

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4639376号
(P4639376)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10 B
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 8

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-539126 (P2003-539126)	(73) 特許権者	510225292
(86) (22) 出願日	平成14年10月21日 (2002.10.21)		コミサリア ア レネルジー アトミック
(65) 公表番号	特表2005-506677 (P2005-506677A)		エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
(43) 公表日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		COMMISSARIAT A L' EN
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/003590		ERGIE ATOMIQUE ET A
(87) 国際公開番号	W02003/036750		UX ENERGIES ALTERNA
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		TIVES
審査請求日	平成17年9月21日 (2005.9.21)		フランス, パリ エフー75015, リュ
(31) 優先権主張番号	01/13570		ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
(32) 優先日	平成13年10月22日 (2001.10.22)		ナン デ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		Batiment Le Ponant
前置審査		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマイクロ電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極および第 2 電極 (1 , 3) の間に配置される電解質膜 (5) と、前記第 1 電極および第 2 電極における前記電解質膜 (5) とそれぞれの反対側に配置される集電体 (6 , 7) とを備えるリチウムマイクロ電池の製造方法であって、

前記第 1 電極 (1) は、第 1 の金属片 (2) の表面の被覆を行い、次に冷間圧縮を行うことによって前記第 1 の金属片 (2) 上に形成され、

前記第 2 電極 (3) は、第 2 の金属片 (4) の表面の被覆を行い、次に冷間圧縮を行うことによって前記第 2 の金属片 (4) 上に形成され、

前記第 1 電極および第 2 電極 (1 , 3) と、前記電解質膜 (5) とは、熱間圧縮によつて組み合わせられ、

前記第 1 の金属片 (2) は、前記集電体 (6 , 7) が形成される前に取り除かれ、

前記第 2 の金属片 (4) は、前記集電体 (6 , 7) が形成される前に取り除かれることを特徴とする、リチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項 2】

前記電極と、前記電解質膜とは、前記金属片が取り除かれる前に、熱間圧縮によって組み合わされることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項 3】

第 1 電極および第 2 電極 (1 , 3) の間に配置される電解質膜 (5) と、前記第 1 電極および第 2 電極における前記電解質膜 (5) とそれぞれの反対側に配置される集電体 (6

10

20

、7)とを備えるリチウムマイクロ電池の製造方法であって、

前記第1電極(1)は、第1の金属片(2)の表面の被覆を行い、次に冷間圧縮を行うことによって前記第1の金属片(2)上に形成され、

前記第2電極(3)は、表面被覆によって前記電解質膜(5)上に形成され、

前記第1電極および第2電極(1,3)と、前記電解質膜(5)とは、熱間圧縮によって組み合わされ、

前記第1の金属片(2)は、前記集電体(6,7)が形成される前に取り除かれることを特徴とする、リチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項4】

前記電極と、前記電解質膜とは、前記第1の金属片が取り除かれる前に、熱間圧縮によって組み合わされることを特徴とする、請求項3に記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

10

【請求項5】

前記金属片(2,4)は、機械的に分離されることを特徴とする、請求項1乃至4の1つに記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項6】

前記集電体(6,7)は、物理的蒸着法(PVD)によって前記電極(1,2)上に形成された薄膜から成ることを特徴とする、請求項1乃至5の1つに記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項7】

前記マイクロ電池は集積回路(8)上に接着されており、その接着は、前記マイクロ電池と前記集積回路との機械的接続と、前記集電体の片方と前記集積回路との電気的接続の両方を行う、接続ボール(9)によって成されていることを特徴とする、請求項1乃至6の1つに記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

20

【請求項8】

前記接続ボール(9)は、インジウムから成ることを特徴とする、請求項7に記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

【請求項9】

もう片方の前記集電体は、少なくとも1つのワイヤ(10)によって、前記集積回路と電気的に接続されていることを特徴とする、請求項7または8に記載のリチウムマイクロ電池の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明は第1の電極と第2の電極との間に配置される電解質膜と、第1の電極と第2の電極の両側に配置される集電体とを備えるリチウムマイクロ電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の技術

薄膜状で厚さが7 μm から30 μm (好ましくは約15 μm)であるリチウムマイクロ電池は従来、化学蒸着(CVD)または物理蒸着(PVD)技術によって形成されている。このタイプのマイクロ電池は、例えば国際公開公報WO-A-9,848,467に記載されている。

40

【0003】

マイクロ電池の動作原理は、マイクロ電池の正極で、アルカリ金属イオンまたはプロトン、好ましくは金属リチウム電極からもたらされるリチウムイオン Li^+ 、を挿入または脱挿入することを基本とする。マイクロ電池は、CVDまたはPVDによってそれぞれが2つの集電層、正極層、電解質層、負極層、および場合によっては封止層(図示せず)などを構成する層を積層させることによって形成される。

50

【0004】

マイクロ電池の構成要素は、さまざまな物質から成ってもよい。

【0005】

金属集電層3aおよび3bは、例えば、プラチナ(Pt)、クロム(Cr)、金(Au)、チタン(Ti)などをベースにしてもよい。

【0006】

正極層は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 CuS 、 CuS_2 、 $W_o_y S_z$ 、 $TiO_y S_z$ 、 V_2O_5 、または V_3O_8 と、これらのバナジウム酸化物と金属硫化物のリチウム化合物から形成することができる。

【0007】

電解質層は、優れたイオン伝導体および電気絶縁体であるが、ボロン酸化物、リチウム酸化物またはリチウム塩ベースのガラス質材料で形成することができる。

【0008】

負極層は、熱蒸着によって堆積された金属リチウム、リチウムベースの金属合金、 Si 、 Ti 、 N 、 Sn 、 N_x 、 In 、 N_x 、 SnO_2 などのタイプの挿入化合物によって形成できる。

【0009】

封止層を入れるとすればその目的は、外部環境、特に、湿気から活性積層体を保護することにある。また封止層は、セラミック、ポリマー（ヘキサメチルジシロキサン、パリレン、エポキシ樹脂など）、金属、またはこれら異なる材料の積層体などから成る。

【0010】

米国特許第5,582,623号には、基板上に堆積したペーストで薄膜を作り、そこからリチウム電池の正極を形成することが記載されている。

【0011】

基板は、金属集電体か、あるいは例えばテフロン(R)などのような非粘着性の基板であり、電極は乾燥した後基板から分離されて集電体に固定される。

【0012】

用いられる材料に応じて、マイクロ電池の動作電圧は2Vから4Vとなり、表面容量は約 $100\mu Ah/cm^2$ となる。マイクロ電池を充電するには2、3分しか必要としない。ここで用いられる製造技術によって、必要な形状および面はすべて得ることができる。

【0013】

原則的には、電極の厚みを増すことによって、または並列接続したマイクロ電池を重ね合わせることによってマイクロ電池の容量を増すことができる。しかし、これらの改良を施すには細心の注意を要する。実際のところ、初期特性を保ちながら、蒸着によって厚さ $10\mu m$ 以上の層を得ることは困難である。さらに、階層状のマイクロ電池の場合、リチウムの拡散によって異なる層で発生する体積の変化により、応力に大きな問題が起こる。

【0014】

さらに、現在市場で入手可能であり、コーティング技術を用いて製造されるミニ電池の厚みは $300\mu m$ から $650\mu m$ であり、表面容量は約 $2\sim 3mAh/cm^2$ である。すなわち、マイクロ電池のものよりかなり大きい。現在のミニ電池はあまりにも厚みがあるため、集積回路上に置くことができない。特に最大の厚さでも $0.76mm$ 以下である、スマートカードに用いることができない。

【0015】

発明の目的

本発明の目的は、集積回路に配置されうるエネルギー源の、表面容量を増すことにある。

【0016】

本発明によれば、第1の電極が第1の金属片上に表面被覆と次に行われる冷間圧縮によって形成され、集電体が形成される前に第1の金属片が取り除かれることによって、この目的は達成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明の第 1 の改良形によれば、第 2 の電極が第 2 の金属片上に表面被覆と次に行われる冷間圧縮とによって形成され、集電体が形成される前に第 2 の金属片は取り除かれる。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 2 の改良形によれば、第 2 の電極は表面被覆によって電解質膜上に形成される。

【 0 0 1 9 】

電極および電解質膜は、金属片が除去される前に、ホットプレスによって組み合わされる。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の特徴は、物理蒸着法により、薄膜状の集電体が電極上に形成されることである。

【 0 0 2 1 】

他の利点や特徴は、以下に述べる本発明の実施形態によってより明確になる。これらの実施形態は、単に非制限的な例示にすぎず、添付の図面に表されている。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

特定の実施形態

第 1 工程では、負極 1 が形成される。例えば、以下の 4 つの成分の混合により、インクが作られる。

【 0 0 2 3 】

・リチウムの挿入に関わる活物質を形成する S P G 6 ^{T M} グラファイトとメソカーボンボール

・電極に機械的な粘着性を与える機能を持つ、P V D F ポリマー

・電極の導電性を向上させる、カーボンブラック

このようにして作られたインクは、銅から成る第 1 の金属片 2 上に塗布され、 $2 \text{ t} / \text{c m}^2$ で圧縮される。1 以上の工程で冷間圧縮を行うことにより、電極 1 に所望の厚さを得ることができ、また電極 1 の機械的支持部材となる、金属片 2 へ粘着するようにする。

【 0 0 2 4 】

第 2 工程では、マンガン酸化物 ($\text{Li Mn}_2\text{O}_4$)、P V D F、およびカーボンブラックから成るインク状の正極 3 がアルミニウムから成る第 2 の金属片 4 上に塗布され、 $2 \text{ t} / \text{c m}^2$ で圧縮されることによって形成される。

【 0 0 2 5 】

第 3 工程では、P V D F / H F P コポリマーから成る電解質膜 5 が形成される。電解質膜 5 は、活性化後、電気的絶縁なイオン透過膜となる。電解質膜 5 は転相によって形成され、これにより制御的微小質となる。このプロセスは以下の 3 つの工程を要する。

【 0 0 2 6 】

・上述のコポリマー、溶剤（除去される前にポリマーを多孔質化する）、そして場合によって非溶剤の、二成分または三成分混合物をガラスの支持体の上に塗布する。

【 0 0 2 7 】

・非溶剤相に浸すことによって、あるいは選択的乾燥によって、溶剤を分離する。

【 0 0 2 8 】

・電解質膜を最終的に乾燥させる。

【 0 0 2 9 】

第 4 工程では、それぞれ金属片 2 および 4 に支持される電極 1 および 3 が組み合わされる。互いに向き合う電極の間に、電解質膜 5 が配置される。正極 / 電解質膜 / 負極の組み合わせ品は、厚さが $50 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ になるよう厚さ調整をされながら、熱間圧縮 ($0.5 \text{ t} / \text{c m}^2$ 、 120) によって接着され、図 1 の組み合わせ品となる。

【 0 0 3 0 】

第 5 工程では、好ましくは機械的分離によって、金属片 2 および 4 が取り除かれる。図

10

20

30

40

50

2に金属片2および4を取り除いた後の組み合わせ品を示す。先の工程までの表面被覆および圧縮条件は最適化されており、第5工程での金属片の機械的分離を容易にする。

【0031】

図3に示す第6工程では、接続端子として機能する薄膜状の集電体が物理蒸着によって電極上に形成される。厚さ0.2μmの銅層から成る、第1の集電体6は、負極1上に堆積される。厚さ0.2μmのアルミニウム層から成る第2の集電体7は、正極3上に堆積される。

【0032】

図4に示す第7工程では、マイクロ電池は集積回路8上に集積される。これは、マイクロエレクトロニクス（フリップチップ、ボンディング、ダイレクトまたはアノードシーリング）の分野では周知の適当な技術を用いて行われる。好ましくは、低い温度で溶融する物質から成る接続ボール9を用いて接続をすることによって集積化が成され、マイクロ電池と集積回路との機械的接続と、集電体の片方（図4では6）と集積回路との電気的接続との両方が成される。好ましくは、接続ボール9はマイクロ電池の材料に対応する融点（157）を持つ、インジウムから成る。

10

【0033】

図5に示す第8工程では、接続ボール9によって集積回路8に電気的に接続されていない集電体7が、少なくとも1本のワイヤ10によって集積回路に接続される。ワイヤ10は、一端で集電体7上にハンダづけされ、もう一端で集積回路8にハンダづけされる。

20

【0034】

最終工程では、リチウム塩から成る電解質を真空中で充填することによって、マイクロ電池は活性化する。次にマイクロ電池は、例えばシリコン保護キャップによって封止される。

【0035】

このように、上述の製造方法では従来ミニ電池を製造するのに用いられてきた技術（電極と電解質膜とで構成される活性積層体の層の表面被覆）と同様の技術が一部で用いられている。しかし、金属片を分離することにより、この積層体の厚さはかなり減少している。次に、マイクロエレクトロニクスの分野で標準的に行われている、PVDタイプの技術を用いて集電体を堆積することにより、この積層体は完成される。

【0036】

これにより、例えば表面積が25mm²で厚さが50μmであり、表面容量が約500μAh/cm²（すなわち125μAh）、つまり現在のマイクロ電池の5倍も表面容量が大きいマイクロ電池を製造することができる。このマイクロ電池は、自己の充電および放電を管理する集積回路上に実装することができる。このようにして得られたマイクロ電池は、ミニ電池の利点（特に高い表面容量）と、マイクロ電池の利点（集積回路に実装可能）を併せ持つ。このタイプのマイクロ電池は特に、スマートカードやスマートラベルの安全性を向上させるのに用いられる。

30

【0037】

図6に示す他の実施形態では、単一の金属片が用いられる。先ほどと同様に、電極の片方、例えば負極1が金属片2上に形成される。次に電解質膜5が負極1上に形成され、もう片方の電極（正極3）が電解質膜5上に直接塗布されることによって形成される。組み合わせ品の熱間圧縮後、金属片2は取り除かれる。このようにして形成された組み合わせ品は、図2に示すものと同様であり、その後の製造工程は変わらない。

40

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明による製造方法の特定の実施形態における、連続した段階を示す図。

【図2】本発明による製造方法の特定の実施形態における、連続した段階を示す図。

【図3】本発明による製造方法の特定の実施形態における、連続した段階を示す図。

【図4】本発明による製造方法の特定の実施形態における、連続した段階を示す図。

【図5】本発明による製造方法の特定の実施形態における、連続した段階を示す図。

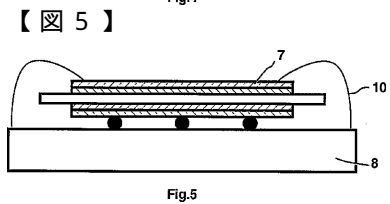
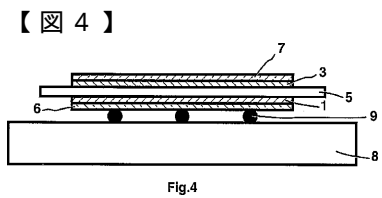
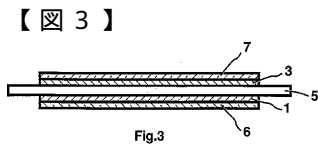
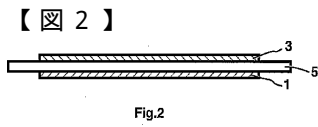
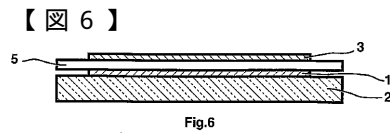
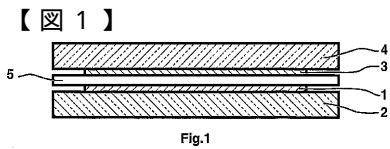
50

【図6】本発明による製造方法の、第1段階の、他の実施形態を示す図。

【符号の説明】

【0039】

- 1, 3 電極
- 2, 4 金属片
- 5 電解質膜
- 6, 7 集電体
- 8 集積回路
- 9 接続ボール
- 10 ワイヤ



フロントページの続き

- (74)代理人 100082991
弁理士 佐藤 泰和
- (74)代理人 100103263
弁理士 川崎 康
- (74)代理人 100107582
弁理士 関根 毅
- (74)代理人 100118843
弁理士 赤岡 明
- (74)代理人 100096921
弁理士 吉元 弘
- (72)発明者 ラファエル、サロ
フランス国ラン、ザン、ベルコール、ロ、ベルデュレ
- (72)発明者 セバスチャン、マルティネ
フランス国グルノーブル、レジダンス、ル、サフィール、リュ、ド、スタリングラ、55、ビス
- (72)発明者 ジャン、ブリュン
フランス国シャンパニエ、ドマンヌ、ド、ロシャニオン、13
- (72)発明者 ジル、ブボン
フランス国セイシネ パリセ、リュ、ジョルジュ、メデー、ル、79

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 米国特許第05582623 (US, A)
特開平11-260355 (JP, A)
特開2003-243038 (JP, A)
特開2001-126757 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-10/0587
H01M 4/00-4/62