

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7319114号  
(P7319114)

(45)発行日 令和5年8月1日(2023.8.1)

(24)登録日 令和5年7月24日(2023.7.24)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134
H 0 1 M 4/1395(2010.01)	H 0 1 M	4/1395
請求項の数 15 (全14頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2019-127402(P2019-127402)	(73)特許権者	000116024 ローム株式会社 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地
(22)出願日	令和1年7月9日(2019.7.9)	(74)代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(65)公開番号	特開2021-12840(P2021-12840A)	(74)代理人	100133514 弁理士 寺山 啓進
(43)公開日	令和3年2月4日(2021.2.4)	(72)発明者	岡 孝保 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内
審査請求日	令和4年6月13日(2022.6.13)	審査官	相澤 啓祐

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜型全固体電池、電子機器、および薄膜型全固体電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一对の電極と、  
前記一对の電極に挟まれる固体電解質と、を備え、  
前記一对の電極の一方は、  
シリコン基板と、  
前記シリコン基板上の溝部を有する活物質層と、を備え、  
前記一对の電極の他方は、前記固体電解質上にある薄膜型全固体電池。

【請求項 2】

前記一对の電極の一方は、負極である請求項 1 に記載の薄膜型全固体電池。

【請求項 3】

前記シリコン基板は、n 型である請求項 1 又は 2 に記載の薄膜型全固体電池。

【請求項 4】

前記シリコン基板は、負極集電体として機能する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【請求項 5】

前記活物質層を俯瞰するとき、前記活物質層は、三角格子構造、円形構造、トリロッド構造、格子構造、及びハニカム構造からなる群から選択される 1 種を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【請求項 6】

10

20

前記シリコン基板は、単結晶シリコンを含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池を備える電子機器。

【請求項 8】

溝部を有するシリコン基板上に固体電解質を形成し、

前記固体電解質上に正極を形成し、

前記溝部は、

前記シリコン基板の下面に不純物を添加し、n 型層を形成する工程と、

前記シリコン基板の上面に窪み部分を形成する工程と、

前記 n 型層の下面に前記窪み部分と重畳しないように金属層を形成する工程と、

前記シリコン基板を下面側から照射することにより前記窪み部分における前記シリコン基板を陽極酸化する工程と、を経て形成される薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 9】

シリコン基板上に金属触媒を形成し、

前記シリコン基板中のシリコンと前記金属触媒を合金化して液滴を形成し、

前記液滴にシリコンを供給し、前記液滴中のシリコンを飽和及び析出させて、針状構造を有するシリコン基板を形成し、

前記針状構造を有するシリコン基板上に固体電解質を形成し、

前記固体電解質上に正極を形成する薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 10】

前記金属層は、金及びクロムを含む請求項 8 に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 11】

前記金属触媒は、金を含む請求項 9 に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 12】

前記シリコン基板は、n 型である請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 13】

前記シリコン基板は、負極集電体として機能する請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 14】

さらに、前記シリコン基板と前記固体電解質との間に負極活物質層を形成する工程を備える請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【請求項 15】

前記シリコン基板は、さらに負極活物質として機能する請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本実施形態は、薄膜型全固体電池、電子機器、および薄膜型全固体電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車、電子機器、及び家庭用蓄電池等の用途に適した二次電池の研究が盛んに行われている。なかでも、負極、正極、電解質のすべてが固体からなる全固体電池は、安全性、高エネルギー密度、長寿命を兼ねそそえた電池としてその開発が期待されている。

【0003】

例えば、電子機器が小型化されるにつれて電池のサイズも小さくなっているが、電子機器の小型化に合わせて電池の性能も向上させる必要がある。また、半導体プロセスを用いて電池を小型化することも可能である。小型化された電池の一つである薄膜型電池は、形

10

20

30

40

50

状や大きさに制限はない。そのため、電子機器の電源として使用する場合、薄膜型電池を比較的小型に製造することができ、したがって、薄膜型電池に適合させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】米国特許第6495283号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本実施形態は、半導体プロセスを用いた新規な薄膜型全固体電池を提供する。また、本実施の他の形態は、当該薄膜型全固体電池を備えた半導体装置を提供する。さらに、本実施の他の形態は、当該薄膜型全固体電池の製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本実施形態の一態様は、一对の電極と、前記一对の電極に挟まれる固体電解質と、を備え、前記一对の電極の一方は、溝部を有するシリコン基板を含み、前記固体電解質は、前記シリコン基板上にある薄膜型全固体電池である。

【0007】

また、本実施形態の他の一態様は、一对の電極と、前記一对の電極に挟まれる固体電解質と、を備え、前記一对の電極の一方は、シリコン基板と、前記シリコン基板上の溝部を有する活物質層と、を備え、前記一对の電極の他方は、前記固体電解質上にある薄膜型全固体電池である。

20

【0008】

また、本実施形態の他の一態様は、前記薄膜型全固体電池を備える電子機器である。

【0009】

また、本実施形態の他の一態様は、溝部を有するシリコン基板上に固体電解質を形成し、前記固体電解質上に正極を形成し、前記溝部は、前記シリコン基板の下面に不純物を添加し、n型層を形成する工程と、前記シリコン基板の上面に窪み部分を形成する工程と、前記n型層の下面に前記窪み部分と重畳しないように金属層を形成する工程と、前記シリコン基板を下面側から照射することにより前記窪み部分における前記シリコン基板を陽極酸化する工程と、を経て形成される薄膜型全固体電池の製造方法である。

30

【0010】

また、本実施形態の他の一態様は、シリコン基板上に金属触媒を形成し、前記シリコン基板中のシリコンと前記金属触媒を合金化して液滴を形成し、前記液滴にシリコンを供給し、前記液滴中のシリコンを飽和及び析出させて、針状構造を有するシリコン基板を形成し、前記針状構造を有するシリコン基板上に固体電解質を形成し、前記固体電解質上に正極を形成する薄膜型全固体電池の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本実施形態によれば、半導体プロセスを用いた新規な薄膜型全固体電池を提供することができる。また、本実施の他の形態は、当該薄膜型全固体電池を備えた半導体装置を提供することができる。さらに、本実施の他の形態は、当該薄膜型全固体電池の製造方法を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様を示す断面模式図である。

【図2】図2は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様を示す断面模式図である。

【図3】図3は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様を示す断面模式図である。

【図4】図4は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様を示す断面模式図である。

【図5】図5は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物

50

質層の俯瞰図である。

【図 6】図 6 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物質層の俯瞰図である。

【図 7】図 7 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物質層の俯瞰図である。

【図 8】図 8 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物質層の俯瞰図である。

【図 9】図 9 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物質層の俯瞰図である。

【図 10】図 10 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様の製造方法を示す断面模式図であり、( a ) シリコン基板 10 を用意する工程、( b ) n 型層を形成する工程、及び( c ) レジストパターンを形成する工程を示す図である。

10

【図 11】図 11 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様の製造方法を示す断面模式図であり、( a ) シリコン基板に窪みを形成する工程、( b ) 金属層を形成する工程、及び( c ) シリコン基板 10 を陽極酸化する工程を示す図である。

【図 12】図 12 は、本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様の製造方法を示す断面模式図であり、( a ) 固体電解質 12 を形成する工程、及び( b ) 正極活物質層 14 及び正極集電体 16 を形成する工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

20

次に、図面を参照して、本実施の形態について説明する。以下に説明する図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、各構成部品の厚みと平面寸法との関係等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。また、図面の相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

【0014】

また、以下に示す実施の形態は、技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、各構成部品の材質、形状、構造、配置等を特定するものではない。本実施の形態は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

30

【0015】

本実施形態の一態様は、以下の通りである。

【0016】

[ 1 ] 一对の電極と、前記一对の電極に挟まれる固体電解質と、を備え、前記一对の電極の一方は、溝部を有するシリコン基板を含み、前記固体電解質は、前記シリコン基板上にある薄膜型全固体電池。

【0017】

[ 2 ] 前記一对の電極の一方は、負極である [ 1 ] に記載の薄膜型全固体電池。

【0018】

[ 3 ] 前記シリコン基板は、n 型である [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の薄膜型全固体電池。

40

【0019】

[ 4 ] 前記シリコン基板は、針状構造を有する [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【0020】

[ 5 ] 前記シリコン基板は、負極集電体として機能する [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【0021】

[ 6 ] さらに、前記シリコン基板と前記固体電解質との間に負極活物質層を備える [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【0022】

50

[ 7 ] 前記シリコン基板は、さらに負極活物質として機能する [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 2 3 】

[ 8 ] 前記シリコン基板を俯瞰するとき、前記シリコン基板は、三角格子構造、円形構造、トリロッド構造、格子構造、及び八ニカム構造からなる群から選択される 1 種を有する [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 2 4 】

[ 9 ] 一对の電極と、前記一对の電極に挟まれる固体電解質と、を備え、前記一对の電極の一方は、シリコン基板と、前記シリコン基板上の溝部を有する活物質層と、を備え、前記一对の電極の他方は、前記固体電解質上にある薄膜型全固体電池。

10

【 0 0 2 5 】

[ 1 0 ] 前記一对の電極の一方は、負極である [ 9 ] に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 2 6 】

[ 1 1 ] 前記シリコン基板は、n型である [ 9 ] 又は [ 1 0 ] に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 2 7 】

[ 1 2 ] 前記シリコン基板は、負極集電体として機能する [ 9 ] ~ [ 1 1 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 2 8 】

[ 1 3 ] 前記活物質層を俯瞰するとき、前記活物質層は、三角格子構造、円形構造、トリロッド構造、格子構造、及び八ニカム構造からなる群から選択される 1 種を有する [ 9 ] ~ [ 1 2 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

20

【 0 0 2 9 】

[ 1 4 ] 前記シリコン基板は、単結晶シリコンを含む [ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池。

【 0 0 3 0 】

[ 1 5 ] [ 1 ] ~ [ 1 4 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池を備える電子機器。

【 0 0 3 1 】

[ 1 6 ] 溝部を有するシリコン基板の上に固体電解質を形成し、前記固体電解質上に正極を形成し、前記溝部は、前記シリコン基板の下面に不純物を添加し、n型層を形成する工程と、前記シリコン基板の上面に窪み部分を形成する工程と、前記n型層の下面に前記窪み部分と重畳しないように金属層を形成する工程と、前記シリコン基板を下面側から照射することにより前記窪み部分における前記シリコン基板を陽極酸化する工程と、を経て形成される薄膜型全固体電池の製造方法。

30

【 0 0 3 2 】

[ 1 7 ] シリコン基板の上に金属触媒を形成し、前記シリコン基板中のシリコンと前記金属触媒を合金化して液滴を形成し、前記液滴にシリコンを供給し、前記液滴中のシリコンを飽和及び析出させて、針状構造を有するシリコン基板を形成し、前記針状構造を有するシリコン基板の上に固体電解質を形成し、前記固体電解質上に正極を形成する薄膜型全固体電池の製造方法。

40

【 0 0 3 3 】

[ 1 8 ] 前記金属層は、金及びクロムを含む [ 1 6 ] に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 4 】

[ 1 9 ] 前記金属触媒は、金を含む [ 1 7 ] に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 5 】

[ 2 0 ] 前記シリコン基板は、n型である [ 1 6 ] ~ [ 1 9 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 6 】

[ 2 1 ] 前記シリコン基板は、負極集電体として機能する [ 1 6 ] ~ [ 2 0 ] のいずれ

50

か 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 7 】

[ 2 2 ] さらに、前記シリコン基板と前記固体電解質との間に負極活物質層を形成する工程を備える [ 1 6 ] ~ [ 2 1 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 8 】

[ 2 3 ] 前記シリコン基板は、さらに負極活物質として機能する [ 1 6 ] ~ [ 2 1 ] のいずれか 1 項に記載の薄膜型全固体電池の製造方法。

【 0 0 3 9 】

本実施形態に係る薄膜型全固体電池について説明する。

【 0 0 4 0 】

図 1 ~ 4 は本実施形態に係る薄膜型全固体電池の一態様を示す断面模式図、図 5 ~ 9 は本実施形態に係る薄膜型全固体電池におけるシリコン基板又は負極活物質層の俯瞰図である。

【 0 0 4 1 】

( 構造 1 )

図 1 に示す薄膜型全固体電池は、溝部を有するシリコン基板 1 0 と、シリコン基板 1 0 上の固体電解質 1 2 と、固体電解質 1 2 上の正極活物質層 1 4 と、正極活物質層 1 4 上の正極集電体 1 6 と、を備える。なお、シリコン基板 1 0 は負極として機能し、正極活物質層 1 4 及び正極集電体 1 6 は合わせて正極として機能する。当該負極及び正極は、薄膜型全固体電池の一对の電極として機能する。つまり、固体電解質 1 2 は一对の電極に挟まれる構成となっている。本構造において、シリコン基板 1 0 が負極集電体及び負極活物質としての機能を担っている。

【 0 0 4 2 】

シリコン基板 1 0 は、リン、ヒ素、アンチモンなどの不純物を含み、n型の性質を示す(n型である)。また、変換効率が高い、耐久性が高い、及び信頼性が高いなどの観点から、シリコン基板 1 0 は、単結晶シリコンを含むことが好ましい。負極材料としてシリコン基板 1 0 を用いると、理論容量密度が黒鉛と比べて 1 0 倍ほど高く、エネルギー密度を向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

シリコン基板 1 0 を負極に用いる電池の充電に伴ってシリコンの体積が膨張し、電池の寿命が短くなってしまいが、シリコン基板 1 0 に炭素を含ませることでシリコン基板 1 0 がシリコンと炭素を含む複合材料からなり、複合材料は体積変化を起こしにくいいため、シリコンの凝集又は電気化学的焼結が減少する。これにより、シリコンの膨張を抑え、電池の安定性を向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

また、シリコン基板 1 0 は溝部を有しているため単位面積あたりの負極と固体電解質 1 2 との界面の面積を増大させることができ、エネルギー密度を向上させることができる。また、溝部は複数存在し、溝部の深さは数十  $\mu\text{m}$ 、溝部のピッチ間隔は 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  である。

【 0 0 4 5 】

固体電解質 1 2 は、例えば、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質を用いることができる。酸化物系固体電解質は、ペロブスカイト型の  $\text{La-Li-Ti}$  系酸化物 ( $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$  等)、NASICON型の  $\text{Li-Al-Ti}$  系酸化物 ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{TiO}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  等)、ガーネット型の  $\text{Li-La-Zr}$  系酸化物 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  等)、ガラスの  $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、アモルファス薄膜の  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3 \cdot 3\text{N}_{0.46}(\text{LIPON})$  及び  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、ガラスセラミックの  $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$  及び  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  などを用いることができ、ペロブスカイト型の  $\text{La-Li-Ti}$  系酸化物、NASICON型の  $\text{Li-Al-Ti}$  系酸化物、及びガーネット型の  $\text{Li-La-Zr}$  系酸化物は室温 ( 2 5 ) で  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  の高い導電率を有する。酸化物系固体電解質は、大気安定性に優れる。

10

20

30

40

50

## 【0046】

硫化物系固体電解質は、結晶の硫化リチウム - 硫化シリコン系などの二成分系やそこにさらにヨウ化リチウムやリン酸リチウムを加えた三成分系などを用いることができ、例えば、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{PGeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、及び $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ などを用いることができる。

## 【0047】

シリコン基板10と固体電解質12との界面は、凹凸形状になっており、界面の面積を増大させることができることに加えてアンカー効果を奏する。このため、界面強度を向上させることができ、界面における剥離などを防止することができ、信頼性が高い薄膜型全固体電池とすることができる。また、界面の面積を増大させることができるので、界面抵抗を低減させた高性能な薄膜型全固体電池とすることができる。

10

## 【0048】

正極活物質層14中の正極活物質は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $1 < x < 5$ )等の酸化物系の正極活物質や $\text{Li}_2\text{S}$ 等の硫化物系の正極活物質を用いることができ、正極集電体16は、例えば、Pt、Au、Ag、Cu、Al、Fe、Ni、Ti、In、Zn等の金属またはこれらを主成分とする合金等の金属系材料などを用いることができる。正極活物質層14には、各極活物質内での電子の移動度を向上させるために、導電性を有する材料、例えば、カーボンなどを添加することができる。

20

## 【0049】

## (構造2)

図2に示す薄膜型全固体電池は、シリコン基板10と、シリコン基板10上の溝部を有する負極活物質層18と、負極活物質層18上の固体電解質12と、固体電解質12上の正極活物質層14と、正極活物質層14上の正極集電体16と、を備える。なお、シリコン基板10及び負極活物質層18は合わせて負極として機能し、正極活物質層14及び正極集電体16は合わせて正極として機能する。当該負極及び正極は、薄膜型全固体電池の一对の電極として機能する。つまり、固体電解質12は一对の電極に挟まれる構成となっている。本構造において、シリコン基板10が負極集電体としての機能を担っている。

## 【0050】

シリコン基板10、固体電解質12、正極活物質層14、及び正極集電体16についての説明は、構造1におけるシリコン基板10の溝部に関する記載以外は本構造に援用することができる。

30

## 【0051】

負極活物質層18中の正極活物質は、例えば、カーボン、グラファイト等の炭素・黒鉛系材料、Sn系酸化物、In系酸化物、Pb系酸化物、Ag系酸化物、Sb系酸化物、Si系酸化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $1 < x < 5$ )等の酸化物系材料、Li、In、Al、Si、Sn等の金属またはこれらを主成分とする合金等の金属系材料、 $\text{LiAl}$ 、 $\text{LiZn}$ 、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ 、 $\text{Li}_3\text{Cd}$ 、 $\text{Li}_3\text{Sd}$ 、 $\text{Li}_4\text{Si}$ 、 $\text{Li}_4.4\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_4.4\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}(\text{LiC}_6)$ 、 $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 等のリチウム金属化合物系材料を用いることができる。負極活物質層18には、各極活物質内での電子の移動度を向上させるために、導電性を有する材料、例えば、カーボンなどを添加することができる。

40

## 【0052】

また、負極活物質層18は溝部を有しているため単位面積あたりの負極活物質層18と固体電解質12との界面の面積を増大させることができ、エネルギー密度を向上させることができる。また、溝部は複数存在し、溝部の深さは数十 $\mu\text{m}$ 、溝部のピッチ間隔は1~5 $\mu\text{m}$ である。

## 【0053】

## (構造3)

50

図 3 に示す薄膜型全固体電池は、シリコン基板 10 と、シリコン基板 10 上の溝部を有する負極活物質層 18 と、負極活物質層 18 上の固体電解質 12 と、固体電解質 12 上の正極活物質層 14 と、正極活物質層 14 上の正極集電体 16 と、を備える。なお、シリコン基板 10 及び負極活物質層 18 は合わせて負極として機能し、正極活物質層 14 及び正極集電体 16 は合わせて正極として機能する。当該負極及び正極は、薄膜型全固体電池の一对の電極として機能する。本構造において、シリコン基板 10 が負極集電体としての機能を担っている。

【0054】

本構造と前述した構造 2 との違いは、固体電解質 12 の上面が凹凸形状であるか平坦であるかである。本構造の固体電解質 12 はゾルゲル法を用いることで上面が平坦になる。

10

【0055】

(構造 4)

図 4 に示す薄膜型全固体電池は、針状構造を有するシリコン基板 10 と、シリコン基板 10 上の固体電解質 12 と、固体電解質 12 上の正極活物質層 14 と、正極活物質層 14 上の正極集電体 16 と、を備える。なお、シリコン基板 10 負極として機能し、正極活物質層 14 及び正極集電体 16 は合わせて正極として機能する。当該負極及び正極は、薄膜型全固体電池の一对の電極として機能する。本構造において、シリコン基板 10 が負極集電体及び負極活物質としての機能を担っている。

【0056】

シリコン基板 10、固体電解質 12、正極活物質層 14、及び正極集電体 16 についての説明は、構造 1 におけるシリコン基板 10 の溝部に関する記載以外は本構造に援用することができる。

20

【0057】

針状構造を有するシリコン基板 10 は、構造 1 での説明と同様、単位面積あたりの負極と固体電解質 12 との界面の面積を増大させることができ、エネルギー密度を向上させることができる。また、針状構造は複数存在し、針状部分の直径は 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  である。

【0058】

本実施形態において、前述した構造(構造 1 ~ 4)を用いて説明したがこれらに限られず、適宜これらを組み合わせた構造であってもよく、例えば、構造 1 において、シリコン基板 10 と固体電解質 12 との間に負極活物質層 18 を備える構造であってもよい。

30

【0059】

さらに、本実施形態において、前述した構造において、溝部を有するシリコン基板 10 や負極活物質層を俯瞰するとき、溝部を有するシリコン基板 10 や負極活物質層は、図 5 に示すような三角格子構造、図 6 に示すような円形構造、図 7 に示すようなトリロッド構造、図 8 に示すような格子構造、及び図 9 に示すようなハニカム構造からなる群から選択される 1 種を有する構造であってもよい。特にハニカム構造は、最密充填構造であり、エネルギー密度をより向上させることができるため好ましい。

【0060】

ここで、前述の構造 1 の薄膜型全固体電池の製造方法について図 10 ~ 12 を用いて説明する。なお、当該製造方法はシリコン基板 10 の加工に半導体プロセスを用いている。

40

【0061】

まず、図 10 (a) に示すように、シリコン基板 10 を用意する。

【0062】

次に、図 10 (b) に示すように、シリコン基板 10 の下面にリンなどの不純物を添加し、n 型層 11 を形成する。当該 n 型層 11 は、オーミックコンタクトとして機能する。シリコン基板 10 が n 型である場合、当該 n 型層 11 は、シリコン基板 10 より不純物濃度が高い。

【0063】

次に、図 10 (c) に示すように、シリコン基板 10 の上面にレジストパターン 13 を形成する。

50



## 【0064】

次に、図11(a)に示すように、レジストパターン13をマスクとしてシリコン基板10の上面にエッチングなどにより窪みを形成する。当該エッチングには、例えば、水酸テトラメチルアンモニア(TMAH)を用いることができる。

## 【0065】

次に、図11(b)に示すように、n型層11の下面に前述した窪みと重畳しないように金属層15を形成する。当該金属層15は、例えば、金及びクロムを含む。

## 【0066】

次に、図11(c)に示すように、電解液中でシリコン基板10を下面側から照射することにより前述の窪み部分におけるシリコン基板10を陽極酸化してシリコン基板10に溝部を形成する。当該電解液には、例えば、フッ酸及びエタノール等を含むものを用いることができる。なお、当該溝部のピッチ間隔が短い場合は、例えば、TMAH中で溝部間のシリコン基板10の一部を除去することで当該溝部のピッチ間隔を長くすることができる。

10

## 【0067】

次に、レジストパターン13、n型層11、及び金属層15を除去し、図12(a)に示すように、シリコン基板10上にゾルゲル法等を用いて固体電解質12を形成する。

## 【0068】

次に、図12(b)に示すように、固体電解質12上にスパッタリング法等を用いて正極活物質層14及び正極集電体16を形成する。

20

## 【0069】

以上の工程により、前述の構造1の薄膜型全固体電池を製造することができる。

## 【0070】

また、前述の構造4の薄膜型全固体電池における針状構造を有するシリコン基板の形成方法について説明する。

## 【0071】

まず、金属触媒となる材料(例えば、金など)をシリコン基板10上に形成し、基板温度を上昇させることで、シリコン基板10のシリコンと共晶反応を起こし、合金化した液滴を形成する。

## 【0072】

次に、液滴に対して、シリコンを含むガス(例えば、 $Si_2H_6$ ガスなど)を導入して、シリコンを液滴に供給する。液滴中のシリコンが飽和状態になると、シリコンが析出される。そのため、液滴はリフトアップされてシリコンが針状になり、針状構造を有するシリコン基板を形成される。

30

## 【0073】

上記形成方法は、シリコン基板をエッチングすることなく、針状構造を形成することができる。このため、シリコン基板をエッチングする際のレジストパターンの後退に伴うパターン形状の誤差を抑制することができ、所望の針状構造を容易にシリコン基板上に形成することができる。

## 【0074】

本実施形態に係る薄膜型全固体電池は、小型化に適し、エネルギー密度、長寿命を兼ねそろえることができる。

40

## 【0075】

## [アプリケーション]

上記実施形態に係る薄膜型全固体電池は、例えば、スマートフォン、タブレット端末等のなどの携帯情報端末、電動工具、掃除機、電気自動車(ハイブリッド自動車)、医療機器、ロボットなどの駆動用電源、建築物の電力貯蔵用電源、家庭用蓄電池などに搭載して使用することができる。

## 【0076】

## [その他の実施形態]

50

上記のように、いくつかの実施形態について記載したが、開示の一部をなす論述及び図面は例示的なものであり、限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。このように、本実施形態は、ここでは記載していない様々な実施形態等を含む。

【符号の説明】

【 0 0 7 7 】

1 0 ... シリコン基板、 1 1 ... n 型層、 1 2 ... 固体電解質、 1 3 ... レジストパターン、 1 4 ... 正極活物質層、 1 5 ... 金属層、 1 6 ... 正極集電体、 1 8 ... 負極活物質層

10

20

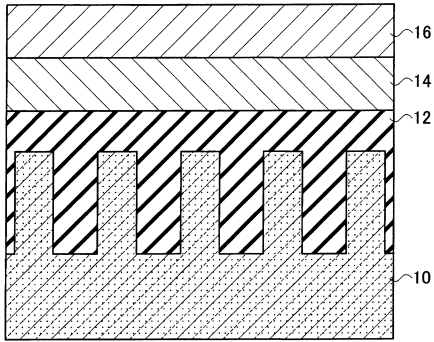
30

40

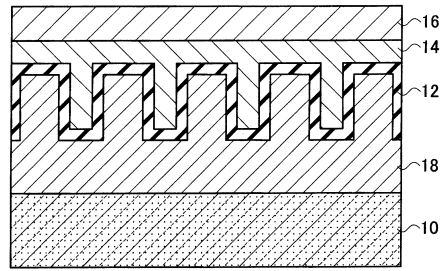
50

【図面】

【図 1】

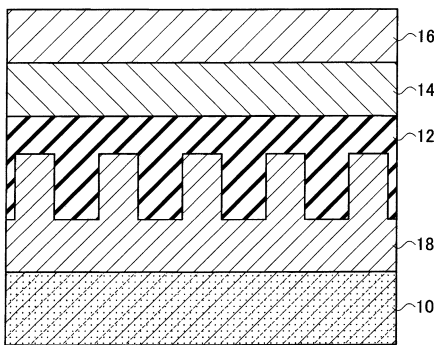


【図 2】

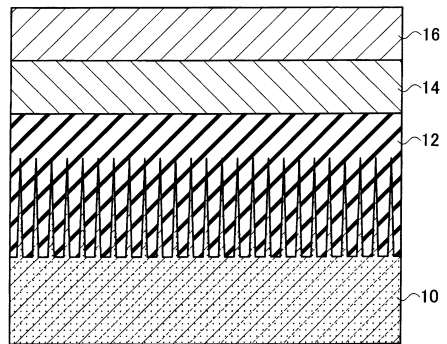


10

【図 3】



【図 4】



20

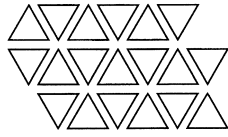
30

40

50

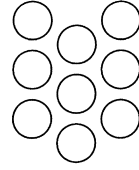
【 図 5 】

三角格子



【 図 6 】

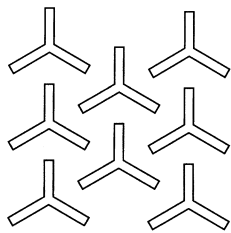
円形



10

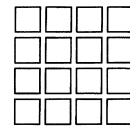
【 図 7 】

トリロッド



【 図 8 】

格子



20

30

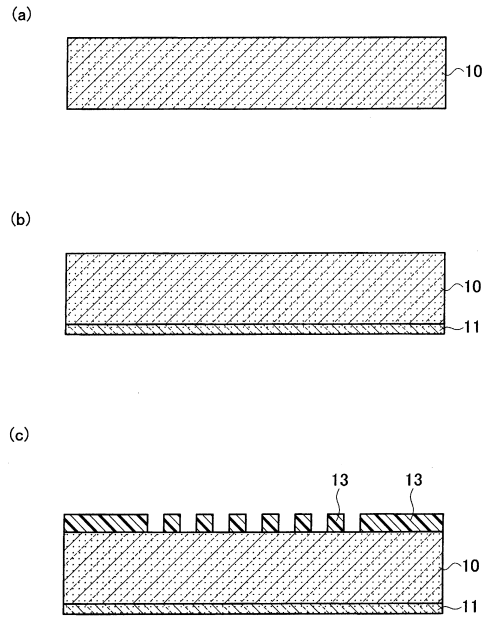
40

50

【 図 9 】



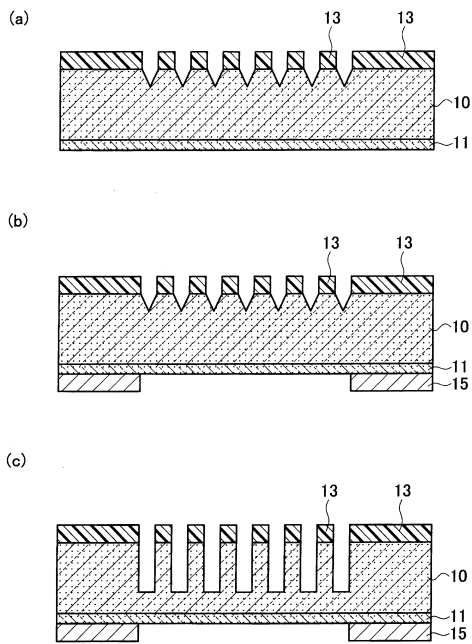
【 図 10 】



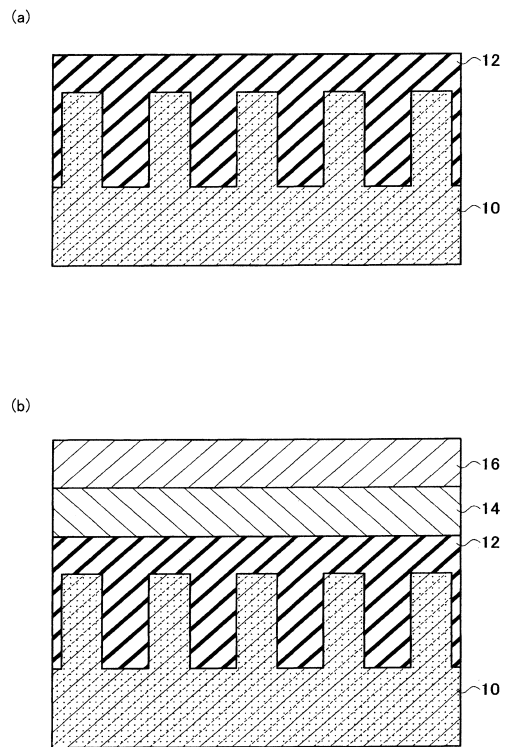
10

20

【 図 11 】



【 図 12 】



30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- |                |                       |         |      |   |
|----------------|-----------------------|---------|------|---|
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/66 (2006.01)</i> | F I     |      |   |
|                |                       | H 0 1 M | 4/66 | A |
- (56)参考文献
- 特開 2 0 1 8 - 1 3 9 2 3 2 ( J P , A )
  - 特開 2 0 1 7 - 1 0 3 2 5 3 ( J P , A )
  - 特開 2 0 0 9 - 1 2 3 3 8 0 ( J P , A )
  - 特開 2 0 1 0 - 0 1 5 9 9 7 ( J P , A )
  - 国際公開第 2 0 1 9 / 1 4 6 5 1 2 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
  - H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9
  - H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 8 4