

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極材料を製膜して正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記正極活物質膜をアニールするアニール工程と、
上記アニール工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 2】

上記リチウムイオン導入工程後、上記正極活物質膜に逆スパッタリングを行う逆スパッタリング工程をさらに有する請求項 1 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

10

【請求項 3】

上記正極材料は、リチウムと遷移金属とを有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 1 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 4】

上記正極材料は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 1 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 5】

上記アニール工程において、大気中 300 ~ 1000 でアニールを行う請求項 1 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 6】

上記アニール工程において、真空中 100 ~ 1000 でアニールを行う請求項 1 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

20

【請求項 7】

基板を加熱しながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記製膜工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 8】

上記リチウムイオン導入工程後、上記正極活物質膜に逆スパッタリングを行う逆スパッタリング工程をさらに有する請求項 7 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

30

【請求項 9】

上記正極材料は、リチウムと遷移金属とを有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 7 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 10】

上記正極材料は、層状構造を有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 7 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 11】

上記製膜工程において、基板の加熱温度は 100 ~ 1000 である請求項 7 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 12】

磁場をかけながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記製膜工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の正極の製造方法。

40

【請求項 13】

上記リチウムイオン導入工程後、上記正極活物質膜に逆スパッタリングを行う逆スパッタリング工程をさらに有する請求項 12 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 14】

上記正極材料は、リチウムと遷移金属とを有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 12 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

50

【請求項 15】

上記正極材料は、層状構造を有するリチウム複合酸化物を含む
請求項 12 記載の薄膜電池の正極の製造方法。

【請求項 16】

正極活物質膜と負極活物質膜と固体電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
正極材料を製膜し上記正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記正極活物質膜をアニールするアニール工程と、
上記アニール工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の製造方法。

10

【請求項 17】

正極活物質膜と負極活物質膜と固体電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
基板を加熱しながら正極材料を製膜し上記正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記製膜工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の製造方法。

【請求項 18】

正極活物質膜と負極活物質膜と固体電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
磁場をかけながら正極材料を製膜し上記正極活物質膜を形成する製膜工程と、
上記製膜工程後、上記正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、薄膜電池の正極の製造方法、および薄膜電池の製造方法に関する。さらに詳しくは、薄膜リチウムイオン二次電池の正極の製造方法、および薄膜リチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

近年の携帯電子技術の目覚ましい発達により、携帯電話やノートブック型パーソナルコンピュータ等の携帯型電子機器は、高度情報化社会を支える基盤技術と認知されてきた。さらに、これらの機器の高機能化に関する研究開発は精力的に進められており、それに比例して、携帯型電子機器の消費電力も増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は、長時間駆動が求められており、必然的に駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が望まれている。

【0003】

携帯型電子機器に内蔵される電池の占有体積や重量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブを利用したリチウムイオン二次電池は、優れたエネルギー密度を有することから、携帯型電子機器に広く使用されている。

40

【0004】

リチウムイオン二次電池の中でも、薄膜技術を利用して電池を形成した薄膜リチウムイオン二次電池は、より一層の小型化および軽量化を実現でき、ICカードや小型の電子機器の動力源として期待されている。

【0005】

例えば、特許文献 1 に記載されている薄膜リチウムイオン二次電池は、基板上に、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層が積層された構成を有している。各層（薄膜）の形成方法としては、スパッタリング法、CVD、真空蒸着法、電子線蒸着法、レーザアブレーション、ゾルゲル法などを用いる。

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 1 6 3 3 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、従来の製造方法で得られた薄膜リチウムイオン二次電池では、正極の利用効率が悪い問題があった。

【 0 0 0 8 】

したがって、この発明の目的は、正極の利用効率を向上させることができる薄膜電池の正極の製造方法、および薄膜電池の製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本願発明者等は、上述した課題を解決するべく、薄膜電池の正極の利用効率が悪い原因を検討したところ以下の(1)～(2)の知見を得た。(1)正極活物質膜の結晶性が悪い。(2)スパッタリングのターゲット作製時およびスパッタリング中にリチウムの量が減少している。

【 0 0 1 0 】

したがって、(1)～(2)を改善することによって、正極の利用効率を向上させることができる薄膜電池の正極の製造方法、および薄膜電池の製造方法を提供できることを見出した。

20

【 0 0 1 1 】

すなわち、上述した課題を解決するために、第1の発明は、
正極材料を製膜して正極活物質膜を形成する製膜工程と、
正極活物質膜をアニールするアニール工程と、
アニール工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程とを有する薄膜電池の正極の製造方法である。

【 0 0 1 2 】

第2の発明は、
基板を加熱しながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
製膜工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程とを有する薄膜電池の正極の製造方法である。

30

【 0 0 1 3 】

第3の発明は、
磁場をかけながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
製膜工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程とを有する薄膜電池の正極の製造方法である。

【 0 0 1 4 】

第4の発明は、
正極活物質膜と負極活物質膜と電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
正極活物質膜をアニールするアニール工程と、
アニール工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程とを有する薄膜電池の製造方法である。

40

【 0 0 1 5 】

第5の発明は、
正極活物質膜と負極活物質膜と電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
基板を加熱しながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
製膜工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程とを有する薄膜電池の製造方法である。

【 0 0 1 6 】

50

第 6 の発明は、
正極活物質膜と負極活物質膜と電解質膜とを有する薄膜電池の製造方法であって、
磁場をかけながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、
製膜工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入するリチウムイオン導入工程と
を有する薄膜電池の製造方法である。

【 0 0 1 7 】

第 1 の発明～第 6 の発明では、正極活物質膜の結晶性を向上させ、且つ減少したリチウムを補うことによって、正極の利用効率を向上させることができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

10

この発明によれば、正極の利用効率を向上させることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図 1 は、この発明の実施の形態による薄膜電池の製造方法が適用できる薄膜リチウムイオン電池の一例の断面構造を示す。この薄膜リチウムイオン電池は、基板 1 1 上に、薄膜状の正極集電体膜 1 2 と正極活物質膜 1 3 と固体電解質膜 1 4 と負極活物質膜 1 5 と負極集電体膜 1 6 とが順次積層された構造を有する。

【 0 0 2 0 】

基板 1 1 は、例えば、ガラス、アルミナ、樹脂などの電気絶縁性材料からなる基板、シリコンなどの半導体材料からなる基板、アルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性材料からなる基板などを用いることができる。基板 1 1 の形状としては特に限定されるものではないが、例えば、基板状、シート状、フィルム状、ブロック状などが挙げられる。基板 1 1 は硬いものであっても、可撓性を有するものであってもよく、多様で広範囲のものを使用することができる。

20

【 0 0 2 1 】

正極集電体膜 1 2 は、良好な化学的安定性、電気伝導性を有する材料により構成されていることが好ましい。このような材料としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール、銅、ITO (Indium Tin Oxide: インジウムスズ酸化物)、白金、金、銀、などの金属材料などが挙げられる。

30

【 0 0 2 2 】

正極活物質膜 1 3 は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料によって構成される。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、通常のリチウムイオン二次電池に使用されるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。具体的には、例えば、 LiMn_2O_4 などのスピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (x 、 y は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。) などの層状構造を有するリチウム複合酸化物、 LiFePO_4 などで示されるオリビン構造を有するリチウムリン酸化合物などが挙げられる。また、遷移金属元素の一部を他の元素に置換した固溶体も使用可能である。

40

【 0 0 2 3 】

層状構造のリチウム複合酸化物を用いる場合は、正極集電体膜面に対して、リチウム複合酸化物粒子を構成する層が垂直となるように配向していることが好ましい。放電時には、負極から放出されたリチウムはリチウム複合酸化物の層間に挿入されることから、リチウムが移動しやすくなり、正極活物質膜 1 3 の抵抗を低下させることができるからである。

【 0 0 2 4 】

その他の正極材料としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 などのリチウムを含有しない金属硫化物、金属酸化物、またはポリアニリン若しくはポリチオフェンなどの特定のポリマーなどを使用してもよい。正極材料として、上記したリチウム複合酸化物、

50

金属硫化物および金属酸化物などのうちの何れか一種または複数種を混合して用いるようにしてもよい。

【0025】

負極集電体膜16は、正極集電体膜12と同様に、良好な化学的安定性、電気伝導性を有する材料により構成されていることが好ましい。このような材料としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール、銅、ITO、白金、金、銀、などの金属材料などが挙げられる。負極集電体膜16としては、電子伝導性を有し、且つ負極活物質膜15と反応しない材料であれば、上記した材料以外のものを用いることもできる。

【0026】

負極活物質膜15は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料によって構成される。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料、または金属系材料と炭素系材料との複合材料、リチウムと合金化可能な材料などが用いられる。具体的に、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料としてはグラファイト、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられ、より具体的には熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などの炭素材料を使用することができる。

10

【0027】

例えばグラファイトなどでは、固体電解質膜14に対して、グラファイトを構成する層が垂直となるように配向していることが好ましい。電池10の充電時には、グラファイトを構成する層と層との間にリチウムが吸蔵されるため、リチウムが移動しやすくなり、正極活物質膜13の抵抗を低下させることができるからである。

20

【0028】

リチウムと合金化可能な材料としては多様な種類の金属元素、半金属元素が使用可能であるが、これらは単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、この発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

30

【0029】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、具体的には、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）などが挙げられる。

【0030】

中でも、このような元素としては長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。具体的には、例えば、ケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはスズの単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

40

【0031】

また、スズ（Sn）、コバルト（Co）および炭素（C）を含む合金等も用いることができる。

【0032】

さらに、リチウムを吸蔵および放出することが可能な材料として、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物などを使用してもよい。そして、負極活物質

50

膜 15 では、負極活物質として、上記したリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料などのうちの何れか一種または複数種を混合して用いることも可能である。

【0033】

固体電解質膜 14 は、リチウムイオン導電性があり、電子伝導性が無視できるほど小さい材料によって構成されている。このような材料としては、例えば、 Li_3PO_4 、 LiPON 、NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}$ 、 Sc などの異種元素)、ペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、LISICON 型 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)$ 型 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{In}$ 、 Sc などの異種元素) などが挙げられる。

【0034】

次に、この発明の第 1 の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法について、説明する。この発明の第 1 の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法は、正極材料を製膜して正極活物質膜を形成する製膜工程と、正極活物質膜をアニールするアニール工程と、アニール工程後、リチウムイオンを正極活物質膜に導入するリチウムイオン導入工程と、リチウムイオンを導入後、正極活物質膜に逆スパッタリングを行いエッジングする逆スパッタリング工程とを有する。

【0035】

スパッタリング等で正極材料を製膜して正極活物質膜を形成した薄膜リチウムイオン電池では、正極の利用効率が悪かった。本願発明者等は、正極の利用効率が悪い原因を鋭意検討したところ、以下の(1)～(2)の知見を得た。(1)正極活物質膜の結晶性が悪い。(2)スパッタリングのターゲット作製時およびスパッタリング中にリチウムの量が減少している。

【0036】

(分析例)

(1)の正極活物質膜の結晶性の悪化について説明する。本願発明者等は、以下に説明するようにして製膜後の正極活物質膜の分析を行った。 LiMn_2O_4 粉末を原料粉末として用い、この原料粉末をホットプレスで加圧焼結した後、加工してスパッタリングターゲットを作製した。

【0037】

次に、作製したスパッタリングターゲットを用いて、通常のスパッタリング装置で、基板上に、正極活物質膜を製膜し、正極活物質膜を透過型電子顕微鏡(TEM; Transmission Electron Microscope)で観察した。また、原料粉末および製膜した正極活物質膜を X 線回折(XRD; X-ray diffraction)で分析した。

【0038】

図 2～図 4 に観察および分析結果を示す。図 2A は、正極活物質膜の断面の TEM 像を示す。図 2B は、正極活物質の断面の領域 53 の電子回折図形である。図 3 は、正極活物質膜の X 線回折パターンおよび原料粉末の X 線回折パターンを示す。図 3 において、線 55 は、原料粉末の X 線回折パターンを示し、線 56 は、正極活物質膜の X 線回折パターンを示す。図 4A は、正極活物質膜の断面の TEM 像である。図 4B は、正極活物質膜の領域 61 をクローズアップした TEM 像である。図 4C は、領域 61 のナノビーム回折パターンを示す。

【0039】

図 2B に示すように領域 53 の電子回折図形 52 は、ハローリングであり、矢印 54 が示すように、斑点も確認された。これは、アモルファス中に微結晶が存在することによる。図 3 に示すように、線 56 の正極活物質膜の X 線回折パターンは、ハローピークしか観察されないため、正極活物質膜の結晶性が非常に悪いことが確認された。

【0040】

図 4C に示すように、ナノビーム回折(NBD: nano-beam diffraction)では、結晶の回折スポットが確認された。電子透過方向に複数の微結晶が重なっているため、ネットパターンではないことが確認された。また、図 4B の TEM 像に示すように、領域 62 に

10

20

30

40

50

確認された格子縞の範囲から、微結晶のサイズは約 10 nm と推測された。

【0041】

(分析例)

(2) のスパッタリングのターゲット作製時にリチウムの量が減少している点について説明する。本願発明者等は、以下に説明するようにして、 LiMn_2O_4 粉末からスパッタリングのターゲットを作製し分析を行った。

【0042】

LiMn_2O_4 粉末を原料粉末として、ホットプレスの温度条件や加圧条件を変えて3つのスパッタリングターゲット(ターゲット1~ターゲット3)を作製した。作製した各スパッタリングターゲットと原料粉末である LiMn_2O_4 粉末とを X 線回折で分析した。図5に LiMn_2O_4 粉末および各スパッタリングターゲットの X 線回折パターンを示す。図6に、 $2\theta = 18.0^\circ \sim 19.2^\circ$ 付近における LiMn_2O_4 粉末および各スパッタリングターゲットの X 線回折パターンの拡大図を示す。

10

【0043】

図5および図6において、線71は、原料粉末の X 線回折パターンである。線72は、ターゲット1の X 線回折パターンである。線73はターゲット2の X 線回折パターンである。線74はターゲット3の X 線回折パターンである。

【0044】

図5において、線72の X 線回折パターンに示すように、矢印 a が示す位置に酸化マンガ (Mn_2O_3) の回折ピークが現れた。線74の X 線回折パターンに示すように、矢印 a が示す位置に酸化マンガ (Mn_2O_3) の回折ピークが現れた。図6において、線72、線73および線74では、線71の $2\theta = 18.8^\circ$ 付近に現れる回折ピークの位置からずれた位置に、回折ピークが現れた。

20

【0045】

以上より、原料粉末から作製したスパッタリングターゲットでは、ターゲット作製時に原料粉末の LiMn_2O_4 からリチウムが抜けたり、 LiMn_2O_4 の一部が分解し、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と Mn_2O_3 との混合物となっていたりすることによって、リチウム量が減少していることがわかった。

【0046】

また、スパッタリング中にもリチウムが蒸発してしまうので、正極活物質膜中のリチウム量は、さらに減少してしまう。

30

【0047】

以上説明した(1)~(2)が正極の利用効率が悪化する原因となるため、(1)~(2)を改善することによって、正極の利用効率を向上させることができる。以下、この発明の第1の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法の各工程について、適宜図面を参照しながら説明する。

【0048】

(製膜工程)

図7は、この発明の第1の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法を説明するための略線図である。図7Aに示すように、基板81上に、正極集電体膜82となる薄膜を形成し、正極集電体膜82上に、正極活物質膜83となる薄膜を形成する。各薄膜は、例えば、PVD (Physical Vapor Deposition: 物理気相成長) 法あるいはCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) 法などの気相法、電気めっき、無電界めっき、塗布法(ゾル-ゲル法、CSD法)などの液相法、SPE (固相エピタキシー) 法、LB (Langmuir-Blodgett: ラングミュアープロジェクト) 法などの固相法により形成することができる。

40

【0049】

PVD法としては、例えば、真空蒸着法、電子ビーム法、レーザアブレーション法、MBE (Molecular Beam Epitaxy: 分子線エピタキシー) 法、MOMBE法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法、グロー放電スパッタリング法、

50

イオンビームスパッタリング法、反応性スパッタリング法などが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

C V D 法としては、例えば、熱 C V D 法、M O C V D (Metal Organic Chemical Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長) 法、R F プラズマ C V D 法、光 C V D 法、レーザ C V D 法、L P E (Liquid Phase Epitaxy) 法などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

例えば、各薄膜の原料となる材料から作製したスパッタリングターゲットを用いて、例えば d c マグネトロンスパッタリング法などによって、各薄膜を形成することができる。スパッタリング時の薄膜を形成するためのガスとしては、例えばアルゴン (A r) を用いることができる。

10

【 0 0 5 2 】

(アニール工程)

次に、図 7 B に示すように正極活物質膜 8 3 に対して、アニールを行う。例えば、通常のアニール炉で、例えば、大気中 3 0 0 ~ 1 0 0 0 でアニールを行い、または真空中 1 0 0 ~ 1 0 0 0 でアニールを行い、または酸素雰囲気中若しくは窒素ガス、アルゴンガスなど不活性ガス雰囲気中で適宜適切な温度で選択してアニールを行う。なお、エキシマレーザ光などのレーザ光、赤外線ランプなどから発するランプ光などにより、アニールを行ってもよい。

【 0 0 5 3 】

(リチウムイオン導入工程)

図 7 C に示すように、基板 8 1 上に正極集電体膜 8 2 と正極活物質膜 8 3 とが順次積層された積層体と、リチウム金属板 8 4 とをそれぞれ電源 8 5 に接続して、正極活物質膜 8 3 をリチウム金属板 8 4 に対向させて電解液 8 6 中に配置させる。そして、所定電圧を印加し放電過程において、リチウムイオン 8 7 を正極活物質膜 8 3 に導入する。電解液は、例えば、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液である。有機溶媒およびリチウム塩は、リチウムイオン二次電池に通常用いられる溶媒、リチウム塩を用いることができる。

20

【 0 0 5 4 】

(逆スパッタリング工程)

図 7 D に示すように、リチウムイオン導入工程後、正極活物質膜 8 3 の表面を清浄するために、正極活物質膜面に対して、逆スパッタリングによるエッジングを行う。その後、さらに有機溶媒などを用いた洗浄や U V オゾン照射などによって表面を綺麗にする。

30

【 0 0 5 5 】

(固体電解質膜等の製膜工程)

次に、正極活物質膜 8 3 上に固体電解質膜 8 8 を製膜し、固体電解質膜 8 8 上に負極活物質膜 8 9 を製膜し、負極活物質膜 8 9 上に負極集電体膜 9 0 を製膜する。固体電解質膜 8 8、負極活物質膜 8 9 および負極集電体膜 9 0 は、正極活物質膜 8 3 と同様の製膜方法によって形成することができる。なお、固体電解質膜 8 8 および負極活物質膜 8 9 は、リチウムイオンが流れやすい方向に配向を制御することが好ましい。以上により、薄膜リチウムイオン電池が得られる。

40

【 0 0 5 6 】

以上説明したこの発明の第 1 の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法では、各工程において、正極活物質膜 8 3 の状態は、以下のように変化する。図 8 に、薄膜リチウムイオン電池の製造方法の各工程における正極活物質膜 8 3 の状態の変化を模式的に示す。

【 0 0 5 7 】

図 8 A は、例えば正極材料である LiMn_2O_4 を原料粉末として正極活物質膜 8 3 を製膜した後、アニール前の正極活物質膜 8 3 の状態を模式的に示す。図 8 A に示すように、アニール前の正極活物質膜 8 3 は、 Li 、 Mn 、 O のアモルファス中に、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 微結晶が存在する状態である。図 8 B は、正極活物質膜 8 3 をアニールした後の正極活

50

物質膜 8 3 の状態を模式的に示す。図 8 B に示すように、アニールを行うことによって、正極活物質膜 8 3 の結晶性が向上した状態となる。図 8 C は、リチウムイオン導入工程後の正極活物質膜 8 3 の状態を模式的に示す。図 8 C に示すように、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 結晶にリチウムが導入され、 LiMn_2O_4 結晶となる。

【0058】

(分析例)

正極活物質膜 8 3 をアニールすることで、結晶性を向上できることを以下に説明する分析によって確認した。以下、製膜後アニール前の正極活物質膜 8 3 とアニール後の正極活物質膜 8 3 とを分析した例について説明する。

【0059】

LiMn_2O_4 粉末を原料粉末として用い、この原料粉末をホットプレスで加圧焼結した後、加工してスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットを用いて、通常のスパッタリング装置で、基板上に正極活物質膜を製膜した。正極活物質膜を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、X 線回折で分析した。

【0060】

また、正極活物質膜に対して、アニールを行った。アニールは、通常のアニール炉で、大気雰囲気中で 600 の温度条件で 6 時間アニールを行った。アニールを行った後、正極活物質膜を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、X 線回折で分析した。さらに、原料粉末である LiMn_2O_4 粉末を X 線回折で分析した。

【0061】

図 9 に、製膜後アニール前の正極活物質膜の X 線回折パターン、アニール後の正極活物質膜の X 線回折パターンおよび原料粉末である LiMn_2O_4 粉末の X 線回折パターンを示す。図 9 において、線 9 1 は、原料粉末の X 線回折パターンである。線 9 2 は、製膜後アニール前の正極活物質膜の X 線回折パターンである。線 9 3 は、アニール後の正極活物質膜の X 線回折パターンである。

【0062】

図 10 に、透過型電子顕微鏡により観察した TEM 像および電子回折図形を示す。図 10 A は、正極活物質膜を形成後、アニール前の正極活物質膜の断面の TEM 像である。図 10 B は、領域 9 4 の電子回折図形である。図 10 C は、アニール後の正極活物質膜の断面の TEM 像である。図 10 D は、領域 9 5 の電子回折図形である。

【0063】

図 9 に示すように、線 9 2 のアニール前の正極活物質膜の X 線回折パターンでは、ハローピークしか確認できなかった。また、図 10 B に示すように、電子回折図形はハローリングであり、矢印 9 6 が示すように、斑点も確認された。すなわち、製膜後アニール前の正極活物質膜 8 3 は、アモルファス状態中に、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の微結晶が存在する状態であることが確認できた。

【0064】

線 9 3 のアニール後の正極活物質膜の X 線回折パターンでは、図 9 に示すような回折ピークが現れた。また、図 10 D に示すように、電子回折図形に、多数の斑点が確認された。すなわち、アニール後の正極活物質膜は、製膜直後の正極活物質膜の状態と比較して、結晶性が向上していることが確認できた。

【0065】

また、以下に説明するようにして、異なる 2 つの温度条件でアニールを行った後の正極活物質膜を、それぞれ X 線回折で分析した。まず、 LiMn_2O_4 粉末を原料粉末として用い、この原料粉末をホットプレスで加圧焼結した後、加工してスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットを用いて、通常のスパッタリング装置で、正極活物質膜を形成した。その後、正極活物質膜に対して、通常のアニール炉で、大気雰囲気 350 6 時間エージングでアニールを行った。また、上記と同様にして形成した正極活物質膜に対して、通常のアニール炉で、大気雰囲気 600 6 時間エージングで、アニールを行った。原料粉末、製膜後アニール前の正極活物質膜、およびアニール後の正極活

10

20

30

40

50

物質膜をそれぞれ X 線回折で調べた。

【 0 0 6 6 】

図 1 1 に、X 線回折パターンを示す。図 1 1 において、線 1 0 1 は、原料粉末の Li_2MnO_4 の X 線回折パターンである。線 1 0 2 は製膜後、アニール前の正極活物質膜の X 線回折パターンである。線 1 0 3 は、スパッタリング後、正極活物質膜を 3 5 0 6 時間エージングで、アニールを行った場合の X 線回折パターンである。線 1 0 4 は、スパッタリング後、正極活物質膜を 6 0 0 6 時間エージングで、アニールを行った場合の X 線回折パターンである。線 1 0 4 では、矢印 b の示す位置に、回折ピークが現れ、結晶化が進行していることが確認された。

【 0 0 6 7 】

この発明の第 1 の実施の形態による電池の製造方法によると、正極活物質膜にアニールを行って結晶性を向上させることによって、正極の利用効率を向上させることができる。また、リチウムイオン導入工程によって、リチウムの補充を行うことで、正極の利用効率を向上させることができる。

【 0 0 6 8 】

次に、この発明の第 2 の実施の形態による電池の製造方法について説明する。この発明の第 2 の実施の形態による電池の製造方法は、基板を加熱しながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、製膜工程後、リチウムイオンを正極活物質膜に導入するリチウムイオン導入工程と、リチウムイオン導入工程後、正極活物質膜に逆スパッタリングを行う逆スパッタリング工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 6 9 】

(製膜工程)

単結晶の基板を用いて、この基板を加熱しつつ、例えば、レーザアブレーション法やスパッタリング法などを施すことによって、基板上に配向性の高い結晶膜である正極集電体膜を形成する。単結晶の基板を用いることでエピタキシャル成長することが可能になり、正極集電体膜の配向性を高めることができる。

【 0 0 7 0 】

次に、基板を加熱しつつ、正極集電体膜上に、例えば、レーザアブレーション法やスパッタリング法などを施すことによって、正極集電体膜上に配向性の高い結晶膜である正極活物質膜を形成する。製膜時の基板温度は、例えば、1 0 0 ~ 1 0 0 0 である。層状構造のリチウム複合酸化物を用いる場合は、正極集電体膜面に対して、リチウム複合酸化物を構成する層が垂直となるように配向を制御すると、リチウムイオンが流れやすいので好ましい。

【 0 0 7 1 】

(リチウムイオン導入工程、逆スパッタリング工程)

第 1 の実施の形態と同様にして、リチウムイオン導入工程を行い、逆スパッタリング工程を行う。なお、リチウムイオン導入工程および逆スパッタリング工程は、第 1 の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。

【 0 0 7 2 】

(固体電解質膜等の製膜工程)

次に、正極活物質膜上に、固体電解質膜を製膜し、固体電解質膜上に、負極活物質膜を製膜し、負極活物質膜上に負極集電体膜を製膜する。なお、負極活物質膜および固体電解質膜は、リチウムイオンが流れやすい方向に配向を制御することが好ましい。以上により、薄膜リチウムイオン二次電池が得られる。

【 0 0 7 3 】

この発明の第 2 の実施の形態による電池の製造方法によると、基板を加熱しながら正極材料を製膜する工程を有するので、正極活物質膜の結晶性を向上させることができ、正極の利用効率を向上させることができる。また、リチウムイオン導入工程によって、リチウムの補充を行うことによって、正極の利用効率を向上させることができる。さらに、比較的低温で正極活物質膜の結晶性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

次に、この発明の第3の実施の形態による電池の製造方法について説明する。この発明の第3の実施の形態による電池の製造方法は、磁場をかけながら正極材料を製膜し正極活物質膜を形成する製膜工程と、リチウムイオンを正極活物質膜に導入するリチウムイオン導入工程と、リチウムイオン導入工程後、正極活物質膜に逆スパッタリングを行う逆スパッタリング工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 7 5 】

(製膜工程)

単結晶の基板を用いて、ターゲットと基板との間に磁場をかけながら、例えば、レーザーアブレーション法やスパッタリング法などを施すことによって、基板上に配向性の高い結晶膜である正極集電体膜を形成する。

10

【 0 0 7 6 】

次に、ターゲットと基板との間に磁場をかけながら、正極集電体膜上に、例えば、レーザーアブレーション法やスパッタリング法などで正極材料を製膜し、正極集電体膜上に配向性の高い結晶膜である正極活物質膜を形成する。磁場は、例えばターゲットおよび基板の周りに磁石を配置するなどしてかける。正極材料に、層状構造のリチウム複合酸化物を用いる場合は、基板面に対して、リチウム複合酸化物を構成する層が垂直となるように配向を制御すると、リチウムイオンが流れやすいので好ましい。

【 0 0 7 7 】

(リチウムイオン導入工程、逆スパッタリング工程)

20

第1の実施の形態と同様にして、リチウムイオン導入工程を行い、逆スパッタリング工程を行う。なお、リチウムイオン導入工程および逆スパッタリング工程は、第1の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。

【 0 0 7 8 】

次に、同様の製膜方法によって、正極活物質膜上に、固体電解質膜を製膜し、固体電解質膜上に、負極活物質膜を製膜し、負極活物質膜上に負極集電体膜を製膜する。なお、負極活物質膜および固体電解質膜は、リチウムイオンが流れやすい方向に配向を制御すること好ましい。以上により、薄膜リチウムイオン電池が得られる。

【 0 0 7 9 】

この発明の第3の実施の形態による電池の製造方法によると、ターゲットと基板との間に磁場をかけながら、正極材料を製膜する工程を有するので、正極活物質膜の結晶性を向上することができ、正極の利用効率を向上させることができる。また、リチウムイオン導入工程によって、リチウムを補うことで、正極の利用効率を向上させることができる。さらに、低温で正極活物質膜の結晶性を向上させることができる。

30

【 0 0 8 0 】

この発明は、上述したこの発明の実施形態に限定されるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、第1～第3の実施の形態による薄膜電池の製造方法が適用できる薄膜リチウムイオン電池の構造は、上述の例に限定されるものではない。例えば、基板に導電性材料を用いて正極集電体膜を省略した構造を有する薄膜リチウムイオン電池などにも適用が可能である。第3の実施の形態では、正極材料の製膜中に磁場印加を行ったが、電解印加、高周波印加、ICP印加などを行ってもよい。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 1 】

【図1】薄膜リチウムイオン電池の構造を示す断面図である。

【図2】製膜後アニール前の正極活物質膜の断面のTEM像および電子回折図形である。

【図3】原料粉末のX線回折パターンおよび製膜後アニール前の正極活物質膜のX線回折パターンである。

【図4】製膜後アニール前の正極活物質膜の断面のTEM像および電子回折図形である。

【図5】原料粉末のX線回折パターンおよびスパッタリングターゲットのX線回折パター

50

ンである。

【図 6】原料粉末の X 線回折パターンおよびスパッタリングターゲットの X 線回折パターンである。

【図 7】この発明の第 1 の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法を説明するための図である。

【図 8】この発明の第 1 の実施の形態による薄膜リチウムイオン電池の製造方法において、正極活物質膜の状態の変化を模式的に示す略線図である。

【図 9】原料粉末の X 線回折パターン、製膜後アニール前の正極活物質膜の X 線回折パターンおよびアニール後の正極活物質膜の X 線回折パターンである。

【図 10】製膜後アニール前の正極活物質膜の断面の TEM 像および電子回折図形、並び 10

にアニール後の正極活物質膜の断面の TEM 像および電子回折図形である。

【符号の説明】

【0082】

11・・・基板

12・・・正極集電体膜

13・・・正極活物質膜

14・・・固体電解質膜

15・・・負極活物質膜

16・・・負極集電体膜

81・・・基板

82・・・正極集電体膜

83・・・正極活物質膜

84・・・リチウム金属板

85・・・電源

86・・・電解液

87・・・リチウムイオン

88・・・固体電解質膜

89・・・負極活物質膜

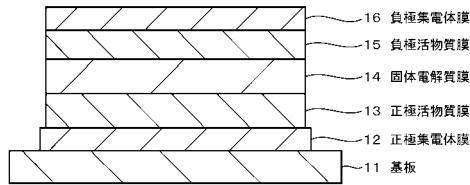
90・・・負極集電体膜

10

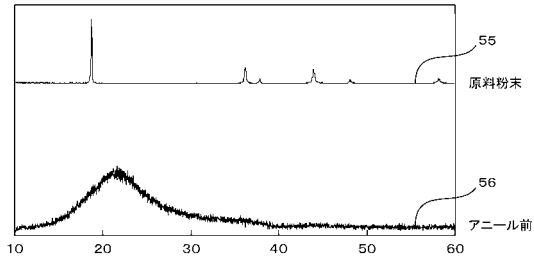
20

30

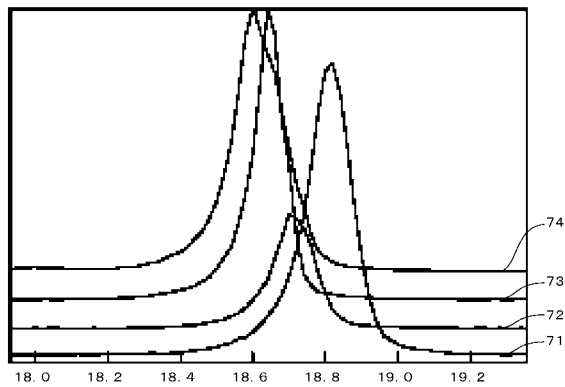
【図 1】



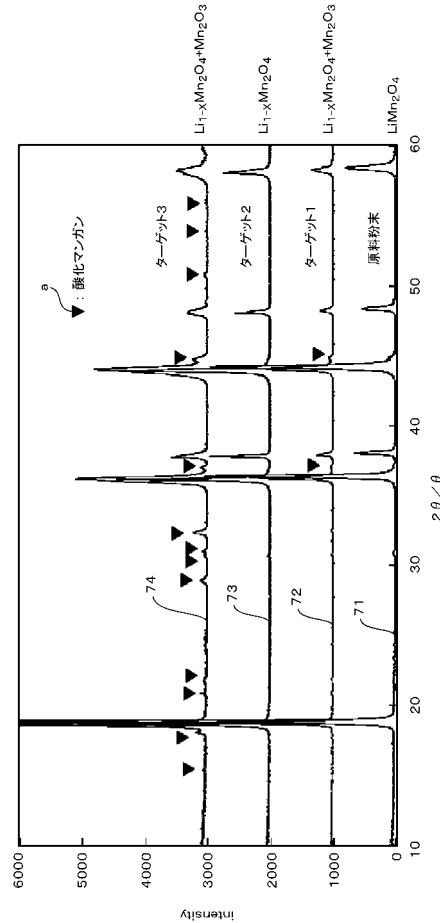
【図 3】



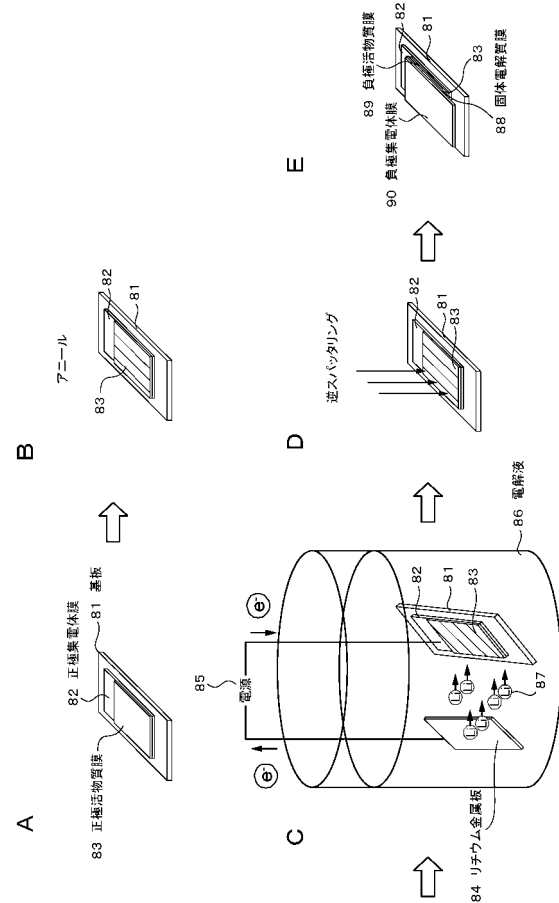
【図 6】



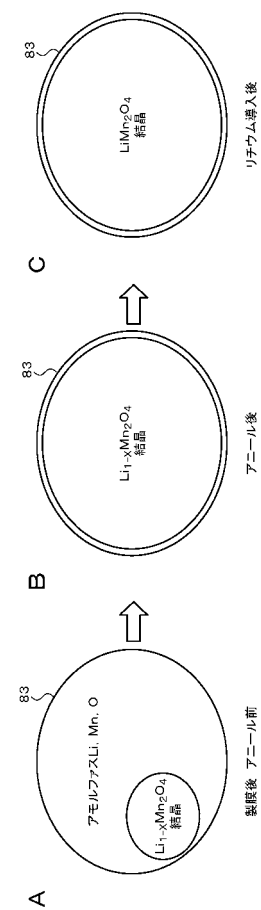
【図 5】



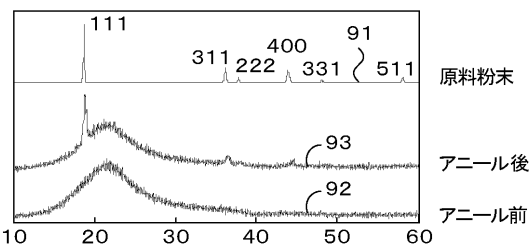
【図 7】



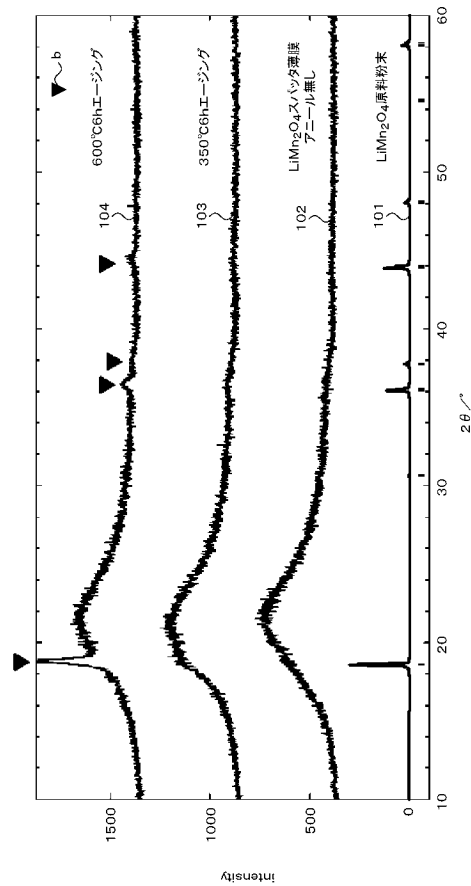
【 図 8 】



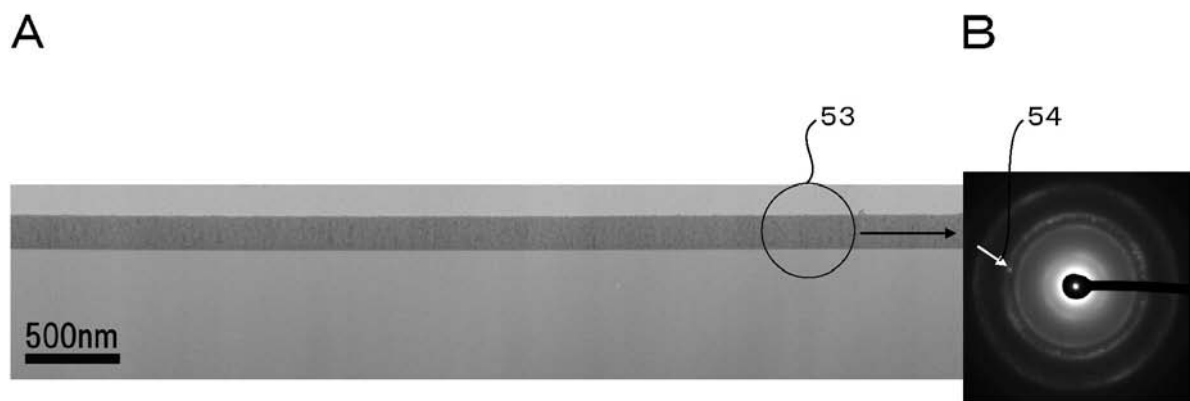
【 図 9 】



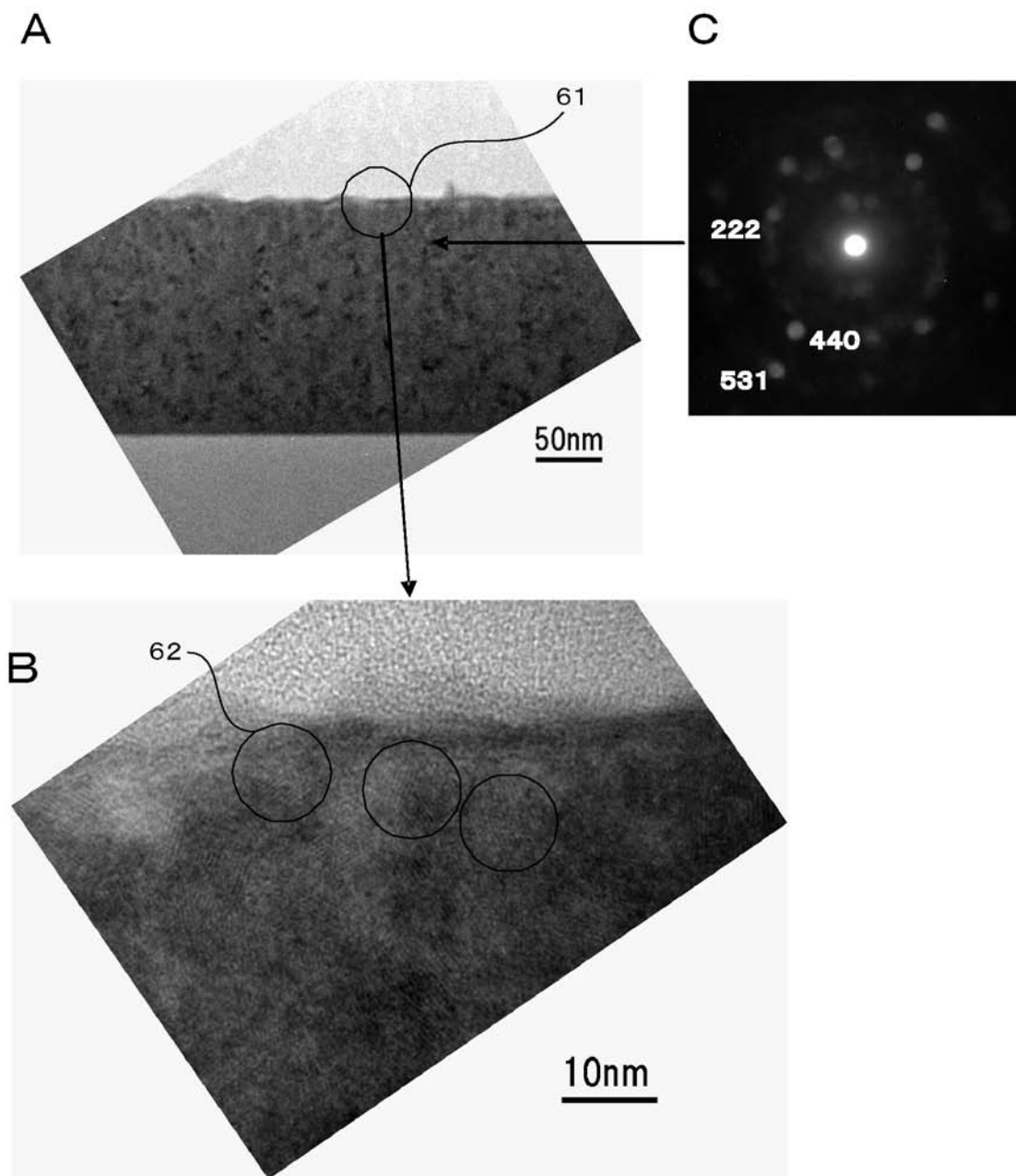
【 図 1 1 】



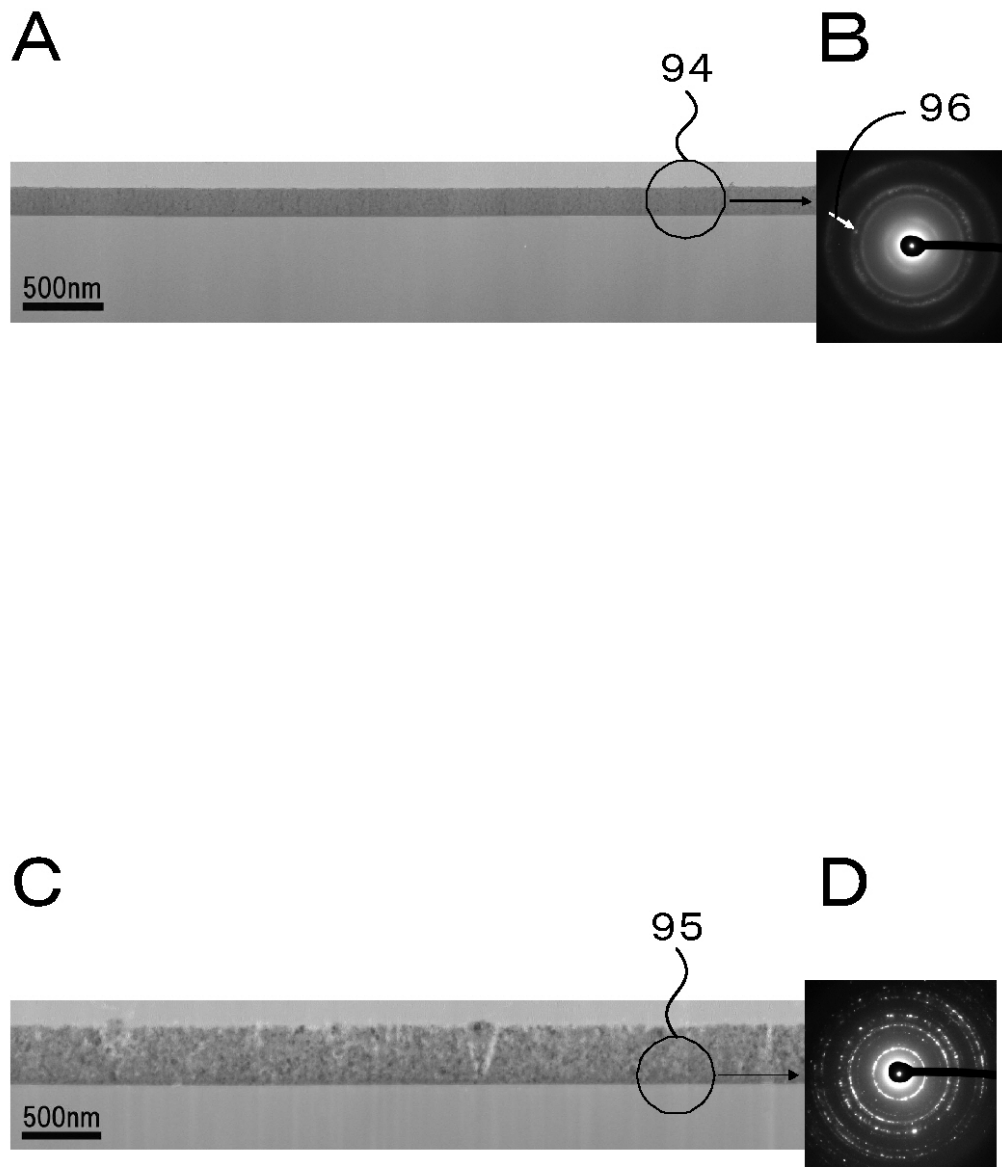
【 図 2 】



【 図 4 】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 佐飛 裕一

東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL02 AL06 AL07 AL08
AL11 AL16 AM12 BJ04 BJ12 CJ02 CJ12 CJ15 CJ24 CJ28
DJ17 HJ13 HJ14
5H050 AA08 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20
CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB20 DA02 FA02 FA18 FA19
GA02 GA12 GA16 GA24 GA27 HA12 HA14