

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/038455 A1

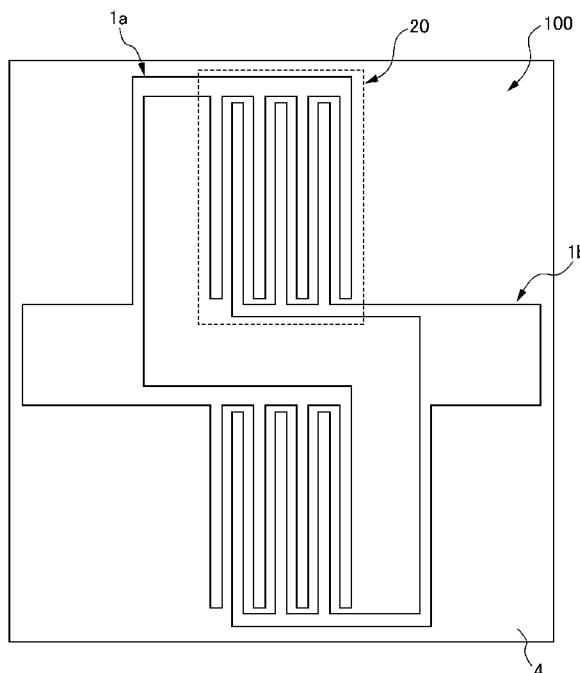
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073059
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 28 日(28.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-197803 2012 年 9 月 7 日(07.09.2012) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 石川 薫(ISHIKAWA, Kaoru); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 浅井 隆宏(ASAI, Takahiro); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: INTERDIGITATED ELECTRODE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 櫛型電極、その製造方法、及び二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided are: an interdigitated electrode provided to a high-voltage and/or high-capacity rechargeable battery; a method for producing the interdigitated electrode; and a rechargeable battery containing the interdigitated electrode. This interdigitated electrode forms a comb-shaped positive electrode and negative electrode. A plurality of electrode units positioned facing each other exists in such a manner that the comb-shaped teeth of the positive electrode and negative electrode alternately mesh, and the electrode units are connected in series and/or in parallel. This method for producing the interdigitated electrode comprises: a current collector forming step in which a pair of comb-shaped current collectors (2a, 2b) are formed on the surface of a substrate (4); a resist coating step in which a resist layer (6) is formed on the surface of the substrate (4); and a guide hole forming step in which guide holes (7a, 7b) for forming the positive electrode (1a) or the negative electrode (1b) are formed. A specific resist composition is used as a resist composition for forming the resist layer (6). This rechargeable battery contains the interdigitated electrode.

(57) 要約:

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高電圧及び／又は高容量の二次電池を与える楕型電極、この楕型電極の製造方法、及びこの楕型電極を有する二次電池を提供する。本発明に係る楕型電極は、正極及び負極がそれぞれ楕型形状として形成され、上記正極及び負極が楕型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続されたものである。本発明に係る楕型電極の製造方法は、基板 4 の表面に一对の楕型形状の集電体 2 a、2 b を形成させる集電体形成工程と、基板 4 の表面にレジスト層 6 を形成させるレジスト塗布工程と、正極 1 a 又は負極 1 b を形成させるためのガイド孔 7 a、7 b を形成させるガイド孔形成工程と、を有し、レジスト層 6 を形成させるレジスト組成物として、特定のレジスト組成物を使用する。本発明に係る二次電池は、上記楕型電極を有する。

明 細 書

発明の名称： 橢型電極、その製造方法、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、橢型電極、その製造方法、及び二次電池に関し、更に詳しくは、正極及び負極がそれぞれ橢型形状として形成され、これら正極及び負極が橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせるようにして対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続された橢型電極、この橢型電極の製造方法、及びこの橢形電極を有する二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話等の小型機器よりも一層小型化されたマイクロデバイスが発展しつつあり、こうしたマイクロデバイスの電源として、マイクロオーダーの二次電池が求められるようになってきている。このような二次電池では、マイクロデバイスの内部という限られた空間の中で効率良く電池を駆動する必要があり、電池の設計が重要となる。そのような電池の設計として、正極と負極とをフォトリソグラフィ法により微細な橢型形状として形成させ、これらを橢型形状の歯の部分で互いに対向配置させた構造が知られている。例えば、特許文献1に記載の製造方法で得られる橢型電極を有する電池が挙げられる。このような構造の電池の場合、正極と負極とを微小な空間を介して互いに接近させることにより、セパレータとなる微小な空間を介して正極と負極とが接する面積を大きくすることができ、取り出すことのできる電流の増大を期待することができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-238589号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、これまでに知られている橢型電極を有する二次電池の電圧及び電

池容量は、正極活物質及び負極活物質の特性や量により制限されており、橢型電極を用いて、高電圧及び／又は高容量の二次電池を得ることは難しい。

[0005] 本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、高電圧及び／又は高容量の二次電池を与える橢型電極、この橢型電極の製造方法、及びこの橢型電極を有する二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、正極及び負極がそれぞれ橢型形状として形成され、これらの正極及び負極が橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された複数の電極単位を並列及び／又は直列に接続することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0007] 本発明の第一の態様は、正極及び負極がそれぞれ橢型形状として形成され、これらの正極及び負極が橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続された橢型電極である。

[0008] 本発明の第二の態様は、正極及び負極がそれぞれ橢型形状として形成され、これらの正極及び負極が橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続された橢型電極の製造方法であって、基板の表面に導電層を形成させ、平面視で前記橢型電極と同一形状となるように、当該導電層をパターンニングして集電体を形成させる集電体形成工程と、上記集電体形成工程で形成された集電体部分を含む上記基板の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト層を形成させるレジスト塗布工程と、上記レジスト層の表面にマスクを通して光を照射し現像することにより、上記集電体の上方に、正極又は負極を形成させるためのガイド孔を形成させるガイド孔形成工程と、を有し、上記レジスト組成物が、下記（１）～（４）のレジスト組成物のいずれかであることを特徴とする橢型電極の製造方法である。

(1) エポキシ基を有する化合物及びカチオン重合開始剤を含むカチオン重合系レジスト組成物

(2) ノボラック樹脂及び感光剤を含むノボラック系レジスト組成物

(3) 酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を含む化学増幅系レジスト組成物

(4) エチレン性の不飽和結合を有するモノマー及び／又は樹脂、並びにラジカル重合開始剤を含み、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを含む場合には、当該モノマーの1分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が3個以下であるラジカル重合系レジスト組成物

[0009] 本発明の第三の態様は、上記橢型電極を有する二次電池である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高電圧及び／又は高容量の二次電池を与える橢型電極、この橢型電極の製造方法、及びこの橢形電極を有する二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の第1実施形態に係る橢型電極を模式的に示す平面図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係る橢型電極中に複数存在する電極単位の1個を模式的に示す斜視図である。

[図3] (a) から (i) は、本発明の第1実施形態に係る橢型電極の製造方法における工程を順次示す斜視図である。

[図4]本発明の第2実施形態に係る橢型電極を模式的に示す図である。(a) は、平面図であり、(b) は、(a) に示す橢型電極をA-A線に沿って切断したときの切断面を示す縦断面図である。

[図5]本発明の第3実施形態に係る橢型電極（正極活物質層13a：負極活物質層13b=2：1）を模式的に示す平面図である。

[図6]本発明の第3実施形態に係る橢型電極（正極活物質層13a：負極活物質層13b=4：1）を模式的に示す平面図である。

[図7]本発明の第3実施形態に係る橢型電極を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の第1実施形態に係る橢型電極について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の第1実施形態に係る橢型電極を模式的に示す平面図である。図2は、本発明の第1実施形態に係る橢型電極中に複数存在する電極単位の1個を模式的に示す斜視図である。図3の(a)から(i)は、本発明の第1実施形態に係る橢型電極の製造方法における工程を順次示す斜視図である。なお、図3(h)では、図面の見易さを考慮して、ガイド孔7aの底部に存在する集電体2aを省略した。

[0013] まず、本発明の第1実施形態に係る橢型電極100について、図1及び2を参照しながら簡単に説明する。橢型電極100は、電極単位20を2個備え、これらの電極単位20は並列に接続されている。電極単位20においては、電極1a及び1bがそれぞれ橢型形状として形成され、橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置されて形成される。ここで、電極1aは正極であり、電極1bは負極である。電極1a及び1bがこのような構成を採ることにより、電極間距離が短く、電解液抵抗が一定になりリチウムイオン交換が効率良く行われることで、電池容量を大きくすることができる。また、橢型電極100では、2個の電極単位20が並列に接続されているので、電池容量を更に大きくすることができる。

電極1aと電極1bとの間には、空間又は両者を隔離するセパレータ（図示せず）が設けられ、両者が電氣的に分離される。電極1a及び1bは、表面が不導体である基板4の表面に形成される。このような基板4としては、表面に酸化膜を有するシリコン基板が例示される。

[0014] 図2に示すとおり、正極である電極1aは、電流を取り出すための集電体2aと、集電体2aの表面に形成された正極活物質層3aと、を有する。集電体2aは、平面視で橢型形状として形成される。そして、正極活物質層3aは、橢型形状である集電体2aの表面に形成され、集電体2aと同様に、平面視で橢型形状として形成される。

- [0015] 集電体 2 a は、導電性を付与するために金属で構成され、好ましくは金で構成される。そして、集電体 2 a と基板 4 との間の密着性を確保するために、必要に応じて、集電体 2 a と基板 4 との間に密着付与層（図示せず）が形成される。密着付与層は、集電体 2 a の材質と基板 4 の材質とを考慮して適宜決定される。一例として、集電体 2 a が金で構成され、かつ基板 4 がシリコンで構成される場合、密着付与層としてチタンの薄膜が好ましく使用される。集電体 2 a の厚さ及び密着付与層の厚さは、特に限定されず、任意に決定することができる。一例として、集電体 2 a の厚さとして 100 nm、密着付与層の厚さとして 50 nm が挙げられるが、限定されない。
- [0016] 負極である電極 1 b は、電流を取り出すための集電体 2 b と、集電体 2 b の表面に形成された負極活物質層 3 b と、を有する。電極 1 b のそれ以外の事項については、正極である上記電極 1 a と同様であるので、説明を省略する。
- [0017] 正極である電極 1 a と負極である電極 1 b との間には、電解質（図示せず）が設けられる。これにより、電極 1 a 及び電極 1 b ではそれぞれ電極反応が起こり、集電体 2 a 及び集電体 2 b から電流を取り出すことができる。
- [0018] 正極活物質層 3 a 及び負極活物質層 3 b を構成する材質、並びに電解質の種類は、どのような種類の電池を形成させるかに応じて適宜決定される。一例としてリチウムイオン二次電池を挙げると、正極活物質層 3 a を構成する材質としては、コバルト酸リチウム等の遷移金属酸化物等が挙げられ、負極活物質層 3 b を構成する材質としては、炭素、グラファイト、チタン酸リチウム等が挙げられ、電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム等の塩と、この塩を溶解する、炭酸ジエチル等の有機溶剤とを含む電解質液が挙げられる。
- [0019] 次に、本実施形態に係る橢型電極 100 の製造方法について説明する。本実施形態に係る橢型電極 100 の製造方法は、集電体形成工程と、レジスト塗布工程と、ガイド孔形成工程とを少なくとも備え、更に、活物質層形成工程を備える。以下、各工程について、図 3 を参照しながら説明する。なお、

図3においては、楕型電極100のうち、特に、電極単位20に該当する部分を形成する方法における各工程を示したが、集電体形成工程及びガイド孔形成工程において、電極単位20に対応するパターンを形成する代わりに、楕型電極100に対応するパターンを形成することにより、図3に示す方法と同様にして楕型電極100を製造することができる。

[0020] [集電体形成工程]

集電体形成工程は、図3(a)から(f)で順次示される工程である。

この工程では、まず、基板4の表面に薄膜の導電層2が形成される(図3(a)～(b))。基板4は、不導体又は少なくとも表面に不導体の層が形成された導体若しくは半導体であり、例えば、表面に酸化膜を有するシリコン基板が例示される。導電層2は、導体であり、好ましくは金属の薄膜である。基板4の表面に導電層2を形成させるには、PVD法又はCVD法のような蒸着法、スパッタ法、めっき法、金属箔接着法等、各種公知の方法を使用することができる。導電層2の厚さは、電極1a及び1bに要求される性能を考慮して適宜決定すればよい。

[0021] 例えば、基板4が表面に酸化膜を有するシリコン基板であり、導電層2が金の薄膜で形成される場合、まず、シリコン基板4の表面にスパッタ法によりチタンの薄膜(図示せず)を形成させ、次いでこのチタンの薄膜の表面にスパッタ法により導電層2である金の薄膜を形成させる方法が挙げられる。この場合、チタンの薄膜は、導電層2のシリコン基板4への密着性を向上させるために設けられる。チタンの薄膜及び導電層2の厚さは、一例として、それぞれ50nm、100nmが挙げられるが、必要とされる性能を考慮して適宜決定すればよい。

[0022] 導電層2を形成した後、図3(c)に示すように、導電層2の表面に集電体形成用レジストを塗布し、集電体形成用レジスト層5を形成させる。集電体形成用レジスト層5は、導電層2をパターンニングして、楕型の集電体2a及び2bを形成するために設けられる。

[0023] 集電体形成用レジストは、公知の各種レジスト組成物を使用することがで

きる。なお、「集電体形成用レジスト」という用語は、後述するガイド孔 7 a 及び 7 b を形成するために使用されるレジストと区別するためのものである。集電体形成用レジストは、後述するガイド孔形成工程で使用されるレジストと同じでもよいし、異なってもよい。

[0024] 集電体形成用レジストを塗布する方法は、公知の方法を特に制限なく挙げることができる。このような方法としては、スピコート法、ディップ法、はけ塗り法等が挙げられる。

[0025] 形成された集電体形成用レジスト層 5 は、楕円形状のマスクパターンを介して選択的に露光及び現像されて、集電体形成用の樹脂パターン 5 a 及び 5 b となる。これにより、図 3 (d) に示すように、導電層 2 の表面に、集電体形成用の樹脂パターン 5 a 及び 5 b が形成される。楕円形状の樹脂パターン 5 a 及び 5 b における歯の本数、歯の太さ、パターンとパターンとの間のギャップ（スペースギャップ）等は、必要とされる性能を考慮して適宜設定すればよい。歯の本数としては、例えば 5 ～ 500 対が、歯の太さとしては、例えば 1 ～ 50 μm が、スペースギャップとしては、例えば 1 ～ 50 μm がそれぞれ挙げられる。一例として、歯の本数として 100 対（片方の樹脂パターンにおける歯の本数が 100 本である）、歯の太さとして 20 μm 、スペースギャップとして 10 ～ 20 μm が挙げられるが限定されない。

[0026] 次に、導電層 2 のうち、パターン 5 a 及び 5 b に覆われていない箇所を除去する。導電層 2 を除去するには、公知の方法を特に制限なく使用することができる。このような方法として、エッチング法、イオンミリング法等が例示される。導電層 2 のうち、パターン 5 a 及び 5 b に覆われていない箇所が除去されることにより、楕円形状の集電体 2 a 及び 2 b が形成される（図 3 (e)）。その後、パターン 5 a 及び 5 b が除去され、図 3 (f) に示すように、楕円形状の集電体 2 a 及び 2 b が基板 4 の表面に露出する。

[0027] [レジスト塗布工程]

次に、レジスト塗布工程について説明する。レジスト塗布工程は、上記集電体形成工程の後に行われる工程であり、図 3 (g) で示される工程である

。

この工程では、上記集電体形成工程で形成された集電体 2 a 及び 2 b の部分を含む基板 4 の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト層 6 を形成させる。

[0028] 基板 4 の表面にレジスト組成物を塗布してレジスト層 6 を形成させる方法は、公知の方法を特に制限なく使用することができる。レジスト層 6 には、後に説明するように、正極活物質層 3 a 及び負極活物質層 3 b を形成させるためのガイド孔 7 a 及び 7 b が形成される。このガイド孔 7 a 及び 7 b は、正極活物質層 3 a 及び負極活物質層 3 b を形成させる際の鑄型となるので、正極活物質層 3 a 及び負極活物質層 3 b を形成させるのに十分な深さを有するように形成させる必要がある。レジスト層 6 の厚さは、将来、ガイド孔 7 a 及び 7 b の深さとなるので、必要とされるガイド孔 7 a 及び 7 b の深さを考慮して、適宜決定される。レジスト層 6 の厚さとして、10～100 μm が例示されるが、特に限定されない。

[0029] レジスト層 6 を形成させるためのレジスト組成物として、(1) エポキシ基を有する化合物及びカチオン重合開始剤を含むカチオン重合系レジスト組成物、(2) ノボラック樹脂及び感光剤を含むノボラック系レジスト組成物、(3) 酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を含む化学増幅系レジスト組成物、又は(4) エチレン性の不飽和結合を有するモノマー及び／又は樹脂、並びにラジカル重合開始剤を含み、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを含む場合には、当該モノマーの 1 分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が 3 個以下であるラジカル重合系レジスト組成物のいずれかを使用する。以下、各レジスト組成物について説明する。

[0030] まず、上記(1)のカチオン重合系レジスト組成物について説明する。カチオン重合系レジスト組成物は、エポキシ基を有する化合物及びカチオン重合開始剤を少なくとも含み、紫外線等の活性エネルギー線の照射によってカ

チオン重合開始剤がカチオンを発生し、そのカチオンによってエポキシ基を有する化合物が重合して高分子量化し、硬化する組成物である。

[0031] エポキシ基を有する化合物としては、分子内にエポキシ基を有するものであれば特に限定されないが、レジスト組成物から形成されたパターンに溶剤耐性やめっき液耐性を付与するとの観点からは、分子内に複数のエポキシ基を有する化合物であることが好ましい。このような化合物としては、多官能エポキシ樹脂が例示される。

[0032] 多官能エポキシ樹脂は、レジスト組成物から形成されたレジスト層6を硬化させるのに十分な数のエポキシ基を1分子中に含むエポキシ樹脂であれば、どのようなエポキシ樹脂でもよい。このような多官能エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニル型ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂が好ましく例示される。

[0033] 多官能エポキシ樹脂の1分子中に含まれるエポキシ基の数である官能性は、3以上であることが好ましく、4～12であることがより好ましい。多官能エポキシ樹脂の官能性が3以上であることにより、高いアスペクト比と解像性を有する樹脂パターンを形成することができるので好ましく、多官能エポキシ樹脂の官能性が12以下であることにより、樹脂合成の制御が容易となり、また樹脂パターンの内部応力が過剰に大きくなることを抑制できるので好ましい。

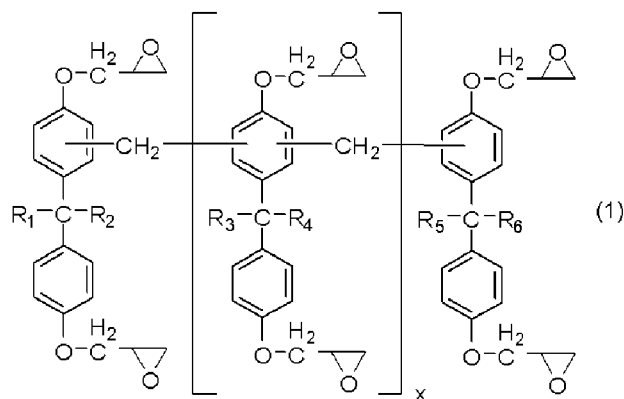
[0034] 多官能エポキシ樹脂の質量平均分子量は、700～5000であることが好ましく、1000～4000であることがより好ましい。多官能エポキシ樹脂の質量平均分子量が700以上であることにより、硬化性樹脂組成物が活性エネルギー線照射によって硬化する前に熱フローしてしまうことを抑制できる点で好ましく、多官能エポキシ樹脂の質量平均分子量が5000以下であることにより、現像時の適当な溶解速度を得ることができる点で好ましい。

[0035] このような多官能エポキシ樹脂としては、8官能ビスフェノールAノボラ

ック型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製の製品名 J E R 1 5 7 S 7 0）や、平均 6.4 官能ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂（D I C 株式会社製の製品名エピクロン N-885）、平均 5.6 官能ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂（D I C 株式会社製の製品名エピクロン N-865）等が特に好ましい。

[0036] 上記多官能ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、下記一般式（1）で表される。

[0037] [化1]



（上記一般式（1）中、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子又はメチル基である。また、 x は、0又は正の整数であり、好ましくは1～10の整数であり、より好ましくは1～5の整数である。なお、上記式（1）中のエポキシ基は、他のビスフェノール A 型エポキシ樹脂又はビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂と反応し、結合していてもよい。）

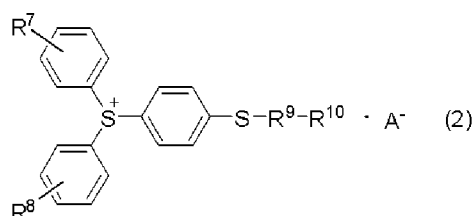
[0038] カチオン重合系レジスト組成物における多官能エポキシ樹脂の含有量は、レジスト組成物の固形分に対して、70～95質量%が好ましく、75～93質量%であることがより好ましい。カチオン重合系レジスト組成物における多官能エポキシ樹脂の濃度が固形分に対して70質量%以上であれば、硬化によって得られた硬化物に十分な強度を付与することができるので好ましい。また、カチオン重合系レジスト組成物における多官能エポキシ樹脂の濃度が固形分に対して95質量%以下であれば、カチオン重合系レジスト組成物を光硬化させる際に十分な感度を得ることができるので好ましい。なお、

本明細書において、「固形分」とは、組成物から溶剤分を除いた残りの成分を意味する。

[0039] 次に、カチオン重合開始剤について説明する。本発明で使用されるカチオン重合開始剤は、紫外線、遠紫外線、KrF、ArF等のエキシマレーザー光、X線、電子線等といった活性エネルギー線の照射を受けてカチオンを発生し、そのカチオンが重合開始剤となり得る化合物である。

[0040] このようなカチオン重合開始剤は、例えば、下記一般式(2)で表される。

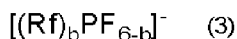
[0041] [化2]



(上記一般式(2)中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、又は置換基が結合してもよいアルコキシ基を表し、R⁹は、その水素原子の1つ又はそれ以上がハロゲン原子又はアルキル基により置換されてもよいp-フェニレン基を表し、R¹⁰は、水素原子、酸素原子又はハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいポリフェニル基を表し、A⁻は、オニウムイオンの対イオンを表す。)

[0042] 上記一般式(2)において、A⁻として、具体的には、SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃SO₃⁻、FSO₃⁻、F₂PO₂⁻、p-トルエンスルホネート、ノナフロブタンスルホネート、アダマンタンカルボキシレート、テトラアリールボレート、下記一般式(3)で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン等が例示される。

[化3]



(上記一般式(3)中、R^fは、水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。bは、その個数を表し、1～5の整数である。b個のR^fは、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

[0043] このようなカチオン開始剤としては、例えば、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-(β-ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(3-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-フルオロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2,3,5,6-テトラメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2,6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2,6-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2,3-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-メ

チルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (3-メチルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-フルオロ 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-メチルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2, 3, 5, 6-テトラメチルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2, 6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2, 6-ジメチルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2, 3-ジメチルー 4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4- (4-メチルベンゾイル) フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4- (4-フルオロベンゾイル) フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4- (4-メトキシベンゾイル) フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4- (4-メチルベンゾイル) フェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (2-クロロ-4- (4-フルオロベンゾイル) フェニルチオ) フェニル

ルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－（４－メトキシベンゾイル）フェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－ドデカノイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－アセチルフェニルチオ）フェニルビス（４－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－（４－メチルベンゾイル）フェニルチオ）フェニルビス（４－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－（４－フルオロベンゾイル）フェニルチオ）フェニルビス（４－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－（４－メトキシベンゾイル）フェニルチオ）フェニルビス（４－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－ドデカノイルフェニルチオ）フェニルビス（４－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムパークロレート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムパークロレート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－（２－クロロ－４－ベンゾイ

ルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウム p-トルエンスルホネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムカンファースルホネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムテトラフルオロボレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムパークロレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル [4-(フェニルチオ) フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート、ジフェニル [4-(p-ターフェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル [4-(p-ターフェニルチオ) フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート等が挙げられる。これらの化合物のうち、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (株式会社 ADEKA 製、アデカオプトマー SP-172)、ジフェニル [4-(フェニルチオ) フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート (サンアプロ株式会社製、CPI-210S)、ジフェニル [4-(p-ターフェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル [4-(p-ターフェニルチオ) フェニル] スルホニウムトリフルオロトリスペンタフルオロエチルホスファート (サンアプロ株式会社製、HS-1PG) が好ましい。

[0044] カチオン重合系レジスト組成物におけるカチオン重合開始剤の含有量は、レジスト組成物の固形分に対して、0.1~10質量%が好ましく、0.5

～5質量%であることがより好ましい。カチオン重合系レジスト組成物におけるカチオン重合開始剤の含有量が固形分に対して0.1質量%以上であれば、カチオン重合系レジスト組成物の活性エネルギー線露光による硬化時間を適切なものとすることができるので好ましい。また、カチオン重合系レジスト組成物におけるカチオン重合開始剤の含有量が固形分に対して10質量%以下であれば、活性エネルギー線による露光後の現像性を良好なものとできるので好ましい。

[0045] カチオン重合系レジスト組成物には、必要とされる特性に応じて、増感剤、シランカップリング剤、溶剤等を添加することができる。

[0046] 増感剤としては、ナフトール型増感剤が例示される。カチオン重合系レジスト組成物の感度が高い場合には、フォトマスクとレジスト層6との間に間隙が存在すると、露光の結果、得られる樹脂パターン（硬化物）の寸法がフォトマスクの寸法に比べて太くなる現象を生じる場合があるが、この太り現象を、ナフトール型増感剤を含有させることにより、感度を下げずに、抑制することができる。このように、ナフトール型増感剤を添加すると、フォトマスクの寸法に対する樹脂パターンの寸法の誤差を抑えることができるため、好ましい。

[0047] このようなナフトール型増感剤としては、1-ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフトールメチルエーテル、 α -ナフトールエチルエーテルが好ましく例示され、感度を下げずに樹脂パターンの太り現象を抑制するという効果の点を考慮すると、1-ナフトールがより好ましく例示される。

[0048] シランカップリング剤は、レジスト層6から形成された樹脂パターンと基板4との間の密着性を向上させるために使用される。シランカップリング剤としては、公知のものを特に制限なく使用することができるが、シランカップリング剤の分子を樹脂パターンの分子内に取り込むことにより、樹脂パターンと基板4との間の密着性をより強固にするとの観点からは、エポキシ基を有するシランカップリング剤を使用することが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が例示される。シランカップリング剤の添加量としては、カチオン重合系レジスト組成物の固形分に対して１～１０質量％が例示される。

[0049] 溶剤は、カチオン重合系レジスト組成物の感度を高め、また、カチオン重合系レジスト組成物の粘度を、基板４の表面に塗布するのに適したものとするのに使用される。このような溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、酢酸ブチル、メチルアミルケトン（２－ヘプタノン）、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）等が例示される。カチオン重合系レジスト組成物における溶剤の添加量は、カチオン重合系レジスト組成物の塗布性を考慮して適宜決定すればよい。

[0050] 次に、上記（２）のノボラック系レジスト組成物について説明する。ノボラック系レジスト組成物は、ノボラック型樹脂及び感光剤を含み、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が増大する組成物である。

[0051] ノボラック型樹脂は、アルカリ可溶性である。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂については、特に制限はなく、従来ポジ型フォトリソレジスト組成物において慣用されているアルカリ可溶性ノボラック型樹脂、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール等の芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に縮合させたものを使用することができる。

[0052] 感光剤としては、キノンジアジド基含有化合物が使用される。このキノンジアジド基含有化合物としては、例えば、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン、１－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）イソプロピル〕－４－〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、１，４－ビス（４－ヒドロキシフェニルイソプロピリデニル）ベンゼン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，

5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン等の特開平4-29242号公報に記載されたトリス(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体等と、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸と、の完全エステル化物又は部分エステル化物等を挙げることができる。特に、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルイソプロピリデニル)ベンゼン、上述のトリス(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体と、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸と、の完全エステル化物や部分エステル化物は、エキシマレーザーや遠紫外線光の感光剤として好適に使用することができる。また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えば、オルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド若しくはオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類又はこれらの核置換誘導体、オルトキノンジアジドスルホンクロリド等と、水酸基又はアミノ基を有する化合物、例えば、フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミン等と、の反応生成物も感光剤として使用することができる。これらの感光剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0053] 上記ノボラック型樹脂は、上記感光剤の10質量部当たり、5~200質量部であることが好ましく、10~60質量部であることがより好ましい。

ノボラック型樹脂の使用量が上記範囲であることにより、ノボラック系レジスト組成物の再現性を良好にすることができる。

[0054] ノボラック系レジスト組成物には、必要とされる特性に応じて、可塑剤、溶剤等を添加することができる。可塑剤としては、公知の可塑剤を特に制限無く使用することができる。このような可塑剤としては、ポリメチルビニルエーテル等が挙げられる。また、溶剤としては、上記カチオン重合系レジスト組成物で説明したのと同様のものを使用することができる。

[0055] 感光剤として1分子中に2以上のナフトキノンジアジド基を有する化合物を使用すると、形成された樹脂パターンに対して紫外線を照射するアフターキュアを行うことによって、ノボラック型樹脂に含まれる水酸基が感光剤に含まれるナフトキノンジアジド基によって架橋され、樹脂パターンの耐溶剤性を向上させることができるので好ましい。

[0056] 次に、上記(3)の化学増幅系レジスト組成物について説明する。化学増幅系レジスト組成物は、酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を少なくとも含む。つまり、化学増幅系レジスト組成物に含まれる樹脂は、露光前において、アルカリ可溶性を付与する置換基が保護基で保護されているため、アルカリ可溶性が小さいが、露光後において、光酸発生剤から生じた酸の作用によって上記保護基が外れてアルカリ可溶性を付与する置換基が現れ、アルカリ可溶性が大きくなる。このような作用により、上記化学増幅系レジスト組成物は、フォトマスクを通して選択露光された箇所が現像により除去され、樹脂パターンを形成する。

[0057] 光酸発生剤は、紫外線等の活性エネルギー線の照射を受けて酸を発生する化合物であれば特に限定されず、従来、化学増幅型レジスト組成物において酸発生剤として使用されている公知の化合物を用いることができる。このような光酸発生剤としては、例えば、[2-(プロピルスルホニルオキシイミノ)-2,3-ジヒドロチオフェン-3-イリデン] (オートリル) アセトニトリル (IRGACURE PAG 103 (商品名)、チバスペシャルテ

ィケミカルズ社製)、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類; 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(p-メチルチオ)プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン等のスルホニルカルボニルアルカン類; 1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸-tert-ブチル、2-ジアゾ-2-メタンスルホニル酢酸イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢

酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸-tert-ブチル等のスルホニルカルボニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸-2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸-2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸-2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールのメタンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステル等のポリヒドロキシ化合物と脂肪族又は芳香族スルホン酸とのエステル類等を挙げることができる。上記没食子酸アルキルにおけるアルキル基は、炭素数1～15のアルキル基、特にオクチル基及びラウリル基が好ましい。上記光酸発生剤の中でも、特にビススルホニルジアゾメタン類が好ましく、その中でもビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン及びビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンが好適に使用される。これらの光酸発生剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0058] 化学増幅系レジスト組成物で使用される樹脂は、光酸発生剤から発生する酸の作用でアルカリ可溶性が増大するものであり、従来、化学増幅型レジスト組成物における樹脂成分として使用されている公知の合成樹脂を使用することができる。このような樹脂としては、例えば、カルボキシル基の一部が保護基により保護されたポリアクリル酸や、水酸基の一部が保護基により保護されたポリヒドロキシスチレンを挙げることができる。この保護基として、例えば、tert-ブトキシルカルボニル基、tert-ブチル基、tert-アミルオキシルカルボニル基、アルコキシアリル基、テトラヒドロピラ

ニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エチルシクロヘキサン-1-イル基等が例示される。

[0059] 上記化学増幅系レジスト組成物で使用する光酸発生剤の使用量は、上記樹脂との組み合わせに応じて適宜設定すればよいが、上記樹脂の100質量部当たり0.1～20質量部であることが好ましい。

[0060] 化学増幅系レジスト組成物には、必要に応じて、感度調整剤、溶剤等を添加してもよい。感度調整剤は、光酸発生剤から発生した酸の一部を捕捉するために添加され、レジスト組成物の感度や解像性を良好にするために使用される。このような感度調整剤（クエンチャー）としては、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが例示され、具体例としてはn-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。溶剤としては、上記カチオン重合系レジスト組成物で説明したものと同様のものを使用することができる。

[0061] 次に、上記（4）のラジカル重合系レジスト組成物について説明する。ラジカル重合系レジスト組成物は、エチレン性の不飽和結合を有するモノマー及び／又は樹脂、並びにラジカル重合開始剤を少なくとも含み、紫外線等の活性エネルギー線の照射によってラジカル重合開始剤がラジカルを発生し、そのラジカルによってエチレン性の不飽和基を有するモノマー及び／又は樹脂

脂が重合して高分子量化し、硬化する組成物である。

[0062] エチレン性の不飽和結合を有するモノマーや樹脂としては、従来、ラジカル重合系レジスト組成物に使用されている公知のものを使用することができる。ただし、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを使用する場合、当該モノマーの1分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が3個以下であることが必要である。モノマーに含まれるエチレン性の不飽和結合の数が4個以上になると、モノマー分子がかさ高くなり、現像後に残渣を発生し、パターンの再現性がわずかに低下する。通常の用途では、このような残渣の発生に伴うパターン再現性の低下はさほど問題にならない。しかし、本発明で製造される櫛型電極のように、パターンとパターンとの間が近接した微細な構造を有する場合、このような残渣が発生すると、集電体2a及び2bの形状通りにパターンを抜くことが難しくなり、後述するガイド孔7a及び7bの形状が、平面視で、集電体2a及び2bの形状よりも小さくなる。そうすると、集電体2a及び2bの表面に、十分な量の正極活物質層3a及び負極活物質層3bを形成させることができなくなり、電池の容量が十分に得られないことにつながる。このため、本発明では、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを使用する場合、当該モノマーの1分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が3以下のモノマーを使用する。これにより、微細構造である櫛型電極を製造するのに十分なパターンの再現性を得ることができる。

[0063] エチレン性の不飽和結合を有する樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂等のエポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート；ポリオール類と有機イソシアネート類と水酸基含有エチレン性不飽和化合物類との反応物であるウレタン（メタ）アクリレート；ポリオール類と多塩基酸と（メタ）アクリル酸とのエステル化物であるポリエステル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ

て使用してもよい。なお、エチレン性の不飽和結合を有する樹脂は、上記エチレン性の不飽和結合を有するモノマーと異なり、1分子中に4個以上のエチレン性の不飽和結合を有してもよい。

[0064] エチレン性不飽和結合を有するモノマーは、当該モノマーの1分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が3個以下である。このようなモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビスフェノールA型化合物、ビスフェノールF型化合物若しくはビスフェノールS型化合物に2個の(メタ)アクリロイル基を導入した化合物である2,2-ビス[4-{(メタ)アクリロキシトリエトキシ}フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-{(メタ)アクリロキシペンタエトキシ}フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-{(メタ)アクリロキシデカエトキシ}フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-{(メタ)アクリロキシトリプロ

ポキシ} フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- {(メタ) アクリロキシ
ペンタプロポキシ} フェニル] プロパン、及び2, 2-ビス [4- {(メタ)
(メタ) アクリロキシデカプロポキシ} フェニル] プロパン等のビスフェノール (A、F若しくはS) 変性ジアクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシポリエトキシフェニル) プロパン、2-ヒドロキシ-3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ (メタ) アクリレート、グリセリントリアクリレート、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミドメチレンエーテル、トリアクリルホルマール、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレンポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレンポリトリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2- (メタ) アクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' - (メタ) アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' - (メタ) アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' - (メタ) アク

リロイルオキシエチルー α -フタレート等が例示される。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0065] 上記グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができるが、この例示に限定されるものではない。

[0066] 上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0067] ラジカル重合開始剤としては、従来、ラジカル重合系レジスト組成物に使用されている公知のものを使用することができる。このようなラジカル重合開始剤としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフホリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン；2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナンタラキノン、2-メチル1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベン

ゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（o-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（p-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス（9, 9'-アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体；エタノン、1-〔9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾル-3-イル〕-, 1-（O-アセチルオキシム）等のオキシムエステル類；N-フェニルグリシン；並びにクマリン系化合物等を挙げることができる。ラジカル重合開始剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0068] 上記ラジカル重合開始剤の使用量は、上記エチレン性の不飽和基を有するモノマー及び／又は樹脂の100質量部に対して、1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量が上記の範囲であることにより、ラジカル重合系レジスト組成物に良好な硬化性を付与することができ、ラジカル重合開始剤の過剰な添加によるコストの上昇を抑制することができる。

[0069] ラジカル重合系レジスト組成物には、必要に応じて、エチレン性の不飽和結合を持たない樹脂成分、シランカップリング剤、重合禁止剤、溶剤等を添加してもよい。エチレン性の不飽和結合を持たない樹脂成分は、現像性向上のために添加され、一例として、側鎖のカルボキシル基がアルコール類でエステル化されてもよい（メタ）アクリル樹脂が例示される。

[0070] シランカップリング剤は、レジスト層6から形成された樹脂パターンと基板4との間の密着性を付与するために使用される。シランカップリング剤としては、公知のものを特に制限なく使用することができるが、シランカップ

リング剤の分子を樹脂パターンの分子内に取り込むことにより、樹脂パターンと基板 4 との間の密着性をより強固にするとの観点からは、エチレン性の不飽和結合を有するシランカップリング剤を使用することが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等が例示される。シランカップリング剤の添加量としては、ラジカル重合系レジスト組成物の固形分量比で1～10質量%が例示される。

[0071] 重合禁止剤は、露光時のハレーション現象を抑制するために添加される。重合禁止剤としては、公知のものを特に制限なく使用することができる。このような重合禁止剤としては、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン等が例示される。重合禁止剤の添加量としては、ラジカル重合系レジスト組成物の固形分量比で0.1～5質量%が例示される。溶剤としては、上記カチオン重合系レジスト組成物で説明したものと同様のものを使用することができる。

[0072] [ガイド孔形成工程]

次に、ガイド孔形成工程について説明する。ガイド孔形成工程は、上記レジスト塗布工程の後に行われる工程であり、図3(h)で示される工程である。なお、図3(h)では、図面の見易さを考慮して、ガイド孔7aの底部に存在する集電体2aを省略した。

本実施形態では、この工程において、上記レジスト塗布工程で形成されたレジスト層6に、楕円形状である集電体2a及び2bと平面視で同一形状となる形状のガイド孔7a及び7bを形成させる。ガイド孔7a及び7bは、集電体2a及び2bの表面までレジスト層6を貫通する貫通孔として形成される。ガイド孔7a及び7bは、後に説明する活物質層形成工程において、

正極又は負極活物質を堆積させるための鋳型として使用される。

[0073] 本実施形態では、この工程において、まず、集電体 2 a 及び 2 b と平面視で同一形状となるマスクを介して、上記レジスト塗布工程で形成されたレジスト層 6 を選択露光させる。これにより、レジスト層 6 がネガ型のレジストで形成されている場合には、将来ガイド孔 7 a 及び 7 b とならない箇所が硬化して現像液に不溶となり、将来ガイド孔 7 a 及び 7 b となる部分は現像液に対して可溶のままとなる。また、レジスト層 6 がポジ型のレジストで形成されている場合には、将来ガイド孔 7 a 及び 7 b となる部分が現像液に対して可溶となり、将来ガイド孔 7 a 及び 7 b とならない箇所が現像液に対して不溶のままとなる。

[0074] 選択露光を受けたレジスト層 6 は、現像される。現像は、公知の現像液を使用し、公知の方法により行うことができる。このような現像液としては、例えば、アルカリ性の水溶液が例示される。また、現像方法としては、浸漬法、スプレー法等が例示される。

[0075] 現像されたレジスト層 6 には、楕円形状である集電体 2 a 及び 2 b と平面視で同形状、かつ集電体 2 a 及び 2 b の表面まで貫通するガイド孔 7 a 及び 7 b が形成される。ガイド孔 7 a 及び 7 b が形成されたレジスト層 6 は、必要に応じて、紫外線等の活性エネルギー線を照射するアフターキュアや、追加の熱処理であるポストバークが施される。レジスト層 6 は、アフターキュアやポストバークが施されることにより、後述の活物質層形成工程で必要とされる溶剤耐性やめっき液耐性が更に向上する。

[0076] [活物質層形成工程]

次に、活物質層形成工程について説明する。活物質層形成工程は、上記ガイド孔形成工程の後に行われる工程であり、図 3 (i) で示される工程である。

この工程では、上記ガイド孔形成工程で形成されたガイド孔 7 a 及び 7 b を鋳型として、集電体 2 a の表面に正極活物質層 3 a を、集電体 2 b の表面に負極活物質層 3 b をそれぞれ形成させる。これにより、電極 1 a 及び 1 b

が完成する。

[0077] ガイド孔 7 a 及び 7 b を鋳型として、集電体 2 a 及び 2 b の表面に活物質層 3 a 及び 3 b を形成させる方法としては、電気泳動法やめっき法が挙げられる。以下、これらの方法を説明する。

[0078] 電気泳動法は、正極又は負極活物質の粒子を分散させた極性溶剤に、ガイド孔 7 a 及び 7 b が形成された基板 4 を浸し、集電体 2 a 又は 2 b のいずれか一方に電圧を印加することによって、溶剤に分散させた正極又は負極活物質の粒子を、電圧が印加された集電体の表面に対して選択的に堆積させる方法である。これにより、ガイド孔 7 a 又は 7 b を鋳型として、集電体 2 a 又は 2 b の任意の一方に活物質層 3 a 又は 3 b を堆積させることができる。

[0079] 溶剤に分散させる活物質としては、粒径 100～10000 nm、好ましくは 100～1000 nm の、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 等の正極活物質粒子や、黒鉛、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Sn 合金、Si 系化合物等の負極活物質粒子が例示される。また、溶剤に分散させる活物質の量としては、1～50 g/L が例示され、使用される溶剤としては、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、アセトン、エタノール、水が例示される。更に、溶剤には、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン、ヨウ素等の導電助剤や結着剤を添加してもよい。溶剤中の導電助剤や結着剤の量としては、それぞれ 0.1～1 g/L が例示される。

[0080] そして、電気泳動を行う際には、集電体 2 a 又は 2 b の 1 cm 程度上方に、ニッケルや金等の基板を対向電極として用いて電気泳動を行うことができる。その際の電圧は 1～1000 V が例示される。電場密度としては、集電体 2 a と 2 b との間、あるいは集電体 2 a 又は 2 b と、集電体 2 a 又は 2 b に対向する電極との間に、1～1000 V/cm の印加が例示される。

[0081] めっき法は、水溶性のめっき液を使用して、集電体 2 a 又は 2 b の表面に活物質層 3 a 又は 3 b を形成させる方法である。このようなめっき液としては、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 0.01～0.3 M 水溶液、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合 0.01～0.3 M 水溶液、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Oと SnCl_3 の混合0.01～0.3 M水溶液、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と CoCl_2 の混合0.01～0.3 M水溶液、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と CuSO_4 の混合0.01～0.3 M水溶液が例示される。また、めっき液には、添加剤として、グリシン、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NH_4OH 水溶液等を例えば0.01～0.5 Mの濃度で添加してもよい。

[0082] 特に限定されないが、上記電気泳動法により一方の集電体2 a又は2 bに対して選択的に活物質層3 a又は3 bを形成させた後に、上記めっき法を行うことにより、活物質層3 a又は3 bの形成されていない他方の集電体2 b又は2 aに対して選択的に活物質層3 b又は3 aを形成させることができる。このようにして、集電体2 aの表面に正極活物質層3 aを、集電体2 bの表面に負極活物質層3 bをそれぞれ選択的に形成させることができる。

[0083] また、集電体2 a又は2 bの表面に活物質層3 a又は3 bを形成させるにあたり、上記電気泳動法やめっき法の他にも、上記正極活物質粒子又は負極活物質粒子を上記溶剤に分散させた溶液を、キャピラリーを用いてガイド孔7 a又は7 bに注入させるインジェクション法も適用可能である。

[0084] 以上のように、レジスト層6に形成されたガイド孔7 a及び7 bを鋳型として、活物質層3 a及び3 bが電気泳動法やめっき法によって形成される。このため、活物質層形成工程におけるレジスト層6には、電気泳動法で使用する溶剤やめっき法で使用するめっき液に対して耐性を備えることが好ましい。この点、上記(1)～(4)で挙げた各レジスト組成物の中でも、めっき液に対する耐性を付与するとの観点からは、(1)のカチオン重合系レジスト組成物、(2)ノボラック系レジスト組成物又は(3)化学増幅系レジスト組成物が好ましい。そして、これら(1)～(3)のレジスト組成物の中でも、上記電気泳動法で使用する溶剤に対する耐性を付与するとの観点からは、(1)のカチオン重合系レジスト組成物がより好ましい。

[0085] 集電体2 a及び2 bの表面にそれぞれ活物質層3 a及び3 bを形成させた後、ガイド孔7 a及び7 bの形成されたレジスト層6は除去される。これにより、図2に示す電極1 a及び1 bが形成される。レジスト層6を除去する

方法としては、高温で加熱することによりレジスト層 6 を分解させるアッシング法、エッチング法が挙げられる。

[0086] 次に、本発明の第 2 実施形態に係る橢型電極について、図面を参照しながら説明する。図 4 は、本発明の第 2 実施形態に係る橢型電極を模式的に示す図である。(a) は、平面図であり、(b) は、(a) に示す橢型電極を A-A 線に沿って切断したときの切断面を示す縦断面図である。なお、本実施形態の説明において、上記第 1 実施形態と同様の構成には同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0087] 本発明の第 2 実施形態に係る橢型電極 100A は、電極単位 20 を 2 個備え、これらの電極単位 20 は直列に接続されている。電極単位 20 においては、電極 1a 及び 1c-1、又は、電極 1c-2 及び 1b がそれぞれ橢型形状として形成され、橢型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置されて形成される。ここで、電極 1a 及び 1c-2 は正極であり、電極 1c-1 及び 1b は負極である。電極 1a 及び 1c-1、又は、電極 1c-2 及び 1b がこのような構成を採ることにより、電極間距離が短く、電解液抵抗が一定になりリチウムイオン交換が効率良く行われることで、電池容量を大きくすることができる。また、橢型電極 100A では、2 個の電極単位 20 が直列に接続されているので、得られる二次電池の電圧を高くすることができる。

[0088] 第 2 実施形態における電極 1a は、第 1 実施形態における電極 1a と同様に、電流を取り出すための集電体 2a と、集電体 2a の表面に形成された正極活物質層 3a とを有する。また、第 2 実施形態における電極 1b は、第 1 実施形態における電極 1b と同様に、電流を取り出すための集電体 2b と、集電体 2b の表面に形成された負極活物質層 3b とを有する。

[0089] 電極 1c-1 及び 1c-2 に関する事項は、それぞれ、第 1 実施形態における電極 1b 及び 1a と同様である。例えば、図 4 (b) に示すとおり、負極である電極 1c-1 は、電流を取り出すための集電体 2c と、集電体 2c の表面に形成された負極活物質層 3c-1 と、を有し、正極である電極 1c

ー 2 は、電流を取り出すための集電体 2 c と、集電体 2 c の表面に形成された正極活物質層 3 c - 2 と、を有する。集電体 2 c は、平面視で橢型形状として形成される。そして、負極活物質層 3 c - 1 及び正極活物質層 3 c - 2 は、橢型形状である集電体 2 c の表面に形成され、集電体 2 c と同様に、平面視で橢型形状として形成される。ただし、負極活物質層 3 c - 1 と正極活物質層 3 c - 2 との間には、負極活物質と正極活物質とが混ざり合わないように、切れ目が存在する。本明細書において、「直列」という用語は、電極単位同士の間切れ目が存在し、これらの電極単位が集電体を介して接続している場合も意味する。

[0090] 集電体 2 c は、第 1 実施形態における集電体 2 a 及び 2 b と同様である。また、負極活物質層 3 c - 1 及び正極活物質層 3 c - 2 は、それぞれ、第 1 実施形態における負極活物質層 3 b 及び正極活物質層 3 a と同様である。

[0091] 第 2 実施形態に係る橢型電極は、第 1 実施形態に係る橢型電極の製造方法における集電体形成工程及びガイド孔形成工程において、橢型電極 100 に対応するパターンを形成する代わりに、橢型電極 100 A に対応するパターンを形成することにより、図 3 に示す方法と同様にして製造することができる。ただし、負極活物質層 3 c - 1 と正極活物質層 3 c - 2 との間に切れ目を形成させるためには、ガイド孔形成工程において、切れ目に対応する部分が形成されたパターンを使用すればよい。

[0092] なお、上記の第 1 及び第 2 実施形態においては、複数の電極単位を並列又は直列で接続した場合について説明したが、本発明においては、並列及び直列の任意の組み合わせで複数の電極単位を接続してもよい。このようにして電極単位が接続された橢型電極を有する二次電池は、電極単位の接続の仕方として並列と直列とを併用しているので、電池容量及び電圧を効果的に向上させることができる。

[0093] 次に、本発明の第 3 実施形態に係る橢型電極について、図面を参照しながら説明する。図 5 及び図 6 は、本発明の第 3 実施形態に係る橢型電極を模式的に示す平面図である。なお、本実施形態の説明において、上記第 1 実施形

態と同様の構成には同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0094] 本実施形態で形成される電極 1 1 a 及び 1 1 b では、活物質層 1 3 a 及び 1 3 b が複数の多角形状の島構造として橢型の集電体 2 a 及び 2 b の表面に形成される。

[0095] 複数の多角形状の島構造として形成される正極活物質層 1 3 a は、橢型の集電体 2 a の一本一本の歯に沿って設けられる。このとき、それぞれの正極活物質層 1 3 a は、その一部分が集電体 2 a に接するように設けられる。これにより、正極活物質層 1 3 a の電極反応によって生じた電流が集電体 2 a によって取り出される。

[0096] 複数の多角形状の島構造として形成される負極活物質層 1 3 b は、橢型の集電体 2 b の一本一本の歯に沿って設けられる。このとき、それぞれの負極活物質層 1 3 b は、その一部分が集電体 2 b に接するように設けられる。これにより、負極活物質層 1 3 b の電極反応によって生じた電流が集電体 2 b によって取り出される。

[0097] それぞれの正極活物質層 1 3 a 及び負極活物質層 1 3 b は、橢形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された集電体 2 a 及び 2 b の表面に沿って形成される。したがって、それぞれの正極活物質層 1 3 a 及びそれぞれの負極活物質層 1 3 b は、橢形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置されることになり、全体としては、正極 1 1 a 及び負極 1 1 b が橢形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置されることになる。そのため、このような橢型電極を形成させる本実施形態もまた、本発明の 1 つである。このような正極 1 1 a 及び負極 1 1 b を形成させる手順は、先に説明した第 1 実施形態と同様であるので、ここでの説明を省略する。また、正極活物質層 1 3 a 及び負極活物質層 1 3 b を構成する材質についても、先に説明した第 1 実施形態における正極活物質層 3 a 及び負極活物質層 3 b と同様であるので、ここでの説明を省略する。

[0098] 正極活物質層 1 3 a 及び負極活物質層 1 3 b の平面形状は、特に限定されず、図 5 及び 4 に示すように多角形であってもよいし、丸型等であってもよ

い。正極活物質層 1 3 a 及び負極活物質層 1 3 b の平面形状が多角形である場合、このような多角形としては、正三角形、正方形、正五角形、正六角形等が例示されるが、中でも正六角形が好ましい。正極活物質層 1 3 a 及び負極活物質層 1 3 b の平面形状が正六角形であることにより、正極活物質層 1 3 a と負極活物質層を 1 3 b とを、その間隔がほぼ等間隔になるように整然と配置することが可能となり、これらの活物質層間におけるリチウムイオン等といった電荷物質の移動距離を短くすることができる。これにより、二次電池から得られる電流を大きくすることが可能である。また、負極活物質層 1 3 b がカーボン以外の材質で形成されている場合は、充放電に伴うリチウムイオン等の電荷物質の出入りに伴って負極活物質層 1 3 b が大きな体積変化を生じ、この体積変化によって負極活物質層 1 3 b にクラックが発生する場合があるが、上記のような形状をとることにより、体積変化に伴う負極活物質層 1 3 b へのクラックの発生を抑制することができる。なお、負極活物質層 1 3 b がカーボンや $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のような体積変化の小さな材質で形成されている場合であっても、これらの材質が充放電に伴う体積変化を生じることには変わりはないので、本発明に係る楕型電極では従来使用されてきた電極よりもクラックの発生が抑制されることになり、本発明の効果を得ることができる。

[0099] ところで、1つひとつの負極活物質層 1 3 b におけるリチウムイオン等の電荷物質の蓄積量は、負極活物質層 1 3 b を構成する材質によって変化する。このため、正極活物質層 1 3 a を構成させる材質に基づく理論容量と、負極活物質層 1 3 b を構成させる材質に基づく理論容量とを考慮して、正極 1 1 a に含まれる正極活物質層 1 3 a と負極 1 1 b に含まれる負極活物質層 1 3 b との質量比（以下、「正極／負極比率」とも呼ぶ。）を適宜決定し、両者の容量バランスを調節することが好ましい。

[0100] このような質量比の決定について、正極活物質層 1 3 a を LiCoO_2 で形成させる場合を例として説明する。 LiCoO_2 の正極理論容量は、 140mAh/g である。

- [0101] 上記の例において、負極活物質層 13b をカーボン（負極理論容量 360 mA h / g）で構成させる場合には正極／負極比率は 1 : 1 程度が好ましく、負極活物質層 13b を合金系材料（Sn 系、負極理論容量 800 ~ 900 mA h / g）で構成させる場合には正極／負極比率は 2 : 1 ~ 3 : 1 程度が好ましく、負極活物質層 13b をシリコン系材料（SiC、SiO 等、負極理論容量 2000 mA h / g）で構成させる場合は正極／負極比率は 4 : 1 ~ 5 : 1 程度が好ましい。
- [0102] 正極／負極比率を調節する方法としては、特に限定されないが、一例として、正負一方の活物質層の一個当たりの質量を大きくし、他方の活物質層の一個当たりの質量を小さくする方法や、正負一方の活物質層の個数を他方の活物質層の個数よりも多くする方法が挙げられる。
- [0103] 図 5 及び 6 では、正極／負極比率を調節するために、正極活物質層 13a の個数を負極活物質層 13b の個数よりも多くした状態を示している。図 5 では、正極活物質層 13a 及び負極活物質層 13b の個数を正極活物質層 13a : 負極活物質層 13b = 2 : 1 となるように調節している。この場合、図 5 にて破線で囲まれた範囲に含まれる 2 個の正極活物質層 13a と 1 個の負極活物質層 13b とが 1 組となって、1 個の電池単位を構成する。図 6 では、正極活物質層 13a 及び負極活物質層 13b の個数を正極活物質層 13a : 負極活物質層 13b = 4 : 1 となるように調節している。この場合、図 6 にて破線で囲まれた範囲に含まれる 4 個の正極活物質層 13a と 1 個の負極活物質層 13b とが 1 組となって、1 個の電池単位を構成する。
- [0104] 1 個当たりの正極活物質層 13a 又は負極活物質層 13b の大きさは、特に限定されないが、活物質層へのクラックの発生を抑制するとの観点からは、最大径が、80 ~ 120 μ m 程度であることが好ましく、100 μ m 程度であることが最も好ましい。また、個々の正極活物質層 13a 及び負極活物質層 13b の設置間隔は、特に限定されないが、10 ~ 50 μ m 程度であることが好ましく、20 μ m 程度であることが最も好ましい。なお、ここでいう設置間隔とは、隣接する関係となる正極活物質層 13a 及び負極活物質層

13bの間の距離である。

[0105] 楕型電極に含まれる電池単位の個数は、楕型電極の設置面積や、必要とされる電池容量を考慮して適宜設定すればよい。このような一例としては、峰と歯とからなる楕型形状の峰方向に1電池単位以上又は10電池単位以上並べることが挙げられ、楕型形状の歯方向に1電池単位以上又は10電池単位以上並べることが挙げられるが、特に限定されない。

[0106] 本実施形態に係る楕型電極について、具体的な寸法の一例を図7に示す。図7は、本発明の第3実施形態に係る楕型電極を模式的に示す平面図である。図7に示す楕型電極では、簡略化により理解を容易するために、4個の正極活物質層13aと1個の負極活物質層13bとからなる1個の電池単位のみからなる構造とした。本実施形態では、上述のガイド孔形成工程及び活物質層形成工程を備えることにより、図7に示すような微細な楕形電極を有する二次電池であっても再現性良く作製することができる。

[0107] 本願発明によれば、楕型形状といった微細な構造を有し、かつ表面に活物質層の形成された電極を再現性良く形成させることができる。このような電極は、微小なサイズで形成させることができるので、例えば、マイクロマシン等における組み込み型の二次電池用途として好適に使用される。

実施例

[0108] 以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0109] [合成例1]

m-クレゾール及びp-クレゾールの混合物（m-クレゾール／p-クレゾール＝6／4（質量比））とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下で常法により付加縮合して得たクレゾール型ノボラック樹脂（質量平均分子量30000）70質量部と、感光剤として1，4-ビス（4-ヒドロキシフェニルイソプロピリデン）ベンゼンのナフトキノン-1，2-ジアジド-5-スルホン酸ジエステル15質量部と、可塑剤としてポリメチルビニルエーテル（質量平均分子量100000）15質量部とに対して、溶剤としてプロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を固形分濃度が40質量%になるように添加してから、混合して溶解させ、レジスト組成物を得た。このレジスト組成物は、ノボラック系であり、ポジ型である。

[0110] [実施例1]

以下のとおりにして、本発明の実施形態1に係る楕型電極100を作製した。

（集電体の形成）

まず、酸化膜を有するシリコン基板の表面に、スパッタ法により、導電層としてアルミニウム膜（厚さ：200nm）を形成した。この基板上に、合成例1のポジ型レジスト組成物をスピコート法により塗布し、1.5μmのレジスト層を形成させ、120℃にて1分間乾燥させた。そして、図1に示す楕型電極100に対応するパターンを有するマスクを用いて、レジスト層に選択露光（ghi混合線、露光量100mJ/cm²）を行った。次いで、TMAH2.38質量%のアルカリ現像液で1分間現像した。現像後に、アルミニウムエッチング液（H₃PO₄：HNO₃：H₂O=4：1：1.6（質量比））でディップ法によりエッチングし、アルミニウムパターンを形成して、楕型集電体を形成した。

[0111] （ガイド孔の作製）

集電体の形成されたシリコンウェーハの表面に、合成例1のレジスト組成物をスピコート法により塗布し、20μmのレジスト層を形成させ、120℃にて6分間乾燥させた。そして、形成された楕型の集電体と平面視で同一形状となるポジマスクを使用して、楕型の集電体の上部に位置するレジスト層に露光（ghi混合線、露光量300mJ/cm²）し、アルカリ現像液で現像した。これにより、シリコンウェーハの表面に、楕型形状のガイド孔を形成させた。なお、ガイド孔の底部には、集電体が露出していた。

[0112] （活物質層の形成）

LiFePO₄粒子38.7g、導電助剤としてアセチレンブラック2.58g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース0.43g、及び結着剤と

してスチレンブタジエンゴム（SBR）1.29 gを混合し、更に57 gの水を加えて混合し、固形分43質量%の分散液を得た。この分散液を自転・公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎、（株）シンキー製）にて2000 rpmで10分間回転させて、更に混合・分散を行い、得られた混合物を正極活物質として用いた。

[0113] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子38.7 g、導電助剤としてアセチレンブラック2.58 g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース0.43 g、及び結着剤としてSBR1.29 gを混合し、更に57 gの水を加えて混合し、固形分43質量%の分散液を得た。この分散液を自転・公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎、（株）シンキー製）にて2000 rpmで10分間回転させて、更に混合・分散を行い、得られた混合物を負極活物質として用いた。

[0114] マイクロピペットを使用して、上記で形成させたガイド孔のうち、正極に対応するものの周辺に上記正極活物質を、負極に対応するものの周辺に上記負極活物質を滴下し、楕型パターンを有する各ガイド孔へ慎重に流しこんだ。その後、100℃にて5分間乾燥させ、活物質層を形成した。最後にレジスト層をアセトンにて剥離して、楕型電極100を得た。

符号の説明

- [0115] 1 a、1 b、1 c-1、1 c-2 電極
2 導電層
2 a、2 b、2 c 集電体
3 a、3 b、3 c-1、3 c-2 活物質層
4 基板
5 集電体形成用レジスト層
5 a、5 b 樹脂パターン
6 レジスト層
7 a、7 b ガイド孔
20 電極単位
100、100A 楕型電極

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がそれぞれ櫛型形状として形成され、前記正極及び負極が櫛型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続された櫛型電極。

[請求項2] 正極及び負極がそれぞれ櫛型形状として形成され、前記正極及び負極が櫛型形状の歯の部分で互い違いに組み合わせように対向配置された電極単位が複数存在し、それらが並列及び／又は直列に接続された櫛型電極の製造方法であって、

基板の表面に導電層を形成させ、平面視で前記櫛型電極と同一形状となるように、当該導電層をパターンニングして集電体を形成させる集電体形成工程と、

前記集電体形成工程で形成された集電体部分を含む前記基板の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト層を形成させるレジスト塗布工程と、

前記レジスト層の表面にマスクを通して光を照射し現像することにより、前記集電体の上方に、正極又は負極を形成させるためのガイド孔を形成させるガイド孔形成工程と、を有し、

前記レジスト組成物が、下記（１）～（４）のレジスト組成物のいずれかであることを特徴とする櫛型電極の製造方法。

（１）エポキシ基を有する化合物及びカチオン重合開始剤を含むカチオン重合系レジスト組成物

（２）ノボラック樹脂及び感光剤を含むノボラック系レジスト組成物

（３）酸解離性の脱離基を有し、当該脱離基が露光により光酸発生剤から発生する酸の作用で脱離することによりアルカリ可溶性が増大する樹脂、及び光酸発生剤を含む化学増幅系レジスト組成物

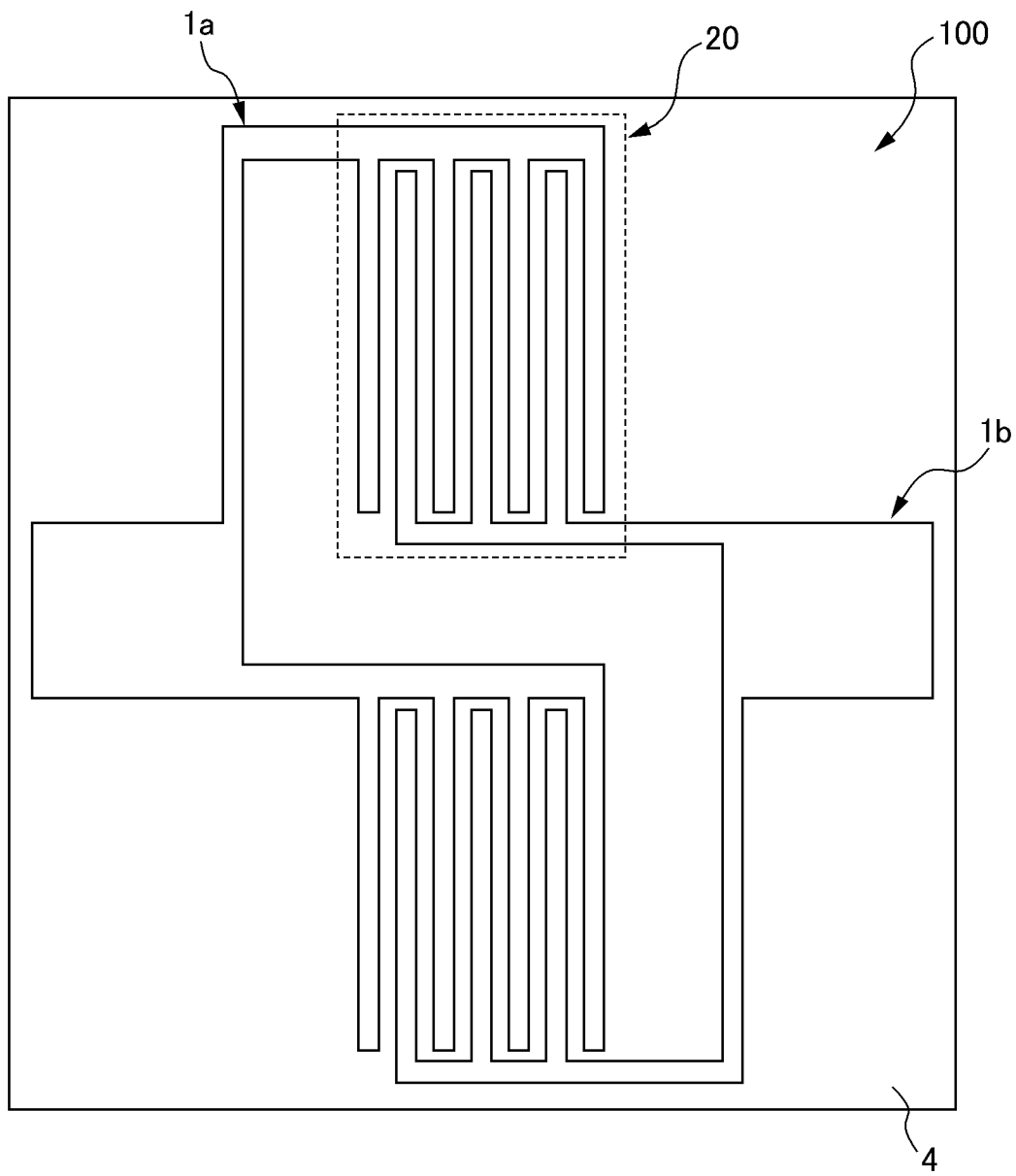
（４）エチレン性の不飽和結合を有するモノマー及び／又は樹脂、

並びにラジカル重合開始剤を含み、エチレン性の不飽和結合を有するモノマーを含む場合には、当該モノマーの1分子中に含まれるエチレン性の不飽和結合が3個以下であるラジカル重合系レジスト組成物

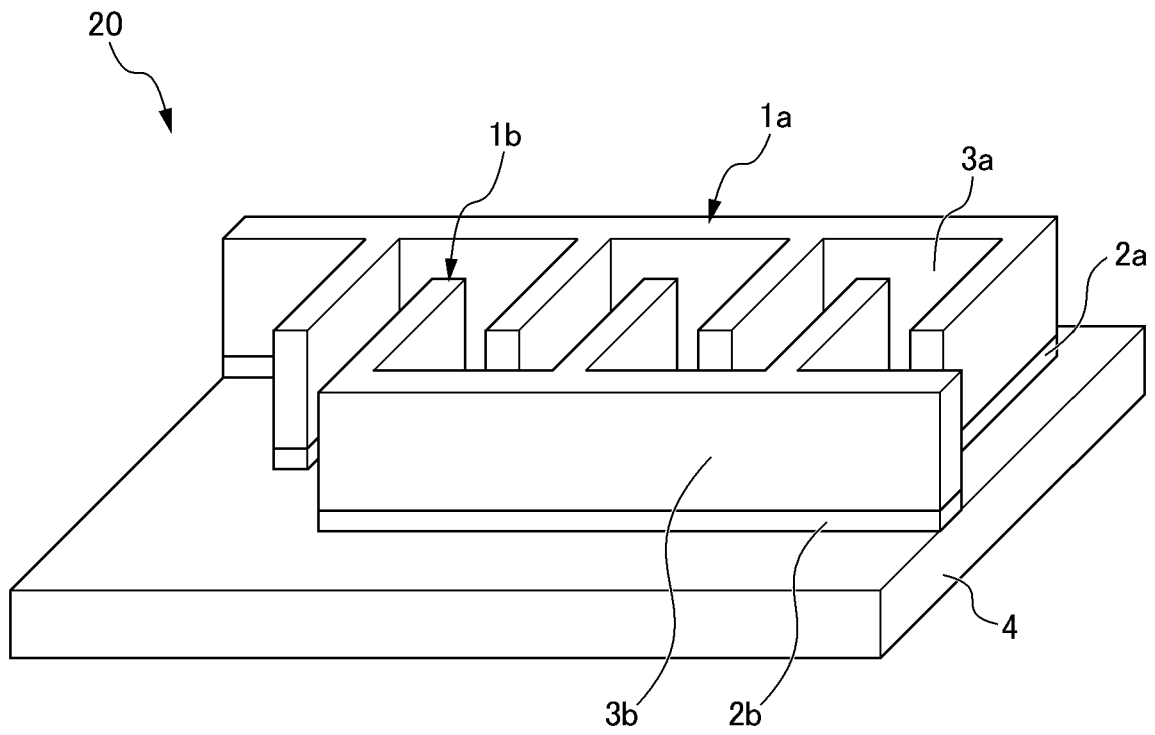
[請求項3] ガイド孔形成工程で形成されたガイド孔を鋳型として、前記集電体の表面に活物質層を形成させる活物質層形成工程を更に有する請求項2に記載の橢型電極の製造方法。

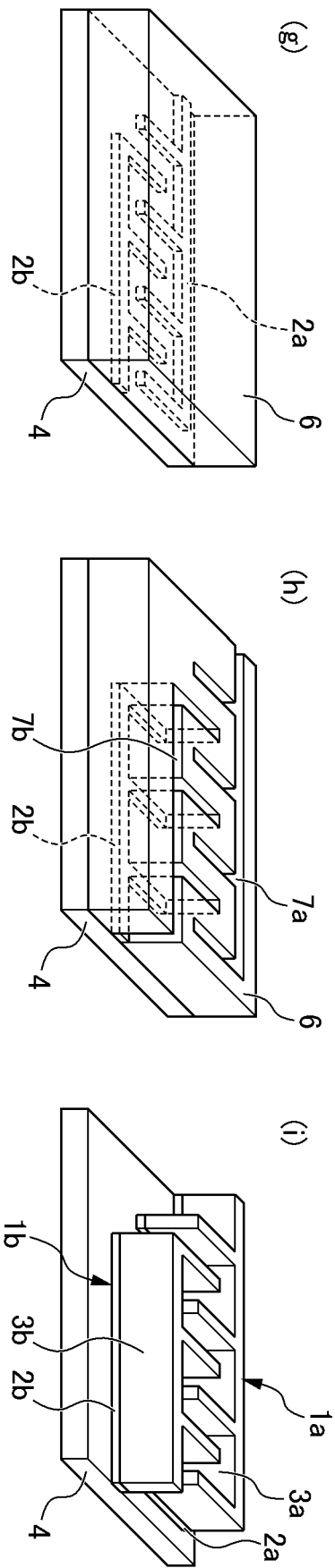
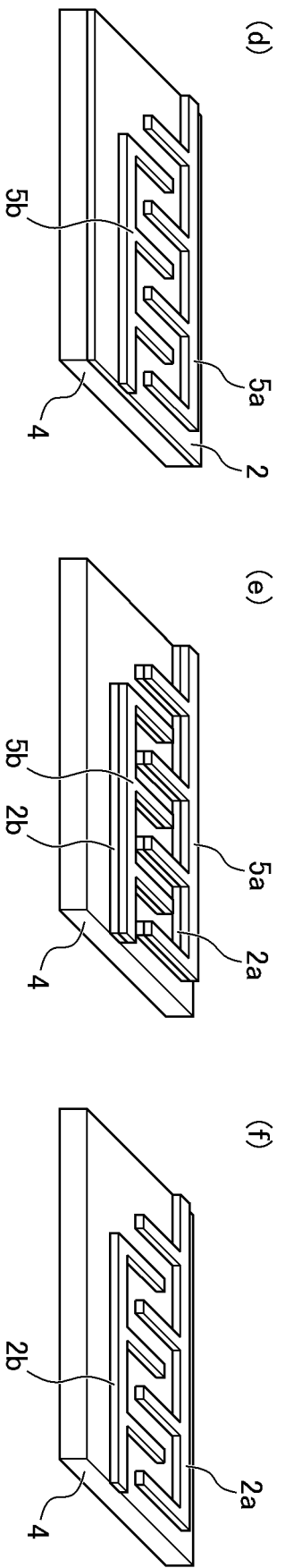
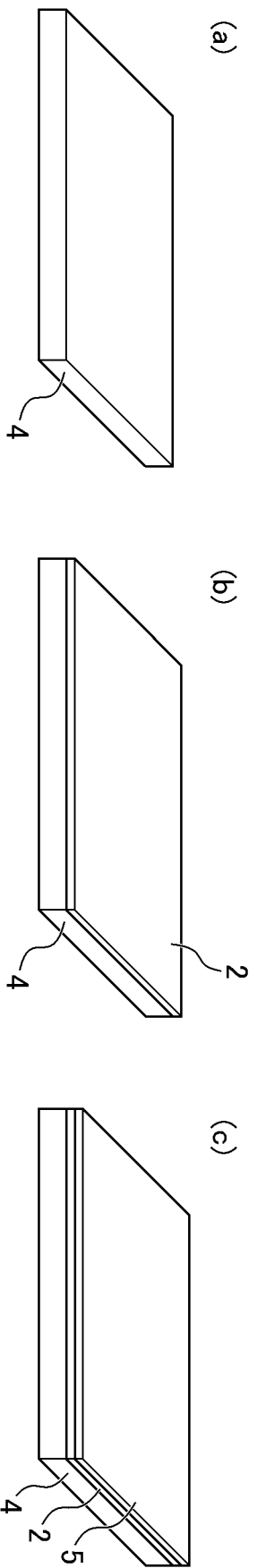
[請求項4] 請求項1に記載の橢型電極を有する二次電池。

[図1]

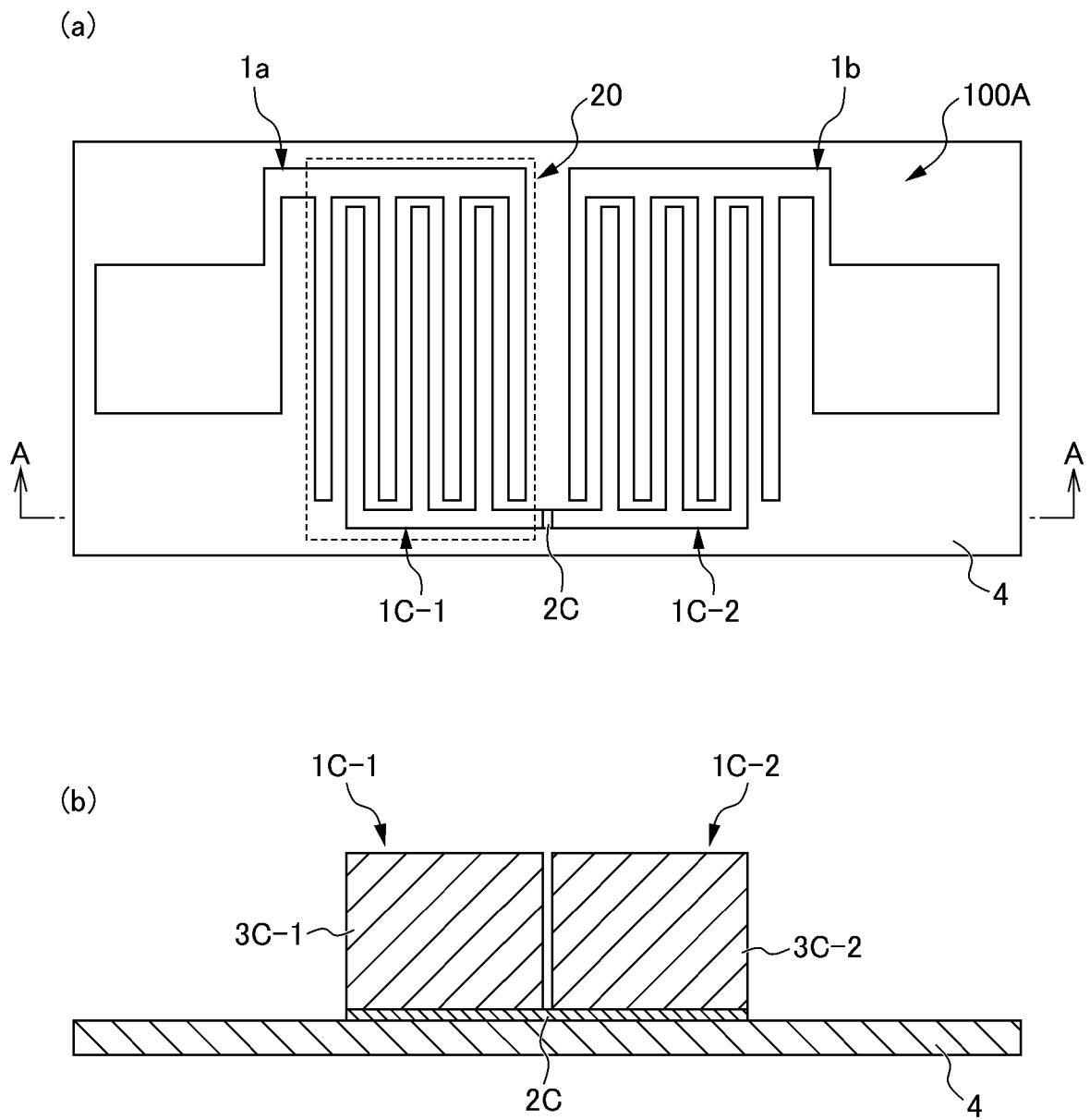


[図2]

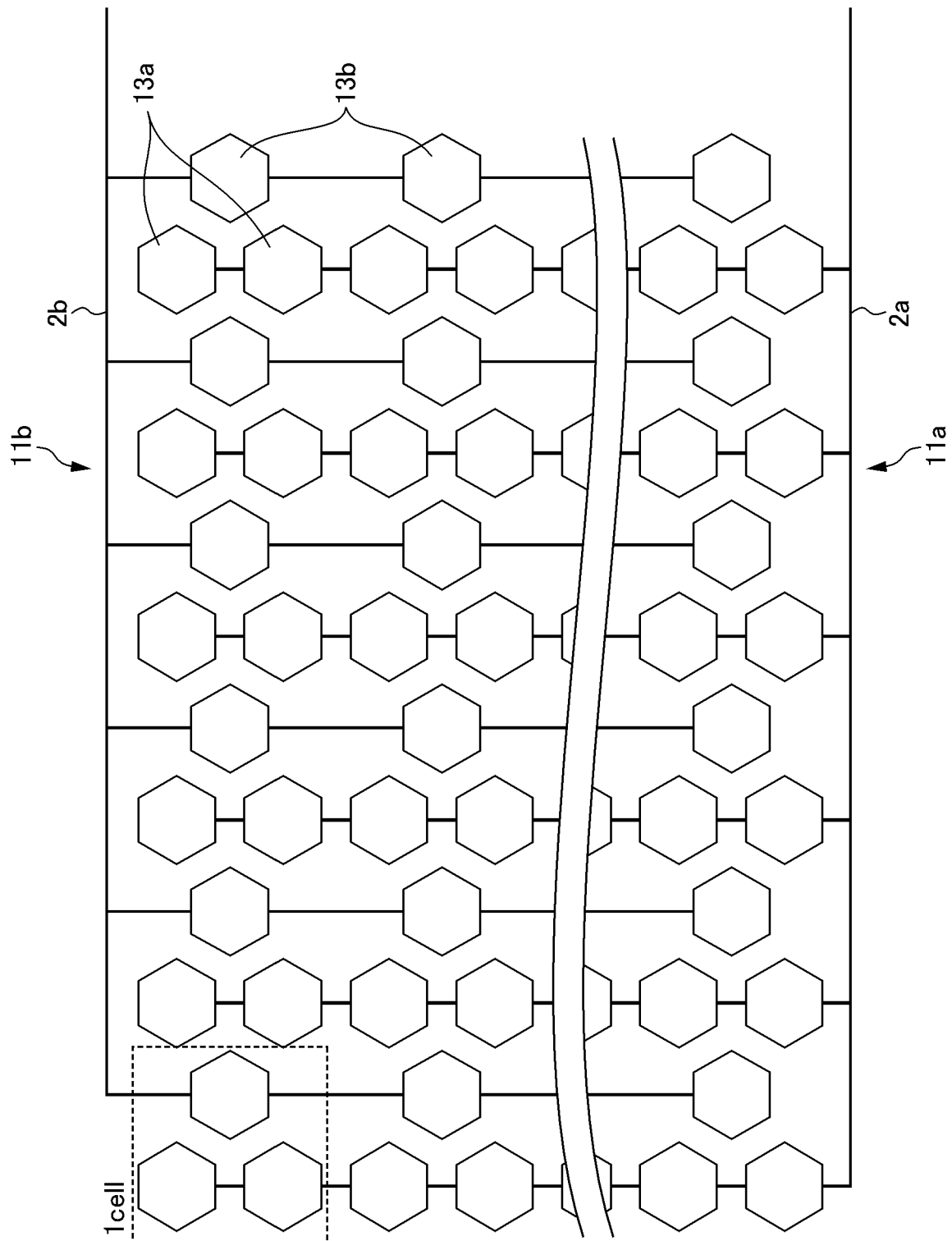




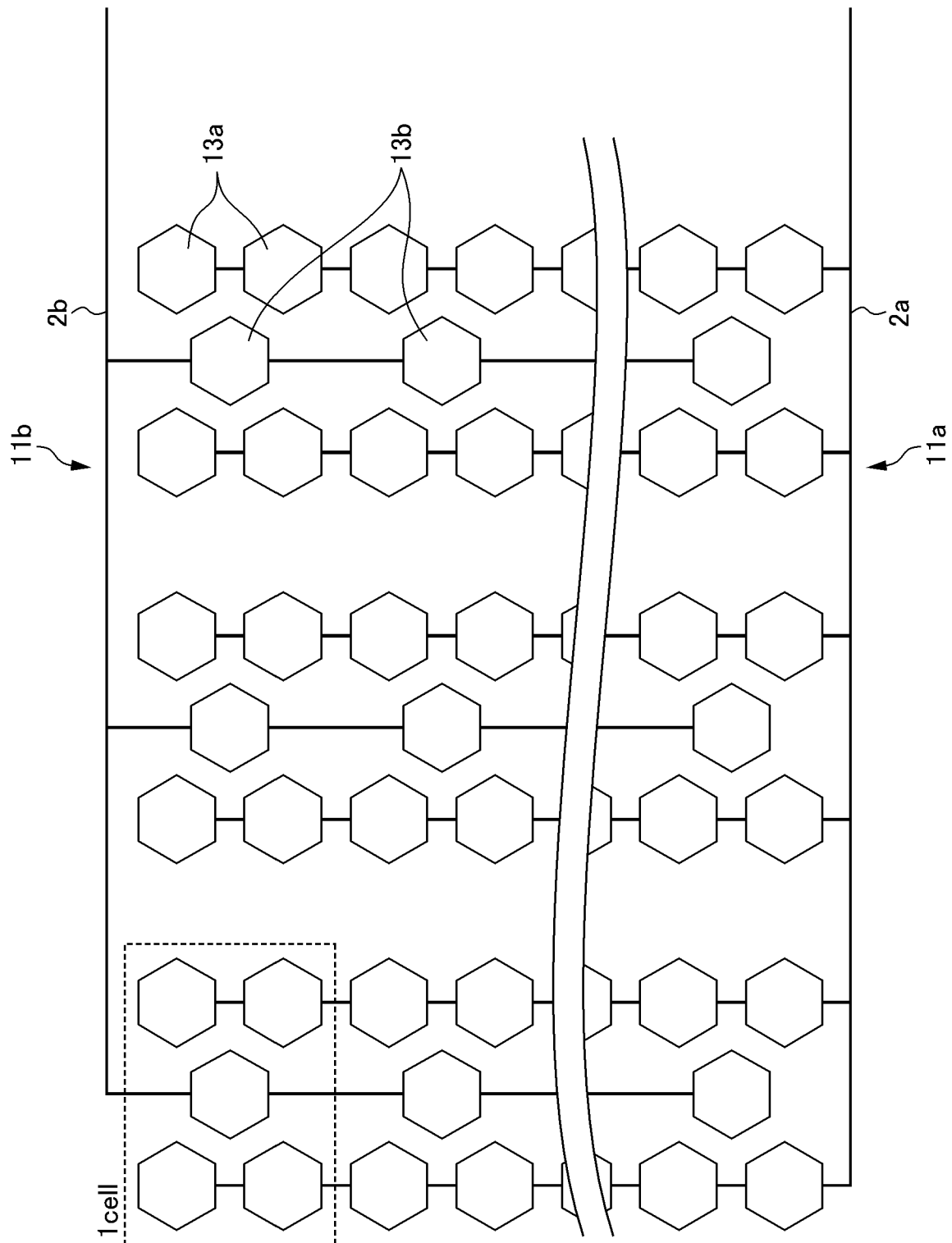
[図4]



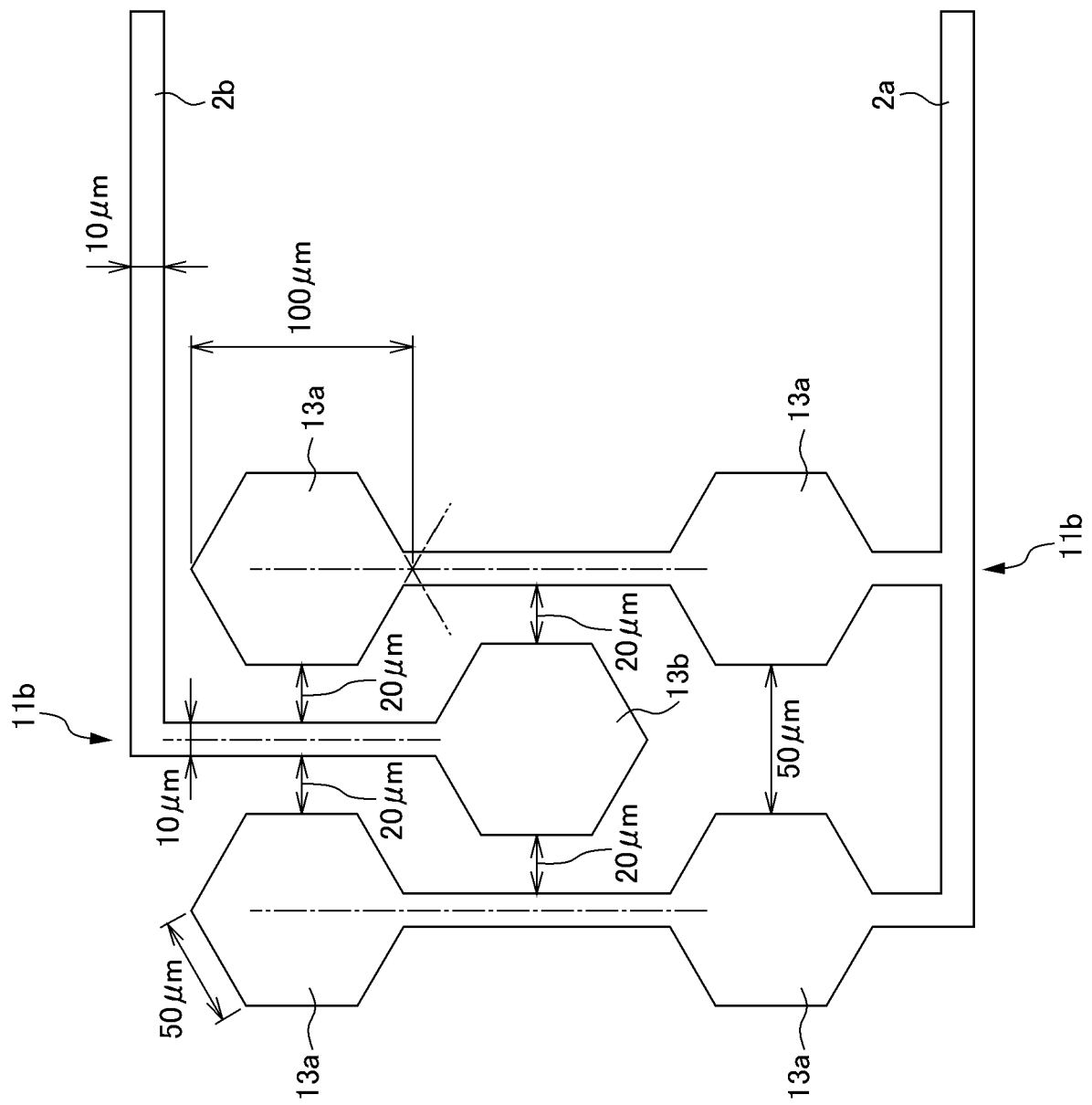
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-332782 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 02 December 2005 (02.12.2005), paragraphs [0036], [0037]; fig. 6, 7 (Family: none)	1 1-4
Y	JP 2011-238589 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), claim 1; paragraphs [0077], [0099], [0101] & US 2011/0256484 A1 & KR 10-2011-0115089 A & TW 201227811 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 October, 2013 (31.10.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-332782 A（日本特殊陶業株式会社）2005. 12. 02, 段落【0036】，【0037】，図 6, 7（ファミリーなし）	1 1-4
Y	JP 2011-238589 A（東京応化工業株式会社）2011. 11. 24, 請求項 1, 段落【0077】，【0099】，【0101】 & US 2011/0256484 A1 & KR 10-2011-0115089 A & TW 201227811 A	1-4

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

森井 隆信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 8 6 3