

穿戴式產品之可撓式全固態薄膜鋰電池

蘇棋翹^{1*} 鄭元瑞¹ 薛天翔² 余玉正³ 詹德均⁴

摘 要

目前穿戴式電子產品蓬勃發展如智慧手錶、智慧眼鏡、穿戴式醫療照護產品、運動和健康管理產品等都是現今科技產業最關注的焦點。應用於穿戴式裝置的電池要求很高，不僅要小、輕、薄，還必須擁有強大能量。而且這些穿戴式電子產品由於頻繁地與人體接觸，因此對人體的安全性也是非常重要的一環。然而傳統的鋰電池在微小化有一定的困難度，以及液態有機電解質本身對環境及人體都擁有毒性，長時間的使用易產生漏液現象，造成鋰電池燃燒或爆炸的現象發生，大大增加使用電池的不安全性。全固態薄膜鋰電池可說是次時代鋰電池的一個重要發展，改善了傳統鋰電池安全性不佳的缺點。主要優勢在 (1) 全部是由“固態”材料組成，包括正極，負極和電解質。(2) 運用電漿技術控制電池的總厚度只有數 μm ，更容易微小化及和半導體製程結合。(3) 單位能量密度遠大於傳統電池。(4) 高安全性，經由固態薄膜的層層堆疊組成，不會在短路時或長時間的使用後產生漏液現象，造成鋰電池燃燒或爆炸的現象。本研究所研發的全固態薄膜鋰電池(all-solid-state thin-film battery, TFB)元件($2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.03\text{ cm}$)，擁有放電電容量 $570\text{ }\mu\text{Ah}$ (相當於單位體積放電電容量 $47.3\text{ }\mu\text{Ah }\mu\text{m}^{-1}\text{ cm}^{-2}$)，50圈的充放電下還保有83%的放電電容量，可以有效驅動一些穿戴式電子產品，如LED燈、LED手環、LED手錶以及LED聲控發光衣服等。

關鍵詞：全固態薄膜鋰電池、穿戴式電子產品、可撓式、射頻磁控電漿濺鍍

從2013年初的美國消費性電子展(CES)到年中的臺北國際電腦展(COMPUTEX)，到處可見穿戴式科技裝置的身影，2013年因此被視為穿戴式科技元年。根據Gartner預測報告顯示，到2016年，穿戴式智慧電子產品的市場產值將上看100億美元。英國調查機構IMS Research則認為，到了2016年全球穿戴式科技市場規模將達到60億美元；國內調查機構資策會MIC也預估，2014年全球穿戴式科技裝置產值達31億美元，2018年將成長到341億美元，年複合成長率高達81.9%。

根據市調公司HIS表示，隨著穿戴式裝置的發展迅速，使用上也越來越普及化，對於智慧型穿戴裝置、可戴式的健康監測儀供電的電池需求將在未來4年增加5倍(圖1)。總和來說，穿戴式裝置其實遍布在人類的日常生活中，例如手錶、眼鏡、手環、腕帶、衣服、鞋子等等都是可以應用的產品。因此商機可以說是無限的大，而目前發展較為蓬勃的智慧手錶、智慧眼鏡、穿戴式醫療照護產品(提供監控與專家建議)、運動和健康管理產品(如記錄運動，生理基本資訊及其生活起居)與行動導航產品都是現

¹行政院原子能委員會核能研究所物理組 助理研發師

²行政院原能會核研所物理組 副工程師

³行政院原能會核研所物理組 副研究員

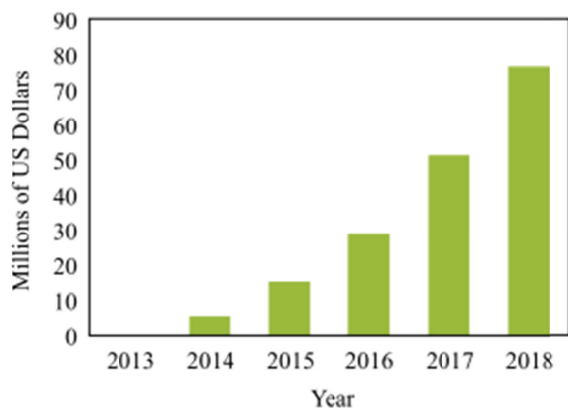
⁴行政院原能會核研所物理組 副組長

*通訊作者, 電話: 03-4711400#7350, E-mail: chihung0927@iner.gov.tw

收到日期: 2015年04月10日

修正日期: 2015年06月17日

接受日期: 2015年08月05日



資料來源：IHS Technology, March 2014

圖1 全球穿戴式電子產品之電池銷售評估[呂明怡等，2015]

今科技產業最關注的焦點。然而在穿戴式裝置中有一個重要的問題，就是應用在穿戴式裝置上的電池系統，因為穿戴式裝置中的應用處理器、微型投影機、Flash 記憶體、甚至未來的生物感測器等等許多設備都非常耗電，並且穿戴式裝置和人體非常的靠近，對於人體容易造成嚴重的危害影響。另外穿戴式裝置的體積更小、重量更輕，以穿戴舒適度來說，最好不要超過200 g，所以對電池的要求很高，不僅體積小、重量輕、安全性佳，還必須具備滿足設備

運行諸多功能所需的強大能量，因此穿戴式裝置的電池供應系統就變得相當重要。

穿戴式裝置的電池需求(圖2)有四個重要的方向：(1)輕薄短小(2)高能量密度(3)高安全性(4)高信價比。因此穿戴式裝置的電池需求與發展變成一個非常重要的課題。在有限的體積之下提升電池容量及續航力一直是電池研發人員在設計與開發上要突破的重大問題，因為傳統鋰電池或鋰離子電池微小化有一定的困難度，主要是因為在製程技術及材料上使用的限制，其製造過程中必須加入隔離膜以及最後的封裝過程，使得最終所製作出的電池厚度，一般都在數毫米以上，若要製作出厚度 $< 1\text{ mm}$ 或更輕薄，其生產成本勢必提高。因此國際大廠紛紛投入次世代電池的技術開發，各種次世代電池的技術正逐漸展露頭角，成為國際焦點之一。

電池所表現的電容量特性是整體電極材料、電解液、隔離膜、零組件及電池製造工程的總合，若要達到高的電容量就必須從正負極材料系統、電極組成配方、電解質系統及電池製造等方面著手。目前產學研發界中的次時代電池可分為三大特性：(1)高能量密度電池[陳金



圖2 穿戴式裝置中的電池需求[王舒嫻，2013]

銘，2012] (2) 固態超薄電池[Bates *et al.*, 2000] (3) 可撓曲電池[Liu *et al.*, 2012]。改變整體正負極材料系統、電極組成配方及電解質系統，以達到擁有上述三大特性的可撓式全固態薄膜鋰電池便是次世代二次電池的一個新的技術。以下將針對本研究所研發的可撓式全固態薄膜鋰電池，其使用物理氣相沉積法(physical vapor deposition, PVD)等鍍膜製程技術做一介紹與說明。

2. 全固態薄膜鋰電池

全固態薄膜電池(all-solid-state thin-film battery，簡稱all-solid-state TFB)可視為薄膜化的鋰電池，擁有上述穿戴式裝置中的需求的電池特性。全固態薄膜電池擁有較當前鋰離子電池更高的能量密度(圖3所示)、更薄厚度、更長循環壽命及更高的可靠度，因此在低電流元件的應用上備受注目。它的組成和傳統鋰電池結構相同，包含正極材料，負極材料和電解質，如圖4所示，不包含基材之總厚度約為15 μm ，因此薄膜電池是一種能源微型化(Micro-power energy)的代表性科技。

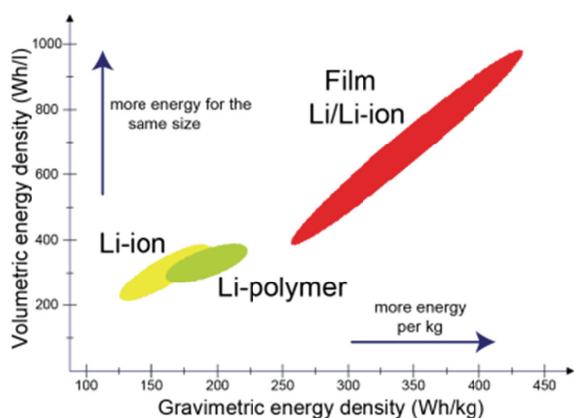


圖3 不同技術的鋰電池電容量比較圖[Ribeiro, 2012]

較於傳統電池製作技術而言會有幾項不同的差異 (1) 全固態薄膜電池全部是由“固態”材料組成，包括正極材料，負極材料和固態電解質。電池的總厚度只有數 μm ，應用於微型物

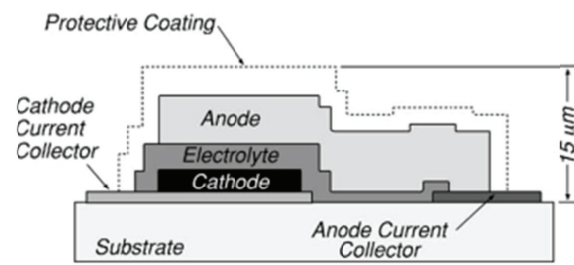


圖4 薄膜鋰電池結構[Dudney, 2005]

件及穿戴式產品上，有傳統鋰電池或鋰離子電池所不及的優點，可說是次世代電池的最佳選擇。(2) 全固態薄膜電池的製作過程類似一般半導體IC製程，在真空環境下運用化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)或物理氣相沉積法等鍍膜製程方法，真空環境使得薄膜內的污染物少，可以避免殘留水氣於薄膜內部，影響電池性能。(3) 製程方式和一般半導體IC製程類似，因此可以結合部分IC製程技術，增加電路設計之彈性，降低能量傳遞上之損耗，並且提升電能使用效率。(4) 固態薄膜電池的有效活化區遠大於傳統電池，主要因為正極、負極材料皆屬薄膜($\leq \mu\text{m}$)等級，且沒有任何粘著劑與導電碳材。(5) 電極材料厚度較薄，可得到較低的電阻，增加電能提供效率。(6) 傳統電池由於液態電解質為有機電解質，正負極間須以隔離膜阻隔，若是電池不當使用而受熱，或是內部反應溫度持續升高且無法抑制時，則會將分開正負極用之隔離膜易融化、碎裂，造成短路後會產生大量電流與熱，當溫度大於 180°C 後易引發正極材料分解而產生爆炸等危險。經由固態組成方式，固態電解質因為不像傳統液態電解質在電池短路時或長時間的使用後易產生漏液現象，造成鋰電池燃燒或爆炸的現象發生，大大增加使用電池的安全性。

全固態薄膜鋰電池系統常見的正極材料和傳統鋰電池並沒有不一樣，還是以層狀結構的鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、尖晶石結構的鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)等鋰過度金屬氧化物為主，而固態電解質通常為鋰磷氧氮化物(LiPON)，其優點為離子導電度高($2.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$)、活化能低

(0.55 eV)、電阻高(1,014 Ωcm)，與陰陽極接觸介面穩定、於0~5 V電化學電壓範圍穩定、於寬廣溫度變化範圍無相變產生等[陳致融等，2012]，而負極通常使用鋰金屬。製程方面運用物理氣相沉積法及蒸鍍的方式來形成各個薄膜層，有效控制薄膜層的厚度以及特性。因此，相較於任何形式的可充電的鋰二次電池，這類型的全固態電池有長期循環壽命、高能量密度、安全、高可靠度的優點，還可以製作於任意形狀的基材上，更容易結合IC與其他電子元件的製程中，降低製程成本。全固態薄膜鋰電池主要生產製造商為STMicroelectronics、Infinite Power Solutions、Cymbet™及Front Edge等等。STMicroelectronics 公司開發運用物理氣相沉積法的方式開發薄膜電池(圖5) [Merecicky, 2014]， LiCoO_2 薄膜電池的放電電容量為700

μAh 。另外Infinite Power Solutions也是一研發薄膜電池很有名的廠商，同樣運用化學氣相沉積法或是物理氣相沉積法的製程，成功開發出四種不同大小的 LiCoO_2 薄膜電池，最大的放電電容量為1,700 μAh (面積為25.4 mm \times 50.8 mm)，還有擁有放電電容量700 μAh (面積為25.4 mm \times 25.4 mm)的薄膜電池(圖6) [Cytech Technology Products, 2015]。由於具備以上之諸多優點，且固態薄膜電池之製程與目前電子元件製程有高度相容性。因此，以薄膜電池作為各種微小元件電源供應已廣受注意。固態薄膜電池在應用上的潛力包括：心電圖儀、植入式醫療器材、SRAM及DRAM的備用電池、感測器、小型無線電波發射機及微機電元件等[Zhou *et al.*, 2014；Patil *et al.*, 2008；Carmo *et al.*, 2009]。



圖5 STMicroelectronics公司生產全固態薄膜鋰電池[Merecicky, 2014]

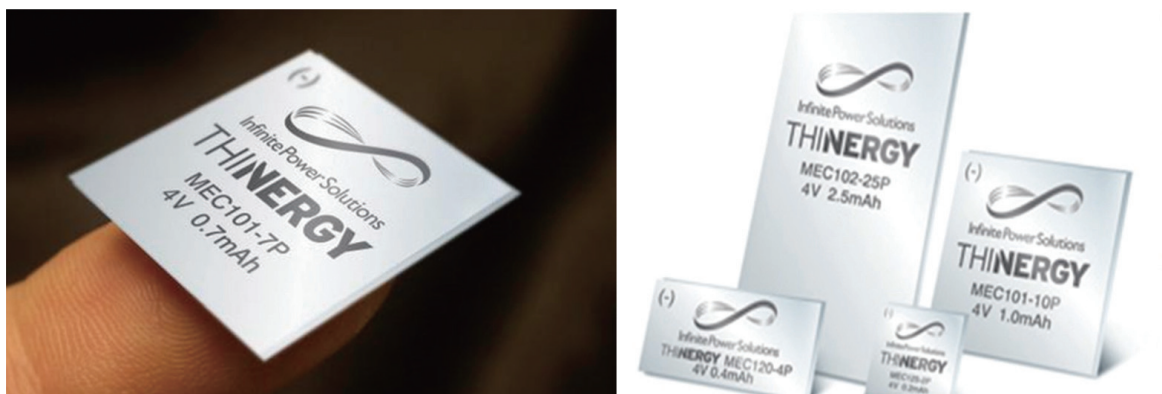


圖6 Infinite Power Solutions, Inc公司生產全固態薄膜鋰電池[Cytech Technology Products, 2015]

3. 可撓式全固態薄膜鋰電池之製作、特性量測與應用

3.1 可撓式全固態薄膜鋰電池製成方式

本研究所製成的可撓式全固態薄膜鋰電池是國內第一個運用物理氣相沉積法及蒸鍍(Evaporation deposition)的方式，在可撓式基材上面製作全固態薄膜鋰電池。分別以射頻磁控濺鍍法(Magnetron sputter deposition)與蒸鍍沉積鋰電池中的正極薄膜，電解質薄膜與負極薄膜，層層堆疊上去，並在最外層以不銹鋼熱封技術確保元件不會受到空氣中的水氣與氧氣影響，最終形成可撓式全固態薄膜鋰電池元件(SS/LiCoO₂/Lipon/Li)，圖7(A)為INER(Institute of Nuclear Energy Research)可撓式全固態薄膜鋰電池的組成結構示意圖。以下為可撓式全固態薄膜鋰電池的製程方式。

(1) 可撓式基材選擇

上述所提到的國外全固態薄膜鋰電池廠商所適用的基材大多以Si, SiO₂, Mica或是Al基材為主，而這些基材在可撓曲的狀態下強度都不夠強容易斷裂，因此在本研究中使用不銹鋼(SS304)做為可撓式全固態薄膜鋰電池的基材。

(2) 正極鋰鈷氧化物(LiCoO₂)薄膜

LiCoO₂為目前商業化鋰離子二次電池量產最主要的正極材料，其理論電容量為274 mAh/g，在傳統的鋰離子二次電池中經過高溫合成(800~900℃)的LiCoO₂(HT-LiCoO₂)，為層狀結構。但是在薄膜中，LiCoO₂薄膜多是擇優取向生長的晶體結構，隨著薄膜厚度增加，鍍膜條件的改變或者退火處理溫度的不同，晶體會出現或多或少的取向隨意性。有研究發現具有(101)/(104)晶面取向的LiCoO₂薄膜比(003)晶面取向的薄膜顯示出更好的電化學性能，這是因為C軸定向的膜由於電荷轉移電阻大和垂直

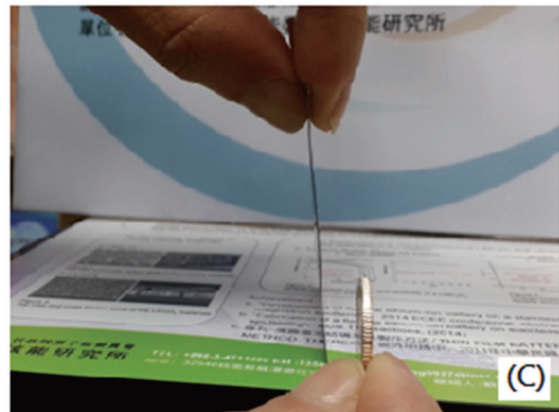
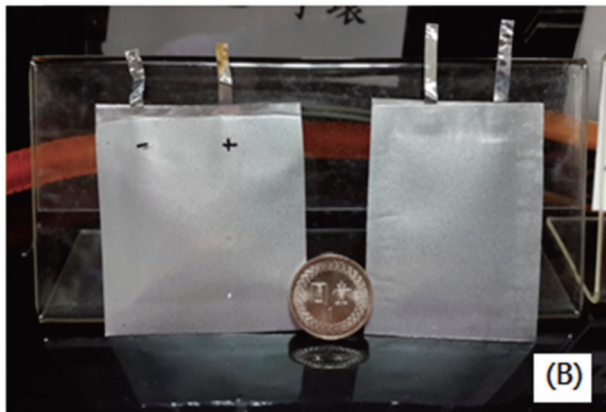
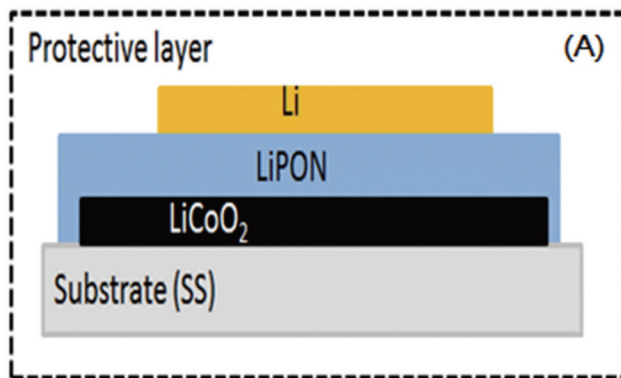


圖7 可撓式全固態薄膜鋰電池元件[本研究繪製]

襯底方向的擴散係數小，電化學性能並不理想[Yoon *et al.*, 2013]。本研究是以射頻磁控濺射LiCoO₂薄膜，並改變鍍膜時的工作氣氛，以控制LiCoO₂薄膜的生長趨向(101)/(104)晶面，形成較好電化學特性的LiCoO₂薄膜。薄膜厚度為3 μm，並且為了增加薄膜的結晶性，鍍膜完成後會在700°C下進行退火程序。

(3) 電解質與鋰負極金屬薄膜

本研究所使用的固態電解質為鋰磷氧氮化物(LiPON)薄膜，同樣以射頻磁控濺射Li₃PO₄靶材在反應性氣體N₂環境下沉積厚度約2 μm的LiPON薄膜。此薄膜的離子導電率經由量測為 $1\sim 2 \times 10^{-6}$ S/cm，略低於文獻中的離子導電率(2.3×10^{-6} S/cm)，可能原因為當濺射完LiPON薄膜後要放入手套箱內的過程中會有些微LiPON產生水解反應。而負極薄膜則是全程在Ar氣氛下以蒸鍍，以避免鋰金屬氧化，厚度為2 μm的鋰金屬薄膜沉積在固態電解質LiPON薄膜上方。

(4) 不銹鋼熱封技術

使用特殊的不銹鋼材料將上述做好的可撓式全固態薄膜鋰電池進行封裝，在經過熱封壓機進行封口及加壓的動作，確保可撓式全固態薄膜鋰電池不會與空氣中的水氣與氧氣產生反應而產生劣化，影響電池特性。圖7(B)、7(C)為本研究所製成的可撓式全固態薄膜鋰電池元件。

3.2 可撓式全固態薄膜鋰電池物理特性

本研究團隊所製作的可撓式全固態薄膜鋰電池，其結構為SS/ LiCoO₂ /Lipon/Li，所使用的基材為不銹鋼，正極材料為層狀結構的LiCoO₂，固態電解質為LiPON，陰極為Li金屬，整體厚度加上不銹鋼基材< 150 μm。圖8為可撓式全固態薄膜鋰電池連接白光LED使其發亮的實景照片，證實本研究團隊所開發的全固

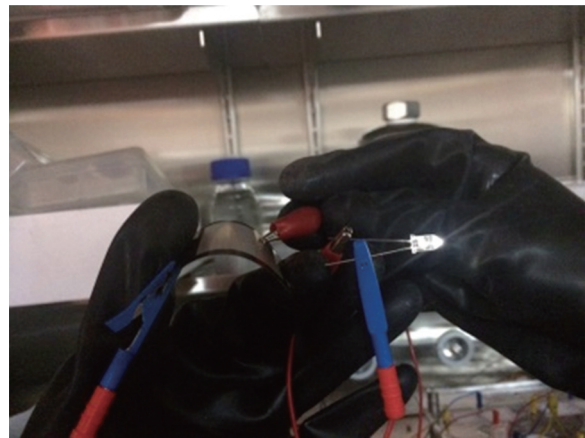


圖8 可撓式全固態薄膜鋰電池連結白光LED [本研究繪製]

態薄膜鋰電池可以驅動LED發光二極體，而且在彎曲的情況下也不會使電池短路，甚至發熱或燃燒等危險情況的發生，並且在往後的研究中測試在不同彎曲曲率下的放電特性，以及重複彎曲的可靠度。

圖9為本研究團隊的LiCoO₂薄膜在經過700°C退火後的SEM (Scanning Electron Microscope, SEM)圖，可以觀察到LiCoO₂的晶粒大小為200~400 nm並且大小非常一致，薄膜表面平坦緻密，且沒有龜裂的情況發生，這有利於可撓式全固態電池的製作，因為若是LiCoO₂表面型態非常的粗糙及不平整，其後沈積的各層將會變得更加不平整，會有厚度不一與披覆性不佳等缺點，在薄膜特別薄的地方，會有很大的應力造成薄膜的龜裂(Crack)，導

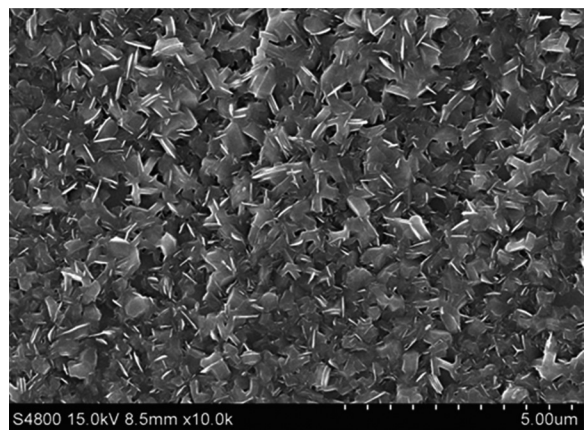


圖9 為本研究團隊運用射頻磁控濺鍍法的LiCoO₂薄膜的SEM圖[本研究繪製]

致全固態薄膜電池元件的短路。所以，平坦與緻密的薄膜降低了整體電池元件短路的情況，亦有助於降低整體電池元件的阻抗。圖10為射頻濺鍍的 LiCoO_2 薄膜與固態電解質層 LiPON 的橫截面SEM圖， LiCoO_2 薄膜得厚度為 $3\text{ }\mu\text{m}$ ， LiPON 薄膜為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。 LiPON 薄膜為非晶相的結構，使鋰離子於其中擴散不須跨越晶格邊界(grain boundary)而受阻礙具較佳電化學活性[Hamon *et al.*, 2006]，且薄膜平整，應用於全固態薄膜電池可有效隔離陰陽極材料避免短路。而 LiPON 與 LiCoO_2 之間的介面，也沒有存在明顯的孔洞，可以有效降低界面阻抗的影響。

圖11為 LiCoO_2 薄膜經過 700°C 退火程序的

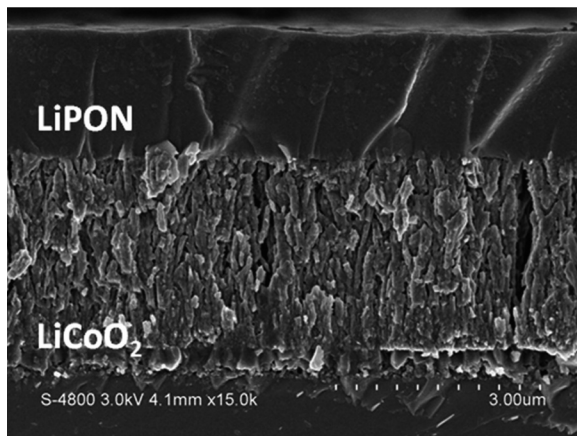


圖10 為射頻濺鍍的 LiCoO_2 薄膜與固態電解質層 LiPON 的橫截面SEM圖[本研究繪製]

XRD (X-射線繞射分析, X-ray Diffraction, XRD) 分析圖。可以由圖中發現 LiCoO_2 薄膜中的(101)、(104)的結晶性強度較為(003)還強。這表示在此環境下的 LiCoO_2 薄膜會以(101)、(104)這兩個纖構進行生長，可能的原因為大量的氧量離子轟擊，造成表面能的改變， LiCoO_2 薄膜趨向(101)、(104)晶向。由文獻中指出[Hamon *et al.*, 2006]，(101)與(104)結晶方向為鋰離子擴散的通道略垂直於基材(圖12所示)，有助於鋰離子的嵌入與嵌出，有利於固態電池的電化學表現。

3.3 可撓式全固態薄膜鋰電池電化學特性

藉由循環伏安法掃描可撓式全固態薄膜鋰電池元件(SS/ LiCoO_2 /Lipon/Li)，如圖13，掃描的電壓範圍為 $3.6\sim 4.3\text{ V}$ ，Scan rate為 0.015 mV/s ，連續掃描3圈來觀察電池元件的變化。由於循環伏安法是以緩慢的掃描速率進行，可以真實展現晶體材料中金屬的氧化還原特性，因此不易受到材料的物理特性所影響。圖中顯示有3對氧化還原峰，且氧化峰與還原峰面積相當，表示擁有很好的可逆性。 O_1/R_1 為鋰離子嵌入嵌出 LiCoO_2 正極材料所產生的氧化還原峰， O_2/R_2 和 O_3/R_3 為 LiCoO_2 在充放電過程中，發生六方

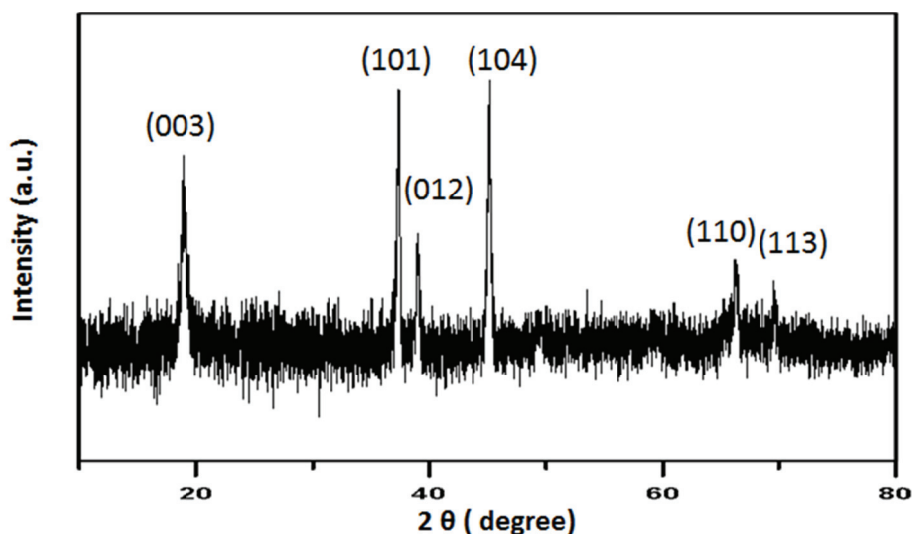


圖11 為 LiCoO_2 薄膜在經過 700°C 退火程序的XRD分析圖[本研究繪製]

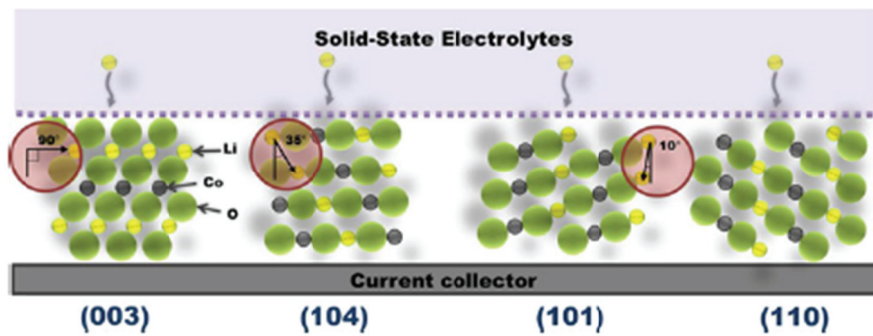


圖12 LiCoO₂薄膜不同結晶面之鋰離子擴散與嵌入嵌出路徑[Hamon *et al.*, 2006]

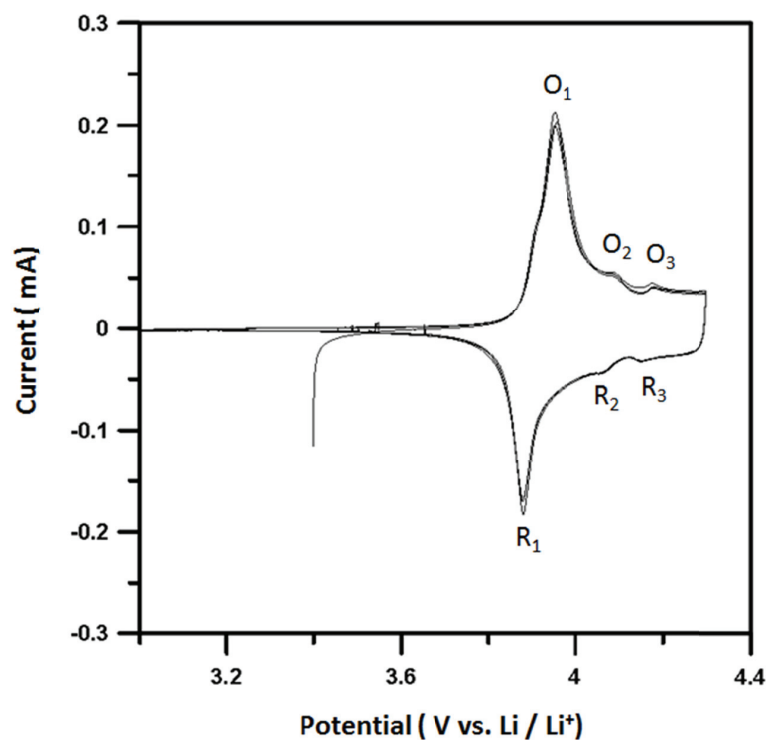


圖13 可撓式全固態薄膜鋰電池元件(Li/LiPON/ LiCoO₂)之循環伏安圖[本研究繪製]

晶系轉移成單斜晶系現象，此現象發生於4.1到4.2 V間，如Isamu Uchida所測試的結果相符合[Uchida and Sato, 1995]。另外可發現所製作的可撓式全固態薄膜鋰電池元件，其變化差異不大，並無額外波峰之消長，表示元件之可逆性極佳，鋰離子在各個固態層間的嵌入嵌出所造成的電化學反應相當穩定。

可撓式全固態薄膜鋰電池元件(SS/ LiCoO₂ /Lipon/Li)以定電流50 μ A進行充放電，其充放電曲線如圖14所示，充放電曲線有明顯的充放電平台，約在3.8~4.0 V之間，這是鋰離子在

LiCoO₂內嵌入及嵌出的現象造成，可由循環伏安圖的結果相互映證。本研究所製成的可撓式全固態薄膜鋰電池元件其充電電容量為605 μ Ah，放電電容量為570 μ Ah，不可逆電容量為35 μ Ah。說明Li離子在全固態的環境下也可以傳遞，並不會因為離子導電度過低，而造成放電電容量下降。表1整理本研究所製作的可撓式全固態薄膜鋰電池與國外的廠商與研究單位的薄膜鋰電池的差異比較表。由表可以清楚看出，本研究所製作的可撓式全固態薄膜鋰電池擁有最高的單位面積放電電容量(discharge

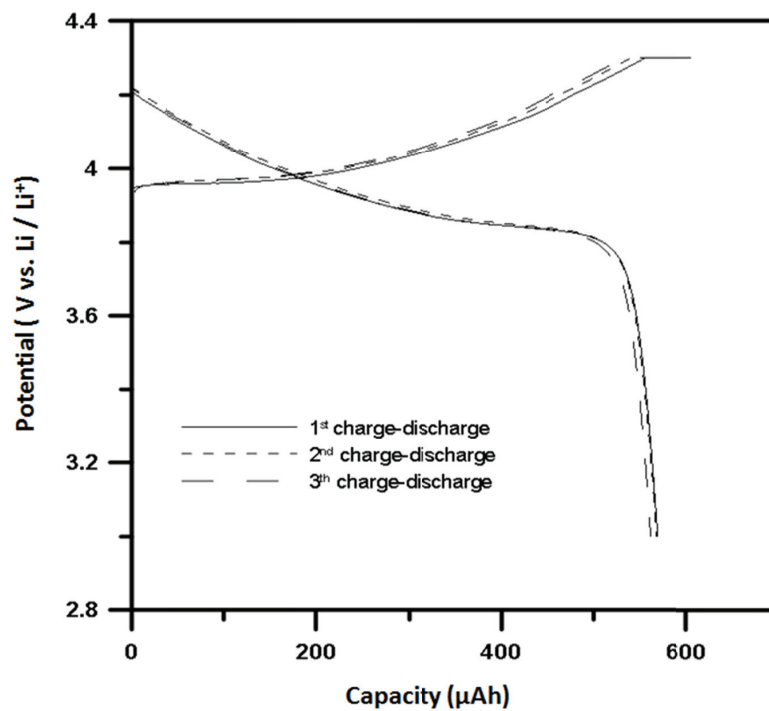
圖14 可撓式全固態薄膜鋰電池元件(SS/ LiCoO₂ /Lipon/Li)之充放電曲線[本研究繪製]

表1 INER可撓式全固態薄膜鋰電池元件比較的整理表[本研究整理]

	Infinite Power Solutions [Cytech Technology Products, 2015]	Front Edge Technology [Front Edge Technology, Inc., 2000-2014]	STMicroelectronics [Merecicky, 2014]	KAIST* [Koo <i>et al.</i> , 2012]	INER**
Substrate	SUS430, Si	Mica	Mica	Mica	SUS304
Cathode (thickness)	LiCoO ₂ (-)	LiCoO ₂ (-)	LiCoO ₂ (5 μm)	LiCoO ₂ (5 μm)	LiCoO ₂ (3 μm)
Solid electrolyte	LiPON	LiPON	LiPON	LiPON	LiPON
Anode	Li	Li	Li	Li	Li
Cell size (mm)	25.4 × 25.4	20 × 25	25.7 × 25.7	25.4 × 25.4	20 × 20
Discharge capacity (μAh)	700	100~1000	700	683	570
discharge areal capacity (μAhcm ⁻²)	108	20~200	108	106	142
discharge volumetric capacity (μAhcm ⁻² μm ⁻¹)	-	-	21.6	21.2	47.3

* KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology).

** INER (Institute of Nuclear Energy Research).

areal capacity)與單位體積放電電容量(discharge volumetric capacity)，分別為 $142 \mu\text{Ahcm}^{-2}$ 以及 $47.3 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ 。尤其在體積電容量方面已經高出其他研究單位一倍之多。其單位體積放電電容量為 $47.3 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ，單位體積能量密度為 $179 \mu\text{Whcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ，相當於 $1,790 \text{ Wh/L}$ ，為一般鋰電池的4倍以上(一般鋰電池的能量密度為 $200\sim 400 \text{ Wh/L}$)，足以說明本研究對全固態薄膜鋰電池元件發展的重要性。

本研究以 $50 \mu\text{A}$ 定電流的方式對電池進行50圈的循環的充放電測試，以了解可撓式全固態薄膜鋰電池在連續的充放電動作下結構的穩定性。圖15為可撓式全固態薄膜鋰電池進行50次充放電之電容量表現圖。初始放電電容量為 $570 \mu\text{Ah}$ ，在50圈的充放電循環後放電電容量為 $471 \mu\text{Ah}$ ，電容量衰退率約在17%左右。全固態薄膜鋰電池的放電電容量衰退，除了與正極 LiCoO_2 材料中，六方晶相與單斜晶相之間的相變化(Hexagonal \rightleftharpoons Monoclinic)，導致材料結構的崩解之外，如文獻[Kim *et al.*, 2003]所報導如果能抑制 LiCoO_2 材料的相變化將有效增加材料的循環壽命。如果是各層之間的介面接觸所

造成電容量的下降，隨著充放電的次數增加，層與層之間產生剝落，將會導致電容量的嚴重且劇烈的衰退。因此可以從循環壽命測試中來了解本研究所製作的電池的穩定性，由圖中可以觀察到放電電容量衰退呈現穩定線性衰退，可以推測為電容量的衰退，因該都是正極材料 LiCoO_2 材料的相變化所造成，電池元件層與層之間的穩定性非常高。

為了可以更了解多圈數的充放電對全固態薄膜鋰電池元件的影響，將電池元件分別在第1圈，第10圈及第20圈之後對電池元件進行交流阻抗分析。交流阻抗技術應用於電池分析主要集中在探討固態電解質與過渡金屬氧化物(LiCoO_2)的電化學反應。鋰離子電化學嵌入過渡金屬氧化物層中的反應可大致分為兩步驟：(1) Li^+ 在電極/電解質界面的反應。(2) Li^+ 在電極材料中的傳輸， Li^+ 在層間氧化物晶格中的傳輸主要是受到已嵌入的鋰離子、氧化物晶格或欲嵌入 Li^+ 離子間相互作用的反應所影響。本研究中使用如圖16所示之Model來模擬材料的阻抗，其中 R_1 為固態電解質阻抗(R_{EL})， R_2 為lithium負極與固態電解質之間的介面阻抗

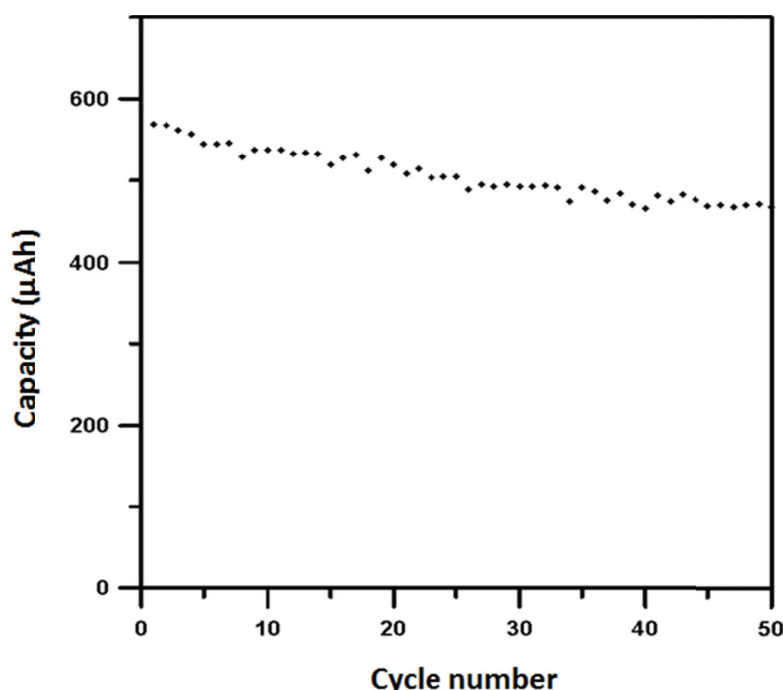


圖15 可撓式全固態薄膜鋰電池元件(SS/ LiCoO_2 /Lipon/Li)之循環壽命[本研究繪製]

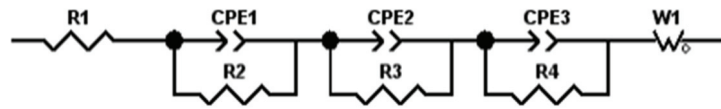


圖16 阻抗模擬 Model[本研究繪製]

(R_{SEI})， R_3 為 LiCoO_2 電極與固態電解質之間的介面阻抗($R_{interlayer}$)， R_4 為 LiCoO_2 電極與固態電解質之間的電荷轉移阻抗(R_{ct})。在阻抗分析中的高頻區主要是受電荷轉移阻抗控制，而在低頻區主要是與 Li^+ 在電極材料中的擴散有關。材料的電荷轉移阻抗值越大代表其電荷轉移效果越不好，電極材料有大的內阻，愈容易造成電化學極化作用。

圖17為全固態薄膜鋰電池在第1圈及每10圈的交流阻抗分析圖。由圖中可得知，全固態薄膜鋰電池元件在每10圈的循環充放電後，檢測元件中的交流阻抗分析，前20圈中不論是 R_{SEI} 、 $R_{interlayer}$ 及 R_{ct} 都沒有變化，可以說是非常穩定。第30到50圈就可以發現 LiCoO_2 電極與固態電解質之間的介面阻抗($R_{interlayer}$)有明顯的增

大，顯示出因 LiCoO_2 材料的六方晶相與單斜晶相之間的相變化(Hexagonal \rightleftharpoons Monoclinic)導致與固態電解質之間的介面阻抗變大。而 LiCoO_2 電極與固態電解質之間的電荷轉移阻抗(R_{ct})有些許變化但是並不明顯。因此可以了解到，要再提升全固態薄膜鋰電池的充放電循環壽命，主要要解決正極材料與固態電解質之間的介面阻抗($R_{interlayer}$)。

圖18為可撓式全固態薄膜鋰電池來驅動一些穿戴式電子產品，如LED燈，LED手環，LED手錶以及電致變色(Electrochromism)元件等。本研究的薄膜鋰電池皆能有效驅動穿戴式電子產品，成功取代目前穿戴式電子產品較常使用的鈕扣型電池，讓穿戴式裝置的電池體積更小、重量更輕、安全性佳及擁有高的電容量

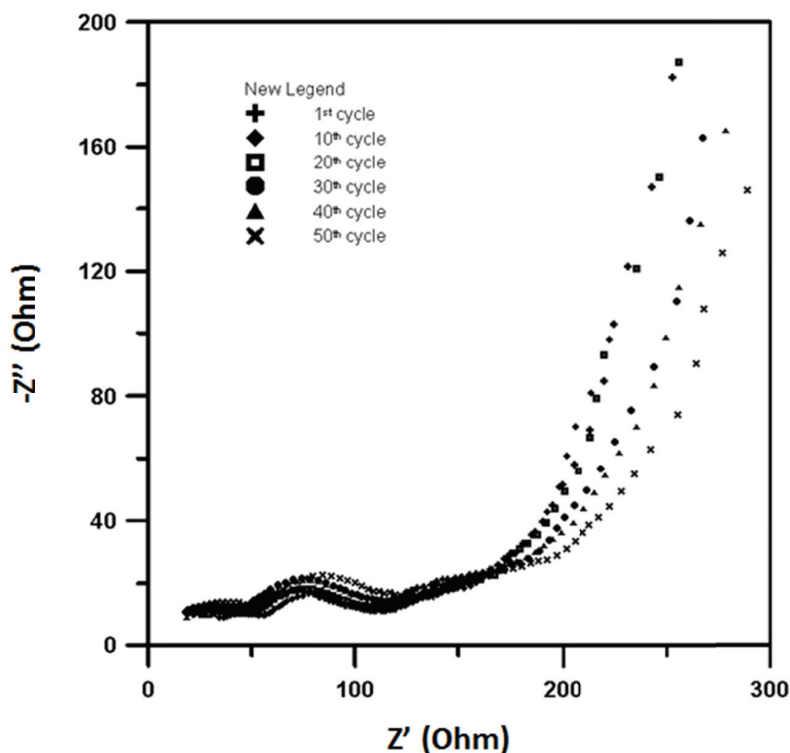


圖17 為全固態薄膜鋰電池元件在第1圈及每10圈的交流阻抗分析圖[本研究繪製]

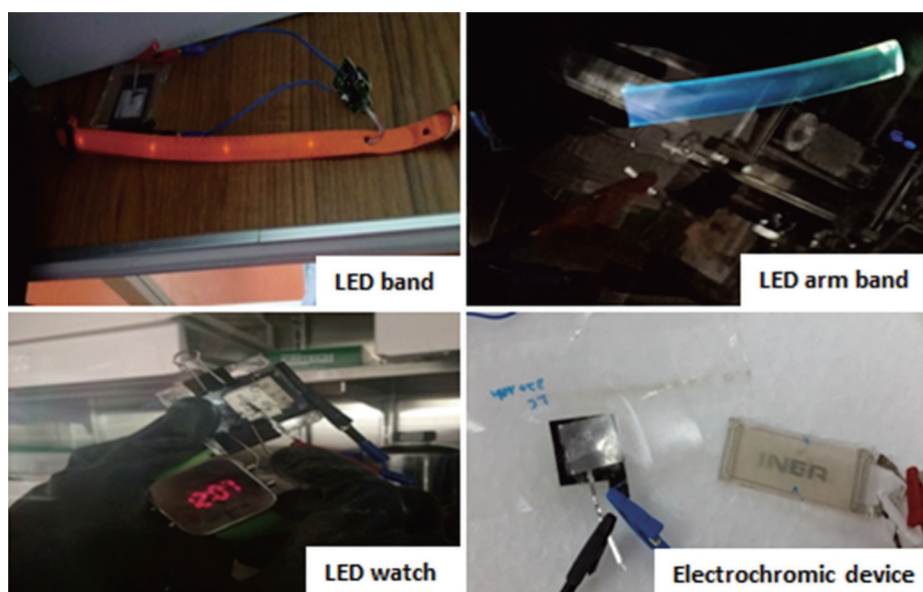


圖18 INER可撓式全固態薄膜鋰電池元件[本研究繪製]

等優點。

4. 結 論

現在可攜式產品或是穿戴式電子產品還是以傳統的鈕扣型電池為主要電力來源。這類型傳統的電化學儲能鋰離子電池製造過程中必須加入隔離膜，以及採用液體電解質，最後的封裝過程必須防止電解液外洩，使得最終所製作出的電池厚度，一般都在數毫米以上，不易輕薄微小化。另外液體電解質易洩露、易腐蝕、充放電壽命短，具有安全隱憂。全固態薄膜鋰電池可以說是次世代的電化學儲能鋰離子電池，以非可燃性固體電解質取代傳統鋰離子電池中液態電解質，鋰離子通過在正負極間嵌入-脫出並與電子發生電荷交換後，實現電能與化學能轉換的新型高安全性鋰二次電池。

本研究所的製程方法，以不銹鋼做為基材，利用不銹鋼的高強度與可撓的特性，並且使用物理氣相沉積法等鍍膜製程技術，有效控制 LiCoO_2 薄膜層與固態電解質(LiPON)薄膜層的厚度以及特性，成功發展出放電電容量高於其他廠商與研究單位的全固態薄膜鋰電池。其單位面積放電電容量與單位體積放電電容量(分

別為 $142 \mu\text{Ahcm}^{-2}$ 以及 $47.3 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ，尤其在體積電容量方面已經高出其他研究單位一倍之多。並且在50圈的充放電循環後，電容量衰退率約在17%左右，並且也成功驅動穿戴式電子產品，如LED燈，LED手環，LED手錶以及電致變色元件等。在後續的實驗中，會對於全固態薄膜鋰電池在循環壽命、安全性以及針對其可撓的特性在不同彎曲曲率下測試其充放電特性，以及重複彎曲的可靠度部分進行更深度的研究。

因此本研究的可撓式全固態薄膜鋰電池元件擁有高能量密度、循環壽命佳、高安全、高可靠度的優點，結合物理氣相沉積法製成更容易進入IC與其他電子元件的製程中，未來可以有效降低可攜式產品或是穿戴式電子產品製程與設計的成本製作以及更加輕薄微小化。

參考文獻

- 王舒嫻 (2013)，「行動終端大廠的穿戴式技術動向」，《IEK 產業情報網》，1-10。
- 呂明怡、羅仁志、楊長榮、陳金銘 (2015)，「穿戴式高能量鋰電池技術及其應用(上)」，《工業材料》，338，42-50。

- 陳金銘 (2012)，「下世代高能量鋰電池與材料技術趨勢」，《工業材料》，302，71。
- 陳致融、胡淑芬、劉如熹 (2012)，「鋰磷氧氮化物(LiPON)固態電解質薄膜之製作及其特性分析」，《化學》，70，203-211。
- Bates, J. B., N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, 2000, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 135, 33-45.
- Carmo, J. P., R. P. Rocha, A. F. Silva, L. M. Goncalves, 2009, A thin-film rechargeable battery for integration in stand-alone microsystems, *Procedia Chemistry*, 1, 453-456.
- Cytech Technology Products, 2015, from <http://www.cytech.com/products-ips>
- Dudney, N. J., 2005, Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Materials Science and Engineering B*, 116, 245-249.
- Front Edge Technology, Inc, 2000-2014, from <http://www.frontedgetechnology.com/>
- Hamon, Y., A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, 2006, Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films, *Solid State Ionics*, 177, 257-261.
- Kim, Y. J., H. Kim, B. Kim, D. Ahn, 2003, Electrochemical Stability of Thin-Film LiCoO_2 Cathodes by Aluminum-Oxide Coating, *Chem. Mater.*, 15, 1505-1511.
- Koo, M., K. I. Park, S. H. Lee, M. Suh, 2012, Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Lett.*, 12, 4810-4816.
- Liu, B., J. Zhang, X. Wang, G. Chen, D. Chen, C. Zhou, 2012, Hierarchical Three-Dimensional ZnCo_2O_4 Nanowire Arrays/Carbon Cloth Anodes for a Novel Class of High-Performance Flexible Lithium-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 12, 3005-3011.
- Merecicky, Andrew, June 23, 2014, from <http://www.windpowerengineering.com/design/long-life-paper-thin-batteries-stmicroelectronics/>
- Patil, A., V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, 2008, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin*, 43, 1913-1942.
- Ribeiro, J. F., 2012, Rechargeable lithium film batteries – encapsulation and protection, *Procedia Engineering*, 47, 676-679.
- Uchida, I., H. Sato, 1995, Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO_2 and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L139-L141
- Yoon, Y., C. Park, J. Kim, D. Shin, 2013, Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries, *Journal of Power Sources*, 226, 186-190.
- Zhou, G., F. Li, H. M. Cheng, 2014, Progress in flexible lithium batteries and future prospects, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1307-1338.

Flexible, Thin-film all-solid-state Lithium-ion Batteries for Wearable Devices

Chi-Hung Su^{1*} Yuan-Ruei Jheng¹ Tien-Hsiang Hsueh²
Yuh-Jeng Yu³ Der-Jun Jan⁴

ABSTRACT

2013 is seen as the first year of wearable electronics technology. According to IMS Research report, wearable technology market are expected to grow to over \$60 billion by 2016. The growth of wearable electronics is towards the development of lightweight, slighthness and being close to people life. Batteries used in wearable electronics require not only high performance but also other characteristics such as shape, size, safety, thickness and flexibility. However, the size and design of conventional Li batteries are limited because of their liquid electrolytes which are lithium salts in an organic solvent. In addition, liquid electrolytes have safety and health issues as they use flammable and corrosive liquids. All-solid-state thin film lithium batteries are composed of solid materials and are assembled layer by layer. It is easy to make them thin. Solid-state electrolytes have high energy density and power density and are very stable. In this study, we applied radio-frequency magnetron sputtering to produce flexible an all-solid-state thin film lithium battery. Electrochemical characterization of this flexible battery revealed a discharge capacity of 570 μAh (or 47.3 $\mu\text{Ah } \mu\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) between 4.3V and 3V. The maximum capacity retention in excess of 83% was achieved after 50 charge-discharge cycles between 4.2V and 3V. It has been used successfully for some wearable electronics such as LED lights, LED bracelet, LED watches and voice-activated LED luminous clothes.

Keywords: thin-film all-solid-state lithium-ion battery, wearable electronics, flexible, radio-frequency magnetron sputtering

¹ Assistant Researcher, Physics Division, Institute of Nuclear Energy Research

² Associate Engineer, Physics Division, INER

³ Associate Researcher, Physics Division, INER

⁴ Deputy Director, Physics Division, INER

* Corresponding Author, Phone: +886-3-4711400#7350, E-mail: chihung0927@iner.gov.tw

Received Date: April 10, 2015

Revised Date: June 17, 2015

Accepted Date: August 5, 2015