

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-127561
(P2004-127561A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO17
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	5HO29
HO 1 M 4/70	HO 1 M 4/70	5HO50
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-286315 (P2002-286315)	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成14年9月30日 (2002.9.30)	(74) 代理人	100077920 弁理士 折寄 武士
		(72) 発明者	杉山 拓 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	森本 英行 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	上田 篤司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

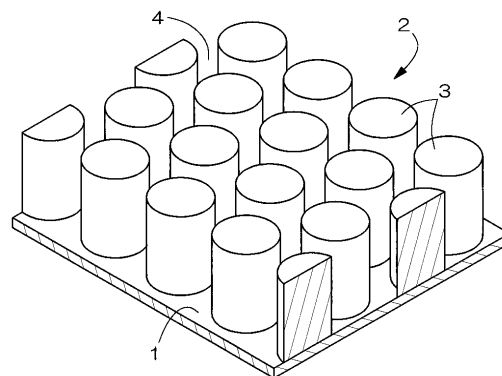
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン化薄膜電極と、これを負極とするリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時およびサイクル時の体積膨張を緩和できる、リチウム二次電池用の薄膜電極を提供する。

【解決手段】 Liと合金化しない材料からなる集電体1上に、Liと合金化する金属又はこの金属を主成分とする合金からなる薄膜2を形成する。薄膜2は、集電体1上に所定パターンで選択的に形成されている。充電に伴い柱状体3が隣接する空隙4を埋めるように粒子が体積膨張するので、電極表面のクラックを形成する応力を緩和することができる。活物質の集電体1からの剥離も抑えることができる。この薄膜2は、多孔性薄膜とすることができる



【選択図】 図2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li と合金化しない材料からなる集電体上に、Li と合金化する金属又はこの金属を含有する合金からなる薄膜が形成された電池用の電極であって、前記薄膜が、前記集電体上に所定パターンで選択的に形成されていることを特徴とする微細パターン化薄膜電極。

【請求項 2】

前記集電体が、表面に規則的に配列した微細な凹凸パターンを有する請求項 1 記載の微細パターン化薄膜電極。

【請求項 3】

前記薄膜が、多孔性薄膜である請求項 1 又は 2 記載の微細パターン化薄膜電極。

【請求項 4】

Li と合金化する金属が、b 族元素のいずれかである請求項 1 記載の微細パターン化薄膜電極。

【請求項 5】

Li と合金化する金属を含有する合金が、b 族元素の他に、Li、Bi、Cu、Fe、Ni、Zn、Ag から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の元素を含むものである請求項 1 記載の微細パターン化薄膜電極。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の微細パターン化薄膜電極を負極に用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜電極と、これを負極に用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池用の負極として、Li と合金化しない材料からなる集電体上に、Li と合金化する金属又はこの金属を含有する合金からなる薄膜を形成したものがあ (特許文献 1、特許文献 2 参照)。特許文献 1 では、集電体である銅板上に、電解めっき法により Sn 薄膜を形成している。特許文献 2 では、電解めっき法により、銅箔上に Sn、Zn、Sb、或いはそれらを主成分とする合金を素材とする薄膜を形成している。

【0003】

本発明は、Li と合金化する金属あるいは合金に Li イオンがインターカレーションしたときの粒子の体積膨張を緩和すると同時に、充放電に伴い微粒子化した活物質の集電体からの剥離を抑制するシステムを電極内部に構築することを主たる目的とする。この種の Li と合金化する材料を活物質として用いた薄膜負極の膨張を抑制する方法については、特許文献 3 に報告がある。この特許文献 3 では、活物質粒子の膨張時に応力緩和場となるクラックを、その低密度領域に沿って自然に発生させることで、活物質の集電体からの剥離を防いでいる。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2001 - 68094 号公報

【特許文献 2】

特開 2001 - 256968 号公報

【特許文献 3】

特開 2001 - 283834 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献 1 および特許文献 2 のように電解めっき法で電極を作成すると、集電体上に目的

10

20

30

40

50

の金属或いは合金を直接電析させて薄膜を形成できるので、塗布電極に比べて活物質と集電体の密着性に優れた電極を得ることができる。塗布電極に比べて製造コストが安価に済む点でも有利である。但し、得られるめっき層が非常に緻密となるため、電極がLiイオンインターカレーションに伴う活物質粒子の体積膨張の影響を受けやすく、結果的に電極の膨張およびクラック発生が顕著に現れる不具合がある。

【0006】

特許文献3は、活物質粒子の膨張時に応力緩和場となるクラックをその低密度領域に沿って自然に発生させることを特徴とし、活物質が密な領域の体積変化を制御する方法については予定していない。すなわち、クラックが発生しない領域の活物質粒子密度は均一であるが、領域の体積がばらついているため、ある領域での活物質粒子量は別の領域の数倍になると考えられる。そうすると、内包する粒子総量の違いは各領域の体積変化差に著しく影響するので、このような負極で充放電を繰り返すと、相対的に比較して体積変化が激しい領域と穏やかな領域が形成され、電極どうしの接触/非接触部位に偏りができて、活物質の利用率が低下すると考えられる。従って、活物質の体積変化をより規則的かつ精密にコントロールする技術の確立が望まれる。

10

【0007】

本発明は、上記のような各文献の問題点に鑑みてなされたものであり、充放電時およびサイクル時の体積膨張を緩和できるとともに、充放電に伴う活物質の集電体からの剥離を抑制でき、従って電池の充放電効率やサイクル容量維持率の特性向上に寄与し得る薄膜電極、およびこれを負極とするリチウム二次電池を提供することを目的とする。本発明の目的は、電極反応面積の増大を図り、高レートでも充放電可能な薄膜電極、およびこれを負極とするリチウム二次電池を提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、かかる問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、Liと合金化する金属又はこの金属を含有する合金からなる薄膜を微細パターン化することで、集電体と活物質との密着性を高めると同時に、充放電に伴う粒子膨張・収縮時の応力緩和場として働く空隙を規則的に有する微細パターン化薄膜電極を形成できることを見出して、本発明を完成するに至った。また、金属を多孔性にして比表面積を向上させる技術(特開昭57-174484号公報、特開平08-165590号公報)に着目し、活物質を含む薄膜を多孔性

30

【0009】

すなわち本発明は、図1および図2に示すごとく、Liと合金化しない材料からなる集電体1上に、Liと合金化する金属又はこの金属を含有する合金からなる薄膜2が形成された電池用の薄膜電極であって、前記薄膜2が、前記集電体1上に所定パターンで選択的に形成されていることを特徴とする微細パターン化薄膜電極である。

【0010】

集電体1は、Liと合金化しない金属からなるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、金属箔、電解箔、圧延箔、エンボス加工品、発泡集電体などを挙げることができる。ここで、「Liと合金化しない材料」としては、CuやNi、ステンレスなどを挙げることができる。とくに薄膜との密着性を高めるという観点からは、薄膜と合金化し得る金属からなる銅箔などの金属箔が好ましい。

40

【0011】

薄膜2の素材である「Liと合金化する金属」には、b族のいずれかを挙げることができ、とくに電解めっき法により薄膜2を形成する場合には、Si、Ge、Snのいずれかを用いることができる。「Liと合金化する金属を含有する合金」には、先のSnなどのb族元素の他に、Li、Bi、Cu、Fe、Ni、Zn、Agから選ばれる1種類または2種類以上の元素を含むものとしてすることができる。ここで合金の組成は、b族元素を10%~100%未満、残部が上記Li等の添加金属である。なお、上記添加金属以外の元素が

50

含有された合金であってもよい。

【0012】

本発明における薄膜2のパターン構造としては、図1および図2に示すように、集電体1上に、千鳥配列のように規則的に柱状体2が配置されているものを挙げることができる。碁盤配列のようなパターンであってもよい。これにより、充電に伴い柱状体3が隣接する空隙4を埋めるように粒子が体積膨張するので、電極表面のクラックを形成する方向に向かう応力を緩和することができる。すなわち、Liと合金化する金属あるいは合金にLiイオンがインターカレーションしたときの粒子の体積膨張を空隙4で緩和できるので、電極の表面におけるクラックの発生を効果的に防ぐことができ、加えて集電体1からの活物質の剥離を抑制できる。そして、この空隙4は放電により再び形成され、続く充電時には初回充電時と同様に応力緩和場として機能する。以上より、本発明にかかる微細パターン化薄膜電極によれば、充放電時の体積変化に伴う応力による電極のクラック発生と、集電体1と活物質の剥離を抑制できる。なお、本発明における薄膜2とは、2 μm ~ 100 μmの膜厚を意味する。すなわち、各柱状体2は上記の膜厚寸法に設定されている。

10

【0013】

例えば、SnあるいはSn合金製の薄膜2において、充電時に薄膜2内のSn粒子にLiイオンがインターカレーションした場合、その組成Li x Snにおいてx = 4.4となると、(式1)より求められる粒子の体積膨張率が260%となることが理論的に分かっている。そこで、この体積膨張率から薄膜2の膨張率を算出して体積変化を求めることで、完全充電時に薄膜2内の全ての空隙4が応力緩和場として機能し、空隙率が0%となるような柱状体3、および柱状体3どうしのピッチ間隔を設計することが可能となる。

20

$$\text{体積膨張率} = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100 (\%) \dots\dots (式1)$$

V_0 : 充電前の体積、 V_1 : 充電後の体積

【0014】

この電極は充電が終了した時点で空隙率が0%であるため、放電開始時には電極内の全ての空隙4に活物質が充填された状態になる。従って放電初期は電極内部の全ての活物質間で集電が取れているので安定して容量を取り出すことができ、放電が進み空隙4が再形成されるにつれて、柱状体3の側面にも活性部位が出現し、インターカレーションされたLiイオンが脱離し易くなるため、活物質容量を効率よく引き出すことができる。

30

【0015】

柱状体3は、体積変化時に柱状体3の内部にも発生する応力集中を可能な限り拡散させるために、柱側面および上面の角が丸みを帯びているものが望ましく、とりわけ円柱もしくは円錐上のものが好ましい。このとき、各柱状体3は、その内部に膨張に伴うクラックが発生しない程度のサイズであることが望ましい。例えば、SnあるいはSn合金薄膜の厚みを10 μm以下とする場合、この範囲内で可能な限り広範囲の空隙4を確保するためには、柱状体の直径を40 μm以下、好ましくは25 μm以下とする必要がある。

40

【0016】

上記柱状体3において、隣接する柱状体3どうしのピッチは可及的に大きい方が望ましい。一般にピッチが狭すぎる場合、例えばフォトレジスト7などの絶縁層に対するマスクング処理(図3(a)・(b)参照)では、露光時に光が干渉してしまうためきれいに解像されず、設計どおりのピッチ作製が困難となる。また、設計どおりのピッチが得られた場合でも、柱状体3どうしの間隔距離が狭い場合、充放電時の体積変化を十分に緩和できず、薄膜2を微細パターン化したメリットが低減してしまう。このため柱状体3のピッチは、5 μm以上、好ましくは7 μm以上とするのが望ましい。

【0017】

以下、本発明に係る微細パターン化電極の製造方法について図3を用いて説明する。なお

50

以下においては、集電体 1 である銅箔上に、Sn 合金製の薄膜 2 が形成された電極を例として、その製造方法を説明する。まず、図 3 (a) に示すごとく集電体 1 となる銅箔上にフォトリソグを塗布してから、マスクング露光処理等を施したのち、エッチング処理により未露光部分を溶解除去して、図 3 (b) に示すような、柱状体 3 の空隙 4 に対応するパターンを有するパターンレジスト 8 を集電体 1 上に形成する。すなわち、レジスト体 8 a で覆われていない部分は、柱状体 3 に対応する円形状の開口 8 b となっている。続いて図 3 (c) に示すごとく、先のレジスト体 8 a の高さの範囲内で、集電体 1 のレジスト体 8 a で覆われていない表面に Sn 合金等を電解めっき法により電析させて、柱状体 3 すなわち薄膜 2 となる層を形成した。電析終了後にレジスト体 8 a を除去して、図 3 (d) および図 2 に示すように、集電体 1 である銅箔上に微細パターン化された薄膜 2 を有する電極を得た。

10

【 0 0 1 8 】

図 4 (a) および図 5 (a) に示すように、予め集電体 1 に微細な凹凸パターン 1 0 を形成することができ、これによれば、薄膜 2 の微細パターン形成を容易に制御できる。このような集電体 1 は、凹凸パターン 1 0 が集電体 1 と同じ材料で形成されているものが好ましく、例えば電解めっきで凹凸パターン 1 0 を形成したものや、非三次元集電体などを用いることができる。このような集電体 1 を用いた微細パターン化薄膜電極の作製方法としては、具体的には図 4 および図 5 に示す方法が考えられる。

【 0 0 1 9 】

図 4 の電極作製方法においては、まず、電析処理あるいは Y A G レーザーエッチング処理等により、表面に多数独立の凹状のパターン 1 0 が形成された銅箔、すなわち集電体 1 を形成する (図 4 (a)) 。ここでは、電析処理により凹凸パターン 1 0 を形成した。凹凸パターン 1 0 を構成する各凹部 1 1 は、平面視で円形状を呈しており、数 μm の深さ寸法で陥没状に形成されている。次に、図 4 (b) に示すように、集電体 1 上にフォトリソグを塗布してから、マスクング露光処理等を施し、さらにエッチング処理により未露光部分を溶解除去して、図 4 (c) に示すようなレジスト体 8 a を有するパターンレジスト 8 を集電体 1 上に形成する。ここでのレジスト体 8 a は、凹部 1 1 を除く集電体 1 上に形成されている。つまり、レジスト体 8 a は、柱状体 3 の空隙 4 (図 1 参照) に対応するパターンを有し、レジスト体 8 a で覆われていない部分は、柱状体 3 に対応する円形状の開口 8 b とされて、凹部 1 1 に通じている。

20

30

【 0 0 2 0 】

続いて図 4 (d) に示すごとく、レジスト体 8 a の高さの範囲内で、集電体 1 の凹部 1 1 の表面に、Sn 合金等を電解めっき法により電析させて、柱状体 3 すなわち薄膜 2 となる層を形成する。電析終了後にレジスト体 8 a を除去して、図 4 (e) に示すように、微細パターン化された薄膜 2 が、集電体 1 上に形成された電極を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

図 4 (e) に示す微細パターン化薄膜電極では、集電体 1 に対して柱状体 3 を植設状に形成したので、この点において図 2 に示す電極と比べて活物質と集電体が剥離し難く、従ってサイクル特性に優れた電極を得ることができる。また、同じ高さの柱状体 3 を作製した場合、当該柱状体 3 の基底部分が集電体 1 に食い込んでいるため、銅箔の最大厚み部が同一であれば、積層電極や捲回電極を作製する際に、図 2 の電極と比べて体積あたりのエネルギー密度で優位となる。しかし一方で、活物質の充填量を上げて容量を向上させようとすると、柱状体 3 の膨張率がある閾値を超えたところで、集電体 1 の凹部 1 1 が柱状体 3 の基底部分を押し込め込む応力と、活物質の粒子の膨張率が拮抗し、その結果、活物質と集電体 1 とが剥離するおそれがある。

40

【 0 0 2 2 】

この問題の解決手段としては、図 5 (a) に示すごとく、集電体 1 の表面に、多数独立の凸部 1 2 からなる凹凸パターン 1 0 を形成し、図 5 (e) に示すごとく、この凸部 1 2 の上部に柱状体 3 を形成することが考えられる。より詳しくは、まず、電析処理あるいは Y A G レーザーエッチング処理等により、表面に多数独立の凸状の凹凸パターン 1 0 が形成

50

された集電体 1 となる銅箔を作成する (図 5 (a)) 。ここでの凹凸パターン 1 0 を構成する各凸部 1 2 は、平面視で円形状を呈しており、数 μm の高さ寸法で、薄膜 2 を形成する側、すなわち上方に向かって突出状に形成されている。次に図 5 (b) に示すように集電体 1 上にフォトリソグを塗布してからマスキング露光処理等を施し、さらにエッチング処理により未露光部分を溶解除去して、図 5 (c) に示すようなレジスト体 8 a を集電体 1 上に形成する。ここでのレジスト体 8 a は、凸部 1 2 を除く集電体 1 上に形成されている。つまり、レジスト体 8 a は、柱状体 3 の空隙 4 に対応するパターンを有し、レジスト体 8 a で覆われていない部分は、柱状体 3 に対応する円形状の開口 8 b として、凸部 1 2 に通じている。

【 0 0 2 3 】

続いて図 5 (d) に示すごとく、先のレジスト体 8 a の高さの範囲内で、集電体 1 の凸部 1 2 の表面に、Sn 合金等を電解めっき法により電析させて、柱状体 3 すなわち薄膜 2 となる層を形成する。電析終了後にレジスト体 8 a を除去すると、図 5 (e) に示すように、集電体 1 である銅箔上に微細パターン化された薄膜 2 が形成された電極を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

図 5 (e) に示すような微細パターン化薄膜電極によれば、集電体 1 の凸部 1 2 上に薄膜 3 を形成したので、膨張時の応力緩和場を水平方向と上方向だけでなく、柱状体 2 の裾より斜め下方向にも与えることができ、従って、電池の充放電効率やサイクル容量維持率の特性向上に寄与し得る。また、先の図 4 (d) に示す電極において活物質充填量を上げて容量を向上させようとした場合に不可避の、活物質の集電体からの剥離をよく抑えることもできる。

【 0 0 2 5 】

図 6 に、本発明にかかる電極の他の製造方法を示す。そこではまず、YAG レーザーエッチング処理やホットスタンピング法等により、集電体 1 の表裏面のそれぞれに、柱状体に対応する平面視で円形状の凹部 1 1 からなる凹凸パターン 1 0 を形成する (図 6 (a)) 。以下の工程は、先の図 4 (b) ~ 図 4 (e) と実質的に同一である。すなわち、集電体 1 の表面にフォトリソグを塗布してから (図 6 (b)) 、マスキング露光処理等を施し、さらにエッチング処理により未露光部分を溶解除去して、図 6 (c) に示すようなレジスト体 8 a を集電体 1 上に形成する。続いて図 6 (d) に示すごとく、先のレジスト体 8 a の高さの範囲内で、集電体 1 の凹部 1 1 の表面に、Sn 合金等を電解めっき法により電析させて、柱状体 3 すなわち薄膜 2 となる層を形成する。電析終了後にレジスト体 8 a を除去すると、図 6 (e) に示すように、集電体 1 の凹部 1 1 に薄膜 2 が形成された電極を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

図 7 に示すような方法で電極を製造してもよい。そこでは、集電体の表裏面のそれぞれに、柱状体に対応する平面視で円形状の凸部 1 2 を突出状に形成してあり、この凸部 1 2 上に柱状体を形成している点が、先の図 6 の製造方法と相違する。その他の点は、図 6 および図 5 と実質的に同一であるから、同一部材には同一符号を付して、その説明を省略する。

【 0 0 2 7 】

これら図 6 および図 7 に示す製造方法によれば、図 3 と同様に、得られる薄膜電極の特性に合わせて選択的に微細パターンを形成することができる。とくに、裏面側にも表面側と同様の処理を施すことにより、図 8 (a) に示すような表裏同一のパターン、あるいは図 8 (b) に示すような別パターンを有する電極を容易に作製できる点で有利である。すなわち図 8 (a) では、表裏面の凸部 1 2 上に柱状体 3 を形成している。尤も、表裏面の形成された凹部に、柱状体 3 を形成することもできる。図 8 (b) においては、表面側では凸部 1 2 上に、裏面側では凹部 1 1 に柱状体 3 を形成している。

【 0 0 2 8 】

図 9 は、本発明にかかる微細パターン化薄膜電極の他の製造方法を示す図である。そこで

10

20

30

40

50

は、図9(a)に示すように微細な凹凸パターン処理を施した集電体1上に、図9(b)に示すように、電解めっき法により一様に薄膜2を形成している。ここでの凹凸パターン10は、平面視で円形状の多数独立の凸部12であり、実質的に図5(a)に示すものと同様である。集電体1の凹凸パターン10は、YAGレーザーエッチング処理やホットスタンピング法等により作製することができる。集電体1の凹凸パターン10としては、図10(a)・(b)に示すごとくであってもよい。なお、この薄膜は表面から観察すると、内部がSnあるいはSn合金で満たされた柱状体が規則正しく配列しているように見えるが、実際には柱状体の内部は銅箔柱である。

【0029】

これら図9および図10の製造方法によれば、マスキング処理工程やエッチング処理工程を省略することができ、上記図3乃至図7の製造方法に比べて少ない工程で製造が可能となるので、その分だけ製造コストの削減化を図ることができる。また、マスキング剤や皮膜除去剤を用いた処理が不要になるため、酸化反応等に起因する集電体1の表面に対する悪影響を少なくできる。

10

【0030】

薄膜2は多孔性とすることが望ましく、これによれば薄膜2の内部に充放電時の体積変化に対する応力緩和場を設けることができる。また、多孔性の薄膜は、緻密な薄膜に比較して比表面積が大きく、活物質の反応面積が広がるので、より高レートでの充放電が可能となる。加えて、微細パターン化された柱状体3において、膨張応力はその外側だけでなく内側でも緩和されるため、緻密めっきで微細パターンに比べ、柱状体3どうしのピッチ間隔を意図的に狭く設計することもできる。この場合、見かけ上少ない体積膨張で全ての柱状体3が接触することになるため、集電体1と薄膜2の接触部位などで体積変化に伴う負荷が軽減され、サイクル特性の向上を図ることができる。

20

【0031】

多孔性薄膜の作製方法としては、例えば発泡性高分子樹脂を用いて三次元網目構造の空孔を有するSnあるいはSn合金薄膜を得る多段作製方法や、界面活性剤等の気泡剤をめっき浴に添加する方法等が挙げられる。

【0032】

上記多段作製方法としては、例えば銅箔表面に溶媒スキャット法にて発泡性高分子樹脂薄膜を作製した後、樹脂表面に導電処理を施し、電解めっき法によりSnあるいはSn合金薄膜を電析する方法が挙げられる。得られた薄膜を極性溶媒の温浴に浸漬して、発泡性高分子樹脂のみを溶解させ浴から取り出し、さらに極性溶媒および蒸留水で薄膜を数回洗浄した後に、真空もしくは還元雰囲気中で60 ~ 150、好ましくは80 ~ 100で十分に乾燥することで多孔性薄膜を得ることができる。

30

【0033】

導電処理は樹脂表面に金属薄膜を形成して導電性を付与する目的で行なわれ、金属としては具体的にはNi、Pd、Ptなどが挙げられる。薄膜の形成方法は真空蒸着法、無電解めっき法、スパッタリング法およびイオンプレーティング法などを用いることができる。

【0034】

界面活性剤をめっき浴に添加する方法では、まず界面活性剤を添加しないめっき浴にて、バッファ層となる緻密なSnあるいはSn合金薄膜を銅箔上に電析させ、続いて界面活性剤を少量ずつ加えながらめっき浴を攪拌して電解めっきを行なう。そして得られた薄膜を十分に水洗後、真空もしくは還元雰囲気中で60 ~ 150、好ましくは80 ~ 100で十分に乾燥を行なうことで、界面活性剤が抽出された多孔性薄膜を得ることができる。

40

【0035】

上記界面活性剤は陰イオン系、陽イオン系および非イオン系いずれでも良いが、臨界ミセル濃度が0.01wt%以下では得られる多孔性薄膜の空孔率が低く、十分な応力緩和場を形成できない。このため臨界ミセル濃度が0.01wt%以上のものが望ましく、このような材料としては陰イオン系では例えばラウリン酸ナトリウム、ナトリウムラウリルサ

50

ルフェート、ナトリウムドデシルスルホネートなど、陽イオン系ではラウリルアミン塩酸塩、ヘキサデシルアミン塩酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドなど、非イオン系としてはポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなどが挙げられる。

【0036】

発泡性高分子樹脂を用いる場合は、骨格となる高分子樹脂の分子量およびネットワーク構造を容易に制御できるため、また上記界面活性剤を用いる場合は、まずは臨界ミセル濃度や分子量、発泡性などの物性から目的にかなった界面活性剤を選択し、さらにめっき浴への添加量、添加速度、攪拌時間および攪拌温度をコントロールすることで、目標とする空隙率を有するSnあるいはSn合金からなる多孔性薄膜の設計が可能である。

10

【0037】

上記多孔性薄膜の空隙は、薄膜2の膨張応力を十分に緩和するため大きく取る必要がある。このため空隙率は30%~80%、好ましくは45%から60%が望ましく、また、空隙の孔径が活物質粒子直径の1.5倍~3倍程度であるものが好適に用いられる。

【0038】

上記多孔性薄膜を形成する前に、集電体1の表面にバッファ層としてSn層を設けてもよい。この緻密なバッファ層は、多孔性SnあるいはSn合金基材と銅箔の密着性を向上させる目的で形成され、SnあるいはSn合金薄膜の充放電に伴う体積変化への影響を可能な限り抑える必要があるため、多孔性薄膜厚みの5%以下、好ましくは1%以下に調整するのが望ましい。

20

【0039】

SnあるいはSn合金薄膜に代表される各種金属薄膜2の形成方法としては、物理的気相成長法(PVD)、化学的気相成長法(CVD)、液相成長法などが挙げられる。物理的気相成長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、MBE法、レーザーアブレーション法など、化学的気相成長法としては熱CVD、MOCVD、RFプラズマCVD、ECRプラズマCVD、光CVD、レーザーCVD、ALEなど、液相成長法としてはめっき法(電解めっき、無電解めっき)、陽極酸化法、塗布法、ゾルゲル法などが挙げられる。なかでも電解めっき法は、集電体との密着性が非常に高いSnあるいはSn合金薄膜を得ることができる。さらに、例えば集電体に銅箔を用いた場合、引き続き熱処理を行なうことで層間にCu-Sn合金が形成され、充放電に伴う集電体と活物質の剥離を抑えることができるため、特に好適に用いることができる。

30

【0040】

本発明に用いる正極としては、活物質として例えばLiCoO₂などのリチウムコバルト酸化物、LiMn₂O₄などのリチウムマンガン酸化物、LiNiO₂などのリチウムニッケル酸化物、LiNiO₂のNiの一部をCoで置換したLiNi_xCo_(1-x)O₂、二酸化マンガン、層状MnNi化合物であるLiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が挙げることができ、それらの正極活物質に導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した合剤をアルミ箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。

40

【0041】

本発明に用いる電解質の溶媒としては、例えば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどが挙げられ、これらは複数を同時に使用することもできる。また本発明の目的を損なわない限り、他の成分を添加することも可能である。電解質の溶質としては、例えばLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂、Li₂C₂F₄(SO₃)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC_nF_{2n+1}SO₃(n=2)、LiN(

50

$RfOSO_2$)₂ [ここでRfはフルオロアルキル基]、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)$ などが挙げられる。さらに電解質としては、Liイオンの輸送体であれば制約無く用いることができ、各種ポリマーからなるゲルポリマー電解質、真性ポリマー電解質、LiPONなどの無機固体電解質、Liイオン含有常温溶融塩などが挙げられる。

【0042】

セパレーターとしては、強度が充分で上記電解液を多く保持できるものが良く、この点から、厚み10～50μm、開口率30～70%のポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはポリプロピレンとポリエチレンのコポリマー製のセパレーターや不織布などが好ましい。 10

【0043】

【実施例】

以下に本発明の代表的な実施例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0044】

実施例1

10μm厚みの圧延銅箔(古河サーキットフォイル製)表面にフォトレジストを10μm厚塗布し、図11に示すようなパターンのマスク15で露光・現像してパターンングを行なった。この銅箔を5cm×5cm角に切断後、表面の酸化被膜、油脂および汚れを除去するために、40℃に加熱した10%濃度硫酸中に4分間浸漬後、水酸化ナトリウム5g/リットル、オルトケイ酸ナトリウム20g/リットル、炭酸ナトリウム(無水)10g/リットル、n-ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド1g/リットル組成の脱脂液を60℃に加熱した浴中で、5～10A/dm²電流密度・1分間の陰極電解脱脂を行なった。この銅箔を蒸留水で水洗した後に、再び10%硫酸中に浸漬して銅箔表面のアルカリ中和および界面活性剤を完全に除去し、電解めっき用の銅箔集電体を得た。この銅箔集電体を硫酸第一すず40g/リットル、硫酸60g/リットル、クレゾールスルホン酸40g/リットル、ゼラチン2g/リットル、β-ナフトール1g/リットル組成のめっき浴にて1A/dm²電流密度で500分間の陰極電解めっき終了してから、残余レジストを除去して、高さ10μm、直径20μm、ピッチ7μmの円柱からなる千鳥格子状の微細パターンを有する、厚さ20μmのSn薄膜電極を得た。すなわち、このSn薄膜電極は、図3(d)に示すような微細パターンの薄膜2を有している。めっき液を水洗した後に、真空乾燥機で100～15時間乾燥し、水分を完全に除去した電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、φ16mmに打ち抜いて負極とした。 20 30

【0045】

実施例2

YAGレーザーエッチング処理により、5μmの深さ寸法の凹部11を有する、図4(a)のような凹凸パターン10を実施例1と同じ銅箔に作製した。得られた銅箔表面にフォトレジストを塗布し、実施例1と同じパターンマスクで露光・現像してパターンングを行なった。このときレジストを除去する個所が銅箔の凹部と一致するようにマスク位置を調整した。得られた銅箔に実施例1と同じ条件でSnの電解めっき処理を行い、高さ10μm、直径20μm、ピッチ7μmの円柱からなる千鳥格子状の微細パターンを有する、厚さ35μmのSn薄膜電極をφ16mmに打ち抜いて負極とした。すなわち、この薄膜電極の構造は、図4(e)に示すごとくである。 40

【0046】

実施例3

電解めっき処理前工程は実施例2と同様の手順で行なった。得られた銅箔にトルエンに溶解した発泡ポリスチレンを塗布し、局所排気設備下で溶媒キャスト法にてトルエンを揮発させて発泡ポリスチレンの薄膜を得た。この発泡ポリスチレン表面にNi無電解めっきの導電処理を施し、引き続き実施例1、2同様にSn薄膜電解めっき処理を行なった。得ら 50

れた薄膜をトルエン浴に浸漬し、加熱攪拌することで薄膜めっき中の発泡ポリスチレンを溶出させてから洗浄して、高さ10 μ m、直径20 μ m、ピッチ7 μ mの円柱からなる千鳥格子状の微細パターンを有する、厚さ35 μ mの多孔性Sn薄膜電極を得た。この多孔性Sn薄膜電極を16mmに打ち抜いて負極とした。この電極の空孔率は55%、孔径は1.5 μ mであった。

【0047】

実施例4

実施例1でフォトレジストを用いてパターンニングを行った銅箔上に、Snと同じ族元素であるSiの薄膜をスパッタ蒸着により作製した。銅箔を基板上に、P型シリコンウェハー（単結晶）ターゲットを陰極上に設置し、 10^{-5} Torr以下の真空に真空槽を排気した。その後アルゴンガスの圧力を 10^{-2} Torr、陰極への印加電圧をDC1500Vとし、陰極電流密度が1mA/cm²となるように外部直列抵抗を挿入して調整することで、陽極-陰極間に発生する冷陰極グロー放電中のアルゴン正イオンを陰極表面に衝突させた。この衝突によりスパッタされたSi粒子を陰極上に沈着させて、10 μ m厚みのSiスパッタ薄膜を形成した。得られた薄膜の残余レジストを除去し、高さ10 μ m、直径20 μ m、ピッチ7 μ mの円柱からなる千鳥格子状の微細パターンを有する、厚さ20 μ mのSi薄膜電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、16mmに打ち抜いて負極とした。

10

【0048】

比較例1

実施例1の銅箔表面の酸化被膜、油脂および汚れを除去した後に、実施例1と同条件でSn電解めっきを行い、得られた薄膜電極を16mmに打ち抜いて負極とした。つまり、比較例1にかかる薄膜電極では、緻密なSn薄膜が銅箔上に形成されている。

20

【0049】

比較例2

比較例1の銅箔上に、実施例4と同条件でSiスパッタ蒸着を行い、得られた電極を16mmに打ち抜いて負極とした。つまり、比較例2にかかる薄膜電極では、緻密なSi薄膜が銅箔上に形成されている。

【0050】

（モデルセルの作製）

正極は、正極活物質であるLiCoO₂90重量部、導電助剤であるカーボンブラック6重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン4重量部、溶剤としてN-メチルピロリドン40重量部を均一になるように混合して調製した正極合剤含有ペーストを、集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面に、単位面積あたりの合剤重量が32mg/cm²になるように塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、電極密度3.2g/ccになるように正極合剤層の厚みを調整した。その後41mm \times 25.5mmに20mm \times 5mmの端子部分を残した形状に切断して正極塗布電極を作製した電極を15mmに打ち抜き作製した。電解液には1.2モル/リットルのLiPF₆をエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：2溶媒に溶解したのを用い、セパレーターはハイブリッド常温溶融塩電解質を含浸させた東燃セティーラ社製EMM25（25 μ m厚）を用いた。これらの材料と実施例1ないし4および比較例1、2の負極をコインセルに組み込み、モデルセルを作製して各種特性評価を行なった。得られた結果を表1および表2に示す。

30

40

【0051】

【表1】

	容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]	負荷特性		サイクル特性 @50 サイクル
			1C	2C	
実施例 1	900	95	75%	60%	70%
実施例 2	950	95	80%	78%	80%
実施例 3	900	96	90%	87%	85%
比較例 1	900	90	65%	50%	50%

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

10

	容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]	負荷特性		サイクル特性 @50 サイクル
			1C	2C	
実施例 4	3600	95	98%	95%	80%
比較例 2	3600	95	98%	95%	60%

【 0 0 5 3 】

表 1 より、実施例 1 乃至実施例 3 にかかる微細パターン化薄膜電極およびこれを負極に用いたリチウムイオン二次電池は、比較例 1 にかかる Sn あるいは Sn 合金薄膜をもちいたリチウムイオン二次電池と比較して、充放電特性およびサイクル特性に優れ、高容量かつ高レート特性に優れていることがわかる。また、表 2 の実施例 4 と比較例 2 の比較から、Sn と同じ b 族元素である Si についても、本発明にかかる微細パターン化薄膜電極およびこれを負極に用いたリチウム二次電池は、従来品に比べて遜色ない充放電特性を発揮するとともに、優れたサイクル特性を発揮することがわかる。

20

【 0 0 5 4 】

【 発明の効果 】

以上のように、本発明にかかる微細パターン化薄膜電極によれば、集電体 1 上に所定パターンで選択的に薄膜 2 を形成したので、薄膜 2 を構成する柱状体 3 の間に形成された空隙 4 で、充放電時の活物質粒子の体積膨張を緩和することが可能となり、従って電極のクラック発生と、集電体 1 と活物質の剥離を効果的に抑制できる。また、多孔性基材からなる薄膜をもちいることで、良好な充放電効率およびサイクル特性を有し、かつ高容量で高レートでの充放電が可能なりチウム二次電池を提供することができる。さらに本発明の微細パターン化薄膜電極は、従来公知のアルカリ電池、アルカリ蓄電池、リチウム一次電池、リチウム二次電池、ポリマーリチウム二次電池などの負極としても使用することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明に係る微細パターン化薄膜電極の平面図である。

【 図 2 】 微細パターン化薄膜電極の斜視図である。

【 図 3 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 4 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

40

【 図 5 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 6 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 7 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 8 】 集電体の表裏面に薄膜が形成された電極を示す縦断面図である。

【 図 9 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 10 】 微細パターン化薄膜電極の製造方法を示す図である。

【 図 11 】 パターニング処理で使用されるマスクの平面図である。

【 符号の説明 】

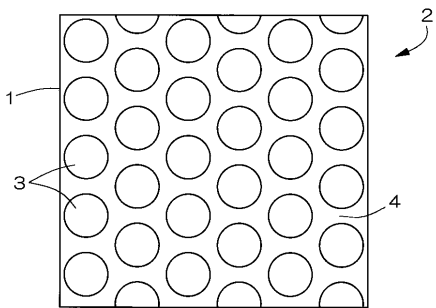
1 集電体

2 薄膜

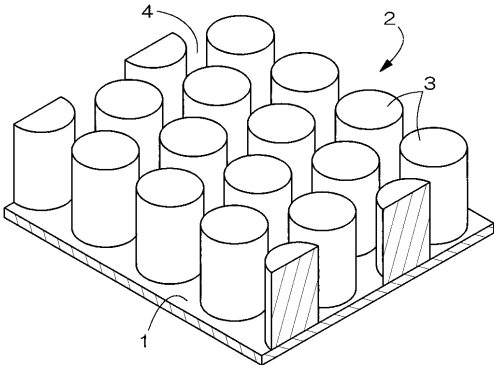
50

- 3 柱状体
- 4 空隙
- 1 0 凹凸パターン
- 1 1 凹部
- 1 2 凸部

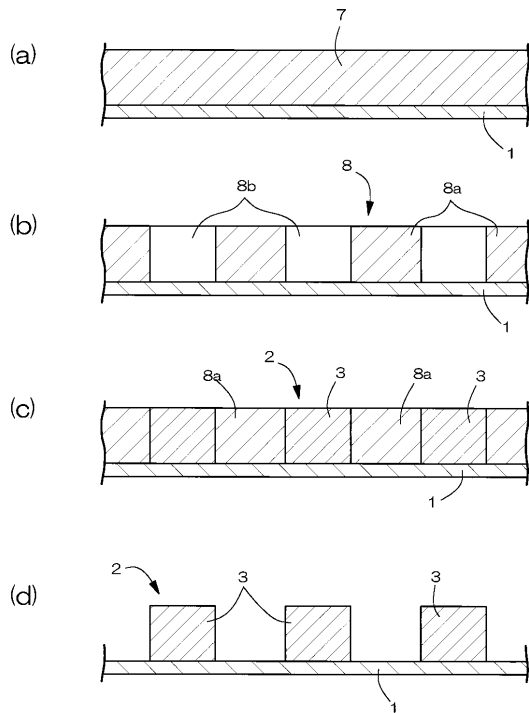
【図1】



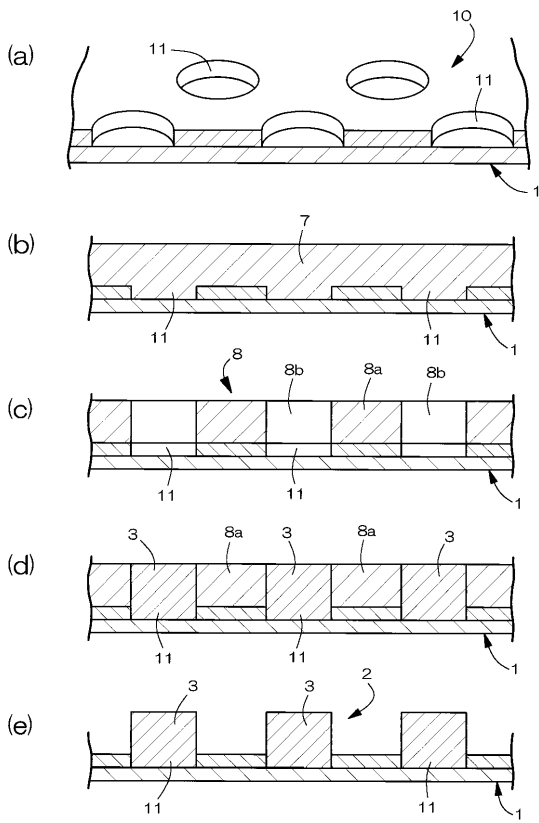
【図2】



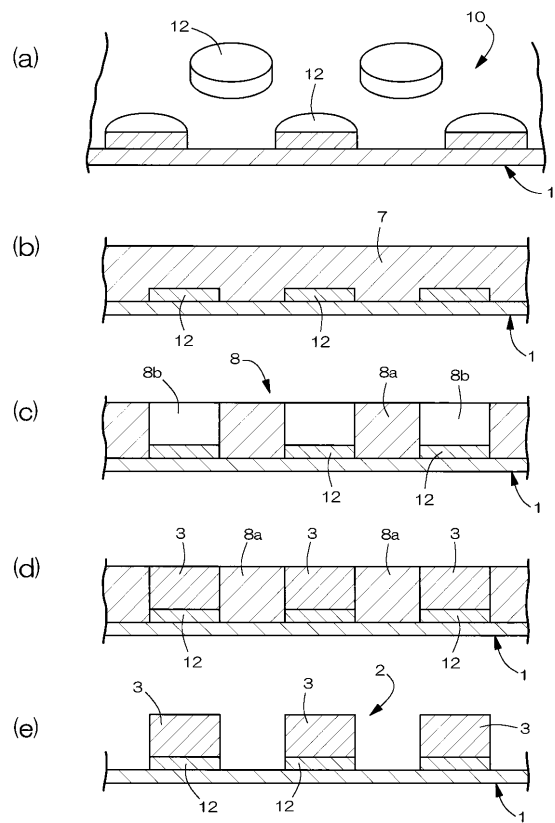
【図3】



【 図 4 】



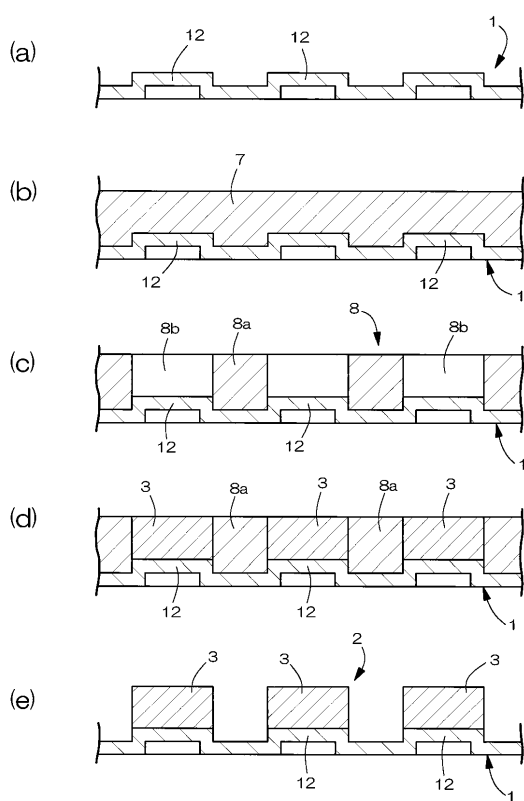
【 図 5 】



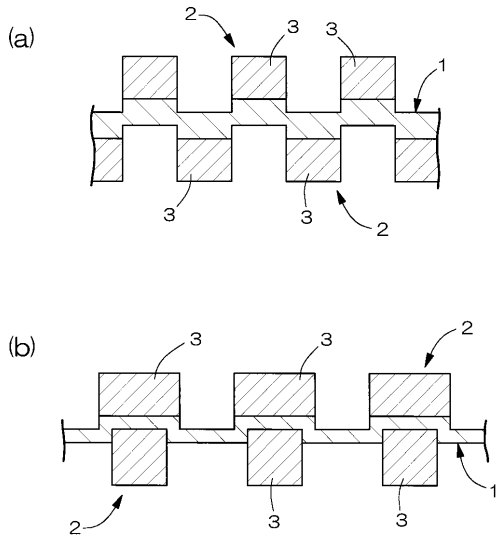
【 図 6 】



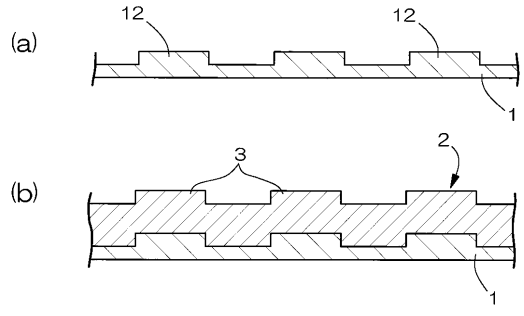
【 図 7 】



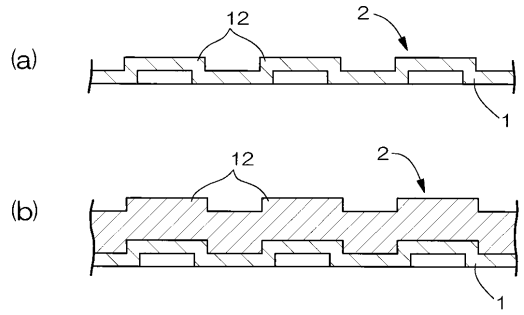
【 図 8 】



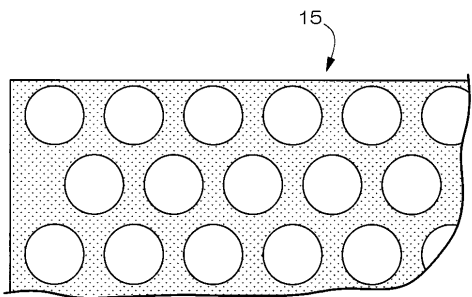
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫

大阪府茨木市丑寅1丁目1番8号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 BB14 BB16 CC03 DD01 EE01
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL11 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 AM09 AM16 CJ21 CJ24 CJ25 DJ07 EJ04 EJ12
5H050 AA02 AA07 AA08 BA04 BA06 BA11 BA17 CA02 CA08 CA09
CA11 CB11 CB12 DA04 EA10 EA24 FA10 FA15 GA21 GA24
GA25