

(21)申請案號：100122625

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/04 (2006.01)**

H01M4/38 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-149840

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山崎舜平 YAMAZAKI, SHUNPEI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：10 共 53 頁

(54)名稱

蓄電裝置及其製造方法

ENERGY STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明的目的之一在於提供一種具有在矽層中引入有鋰的電極的蓄電裝置及其製造方法。藉由在集電體上形成矽層，在矽層上塗敷含有鋰的溶液，並進行熱處理，可以對矽層中至少引入鋰。藉由利用含有鋰的溶液，即使使用由多個矽微粒形成的矽層，含有鋰的溶液也進入微粒和微粒之間的縫隙，從而可以對與含有鋰的溶液接觸的矽微粒引入鋰。另外，即使在使用薄膜矽作為矽層的情況，或者在使用包括多個須狀物或須狀物群的矽層的情況，也可以均勻地塗敷溶液，從而可以容易地使矽中含有鋰。

圖 1A

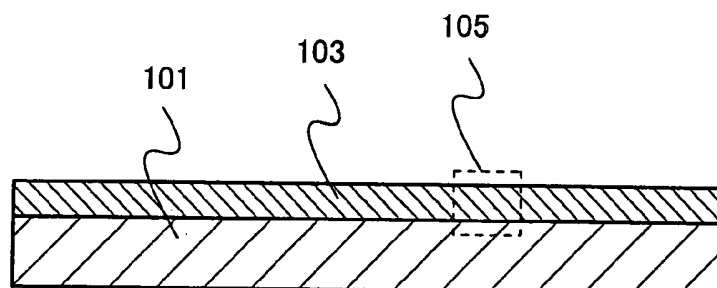
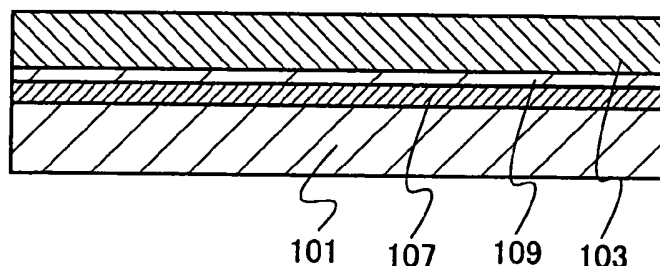


圖 1B



101：集電體

103：活性物質

103a：晶體矽區域

103b：晶體矽區域

103d：區域

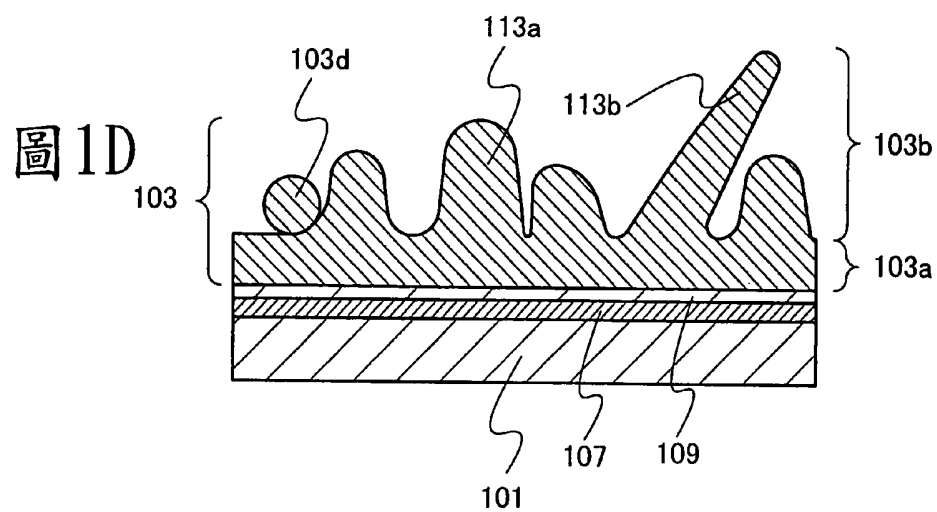
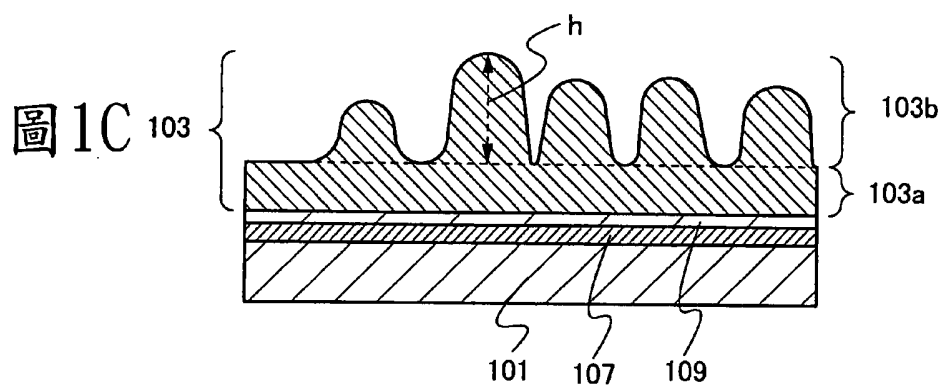
105：區域

107：混合層

109：金屬氧化物層

113a：須狀物

113b：須狀物



(21)申請案號：100122625

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/04 (2006.01)**

H01M4/38 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-149840

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山崎舜平 YAMAZAKI, SHUNPEI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：10 共 53 頁

(54)名稱

蓄電裝置及其製造方法

ENERGY STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明的目的之一在於提供一種具有在矽層中引入有鋰的電極的蓄電裝置及其製造方法。藉由在集電體上形成矽層，在矽層上塗敷含有鋰的溶液，並進行熱處理，可以對矽層中至少引入鋰。藉由利用含有鋰的溶液，即使使用由多個矽微粒形成的矽層，含有鋰的溶液也進入微粒和微粒之間的縫隙，從而可以對與含有鋰的溶液接觸的矽微粒引入鋰。另外，即使在使用薄膜矽作為矽層的情況，或者在使用包括多個須狀物或須狀物群的矽層的情況，也可以均勻地塗敷溶液，從而可以容易地使矽中含有鋰。

圖 1A

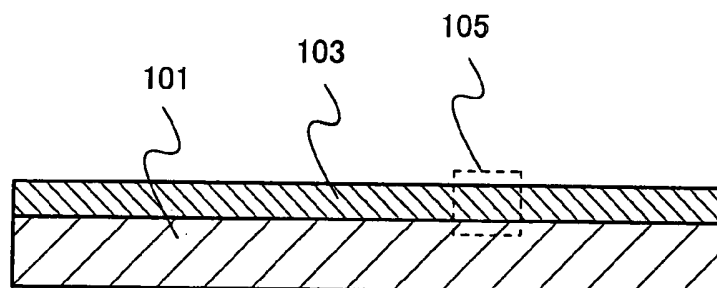
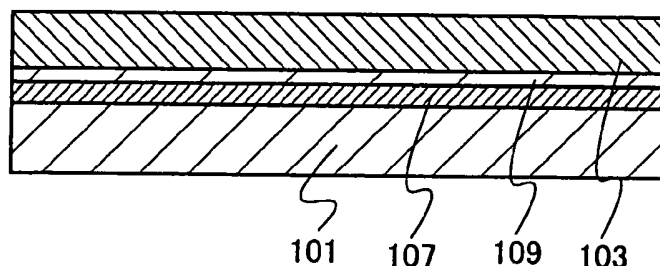


圖 1B



101：集電體

103：活性物質

103a：晶體矽區域

103b：晶體矽區域

103d：區域

105：區域

107：混合層

109：金屬氧化物層

113a：須狀物

113b：須狀物

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種蓄電裝置及其製造方法。

這裏，蓄電裝置是指具有蓄電功能的元件及所有裝置。

【先前技術】

近年來，對鋰離子二次電池、鋰離子電容器及空氣電池等的蓄電裝置進行了開發。

上述蓄電裝置用電極是藉由在集電體的一個表面上形成活性物質來製造的。作為活性物質，例如使用碳或矽等的能夠貯藏並放出成為載子的離子的材料。尤其是矽或摻雜了磷的矽比碳的理論容量大，藉由將這些材料用作活性物質可以實現蓄電裝置的大容量化，所以是較佳的（例如專利文獻1）。

[專利文獻1]日本專利申請公開2001-210315號公報

【發明內容】

在蓄電裝置中，當作正極活性物質使用不含有鋰的材料時，負極活性物質中必須含有鋰。另外，即使作為正極活性物質使用含有鋰的材料，從考慮到不可逆容量的蓄電裝置的容量設計的角度來看，在製造蓄電裝置之前使負極含有一定量的鋰是很有效的。另外，藉由使被充電到負極的鋰不完全放出，由於在充放電時因施加過多的負荷而

導致電極功能降低的危險性降低，從而可以提高蓄電裝置的迴圈特性。但是，當使用矽作為負極活性物質時，需要在製造蓄電裝置之前使矽中含有鋰。另外，藉由使矽中含有鋰，矽的導電率得到提高，可以降低蓄電裝置的內部電阻，從而可以提高能效。於是，本發明的一個方式的目的之一在於提供一種具有在矽層中引入有鋰的電極的蓄電裝置及其製造方法。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：在集電體上形成矽層；在矽層上塗敷含有鋰的溶液；進行熱處理來使矽層中至少被引入鋰。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：在集電體上形成矽層；在矽層上塗敷分散有含有鋰的粒子的液體；進行熱處理來使矽層中至少被引入鋰。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：在集電體上形成矽層；在矽層上噴散含有鋰的粒子；進行熱處理來使矽層中至少被引入鋰。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：在集電體上形成矽層；在矽層上形成含有鋰的膜；進行熱處理來使矽層中至少被引入鋰。

在上述製造方法中，矽層可以含有多個須狀的晶體矽。

另外，在上述製造方法中，作為含有鋰的溶液使用不腐蝕矽或基本不腐蝕矽的液體較佳。具有輕度的腐蝕性的

溶液可以使矽的表面具有凸凹而具有增大表面積的作用，但是當腐蝕性過高時，形成在集電體上的矽被完全溶解或剝離而失去作為活性物質的功能。較佳的是，使用被調整為具有如下腐蝕程度的溶液：熱處理後的矽層的最薄的部分的厚度成為熱處理前的最薄的部分的厚度的一半以上。

另外，在上述製造方法中，含有鋰的粒子是指使用鋰金屬、含有鋰的化合物、含有鋰的合金等形成的粒子。

在上述製造方法中，作為含有鋰的化合物使用氟化鋰（ LiF ）以外的化合物較佳。例如，可以使用氫氧化鋰（ LiOH ）、氧化鋰（ Li_2O ）、碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）、氯化鋰（ LiCl ）、偏矽酸鋰（ Li_2SiO_3 ）、正矽酸鋰（ Li_4SiO_4 ）、碘化鋰（ LiI ）、醋酸鋰（ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ）、磷酸鋰（ Li_3PO_4 ）、硝酸鋰（ LiNO_3 ）等。另外，作為含有鋰的合金，可以舉出鋰矽合金（ $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$ （ x 大於0小於1））或鋰鋁合金（ $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$ （ x 大於0小於1））等。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置，包括：在負極集電體上具有負極活性物質的負極；以及隔著電解質與負極對置的正極，其中負極活性物質由含有矽與鋰的合金形成，在進行形成蓄電裝置之後的充放電之前，負極活性物質的第二部分的鋰濃度比第一部分高，並且第二部分比第一部分更接近負極活性物質的外表面。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置，包括：在負極集電體上具有負極活性物質的負極；以及隔著電解質與負極對置的正極，其中負極活性物質為膜狀且由含有矽與鋰的

合金形成，並且在進行形成蓄電裝置之後的充放電之前，與負極活性物質的靠近負極集電體的一側相比負極活性物質的表層部的鋰濃度高。

在上述結構中，負極活性物質可以含有多個晶須狀的區域。

在上述結構中，可以在負極活性物質的表層部上形成有具有導電性的層。

根據本發明的一個方式可以製造具有在矽層中引入了鋰的電極的蓄電裝置。

【實施方式】

以下，參照圖式說明本發明的實施方式的一個例子。但是，本發明不侷限於以下說明，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是其方式及詳細內容在不脫離本發明的宗旨及其範圍的情況下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在下述實施方式所記載的內容中。另外，當在說明中參照圖式時，有時在不同的圖式中共同使用相同的圖式標記來表示相同的部分。另外，當表示相同的部分時有時使用同樣的陰影線，而不特別附加圖式標記。

實施方式 1

在本實施方式中，說明本發明的一個方式的蓄電裝置的電極及其製造方法。

使用圖1、圖2及圖3對蓄電裝置的電極的製造方法進行說明。

首先，在集電體101上利用蒸鍍法、濺射法、等離子體CVD法、熱CVD法，較佳的是，使用低壓化學氣相沉積（LPCVD:Low Pressure Chemical vapor deposition）法，形成矽層作為活性物質層103。或者也可以使用多個矽的微粒子形成活性物質層103。（參照圖1A）。

集電體101用作電極的集電體。為此，使用箔狀、板狀或網狀的導電構件。例如，可以採用以鉑、鋁、銅、鈦等為代表的導電性高的金屬元素形成集電體101。另外，還可以採用添加有矽、鈦、釹、銦、鉬等能夠提高耐熱性的元素的鋁合金。另外，還可以採用形成矽化物的金屬元素形成集電體101。作為形成矽化物的金屬元素，可以舉出鋇、鈦、鉛、鈮、銻、鉍、鉻、鉬、鎢、鈷、鎳等。集電體101可以利用濺射法或CVD法來形成。

活性物質層103為矽層。該矽層可以利用等離子體CVD法、熱CVD法，較佳的是，利用LPCVD法來形成。在此情況下，在形成矽層時，作為原料氣體採用含有矽的沉積氣體。作為含有矽的沉積氣體，可以舉出氫化矽、氟化矽、氯化矽等，典型地有 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 等。另外，還可以對原料氣體混合如氮、氬、氫、氙等的稀有氣體或氫。另外，也可以利用蒸鍍法或濺射法形成活性物質層103。或者，也可以使用多個矽的微粒子與黏合劑等形成活性物質層103。

另外，有時在活性物質層103中作為雜質含有氧。這是由於如下緣故：由於利用LPCVD法形成矽層作為活性物質層103時的加熱，氧從LPCVD設備的石英制反應室發生脫離而擴散到矽層中。

另外，還可以對形成活性物質層103的矽層添加磷、硼等賦予一種導電型的雜質元素。由於添加有磷、硼等的賦予一種導電型的雜質元素的矽層的導電性變高，由此可以提高電極的導電率。為此，可以進一步提高放電容量。當利用等離子體CVD法、熱CVD法、LPCVD法形成活性物質層103時，在含有磷、硼等的賦予一種導電型的雜質元素的氣圍下進行成膜即可。例如，為了使矽層中含有磷，可以使材料氣體中含有磷。另外，當利用蒸鍍法或濺射法形成活性物質層103時，還可以對矽層摻雜磷、硼等的賦予一種導電型的雜質元素。

另外，對作為活性物質層103形成的矽層的結晶性沒有特別的限制。該矽層既可以為非晶體，又可以具有結晶性。作為作為活性物質層103而形成的矽層，例如可以採用非晶矽層、微晶矽層或多晶矽層。這裏，可以對矽層進行晶化製程。當對於矽層進行晶化製程時，既可以在充分減少矽層中的氫濃度後，進行該矽層能夠耐受的程度的熱處理來進行晶化，又可以對該矽層照射雷射光束來進行晶化。

另外，當作為活性物質層103利用LPCVD法形成矽層時，在集電體101和活性物質層103之間不形成矽為低密度

的區域，集電體 101 和活性物質層 103 的界面的電子遷移變得容易，同時可以提高集電體 101 與活性物質層 103 的黏合性。這是由於以下緣故：在矽層的沉積製程中，原料氣體的活性種始終提供給沉積中的矽層，因此，即使矽從矽層擴散到集電體 101 而形成矽不足區域（粗糙的區域），也由於原料氣體的活性種始終提供給該區域，所以在矽層中不容易形成矽密度低的區域。另外，由於利用氣相成長在集電體 101 上形成矽層，所以可提高蓄電裝置的生產性。

在此，圖 1B 示出在虛線 105 處的集電體 101 及活性物質層 103 的擴大圖。

如圖 1B 所示，有時在集電體 101 與活性物質層 103 之間形成有混合層 107。在此情況下，混合層 107 由集電體 101 所包含的金屬元素和矽形成。另外，混合層 107 藉由作為活性物質層 103 形成矽層時的加熱，矽擴散到集電體 101 而形成。

在作為集電體 101 使用形成矽化物的金屬元素時，在混合層 107 中形成矽化物，典型為矽化鋁、矽化鈦、矽化鉛、矽化釩、矽化鈮、矽化鉬、矽化鉍、矽化鎢、矽化鈷及矽化鎳中的一種以上。或者，形成金屬元素和矽的合金層。

另外，有時在混合層 107 中作為雜質含有氧。這是由於如下緣故：由於利用 LPCVD 法形成矽層作為活性物質層 103 時的加熱，氧從 LPCVD 設備的石英制反應室發生脫離而擴散到混合層 107 中。

在混合層 107 上，有時形成包含上述金屬元素的氧化物的金屬氧化物層 109。另外，在利用 LPCVD 法形成晶體矽層時，藉由在反應室內填充氮、氬、氬和氙等的稀有氣體，可以抑制該金屬氧化物層 109 的形成。

在作為集電體 101 使用形成矽化物的金屬元素的情況下，作為形成的金屬氧化物層 109 的典型例子，有氧化鋅、氧化鈦、氧化鉛、氧化釩、氧化鋮、氧化鋇、氧化鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化鈷及氧化鎳等。另外，當作為集電體 101 採用包含鈦、鋅、鋮、鎢等的金屬元素的層時，金屬氧化物層 109 包含氧化鈦、氧化鋅、氧化鋮、氧化鎢等的氧化物導電體，因此，可以降低集電體 101 和活性物質層 103 之間的電阻，而可以提高電極的導電率。因此，可以進一步提高放電容量。

由於藉由使集電體 101 與活性物質層 103 之間具有混合層 107，可以減小集電體 101 與活性物質層 103 之間的電阻，所以可以提高電極的導電率。因此，可以進一步提高放電容量。另外，可以提高集電體 101 與活性物質層 103 的黏合性，而可以減輕蓄電裝置的劣化。

當作為正極活性物質使用不含有鋰的材料時，負極活性物質中必須含有鋰。另外，即使作為正極活性物質使用含有鋰的材料，從預測到不可逆容量的蓄電裝置的容量設計的角度來看，使負極含有一定量的鋰是很有趣的。另外，藉由使被充電到負極的鋰不完全放出，由於在充放電時因施加過多的負荷而導致電極功能降低的危險性降低，從

而可以提高蓄電裝置的迴圈特性。

當將矽用於負極活性物質時，作為使矽含有鋰的方法，在矽層上塗敷含有鋰的溶液，並進行熱處理，來可以對矽層中至少引入鋰。藉由利用含有鋰的溶液，即使使用由多個矽微粒形成的矽層，也可以使含有鋰的溶液進入微粒和微粒之間的縫隙，從而可以對與含有鋰的溶液接觸的矽微粒引入鋰。另外，藉由利用含有鋰的溶液，即使在使用薄膜矽作為矽層時，或者在使用包括後述的多個須狀物或須狀物群的矽層時，也可以均勻地塗敷溶液。作為塗敷的方法，可以採用旋塗法、浸漬法、噴射法等。藉由這些方法，可以容易地使矽含有鋰。

在上述製程中，作為含有鋰的溶液使用不腐蝕矽或基本不腐蝕矽的液體較佳。具有輕度的腐蝕性的溶液可以使矽的表面具有凸凹而具有增大表面積的作用，但是當腐蝕性過高時，形成在集電體上的矽被完全溶解或剝離而失去作為活性物質的功能。較佳的是，使用被調整為具有如下腐蝕程度的溶液：熱處理後的矽層的最薄的部分的厚度成為熱處理前的最薄的部分的厚度的一半以上。

作為其他方法，可以採用藉由在矽層上塗敷分散有含有鋰的粒子的液體，並進行熱處理，來使矽層中至少被引入鋰。藉由塗敷分散有含有鋰的粒子的液體，可以均勻地將含有鋰的粒子分散並附著在矽層上。另外，也可以藉由調節粒子和液體的量製成漿料狀來塗敷。藉由利用分散有粒子的液體，當液體乾燥時，含有鋰的粒子不容易從矽層

脫離，從而易於處理。

作為用來分散含有鋰的粒子的液體，可以使用水或有機溶劑（例如，乙醇、甲醇、丙酮、丙三醇、乙二醇、液體石蠟等）。

另外，也可以在含有鋰的溶液或分散有粒子的液體中溶解有機物（例如，葡萄糖等）。藉由利用溶解有機溶劑或有機物的液體，藉由之後的熱處理可以在矽表面上附著碳層。藉由在矽表面附著碳層，可以提高導電性，並且由於附著的碳層使矽不容易脫離，從而可以提高迴圈特性。

另外，作為其他的方法，可以採用在矽層上噴散含有鋰的粒子，並進行熱處理，來使矽層中至少被引入鋰。藉由直接噴散含有鋰的粒子，可以簡單地進行處理。

這裏，含有鋰的粒子是指使用鋰金屬、含有鋰的化合物、含有鋰的合金等形成的粒子。

在上述製造製程中，作為含有鋰的化合物使用氟化鋰（ LiF ）以外的化合物較佳。例如，可以使用氫氧化鋰（ LiOH ）、氧化鋰（ Li_2O ）、碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）、氯化鋰（ LiCl ）、偏矽酸鋰（ Li_2SiO_3 ）、正矽酸鋰（ Li_4SiO_4 ）、碘化鋰（ LiI ）、醋酸鋰（ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ）、磷酸鋰（ Li_3PO_4 ）、硝酸鋰（ LiNO_3 ）等。另外，作為含有鋰的合金，可以舉出鋰矽合金（ $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$ （ x 大於0小於1））或鋰鋁合金（ $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$ （ x 大於0小於1））等。

作為其他的方法，可以採用在矽層上形成含有鋰的膜

，並進行熱處理，來使矽層中至少被引入鋰。作為在矽層上形成含有鋰的膜的方法，可以利用PVD法（例如濺射法）、真空蒸鍍法或CVD法（例如等離子體CVD法、熱CVD法、LPCVD法、MOCVD法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition:有機金屬化學氣相成長法））等的乾法。藉由利用乾法形成含有鋰的膜，可以形成均勻且薄的含有鋰的膜。另外，由於容易控制膜厚度，所以可以容易控制相對於矽的鋰的含量。因此，可以設定再現性高的條件。

作為用來將鋰引入矽層中的熱處理，可以進行多個步驟。例如，可以進行乾燥液體的第一步驟和將鋰引入矽層中的第二步驟。例如，可以在 20°C 以上 200°C 以下的溫度下，以30秒以上10分鐘以下，較佳為1分鐘以上3分鐘以下的處理時間進行第一步驟。另外，例如，可以在 200°C 以上 800°C 以下，較佳為 500°C 以上 700°C 以下的溫度下，以30分鐘以上40小時以下，較佳為1小時以上10小時以下的熱處理時間進行將鋰引入矽層中的第二步驟。另外，作為熱處理的氣圍，利用稀有氣體氣圍、氮氣圍等較佳。例如，可以在氮氣圍中以 600°C 進行4小時的熱處理。作為液體的乾燥方法，也可以採用自然乾燥或旋轉乾燥而代替上述第一步驟。另外，也可以進行第二步驟而不進行第一步驟。

另外，藉由改變熱處理的條件，可以調節引入到矽層中的鋰量。

藉由上述熱處理，可以促進對矽層中的鋰引入。其結果，引入到矽中的鋰被形成為位於矽活性物質的表面一側的濃度高。當以薄膜形成矽層時，與靠近集電體的一側相比矽活性物質的表層部分的鋰濃度高。或者，當利用包括後述那樣的多個須狀物或須狀物群的矽層時，在須狀物中，須狀物表面一側的鋰濃度高。或者，當使用多個矽微粒形成矽層時，矽微粒的表面一側的鋰濃度高。

有時在矽層的表面上析出作為含有鋰的物質的沒有被引入到矽層中的鋰。也可以在將負極安裝到蓄電裝置之前利用水或有機溶劑清潔析出在矽層表面上的含有鋰的物質。

另外，也可以在清潔析出在矽層表面上的含有鋰的物質之後，再次進行熱處理。藉由在清潔後進行熱處理，鋰進一步擴散在矽中，從而可以使鋰濃度均勻化。作為熱處理，可以在 200°C 以上 800°C 以下，較佳為 500°C 以上 700°C 以下的溫度下，以30分鐘以上40小時以下，較佳為1小時以上10小時以下的熱處理時間進行。另外，作為熱處理的氣圍，利用稀有氣體氣圍、氮氣圍等較佳。例如，可以在氮氣圍中以 600°C 進行4小時的熱處理。

藉由使矽中含有鋰，可以提高矽層的導電率，並可以降低蓄電裝置的內部電阻，從而可以提高能效。

另外，藉由利用LPCVD法形成活性物質層103，可以在活性物質層103中形成晶體矽區域103a和該區域上的含有須狀物的晶體矽區域103b（參照圖1C）。含有須狀物的

晶體矽區域 103b 包括多個須狀物或多個須狀物群。包括晶體矽區域 103a 和該區域上的含有須狀物的晶體矽區域 103b 的活性物質層 103 例如藉由如下方法形成：在高於 550℃ 且 LPCVD 設備及集電體 101 可耐受的溫度以下，較佳的是，在 580℃ 以上且低於 650℃ 的溫度下進行加熱，並使用矽烷等的含有矽的氣體作為原料氣體。

注意，晶體矽區域 103a 與含有須狀物的晶體矽區域 103b 之間的介面不明確。在此，將包括形成在含有須狀物的晶體矽區域 103b 的須狀物和須狀物之間的谷底之一的面作為晶體矽區域 103a 和含有須狀物的晶體矽區域 103b 之間的大體的介面。

藉由具有含有須狀物的晶體矽區域 103b，與表面平坦的情況相比，活性物質層 103 的表面積非常大，因此有助於提高充放電的比率特性。並且，藉由使矽含有鋰，直到須狀物的端頭處都可以使電阻被充分降低，從而可以有效地應用表面積的整個面。

晶體矽區域 103a 被設置為覆蓋集電體 101。另外，晶體矽區域 103b 中的須狀物只要是晶體的突起物，就也可以為圓柱狀、角柱狀等的柱狀或圓錐狀、角錐狀等的針狀。須狀物可以為頂部彎曲的形狀。須狀物的直徑為 50nm 以上 10 μ m 以下，較佳為 500nm 以上 3 μ m 以下。另外，須狀物的長度為 0.5 μ m 以上 1000 μ m 以下，較佳為 1.0 μ m 以上 100 μ m 以下。

這裏，在假設須狀物為柱狀的情況下，須狀物的長度

是指頂面和底面之間的距離，而在假設須狀物為錐形的情況下，須狀物的長度是指頂點和底面之間的距離。另外，活性物質層103的最大厚度是指晶體矽區域103a的厚度與含有須狀物的晶體矽區域103b的厚度之和，而含有須狀物的晶體矽區域103b的厚度是指從須狀物中高度最大的點到晶體矽區域103a與含有須狀物的晶體矽區域103b的介面之間的距離。

另外，在下文中，有時將須狀物的成長方向（從晶體半導體區域103a伸出的方向）稱為長邊方向，將沿長邊方向的剖面形狀稱為長邊剖面形狀。另外，有時將以長邊方向為法線方向的剖面形狀稱為切割成圓形時的剖面形狀。

如圖1C所示，多個須狀物的長邊方向可以沿一個方向例如沿相對於晶體矽區域103a的表面的法線方向延伸。在此情況下，突起物的長邊方向與相對於晶體矽區域103a的表面的法線方向大致一致，即可。典型地，每個方向的不一致程度在5度之內較佳。也就是說，在圖1C中，主要表示須狀物的長邊剖面形狀。

另外，如圖1D所示，多個須狀物的長邊方向可以彼此不統一。當多個須狀物的長邊方向彼此不統一時，須狀物有時彼此纏結，因此，須狀物在蓄電裝置的充放電時不容易脫離。典型地，可以具有其長邊方向與相對於晶體矽區域103a的表面的法線方向大致一致的第一須狀物113a以及其長邊方向與法線方向不同的第二須狀物113b。另外，第一須狀物可以比第二須狀物長。也就是說，在圖1D中

，除了須狀物的長邊剖面形狀之外，混合有如區域 103d 所示的須狀物的切割成圓形時的剖面形狀。區域 103d 為圓柱狀或圓錐狀的須狀物的切割成圓形時的剖面形狀，因此具有圓形。但是，當須狀物為角柱狀或角錐狀時，區域 103d 的切割成圓形時的剖面形狀為多角形狀。

另外，可以在將鋰引入矽層中之後，在活性物質表面形成具有導電性的層。或者，也可以在將具有導電性的層形成在活性物質表面之後，將鋰引入矽層中。

在將鋰引入矽中而成的活性物質的表面上藉由利用 CVD 法、濺射法、鍍敷法（電鍍法、無電鍍法）等形成具有導電性的層 110（參照圖 2）。這裏，具有導電性的層 110 的厚度較佳為 0.1nm 以上 10nm 以下。

也可以在將具有導電性的層形成在活性物質的表面上之前，去除形成在活性物質層的表面上的自然氧化膜等的氧化膜。可以藉由進行將包含氫氟酸的溶液或包含氫氟酸的水溶液用作蝕刻劑的濕蝕刻處理去除形成在由矽構成的活性物質層 103 的表面的自然氧化膜等的氧化膜。另外，作為用來去除自然氧化膜等的氧化膜的蝕刻處理，可以利用乾蝕刻處理。另外，也可以組合濕蝕刻處理和乾蝕刻處理。作為乾蝕刻處理，可以使用平行板 RIE（Reactive Ion Etching：反應離子蝕刻）法或 ICP（Inductively Coupled Plasma：感應耦合等離子體）蝕刻法等。

在此，具有導電性的層 110 可以藉由 CVD 法、濺射法、鍍敷法（電鍍法、無電鍍法）等並使用以銅、鎳、鈦、

錳、鈷、鋁、鎂、鐵等為代表的導電性高的金屬元素而形成，尤其是，使用銅或鎳形成較佳。具有導電性的層110包含上述金屬元素中的一種以上即可，既可以採用金屬層（包括 Mg_xAl_{1-x} （ x 大於0且小於1）或 Al_xTi_{1-x} （ x 大於0且小於1）等的合金），又可以形成活性物質層103的矽和矽化物。

另外，當作為具有導電性的層110使用鈦等還原性高的金屬元素時，可以用包含在具有導電性的層110中的鈦還原自然氧化膜等的氧化膜，而不去除形成在活性物質層103的表面上的該氧化膜。

另外，當作為活性物質層103使用須狀物的晶體矽時，利用有機金屬化學氣相成長（MOCVD：Metal Organic Chemical vapor deposition）法來形成用作具有導電性的層110的上述金屬元素的膜較佳。

另外，作為具有導電性的層110，使用銅或鎳等對鋰的反應性低的元素較佳。構成活性物質層103的矽在吸收鋰離子時膨脹，並在放出鋰離子時收縮。因此，當反復進行充放電時，活性物質層103有可能被破壞。然而，藉由使用由銅或鎳等構成的具有導電性的層110覆蓋活性物質層103，可以將因鋰離子的吸收放出發生的體積變化而剝離的矽保持在活性物質層103中，因此即使反復進行充放電，也可以防止活性物質層103的破壞。藉由這樣的方式，可以提高蓄電裝置的迴圈特性。

藉由在將鋰引入矽層中之後在活性物質表面形成具有

導電性的層，可以在引入有鋰而膨脹的狀態下在活性物質表面上形成具有導電性的層，因此，可以防止因鋰離子的吸收放出時的體積變化導致的活性物質的變形。

另外，雖然在圖1中示出了利用箔狀、片狀或網狀的導電性材料形成集電體101的方式，但是如圖3所示，也可以適當地利用濺射法、蒸鍍法、印刷法、噴墨法、CVD法等基板115上形成集電體111。

藉由上述製程，可以製造在矽層中引入有鋰的蓄電裝置的電極。

實施方式2

在本實施方式中，參照圖4對蓄電裝置的結構進行說明。

首先，下面，作為蓄電裝置，對二次電池的結構進行說明。

在二次電池中，使用 LiCoO_2 等的含鋰金屬氧化物的鋰離子電池具有高放電容量和高安全性。

圖4A是蓄電裝置151的平面圖，而圖4B示出沿著圖4A的鏈式線A-B的剖面圖。

圖4A所示的蓄電裝置151在外裝部件153的內部具有蓄電元件（storage cell）155。另外，蓄電裝置151還具有與蓄電元件155連接的端子部157、159。外裝部件153可以使用層壓薄膜、高分子薄膜、金屬薄膜、金屬殼、塑膠殼等。

如圖4B所示，蓄電元件155包括負極163、正極165、設置在負極163與正極165之間的分離器167、填充在由外裝部件153圍繞的區域中的電解質169。

負極163包括負極集電體171及負極活性物質層173。

正極165包括正極集電體175及正極活性物質層177。負極活性物質層173形成在負極集電體171的一方或兩者的面上。正極活性物質層177形成在正極集電體175的一方或兩者的面上。

另外，負極集電體171與端子部159連接。另外，正極集電體175與端子部157連接。另外，端子部157、159的一部分分別導出到外裝部件153的外側。

另外，在本實施方式中，雖然作為蓄電裝置151示出被密封的薄型蓄電裝置，但是可以使用扣型蓄電裝置、圓筒型蓄電裝置、方型蓄電裝置等的各種形狀的蓄電裝置。另外，在本實施方式中，雖然示出層疊有正極、負極和分離器的結構，但是也可以採用捲繞有正極、負極和分離器的結構。

負極集電體171可以使用實施方式1所示的集電體101、111。

作為負極活性物質層173，可以使用利用實施方式1所示的矽層形成的活性物質層103。因為矽層導入有鋰，所以作為正極活性物質也可以使用不包含鋰的物質。

正極集電體175使用鋁、不鏽鋼等。作為正極集電體175，可以適當地採用箔狀、板狀、網狀等的形狀。

作為正極活性物質層 177 的材料，可以使用 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMn_2PO_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、或者其他鋰化合物。另外，當載子離子是鋰以外的鹼金屬離子或鹼土金屬離子時，也可以在上述鋰化合物中使用鹼金屬（例如，鈉、鉀等）或鹼土金屬（例如，鈣、鋇、鋇等）、鉍、鎂代替鋰作為正極活性物質層 177。

作為電解質 169 的溶質，使用能夠轉移作為載子離子的鋰離子且可以使鋰離子穩定地存在的材料。作為電解質的溶質的典型例子，有 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等的鋰鹽。另外，當載子離子是鋰以外的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鉍離子、鎂離子時，作為電解質 169 的溶質，可以適當地使用鈉鹽、鉀鹽等的鹼金屬鹽或鉍鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽等的鹼土金屬鹽等。

另外，作為電解質 169 的溶劑，使用能夠轉移鋰離子的材料。作為電解質 169 的溶劑，使用非質子有機溶劑較佳。作為非質子有機溶劑的典型例子，有碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、乙腈、二甲氧基乙烷、四氫呋喃等，可以使用它們中的一種或多種。另外，藉由作為電解質 169 的溶劑使用被膠凝化的高分子材料，包括漏液性的安全性得到提高。另外，因為可以將防止漏液的結構簡化，所以可以實現蓄電裝置 151 的薄型化及輕量化。作為被膠凝化的高分子材料的典型例

子，有矽凝膠、丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟類聚合物等。

另外，作為電解質 169，可以使用 Li_3PO_4 等的固體電解質。

分離器 167 使用絕緣多孔體。作為分離器 167 的典型例子，有纖維素（紙）、聚乙烯、聚丙烯等。

鋰離子電池的記憶效應小，能量密度高且放電容量大。另外，鋰離子電池的工作電壓高。由此，可以實現小型化及輕量化。另外，因重複充放電而導致的劣化少，因此可以長時間地使用而可以縮減成本。

接著，作為蓄電裝置，對電容器進行說明。作為電容器的典型例子，有雙電層電容器、鋰離子電容器等。

當蓄電裝置是電容器時，使用能夠可逆地吸藏鋰離子及 / 或負離子的材料代替圖 4B 所示的二次電池的正極活性物質層 177，即可。作為正極活性物質層 177 的典型例子，有活性炭、導電高分子、多並苯有機半導體（PAS）。

鋰離子電容器的充放電的效率高，能夠進行快速充放電且耐重複利用的使用壽命也長。

藉由在這些電容器中作為負極使用實施方式 1 所示的包括集電體及活性物質層的電極來可以製造具有在矽層中導入有鋰的電極的蓄電裝置。當鋰包含在矽層中時，矽層的導電率得到提高，由此可以降低蓄電裝置的內部電阻，而可以實現能量效率的提高。

注意，使用所公開的發明的一個方式的電極的蓄電裝

置不侷限於上述蓄電裝置。例如，作為蓄電裝置的另一個方式的空氣電極的負極，也可以使用實施方式1所示的包括集電體及活性物質層的電極。在此情況下也可以製造具有在矽層中導入有鋰的電極的蓄電裝置。

本實施方式可以與其他實施方式等組合而實施。

實施方式3

在本實施方式中，對實施方式2所說明的蓄電裝置（二次電池）的容量設計進行說明。

將只利用在實施方式2中說明的正極活性物質層177時可存取的電荷量（即，能夠存取的鋰量）稱為正極容量。另外，將只利用負極活性物質層173時可存取的電荷量（即，能夠存取的鋰量）稱為負極容量。

在蓄電裝置的設計中，藉由使正極容量與負極容量一致，可以最大程度地增高每單位重量或每單位容積的能量。但是，當正極容量和負極容量中的一方的容量大時，意味著在蓄電裝置中包含了不有助於充放電的活性物質，所以蓄電裝置的能量密度降低。

將藉由充電而儲存但在放電時不能取出的電荷量稱為不可逆容量。不可逆容量被認為包括用來形成非導體膜的電荷量成分和進入正極或負極的鋰中的不能取出的鋰的電荷量成分。因為用來形成非導體膜的電荷量成分由從外部的供電提供，所以蓄電裝置本身的容量並不降低。另一方面，當不能從正極或負極取出鋰時，蓄電裝置的容量降低

當使正極容量與負極容量一致而製造蓄電裝置時，如果從正極和負極中的一方不能取出鋰，就有可能導致蓄電裝置的容量降低。如果已知負極中有不能取出鋰的不可逆容量，就事先使負極活性物質含有與不可逆容量相同量的鋰，來使負極容量增大有該不可逆容量部分的負極容量較佳。藉由這樣做，雖然蓄電裝置的初期能量密度會降低一些，但是可以製造沒有迴圈工作所導致的容量降低的穩定的蓄電裝置。

另外，藉由將放電終止電壓設定為低來可以部分地取出不能從負極取出的鋰所導致的不可逆容量。但是，如果如此取出電荷量，就有可能因過剩的負荷而導致活性物質的劣化，而使電極功能降低。因此，藉由事先使比正極容量大的負極容量包含一定量的鋰，可以不使充電到負極的鋰完全脫離，從而可以降低使電極功能下降的可能性，而可以提高蓄電裝置的迴圈特性。

實施方式 4

在本實施方式中，對在實施方式 2 中說明的蓄電裝置的應用方式進行說明。

可以將實施方式 2 所示的蓄電裝置用於數位相機、數碼攝像機等影像拍攝裝置、數碼相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、個人電腦等的電子設備。另外，還

可以將實施方式2所示的蓄電裝置用於電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅、自行車等的電氣推進車輛。

圖5A示出行動電話機的一個例子。在行動電話機410中，顯示部412安裝在外殼411中。外殼411還具備操作按鈕413、操作按鈕417、外部連接埠414、揚聲器415及麥克風416等。另外，蓄電裝置418安裝在外殼411內，可以利用外部連接埠414進行充電。可以將在實施方式2中說明的蓄電裝置用於行動電話機410的蓄電裝置418。

圖5B示出電子書籍用終端的一個例子。電子書籍用終端430包括第一外殼431及第二外殼433的兩個外殼，並且兩個外殼由軸部432連為一體。第一外殼431及第二外殼433可以以該軸部432為軸進行開閉工作。第一外殼431安裝有第一顯示部435，而第二外殼433安裝有第二顯示部437。另外，第二外殼433具備操作按鈕439、電源443及揚聲器441等。另外，蓄電裝置444安裝在外殼433內，可以利用電源443進行充電。可以將在實施方式2中說明的蓄電裝置用於蓄電裝置444的電池。

圖6示出電動輪椅501的透視圖。電動輪椅501包括使用者坐下的座位503、設置在座位503的後方的靠背505、設置在座位503的前下方的擱腳架507、設置在座位503的左右的扶手509、設置在靠背505的上部後方的把手511。扶手509的一方設置有控制輪椅的工作的控制器513。藉由座位503下方的構架515在座位503的前下方設置有一對前

輪 517，並且在座位 503 的後下部設置有一對後輪 519。後輪 519 連接到具有電動機、制動器、變速器等驅動部 521。在座位 503 的下方設置有具有電池、電力控制部、控制單元等的控制部 523。控制部 523 與控制器 513 及驅動部 521 連接，並且藉由使用者操作控制器 513，藉由控制部 523 驅動驅動部 521，從而控制電動輪椅 501 的前進、後退、旋轉等的工作及速度。

可以將在實施方式 2 中說明的蓄電裝置用於控制部 523 的電池。藉由利用插件技術從外部供給電力來可以給控制部 523 的電池充電。

圖 7 示出電動汽車的一個例子。電動汽車 650 安裝有蓄電裝置 651。作為蓄電裝置 651 的電力，由控制電路 653 調整輸出，供給到驅動裝置 657。控制電路 653 由電腦 655 控制。

驅動裝置 657 利用直流電動機或交流電動機或者將電動機和內燃機組合來構成。電腦 655 根據電動汽車 650 的駕駛員的操作資訊（加速、減速、停止等）或行車時的資訊（上坡路或下坡路等的資訊、施加到驅動輪的負荷資訊等）的輸入資訊對控制電路 653 輸出控制信號。控制電路 653 根據電腦 655 的控制信號調整從蓄電裝置 651 供給的電能而控制驅動裝置 657 的輸出。當安裝有交流電動機時，也安裝有將直流轉換為交流的轉換器。

可以將在實施方式 2 中說明的蓄電裝置用於蓄電裝置 651 的電池。藉由利用插件技術從外部供給電力來可以給

蓄電裝置 651 充電。

另外，當電力牽引車輛為鐵路用電動車廂時，可以從架空電纜或導電軌供給電力來進行充電。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合。

實施方式 5

在本實施方式中，使用圖 8 及圖 9 的方方塊圖對將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於無線供電系統（以下，稱為 RF 供電系統）時的一個例子進行說明。注意，雖然在各方方塊圖中根據功能將受電裝置及供電裝置內的構成要素分類並作為彼此獨立的方方塊圖而示出，但是實際上難以按功能將構成要素完全分開，一個構成要素有時與多個功能有關。

首先，使用圖 8 對 RF 供電系統進行說明。

受電裝置 800 是利用從供電裝置 900 供給的電力驅動的電子設備或電力牽引車輛，但是可以適當地應用於其他的利用電力驅動的裝置。作為電子設備的典型例子，有數位相機、數碼攝像機等影像拍攝裝置、數碼相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、顯示裝置、電腦等。另外，作為電力牽引車輛的典型例子，有電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅等。另外，供電裝置 900 具有向受電裝置 800 供給電力的功能。

在圖 8 中，受電裝置 800 具有受電裝置部 801 和電源負

荷部 810。受電裝置部 801 至少具有受電裝置用天線電路 802、信號處理電路 803、蓄電裝置 804。另外，供電裝置 900 具有供電裝置用天線電路 901 和信號處理電路 902。

受電裝置用天線電路 802 具有接收供電裝置用天線電路 901 所發送的信號或對供電裝置用天線電路 901 發送信號的功能。信號處理電路 803 處理受電裝置用天線電路 802 所接收的信號，並控制蓄電裝置 804 的充電以及從蓄電裝置 804 供給到電源負荷部 810 的電力。電源負荷部 810 是從蓄電裝置 804 接收電力並驅動受電裝置 800 的驅動部。作為電源負荷部 810 的典型例子有電動機、驅動電路等，但是可以適當地使用其他的接收電力來驅動受電裝置的裝置。另外，供電裝置用天線電路 901 具有對受電裝置用天線電路 802 發送信號或接收來自受電裝置用天線電路 802 的信號的功能。信號處理電路 902 處理供電裝置用天線電路 901 所接收的信號。另外，信號處理電路 902 控制供電裝置用天線電路 901 的工作。換言之，信號處理電路 902 可以控制從供電裝置用天線電路 901 發送的信號的強度、頻率等。

根據本發明的一個方式的蓄電裝置被用作 RF 供電系統中的受電裝置 800 所具有的蓄電裝置 804。

藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於 RF 供電系統，與現有的蓄電裝置相比，可以增加蓄電量。因此，可以延長無線供電的時間間隔。換言之，可以省去多次供電的步驟。

另外，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於

RF供電系統，如果該蓄電裝置的能夠驅動電源負荷部810的蓄電量與現有的蓄電裝置相同，則可以實現受電裝置800的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

接著，使用圖9對RF供電系統的其他例子進行說明。

在圖9中，受電裝置800具有受電裝置部801和電源負荷部810。受電裝置部801至少具有受電裝置用天線電路802、信號處理電路803、蓄電裝置804、整流電路805、調變電路806、電源電路807。另外，供電裝置900至少具有供電裝置用天線電路901、信號處理電路902、整流電路903、調變電路904、解調變電路905、振盪電路906。

受電裝置用天線電路802具有接收供電裝置用天線電路901所發送的信號或對供電裝置用天線電路901發送信號的功能。當接收供電裝置用天線電路901所發送的信號時，整流電路805具有利用受電裝置用天線電路802所接收的信號生成直流電壓的功能。信號處理電路803具有處理受電裝置用天線電路802所接收的信號，並控制蓄電裝置804的充電以及從蓄電裝置804供給到電源電路807的電力的功能。電源電路807具有將蓄電裝置804所儲蓄的電壓轉換為電源負荷部所需的電壓的功能。當從受電裝置800將某種應答發送到供電裝置900時使用調變電路806。

藉由具有電源電路807，可以控制供給到電源負荷部810的電力。由此，可以降低施加到電源負荷部810的過電壓，從而可以降低受電裝置800的劣化或損壞。

另外，藉由具有調變電路806，可以從受電裝置800將

信號發送到供電裝置900。由此，可以判斷受電裝置800的充電量，當進行了一定量的充電時從受電裝置800將信號發送到供電裝置900，停止從供電裝置900對受電裝置800供電。其結果，藉由不對蓄電裝置804進行100%的充電可以抑制蓄電裝置804的劣化，而可以增加蓄電裝置804的充電次數。

另外，供電裝置用天線電路901具有對受電裝置用天線電路802發送信號或從受電裝置用天線電路802接收信號的功能。當對受電裝置用天線電路802發送信號時，信號處理電路902是生成發送到受電裝置的信號的電路。振盪電路906是生成一定頻率的信號的電路。調變電路904具有根據信號處理電路902所生成的信號和振盪電路906所生成的一定頻率的信號對供電裝置用天線電路901施加電壓的功能。由此，從供電裝置用天線電路901輸出信號。另一方面，當從受電裝置用天線電路802接收信號時，整流電路903具有對所接收的信號進行整流的功能。解調變電路905從由整流電路903進行了整流的信號抽出受電裝置800對供電裝置900發送的信號。信號處理電路902具有對由解調變電路905抽出的信號進行分析的功能。

另外，只要能夠進行RF供電，就可以在各電路之間具有任何電路。例如，也可以在受電裝置800接收電磁波且在整流電路805中生成直流電壓之後利用設置在後級的DC-DC轉換器或調整器等電路生成恒壓。由此，可以抑制受電裝置內部被施加過電壓。

根據本發明的一個方式的蓄電裝置被用作 RF 供電系統中的受電裝置 800 所具有的蓄電裝置 804。

藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於 RF 供電系統，與現有的蓄電裝置相比，可以增加蓄電量，因此可以延長無線供電的間隔。換言之，可以省去多次供電的步驟。

另外，藉由將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於 RF 供電系統，如果該蓄電裝置的能夠驅動電源負荷部 810 的蓄電量與現有的蓄電裝置相同，則可以實現受電裝置 800 的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

另外，當將根據本發明的一個方式的蓄電裝置用於 RF 供電系統並將受電裝置用天線電路 802 和蓄電裝置 804 重疊時，不使如下情況發生較佳：因蓄電裝置 804 的充放電而導致蓄電裝置 804 的形狀變化；並且由於因該變形導致的天線變形而使受電裝置用天線電路 802 的阻抗變化。這是因為如果天線的阻抗發生變化則有可能不能實現充分的電力供給。例如，將蓄電裝置 804 裝在金屬或陶瓷的電池組即可。另外，此時受電裝置用天線電路 802 和電池組離開幾十 μm 以上較佳。

另外，在本實施方式中，對充電用信號的頻率沒有特別的限制，只要是能夠傳送電力的頻率，就可以是任何帶域的頻率。充電用信號的頻率例如可以是 135 kHz 的 LF 帶（長波）、13.56 MHz 的 HF 帶、900 MHz 至 1 GHz 的 UHF 帶、2.45 GHz 的微波帶。

另外，作為信號的傳送方式，有電磁耦合方式、電磁感應方式、共振方式、微波方式等的各種種類，適當地選擇即可。然而，為了抑制雨、泥等的含水的異物所引起的能量損失，在本發明的一個方式中使用電磁感應方式、共振方式較佳，這些方式利用了頻率低的頻帶，明確而言，短波的3MHz至30MHz、中波的300kHz至3MHz、長波的30kHz至300kHz及超長波的3kHz至30kHz的頻率。

本實施方式可以與其他實施方式組合而實施。

實施例1

在本實施例中，說明對矽晶片的鋰擴散試驗。

為了評價對矽中的鋰擴散，使用矽晶片代替活性物質層103。作為矽的表面處理，將矽晶片浸漬到濃硫酸，以去除表面的有機物等，然後使用純水進行洗滌。將矽晶片切為一邊大約為20mm的矩形，並將其用作評價用基板。

在本實施例中，因為評價用基板是小片，所以使用浸漬到鋰水溶液的方法代替塗上鋰水溶液的方法。在培養皿上放置評價用基板，並將氯化鋰的飽和水溶液倒入培養皿中直到評價用基板的表面被浸漬。在該狀態下進行乾燥放置直到在評價用基板表面上析出氯化鋰的結晶。為了縮短時間，也可以將其放置在真空裝置中。

從培養皿取出評價用基板，作為熱處理，在電爐中在氮氣圍下以600℃的溫度進行5小時的處理。然後，使用純水對殘留在評價用基板表面上的結晶進行洗滌，將其沖掉

然後，進行 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry : 二次離子質譜) 分析，對鋰從評價用基板表面擴散到多深程度進行評價。

圖 10 示出 SIMS 分析的結果。從其結果可知：鋰以高濃度從矽晶片表面擴散到 $7\mu\text{m}$ 左右深的程度。

根據上述結果可知能夠將鋰擴散到矽中。另外，藉由調整水溶液的濃度、塗布量、熱處理的溫度或時間，可以調整擴散到矽中的程度。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 至圖 1D 是用來說明蓄電裝置的負極的製造方法的剖面圖的一個例子；

圖 2 是用來說明蓄電裝置的負極的製造方法的剖面圖的一個例子；

圖 3 是用來說明蓄電裝置的負極的製造方法的剖面圖的一個例子；

圖 4A 和圖 4B 是用來說明蓄電裝置的一個方式的平面圖及剖面圖的一個例子；

圖 5A 和圖 5B 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的圖；

圖 6 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的透視圖；

圖 7 是用來說明蓄電裝置的應用方式的一個例子的圖

；

圖 8 是示出無線供電系統的結構的一個例子的圖；

圖 9 是示出無線供電系統的結構的一個例子的圖；

圖 10 是表示 SIMS 分析結果的圖。

【主要元件符號說明】

101：集電體	103：活性物質
103a：晶體矽區域	103b：晶體矽區域
103d：區域	105：區域
107：混合層	109：金屬氧化物層
110：具有導電性的層	111：集電體
113a：須狀物	113b：須狀物
115：基板	151：蓄電裝置
153：外裝部件	155：蓄電元件
157：端子部	159：端子部
163：負極	165：正極
167：分離器	169：電解質
171：負極集電體	173：負極活性物質層
175：正極集電體	177：正極活性物質層
410：行動電話機	411：外殼
412：顯示部	413：操作按鈕
414：外部連接埠	415：揚聲器
416：麥克風	417：操作按鈕

418：蓄電裝置	430：電子書籍用終端
431：外殼	432：軸部
433：外殼	435：顯示部
437：顯示部	439：操作按鈕
441：揚聲器	443：電源
444：蓄電裝置	501：電動輪椅
503：座位	505：靠背
507：攔腳物	509：靠手
511：把手	513：控制器
515：構架	517：一對前輪
519：一對後輪	521：驅動部
523：控制部	650：電動汽車
651：蓄電裝置	653：控制電路
655：電腦	657：驅動裝置
800：受電裝置	801：受電裝置部
802：受電裝置用天線電路	803：信號處理電路
804：蓄電裝置	805：整流電路
806：調變電路	807：電源電路
810：電源負荷部	900：供電裝置
901：供電裝置用天線電路	902：信號處理電路
903：整流電路	904：調變電路
905：解調變電路	906：振盪電路

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100122625

※申請日：100 年 06 月 28 日

※IPC 分類：

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

蓄電裝置及其製造方法

Energy storage device and method for manufacturing the same

二、中文發明摘要：

本發明的目的之一在於提供一種具有在矽層中引入有鋰的電極的蓄電裝置及其製造方法。藉由在集電體上形成矽層，在矽層上塗敷含有鋰的溶液，並進行熱處理，可以對矽層中至少引入鋰。藉由利用含有鋰的溶液，即使使用由多個矽微粒形成的矽層，含有鋰的溶液也進入微粒和微粒之間的縫隙，從而可以對與含有鋰的溶液接觸的矽微粒引入鋰。另外，即使在使用薄膜矽作為矽層的情況，或者在使用包括多個須狀物或須狀物群的矽層的情況，也可以均勻地塗敷溶液，從而可以容易地使矽中含有鋰。

三、英文發明摘要：

Provided are an energy storage device including an electrode in which lithium is introduced into a silicon layer and a method for manufacturing the energy storage device. A silicon layer is formed over a current collector, a solution including lithium is applied on the silicon layer, and heat treatment is performed thereon; thus, at least lithium can be introduced into the silicon layer. By using the solution including lithium, even when the silicon layer includes a plurality of silicon microparticles, the solution including lithium can enter a space between the microparticles and lithium can be introduced into the silicon microparticles which are in contact with the solution including lithium. Moreover, even when the silicon layer is a thin silicon film or includes a plurality of whiskers or whisker groups, the solution can be uniformly applied; accordingly, lithium can be included in silicon easily.

七、申請專利範圍：

- 1.一種蓄電裝置的製造方法，包括以下步驟：
在集電體上形成矽層；
在該矽層上塗敷含有鋰的溶液；以及
進行熱處理，以對該矽層中引入鋰。
- 2.根據申請專利範圍第1項之蓄電裝置的製造方法，
其中該矽層包括多個晶體矽的須狀物。
- 3.一種蓄電裝置的製造方法，包括以下步驟：
在集電體上形成矽層；
在該矽層上塗敷分散有含有鋰的粒子的液體；以及
進行熱處理，以對該矽層中引入鋰。
- 4.根據申請專利範圍第3項之蓄電裝置的製造方法，
其中該矽層包括多個晶體矽的須狀物。
- 5.一種蓄電裝置的製造方法，包括以下步驟：
在集電體上形成矽層；
在該矽層上噴散含有鋰的粒子；以及
進行熱處理，以對該矽層中引入鋰。
- 6.根據申請專利範圍第5項之蓄電裝置的製造方法，
其中該矽層包括多個晶體矽的須狀物。
- 7.一種蓄電裝置的製造方法，包括以下步驟：
在集電體上形成矽層；
在該矽層上形成含有鋰的膜；以及
進行熱處理，以對該矽層中引入鋰。
- 8.根據申請專利範圍第7項之蓄電裝置的製造方法，

其中該矽層包括多個晶體矽的須狀物。

9.一種蓄電裝置，包括：

包括負極集電體以及該負極集電體上的負極活性物質的負極；以及

與該負極對置的正極，該正極與負極之間設有電解質，

其中，該負極活性物質包括含有矽與鋰的合金，

該負極活性物質的第二部分的鋰濃度比該負極活性物質的第一部分高，

並且，該第二部分比該第一部分更接近該負極活性物質的外表面。

10.根據申請專利範圍第9項之蓄電裝置，

其中該負極活性物質包含多個粒子。

11.根據申請專利範圍第9項之蓄電裝置，

其中該負極活性物質包含晶體矽的須狀物。

12.根據申請專利範圍第9項之蓄電裝置，還包括該負極活性物質的表層部中的導電層。

13.根據申請專利範圍第12項之蓄電裝置，

其中該導電層至少包含銅、鎳、鈦、錳、鈷、鋁、鎂和鐵中的一個元素。

14.根據申請專利範圍第9項之蓄電裝置，

其中在對該蓄電裝置進行形成該蓄電裝置之後的初次充放電之前，該負極活性物質的該第二部分具有比該負極活性物質的該第一部分高的鋰濃度。

15.一種蓄電裝置，包括：

包括負極集電體以及該負極集電體上的負極活性物質的負極；以及

與該負極對置的正極，該正極與負極之間設有電解質

，

其中，該負極活性物質為膜狀，

該負極活性物質包括含有矽與鋰的合金，

並且，該負極活性物質的表層部具有比該負極活性物質的靠近該負極集電體的一側高的鋰濃度。

16.根據申請專利範圍第15項之蓄電裝置，

其中該負極活性物質包含晶體矽的須狀物。

17.根據申請專利範圍第15項之蓄電裝置，還包括該負極活性物質的表層部中的導電層。

18.根據申請專利範圍第17項之蓄電裝置，

其中該導電層至少包含銅、鎳、鈦、錳、鈷、鋁、鎂和鐵中的一個元素。

19.根據申請專利範圍第15項之蓄電裝置，

其中在對該蓄電裝置進行形成該蓄電裝置之後的初次充放電之前，該負極活性物質的表層部具有比該負極活性物質的靠近該負極集電體的一側高的鋰濃度。

圖 1A

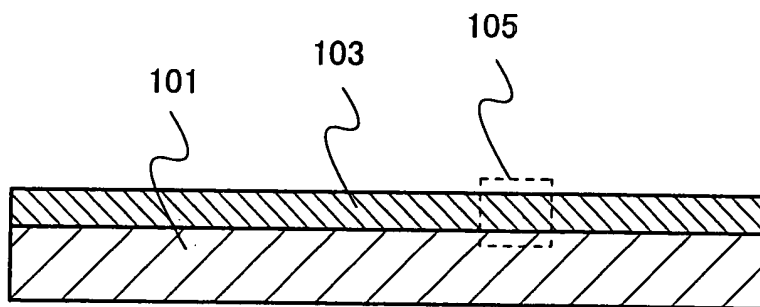


圖 1B

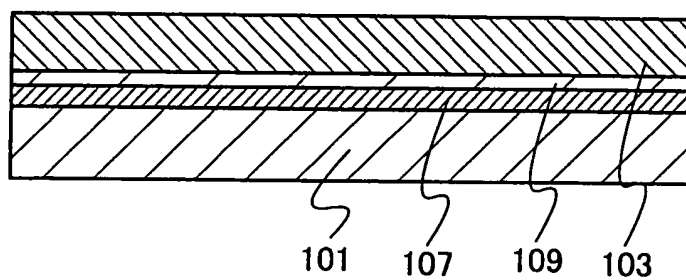


圖 1C

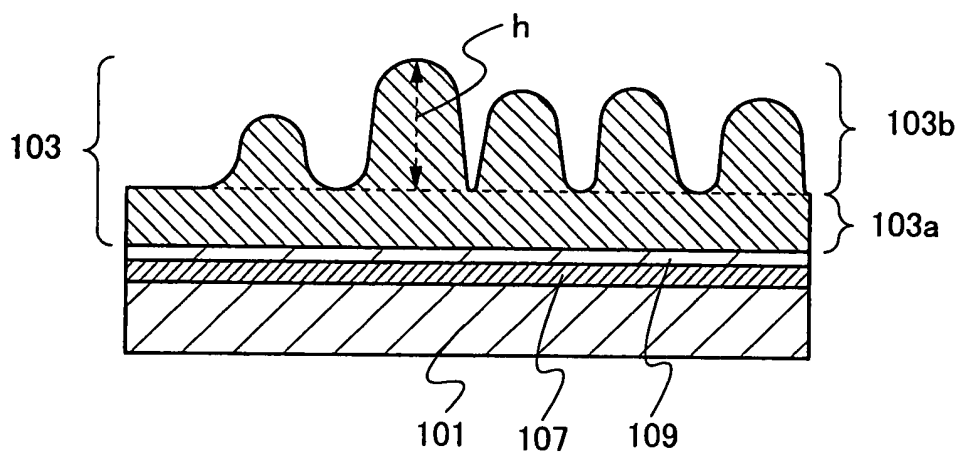


圖 1D

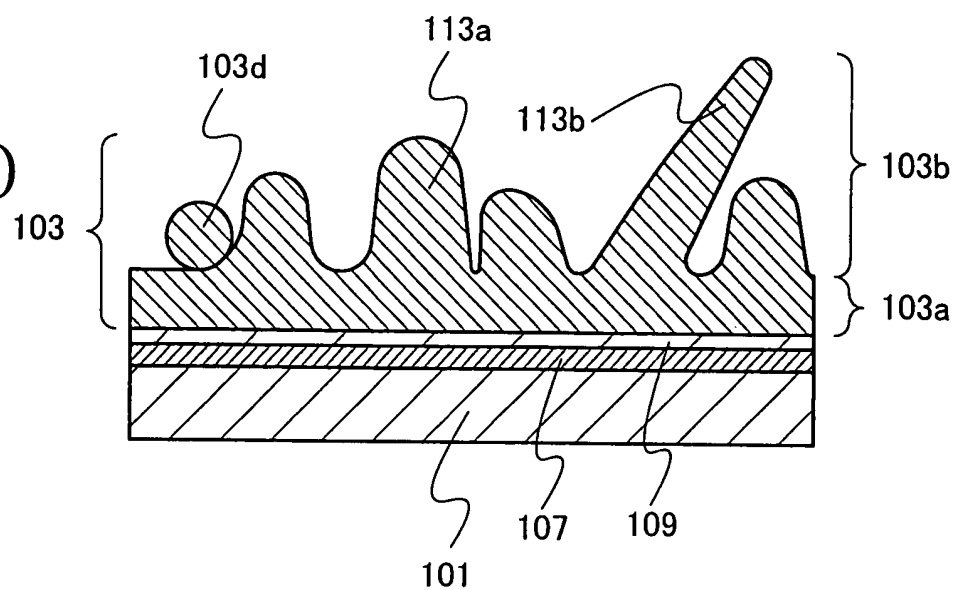


圖2

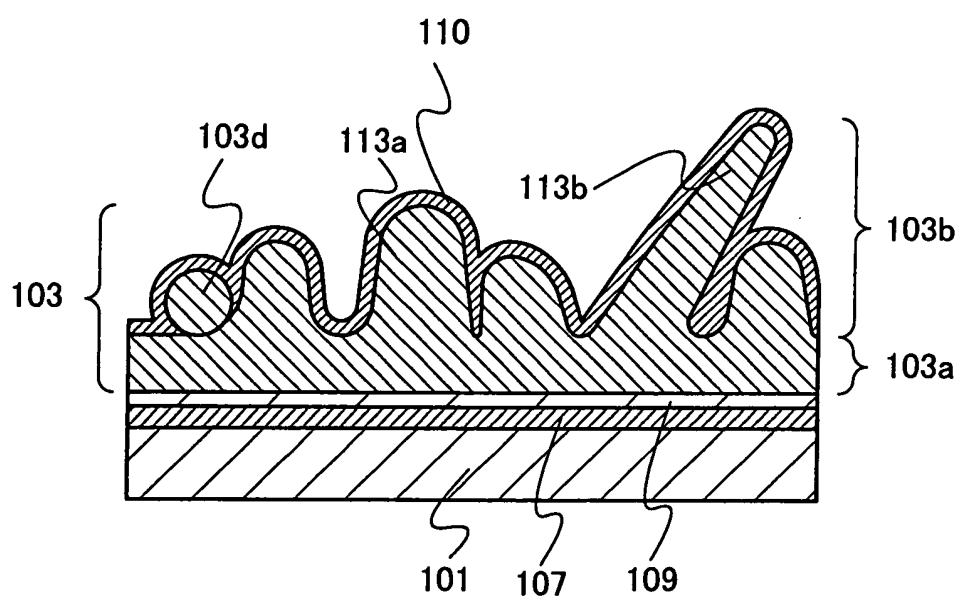


圖3

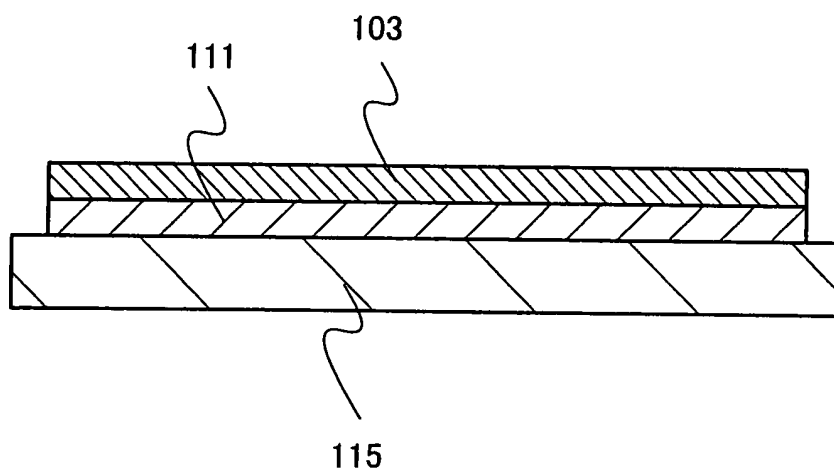


圖 4A

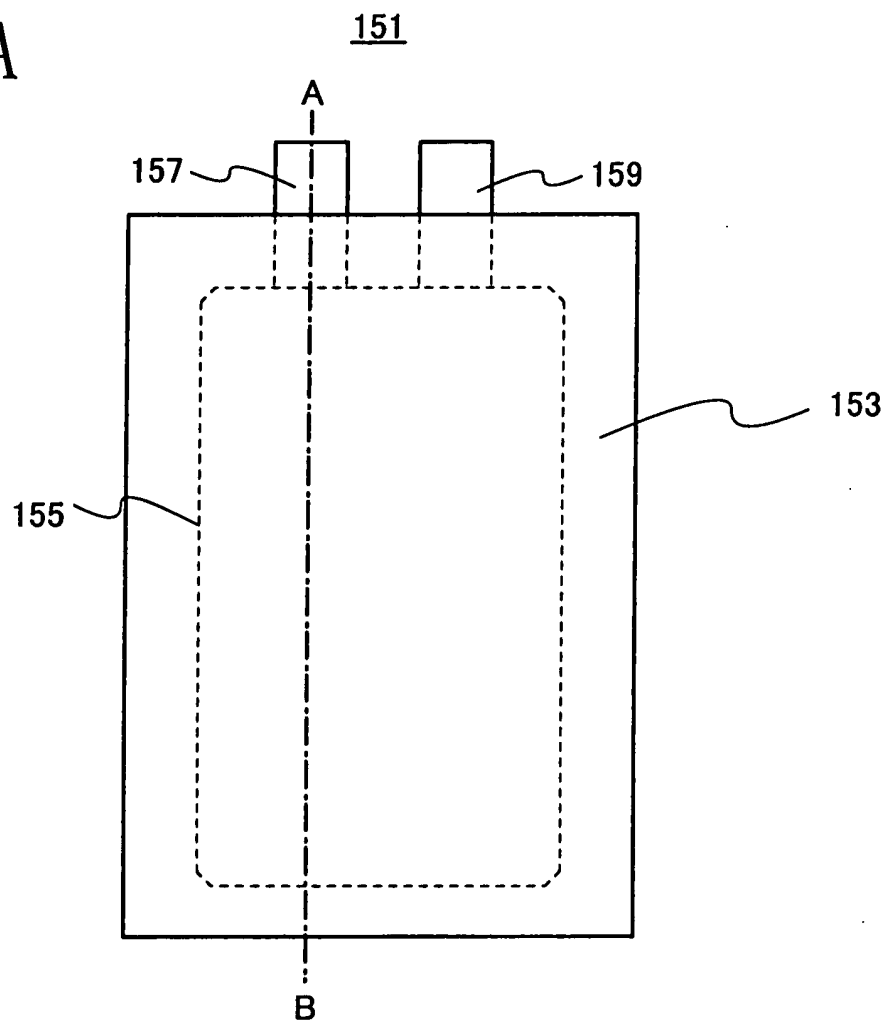


圖 4B

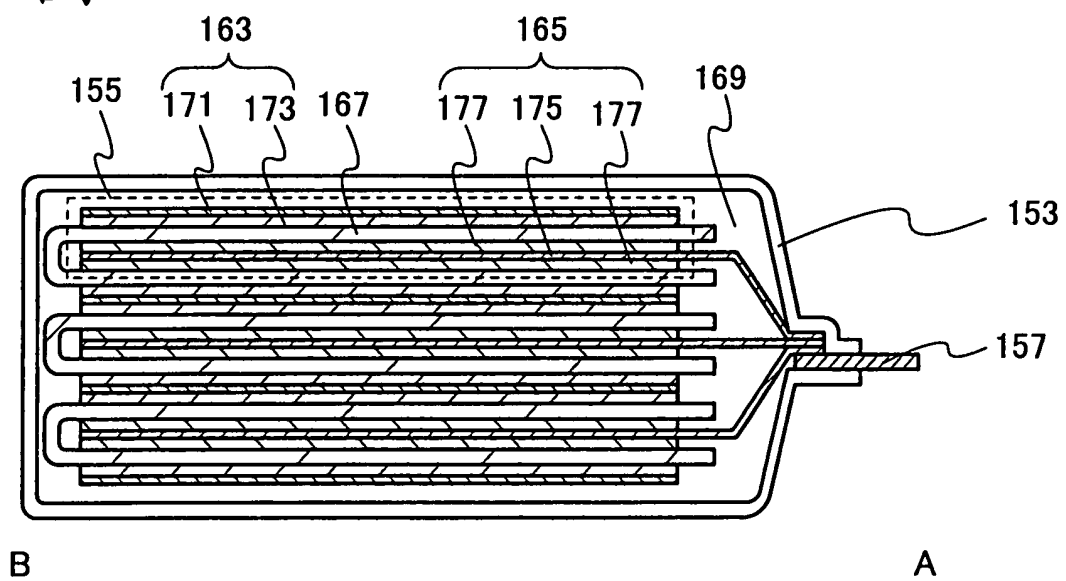


圖 5A

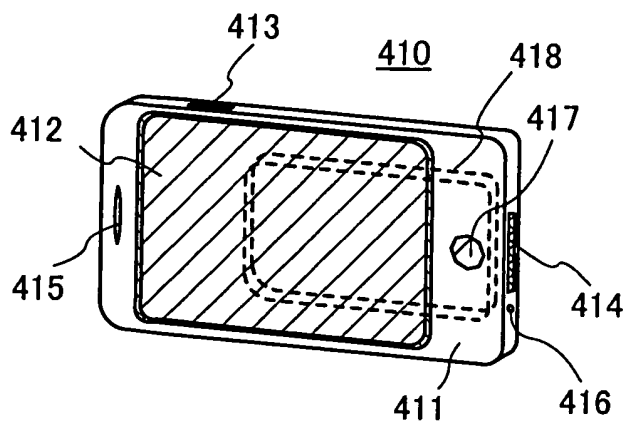


圖 5B

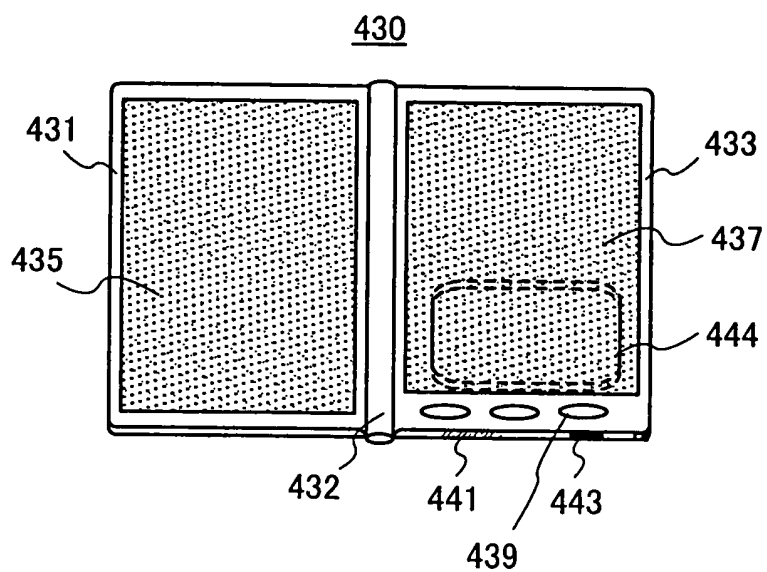


圖 6

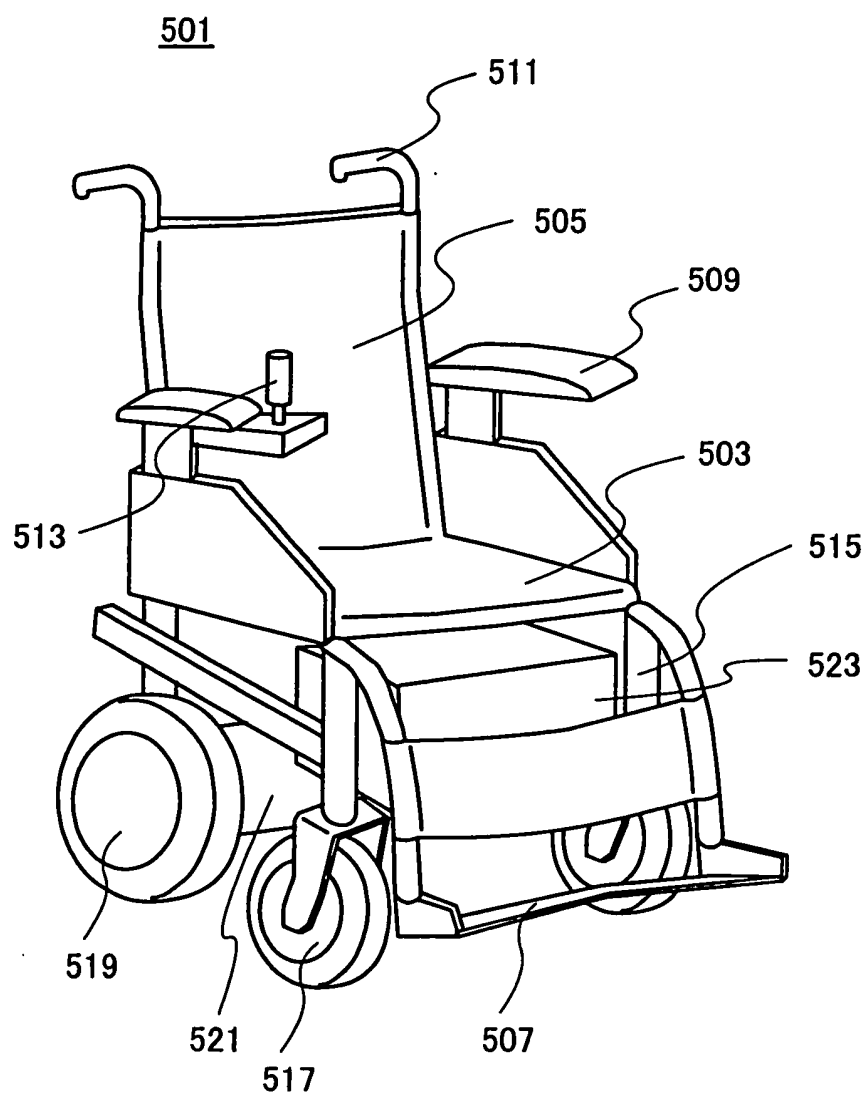


圖 7

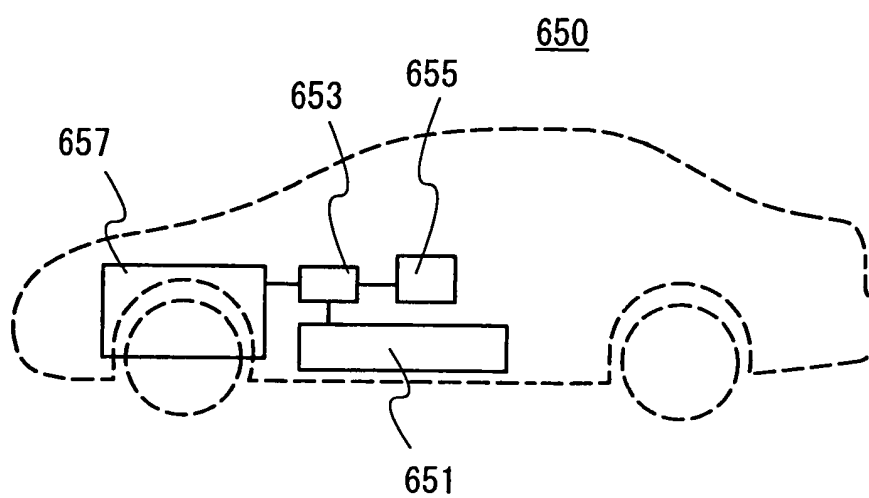


圖 8

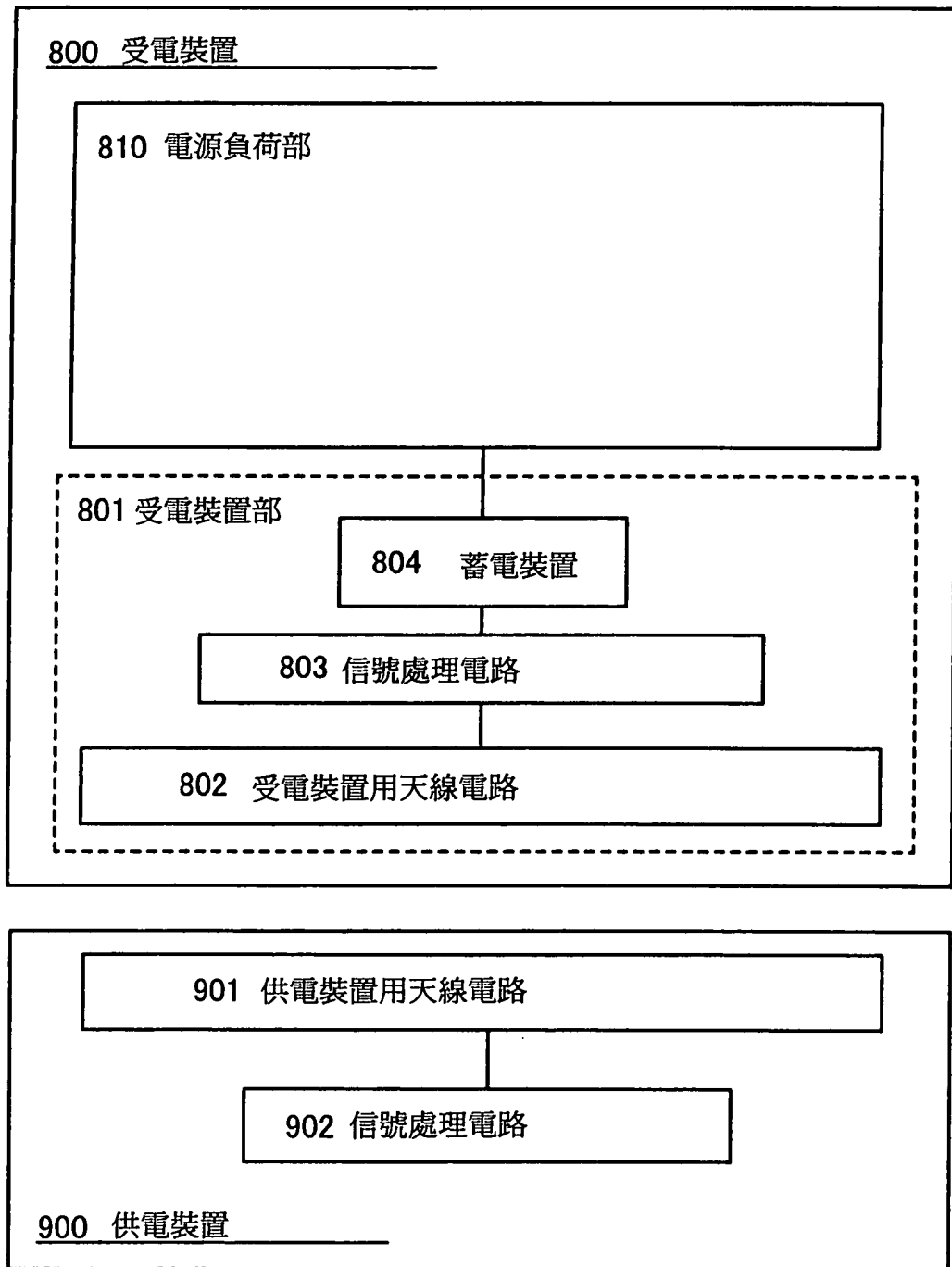


圖 9

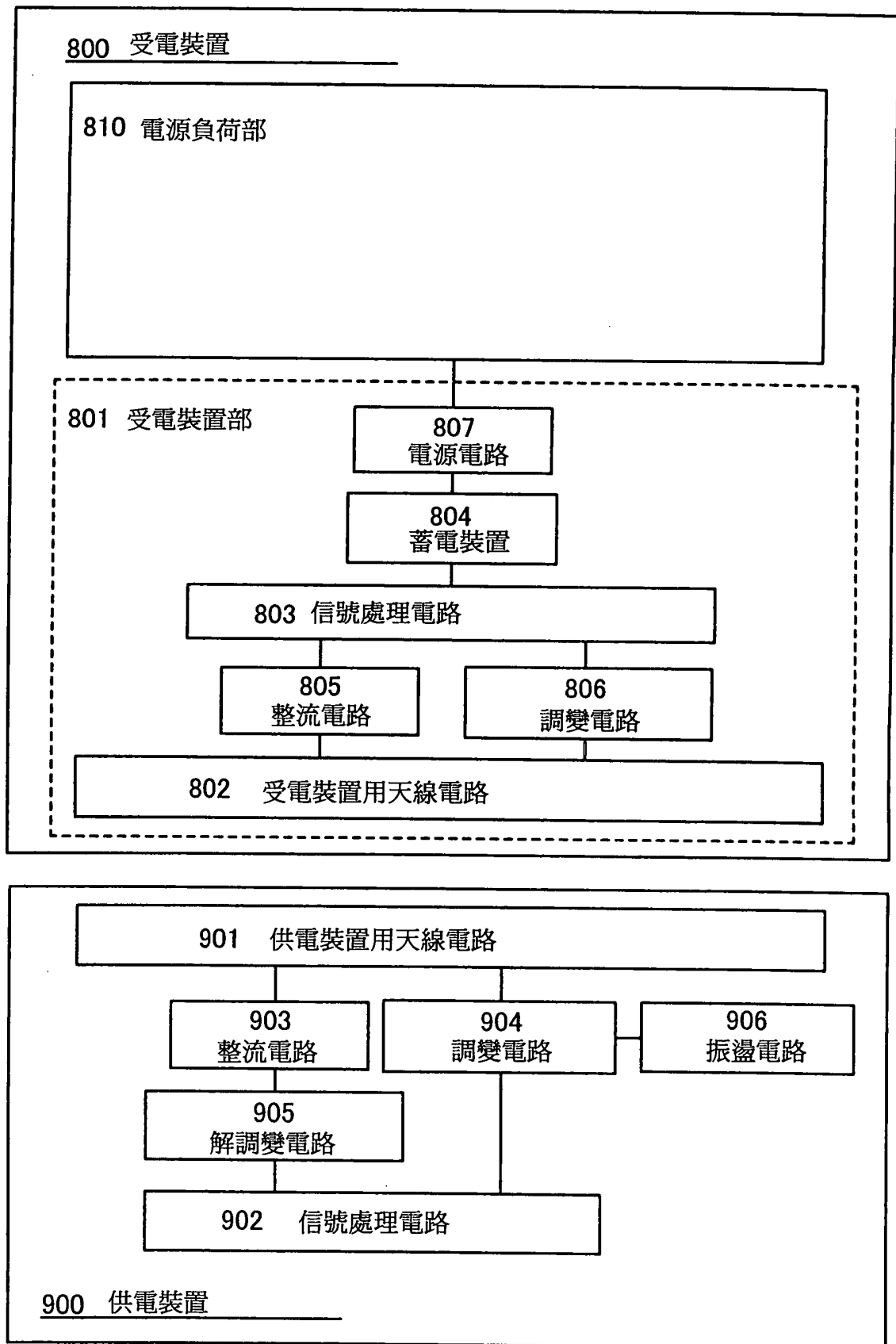
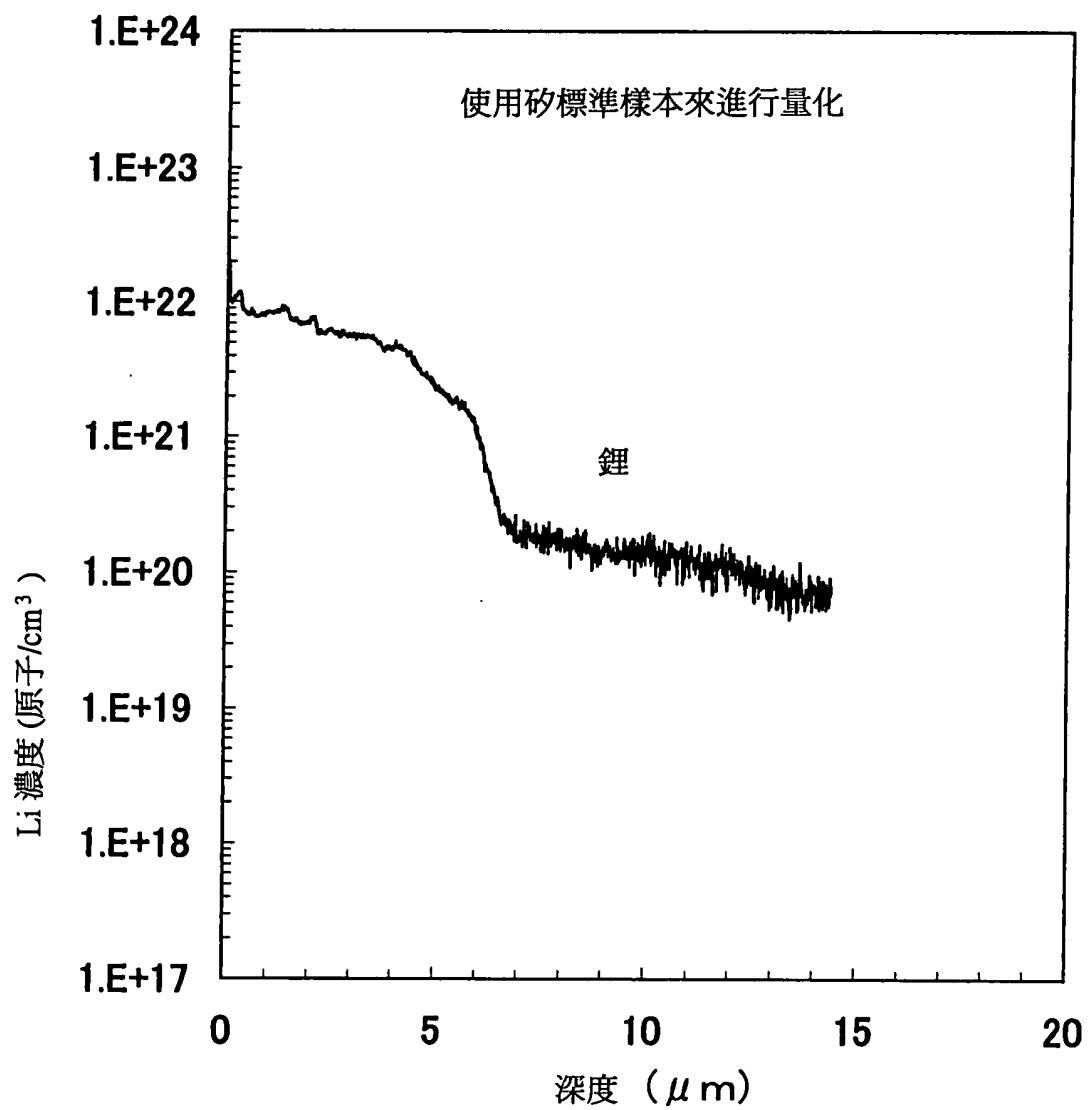


圖 10



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

101：集電體

103：活性物質

103a：晶體矽區域

103b：晶體矽區域

103d：區域

105：區域

107：混合層

109：金屬氧化物層

113a：須狀物

113b：須狀物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無