

利用課題番号 : F-13-NM-0035  
利用形態 : 技術代行  
利用課題名 (日本語) : リチウムイオン電池用微細加工シリコン負極の作製  
Program Title (English) : Fine-patterned Si anodes for Li ion battery  
利用者名 (日本語) : 岡井 誠  
Username (English) : Makoto OKAI  
所属名 (日本語) : (株)日立製作所 日立研究所  
Affiliation (English) : Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

### 1. 概要 (Summary) :

リチウムイオン電池の負極活物質として、黒鉛系の炭素材料が広く用いられている。黒鉛にリチウムイオンを充填した際の化学量論的組成は、 $\text{LiC}_6$ であり、その理論容量は  $372 \text{ mAh/g}$  と算出できる。これに対して、シリコンにリチウムイオンを充填した際の化学量論的組成は、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  もしくは  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  であり、その理論容量は  $3577 \text{ mAh/g}$  もしくは  $4197 \text{ mAh/g}$  と算出できる。このように、シリコンは黒鉛に比べて、9.6倍もしくは11.3倍のリチウムを貯蔵できる魅力的な材料である。しかしながら、シリコン粒子にリチウムイオンを充填すると、体積が3.1倍ないしは4.1倍に膨張するため、リチウムイオンの充填と放出を繰り返す間に、シリコンが力学的に破壊する。

本研究では、ストライプ状に微細加工したシリコンパターンを作製し、充放電に伴うシリコンの形状変化を観察することにより、力学的破壊に関する知見を得ることを目的とする。

### 2. 実験 (Experimental) :

#### 【利用した主な装置】

- [1] レーザ露光装置: シリコン微細加工用フォトリソプロセスおよび電極パット形成用フォトリソプロセスに利用
- [2] シリコン深堀エッチング装置: シリコン微細加工に利用
- [3] 全自動スパッタ装置: 金/チタン電極パット形成に利用

#### 【実験方法】

Si基板を幅  $2\mu\text{m}$ 、深さ  $7\mu\text{m}$ 、ピッチ  $8\mu\text{m}$  のストライプ状に微細加工し、その周りに電極パットを形成することにより、リチウムイオン電池用シリコン負極を作製した。さらに、これを用いて単極セルを作製し、充放電によるシリコンのストライプ形状変化を、光学顕微鏡により in-situ 観察した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

微細加工したシリコンストライプの走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。この基板を負極として、単極セルを作製し、リチウム充電による形状の変化を、上から光学顕微鏡でその場観察した。リチウム充電前後でのシリコンストライプの光学顕微鏡写真を図2に示す。ストライプが充電とともに膨張する様子を観察することができた。さらに、充電速度および充電量と、膨張量の関係を定量的に評価することにより、機械的変形に関する有用な知見を得ることができた。

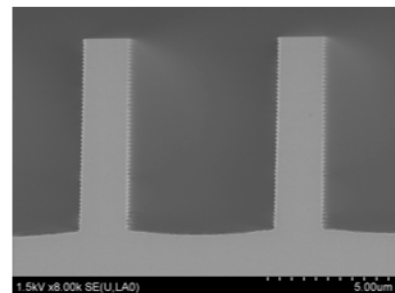


図1. シリコンストライプの走査型電子顕微鏡写真

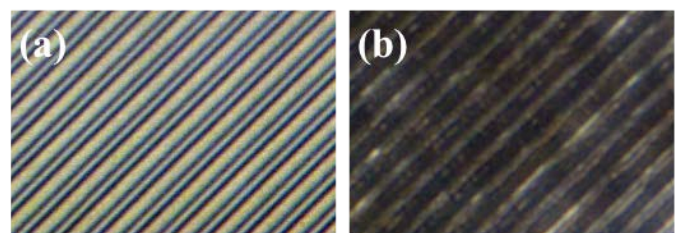


図2. リチウム充電前(a)、充電後(b)のシリコンストライプの光学顕微鏡写真

### 4. その他・特記事項 (Others) :

なし

### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

なし

### 6. 関連特許 (Patent) :

なし