

超臨界パターニング技術による微小電極及び微小電池の創製

高温高圧流体技術研究所

黄 锦涛

【背景】

微小電池の概念は約10年前から提案されているが、製作技術が確立されておらず、まだ製品化されていない。これまでに、電気泳動法によって微細正極の作製研究が報告されているが、使える電極成分材料に制限があり、高温焼結が必要で、作製速度が遅いなどの欠点が指摘されており、実用化が困難な状況にある。平成16年に高圧研で開発された超臨界CO₂パターニング技術SCAP

(Supercritical CO₂-assisted Patterning) は、プロセス溶剤としてCO₂を用いるため、有機溶剤の使用量を大幅に削減でき、環境にやさしい材料創製プロセスとして注目されている。本法は常温・常圧下、高速で、且つ、原料粒子に制限なく、微粒子であれば約100μmサイズの微細構造体を作製することが可能である。複数種の粒子を使用した複合材料の製作も容易であり、電極や電池などの微細電子デバイスの作製に適した技術と考えている。本研究では、SCAP法を用いて、電極成分材料 (LiCoO₂、LiMn₂O₄、カーボン、銅、銀、及びそれらの複合粒子) の微細パターニング及び微小電池の製作の可能性について調べた。

【装置】

本法の製膜原理は、原料粉体を超臨界CO₂内で分散させ、ノズルを通して噴射することによって基板に膜を形成するものである (図1)。微小構造体を作るために、一定の分解能、且つ、一定の厚さを持つ三次元パターンを形成しなければならない。高精度マスクの利用と定量噴射の実現が重要である。そのために、先ず本研究所所有の簡易型SCAP装置の改造を行った。従来の装置は、ノズルの開閉はバルブの手動操作で行うので、噴射量・膜厚の制御が非常に困難である。手動バルブの代わりに空圧駆動電磁バルブを導入して、0.1秒単位の高精度で噴射量を制御することができた。これによって、膜厚を目標値に制御できるようになった。

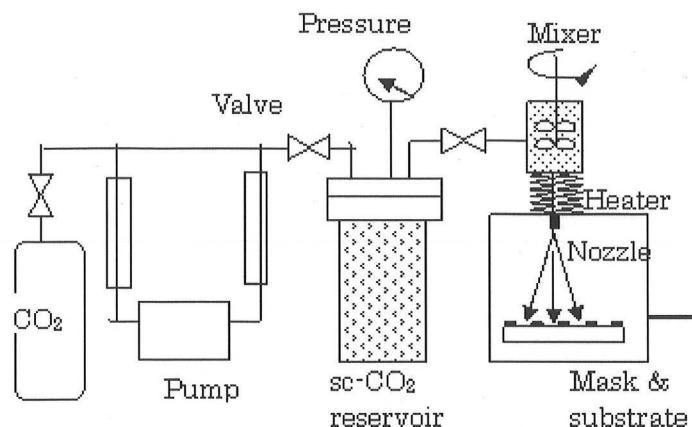


図1：SCAP装置

【主な結果】

本作製プロセスにおいて、超臨界流体の温度・圧力、超臨界流体の攪拌、微粒子の仕込み量、微粒子の特性、ノズルなど多くのパラメータがあり、プロセスの制御はかなり複雑である。本研究所で行ったセラミック粒子及び金属粒子の製膜実験の結果に基づいて、超臨界流体の最適条件を適用することができた。作製した膜の均一性、平滑度などの性能は、原料粉体の粒子の形状、サイズ、凝集状態などの特性に依存される。具体的な粉末に対して、最適な噴射条件を明らかにする必要がある。これを実現するために、電極材料粒子の特性を中心に研究を行った。

サブミクロン粒子及び繊維、数十ミクロンの粗い粉末 (LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、C、Cu、Al、 TiO_2) を用いて、製膜条件を調べた。流体の圧力を10-20MPa、温度を約40–50℃にすると、超臨界 CO_2 の粘度が高圧気体より1桁程度高くなった。超臨界 CO_2 に上記原料粉末を入れ、1500rpmで高速攪拌すると、いずれの粉末でもよいサスペンション状態になることを確認した。形成パターンの周辺部では、穴が散在することを観察したが、噴射中心部の直径数cm範囲内で、緻密な膜がほぼ均一的に形成していることを認めた。購入した高精度レーザー変位計を用いて、製作した膜の厚さと表面均一性を測定した。電極膜の導電性を増やすため、通常の二次リチウム電池と同様に、約10%の繊維状ナノファイバーアセチレンブラック (A.B.) を LiCoO_2 に添加し、その混合物を用いて製膜実験を行った。SEM写真 (図4-5) が示すように、均一な正極膜が得られることを確認した。導電性と添加したアセチレンブラックの関連性を表1にまとめた。約20%のA.B.添加で、電極の表面抵抗率はほぼ飽和に

なることが分かった。

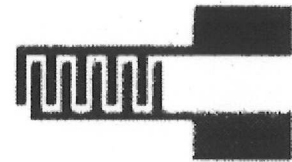


図 2 : 分解度 200um
正極と負極

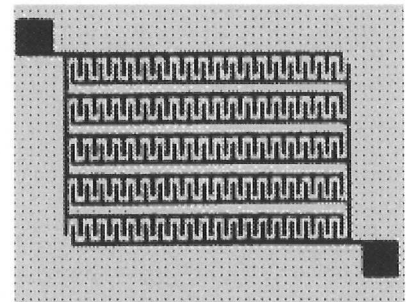


図 3 : 分解度 100um
正極と負極

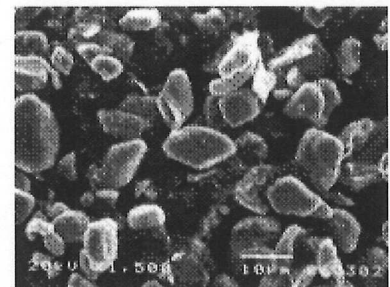


図 4 : $\text{LiCoO}_2 + \text{A.B.}$ 正極

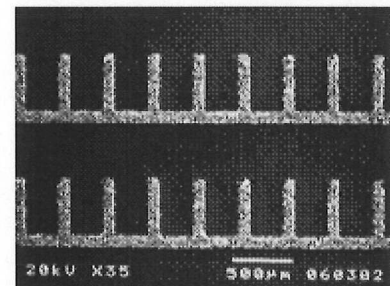


図 5 : $\text{LiCoO}_2 + \text{A.B.}$ 正極

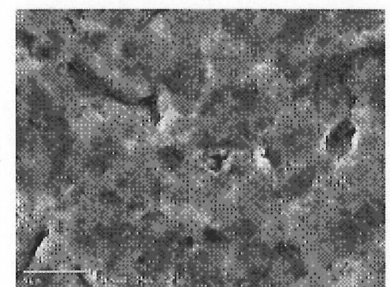


図 6 : 高速衝突により
形成した銅膜

表 1 : 製作した正極の表面抵抗率 (室温)

膜の組成	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)
100% LiMn_2O_4	1.8×10^8
100% LiCoO_2	1.9×10^7
LiMn_2O_4 +10% アセチレンブラック	2.1×10^3
LiCoO_2 +10% アセチレンブラック	2.4×10^3
LiMn_2O_4 +20% アセチレンブラック	6.2×10^2
LiCoO_2 +20% アセチレンブラック	6.3×10^2
100% アセチレンブラック	5.1×10^2

SCAP法による微小電池作製以外に、本法で金属微粒子を用いた製膜実験において、銅とアルミナ粉末を噴射した場合に、金属粒子が室温で焼結するという新しい知見が得られた。10MPa以上の高圧下で銅粉末を噴射し、ノズルから5mm以内に置いた銅基板と衝突させると、図6に示したように銅粉末は認められず、銅膜が基板表面に形成していることが分かった。この特徴を活用して、金属粉末の室温製膜という新しい製膜手法ができるようになった。現在、応用の可能性を検討中である。

【検 討】

本法では、バインダー剤を一切使わないで微細構造体を作製できるが、構造体の強度がかなり弱いことを認めた。そこで、通常の電池によく使われているバインダー樹脂PVDFの使用可能性を調べたが、PVDFは超臨界 CO_2 に溶解しないため、汎用電池バインダーをそのまま本法へ適用することは難しいことが分かった。

従って、本法で作製する電池構造体の強度を向上させるために、専用のバインダー剤を開発する必要がある。これまでの研究において、超臨界 CO_2 に溶けるポリマーは、フッ素系とシリコン系のわずか二種類しか認められていない。本研究において、数種類のポリマーについて溶解度を調べたが、バインダー剤として使用できるよいものはまだ見出せていない。この電池の実用化には構造体の高強度化が不可欠であり、バインダー開発とともに、熱処理等による高強度化の研究を行う予定である。今後、高強度化できた電池構造物について充放電測定を行う必要がある。

【参考文献】

- 1) "Patterning of Fine Particles by Supercritical CO_2 ", Jintao Huang and T. Moriyoshi, *Journal of Material Science*, **41**(2006)1605.
- 2) "Application of the Supercritical CO_2 -assiated Printing in Microelectronics", Jintao Huang et al, Proceedings of the 8th International Symposium of Supercritical Fluids, CD-ROM, 2006, Nov.5-8, Kyoto, Japan.
- 3) "超臨界 CO_2 パターニング技術を用いたチップ型マイクロリチウム電池の作製"、

本研究は, 平成18年度「シーズ発掘試験」(独立行政法人科学技術振興機構)による成果である。

