

(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2007-115661

(P2007-115661A)

(43) 公開日 平成19年5月10日(2007.5.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/38 (2006.01)	HO 1 M 10/38	5HO17
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO29
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	5HO43
HO 1 M 4/64 (2006.01)	HO 1 M 4/64 A	5HO50
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-220687 (P2006-220687)
 (22) 出願日 平成18年8月11日 (2006.8.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-274719 (P2005-274719)
 (32) 優先日 平成17年9月21日 (2005.9.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (74) 代理人 100100147
 弁理士 山野 宏
 (72) 発明者 上村 卓
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内
 (72) 発明者 小川 光靖
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内
 (72) 発明者 太田 進啓
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

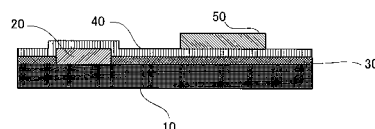
(54) 【発明の名称】 薄膜リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質層のピンホールの発生に伴う諸問題を解消して高歩留り化を実現できる薄膜リチウム電池を提供する。

【解決手段】 本発明薄膜リチウム電池は、正極層20と、負極層50と、これら両層の間に介在される固体電解質層40と、正極層20及び負極層50の各々又は一方に電氣的に接続される集電体10とが積層された薄膜リチウム電池である。この電池を前記各層の積層方向に平面視した場合、正極層20と負極層50とが重ならない位置に配されている。この構成により、固体電解質層40にピンホールが生じて、このピンホールで両極層20,50間が短絡されることを防止できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極層と、負極層と、これら両層の間に介在される固体電解質層と、正極層及び負極層の各々又は一方に電氣的に接続される集電体とが積層された薄膜リチウム電池であって、この電池を前記各層の積層方向に平面視した場合、正極層と負極層とが重ならない位置に配されていることを特徴とする薄膜リチウム電池。

【請求項 2】

前記正極層と負極層とが同一平面上にないことを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 3】

前記集電体が金属であり、この集電体上の一部に一方の電極層が電気絶縁層を介することなく直接形成され、かつ一方の電極層が形成されている箇所以外の集電体の表面には電気絶縁層が形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 4】

前記集電体が絶縁基板上の一部に形成され、その集電体を覆うように一方の電極層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 5】

前記負極層が Li 金属及び Li 金属と合金を形成することのできる材料よりなる群より選ばれる 1 つ、若しくはこれらの混合物又は合金であり、かつ集電体も兼ねていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 6】

前記 Li 金属と合金を形成することのできる材料が、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、及びインジウム (In) よりなる群より選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 7】

前記負極層は、複数の分割領域と、集電用のリード部と、各分割領域とリード部とをつなぎ、一部の分割領域とその領域に対向する集電体とが短絡した際に、その短絡した分割領域とリード部との間で溶断される溶断部とを有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の薄膜リチウム電池。

【請求項 8】

前記固体電解質層は、正極層に面する第一電解質層と、負極層に面する第二電解質層とを備え、この第一電解質層と第二電解質層とは組成が異なることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の薄膜リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜リチウム電池に関するものである。特に、高歩留り化と、大面積化に伴う大容量化及び高電流密度化とを実現することができる薄膜リチウム電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

薄膜電池は、全固体型電池のうち、主に数～数10 μ Ahの極小容量の電池として、研究開発が進められている。その構成は、例えば集電体となる金属箔、あるいはアルミナ等のセラミック基材に形成した金属薄膜上に、正極層、固体電解質層、負極層を順次重ねた積層構造となっている。これら各層の製造方法は、例えばスパッタリング法等の気相堆積法がとられ、固体電解質層には酸化物、負極層には Li 金属が使用されている（例えば、特許文献1～5及び非特許文献1及び2）。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

一方、高容量化を目的として、粉末の固体電解質を使用した全固体型リチウム二次電池が研究されている。この電池は、通常、正極層、固体電解質層、負極層を順次重ねた積層構造となっている。正極には固体電解質粉末と正極活物質粉末、及び主に炭素よりなる導電助剤粉末の混合体を使用され、負極にはLi金属箔の他、Al、In等のLiと合金を形成する金属が使用されている。固体電解質には、イオン伝導度が比較的高い硫化物系が使用されることが多い。全固体型電池は有機電解液を使用せず、安全であると同時に、100 以上の高温域でも安定で劣化しない特徴を有している（例えば、特許文献6～8）。

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開2004-235155号公報

10

【特許文献2】特開2004-179158号公報

【特許文献3】特開2004-127743号公報

【特許文献4】特開平10-83838号公報

【特許文献5】特開平4-231346号公報

【特許文献6】特開2004-95243号公報

【特許文献7】特開2003-68361号公報

【特許文献8】特公平6-54687号公報

【非特許文献1】Electrochemistry Communication 6(2004) pp.417-421

【非特許文献2】Solid State Ionics 69 (1994)pp.357-368

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかし、上記の薄膜電池においては、いずれの構成も正極層と負極層が重なるように配置されており、固体電解質層形成時に下地に付着した異物の為に、固体電解質層にピンホールが形成されやすく、正負極層間で短絡する問題がある。その結果、薄膜電池の歩留りが低くなっている。また、この種の薄膜電池において、電極層や固体電解質層の形成面積を大きくすることにより大容量化を図る場合にも、固体電解質層でピンホールの生成が一箇所でもあれば、正負極層間で短絡を起こし、電池として駆動しない。さらに、ピンホールの生成を防ぐためには、クリーン度の高い無埃のクリーンルームが必要となり、その設置に多大な設備費を要する。

30

【 0 0 0 6 】

一方、粉末の固体電解質を使用した全固体型電池においては、粉末粒子の界面抵抗を低減する為に電池全体を加圧する必要がある、通常に市販されているコイン型電池又はカード型電池の構成をとることが難しい。

【 0 0 0 7 】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的の一つは、固体電解質層のピンホールの発生に伴う諸問題を解消して高歩留り化を実現できる薄膜リチウム電池を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の他の目的は、大面積化に伴い、大容量化及び高電流密度化を実現できる薄膜リチウム電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、正負極層の積層配置構造に工夫を施すことで上記の目的を達成する。

【 0 0 1 0 】

本発明薄膜リチウム電池は、正極層と、負極層と、これら両層の間に介在される固体電解質層と、正極層及び負極層の各々又は一方に電氣的に接続される集電体とが積層された薄膜リチウム電池である。そして、この電池を前記各層の積層方向に平面視した場合、正極層と負極層とが重ならない位置に配されていることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

50

一般に、層状に形成される固体電解質層には、その厚み方向にピンホールが発生しやすい。本発明では、正極層と負極層とを互いに重ならないように配置することで、仮に固体電解質層にピンホールが生じて、このピンホールで両極層間が短絡されることが実質的になく、電池としての機能を保持することができる。

【0012】

また、本発明は、粉末の固体電解質を使用した全固体型電池とは異なり、薄膜技術による各層間の高密着性を生かした薄膜電池とすることで、活物質と固体電解質層との界面抵抗の低減を実現しつつ大面積化と高容量化を図ることができる。特に、本発明は、薄膜電池とすることで、コイン型電池又はカード型電池の構成をとることも容易にできる。

【0013】

さらに、本発明は、有機電解液を用いない全固体型電池を構成できるため、有機電解液を用いることに伴う不都合、例えば電解液の漏れによる安全性の問題、高温時、有機電解液がその沸点を超えて揮発することによる耐熱性の問題、低温時、有機電解液のイオン伝導度が大きく低下して電池反応が低下したり、電解液が凍結する問題などを解消することができる。

【0014】

本発明電池は、一方の電極層と他方の電極層とを重ならないように配置し、かつ両極層の間に固体電解質層を介在させる。その際、各層の積層構造としては、一方の電極層を金属の集電体上に直接形成する場合と、絶縁基板上に直接又は集電体を介して一方の電極層を形成する場合が挙げられる。

【0015】

まず、前者であるが、集電体を金属とし、この集電体上の一部に一方の電極層を、電気絶縁層を介することなく直接形成し、かつ一方の電極層が形成されている箇所以外の集電体の表面には電気絶縁層を形成する。そして、一方の電極層および電気絶縁層上に固体電解質層を形成し、その電解質層上のうち、一方の電極層とは重ならない位置に他方の電極層を形成する。

【0016】

この構成によれば、他方の電極層は、一方の電極層との間に固体電解質層が介在されるが、この一方の電極層とは重なることがない。その上、他方の電極層は、一方の電極層と電氣的に接続される集電体と対向するが、この集電体との間には電気絶縁層が介在されることになる。そのため、固体電解質層にピンホールがあっても他方の電極層と集電体との短絡を抑制することができる。

【0017】

次に、後者であるが、絶縁基板の一部に集電体を形成し、その集電体上を覆うように一方の電極層を形成するか、絶縁基板の一部に直接一方の電極層を形成する。そして、一方の電極層および絶縁基板上に固体電解質層を形成し、その電解質層上のうち、一方の電極層とは重ならない位置に他方の電極層を形成する。

【0018】

この構成によっても、他方の電極層は、一方の電極層との間に固体電解質層が介在されるが、この一方の電極層及び集電体とは重なることがない。その上、他方の電極層は、固体電解質層の表面と対面するが、固体電解質層の裏面には絶縁基板が配されていることになる。そのため、固体電解質層にピンホールがあっても他方の電極層と一方の電極層（集電体）との短絡を抑制することができる。ここでの絶縁基板には、アルミナ、 SiO_2 などのセラミックスや、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのプラスチックを用いることができる。

【0019】

また、本発明電池においては、正極層と負極層とが同一平面上にないことが好ましい。

【0020】

正極層と負極層が同一平面上に形成されていると、その平面上に導電性異物が存在した場合、両電極層が短絡するおそれがある。そこで、正極層と負極層とが同一平面上にない

10

20

30

40

50

ようにすることで、前記異物を介した界面伝導による短絡を抑制することができる。これら両電極層を異なる平面上に形成するには、一方の電極層が設けられた平面に対して、固体電解質層と電気絶縁層の両方または固体電解質層を形成して、他方の電極層との間に段差を形成することが挙げられる。

【0021】

さらに、本発明電池においては、固体電解質層を正極層に面する第一電解質層と、負極層に面する第二電解質層とで構成し、異なる組成で第一電解質層と第二電解質層とを形成することが望ましい。

【0022】

この構成によれば、固体電解質層と正極層および固体電解質層と負極層の界面抵抗の少なくとも一方を低減することが可能になる。それに伴い、電池容量の向上など、電池特性の改善が可能になる。

【0023】

第一（第二）電解質層には、正極層（負極層）との界面抵抗値が $10000\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である材料が好ましい。より好ましい界面抵抗値は $5000\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、さらに好ましい界面抵抗値は $1000\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、より一層好ましい界面抵抗値は $500\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である。また、第一電解質層には、固体電解質層を第二電解質層と同じ材質の1層で構成した場合に比べて正極層との界面抵抗を低減することができる材料を用い、又は第二電解質層には、固体電解質層を第一電解質層と同じ材質の1層で構成した場合に比べて固体電解質層と負極層との界面抵抗を低減することができる材料を用いることが好ましい。このような材料を選択することで、固体電解質層と正極層または固体電解質層と負極層の界面抵抗を低減することが可能になる。具体的には、第一電解質層としてLi-P-S-Nが挙げられ、第二電解質層としてLi-P-S-Oが挙げられる。第一電解質層と第二電解質層の厚みは等しくなくてもよい。

【0024】

なお、第一電解質層と第二電解質層の間に、別の組成の中間電解質層を設けてもよい。中間電解質層は、イオン伝導度が比較的高い電解質材料が好適に利用できる。そして、この中間電解質層自体は、単層で構成されていても、複数層から構成されていても良い。

【0025】

以下、本発明の各部の構成をより詳しく説明する。

【0026】

（正極層の材料）

正極層は、リチウムイオンの吸蔵及び放出を行う活物質を含む層で構成する。特に、酸化物、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)及びオリビン型鉄リン酸リチウム(LiFePO_4)よりなる群より選ばれる1つ、若しくはこれらの混合物を好適に使用することができる。その他、正極層は、硫化物、例えばイオウ(S)、硫化リチウム及び硫化チタニウム(TiS_2)よりなる群より選ばれる1つ、若しくはこれらの混合物であっても良い。

【0027】

（正極層の形成方法）

正極層の形成方法としては、湿式法や乾式法を利用することができる。湿式法には、ゾルゲル法、コロイド法、キャストリング法等が挙げられる。乾式法には、気相堆積法である蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、レーザアブレーション法等が挙げられる。

【0028】

（負極層の材料）

負極層も、リチウムイオンの吸蔵及び放出を行う活物質を含む層で構成する。例えば、負極層として、Li金属及びLi金属と合金を形成することのできる金属よりなる群より選ばれる1つ、若しくはこれらの混合物又は合金が好適に使用できる。Liと合金を形成することのできる金属としては、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、及

びインジウム(In)よりなる群より選ばれる少なくとも一つ(以下、合金化材料という)が良い。

【0029】

このような元素を含有した負極層は、負極層自体に集電体としての機能を持たせることができ、かつリチウムイオンの吸蔵・放出能力が高く好ましい。特に、シリコン(Si)はリチウムを吸蔵・離脱する能力がグラファイト(黒鉛)よりも大きくエネルギー密度を高くすることができる。

【0030】

また、負極層材料にLi金属との合金相を用いることで、Li金属と合金化した合金化材料とLiイオン伝導性の固体電解質層との界面でのLiイオンの移動抵抗が低減される効果があり、第1サイクル目の充電初期における合金化材料の高抵抗化が緩和される。

10

【0031】

さらに、合金化材料の金属単体を負極層とした場合には、第1サイクル目の充放電サイクルにおいて、充電容量に対して放電容量が大幅に小さくなる問題があるが、予めLi金属と合金化材料とを合金化した負極層材料を用いることにより、この不可逆容量は殆どなくなる。このことにより、正極活物質量を不可逆容量分だけ余分に充填する必要がなくなり、薄膜電池の容量密度を向上させることができる。

【0032】

(負極層の構成)

負極層には集電体を設けず、負極層(負極活物質)自体に集電体の機能を持たせることもできる。その場合、負極層の集電体を省略することができて好ましい。特に、負極層はパターン形成し、そのパターンを複数の分割領域とすることが好ましい。その際、各分割領域を集電用のリード部と溶断部で接続することが好適である。複数ある分割領域のうち、一部の分割領域(負極層)が正極層の集電体と短絡した際に、その短絡した分割領域とリード部との間で溶断部が溶断されることで、電池の安全性を確保する。例えば、各分割領域を島状とし、各島を集電用の主配線(リード部)と微細配線(溶断部)でつなぐ。この構成により、たとえ島の一つで短絡等により急激な電流の増大が起きたとしても、微細配線が溶断して短絡した島と主配線との導通が遮断され、短絡状態が継続することを回避する。

20

【0033】

溶断部は、各分割領域及びリード部と同一材料で形成され、かつ各分割領域及びリード部の断面積よりも小さな断面積とすることが好ましい。この構成により、短絡電流による溶断を確実に生じさせることができる。通常、分割領域、リード部、溶断部は、パターン形成により実質的に同一の厚みに形成されるため、溶断部の幅を分割領域やリード部の幅よりも狭く構成すればよい。この言うならばヒューズ効果は、負極層材料が低融点の金属である程高くなり、合金系の場合にはLi金属との合金相に予めしておくことにより高めることができる。

30

【0034】

(固体電解質層の材質)

固体電解質層はLiイオン伝導体であり、固体電解質層のLiイオン伝導度(20℃)が 10^{-5} S/cm以上あり、かつLiイオン輸率が0.999以上であることが好ましい。特に、Liイオン伝導度が 10^{-4} S/cm以上あり、かつLiイオン輸率が0.9999以上であれば良い。固体電解質層の材質としては硫化物系が良く、Li、P、Sより構成される固体電解質層が好ましく、さらに酸素を含有していても良い。

40

【0035】

(負極層と固体電解質層の形成方法)

負極層及び固体電解質層の形成方法は、気相堆積法が好ましい。気相堆積法としては、例えば、PVD(物理的气相合成)法、CVD(化学気相合成)法が挙げられる。具体的には、PVD法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザアブレーション法が、CVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法などが挙げられる。

50

【0036】

(集電体)

一方、集電体には金属箔などが適する。負極集電体材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、及びこれらの合金から選択される1種が挙げられる。これらの金属は、リチウム(Li)と金属間化合物を形成しないため、リチウムとの金属間化合物による不具合、具体的には、充放電による膨張・収縮によって、負極層が構造破壊を起こし集電性が低下したり、負極層の接合性が低下して負極層が集電体から脱落し易くなるといった不具合を防止できる。正極集電体の具体例としては、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、これらの合金、ステンレスから選択される1種が挙げられる。

【0037】

これらの集電体は、PVD法やCVD法により形成することができる。特に、所定のパターンに集電体を形成する場合、適宜なマスクを用いることで、容易に所定のパターンの集電体を形成することができる。

【発明の効果】

【0038】

本発明薄膜リチウム電池によれば、次の効果を奏することができる。

【0039】

(1)正極層と負極層とを互いに重ならないように配置することで、仮に固体電解質層にピンホールが生じて、このピンホールで両極層間が短絡されることが実質的になく、電池としての機能を保持することができる。

【0040】

(2)さらに固体電解質層のピンホールによる歩留まりの悪化を抑制し、高歩留り化を実現することができる。特に、電解液を用いず、安全性、耐熱性、及び低温特性に優れた全固体型薄膜リチウム二次電池を構成することができる。それに伴い、大面積化により、大容量化、高電流密度化を実現して、電池容量が大きく、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0042】

〔実施例1〕

図1に本発明電池の縦断面図を示す。この電池は、金属箔の集電体10上に正極層20と電気絶縁層30とを有し、これら両層20,30の上に固体電解質層40が形成され、さらにこの電解質層40の上に負極層50が形成された構成である。

【0043】

ここで、集電体10は、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、及びステンレスのいずれかの金属とすることが最適である。正極層20は集電体表面の一部に所定のパターンで形成されている。この集電体表面のうち、正極層20が形成されていない箇所に電気絶縁層30が形成される。正極層20の方が電気絶縁層30よりも厚いため、正極層20の表面が電気絶縁層30よりも突出した状態となっている。そして、この正極層20と電気絶縁層30とを覆うように固体電解質層40が形成されている。つまり、正極層20の上面に固体電解質層40が接し、負極層50の下面に固体電解質層40が接して、固体電解質層40のうち正極層20の上部のみ突出した状態が構成される。一方、負極層50は固体電解質層40の上で正極層20とは重ならない位置にずれて形成されている。この負極層50も所定のパターンに形成されている。例えば、正極層20及び負極層50の形状を楕円とすることにより、電池全体として流すことのできる電流値を大きくとることが可能となる。

【0044】

以上の構成において、電気絶縁層30は、集電体10上に正極層20を形成する際に、集電体10を酸化雰囲気中にさらし、正極層20が形成される箇所以外の集電体表面を酸化させて金属酸化物層を形成し、この酸化物層を電気絶縁層30とすることが好ましい。その他、正極層

10

20

30

40

50

20の形成後に、金属酸化物層又は有機高分子層などの電気絶縁層30を正極層20のパターンに対応したパターンのマスクを用いて、集電体上の正極層20が形成された箇所以外の面に形成しても良い。

【0045】

この構成の電池によれば、正極層20と負極層50とが、各層の厚み方向に重なることなくずれて配置されているため、両極層の間に介在される固体電解質層40にピンホールが形成されたとしても両極層が短絡することを防止できる。また、負極層50は、正極層20と電氣的に接続された集電体に対向するが、負極層20の下面に位置する固体電解質層40と集電体10との間には電気絶縁層30が形成されている。そのため、負極層下面の固体電解質層40にピンホールが生じたとしても、負極層50と集電体10との短絡を抑制することができる。

10

【0046】

〔実施例2〕

図2に実施例1と異なる構成の本発明電池の縦断面図を示す。本例は実施例1の正極層20と負極層50の位置が入れ替わった点を除いて、基本的な構成は実施例1とほぼ共通である。つまり、本例の電池は、金属箔の集電体11上に負極層50と電気絶縁層30とを有し、これら両層50,30の上に固体電解質層40が形成され、さらにこの電解質層40の上に正極層20が形成されている。

【0047】

ここで、負極層50と接触する集電体11としては、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、及びステンレスのいずれかの金属とすることが最適である。また、この構成において、図示していないが、正極側には正極用集電体を形成する。この正極用集電体は、正極層上にのみ形成され、正極層20のない領域には形成されないようにする。それにより、負極層上の固体電解質層40にピンホールが生じたとしても、負極層50と正極用集電体とが短絡することを防止できる。

20

【0048】

本例の構成においても、実施例1と同様に、正極層20と負極層50とが、各層の厚み方向に重なることなくずれて配置されているため、両極層の間に介在される固体電解質層40にピンホールが形成されたとしても両極層が短絡することを防止できる。また、正極層20と集電体11との間には電気絶縁層30が介在されているため、正極層下面の固体電解質層40にピンホールが生じたとしても、正極層20と集電体11との短絡を抑制することができる。

30

【0049】

〔実施例3〕

図3に絶縁基板を用いた本発明電池の縦断面図を示す。本例は、絶縁基板60上に金属箔の集電体10をパターン形成し、その集電体上に重なるように正極層20を形成して、さらに絶縁基板60及び正極層20を覆うように固体電解質層40を形成している。そして、この電解質層40上における正極層20とは重ならない位置に負極層50を形成している。

【0050】

ここで、絶縁基板60には、セラミックや有機高分子のシート材が好適に利用できる。集電体10及び正極層20が設けられた箇所は、それ以外の箇所に比べて突出して固体電解質層40が形成されている。また、図3では明示していないが、正極層20の下面に位置する集電体10は、部分的にその表面が露出され、その露出箇所から集電を行なうことができる。

40

【0051】

本例の構成においても、実施例1と同様に、正極層20と負極層30とが、各層の厚み方向に重なることなくずれて配置されているため、両極層の間に介在される固体電解質層40にピンホールが形成されたとしても両極層が短絡することを防止できる。また、負極層50の下面には固体電界質層40が位置するが、この電解質層40の下面は絶縁基板60であり、かつ正極層20の下面に位置する集電体10とは重ならないように配置されているため、負極層下面の固体電界質層40にピンホールがあったとしても負極層50が集電体10と短絡することを回避できる。さらに、本例では、負極層50自体が負極層用集電体の機能も兼ねているため、負極層用の集電体を設ける必要がなく、電池構成を簡略化できる。

50

【 0 0 5 2 】

〔 実施例 4 〕

図 4 に図 3 の構成における正極層と負極層の位置を入れ替えた構成の本発明電池の縦断面図を示す。この電池では、絶縁基板 60 上に金属箔の集電体 11 をパターン形成し、その集電体上に重なるように負極層 50 を形成して、さらに絶縁基板 60 及び負極層 50 を覆うように固体電解質層 40 を形成している。そして、この電解質層上における負極層 50 とは重ならない位置に正極層 20 を形成している。さらに本例では、正極層 20 の上面に集電体 10 が形成されている。この集電体 10 は、正極層 20 の上面のみに形成され、他の箇所には形成されていない。

【 0 0 5 3 】

10

この構成においても、正極層 20 と負極層 50 とが、各層の厚み方向に重なることなくずれて配置されているため、両極層の間に介在される固体電解質層 40 にピンホールが形成されたとしても両極層が短絡することを防止できる。また、正極層 20 の下面には固体電界質層 40 が位置するが、この電解質層 40 の下面は絶縁基板 60 であり、かつ負極層 50 の下面に位置する集電体 11 とは重ならないように配置されているため、正極層下面の固体電界質層 40 にピンホールがあったとしても正極層 20 が集電体 11 と短絡することを回避できる。

【 0 0 5 4 】

〔 実施例 5 〕

図 5 に絶縁基板上に直接負極層を形成した本発明電池の縦断面図を示す。本例では、絶縁基板 60 の一部に負極層 50 を所定のパターンに形成し、その負極層 50 と絶縁基板 60 の他の領域を覆うように固体電解質層 40 を形成する。そして、固体電解質層 40 における負極層 50 とは重ならない位置に順次正極層 20 と集電体 10 とを設けている。この集電体 10 は、正極層 20 の上にのみ形成され、他の箇所には形成されていない。図示していないが、負極層 50 はその一部が固体電解質層 40 から露出され、その露出箇所から集電を行うことができるように構成されている。

20

【 0 0 5 5 】

本例の電池においても、正極層 20 と負極層 50 とが、各層の厚み方向に重なることなくずれて配置されているため、両極層の間に介在される固体電解質層 40 にピンホールが形成されたとしても両極層が短絡することを防止できる。また、本例では、負極層 50 自体が負極層用集電体の機能も兼ねているため、負極層用の集電体を設ける必要がなく、電池構成を簡略化できる。

30

【 0 0 5 6 】

〔 実施例 6 〕

さらに、実施例 3 の変形例を図 6 に示す。この電池でも絶縁基板 60 上に集電体 10 を形成し、その集電体 10 上に正極層 20 を形成している。そして、正極層 20 の上には固体電解質層 40 が形成され、その電解質層 40 の上に負極層 50 が形成されている。図 6 では薄膜電池の部分断面図を示しており、一対の正極層 20 の間に負極層 50 が配置された構成となっている。

【 0 0 5 7 】

ここで、正極層 20 は集電体 10 の上面のみならず側面をも覆うように形成されている。それにより正極層 20 と集電体 10 との接触面積を多くできるようにしている。そして、実施例 1 から実施例 5 でも共通しているが、正極層 20 と負極層 50 とは重ならず、かつ同一平面上に形成されていない。ここでは、正極層 20 は集電体 10 の上に形成されており、負極層 50 は固体電解質層 40 の上に形成されている。従って、正極層 20 と負極層 50 との間に何らかの導電性異物が付着した場合でも、この異物を介した界面伝導により正極層 20 と負極層 50 とが短絡することを効果的に抑制できる。もちろん、正極層 20 と負極層 50 とが、平面視した場合にずれた位置に形成されていることによっても両電極層 20, 50 の短絡が抑制できることは上述した他の実施例と同様である。

40

【 0 0 5 8 】

〔 実施例 7 〕

図 7 に固体電解質層を 2 層にした本発明電池の縦断面図を示す。本例の電池は、その基

50

本構成が実施例 1 と共通するが、固体電解質層 40 が、正極層 20 に接する第一電解質層 40L と、負極層 50 に接する第二電解質層 40U の 2 層で形成されている点が異なる。

【 0 0 5 9 】

ここで、第一電解質層 40L には、固体電解質層 40 を第二電解質層 40U と同じ材質の 1 層で構成した場合に比べて正極層 20 との界面抵抗を低減することができる材料を用いる。例えば、第一電解質層 40L として Li-P-S-N を用い、第二電解質層 40U として Li-P-S-O を用いる。

【 0 0 6 0 】

この構成により、固体電解質層 40 を Li-P-S-O のみからなる 1 層で構成した場合に比べて第一電解質層 40L と正極層 20 との界面抵抗を低減することが可能になる。それに伴い、電池容量の向上など、電池特性の改善が可能になる。

10

【 0 0 6 1 】

〔 試作例 1 〕

図 1 に記載の構成で、正極用集電体：Al 箔、正極層：LiCoO₂ 膜、固体電解質層：Li-P-S-O、負極層：Li 金属膜からなる薄膜リチウム電池を作製する。まず、厚さ 10 μm、10cm 角の Al 箔をステンレス製基材ホルダーに固定し、その上にステンレス製の正極用のマスクを固定した。マスク 70 には、図 8 に示すように、両歯の櫛型電極孔 71、つまり幅 1mm、長さ 8cm の配線用孔 71A の幅方向両側に、1mm 間隔に、1本が 1mm 幅、4mm 長の櫛歯用孔 71B が直交方向に複数形成されたものが 8 列形成されている。この各列の櫛型電極孔 71 の両端部には櫛歯用孔 71B は形成されていない。

【 0 0 6 2 】

20

この基材（Al 箔）上にエキシマレーザアブレーション法により、LiCoO₂ 膜（正極層）を形成した。エキシマレーザには 248nm の波長の KrF エキシマレーザを使用した。基材温度；500℃、真空度；10⁻² Pa の酸素ガス雰囲気下、パルス繰り返し；10Hz、エネルギー密度；2 J/cm² のレーザ条件にて、5 時間成膜を行った。このとき、レーザ成膜をする直前に Ar イオンビームにより基材表面のクリーニングを行っている。膜厚測定用に事前にセットしていた Si 基板の膜を触針式膜厚計で測定したところ、正極層の膜厚は 10 μm であり、基材全体に設けられた正極活物質の容量は 1.6mAh であることが分かった。また、正極層が形成されていない Al 箔の表面の電気抵抗を測定したところ 1MΩ 以上あり、Al 箔表面に電気絶縁層が形成されていることが分かった。

【 0 0 6 3 】

30

このマスクをはずし、下記に示す手順で、エキシマレーザアブレーション法により、全面にリチウム (Li)-リン (P)-イオウ (S)-酸素 (O) 組成の固体電解質層を形成した。露点が -80℃ のアルゴンガスが充填されているグローブボックス内で、硫化リチウム (Li₂S)、五硫化リン (P₂S₅)、五酸化リン (P₂O₅) を混合し、さらに混合粉末を金型に入れて加圧してペレット状のターゲットを作製した。

【 0 0 6 4 】

大気に暴露しない様にして、ターゲットをグローブボックス内より成膜装置内に移して設置し、レーザ光をターゲット上に集光して原料を気化させて基材上に成膜した。基材は特に加熱しなかった。

【 0 0 6 5 】

40

固体電解質層の成膜後、ファイ社製 ESCA5400MC でこの膜組成の分析を行った結果、リチウム (Li)-リン (P)-イオウ (S)-酸素 (O) 組成は、各々 26 原子%、13 原子%、54 原子%、7 原子% であった。また、膜厚測定用 Si 基材成膜品の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、固体電解質層の膜厚は 1 μm であった。さらに、ガラス基材上の固体電解質層に Au の櫛形電極を形成して、複素インピーダンス測定を行ったところ、固体電解質層のイオン伝導度は 2 × 10⁻⁴ S/cm であった。

【 0 0 6 6 】

このように集電体、正極層、固体電解質層を形成した基材上に負極用のマスクを固定した。この負極用のマスク 80 には、図 9 に示すように、正極層の形成に使用したマスク 70 (図 8) とは櫛型電極として補う形状の櫛型電極孔 81、82 が 9 列形成されている。1 列目と 9

50

列目の櫛型電極孔81は、片歯の櫛型電極孔、つまり配線用孔81Aの片側に櫛歯用孔81Bが直交方向に形成されており、2列目～8列目の櫛型電極孔82は、両歯の櫛型電極孔、つまり配線用孔82Aの両側に櫛歯用孔82Bが直交方向に形成されている。さらに、これらの9列の櫛型電極孔における配線用孔81A、82Aの一端は、1本の1mm幅、9cm長の主配線孔83とつながっており、その主配線孔83の一方の端部には5mm角のリード取付部孔84が設けられている。このマスク80を、各電極孔81、82が既に形成された正極層に平面視で重ならないように配置する。このマスク80により形成される櫛型負極層と既に形成された櫛型正極層との並列間隔は0.1mmである。

【0067】

蒸着法により、真空度； 10^{-4} Paの条件下で負極層となるLi金属膜をマスクの装着された基材上に形成した。その膜厚は、膜厚測定用のステンレス基材成膜品のICP分析（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry）より $1\mu\text{m}$ であった。 10

【0068】

次に、作製した薄膜電池の電池評価を行った。露点が-60のドライルーム内で、Al基材裏面の端部をヤスリで削ってAl金属面を出し、その金属面に超音波溶接によりAl製リードを取り付けた。また、Li金属膜（負極層）のリード取付部に超音波溶接によりCu箔のリードを取り付けた。さらに、これらリードの端部以外の箇所をポリマー製のシール材とアルミラミネート袋のシール部でシールし、端部のみが露出される状態とした。

【0069】

この電池を用いて、定電流制御の1C（Cは電池容量）の条件下、充放電サイクル試験を4.2V-3Vの電圧の範囲で行った。充放電試験前に3V以上のOCV（開回路電位）が観測された。また、充電状態で24時間放置したところ全く電圧降下は見られず、正極層、負極層間での短絡がないことが確認できた。さらに、このサイクル試験では、1000サイクル以上の安定駆動が確認された。 20

【0070】

〔試作例2〕

次に、図3に記載の構成で、絶縁基板：アルミナ、正極集電体：Al箔、正極層： LiCoO_2 膜、固体電解質層：Li-P-S-O、負極層：Al-Li合金膜からなる薄膜リチウム電池を作製する。厚さ1mm、10cm角のアルミナ板をステンレス製基材ホルダーに固定し、ステンレス製マスクをその上に固定した。マスクは図8と同様の構成である。 30

【0071】

この基材上に蒸着法により $0.1\mu\text{m}$ 厚のAl薄膜を形成した。さらに、マスクを保持した状態で、エキシマレーザアブレーション法により、 LiCoO_2 膜（正極層）を形成した。エキシマレーザには248nmの波長のKrFエキシマレーザを使用した。基材温度；500、真空度； 10^{-2} Paの酸素ガス雰囲気下、パルス繰り返し；10Hz、エネルギー密度； $2\text{J}/\text{cm}^2$ のレーザ条件にて、5時間成膜を行った。このとき、レーザ成膜をする直前にArイオンビームにより基材表面のクリーニングを行っている。膜厚測定用に事前にセットしていたSi基板上の膜を触針式膜厚計で測定したところ、正極層の膜厚は $10\mu\text{m}$ であり、基材全体に設けられた正極活物質の容量は1.6mAhであることが分かった。また、正極が形成されていないAl箔の表面の電気抵抗を測定したところ $1\text{M}\Omega$ 以上あり、Al箔表面に電気絶縁層が形成されていることが分かった。 40

【0072】

このマスクをはずし、下記に示す手順で、エキシマレーザアブレーション法により、基材全面にリチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)-酸素(O)組成の固体電解質層を形成した。露点が-80のアルゴンガスが充填されているグローブボックス内で、硫化リチウム(Li_2S)、五硫化リン(P_2S_5)、五酸化リン(P_2O_5)を混合し、さらに混合粉末を金型に入れて加圧してペレット状のターゲットを作製した。

【0073】

大気に暴露しない様にして、ターゲットをグローブボックス内より成膜装置内に移して設置し、レーザ光をターゲット上に集光して原料を気化させて基材上に固体電解質層を成 50

膜した。基材は特に加熱しなかった。

【0074】

固体電解質層を成膜後、ファイ社製ESCA5400MCでその膜組成の分析を行った結果、リチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)-酸素(O)組成は、各々26原子%、13原子%、54原子%、7原子%であった。また、膜厚測定用Si基材成膜品の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、固体電解質層の膜厚は $1\mu\text{m}$ であった。さらに、ガラス基材上の固体電解質層にAuの櫛形電極を形成して、複素インピーダンス測定を行ったところ、この電解質層のイオン伝導度は $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0075】

このように集電体、正極層、固体電解質層を形成した基材上に負極用のマスクを固定した。この負極用のマスクは図9と同様の構成・寸法である。 10

【0076】

蒸着法により、真空度； 10^{-4} Pa の条件下、AlとLiの合金膜（負極層）をマスクの装着された基材上に形成した。その膜厚は、膜厚測定用のステンレス基材成膜品のICP分析より $1\mu\text{m}$ であり、AlとLiとの組成比（原子比）は3：1であった。

【0077】

次に、作製した薄膜電池の電池評価を行った。露点が -60 のドライルーム内で、正極層の一部をヤスリで削り落としてAl金属面を露出してリード取付部とし、そのリード取付部に超音波溶接によりAl製リードを取り付けた。また、Li-Al合金膜のリード取付部に超音波溶接によりCu箔のリードを取り付けた。さらに、これらリードの端部以外の箇所をポリマー製のシール材とアルミラミネート袋のシール部でシールし、端部のみが露出される状態とした。 20

【0078】

この電池を用いて、定電流制御の1Cの条件下、充放電サイクル試験を4.2V-3Vの電圧の範囲で行った。充放電試験前に3V以上のOCV（開回路電位）が観測された。また、充電状態で24時間放置したところ全く電圧降下は見られず、正極層、負極層間での短絡がないことが確認できた。さらに、サイクル試験では、1000サイクル以上の安定駆動が確認された。

【0079】

〔試作例3〕

次に、図1に記載の構成で、正極集電体：Al箔、正極： LiMn_2O_4 膜、固体電解質：Li-P-S-O、負極：Li金属膜からなる薄膜リチウム電池を作製する。厚さ $10\mu\text{m}$ 、 10cm 角のAl箔をステンレス製基材ホルダーに固定し、ステンレス製マスクをその上に固定した。このマスクは図8と同様の構成・寸法である。 30

【0080】

この基材上にエキシマレーザアブレーション法により、 LiMn_2O_4 膜（正極層）を形成した。エキシマレーザには248nmの波長のKrFエキシマレーザを使用した。基材温度；500、真空度； 10^{-2} Pa の酸素ガス雰囲気下、パルス繰り返し；10Hz、エネルギー密度； 2J/cm^2 のレーザ条件にて、5時間成膜を行った。このとき、レーザ成膜をする直前にArイオンビームにより基材表面のクリーニングを行っている。膜厚測定用に事前にセットしていたSi基板上の膜を触針式膜厚計で測定したところ、正極層の膜厚は $10\mu\text{m}$ であり、基材全体に設けられた正極活物質の容量は1.2mAhであることが分かった。また、正極層が形成されていないAl箔の表面の電気抵抗を測定したところ $1\text{M}\Omega$ 以上あり、Al箔表面に電気絶縁層が形成されていることが分かった。 40

【0081】

このマスクをはずし、下記に示す手順で、エキシマレーザアブレーション法により、基材全面にリチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)-酸素(O)組成の固体電解質膜を形成した。露点が -80 のアルゴンガスが充填されているグローブボックス内で、硫化リチウム(Li_2S)、五硫化リン(P_2S_5)、五酸化リン(P_2O_5)を混合し、さらに混合粉末を金型に入れて加圧してペレット状のターゲットを作製した。 50

【0082】

大気に暴露しない様にして、ターゲットをグローブボックス内より成膜装置内に移して設置し、レーザ光をターゲット上に集光して原料を気化させて基材上に固体電解質膜を成膜した。基材は特に加熱しなかった。

【0083】

固体電解質膜を成膜後、ファイ社製ESCA5400MCでその膜組成の分析を行った結果、リチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)-酸素(O)組成は、各々26原子%、13原子%、54原子%、7原子%であった。また、膜厚測定用Si基材成膜品の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、固体電解質層の膜厚は $1\mu\text{m}$ であった。ガラス基材上の固体電解質層にAuの櫛形電極を形成して、複素インピーダンス測定を行ったところ、固体電解質層のイオン伝導度は $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

10

【0084】

このように集電体、正極層、固体電解質層を形成した基材上に負極用のマスクを固定した。この負極用のマスクは図9に示す構成に類似しているが、本例で用いたマスクは、櫛型電極孔81、82と主配線孔83との連結箇所が細線孔とされている点で異なっている。つまり、図9に二点破線で示すように、櫛型電極孔81、82と主配線孔83との連結箇所に、配線用孔81A、82Aや主配線孔83よりも幅の細い細線孔85を形成する。ここでは、櫛型電極孔81、82で形成される部分が分割領域、主配線孔83で形成される部分がリード部、細線孔の箇所で形成された負極層の微細配線部分が溶断部となる。この微細孔の幅は 0.1mm である。

【0085】

蒸着法により、真空度 10^{-4} Pa の条件下で負極層となるLi金属膜をマスクの装着された基材上に形成した。その膜厚は、膜厚測定用のステンレス基材成膜品のICP分析より $1\mu\text{m}$ であった。

20

【0086】

次に、作製した薄膜電池の電池評価を行った。露点が -60 のドライルーム内で、Al基材裏面の端部をヤスリで削ってAl金属面を出し、その金属面に超音波溶接によりAl製リードを取り付けた。また、Li金属膜のリード取付部に超音波溶接によりCu箔のリードを取り付けた。さらに、これらリードの端部以外の箇所をポリマー製のシール材とアルミラミネート袋のシール部でシールし、端部のみが露出される状態とした。

【0087】

このように作製した電池をArガス循環のグローブボックス内に置き、定電流制御の1Cの条件下、充放電サイクル試験を 4.3V - 3.3V の電圧の範囲で行った。充放電試験前に 3V 以上のOCV(開回路電位)が観測された。また、充電状態で24時間放置したところ全く電圧降下は見られず、正極層、負極層間での短絡がないことが確認できた。サイクル試験でも安定駆動が確認された。

30

【0088】

次に、充放電サイクル中に、負極層の櫛形電極の一つを、金属針により上から突き刺し、負極層の一部を正極層の集電体と短絡させることを試みた。金属針を突き刺したとたんに、この櫛型電極部と主配線とをつなぐ幅 0.1mm の微細配線が溶断したが、他の櫛型電極部には異常はなく安定した充放電サイクルを継続した。

40

【0089】

〔試作例4~7〕

試作例1に示す方法にて、他の負極層材質を使用して図1の構成の薄膜リチウム二次電池を作製し、その電池に対して試作例1と同様の充放電サイクル試験を行った。各試作例の負極層材質、正極層(正極活物質)及び正極集電体の材質、並びに試験結果を表1に示す。表1のいずれの試作例においても、1000サイクル以上の安定駆動が可能であり、好ましい充放電サイクル特性を有することが確認できた。

【0090】

【表 1】

	負極層材質	正極活物質	正極集電体	充放電サイクル特性
試作例 4	Si-Li(1:1)	LiCoO ₂	Al	良好
試作例 5	Sn 単体	LiCoO ₂	Al	良好
試作例 6	Bi-Li(1:1)	LiCoO ₂	Al	良好
試作例 7	In 単体	LiCoO ₂	Al	良好

10

【0091】

〔試作例 8〕

次に、図 7 に記載の実施例 7 の電池を作製した。この電池の基本構成は試作例 1 と共通である。ただし、試作例 1 における Li-P-S-O を第二電解質層とし、この第二電解質層をレーザアブレーション法で形成する前に、第一電解質層として Li-P-S-N を形成する点が試作例 1 とは異なっている。ここでは、窒素 20vol%、酸素 80vol% の混合ガスを 100mmTorr(0.13Pa) とした雰囲気下でリン酸リチウムをスパッタリングして厚さ 0.1 μm の Li-P-S-N を成膜した。第一電解質層 40L と正極層 20 との界面抵抗値は 1000 Ω・cm² 以下で、第二電解質層 40U と負極層 50 との界面抵抗値は 10000 Ω・cm² 以下である。

20

【0092】

得られた薄膜電池の評価を行ったところ、本例の電池では試作例 1 の約 5 倍の電流容量を得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明電池は、充放電が可能な二次電池、特に電解液を用いず、安全性、耐熱性及び低温特性に優れた全固体型リチウム二次電池として好適に利用することができる。例えば、この電池は、移動型、携帯型などの種々の電気・電子機器の電源として利用することが期待される。その他、耐熱性が高く、高容量の本発明電池は、加熱炉に入れて配線のロウ付けを一括して行うリフロー工程に投入される電子基板用電池、自動車等の電子回路に使用されるバックアップ用電源、及び耐熱性が必要となる主電源等にも利用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】実施例 1 の本発明電池の縦断面図である。

【図 2】実施例 2 の本発明電池の縦断面図である。

【図 3】実施例 3 の本発明電池の縦断面図である。

【図 4】実施例 4 の本発明電池の縦断面図である。

40

【図 5】実施例 5 の本発明電池の縦断面図である。

【図 6】実施例 6 の本発明電池の縦断面図である。

【図 7】実施例 7 の本発明電池の縦断面図である。

【図 8】正極層を形成する際に用いるマスクのパターンを示す概略図である。

【図 9】負極層を形成する際に用いるマスクのパターンを示す概略図である。

【符号の説明】

【0095】

10、11 集電体 20 正極層 30 電気絶縁層 40 固体電解質

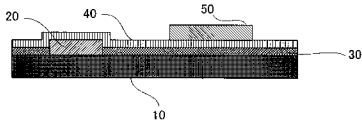
40L 第一電解質層 40U 第二電解質層

50 負極層 60 絶縁基板

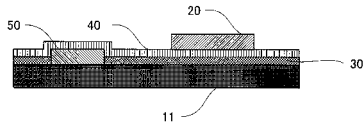
50

70 マスク 71 櫛型電極孔 71A 配線用孔 71B 櫛齒用孔
 80 マスク 81、82 櫛型電極孔 81A、82A 配線用孔 81B、82B 櫛齒用孔
 83 主配線孔 84 リード取付部孔 85 細線孔

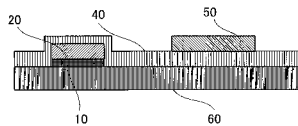
【図 1】



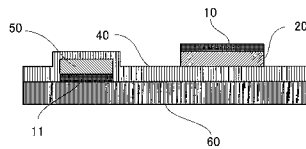
【図 2】



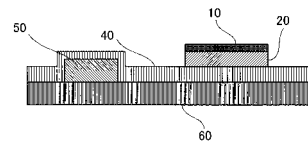
【図 3】



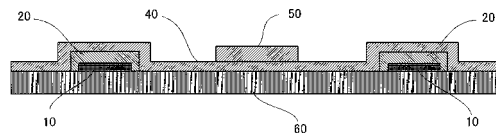
【図 4】



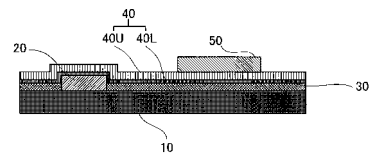
【図 5】



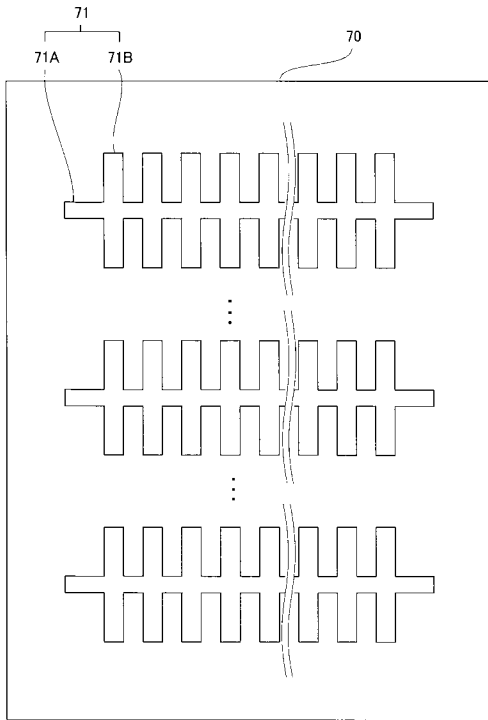
【図 6】



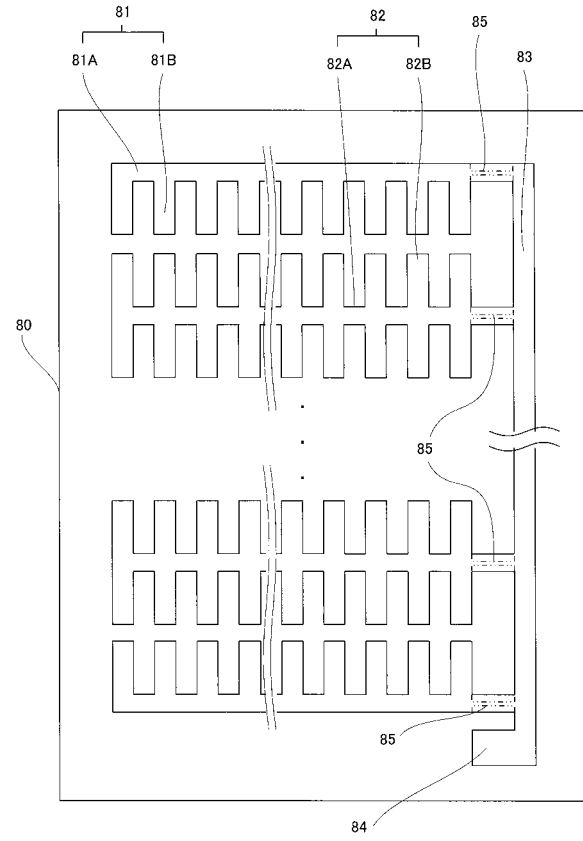
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 2/34 (2006.01)	H 0 1 M 2/34	A
H 0 1 M 10/36 (2006.01)	H 0 1 M 10/36	A

(72)発明者 江村 勝治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5H017 AA04 AS05 AS10 EE01 EE05
5H029 AJ14 AK01 AK03 AK05 AL11 AL12 AM12 BJ03 DJ05 DJ07
HJ12
5H043 AA11 AA19 BA20 CA07 GA03
5H050 AA19 BA15 CA01 CA08 CA09 CA11 CB11 CB12 DA04 DA08
DA20 FA02 FA04