

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

C23C 14/04 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804532.7

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1293664C

[22] 申请日 2002.9.2 [21] 申请号 02804532.7

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 3 [33] JP [31] 265510/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008897 2002. 9. 2

[87] 国际公布 WO2003/021706 日 2003. 3. 13

[85] 进入国家阶段日期 2003. 8. 4

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 樋口洋 伊藤修二 岩本和也

宇贺治正弥 松田宏梦 美浓辰治

柴野靖幸 稻叶纯一 本田和义

冈崎贞之 酒井仁 高井赖子

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沈昭坤

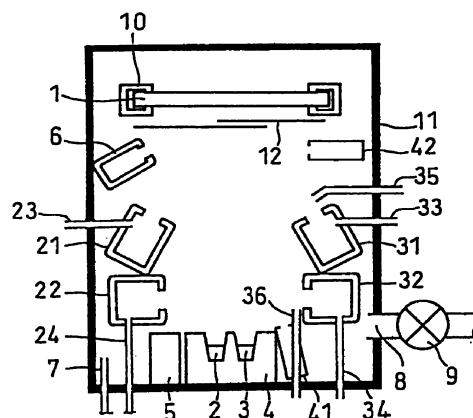
权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 9 页

[54] 发明名称

电化学元件的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及能够提供无损于材料特性的层结构的电化学元件，包含叠层的第 1 集电体、第 1 电极活性物质层、固体电解质层、第 2 电极活性物质层及第 2 集电体的电化学元件的制造方法。所述方法通过一边根据第 1 电极活性物质层、第 2 电极活性物质层或固体电解质层的组成，照射具有预定能量的电子或电磁波，一边向上述基板上供给构成第 1 电极活性物质层、第 2 电极活性物质层或固体电解质层的原子、离子或群集，以此形成第 1 电极活性物质层、第 2 电极活性物质层或固体电解质层。



1. 一种电化学元件的制造方法，包含：

在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序；

在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序；

在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序；

在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序，

其中，所述第 3 工序是在基板上，利用使构成所述第 2 电极活性物质层的原子、离子或群集向所述固体电解质层的表面蒸镀的制膜工序形成所述第 2 电极活性物质层，

在所述制膜工序中，对构成所述第 2 电极活性物质层的原子、离子或群集照射具有满足以下关系式的强度  $E$  的能量，其单位为 eV：

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2},$$

其中， $-7 \leq \alpha \leq 7$ ； $E_a$  是第 2 电极活性物质层的活性化能量，单位为 eV； $\rho_1$  是第 2 电极活性物质层的密度，单位为  $g/cm^3$ ； $d_1$  是第 2 电极活性物质层的晶格常数，单位为  $\text{\AA}$ 。

2. 一种电化学元件的制造方法，包含：

在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序；

在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序；

在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序；

在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序，

在第 2 集电体上形成第 3 电极活性物质层的第 5 工序；

在第 3 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 6 工序；

在固体电解质层上形成第 4 电极活性物质层的第 7 工序；

在第 4 电极活性物质层上形成第 3 集电体的第 8 工序，

其中，所述第 7 工序是在基板上，利用使构成所述第 4 电极活性物质层的原子、离子或群集向所述固体电解质层的表面蒸镀的制膜工序，形成所述第 4 电极活性物质层，

在所述制膜工序中，对构成所述第 4 电极活性物质层的原子、离子或群集照射具有满足以下关系式的强度  $E$  的能量，其单位为 eV：

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2},$$

其中,  $-7 \leq \alpha \leq 7$ ;  $E_a$  是第 4 电极活性物质层的活性化能量, 单位为 eV;  $\rho_1$  是第 4 电极活性物质层的密度, 单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $d_1$  是第 4 电极活性物质层的晶格常数, 单位为  $\text{\AA}$ 。

3. 一种电化学元件的制造方法, 包含:

在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序;

在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序;

在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序;

在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序,

其中, 所述第 2 工序是在基板上, 利用将构成所述固体电解质层的原子、离子或群集向所述第 1 电极活性物质层的表面蒸镀的制膜工序, 形成所述固体电解质层,

在所述制膜工序中, 对构成所述固体电解质层的原子、离子或群集照射具有满足以下关系式的强度  $E$  的能量, 其单位为 eV:

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_3 d_3)^{1/2},$$

其中,  $-7 \leq \alpha \leq 7$ ;  $E_a$  是固体电解质层的活性化能量, 单位为 eV;  $\rho_3$  是第 2 电极活性物质层的密度, 单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $d_3$  是第 2 电极活性物质层的晶格常数, 单位为  $\text{\AA}$ 。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法, 其特征在于,

对所述基板的表面照射电子或电磁波。

5. 如权利要求 4 所述的电化学元件的制造方法, 其特征在于,

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质, 所述固体电解质层是非晶态物质。

6. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法, 其特征在于,

对所述原子、离子或群集照射电子或电磁波。

7. 如权利要求 6 所述的电化学元件的制造方法, 其特征在于,

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质, 所述固体电解质层是非晶态物质。

8. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法, 其特征在于,

所述制膜工序中形成的层的结晶温度高于该形成的层以外的层的结晶温度或熔点。

9. 如权利要求 8 所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质，所述固体电解质层是非晶态物质。

10. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

将所述制膜工序中形成的层以外的层的温度维持在根据其组成预先决定的范围。

11. 如权利要求 10 所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质，所述固体电解质层是非晶态物质。

12. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

调整所述能量的强度及所述基板的散热，使所述基板的温度不超过所述制膜工序中形成的层以外的层的结晶温度或熔点。

13. 如权利要求 12 所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质，所述固体电解质层是非晶态物质。

14. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

构成在所述制膜工序中形成的层的化合物是氧化物或氮化物时，蒸镀氛围分别采用包含氧或氧离子的气体氛围、或包含氮或氮离子的不活泼气体氛围。

15. 如权利要求 14 所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质，所述固体电解质层是非晶态物质。

16. 如权利要求 1~3 中的任一项所述的电化学元件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 电极活性物质层及第 2 电极活性物质层是结晶态物质，所述固体电解质层是非晶态物质。

## 电化学元件的制造方法

### 技术领域

本发明涉及高容量、薄型的电化学元件的制造方法。

### 背景技术

介绍通过导入半导体薄膜工艺技术，可利用锂聚化物电池实现薄型化的全固体电池（厚度 25 $\mu\text{m}$ ）的美国专利第 5338625 号。其中，具有用薄膜工艺获得薄型化的构成要素的全固体电池，通过使各构成要素连续叠层，可望获得具有已有的电池能量密度的数倍的能量密度，因而备受关注。

但是，薄型化的全固体电池中，在充放电时，必须是电极活性物质能高密度且高速地激活锂，同时固体电解质对于锂离子显示高离子传导性。

作为电极活性物质使用的材料，可举出  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_2$  及  $\text{TiS}_2$  等的结晶态物质。

另外，固体电解质包括结晶态物质及非晶态物质。结晶态的固体电解质之一的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ — $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  具有  $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{Scm}^{-1}$  的离子传导率，耐热性优异，但其离子传导性有各向异性，所以存在难以用于电池的问题。与此相反，非晶态物质的固体电解质，基本上耐热性不高，但在离子传导性方面没有各向异性。特别是以下的硫磺系固体电解质，与氧系固体电解质相比，显示出高离子传导性。作为非晶态物质的氧系固体电解质，有例如， $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$  及非晶态物质  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ — $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  等，它们具有  $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  的离子传导率。而作为非晶态物质的硫磺系固体电解质，有例如  $\text{Li}_2\text{S}$ — $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ — $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ — $\text{B}_2\text{S}_3$  及在这些化合物中添加  $\text{LiI}$  等卤化锂或  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等锂的含氧酸盐等得到的固体电解质等。它们具有  $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$  的更高的离子传导率。

在制作电极活性物质的结晶膜时，为使构成原子再排列形成晶体点阵，一般采用对基板整体加热的方法。但是，如前所述，具有高离子传导率的固体电解质的耐热温度低，电极活性物质层的结晶化用的加热工序中，固体电解质层被同时加热，固体电解质层的温度超过固有的温度结晶化，其离子传导率下降。因此，在固体电解质层已经形成的基板上形成电极活性物质层时，必须不提高

基板的温度，且基板上设置的固体电解质层的温度也不提高地形成电极活性物质层，从基板以外的部分供给电极活性物质层的构成原子的再排列能量。

作为与基板的加热不同的特殊的能量供给方法，以下的方法展示于日本特开平 8-287901 号公报。提出了这样的方法，即用蒸镀法制作含锂的结晶性的电极活性物质层时，为了提高电极活性物质层的结晶性及与基板的紧密结合性能，提出作为原子的再排列能量应在基板上照射具有 100eV 以上的能量的离子束，与离子束同时应在基板上照射氧，以及在基板上照射高频等离子体或紫外线等的电磁波。

这里将全固体电池的基本构成单位展示于图 3。在兼作基板的第 1 集电体 51 上，一面用金属掩膜等干式形成图案，一面依次叠层第 1 电极活性物质层 52、固体电解质层 53、第 2 电极活性物质层 54 及第 2 集电体 55，以此形成具有如图 3 所示的构造的全固体电池。这里，成问题的是形成第 1 电极活性物质层 52、固体电解质层 53 及第 2 电极活性物质层 54 的工序。此外，本发明对形成这些层的工序有效。

对图 3 的构成改进的构成示于图 4 及图 5。图 4 表示具有 2 组并联构造的全固体电池，图 5 表示具有 2 组串联构造的全固体电池。此外，本发明对多组的全固体电解质电池、以及并联及串联组合的全固体电池等也是有效的。

现在，作为锂离子电池材料使用的主要的电极活性物质的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  等，需要用于结晶形成的比较高的温度，大多数固体电解质的结晶化通常都是在  $300\sim 350^\circ\text{C}$  附近发生的。反之，在采用锂等熔点极低的电极活性物质与结晶质固体电解质的组合时，在形成固体电解质层之际，电极活性物质也熔融。在制作具有如图 3~5 所示构造的电池的电池工序中，需要解决各种材料的容许温度产生的矛盾。

要解决面临的问题，向来使用已有的离子照射装置。作为离子照射装置，可列举诸如加速电压为上百伏特~几十 kV 的离子溅射装置，以及电压更高的离子植入 (plantation) 装置等。但是，采用这些装置，例如按照日本特开平 8-287901 号公报记载的已有技术，用 100eV 以上的高能离子照射时，会发生以下问题。

问题 1 是，离子的传导率随固体电解质层的温度上升而降低。作为形成膜及层的基材的部分的表面部分的温度，因离子碰撞而急剧上升。例如，被制膜表面 (基材表面) 是固体电解质层时，会发生固体电解质层的表面部分的离子

传导率受损，使最终得到的电池的性能下降的问题。这是由于离子具有接近原子的质量，离子撞击的原子的温度及该原子周边的温度上升，使固体电解质层发生部分结晶化。离子传导率的下降，是限制电池电流的极重要的指标，如上述的工序中的离子传导率的下降是不能忽视的，

问题 2 是，离子照射得到的结晶性的等级 (grade) 常常是有限的。结晶性的等级有限的原因主要是由于离子对电极活性物质的碰撞，在加上结晶化需要的能量的同时，结晶化了的电极活性物质层也受到离子碰撞，使晶体点阵被搞乱。特别是，电极活性物质层的晶体点阵，是锂离子插入的部分，且是锂离子扩散的通路，所以，该晶体点阵如果被搞乱，会引起电池的容量及充放电电流的降低。

此外，一般的真空制膜工艺中，氧化物膜或氮化物膜形成时，氧或氮等蒸气压高的气体的比例出现从氛围中减少的倾向。这主要是由于蒸气压差使这些气体飞散，被真空泵向外部排放所致。这种现象也会使电极活性物质层的晶体点阵搞乱，电池的容量及充放电电流下降。为了解决这样的问题，以往用氧离子或氮离子等离子进行照射。众所周知，这种方法对抑制原子缺损是有效的，但问题是，这里使用的离子限于低能离子，离子电流有上限值，因此制膜速度显然很低，只有数 Å/分以下。

因此，本发明的目的是提供能解决上述电池制造工艺上的问题，具有无损于上述种种材料的特性的层构造的电化学元件及其制造方法。

### 发明内容

本发明提供一种电化学元件的制造方法，包含：

在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序；

在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序；

在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序；

在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序，

其中，所述第 3 工序是在基板上，利用使构成所述第 2 电极活性物质层的原子、离子或群集向所述固体电解质层的表面蒸镀的制膜工序形成所述第 2 电极活性物质层，

在所述制膜工序中，对构成所述第 2 电极活性物质层的原子、离子或群集照射具有满足以下关系式的强度  $E$  的能量，其单位为 eV：

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2},$$

其中,  $-7 \leq \alpha \leq 7$ ;  $E_a$  是第 2 电极活性物质层的活性化能量, 单位为 eV;  $\rho_1$  是第 2 电极活性物质层的密度, 单位为  $g/cm^3$ ;  $d_1$  是第 2 电极活性物质层的晶格常数, 单位为 Å。

本发明还提供一种电化学元件的制造方法, 包含:

- 在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序;
- 在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序;
- 在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序;
- 在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序,
- 在第 2 集电体上形成第 3 电极活性物质层的第 5 工序;
- 在第 3 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 6 工序;
- 在固体电解质层上形成第 4 电极活性物质层的第 7 工序;
- 在第 4 电极活性物质层上形成第 3 集电体的第 8 工序,

其中, 所述第 7 工序是在基板上, 利用使构成所述第 4 电极活性物质层的原子、离子或群集向所述固体电解质层的表面蒸镀的制膜工序, 形成所述第 4 电极活性物质层,

在所述制膜工序中, 对构成所述第 4 电极活性物质层的原子、离子或群集照射具有满足以下关系式的强度  $E$  的能量, 其单位为 eV:

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2},$$

其中,  $-7 \leq \alpha \leq 7$ ;  $E_a$  是第 4 电极活性物质层的活性化能量, 单位为 eV;  $\rho_1$  是第 4 电极活性物质层的密度, 单位为  $g/cm^3$ ;  $d_1$  是第 4 电极活性物质层的晶格常数, 单位为 Å。

本发明又提供一种电化学元件的制造方法, 包含:

- 在第 1 集电体上形成第 1 电极活性物质层的第 1 工序;
- 在第 1 电极活性物质层上形成固体电解质层的第 2 工序;
- 在固体电解质层上形成第 2 电极活性物质层的第 3 工序;
- 在第 2 电极活性物质层上形成第 2 集电体的第 4 工序,

其中, 所述第 2 工序是在基板上, 利用将构成所述固体电解质层的原子、离子或群集向所述第 1 电极活性物质层的表面蒸镀的制膜工序, 形成所述固体电解质层,

在所述制膜工序中, 对构成所述固体电解质层的原子、离子或群集照射具

有满足以下关系式的强度  $E$  的能量，其单位为  $eV$ ：

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_3 d_3)^{1/2},$$

其中， $-7 \leq \alpha \leq 7$ ； $E_a$  是固体电解质层的活性化能量，单位为  $eV$ ； $\rho_3$  是第 2 电极活性物质层的密度，单位为  $g/cm^3$ ； $d_3$  是第 2 电极活性物质层的晶格常数，单位为  $\text{Å}$ 。

### 附图说明

图 1 是本发明的实施例中使用的膜形成装置的概略图。

图 2 是本发明的实施例中使用的另一膜形成装置的概略图。

图 3 是本发明的实施例中制作的电池的构造的纵剖面图。

图 4 是本发明的实施例中制作的电池的构造的纵剖面图。

图 5 是本发明的实施例中制作的电池的构造的纵剖面图。

图 6 是用来说明电池构成要素的成图时使用的掩膜的形状及设置位置用的图。

图 7 是用来说明电池构成要素形成图案时使用的另一掩膜的形状及设置位置用的图。

图 8 是用来说明电池构成要素形成图案时使用的又一掩膜的形状及设置位置用的图。

图 9 是用来说明电池构成要素形成图案时使用的又一掩膜的形状及设置位置用的图。

图 10 表示本发明的实施例的第 1 电池的特性。

图 11 表示本发明的实施例的第 1 电池的特性。

图 12 表示本发明的实施例的第 1 电池的特性。

图 13 表示本发明的实施例的第 1 电池的特性。

图 14 表示  $\text{LiCoO}_2$  的结晶化模型。

### 具体实施形态

本发明是包含叠层的第 1 集电体、第 1 电极活性物质层、固体电解质层、第 2 电极活性物质层及第 2 集电体的电化学元件的制造方法，其特征在于，具备

在基板上，一边根据上述第 1 电极活性物质层、上述第 2 电极活性物质层

或上述固体电解质层的组成用预定的能量进行照射，一边使构成上述第1电极活性物质层、上述第2电极活性物质层或上述固体电解质层的原子、离子或群集蒸镀，从而形成上述第1电极活性物质层、上述第2电极活性物质层或上述固体电解质层的制膜工序。

上述制膜工序中形成的层的结晶温度，高于该形成的层以外的层的结晶温度或熔点时特别有效。

又，上述能量的载体，最好是电子或电磁波。

又，最好是将上述制膜工序中形成的层以外的层的温度维持在根据其组成预定的范围。

此外，最好是调整上述能量的强度及上述基板的散热，使上述基板的温度不超过上述制膜工序中形成的层以外的层的结晶温度或熔点。

构成在上述制膜工序中形成的层的化合物是氧化物或氮化物时，最好是蒸镀氛围采用分别包含氧或氧离子的气体氛围、或包含氮或氮离子的惰性气体氛围。

上述那样的本发明的制造方法，主要可分成以下几种情况：即形成在低温下能结晶的非晶态固体电解质层与高温下能结晶的第1电极活性物质层及/或第2电极活性物质层的情况；形成低温下能结晶的第2电极活性物质层与高温下能结晶的第1电极活性物质层的情况；以及形成低温下能结晶的第2电极活性物质层与高温下能结晶的结晶态固体电解质层的情况。此外，理想的条件也相应于这些情况而不同。以下对本发明的电化学元件的制造方法的形态进行说明。

#### (1) 第1制造方法

本发明的第1制造方法，是将第1集电体、第1电极活性物质层、固体电解质层、第2电极活性物质层及第2集电体加以叠层的电化学元件的制造方法，其特征在于，

在基板上，利用使构成上述第1电极活性物质层或上述第2电极活性物质层的原子、离子或群集向上述固体电解质层的表面蒸镀的制膜工序，形成上述第1电极活性物质层或上述第2电极活性物质层，

在上述制膜工序中，对构成上述第1电极活性物质层或上述第2电极活性物质层的原子、离子或群集，根据上述第1电极活性物质层或第2电极活性物质层的组成以具有预定强度的能量进行照射，且将上述固体电解质层的温度维

持在根据上述固体电解质层的组成预定的温度范围。

对构成上述电极活性物质层的原子、离子或群集照射的能量的载体，最好是电子或电磁波。

上述第 1 电极活性物质层及上述第 2 电极活性物质层的至少一方的结晶温度，最好高于上述固体电解质的结晶温度。

又，在形成上述第 1 电极活性物质层或第 2 电极活性物质层时，照射的能量的强度  $E$  (eV) 最好是满足下述关系式(1)，

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2} \quad \dots\dots (1)$$

式中， $-7 \leq \alpha \leq 7$ ， $E_a$  是电极活性物质层的活性化能量 (eV)， $\rho_1$  是电极活性物质层的密度 ( $\text{g/cm}^3$ )， $d_1$  是电极活性物质层的晶格常数 ( $\text{\AA}$ )。

这里，以一定的能量进行照射或碰撞的能量，不是 1 次照射或碰撞就使运动完全制止的能量，因此，实际上具有某种程度的宽度。这样的能量分布，大多以高斯分布的几率密度函数来表达，其宽度以中心值的  $e^{-2} \approx 0.1$  的 2 个值代表。因此，在本发明中，取中心值为 70，宽度取 7 ( $-7 \leq \alpha \leq 7$ )。

这里，所谓电极活性物质层的活性化能量，是构成电极活性物质层的元素用于形成该电极活性物质层的组成所需要的最低限度的能量。结晶化，严格考虑应在结晶温度以上的状态下进行。但是，从生成速度的观点出发，通过提供暂时作为不完全的物质生成的电极活性物质再度返回到构成元素的气体状态所需要的能量，可以使结晶化顺利进行。

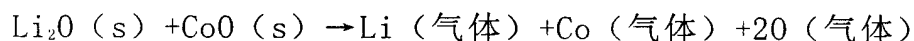
这里，例如，钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 的情况下的结晶化开始温度最低为约 400  $^{\circ}\text{C}$ ，所以，在这种情况下的能量可按照如下方法计算。图 14 表示  $\text{LiCoO}_2$  的结晶化模型。图 14 表示将  $\text{LiCoO}_2$  整体加热的情况下的固相扩散引起的再排列。

将摩尔比热  $C=58.8\text{J/mol/K}$  的钴酸锂从常温加热到 400  $^{\circ}\text{C}$  时需要的能量  $E$  (eV) 为

$$E = \Delta TC / eN_A = 0.41 \text{ (eV)}$$

这里， $N_A$  是阿伏加德罗数， $e$  是原电荷。

但是，该能量由于结晶的生成速度低并不实用。因此，不完全生成的物质如果是例如  $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$  及  $\text{CoO}(\text{s})$ ，最好照射



这一再分解反应中需要的 9eV 以上的能量。

此外，在形成上述第 1 电极活性物质层或上述第 2 电极活性物质层时，最

好对照射的能量的功率及上述基板的散热功率进行调整，使上述基板的温度不超过上述固体电解质层的结晶温度。

构成上述第1电极活性物质层或第2电极活性物质层的电极活性物质是氧化物或氮化物时，最好是蒸镀氛围分别采用包含氧或氧离子的气体氛围、或包含氮或氮离子的惰性气体氛围。

## (2) 第2制造方法

本发明的第2制造方法，是将第1集电体、第1电极活性物质层、固体电解质层、第2电极活性物质层及第2集电体叠层的电化学元件的制造方法，其特征在于，

在基板上，利用将构成上述第1电极活性物质层的原子、离子或群集蒸镀于上述第1集电体的表面的制膜工序，形成上述第1电极活性物质层，

在上述制膜工序，对构成上述第1电极活性物质层的原子、离子或群集，照射具有根据上述第1电极活性物质层的组成预先决定的强度的能量，且将上述基板的温度维持在根据上述第2电极活性物质层的组成预先决定的温度范围。

对构成上述第1电极活性物质层的原子、离子或群集照射的能量的载体，最好是电子或电磁波。

上述第1电极活性物质层的结晶温度，最好高于第2电极活性物质层的熔点。

此外，在形成上述第1电极活性物质层时，照射能量的强度  $E$  (eV) 最好满足关系式(2)

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_2 T_2)^{1/2} \quad \dots\dots (2)$$

式中， $-7 \leq \alpha \leq 7$ ， $E_a$  是第1电极活性物质层的活性化能量 (eV)， $\rho_2$  是第2电极活性物质层上面的层 (固体电解质层或集电体层) 的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )， $T_2$  是第2电极活性物质层上面的层 (固体电解质层或集电体层) 的厚度 ( $\text{\AA}$ )。

又，在形成上述第1电极活性物质层时，最好是对照射的能量的功率及上述基板的散热功率进行调整，使上述基板的温度不超过上述第2电极活性物质层的熔点。

在构成上述第1电极活性物质层的电极活性物质是氧化物或氮化物时，最好是蒸镀氛围分别采用包含氧或氧离子的气体氛围、或包含氮或氮离子的惰性气体氛围。

### (3) 第 3 制造方法

本发明的第 3 制造方法，是将第 1 集电体、第 1 电极活性物质层、固体电解质层、第 2 电极活性物质层及第 2 集电体加以叠层的电化学元件的制造方法，其特征在于，

在基板上，利用将构成上述固体电解质层的原子、离子或群集向上述第 2 集电体的表面蒸镀的制膜工序，形成上述固体电解质层，

在上述制膜工序中，对构成上述固体电解质层的原子、离子或群集，照射具有根据上述固体电解质层的组成预先决定的强度的能量，且将上述第 2 电极活性物质层的温度维持在根据上述第 2 电极活性物质层的组成预先决定的温度范围。

对构成上述固体电解质层的原子、离子或群集照射的能量的载体，最好是电子或电磁波。

上述固体电解质层的结晶温度最好高于第 2 电极活性物质层的熔点。

此外，在形成上述固体电解质层时，对上述固体电解质层照射的能量的强度  $E$  (eV) 最好满足关系式(3)，

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_3 d_3)^{1/2} \quad \dots\dots (3)$$

式中， $-7 \leq \alpha \leq 7$ ， $E_a$  是固体电解质层的活性化能量 (eV)， $\rho_3$  是第 2 电极活性物质层的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )， $d_3$  是第 2 电极活性物质层的晶格常数 ( $\text{\AA}$ )。

又，在形成上述固体电解质层时，最好是对照射的能量的功率及上述基板的散热功率进行调整，使上述基板的温度不超过上述第 2 电极活性物质层的熔点。

在构成上述固体电解质层的固体电解质是氧化物或氮化物时，最好是蒸镀氛围分别采用包含氧或氧离子的气体氛围、或包含氮或氮离子的惰性气体氛围。

这里，本发明的制造方法中，在对构成上述电极活性物质的原子、离子或群集进行照射的能量的载体为电子或电磁波时特别有效。与上述的以往的技术中的离子的情况不同，电子的质量与原子相比是微乎其微的，使被碰撞的原子移动的作用很小，因此能使结晶缺陷减少。而且比离子照射容易实现约大 2 个数量级的照射电流密度，所以能够形成结晶缺陷少的结晶层。但是，电子的穿透力比离子的穿透力强，这一点应该留意。

此外，在形成结晶态的电极活性物质层的一方，有必要使固体电解质保持

非晶态，因此必须将固体电解质的温度保持在结晶温度以下。

关于使用于第1电极活性物质层、第2电极活性物质层及固体电解质层的材料的组合，本发明在电极活性物质的结晶温度高于固体电解质的结晶温度的情况下可有效适用。

能够使用于本发明的电极活性物质层中使用的材料（电极活性物质）中，作为与上述条件相应的材料，可列举出例如  $\text{LiMO}_2$ （M包括Co、Ni、Mn、Fe、V）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 及 $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ 等。此外，作为本发明中可使用的固体电解质，可列举出例如氮化磷酸锂、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、及 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 等。

在本发明中，用于照射的电子的能量或光子的能量，最好能满足上述式(1)~(3)。通过使照射能量小于式(1)~(3)中规定的规定值，可将能量到达的范围限定于被照射面（基材）的最表层原子。另外， $E_a$ 是使结晶化需用的再排列发生的能量（活性化能量），通常为数 eV~60eV 左右的范围。利用大于该活性化能量的能量进行照射，使构成层的原子处于能够再排列的状态。

因此，用满足上式(1)~(3)的能量E进行照射，使仅存在于最表面的原子发生再排列，能量不直接传送到其最表面的下层，可大大抑制热破坏。

该方法在形成结晶态的固体电解质时同样起作用。例如，如上述第3制造方法所述，在Li等熔点极低的电极活性物质层上，形成作为结晶态固体电解质层的 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 结晶层，也可以用本发明的上述第3制造方法实现。

当然，如果采用本发明，即使在Li层上形成结晶态固体电解质层或集电层，再在其上形成结晶态电极活性物质的情况下，也可不使Li层熔融，可靠地形成结晶态电极活性物质。

还有，本发明的制造方法，有使气体活性化效果，因此能够抑制形成氧化物层或氮化物层时发生的氧或氮的缺损，如果采用含氧或氮的氛围，可有效地将氧或氮导入层中。在结晶态的电极活性物质层或固体电解质层，在形成以氛围中包含的氧或氮等作为构成要素的层时，通过使用能量照射的方法，使氛围中的氧或氮成为更具活性的离子或等离子状态，可大大改善得到的层中的化学计量比（化学量论比），还可积极地将不同的气体元素导入层中。

本发明的制造方法的特征还在于，使各层不损其特性地管理基板的温度。如上所述，保持基板温度于结晶温度以下对于抑制固体电解质的结晶化是重要的。基板的温度由加于基板的能量与基板给予外部的能量之差决定，所以根据

温度的实测值等进行调整可将基板温度保持在固体电解质的结晶温度以下。例如，使具有温度调整功能的材料紧贴基板等方法是有用的方法。

以下参照附图对本发明的电学元件制造方法进行说明。图1及图2是表示实施本发明的电学元件制造方法可使用的设备的构造示意图。在经排气管8及主阀9连接于真空泵（未图示）的真空容器11的内部，设置着由基板架10支持的被制膜基板1、蒸镀源2及3、电子束蒸镀坩埚4、电子束蒸镀用电子枪5、基板表面温度测定用辐射温度计6、氛围气体导入口7、排气管8、对基板用电子源21、对群集及对气体用电子源22、对基板用电子源用的气体导入管23、对群集及对气体用电子源用的气体导入管24、对基板用等离子源31、对群集及对气体用等离子源32、对基板用等离子源用的气体导入管33、对群集及对气体用电子源用的气体导入管34、对基板用等离子源用的气体导入管35、对群集及对气体用电子源用的气体导入管36、对基板用光源41、以及对群集及对气体用的光源42。遮挡板（shutter）12应设置在对蒸镀源2及3、以及能量照射装置21、22、31、32、41及42，能够将基板遮盖住的位置。

图2所示的基板温度控制装置13通过控制基板的温度抑制对基板的热损坏，并在基板表面形成结晶膜时起作用。例如，在设定高成膜速度，采用多种材料，进行多量能量照射时，基板温度控制装置13主要发挥冷却功能，在工业利用方面特别有效。

作为导入至等离子源31及32的气体，可列举出诸如Ar、He、Ne及Xe等。因而这些惰性气体的目的，主要是防止热灯丝的劣化，而不是以形成等离子体为目的。还有，等离子体气体是将构成上述层的原子即O<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>等气体经过导入管35及36提供给真空容器11，再使电子撞击该气体而发生的。

作为光源41及42，最好采用能发出短波长端有12~62nm波长的光线的光源。由于气体要吸收该波长区域的光线，所以通常使用真空闪光灯（铀阳极：15~40nm）、及激光激发等离子体光源等不利用气体放电现象的光源。

例如，日本特开平8-287901号公报记载的重氢灯，是利用重氢气体的放电光谱的灯，发射波长超过90nm（用电子伏特换算，低于13eV）的光，此外，由于需要封入气体，窗口材料是必要的。尽管如此，由于在100nm以下的短波长区域不存在透明材料，所以无论是已有的技术还是本发明，都不能有效使用。

作为本发明中能有效使用的电极活性物质（化合物），可列举诸如LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>2</sub>及TiS<sub>2</sub>等、LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>N、Li<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub>N、Li<sub>3-x</sub>Cu

、N、以及  $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$  等。

在形成用  $\text{M}_x\text{O}_y$  组成式表示的电极活性物质层时，将金属 M 或氧化物  $\text{M}_x\text{O}_y$  作为源使用。用  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  的组成式表示的电极活性物质层的情况下，由于金属中 Li 具有较高的蒸气压，Li 与金属 M 间发生蒸气压差，所以将金属 Li，锂氧化物或锂碳酸盐等作为 Li 供给源使用，将金属 M 或氧化物  $\text{M}_x\text{O}_y$  作为 M 供给源使用。由于蒸镀中发生氧缺损，作为从氛围气体导入口 7 供给的氛围气体，也可使用惰性气体加氧的混合气体。作为不活泼气体，可列举诸如 He、Ar、Ne、Xe 以及  $\text{N}_2$  等。

作为用蒸镀法形成电极活性物质层时使用的源，可使用电极活性物质本身，或使用构成电极活性物质层的多种元素或化合物。电极活性物质层是金属氧化物时，蒸镀源可采用金属或它的氧化物。但在使用含锂的化合物的情况下，锂的蒸气压比其他金属的蒸气压高，所以蒸镀源分为 Li 化合物与其他金属化合物等多种，对于稳定地形成电极活性物质层是理想的。

用电子束蒸镀时，最好在蒸镀开始时的真空容器 11 内部，从氛围气体导入口 7 以  $1\sim 100\text{sccm}$  加入氩气，并保持压强在  $5\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-3}\text{Torr}$  左右。

以下用实施例对本发明作更加具体的说明，但是本发明不限于此。

#### 实验例 1

图 3 表示本实验例中制作的锂电池的构造。如图 3 所示，这里制作的锂电池中，具备以碳构成的第 1 电极活性物质层 52，以  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$  构成的固体电解质层 53 及以  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 2 电极活性物质层 54。用电子束蒸镀法在铜箔上依次形成这些物质的层，根据本发明的电学元件制造方法制造锂电池。对形成第 2 电极活性物质层 54 时的基板温度、第 2 电极活性物质层 54 的 X 线衍射图形以及用上述基板温度制作的锂二次电池的充放电特性进行评价，根据这些评价结果确认本发明的电学元件的制造方法是有效的。

首先，在以厚度  $15\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，如图 6 所示，设置具有  $1.2\text{cm}$  边长的方形开口部的不锈钢箔制的掩膜 81，将挤压成型的碳材（日本碳株式会社制的 SEG-R）作为源进行电子束蒸镀，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的碳构成的第 1 电极活性物质层 52。这里，图 6 表示铜箔构成的第 1 集电体 51 上设置掩膜 81 的情形。图 6(a) 为顶视图，图 6(b) 为侧面图。此时，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar 氛围，照射的电子束的加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $1\text{A}/\text{cm}^2$ 。

然后，在第 1 电极活性物质层 52 上，如图 7 所示，设置具有  $1.4\text{cm}$  边长

的方形开口部的不锈钢箔制的掩膜 82，用  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$  作为靶极，实施磁控管溅射法，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$  构成的固体电解质层 53。这里，图 7 表示设置掩膜 82 于第 1 电极活性物质层 52 上的情形。图 7(a) 表示顶视图，图 7(b) 表示侧面图。此时，用  $1\times 10^{-2}\text{Torr}$  的 Ar 气氛，采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频输出。

此外，在固体电解质层 53 上，如图 8 所示，设置具有 1cm 边长的方形开口部的不锈钢箔制的掩膜 83，以  $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为源使用，实施多源电子束蒸镀法，形成以厚度  $1\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 2 电极活性物质层 54。这里，图 8 表示设置掩膜 83 于固体电解质层 53 上的情形。图 8(a) 为顶视图，图 8(b) 为侧面图。此时，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar50% 及氧 50% 的混合气体氛围（由气体供给管 7 供给），对  $\text{Li}_2\text{O}$  的电子束加速电压及电流分别取 10kV 和 0.1A，对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A，源与基板的距离为 600mm，制膜用的遮挡板（shutter）12 的开放时间取 60 分钟左右。形成第 2 电极活性物质层 54 时的条件按表 1 设定。

此外，如图 1 所示，在基板上照射电子时，采用基板照射用电子源 21，从气体导入管 23 导入 Ar，对氛围照射电子时，采用群集及气体照射用电子源 22，从气体导入管 24 导入 Ar 气。

还有，向基板照射等离子体时，采用基板照射用等离子体源 31，从气体导入管 33 导入 Ar 气，对氛围照射等离子体时，采用群集及气体照射用等离子体源 32，从气体导入管 34 导入 Ar 气。

此外，向基板照射光线时，采用基板照射用光源 41，对氛围照射光线时，采用氛围照射用光源 42。还有，电子源、等离子体源、真空闪光（spark）源及重氢灯各自与基板的距离采用 100mm。此外，在第 15 号实验中，不使用任何照射装置（已有技术例）。

接着，在第 2 电极活性物质层 54 上，如图 9 所示，设置具有 1cm 见方开口部的不锈钢箔制的掩膜 84，以铜作为源进行电子束蒸镀，形成以厚度  $3\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 2 集电体。这里，图 9 表示设置掩膜 84 于第 2 电极活性物质层 54 上的情形。图 9(a) 为顶视图，图 9(b) 为侧面图。此时，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar 氛围，电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和  $1\text{A}/\text{cm}^2$ 。这样制作锂二次电池。

[评价]

## ①关于第2电极活性物质层

测定形成第2电极活性物质层54时的基板最高温度(°C)及第2电极活性物质层54的X线衍射图形中的半宽度(deg)。

表1展示第2电极活性物质层54的形成条件及评价结果。还有,在表1,所谓“功率”,在电子照射时是指电子加速电压及电子电流,在等离子体照射时是指加速电压及离子电流,在光照射时是指发光波长及输出。

如表1所示,在实施第1、3、5实验时,用红外线辐射温度计6测定的基板表面温度超过350°C。此外,在实施第1~7、9、11实验中,以LiCoO<sub>2</sub>构成的第2电极活性物质层的[003]、[101]及[104]的衍射信号的半宽度小于0.2°。另一方面,在第8、10、12、13、15实验中,只能观测宽(broad)信号。

## ②关于锂二次电池

对如上所述制作的锂二次电池的充放电特性进行评价。使得到的电池在环境温度20°C及0.2C速率(对于以第1电极活性物质层的质量为依据的电池的理论容量(LiCoO<sub>2</sub>为150mAh/g),能够以5小时充电的电流值)的条件下充电到4.2V,接着以2C速率(对电池的理论容量,能够用0.5小时放电的电流值)放电到3.0V。第5循环的第1电极活性物质的每单位重量的放电容量在表1中表示。又,图10表示第5循环的放电曲线。

在根据X线衍射图形预测得到结晶性较好的第1电极活性物质层的实验中,第1~6实验的放电容量良好,而第7、9、11实验的放电容量减少。在这种情况下,容量的减少被认为是由于用加速电压200V的电子照射使固体电解质层53的温度上升,引起固体电解质层53结晶化,导致离子传导率减低的缘故。第8、10、12、13、14实验中,容量大幅度减低,这被认为是由于LiCoO<sub>2</sub>构成的第2电极活性物质层的结晶度减低所致。

表 1

	第二电极活性物质层54形成条件					评价结果		
	照射源	照射对象	功率	氛围	照射源引入气体(流量)	基板温度(°C)	XRD半宽度(deg)	容量(mAh/g)
1	电子	基板	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	265	0.10	124
2	电子	氛围	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	240	0.11	123
3	等离子体	基板	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	260	0.12	119

4	等离子体	氛围	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	243	0.10	125
5	光 (真空闪光光源)	基板	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	240	0.12	118
6	光 (真空闪光光源)	氛围	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	220	0.10	123
7	电子	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	354	0.09	68
8	电子	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	160	1.50	55
9	电子	氛围	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	360	0.09	72
10	电子	氛围	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	150	1.80	40
11	等离子体	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	355	0.08	70
12	等离子体	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	152	1.85	62
13	光 (重氢灯)	基板	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	170	2.00	38
14	光 (重氢灯)	氛围	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	162	1.85	42
15	无	-	-	Ar+O <sub>2</sub>	-	89	-	10

### 实验例 2

在本实验例，对作为形成第 2 电极活性物质层 54 时的照射源导入气体使用氧的效果进行分析。

在形成第 2 电极活性物质层 54 时，除了按表 2 的条件设定外，其余都与实验例 1 同样处理，制作了锂二次电池。

此外，在第 16 及 17 实验，分别经过气体导入管 23 及 33 以 5sccm 的流量导入 Ar 气体，从气体供给管 7 及 35 供给 Ar50%及氧气 50%的混合气体(10sccm)，调整氛围压力到  $1 \times 10^{-2}$ Torr。

此外，在第 18 及 19 实验，分别经过气体导入管 23 及 33 以 5sccm 的流量导入 Ar 气体，从气体供给管 7 及 35 提供 Ar50%及氧气 50%的混合气体(10sccm)，调整氛围压力到  $1 \times 10^{-2}$ Torr。

此外，与实验例 1 同样处理，形成以厚度 3 $\mu$ m 的 Cu 构成的第 2 集电体 55，制作锂二次电池。

[评价]

①关于第 2 电极活性物质层的组成

通过 ICP 红外线发光分光分析, 对本实验例中形成的第 1 电极活性物质层 54 的组成进行分析。第 18 及 19 实验中的 Li: Co: O 的原子比大约为 1: 1: 2, 但第 16 及 17 实验的情况下 O 的比例约为 1.7, 氧有稍微缺损的倾向。被制膜表面存在氧或氧离子作为对层的氧缺损的防止措施是有效的。

此外, 在第 16 及 17 实验中没有发现明显差别, 所以可以确认, 在第 17 实验的电子照射的情况下, 也与第 17 实验时相同, 氧呈现活性状态, 容易作为得到的层的构成原子取入。

### ②关于锂二次电池

此外, 与实验例 1 一样对得到的锂二次电池的充放电特性进行检验。结果见表 2。

第 16 及 17 实验的结果良好, 但是在第 18 及 19 实验中, 容量减少, 这被认为是氧缺损对电池特性的影响。

表 2

	第二电极活性物质层 54 形成条件					评价结果			
	照射源	照射方向	功率	氛围	照射源引入气体	Li:Co:O 原子比			容量 (mAh/g)
						Li	Co	O	
16	电子	基板	40V, 2A	Ar	Ar+O <sub>2</sub>	0.96	1.00	2.01	125
17	等离子体	基板	40V, 2A	Ar	Ar+O <sub>2</sub>	0.98	1.00	1.98	125
18	电子	基板	40V, 2A	Ar	Ar	1.10	1.00	1.70	106
19	等离子体	基板	40V, 2A	Ar	Ar	1.05	1.00	1.76	95

### 实验例 3

在以 Li<sub>2</sub>S—SiS<sub>2</sub>—Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 构成的固体电解质层 53 上形成以 LiCoO<sub>2</sub> 构成的第 2 电极活性物质层 54 时, 将照射的电子的加速电压变更为表 3 所示的值。表 3 表示此时的基板温度、X 线衍射信号的半宽度、及最终得到的锂二次电池的充放电特性结果。还有, 条件与实验例 1 相同。还有, 照射能量的电流值在所有情况下都是 2A。

从表 3 看出, 与照射电子的加速电压的上升同时, X 线衍射信号的半宽度始终较小, 结晶性提高。而电池容量在低于 300℃ 的范围随加速电压的上升而上升, 但是基板温度超过 300℃ 左右后则呈现下降倾向。这被认为是随着加速电压的上升, 照射能量增大, 基板温度上升引起固体电解质的结晶化, 导致离

子传导率减少。作为应对照射能量增大的措施，需要采取从基板散热的手段。

表 3

	电子加速 电压(V)	基板温度 (°C)	XRD 半宽度(deg)	容 量 (mAh/g)
20	5	121	3.10	12
21	10	160	1.70	55
22	20	205	0.60	90
23	30	228	0.25	101
24	40	265	0.10	124
25	50	281	0.10	126
26	90	314	0.10	115
27	100	319	0.10	107
28	110	322	0.10	98
29	200	354	0.09	68

#### 实验例 4

在本实验例中，作为构成固体电解质层 53 的材料，采用  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ，除了第 2 电极活性物质层 54 的形成条件如表 4 所示设定外，其他都与实验例 1 相同。

在以厚度  $15\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，将挤压成型的碳材（日本碳株式会社制的 SEG-R）作为源使用进行电子束蒸镀，形成以厚度  $2.2\mu\text{m}$  的碳构成的第 1 电极活性物质层 52。此时，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar 氛围，照射电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。

接着，在第 1 电极活性物质层 52 上，用  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  作为靶极使用，进行高频磁控管溅射，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  构成的固体电解质层 53。此时，用  $1\times 10^{-2}\text{Torr}$  的 Ar 氛围，采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频波输出功率。

接着，在固体电解质层 53 上，以  $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{NiO}_2$  作为源使用，进行多源电子束蒸镀，形成以  $1\mu\text{m}$  的  $\text{LiNiO}_2$  层构成的第 2 电极活性物质层 54。这里，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar50%及氧 50%的混合气体氛围，对  $\text{Li}_2\text{O}$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.08A，对  $\text{NiO}_2$  的电子束加速电压及电流分别取 10kV 和 0.9A。

将第 2 电极活性物质层 54 的形成条件按表 4 中的值设定，此外，与实验例 1 同样地制作锂二次电池。

[评价]

表 4 是第 2 电极活性物质层 54 的形成条件及检验结果。此外，从表 4 可知，在第 36、38 及 40 实验进行时，用红外线辐射温度计 6 测得的表面温度超过 350℃。此外，在第 30~36、38、40 实验中，LiNiO<sub>2</sub>的[003]、[101]及[104]的衍射信号的半宽度小于 0.4°。另外，在第 37、39 及 41~43 实验中，只能观测到宽平的信号。

对电池的放电容量的测定，除了放电到 2.5V 外，其余都与实验例 1 相同。第 5 循环的第 1 电极活性物质定位重量的放电容量示于表 4。而图 11 表示第 5 循环的放电曲线。

在根据 X 线衍射图形预测可得到结晶性较好的第 2 电极活性物质层 54 的实验中，第 30~35 实验的容量几乎一样好，而第 36、38 及 40 实验的容量减少。容量的减少被认为是由于用加速电压 200V 的电子照射使固体电解质层 54 的温度上升，引起固体电解质层 54 结晶化，导致离子传导率减低的缘故。第 37、39 及 41~43 实验中，容量大幅减低，这被认为是由 LiNiO<sub>2</sub>构成的第 2 电极活性物质层 54 的结晶度减低所致。

表 4

	第二电极活性物质层 54 形成条件					评价结果		
	照射源	照射对象	功率	氛围	照射源引入气体(流量)	基板温度(℃)	XRD半宽度(deg)	容量(mAh/g)
30	电子	基板	32V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	205	0.22	142
31	电子	氛围	32V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	198	0.25	141
32	等离子体	基板	32V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	215	0.23	131
33	等离子体	氛围	32V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	216	0.23	145
34	光 (真空闪光光源)	基板	15~40nm (70W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	203	0.32	139
35	光 (真空闪光光源)	氛围	15~40nm (70W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	200	0.29	141
36	电子	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	350	0.10	105
37	电子	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	158	1.69	92

38	电子	氛围	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	355	0.09	106
39	电子	氛围	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	152	1.82	90
40	等离子体	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	358	0.08	102
41	等离子体	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	148	2.05	88
42	光 (重氢灯)	基板	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	166	1.80	85
43	光 (重氢灯)	氛围	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	164	1.60	90

### 实验例 5

在本实验例中，制作具有图 3 构造，包括以  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  构成的第 1 电极活性物质层 52、以  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$  构成的固体电解质层 53、以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  构成的第 2 电极活性物质层 54、及用 Cu 构成的第 2 集电体 55 的锂二次电池。将这些层用电子束蒸镀法及热蒸镀法在铜箔上依次形成，与实验例 1 大体相同地制作锂二次电池。

首先，最初在以厚度  $15\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，以  $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{TiO}_2$  作为源，用多源电子束蒸镀法，形成以厚度  $2.5\mu\text{m}$  的  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  构成的第 1 电极活性物质层 52。此时，用  $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar+氧（混合比 1: 1）氛围，对  $\text{Li}_2\text{O}$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.1A，对  $\text{Ti}_2\text{O}$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A 这样。

接着，在上述第 1 电极活性物质层 52 上，用  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  作为靶极，用磁控管溅射法形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$  构成的固体电解质层 53。此时，用  $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$  的  $\text{N}_2$  氛围，采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频波输出功率。

在固体电解质层 53 上，以  $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{MnO}_2$  作为源，进行多源电子束蒸镀，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  构成的第 2 电极活性物质层 54。用  $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar50% 及氧 50% 的混合气体氛围，对  $\text{Li}_2\text{O}$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.1A，对  $\text{MnO}_2$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。上述工序中图案的形成与实验例 1 相同。此外，与实验例 1 同样地制作锂二次电池。

### [评价]

表 5 表示第 2 电极活性物质层 54 的形成条件及评价结果。从表 5 可知，在实施第 50、52 及 54 实验时，用红外线辐射温度计 6 测得的表面温度超过 350

℃。还有，在第 44~50、52 及 54 实验中， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 [111] 的衍射信号的半宽度小于  $0.2^\circ$ 。另一方面，在第 51、53 及 55~57 实验，只观测到宽平的信号。

在充电到 3.1V，放电到 1.5V 的条件以外，其他与实验例 1 同样地测定电池的放电容量。第 5 循环的第 1 电极活性物质单位重量的放电容量示于表 5。还有，图 12 表示第 5 循环的放电曲线。

在根据 X 线衍射图形预测可得到结晶性较好的第 2 电极活性物质层 54 的实验中，第 44~49 实验的容量几乎一样好，而第 50、52 及 54 实验的容量减少。容量的减少被认为是由于用加速电压 200V 的电子照射使固体电解质层 54 的温度上升、引起固体电解质层 54 结晶化，导致离子传导率减低的缘故。第 51、53 及 55~57 实验中，容量大幅减低，这被认为是由  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  构成的第 2 电极活性物质层 54 的结晶度减低所致。

表 5

	第二电极活性物质层 54 形成条件					评价结果		
	照射源	照射对象	功率	氛围	照射源引入气体(流量)	基板温度(℃)	XRD 半宽度(deg)	容量(mAh/g)
44	电子	基板	45V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	278	0.10	96
45	电子	氛围	45V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	261	0.14	90
46	等离子体	基板	45V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	270	0.12	94
47	等离子体	氛围	45V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	259	0.13	94
48	光 (真空闪光光源)	基板	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	242	0.12	95
49	光 (真空闪光光源)	氛围	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	224	0.16	88
50	电子	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	350	0.09	61
51	电子	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	163	1.50	52
52	电子	氛围	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	361	0.09	63
53	电子	氛围	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	147	1.80	50
54	等离子体	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	355	0.08	62
55	等离子体	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	155	1.85	48
56	光 (重氢灯)	基板	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	180	2.00	44

57	光 (重氢灯)	氛围	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	167	1.85	45
----	------------	----	--------------------	-------------------	---	-----	------	----

### 实验例 6

在本实验例也进行与实验例 1 的第 1~6 实验大体相同的实验。而且，同样地制作了锂二次电池。

在以厚度 15 $\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，以 Li<sub>3</sub>N 及 Co 作为源，用电子束蒸镀，形成以厚度 1.4 $\mu\text{m}$  的 Li<sub>3- $\alpha$</sub> Co <sub>$\alpha$</sub> N 构成的第 1 电极活性物质层 52。此时， $\alpha$  最好满足  $0.2 \leq \alpha \leq 0.6$ ，其中  $\alpha$  取 0.4 特别好。此时，用  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 N<sub>2</sub> 气体氛围，对 Li<sub>3</sub>N 的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.25A，对 Co 的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。又，一边用基板照射用电子源 21 进行照射一边进行制膜。对于基板照射用电子源 21 的条件，电子加速电压及电流分别为 40V 和 2A，从气体导入管 23 来的氮流量为 5sccm。

接着，在第 1 电极活性物质层 54 上，用 Li<sub>2</sub>S—SiS<sub>2</sub>—Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为靶极，进行高频磁控管溅射，形成以厚度 2 $\mu\text{m}$  的 Li<sub>2</sub>S—SiS<sub>2</sub>—Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 构成的固体电解质层 53。此时，用  $1 \times 10^{-2}$ Torr 的 Ar 氛围，采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频波输出功率。

还有，在固体电解质层 53 上，以钒(V)作为源，进行电子束蒸镀，形成以 4 $\mu\text{m}$  的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 构成的第 2 电极活性物质层 54。在该第 2 电极活性物质层 54 形成时，使具有 1cm 见方开口部的不锈钢制的掩膜（厚度 20 $\mu\text{m}$ ）紧贴配置于固体电解质层 53 上，将 c—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 层作成 1cm 见方。此时，用  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 Ar 及氧气的混合气体（1：1）氛围，对钒的电子束的加速电压及电流分别取 2010kV 和 1A。

接着，在如上所述形成的具有 1cm 见方的第 2 电极活性物质层 54 上，以 Cu 作为源进行电子束蒸镀，形成厚度为 3 $\mu\text{m}$  的 Cu 构成的第 2 集电体 55。此时，使具有 1cm 见方开口部的不锈钢制的掩膜（厚度 20 $\mu\text{m}$ ）紧贴配置于固体电解质层 53 上，以第 2 电极活性物质层 54 上重叠由 Cu 构成的第 2 集电体 55 的状态，将第 2 集电体 55 作成 1cm 见方的形状。此时，用  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 Ar 气体氛围，取电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。这样制作锂二次电池。

### [评价]

第 2 电极活性物质层 54 的形成条件及评价，与实验例 1 同样进行。结果示于表 6。如表 6 所示，在实施第 59、61 及 63 实验时，用红外线辐射温度计

6 测得的表面温度超过 350℃。还有,在第 58~64、66 及 68 实验中,  $V_2O_5$  的 [200]、[221] 及 [240] 等的衍射信号的半宽度小于 0.2°。另一方面,在实施第 65、67、及 69~71 实验,只能观测到宽平的信号。

又,使制得的锂二次电池在环境温度 20℃ 及 0.2C 速率(电池的理论容量以 5 小时的充电能够得到的情况下的电流值)的条件下充电到 3.2V,以 2C 速率(电池的理论容量以 0.5 小时能够放电完的电流值)的条件放电到 1.5V。第 5 循环的第 2 电极活性物质单位重量的放电容量示于表 6。还有,图 13 表示第 5 循环的放电曲线。

在根据 X 线衍射图形预测可得到结晶性较好的第 1 电极活性物质的实验中,第 58~63 实验的放电容量几乎一样好,而第 64、66 及 68 实验的放电容量减少。

该容量的减少被认为是由于用加速电压 200V 的电子照射使固体电解质层 54 的温度上升,引起固体电解质层 54 结晶化,导致离子传导率减低的缘故。第 65、67 及 69~71 实验中,电流容量大幅度减低。这被认为是由  $c-V_2O_5$  构成的第 2 电极活性物质层 54 的结晶度低所致。

表 6

	第二电极活性物质层 54 形成条件					评价结果		
	照射源	照射对象	功率	氛围	照射源引入气体(流量)	基板温度(℃)	XRD 半宽度(deg)	容量(mAh/g)
58	电子	基板	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	263	0.11	631
59	电子	氛围	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	245	0.12	619
60	等离子体	基板	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	259	0.12	622
61	等离子体	氛围	40V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	249	0.10	650
62	光 (真空闪光光源)	基板	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	240	0.12	623
63	光 (真空闪光光源)	氛围	15~40nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	225	0.11	634
64	电子	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	357	0.09	480
65	电子	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	166	1.60	430
66	电子	氛围	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	363	0.09	485
67	电子	氛围	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar(5sccm)	150	1.90	413

68	等离子体	基板	200V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	359	0.09	473
69	等离子体	基板	10V, 2A	Ar+O <sub>2</sub>	Ar (5sccm)	158	1.85	419
70	光 (重氢灯)	基板	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	173	2.05	380
71	光 (重氢灯)	氛围	250~400nm (80W)	Ar+O <sub>2</sub>	-	161	1.87	408

### 实验例 7

在本实验例中，制作包括以  $c-V_2O_5$  构成的第 1 电极活性物质层 52、以  $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$  构成的固体电解质层 53、以  $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$  构成的第 2 电极活性物质层 54、以 Cu 构成的第 2 集电体 55 的、具有图 3 所示构造的锂二次电池。将这些层用电子束蒸镀法及溅射法依次形成于以铜箔构成的第 1 集电体 51 上。

首先，在以厚度  $15\mu m$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，以钒作为源用电子束蒸镀，形成以厚度  $4\mu m$  的  $c-V_2O_5$  构成的第 1 电极活性物质层 52。此时，用  $1 \times 10^{-4} Torr$  的 Ar 及  $O_2$  的混合气体 (1: 1) 氛围，对钒的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A，用基板照射用电子源 21 照射电子，进行制膜。基板照射用电子源 21 的条件采用电子加速电压及电流分别为 40V 和 2A，从气体导入管 23 来的 Ar 流量为 5sccm。

接着，在第 1 电极活性物质层 52 上，用  $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$  作为靶极进行高频磁控管溅射，形成以厚度  $2\mu m$  的  $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$  构成的固体电解质层 53。此时，用  $1 \times 10^{-2} Torr$  的 Ar 氛围，采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频波输出功率。

再在固体电解质层 53 上以  $Li_3N$  及 Co 作为源，进行多源电子束蒸镀，形成以  $1.4\mu m$  厚的  $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$  构成的第 2 电极活性物质层 54。在该形成中，使具有 1cm 见方开口部的不锈钢制掩膜 (厚度  $20\mu m$ ) 紧贴配置于固体电解质层 53 上，将以  $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$  构成的第 2 电极活性物质层 54 作成 1cm 见方。 $\alpha$  最好满足  $0.2 \leq \alpha \leq 0.6$ ，其中  $\alpha$  取 0.4 为好。此时，用  $1 \times 10^{-4} Torr$  的  $N_2$  气体氛围，对  $Li_3N$  的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.25A，对 Co 的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。

接着，在如上所述形成的具有 1cm 见方形状的第 2 电极活性物质层 54 上，以 Cu 作为源，进行电子束蒸镀，形成厚度为  $3\mu m$  的 Cu 构成的第 2 集电体 55。此时，使具有 1cm 见方开口部的不锈钢制的掩膜 (厚度  $20\mu m$ ) 紧贴配置于固体

电解质层 53 上，以第 2 电极活性物质层 54 上重叠由 Cu 构成的第 2 集电体 55 的状态，将第 2 集电体 55 作成 1cm 见方的形状。此时，用  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 Ar 气体氛围，取电子束的加速电压及电流分别为 10kV 和 1A。这样制作锂二次电池。

[评价]

第 2 电极活性物质层 54 的形成条件及评价，与实验例 1 同样进行。结果示于表 7。如表 7 所示，在实施第 78、80 及 82 实验时，用红外线辐射温度计 6 测得的表面温度超过 350℃。又，在第 72~78、80、82 实验中， $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  的 [100]、[101] 及 [110] 等的衍射信号的半宽度小于 0.2°。另外，在第 79、81、及 83~85 实验，只能够观测到宽平的信号。

又，将得到的锂二次电池在环境温度 20℃ 以 0.2C 速率（电池的理论容量能够以 5 小时的充电得到的情况下的电流值）的条件下充电到 3.2V，以 2C 速率（电池的理论容量 0.5 小时放电完的情况下的电流值）放电到 1.5V。第 5 循环的第 2 电极活性物质单位重量的放电容量示于表 7。

在根据 X 线衍射图形预测可得到结晶性较好的第 1 电极活性物质的实验中，第 72~77 实验的放电容量几乎一样好，而第 78、80 及 82 实验的放电容量减少。该容量的减少被认为是由于加速电压 200V 的电子被照射，使固体电解质层 54 的温度上升，引起固体电解质层 54 的结晶化，导致离子传导率减低的缘故。第 79、81 及 83~85 的实验中，几乎不能取出电流。这被认为是由  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  构成的第 2 电极活性物质层 54 的结晶不充分所致。

表 7

	第二电极活性物质层 54 形成条件					评价结果		
	照射源	照射对象	功率	氛围	照射源引入气体(流量)	基板温度(℃)	XRD 半宽度(deg)	容量(mAh/g)
72	电子	基板	40V, 2A	$\text{N}_2+\text{O}_2$	$\text{N}_2(5\text{sccm})$	268	0.17	650
73	电子	氛围	40V, 2A	$\text{N}_2+\text{O}_2$	$\text{N}_2(5\text{sccm})$	246	0.14	660
74	等离子体	基板	40V, 2A	$\text{N}_2+\text{O}_2$	$\text{N}_2(5\text{sccm})$	257	0.12	675
75	等离子体	氛围	40V, 2A	$\text{N}_2+\text{O}_2$	$\text{N}_2(5\text{sccm})$	248	0.15	653
76	光 (真空闪光光源)	基板	15~40nm (70W)	$\text{N}_2+\text{O}_2$	-	235	0.16	656
77	光 (真空闪光光源)	氛围	15~40nm (70W)	$\text{N}_2+\text{O}_2$	-	230	0.15	645

78	电子	基板	200V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	354	0.11	560
79	电子	基板	10V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	166	1.60	490
80	电子	氛围	200V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	359	0.10	562
81	电子	氛围	10V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	150	1.90	457
82	等离子体	基板	200V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	356	1.02	505
83	等离子体	基板	10V, 2A	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (5sccm)	161	1.85	463
84	光 (重氢灯)	基板	250~400nm (80W)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	-	170	2.05	442
85	光 (重氢灯)	氛围	250~400nm (80W)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	-	164	1.87	449

### 实验例 8

在本实验例中，制作由 2 单位电池叠层构成的锂二次电池。

这里制作的锂二次电池的构造示于图 4。如图 4 所示，该锂二次电池，首先，具备：以不锈钢构成的第 1 集电体 61、以 LiCoO<sub>2</sub> 构成的第 1 电极活性物质层 62、以氮化磷酸锂构成的固体电解质层 63、以金属锂构成的第 2 电极活性物质层 64、以及以 Ni 构成的第 2 集电体 65。还有，上述锂二次电池，具备：以金属锂构成的第 2 电极活性物质层 66、以氮化磷酸锂构成的固体电解质层 67、以 LiCoO<sub>2</sub> 构成的第 1 电极活性物质层 68、以及以 Cu 构成的第 1 集电体 69。

用金属掩膜等，又将电子束蒸镀法、溅射法以及干式图案形成方法并用，使这些层依上述顺序叠层，采用图 2 所示的设备形成 2 叠层电池。

这里，图 2 所示的装置与图 1 所示的装置大体相同，但增加了控制基板温度的机构 13，该机构 13 在本实验例主要发挥冷却的效果，使基板背面温度保持在 140℃。机构 13 在冷却时采用油冷却方式，加热时用电加热方式，它与外部的控制设备组合使用。

首先，利用电子束蒸镀，将 1μm 厚度的 LiCoO<sub>2</sub> 构成的第 1 电极活性物质层 62 形成于用 Cu 箔构成的第 1 集电体 61 上。此时，使用金属 Li 及 Co 作为源，让它们同时蒸发。在形成第 1 电极活性物质层 62 时，使具有 1cm 见方的正方形孔的不锈钢制掩膜(厚度 20μm)紧贴配置于以 Cu 箔构成的第 1 集电体 61 上，将以 LiCoO<sub>2</sub> 构成的第 1 电极活性物质层 62 作成 1cm 见方的形状。此时，采用  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 Ar50%及氧 50%的混合气体氛围，对 Li 的电子束的加速电压及电

流分别取 10kV 和 0.02A,对 Co 的电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 0.2A。从源到基板的距离取 200mm,制膜用的遮挡板 (shutter) 开放时间为 5 分钟左右。

与第 1 电极活性物质层 62 的形成同时,设定为表 8 所示的条件。此外,从气体导入管 23 来的 Ar50%及氧 50%的混合气体流量取 50sccm。还有,在第 96 实验中,不使用能量照射装置。

接着,以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  作为靶极使用,在氮氛围中实施 RF 磁控管溅射,形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的氮化磷酸锂构成的固体电解质层 63。此时,用  $1\times 10^{-2}\text{Torr}$  的 Ar 气体氛围,采用 100mm 直径的靶极及 100W 的高频波输出功率,成膜时间为 32 小时。又通过使开正方形孔的不锈钢掩膜 (厚度  $20\mu\text{m}$ ) 尽可能紧贴配置于第 1 电极活性物质层 62 及第 1 集电体 61 上的方法,用固体电解质层 63 完全覆盖在以  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 1 电极活性物质层 62 上。

在固体电解质层 63 上,采用电阻加热蒸镀法形成以  $0.5\mu\text{m}$  厚度的 Li 构成的第 2 电极活性物质层 64。此时,使开正方形孔的不锈钢掩膜 (厚度  $20\mu\text{m}$ ) 尽可能紧靠着以氮化磷酸锂构成的固体电解质层 63 及以 Cu 构成的第 1 集电体 61 上配设,形成以 Li 构成的第 2 电极活性物质层 64,并做到覆盖第 1 电极活性物质层 62 上且不能从固体电解质层 63 上露出。

接着,形成兼作引出电极的厚度  $0.5\mu\text{m}$  的金属 Ni 构成的第 2 集电体 65。在形成厚度  $0.5\mu\text{m}$  的金属 Li 构成的第 3 电极活性物质层 66 及厚度  $2\mu\text{m}$  的氮化磷酸锂构成的固体电解质层 67 后,形成厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 4 电极活性物质层 68。

使形成第 4 电极活性物质层 68 时的条件与形成第 1 电极活性物质层 62 时的条件相同。此外,形成厚度  $3\mu\text{m}$  的金属 Cu 构成的第 3 集电体 69。第 3 集电体 69 兼作引出电极,如图 4 所示,与具有同一极性的第 1 集电体 61 电气连接。但必须使其不与作为对极的第 2 电极活性物质层 64、第 2 集电体 65 及第 3 电极活性物质层 66 接触。按各工艺条件成膜时的基板的最高到达温度示于表 8。

将得到的锂二次电池在环境温度  $20^\circ\text{C}$  以 0.2C 速率 (以第 1 电极活性物质层的质量为依据的电池的理论容量可用 5 小时充电达到的电流值) 充电到 4.2V,接着 2C 速率 (电池的理论容量可以 0.5 小时放电完的电流值) 放电到 3.0V。第 5 循环的第 1 电极活性物质每单位重量的放电容量示于表 8。

表 8 表示形成第 4 电极活性物质层 68 时基板达到的最高温度、以及得到

的锂二次电池的正极活性物质单位重量的容量。在形成第4电极活性物质层时最高到达温度低于200℃的范围的情况下,出现被认为是结晶化不足引起的XRD信号以及容量降低的现象。此外,在375℃,也出现加热引起的容量的减低现象,而其间的温度范围能确保充分高的容量。

这里,应该注意的是,采用300V以下的照射能量,可得到充分的容量;采用超过300V的照射能量则容量减低。

在第1~85实验中,用200V的加速电压出现容量减低的现象,而在第86~94实验中,在300V的加速电压也能保证高容量。这被认为是由于,利用机构13的基板温度控制功能,可较高地保持制作中的第4电极活性物质层的表面温度,同时,可较低地保持位于基板附近的相应层的内部的温度,使固体电解质层的结晶化得到抑制。

此外,加速电压300V,接近或超过把 $\text{LiCoO}_2$ 的密度 $5.06\text{g/cm}^3$ 及 $\text{LiCoO}_2$ 的[003]面方向的晶格常数 $4\text{\AA}$ 代入式(1)及(2)得到的值( $E_1=310\text{eV}$ )。可以认为,如果加速电压接近或超过 $E_1$ ,那么,照射能量直接到达存在于最表层原子以下部分的固体电解质层67,固体电解质层67的离子传导率减低。

表 8

	第一电极活性物质层 62 形成条件			评价结果	
	电子加速电压 (V)	照射电流 (A)	基板温度 (℃)	XRD 半宽度 (deg)	容量 (mAh/g)
86	10	7	153	-	58
87	40	10	170	0.25	105
88	70	20	194	0.20	112
89	100	20	212	0.18	120
90	130	20	235	0.16	122
91	160	20	269	0.16	121
92	200	20	301	0.12	123
93	250	20	335	0.10	121
94	300	20	358	0.10	121
95	350	20	375	0.09	89
96	-	-	140	-	23

### 实验例 9

在本实验例中，带 Li 负极而且形成结晶态固体电解质。制作具有图 3 所示的构造、包括以 Cu 构成的第 1 集电体 51、以 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52、以  $c\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  构成的结晶态固体电解质层 53、以  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  构成的第 2 电极活性物质层 54 ( $c$ —表示结晶态)、及以 Cu 构成的第 2 集电体 55 的锂二次电池。

采用图 2 所示的设备，用金属掩膜等、电子束蒸镀法和干式图案形成方法并用，依次叠层，制作锂二次电池。

在以厚度  $15\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，以 Li 作为源，进行电阻加热蒸镀，形成以厚度  $0.5\mu\text{m}$  的 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52。在该第 1 电极活性物质层 52 上，以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、Li 及 Si 作为源，进行三源电子束蒸镀，形成以  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  构成的结晶态固体电解质层 53。这里，作为蒸镀用电子束的条件，加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $10\text{mA}(\text{Li})$ 、 $120\text{ma}(\text{Si})$  及  $80\text{ma}(\text{Li}_3\text{PO}_4)$ ，此时的氛围采用 Ar 及氧的混合气体（混合比 50: 50）。

还在形成固体电解质层 53 的同时，开动控制基板温度用的机构 13，将基板背面的温度保持于  $100^\circ\text{C}$ ，同时设定于表 9 所示的条件。还有，从气体引入管 23 引入的 Ar 和氧的混合气体（混合比 50: 50）的流量采用  $50\text{sccm}$ 。

表 9 表示形成固体电解质层 53 时的基板表面的最高到达温度。又，以 XRD 观察形成的固体电解质 53 时，在第 97~99 实验出现无数极小的峰值，但在第 101 则没有看到。

在固体电解质层 53 上，将 V 作为源，进行电子束蒸镀，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  构成的第 2 电极活性物质层 54。在形成第 2 电极活性物质层 54 时，使用基板照射用电子源 21，对于此时的动作条件，电子加速电压取  $40\text{V}$ ，电子电流取  $2\text{A}$ ，来自气体导入管 23 的 Ar 及氧的混合气体 (50: 50) 的流量为  $5\text{sccm}$ 。源与基板的距离为  $600\text{mm}$ ，制膜用的遮挡板 (shutter) 的开启时间约 60 分钟。

在如上所述形成的具有  $1\text{cm}$  见方的第 2 电极活性物质层 54 上，以 Cu 作为源，进行电子束蒸镀，形成厚度为  $3\mu\text{m}$  的 Cu 构成的第 2 集电体 55，制作具有图 3 所示构造的锂二次电池。在形成时，使具有  $1\text{cm}$  见方的孔的不锈钢制的掩膜（厚度  $20\mu\text{m}$ ）紧贴配置于固体电解质层 53 上，以第 2 电极活性物质层 54 上重叠由 Cu 构成的第 2 集电体 55 的状态，将第 2 集电体 55 作成  $1\text{cm}$  见方的正

方形。此时的氛围为  $1 \times 10^{-4}$ Torr 的 Ar 气体氛围，取电子束的加速电压及电流分别取 10kV 和 1A。

用上述的实验例中说明的方法为基准测定已得的锂二次电池的充放电特性，结果示于表 9。按此，确认基板表面最高到达温度高于  $170^{\circ}\text{C}$  时出现短路现象。放电后将短路的电池切断，观察其断面时，发现有完全没有以 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52 的部分，在没有 Li 的部分和有 Li 的部份的边界附近，固体电解质层 53 上发生龟裂。这被认为是，在形成固体电解质层 53 时，基板的温度上升，因而以 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52 发生暂时熔融，厚度发生偏差，伴随充放电产生的膨胀收缩导致形状变化以至形成畸变使固体电解质层 53 上发生龟裂，形成短路通路 (bus)。

还有，短路的第 100 实验的电子照射装置的加速电压 250V，高于把第 2 电极活性物质层 54 的密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  及晶格常数  $4\text{\AA}$  代入式(3)得到的值 ( $E3=220\text{V}$ )。

因此，在第 100 实验的短路被认为是，能量直接到达以 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52，第 1 电极活性物质层 52 熔融，靠 Li 自身的表面张力凝集，导致其厚度不能保持均匀。

表 9

	固体电解质层 53 形成条件		评价结果		
	电子加速电压 (V)	照射电流 (A)	基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	XRD 信号	容量 (mAh/g)
97	100	20	209	有	58
98	150	20	215	有	89
99	200	20	240	有	86
100	250	20	278	有	短路
101	-	-	140	无	15

#### 实验例 10

在本实验例，制作具有图 3 所示的构造，且包括以 Cu 构成的第 1 集电体 51、以 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52、以  $\text{c-Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  构成的固体电解质层 53、以  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 2 电极活性物质层 54、及以 Cu 构成的第 2 集电体 55 的锂二次电池。

采用图 2 所示的装置，用金属掩膜等，电子束蒸镀法及干式图案成型方法并用，按照该顺序依次叠层这些层，制作锂二次电池。

首先，在以厚度  $15\mu\text{m}$  的铜箔构成的第 1 集电体 51 上，以 Li 作为源，进行电阻加热蒸镀，形成以厚度  $0.5\mu\text{m}$  的 Li 构成的第 1 电极活性物质层 52。接着，在其上面，以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、Li 及 Si 作为源，进行三源电子束蒸镀，形成以结晶态的  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  构成的固体电解质层 53。这里，作为蒸镀用电子束的条件，加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $10\text{mA}$  (Li)、 $120\text{ma}$  (Si) 及  $80\text{ma}$  ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )，此时的氛围采用 Ar 及氧的混合气体（混合比 50: 50）。

而且，与形成固体电解质层 53 同时，使控制基板温度用的机构 13 开动，把基板的背面温度保持在  $100^\circ\text{C}$ ，基板照射用电子源 21 的电子加速电压及电流分别取  $100\text{V}$  和  $20\text{A}$ ，来自气体导入管 23 的 Ar 及氧的混合气体（混合比 50: 50）的流量采用  $50\text{sccm}$ 。

在固体电解质层 53 上，以 Li 及 Co 作为源，进行二源电子束蒸镀，形成以厚度  $2\mu\text{m}$  的  $\text{LiCoO}_2$  构成的第 2 电极活性物质层 54。用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar50% 及氧 50% 的混合气体氛围（由气体供给管 7 供给），对 Li 的电子束的加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $0.1\text{A}$ ，对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的电子束的加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $1\text{A}$ ，在形成第 2 电极活性物质层 54 时，使控制基板温度用的机构 13 开动，把基板的背面温度保持在  $100^\circ\text{C}$ ，采用表 10 所示的条件。又，来自气体导入管 23 的 Ar 及氧的混合气体（混合比 50: 50）的流量采用  $50\text{sccm}$ 。还有，在第 196 实验中，不进行能量照射。源与基板的距离为  $200\text{mm}$ ，制膜用的遮挡板（shutter）的开启时间约 5 分钟。

第 2 电极活性物质层 54 的形成中的基板表面的最高到达温度示于表 10。如上所述形成的  $1\text{cm}$  见方的第 2 电极活性物质层 54 上，以 Cu 作为源，进行电子束蒸镀，形成厚度为  $3\mu\text{m}$  的 Cu 构成的第 2 集电体 55 层，制作具有图 3 构造的锂二次电池。在形成时，使具有  $1\text{cm}$  见方的孔的不锈钢制的掩膜（厚度  $20\mu\text{m}$ ）紧贴配置于固体电解质层 53 上，以第 2 电极活性物质层 54 上重叠的状态，将第 2 集电体 55 作成  $1\text{cm}$  见方的形状。此时，用  $1\times 10^{-4}\text{Torr}$  的 Ar 气体氛围，取照射电子束的加速电压及电流分别取  $10\text{kV}$  和  $1\text{A}$ 。

用上述的实验例中说明的方法为基准测定已得的电池的充放电特性，结果示于表 10。按此，在第 102~106 的实验中的锂二次电池，具有几乎同样高的容量。这被认为是，以式(3)及(4)定义的值 ( $E_2=15000\text{eV}$ ) 极高，不是用简

单设备所能实现的。

表 10

	第二电极活物质层 54 形成条件		评价结果		
	电子加速电压 (V)	照射电流 (A)	基板温度 (°C)	XRD 信号	容量 (mAh/g)
102	200	20	263	有	123
103	250	20	302	有	126
104	300	20	322	有	124
105	350	20	351	有	122
106	-	-	100	无	5

此外，在上述实验例中，只将电子束蒸镀法作为主要手段使用，倘若不计能量效率（一般小于 1%）等的经济问题，真空发光等的软 X 线领域的光源也能够技术上有效使用。

在上述实验例中，作为电极活性物质，使用  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  或  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ ，如果是要求结晶性的电极活性物质，在本发明可有效使用。同样，作为低熔点电极活性物质使用 Li，但此外的材料，熔点类近的也能够有效使用。

此外，作为照射能量源，可单独用等离子体，电子，或光（紫外线），也可同时使用其中的多个能量源。此外，蒸镀的源材料及氛围也不限于上述实验例。

此外，作为固体电解质，可使用氮化磷酸锂、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、或  $1.7\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ，但本发明不限于此。作为构成集电体的材料，只要是与 Li 不直接反应的良导体即可，例如，可采用 Cu、Ni 及不锈钢等的金属。别的金属也可用。

#### 工业应用性

采用本发明，在形成电极活性物质层时，以等离子体、电子或光等形式，以不损坏基板的大小的能量加在形成电极活性物质层的表面，以此可对最靠近表面附近的原子提供再排列用的能量，可不使基板损坏地形成结晶化的电极活性物质层。

此时的温度的上升可通过调整冷却功率密度得到充分控制，可通过冷却功

---

率密度与照射功率密度的平衡进行抑制。这样，可抑制工艺中基板受热的破坏，可抑制固体电解质层的离子传导率的减低，而且可抑制 Li 等低熔点物质的熔融。此外，接触形成各种层的面的氛围中添加氧或氧离子，以此可防止已得层的氧缺损。

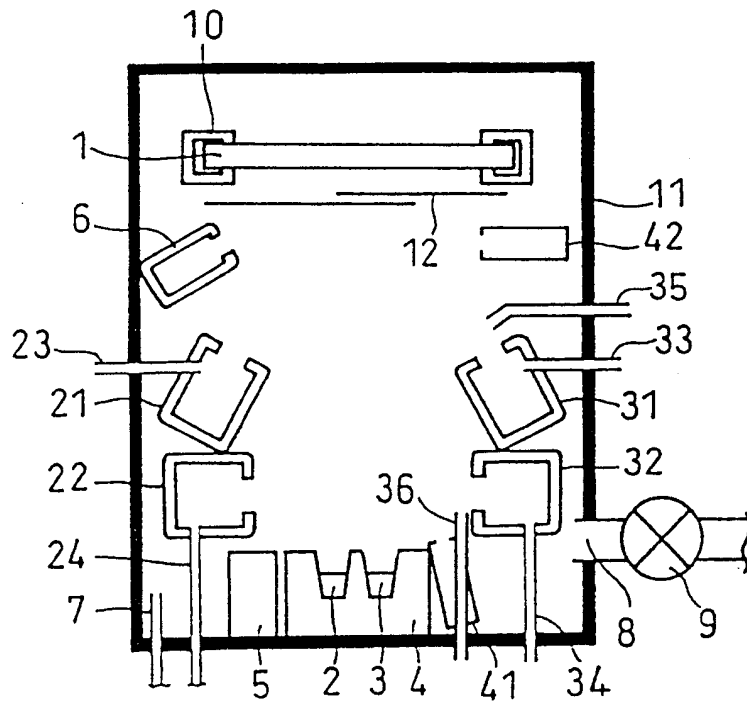


图 1

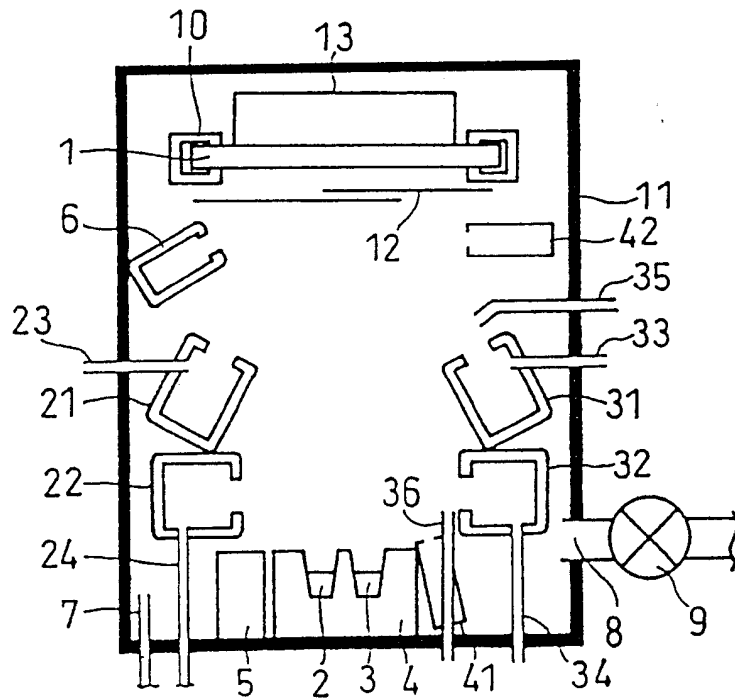


图 2

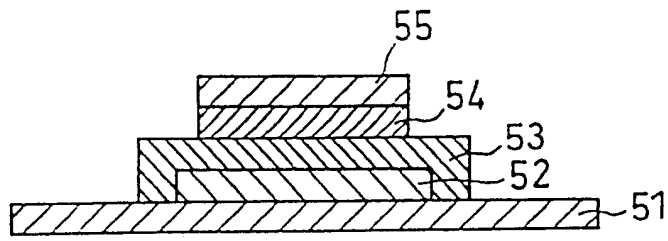


图 3

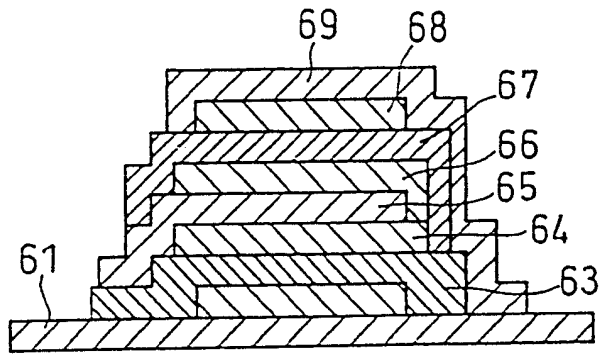


图 4

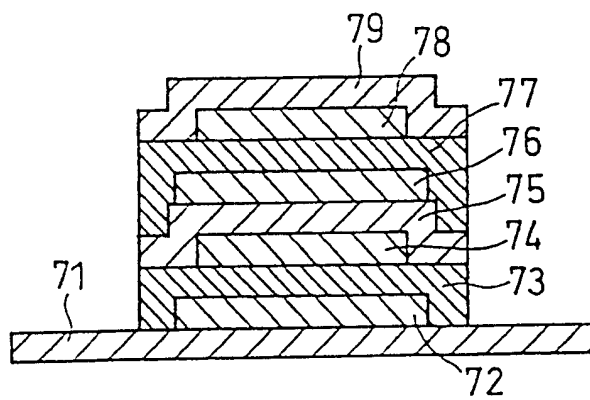


图 5

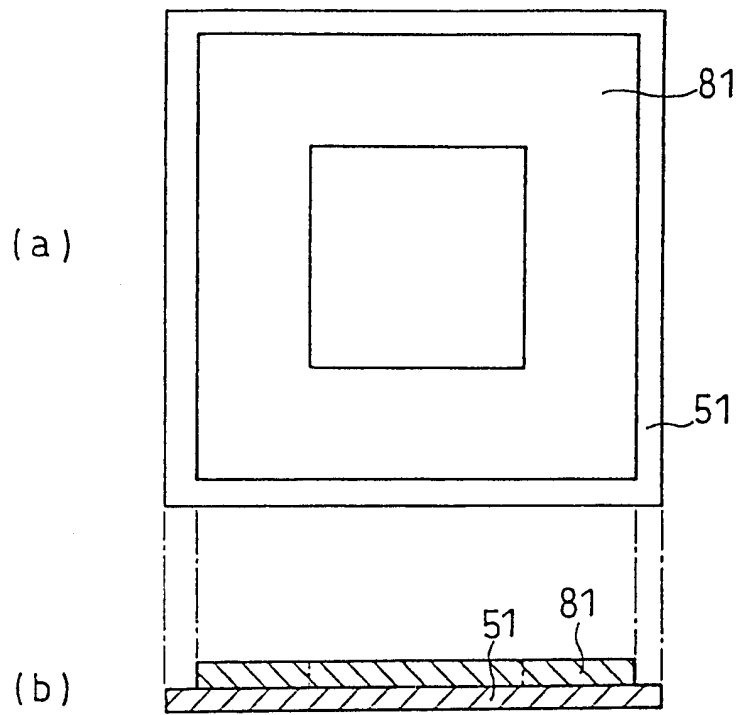


图 6

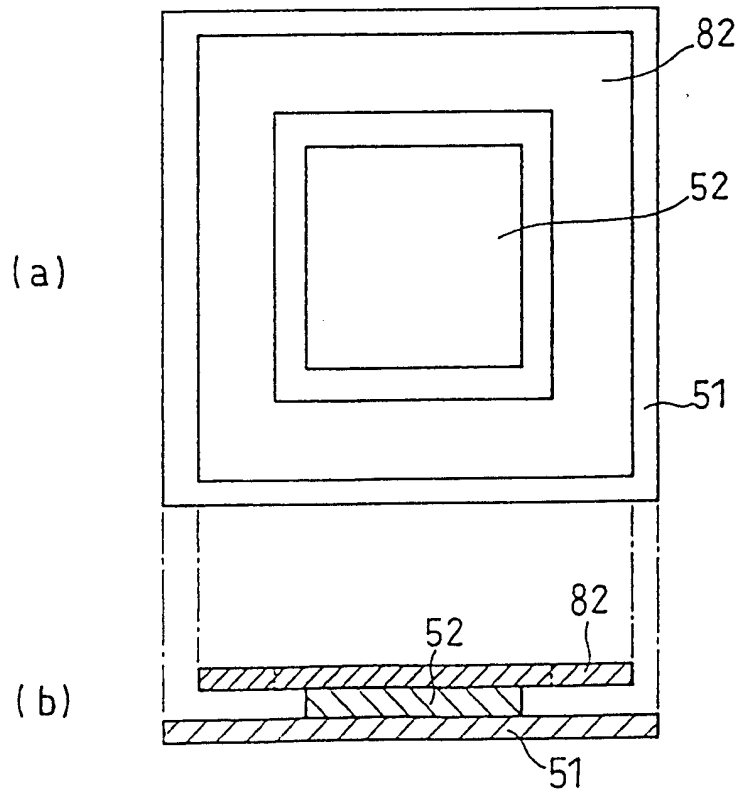


图 7

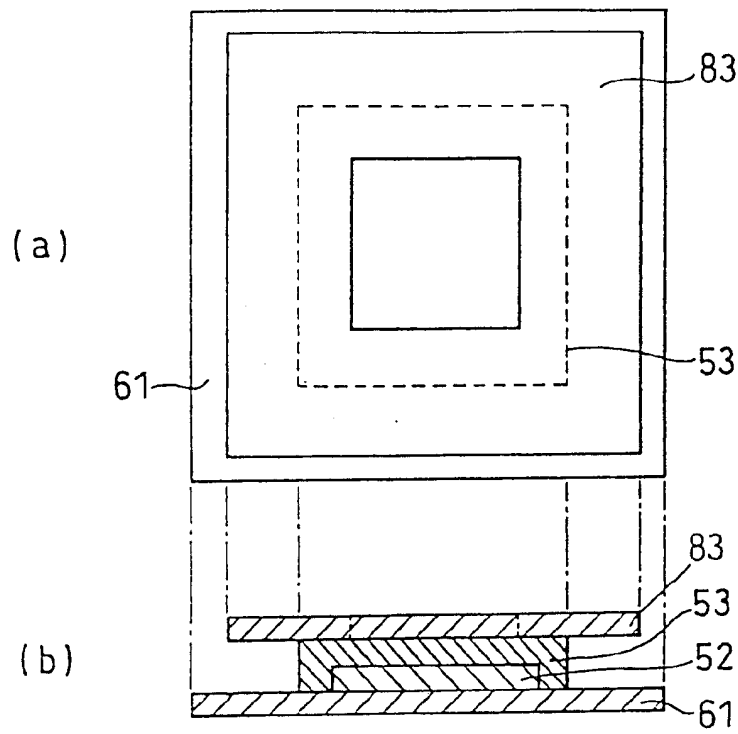


图 8

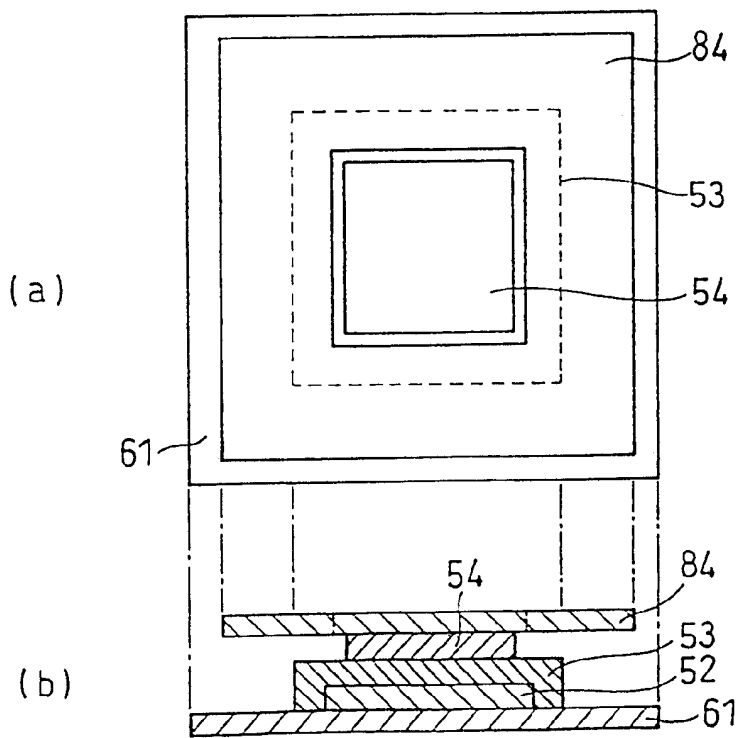


图 9

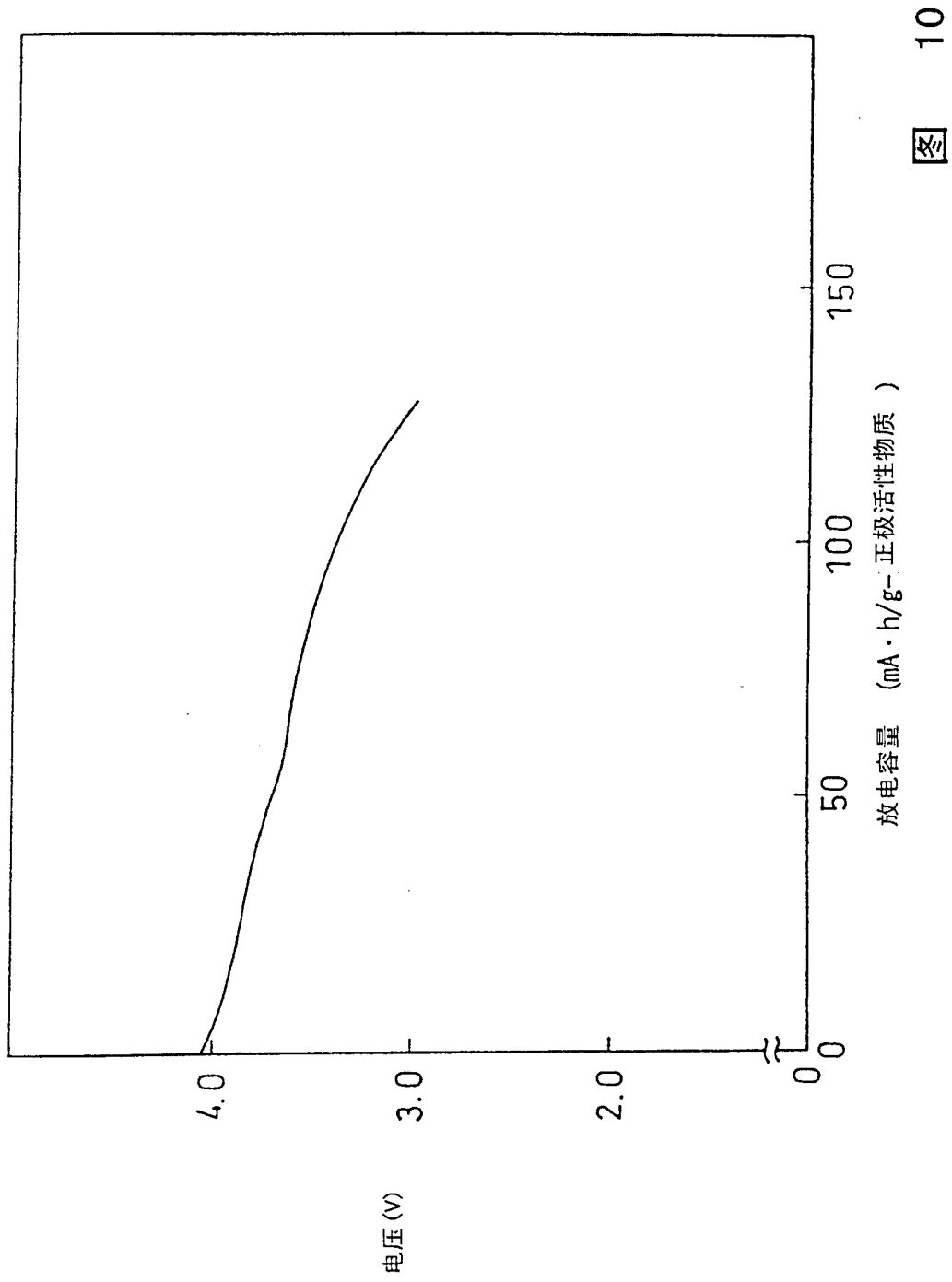


图 10

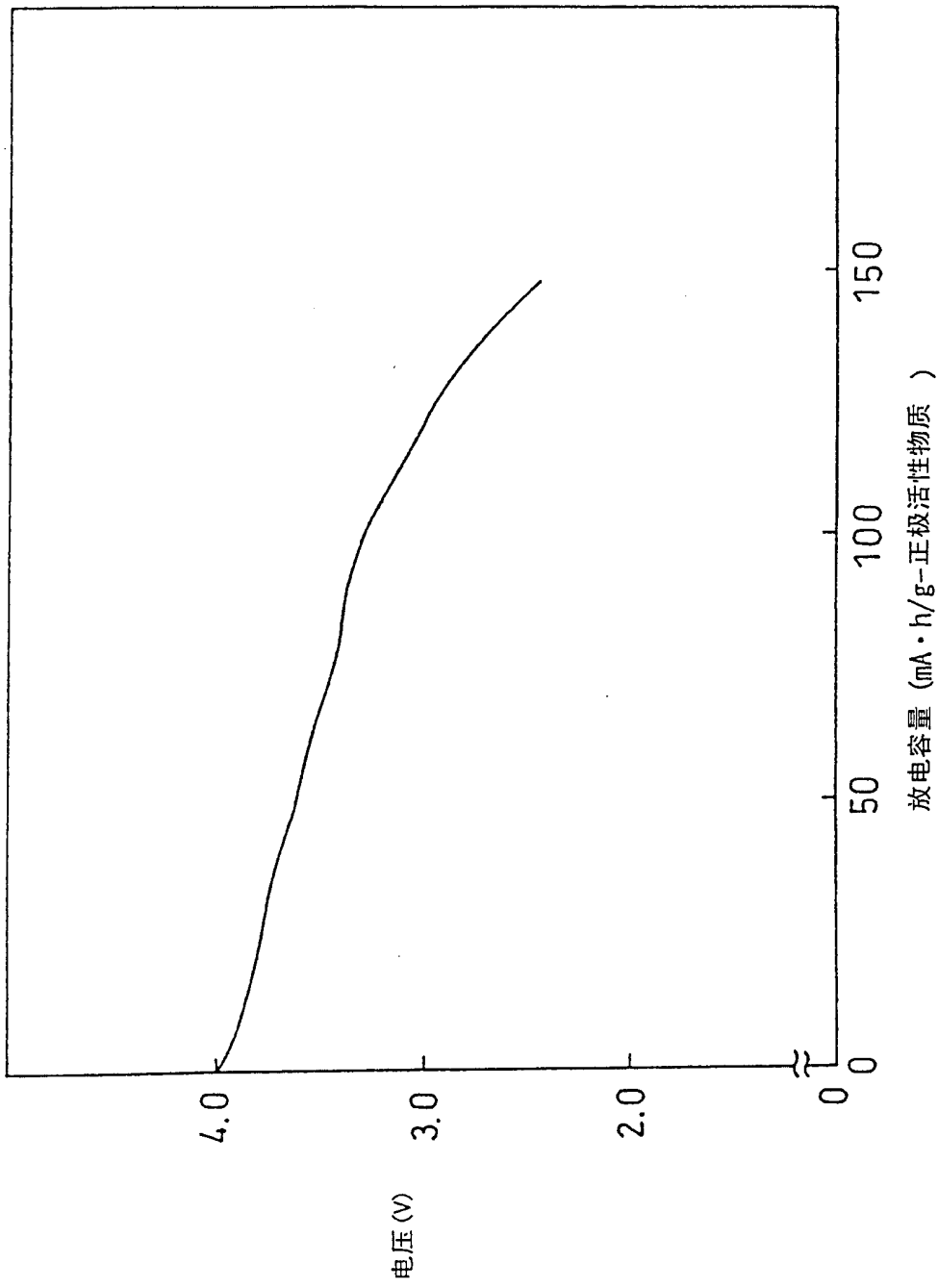


图 11

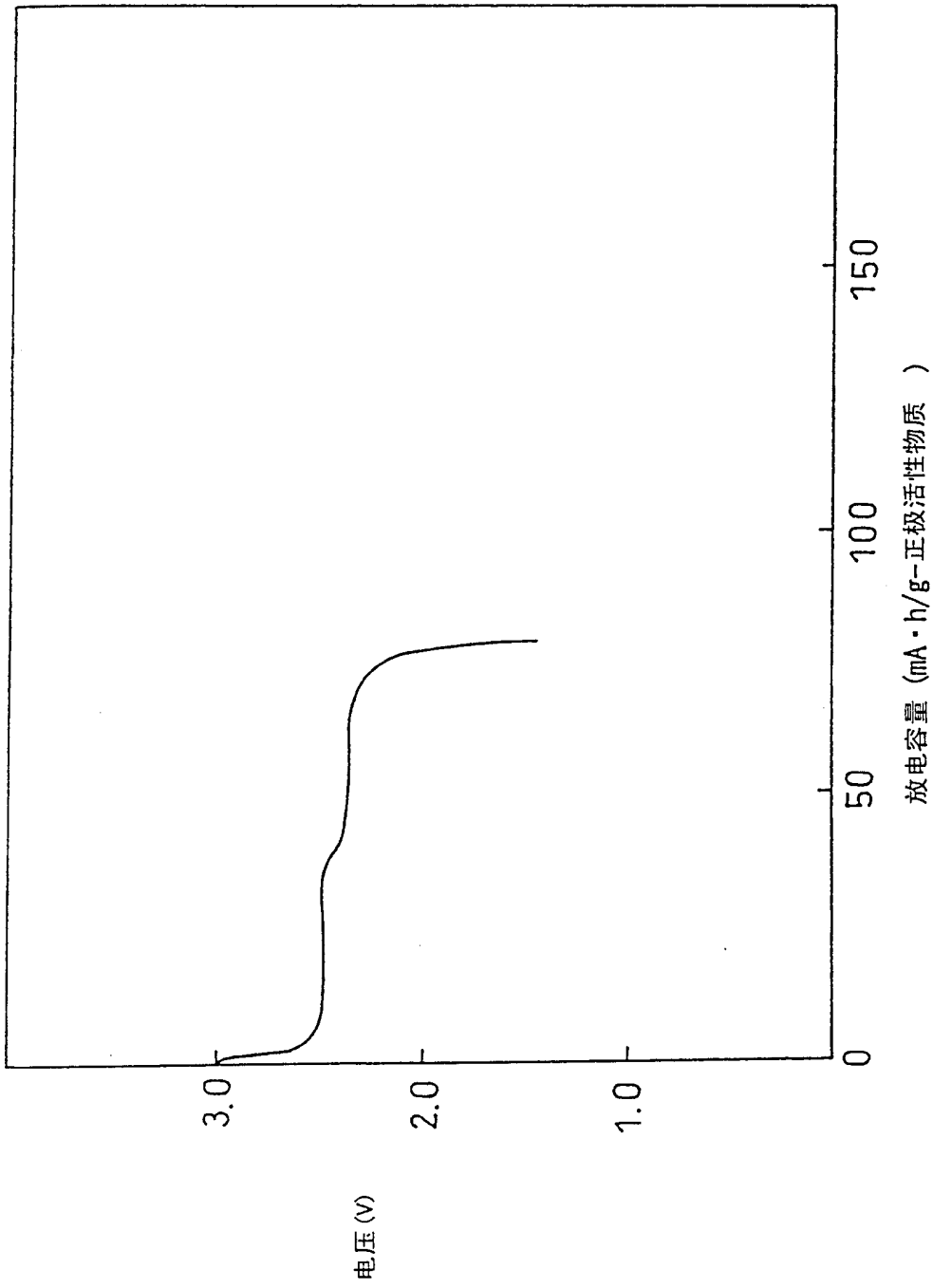


图 12

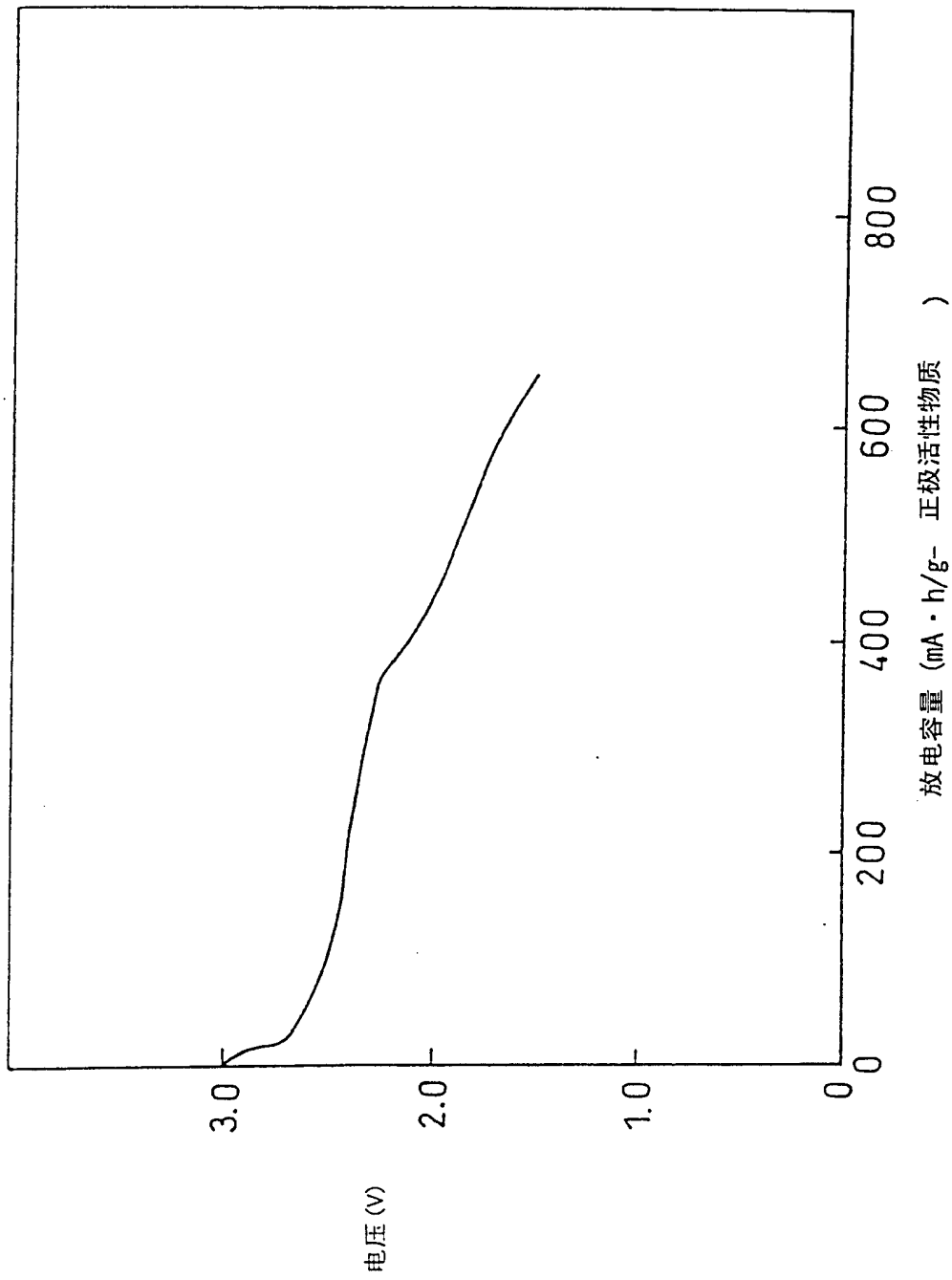


图 13

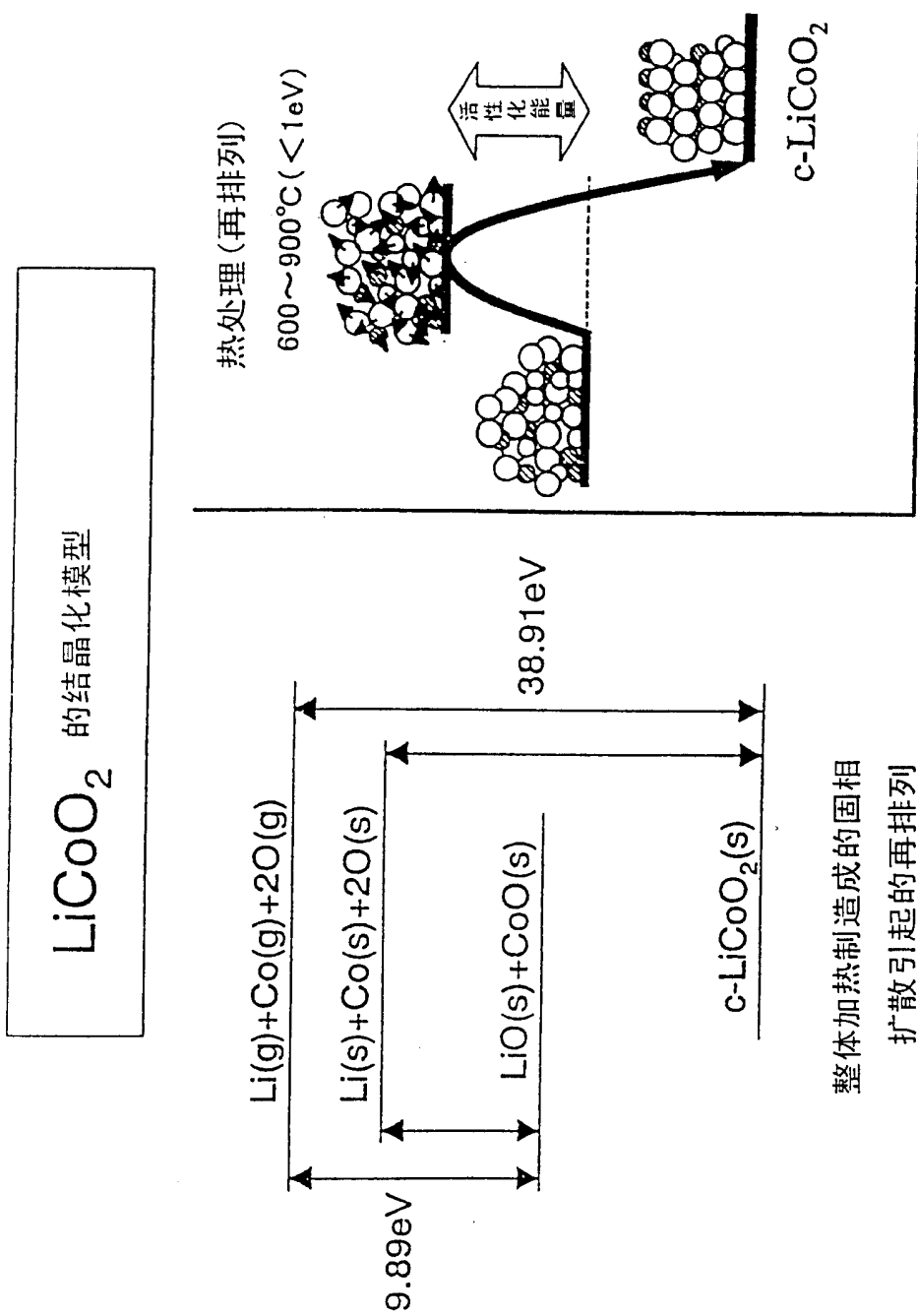


图 14