

www.material-sys.com

株式会社豊島製作所 マテリアルズシステム事業部

TOSHIMA

MATERIALS SYSTEM DIVISION

VOL. 1

Lithium-ion Battery Materials
Ferroelectric Materials
Functional Materials

 TOSHIMA Manufacturing

株式会社豊島製作所 マテリアルズシステム事業部

〒355-0036 埼玉県東松山市下野本1414 Tel. 0493-24-6774 Fax. 0493-24-6715

Contents

- P4 リチウムイオン電池材料
- P6 太陽電池材料
- P6 燃料電池材料
- P7 超電導材料
- P8 熱電変換材料・ペルチェ素子
- P10 人工光合成・光触媒
- P11 光学系機能性材料
- P12 強誘電体材料
- P13 MRAM・磁気デバイス材料
- P14 受託成膜（スパッタリング）
- P16 受託粉末コーティング（スパッタリング・表面改質）
- P17 受託分析
- P18 材料共同開発
- P18 設備紹介
- P19 会社概要

Total Support For Advanced Material Research

先進材料研究のトータルサポート

株式会社豊島製作所、マテリアルズシステム事業部は、お客様のご要望に沿った幅広い材料提供を通じて先進的な研究・開発をサポート致します。社内一貫製造により短納期対応を実現しております。



豊島製作所の生産システム

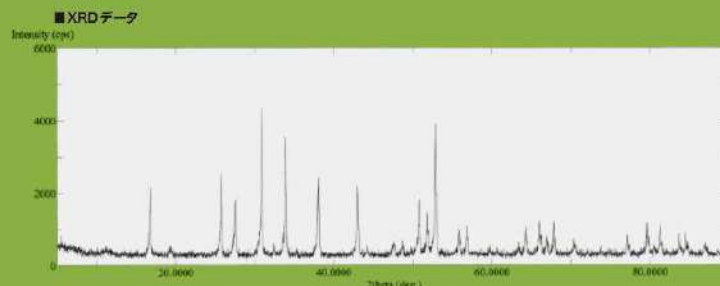


リチウムイオン電池材料

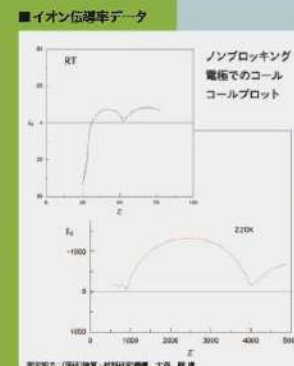
リチウムイオン電池材料を、ご希望の粉末・薄膜用ターゲット材・シート状にて提供可能です。

		
POWDERS	TARGETS	SHEETS
製法 固相法、ゾルゲル法、共沈法	用途 スパッタリング、PLDなど	基板用 10×10×0.5t、Φ10×0.5tなど ※LiZの相対量は95%以上

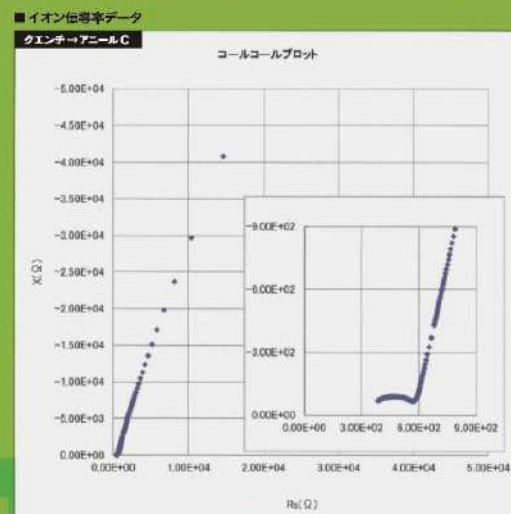
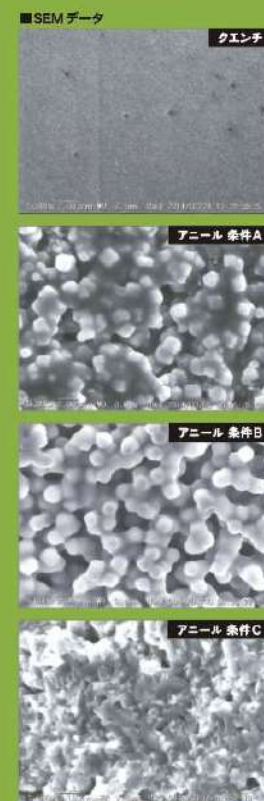
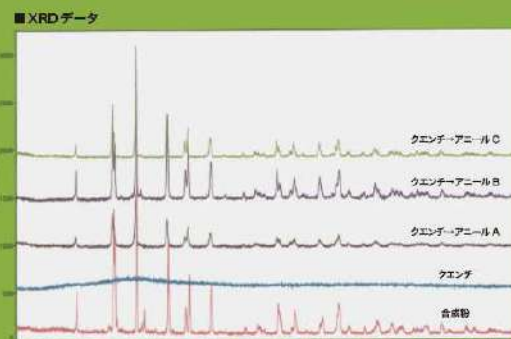
Li_{6.25}La₃Zr₂Ga_{0.25}O₁₂ 基板データ



基板サイズ : □10mm×0.5t
イオン伝導率 : 5.2×10⁻⁴S/cm(室温) (バルク伝導率4.17×10⁻³S/cm)



Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P₃O₁₂ (ガラスセラミックス) 基板データ



基板サイズ : □10mm×0.75t
イオン伝導率 : 高周波側3.6×10⁻⁴S/cm
イオン伝導率 : 低周波側1.8×10⁻⁴S/cm

正極活物質	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiFeO ₂	LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂
	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	Li ₂ MnO ₃	Li ₂ Mn ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄
	LiCo _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	LiFePO ₄	LiCoPO ₄
	LiNiPO ₄	LiMnPO ₄	LiCo _{1-x} Fe _x PO ₄	

固体電解質	Li _{6.25} La ₃ Zr ₂ Al _{0.25} O ₁₂	Li _{6.6} La ₃ Zr _{1.6} Ta _{0.4} O ₁₂	Li _{6.75} La ₃ Zr _{1.75} Nb _{0.25} O ₁₂	Li _{6.25} La ₃ Zr ₂ Ga _{0.25} O ₁₂
	Li ₅ La ₃ Ta ₂ O ₁₂	Li _{0.33} La _{0.55} TiO ₃	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} P ₃ O ₁₂	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} P ₃ O ₁₂
	Li ₃ PO ₄ (LIPON)	Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄ -Li ₄ SiO ₄	Li ₃ BO ₃

負極活物質	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
-------	---

その他関連材料	LiNbO ₃	Na ₃ PO ₄	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂
---------	--------------------	---------------------------------	--

※その他の材料および組成違いも作製可能です。ご相談下さい。

表1 リチウム電池用正極活物質

組成	構造	電圧 (V)	放電容量 (mAh/g)
LiCoO ₂	層状岩塩	3.9	160
LiNiO ₂	層状岩塩	3.8	200
LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	層状岩塩	3.7	160
LiMn ₂ O ₄	スピネル	4.0	100
LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	スピネル	4.5	135
LiFePO ₄	オリビン	3.3	160

表2 酸化系固体電解質の室温イオン伝導率

組成	室温伝導率 (S/cm)	分類
Li _{0.24} La _{0.61} TiO _{2.54}	1.4×10 ⁻³	結晶(ペロブスカイト型)
Li _{1.3} Al _{0.3} Th _{1.7} (PO ₄) ₃	7×10 ⁻⁴	結晶(NASICON型)
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3×10 ⁻⁴	結晶(ガーネット型)
50Li ₄ SiO ₄ ・50Li ₃ BO ₃	4.0×10 ⁻⁶	ガラス
Li _{2.9} PO _{3.3} Na _{0.66} (LIPON)	3.3×10 ⁻⁶	アモルファス(凝膜)
Li _{3.6} Si _{0.4} P _{0.4} O ₄	5.0×10 ⁻⁶	アモルファス(凝膜)
Li _{1.07} Al _{0.69} Th _{1.46} (PO ₄) ₃	1.3×10 ⁻³	ガラスセラミックス
Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	4.0×10 ⁻⁴	ガラスセラミックス

月刊化学 2012/7, Vol.67 全固体電池の最新情報 辰巳弘昌・神 勇典

熱電変換材料・ペルチェ素子

エネルギーハーベストを目的とした熱電変換材料が注目されています。豊島製作所では10年以上の材料開発のノウハウを基に、新しい熱電変換材料を提供しております。

金属系 [Nタイプ]	Bi_2Te_3	$\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$	Mg_2Si
金属系 [Pタイプ]	$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$	CoSb_3	$\text{MnSi}_{1.73}$
酸化物系	Na_xCoO_y	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{SrTiO}_3(\text{with dopant})$
接合タイプ	Bi_2Te_3 - Joint material - CoSbTe BiSbTe - Joint material - CoSb_3 Electrode material - Bi-base material, Co-base material - Electrode material Electrode material - Supplied material or trial piece - Electrode material		

※その他の材料も作成可能です。ご相談下さい。

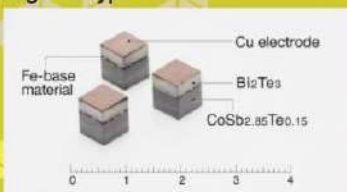
An example of Junction material



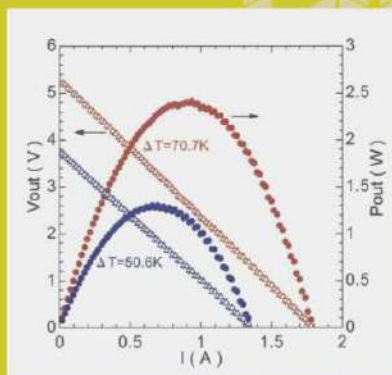
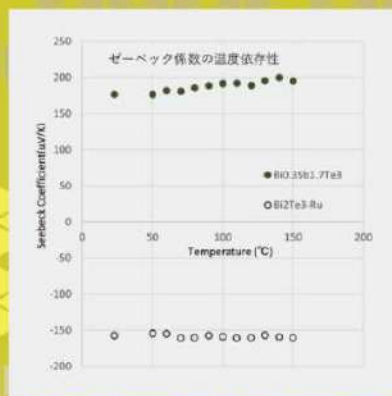
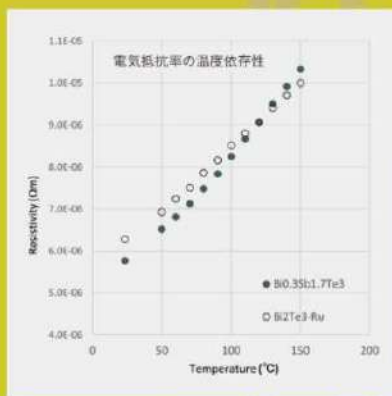
Bi_2Te_3 (N-type) & $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ (P-type)



Segment type



評価チップ: $\phi 150$ ウエハ採取 $3 \times 20 \times 1 \text{mm}$



実際のフレキシブルモジュール写真
(株式会社Eサーモジェンテック様ご提供)

モジュール化

BiTe系モジュール作製までの流れ



各種インゴット・ウエハ(電極付)・チップ(電極付)ご提供可能です

チップ加工実績:
 $0.3 \text{mm Cube} \sim 2.0 \text{mm Cube}$

人工光合成・光触媒

燃料電池車が2014年末に販売され、水素は無公害エネルギーとして、次世代エネルギーの本命と考えられています。現在、国をあげて人工光合成・光触媒の技術開発がすすめられており、当社でも酸素・水素製造に関係する各種吸収半導体材料を試作・提供しています。

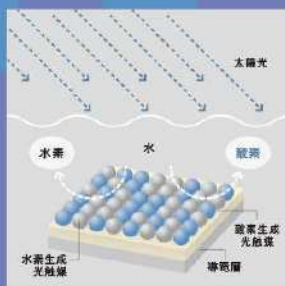
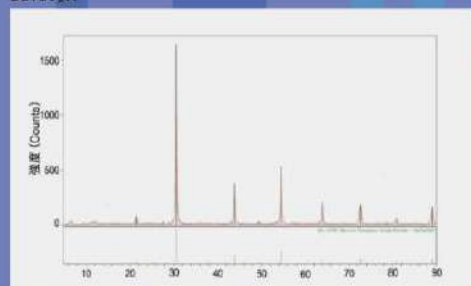
酸素/水素生成光触媒材料	WO ₃	Ta ₃ N ₅	TaON	Bi ₂ MoO ₆
	NaTaO ₃ +La (~130nm)	Sn ₃ O ₄ (~800nm)	BaTaO ₂ N	SrTaO ₂ N
	CaTaO ₂ N	BaNbO ₂ N	SrNbO ₂ N	CaNbO ₂ N
	LaTiO ₂ N	LaTaON ₂	LaNbON ₂	Ag-Cu-Ga-Sx
	Ag-Cu-In-Sx	Sr-Ag-Sn-Sx		

前駆体酸化物材料	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	LaTaO ₄	LaNbO ₄	La ₂ Ti ₂ O ₇
	Ba-Ta-C-O _x	Ba-Nb-C-O _x	Ca-Ta-C-O _x	Ca-Nb-C-O _x	

助触媒/担持材料	Pt	Rh	NiO	CoO	RuO ₂
----------	----	----	-----	-----	------------------

※その他の材料も作製可能です。ご相談下さい。

BaTaO₂N



IGZOの登場によって注目を集めている透明酸化物半導体材料。また、透明電極や反射膜、ARコート(反射防止膜)に加え、LED等の発光素子、光電子工学薄膜の応用はますます広がりをみせています。当社では研究開発用のカスタマイズ材料からARコート材料の量産供給までお客様のご要望に幅広く、また迅速に対応します。

透明酸化物半導体 [Nタイプ]	ZnO	SnO ₂	In ₂ O ₃	InGaZnO ₄ (IGZO)
	InZnSnO _x (IZTO)	Zn ₂ SnO ₄		

透明酸化物半導体 [Pタイプ]	Cu ₂ O	NiO(+Li)	SnO	CuAlO ₂
	CuCrO ₂	SrCu ₂ O ₂	ZnRh ₂ O ₄	ZnIr ₂ O ₄

透明導電膜	ITO	ZnO-Al ₂ O ₃	ZnO-Ga ₂ O ₃	SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	Ti-Nb-O _x
-------	-----	------------------------------------	------------------------------------	--	----------------------

熱線反射膜	Ag-alloy	ITO	ZnO
-------	----------	-----	-----

反射防止膜	MgF ₂	Nb ₂ O _x	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	TiO ₂ -SiO ₂
-------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------------

反射膜	Ag-alloy	Al-alloy
-----	----------	----------

LED	ITO	Ti-Nb-O _x	GaN	InN	SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (ATO)
-----	-----	----------------------	-----	-----	--

光メディア記録膜	CuSi	GeSbTe
----------	------	--------

※その他の材料も作製可能です。ご相談下さい。

タッチパネルを始め各種光学用途において、多層化に伴う光学的障害を解決する材料の要求が増えております。豊島製作所では、波長域に依じた屈折率調整材料を開発・提供しております。

	Materials	Properties	Refractive index at 550nm	Resistivity (Ω·cm)	Heat conductivity (W/m·K)	Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /K)	Flexural strength (Mpa)
For Nb ₂ O ₅ layer	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	2.35*	≤0.03	4.0	2.0	—
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	70:30 mol%	2.0*	≤0.5	—	—	—
For SiO _x layer	SiO ₂ *	89.7:30.3mol%	1.46~1.47*	≤0.02	110	2.9	240
	Si-Al*	95:5 wt%	1.48*	≤0.5	—	—	—
	Si(B dope)*	Crystalline	1.44*	≤0.02	—	—	77~85

* On Ge reactive process

強誘電体材料

PZTに代表される圧電効果等の優れた機能を有する強誘電体薄膜は、FeRAM(強誘電体メモリ)や各種センサ、インクジェットヘッド等の分野で幅広く応用されています。当社では、強誘電体が有する特性を最大限に発揮させる高焼結密度スパッタターゲットを提供しています。また、マルチフェロイック材料、非鉛系強誘電体材料についても幅広く提供しております。

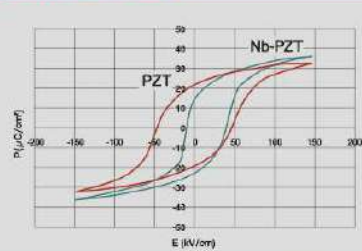
強誘電体	Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT)	(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃ (PLZT)	Pb(Zr,Ti,Nb)O ₃ (PZTN)
	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ (SBT)	(K,Na)NbO ₃ (KNN)	KNbO ₃
	KTaO ₃	(Na,Bi)TiO ₃ (NBT)	BiFeO ₃ (BFO)
	Pb(Mg, Nb)O ₃	Pb(Yb, Nb)O ₃ -Pb(Zr)TiO ₃	BiScO ₃ -Pb(Zr)TiO ₃

ゲート絶縁膜	HfO ₂	HfSiO(N)	HfO ₂ -Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
--------	------------------	----------	--	--------------------------------	--

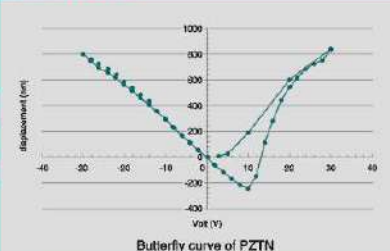
電極	Pt	Ir	IrO ₂	SrRuO ₃ (SRO)	LaNiO ₃	TiN
----	----	----	------------------	--------------------------	--------------------	-----

※その他の材料も作製可能です。ご相談下さい。

P-E Hysteresis loops



Butterfly curve



PZTN



SRO High density



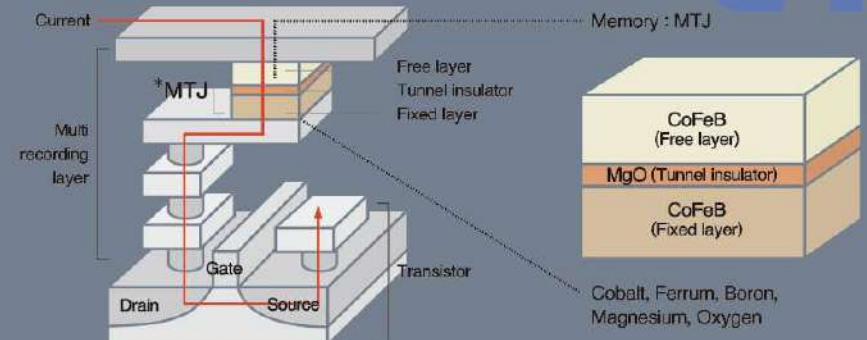
KNN

MRAM・磁気デバイス材料

MRAMやMR素子等の磁気デバイス向け薄膜材料について幅広く材料を提供しております。

MRAM材料	CoMnSi	CoMnAl	CoMnSb	CoFeB	CoFeMnGe
	CoFeGaGe	FePt	IrMn	Ru	Ta
	Cu	Ni-Fe	MgO		

※その他の材料も作製可能です。ご相談下さい。



Cobalt, Ferrum, Boron, Magnesium, Oxygen

*MTJ: Magnetic Tunnel Junction

Reference: Low-power Electronics Association & Project
<http://www.leap.or.jp/basa3.html>



Ru



Co-Mn-Ga

受託成膜

- ターゲット製造から成膜試験まで一貫して社内で行います。
- すべてスパッタダウン装置なので、複数の基材に同時に薄膜作製が可能です。
- 生産前の評価、新材料評価、研究開発等お客様のニーズにあった薄膜作製を承ります。
- 質切もご相談下さい。お客様が望む膜質実現に向けて徹底的に成膜試験を行います。

マグネトロンスパッタリング装置 L560

長い年月を重ねてきた中規模チャンバーの成膜装置で常時200種類以上のターゲット在庫を保有しています。ターゲット完成から成膜試験まで迅速な対応が可能です。



L560 本体



基板設置済みステージ 10mm□ 3列

推奨使用例	成膜条件を固定して、ターゲット組成を変えた成膜試験
主な成膜実績	金属薄膜 : Al Pt Si Ti Zr 合金薄膜 : Ag-C Ni-V 酸化物薄膜 : Al ₂ O ₃ CeO ₂ Cr ₂ O ₃ CuO Fe ₂ O ₃ NiO SiO ₂ SnO ₂ TiO ₂ ZnO 複合酸化物薄膜 : BaTiO ₃ IGZO ITO IZO Li電池材料用薄膜 : LiCoO ₂ LiMn ₂ O ₄ LiNiO ₂ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ LiNi _{0.5} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 窒化物薄膜 : TiN ホウ化物薄膜 : CrB ₂ NbB ₂ ZrB ₂
膜厚	金属：～1000nm、酸化物：～500nm（ご相談下さい）
電源	RF
ターゲットサイズ	3インチ
ガス	アルゴン 窒素 酸素
ターゲット-ステージ間距離	50mm
ステージ加熱	不可
基材設置枚数例	30mm□×14、50mm□×7 など
逆スパッタ	不可

マグネトロンスパッタリング装置 TM-3

幅広いプロセスが可能な成膜装置です。逆スパッタ処理、ステージ加熱、ターゲット-ステージ距離可動と各種ターゲットに合った条件での成膜が可能です。



TM-3 本体



基板設置済みステージ 10mm□ 2列



Au/Ni/ 熱電材料 (3層)

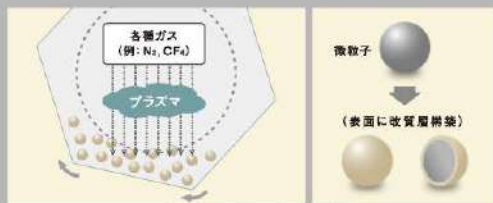
推奨使用例	ターゲットを固定して、酸素（窒素）濃度を変えた成膜試験
主な成膜実績	金属薄膜 : Au Pt Ru Ti Ni C (Bi Sb Te: 別途ステージ洗浄代) 酸化物薄膜 : Al ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ NiO 複合酸化物薄膜 : BaTiO ₃ IGZO YSZ Li電池材料用薄膜 : LiCoO ₂ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ Li ₃ PO ₄ LiFePO ₄ LiNbO ₃ 熱電材料用薄膜 : Bi ₂ Te ₃ -Ru Bi ₂ Te ₃ Bi _{0.9} Sb _{1.7} Te ₃ (別途ステージ洗浄代) 窒化物薄膜 : GaN
膜厚	金属：～1000nm、酸化物：～500nm（ご相談下さい）
電源	DC RF
ターゲットサイズ	3インチ（設置個数：1～3個）
ガス	アルゴン 窒素 酸素
ターゲット-ステージ間距離	50-90mm
ステージ加熱	最高 600℃
基材設置枚数例	30mm□×8 など（30mm□以上の場合はご相談下さい）
逆スパッタ	可能
その他	窒素放電可能、成膜圧力 0.3-1.0Pa 可能

受託粉末コーティング(スパッタリング・表面改質)

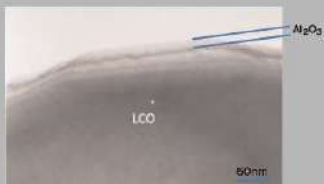
豊島製作所では、富山大学(阿部先生)との共同研究を経て、粉末コーティング(スパッタ・表面改質)の試作成膜を開始しました。



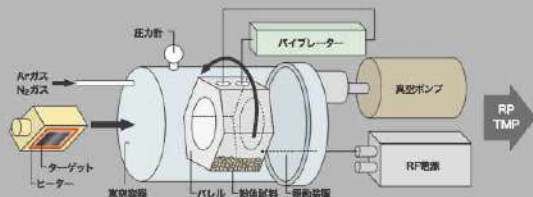
バレルコート装置



多角バレルプラズマ表面改質法

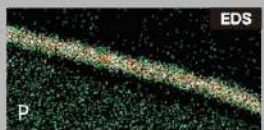
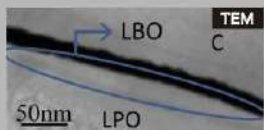


D50=3μmの粉末にAl₂O₃を約20nmコーティング



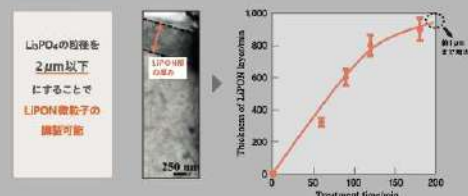
協力会社等を利用した粉末へのコーティング成膜・表面改質

Li₃PO₄ 粉末に Li₃BO₃ 成膜したサンプル
 粒径30μmのLi₃PO₄粉末に、Li₃BO₃を約10~40nm成膜したサンプルのTEM、EDS像です。



Li₃PO₄ 粉末を表面窒化し、LIPON 作製したサンプル
 粒径30μmのLi₃PO₄粉末を表面窒化したサンプルです。180分で1μmの窒化層が形成されています。

■ 処理時間における外観の変化



Li₃PO₄の粒径を2μm以下にすることでLIPON膜の形成が可能

受託分析

豊島製作所は薄膜材料メーカーとして、長年によって多種多様な材料を取り扱ってまいりました。高品質な材料提供のため、また、最先端材料開発のため、様々な分析設備を有し、そして長年の材料分析において身に付けた高度な分析技術があります。もしもお客様の研究・開発において、分析の面でお困りになられていることがありましたら、ぜひ受託分析をご利用下さい。

受託分析の流れ



	Instrument ICP equipment Type SEIKO instruments inc. SPS-3000		Instrument ICP equipment Type Agilent Technologies 5110 ICP-OES
	Instrument X-ray diffractometer (XRD) Type Rigaku TTR II		Instrument Laser diffraction particle size Type NIKKISO Microtrac MT3000
	Instrument Scanning electron microscope (SEM) Type KEYENCE VE-7800		Instrument X-ray fluorescence spectrometer Type SHIMADZU EDX-720
	Instrument Thermogravimetry and Differential thermal analysis (TG-DTA) Type Bruker 2020SA		Instrument Spectrophotometer Type HITACHI U-1900

