

(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2010-239122  
(P2010-239122A)

(43) 公開日 平成22年10月21日(2010.10.21)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**HO 1 G 9/058 (2006.01)** HO 1 G 9/00 301 A 5E078  
**HO 1 M 4/13 (2010.01)** HO 1 M 4/02 101 5H029  
**HO 1 M 10/058 (2010.01)** HO 1 M 10/00 115 5H050

審査請求 未請求 請求項の数 2 OJ (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-43966 (P2010-43966)  
(22) 出願日 平成22年3月1日 (2010.3.1)  
(31) 優先権主張番号 特願2009-54519 (P2009-54519)  
(32) 優先日 平成21年3月9日 (2009.3.9)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000153878  
 株式会社半導体エネルギー研究所  
 神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平  
 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

(72) 発明者 泉 小波  
 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 AA01 AA13 AB02 BA06 BA13  
 BA75  
 5H029 AJ03 AJ12 AK01 AK03 AK05  
 AL06 AL07 AL11 BJ02 BJ14  
 DJ08 DJ12 EJ03 EJ05 EJ12  
 HJ04 HJ12

最終頁に続く

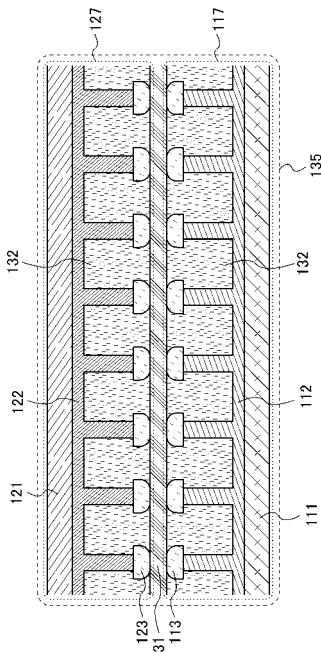
(54) 【発明の名称】蓄電デバイス

(57) 【要約】

【課題】大容量で、薄型及び小型、並びに、信頼性の高い蓄電デバイスを得ること課題とする。

【解決手段】正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、複数の第1の突起を有する正極活物質と、前記複数の第1の突起のそれぞれの先端上に設けられた第1の絶縁体とを有する正極と、負極集電体と、前記負極集電体の表面に設けられ、複数の第2の突起を有する負極活物質と、前記複数の第2の突起のそれぞれの先端上に設けられた第2の絶縁体とを有する負極と、前記正極と負極との間に設けられたセパレータと、前記正極と負極の間の空間に設けられ、キャリアイオンを含む電解質とを有し、前記第1の突起及び第2の突起のそれぞれは、幅と高さの比が3以上1000以下である蓄電デバイスに関する。

### 【選択図】図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

正極集電体と、

前記正極集電体上に設けられ、複数の第1の突起を有する正極活性物質と、  
前記複数の第1の突起のそれぞれの先端上に設けられた第1の絶縁体と、  
を有する正極と、

負極集電体と、

前記負極集電体の表面に設けられ、複数の第2の突起を有する負極活性物質と、  
前記複数の第2の突起のそれぞれの先端上に設けられた第2の絶縁体と、  
を有する負極と、

10

前記正極と負極との間に設けられたセパレータと、

前記正極と負極の間の空間に設けられ、キャリアイオンを含む電解質と、  
を有し、

前記第1の突起及び第2の突起のそれぞれは、幅に対する高さの比が3以上1000以下であることを特徴とする蓄電デバイス。

**【請求項 2】**

請求項1において、

前記第1の絶縁体及び第2の絶縁体のそれぞれは、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミドアミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、レジスト、酸化珪素膜、窒素を含む酸化珪素膜、酸素を含む窒化珪素膜、窒化珪素膜のいずれか1つ、あるいは、2つ以上の積層であることを特徴とする蓄電デバイス。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本明細書に開示される発明は、蓄電デバイスに関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、電池材料に炭素やリチウム金属酸化物を用い、キャリアイオンであるリチウムイオンが正極と負極の間を移動することによって充放電を行う方式の蓄電デバイスである、リチウムイオン二次電池、及び、電気化学キャパシタといった蓄電デバイスの開発が盛んに進められている（特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。

30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2008-294314号公報

【特許文献2】特開2002-289174号公報

【特許文献3】特開2007-299580号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

容量の大きい蓄電デバイスを得るために、正極及び負極の表面積を大きくする必要がある。正極及び負極の表面積を大きくするには、正極及び負極のそれぞれの表面に凹凸を設ければよい。

40

**【0005】**

凹凸が設けられた正極及び負極によってセパレータを挟み、正極及び負極の間に電解質を設けることにより、大容量の蓄電デバイスを得ることができる。

**【0006】**

しかしながら、充電で正極あるいは負極が膨張する恐れがあり、その圧力でセパレータが破断し、短絡不良が発生する恐れがある。

**【0007】**

50

また薄型及び小型の蓄電デバイスを得る上で、正極と負極の間のセパレータに圧力がかかると、セパレータが簡単に破壊されてしまう恐れもある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

正極活物質及び負極活物質それぞれの表面に複数の突起を設け、それぞれの突起の先端上に、セパレータにかかる圧力を緩和する絶縁体を配置する。

【0009】

本発明の一様態は、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、複数の第1の突起を有する正極活物質と、前記複数の第1の突起のそれぞれの先端上に設けられた第1の絶縁体とを有する正極と、負極集電体と、前記負極集電体の表面に設けられ、複数の第2の突起を有する負極活物質と、前記複数の第2の突起のそれぞれの先端上に設けられた第2の絶縁体とを有する負極と、前記正極と負極との間に設けられたセパレータと、前記正極と負極の間の空間に設けられ、キャリアイオンを含む電解質とを有し、前記第1の突起及び第2の突起のそれぞれは、幅に対する高さの比が3以上1000以下（幅：高さが1：3以上1：1000以下）であることを特徴とする蓄電デバイスに関する。

10

【0010】

すなわち、前記第1の突起及び第2の突起のそれぞれは、幅：高さが、3：1以上1000：1以下である。

【0011】

前記第1の絶縁体及び第2の絶縁体のそれぞれは、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミドアミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、レジスト、酸化珪素膜、窒素を含む酸化珪素膜、酸素を含む窒化珪素膜、窒化珪素膜のいずれか1つ、あるいは、2つ以上の積層である。

20

【0012】

前記キャリアイオンは、アルカリ金属イオン、あるいはアルカリ土類金属イオンであり、前記アルカリ金属イオンは、リチウム(Li)イオン、または、ナトリウム(Na)イオンであり、前記アルカリ金属イオンは、マグネシウム(Mg)イオン、または、カルシウム(Ca)イオンである。

【発明の効果】

【0013】

正極活物質及び負極活物質それぞれの表面に複数の突起を設けるため、表面積が大きくなり、大容量で薄くて小型な蓄電デバイスを得ることができる。

30

【0014】

さらに複数の突起それぞれの上に絶縁体を設けるので、正極と負極の間に圧力をかけても絶縁体が圧力を吸収あるいは分散し、セパレータを破壊することができない。よって信頼性が高い蓄電デバイスを得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】蓄電デバイスの作製工程を示す断面図。

40

【図2】蓄電デバイスの作製工程を示す断面図。

【図3】蓄電デバイスの作製工程を示す断面図。

【図4】蓄電デバイスを示す斜視図と断面図。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本明細書に開示された発明の実施の態様について、図面を参照して説明する。但し、本明細書に開示された発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本明細書に開示された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。従って、本実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に示す図面において、同一部分または同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

50

## 【0017】

## 【実施の形態1】

本実施の形態を、図1、図2(A)～図2(D)、図3(A)～図3(D)、図4(A)～図4(B)を用いて説明する。

## 【0018】

まず板状の正極集電体111を用意する(図2(A)参照)。正極集電体111は、アルミニウム(A1)、チタン(Ti)、等の単体あるいは化合物を用いればよい。

## 【0019】

次いで、正極集電体111上に、正極活物質112の材料となる板状正極活物質材料101を形成する(図2(B)参照)。

10

## 【0020】

板状正極活物質材料101は、層状構造をとる金属化合物(酸化物、硫化物、窒化物)を用いることが可能である。また正極活物質112としてキャパシタであれば活性炭を用いることができる。また正極活物質112として、キャリアイオンとしてリチウムイオンを用いるリチウムイオン二次電池であれば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等の化学式 $Li_xM_yO_2$ (ただし、MはCo、Ni、Mn、V、Fe、またはTiを示し、xは0.2以上2.5以下、yは0.8以上1.25以下の範囲である)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いればよい。ただし、リチウムイオン二次電池の場合、正極活物質112として上記の化学式 $Li_xM_yO_2$ で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、Mは1つの元素でなく、2つ以上の元素を含んでいても良い。すなわち、リチウムイオン二次電池の場合、正極活物質112として、多元系のリチウム含有複合酸化物を用いてもよい。

20

## 【0021】

板状正極活物質材料101上に、エッティング工程におけるマスクとなる絶縁体113を複数形成する(図2(C)参照)。

## 【0022】

絶縁体113は、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミドアミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、レジスト等の有機樹脂が挙げられる。絶縁体113は、このような有機樹脂を、印刷法やスピンコート法等で形成すればよい。例えば、未感光の感光性アクリルを板状正極活物質材料101の表面に印刷法で形成し、絶縁体113を形成する領域に光を当てることにより、絶縁体113を形成すればよい。

30

## 【0023】

また絶縁体113として、酸化珪素膜、窒素を含む酸化珪素膜、酸素を含む窒化珪素膜、窒化珪素膜等の無機絶縁物を用いてもよい。

## 【0024】

さらに絶縁体113は、上述の有機樹脂あるいは無機絶縁物の単層でもよいし、2つ以上の有機樹脂の積層あるいは2つ以上の無機絶縁物の積層、さらにあるいは、2つ以上の有機樹脂と無機絶縁物を積層したものを用いてもよい。

## 【0025】

次いで、絶縁体113をマスクとして、板状正極活物質材料101をドライエッティング法で異方性エッティングを行う。これにより、幅aに対する高さbの比が3以上1000以下、好ましくは、10以上1000以下となる突起115を複数有する正極活物質112を形成する。すなわち、幅a:高さbが、1:3以上1:1000以下、好ましくは1:10以上1:1000以下であればよい。例えば、幅aが1μm～10μm、高さbが3μm～1000μm、または、幅aが1μm～10μm、高さbが10μm～100μm、さらに例えば幅aが1μm、高さbが10μmとなる突起115を複数有する正極活物質112を形成する(図2(D)参照)。図2(D)は断面図のため、正極活物質112は櫛状に示されている。しかし突起115が奥方向にも連なって形成されるので、正極活物質112は剣山のような形状を有する。

40

## 【0026】

板状正極活物質材料101の材料のうち、ドライエッティングが難しい材料は、例えば、

50

機械加工、スクリーン印刷、電解メッキ、ホットエンボス加工等の別 の方法で、突起 115 を形成してもよい。さらにドライエッティングが可能な板状正極活物質材料 101 であつても、これらの方法を用いて突起 115 を形成してもよい。以上のようにして正極 117 が形成される。

【0027】

また一方、板状の負極集電体 121 を用意する(図 3(A) 参照)。負極集電体 121 は、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti) 等の単体あるいは化合物を用いればよい。

【0028】

次いで、負極集電体 121 上に、負極活物質 122 の材料となる板状負極活物質材料 105 を形成する(図 3(B) 参照)。

【0029】

板状負極活物質材料 105 は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材、シリコン材料、シリコン合金材料等のリチウムイオン保持体を負極活物質として用いる。このような炭素材として、粉末状または纖維状の黒鉛等の炭素材を用いることが可能である。またこのようなシリコン材として、微結晶シリコン(マイクロクリスタルシリコン)を成膜し、微結晶シリコン中に存在する非結晶シリコンをエッティングにより除去したものを用いてよい。微結晶シリコン中に存在する非結晶シリコンを除去すると、残った微結晶シリコンの表面積が大きくなる。また、例えばキャリアイオンとしてリチウムイオンを用いるリチウムイオンキャパシタにおいては、上述のリチウムイオン保持体に金属リチウムを含浸させたものを用いればよい。すなわち、上述の炭素材、シリコン材、シリコン合金材等に金属リチウムを含浸させたものを負極活物質 122 として用いればよい。

【0030】

次いで、板状負極活物質材料 105 上に、エッティングマスクとなる絶縁体 123 を複数形成する(図 3(C) 参照)。絶縁体 123 は、絶縁体 113 と同様の材料及び同様の作製方法で形成すればよい。

【0031】

次いで、絶縁体 123 をマスクとして、ドライエッティング法で異方性エッティングを行う。これにより、幅 c に対する高さ d の比が 3 以上 1000 以下、好ましくは、10 以上 1000 以下となる突起 125 を複数有する負極活物質 122 を形成する。すなわち、幅 c : 高さ d が、1 : 3 以上 1 : 100 以下、好ましくは 1 : 10 以上 1 : 1000 以下であればよい。例えば、幅 c が 1 μm ~ 10 μm、高さ d が 3 μm ~ 1000 μm、または、幅 c が 1 μm ~ 10 μm、高さ d が 10 μm ~ 100 μm、さらに例えば幅 c が 1 μm、高さ d が 10 μm となる突起 125 を複数有する負極活物質 122 を形成する(図 3(D) 参照)。図 3(D) は断面図のため、負極活物質 122 は櫛状に示されている。しかし突起 125 が奥方向にも連なって形成されるので、負極活物質 122 は剣山のような形状を有する。

【0032】

板状負極活物質材料 105 の材料のうち、ドライエッティングが難しい材料は、例えば、機械加工、スクリーン印刷、電解メッキ、ホットエンボス加工等の別 の方法で、突起 125 を形成してもよい。さらにドライエッティングが可能な板状負極活物質材料 105 であつても、これらの方法を用いて突起 125 を形成してもよい。以上のようにして、負極 127 が形成される。

【0033】

次いで、正極 117 と負極 127 を対向させ、正極 117 と負極 127 の間にセパレータ 131 を配置する。

【0034】

セパレータ 131 は、紙、不織布、ガラス纖維、あるいは、ナイロン(ポリアミド)、ビニロン(ビナロンともいう)(ポリビニルアルコール系纖維)、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンといった合成纖維等を用いればよい。ただし後述する

10

20

30

40

50

電解質 132 に溶解しない材料を選ぶ必要がある。

【0035】

より具体的に、セパレータ 131 の材料として、例えば、フッ素系ポリマ、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合せて用いることができる。

【0036】

セパレータ 131 は、正極活物質 112 の突起 115 と負極活物質 122 の突起 125 に挟まれるため、圧力がかかって破れる恐れがある。しかしながら、突起 115 上に絶縁体 113 及び突起 125 上に絶縁体 123 が配置されているため、絶縁体 113 及び絶縁体 123 が圧力を吸收あるいは抑制し、セパレータ 131 が破けるのを防ぐことができる。これにより正極 117 と負極 127 が接触しショートするのを防ぐことができる。

【0037】

電解質 132 を正極 117 及び負極 127 の間の空間に配置する。以上により蓄電デバイス 135 を作製する。(図 1 参照)。

【0038】

電解質 132 はキャリアイオンとして、アルカリ金属イオン、例えばリチウムイオンを含み、リチウムイオンが電気伝導を担っている。電解質 132 は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。リチウム塩として、例えば、LiPF<sub>6</sub> (六フッ化リニウムリチウム)、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiB<sub>10</sub>C<sub>11</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、および LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 等を挙げることができ、これらを使用する電解質 132 に単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】

なお、本明細書ではキャリアイオンとして、アルカリ金属イオン、例えばリチウム (Li) イオンを用いて説明しているが、リチウムイオン以外に、ナトリウム (Na) イオンのようなアルカリ金属イオンを用いてもよい。さらに、マグネシウム (Mg) イオン、カルシウム (Ca) イオンといったアルカリ土類金属イオンを用いてもよい。

【0040】

このようなキャリアイオンを用いて負極活物質 122 にキャリアイオンと同種の金属を含浸させたキャパシタを作製する場合は、上述のキャリアイオンを吸蔵、放出可能な炭素材、シリコン材、シリコン合金材等に、当該金属を含浸させればよい。

【0041】

また電解質 132 中の溶媒として、例えば、エチレンカーボネート (以下、EC と略す)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、およびビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (以下、EMC と略す)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、メチルイソブチルカーボネート (MIPC)、およびジプロピルカーボネート (DPC) などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、およびプロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、-ブチロラクトン等の - ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、およびエトキシメトキシエタン (EME) 等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン等やリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、およびリン酸トリオクチルなどのアルキルリン酸エステルやそのフッ化物を挙げる

10

20

30

40

50

ことができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

【0042】

以上のようにして作製した蓄電デバイス135の表面に、必要に応じて基体137を貼り合わせて使用してもよい(図4(B)参照)。基体137は、封止層として機能するものを選んでもよいし、また保護材として機能するものを選んでもよい。またさらに、封止層及び保護材の両方として機能するものを選んでもよいし、封止層あるいは保護材としてそれぞれ機能するものを積層してもよい。

【0043】

蓄電デバイス135は、必要に応じて長い板状のまま用いてもよいし、長い板状のものを丸めて円筒型蓄電デバイス138としてもよい(図4(A)参照)。なお図4(A)中のA-A'の断面図が図4(B)である。

10

【符号の説明】

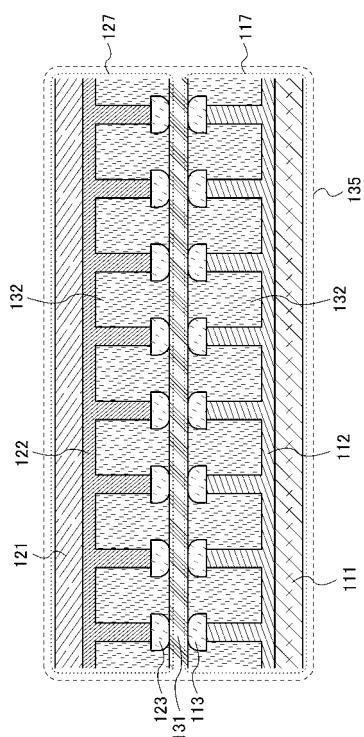
【0044】

101	板状正極活物質材料
111	正極集電体
112	正極活物質
113	絶縁体
115	突起
117	正極
105	板状負極活物質材料
121	負極集電体
122	負極活物質
123	絶縁体
125	突起
127	負極
131	セパレータ
132	電解質
135	蓄電デバイス
137	基体
138	円筒型蓄電デバイス

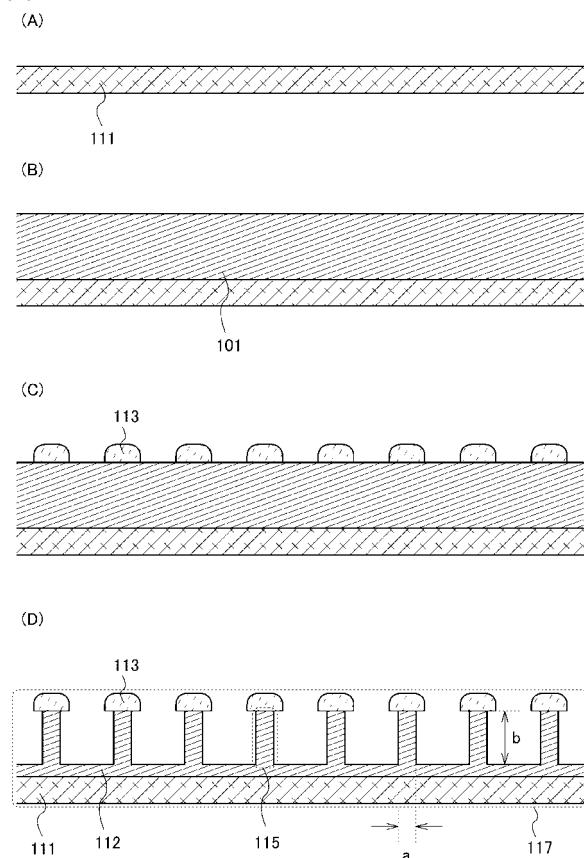
20

30

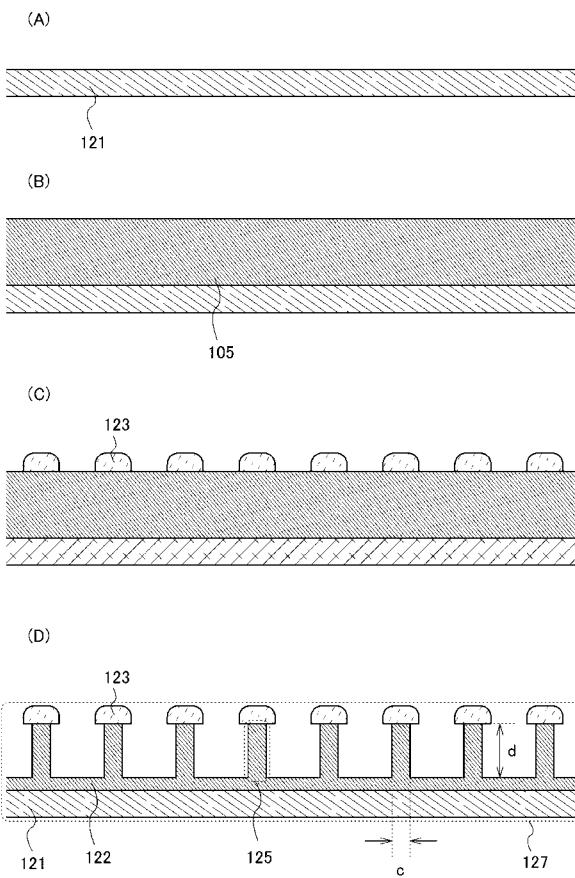
【図1】



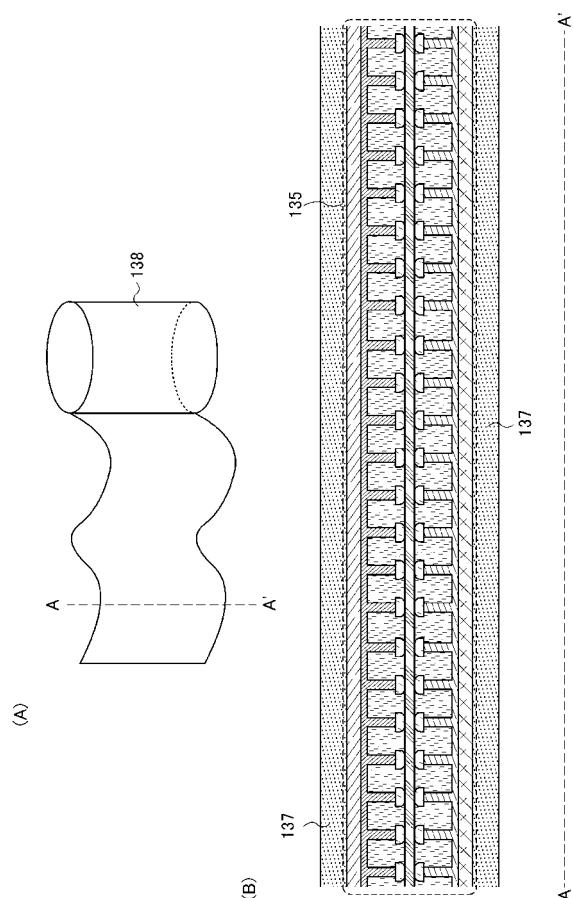
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA08 AA15 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07  
CB08 CB11 DA09 EA01 EA12 EA23 FA08 FA12 FA18 HA04  
HA12