

(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2004-146297
(P2004-146297A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 10/38	HO 1 M 10/38	5HO29
HO 1 M 10/36	HO 1 M 10/36	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-312441 (P2002-312441)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成14年10月28日(2002.10.28)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	美濃 辰治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	石井 弘徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

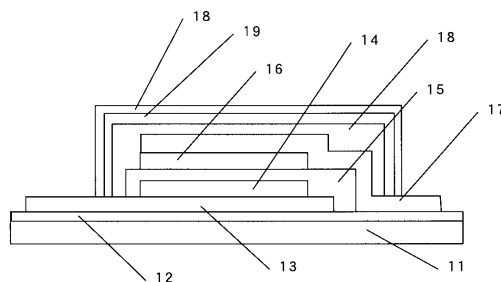
(54) 【発明の名称】 固体電池

(57) 【要約】

【課題】 固体電池において保護膜が剥がれること、電池容量が少なくなることが課題となっている。

【解決手段】 本発明の固体電池は、発電要素と、前記発電要素を覆う酸化シリコン系膜からなる第1の保護膜18と、前記第1の保護膜を覆う第2の保護膜19と、前記第2の保護膜を覆う第3の保護膜20を備え、前記第3の保護膜20の大気に露出した表面は酸化シリコン系膜、又は酸化チタン系膜であり、かつ酸化シリコン系膜と窒化シリコン系膜の積層体層、又は酸化チタン系と窒化シリコン系膜の積層体層を少なくとも1以上有する、保護膜の剥がれがなくかつ電池容量の充放電特性が優れ、さらにサイクル劣化がない固体電池となる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に、第 1 集電体、第 1 電極、固体電解質、第 2 電極、第 2 集電体を積層した発電要素と、保護膜とを備えた固体電池であり、前記保護膜は 3 層以上積層されてなり、少なくとも一層が窒化シリコン系膜であることを特徴とする固体電池。

【請求項 2】

保護膜の最外層は酸化膜であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電池。

【請求項 3】

保護膜の膜厚は 0 . 1 μ m 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電池。

10

【請求項 4】

発電要素に第 1 の保護膜として酸化シリコン系膜を形成し、さらに第 2 の保護膜として窒化シリコン系膜を形成し、さらに第 3 の保護膜として酸化シリコン系膜を形成することを特徴とする請求項 1 から 3 いずれかに記載の固体電池。

【請求項 5】

発電要素に第 1 の保護膜として酸化シリコン系膜を形成し、さらに第 2 の保護膜として窒化シリコン系膜を形成し、さらに第 3 の保護膜として酸化チタン系膜を形成することを特徴とする請求項 1 から 3 いずれかに記載の固体電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

20

【発明の属する技術分野】

本発明は正極、電解質、および負極が積層された固体電池に関し、特に電池の表面に形成する保護膜に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

電子機器の小型化、軽量化に伴い、電池についても小型化、軽量化の要望が強くなっている。最近では一気に縮小化を進めるため、固体電解質二次電池を用いた薄膜固体二次電池が注目されている。これら固体電解質二次電池の充電および放電は電池を形成する材料に含まれるイオンが担っており、その電池が置かれる外的環境に影響されることが知られている。

30

【0003】

例えばリチウムイオン電池の場合は充電および放電を担うのはリチウムイオンであり、水分の影響（湿気）により電池の容量劣化を生じる。このため、確実なパッケージングによって外環境からの影響を絶っている。固体電池においても同様のことが求められ、電池の表面を形成する保護膜がその役割を果たすことになる。保護膜に関しては、窒化珪素を絶縁被膜とするものが提案されている（例えば特許文献 1。）。

【0004】

図 3 は前記特許文献 1 に記載された従来の固体電池を示す断面図である。図 3 において、基板 3 1 上に正極集電体 3 2、正極活物質膜 3 3、固体電解質膜 3 4、負極活物質膜 3 5、負極集電体 3 6 を積層した発電要素の保護膜として窒化シリコン系膜 3 7 を用いていた。

40

【0005】**【特許文献 1】**

特開 2 0 0 2 - 4 2 8 6 3 号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、前記従来の構成では、窒化珪素膜には以下のような課題がある。ひとつは、窒化シリコン系膜は硬質な膜であるため、発電要素の膨張収縮等により窒化シリコン系膜の剥がれが生じる。また、窒化シリコン膜は Si - N の未結合部を生じやすいので、充電および放電を担うリチウムイオンがトラップされて電池容量が劣化するという課題を有

50

していた。

【0007】

本発明は、前記従来課題を解決するもので、膜強度に優れ、電池容量劣化の少ない固体電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記従来課題を解決するために、本発明の固体電池は基板上に、第1集電体、第1電極、固体電解質、第2電極、第2集電体を積層した発電要素と、保護膜とを備えた固体電池であり、前記保護膜は3層以上積層されており、少なくとも一層が窒化シリコン系膜である。

10

【0009】

さらに、保護膜の最外層は酸化膜である。

【0010】

さらに、保護膜の膜厚は0.1μm以上である。

【0011】

さらに、発電要素に第1の保護膜として酸化シリコン系膜を形成し、さらに第2の保護膜として窒化シリコン系膜を形成し、さらに第3の保護膜として酸化シリコン系膜を形成する。

【0012】

さらに、発電要素に第1の保護膜として酸化シリコン系膜を形成し、さらに第2の保護膜として窒化シリコン系膜を形成し、さらに第3の保護膜として酸化チタン系膜を形成する。

20

【0013】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0014】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における固体電池の断面図である。

【0015】

同図において、シリコン基板11上にプラズマCVD法(Chemical Vapor Deposition)によってシリコン酸化膜12を1500Å形成した上に正極集電体として金属アルミ膜13を真空蒸着装置により、縦10mm、横15mmのパターンで形成し、その上にLiCoO₂の正極活物質膜14を厚み5μm、縦横8mmの64mm²でスパッタにより形成し、その上にLi₂S-SiS₂-Li₃PO₄の固体電解質膜15dを厚み2μm、縦横14mmで形成し、更にその上に、グラファイトの負極活物質膜16を厚み5μm、縦横8mmで形成し、順にレーザーアブレーション法により積層する。それらの成膜はそれぞれ、前述のサイズに空いた金属マスク(SUS304)を用いてパターンニングする。更にその上に負極集電体の金属銅膜17をパターンニングされた金属マスク(SUS304)を用いて、真空蒸着法で1μm、縦10mm、横15mmで形成して発電要素を構成している。その上に保護膜としてSiO₂18とSi₃N₄19とSiO₂18を順にスパッタにより形成したものであり、Si₃N₄19の上下にSiO₂18を設けた。

30

40

【0016】

この構成によれば、発電要素の保護膜としていずれか一層以上を窒化シリコン系膜とすることにより、電気絶縁性に優れた硬質な膜となり、その下地の発電要素は外的衝撃や水分(湿気)から保護される。

【0017】

前記窒化シリコン系膜の下地は前記発電要素を覆う酸化シリコン系膜からなる第1の保護膜を形成することで、前記発電要素に膨張収縮がある場合に対して、前記窒化珪素膜の割れや剥がれを抑制することができ、更に、前記窒化珪素膜はSi-Nの未結合部を生じや

50

すいので、充電および放電を担うイオンがトラップされて電池容量が劣化することも抑制することができる。

【0018】

また、前記窒化シリコン系膜の上に酸化シリコン系膜を形成することで、前記発電要素の保護機能が増し、特にピンホール対策が充分となり安価で信頼性の高い固体電池を提供できる。

【0019】

評価結果を(表1)に示す。

【0020】

本実施の形態にて作成した電池は、正常に充放電が行えて300 μ Ahの容量が得られた。また電池容量の充放電サイクル劣化も見られず(試験1)、膜のピンホール発生もなく(試験2)、充放電200サイクル後の保護膜のクラック発生もなかった(試験3)。

【0021】

【表1】

保護膜構造	サンプル No.	第1保護膜	第2保護膜	第3保護膜	試験① 充放電 サイクル特性 (%)	試験② 膜ピンホール (個)	試験③ 充放電 200サイクル後 クラック発生
従来構造1	1	Si ₃ N ₄	なし	なし	85	9	有り
従来構造2	2	SiO ₂	Si ₃ N ₄	なし	98	5	無し
実施の形態1	3	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiO ₂	99	0	無し
実施の形態2	4	SiO ₂	Si ₃ N ₄	TiO ₂	99	0	無し

【0022】

(実施の形態2)

図2は、本発明の実施の形態2における固体電池の断面図である。図2において、図1と同じ構成要素については同じ符号を用い、説明を省略する。

【0023】

同図において、発電要素の上に保護膜としてSiO₂18とSi₃N₄19とTiO₂20を順にスパッタにより形成したものであり、Si₃N₄19の上にTiO₂20を設けた。

【0024】

評価結果を(表1)に示す。

【0025】

この構成によれば前述の実施の形態1と同様の効果を得ることができる。尚、本実施形態にて作成した電池は、正常に充放電が行えて300 μ Ahの容量が得られた。また電池容量の充放電サイクル劣化も見られず(試験1)、膜のピンホール発生もなく(試験2)、充放電200サイクル後の保護膜のクラック発生もなかった(試験3)。

【0026】

(実施の形態3)

実施の形態1および実施の形態2において、前記発電要素の上に積層される第一の保護膜である酸化シリコン系膜、第二の保護膜である窒化シリコン系膜、第三の保護膜である酸化チタン系膜および酸化シリコン系膜のそれぞれの膜厚を0.1 μ m以上で形成した。

【0027】

この構成によれば、第一の保護膜である酸化シリコン系膜の膜厚が0.1 μ m以上であるため、発電要素の充放電をになうイオンが第二の保護膜である窒化シリコン系膜にトラップされることを防止でき、また発電要素の充放電等に伴う膨張収縮も押さえ込むことができるため第二の保護膜の剥れやクラックの発生を防止できる。

【0028】

また、第二の保護膜である窒化シリコン系膜膜厚が0.1 μ m以上であるため、その下地

である酸化シリコン系膜の水分吸着も防ぐことができる。更に第三の保護膜である酸化チタン系膜および酸化シリコン系膜のそれぞれの膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であるため、保護膜のピンホール発生率を下げるができるため、信頼性の高い薄膜の固体電池を提供できる。

【0029】

ここからは、(表1)に示す評価方法の説明をする。

【0030】

評価方法は試験1から試験3がある。試験1とは評価電池について、1C充電と1C放電を10回繰り返し、その10回目の放電容量の1回目の放電容量に対する割合を求め、値が大きい程サイクル特性が良と判断する評価である。

10

【0031】

試験2とはシリコン基板上に $2000\ \text{\AA}$ 、 $1\ \text{cm}^2$ のアルミ膜を形成し、その上に評価すべき保護膜を形成し、次に70%の燐酸溶液に10分間浸漬後、アルミエッチングされた箇所を顕微鏡にてカウントする方法で、カウント数が少ないほど膜ピンホールが少なく膜質が良と判断する評価である。

【0032】

試験3とは評価電池について、1C充電と1C放電を200回繰り返し、次に保護膜のクラック発生の有無を顕微鏡にて観察する方法で、電池の充放電による膨張収縮による保護膜のクラック発生を確認して膜強度を見極める評価である。

【0033】

また、固体電解質薄膜材料としては、銀イオン導電性固体電解質、銅イオン導電性固体電解質、リチウムイオン導電性固体電解質、プロトン導電性固体電解質を用いることができる。

20

【0034】

ここで、特に、窒化シリコン系膜と酸化シリコン系膜(又は酸化チタンでも良い)との積層構造のうち、窒化シリコン系膜を酸化シリコン系膜によって挟んだ構造において、窒化シリコン系膜の膜厚を t_1 、窒化シリコン系膜を挟んだ酸化シリコン系膜の膜厚を t_2 、 t_3 とすると、 $t_1 < t_2 + t_3$ の関係があれば保護膜の割れが減少することを見出した。例えば、 t_2 、 t_3 をそれぞれ $0.2\ \mu\text{m}$ に設定して窒化シリコン膜の膜厚 t_1 を大きくしていき顕微鏡により保護膜表面の割れを観察すると、窒化シリコン膜の膜厚がおよそ $0.4\ \mu\text{m}$ 程度まででは保護膜の割れは無かったが、これ以上になると割れの数が次第に増加することが認められた。上記の理由としては、窒化シリコン膜を挟む膜の応力緩和作用が窒化シリコン膜の膜厚増大のために減少するためと考えられる。

30

【0035】

【発明の効果】

以上のように本発明の固体電池によれば、ピンホールやクラック発生の無い膜強度に優れた保護膜を有し、かつ電池容量の充放電サイクル劣化が見られな固体電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における固体電池の縦断面図

40

【図2】本発明の実施の形態2における固体電池の縦断面図

【図3】従来の固体電池の縦断面図

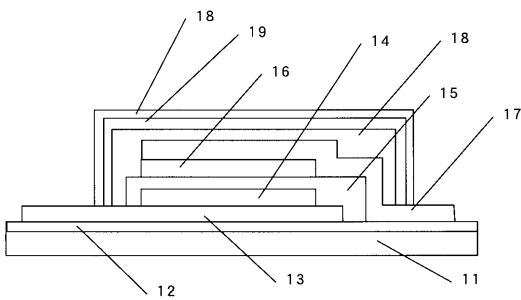
【符号の説明】

- 11 シリコン基板
- 12 シリコン酸化膜
- 13 金属アルミ膜
- 14 正極活物質膜
- 15 固体電解質膜
- 16 負極活物質膜
- 17 金属銅膜

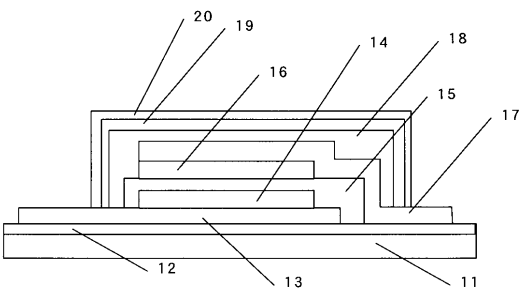
50

- 18 SiO_2 (第1の保護膜)
- 19 Si_3N_4 (第2の保護膜)
- 20 TiO_2 (第3の保護膜)
- 31 基板
- 32 正極集電体
- 33 正極活物質膜
- 34 固体電解質膜
- 35 負極活物質膜
- 36 負極集電体
- 37 窒化シリコン膜

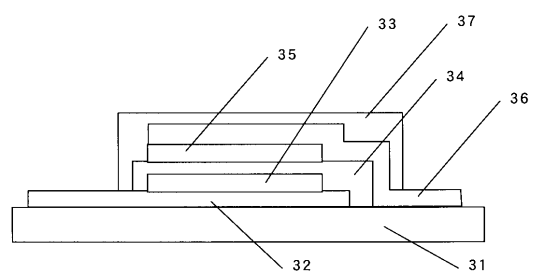
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM12 BJ12 DJ08 EJ03 EJ05 HJ04