



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I618282 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：104128426

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)*

(71)申請人：行政院原子能委員會核能研究所 (中華民國) INSTITUTE OF NUCLEAR ENERGY
RESEARCH, ATOMIC ENERGY COUNCIL, EXECUTIVE YUAN, R. O. C (TW)
桃園市龍潭區文化路 1000 號

(72)發明人：薛天翔 HSUEH, TIEN HSIANG (TW)；蘇棋翹 SU, CHI HUNG (TW)；詹德均 JAN,
DER JUN (TW)；余玉正 YU, YUH JENQ (TW)；鄭元瑞 JHENG, YUAN RUEI (TW)

(74)代理人：林坤成；林瑞祥

(56)參考文獻：

US 2014/0072727A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 19 頁

(54)名稱

多晶粒電極製造方法

MANUFACTURING METHOD FOR POLYCRYSTALLINE ELECTRODE

(57)摘要

一種多晶粒電極製造方法，其可包含下列步驟：提供導電基板；使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板之一側而形成電極層；以及於含氧環境下對電極層進行熱退火，使電極層具有均勻之結晶晶粒。此製造方法可使薄膜電池之多晶粒電極具有更均勻的晶粒，故可以有效地提升薄膜電池的單位體積電容量密度，使電池的效能大幅地增加。

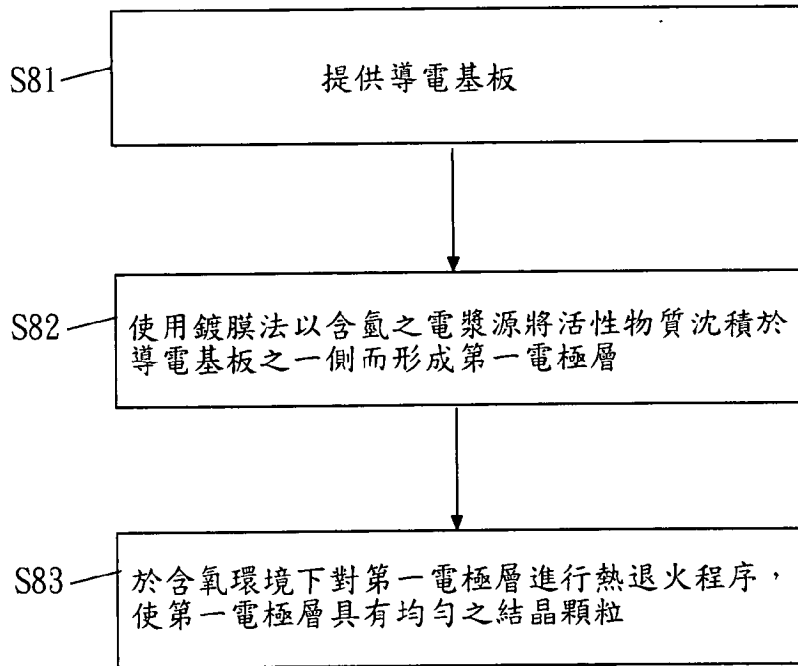
A method for manufacturing polycrystalline electrode is provided, which may include the following steps: providing a conductive substrate; depositing an active material on one side of the conductive substrate by a hydrogen-containing plasma source to form an electrode layer; executing a thermal annealing process for the electrode layer in an oxygen-containing environment. The grains of the polycrystalline electrode manufactured by the method will be more uniform in size, which can significantly increase the volumetric energy density of thin-film battery to significantly improve its performance.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S81~S83 . . . 步驟

流程



第 8 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多晶粒電極製造方法/MANUFACTURING METHOD FOR
POLYCRYSTALLINE ELECTRODE

【技術領域】

本發明係有關於一種電極製造方法，特別是一種多晶粒電極的製造方法。

【先前技術】

目前，薄膜電池已經大量應用於微機電的領域中，而薄膜電池的單位體積電容量密度則是衡量薄膜電池之效能的重要指標。相較於低單位體積電容量密度之薄膜電池，高單位體積電容量密度之薄膜電池在相同電容量的條件下，其體積可以更小，故更適合應用於微機電領域中。因此，如何提高薄膜電池的單位體積電容量密度已成為了一個重要的課題。而為了有效地提高薄膜電池的單位體積電容量密度，用來做為電極層的活性物質薄膜之晶粒大小必須要均勻且適中，以增加其單位體積電容量密度。

請參閱第 1 圖、第 2 圖及第 3 圖，其係為習知技藝之多晶粒電極之第一示意圖、第二示意圖及第三示意圖。第 1 圖中所示的是目前常見的活性物質薄膜，其具有不均勻的結晶晶粒。如第 1 圖所示，在薄膜上層的結晶晶粒明顯遠大於在薄膜下層的結晶晶粒，而在薄膜上層的結晶晶粒由於其尺寸太大，故導致鋰離子無法有足夠的時間進出晶格而進行嵌入(Intercalation)及嵌出(Deintercalation)的動作；相反的，薄膜下層的結晶晶粒由於其尺寸太小，故導致鋰離子無法進行嵌入及嵌出的動作。而活性物質薄膜愈厚，上述的現象則更為明顯。

第 2 圖表示具有不均勻的結晶晶粒的活性物質薄膜之電流/電壓圖，由圖中可以很明顯看出，具有不均勻的結晶晶粒的活性物質薄膜之電流/電壓圖無法呈現完整的氧化峰及還原峰。

第 3 圖表示具有不均勻的結晶晶粒的活性物質薄膜之放電圖，由圖中可以很明顯看出，具有不均勻的結晶晶粒的活性物質薄膜之單位體積電容量密度與理論值相差甚遠。

而在一些專利文獻中也有提出製作高單位重量電容量密度活性物質的方法，然而，這些專利文獻利用之活性物質為粉末，堆積起來的活性物質薄膜有許多空隙，所以其單位體積電容量密度與理論值相差也甚遠。

其相關之技術如美國專利第 8673490 號、美國專利第 8920974 號、中華民國專利公告第 404078 號及中華民國專利公告第 I349388 號等等均存在著上述的問題。

【發明內容】

根據本發明之其中一目的，提出一種多晶粒電極製造方法，其可包含下列步驟：提供導電基板；使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板之一側而形成電極層；以及於含氧環境下對電極層進行熱退火，使電極層具有均勻之結晶晶粒。此製造方法可使薄膜電池之多晶粒電極具有更均勻的晶粒，有效地提升薄膜電池的單位體積電容量密度，並增加活性物質的單位體積電荷儲存量，進而減少薄膜電池的成本。

在一實施例中，多晶粒電極製造方法更可包含下列步驟：形成電解質層於第一電極層上。

在一實施例中，多晶粒電極製造方法更可包含下列步驟：使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於電解質層上而形成第二電極層。

在一實施例中，多晶粒電極製造方法更可包含下列步驟：於含氧環境

下對第二電極層進行熱退火程序，使第二電極層具有均勻之結晶晶粒。

在一實施例中，形成集電層於第二電極層上。

在一實施例中，形成第一導電膜於導電基板與第一電極層之間。

在一實施例中，形成第二導電膜於第二電極層與集電層之間。

在一實施例中，導電膜可為石墨膜。

在一實施例中，導電基板可為金屬基板。

在一實施例中，金屬基板可為不鏽鋼基板、鋁板、鎳板或銅板。

在一實施例中，含氫之電漿源可為含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體。

在一實施例中，含氫原子氣體可為氫氣、氨氣或甲烷。

在一實施例中，惰性氣體可為氮氣、氖氣、氬氣、氪氣、氙氣或氫氣。

在一實施例中，含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體之體積比值可約為 0.001~0.1。

在一實施例中，活性物質可為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

在一實施例中，電極層之結晶晶粒的尺寸可約為 50nm~500nm。

在一實施例中，電極層之厚度可約為 50nm~50000nm。

在一實施例中，鍍膜法可為真空熱蒸鍍，射頻濺射或射頻磁控濺射。

承上所述，依本發明之多晶粒電極製造方法，其可具有一或多個下述優點：

(1)本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使整個電極層具均勻之結晶晶粒，因此可以大幅地提升電極層的單位體積電容量密度，使其效能大幅提升。

(2)本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使整個電極層具大小

適中之結晶晶粒，因此可以進一步提升電極層的單位體積電容量密度，使其效能進一步提升。

(3)本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可形成導電膜於導電基板與電極層之間，其可使做為電極層的活性物質薄膜之電化學表現更加穩定與優良，使薄膜電池之性能提升。

(4)本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使電極層的單位體積電荷儲存量提高，故可大幅地減少薄膜電池之成本。

(5)本發明之一實施例中，活性物質薄膜可具有均勻的結晶晶粒，其做為電極層可大幅提升其單位體積電容量密度，故在相同電容量的條件下，薄膜電池之體積可以更小，因此其商業競爭力可大幅地提升。

【圖式簡單說明】

第 1 圖 係為習知技藝之多晶粒電極之第一示意圖。

第 2 圖 係為習知技藝之多晶粒電極之第二示意圖。

第 3 圖 係為習知技藝之多晶粒電極之第三示意圖。

第 4 圖 係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第一示意圖。

第 5 圖 係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第二示意圖。

第 6 圖 係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第三示意圖。

第 7 圖 係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第四示意圖。

第 8 圖 係為本發明之薄膜電池之第一實施例之流程圖。

第 9 圖 其係為本發明之薄膜電池之第二實施例之示意圖。

【實施方式】

以下將參照相關圖式，說明依本發明之多晶粒電極製造方法之實施例，為使便於理解，下述實施例中之相同元件係以相同之符號標示來說明。

請參閱第 4 圖，其係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第一示意圖。

如圖所示，多晶粒電極 1 可包含導電基板 10、第一電極層 11、電解質層 12、第二電極層 13 及集電層 14。

導電基板 10 可為金屬基板，例如不鏽鋼基板、鋁板、鎳板或銅板。第一電極層 11 為具結晶晶粒之活性物質薄膜，其可形成於基板之 10 上，其中，上述之活性物質可為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。電解質層 12 可形成於第一電極層 11(陰極或陽極)上。第二電極層 13(陽極或陰極)可形成於電解質層 12 上。而集電層 14 可形成於第二電極層 13 上。

當製作第一電極層 11 時，本實施例可使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板 10 之一側而形成第一電極層 11，如此可去除活性物質的部份氧原子，再於含氧環境下對第一電極層 11 進行熱退火程序，使第一電極層 11 形成層狀、尖晶石狀或橄欖石狀等二維或三維結構的大小均勻之結晶晶粒。當然，第二電極層 13 也可以利用相同的方式製作。其中，含氫之電漿源可為含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體，含氫原子氣體可為氫氣、氨氣或甲烷，而惰性氣體可為氮氣、氖氣、氬氣、氪氣、氙氣或氡氣，含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體之體積比值可約為 0.001~0.1；而鍍膜法則可以是例如真空熱蒸鍍，射頻濺射、射頻磁控濺射或其它相關的鍍膜法。

此外，第一電極層 11 與導電基板 10 之間及第二電極層 13 與集電層 14 之間可包含導電膜，例如石墨膜等等，如此可以更進一步地改良活性物質的電化學性質及穩定性。

請參閱第 5 圖，其係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第二示意圖，第 5 圖表示本實施例之電極層之剖面圖。一般而言，做為電極層之活性物質薄膜在熱退火後大多會形成不均勻之結晶晶粒，即薄膜的上層結晶晶粒

尺寸遠大於薄膜中下層的結晶晶粒尺寸，如第 1 圖所示。

然而，本實施例採用了特殊的製作程序，其利用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板之一側而形成電極層，如此可去除活性物質的部份氧原子，再於含氧環境下對第一電極層進行熱退火程序，如此則可使活性物質薄膜具有均勻的結晶晶粒，如第 5 圖所示，活性物質薄膜的上層、中層及下層的結晶晶粒非常地均勻。另外，由於上述的方法可以使活性物質薄膜的結晶晶粒均勻，因此可以用於製作具有較大厚度的活性物質薄膜以做為電極層，活性物質薄膜的厚度可以約為 50nm~50000nm。

另外，利用上述的方式製作的活性物質薄膜之結晶晶粒也可以具有較適當的結晶晶粒尺寸，其約為 50nm~500nm，以方便鋰離子進行嵌入(Intercalation)及嵌出(Deintercalation)的動作，故薄膜電池之單位體積電容量密度可以進一步提升。

請參閱第 6 圖，其係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第三示意圖，第 6 圖表示本實施例之電極層之電流/電壓圖。

由圖中可以很明顯看出，在本實施例中，用來做為電極層之活性物質薄膜在熱退火後大多會形成均勻之結晶晶粒，因此，活性物質薄膜之電流/電壓圖可呈現完整的氧化峰及還原峰。

請參閱第 7 圖，其係為本發明之薄膜電池之第一實施例之第四示意圖，第 7 圖表示本實施例之電極層之放電圖。

由圖中可以很明顯看出，在本實施例中，用來做為電極層之活性物質薄膜在熱退火後大多會形成均勻之結晶晶粒，因此可以有效地提高活性物質薄膜的單位體積電容量密度，如第 7 圖所示，活性物質薄膜的單位體積電容量密度與理論值相當接近。

值得一提的是，由於習知技藝之薄膜電池之多晶粒電極無法具有均勻

的結晶晶粒，且其結晶晶粒的尺寸也不適中，因此鋰離子無法進行嵌入及嵌出的動作，故單位體積電容量密度無法有效地提升。另外，雖然習知技藝之文獻中已提出具有高單位重量電容量密度活性物質的製作方法，但是其使用之活性物質為粉末，因此堆積起來的活性物質薄膜有許多空隙，所以其單位體積電容量密度與理論值相差也甚遠。相反的，本發明實施例中，利用特殊的製程技術，使電極層之活性物質薄膜在熱退火後大多會形成均勻且尺寸大小適中的結晶晶粒，因此鋰離子可順利地進行嵌入及嵌出的動作，故薄膜電池之單位體積電容量密度可大幅地提升，並可大幅地減少薄膜電池的成本。

又，由於習知技藝之薄膜電池之多晶粒電極無法具有均勻的結晶晶粒，故其電極層之厚度也受到很大的限制。相反的，本發明實施例中，可以利用特殊的製程技術，使做為活性物質薄膜在熱退火後大多會形成均勻且尺寸大小適中的結晶晶粒以做為電極層，因此可以用於製作具有較大厚度的電極層。

由於活性物質薄膜可具有均勻的結晶晶粒，其做為電極層可大幅提升其單位體積電容量密度，故在相同電容量的條件下，薄膜電池之體積可以更小，因此其商業競爭力可大幅地提升。

另外，本發明之實施例，多晶粒電極製造方法可形成導電膜於導電基板與電極層之間，其可使做為電極層的活性物質薄膜之電化學表現更加穩定與優良，使薄膜電池之性能提升。由上述可知，本發明實具進步性之專利要件。

請參閱第 8 圖，其係為本發明之薄膜電池之第一實施例之流程圖。本實施例可包含下列步驟：

在步驟 S81 中，提供導電基板。

在步驟 S82 中，使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板之一側而形成第一電極層。

在步驟 S83 中，於含氧環境下對第一電極層進行熱退火程序，使第一電極層具有均勻之結晶晶粒。

本實施例可更包含下列步驟：

形成電解質層於第一電極層上。

使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於電解質層上而形成第二電極層。

於含氧環境下對第二電極層進行熱退火程序，使第二電極層具有均勻之結晶晶粒。

形成一集電層於第二電極層上。

形成第一導電膜於導電基板與第一電極層之間。

形成第二導電膜於第二電極層與集電層之間。

請參閱第 9 圖，其係為本發明之薄膜電池之第二實施例之示意圖。如圖所示，多晶粒電極 2 可包含導電基板 20、第一電極層 21、電解質層 22、第二電極層 23 及集電層 24。

與前述實施例不同的是，本實施例之導電基板 20 可由絕緣基板 201 及集電層 202 所組成。第一電極層 11 為具結晶晶粒之活性物質薄膜，其可形成於基板之 10 上，如同前述，上述之活性物質可為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。電解質層 22 可形成於第一電極層 21 上。第二電極層 23 可形成於電解質層 22 上。而集電層 24 可形成於第二電極層 23 上。

當製作第一電極層 21 時，同樣可使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板 20 之一側而形成第一電極層 21，如此可去除活性物質的

部份氧原子，再於含氧環境下對第一電極層 21 進行熱退火程序，使第一電極層 21 形成層狀、尖晶石狀或橄欖石狀等二維或三維結構的大小均勻之結晶晶粒。第二電極層 23 也可以利用相同的方式製作。其中，含氫之電漿源可為含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體，含氫原子氣體可為氫氣、氨氣或甲烷，而惰性氣體可為氮氣、氖氣、氬氣、氦氣、氙氣或氬氣，含氫原子氣體與惰性氣體的混合氣體之體積比值可約為 0.001~0.1；而鍍膜法則可以是例如真空熱蒸鍍，射頻濺射、射頻磁控濺射或其它相關的鍍膜法等等。

同樣的，第一電極層 21 與導電基板 20 之間及第二電極層 23 與集電層 24 之間可包含導電膜，例如石墨膜等等，如此可以更進一步地改良活性物質的電化學性質及穩定性。而本實施例之詳細製作程序與前述實施例大致相同，故不在此多做贅述。

綜上所述，本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使整個電極層具均勻之結晶晶粒，因此可以大幅地提升電極層的單位體積電容量密度，使其效能大幅提升。

又，本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使整個電極層具大小適中之結晶晶粒，因此可以進一步提升電極層的單位體積電容量密度，使其效能進一步提升。

本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可形成導電膜於導電基板與電極層之間，其可使做為電極層的活性物質薄膜之電化學表現更加穩定與優良，使薄膜電池之性能提升。

此外，本發明之一實施例中，多晶粒電極製造方法可使電極層的單位體積電荷儲存量提高，故可大幅地減少薄膜電池之成本。

再者，本發明之一實施例中，活性物質薄膜可具有均勻的結晶晶粒，其做為電極層可大幅提升其單位體積電容量密度，故在相同電容量的條件

下，薄膜電池之體積可以更小，因此其商業競爭力可大幅地提升。

可見本發明在突破先前之技術下，確實已達到所欲增進之功效，且也非熟悉該項技藝者所易於思及，其所具之進步性、實用性，顯已符合專利之申請要件，爰依法提出專利申請，懇請 貴局核准本件發明專利申請案，以勵創作，至感德便。

以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。其它任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應該包含於後附之申請專利範圍中。

【符號說明】

1、2 多晶粒電極

10、20 導電基板

11、21 第一電極層

12、22 電解質層

13、23 第二電極層

14、24、202 集電層

201 絕緣基板

S81~S83 步驟流程

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

發明摘要

公告本

※ 申請案號：104128426

※ 申請日：104. 8. 28

※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多晶粒電極製造方法 /MANUFACTURING METHOD FOR
POLYCRYSTALLINE ELECTRODE

【中文】

一種多晶粒電極製造方法，其可包含下列步驟：提供導電基板；使用鍍膜法以含氫之電漿源將活性物質沈積於導電基板之一側而形成電極層；以及於含氧環境下對電極層進行熱退火，使電極層具有均勻之結晶晶粒。此製造方法可使薄膜電池之多晶粒電極具有更均勻的晶粒，故可以有效地提升薄膜電池的單位體積電容量密度，使電池的效能大幅地增加。

【英文】

A method for manufacturing polycrystalline electrode is provided, which may include the following steps: providing a conductive substrate; depositing an active material on one side of the conductive substrate by a hydrogen-containing plasma source to form an electrode layer; executing a thermal annealing process for the electrode layer in an oxygen-containing environment. The grains of the polycrystalline electrode manufactured by the method will be more uniform in size, which can significantly increase the volumetric energy density of thin-film battery to significantly improve its performance.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 8 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

S81~S83 步驟流程

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

申請專利範圍

1. 一種多晶粒電極製造方法，係包含下列步驟：
提供一導電基板；
使用一鍍膜法以含氫之一電漿源將一活性物質沈積於該導電基板之一側而形成一第一電極層，其中該第一電極層之結晶晶粒的尺寸約為50nm~500nm；以及
於一含氧環境下對該第一電極層進行一熱退火程序，使該第一電極層具有均勻之結晶晶粒。
2. 如申請專利範圍第1項所述之多晶粒電極製造方法，更包含下列步驟：
形成一電解質層於該第一電極層上。
3. 如申請專利範圍第2項所述之多晶粒電極製造方法，更包含下列步驟：
使用該鍍膜法以含氫之該電漿源將該活性物質沈積於該電解質層上而形成一第二電極層；以及
於含氧環境下對該第二電極層進行該熱退火程序，使該第二電極層具有均勻之結晶晶粒。
4. 如申請專利範圍第3項所述之多晶粒電極製造方法，更包含下列步驟：
形成一集電層於該第二電極層上。
5. 如申請專利範圍第4項所述之多晶粒電極製造方法，更包含下列步驟：
形成一第一導電膜於該導電基板與該第一電極層之間。
6. 如申請專利範圍第5項所述之多晶粒電極製造方法，更包含下列步驟：
形成一第二導電膜於該第二電極層與該集電層之間。
7. 如申請專利範圍第6項所述之多晶粒電極製造方法，其中該導電膜係為一石墨膜。
8. 如申請專利範圍第1項所述之多晶粒電極製造方法，其中該導電基板

係為一金屬基板。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之多晶粒電極製造方法，其中該金屬基板係為一不鏽鋼基板、鋁板、鎳板或銅板。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之多晶粒電極製造方法，其中含氫之該電漿源係為一含氫原子氣體與一惰性氣體的一混合氣體。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之多晶粒電極製造方法，其中該含氫原子氣體係為氫氣、氨氣或甲烷。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之多晶粒電極製造方法，該惰性氣體係為氮氣、氖氣、氬氣、氦氣、氙氣或氬氣。
13. 如申請專利範圍第 10 項所述之多晶粒電極製造方法，該含氫原子氣體與該惰性氣體的該混合氣體之體積比值約為 0.001~0.1。
14. 如申請專利範圍第 1 項所述之多晶粒電極製造方法，其中該活性物質係為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、 LiFePO_4 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。
15. 如申請專利範圍第 1 項所述之多晶粒電極製造方法，其中該第一電極層之厚度約為 50nm~50000nm。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之多晶粒電極製造方法，其中該鍍膜法係為真空熱蒸鍍，射頻濺射或射頻磁控濺射。