

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3560608号
(P3560608)

(45) 発行日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(24) 登録日 平成16年6月4日(2004.6.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B05D 7/24

B05D 7/24

302A

B05D 3/10

B05D 3/10

E

B05D 7/00

B05D 7/00

H

H01M 6/18

H01M 6/18

E

H01M 10/40

H01M 10/40

B

請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-506303
 (86) (22) 出願日 平成5年7月30日(1993.7.30)
 (65) 公表番号 特表平8-503099
 (43) 公表日 平成8年4月2日(1996.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1993/007209
 (87) 国際公開番号 W01994/004285
 (87) 国際公開日 平成6年3月3日(1994.3.3)
 審査請求日 平成10年7月6日(1998.7.6)
 (31) 優先権主張番号 07/933,447
 (32) 優先日 平成4年8月21日(1992.8.21)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 バッテル・メモリアル・インスティテュー
 ト
 アメリカ合衆国ワシントン州99352,
 リッチランド, バッテル・プールバード
 902, ピー・オー・ボックス 999,
 インテレクチュアル・プロパティー・サー
 ビシズ, パシフィック・ノースウエスト
 ・ラボラトリーズ
 (74) 代理人
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人
 弁理士 増井 忠式

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体モノマー類の真空付着及び硬化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体ポリマー層を製造するにあたり、

(a) 移動基板を真空室に配置し、

(b) ロールコーター、巻線ロッド、ドクターブレードコーター及びスロットダイコーターからなる群から選択された、機械的液体モノマー塗布装置を該真空室に配置し、

(c) 該真空室内に第1の液体モノマーを導入する前に、該第1の液体モノマーを脱ガスし、

(d) 前記液体モノマー塗布装置から得た該脱ガスした液体モノマーの第1薄層を該真空室内の該移動基板上に付着し、そして

(i) 前記第1薄層を硬化する

各工程を含むことを特徴とする固体ポリマー層の製造方法。

【請求項2】

(e) 金属又は酸化物を前記固体ポリマー層上に真空蒸着する工程を更に含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項3】

リチウムポリマー電池を製造するにあたり、

(a) 移動基板を真空室に配置し、

(b) ロールコーター、巻線ロッド、ドクターブレードコーター及びスロットダイコーターからなる群から選択された、機械的液体モノマー塗布装置を該真空室に配置し、

(c) 液体モノマーカソード物質を脱ガスし、
(d) 前記液体モノマーカソード物質の薄層を該真空室内の該移動基板上に付着し、
(e) 前記モノマーカソード物質を硬化して固体カソードポリマーを形成し、そして、
(f) モノマー電解質物質の薄層を前記カソード上に付着し硬化して固体ポリマー電解質を形成し、続いてリチウム金属を前記電解質上に付着してアノードを形成する
各工程を含むことを特徴とするリチウムポリマー電池の製造方法。

【請求項4】

モノマーカソードの付着工程(d)の前に、
(g) モノマー絶縁物質の第1層を前記移動基板上に付着し該第1層を硬化する工程を更に含み、且つ、
モノマーカソードの付着工程(d)の前に、
(h) カソード集電体金属を該硬化した絶縁物質の上に付着する工程を更に含む
ことを特徴とする請求の範囲第3項に記載の方法。

10

【請求項5】

(i) アノード集電体を該アノード上に付着し、そして
(j) モノマー絶縁物質の第2層を該アノード集電体上に付着して該第2層を硬化する
各工程を更に含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の方法。

【請求項6】

リチウムポリマー電池を製造するにあたり、
(a) 移動基板を真空室に配置し、
(b) ロールコーター、巻線ロッド、ドクターブレードコーター及びスロットダイコーターからなる群から選択された、機械的液体モノマー塗布装置を該真空室に配置し、
(c) リチウムモノマー電解質物質を脱ガスし、
(d) リチウム金属の薄層を該移動基板上に付着してアノードを形成し、
(e) 脱ガスしたモノマー電解質物質の薄層を該リチウム金属上に付着し、
(f) 前記モノマー電解質物質を硬化して固体電解質ポリマーを形成し、
そして、
(g) モノマーカソード物質の薄層を前記電解質上に付着し硬化して固体ポリマーカソードを形成する
各工程を含むことを特徴とするリチウムポリマー電池の製造方法。

20

30

【請求項7】

リチウム金属の付着工程(d)の前に、
(g) モノマー絶縁物質の第1層を前記移動基板上に付着し該第1層を硬化する工程を更に含み、且つ、
モノマーカソードの付着工程(d)の前に、
(h) アノード集電体金属を該硬化した絶縁物質の上に付着する工程を更に含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の方法。

【請求項8】

(j) カソード集電体を該カソード上に付着し、そして
(k) モノマー絶縁物質の第2層を該カソード集電体上に付着して該第2層を硬化する
各工程を更に含むことを特徴とする請求の範囲第7項に記載の方法。

40

【請求項9】

エレクトロクロミックデバイスを製造するにあたり、
(a) 移動基板を真空室に配置し、
(b) ロールコーター、巻線ロッド、ドクターブレードコーター及びスロットダイコーターからなる群から選択された、機械的液体モノマー塗布装置を該真空室に配置し、
(c) 液体モノマー電解質物質を脱ガスし、
(d) 導電性酸化物の第1層を該移動基板上付着し、
(e) エレクトロクロミック酸化物の第1層を該導電性酸化物の第1層に付着し、
(f) 該リチウムモノマー電解質物質を該エレクトロクロミック酸化物の第1層上に付着

50

し、

(g) 該液体モノマー電解質を硬化して固体ポリマー電解質とし、
(h) エレクトロクロミック酸化物の第2層をポリマー固体電解質に付着し、そして、
(i) 導電性酸化物の第2層を該エレクトロクロミック酸化物の第2層上に付着する
各工程を含むことを特徴とするエレクトロクロミックデバイスの製造方法。

【請求項10】

ポリマー固体層の製造装置であって、

(a) 移動基板、
(b) 真空室内で前記移動基板の周囲に真空をつくる手段、
(c) 該真空室内に該第1の液体モノマーを導入する前に、該液体モノマーを脱ガスする手段、
(d) 脱ガスした液体モノマーの第1薄層を前記移動基板上に付着し、続いて前記液体モノマーを硬化して固体ポリマーの第1層を形成する手段（該付着するための手段および該硬化するための手段が該真空室内に配置されている）、
を含むことを特徴とするポリマー固体層の製造装置。 10

【請求項11】

(e) 該真空室内に配置された、金属を真空蒸着する手段、酸化物を付着する手段、又は、脱ガスした液体モノマーの層を更に付着する手段及び該脱ガスした液体モノマーを硬化する手段を追加的に含むことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

20

発明の分野

本発明は、概してポリマーと金属及び／または酸化物とから多層ラミネート構造体を製造する方法に関する。さらに特定のには、本発明は真空下で固体ポリマーラミネートを形成することに関する。ポリマーまたは金属もしくは酸化物の追加の層が同様に真空下で追加されうる。

発明の背景

ラミネート構造体は、電子デバイス、包装材料及び太陽光レフレクターを含む多くの用途（ただしこれらに限定されるわけではない）において使用される。電子デバイスにおけるラミネート構造体は、導電性ポリマー層が結合されており且つ金属層及び／又は酸化物層を含むものもある回路素子及びエレクトロクロミックデバイスを包含するデバイス（ただし、これらに限定されるものではない）において見出される。エレクトロクロミックデバイスには、スイッチ可能ミラー及びスイッチ可能な窓が包含されるが、これらに限定されない。回路素子には、能動素子、例えば燃料電池及び電池、ならびに受動素子、例えばキャパシターが包含される。 30

現在、多くのラミネート構造体は、固体ポリマーラミネート層で製造される。包装材料及び太陽光レフレクターにおいて、金属層が光学的反射率を向上させるために追加されることがある。電子デバイスにおいては金属層が電導率を向上させるために追加されることがある。包装材料及び太陽光レフレクターにおいては、ポリマー層が導電性であることは必要とされないが、電子デバイス、特に電池においてはポリマー層は電解質、アノード及びカソードとして作用するために導電性でなければならない。ある種のポリマーは、選択された塩でドーピングされたときには、適当なイオン伝導性ポリマー層を作ることが知られている。有用であることが知られているポリマーは、ポリエチレンオキシサイド、ポリプロピレンオキシサイド、ポリオルガノサルファイド（polyorgansulfides）及びポリアニリン（polyaniline）を包含するが、これらに限定されるものではない。適当な塩は、リチウム塩類、例えば過塩素酸リチウム及び六弗化砒酸リチウムを包含するが、これらに限定されるものではない。アノード、カソード及び電解質層は、すべて固体ポリマー物質からなっていてよいが、リチウムポリマー電池を製造するときには、アノードとしてリチウム金属の層を備えるのが好ましい。 40

ラミネート構造体には、更に、電解質がエレクトロクロミック酸化物層の間にサンドウィッチされているエレクトロクロミックデバイスが含まれる。導電性層が電力源への接続の 50

ためにエレクトロクロミック酸化物層上に配置される。エレクトロクロミック集成体を含むために追加の構造ないし保護層を加えてもよい。

導電性粉末及び染料を包含するが、これらに限定されない添加化合物を有するその他のポリマーを、本発明により作ることができる。

現在、電子デバイス、特に電池のために使用されるポリマー及び金属のラミネート構造体の大量生産は、ポリマーの予め作られた層と薄い金属箔との集成作業に依存している。ポリマー層は、モノマー層が硬化される間及びそれが硬化されるまで、モノマー層を担持することになる移動基板にモノマーの薄層を付着させることにより多量に形成される。ポリマー層を形成するための多くの手段が利用可能であり、物理的または機械的液体モノマー塗布装置、例えばロールコーター、グラビアロールコーター、巻線ロッド、ドクターブレード及びスロットダイ、並びにモノマー蒸気の蒸発及び析出のための手段、例えばポリマー多層析出が包含されるが、これらに限定されるものではない。移動基板を有する多くの手段において、その基板は、基板上へ液体モノマーを付着させるノズルまたは浴と異なる速度を有している。従って、ここで用いられる用語「移動基板」では、基板と液体モノマー分配手段との間に相対運動または速度差がない場合は排除される。

ポリマー多層析出技法は、液体モノマー塗布技法とは異なるものであり、その理由はポリマー多量析出はモノマーのフラッシュ蒸発を必要とするからである。第1に、モノマーを、真空下にある加熱室中へ微細噴入する。この加熱室中で、モノマー滴は蒸発され、次いで、加熱室を退出し、モノマー蒸気は基板上へ凝縮し、次いで硬化される。

硬化は、熱、赤外線、紫外線、電子ビーム及びその他の照射線を包含する多く手段によって行われうるが、これらの限定されるものではない。

電池を製造する場合に、薄い金属層を導電性ポリマー層と結合するのに、いくつかの技法が使用される。電池製造法技法の一つは、金属箔層を固体導電性ポリマーへプレス接合することにより金属箔を導電性ポリマー層と結合することである。もう一つの技法は、金属箔上に未硬化導電性モノマーを塗布し、次いで導電性モノマーを硬化させて固体導電性ポリマー層を形成することである。金属箔、特にリチウム金属箔の使用は約1.5ミル（40マイクロメートル）ないし約2ミル（50マイクロメートル）の最小金属厚さをもたらす。

その他の電池製造法技法は、金属基板上へ金属をスパッターリング、メッキまたは真空蒸着させることにより薄い金属層を作ることを含む。次いで導電性ポリマーをその金属と接触して配置する。固体導電性ポリマーまたは未硬化導電性モノマーを金属と接触させて電池を形成することができる。電池を包含するが、これには限定されないポリマーラミネート構造体は、個々の層を順次にかつ別個に形成し、次いで結合させる操作によって製造される。

ポリマー／ポリマーラミネート構造体およびポリマー／金属ラミネート構造体の性能と寿命は、積層間の接合の品質に依存する。接合の品質は、積層間の界面での小さな（ときにはマイクロスケールの）非接合領域の存在によって影響を受ける。接合は非類似層間で、例えばポリマー層と金属層との間で、特に重要である。電池においては、ポリマー層とリチウム金属層の間の接合品質が低下すると、このラミネート材料を用いて製造した電池の内部抵抗が大きくなり、また再充電時に「ホットスポット（熱点）」が生じる可能性がある。ある構造体においては、非類似材料の接合に伴う別の問題は、材料間の化学的相互作用である。非接合領域は化学的相互作用を増大させる可能性がある。というのは、それらは非不活性種を含んでいるかもしれないか、あるいは接合領域と非接合領域との間の境界で異なる表面特性を与えるかもしれないからである。

従って層間の接合は非常に重要であり、それは幾つかの手段によって高めることができ、そのような手段には、（これらには限定されないが）機械プレス、および第一の固体層上への大気圧における液体として第二の層の適用とそれに続く凝固が含まれる。これらの方法に伴う困難は、プレスまたは液体の適用を低コストで組み立てることによって、接合品質の低下をもたらすことである。このことは、米国特許第4,098,965号（1976年7月4日発行、Kinsman、第1欄、47～50行）において確認されている。そこにおいて発明者は、

「組み立ての間に電池の空所領域にガス（通常は空気）が導入される・・・」と述べてい

10

20

30

40

50

る。

同様に、エレクトロクロミックデバイスおよびその他のラミネート構造体の内部の層間の接合は、デバイスの性能に直接関係する。

さらにまた、高い接合品質を有する電池およびその他のラミネート構造体を費用効果の高い方法で製造することに、当業者は大きな関心をもっている。

発明の要約

本発明は固体ポリマー層を真空下で形成することに関する。より具体的には、本発明の第一の態様によれば、通常は大気中で用いられる「標準の (standard)」ポリマー層製造装置が真空中に置かれ、追加の工程として、真空中に導入される前にモノマー材料の脱ガスが行われる。さらに、ポリマー、金属または酸化物からなる他の層を固体ポリマー層の上

10

に真空蒸着してもよい。ポリマー層を真空中で形成することの利点としては、硬化のための光重合開始剤の使用が少なく済むかまたはまったく使用せずに済むこと、硬化が速いこと、ポリマー中の不純物がより少なくなること、がある。他の利点は材料特性が改善されることであり、それには、ガスを取り込まないことによって密度がより大きくなること、およびモノマーの濡れ角度が小さくなることによってモノマーの塗布が容易になり、また滑らかな仕上げ表面が得られること、がある。

本発明の第二の態様によれば、ラミネート構造体の製造が単一の真空室中でほぼ同時に行われる。

本発明の主題は本明細書の終わりの部分で特に示され、明確に特許請求される。しかし、その構成と操作方法は、さらなる利点と目的とともに、以下の詳細な説明を参照することによって最もよく理解されるだろう。

20

好ましい実施態様の説明

本発明の方法は、2つの公知の工程に本発明の前には組み込まれていなかった2つの追加の工程を組み込むことによって、固体ポリマー層を製造することである。移動基板の上に液体のモノマーの薄層を付着させ、次いで前記モノマーを硬化させて固体のポリマー層を形成する公知の工程に、以下の工程が組み込まれる：(a) 移動基板を真空室中に置く、および(b) 真空中で該移動基板の上にモノマーを付着する前に該モノマーの脱ガスを行う。

基板は、硬化の後に固体ポリマー層生成物がそこから除去される仮の基板であってもよいし、あるいは最終製品の一部分を形成する永久基板であってもよい。永久基板は、例えば太陽光反射板のような金属化した表面を有する基材ポリマー層と同じ程度に簡単なものにすることができる。本発明は金属表面の上に保護膜を設けるのに用いることができる。永久基板、多層一体型電子デバイス、例えばコンデンサーと同じ程度に複雑なものにすることができ、その場合、本発明は装置を構成するポリマー・金属複合層を設けるのに用いることができる。

30

本発明によれば、空気またはその他の雰囲気中で行われるいかなるポリマー層製造方法であっても、真空中で行うために適合させることができる。

本発明の装置は、公知の手段と、本発明の前には組み込まれていなかった追加の手段との組み合わせである。固体ポリマー層を製造するための装置は、移動基板と、移動基板の上の液体モノマーの薄層を付着させる手段を有し、次に液体モノマーを硬化させ、固体ポリマーを形成する手段を有する。これらの手段には以下の手段が組み込まれる：(a) 移動基板の周囲に真空を形成するための手段、および(b) 真空中で移動基板の上に液体モノマーを付着する前に該液体モノマーの脱ガスを行うための手段。

40

ポリマー／金属ラミネート構造体を製造するために、硬化した固体ポリマー層の上に金属が真空蒸着される。あるいは、基板の上に金属を真空蒸着させ、次いで液体モノマーを金属表面の上に真空下で付着させる。いかなる真空蒸着方法を用いることもできるが、電子ビーム蒸着が好ましく、特にリチウム金属の真空蒸着の場合にはこれが好ましい。真空蒸着法を用いれば金属のいかなる厚さをも得ることができるが、厚さの実際的な範囲は、約10オングストロームから約0.4ミル (mils) (10マイクロメートル) である。リチウム・

50

ポリマー電池を製造する場合、カソードと電解質を導電性ポリマー層とし、アノードをリチウム金属とするのが好ましい。

さらにポリマー／酸化物ラミネート構造体を製造する場合、硬化した固体ポリマー層の上に酸化物が真空蒸着される。いかなる酸化物真空蒸着方法を用いることもできるが、酸化物層の粗製を維持し、膜の構造が改善されたコントロールを実現するためには反応性スパッタリングが好ましい。

移動基板の周囲に真空を生成することは多くの方法で行うことができ、例えば固体ポリマー製造装置全体を真空室中に収容する。あるいは、真空室の中に、移動基板と、液体モノマー材料を入れるための真空室の壁を貫くノズルまたはコーティングヘッドを設けてもよい。

10

液体モノマーの脱ガスはいかなる方法でも行うことができるが、密閉した容器中でモノマーを攪拌することによってその脱ガスを行い、残留ガスを真空ポンプで除去するのが好ましい。真空ポンプは液体モノマーから十分な量のガスを除去する圧力の真空を生成させ、減圧した伴出ガスの膨張によって真空室中へノズルを通して液体モノマーをスムーズに導入させ、それによって断続的なノズル排出またはスピitting (spitting) を防止する。伴出ガスの量も、許容できる品質のポリマーが生成するのに十分なほどに少なくなければならない。許容できる量とは、(これに限定はされないが) 最終のポリマーに空所が生じず、滑らかな表面を呈するような量である。

真空室は、複数のモノマー／ポリマー層が得られるような幾つかの液体モノマーおよびその他の材料の入口と、硬化手段、さらには金属および／または酸化物真空蒸着手段を備えていてもよい。複数の入口を備えた真空室を用いれば、真空室への1パスでラミネート構造体が製造される。例えば、ポリマー層を硬化させ、次いで第二の金属層または酸化物層を蒸着させ、そしてこの第二の表面を覆う次のポリマー層を適所に配置する。これら全てを真空室中で行う。真空室を通す複数のパスによって製造すれば、層状の製品を多数得ることができる。

20

同じ真空室中で液体モノマーの塗布と金属および／または酸化物層の蒸着を行うことによって、基板の速度を両者の工程に適合するように調節することができる。また、ノズルを通る材料の流量を両者の工程に適合するように調節することができる。同様に、真空圧を金属および／または酸化物の付着が行われるのに十分な値にセットすることができる。リチウム・ポリマー電池は最低3つの層を必要とする。アノード(リチウム金属)、電解質ポリマー、およびカソードポリマーである。追加の層は、例えばカソード集電体金属層とアノード集電体金属層である。金属層はいかなる金属または合金からなるものでもよいが、化学的適合性があり、導電性が高いもの、例えば金、銀、および銅が好ましい。さらに、集電部分の上に第一および第二のポリマー絶縁層を付着させて電池を形成してもよい。電池は、ポリマー絶縁材料を間に挿入させて、あるいは挿入させずに、積み重ねることができる。

30

本発明によるリチウム・ポリマー電池の製造方法は、最低6つの工程を有する。最初の3つの工程は装置を配置する以下の工程である：(a) 移動基板を真空室中に置く、(b) 液体モノマーを機械的に塗布する装置を真空室中に置く、および(c) 液体モノマーカソード材料の脱ガスを行う。次の3つの工程は以下のようにして材料を付着する工程である：(d) 移動基板の上に液体モノマーカソード材料の薄層を付着する、(e) モノマーカソード材料を硬化させ、固体のカソードポリマーを形成する、および(f) このカソードの上にモノマーの電解質材料の薄層を付着して硬化させ、固体のポリマー電解質を形成させ、次いでこの電解質の上にリチウム金属を付着してアノードを形成する。

40

集電部分と保護絶縁層を必要とする特定の用途の場合、材料を付着する工程の前に2つの工程を実施してもよい。すなわち、その追加の工程は以下の通りである：モノマーのカソードを付着する工程(d)の前に、(g) 移動基板の上に第一のモノマー絶縁材料の層を付着させ、この第一のモノマー絶縁材料の層を硬化させる、およびモノマーのカソードを付着させる工程(d)の前に、(h) 硬化した絶縁材料の上にカソード集電体金属を付着する。さらに、材料を付着する工程の後に2つの工程を実施してもよい。すなわち、(i

50

）アノードの上にアノード集電体を付着する、および（j）アノード集電体の上に第二のモノマー絶縁層を付着させ、この第二のモノマー絶縁層を硬化させる。

エレクトロクロミックデバイスは、電解質層が導電層と結合しているという点でリチウム・ポリマー電池と類似している。しかし、特定の層は異なっている。本発明によるエレクトロクロミックデバイスの製造方法は同様のデバイスを配置する以下の工程を有する：（a）移動基板を真空室中に置く、（b）液体モノマーを機械的に塗布する装置を真空室中に置く、および（c）液体モノマー電解質材料を脱ガスを行う。しかし、材料を付着する工程は以下の通りである：（d）移動基板の上に第一の導電性酸化物層を付着する、（e）第一の導電性酸化物層の上に第一のエレクトロクロミック酸化物層を付着する、（f）第一のエレクトロクロミック酸化物層の上に液体モノマー電解質材料を付着する、（g）液体モノマー電解質を硬化させて固体ポリマー電解質にする、（h）固体ポリマー電解質の上に第二のエレクトロクロミック酸化物層を付着する、および（i）第二のエレクトロクロミック酸化物層の上に第二の導電性酸化物層を付着する。

10

いかなる導電性酸化物層材料を用いることもできるが、好ましい導電性酸化物材料は、例えば酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化スズ、および酸化亜鉛である。酸化インジウムが好ましい。エレクトロクロミック酸化物材料は、（これらには限定されないが）酸化タングステン、酸化イリジウム、および酸化バナジウムである。

本発明の好ましい実施態様を示して説明したが、当業者であれば、本発明の広い観点から逸脱することなく多くの変更と修正を行うことができることが自明であろう。従って、添付の請求の範囲は、本発明の本来の精神と範囲内にあるとき、そのような変更と修正をすべて含んでいることを意図している。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I		
// H01M 6/02	H01M 6/02	A	
H01M 10/04	H01M 10/04	Z	

(74)代理人

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 吉川 明子

(72)発明者 アフィニト, ジョン・デービッド

アメリカ合衆国ワシントン州99336, ケネウィック, クロッドフェルター・ロード, アールアール 4, ボックス, 4485, ナンバーエフ

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平04-025093 (JP, A)

特開昭63-267478 (JP, A)

特公昭58-041091 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B05D 3/00-7/26

H01M 6/00-6/18

H01M 10/04

H01M 10/40