

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5752412号  
(P5752412)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月29日(2015.5.29)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	10/0585 (2010.01)	HO 1 M	10/0585
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	4/1391 (2010.01)	HO 1 M	4/1391
HO 1 M	10/0562 (2010.01)	HO 1 M	10/0562
HO 1 M	10/0565 (2010.01)	HO 1 M	10/0565

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-290976 (P2010-290976)  
 (22) 出願日 平成22年12月27日(2010.12.27)  
 (65) 公開番号 特開2012-138298 (P2012-138298A)  
 (43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)  
 審査請求日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(73) 特許権者 000231464  
 株式会社アルバック  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
 (73) 特許権者 502398735  
 馬場 守  
 岩手県盛岡市東緑が丘35番35号  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 馬場 守  
 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立  
 大学法人岩手大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜リチウム二次電池の製造方法及び薄膜リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材に第1活物質層を形成する第1活物質層形成工程と、  
 前記第1活物質層上に電解質層を形成する電解質層形成工程と、  
 前記電解質層上に第2活物質層を形成する第2活物質層形成工程と、  
 前記第1活物質層、前記電解質層、及び前記第2活物質層のうち少なくとも一つの非晶質の層に  $1.04 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上のエネルギー密度であって、アニール後の前記層に X 線回折ではピークが検出されないエネルギー密度でレーザー光を照射して結晶前駆状態にするアニール工程とを有することを特徴とする薄膜リチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】

前記アニールされる層は、正極活物質層であり、  
 前記正極活物質層を形成する材料が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法。

【請求項3】

前記アニール工程では、大気中で前記非晶質の層に前記レーザー光を照射することを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法。

【請求項4】

前記アニール工程は、前記電解質層又は前記第2活物質層を最上層とした積層体に対し、レーザー光を照射することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 5】

前記アニール工程は、前記第 1 活物質層形成工程、前記電解質層形成工程、及び前記第 2 活物質層形成工程のうち、複数の工程の各々の後に行われることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする薄膜リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、薄膜リチウム二次電池の製造方法及び薄膜リチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

薄膜リチウム二次電池は、小型且つ軽量で、エネルギー密度が高い電池として注目されている。図 10 に示すように、薄膜リチウム二次電池 50 は、マイカ等の耐熱性を有する材料からなる基板 51 を有している。該基板 51 の上には正極用集電体層 52 と負極用集電体層 53 とが設けられている。正極用集電体層 52 上には、正極活物質層 54、電解質層 55、及び負極活物質層 56 がそれぞれ積層されている。これらの各層は、保護層 57 によって覆われている。この薄膜リチウム二次電池を製造する工程では、非晶質の正極活物質層を形成し、該正極活物質層を熱処理によって結晶化している（例えば特許文献 1 参

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 5279 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

上記活物質の熱処理について具体的に説明する。図 11 (a) ~ (d) は、スパッタリング法によって形成された酸化マンガンリチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 層の熱処理温度に対する X 線回折スペクトル (2 - スキャン) を示す。また、図 12 は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層に対する熱処理時の温度と該  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層を有する薄膜リチウム二次電池の放電容量との相関性を示すグラフである。

## 【0005】

図 11 に示すように、アモルファス状態の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層に対して熱処理が施されると、該熱処理時の温度  $T_a$  が 400 ~ 700 の温度範囲において  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層の (111) 面に由来する回折ピークが認められるようになる。これは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層は、熱処理時の温度  $T_a$  が上記範囲 (400 ~ 700) になると、該  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層の殆どがスピネル構造となり層全体が完全に結晶化するためである。

## 【0006】

また、図 12 に示すように、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層に対する熱処理時の温度  $T_a$  が 500 ~ 700 の温度範囲では、熱処理時の温度  $T_a$  が 400 である場合と比較して、放電容量が二倍以上に高められる。つまり、非晶質の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  層に対し 500 ~ 700 の温度で熱処理をすると、層全体が結晶化されて、二次電池としての電池特性が高められる。

## 【0007】

しかし、正極活物質層を結晶化する熱処理においては、上記したような高い温度範囲 (500 ~ 700) で、1 時間以上の長い時間に亘り、基板上に各層を積層した積層体全体を加熱しなければならない。このため、このような過酷な温度条件でも変形及び変質し難い基板を用いることが余儀なくされ、基板の材質や厚み等の形状が大きく制約される

10

20

30

40

50

## 【0008】

本発明は、上記した従来の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、基材の自由度を向上することができる薄膜リチウム二次電池の製造方法及び薄膜リチウム二次電池を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

上記課題を解決するための手段及びその作用効果を以下に説明する。

請求項1に記載の発明は、基材に第1活物質層を形成する第1活物質層形成工程と、前記第1活物質層上に電解質層を形成する電解質層形成工程と、前記電解質層上に第2活物質層を形成する第2活物質層形成工程と、前記第1活物質層、前記電解質層、及び前記第2活物質層のうち少なくとも一つの非晶質の層に  $104 \text{ mJ/cm}^2$  以上のエネルギー密度であって、アニール後の前記層にX線回折ではピークが検出されないエネルギー密度でレーザー光を照射して結晶前駆状態にするアニール工程とを有することを要旨とする。

10

## 【0010】

請求項1に記載の発明によれば、上記各層のうち少なくとも一つの層をレーザー光でアニールする。即ち、発明者の実験等により、基材上に各層を積層した積層体全体を長時間高温に曝さなくても、レーザー光照射により結晶質又は結晶前駆状態とすれば、電池特性が向上されることができると確認された。従って、例えば薄いシート状や、融点や耐熱温度が低い材料からなる基材を用いることができるため、基材の自由度を向上することができる。

20

## 【0011】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法において、前記アニールされる層は、正極活物質層であり、前記正極活物質層を形成する材料が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることを要旨とする。

## 【0012】

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法において、前記アニール工程では、大気中で前記非晶質の層に前記レーザー光を照射することを要旨とする。

## 【0013】

請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法において、前記アニール工程は、前記電解質層又は前記第2活物質層積層を最上層とした積層体に対し、レーザー光を照射することを要旨とする。

30

## 【0014】

請求項4に記載の発明によれば、レーザーアニール工程では、上記積層体にレーザー光を照射するため、電解質層及び第2活物質層を介して第1活物質層を結晶質又は結晶前駆状態にすることができる。このため、基材の自由度を向上しつつ、アニール工程の効率化を図ることができる。

## 【0015】

請求項5に記載の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の薄膜リチウム二次電池の製造方法において、前記アニール工程は、前記第1活物質層形成工程、前記電解質層形成工程、及び前記第2活物質層形成工程のうち、複数の工程の各々の後に行われることを要旨とする。

40

## 【0016】

請求項5に記載の発明によれば、レーザーアニール工程は複数回行われ、第1活物質層形成工程、電解質層形成工程、及び第2活物質層形成工程のうち、複数の工程の各々の後にレーザー光が照射される。即ち、第1活物質層形成工程の後及び電解質層形成工程の後にレーザー光がそれぞれ照射される態様、又は電解質層形成工程の後及び第2活物質層形成工程の後にレーザー光がそれぞれ照射される態様、又は第1活物質層形成工程の後及び第2活物質層形成工程の後にレーザー光がそれぞれ照射される態様となる。このため、基

50

材の自由度を向上しつつ、レーザーアニール工程の効率化を図ることができる。

【0017】

請求項6に記載の薄膜リチウム二次電池は、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたことを要旨とする。

請求項6に記載の発明によれば、薄膜リチウム二次電池は、レーザー光でアニールされるので、低融点又は低耐熱温度の基材を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】薄膜リチウム二次電池の要部断面図。

【図2】第1実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法を示すフローチャート。

10

【図3】レーザーアニールした正極活物質のラマンスペクトル。

【図4】各エネルギー密度でアニールした正極活物質の強度を示すグラフ。

【図5】レーザーアニールされた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のX線回折スペクトル。

【図6】(111)面に由来するピークの回折強度と半値幅とを示すグラフ。

【図7】第2実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法を示すフローチャート。

【図8】第3実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法を示すフローチャート。

【図9】第4実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法を示すフローチャート。

【図10】薄膜リチウム二次電池の要部断面図。

【図11】(a)～(d)は、熱処理された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をアニール温度毎に示したX線回折スペクトル。

20

【図12】アニール温度と放電容量との相関関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0019】

(第1実施形態)

以下、本発明を具体化した一実施形態を図1～図6にしたがって説明する。

図1は、薄膜リチウム二次電池10の要部断面図である。薄膜リチウム二次電池10は、基材11の上に互いに異なる各層からなる積層体Lを有している。

【0020】

基材11の形状は特に限定されないが、本実施形態では、基材11をシート状、フィルム状又は薄板状など、薄い形状にすることが可能である。また、基材11の材料は特に限定されないが、低融点(例えば300以下)、或いは耐熱温度が低い(例えば300以下)材料を用いることができる。例えば、ポリプロピレン(融点約130～170)、ポリエチレン(融点約100～150)といった融点が200以下の材料や、例えばポリエチレンテレフタレート(融点約264)等の融点が300以下の樹脂、ポリイミド(耐熱温度又は熱分解温度; 500)等の融点又は耐熱温度が500以下の樹脂も用いることができる。また、ガラス(耐熱温度380以下、又は500以下)等、薄膜リチウム二次電池10の基板として融点又は耐熱温度が比較的低い(例えば500以下)材料も用いることができる。さらに、SUS(耐熱温度700～800)等の耐熱温度が中程度の材料や、マイカ(耐熱温度600～1000)、アルミナ(耐熱温度1000以上)等の高い耐熱性を有する材料も勿論用いることができる。さらに、上記した各材料のうち、異なる複数の材料からなる層を積層することにより基材11を構成してもよい。尚、耐熱温度は、変形、変質等が生じ、薄膜リチウム二次電池の基材として使用に耐えない状態になった際の加熱温度をいう。

30

40

【0021】

基材11の表面の一部には、正極用集電体層12が積層されている。この正極用集電体層12は、伝導性を有し、集電体として通常用いられる公知の材料から構成される。例えば、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、Cr(クロム)、Al(アルミニウム)、Cu(銅)、Au(金)、バナジウム(V)等を用いることができる。

【0022】

正極用集電体層12の上には、第1活物質層としての正極活物質層13が積層されてい

50

る。正極活物質層13は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料であればよく、リチウム遷移金属化合物を好適に用いることができる。リチウム遷移金属化合物は、例えば  $LiM_1xO_z$ 、又は  $LiM_1xM_2yO_z$  ( $M_1$ 、 $M_2$ は遷移金属であって、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は任意の実数)で表され、具体的には  $LiMn_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウムマンガン酸化物 ( $Li_xMnyO_z$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は実数)や、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFePO_4$ 等を用いることができる。さらに、上記した各材料を、複数組み合わせることにより正極活物質層13を形成してもよい。

#### 【0023】

この正極活物質層13は、正極用集電体層12上に積層された際には非晶質であって、表面側からレーザーアニールされることにより、少なくとも表層部(深さ方向、即ち積層方向に対し  $0.2\mu m \sim 0.8\mu m$ )、又は層全体が結晶質状態とされているか、或いは表層部又は層全体が結晶前駆状態とされている。尚、本実施形態では、結晶質(又は結晶質状態)とは、単結晶の他、例えば多結晶や微結晶等の結晶状態を含む状態をいい、X線解析によりレーザーアニールによる改質に起因するピークが見られる。結晶前駆状態とは、X線解析ではピークが検出されないもののラマン分光分析ではピークが検出される、電池特性が向上する微結晶の分散状態をいう。

#### 【0024】

レーザーアニールにより電池特性が向上することは、以下の理由による。例えば、正極活物質として非晶質の  $LiCoO_2$  及び  $LiNiO_2$  を用いた場合、その層表面からレーザーアニールされることにより、少なくとも表層部を、いわゆる層状岩塩構造の結晶質か又は層状岩塩構造の微結晶が分散した結晶前駆状態にすることができる。層状岩塩構造は、遷移金属とリチウムとがそれぞれ酸素層間の二種類の八面体サイトに単独層を形成して交互に積層している。そのため層状構造の層間がリチウムイオンの経路となり、リチウムイオンが拡散することができるため、完全に結晶化しなくても、大きな放電容量を得ることができる。

#### 【0025】

また、正極活物質として非晶質の  $LiMnO_4$  を積層した場合、その層表面からレーザーアニールされることにより、少なくとも表層部をスピネル構造とすることができる。スピネル構造とは、リチウムイオンが四面体位置を占有し、マンガンイオンが八面体位置を占有する構造であって、(111)方向からみて層状の構造をなしている。その層状構造の層間がリチウムイオンの経路となることで、リチウムイオンが拡散しやすくなるため、例えば結晶前駆状態でも大きな放電容量を得ることができる。尚、熱処理によるアニールでは、正極活物質層13全体が完全に結晶化するが、薄膜リチウム二次電池10の場合、正極活物質層全体が完全に結晶化していない状態、即ち、表層部のみが結晶質化している状態か、又は層全体が結晶前駆状態の場合、又は表層部のみが結晶前駆状態となっている場合においても、電池特性が向上することが発明者の実験等により確認されている。

#### 【0026】

図3に、正極活物質層13をレーザーアニールした試料に対し、ラマン分光分析を実施し、得られたスペクトルを示した。試料は、シリコン基板に対し、Arからなるスパッタガス(流量  $50\text{ sccm}$ )を用い、 $157\text{ mPa}$ の圧力下で、膜厚  $300\text{ nm}$ の  $LiMn_2O_4$  を成膜した。そして、得られた各試料に対し、以下の条件でレーザーアニールをそれぞれ行った。尚、試料毎にエネルギー密度を段階的に変更した。尚、図3に示すスペクトルは、レーザーエネルギー密度が  $312\text{ mJ/cm}^2$  の試料のスペクトルである。

#### 【0027】

レーザー波長： $532\text{ nm}$

スキャン速度： $8\text{ mm/sec}$

ビーム長軸： $100\text{ mm}$

ビーム短軸： $40\mu\text{ m}$

雰囲気温度：室温

レーザー出力(エネルギー密度)： $20\text{ W}$  ( $104\text{ mJ/cm}^2$ )、 $40\text{ W}$  ( $208\text{ mJ/cm}^2$ )

J / cm<sup>2</sup> )、60 W ( 312 mJ / cm<sup>2</sup> )、80 W ( 417 mJ / cm<sup>2</sup> )、100 W ( 521 mJ / cm<sup>2</sup> )、120 W ( 625 mJ / cm<sup>2</sup> )、140 W ( 729 mJ / cm<sup>2</sup> )、160 W ( 833 mJ / cm<sup>2</sup> )

アニールの際のレーザーエネルギー密度が104 mJ / cm<sup>2</sup> ~ 312 mJ / cm<sup>2</sup> であった各試料では、後述するようにX線解析における(111)面に起因するピークは殆ど見られないが、ラマンスペクトルでは、480 cm<sup>-1</sup>付近と、600 cm<sup>-1</sup>以上610 cm<sup>-1</sup>以下の範囲とで、結晶前駆状態への改質に起因するピークが見られる。また、エネルギー密度が312 mJ / cm<sup>2</sup>を超えると、(111)面に起因するピークが見られる。

#### 【0028】

図4に、異なるレーザーエネルギー密度でアニールした各試料をラマン分光分析して得られた各スペクトルの600 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度を示した。試料の全てに、600 cm<sup>-1</sup>以上610 cm<sup>-1</sup>以下の範囲におけるピークがみられ、エネルギー密度が大きくなるに従い、強度も大きくなっている。

#### 【0029】

即ち、レーザーエネルギー密度が比較的低い場合には(例えば312 mJ / cm<sup>2</sup>以下)、正極活物質層13が結晶前駆状態となり、レーザーエネルギー密度が比較的高い場合には、(例えば312 mJ / cm<sup>2</sup>超)正極活物質層13が結晶質化すると推定される。

#### 【0030】

この正極活物質層13の上には、電解質層14が積層されている。電解質層14は、電解質層として用いられる公知の材料からなり、例えば、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド誘導体等の高分子材料内にLiPE<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>等のリチウム塩からなる溶質を含有させたもの、その溶質を有機溶媒に溶解させた非水電解質を含浸させたゲル状のもの、Li<sub>2</sub>S、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等の無機固体電解質を用いることができる。さらに、上記した各材料を、複数組み合わせることにより電解質層14を形成してもよい。

#### 【0031】

この電解質層14の端部と基材11の表面における一部とには、負極用集電体層15が積層されている。負極用集電体層15は、正極用集電体層12と同じ材料を用いることができる。

#### 【0032】

さらに、電解質層14の表面の殆どと、負極用集電体層15の一部とには第2活物質層としての負極活物質層16が積層されている。負極活物質層16は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料であればよい。例えば、黒鉛、コークス、又は高分子焼成体等の炭素材料、金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等の金属酸化物や金属硫化物を用いることができる。上記した各材料を、複数組み合わせることにより負極活物質層16を形成してもよい。

#### 【0033】

そして正極用集電体層12の一部、電解質層14の一部、負極用集電体層15の一部、負極活物質層16の全表面を覆うように、保護層17が積層されている。保護層17の材料は特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(Poly Tetra Fluoro Ethylene)、シリカ等、保護層17として公知の材料を用いることができる。

#### 【0034】

図2は、薄膜リチウム二次電池10の製造方法を示すフローチャートである。

正極用集電体層形成工程(ステップS11)では、公知の方法を用いて、基材11の上に正極用集電体層12の薄膜を形成する。例えば、各種蒸着法、スパッタリング法等の物理気相成長法(PVD; Physical Vapor Deposition)、熱CVD法等の化学気相成長法等(CVD; Chemical Vapor Deposition)により形成することができる。

#### 【0035】

正極用集電体層12を形成すると、第1活物質層形成工程としての正極活物質層形成工

10

20

30

40

50

程（ステップS12）を行う。この工程では、正極用集電体層12の上に正極活物質層13をスパッタリング、電子ビーム蒸着法等により形成する。

【0036】

正極活物質層13が積層されると、該正極活物質層13を対象としたレーザーアニール工程（ステップS13）を行う。該工程では、非加熱状態で室温又は常温下（例えば0～50）で非晶質の正極活物質層13に対し、その表面からレーザー光を照射する。光源としては、非晶質の正極活物質の結晶化に必要な波長及び出力を有するレーザー光を出力可能な光源が用いられる。特に負極活物質、正極活物質の吸収係数が大きい波長が光源が好ましい。例えば、YAGレーザの2倍高調波（532nm）が好ましく、Hgランプ（300nm～400nm）も用いることができる。尚、基材11の耐熱温度以下であれば、基材11及び各層を有する積層体を加熱しつつレーザー光を照射してもよい。

10

【0037】

光源から射出されたレーザー光は、シリンドリカルレンズ等の光学素子から構成される光学系を介して正極活物質層13の上面13aに照射され、上面13aを所定の方向に順次走査して、上面13a全体をアニールする。尚、このようにレーザーアニールされた正極活物質層13の上面13aを光学電子顕微鏡で観察すると、レーザー痕と推定される縦縞模様が形成されていることがわかる。

【0038】

レーザーアニールを行う際は、酸素存在下でアニールするのが好ましいことが発明者の実験等からわかっている。これは、この工程において正極活物質層13から放出された酸素を雰囲気中から取り込むことにより、（111）結晶、即ち層状構造を有する結晶が増加しやすいためである。このため例えば、雰囲気としてアルゴン（Ar）及び酸素（O<sub>2</sub>）を用いるか、或いは工業的に調整が不要な大気で行うことが好ましい。

20

【0039】

また、レーザーエネルギー密度は、レーザ出力と処理面積の関係から、104mJ/cm<sup>2</sup>以上800mJ/cm<sup>2</sup>以下の範囲が好ましく、300mJ/cm<sup>2</sup>以上800mJ/cm<sup>2</sup>以下の範囲がより好ましく、400mJ/cm<sup>2</sup>以上600mJ/cm<sup>2</sup>以下がさらに好ましい。上記各範囲未満である場合には、十分に結晶質化されない。上記各範囲を超える場合には、アブレーションが生じ、形成された結晶が破壊される可能性が高い。

【0040】

図5に、正極活物質層13にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた場合のX線回折スペクトルを、レーザーアニール工程で照射されるレーザー光のエネルギー密度毎に示した。326mJ/cm<sup>2</sup>以上では（111）面に由来するピークが見られ、特に408mJ/cm<sup>2</sup>～571mJ/cm<sup>2</sup>では回折強度が大きくなった。また、800mJ/cm<sup>2</sup>を超えると、ピークが殆どみられなかった。

30

【0041】

また、図6は、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の（111）面に由来するピークの半値幅及び該ピークの強度と、該正極活物質層13に照射するレーザーのエネルギー密度との相関関係を示すグラフである。左側の縦軸は、X線回折で得られた（111）面に由来するピークの半値幅を示し、右側の縦軸は該ピークの回折強度を示す。回折強度は、エネルギー密度が245mJ以上で大きくなり、特に490mJ/cm<sup>2</sup>で最大となる。

40

【0042】

即ち、正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた場合を例にして説明すると、エネルギー密度が300mJ/cm<sup>2</sup>以上のレーザー光を照射した場合に、例えばスピネル構造をとる結晶の粒径が増大し、特にエネルギー密度が400～600mJ/cm<sup>2</sup>の場合は、結晶の粒径が最大化したと想定される。そしてエネルギー密度が800mJ/cm<sup>2</sup>を超えると、結晶が過度に成長し多結晶化してしまい、逆に粒径が小さくなると考えられる。即ち、104mJ/cm<sup>2</sup>以上300mJ/cm<sup>2</sup>未満では、結晶前駆状態ではあるが、レーザーアニール前に比べ電池特性が向上され、300mJ/cm<sup>2</sup>では電池特性がより向上できる。また、400mJ/cm<sup>2</sup>以上では電池特性をさらに向上することができる

50

。尚、正極活物質としての他の材料を用いた場合にも、レーザー光のエネルギー密度を上記範囲 ( $104 \text{ mJ/cm}^2$  以上  $800 \text{ mJ/cm}^2$ ) にすることで、結晶粒径を増大させることができると考えられる。

【0043】

続いて、電解質層形成工程 (ステップ S 1 4) では、正極活物質層 1 3 を覆うように電解質層 1 4 を形成する。電解質層 1 4 は、例えばスパッタリング法等、正極用集電体層 1 2 と同様な方法で形成することができる。

【0044】

電解質層 1 4 を積層すると、負極用集電体層形成工程 (ステップ S 1 5) を行う。負極用集電体層 1 5 は、電解質層 1 4 の端部と、基材表面の一部とを覆うように形成される。負極用集電体層 1 5 は、正極用集電体層 1 2 と同様な方法で形成することができる。

10

【0045】

負極用集電体層 1 5 を形成すると、第 2 活物質層形成工程としての負極活物質層形成工程 (ステップ S 1 6) を行う。負極活物質層 1 6 は、正極活物質層 1 3 と同様に、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等を用いることができる。

【0046】

負極活物質層 1 6 が形成されると、保護層形成工程 (ステップ S 1 7) を行う。保護層 1 7 は、正極用集電体層 1 2 の一部、電解質層 1 4 の一部、負極用集電体層 1 5 の一部、負極活物質層 1 6 全体を被覆するように形成される。保護層 1 7 が積層された状態での積層体の高さは、 $15 \mu\text{m}$  程度である。

20

【0047】

積層体 L が形成されると、この積層体 L を単位セルとして、セルを単数又は複数用いてパッケージ化を行う。複数のセルを用いる場合には、各セルを直列又は並列に接続し、これらのセルを保護回路等とともにプラスチック等のケースに収容して電池パッケージとする。

【0048】

上記実施形態によれば、以下のような効果を得ることができる。

(1) 上記実施形態では、薄膜リチウム二次電池 1 0 の製造方法は、基材 1 1 に正極活物質層 1 3 を形成する正極活物質層形成工程 (ステップ S 1 2) と、正極活物質層 1 3 上に電解質層 1 4 を形成する電解質層形成工程 (ステップ S 1 4) と、電解質層 1 4 上に負極活物質層 1 6 を形成する負極活物質層形成工程 (ステップ S 1 6) とを有する。さらに、非晶質の該正極活物質層 1 3 にレーザー光を照射して、正極活物質層 1 3 を結晶質又は結晶前駆状態にするレーザーアニール工程 (ステップ S 1 3) を有し、該工程は正極活物質層形成工程 (ステップ S 1 2) の後に行われる。即ち、積層体を高温に長時間曝す熱処理を行わなくても、正極活物質層 1 3 の少なくとも表層部を、リチウムイオンの移動性が高く、電池の放電容量を向上させる構造にすることができる。このため、レーザー光を用いたアニールすることができるので、例えばシート状等の薄い基材 1 1 や、融点又は耐熱温度が比較的低い材料からなる基材 1 1 を用いることができる。従って、基材の自由度を向上することができる。

30

【0049】

(3) 第 1 実施形態では、アニール工程において、 $300 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギー密度でレーザー光を照射した。エネルギー密度が上記範囲より小さい場合には、結晶化が進まず十分に改質ができず、エネルギー密度が上記範囲より大きい場合には、アブレーションが発生する可能性が高く、且つ多結晶となり、かえって粒径が小さくなる。従って、エネルギー範囲を上記範囲とすることで、正極活物質層 1 3 の少なくとも表層部を十分に改質してレーザーアニール工程の信頼性を向上しつつ、アブレーションを抑制することができる。又、リチウムイオンの移動度を高める構造の結晶の粒径を最大化することができるため、放電容量を向上することができる。

40

【0050】

(第 2 実施形態)

50

次に、本発明を具体化した第2実施形態を図7にしたがって説明する。尚、第2実施形態は、第1実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法の一部を変更したのみの構成であるため、同様の部分についてはその詳細な説明を省略する。

【0051】

図7は、薄膜リチウム二次電池10の製造方法を示すフローチャートである。まず第1実施形態と同様に、正極用集電体層形成工程(ステップS11)、正極活物質層形成工程(ステップS12)、レーザーアニール工程(ステップS13)、電解質層形成工程(ステップS14)を行う。

【0052】

電解質層14が形成されると、正極用集電体層12、正極活物質層13、及び電解質層14からなる積層体が形成された基材11を、レーザーアニール装置に搬送する。そして、電解質層14の上面に対し、レーザー光を照射してレーザーアニール工程(S20)を行う。このレーザーアニール工程は、正極活物質層13に対するレーザーアニール工程(S13)と同様な方法で行われる。このように電解質層14に対してもレーザーアニールを行うことで、電解質層14の一部又は全部を非晶質状態(アモルファス状態)から結晶質に改質できる。或いは、電解質層14の一部又は全部を、非晶質(アモルファス状態)から結晶前駆状態に改質できる。従って、リチウムイオンの移動性(移動しやすさ)を向上することができる。

【0053】

さらに負極用集電体層15が形成され(ステップS15)、さらに負極活物質層16が形成されると(ステップS16)、各集電体層12,15、各活物質層13,16及び電解質層14からなる積層体が形成された基材11を、レーザーアニール装置に搬送する。そして、負極活物質層16の上面に対し、レーザー光を照射してレーザーアニール工程(ステップS21)を行う。このレーザーアニール工程もまた、正極活物質層13に対するレーザーアニール工程(ステップS13)と同様な方法で行われる。このように負極活物質層16に対してもレーザーアニールを行うことで、負極活物質層16の一部又は全部を非晶質(アモルファス状態)から結晶質に改質できる。或いは、負極活物質層16の一部又は全部を、非晶質状態(アモルファス状態)から結晶前駆状態に改質できる。従って、リチウムイオンの経路が確保され、リチウムイオンが移動しやすくなる。

【0054】

レーザーアニール工程を行うと、その負極活物質層16の上から保護層17を形成する(ステップS17)。

従って、第2実施形態によれば、第1実施形態に記載の効果に加えて以下の効果を得ることができる。

【0055】

(4)第2実施形態では、レーザーアニール工程(ステップS13、ステップS20、ステップS21)を、正極活物質層13が形成された後、電解質層14が形成された後、負極活物質層16が形成された後にそれぞれ行うようにした。このため、基材11の自由度を向上しつつ、電解質層14及び負極活物質層16を改質することで、リチウムイオンの移動性を高めることができる。

【0056】

(第3実施形態)

次に、本発明を具体化した第3実施形態を図8にしたがって説明する。尚、第2実施形態は、第1実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法の一部を変更したのみの構成であるため、同様の部分についてはその詳細な説明を省略する。

【0057】

図8は、薄膜リチウム二次電池10の製造方法を示すフローチャートである。本実施形態では、正極用集電体層形成工程(ステップS11)、正極活物質層形成工程(ステップS12)、電解質層形成工程(ステップS14)、負極用集電体層形成工程(ステップS15)、負極活物質層形成工程(ステップS16)を行う。そして、正極用集電体層12

10

20

30

40

50

、正極活物質層 1 3、電解質層 1 4、負極用集電体層 1 5 及び負極活物質層 1 6 からなる積層体が形成された基材 1 1 をレーザーアニール装置に搬送し、負極活物質層 1 6 の上面からレーザー光を照射して、レーザーアニール工程を行う（ステップ S 2 1）。このレーザーアニール工程は、第 1 実施形態のレーザーアニール工程（ステップ S 1 3）と同様な条件で行われる。このように負極活物質層 1 6 の上面からレーザー光を照射することで、負極活物質層 1 6、電解質層 1 4 を透過したレーザー光が正極活物質層 1 3 に到達し、負極活物質層 1 6 及び電解質層 1 4 を改質するとともに、正極活物質層 1 3 を結晶質又は結晶前駆状態にすることができる。また、負極活物質層 1 6 及び電解質層 1 4 を介して、正極活物質層 1 3 にレーザー光を照射することで、正極活物質層 1 3 に界面荒れが生じ難くなる。

10

## 【 0 0 5 8 】

従って、第 3 実施形態によれば、第 1 実施形態に記載の効果に加えて以下の効果を得ることができる。

（ 5 ）第 3 実施形態では、レーザーアニール工程（ステップ S 2 1）は、負極活物質層 1 6 が最上層とされた積層体に対し、レーザー光を照射してレーザーアニールしたので、負極活物質層 1 6 及び電解質層 1 4 を改質するとともに、正極活物質層 1 3 を結晶質又は結晶前駆状態にすることができる。このため、基材 1 1 の自由度を向上しつつ、レーザーアニール工程の効率化を図ることができる。また、負極活物質層 1 6 及び電解質層 1 4 を介して、正極活物質層 1 3 にレーザー光を照射することで、正極活物質層 1 3 の界面荒れを抑制することができる。

20

## 【 0 0 5 9 】

（ 第 4 実施形態 ）

次に、本発明を具体化した第 4 実施形態を図 9 にしたがって説明する。尚、第 2 実施形態は、第 1 実施形態の薄膜リチウム二次電池の製造方法の一部を変更したのみの構成であるため、同様の部分についてはその詳細な説明を省略する。

## 【 0 0 6 0 】

図 9 は、薄膜リチウム二次電池 1 0 の製造方法を示すフローチャートである。本実施形態では、正極用集電体層形成工程（ステップ S 1 1）、正極活物質層形成工程（ステップ S 1 2）、電解質層形成工程（ステップ S 1 4）を行う。そして、正極用集電体層 1 2、正極活物質層 1 3 及び電解質層 1 4 からなる積層体が形成された基材 1 1 をレーザーアニール装置に搬送し、電解質層 1 4 の上面からレーザー光を照射して、レーザーアニール工程を行う（ステップ S 2 0）。このレーザーアニール工程は、第 1 実施形態に記載したレーザーアニール工程（ステップ S 1 3）と同様な条件で行われる。このように電解質層 1 4 の上面からレーザー光を照射することで、電解質層 1 4 を透過したレーザー光が正極活物質層 1 3 に到達し、電解質層 1 4 を改質するとともに、正極活物質層 1 3 を結晶質又は結晶前駆状態にすることができる。また、電解質層 1 4 を介して正極活物質層 1 3 にレーザー光を照射することで、正極活物質層 1 3 に界面荒れが生じ難くなる。

30

## 【 0 0 6 1 】

従って、第 4 実施形態によれば、第 1 実施形態に記載の効果に加えて以下の効果を得ることができる。

40

（ 6 ）第 4 実施形態では、レーザーアニール工程（ステップ S 2 1）は、電解質層 1 4 が最上層とされた積層体に対し、レーザー光を照射してレーザーアニールしたので、電解質層 1 4 をリチウムイオンが移動しやすいように改質するとともに、正極活物質層 1 3 を結晶質又は結晶前駆状態にすることができる。このため、基材 1 1 の自由度を向上しつつ、レーザーアニール工程の効率化を図ることができる。また、電解質層 1 4 を介して正極活物質層 1 3 にレーザー光を照射することで、正極活物質層 1 3 の界面荒れを抑制することができる。

## 【 0 0 6 2 】

尚、上記各実施形態は以下のように変更してもよい。

・レーザーアニール工程を、正極活物質層形成工程（ステップ S 1 2）、電解質層形成

50

工程（ステップS14）、及び負極活物質形成工程（ステップS16）のうち、いずれが複数の工程の後に行ってもよい。即ち、正極活物質形成工程（ステップS12）の後と、電解質層形成工程（ステップS14）の後とに行ってもよい。或いは、電解質層形成工程（ステップS14）の後と、負極活物質形成工程（ステップS16）の後とに行ってもよい。或いは、正極活物質層形成工程（ステップS12）の後と、負極活物質層形成工程（ステップS16）の後とに行ってもよい。

【0063】

・上記実施形態では、基材11の上に正極用集電体層12、第1活物質層としての正極活物質層13、電解質層14、負極用集電体層15、第2活物質層としての負極活物質層16の順に積層したが、この積層の順序に限定されない。例えば、基材11の上に、負極用集電体層、第1活物質層としての負極活物質層、電解質層、第2活物質層としての正極用集電体層、正極活物質層といった順番に積層してもよい。また、積層状態も図1の態様に限定されることなく、上記薄膜リチウム二次電池10を構成する各層を、その下側の層の上面を被覆するように積層してもよい。

10

【0064】

・正極用集電体層12、正極活物質層13、固体電解質層14、負極用集電体層15、負極活物質層16の成膜方法は特に限定されず、例えばドライ（乾式）成膜法（スパッタリング、蒸着、CVD、PLD、電子ビーム蒸着等）及びウエット（湿式）成膜法（スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット式印刷等）を用いることができる。

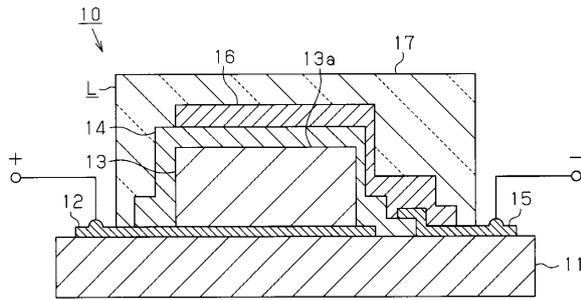
20

【符号の説明】

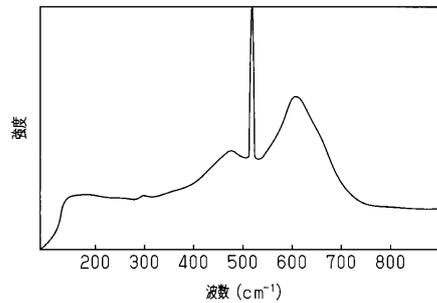
【0065】

L...積層体、10...薄膜リチウム二次電池、11...基材、13...第1活物質層又は第2活物質層としての正極活物質層、14...電解質層、16...第1活物質層又は第2活物質層としての負極活物質層。

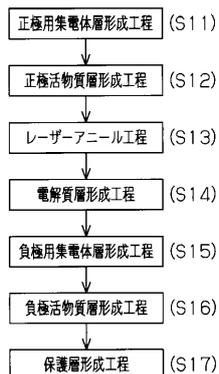
【図1】



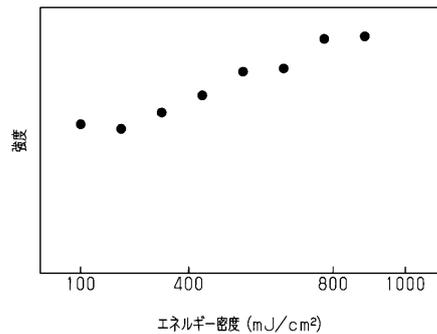
【図3】



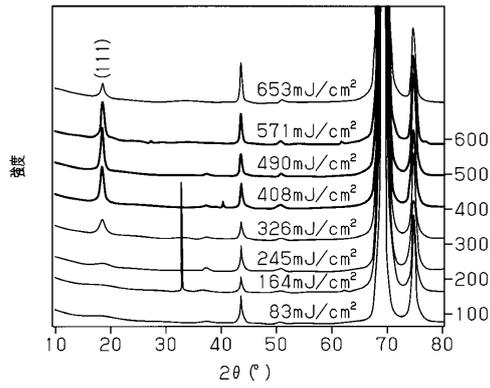
【図2】



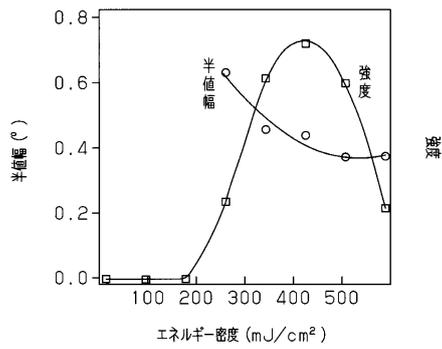
【図4】



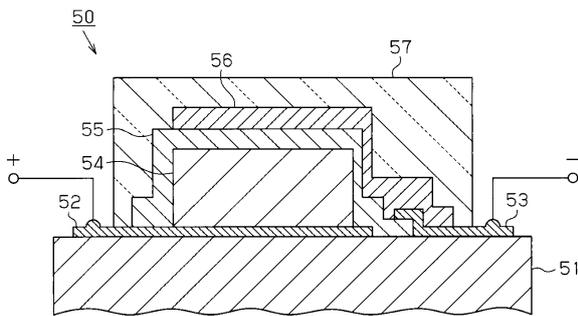
【図5】



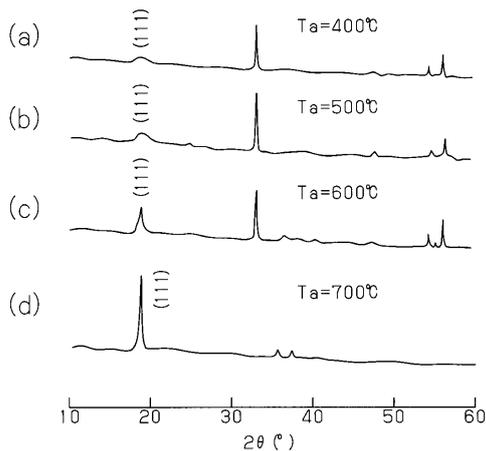
【図6】



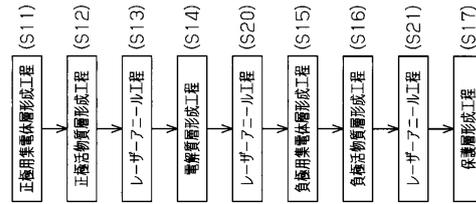
【図10】



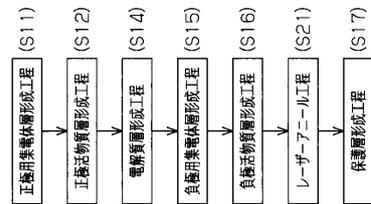
【図11】



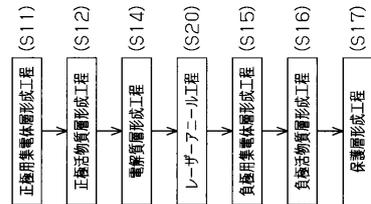
【図7】



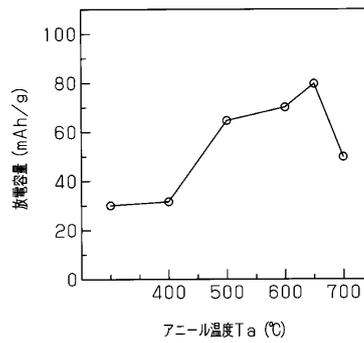
【図8】



【図9】



【図12】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 叶 榮彬  
岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立大学法人岩手大学内
- (72)発明者 菊池 正志  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社 アルバック 内

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2010-182447(JP,A)  
特開2005-093372(JP,A)  
特表2009-537068(JP,A)  
特開2004-281316(JP,A)  
特開2007-305552(JP,A)  
特開2011-198756(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/05 - 10/0587  
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)