

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955003号  
(P4955003)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 G	9/016	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 F
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	Z
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/04	1 O 1 Z
HO 1 G	9/058	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 A
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-530544 (P2008-530544)	(73) 特許権者	504161995
(86) (22) 出願日	平成18年9月15日(2006.9.15)		バツツキャップ
(65) 公表番号	特表2009-508347 (P2009-508347A)		B A T S C A P
(43) 公表日	平成21年2月26日(2009.2.26)		フランス国カンペール、セデックス、エル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/066420		ゲーガベリック、オデ
(87) 国際公開番号	W02007/031577	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成19年3月22日(2007.3.22)		弁理士 吉武 賢次
審査請求日	平成20年5月13日(2008.5.13)	(74) 代理人	100088889
(31) 優先権主張番号	0509421		弁理士 橋谷 英俊
(32) 優先日	平成17年9月15日(2005.9.15)	(74) 代理人	100082991
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100096921
			弁理士 吉元 弘
		(74) 代理人	100103263
			弁理士 川崎 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コレクタ用の保護バリア層を有する電力貯蔵装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極層(3, 5, 9, 11)及び前記電極層と関連したコレクタ層(1, 7)を有する電力貯蔵装置において、金属窒化物で作られたバリア層(2, 6, 8, 12)を更に有し、前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、前記電極層(3, 5, 9, 11)と前記コレクタ層(1, 7)との間に挿入され、前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、窒化チタン(TiN)、窒化クロム(CrN)、又は窒化アルミニウムチタン(TiAlN)で作られており、該バリア層は10~30ナノメートルの結晶粒度、及び0.15~0.30マイクロメートルの厚さを有することを特徴とする装置。

【請求項2】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、柱状構造を有することを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項3】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、反応性マグネトロンスパッタリング又はプラズマ励起電子銃による反応性蒸着により形成されていることを特徴とする請求項2に記載の装置。

【請求項4】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、粒状構造を有することを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項5】

前記バリア層は、反応性アーク蒸着又はプラズマ励起を行わない反応性電子銃蒸着によって形成されていることを特徴とする請求項4に記載の装置。

【請求項6】

電極層(3, 5, 9, 11)及び前記電極層(3, 5, 9, 11)と関連したコレクタ層(1, 7)を有する電力貯蔵装置の組立て方法であって、金属窒化物で作られたバリア層(2, 6, 8, 12)を前記電極層(3, 5, 9, 11)と前記コレクタ層(1, 7)との間に挿入するステップ(400)を有し、前記バリア層(2, 6, 8, 12)は、窒化チタン(TiN)、窒化クロム(CrN)、又は窒化アルミニウムチタン(TiAlN)で作られており、該バリア層は10～30ナノメートルの結晶粒度、及び0.15～0.30マイクロメートルの厚さを有することを特徴とする方法。

10

【請求項7】

前記電力貯蔵装置に求められる寿命に従って前記バリア層(2, 6, 8, 12)の結晶粒度パラメータ、厚さパラメータ、及び化学当量パラメータを選択する予備ステップ(200)を有することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)を蒸着により前記コレクタ層(1, 7)の表面上に形成するステップ(300)を有することを特徴とする請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)を蒸着により、前記電極層(3, 5, 9, 11)の表面上に形成するステップ(300)を有することを特徴とする請求項6又は7に記載の方法。

20

【請求項10】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)と接触するようになった前記コレクタ層(1, 7)の表面を汚れ落としする予備ステップ(100)を有することを特徴とする請求項6～9のいずれか一に記載の方法。

【請求項11】

前記バリア層(2, 6, 8, 12)を反応性マグネトロンスパッタリング、プラズマ励起電子銃による反応性蒸着、反応性アーク蒸着、又はプラズマ励起を行わない反応性電子銃蒸着によって形成するステップ(300)を有することを特徴とする請求項6～10のいずれか一に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【開示の内容】

【0001】

本発明は、電力を貯蔵する電気化学的装置の分野に関する。

【0002】

本発明は、特に、電池及びスーパーキャパシタに関する。これら装置は、複数の電気化学的層を組み立てることによって形成される。

【0003】

これら装置は、一般に、電極層(正極及び負極)及び電極相互間に挿入された分離層を含む多層一体形組立体を有する。かかる装置は、1つ又は2つ以上のコレクタ層を更に有するのが良く、各コレクタ層は、或る特定の電極層と接触状態にある。

40

【0004】

液体電解質装置の場合、分離層(セパレータ)は、多孔質材料で作られ、別々の層に液体電解質溶液を含浸させる。

【0005】

固体電解質装置の場合、分離層は、固体電解質層で構成される。分離層の機能は、電極層を互いに距離を置いたところに保持し、それにより電気化学的装置の短絡を回避する一方で、依然として電解質を介する電極層相互間のイオン電流の実現を可能にすることにある。

【0006】

50

各コレクタ層の機能は、これと関連した電極から来る電流を集めて伝えることにある。

【0007】

例えばリチウムポリマー電池型の貯蔵装置では、正極層は、ポリマーと活性電荷の混合物を含む組成物で作られている。ポリマー混合物は、典型的には、フッ素化ポリマー、例えばポリビニリデンフルオリド (P V D F) 又はポリテトラフルオロエチレン (P T F E) を含む。活性電荷は、例えば活性チャコール又はリチウムの層間化合物で構成される。

【0008】

貯蔵装置は、1つ又は2つ以上の正極層と関連した1つ又は2つ以上のコレクタ層を有する。1つ又は複数のコレクタ層は、金属、例えばアルミニウム又は銅で作られている。

【0009】

スーパーキャパシタ型貯蔵装置では、1つ又は複数の電極層は、ポリマーと活性電荷の混合物を含む組成物で作られる。ポリマー混合物は、典型的には、フッ素化ポリマー、例えばポリビニリデンフルオリド (P V D F) 又はポリテトラフルオロエチレン (P T F E) を含む。活性電荷は、例えば活性チャコールで構成される。

【0010】

装置は、1つ又は2つ以上の電極層と関連した1つ又は2つ以上のコレクタ層を有する。1つ又は複数のコレクタ層は、金属、例えばアルミニウム又は銅で作られる。

【0011】

1つ又は複数の金属コレクタ層は、当然のことながら、これらの表面のところに表層酸化物膜を形成する傾向がある。かくして、アルミニウムコレクタ層は、表面上にアルミナ ( $A l_2 O_3$ ) の膜を形成する。

【0012】

正極層上へのコレクタ層の機械的な組み立て中、コレクタ層と正極層との間のインターフェイスのところに位置する酸化物膜が壊される。電気化学的装置の動作中、電解質のイオンは、正極を通してコレクタまで拡散する。電解質のイオンは、コレクタの金属と反応してパッシベーション層を生じさせる。かくして、酸化物膜は、電解質中に含まれたイオンとコレクタの金属との反応により得られるパッシベーション層で次第に置き換えられ又はこれに追加される。

【0013】

アルミニウムコレクタの場合、フッ素 (F) イオンの存在下で、パッシベーション層は、典型的には、フッ化アルミニウム ( $A l F_3$ ) 又は水酸化アルミニウム ( $A l O H_3$ ) を含む。

【0014】

リチウムイオン ( $L i^+$ ) の存在下で、元々の酸化物膜の置換物として酸化リチウム ( $L i_2 O$ ) 又は水酸化リチウム ( $L i O H$ ) の層が形成されることが観察される。

【0015】

パッシベーション層は、いったん形成されると、コレクタ層までの電解質の或る特定のイオンの拡散を阻止し、かくしてコレクタを保護するバリヤ層となる。

【0016】

しかしながら、パッシベーション層の形成により、電解質中に含まれるイオンの消費及びコレクタ層への付着が生じる。

【0017】

加うるに、帯電した電極の場合、パッシベーション層の局所的破断 (例えば衝撃又は衝突、搔き傷又は化学的溶解に起因して) があつた場合、電極内の黒鉛電荷の存在により、金属を融解させる電気化学的反応が引き起こされてコレクタ層が剥き出しになる。これらの反応は又、電気化学的バッテリー - セル (battery-cell) 効果で潜在的に危険なガス (特にジヒドロゲン (水素ガス)) を生じさせる場合がある。

【0018】

最後に、アルミニウムコレクタ層及びポリマー電極層の場合、コレクタ層の表面のところにアルミナが存在することにより、コレクタ層への電極層の付着不足が生じる。

10

20

30

40

50

これら現象の全てにより、コレクタ層の消費が電力貯蔵装置の寿命中に終わってしまい、動作中の装置の特性が著しく損なわれる場合がある。

【0019】

本発明の目的は、電気化学的電力貯蔵装置の寿命中、コレクタ層を保存することにある。

【0020】

この課題は、本発明によれば、電極層及び電極層と関連したコレクタ層を有する電力貯蔵装置において、金属窒化物で作られたバリヤ層を更に有し、バリヤ層は、電極層とコレクタ層との間に挿入され、バリヤ層は、コレクタ層までの電解質中に含まれているイオンの拡散を阻止するようになっていることを特徴とする電力貯蔵装置によって解決される。

10

【0021】

バリヤ層は、コレクタを電解中に存在する反応性化学種から保護する。

【0022】

加うるに、バリヤ層は、電極層中の黒鉛電荷の存在により引き起こされる電気化学的反応に対する抑制剤としての役割を果たす。

【0023】

バリヤ層は、有利には、以下の特徴を有するのが良い。

- バリヤ層は、窒化チタン (TiN)、窒化クロム (CrN)、又は窒化アルミニウムチタン (TiAlN) で作られている。

- バリヤ層は、金属窒化物  $MeN_x$  で作られ、Me は、1種類又は2種類以上の金属であり、このバリヤ層は、0.85 ~ 1.05 の化学当量  $x$ 、10 ~ 30 ナノメートルの結晶粒度、及び 0.15 ~ 0.30 マイクロメートルの厚さを有する。

20

- バリヤ層は、柱状構造を有する。

- バリヤ層は、反応性マグネトロンスパッタリング又はプラズマ励起電子銃による反応性蒸着により形成されている。

- バリヤ層は、粒状構造を有する。

- バリヤ層は、反応性アーク蒸着又はプラズマ励起を行わない反応性電子銃蒸着によって形成されている。

【0024】

本発明は又、電極層及び電極層と関連したコレクタ層を有する電力貯蔵装置の組立て方法であって、金属窒化物で作られたバリヤ層を電極層とコレクタ層との間に挿入するステップを有し、バリヤ層は、コレクタ層までの電解質中に含まれているイオンの拡散を阻止するようになっていることを特徴とする方法に関する。

30

【0025】

この組立て方法は、有利には、電力貯蔵装置に求められる寿命に従ってバリヤ層の結晶粒度パラメータ、厚さパラメータ、及び化学当量パラメータを選択する予備ステップを有する。

【0026】

加うるに、この方法は、有利には、以下の特徴を有するのが良い。

- バリヤ層は、金属窒化物  $MeN_x$  で作られ、Me は、1種類又は2種類以上の金属であり、このバリヤ層は、0.85 ~ 1.05 の化学当量  $x$ 、10 ~ 30 ナノメートルの結晶粒度、及び 0.15 ~ 0.30 マイクロメートルの厚さを有する。

40

- この方法は、バリヤ層を蒸着によりコレクタ層の表面上に形成するステップを有する。

- この方法は、バリヤ層を蒸着により、電極層の表面上に形成するステップを有する。

- この方法は、バリヤ層と接触するようになったコレクタ層の表面を汚れ落としする予備ステップを有する。

- この方法は、バリヤ層を反応性マグネトロンスパッタリング、プラズマ励起電子銃による反応性蒸着、反応性アーク蒸着、プラズマ励起を行わない反応性電子銃蒸着、又は確かに、選択されたパラメータを備えるバリヤ層を有することができるようにする任意他の

50

方法によって形成するステップを有する。

【0027】

他の特徴及び利点は、以下の説明から明らかになり、この説明は、純粹に例示であって、本発明を限定するものではなく、かかる説明を添付の図面を参照して読むべきである。

第1の実施形態では、電気化学的電力貯蔵装置は、図1に示す構成に従って、複数個の多層一体形組立体の積層によって形成されている。この第1の実施形態は、スーパーキャパシタ構造の代表例である。

【0028】

この装置を作るには、多層一体形組立体を巻くか、複数個の多層一体形組立体を積み重ねるかのいずれかを行うのが良い。かくして、組立体は、図1に示す一体形組立体によって定められる繰り返し形態を有する。

10

【0029】

多層一体形組立体は、第1のコレクタ層1、第1のバリヤ層2、第1の電極層3、第1の分離層4、第2の電極層5、第2のバリヤ層6、第2のコレクタ層7、第3のバリヤ層8、第3の電極層9、第2の分離層10、第4の電極層11及び第4のバリヤ層12を有する。電気化学的装置は、液体電解質13を更に有する。

【0030】

第1のコレクタ層1は、第1の電極層3及び隣りの一体形組立体の第4の電極層11と関連している。換言すると、第1のコレクタ層1は、第1の電極層3及び隣りの組立体の第4の電極層11から来る電流を集めるために第1の電極層3及び隣りの組立体の第4の電極層11と電氣的接触状態にある。

20

【0031】

第1のバリヤ層2は、第1のコレクタ層1と第1の電極層3との間に挿入されている。第1のバリヤ層2は、導電性であり（即ち、バリヤ層2は、電子を伝えるようになっている）、したがって、第1のコレクタ層1及び第1の電極層3は、バリヤ層2によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0032】

第1の分離層4は、2つの電極層3, 5相互間に位置する多孔質層である。分離層4及び電極層3, 5には液体電解質13が含浸させてある。分離層は、第1の電極層3と第2の電極層5を互いに距離を置いたところに保持する一方で、依然としてこれら2つの電極相互間の電解質13のイオンの循環を可能にするために用いられている。

30

【0033】

第2のコレクタ層7は、第1に第2の電極層5及び第2に第3の電極層9と関連している。換言すると、第2のコレクタ層7は、第2の電極層5及び第3の電極層9から来た電流を集めるために第2の電極層5及び第3の電極層9と電氣的に接触状態にある。

【0034】

第2のバリヤ層6は、第2のコレクタ層7と第2の電極層5との間に挿入されている。第2のバリヤ層6は、導電性であり、したがって、第2のコレクタ層7と第2の電極層5は、バリヤ層6によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0035】

40

第3のバリヤ層8は、第2のコレクタ層7と第3の電極層9との間に挿入されている。第3のバリヤ層8は、導電性であり、したがって、第2のコレクタ層7と第3の電極層9は、バリヤ層8によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0036】

第2の分離層10は、2つの電極層9, 11相互間に位置している。分離層10及び電極層9, 11には液体電解質13が含浸させてある。分離層は、第3の電極層9と第4の電極層11を互いに距離を置いたところに保持する一方で、依然としてこれら2つの電極相互間の電解質13のイオンの循環を可能にするために用いられている。

【0037】

第4のバリヤ層12は、第4の電極層11と隣りの一体形組立体の第1のコレクタ層1

50

(破線で示されている)との間に挿入されている。第4のバリア層12は、導電性であり、したがって第4の電極層11と第1のコレクタ層1は、バリア層12によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0038】

電極層3, 5, 9, 11は、ポリマーと活性電荷の混合物を含む組成物で作られている。

【0039】

コレクタ層1, 7は、アルミニウムで作られている。

【0040】

液体電解質13は、25で粘度が0.5~1.5センチストークス(毎秒 $10^{-6}$ 平方メートル)のオーダの電解質である。液体電解質13は、例えばアセトニトリル、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート又はこれらの化合物の混合物若しくは確かに水及び導電性塩、例えばテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ )で作られた組成物を含む。

【0041】

バリア層2, 6, 8, 12は、窒化チタン( $\text{TiN}_x$ )で作られている。各バリア層2, 6, 8, 12は、 $x=0.97$ の化学当量及び高密度形態学的構造を有し、即ち、固有の多孔性を備えていない。バリア層2, 6, 8, 12の化学当量は、コレクタ層1又は7と関連の電極層3, 5, 9, 11との間のインターフェイスのところに自然に存在する攻撃的な反応性化学種(例えば $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{HCN}$ )に対して各バリア層2, 6, 8, 12の中和性を保証するために用いられる。

【0042】

第2の実施形態によれば、電気化学的電力貯蔵装置は、図2に示す形態に従って複数個の多層一体形組立体の積層によって形成されている。この第2の実施形態は、リチウムポリマー電池構造体の代表例である。

【0043】

この装置は、多層一体形組立体を丸めるか複数個の多層一体形組立体を積み重ねるかのいずれかにより作れる。かくして、組立体は、図1に示す一体形組立体によって定められる繰り返し形態を有する。

【0044】

多層一体形組立体は、複数個の層を積み重ねることによって形成されている。スタック(積み重ね体)は、コレクタ層1、第1のバリア層2、第1の電極層3(正極)、第1の固体電解質層14、第2の電極層15(負極)、第2の固体電解質層16、第3の電極層11(正極)、第2のバリア層12を有している。

【0045】

正極層3, 11の各々は、コレクタ層と関連している。

【0046】

第1の電極層3は、コレクタ層1と関連し、第3の電極層11は、隣りの一体形組立体のコレクタ層1(破線で示されている)と関連している。

【0047】

第1のバリア層2は、第1のコレクタ層1と第1の電極層3との間に挿入されている。第1のバリア層2は、導電性であり(即ち、バリア層2は、電子を伝えるようになっている)、したがって、第1のコレクタ層1及び第1の電極層3は、バリア層2によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0048】

第2のバリア層12は、第2の電極層11と隣りの一体形組立体のコレクタ層1との間に挿入されている。第2のバリア層12は、導電性であり、したがって、第2の電極層11とコレクタ層1は、バリア層12によって互いに電氣的接触関係をなすようになっている。

【0049】

10

20

30

40

50

負極層 15 は、コレクタ層と関連していないことに注目されよう。負極層 15 はそれ自体、電流収集機能を実行する。

【0050】

電解質層 14, 16 は、25 で粘度が 3 ~ 4 センチストークス (毎秒  $10^{-6}$  平方メートル) のオーダの固体電解質で作られている。固体電解質は、例えばポリオキシエチレン (POE) 又はポリエチレングリコール (PEG) 及び導電性塩、例えばリチウムビス-(トリフロロ-メチル-スルフォニル)イミド (LiTFSi) で作られた組成物を含む。

【0051】

図 3 及び図 4 は、基板上に蒸着された保護層の構造を概略的に示している。

10

【0052】

これらの図では、保護層 2 が、基板層 1 の表面上に蒸着されている。

【0053】

図 3 で理解できるように、層 2 は、基板層 1 を形成する結晶粒の寸法に実質的に等しく又はこれよりも大きい平均寸法を備えた結晶粒で作られている。

【0054】

図 4 では、層 2 は、基板層 1 を形成する結晶粒の寸法よりも非常に小さい平均寸法を備えた結晶粒で作られている。

【0055】

基板表面の全体的且つ連続した被覆を行うには、保護層の平均結晶粒度が基板層表面の粗さよりも小さいことが必要である。

20

【0056】

事実、層 2 の結晶粒度が基板層 1 (図 3) の粗さのオーダのものであれば、基板の表面の大部分は、層 2 によって覆われることはないであろう。さらに、層 2 は、機械的に脆弱であり且つ多孔質になりやすいであろう。液体電解質媒体 (代表的には、スーパーキャパシタの場合) では、結晶粒相互間の隙間は、電解質で満たされることになる。いずれの場合でも、保護層には、基板層に対してバリア機能を果たさないであろう。

【0057】

他方、層 2 の結晶粒度が基板層 (図 4) の粗さよりも極めて小さい場合、基板層の表面は、全体が保護層 2 で覆われることになる。保護層 2 は、元々高密度であるコレクタ層 1 に機械的に取り付けられ、バリア機能を果たすことができよう。

30

【0058】

図 5 は、基板層の表面プロフィールを示している。

【0059】

プロフィールラインは、一連の山部と谷部で作られている。

【0060】

ベースラインは、プロフィールラインの平均直線である。

【0061】

相加平均差  $R_a$  は、山部又は谷部の頂点とベースラインとの差の絶対値の相加平均である。

40

【0062】

標準偏差  $R_q$  は、山部又は谷部の頂点とベースラインとの差の 2 次平均である。

【0063】

表面の粗さの垂直成分に関して知られている従来型粗さ特性 ( $R_a$ ,  $R_q$ ) とは別に、本出願人は、表面の粗さの水平成分の 2 つの特徴的な大きさ又は量も定義する。

【0064】

$S_m$  で示されたベースラインの 2 つの連続した上方クロッシング相互間の平均距離は、粗さプロフィールから求められる。

【0065】

【数 1】

$$S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$$

【0066】

$S_m$  は、表面の谷部の平均幅又は平均結晶粒度を意味している。

【0067】

$q$  で示された平均 2 次勾配は、粗さプロフィールの勾配の 2 次平均である。

【0068】

$q$  で示された平均 2 次波長は、平均 2 次粗さ量及び平均 2 次勾配  $q$  から求められる 10

【0069】

【数 2】

$$\lambda q = 2\pi \frac{R_q}{\Delta_q}$$

【0070】

$q$  は、表面粗さの周期性を意味している。

【0071】

かくして、図 4 に示すように、バリア層 2 は、好ましくは、 $S_m$  又は  $q$  の 1 / 40 のオーダの平均結晶粒度を有し、 $S_m$  又は  $q$  は、基板層表面の粗さの水平成分を特徴付けるパラメータである。 20

【0072】

この条件を満足させた場合、バリア層を任意の基板形態学的構造（滑らかな構造、粗い構造、線条のある構造、化学作用又は電子衝撃、イオン衝撃又は顆粒衝撃によってエッチングされた構造等）上に蒸着させることができる。

【0073】

実施例 1 ~ 12

液体電解質を備えた複数個のスーパーキャパシタを形成した（25 において粘度 2 センチストロークス）。 30

【0074】

各スーパーキャパシタは、窒化チタン（ $TiN_x$ ）で作られたバリア層を有していた。バリア層は、平均結晶粒度、厚さ及び所与の化学当量を有していた。

【0075】

化学当量  $x$  は、窒素原子（ $N$ ）の数とバリア層中に含まれているチタン元素（ $Ti$ ）の数の比として定義される。

【0076】

結果的に得られたスーパーキャパシタの寿命を測定した。

【0077】

スーパーキャパシタに関し、寿命  $n$  は、70 において  $n$  時間にわたり 2 . 3 ~ 2 . 8 ボルトの電圧での電力供給に相当する。 40

【0078】

スーパーキャパシタは、その元の容量の 20 % を失った時点でその寿命の終わりに達したと考えられる。

【0079】

結果は表 1 に記載されている。

【0080】

【表 1】

表 1 ーバリア層のパラメータ（結晶粒度、厚さ及び化学当量）による液体電解質を備えたスーパーキャパシタの寿命

	結晶粒度 (nm)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	化学当量 x	寿命 n
実施例 1	40 ± 5	0.23	0.80	125
実施例 2	40 ± 5	0.25	0.95	300
実施例 3	40 ± 5	0.35	0.95	600
実施例 4	30 ± 5	0.21	0.77	200
実施例 5	30 ± 5	0.08	0.95	300
実施例 6	30 ± 5	0.20	0.99	1000
実施例 7	30 ± 5	0.30	0.85	1000
実施例 8	30 ± 5	0.39	0.96	3000
実施例 9	20 ± 5	0.08	0.97	600
実施例 10	20 ± 5	0.16	0.83	900
実施例 11	20 ± 5	0.15	0.95	1200
実施例 12	20 ± 5	0.23	0.99	2100

10

## 【0081】

20

図 6 ~ 図 14 は、スーパーキャパシタの種々の寿命に関するバリア層のパラメータ（化学当量、密度及び厚さ）を示す線図である。

## 【0082】

図 6 ~ 図 8 の線図は、40 ± 5 ナノメートルの結晶粒度について作成されたものである。実施例 1、実施例 2 及び実施例 3 は、これらの線図に示されている。

## 【0083】

図 6 の線図では、灰色のゾーンは、500 よりも長い寿命に相当している。

## 【0084】

図 7 の線図では、灰色のゾーンは、1000 よりも長い寿命に相当している。

## 【0085】

30

図 8 の線図では、灰色のゾーンは、2000 よりも長い寿命に相当している。

## 【0086】

図 9 ~ 図 11 の線図は、30 ± 5 ナノメートルの結晶粒度について作成されたものである。実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6、実施例 7 及び実施例 8 は、これらの線図に示されている。

## 【0087】

図 9 の線図では、灰色のゾーンは、500 よりも長い寿命に相当している。

## 【0088】

図 10 の線図では、灰色のゾーンは、1000 よりも長い寿命に相当している。

## 【0089】

40

図 11 の線図では、灰色のゾーンは、2000 よりも長い寿命に相当している。

## 【0090】

図 12 ~ 図 14 の線図は、20 ± 5 ナノメートルの結晶粒度について作成されたものである。実施例 9、実施例 10、実施例 11 及び実施例 12 は、これらの線図に示されている。

## 【0091】

図 12 の線図では、灰色のゾーンは、500 よりも長い寿命に相当している。

## 【0092】

図 13 の線図では、灰色のゾーンは、1000 よりも長い寿命に相当している。

## 【0093】

50

図14の線図では、灰色のゾーンは、2000よりも長い寿命に相当している。

【0094】

実施例13~24

固体電解質を備えた複数個のリチウムポリマー電池を形成した(25において粘度>2センチストロークス)。

【0095】

各電池は、窒化チタン(TiN<sub>x</sub>)で作られたバリア層を有していた。バリア層は、平均結晶粒度、厚さ及び所与の化学当量を有していた。

【0096】

化学当量xは、窒素原子(N)の数とバリア層中に含まれているチタン元素(Ti)の数の比として定義される。

10

【0097】

結果的に得られた電池の寿命を測定した。

【0098】

所与の電池に関し、寿命nは、90(電池の動作温度)において2ボルトと3.3ボルトとの間でのn回の充電/放電サイクルに相当しており、充電段階の持続時間は、4時間であり、放電段階の持続時間は、2時間であった。

【0099】

電池は、その元の容量の20%を失った時点でその寿命の終わりに達したと考えられる。

20

【0100】

結果は表2に記載されている。

【0101】

【表2】

表2-バリア層のパラメータ(結晶粒度、厚さ及び化学当量)による固体電解質を備えた電池の寿命

	結晶粒度 (nm)	厚さ (μm)	化学当量 x	寿命 n
実施例13	40±5	0.23	0.80	1100
実施例14	40±5	0.25	0.95	1200
実施例15	40±5	0.35	0.95	1350
実施例16	30±5	0.21	0.77	950
実施例17	30±5	0.08	0.95	400
実施例18	30±5	0.20	0.99	1200
実施例19	30±5	0.30	0.85	1100
実施例20	30±5	0.39	0.96	1300
実施例21	20±5	0.08	0.97	550
実施例22	20±5	0.16	0.83	1050
実施例23	20±5	0.15	0.95	1100
実施例24	20±5	0.23	0.99	1200

30

40

【0102】

図15は、電池の種々の寿命に関するバリア層のパラメータ(化学当量、密度及び厚さ)を示す線図である。この線図は、20±5ナノメートル、30±5ナノメートル及び40±5ナノメートルの結晶粒度について作成されたものである。実施例13~実施例24は、この線図に示されている。

【0103】

この線図では、黒色で表されたゾーンは、線に等しく又はこれよりも長い寿命に相当している。固体電解質を備えた電力貯蔵装置の場合、バリア層の平均結晶粒度は、電力貯蔵

50

装置の寿命に対する影響は僅かであることが注目されよう。

【0104】

図16は、本発明の一実施形態としての電気化学的装置の組立て方法のステップを概略的に示している。第1のステップ100によれば、コレクタ層1の表面を汚れ落としする。この汚れ落としステップは、コレクタ層1の表面上に存在する酸化物及び表面付着物（グリース、炭化水素等）の表層膜を除去するステップから成る。

【0105】

この第1の汚れ落としステップは、例えば、プラズマによる処理又はイオン衝撃の技術によって行われる。用いられるガスは、アルゴンである（が、ことによると、ジヒドロゲン $H_2$ 又はアンモニア $NH_3$ を含む場合がある）。作業圧力は、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ ミリバールである。プラズマ発生器の出力は、1～10キロワットであり、処理の持続時間は、およそ10～30秒である。

10

【0106】

第2のステップ200によれば、予想寿命に従ってバリヤ層のパラメータ（結晶粒度、厚さ、化学当量）を選択する。

【0107】

このステップの実施中、図6～図14の線図又は図15の線図を参照すべきである。

【0108】

第3のステップ300によれば、コレクタ層1の汚れ落としされた表面に制御された結晶粒度、厚さ及び化学当量のバリヤ層2を蒸着又は被着させる。

20

【0109】

一オプションによれば、この第3ステップは、プラズマ支援（励起）電子銃蒸着による蒸着技術によって行われる。蒸着は、作業圧力が $10^{-2} \sim 10^{-4}$ ミリバールであり、電子銃出力が25～75キロワットであり、基板（コレクタ）が100未満の温度状態に保持され、ガス流（ジニトロゲン（窒素ガス） $N_2$ ）が $10 \sim 10^4$  s c c m（毎分の標準立方センチメートル）の状態で行われる。

【0110】

別のオプションによれば、この第3ステップは、アーク蒸着による蒸着技術によって行われる。蒸着は、作業圧力が $10^{-2} \sim 10^{-4}$ ミリバールであり、アーク発生器出力が25～75キロワットであり、基板（コレクタ）が100未満の温度状態に保持され、ガス流（ジニトロゲン $N_2$ ）が $10 \sim 10^4$  s c c m（毎分の標準立方センチメートル）の状態で行われる。

30

【0111】

さらに別のオプションによれば、この第3ステップは、反応性マグネトロンスパッタリングによる蒸着技術によって行われる。蒸着は、作業圧力が $10^{-2} \sim 10^{-4}$ ミリバールであり、反応性マグネatron発生器出力が5～30キロワットであり、基板（コレクタ）が100未満の温度状態に保持され、ガス流（ジニトロゲン $N_2$ ）が $10 \sim 10^4$  s c c m（毎分の標準立方センチメートル）の状態で行われる。

【0112】

第4のステップ400によれば、電極層3とこれに関連したコレクタ層1を組み立ててバリヤ層2が電極層3とコレクタ層1との間に位置するようにする。

40

【0113】

今述べた組立て方法では、バリヤ層をコレクタ層の表面上に蒸着させる。

【0114】

固体電解質を備えた電力貯蔵装置の場合、バリヤ層を電極層上に蒸着させても良い。

【0115】

この場合、第3のステップ300の実施中、制御された結晶粒度、厚さ及び化学当量のバリヤ層2を電極層3の表面上に蒸着させるのが良い。

【0116】

一オプションによれば、この第3ステップは、反応性マグネトロンスパッタリングによ

50

る蒸着技術により行われる。蒸着は、作業圧力が  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  ミリバールであり、出力が  $0.5 \sim 5$  キロワットであり、基板（電極）が  $25$  未満の温度状態に保持され、ガス流（ジニトロゲン  $N_2$ ）が  $1 \sim 103$  s c c m（毎分の標準立方センチメートル）の状態で行われる。

【0117】

図17は、バリア層の化学当量パラメータ及び結晶粒度パラメータに従ってバリア層の蒸着を行う技術を概略的に示す線図である。

【0118】

電子銃を用いる反応性蒸着による蒸着技術（領域A）は、 $0.7 \sim 0.8$ の化学当量x及び $40 \sim 50$ ナノメートルの結晶粒度を得るのに適している。

10

【0119】

アークを用いる反応性蒸着による蒸着技術（領域）Bは、 $0.9 \sim 1$ の化学当量x及び $40 \sim 50$ ナノメートルの結晶粒度を得るのに適している。

【0120】

連続電力供給型の標準用途（nの寿命 = 1, 000）における液体電解質を備えた電力貯蔵装置の寿命に関し、電力貯蔵装置は、パラメータが領域Eによって定められたバリア層を有する。領域Eは、 $0.85 \sim 1.05$ の化学当量及び $10 \sim 30$ ナノメートルの結晶粒度に相当している。

【0121】

電気車両型の標準用途（nの寿命 = 1, 000）における固体電解質を備えた電力貯蔵装置の寿命に関し、電力貯蔵装置は、パラメータがF領域によって定められたバリア層を有する。領域Fは、 $0.75 \sim 1.05$ の化学当量及び $10 \sim 40$ ナノメートルの結晶粒度に相当している。

20

【0122】

図18は、蒸着条件に従ってバリア層構造を概略的に示す線図である。 $t_s$ は、基板（コレクタ層）の温度を意味し、 $t_m$ は、蒸着物質（バリア層）の熔融温度を意味している。

【0123】

この線図は、蒸着物質の構造が粒状であって多孔質である第1のゾーン（ゾーン1）、蒸着物質の構造が柱状である第2のゾーン（ゾーン2）及び蒸着物質の構造が結晶質である第3のゾーン（ゾーン3）を有している。

30

【0124】

最も高い密度を提供する蒸着形態学的構造は、結晶構造の成長（ゾーン3）によって得られる。しかしながら、かかる成長は、基板（コレクタ又は電極）が多結晶質であり且つ粗いので可能ではない。

【0125】

むしろ、密度要件を最も満足しそうな蒸着形態学的構造は、柱状構造の成長（ゾーン2）によって得られる。この種の成長は、反応性マグネトロンスパッタリングによる蒸着の場合及びプラズマ励起電子銃を用いる反応性蒸着による蒸着の或る特定の形態で観察される。

40

【0126】

また、密度要件を満足するのに適した蒸着の形態学的構造は、粒状構造の成長（ゾーン1）によって得られる。この種の成長は、反応性アーク蒸着又はプラズマ励起が行われない反応性電子銃蒸着による蒸着の場合に観察される。しかしながら、得られる層は、当然多孔質であり、密度要件を満足することができるのは、結晶粒度が非常に小さい（例えば原子間力顕微鏡によって測定して見かけの直径が $20$ ナノメートル未満）場合だけであり、これは、達成するのが困難な非常に低い圧力（ $< 10$ ミリトル）で動作しなければならない。というのは、窒化反応では、ジニトロゲン流（ $N_2$ ）の存在が必要だからである。

【0127】

高密度蒸着形態学的構造を達成できるのは、基板の表面上の酸化物及び水酸化物（例え

50

ばアルミニウム系コレクタの場合アルミナ及び水酸化アルミニウム又は例えば銅系コレクタの場合銅酸化物( $CuO_x$ )が蒸着そのものの実施前に除去されている場合だけである。この場合、金属窒化物系バリヤ層の形成前にコレクタの表面の汚れ落としステップ100が必要である。

【図面の簡単な説明】

【0128】

【図1】本発明の第1の実施形態としての電気化学的電力貯蔵装置中の多層一体型組立体を概略的に示す図である。

【図2】本発明の第2の実施形態としての電気化学的電力貯蔵装置中の多層一体型組立体を概略的に示す図である。

10

【図3】バリヤ層の構造を概略的に示す図である。

【図4】バリヤ層の構造を概略的に示す図である。

【図5】コレクタ層の表面プロフィールを概略的に示す図である。

【図6】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図7】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図8】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図9】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

20

【図10】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図11】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図12】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図13】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図14】液体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

30

【図15】固体電解質を備えた電気化学的電力貯蔵装置の種々の寿命に関するコレクタ層のパラメータ(化学当量、密度、厚さ)を表す線図である。

【図16】本発明の一実施形態による電気化学的装置の組立て方法のステップを概略的に示す図である。

【図17】バリヤ層の化学当量パラメータ及び結晶粒度に従ってバリヤ層の蒸着のための技術を概略的に示す線図である。

【図18】蒸着条件に従ってコレクタ層の構造を概略的に示す線図である。

【図1】

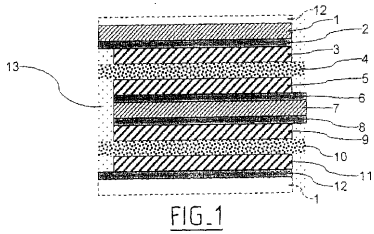


FIG.1

【図2】

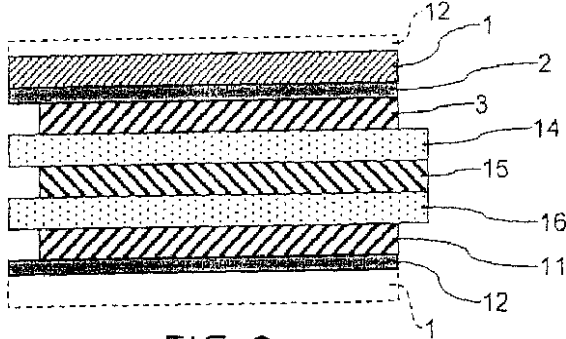


FIG.2

【図3】

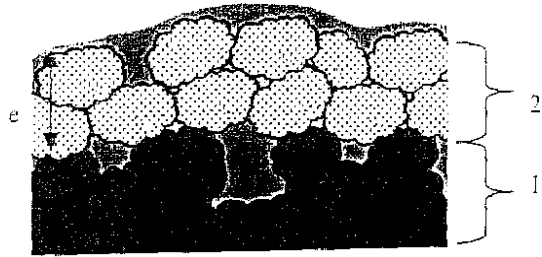


FIG.3

【図4】

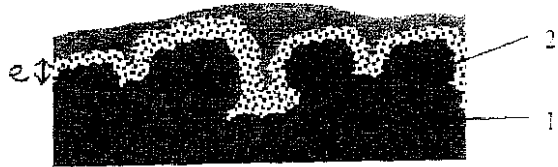
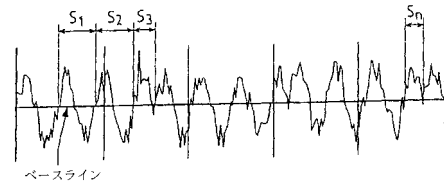
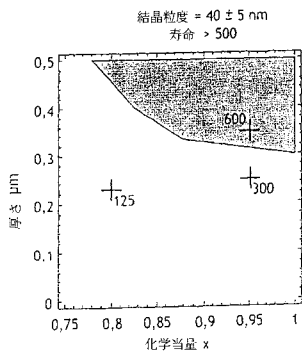


FIG.4

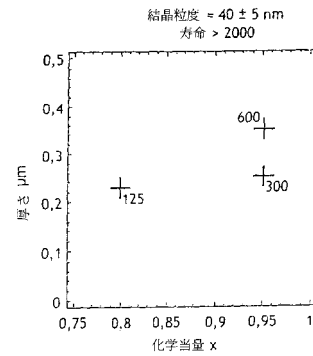
【図5】



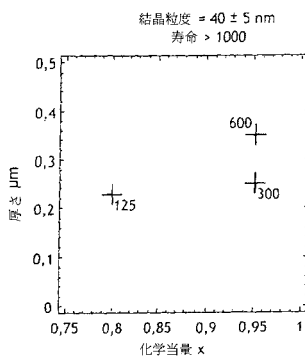
【図6】



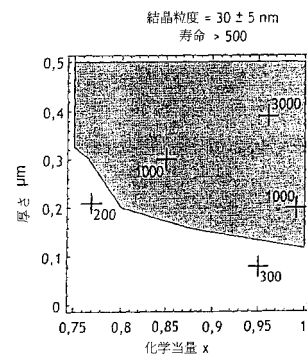
【図8】



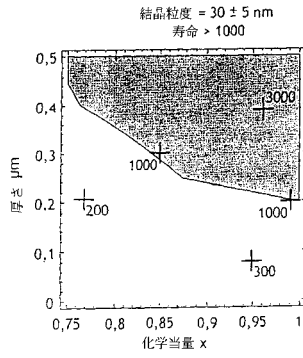
【図7】



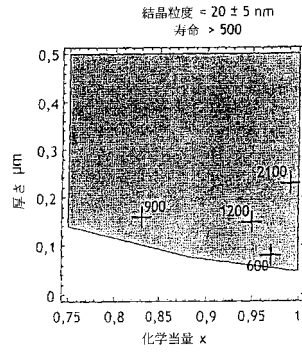
【図9】



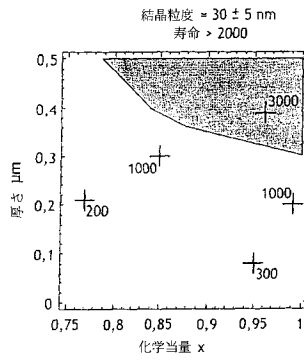
【図10】



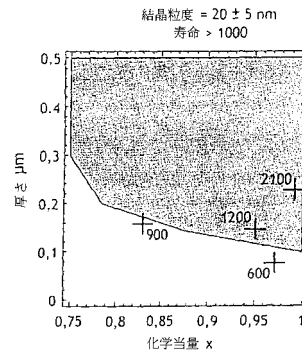
【図12】



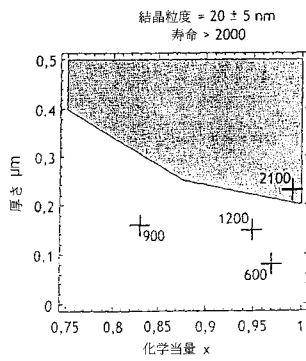
【図11】



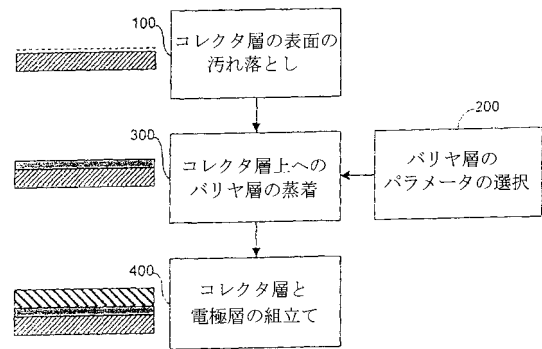
【図13】



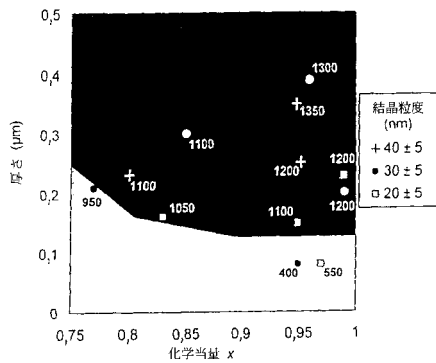
【図14】



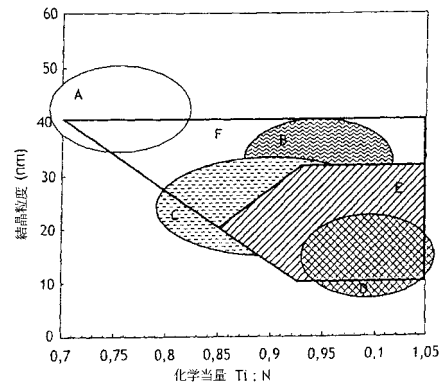
【図16】



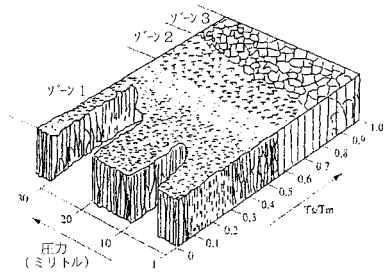
【図15】



【図17】



【図18】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジャン ミシェル、デボン  
フランス国カンペール、プールパール、デ、フレル、マイエ、30

審査官 竹口 泰裕

(56)参考文献 特表2005-516412(JP,A)  
米国特許第06565701(US,B1)  
特開2004-055247(JP,A)  
特開平05-308034(JP,A)  
特表2005-524974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/00、9/016-9/02、9/025、  
9/038、9/058、9/07、9/10、  
9/155、9/21、9/26-9/28、  
H01M 4/64-4/84