

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-164886

(P2016-164886A)

(43) 公開日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/134 (2010.01)	H O 1 M 4/134	5 E 0 7 8
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H 0 1 7
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M 4/66 A	5 H 0 2 9
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-81710 (P2016-81710)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成28年4月15日 (2016.4.15)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2011-275164 (P2011-275164) の分割	(72) 発明者	栗城 和貴
原出願日	平成23年12月16日 (2011.12.16)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-280754 (P2010-280754)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成22年12月16日 (2010.12.16)	(72) 発明者	一條 充弘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
		(72) 発明者	遠藤 俊弥
			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
		Fターム (参考)	5E078 AA05 AB06 BA06 BA27 BA30 DA06 5H017 AA03 AS02 CC01 EE05 HH03
			最終頁に続く

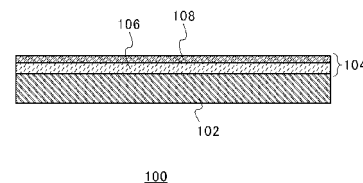
(54) 【発明の名称】 蓄電装置

(57) 【要約】

【課題】活物質層をシリコンにより形成して、フッ素を含む電解液（例えば、 LiPF_6 を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、蓄電装置（例えば、二次電池）のサイクル特性を良好なものとする。

【解決手段】集電体上にシリコン層が設けられ、該シリコン層の表面には所定の範囲の厚さを有する薄膜層が設けられており、該薄膜層にはフッ素が含まれている電極を蓄電装置に用いる。フッ素を含む薄膜層の厚さは0 nmより大きく10 nm以下とし、好ましくは4 nm以上9 nm以下とする。フッ素を含む薄膜層のフッ素濃度は可能な限り高いことが好ましく、窒素濃度、酸素濃度及び水素濃度は低いことが好ましい。フッ素が含まれている薄膜層の形成には、 SiF_4 ガスをを用いればよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、セパレータと、電解液と、を有し、
前記セパレータは、前記正極と前記負極との間に設けられ、
前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上の正極活物質と、を有し、
前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上の結晶性シリコンと、前記結晶性シリコンの表面に接する酸化シリコン膜と、を有し、
前記酸化シリコン膜は、フッ素を有し、
前記電解液は、有機溶媒と、フッ素と、を有することを特徴とする蓄電装置。

【請求項 2】

10

正極と、負極と、セパレータと、電解液と、を有し、
前記セパレータは、前記正極と前記負極との間に設けられ、
前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上の正極活物質と、を有し、
前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上の結晶性シリコンと、前記結晶性シリコンの表面に接する酸化シリコン膜と、を有し、
前記負極集電体は、チタンを有し、
前記酸化シリコン膜は、フッ素を有し、
前記電解液は、有機溶媒と、フッ素と、を有することを特徴とする蓄電装置。

【請求項 3】

20

請求項 1 又は請求項 2 において、
前記酸化シリコン膜の厚さは、0 nm より大きく 10 nm 以下であることを特徴とする蓄電装置。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 において、
前記酸化シリコン膜の厚さは、4 nm より大きく 9 nm 以下であることを特徴とする蓄電装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一において、
前記正極活物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、又は LiMn_2PO_4 を有することを特徴とする蓄電装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質、該活物質を用いた電極及びその作製方法と、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境技術の高まりにより、従来の発電方式よりも環境への負荷が小さい発電装置（例えば、太陽光発電装置）の開発が盛んに行われている。発電装置の開発と並行して蓄電装置の開発も進められている。

40

【0003】

蓄電装置の一つとして、リチウムイオン電池が挙げられる。リチウムイオン電池は高エネルギー密度であり、小型化に適しているため、広く普及している。リチウムイオン電池の負極材料には、リチウムイオンを挿入及び脱離させることが可能なものが好ましく、例えば黒鉛やシリコンなどが挙げられるが、特にシリコンが好ましい。シリコンは、その理論容量が黒鉛の理論容量よりも 10 倍ほど高く、リチウムのホスト材料として有望視されているからである（例えば、特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献１】特表２００６－５０５９０１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかし、リチウムイオン電池の電解液として、フッ素を含む電解液（例えば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液に LiPF_6 を溶解させたもの）を用いる場合、活物質層をシリコンにより形成すると、充放電により活物質層の表面に被膜が形成される。この被膜は、充放電を繰り返すことにより厚さを増し、蓄電装置のサイクル特性を低下させる原因となる。

【０００６】

本発明の一態様は、活物質層をシリコンにより形成して、フッ素を含む電解液（例えば、 LiPF_6 を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、蓄電装置（例えば、二次電池）のサイクル特性を良好なものとするを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の一態様は、シリコン層の表面に所定の範囲の厚さを有する薄膜層が設けられており、該薄膜層にフッ素が含まれていることを特徴とする活物質である。なお、本明細書において「シリコン層」とは、シリコンを主成分として含む層をいう。

【０００８】

本発明の一態様は、シリコン層上に、厚さが 0 nm より大きく 10 nm 以下のフッ素を含む薄膜層が設けられていることを特徴とする活物質である。

【０００９】

前記構成の活物質において、前記薄膜層の厚さは 4 nm 以上 9 nm 以下であることが好ましい。前記薄膜層の厚さを 4 nm 以上 9 nm 以下とすると、劣化率を 40% 未満まで抑えることができる。

【００１０】

前記構成の活物質において、前記薄膜層は酸化シリコン層とすることができる。

【００１１】

前記構成の活物質において、前記シリコン層にはリンが含まれていることが好ましい。活物質の導電性を高めるためである。

【００１２】

前記構成の活物質において、前記薄膜層のフッ素濃度は、 $5.0 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【００１３】

前記構成の活物質において、前記薄膜層には窒素が含まれ、該窒素濃度は、 $6.0 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

【００１４】

本発明の一態様は、前記構成の前記活物質の層が集電体上に設けられていることを特徴とする電極である。

【００１５】

本発明の一態様は、正極と、前記構成の電極を用いた負極と、フッ素を含む電解液と、を有する二次電池である。

【００１６】

前記構成の二次電池において、前記集電体の材料としては、例えばチタンを用いることができる。

【００１７】

前記構成の二次電池において、前記フッ素を含む電解液にはリチウムが含まれているとよい。

【００１８】

本発明の一態様は、集電体上に、 CVD 法により第１の堆積性ガスを用いてシリコン層

10

20

30

40

50

を形成し、該シリコン層上に、CVD法によりフッ素を含む第2の堆積性ガスを用いてフッ素を含む薄膜を形成することを特徴とする電極の作製方法である。

【0019】

前記構成の電極の作製方法において、前記フッ素を含む第2の堆積性ガスとしては、 SiF_4 を用いることが好ましい。

【0020】

前記構成の電極の作製方法において、前記第1の堆積性ガスは SiF_4 であることが好ましい。

【0021】

前記構成の電極の作製方法において、前記第1の堆積性ガスにリンが含まれていることが好ましい。

10

【0022】

なお、本発明はこれらに限定されない。例えば、活物質層がシリコン層である場合には、結晶性シリコン領域と、該結晶性シリコン領域上に突出する複数の突起を有するウィスカー状の結晶性シリコン領域と、を有していてもよい。更には、該結晶性シリコン領域に接して非晶質シリコン領域が設けられていてもよい。ウィスカー状の結晶性シリコン領域は、屈曲または枝分かれた部分を有していてもよい。

【0023】

または、フッ素を含む薄膜層が設けられた活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を混ぜてスラリーを形成し、該スラリーが集電体上に形成した塗布電極上に設けられていてもよい。

20

【発明の効果】

【0024】

シリコン電極を採用してフッ素を含む電解液（例えば、 LiPF_6 を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、二次電池のサイクル特性を良好なものとすることが可能な活物質層を得ることができ、サイクル特性が良好な二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の一態様である二次電池の電極の概略を説明する図。

【図2】本発明の一態様である二次電池の電極の概略を説明する図。

30

【図3】本発明の一態様である二次電池の電極の作製方法を説明する図。

【図4】本発明の一態様である二次電池の電極の概略を説明する図。

【図5】本発明の一態様である二次電池の概略を説明する図。

【図6】本発明の一態様である二次電池を搭載した電子機器を説明する図。

【図7】本発明の一態様である二次電池を搭載した電子機器を説明する図。

【図8】本発明の一態様である二次電池のサイクル特性を説明する図。

【図9】本発明の一態様である二次電池の劣化率と薄膜層厚さの関係を説明する図。

【図10】本発明の一態様である二次電池の負極活物質とフッ素を含む薄膜層のSIMS分析結果を説明する図。

【図11】本発明の一態様である二次電池の負極活物質とフッ素を含む薄膜層のSIMS分析結果を説明する図。

40

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の実施の形態について、図面を参照して以下に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されるものではない。本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からである。したがって、本発明は以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容のみに限定して解釈されるものではない。なお、図面を用いて本発明の構成を説明するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる。

【0027】

50

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様である、二次電池の電極とその作製方法について説明する。

【0028】

図1は、本発明の一態様の電極の概略図を示す。図1に示す電極100は、少なくとも集電体102と、集電体102上に設けられた活物質層104と、を有し、活物質層104は、シリコン層106と、シリコン層106に接して設けられたフッ素を含む薄膜層108と、を有する。

【0029】

集電体102は、箔状、板状、または網状の導電性部材であればよく、導電性膜であってもよい。導電性膜としては、例えばPt膜、Al膜、Cu膜またはTi膜を用いることができる。または、Si、Ti、Nd、Sc、Moなどが添加されたAl合金膜を用いてもよい。このような導電性膜は、スパッタリング法、蒸着法、印刷法、インクジェット法またはCVD法（プラズマCVD法、熱CVD法またはLP-CVD法）などにより形成することができる。

【0030】

集電体102上に設けられたシリコン層106は、スパッタリング法、蒸着法またはCVD法（プラズマCVD法、熱CVD法またはLP-CVD法）などにより形成すればよい。

【0031】

なお、シリコン層106は、一導電性を付与する不純物元素を含んでいることが好ましい。一導電性を付与する不純物元素を含ませることで導電性を向上させることができるからである。一導電性を付与する不純物元素としては、P、As、Bなどが挙げられるが、Pを用いることが好ましい。Pを添加すると、導電性が高まる。このようなPを添加した形態は半導体装置のポリシリコン電極などに広く適用されているため、半導体製造工程にて汎用されている装置を使用することが可能であるため好ましい。

【0032】

シリコン層106に接して設けられたフッ素を含む薄膜層108は、厚さ10nm以下、好ましくは4nm以上9nm以下とする。フッ素を含む薄膜層108の厚さを4nm以上9nm以下とすると、後の実施例にて説明するように、劣化率を40%未満まで抑えることができる。

【0033】

また、フッ素を含む薄膜層108が厚さ10nmよりも大きいと、電極と電解液との間の抵抗が増大してしまう。そのため、フッ素を含む薄膜層108は厚さ10nm以下とするとよい。

【0034】

フッ素を含む薄膜層108は、シリコンを主成分とすることが好ましい。フッ素を含む薄膜層108がシリコンを主成分とする場合には、 SiF_4 ガスを用いて、CVD法（プラズマCVD法、熱CVD法またはLP-CVD法）により形成すればよい。

【0035】

このようなフッ素を含む薄膜層108としては、例えば、フッ素を含むシリコン層またはフッ素を含む酸化シリコン層を用いることができる。フッ素を含むシリコン層またはフッ素を含む酸化シリコン層は、スパッタリング法、蒸着法またはCVD法（プラズマCVD法、熱CVD法またはLP-CVD法）などにより形成すればよい。

【0036】

更には、後の実施例にて説明するように、フッ素を含む薄膜層108のフッ素濃度は、 $5.0 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、窒素濃度は、 $6.0 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。窒素濃度は、 $1.0 \times 10^{21} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。

【0037】

なお、フッ素濃度は可能な限り高いことが好ましく、窒素濃度及び酸素濃度は低いことが好ましい。なお、水素濃度は可能な限り低いことが好ましく、具体的には、 $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

【0038】

以上説明した本実施の形態の電極は、フッ素を含む電解液（例えば、 LiPF_6 を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、サイクル特性を良好なものとすることが可能である。

【0039】

（実施の形態2）

本実施の形態では、本発明の一態様である、二次電池の負極となる電極とその作製方法の実施の形態1とは異なる形態について図2及び図3を参照して説明する。

10

【0040】

図2は、本実施の形態の電極の一形態を示す。図2に示す電極200は、少なくとも集電体202と、活物質層204と、を有する。活物質層204は、集電体202の一表面上に設けられたシリコン層206と、シリコン層206上に設けられたフッ素を含む薄膜層208と、を有する。なお、シリコン層206は、結晶性シリコン領域206aと、結晶性シリコン領域206a上に設けられたウィスカー状の結晶性シリコン領域206bと、を有する（図3（B））。

【0041】

次に、図2に示す電極を形成する方法について、図3を参照して説明する。

20

【0042】

まず、図3（A）に示すように、集電体202上に、シリコン層206として結晶性シリコン層をLPCVD法により形成する。LPCVD法による結晶性シリコンの形成は550 以上、LPCVD装置及び集電体202の耐熱温度以下で行うことが好ましく、より好ましくは580 以上650 以下で行う。また、原料ガスとしては、シリコンを含む堆積性ガスを用いることができる。なお、原料ガスに、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノンなどの希ガス、窒素及び水素の一以上を混合させてもよい。

【0043】

集電体202としては、実施の形態1の集電体102を用いることができる。

【0044】

30

なお、シリコン層206には、不純物として酸素が含まれていてもよい。シリコン層206に不純物として含まれる酸素は、LPCVD法で結晶性シリコン層を形成する際の加熱により、LPCVD装置の石英製のチャンバーから脱離した酸素が結晶性シリコン層に拡散したものである。

【0045】

なお、シリコン層206には、実施の形態1と同様に、一導電性を付与する不純物元素が添加されていてもよい。

【0046】

シリコン層206は、結晶性シリコン領域206aと、結晶性シリコン領域206a上に設けられたウィスカー状の結晶性シリコン領域206bと、を有する。なお、結晶性シリコン領域206aとウィスカー状の結晶性シリコン領域206bの界面は明確ではない。そのため、ウィスカー状の結晶性シリコン領域206bが有する複数の突起の間の谷のうち最も深い谷の底を通り、かつ集電体202の表面と平行な面を、結晶性シリコン領域206aとウィスカー状の結晶性シリコン領域206bの界面とする。

40

【0047】

結晶性シリコン領域206aは、集電体202を覆って設けられている。また、ウィスカー状の結晶性シリコン領域206bは、結晶性シリコン領域206aのランダムな位置からランダムな方向に向かって成長した複数の突起を有する。

【0048】

なお、ウィスカー状の結晶性シリコン領域206bが有する複数の突起は、円柱状また

50

は角柱状などの柱状でもよいし、円錐状または角錐状などの針状でもよい。なお、突起の頂部は、湾曲していてもよい。複数の突起では、柱状の突起と針状の突起が混在していてもよい。また、これらの突起は表面に凹凸を有していてもよい。突起の表面に凹凸を有することにより、シリコン層 206 の表面積を増大させることができる。

【0049】

本実施の形態に示す電極は、活物質層として機能する結晶性シリコン層がウィスカー状の結晶性シリコン領域 206b を有するため、表面積が広く、高電流密度であるため、蓄電装置の放電容量及び充電容量を高めることができる。

【0050】

次に、図3(B)に示すように、シリコン層 206 上に、フッ素を含む薄膜層 208 を形成する。このようにして本実施の形態の電極が完成する。

10

【0051】

以上説明した本実施の形態の電極は、フッ素を含む電解液（例えば、 LiPF_6 を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、サイクル特性を良好なものとすることが可能である。更には、結晶性シリコン層がウィスカー状であることで、表面積が広く、高電流密度であるため、蓄電装置の放電容量及び充電容量を高めることができる。

【0052】

（実施の形態3）

本実施の形態では、本発明の一態様である、二次電池の負極となる電極とその作製方法の実施の形態1及び実施の形態2とは異なる形態について図4を参照して説明する。

20

【0053】

まず、活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を混ぜてスラリーを形成する。スラリーの調製は、バインダを含ませた溶媒に導電助剤を分散させ、そこに活物質を混ぜる。このとき分散性向上のために、溶媒の量を抑え固練りを行うことが好ましい。その後、溶媒を追加し、スラリーを作製する。活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒の割合は適宜調整することができるが、導電助剤とバインダの比率を高めると、活物質当りの電池性能を向上させることができる。

【0054】

活物質は、リチウムと合金化する材料が好ましく、例えば、シリコン、スズ、アルミニウムまたはゲルマニウムを含む材料を用いることができる。本実施の形態では、粒状のシリコンを用いる。なお、活物質である粒状シリコンの粒径を小さくすると、容量及びサイクル特性ともに良好になり、粒径は100nm以下とすることが好ましい。

30

【0055】

本実施の形態では、粒状のシリコンの表面を覆ってフッ素を含む薄膜層を形成する。フッ素を含む薄膜層は、実施の形態1と同様に形成することができる。

【0056】

導電助剤は、その材料自身が電子導電体であり、電池装置内で他の物質と化学反応しないものであればよい。導電助剤としては、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、VGC F（商標登録）などの炭素系材料、銅、ニッケル、アルミニウムもしくは銀などの金属材料またはこれらの混合物の粉末や繊維などが例示できる。導電助剤とは、活物質間の導電性を助ける物質であり、離れている活物質の間に充填され、活物質同士の導通を可能とする。

40

【0057】

バインダとしては、澱粉、ポリイミド、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM（Ethylene Propylene Diene Monomer）、スルホン化EPDM、SBR（Styrene Butadiene Rubber）、ブタジエンゴム、フッ素ゴムもしくはポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーなどがある。

50

【 0 0 5 8 】

溶媒としては、水、Nメチル-2ピロリドンまたは乳酸エステルなどを例示することができる。

【 0 0 5 9 】

次に、前記スラリーを集電体 3 0 2 上に塗布し、ホットプレートまたはオープンなどを用いて乾燥させる。SBRなどの水系バインダを用いる場合には、乾燥は50 程度で行うことができる。また、PVdF、ポリイミドなどの有機系バインダを用いる場合には、乾燥は120 程度で行うことが好ましい。その後、所望の形状に打ち抜き、本乾燥を行う。本乾燥は170 で10時間程度行うことが好ましい。このようにして集電体 3 0 2 上にスラリー層 3 0 4 が形成される。

10

【 0 0 6 0 】

集電体 3 0 2 としては、例えば、銅箔、チタン箔、ステンレス箔などを用いることができる。また、集電体 3 0 2 の形状も特に限定されず、箔状、板状または網状などを用いることができる。

【 0 0 6 1 】

以上説明した本実施の形態の電極 3 0 0 は、集電体 3 0 2 上にスラリー層 3 0 4 が設けられており、フッ素を含む電解液（例えば、LiPF₆を溶解させた電解液）を用いた場合であっても、サイクル特性を良好なものとすることが可能である。

【 0 0 6 2 】

（実施の形態 4）

20

本実施の形態では、本発明の一態様である蓄電装置について説明する。本実施の形態の蓄電装置は、実施の形態 1 乃至実施の形態 3 の電極を負極として採用した二次電池またはキャパシタである。

【 0 0 6 3 】

図 5（A）は、本実施の形態の二次電池である蓄電装置 4 0 0 の平面図を示し、図 5（B）は、図 5（A）の一点鎖線 A - B の断面図を示す。

【 0 0 6 4 】

図 5（A）に示す蓄電装置 4 0 0 は、外装部材 4 0 2 の内部に蓄電セル 4 0 4 を有し、蓄電セル 4 0 4 に接続された端子部 4 0 6 及び端子部 4 0 8 を有する。外装部材 4 0 2 としては、高分子フィルム、金属フィルム、金属ケースまたはプラスチックケースなどを用いることができる。

30

【 0 0 6 5 】

図 5（B）に示すように、蓄電セル 4 0 4 は、負極 4 1 2、正極 4 1 4、負極 4 1 2 と正極 4 1 4 の間に設けられたセパレータ 4 1 6、及び外装部材 4 0 2 によって囲まれた空間に充填された電解質 4 1 8 により構成されている。

【 0 0 6 6 】

負極 4 1 2 は、負極集電体 4 2 0 及び負極活物質層 4 2 2 を有する。負極集電体 4 2 0 及び負極活物質層 4 2 2 は、実施の形態 1 乃至実施の形態 3 で説明したものをを用いることができる。

【 0 0 6 7 】

40

正極 4 1 4 は、正極集電体 4 2 4 及び正極活物質層 4 2 6 を有する。負極活物質層 4 2 2 は、負極集電体 4 2 0 の一方の面または双方の面に設けられている。正極活物質層 4 2 6 は、正極集電体 4 2 4 の一方の面または双方の面に設けられている。

【 0 0 6 8 】

また、負極集電体 4 2 0 は、端子部 4 0 8 に接続されている。また、正極集電体 4 2 4 は、端子部 4 0 6 に接続されている。また、端子部 4 0 6 及び端子部 4 0 8 のそれぞれの一部は、外装部材 4 0 2 の外側に露出されている。

【 0 0 6 9 】

なお、本実施の形態では、蓄電装置 4 0 0 の一例として、パウチされた薄型蓄電装置を示しているが、これに限定されない。蓄電装置 4 0 0 の一例としては、ボタン型蓄電装置

50

、円筒型蓄電装置または角型蓄電装置などの様々な形状の蓄電装置を用いることができる。なお、蓄電装置 400 の構成については、正極、負極、及びセパレータが積層された構造に限定されず、正極、負極、及びセパレータが捲回された構造であってもよい。

【0070】

正極集電体 424 の材料としては、アルミニウムまたはステンレスなどを用いればよい。正極集電体 424 の形状は特に限定されず、箔状、板状または網状であってもよい。

【0071】

正極活物質層 426 がリチウム含有金属酸化物層であると、二次電池の放電容量が高く、安全性が高い。そのため、正極活物質層 426 の材料としては、例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 または LiMn_2PO_4 などを用いることができる。または、その他のリチウム化合物を材料として用いてもよい。なお、キャリアイオンが、リチウム以外のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質層 426 として前記リチウム化合物のリチウムに代えて、アルカリ金属（例えば、Na や K など）、またはアルカリ土類金属（例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba など）を用いることもできる。

10

【0072】

電解質 418 の溶質は、キャリアイオンであるリチウムイオンを移送可能であり、リチウムイオンが安定に存在する材料を用いる。電解質 418 の溶質としては、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ などを例示することができる。なお、キャリアイオンが、リチウム以外のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの場合には、電解質 418 の溶質として、フッ素を含むナトリウム塩、フッ素を含むカリウム塩などのフッ素を含むアルカリ金属塩、またはフッ素を含むベリリウム塩、フッ素を含むマグネシウム塩、フッ素を含むカルシウム塩、フッ素を含むストロンチウム塩、フッ素を含むバリウム塩等のフッ素を含むアルカリ土類金属塩などを適宜用いることができる。

20

【0073】

また、電解質 418 の溶媒としては、リチウムイオンを移送可能な材料を用いる。電解質 418 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としては、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -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などを例示することができ、これらを単一の溶媒として用いてもよいし、混合させて用いてもよい。また、電解質 418 の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いると、漏液を防止することができ、安全性を高めることができる。また、漏液を防止する構造を簡略化することができ、蓄電装置 400 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、フッ素系ポリマーなどがある。

30

【0074】

なお、本発明の一態様の蓄電装置では、電解質 418 にはフッ素を含む材料を用いるものとする。

40

【0075】

セパレータ 416 は、多孔質構造の絶縁物を用いればよい。セパレータ 416 の材料としては、セルローズ（紙）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが例示することができる。

【0076】

または、本発明の一態様である蓄電装置は、リチウムイオンキャパシタであってもよい。

【0077】

本発明の一態様である蓄電装置をリチウムイオンキャパシタとする場合には、図 7（B）に示す二次電池の正極活物質層 426 に代えて、リチウムイオン及びアニオンの少なく

50

ともいずれか一方を可逆的に吸蔵できる材料を用いればよい。蓄電装置をキャパシタとする場合の正極活物質層 4 2 6 の材料としては、活性炭、導電性高分子、ポリアセン有機半導体 (P A S) を例示することができる。

【 0 0 7 8 】

本実施の形態の蓄電装置は、電解液の溶媒にフッ素が含まれている場合であっても、充放電の繰り返しによる劣化を防止することができ、サイクル特性を向上させることができる。従って、長寿命化が可能である。

【 0 0 7 9 】

(実施の形態 5)

本実施の形態では、実施の形態 1 乃至実施の形態 3 の電極を用いた蓄電装置、すなわち実施の形態 4 の蓄電装置の適用例を示す。

10

【 0 0 8 0 】

図 6 は、電動式の車椅子 5 0 0 の斜視図である。電動式の車椅子 5 0 0 は、使用者が座る座部 5 0 2 と、座部 5 0 2 の後方に設けられた背もたれ 5 0 4 と、座部 5 0 2 の前下方に設けられたフットレスト 5 0 6 と、座部 5 0 2 の左右に設けられたアームレスト 5 0 8 と、背もたれ 5 0 4 の上部後方に設けられたハンドル 5 1 0 と、を有する。アームレスト 5 0 8 の一方には、車椅子の動作を制御するコントローラ 5 1 2 が設けられている。座部 5 0 2 前下方には一対の前輪 5 1 6 が、座部 5 0 2 の下方のフレーム 5 1 4 を介して設けられており、座部 5 0 2 の後下方には一対の後輪 5 1 8 が設けられている。後輪 5 1 8 は、モータ、ブレーキ及びギアなどを有する駆動部 5 2 0 に接続されている。座部 5 0 2 の下方には、バッテリー、電力制御部または制御手段などを有する制御部 5 2 2 が設けられている。制御部 5 2 2 は、コントローラ 5 1 2 及び駆動部 5 2 0 と接続されており、使用者によるコントローラ 5 1 2 の操作により、制御部 5 2 2 により駆動部 5 2 0 が駆動し、電動式の車椅子 5 0 0 の前進、後進及び旋回などの動作及び速度が制御される。

20

【 0 0 8 1 】

実施の形態 4 の蓄電装置 4 0 0 を制御部 5 2 2 のバッテリーに用いることができる。制御部 5 2 2 のバッテリーは、プラグイン技術による外部から電力供給により充電をすることが可能である。

【 0 0 8 2 】

図 7 (A) は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 5 3 0 は、筐体 5 3 2 に表示部 5 3 4 が組み込まれている。筐体 5 3 2 は、さらに操作ボタン 5 3 6、操作ボタン 5 4 4、外部接続ポート 5 3 8、スピーカー 5 4 0、及びマイク 5 4 2 等を備えている。また、蓄電装置 5 4 6 は筐体 5 3 2 内に配置されており、外部接続ポート 5 3 8 より充電を行える。蓄電装置 5 4 6 に、実施の形態 4 で説明した蓄電装置 4 0 0 を適用することができる。

30

【 0 0 8 3 】

図 7 (B) は、電子書籍用端末の一例を示している。電子書籍用端末 5 5 0 は、第 1 の筐体 5 5 2 及び第 2 の筐体 5 5 6 の 2 つの筐体で構成されて、2 つの筐体が軸部 5 5 4 により一体にされている。第 1 の筐体 5 5 2 及び第 2 の筐体 5 5 6 は、軸部 5 5 4 を軸として開閉動作を行うことができる。第 1 の筐体 5 5 2 には第 1 の表示部 5 5 8 が組み込まれ、第 2 の筐体 5 5 6 には第 2 の表示部 5 6 0 が組み込まれている。その他、第 2 の筐体 5 5 6 に、操作ボタン 5 6 2、電源 5 6 6、及びスピーカー 5 6 4 等を備えている。また、蓄電装置 5 6 8 は第 2 の筐体 5 5 6 内に内蔵されており、電源 5 6 6 より充電が可能である。蓄電装置 5 6 8 に、実施の形態 4 で説明した蓄電装置 4 0 0 を適用することができる。

40

【 0 0 8 4 】

以上、本実施の形態にて例示したように、本発明の一態様である蓄電装置は様々な機器に適用することができる。

【 実施例 1 】

【 0 0 8 5 】

50

本実施例では、実施の形態１で説明した本発明の一態様である電極を負極とした実施の形態４の二次電池についてサイクル特性を測定した。以下、この結果について説明する。

【００８６】

まず、本実施例の負極となる電極の集電体１０２としては、Ｔｉ箔が用いられる。集電体１０２上の活物質層１０４に設けられたシリコン層１０６としては、リンを含むシリコン層が用いられる。活物質層１０４に設けられたフッ素を含む薄膜層１０８としては、フッ素を含む酸化シリコン層が用いられる。本実施例の電極の作製方法について以下に説明する。

【００８７】

まず、Ｔｉ箔上にリンを含むシリコン層を１μｍの厚さで形成する。リンを含むシリコン層は、シランガスの流量を６０ｓｃｃｍ、０．５％ホスフィンガス（水素ガス希釈）の流量を１１０ｓｃｃｍとし、処理室内の圧力を１５３Ｐａ、ＲＦ電源周波数を６０ＭＨｚ、ＲＦ電源の電力を１００Ｗ、パルス周波数２０ｋＨｚ、デューティー比７０％として、平行平板型のプラズマ処理装置を用いて形成した。なお、ここでは、上部電極のヒーターの温度を４００、下部電極のヒーターの温度を５００、処理室のチャンバー壁を１１５とし、上部電極と下部電極の間隔を２０ｍｍとした。

【００８８】

次に、リンを含むシリコン層上にフッ素を含む薄膜層を形成する。フッ素を含む薄膜層は、フッ化シランガスの流量を６０ｓｃｃｍ、一酸化二窒素ガスの流量を１０００ｓｃｃｍ、アルゴンガスの流量を１０００ｓｃｃｍ、とし、処理室内の圧力を１５３Ｐａ、ＲＦ電源周波数を６０ｋＨｚ、ＲＦ電源の電力を８００Ｗとして、平行平板型のプラズマ処理装置を用いて形成した。なお、ここでは、上部電極のヒーターの温度を５５０、下部電極のヒーターの温度を５００、処理室のチャンバー壁を１１５とし、上部電極と下部電極の間隔を１０ｍｍとした。

【００８９】

なお、ここで、フッ素を含む薄膜層の堆積速度は、約１ｎｍ／ｍｉｎ．であり、該フッ素を含む薄膜層には、水素が $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、フッ素が $1.0 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上、酸素が $1.0 \times 10^{22} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上含まれるようにした。

【００９０】

なお、ここで、フッ素を含む薄膜層を形成する際の上部電極と下部電極の間隔は１０ｍｍとしたが、これは、上部電極と下部電極の間隔を１０ｍｍとすると、フッ素を含む薄膜層中のフッ素は均一に分布しているからである。

【００９１】

図１０は、上部電極と下部電極の間隔を１０ｍｍとしたときのフッ素、水素、窒素、炭素、酸素及びシリコンのＳＩＭＳ分析結果を示す。図１１は、上部電極と下部電極の間隔を７ｍｍとしたときのフッ素、水素、窒素、炭素、酸素及びシリコンのＳＩＭＳ分析結果を示す。図１１と図１０を比較すると明らかなように、上部電極と下部電極の間隔を７ｍｍとしたときよりも上部電極と下部電極の間隔を１０ｍｍとしたときのほうが、フッ素が均一に分布している。

【００９２】

そして、電極として前記電極を用い、参照電極としてＬｉ金属箔を用い、セパレータとしてポリプロピレンを用い、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを１：１で混合した混合液に、ＬｉＰＦ_６を１ｍｏｌ混合させたものを用いてコインセルを作製した。

【００９３】

上記のようにして作製した二次電池を充放電測定機により測定した。充放電の測定には定電流方式を採用し、初回充電時の電流は０．０５ｍＡとし、その後の充電時の電流は０．１５ｍＡとし、上限電圧を１．０Ｖ、下限電圧を０．０３Ｖとして行った。

【００９４】

本実施例では、コインセルは4種類作製した。すなわち、フッ素を含む薄膜層の厚さが7 nmの第1のコインセルと、フッ素を含む薄膜層の厚さが11 nmの第2のコインセルと、フッ素を含む薄膜層の厚さが41 nmの第3のコインセルと、フッ素を含む薄膜層が設けられていない第4のコインセルである。フッ素を含む薄膜層の厚さは、同じ条件でシリコンウェハー上に形成したものを分光エリプソメータにて測定したものである。

【0095】

これら4種類のコインセルのサイクル特性の測定結果の比較を図8に示す。図8によれば、第1のコインセル（フッ素を含む薄膜層の厚さが7 nm）で、サイクル特性が最も高いことがわかる。また、第2のコインセルでは、第4のコインセルよりもサイクル特性が低いことがわかる。なお、二次電池の放電容量を算出する際には、活物質層の体積を厚さ1.0 μm、直径12 mmとして計算した。

10

【0096】

また、図9には、フッ素を含む薄膜層の厚さがそれぞれ異なる複数のサンプルについてサイクル特性を測定した結果を示す。ここで、図9に示すフッ素を含む薄膜層の厚さは、0 nm、4.7 nm、5.37 nm、5.94 nm、6.8 nm、7.46 nm、8.43 nm、11.3 nmとした。フッ素を含む薄膜層の厚さは、同じ条件でシリコンウェハー上に形成したものを分光エリプソメータにて測定したものである。

【0097】

劣化率は、2回目の充放電と15回目の充放電時のリチウム放出容量の差から算出した。

20

【0098】

なお、二次電池の活物質層の質量は、直径12 mmのTiシート上に形成した膜をそれぞれ測定して算出したため、この質量は、フッ素を含む薄膜層を含むものである。この質量を用いて放電容量（mA・h/g）を算出した。

【0099】

図9によれば、6.8 nmのときに最も劣化率が低いといえる。

【0100】

図8及び図9によれば、フッ素を含む薄膜層は、0 nmより大きく10 nm以下程度であればよく、好ましくは4 nm以上9 nm以下程度であり、最も好ましくは7 nmである。フッ素を含む薄膜層の厚さを前記範囲とすることで、サイクル特性が高く、劣化率が低い二次電池を得ることができる。

30

【符号の説明】

【0101】

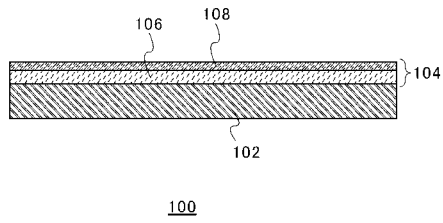
- 100 電極
- 102 集電体
- 104 活物質層
- 106 シリコン層
- 108 フッ素を含む薄膜層
- 200 電極
- 202 集電体
- 204 活物質層
- 206 シリコン層
- 206 a 結晶性シリコン領域
- 206 b ウィスカー状の結晶性シリコン領域
- 208 フッ素を含む薄膜層
- 300 電極
- 302 集電体
- 400 蓄電装置
- 402 外装部材
- 404 蓄電セル

40

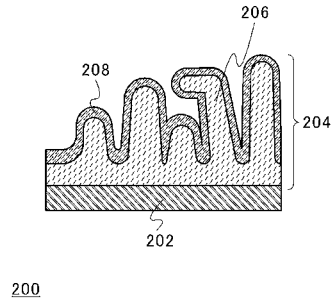
50

4 0 6	端子部	
4 0 8	端子部	
4 1 2	負極	
4 1 4	正極	
4 1 6	セパレータ	
4 1 8	電解質	
4 2 0	負極集電体	
4 2 2	負極活物質層	
4 2 4	正極集電体	
4 2 6	正極活物質層	10
5 0 0	車椅子	
5 0 2	座部	
5 0 6	フットレスト	
5 0 8	アームレスト	
5 1 0	ハンドル	
5 1 2	コントローラ	
5 1 4	フレーム	
5 1 6	前輪	
5 1 8	後輪	
5 2 0	駆動部	20
5 2 2	制御部	
5 3 0	携帯電話機	
5 3 2	筐体	
5 3 4	表示部	
5 3 6	操作ボタン	
5 3 8	外部接続ポート	
5 4 0	スピーカー	
5 4 2	マイク	
5 4 4	操作ボタン	
5 4 6	蓄電装置	30
5 5 0	電子書籍用端末	
5 5 2	筐体	
5 5 4	軸部	
5 5 6	筐体	
5 5 8	表示部	
5 6 0	表示部	
5 6 2	操作ボタン	
5 6 4	スピーカー	
5 6 6	電源	
5 6 8	蓄電装置	40

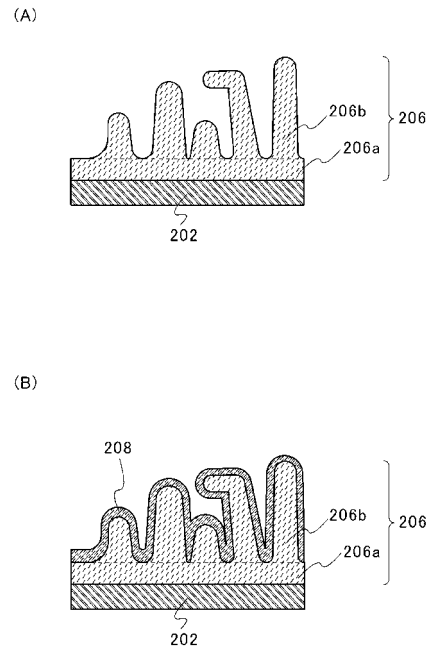
【図 1】



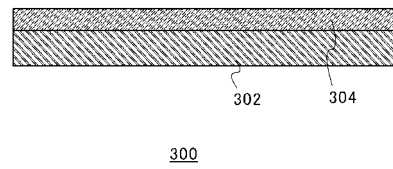
【図 2】



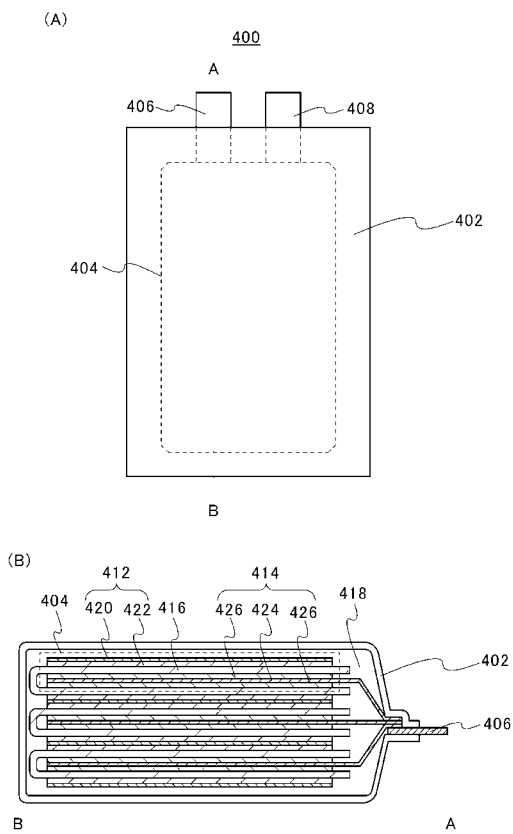
【図 3】



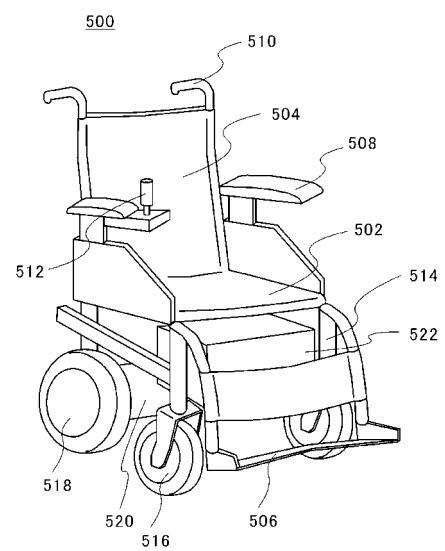
【図 4】



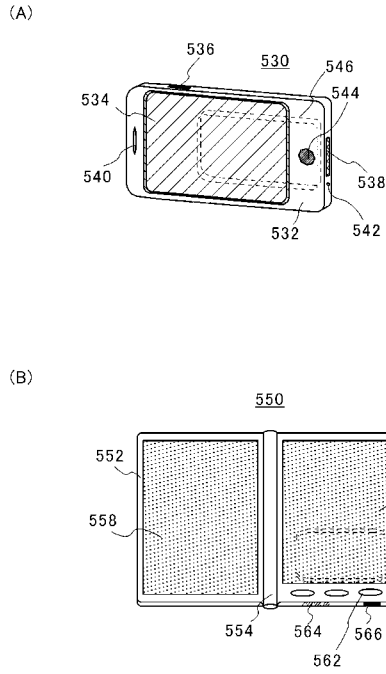
【図 5】



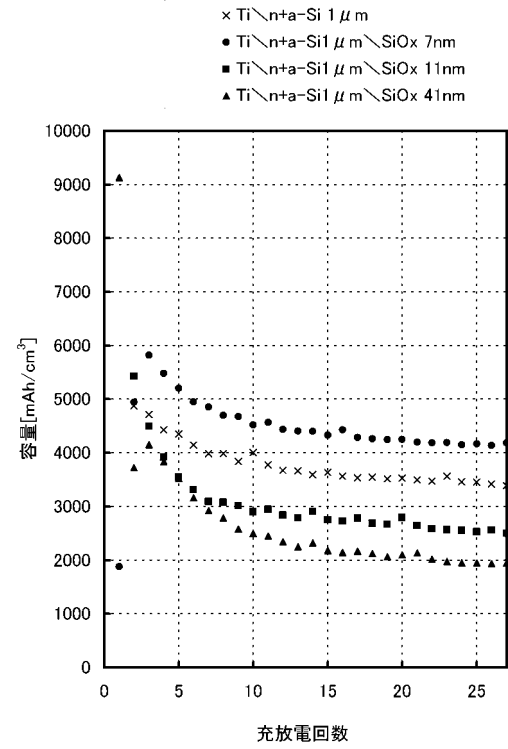
【図 6】



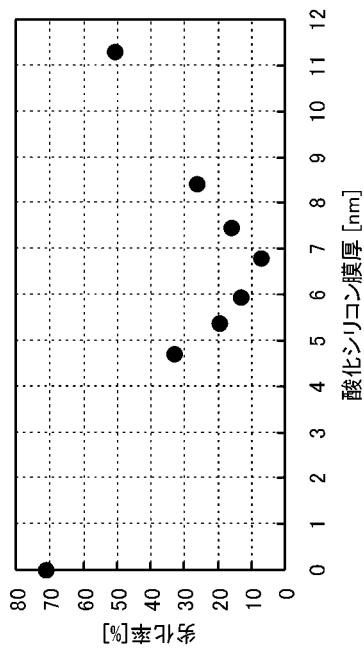
【図 7】



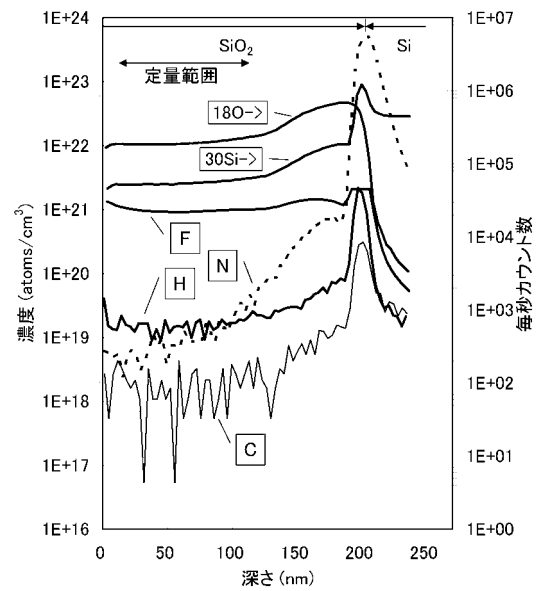
【図 8】



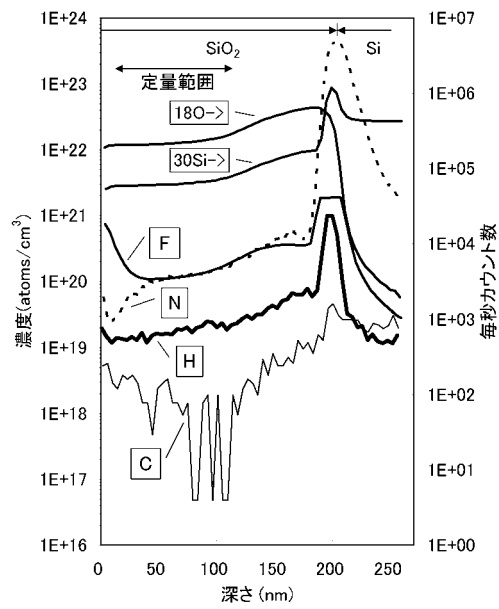
【図 9】



【図 10】



【図 1 1】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)
 H 0 1 M 10/0566 (2010.01)
 H 0 1 G 11/26 (2013.01)
 H 0 1 G 11/46 (2013.01)
 H 0 1 G 11/50 (2013.01)
 H 0 1 G 11/06 (2013.01)
 H 0 1 G 11/62 (2013.01)
 H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/58
 H 0 1 M 10/0566
 H 0 1 G 11/26
 H 0 1 G 11/46
 H 0 1 G 11/50
 H 0 1 G 11/06
 H 0 1 G 11/62
 H 0 1 M 4/48

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL11 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
 BJ13 DJ07 EJ01 HJ02 HJ04
 5H050 AA07 BA16 CA01 CA08 CA09 CB11 DA04 FA04 HA02 HA04