

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4526825号
(P4526825)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/64 (2006.01)

H O 1 M 4/64 A

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-16101 (P2004-16101)
 (22) 出願日 平成16年1月23日(2004.1.23)
 (65) 公開番号 特開2005-209533 (P2005-209533A)
 (43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)
 審査請求日 平成18年12月5日(2006.12.5)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 (72) 発明者 大石 毅一郎
 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 本田 和義
 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 美藤 靖彦
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギーデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体と、この上に形成されたシリコンの柱状粒子を含む負極活物質薄膜とを備えたエネルギーデバイスであって、

前記負極活物質薄膜に含まれる全ての前記シリコンの柱状粒子は、その径が前記負極集電体の表面から遠ざかるにしたがって徐々に増大し、最大となったのち、シリコン薄膜の表面に近づくにしたがって小さくなる略樽型であり、

厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置の前記負極集電体の表面からの距離を h 、前記負極活物質薄膜の厚さを d としたとき、 $0 < h / d \leq 0.8$ であり、

厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置での、前記負極集電体の表面と平行な方向における前記シリコンの柱状粒子の径を L_1 、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置と前記負極活物質薄膜の表面との距離を L_2 としたとき、 $L_2 / L_1 \leq 0.5$ であることを特徴とするエネルギーデバイス。

【請求項2】

前記負極集電体の前記負極活物質薄膜側の面の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu m$ である請求項1に記載のエネルギーデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量化かつ薄型化が可能であるエネルギーデバイスに関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やPDAに代表される携帯型電子機器の小型軽量化が急速に進んでおり、使用される二次電池の高性能化への開発が積極的に進められている。中でもリチウム二次電池は、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池を凌駕する放電電圧とエネルギー密度を持ち、ニッケル・水素電池を凌いで二次電池の主流となっている。

【0003】

このリチウム二次電池では、リチウムイオンの授受を行う正極及び負極の材料が充放電電圧やサイクル寿命などの電池特性に大きな影響を与える。負極材料においては、体積あたりのリチウムイオンの含有能力によりエネルギー密度が左右される。

10

【0004】

負極として用いることができる材料として、リチウムと反応し合金を形成する材料が報告されている。その中でもシリコンは理論容量が大きいと、負極材料として特に有望であり、シリコンを負極として用いた種々の二次電池が提案されている。なかでも薄膜シリコンを用いた二次電池は、良好な充放電サイクル特性を示す。

【0005】

特許文献1には、CVD法またはスパッタリング法などの方法で集電体上にシリコンの微結晶薄膜または非晶質薄膜を形成してなるリチウム二次電池用負極が記載されている。

【0006】

しかしながら、シリコン薄膜を負極として用いた際には、充放電を繰り返してリチウムの吸蔵/放出が起こると、シリコンの体積の膨張/収縮が非常に大きいため、集電体にしわが生じたり、シリコン薄膜と集電体とが剥離するという問題があった。このしわや剥離は、リチウム二次電池のサイクル特性を悪化させる。

20

【0007】

これを解決するため、集電体の表面に凹凸を設け、その上にシリコン薄膜を形成することによって、シリコン粒子を逆錐形に成長させて、シリコン薄膜層の集電体付近に空隙を形成することが提案されている(特許文献2参照)。充放電サイクルに伴うシリコンの膨張/収縮による応力を空隙が緩和するため、集電体にしわが発生したり、負極活物質であるシリコン薄膜が集電体から剥離するような応力が発生したりするのを抑制することができる。

30

【0008】

しかし、集電体付近の空隙だけでは、厚さ方向において集電体から遠いシリコン薄膜の表面付近におけるシリコンの膨張/収縮による応力を緩和することができない。従って、満足できるサイクル特性は得られない。

【特許文献1】特開2002-83594号公報

【特許文献2】特開2002-313319号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の従来の二次電池の問題を解決し、シリコン薄膜からなる負極活物質を備え、サイクル特性に優れたエネルギーデバイスを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のエネルギーデバイスは、負極集電体と、この上に形成されたシリコンの柱状粒子を含む負極活物質薄膜とを備えたエネルギーデバイスであって、前記負極活物質薄膜に含まれる全ての前記シリコンの柱状粒子は、その径が前記負極集電体の表面から遠ざかるにしたがって徐々に増大し、最大となったのち、シリコン薄膜の表面に近づくにしたがって小さくなる略樽型であり、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置の前記負極集電体の表面からの距離をh、前記負極活物質薄膜の厚さをdとしたとき、 $0 < h/d$ 0.8であり、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置での、前記負極集電体の

50

表面と平行な方向における前記シリコンの柱状粒子の径を L_1 、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置と前記負極活物質薄膜の表面との距離を L_2 としたとき、 $L_2 / L_1 = 0.5$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、負極活物質薄膜に含まれるシリコンの柱状粒子の概略形状を、厚さ方向の略中間部分が最も太い樽型にすることができるので、充放電に伴うシリコンの膨張 / 収縮による応力を緩和することができる。従って、大容量化のために正極活物質層を厚くし、これに対応するように負極活物質層を厚くしても、サイクル特性の劣化を防止することができる。即ち、本発明により大容量とサイクル特性とが両立したエネルギーデバイス

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のエネルギーデバイスは、負極集電体と、この上に形成されたシリコンの柱状粒子を含む負極活物質薄膜とを備える。そして、前記負極活物質薄膜に含まれる全ての前記シリコンの柱状粒子は、その径が前記負極集電体の表面から遠ざかるにしたがって徐々に増大し、最大となったのち、シリコン薄膜の表面に近づくにしたがって小さくなる略樽型である。厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置の前記負極集電体の表面からの距離を h 、前記負極活物質薄膜の厚さを d としたとき、 $0 < h / d = 0.8$ である。厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置での、前記負極集電体の表面と平行な方向に

20

【0016】

即ち、シリコン柱状粒子が略樽型であり、負極集電体の表面と平行な断面におけるシリコン密度は、負極活物質薄膜の厚さ方向の略中間部分にて最大となり、これより負極集電体に近い側及び遠い側（負極活物質薄膜の表面側）にいくに従ってシリコン密度が低下する。これにより、充放電に伴うシリコンの膨張 / 収縮によって負極活物質薄膜と負極集電体との界面で発生する応力を緩和することができるので、負極集電体のしわや負極活物質薄膜と負極集電体との剥離を防止できる。その結果、サイクル特性が向上する。

30

【0017】

このような負極活物質薄膜は、負極集電体上にシリコンを主成分として含む負極活物質薄膜を真空プロセスにより成膜することにより得られる。

【0018】

ここで、本発明において、「シリコンを主成分として含む」とは、シリコンの含有量が $50 \text{ at} \%$ 以上であることを意味し、望ましくは $70 \text{ at} \%$ 以上、更に望ましくは $80 \text{ at} \%$ 以上、最も望ましくは $90 \text{ at} \%$ 以上である。シリコン含有量が高いほど電池容量を向上できる。

【0019】

また、真空プロセスとは、蒸着法、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法などの各種真空薄膜製造プロセスを含む。薄膜の種類に応じて最適な成膜法を選択することができる。真空成膜法により薄い負極活物質薄膜を効率よく製造できる。その結果、小型薄型のエネルギーデバイスが得られる。中でも、真空蒸着法は、簡易且つ効率的に所望する薄膜を形成することができるので好ましい。

40

【0020】

ここで、負極集電体の被成膜面の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

【0021】

表面粗さ R_a がこの数値範囲の下限を下回ると、シリコンの柱状粒子が負極集電体の表面近傍においても密に成長しやすいので、充放電に伴うシリコン粒子の膨張 / 収縮によって負極活物質薄膜と負極集電体との界面で発生する応力を緩和することが困難となる。ま

50

た、負極集電体の被成膜面が平滑であるので、負極集電体と負極活物質薄膜との密着性が低下する。これらにより、充放電を繰り返すと負極集電体と負極活物質薄膜との間で剥離が生じやすくなり、その結果、サイクル特性が低下する。

【0022】

また、表面粗さ R_a がこの数値範囲の上限を上回ると、シリコン柱状粒子が逆錐体状に成長し、負極活物質薄膜の表面近傍にてシリコン密度が最大値となる。従って、同じ負極活物質薄膜の厚みであれば、略樽型の本発明のシリコン柱状粒子に比べて、逆錐体状のシリコン柱状粒子の方が、最大径部での径が大きくなる。よって、充放電によりシリコン柱状粒子が膨張/収縮を繰り返すとき、シリコン柱状粒子間の相互干渉は、逆錐体状のシリコン柱状粒子の方が大きくなる。その結果、負極活物質薄膜と負極集電体との界面で発生する応力を緩和することが困難となる。従って、負極集電体のしわや負極活物質薄膜と負極集電体との間で剥離が生じやすくなり、その結果、サイクル特性が低下する。

10

【0023】

更に、第1の製造方法では、前記負極集電体をソースに対して相対的に移動しながら成膜を行い、被成膜領域に、前記負極集電体の相対的移動方向の下流側から不活性ガスを導入する。また、第2の製造方法では、前記負極活物質薄膜の全成膜時間を T 、成膜開始時刻を0としたとき、 $0 < t \leq 0.83T$ を満足する時刻 t から成膜終了までの期間に被成膜領域に不活性ガスを導入する。このように、負極活物質薄膜の成膜時間の後半のみに不活性ガスを導入することにより、負極活物質薄膜の表層近傍でシリコン柱状粒子の径の肥大化を防止することができる。その結果、略樽型のシリコン柱状粒子を形成することができる。

20

【0024】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

【0025】

本発明の一実施形態のエネルギーデバイスは、両面に正極活物質が形成された正極集電体と、セパレータと、両面に負極活物質が形成された負極集電体とを、正極集電体と負極集電体との間にセパレータが介在するようにして巻回した円筒状巻回物を電池缶に収め、この電池缶を電解液で満たしてなる。

【0026】

正極集電体としては、 Al 、 Cu 、 Ni 、 Ti 、ステンレススチールの厚さ $10 \sim 80 \mu m$ の箔、網などを用いることが出来る。あるいは、表面に金属薄膜が形成されたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの高分子基板を用いることも出来る。

30

【0027】

正極活物質はリチウムイオンの出入が出来ることが必要であり、 Co 、 Ni 、 Mo 、 Ti 、 Mn 、 V などの遷移金属を含むリチウム含有遷移金属酸化物や、これにアセチレンブラックなどの導電性補助剤とニトリルゴム、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合した混合ペーストを用いることも出来る。

【0028】

負極集電体としては、 Cu 、 Ni 、ステンレススチールの厚さ $10 \sim 80 \mu m$ の箔、網などを用いることが出来る。あるいは、表面に金属薄膜が形成されたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの高分子基板を用いることも出来る。

40

【0029】

負極集電体の表面には下地層が形成されていても良い。下地層としては、例えば、集電体と負極活物質薄膜との間の接着力強化や防錆処理などを目的とする層であってもよく、具体的には、例えばシリコン-銅薄膜やクロメート処理層などを用いることが出来る。あるいは、負極集電体として銅箔を用いる場合には、亜鉛メッキ、スズ、銅、ニッケル、若しくはコバルトと亜鉛との合金メッキ、ベンゾトリアゾールなどのアゾール誘導体を用いた被覆層、クロム酸若しくは二クロム酸塩を含む溶液などによるクロム含有被膜、またはこれらの組み合わせを用いることが出来る。負極集電体として、銅箔に代えて、他の基材

50

の表面に銅被覆を施したものをを用いることも出来、この場合には、この銅被覆の表面に上記の下地層を形成してもよい。本発明では、このような下地層が形成されている場合には、この下地層を含めて負極集電体と考える。従って、上述した負極集電体の被成膜面の表面粗さ R_a としてはこの下地層の表面粗さが適用される。

【0030】

負極活物質は、シリコンを主成分として含むシリコン薄膜である。シリコン薄膜はアモルファスまたは微結晶であることが好ましく、スパッタリング法、蒸着法、CVD法をはじめとする真空成膜プロセスで形成することができる。

【0031】

セパレーターは機械的強度とイオン透過性とに優れることが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることが出来る。セパレーターの孔径は例えば $0.01 \sim 10 \mu m$ であり、その厚さは例えば $5 \sim 200 \mu m$ である。

【0032】

電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、6フッ化メチルアセテート、又はテトロヒドロフラン等の溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ などの電解質塩を溶解させた溶液を用いることが出来る。

【0033】

電池缶としては、ステンレススチール、鉄、アルミニウム、ニッケルメッキスチールなどの金属材料を用いることができるが、電池用途に応じてプラスチック材料を用いることもできる。

【実施例】

【0034】

(実施例1～3, 比較例1～3)

正極集電体として厚さ $40 \mu m$ のアルミ箔を用い、その両面に正極活物質として $LiCoO_2$ にアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン等を適量加えた合剤ペーストを厚さ $100 \mu m$ に塗布形成した。また、負極集電体として厚さ $30 \mu m$ の銅箔を用い、その両面に負極活物質としてシリコン薄膜を真空蒸着法を用いて形成した。こうして形成した正極と負極とを、平均孔径 $1 \mu m$ 厚さ $50 \mu m$ のポリプロピレンをセパレータとして正極と負極との間に挟み込んで巻回し、正極及び負極に取り出し電極をそれぞれ設けて、ステンレススチールの缶にプロピレンカーボネート系の電解液とともに封入し、一般的なりチウムイオン二次電池を作製した。

【0035】

図1は、本実施例において使用した、真空蒸着法を用いて負極活物質としてのシリコン薄膜を成膜するための装置を示した断面図である。

【0036】

負極集電体としての基材1は、巻き出しロール2から巻き出され、搬送ロール3a、キャンロール(円筒状基材支持装置)4、搬送ロール3bで順に搬送されて巻き取りロール5に巻き取られる。

【0037】

キャンロール4の下部には蒸着ユニット10が配置されている。蒸着ユニット10は、蒸着ソース(本例ではシリコン)11と、蒸着ソース11を保持するつぼ12と、電子ビーム13aを発する電子ビーム発生装置13とを備える。電子ビーム発生装置13からの電子ビーム13aは、図示しない偏向ヨークで偏向されて蒸着ソース11を照射して、蒸着ソース11を加熱し蒸発させる。

【0038】

キャンロール4と蒸着ユニット10の間には、開口21aを有する遮蔽板21と、矢印22aの方向に移動して開口21aを開閉するシャッター22とが設けられている。

【0039】

遮蔽板21とキャンロール4の間であって、開口21aよりも基材1の移動方向の下流側の位置に、被蒸着領域に向けてガス導入ノズル25が配置されている。

【 0 0 4 0 】

以上の装置は、真空槽 2 0 内に収納される。真空槽 2 0 の内部は真空排気装置 2 9 により所定の真空度に維持されている。

【 0 0 4 1 】

このような装置を用いて、蒸着ソース 1 1 としてシリコン約 1 0 0 g をるつぼ 1 2 に載せ、電子ビーム発生装置 1 3 からの電子ビーム 1 3 a を照射して加熱してシリコンを蒸発させた。蒸着ソース 1 1 から生成された蒸発粒子は、開口 2 1 a を通過して、キャンロール 4 上を走行している基材（銅箔）1 上に堆積してシリコン薄膜を形成した。このようにして、基材 1 を走行させながら、基材 1 上に厚さ 1 0 μ m のシリコン薄膜を連続的に成膜した。

10

【 0 0 4 2 】

このとき、実施例 1 ~ 3、比較例 1, 2 では、ガス導入ノズル 2 5 から A r ガスを $8.45 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{s}$ 導入しながら成膜した。ガス導入ノズル 2 5 は、基材 1 の走行方向から見て開口 2 1 a 内の下流側の端部近傍にのみ A r ガスを供給する。従って、基材 1 上の特定の地点に着目すると、その地点に形成されるシリコン薄膜の成膜期間のうち、終了側のある期間のみ A r ガスが導入されながら成膜されることになる。実施例 1 ~ 3、比較例 1, 2 では、基材 1 の被成膜面の表面粗さ R a を変えて成膜した。一方、比較例 3 では、A r ガスを導入しない以外は実施例 2 と同様にして成膜した。

【 0 0 4 3 】

図 2、図 4 は実施例 2 の、図 3 は比較例 3 の、負極活物質の厚さ方向に沿った断面の S E M 写真を模式的に表したものである。図 2 ~ 図 4 において、1 は負極集電体としての銅箔（基材）、3 0 は負極活物質としてのシリコン薄膜を構成するシリコン粒子（結晶粒子）である。図 2 ~ 図 4 に示されているように、シリコン粒子 3 0 は、厚さ方向（図 2 ~ 図 4 の紙面の上下方向）を長手方向とする柱状構造を有している。しかも、シリコン粒子 3 0 の径は、厚さ方向において一定ではない。即ち、図 2 及び図 4（実施例 2）では、シリコン粒子 3 0 の径は、負極集電体 1 の表面から徐々に増大し、厚さ方向の略中央近傍にて最大となり、シリコン薄膜の表面に近づくにしたがって小さくなる。これに対して、図 3（比較例 3）では、シリコン粒子 3 0 の径は、負極集電体 1 の表面から徐々に増大し、シリコン薄膜の表面近傍で最大となる。

20

【 0 0 4 4 】

本発明では、厚さ方向におけるシリコン粒子 3 0 の径（即ち、シリコン密度）の変化に着目し、厚さ方向においてその径（即ち、密度）が最大となる位置がエネルギーデバイスのサイクル特性に影響を及ぼすことを見出した。

30

【 0 0 4 5 】

即ち、本発明は、図 2 及び図 3 に示されているように、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置の負極集電体 1 の表面からの距離を h、負極活物質薄膜の厚さを d としたとき、比 h / d に着目する。

【 0 0 4 6 】

ここで、距離 h は、以下のようにして決定される。即ち、少なくとも 1 0 個のシリコン粒子 3 0 を含む厚さ方向に沿った断面の S E M 写真において、負極集電体 1 の表面に垂直な方向に、負極集電体 1 の表面からシリコン薄膜の表面までを 1 0 0 分割する。1 0 0 個に分割された負極集電体 1 の表面と平行な個々の領域においてシリコン密度が最大となる領域を決定し、その領域の厚さ方向の中央位置の負極集電体 1 の表面からの距離を求める。これを、撮影位置が異なる少なくとも 1 0 枚の S E M 写真について行い、それらから得られる距離の平均値を距離 h とする。ここで、シリコン密度とは、S E M 写真における前記各領域に対する、シリコン粒子間の空隙を除いたシリコンの存在割合を意味する。

40

【 0 0 4 7 】

また、負極活物質薄膜の厚さ d は、以下のようにして決定される。即ち、厚さ方向に沿った断面の S E M 写真中の特定のシリコン粒子 3 0 に着目し、このシリコン粒子 3 0 のうち、負極集電体 1 の表面に対して垂直な方向において負極集電体 1 の表面から最も離れた

50

箇所の、負極集電体 1 の表面からの距離をこのシリコン粒子 30 の高さとする。少なくとも 20 個のシリコン粒子について同様に高さを求め、その平均値を負極活物質薄膜の厚さ d とする。

【0048】

更に、本発明は、図 4 に示されているように、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置での、負極集電体 1 の表面と平行な方向におけるシリコン粒子 30 の径を L_1 、厚さ方向においてシリコン密度が最大となる位置と負極活物質薄膜の表面との距離を L_2 としたとき、比 L_2 / L_1 に着目する。

【0049】

ここで、比 L_2 / L_1 は以下のようにして決定される。即ち、少なくとも 10 個のシリコン粒子 30 を含む厚さ方向に沿った断面の SEM 写真において、負極集電体 1 の表面に垂直な方向に、負極集電体 1 の表面からシリコン薄膜の表面までを 100 分割する。100 個に分割された負極集電体 1 の表面と平行な個々の領域においてシリコン密度が最大となる領域を決定する。その領域の厚さ方向の中央位置を通り負極集電体 1 の表面と平行な直線に沿ったシリコン粒子 30 の径 L_1' を求める。また、この直線と、これより最も離れた位置にあるシリコン粒子 30 の頂点との距離 L_2' を求める。これより比 L_2' / L_1' を求める。少なくとも 20 個のシリコン粒子 30 について同様に比 L_2' / L_1' を求め、その平均値を比 L_2 / L_1 とする。

【0050】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 で形成したリチウムイオン二次電池に対し、0.2C の充放電速度で、50 サイクル後及び 200 サイクル後の充放電サイクル試験を行った。サイクル試験後の電池容量維持率を表 1 に示す（順に「50 サイクル後」及び「200 サイクル後」と表示）。併せて、比 h / d 及び比 L_2 / L_1 を示す。

【0051】

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3
Ra (μm)	0.004	0.012	0.125	0.983	2.112	0.125
50 サイクル後	79 %	96 %	97 %	93 %	87 %	82 %
200 サイクル後	剥離	86 %	84 %	83 %	67 %	60 %
h / d	0.87	0.72	0.76	0.80	0.82	0.91
L_2 / L_1	0.45	1.18	0.81	0.50	0.40	0.23

表 1 からわかるように、負極集電体 1 の被成膜面の表面粗さ Ra が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内である実施例 1 ~ 3 は、 $0 < h / d \leq 0.8$ 及び $L_2 / L_1 \leq 0.5$ の一方又は両方を満足している。即ち、シリコン粒子は、膜厚方向のほぼ中央位置で径が最大となり、その後、負極活物質薄膜の表面に向かって径が小さくなっていた。そして、 $0 < h / d \leq 0.8$ 及び $L_2 / L_1 \leq 0.5$ のうちの少なくとも一方を満足する実施例 1 ~ 3 は、50 サイクル後及び 200 サイクル後の電池容量維持率に関して、これらのいずれをも満足しない比較例 1 ~ 3 に比べて優れていた。

【0052】

負極集電体 1 の被成膜面の表面粗さ Ra が $0.1 \mu\text{m}$ を超える比較例 2 では、 $h / d > 0.8$ 且つ $L_2 / L_1 < 0.5$ である。即ち、シリコン粒子は、負極活物質薄膜の表面近傍に最大径部を有する略逆円錐形状を有していた。このような比較例 2 では、良好なサイクル特性は得られなかった。

【0053】

負極集電体 1 の被成膜面の表面粗さ Ra が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の比較例 1 では、 $h / d >$

0.8 且つ $L_2 / L_1 < 0.5$ である。即ち、シリコン粒子は、負極活物質薄膜の表面近傍に最大径部を有する略逆円錐形状を有していた。また、負極集電体 1 の近傍でもシリコン粒子が比較的高密度で成長していた。これらに加えて、負極集電体 1 の被成膜面が平滑であることにより、負極集電体 1 とシリコン薄膜との剥離が生じやすく、そのため 50 サイクル後のサイクル特性が劣っていた。また、200 サイクルの充放電を繰り返す過程で負極集電体 1 とシリコン薄膜との界面で剥離を生じた。これは、シリコン粒子の膨張 / 収縮による応力に界面が耐えられなかったためであると考えられる。

【0054】

更に、シリコン薄膜の成膜中に Ar ガス導入を行わなかった比較例 3 では、 $h / d > 0.8$ 且つ $L_2 / L_1 < 0.5$ である。即ち、シリコン粒子は、負極活物質薄膜の表面近傍に最大径部を有する略逆円錐形状を有していた。このような比較例 3 では、良好なサイクル特性は得られなかった。

【0055】

なお、実施例 1 ~ 3 のそれぞれのシリコン薄膜は、X 線回折測定 (CuK α 、40 kV) でいずれも顕著なシリコン結晶に相当するピークが検出されず、アモルファスまたは微結晶であることが推定できた。

【0056】

(実施例 4 ~ 8、比較例 4)

負極集電体 1 として被成膜面の表面粗さ Ra が $0.125 \mu\text{m}$ の銅箔を用い、成膜中に供給する不活性ガスの種類を変える以外は実施例 2 と同様にしてシリコン薄膜を成膜し、リチウムイオン二次電池を作製した (実施例 4 ~ 8)。また、不活性ガスに代えて酸素ガスを供給しながら成膜する以外は実施例 2 と同様にしてシリコン薄膜を成膜し、リチウムイオン二次電池を作製した (比較例 4)。

【0057】

実施例 4 ~ 8、比較例 4 で形成したリチウムイオン二次電池に対し、0.2 C の充放電速度で、50 サイクル後及び 200 サイクル後の充放電サイクル試験を行った。サイクル試験後の電池容量維持率、比 h / d 、比 L_2 / L_1 を表 2 に示す。

【0058】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4
ガス種	N ₂	He	Ne	Ar	Xe	O ₂
50 サイクル後	95%	97%	94%	97%	93%	23%
200 サイクル後	85%	85%	84%	84%	82%	11%
h / d	0.73	0.73	0.77	0.76	0.76	0.86
L_2 / L_1	0.76	0.85	0.80	0.81	0.79	0.46

表 2 からわかるように、導入ガスとしてシリコンと反応する O₂ を用いた比較例 4 では、シリコン粒子が、負極活物質薄膜の表面近傍に最大径部を有する略逆円錐形状を有していた。また、シリコン薄膜が成長せず多くは酸化シリコンのアモルファスもしくは微結晶となったと推定され、サイクル特性が極めて悪い。

【0059】

これに対し実施例 4 ~ 8 のように、導入ガスとして不活性ガスを用いた場合においては良好なサイクル特性を得ることができた。

【0060】

実施例 4 ~ 8 では不活性ガスとして、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe を用いたが、本発明は導入ガスとして Si と反応しない不活性ガスであればよく、実施例 4 ~ 8 で用いたガスに限られるものではない。

【0061】

なお、実施例 4 ~ 8 のそれぞれのシリコン薄膜は、X 線回折測定 (CuK 、 $40kV$) でいずれも顕著なシリコン結晶に相当するピークが検出されず、アモルファスまたは微結晶であることが推定できた。

【0062】

(実施例 9 ~ 12, 比較例 5)

負極の製造方法を以下のように変更する以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0063】

図 5 は、本実施例において使用した、真空蒸着法を用いて負極活物質としてのシリコン薄膜を成膜するための装置を示した断面図である。

【0064】

図 5 の装置はガス導入ノズル 25 の配置において図 1 に示した装置と異なる。即ち、図 5 の装置では、ガス導入ノズル 25 は、遮蔽板 21 と蒸着ユニット 10 との間の空間に、開口 21a に向かってガスを供給できるように配置されている。これ以外は図 1 に示した装置と同様であり、図 1 と同じ構成要素には同じ符号を付してそれらについての詳細な説明を省略する。

【0065】

このような装置を用いて、蒸着ソース 11 としてシリコン約 $100g$ をるつぼ 12 に載せ、電子ビーム発生装置 13 からの電子ビーム 13a を照射して加熱してシリコンを蒸発させた。蒸着ソース 11 から生成された蒸発粒子は、開口 21a を通過して、キャンロール 4 上の基材 1 上に堆積してシリコン薄膜を形成した。

【0066】

負極集電体 (基材) 1 として厚さ $30\mu m$ 、被成膜面の Ra が $0.125\mu m$ の銅箔を用いた。シャッター 22 を時間 $T = 600$ 秒だけ開放し、このシャッター開放時間 T の間は基材 1 の搬送を停止して、基材 1 上に厚さ $10\mu m$ のシリコン薄膜を成膜した。時間 T が経過後、シャッター 22 を閉じ、基材 1 を開口 21a の開口長とほぼ同じ長さだけ巻き出しロール 2 から巻き取りロール 5 に搬送した。その後、再度シャッター 22 を時間 $T = 600$ 秒だけ開放し、基材 1 上に厚さ $10\mu m$ のシリコン薄膜を成膜した。この動作を繰り返し、基材 1 を間欠的に搬送して、基材 1 上にシリコン薄膜を成膜した。

【0067】

更に、シャッター 22 を解放した時刻を 0 として、時刻 t 秒から成膜終了 ($t = 600$ 秒) までの間は、ガス導入ノズル 25 から Ar ガスを $8.45 \times 10^{-2} Pa \cdot m^3 / s$ 導入し続けた。

【0068】

以上の方法において、 Ar ガスの導入開始時刻 t を変化させてシリコン薄膜を成膜した (実施例 9 ~ 12, 比較例 5)。

【0069】

実施例 9 ~ 12, 比較例 5 で形成したリチウムイオン二次電池に対し、 $0.2C$ の充放電速度で、50 サイクル後及び 200 サイクル後の充放電サイクル試験を行った。サイクル試験後の電池容量維持率、比 h/d 、比 $L2/L1$ を表 3 に示す。

【0070】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例5
t	300	400	450	500	550
50サイクル後	97%	95%	92%	90%	80%
200サイクル後	85%	83%	82%	80%	58%
h/d	0.52	0.62	0.73	0.80	0.93
L2/L1	1.21	1.02	0.88	0.64	0.38

10

表 3 からわかるように、不活性ガスの導入開始時刻によって比 h/d 、比 $L2/L1$ が変化し、 $t = 500$ 秒（即ち、 $t/T = 0.83$ ）である実施例 9～12 では $0 < h/d < 0.8$ 及び $L2/L1 < 0.5$ の一方又は両方を満足し、良好なサイクル特性を得ることができた。

【0071】

なお、実施例 9～12 のそれぞれのシリコン薄膜は、X 線回折測定（CuK α 、40 kV）でいずれも顕著なシリコン結晶に相当するピークが検出されず、アモルファスまたは微結晶であることが推定できた。

20

【0072】

（実施例 13～15、比較例 6）

実施例 1 のセパレータおよび電解質に代えて固体電解質を用い、負極集電体 1 の被成膜面の表面粗さ Ra を種々に変化させる以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した（実施例 13～15）。固体電解質は、リン酸リチウムを抵抗加熱装置を用いて 500°C に加熱し、真空蒸着法を用いて形成した厚さ $1\ \mu\text{m}$ の薄膜を用いた。また、負極活物質薄膜の形成時に Ar ガスの導入を行わない以外は実施例 14 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した（比較例 6）。

【0073】

30

実施例 13～15、比較例 6 で形成したリチウムイオン二次電池に対し、 $0.2\ \text{C}$ の充放電速度で、50 サイクル後及び 200 サイクル後の充放電サイクル試験を行った。サイクル試験後の電池容量維持率、比 h/d 、比 $L2/L1$ を表 4 に示す。

【0074】

【表 4】

	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6
Ra (μm)	0.010	0.125	0.983	0.125
50サイクル後	95%	96%	94%	80%
200サイクル後	83%	81%	82%	58%
h/d	0.73	0.76	0.71	0.89
L2/L1	1.22	0.79	0.53	0.26

40

表 4 からわかるように、電解質として固体電解質を用いた場合でも、負極集電体 1 の被成膜面の表面粗さ Ra が $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲内である実施例 13～15 は、 $0 < h/d < 0.8$ 及び $L2/L1 < 0.5$ の一方又は両方を満足し、良好なサイクル特性を得る

50

ことができた。

【 0 0 7 5 】

一方、シリコン薄膜の成膜時に不活性ガスの導入を行わない比較例 6 は、 $0 < h / d$
 0.8 及び $L 2 / L 1 = 0.5$ のいずれをも満足せず、サイクル特性が劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 6 】

本発明のエネルギーデバイスの利用分野は特に限定されないが、例えば薄型、軽量の小型携帯機器の 2 次電池として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 7 】

10

【図 1】本発明において負極活物質薄膜を成膜する装置の一実施形態を示した断面図

【図 2】本発明の実施例 2 における負極活物質の断面 S E M 写真と比 h / d とを模式的に表わした図

【図 3】比較例 3 における負極活物質の断面 S E M 写真と比 h / d とを模式的に表わした図

【図 4】本発明の実施例 2 における負極活物質の断面 S E M 写真と比 $L 2 / L 1$ とを模式的に表わした図

【図 5】本発明において負極活物質を成膜する装置の別の実施形態を示した断面図

【符号の説明】

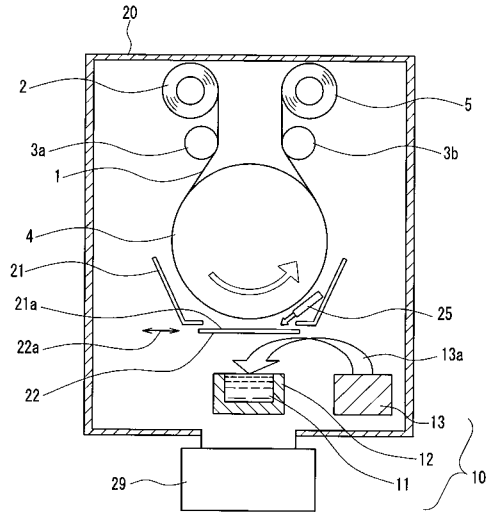
【 0 0 7 8 】

20

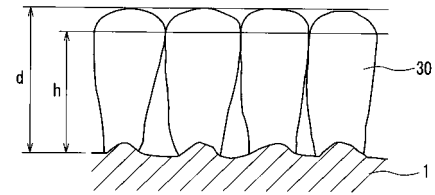
- 1 基材
- 2 巻き出しロール
- 3 a , 3 b 搬送ロール
- 4 キャンロール
- 5 巻き取りロール
- 10 蒸着ユニット
- 11 蒸着ソース
- 12 るつぼ
- 13 電子ビーム発生装置
- 13 a 電子ビーム
- 20 真空槽
- 21 遮蔽板
- 21 a 開口
- 22 シャッター
- 22 a シャッター移動方向
- 25 ガス導入ノズル
- 29 真空排気装置
- 30 シリコン粒子

30

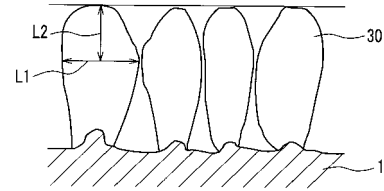
【図 1】



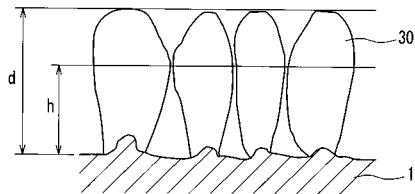
【図 3】



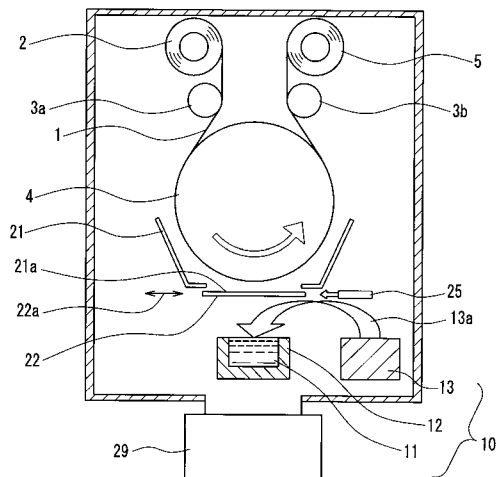
【図 4】



【図 2】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 中本 貴之

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 1 3 3 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 1 3 4

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 6 4