。これらの配線層等は、例えば銅、アルミニウム等の低抵抗な導電性材料を用いることが好ましい。また、CVD法により形成したグラフェンを導電性材料として用いて配線層を形成することもできる。グラフェンとは、 $s p^2$ 結合を有する1原子層の炭素分子のシートのこと、または2乃至100層の炭素分子のシートが積み重なっているものをいう。40

#### 【0189】

絶縁膜911、絶縁膜912、絶縁膜919、絶縁膜920、及び、絶縁膜933それには、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコン、BPSG(Boron Phosphorus Silicate Glass)、PSG(Phosphorus Silicate Glass)、炭素を添加した酸化シリコン(SiOC)、フッ素を添加した酸化シリコン(SiOF)、 $Si(OCH_3)_4$ を原料とした酸化シリコンであるTEOS(Tetraethyl Orthosilicate)、HSQ(Hydrogen Silsesquioxane)、MSQ(Methyl Silsesquioxane)、OSG(Organo Silicate Glass)、有機ポリマー系の材料等の絶縁体を用いることができる。特に半導体装置の微細化を進める場50

合には、配線間の寄生容量が顕著になり信号遅延が増大するため酸化シリコンの比誘電率( $k = 4.0 \sim 4.5$ )では高く、 $k$ が3.0以下の材料を用いることが好ましい。また該絶縁膜に配線を埋め込んだ後にC M P処理を行うため、絶縁膜には機械的強度が要求される。この機械的強度が確保できる限りにおいて、これらを多孔質(ポーラス)化させて低誘電率化することができる。

#### 【0190】

以上説明したように、チャネル形成領域に酸化物半導体膜926を用いたトランジスタ902は、実施の形態1で説明したトランジスタ102に用いることができる。チャネル形成領域に酸化物半導体膜926を用いたトランジスタ902はオフ電流が低い。そのため、トランジスタ902(トランジスタ102)がオフ状態の際に、容量素子103に蓄積された電荷がトランジスタ902(トランジスタ102)のソース及びドレイン間を通してリークしてしまうのを防ぐことができる。10

#### 【0191】

また、チャネル形成領域に単結晶シリコンウェハを用いたトランジスタ901は、実施の形態1に示す電圧電流変換回路105に含まれるトランジスタ、ヒステリシスコンパレータ107に含まれるトランジスタ、電源制御回路150のトランジスタ155、制御回路170に含まれるトランジスタ、制御回路180に含まれるトランジスタ、カウンタ回路181に含まれるトランジスタ、発振回路182に含まれるトランジスタ、マイクロコンピュータ185に含まれるトランジスタ、マイクロコンピュータ190に含まれるトランジスタ等に用いることができる。トランジスタ901とトランジスタ902を積層することにより、充電装置の占有面積を減少させることができる。20

#### 【0192】

なお図示しないが、容量素子103もトランジスタ901及びトランジスタ902に積層して形成することができる。例えば、容量素子103を、ソース電極層927及びドレン電極層928と同層の導電膜、ゲート絶縁膜929と同層の絶縁膜、ゲート電極層930と同層の導電膜の積層によって作製してもよい。トランジスタ901、トランジスタ902、及び、容量素子103を積層構造にすることで、充電装置の占有面積を減少させることができる。

#### 【0193】

本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせて用いることができる。30

#### 【符号の説明】

##### 【0194】

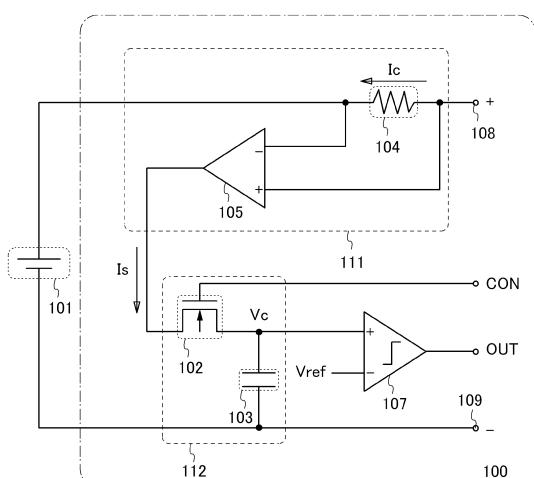
100	充電回路
101	蓄電池
102	トランジスタ
103	容量素子
104	抵抗素子
105	電圧電流変換回路
107	ヒステリシスコンパレータ
108	端子
109	端子
111	電流検出回路
112	累積加算回路
113	電流検出回路
120	充電回路
150	電源制御回路
151	容量素子
152	抵抗素子
153	コイル

1020304050

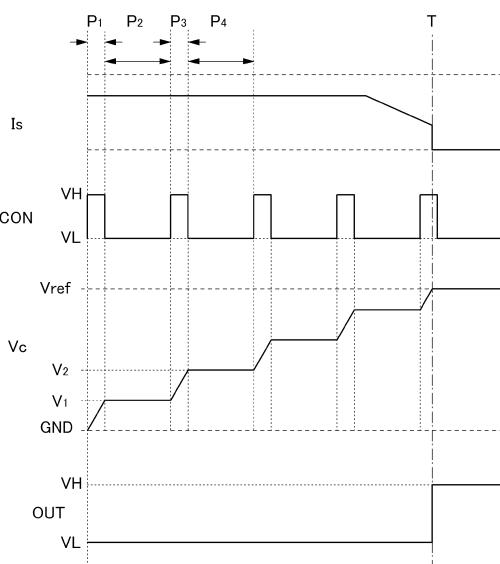
1 5 4	ダイオード	
1 5 5	トランジスタ	
1 6 1	直流電源	
1 6 2	抵抗素子	
1 6 3	抵抗素子	
1 6 4	分圧回路	
1 7 0	制御回路	
1 8 0	制御回路	
1 8 1	カウンタ回路	
1 8 2	発振回路	10
1 8 5	マイクロコンピュータ	
1 9 0	マイクロコンピュータ	
2 2 0	トランジスタ	
2 3 0	層	
2 3 1	酸化物半導体層	
2 3 2	導電層	
2 3 3	導電層	
2 3 4	絶縁層	
2 3 5	導電層	
3 0 0	蓄電池	20
3 0 1	正極集電体	
3 0 2	正極活物質層	
3 0 4	負極活物質層	
3 0 5	負極集電体	
3 0 7	セパレータ	
3 0 8	電解液	
3 0 9	外装体	
3 1 0	蓄電池	
3 1 1	正極	
3 1 2	負極	30
9 0 0	基板	
9 0 1	トランジスタ	
9 0 2	トランジスタ	
9 0 4	ウェル	
9 0 6	不純物領域	
9 0 7	ゲート絶縁膜	
9 0 8	ゲート電極層	
9 0 9	サイドウォール絶縁膜	
9 1 0	絶縁膜	
9 1 1	絶縁膜	40
9 1 2	絶縁膜	
9 1 3	コントラクトプラグ	
9 1 4	配線層	
9 1 5	コントラクトプラグ	
9 1 6	配線層	
9 1 7	コントラクトプラグ	
9 1 8	配線層	
9 1 9	絶縁膜	
9 2 0	絶縁膜	
9 2 1	コントラクトプラグ	50

9 2 2	配線層	
9 2 3	バックゲート電極層	
9 2 4	絶縁膜	
9 2 5	コントラクトプラグ	
9 2 6	酸化物半導体膜	
9 2 7	ソース電極層	
9 2 8	ドレイン電極層	
9 2 9	ゲート絶縁膜	
9 3 0	ゲート電極層	10
9 3 2	絶縁膜	
9 3 3	絶縁膜	

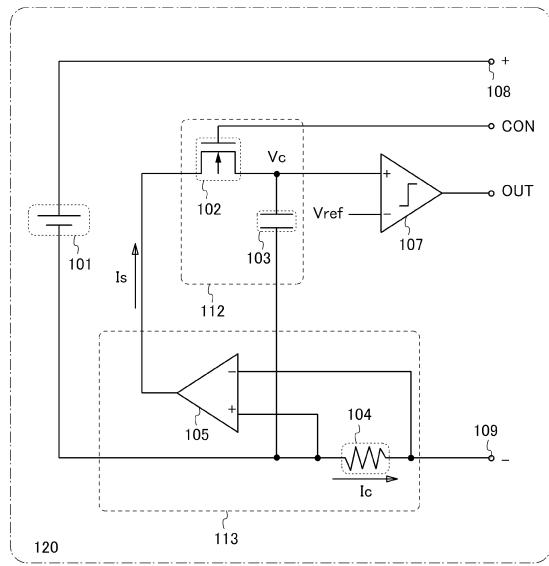
【図1】



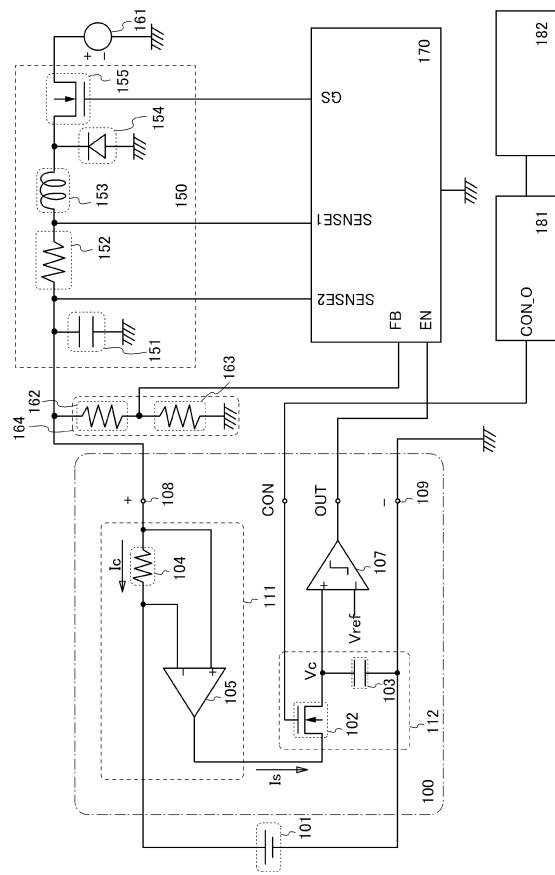
【図2】



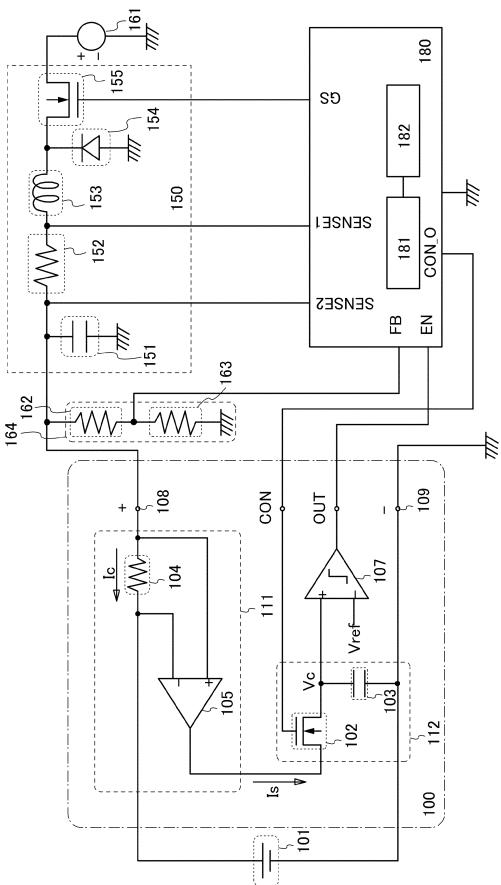
【図3】



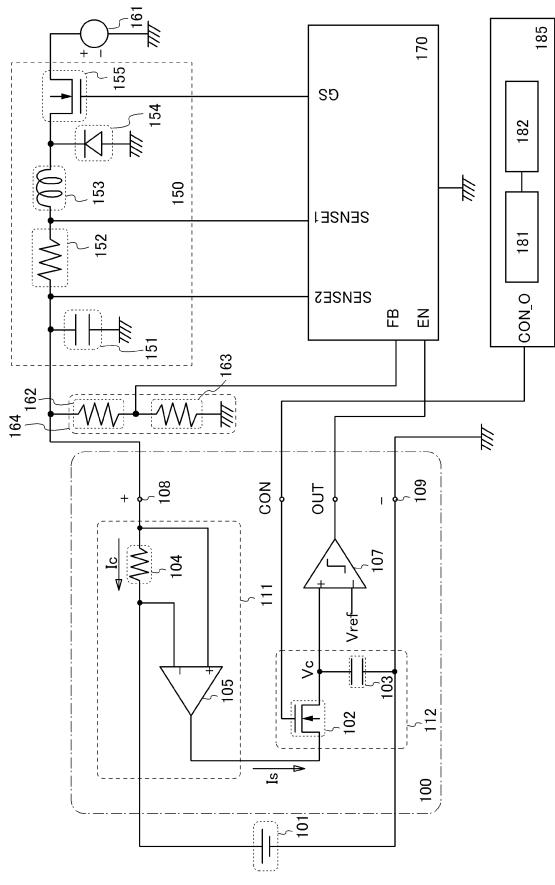
【図4】



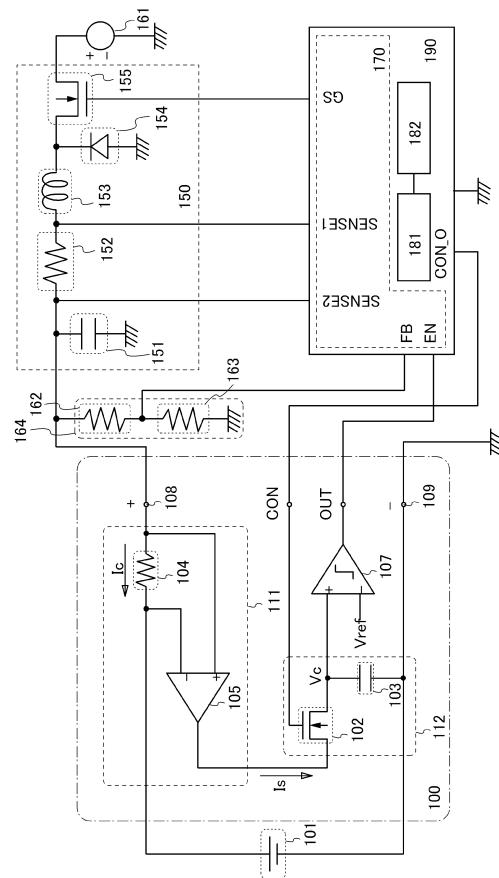
【図5】



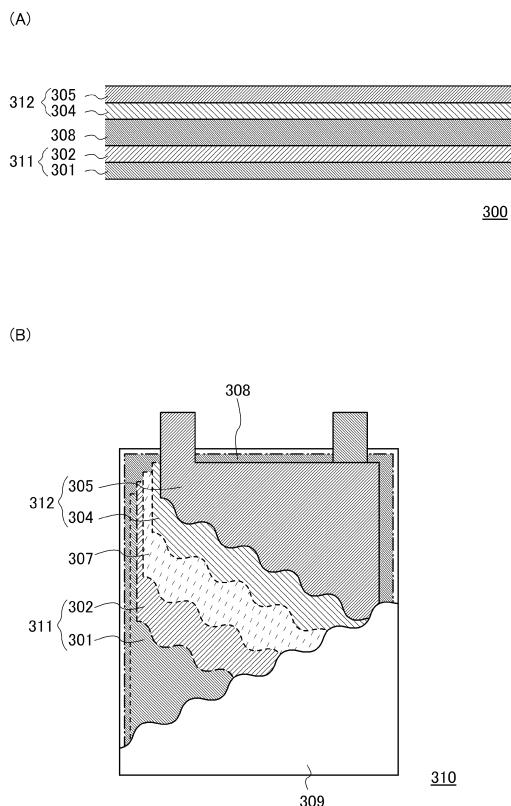
【図6】



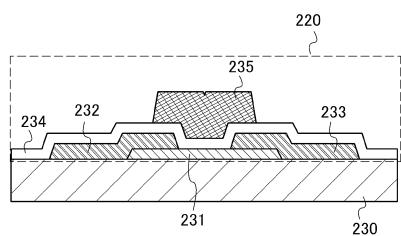
【図7】



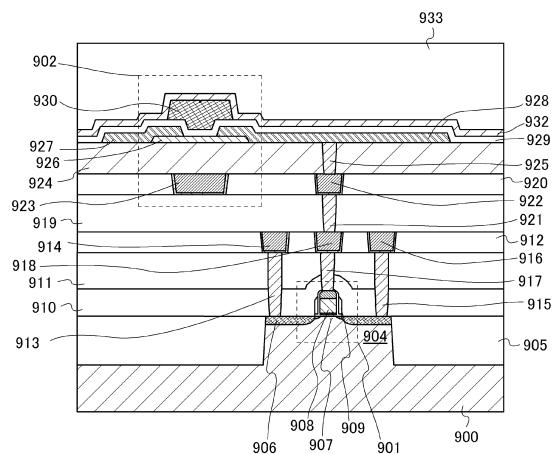
【 8 】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平02-123929(JP,A)  
特開2012-039273(JP,A)  
特開2005-168231(JP,A)  
特開2012-119672(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H02J 7/00 - 7/12  
7/34 - 7/36