

(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2004-303718

(P2004-303718A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 10/38

H01M 2/30

F I

H01M 10/38

H01M 2/30

テーマコード(参考)

5H022

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-41657 (P2004-41657)  
 (22) 出願日 平成16年2月18日(2004.2.18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-69966 (P2003-69966)  
 (32) 優先日 平成15年3月14日(2003.3.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 眞一  
 (72) 発明者 美濃 辰治  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 石井 弘徳  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 Fターム(参考) 5H022 AA09 CC02

最終頁に続く

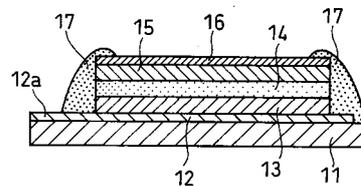
(54) 【発明の名称】 固体電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池全体の厚さが保護膜の膜厚に影響されず、保護膜のクラック発生を防止できることに加え、保護膜上に自由に配線を這わせても、信頼性が損なわれることのない固体電池を提供する。

【解決手段】 基板11と、基板上に順次に積層された下部集電体層12、下部電極層13、電解質層14、上部電極層15および上部集電体層からなる発電要素と、発電要素の少なくとも側面を被覆する保護膜17とを備え、保護膜の少なくとも一部が、上部集電体層の側面を被覆する上部から基板と接する裾部に向かって段差を有さない滑らかな表面を有し、保護膜の前記滑らかな表面を有する部分と接する上部集電体層のエッジ上の一点と、基板と保護膜との接触面の外周上の一点とを結ぶ最短の斜線が、基板表面との間に形成する鋭角が、70度以下である固体電池。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板と、前記基板上に順次に積層された下部集電体層、下部電極層、電解質層、上部電極層および上部集電体層からなる発電要素と、前記発電要素の少なくとも側面を被覆する保護膜とを備える固体電池において、

前記保護膜の少なくとも一部が、上部集電体層の側面を被覆する上部から基板と接する裾部に向かって段差を有さない滑らかな表面を有し、

前記保護膜の前記滑らかな表面を有する部分と接する上部集電体層のエッジ上の一点と、前記基板と前記保護膜との接触面の外周上の一点とを結ぶ最短の斜線が、前記基板表面との間に形成する鋭角が、70度以下である固体電池。

10

## 【請求項 2】

前記保護膜が、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタンおよび樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種からなる請求項1記載の固体電池。

## 【請求項 3】

前記発電要素と接続され、かつ前記保護膜の前記滑らかな表面上に配置された配線を備える請求項1記載の固体電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

本発明は、基板上に順次に積層された下部集電体層、下部電極層、電解質層、上部電極層および上部集電体層からなる発電要素と、前記発電要素の少なくとも側面を被覆する保護膜とを備える固体電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、薄膜固体電池は、基板上に、下部集電体層、下部電極層、電解質層、上部電極層および上部集電体層を、順次に形成することにより作製される。一般に、短絡を防ぐ観点から、上方に形成される薄膜ほど、上面の面積を小さくすることが行われている（特許文献1参照）。また、外部環境から発電要素を保護する目的で、発電要素の全面を保護膜で被覆することが行われている。

30

## 【0003】

図3に、従来薄膜固体電池の断面の一例を示す。この固体電池は、基板31上に順次に積層された正極集電体層32、正極活物質層33、固体電解質層34、負極活物質層35および負極集電体層36からなる発電要素を具備する。そして、上方に形成される薄膜ほど、上面の面積が小さくなっている。このような発電要素の側面には、階段状の段差が形成される。また、発電要素を被覆する保護膜37にも、発電要素の側面に形成されている階段状の段差に沿って段差が形成される。

## 【0004】

保護膜としては、酸化シリコン、酸化チタン等の酸化物、窒化シリコン等の窒化物、樹脂、金属、セラミックスなどが一般的に知られている（特許文献2、3参照）。保護膜は、湿気（水分）の侵入を確実に遮断する必要があるため、保護膜の厚膜化や多層化も検討されている。

40

【特許文献1】特開平10-284130号公報（図2～4）

【特許文献2】特開2002-42863号公報（請求項12）

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/71989号明細書（クレーム1）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上述のように、従来、発電要素の全面を被覆する方法がとられているが、全面を被覆すると、固体電池全体の厚さが増大してしまい、電池の体積容量密度は低下する。また、電

50

池の充放電反応に伴って電極が膨張・収縮する際に、保護膜に歪や応力が発生して、保護膜が割れてしまうことがある。

【0006】

さらに、最上部の集電体層の上面に配線を接続したのち、発電要素の側面を覆う段差を有する保護膜部分の表面上に配線を這わせると、段差によって配線が破断されることがある。発電要素を構成する各層の厚さが大きくなるほど、段差は急峻となり、配線が破断する可能性は高くなる。しかし、 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以上の高容量な固体電池を得るためには、例えば $\text{LiCoO}_2$ からなる正極の場合、その厚さが $13\mu\text{m}$ 以上となる。その結果、保護膜に形成される段差も $13\mu\text{m}$ 以上となり、その上に配線を這わせると、配線が破断される可能性が極めて高く、信頼性が得られない。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を鑑み、本発明は、基板と、前記基板上に順次に積層された下部集電体層、下部電極層、電解質層、上部電極層および上部集電体層からなる発電要素と、前記発電要素の少なくとも側面を被覆する保護膜とを備える固体電池であって、前記保護膜の少なくとも一部が、上部集電体層の側面を被覆する上部から基板と接する裾部に向かって段差を有さない滑らかな表面を有し、前記保護膜の前記滑らかな表面を有する部分と接する上部集電体層のエッジ上の一点と、前記基板と前記保護膜との接触面の外周上の一点とを結ぶ最短の斜線が、前記基板表面との間に形成する鋭角が、 $70$ 度以下である固体電池を提供する。

20

【0008】

前記保護膜には、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタンおよび樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。

【0009】

本発明は、また、前記発電要素と接続され、かつ前記保護膜の前記滑らかな表面上に配置された配線を備えた状態の上述の固体電池に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、電池全体の厚さが保護膜の膜厚に大きく影響されず、保護膜のクラック発生を防止できることに加え、保護膜上に自由に配線を這わせても、信頼性の高い固体電池を得ることが可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図1は、本発明の一実施形態に係る固体電池の断面図である。

図1において、基板11上には、下部集電体層12、下部電極層13、電解質層14、上部電極層15および上部集電体層16が順次に積層されている。下部集電体層12は、保護膜17で被覆されずに外部にはみ出た露出部12aを有する。下部電極層13、電解質層14、上部電極層15および上部集電体層16の側面は、当該断面図では面一である。発電要素の側面は、保護膜17により被覆されているが、上部集電体層16の上面は保護膜17で被覆されずに露出している。保護膜17の表面は、当該断面図において、滑らかな流線を描いており、その裾部は、発電要素の一方の側面(図1右側)において、基板と接している。

40

【0012】

図2は、本発明の別の実施形態に係る固体電池の断面図である。

図2において、基板21上には、下部集電体層22、下部電極層23、電解質層24、上部電極層25および上部集電体層26が順次に積層されている。下部集電体層22は、保護膜27で被覆されずに外部にはみ出た露出部22aを有する。下部電極層23、電解質層24、上部電極層25および上部集電体層26は、次第に上面の面積が小さくなっており、発電要素の側面は当該断面図では階段状になっている。ここでも上部集電体層26

50

の上面は保護膜 27 で被覆されずに露出している。保護膜 27 の表面は、当該断面図において、滑らかな流線を描いており、その裾部は、発電要素の一方の側面（図 2 右側）において、基板と接している。

【0013】

なお、図 1 および 2 に示した構造は例示にすぎず、積層された薄膜からなる発電要素の形状は多種多様であり、どのような発電要素においても本発明を適用することができる。本発明は、このような積層薄膜からなる発電要素の少なくとも側面を被覆する保護膜の構造において、以下の特徴を有する。

【0014】

図 4 は、図 1 の保護膜付近の要部拡大図である。

10

まず、保護膜 17 は、上部集電体層の側面を被覆する上部から基板と接する裾部に向かって段差を有さない滑らかな表面を有している。このような滑らかな表面上に配線を這わせる場合、配線が破断する虞は大きく低減する。保護膜の全表面が滑らかな表面を有することが好ましいが、必ずしもその必要はない。配線を這わせる部分が決められている場合には、その部分が滑らかな表面を有すればよい。

【0015】

ここで、保護膜 17 と接する上部集電体層 16 のエッジ上の一点を P とする。また、基板 11 と保護膜 17 との接触面の外周上の一点を Q とする。P と Q とを結ぶ斜線 L が最短となるとき、その斜線 L は基板表面との間に鋭角  $\theta$  を形成している。ここで、鋭角  $\theta$  は 70 度以下にする必要がある。鋭角  $\theta$  が 70 度をこえると、保護膜 17 の表面上に配置された配線が破断することになり、本発明の目的を達成することができないからである。

20

【0016】

保護膜には、電子絶縁性を有するセラミックス系の誘電材料や半導体材料が好ましく用いられる。例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタンなどを好ましく用いることができる。

【0017】

また、絶縁性を有する樹脂材料を保護膜として用いることもできる。このような樹脂として、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、合成ゴムなどを用いることができる。

【0018】

セラミックス系の誘電材料や半導体材料からなる保護膜は、マスクを用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。また、保護膜の表面粗さや上述の鋭角  $\theta$  の制御は、ドライエッチング法などにより行うことができる。ドライエッチング法においては、一旦大まかな形状の保護膜を形成した後、保護膜の一部を、反応性イオンエッチ方式などによるドライエッチングにより除去する。例えばエッチングに使用するガス圧などの条件を制御することにより、保護膜の表面状態を任意に設定することができる。

30

【0019】

また、樹脂からなる保護膜の形成は、キャストイング、スクリーン印刷、スピンコートなどにより行うことができる。この場合、発電要素の側面を被覆するように基板に塗布された樹脂材料を、一定時間放置することにより、流動させて、上述の鋭角  $\theta$  を 70 度以下に制御することができる。

40

【0020】

配線の材料は、接続される材料に応じて選択されるため、特に限定されないが、薄膜形成が可能であり、抵抗が低く、集電体層もしくは基板とオーミック接触が可能な材料を好ましく用いることができる。薄膜状の配線の形成は、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。また、配線のパターンニングは、所定形状のマスクを用いることにより行うことができる。

【0021】

基板は、固体電池を設置する回路や素子に応じて選択されるため、特に限定されないが

50

、例えばシリコン基板、サファイア基板などの半導体基板が好ましく用いられる。半導体基板はP型およびN型のどちらであってもよい。

【0022】

下部集電体層および上部集電体層の構成材料は、下部電極層および上部電極層の種類に応じて選択されるため、特に限定されないが、電極層が正極となる場合には、アルミニウム、ニッケルなどが好ましく、下部電極層が負極となる場合には、銅、鉄、チタン、ニッケルなどが好ましい。他にも、接続される電極層と反応しない材料であれば、集電体層として用いることができる。薄膜状の集電体層の形成は、マスクを用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。

10

【0023】

電解質層には、薄膜形成が可能な固体電解質を、特に限定なく、用いることができる。例えば、固体電池がリチウム二次電池である場合には、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を用いる。このような固体電解質としては、硫化リチウム、硫化ケイ素、リン酸リチウム、窒素含有リン酸リチウム、ヨウ化リチウム、硫化リン、窒化リチウムおよびこれらの複合物を挙げることができる。薄膜状の電解質層の形成は、マスクを用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。

【0024】

正極には、薄膜形成が可能な正極材料を、特に限定なく、用いることができる。例えば、固体電池がリチウム二次電池である場合には、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムモリブデン酸化物、リチウムチタン酸化物などが用いられる。これらの材料の薄膜化は、マスクを用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。

20

【0025】

負極には、薄膜形成が可能な正極材料を、特に限定なく、用いることができる。例えば、固体電池がリチウム二次電池である場合には、炭素材料、金属リチウム、リチウムアルミニウムなどのリチウム合金が用いられる。これらの材料の薄膜化は、マスクを用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、レーザーアブレーション法などにより行うことができる。

30

【0026】

負極に炭素材料を用いる場合、イオン注入法により、炭素材料に予めリチウムを注入することが好ましい。また、リチウムと炭素材料とを同時にスパッタリングする方法なども用いることができる。

【0027】

上部および下部の電極層の厚さは、高容量化の観点からは、厚いほど好ましいが、厚すぎると小型化が困難となるため、1～10 μm程度であることが好ましい。

【実施例1】

【0028】

作製した固体電池の発電要素の上面図である図5を参照しながら説明する。まず、シリコン基板上に、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって、厚さ1500 Åの酸化シリコン膜を形成した。その上に、縦8 mm、横8.8 mmの窓を有する金属マスクを被せ、正極集電体 (下部集電体層) を形成した。すなわち、図5の縦 $L_1$  - 横 $W_1$ で示される8 mm × 8.8 mmの領域 (面積70.4 mm<sup>2</sup>) に、厚さ0.5 μmの金属アルミニウム膜42を、以下の条件で、真空蒸着装置により形成した。

40

【0029】

[条件]

真空度 : 1 m Torr

50

ポート : 1 cm 幅のタングステンポート  
 ソース : Al  
 電流 : 4.5 A

## 【0030】

次に、正極集電体の上に、縦 8 mm、横 8 mm の窓を有する金属マスクを被せ、正極（下部電極層）を形成した。すなわち、図 5 の縦  $L_1$  - 横  $W_2$  で示される 8 mm × 8 mm の領域（面積  $64 \text{ mm}^2$ ）に、厚さ  $5 \mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  膜を、以下の条件で、スパッタリングにより形成した。

## 【0031】

[条件]

出力 : 200 W  
 雰囲気ガス :  $\text{Ar} / \text{O}_2 = 3 / 1$  (体積比)  
 ガス流 : 20 sccm  
 真空度 : 20 mTorr

10

## 【0032】

正極の上に、縦 8 mm、横 8 mm の窓を有する金属マスクを被せ、固体電解質（電解質層）を形成した。すなわち、図 5 の縦  $L_1$  - 横  $W_2$  で示される 8 mm × 8 mm の領域（面積  $64 \text{ mm}^2$ ）に、厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$  膜を、以下の条件で、レーザーアブレーション法により形成した。

## 【0033】

[条件]

YAG レーザ : 266 nm  
 エネルギー密度 :  $2025 \text{ mJ} / \text{cm}^2$   
 繰り返し周波数 : 10 Hz  
 ショット数 : 36000  
 真空度 : 10 mTorr

20

## 【0034】

電解質層の上に、縦 8 mm、横 8 mm の窓を有する金属マスクを被せ、負極（上部電極層）を形成した。すなわち、図 5 の縦  $L_1$  - 横  $W_2$  で示される 8 mm × 8 mm の領域（面積  $64 \text{ mm}^2$ ）に、厚さ  $5 \mu\text{m}$  のグラファイト膜を、以下の条件で、レーザーアブレーション法により形成した。このようにして、負極全面と正極全面とを電解質層を介して対面させた。

30

## 【0035】

[条件]

YAG レーザ : 266 nm  
 エネルギー密度 :  $2025 \text{ mJ} / \text{cm}^2$   
 繰り返し周波数 : 10 Hz  
 ショット数 : 36000  
 真空度 : 10 mTorr

## 【0036】

負極の上に、縦 8 mm、横 8 mm の窓を有する金属マスクを被せ、負極集電体（上部集電体層）を形成した。すなわち、図 5 の縦  $L_1$  - 横  $W_2$  で示される 8 mm × 8 mm の領域（面積  $64 \text{ mm}^2$ ）に、厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  の金属銅膜 46 を、以下の条件で、真空蒸着法で形成した。

40

## 【0037】

[条件]

真空度 : 1 mTorr  
 ポート : 1 cm 幅のタングステンポート  
 ソース : Cu  
 電流 : 5 A

50

なお、上記成膜では、それぞれ所定サイズの開口を有するステンレス鋼（SUS304）製の金属マスクを用いた。

【0038】

次に、保護膜としてポリイミド樹脂膜を、発電要素の側面およびその近傍に形成した。ポリイミド樹脂膜は、上部集電体層の側面を被覆する位置から、裾部に向かって、滑らかな表面を有するように形成した。

具体的には、まず、上部集電体層の周縁部に沿って、幅2mmで、熱硬化性の液状ポリイミド樹脂（日立化成工業（株）製のXE310-6）をキャスト塗布した。その後、所定時間（3～30分間）放置し、マスクを除いてから、ポリイミド樹脂の熱硬化を120で行った。

【0039】

その後、保護膜の全表面を酸素プラズマによりエッチング処理した。これにより、発電要素の側面およびその近傍のみに保護膜47が残った。この操作をエッチバックプロセスという。得られた保護膜の外観を観察したところ、ひび割れなどは見られなかった。

【0040】

なお、本実施例では、液状ポリイミド樹脂のキャスト塗布後の放置時間を変化させることにより、表1に示すように、鋭角（ $\tan \theta = T_2 / T_1$ ）を変化させた。 $T_2$ は発電要素の厚さであり、 $T_1$ は上部集電体層のエッジから保護膜の裾までの基板面に対して水平な距離である。表1に示すような鋭角（ $\tan \theta = T_2 / T_1$ ）を有する保護膜を具備する複数の固体電池は、それぞれ10個ずつ作製した。

【0041】

【表1】

$T_2/T_1$	$\theta$	断線率 (%)
0.6	30	0
1	45	0
2.1	65	0
2.7	70	10
3.7	75	60
5.7	80	90

【0042】

次に、各固体電池の上部集電体の上面と、基板表面とを接続する、10本のアルミニウムからなる配線48を、金属マスクを用いて、以下の条件で、真空蒸着法により、保護膜上を這うように形成した。配線の厚さは2 $\mu$ mとし、幅は1mmとした。

【0043】

[条件]

真空度： 1mTorr  
 ボート： 1cm幅のタングステンボート  
 ソース： Al  
 電流： 4.5A

【0044】

配線の設置を終えた後、断線の有無を拡大倍率500倍の顕微鏡で観察した。合計100本の配線中、断線の見られた配線の割合を百分率で表1に示す。表1の結果より、鋭角が70度以下（ $\tan \theta = 2.7$ ）の場合には、配線の断線率が飛躍的に低くなることが確認できた。

【0045】

次に、鋭角が70度以下の各電池に関し、上部電極集電体と一端が接続されている一本の配線の他端と、下部電極集電体の保護膜で被覆されていない露出部とを、外部の充放電装置と接続し、以下の条件で、充放電を500回繰り返した。

充電： 240 $\mu$ A、1時間、4.2Vカット

10

20

30

40

50

放電： 240  $\mu$ A、1時間、3.0Vカット

その結果、いずれの電池においても、さらなる断線は発生せず、保護膜にクラックは発生しなかった。

【0046】

以上のように、本発明の構成により、保護膜が発電要素の上面を被覆しないことから電池全体の厚さが小さく、保護膜のクラックが発生しにくく、保護膜上に自由に金属配線を設けても断線が発生しにくい固体電池を得ることができた。このような固体電池においては、電極端子を簡易かつ自在に設置することができる。

【実施例2】

【0047】

保護膜として、上部集電体層の周縁部に沿って、幅2mmで、最大厚さ14  $\mu$ mの酸化シリコン膜を形成した。ここでは、プラズマCVD法により、酸化シリコン膜を形成した。プラズマCVD法において、膜の成長温度は380 に設定した。プラズマは50kHz、4kWの高周波により発生させた。反応ガスとしてSiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oを、膜の成長速度が70nm/分になるようにプラズマ雰囲気へ供給した。その結果、約3.5時間で、最大厚さ14  $\mu$ mの酸化シリコン膜が得られた。

【0048】

その後、酸化シリコン膜のドライエッチングを行い、実施例1の保護膜の場合と同様のエッチバックプロセスにより、発電要素の側面およびその近傍のみに酸化シリコン膜を残した。ドライエッチングは、一般的な反応性イオンエッチ方式により実施した。すなわち、エッチング反応室内に置かれた平行平板電極間に13.56MHzのRFを与え、CHF<sub>3</sub>ガスを供給して、高周波放電でプラズマを発生させた。

【0049】

エッチングレートは、約700nm/分とした。ガス圧を2Paに設定し、エッチングの異方性を高めることで、発電要素の側面およびその近傍のみに酸化シリコン膜を残すことができた。エッチング中は、度々エッチングを停止して、膜の状態を観察し、オーバーエッチングや等方性の増大が起こらないように注意した。

【0050】

なお、鋭角 は、CHF<sub>3</sub>のガス圧によって制御することができる。ガス圧を低くすると、鋭角 は低角度となり、ガス圧を高くすると、鋭角 は高角度となる。例えば、ガス圧を20Pa以上に設定し、真空度を15mTorrから150mTorrに下げると、エッチングの異方性は低くなる。その結果、発電要素の側面およびその近傍のみに酸化シリコン膜を残すことができなくなる。

【0051】

上記のように、酸化シリコン膜を保護膜として形成したこと以外、実施例1と同様にして、固体電池を10個作製した。ただし、保護膜の鋭角 は70度 ( $\tan = 2.7$ ) とした。

【0052】

次に、上記と同様に、プラズマCVD法と、ドライエッチングとの組み合わせにより、窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、酸化タンタル膜、酸化アルミニウム膜または酸化チタン膜を形成したこと以外、実施例1と同様にして、それぞれ10個の固体電池を作製した。ただし、各保護膜の鋭角 は70度 ( $\tan = 2.7$ ) に統一した。

【0053】

10

20

30

40

【表 2】

保護膜	$T_2/T_1$	$\theta (^{\circ})$	断線率 (%)
$\text{SiO}_2$	2.7	70	10
$\text{Si}_3\text{N}_4$	2.7	70	10
$\text{SiC}$	2.7	70	11
$\text{TaO}_2$	2.7	70	10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.7	70	11
$\text{TiO}_2$	2.7	70	9

## 【0054】

10

次に、各固体電池の上部集電体層の上面と、基板表面とを接続する、10本のアルミニウムからなる配線を、実施例1と同様に、保護膜上を這うように形成した。配線の厚さは $2\mu\text{m}$ とし、幅は $1\text{mm}$ とした。得られた固体電池の充放電を、実施例1と同じ条件で500回繰り返し、その後、断線の有無を拡大倍率500倍の顕微鏡で観察した。合計100本の配線中、断線の見られた配線の割合を、百分率で表2に示す。

## 【実施例3】

## 【0055】

保護膜として、酸化シリコン膜を形成し、配線の厚さ $D$ を表3に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様に、それぞれ10個の固体電池を作製した。ただし、保護膜の鋭角は $70$ 度 ( $\tan = 2.7$ ) に統一した。

20

## 【0056】

## 【表3】

保護膜	$T_2/T_1$	$\theta (^{\circ})$	$D(\mu\text{m})$	断線率 (%)
$\text{SiO}_2$	2.7	70	0.5	10
$\text{SiO}_2$	2.7	70	1	5
$\text{SiO}_2$	2.7	70	2	0
$\text{SiO}_2$	2.7	70	5	0
$\text{SiO}_2$	2.7	70	7	0
$\text{SiO}_2$	2.7	70	10	0

30

## 【0057】

ここでも、上部集電体層の上面と、基板表面とを接続する、10本のアルミニウムからなる配線を、実施例1と同様に、保護膜上を這うように形成した。配線の幅は $1\text{mm}$ とした。得られた固体電池の充放電を、実施例1と同じ条件で500回繰り返し、その後、断線の有無を拡大倍率500倍の顕微鏡で観察した。合計100本の配線中、断線の見られた配線の割合を百分率で表3に示す。

## 【0058】

上述の実施例の他、保護膜としては、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウムおよび酸化チタンよりなる群から選択される少なくとも2種を組み合わせた混合膜を用いることができる。例えば、酸化シリコンと窒化シリコンとの混合膜を用いることができる。また、2種以上の膜を順次に堆積させて、複数膜からなる保護膜を形成することもできる。

40

なお、上述の実施例では、一つの発電要素からなる単セル構造を示したが、本発明は、複数の発電要素からなる積層セルにおいても有効である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0059】

本発明は、小型で信頼性の高い固体電池が要求される機器に適用可能であり、特に半導体基板等の基板に搭載される小型の薄膜固体電池に適用することが好ましい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0060】

50

【図 1】本発明の一実施形態に係る固体電池の縦断面図である。

【図 2】本発明の別の実施形態に係る固体電池の縦断面図である。

【図 3】従来の固体電池の一例の縦断面図である。

【図 4】図 1 の固体電池の要部拡大図である。

【図 5】本発明の実施例 1 に係る固体電池の発電要素の上面図である。

【符号の説明】

【0061】

- 11 基板
- 12 下部集電体層
- 12a 露出部
- 13 下部電極層
- 14 電解質層
- 15 上部電極層
- 16 上部集電体層
- 17 保護膜

10

【0062】

- 21 基板
- 22 下部集電体層
- 22a 露出部
- 23 下部電極層
- 24 電解質層
- 25 上部電極層
- 26 上部集電体層
- 27 保護膜

20

【0063】

- 31 基板
- 32 正極集電体層
- 33 正極活物質層
- 34 固体電解質層
- 35 負極活物質層
- 36 負極集電体層
- 37 保護膜

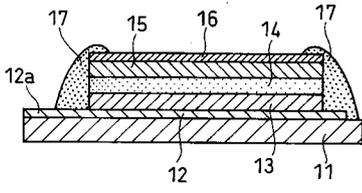
30

【0064】

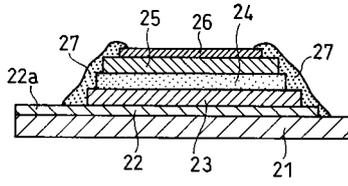
- 41 シリコン基板
- 42 金属アルミニウム膜
- 43  $\text{LiCoO}_2$  膜
- 44  $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$  膜
- 45 グラファイト膜
- 46 金属銅膜
- 47 保護膜
- 48 配線

40

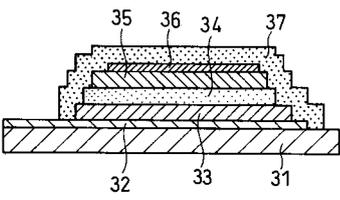
【 図 1 】



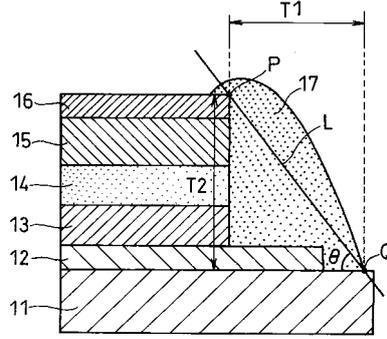
【 図 2 】



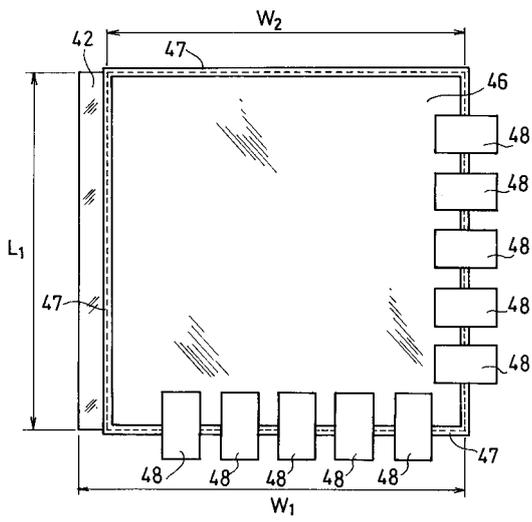
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ11 AK03 AL06 AL12 AM12 BJ04 BJ12 BJ13 DJ01 DJ05  
EJ03 EJ05 HJ03