

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6768713号

(P6768713)

(45) 発行日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(24) 登録日 令和2年9月25日(2020.9.25)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18 R
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 G 11/52 (2013.01)	HO 1 M 4/38 Z

請求項の数 15 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-563067 (P2017-563067)	(73) 特許権者	390040660
(86) (22) 出願日	平成28年5月27日 (2016.5.27)		アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2018-523263 (P2018-523263A)		APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
(43) 公表日	平成30年8月16日 (2018.8.16)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタ クララ, パウアーズ
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/034579		アヴェニュー 3050
(87) 国際公開番号	W02016/196264	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成28年12月8日 (2016.12.8)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	令和1年5月21日 (2019.5.21)	(72) 発明者	ヘール, サブラーマンヤ ピー.
(31) 優先権主張番号	62/171, 313		アメリカ合衆国 カリフォルニア 94040, マウンテン ビュー, ショワーズ ドライブ 49, エフ435
(32) 優先日	平成27年6月5日 (2015.6.5)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	14/937, 442		
(32) 優先日	平成27年11月10日 (2015.11.10)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 誘電体被覆を有するバッテリーセパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属、リチウム合金、リチウム金属とリチウム合金と他の材料の混合物、スズ、又はシリコンのうちの少なくとも1つを含有するアノードと、  
カソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置されたセパレータと  
を備えるバッテリーであって、前記セパレータは、イオンを伝導することができる少なくとも1つの誘電体層を含み、前記少なくとも1つの誘電体層は、1ナノメートルから2,000ナノメートルの厚みを有し、前記アノードの表面上か、前記カソードの表面上か、或いは前記アノードの表面上及び前記カソードの表面上の両方に直接形成され、

前記少なくとも1つの誘電体層は、

誘電体材料を含む複数の誘電体柱状突起と、

前記誘電体柱状突起間に形成され、前記誘電体材料を含む、ナノ多孔質構造と、  
を備える、バッテリー。

【請求項 2】

前記セパレータを介して、前記アノード及び前記カソードとイオンをやりとりする電解質を更に含む、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 3】

前記カソードに接触する正の電流コレクタと、

前記アノードに接触する負の電流コレクタとを更に備え、前記正の電流コレクタと前記

10

20

負の電流コレクタは、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、スズ (Sn)、シリコン (Si)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、これらの合金、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された材料をそれぞれ独立に含む、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 4】

前記誘電体材料は、多孔質窒化ホウ素、酸化アルミニウム、多孔質 -  $ZrO_2$ 、多孔質 -  $SiO_2$ 、多孔質 -  $MgO$ 、多孔質 -  $TiO_2$ 、多孔質 -  $Ta_2O_5$ 、多孔質 -  $Nb_2O_5$ 、多孔質 -  $LiAlO_2$ 、多孔質 -  $BaTiO_3$ 、イオン伝導性ガーネット、イオン伝導性ペロブスカイト、イオン伝導性逆ペロブスカイト、多孔質ガラス誘電体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された、請求項 1 に記載のバッテリー。

10

【請求項 5】

前記誘電体材料は多孔質酸化アルミニウムを含む、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 6】

前記誘電体材料は更に、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、又はこれらの組み合わせを含む、請求項 5 に記載のバッテリー。

【請求項 7】

前記誘電体層は、結合剤なしの誘電体層である、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 8】

蒸発した材料を形成するために、処理領域に配置された電極構造上に堆積される材料を蒸発プロセスに曝露すること、

20

前記処理領域に反応性ガスを流し込むこと、及び、

反応性ガスと前記蒸発した材料を反応させて、前記電極構造の少なくとも一部の上に多孔質誘電体層を堆積すること

を含み、

前記多孔質誘電体層は、

誘電体材料を含む複数の誘電体柱状突起と、

前記誘電体柱状突起間に形成され、前記誘電体材料を含む、ナノ多孔質構造と、を備える、

バッテリーのための電極構造を形成する方法。

【請求項 9】

30

前記材料は、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、シリコン (Si)、ホウ素 (B)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、インジウム (In)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、イッテルビウム (Yb)、リチウム (Li)、カルシウム (Ca)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記反応性ガスは、酸素 ( $O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、酸素ラジカル ( $O^*$ )、イオン化した酸素原子、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 窒素酸化物 ( $NO_x$ )、水蒸気、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された酸素含有ガスである、請求項 8 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記誘電体材料は酸化アルミニウムである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記蒸発プロセスは、熱蒸発プロセス又は電子ビーム蒸発プロセスである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

前記電極構造は、当該電極構造の核形成条件を高めるため、表面改質処理プロセスに曝露される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

50

前記表面改質処理プロセスは、  
処理混合ガスを前記処理領域へ供給すること、及び、  
前記電極構造の少なくとも一部をプラズマ処理するため、酸素含有ガス、不活性ガス、又はこれらの組み合わせを含む前記処理混合ガスからプラズマを形成することを含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

材料を前記蒸発プロセスに曝露する前に、前記電極構造を冷却プロセスに曝露することを更に含み、前記冷却プロセスは、前記電極構造を - 20 から 22 の間の温度まで冷却する、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

【0001】 本開示の実装は概して、バッテリー及びコンデンサなど、セパレータ、高性能電気化学デバイスに関し、前述のセパレータ及びその製造方法を含む。

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

【0002】 コンデンサ及びリチウムイオン（Liイオン）バッテリーなどの急速充電、高容量エネルギー貯蔵デバイスは、携帯用電子機器、医療、輸送、グリッド接続された大エネルギー貯蔵、再生可能エネルギー貯蔵、及び無停電電源（UPS）を含む、増々多くの応用で使用されている。

20

【0003】

【0003】 Liイオンバッテリーは一般的に、アノード電極、カソード電極、及びアノード電極とカソード電極との間に配置されたセパレータを含む。セパレータは、カソード電極とアノード電極との間の物理的及び電氣的な分離をもたらす電子絶縁体である。セパレータは一般的に微多孔質ポリエチレン及びポリオレフィンからできている。電気化学反応中、すなわち充放電中、Liイオンは電解質を介して、2つの電極間のセパレータの細孔を通して運ばれる。したがって、イオン伝導度を高めるためには、高い空隙率が望ましい。しかしながら、空隙率の高い一部のセパレータは、リチウムの樹枝状結晶が形成されると電氣的短絡の影響を受けやすくなり、サイクル中に電極間の短絡を発生させる。

30

【0004】

【0004】 現在、バッテリーセル製造業者は、別々の処理ステップでアノード電極とカソード電極と一緒に積層されているセパレータを購入している。他のセパレータは一般的に、ポリマーの湿式又は乾式射出成形材によって作られ、ポリマー中に孔（裂け目）を生成するように引き延ばされる。セパレータはまた、Liイオンバッテリーの中で最も高価な構成要素の1つで、バッテリーセルの材料費の20%以上の割合を占める。

【0005】

【0005】 大部分のエネルギー貯蔵用途では、エネルギー貯蔵デバイスの充電時間及び充電容量は重要なパラメータである。加えて、このようなエネルギー貯蔵デバイスのサイズ、重量、及び/又は費用は大きな制限になりうる。現在市販されているセパレータの使用には多数の欠点がある。すなわち、このような市販材料では、作成される電極の最小サイズに制限があり、電氣的短絡に弱い、複雑な製造方法と高価な材料が必要となる。更に、現在のセパレータの設計では、短絡を引き起こしうるリチウムの樹枝状結晶の成長に悩まされることが多い。

40

【0006】

【0006】 したがって、急速充電の技術には、小型軽量で製造のコスト効率がより高くなりうるセパレータを備えた高容量エネルギー貯蔵デバイスが必要となっている。

【発明の概要】

【0007】

【0007】 本開示の実装は概して、バッテリー及びコンデンサなど、セパレータ、高性

50

能電気化学デバイスに関し、前述のセパレータ及びその製造方法を含む。一実装では、バッテリー用のセパレータが提供される。セパレータは、イオンを伝導することができる基板、及びイオンを伝導することができる少なくとも1つの誘電体層を含む。少なくとも1つの誘電体層は基板を少なくとも部分的に被覆し、1ナノメートルから2,000ナノメートルの厚みを有する。

【0008】

[0008] 別の実装では、バッテリーが提供される。バッテリーは、リチウム金属又はリチウム合金又はリチウム金属の混合物のうちの少なくとも1つを含有するアノード、及び/又はリチウム合金や他の材料、スズ、又はシリコン、カソード、並びに、アノードとカソードとの間に配置されたセパレータを備える。セパレータは、イオンを伝導することができる多孔質基板、及びイオンを伝導することができる少なくとも1つの誘電体層を含む。少なくとも1つの誘電体層は基板を少なくとも部分的に被覆し、1ナノメートルから2,000ナノメートルの厚みを有する。

10

【0009】

[0009] 更に別の態様では、バッテリー用のセパレータが提供される。セパレータは、1ナノメートルから2,000ナノメートルの厚みを有する少なくとも1つの多孔質誘電体層、及び、少なくとも1つの多孔質誘電体層に接着された微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を備える。一実装では、多孔質誘電体層は多孔質酸化アルミニウム層である。一実装では、多孔質誘電体層は結合剤なしの誘電体層である。一実装では、多孔質誘電体層は10ナノメートルから600ナノメートルの範囲内の厚みを有する。一実装では、多孔質誘電体層は50ナノメートルから200ナノメートルの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は5ミクロンから50ミクロンの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は6ミクロンから25ミクロンの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板はポリオレフィン膜である。一実装では、ポリオレフィン膜はポリエチレン膜である。一実装では、酸化アルミニウム層は更に、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、又はこれらの組み合わせからなる。

20

【0010】

[0010] 更に別の実施形態では、バッテリーが提供される。バッテリーは、リチウム金属又はリチウム合金又はリチウム金属の混合物のうちの少なくとも1つを含有するアノード、及び/又はリチウム合金や他の材料、スズ、又はシリコン、カソード、及びセパレータを備える。セパレータは、1ナノメートルから2,000ナノメートルの厚みを有する少なくとも1つの多孔質誘電体層、及び、少なくとも1つの多孔質誘電体層に接着された微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を備える。一実装では、バッテリーは更に、セパレータを介して、アノード及びカソードとイオンをやりとりする電解質を含む。一実装では、バッテリーは更に、カソードに接触する正の電流コレクタ及びアノードに接触する負の電流コレクタを備え、正の電流コレクタ及び負の電流コレクタはそれぞれ独立に、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、スズ(Sn)、シリコン(Si)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、これらの合金、及びこれらの組み合わせからなる。

30

40

【0011】

[0011] 更に別の実装では、再充電可能なリチウムイオンバッテリー用のセパレータを形成する方法が提供される。本方法は、処理領域に配置された多孔質イオン伝導性ポリマー基板上に堆積される材料を蒸発プロセスに曝露すること、前記処理領域に反応性ガスを流し込むこと、及び、反応性ガスと蒸発した材料を反応させて、多孔質イオン伝導性ポリマー基板の少なくとも一部の上に誘電体層を堆積することを含む。一実装では、材料は、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、シリコン(Si)、ホウ素(B)、銀(Ag)、クロム(Cr)、銅(Cu)、インジウム(In)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)

50

)、バリウム (Ba)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、イッテルビウム (Yb)、リチウム (Li)、カルシウム又はこれらの組み合わせからなるグループから選択される。一実装では、反応性ガスは、酸素 ( $O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、酸素ラジカル ( $O^*$ )、イオン化した酸素原子、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 窒素酸化物 ( $NO_x$ )、水蒸気、又はこれらの組み合わせからなるグループから選択された酸素含有ガスである。一実装では、誘電体層は酸化アルミニウムである。一実装では、蒸発プロセスは熱蒸発プロセス又は電子ビーム蒸発プロセスである。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板の核形成 / 成長条件を高めるため、表面改質処理プロセスに曝露される。一実装では、表面改質処理プロセスは、処理混合ガスを処理領域へ供給すること、及び、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板の少なくとも一部をプラズマ処理するため、処理混合ガスからプラズマを形成することを含み、処理混合ガスは酸素含有ガス、不活性ガス、又はこれらの組み合わせを含む。一実装では、本方法は更に、材料を蒸発プロセスに曝露する前に、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を冷却プロセスに曝露することを含む。一実装では、冷却プロセスは、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を  $-20$  から  $22$  の間の温度まで冷却する。一実装では、冷却プロセスは、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を  $-10$  から  $0$  の間の温度まで冷却する。一実装では、蒸発プロセスは、材料を  $1,300$  から  $1,600$  の間の温度に曝露することを含む。一実装では、誘電体層は多孔質酸化アルミニウム層である。一実装では、誘電体層は結合剤なしの誘電体層である。一実装では、誘電体層は  $1$  ナノメートルから  $2,000$  ナノメートルの範囲内の厚みを有する。一実装では、誘電体層は  $10$  ナノメートルから  $500$  ナノメートルの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は  $5$  ミクロンから  $50$  ミクロンの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は  $6$  ミクロンから  $25$  ミクロンの範囲内の厚みを有する。一実装では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板はポリオレフィン膜である。

#### 【0012】

【0012】 上述の本開示の特徴を詳細に理解しうるように、上記で簡単に要約された実装のより具体的な説明が、実装を参照することによって得られ、一部の实装は、添付の図面に例示されている。しかしながら、本開示は他の等しく有効な実装も許容しうするため、添付の図面は、本開示の典型的な実装のみを示しており、したがって、本発明の範囲を限定すると見なすべきではないことに留意されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本書に記載の実装により形成された電極構造の実装の断面図を示す。

【図2】本書に記載の実装による、リチウムイオンバッテリー用の被覆されたセパレータの断面図を示す。

【図3】本書に記載の実装による、電極構造を形成する方法の一実装を要約するプロセスフロー図を示す。

【図4】本書に記載の実装による、セパレータを形成するウェブツールの概略図を示す。

【図5A】本書に記載の実装による、 $25$  ミクロンポリマーセパレータ上に被覆された酸化アルミニウム層の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。

【図5B】本書に記載の実装による、 $25$  ミクロンポリマーセパレータ上に被覆された酸化アルミニウム層の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。

【図6】本書に記載の実装による、 $25$  ミクロンポリマーセパレータ上に被覆された酸化アルミニウム層の透過電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。

【図7】本書に記載の実装により形成された誘電体被覆を有する単一層及び三重層セパレータに対する電荷移動抵抗を描いたプロットを示す。

【図8】従来技術のセパレータと本書に記載の実装によるセラミック被覆を有するセパレータを対比して、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 解析に基づく孔サイズ分布を描いたプロットを示す。

【図9】本書に記載の実装による、電極構造を形成する方法の別の実装を要約したプロセ

10

20

30

40

50

スフロー図を示す。

【 0 0 1 4 】

【 0 0 2 2 】 理解を容易にするために、可能な場合には、図に共通する同一の要素を指し示すのに同一の参照番号を使用した。1つの実装の要素及び特徴は、更なる記述がなくとも、他の実装に有益に組み込まれることがあると想定されている。しかしながら、本開示は他の等しく有効な実装も許容しうるため、添付の図面は、本開示の例示的な実装のみを示しており、したがって、本発明の範囲を限定すると見なすべきではないことに留意されたい。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

【 0 0 2 3 】 以下の開示はセパレータ、高性能電気化学セル及びバッテリーを記述したもので、前述のセパレータ及びその製造方法を含む。本開示の様々な実装を完全に理解するため、信頼できる詳細が以下の記載及び図1～図9で提示されている。多くの場合、電気化学セル及びバッテリーに関連する周知の構造及びシステムを記述する他の詳細は、様々な実装の記述が無用に曖昧にならないように、以下の開示に記述されている。

【 0 0 1 6 】

【 0 0 2 4 】 図に示した詳細、寸法、角度及び他の特徴の多くは、特定の実装の例示にすぎない。したがって、他の実装は、本開示の本質及び範囲から逸脱することなく、他の詳細、構成要素、寸法、角度を有しうる。加えて、更に本開示の実装は、以下で説明される幾つかの詳細なしでも実行されうる。

【 0 0 1 7 】

【 0 0 2 5 】 本書に記載の実装は、TopMet（商標）、SmartWeb（商標）、TopBeam（商標）などのロールツーロール被覆システムを使用して実行されうる高速蒸発プロセスを参照して、以下で詳細に説明される。高速蒸発プロセスを実行可能な他のツールも、本書に記載の実装の利点に適合されうる。しかも、本書に記載の高速蒸発プロセスを可能にする任意のシステムを使用して利益をもたらすこともできる。本書に記載の装置の説明は例示的なものであって、本書に記載の実装の範囲を制限するものとして解釈されるべきではない。ロールツーロールプロセスとして説明されているが、個別のポリマー基板上にも実行されうると理解されたい。

【 0 0 1 8 】

【 0 0 2 6 】 「約」という用語は一般的に、示されている値の $\pm 0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $2\%$ 、 $5\%$ 、或いは最大 $\pm 10\%$ の範囲内を示す。例えば、約 $10\text{ nm}$ の孔サイズは一般的に、最も広い意味で $10\text{ nm} \pm 10\%$ 、すなわち、 $9.0 \sim 11.0\text{ nm}$ を示している。更に、「約」という用語は、測定誤差（すなわち、測定方法の限界）、或いは、代替的に群（例えば、孔の母集団）の物理特性の変動又は平均のいずれかを示しうる。

【 0 0 1 9 】

【 0 0 2 7 】 「るつぼ」という用語は、本書で使用されているように、るつぼが加熱されると、るつぼの中に供給される材料を蒸発させることができる装置として理解される。言い換えるならば、るつぼは固体材料を蒸気に変換するように適合された装置として定義される。本開示の範囲内では、「るつぼ」及び「蒸発装置」という用語は同義語として使用される。

【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 8 】 本書に記載の材料の質感及び材料の空隙率データは、二室素吸脱着測定によって解析可能である。比表面積は、Brunauer - Emmett - Teller（BET）式によって計算可能である。孔の直径分布及び平均孔直径は、 $\text{N}_2$ 吸脱着等温線の吸着枝から、Barrett - Joyner - Halenda（BJH）法を使用して計算可能である。

【 0 0 2 1 】

【 0 0 2 9 】 現在利用可能な世代のバッテリー、特にLiイオンバッテリーは、多孔質ポリオレフィンセパレータを使用しているが、これは温度が上昇すると熱収縮の影響を受けや

10

20

30

40

50

すく、正負の電極間又は対応する電流コレクタ間に短絡を引き起こすことがある。セパレータのセラミック被覆は、電極間の直接接触の防止に役立ち、また、Li金属に関連して起こりうる樹枝状結晶の成長防止にも役立つ。現在の最先端のセラミック被覆は、複合材を作るためのポリマー製結合剤とスラリーを作るための溶剤の中に分散されたセラミック粒子の湿式被覆（例えば、スロットダイ技術）を使用して行われる。被覆の厚みは一般的に、ランダムな孔構造に通じるポリマーによって結合されたランダムに配向された誘電体材料を含め、およそ3ミクロンとなっている。既存のセラミック粒子の被覆方法では、このセラミック粒子のランダム配向による捻じれを減らすのが難しい。更に、現在の湿式被覆法を用いて、現在のセラミック被覆の厚みを減らすのも難しい。微細なセラミック粉末粒子の表面積増大を補償するため、現在の湿式被覆方法は、スラリーの粘性を引き下げるため結合剤と溶剤の量を増やすことが必要になっている。このように、現在の湿式被覆法は幾つかの問題に悩まされている。

10

#### 【0022】

【0030】 製造の観点から言えば、乾式方法によるセラミック被覆のインシトゥ堆積が、コストと性能の両面で好まれている。本開示では、薄い低イオン抵抗セラミック被覆が微多孔質ポリマー基板上に形成されており、セラミック被覆は金属又は金属化合物の反応性蒸発を用いる乾式法によって形成されている。更に、セラミック被覆は、所望の厚さ、マイクロ/ナノ構造、多層構造、孔構造、及び孔/セラミックの配向に関して、調整可能である。

#### 【0023】

【0031】 従来のセラミック被覆セパレータと比較して、本書に記載の反応性蒸発技術は、少なくとも以下の利点を有する。（1）薄いセパレータは不活性な構成要素の体積分率を減らし、これに対応してエネルギー密度を高め、セパレータ全体にわたるイオン抵抗を低減する。（2）被覆の厚みと形態を制御することによって曲がりくねった孔を減らし、セパレータ性能の向上をもたらす。（3）セラミックの孔表面は電解質全体のイオン伝導率を高める。（4）適切に加工されたセラミック被覆セパレータは、製造上の欠陥を判断するためのX線検出を高める。（5）セパレータの高い電圧安定性と穿刺抵抗性がナノ複合材料被覆制御によって実現されうる。セラミック被覆セパレータのリチウム樹枝状結晶抑制特性はナノ表面技術によって高められ、サイクル中に均一なりチウム金属の堆積と剥離を実現する。

20

30

#### 【0024】

【0032】 図1は、本開示の実装による被覆セパレータを有する、例示的なLiイオンバッテリー構造を示している。セル100は、正の電流コレクタ110、正電極120、被覆セパレータ130、負電極140及び負の電流コレクタ150を有する。図1において、電流コレクタは、スタックを越えて伸びる必要はないが、スタックを越えて伸びるように示されており、スタックを越えて伸びている部分は、タブとして使用されうる、ということに留意されたい。

#### 【0025】

【0033】 それぞれ正電極120及び負電極140上にある電流コレクタ110、150は、同一の又は異なる電子伝導体になりうる。電流コレクタ110、150が構成される金属の例には、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、スズ（Sn）、シリコン（Si）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、これらの合金、及びこれらの組み合わせが含まれる。一実装では、電流コレクタ110、150のうちの少なくとも1つは穿孔される。更に、電流コレクタは、任意のフォームファクタ（例えば、金属の箔、シート、又はプレート）、形状、及びマイクロ/マクロ構造のものであってよい。一般的に、角柱状セルでは、タブは電流コレクタと同一の材料で形成されるが、スタックの製造中に形成されてもよく、或いは後で付加されてもよい。電流コレクタ110及び150を除くすべての構成要素は、リチウムイオン電解質を含む。

40

#### 【0026】

50

【 0 0 3 4 】 負電極 1 4 0 すなわちアノードは、正電極 1 2 0 と互換性のある材料であってもよい。負電極 1 4 0 は、 $372 \text{ mAh/g}$  以上、好ましくは、 $700 \text{ mAh/g}$  以上、最も好ましくは  $1000 \text{ mAh/g}$  以上のエネルギー容量を有しうる。負電極 1 4 0 は、リチウム金属箔又はリチウム合金箔（例えば、リチウムアルミニウム合金）、或いは、リチウム金属及び／又はリチウム合金と、カーボン（例えば、コークス、グラファイト）、ニッケル、銅、スズ、インジウム、シリコン、これらの酸化物、或いはこれらの組み合わせとの混合物から構成されうる。負電極 1 4 0 は、リチウムを含む層間化合物又はリチウムを含む挿入化合物を含む。

【 0 0 2 7 】

【 0 0 3 5 】 正電極 1 2 0 すなわちカソードは、アノードと互換性のある任意の材料であってもよく、層間化合物、挿入化合物、又は電気化学的な活性の高いポリマーであってもよい。適切な層間材料には、例えば、リチウム含有金属酸化物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  及び  $\text{V}_2\text{O}_5$  などが含まれる。適切なポリマーには、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、及びポリチオフェンなどが含まれる。正電極 1 2 0 すなわちカソードは、リチウムコバルト酸化物などの層状酸化物、リン酸鉄リチウムなどのカンラン石、又はリチウムマンガン酸化物などの尖硝石から作られうる。例示的なリチウム含有酸化物は、リチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）などのように層状であってもよく、或いは、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiNiMnCoO}$ （“NMC”）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの混合金属酸化物、並びにドーブされたリチウムが豊富な層材料であってもよい。ここで、 $x$  はゼロ又はゼロ以外の数値である。例示的なリン酸塩は、鉄カンラン石（ $\text{LiFePO}_4$ ）のこともあり、これは変種（ $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ）、 $\text{LiMoPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiVOPO}_4$ 、 $\text{LiMP}_2\text{O}_7$ 、又は  $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$  であってもよい。ここで、 $x$  はゼロ又はゼロ以外の数値である。例示的なフルオロリン酸塩は、 $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiAlPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、又は  $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$  であってもよい。例示的なケイ酸塩は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、又は  $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$  であってもよい。例示的な非リチウム化合物は、 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  である。

【 0 0 2 8 】

【 0 0 3 6 】 本開示によるリチウムイオンセルの幾つかの実装では、リチウムは、負電極のカーボングラファイト（ $\text{LiC}_6$ ）或いは正電極のリチウムマンガン酸化物（ $\text{LiMnO}_4$ ）又はリチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）の結晶構造の原子層に含まれており、幾つかの実装では、負電極はシリコン、スズなどのリチウム吸収材料も含みうる。セルは平面の構造として示されているが、層のスタックを巻くことによって円筒形に形成されてもよく、更には、他のセル構成（例えば、角柱セル、ボタンセル）も形成されうる。

【 0 0 2 9 】

【 0 0 3 7 】 セル構成要素 1 2 0、1 3 0 及び 1 4 0 に注入される電解質は、液状／ゲル状又は固形のポリマーであってもよく、それぞれ異なってもよい。幾つかの実装では、電解質は主として塩と媒質（例えば、液体電解質では、媒質は溶媒と称され、ゲル電解質では、媒質はポリマーマトリクスと称されることがある）を含む。塩はリチウム塩となりうる。リチウム塩には、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、及び  $\text{LiClO}_4$ 、BETTE 電解質（ミネソタ州ミネアポリスの 3M Corp から市販されている）及びこれらの組み合わせが含まれうる。溶媒には、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、EC/PC、2-METHF（2-メチルテトラヒドロフラン）/EC/PC、EC/DMC（ジメチルカーボネート）、EC/DME（ジメチルエタン）、EC/DEC（ジメチルカーボネート）、EC/EMC（エチルメチルカーボネート）、EC/EMC/DMC/DEC、EC/EMC/DMC/DEC/PE、PC/DME、及び DME/

10

20

30

40

50



PCが含まれる。ポリマーマトリクスには、例えば、PVDF（ポリビニリデンフルオリド）、PVDF：THF（PVDF：テトラヒドロフラン）、PVDF：CTFE（PVDF：クロロトリフルオロエチレン）、PAN（ポリアクリロニトリル）、及びPEO（ポリエチレン酸化物）が含まれる。

#### 【0030】

【0038】 図2は、本書に記載の実装によるリチウムイオンバッテリー用被覆セパレータ130の断面図を示している。被覆セパレータ130は、孔132によってイオンを伝導することができる多孔質（例えば、微多孔質）ポリマー基板（例えば、セパレータ膜）131、並びに、多孔質ポリマー基板131の向かい合う表面上に配置される第1の誘電体層133a、及びオプションの第2の誘電体層133b（例えば、誘電体層133と総称される）を含む。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板自体はイオン伝導性である必要はないが、電解質（液、ゲル、固体、これらの組み合わせなど）で満たされると、多孔質基板と電解質の組み合わせはイオン伝導性になる。第1の誘電体層133a及び第2の誘電体層133bを示しているが、幾つかの実施形態では、存在するのは第1の誘電体層133aのみであることを理解されたい。誘電体層133は少なくとも、電子的な短絡（例えば、アノードとカソードとの直接的な、すなわち物理的な接触）を防止し、樹枝状結晶の成長を遮断するように適合されている。多孔質ポリマー基板131は少なくとも、熱暴走の事象が発生している間に、アノードとカソードとの間のイオン伝導性（又は流れ）を遮断するように適合されている。被覆セパレータ130の誘電体層133は、アノードとカソードとの間をイオンが流れることができ、所望の量の電流がセルによって生成されるように、十分な導電性がなければならない。多孔質ポリマー基板131及び誘電体層133は、互いに十分に接着すべきで、分離が起こってはならない。本書で説明されているように、誘電体層133は、蒸発技術を用いて、多孔質ポリマー基板131上に形成される。

#### 【0031】

【0039】 一実装では、多孔質ポリマー基板は微多孔質イオン伝導性ポリマー基板である。一実装では、多孔質ポリマー基板は多層ポリマー基板である。一実装では、孔132は微細孔である。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131は、任意の市販のポリマー微多孔質膜（例えば、一重又は多重の）からなる。例えば、Polypore（ノースカロライナ州シャーロットのCelgard社）、東レ東燃（バッテリーセパレータ膜（BSF））、SK Energy（リチウムイオンバッテリーセパレータ（LiBS））、Evonik Industries（SEPARION（登録商標）セラミックセパレータ膜）、旭化成（ポリオレフィン製平膜ハイポア（商標））、デュボン（Energain（登録商標））によって製造された製品からなる。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131は20～80%の範囲内の（例えば、28～60%の範囲内の）空隙率を有する。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131は、0.02～5ミクロンの範囲の（例えば、0.08～2ミクロン）の範囲の平均孔サイズを有する。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131は、15～150秒のガーレー数（Gurley Number）を有する（ガーレー数とは、深さ12.2インチの水中で10ccの空気が1平方インチの膜を通過するのに要する時間を意味する）。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131はポリオレフィン製である。例示的なポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はこれらの組み合わせを含む。

#### 【0032】

【0040】 誘電体層133は一又は複数の誘電体材料を含む。誘電体材料はセラミック材料であってもよい。セラミック材料は酸化物であってもよい。誘電体材料は、例えば、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、 $AlO_x$ 、 $AlO_xN_y$ 、 $AlN$ （窒素環境下で堆積したアルミニウム）、カルシウムカーボネート（ $CaCO_3$ ）、二酸化チタン（ $TiO_2$ ）、 $SiS_2$ 、 $SiPO_4$ 、酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）、酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $LiAlO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BN$ 、イオン伝導性ガーネット、イオン伝導性ペロブスカイト、イオン伝導性逆ペロブスカイト、

多孔質ガラスセラミックなど、又はこれらの組み合わせから選択されうる。一実装では、誘電体材料は、多孔質酸化アルミニウム、多孔質 -  $ZrO_2$ 、多孔質 -  $SiO_2$ 、多孔質 -  $MgO$ 、多孔質 -  $TiO_2$ 、多孔質 -  $Ta_2O_5$ 、多孔質 -  $Nb_2O_5$ 、多孔質 -  $LiAlO_2$ 、多孔質 -  $BaTiO_3$ 、イオン伝導性ガーネット、反イオン伝導性プロプスカイト、多孔質ガラス誘電体、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される。誘電体層 133 は結合剤なしの誘電体層である。幾つかの実装では、誘電体層 133 は多孔質酸化アルミニウム層である。

【0033】

【0041】 幾つかの実装では、誘電体層は、誘電体層の総重量に基づいて、約 50 重量% から約 100 重量% の酸化アルミニウム（例えば、酸化アルミニウムの約 75 重量% から約 100 重量%、約 85 重量% から約 100 重量%）を含む。

10

【0034】

【0042】 幾つかの実装では、誘電体材料は酸化雰囲気中で蒸発したガラスと混合される。例えば、 $SiO_2$  は誘電体層の物理特性（可撓性、破壊靱性など）を変えるため、 $Al_2O_3$  に導入されうる。

【0035】

【0043】 幾つかの実装では、誘電体層 133 は複数の誘電体柱状突起を含む。誘電体柱状突起はカリフラワーの形状を有することがありうる。誘電体柱状突起は、柱状突起の底部（例えば、柱状突起が多孔質基板に接する場所）から柱状突起上部まで延在する直径を有しうる。誘電体柱状突起は一般的に誘電体微粒子を含む。ナノ構造輪郭又はチャネルは一般的に誘電体微粒子間に形成される。

20

【0036】

【0044】 幾つかの実装では、複数の誘電体柱状突起は、一又は複数の様々な形状の孔を含みうる。幾つかの実装では、誘電体層 133 の柱状突起は、誘電体材料の柱状突起間にナノ多孔質構造を形成する。一実装では、ナノ多孔質構造は、10 ナノメートル未満（例えば、約 1 ナノメートルから約 10 ナノメートル、約 3 ナノメートルから 5 ナノメートル）の平均孔サイズ又は直径を有するようにサイズが決められた複数のナノ孔を有しうる。別の実装では、ナノ多孔質構造は、5 ナノメートル未満の平均孔サイズ又は直径を有するようにサイズが決められた複数のナノ孔を有しうる。一実装では、ナノ多孔質構造は、約 1 ナノメートルから約 20 ナノメートルの範囲（例えば、約 2 ナノメートルから約 15 ナノメートルまで、或いは約 5 ナノメートルから約 10 ナノメートルまで）の直径を有する複数のナノ孔を有する。ナノ多孔質構造は、誘電体層 133 の表面積の大幅な増大をもたらす。ナノ多孔質構造の孔は液体電解質リザーバとしての役割を果たし、また、イオン伝導のため過剰な表面積を提供する。理論によって制約されるわけではないが、ナノ孔構造に閉じ込められた電解質液/ゲルは固体電解質と同様に振る舞うと考えられている。

30

【0037】

【0045】 幾つかの実装では、誘電体層 133 は、同一材料から形成された固体膜と比較して、少なくとも 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、又は 65% の空隙率を有し、また、同一材料から形成された固体膜と比較して、最大で少なくとも 15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、又は 70% の空隙率を有する。

40

【0038】

【0046】 空隙率は一般的に、評価が容易なため使用される。しかしながら、屈曲度がリチウム拡散経路の直接的な評価基準である。屈曲度は、多孔質媒体内でリチウムが拡散するねじ曲がった経路を記述する。例えば、拡散が直線的な経路に沿っている場合には、屈曲度は 1 に等しい。誘電体層内の形状寸法（例えば、不規則な粒子形状、広範囲に及ぶ粒子サイズ分布など）が複雑なため、屈曲度は容易には測定されない。直接的な技術的屈曲度、すなわち、「直線的な」経路又はチャネルを導入することが望ましいと考えられている。本書に記載の蒸発プロセスを用いて形成される誘電体層は、現在知られているダイ技術又は他のスラリー堆積技術を用いて形成される誘電体層と比較して、屈曲度は小さい

50

値を示す。

【0039】

【0047】 誘電体層133は、1ナノメートルから2,000ナノメートルの範囲内（例えば、10ナノメートルから600ナノメートルの範囲内、50ナノメートルから200ナノメートルの範囲内、100ナノメートルから150ナノメートルの範囲内）の厚みを有する被覆層又は離散層となりうる。多孔質ポリマー基板131は好ましくは、5ミクロンから50ミクロンの範囲内（例えば、6ミクロンから25ミクロンの範囲内）の厚みを有する離散膜である。被覆セパレータ130の全体の厚みは、5ミクロンから60ミクロンの範囲内（例えば、6ミクロンから50ミクロンの範囲内、12ミクロンから25ミクロンの範囲内）にある。

10

【0040】

【0048】 被覆セパレータは任意の適切な全比表面積を有することができる。例えば、種々の実装では、全比表面積は少なくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、或いはこれらの任意の2つに挟まれた範囲内であってもよい。

【0041】

【0049】 被覆セパレータは任意の適切な累積孔面積を有することができる。例えば、種々の実装では、累積孔面積は少なくとも、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $41\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $42\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $43\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $44\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $46\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $47\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $48\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $49\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $51\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $52\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $53\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $54\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $56\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $57\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $58\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $59\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $61\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $62\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $63\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $64\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $66\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $67\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $68\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $69\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、或いはこれらの任意の2つの値に挟まれた範囲内であってもよい。

20

30

【0042】

【0050】 被覆セパレータは任意の適切な全孔容積を有することができる。例えば、種々の実装では、全孔容積は少なくとも、 $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.55\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.61\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.67\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.68\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.69\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.86\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.87\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $2.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、又は $2.2\text{ cm}^3/\text{g}$ であってもよく、或いはこれらの任意の2つの値に挟まれた範囲内であってもよい。

40

【0043】

【0051】 一実装では、第1の誘電体ポリマー層135a及びオプションの第2の誘電体層135b（総称して135）は、エンドデバイス（例えば、バッテリー）の電気化学的性能を更に高めるため、誘電体層133の向かい合う表面上に形成される。ポリマーは、Liイオンバッテリー業界で現在使用されているポリマーから選択することができる。誘電体ポリマー層を形成するために使用されうるポリマーの例には、限定するものではないが、ポリビニリデンジフルオライド（PVDF）、ポリエチレン酸化物（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジ

50

エンゴム (SBR)、及びこれらの組み合わせが含まれる。理論によって制約されるわけではないが、誘電体ポリマー層はリチウム伝導性電解質を取り込んで、デバイス製造中にゲルを形成することができ、良質の固体電解質インターフェース (SEI) の形成に有益で、また抵抗の引き下げに役立つ。誘電体ポリマー層 135 は、浸漬被覆、スロットダイ被覆、グラビア被覆、又は印刷によって形成されうる。ポリマーは、Applied Materials Metacoat 装置を使用して堆積されうる。誘電体ポリマー層は、約 5 ナノメートルから約 1 マイクロメートルの厚みを有しうる。

【0044】

【0052】 ポリプロピレン - ポリエチレン - ポリプロピレン (PP - PE - PP) 三重層から作られるセパレータに関しては、PP 又は PE の上部に誘電体層を堆積することによって、PP - PE 界面の結合を高め、また、セパレータの熱的及び機械的安定性を高めて、三重層セパレータを PP - PE 間の誘電体層と一体化する選択肢がある。

10

【0045】

【0053】 図 3 は、本書に記載の実装により、図 1 に示したセル 100 などの電極構造を形成するための方法の一実装を要約するプロセスフロー図を示している。

【0046】

【0054】 ブロック 310 では、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板はオプションにより、多孔質ポリマー基板 131 の核形成 / 成長条件を高めるため、表面改質処理にさらされる。幾つかの実装では、表面改質処理プロセスはプラズマ処理プロセス (例えば、コロナ放電処理プロセス) である。ブロック 310 で実行される表面改質処理プロセスは、処理領域に処理混合ガスを供給することを含む。次にプラズマは、多孔質ポリマー基板 131 の少なくとも一部を励起状態に活性化するため、多孔質ポリマー基板 131 の上表面をプラズマ処理する処理混合ガスから形成され、処理された上表面を有する処理済み多孔質ポリマー基板 131 を形成する。これは次いで、結果として堆積される誘電体層 133 の核形成 / 成長条件を高めうる。

20

【0047】

【0055】 一実装では、処理混合ガスは、酸素含有ガス、不活性ガス (例えば、アルゴン、ヘリウム)、或いはこれらの組み合わせを含む。一実装では、処理領域に供給される酸素含有ガスには、酸素 ( $O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、酸素ラジカル ( $O^*$ )、イオン化した酸素原子、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、窒素酸化物 ( $NO_x$ )、水蒸気、又はこれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つが含まれる。他の酸素含有ガスも使用されうる。

30

【0048】

【0056】 酸化にかかわる本開示の一実装によれば、ガス源は質量流量コントローラを経由して、酸素をオゾン発生器に供給し、オゾン発生器は酸素の大部分をオゾンガス ( $O_3$ ) に変換する。結果として得られる、 $O_2$  と  $O_3$  及び、場合によっては一部の酸素ラジカルとイオン化された酸素原子又は分子からなる酸素ベースの混合物は、処理領域へ送られる。酸素ベースのガスは、処理領域内で多孔質ポリマー基板 131 の表面と反応し、基板は所定の、なるべく低い温度まで加熱される。オゾンは、 $O_3$ 、 $O_2 + O^*$  という反応で自発的に迅速に解離する準安定的な分子である。 $O^*$  はラジカルで、酸化されるいかなる材料とも極めて迅速に反応する。オゾン発生器は、容量結合又は誘導結合されたプラズマ、又は UV ランプ源を含む、多数の形態で実装されうる。

40

【0049】

【0057】 このような高いオゾン濃度では、比較的高い酸化速度を実現するため、多孔質ポリマー基板 131 はさほど加熱する必要はない。また、オゾン濃度が高いため、オゾン分圧は低減可能である。オゾン比が高いことで、オゾンの酸化は 20 Torr 未満の圧力で実現されうる。前述の表面改質技術は例示的なものであって、所望の表面改質を実現する他の表面改質技術も使用されうることを理解されたい。例えば、幾つかの実装では、この前処理には、セパレータをコロナ処理に曝露すること、(例えば、酸化剤で) セパレータを化学的に処理すること、或いは、セパレータの表面に高分子電解質を吸着又は移植することが含まれうる。逆帯電した材料の第 1 の層がセパレータに結合するように、帯

50

電したセパレータを有することが望ましいことがある。

【0050】

【0058】 幾つかの実装では、表面改質処理プロセスは電子ビーム処理プロセスである。電子ビーム源は、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板の被覆に先立って、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板の表面に向けられる。電子ビーム源は線形線源であってもよい。電子ビームを放出する電子ビームデバイスは一般的に、電子ビームが微多孔質イオン伝導性基板の幅全体にわたり作用するように適合され、その結果、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板が縦方向に移動することにより、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板の（一方の側の）全表面が電子ビームで処理されることになる。電子ビームデバイスは、例えば、電子フラッド銃、リニア電子銃、電子ビームなどの電子源であってもよい。電子源に使用されるガスは、アルゴン、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、又はHeであってもよく、具体的には $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、又はHeであってもよい。

10

【0051】

【0059】 放射電子で処理される微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板とその後堆積される誘電体層との間のよりよい接着を実現するため、物理的に、それぞれ構造的に改変されている。所望の効果は、電子を1 keVから15 keVのエネルギーで、より典型的には5 keVから10 keV、例えば6 keV、7 keV、8 keV又は9 keVのエネルギーで供給することによって実現できる。典型的な電子流は、20 mAから1500 mAまでで、例えば500 mAである。

20

【0052】

【0060】 ブロック320では、多孔質ポリマー基板131はオプションにより冷却プロセスにさらされる。一実装では、多孔質ポリマー基板131は、 $-20^{\circ}C$ から室温（すなわち、 $20 \sim 22^{\circ}C$ ）の間の温度（例えば、 $-10^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ ）まで冷却されうる。幾つかの実装では、多孔質ポリマー基板131は、微多孔質イオン伝導性ポリマー基板が移動するドラムを冷却することによって冷却されうる。微多孔質イオン伝導性ポリマー基板を冷却するため、他の能動的な冷却手段が使用されてもよい。ブロック330の蒸発プロセスに先立って多孔質ポリマー基板131を冷却することが有利なため、蒸発プロセス中、多孔質ポリマー基板131は1,000 $^{\circ}C$ を超える温度にさらされてもよい。

【0053】

【0061】 ブロック330では、処理領域内で堆積される材料を蒸発させるため、多孔質ポリマー基板131上に堆積される材料は蒸発プロセスにさらされる。蒸発材料は、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、シリコン（Si）、ホウ素（B）、銀（Ag）、クロム（Cr）、銅（Cu）、インジウム（In）、鉄（Fe）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、イットリウム（Yb）、リチウム（Li）、カルシウム（Ca）又はこれらの組み合わせからなる群から選択されうる。一般的に、堆積される材料はアルミニウムなど金属である。更に、蒸発材料はまた、2つ以上の金属の合金であってもよい。蒸発材料は蒸発中に蒸気になる材料で、これによって微多孔質イオン伝導性ポリマー基板は被覆される。堆積される材料（例えば、アルミニウム）は、るつぼ内に提供されうる。例えば、アルミニウムは、熱蒸発技術によって、或いは電子ビーム蒸発技術によって蒸発されうる。

30

40

【0054】

【0062】 幾つかの実装では、蒸発材料はワイヤとしてのるつぼに供給される。この場合、供給速度及び/又はワイヤの直径は、蒸発材料と反応性ガスの所望の比率が実現されるように選択されなければならない。幾つかの実装では、るつぼへの供給に関して、供給されるワイヤの直径は0.5 mmから2.0 mmの間（例えば、1.0 mmから1.5 mmの間）で選択される。これらの寸法は、蒸発材料でできた幾つかの供給ワイヤを表わしうる。ワイヤの典型的な供給速度は、50 cm/分から150 cm/分の間（例えば、7

50

0 cm / 分から 100 cm / 分の間) となる。

【0055】

【0063】 るつぼは蒸気を生成するため加熱され、この蒸気はブロック340で供給された反応性ガスと反応し、多孔質ポリマー基板131を誘電体層133で被覆する。典型的には、るつぼは、るつぼの向かい合う面に配置されるるつぼの電極に電圧を印加することによって加熱される。一般的に、本書に記載の実装によれば、るつぼの材料は導電性である。典型的には、るつぼの材料として使用される材料は、熔融及び蒸発に使用される温度までの温度耐性がある。典型的には、本開示のるつぼは、金属ホウ化物、金属窒化物、金属炭化物、非金属ホウ化物、非金属窒化物、非金属炭化物、窒化物、チタン窒化物、ホウ化物、グラファイト、 $TiB_2$ 、 $BN$ 、 $B_4C$ 、及び $SiC$ からなる群から選択される一又は複数の材料から作られる。

10

【0056】

【0064】 堆積される材料は、蒸発るつぼを加熱することによって熔融され蒸発する。るつぼの第1接点と第2接点に接続される電源(図示せず)を提供することによって、加熱が実行されうる。例えば、これらの電気接点は、銅又は銅合金から作られた電極であってもよい。これによって、加熱はるつぼの本体を流れる電流によって実行される。他の実装によれば、加熱は、蒸発装置の放射ヒータ又は蒸発装置の誘導加熱ユニットによっても実行されうる。

【0057】

【0065】 本開示による蒸発ユニットは典型的に、 $1,300^{\circ}C$ から $1,600^{\circ}C$ の間の温度、例えば、 $1,560^{\circ}C$ まで加熱可能である。これは、るつぼを通る電流を適宜調整することによって、又は放射を適宜調整することによって実現される。典型的には、るつぼ材料は、その安定性が当該範囲内の温度によって悪影響されないように選択される。典型的には、多孔質ポリマー基板131の速度は20 cm / 分から200 cm / 分の間の範囲内、より典型的には80 cm / 分から120 cm / 分の間の範囲内にあり、例えば、100 cm / 分となる。これらのケースでは、移送のための手段は、基板をこれらの速度で移送することができなければならない。

20

【0058】

【0066】 ブロック340では、反応性ガスは、蒸発した材料との反応のため処理領域に流し込まれ、多孔質ポリマー基板の少なくとも一部の上に誘電体層を形成する。他の実装と組み合わせられうる典型的な実装によれば、反応性ガスは、酸素含有ガス、窒素含有ガス、又はこれらの組み合わせからなる群から選択されうる。本書に記載の実装で使

用されうる例示的な酸素含有ガスには、酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、酸素ラジカル( $O^*$ )、又はこれらの組み合わせが含まれる。本書に記載の実装で使

用されうる例示的な窒素含有ガスには、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 、又はこれらの組み合わせが含まれる。更なる実装によれば、アルゴンなどの典型的な不活性ガスを、反応性ガスを含む混合ガスに追加することができる。その結果、典型的には反応性ガスの量は更に容易に制御され

る。他の実装と組み合わせられうる典型的な実装によれば、プロセスは、 $1 \times 10^{-2}$  mbarから $1 \times 10^{-6}$  mbar(例えば、 $1 \times 10^{-3}$  mbar以下、 $1 \times 10^{-4}$  mbar以下)の典型的な気圧の真空環境で実行されうる。

30

40

【0059】

【0067】 ブロック350では、堆積した誘電体層のオプションの堆積後処理が実行される。オプションの堆積後処理には、堆積した誘電体層を圧縮する堆積後プラズマ処理が含まれることがあり、例えば、 $Al_2O_3$ を形成する $AlO_x$ の完全な酸化、又は膜の穿刺抵抗性を高めるポリマー材料の堆積など、付加的な「機能化」プロセスが実行されうる。

【0060】

【0068】 堆積は、所望の厚みの誘電体層が堆積され、被覆セパレータがウェブツール400から取り除かれるまで続く。セパレータ構造の両側に膜を形成するため、堆積が反復されうることに留意されたい。

50

## 【 0 0 6 1 】

【 0 0 6 9 】 オプションにより、ブロック 3 6 0 では、誘電体ポリマー層は誘電体層上に堆積される。誘電体ポリマー層は、浸漬被覆、スロットダイ被覆、グラビア被覆、又は印刷によって形成されうる。

## 【 0 0 6 2 】

【 0 0 7 0 】 幾つかの実装によれば、図 2 のセパレータは、以下のプロセスと機器を利用して製造されうる。本開示によるセパレータ製造のためのウェブツールの一構成を図 4 に概略的に示す。これは概略的に示したものであること、また、ウェブシステム及びモジュールの構成は、製造プロセスの種々のプロセスを制御するため変更されうることを理解されたい。

10

## 【 0 0 6 3 】

【 0 0 7 1 】 誘電体被覆セパレータは、本書に記載のように本開示のツールを使用して製造されうる。幾つかの実施形態によれば、誘電体被覆セパレータを形成するためのウェブツールは、セパレータ上に誘電体材料の薄膜を堆積するためのモジュールを介してセパレータを取得するためのリールツールシステムを含みうる。誘電体材料の薄膜を堆積するためのモジュールは、電子ビーム蒸発器又は熱蒸発器などの蒸発システム、及び薄膜転写システム（グラビア印刷システムなどの大面積パターン印刷システムを含む）を含みうる。幾つかの実装では、ツールは更に、セパレータのプラズマ前処理モジュールなど、誘電体層の堆積に先立って表面改質を行うためのモジュールを備えうる。幾つかの実装では、ツールは更に、誘電体層の堆積に先立って、セパレータを冷却するためのモジュールを備えうる。幾つかの実装では、ツールは更に、誘電体層をプラズマ処理するためのモジュールを備えうる。幾つかの実装では、ツールは更に、誘電体層上に保護被覆を形成するためのモジュールを備えうる。更に、幾つかの実装では、ツールは更に、リチウムイオン伝導性ポリマー、液体電解質に溶ける結合剤、又はリチウムイオン伝導性誘電体材料をセパレータの孔に堆積するためのモジュールを備えうる。

20

## 【 0 0 6 4 】

【 0 0 7 2 】 図 4 では、ウェブツール 4 0 0 は、セパレータ材料 4 1 0 の連続シートを種々の処理モジュールに通すためのリール 4 1 2 及び 4 1 4、セパレータ材料 4 1 0 の表面の表面改質を行うためのモジュール 4 2 0、セパレータ材料 4 1 0 を冷却するためのモジュール 4 3 0、セパレータ材料 4 1 0 の少なくとも 1 つの表面上に誘電体層を堆積するための蒸発モジュール 4 4 0、及び誘電体層上に保護被覆を形成するためのモジュール 4 5 0 を備えうる。領域 4 6 0 は、例えば、窒素ガス環境などの制御された環境下にあることが必要なウェブツールの一部を示している。幾つかの実装では、図に示したように、完成したセパレータがリール 4 1 4 上に集められることはないが、バッテリーセルを形成するため、正負の電極と直接一体化されうる。

30

## 【 0 0 6 5 】

【 0 0 7 3 】 蒸発モジュール 4 4 0 は、るつぼ内に配置されうる蒸発源 4 4 2 を備えるように示されている処理領域 4 4 4 を有する。これは、例えば、真空環境内の熱蒸発器又は（低温の）電子ビーム蒸発器であってもよい。処理領域 4 4 4 に反応性ガスを供給するためのガス源 4 7 0 は、処理領域 4 4 4 に連結される。

40

## 【 0 0 6 6 】

【 0 0 7 4 】 付加的なモジュールが含まれることもある。幾つかの実装では、付加的なモジュールは、堆積中に孔内に誘電体が堆積するのを避けるため、セパレータの孔を満たすように電解質可溶性結合剤を堆積してもよく、或いは、幾つかの実装では、付加的なモジュールは、セパレータの孔を満たすため、リチウムイオン伝導性ポリマーを堆積してもよい。

## 【 0 0 6 7 】

【 0 0 7 5 】 誘電体層は、熱収縮によるバッテリーセルの不具合、及びこれに関連するポリオレフィンセパレータなどのセパレータの断裂を効果的に低減又は除去する。蒸発モジュール 4 4 0 内での誘電体層の堆積は、図 3 に示したように進行しうる。

50

【 0 0 6 8 】

【 0 0 7 6 】 モジュール 4 3 0 の堆積プロセスは、バリア層堆積に関しては、熱噴霧、PVD堆積（例えば、低温電子ビーム、スパッタ）などを含み、また、ポリマー（結合剤又はリチウムイオン伝導性材料）堆積に関しては、熱噴霧、スロットダイなどを含みうる。

【 0 0 6 9 】

【 0 0 7 7 】 モジュール 4 5 0 の保護被覆形成プロセスは、炭酸リチウム被覆に関しては、（特定の厚みの炭酸塩を提供するため）二酸化炭素への制御された曝露を含み、無機保護被覆に関しては、熱噴霧プロセス、PVD堆積プロセス（例えば、低温電子ビーム、スパッタ）などを含み、また、ポリマー被覆に関しては熱噴霧プロセス、スロットダイプロセスなどを含みうる。

10

【 0 0 7 0 】

【 0 0 7 8 】 本開示の実装によるセパレータを備えたLiイオンバッテリーは、図 1 に概略的に示したようなバッテリーを形成するため、正負の電極と結合されてもよい。セパレータと他のバッテリー構成要素との一体化は、セパレータの製造に使用される同一の製造施設で行われてもよく、或いは、セパレータは巻き込まれた状態で出荷され、一体化は別の場所で行われてもよい。バッテリー製造のプロセスは一般的に次のように進行する。セパレータ、負電極及び正電極が準備される。セパレータ、負電極及び正電極はセルに合わせて所望のサイズのシートに個別に切断される。正負の電極のカットシートにタブが付けられる。バッテリーセルを形成するため、正負の電極とセパレータが結合される。所望のバッテリーセル構成を形成するため、バッテリーセルは巻き上げられるか積み重ねられる。巻き上げ又は積み重ね後、バッテリーセルは缶の中に配置され、電解質が満たされ、密封される。

20

【 0 0 7 1 】

【 0 0 7 9 】 本開示の実装は、グラファイトの負電極を備えるリチウムイオンバッテリーを参照して具体的に説明されているが、本開示の教示及び原理は、Li - ポリマー、Li - S、Li - FeS<sub>2</sub>などのリチウムベースのバッテリー、Li金属ベースバッテリーなど、他のリチウムベースのバッテリーに適用されうる。Li - S及びLi - FeS<sub>2</sub>などのLi金属ベースのバッテリーに関しては、より厚いLi金属電極が必要とされ、Li金属の厚みは正電極のローディングに依存する。幾つかの実装では、Li金属電極は、Li - Sに関しては3 ~ 30ミクロンの間の厚み、Li - FeS<sub>2</sub>に関してはおよそ190 ~ 200ミクロンの厚みであってよく、また、Cu又はステンレス鋼金属箔など、適合性のある基板の片面又は両面に堆積されてよく、本書に記載の方法及びツールは、Li金属電極などの製造に使用されうる。

30

【 0 0 7 2 】

【 0 0 8 0 】 しかも、幾つかの実装では、誘電体層の（第1のバッテリーサイクル中にリチウム金属の不可逆的な損失を十分に補えるほどの）薄膜は、本開示の方法及びツールを使用して負電極上に直接堆積されてもよい。例えば、リチウム金属の薄膜は、適切な導電性基板（例えば、銅など）上の（シリコンを有する又は有さない）グラファイト層上に堆積されうる。

40

【 0 0 7 3 】

【 0 0 8 1 】 前述のセパレータは主に、再充電可能な高エネルギーリチウムバッテリーで使用するよう設計されているが、樹枝状結晶の成長が問題となりうる他のバッテリーシステムで使用されてもよい。

【 0 0 7 4 】

【 0 0 8 2 】 実施例

【 0 0 7 5 】

【 0 0 8 3 】 以下の非限定的な実施例は、本書に記載の実装を更に説明するために提供されている。しかしながら、実施例は網羅的であるようには意図されておらず、本書に記載の実装の範囲を限定することも意図されていない。

【 0 0 7 6 】

50



【 0 0 8 4 】 以下の実施例は、金属蒸発源、電子ビーム源、マイクロ波プラズマ発生装置、最大で 1 0 m / 分の膜速度、2 8 0 ミリメートルの膜幅、約 1 キロメートルの膜長を有するクォーツ厚みモニタを有する真空ウェブ被覆ツール上で実行された。

【 0 0 7 7 】

【 0 0 8 5 】 表 I は、本書に記載の実装によって形成された様々な誘電体膜のプロセス条件を示している。

		20 $\mu\text{m}$ 単一膜	20 $\mu\text{m}$ 三層膜	16 $\mu\text{m}$ 三層膜
プログラムされた $\text{AlO}_x$ の厚み	nm	45 (単回通過)	135/180 (2 つの速度での複数回通過)	45
被覆ドラム温度	$^{\circ}\text{C}$	-20	-20	-20
ウェブ張力	N	80	80	80
ベース圧力	mbar	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
プロセス圧力	mbar	$1 \times 10^{-2}$ 及び $2 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$
総酸素流量	sccm	10100	9200	9000
拡散アルゴン流量	sccm	0 及び 1500	1000	1000
前処理電力	W	500	500	300

表 I

【 0 0 7 8 】

【 0 0 8 6 】 図 5 A 及び図 5 B は、本書に記載の実装により 2 5 ミクロンポリマーセパレータ上に被覆された約 1 0 0 ナノメートルの酸化アルミニウム層の S E M 画像を示している。図 5 B では、酸化アルミニウム誘電体層の柱状突起を見ることができる。ポリオレフィン層と酸化アルミニウム層の密着も見ることができる。

【 0 0 7 9 】

【 0 0 8 7 】 図 6 は、本書に記載の実装による 2 5 ミクロンポリマーセパレータ上の約 1 0 0 ナノメートルの被覆 T E M 画像を示している。図 6 では、酸化アルミニウムの柱の間に形成された柱状の構造とチャネルも見ることができる。

【 0 0 8 0 】

【 0 0 8 8 】 図 7 は、本書に記載の実装により形成された誘電体被覆を有する単一層及び三重層に対する電荷移動抵抗 ( R C T ) を示している。 y 軸は電荷移動抵抗 ( R C T ) を示す。 x 軸は、単一層及び三重層セパレータの酸化アルミニウム層の厚み ( 3 5 ナノメートル、1 4 7 ナノメートル、及び 1 7 2 ナノメートル ) を示している。酸化アルミニウム被覆なしの対照群も使用された。単一層は 3 5 ナノメートルと対照群に対して使用された。三重層セパレータは 1 4 7 ナノメートルと 1 7 2 ナノメートルの実施例に対して使用された。図 7 に示すように、3 つの誘電体被覆セパレータの R C T はすべて、被覆のないセパレータの R C T よりも低くなっている。

【 0 0 8 1 】

【 0 0 8 9 】 コインセルのインピーダンススペクトル解析を表 I I に示す。

Li/2 セパレータ_1M $\text{LiPF}_6$ in EC:EMC 1:3, 2%VC/Li コインセル	対照群	$\sim 35 \text{ nm AlO}_x$	147 nm $\text{AlO}_x$	500 nm $\text{AlO}_x$
室温でのイオン伝導度(S/cm)	$3.30 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$14.3 \times 10^{-3}$	$13.0 \times 10^{-3}$
電荷移動抵抗(Ohm $\cdot\text{cm}^2$ )	417.4	190.6	67.3	46.6

表 II

【 0 0 8 2 】

【 0 0 9 0 】 熱収縮の結果を表 I I I 及び表 I V に示す。 W D はウェブ方向、 T D は横断方向を示す。熱収縮試験は、本書に記載の実装により堆積した誘電体被覆を有するセパ

10

20

30

40

50

レータ材料の2×2平方センチメートルの切片を使用して実施した。例示的なセパレータ材料には、Celgard（登録商標）PP2075（20 μm微多孔質単一層PP膜）、Celgard（登録商標）PP1615（16 μm微多孔質単一層ポリエチレン膜）、Celgard（登録商標）2320（20 μm微多孔質三重層膜（PP/PE/PP））、及びCelgard（登録商標）C210（16 μm微多孔質三重層膜（PP/PE/PP））が含まれる。表IIIに示したように、120ナノメートル誘電体被覆又は200ナノメートル誘電体被覆のいずれにも、目に見える熱収縮はなかった。

サンプル	誘電体被覆厚	方向	初期状態	135 °C/30 分		135 °C/60 分	
			cm	cm	収縮 %	cm	収縮 %
1.	120 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2.	200 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

表 III

## 【0083】

【0091】 表IVに示したように、圧力を加えて160 °Cの温度に60分間曝露した120ナノメートル誘電体被覆又は200ナノメートル誘電体被覆のいずれにおいても、目に見える熱収縮はなかった。しかしながら、圧力を加えず165 °Cの温度に60分間曝露したときに、目に見える熱収縮が現われた。

サンプル	被覆厚	方向	初期状態	165 °C/30 分		165 °C/60 分 加圧あり	
			cm	cm	収縮 %	cm	収縮 %
1.	120 nm	WD	2	1.95	-2.5%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2.	200 nm	WD	2	1.6	-20.0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

表 IV

## 【0084】

【0092】 達成された結果には、（1）コロナ表面処理により、幅40 cm、ウェブ長400～800 mの多孔質ポリオレフィンセパレータ上で反応性酸素環境のAl蒸発を使用して、一様な30 nm及び175 nm厚のAlO<sub>x</sub>被覆が完成されたこと、（2）AlO<sub>x</sub>被覆接着はスコッチテープ剥離試験で良好とみられること、（3）AlO<sub>x</sub>被覆セパレータの湿潤性は未被覆セパレータより良好であること、（4）誘電体被覆孔が最小の抵抗をもたらすことを示唆する対照群と比較して、Li対称セルは、電荷移動抵抗で2倍の低減を示したこと、及び（5）柱状のAlO<sub>x</sub>構造及び結晶が多孔質セパレータ基板上で垂直に整列されているのをSEM断面画像が示したこと、が含まれる。

## 【0085】

【0093】 表V及び表VIは、16 μmの厚みを有するCelgard（登録商標）PP1615セパレータに対して、試験方法ISO 15901-2:2006を用いて決定された、Brunauer-Emmett-Teller（BET）表面積解析、及びBarrett-Joyner-Halenda（BJH）孔サイズ及び容積解析を示している。BET解析は、全自動解析機を使用して相対圧力の関数として測定された、窒素多層吸着による材料の表面積評価をもたらす。BET技術は、表面空隙率に関する情報をもたらす全比表面積をm<sup>2</sup>/g単位で決定するため、外側面積及び孔面積の評価に及ぶ。BJH技術はまた、吸着及び脱着技術を使用して、4 V/A孔直径により孔面積及び孔

容積を決定するためにも採用されている。

【 0 0 8 6 】

[ 0 0 9 4 ] 結果は、未被覆の C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータ、本書に記載の実装により 1 つの表面が A l O x 層で被覆されている C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータ、及び本書に記載の実装により向かい合う面が A l O x 層で被覆されている C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータに関して示されている。表 V I の列 1 は等温線の吸着部分から推測され、表 V I の列 2 は等温線の脱着部分から推測される。表 V 及び表 V I に示された結果は、ベース材料構造 (例えば、多孔質ポリオレフィン層) はセラミック被覆プロセスによって改変されないことを実証している。

材料	BET 全比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BJH 孔の累積吸着 表面積 m <sup>2</sup> /g	BJH 孔の累積脱着 表面積 m <sup>2</sup> /g
Celgard®-PP1615 16μm	40.17	46.41	62.11
AlOx 1 面被覆 PP1615	34.89	41.01	56.68
AlOx 2 面被覆 PP1615	36.70	43.56	58.68

表 V

材料	孔容積 17Å~3,000Å 幅 (cm <sup>3</sup> /g) (吸着)	孔容積 17Å~3,000Å 幅 (cm <sup>3</sup> /g) (脱着)	BJH 吸着 平均 孔幅(4V/A) (Å)	BJH 脱着 平均 孔幅(4V/A) (Å)
Celgard®-PP1615 16μm	0.7175	0.7519	618.42	484.28
AlOx 1 面被覆 PP1615	0.6339	0.6443	618.32	454.68
AlOx 2 面被覆 PP1615	0.6610	0.6635	720.22	606.97

表 VI

【 0 0 8 7 】

[ 0 0 9 5 ] 図 8 は、従来技術のセパレータと本書に記載の実装によるセラミック被覆を有するセパレータを対比して、B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a 解析に基づく孔サイズ分布を描いたプロット 8 0 0 を示す。孔サイズ分布は、1 6 μ m の厚みを有する未被覆の C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータ、1 6 μ m の厚みを有し、本書に記載の実装による ~ 2 5 0 n m の A l O x 被覆で 1 つの表面上に被覆されている C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータ、及び 1 6 μ m の厚みを有し、本書に記載の実装による ~ 2 0 0 n m の A l O x 被覆で 2 つの向かい合う表面上に被覆されている C e l g a r d (登録商標) P P 1 6 1 5 セパレータに対して示している。

【 0 0 8 8 】

[ 0 0 9 6 ] 幾つかの実装では、基板は複数の孔を有し、少なくとも 1 つの誘電体層は大多数の孔を遮断しない。幾つかの実装では、基板は複数の孔を有し、少なくとも 1 つの誘電体層は孔の 6 0 % 以上を遮断しない。例えば、種々の実装では、少なくとも 1 つの誘電体層は、少なくとも 5 0 % 以上、5 5 % 以上、6 0 % 以上、6 5 % 以上、7 0 % 以上、7 5 % 以上、8 0 % 以上、8 5 % 以上、9 0 % 以上、或いはこれらの任意の 2 つの値に挟まれた範囲を遮断しない。

【 0 0 8 9 】

[ 0 0 9 7 ] 表 V I I は、本開示の実装に関して、遮断されていない孔の推定値を示している。第 1 の列で「対照群」と標識された対照となる基板は未被覆のセパレータである。第 2 及び第 3 の列は、基板 / セパレータの幅と長さを表わす。第 4 の列は、(対照群)と標識された基板の重量、並びに、本開示により被覆された基板についての基板と誘電体被覆の総重量を表わしている。第 7 の列の遮断されていない孔の推定値の百分率は、対照群対単一層誘電体被覆サンプルの孔容積に基づいている。

基板厚み ( $\mu\text{m}$ )	幅 (cm)	長さ (cm)	重量 (g)	BET 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	吸着 孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	遮断されて いない孔の 推定値 (%)	脱着 平均孔幅 ( $\text{\AA}$ )	脱着 孔総容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
20 (対照群)	5	18	0.089	65.28	0.945	100.000	579.02	0.084
20	5	18	0.095	64.07	0.907	96.016	566.45	0.086
20	5	18	0.092	66.84	0.950	100.562	568.68	0.087
16 (対照群)	5	18	0.067	40.17	0.737	100.000	733.43	0.049
16	5	18	0.085	36.71	0.661	89.725	720.22	0.056
16	5	18	0.084	34.90	0.640	86.832	733.06	0.054
25 (対照群)	5	18	0.116	48.64	0.612	100.000	503.26	0.071
25	5	18	0.135	44.35	0.508	83.013	458.17	0.069

表 VII

【 0 0 9 0 】

【 0 0 9 8 】 図 9 は、本書に記載の実装による電極構造を形成するための方法 9 0 0 の別の実装を要約する、プロセスフロー図である。方法 9 0 0 は例えば、図 2 に示す被覆セパレータ 1 3 0 を形成するために使用されうる。方法 9 0 0 は、誘電体材料がアノードの表面、カソードの表面、又はアノードの表面とカソードの表面の両方に直接形成される点を除くと、方法 3 0 0 と同様である。

【 0 0 9 1 】

【 0 0 9 9 】 ブロック 9 1 0 では、正電極の表面上に堆積される材料が蒸発される。ブロック 9 1 0 の蒸発プロセスは、方法 3 0 0 のブロック 3 3 0 の蒸発プロセスと同様に実行されうる。

【 0 0 9 2 】

【 0 0 1 0 0 】 ブロック 9 2 0 では、反応性ガスは、蒸発した材料との反応のため処理領域に流し込まれ、正電極の表面の少なくとも一部に誘電体材料を堆積する。ブロック 9 2 0 のプロセスは、方法 3 0 0 のブロック 3 4 0 の蒸発プロセスと同様に実行されうる。

【 0 0 9 3 】

【 0 0 1 0 1 】 ブロック 9 3 0 では、正電極の表面上に堆積される材料が蒸発される。ブロック 9 3 0 の蒸発プロセスは、方法 3 0 0 のブロック 3 3 0 の蒸発プロセスと同様に実行されうる。

【 0 0 9 4 】

【 0 0 1 0 2 】 ブロック 9 4 0 では、反応性ガスは、蒸発した材料との反応のため処理領域に流し込まれ、負電極の表面の少なくとも一部に誘電体材料を堆積する。ブロック 9 4 0 のプロセスは、方法 3 0 0 のブロック 3 4 0 の蒸発プロセスと同様に実行されうる。

【 0 0 9 5 】

【 0 0 1 0 3 】 ブロック 9 5 0 では、誘電体ポリマー層は誘電体層上に形成されうる。ブロック 9 5 0 のプロセスは、方法 3 0 0 のブロック 3 6 0 のプロセスと同様に実行されうる。

【 0 0 9 6 】

【 0 0 1 0 4 】 ブロック 9 6 0 では、正電極と負電極は、両者間に配置された誘電体材料及び微多孔質イオン伝導性ポリマー基板と結合される。誘電体材料がアノードの表面とカソードの表面の両方の上に形成される実装では、電極構造は、向かい合う面上に誘電体被覆を備えた被覆セパレータを有する。誘電体材料がアノードの表面又はカソードの表面のいずれかのみに堆積される実装では、電極構造は、1 つの面が誘電体材料で被覆されたセパレータを有する。

【 0 0 9 7 】

【 0 0 1 0 5 】 以上の記述は本開示の実装を対象としているが、本開示の基本的な範囲

10

20

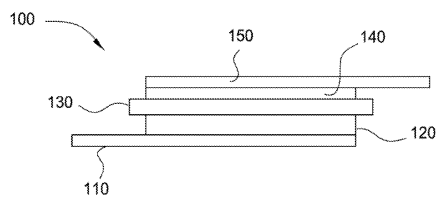
30

40

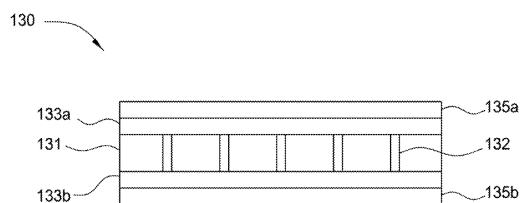
50

から逸脱することなく本開示の他の実装及び更なる実装が考案されてよく、本開示の範囲は、下記の特許請求の範囲によって決定される。

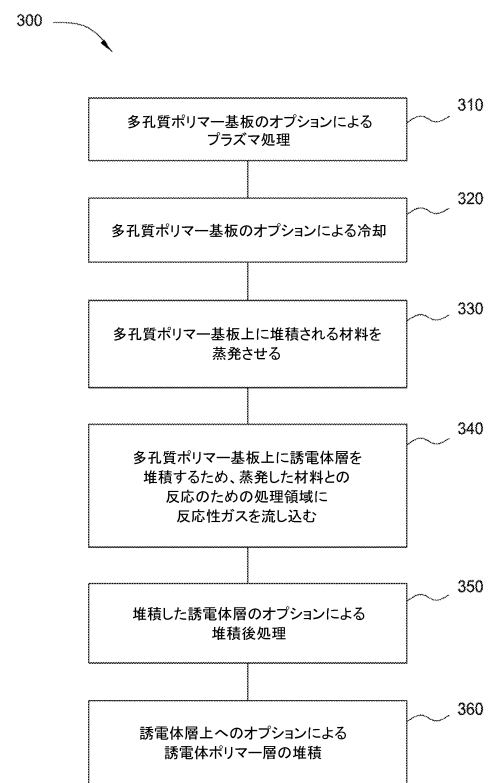
【図 1】



【図 2】

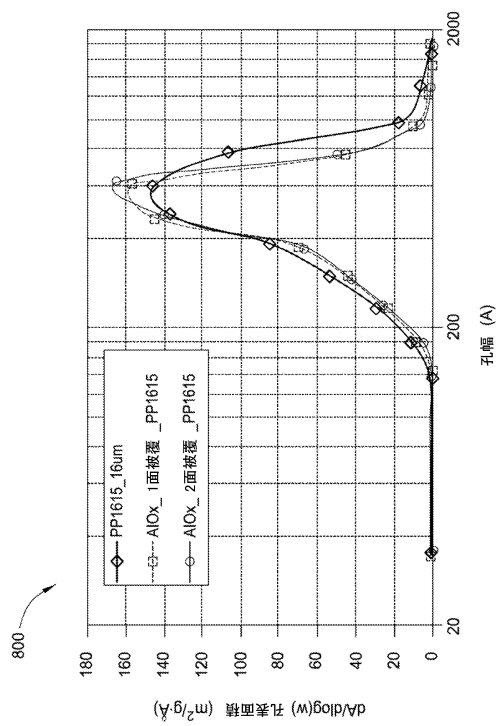


【図 3】

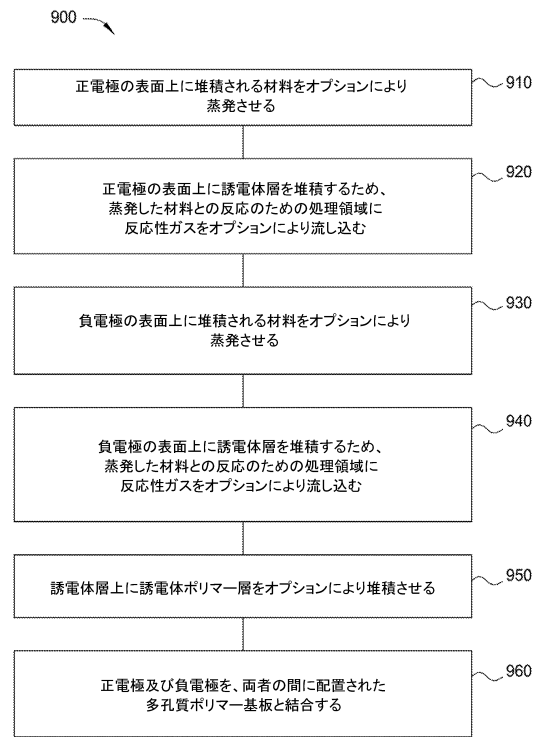




【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/66 A  
H 0 1 G 11/52

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 8 3 1 7 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 9 / 0 8 1 5 9 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 6 - 3 1 3 7 3 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 6 0 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 3 0 7 3 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 0 6 - 5 0 3 4 1 6 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 8 6 4 6 9 ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 7 7 7 3 2 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 8 4  
H 0 1 G 1 1 / 5 2