

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-522859

(P2013-522859A)

(43) 公表日 平成25年6月13日 (2013.6.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/1395 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/1395	5 H O 1 7
<b>HO 1 M 4/38 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/38	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 4/66 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/66	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2013-501400 (P2013-501400)	(71) 出願人	511261330 アンブリウス、インコーポレイテッド アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94 089 サニーバール、ホンバルト コー ト 225
(86) (22) 出願日	平成23年3月22日 (2011.3.22)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月19日 (2012.10.19)	(72) 発明者	クイ、イー アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94 089 サニーバール、ホンバルト コー ト 225 アンブリウス、インコーポレ イテッド内
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/029440		
(87) 国際公開番号	W02011/119614		
(87) 国際公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)		
(31) 優先権主張番号	61/316, 104		
(32) 優先日	平成22年3月22日 (2010.3.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

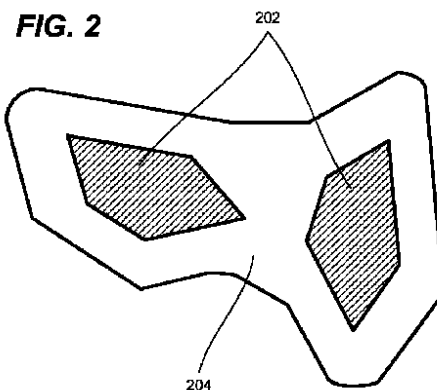
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的活物質のナノ構造の相互接続

## (57) 【要約】

リチウム電極サブアセンブリ、当該アセンブリを使用したリチウムイオン電池、及びサブアセンブリを製造する方法の様々な例を提供する。方法は概して、電気化学的活物質を含むナノ構造体を受容する段階と、これらナノ構造の少なくとも一部を相互接続する段階とを備える。相互接続は、アモルファスシリコン及び/又は金属含有材料のような、1以上の相互接続材料を堆積することによって行われてもよい。これに替えて又はこれに加えて、相互接続を行うべく、層の圧縮、層の加熱及び又は層に電流を印加する当の様々な技術を使用してナノ構造を含む層を処理してもよい。これらの方法を使用して、シリコン、ゲルマニウム及びスズのような1以上の高容量材料を含有し、ナノワイヤ、ナノ粒子及びナノフレークのような様々な形状又は形態を有するナノ構造を相互接続してもよい。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極アセンブリを製造する方法であって、

電気化学的活物質を含むナノ構造体を受容する段階と、

前記ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するべく、前記ナノ構造上にアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを堆積する段階とを備える方法。

## 【請求項 2】

前記電気化学的活物質は、シリコン、ゲルマニウム及びスズからなる一群から選択される請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ナノ構造は、平均アスペクト比が少なくとも略 4 であるナノワイヤを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記ナノワイヤは、完全放電状態において、略 1 ナノメートルから 2 0 0 0 ナノメートルの間の平均断面寸法を有する請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ナノワイヤは、完全放電状態において、少なくとも略 2 マイクロメートルの長さを有する請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを堆積する段階は、シランを含有する処理ガスを、化学気相成長 (CVD) チャンバに流す段階を有する請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記処理ガスの前記シランの濃度は、略 1 % から略 2 0 % の間である請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムの堆積の間に、前記ナノ構造は、略 2 0 0 から略 7 0 0 の間の平均温度に維持される請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ナノ構造は、基板に固着され、前記基板は、銅箔、ステンレススチール箔、ニッケル箔、及び、チタン箔からなる一群から選択される 1 以上の材料を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 0】

前記ナノ構造のうちの少なくとも略 1 0 % が基板に固着されている請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 1】

前記アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムの少なくとも一部は、前記ナノ構造を機械的に支持し前記ナノ構造と前記基板との間の更なる電氣的接続を提供するべく、前記基板上に堆積される請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

前記ナノ構造は、バインダによって前記基板に固着され、前記バインダは、前記アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムの堆積の間に、少なくとも部分的に取り除かれる請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するべく、前記ナノ構造を圧縮する段階を更に備える請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記圧縮する段階は、前記ナノ構造を少なくとも略 2 0 0 の温度に維持して実行される請求項 1 3 に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 15】**

前記圧縮する段階は、前記ナノ構造によって形成される層に電流を流すと同時に実行される請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記圧縮する段階は、前記アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを堆積する段階の前に実行される請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 17】**

リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極サブアセンブリであって、電気化学的活物質を含むナノ構造と、  
前記ナノ構造上に堆積され、前記ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを備えるリチウムイオン電極サブアセンブリ。

10

**【請求項 18】**

電気化学的活物質を含むナノ構造と、  
前記ナノ構造上に堆積され、前記ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを備えるリチウムイオン電池。

**【請求項 19】**

リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極アセンブリを製造する方法であって、  
電気化学的活物質を含み活性層を形成するナノ構造体を受容する段階と、  
前記ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するべく、前記活性層上に相互接続材料を堆積する段階とを備え、  
前記ナノ構造のうちの少なくとも 10 % が基板に直接固着されている方法。

20

**【請求項 20】**

前記相互接続材料は、金属含有材料である請求項 19 に記載の方法。

**【請求項 21】**

前記相互接続材料は、銅、ニッケル、鉄、クロム、アルミニウム、金、銀、スズ、インジウム、ガリウム及び鉛からなる一群から選択される 1 以上を含む請求項 19 に記載の方法。

**【請求項 22】**

更なる前記ナノ構造を電氣的に相互接続し、既に存在する電気接続を更に改善するべく、前記活性層に処理を施す段階を更に備える請求項 19 に記載の方法。

30

**【請求項 23】**

前記活性層に処理を施す段階は、前記活性層を少なくとも 200 °C に熱する段階を含む請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 24】**

前記活性層に処理を施す段階は、前記活性層に圧力を加える段階を含む請求項 23 に記載の方法。

**【請求項 25】**

前記活性層に処理を施す段階は、前記ナノ構造と金属を含有する前記相互接続材料との間の界面上に、金属シリサイドを形成する段階を含む請求項 22 に記載の方法。

40

**【請求項 26】**

前記電気化学的活物質は、シリコン、ゲルマニウム及びスズからなる一群から選択される請求項 19 に記載の方法。

**【請求項 27】**

リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極アセンブリを製造する方法であって、  
電気化学的活物質を含み、層を形成するナノ構造体を受容する段階と、  
前記ナノ構造体を結合し、前記ナノ構造体の少なくとも一部を電氣的に相互接続するべく、前記層に電流を流す段階とを備える方法。

50

## 【請求項 28】

前記電流を流す段階は、前記層の圧縮と同時に実行される請求項 27 に記載の方法。

## 【請求項 29】

前記電流を流す段階は、前記ナノ構造を少なくとも略 200 の温度に維持して実行される請求項 27 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0001】

高容量再充電可能電池に対する需要が高まっている。航空宇宙産業、医療機器、携帯電子機器及び自動車産業の分野といった多くのアプリケーションで、質量的及び／又は体積的に高容量のセルが必要となっている。この領域においては、リチウムイオン電極技術による発展がみられる。しかしながら、リチウムイオン電池の多くは、論理的な容量が 372 mAh/g しかないグラファイトを含む陰極を使用して製造されている。

10

## 【0002】

高い電気化学的容量を有することから、シリコン、ゲルマニウム、スズ及びその他数多くの材料が有用な活物質として存在する。例えば、シリコンは、論理的には略 4200 mAh/g の容量を有し、これは、 $\text{Li}_4\text{Si}$  リチオ化相の容量に匹敵する。しかしながら、このような材料の多くは、商用のリチウムイオン電池で広く使用されてはいない。その理由の一つは、このような材料の一部は、リチオ化の間に大きく体積が変化することである。例えば、シリコンは、上記の理論的な容量に充電されると、体積が 400% にまで膨らむ。このように大きな体積の変化が起きると、活物質構造に大きな応力が引き起こされ、ひびが入ったり、粉化する可能性があり、電極内の電氣的及び機械的接続が失われる、及び、容量低下が発生することがある。

20

## 【0003】

また、従来の電極は、基板上の活物質を支持するためにポリマーのバインダを含む。しかしながら、ポリマーバインダの多くは、高容量材料の大きな体積変化を吸収するだけの十分な弾性を有していない。その結果、活物質粒子は、互い分離し、また集電体とも分離する傾向があり、容量減少につながる。このように、上記のような様々な問題を最小にするべく電池の電極において、高容量活物質の改良された適用が求められている。これら及びその他の特徴について、特定の図面を参照して以下で更に説明する。

30

## 【0004】

## [ 優先権情報 ]

本願は、2010年3月22日出願の米国仮出願61/316,104号"INTERCONNECTING ACTIVE MATERIAL NANOSTRUCTURES (活物質ナノ構造の相互接続)"の優先権を主張するものであり、前記出願の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

## 【発明の概要】

## 【0005】

リチウム電極のサブアセンブリ、このようなサブアセンブリを使用したリチウムイオン電池、及び、サブアセンブリ及び電池を製造する方法の様々な例が提供される。製造方法は、概して、1以上の電気化学活物質を含むナノ構造を受容する段階と、1以上の相互接続材料を堆積することによりナノ構造の少なくとも一部を相互接続する段階とを備える。相互接続材料の例としては、様々な半導体含有材料及び／又は金属含有材料が含まれる。例えば、アモルファスシリコン又はゲルマニウム、銅、ニッケル、シリサイド及びその他の材料を、上記の目的で 사용할 ことができる。特定の実施形態では、ナノ構造は、その他の材料を使用せずに、例えば、ナノ構造で形成されている層に圧力を加える、熱を加える及び／又は電流を印加することによって、直接相互接続されてもよい。このような技術は、シリコン、ゲルマニウム及びスズのような1以上の高容量材料を含むナノ構造を相互接続するのに使用することができる。

40

## 【0006】

ある実施形態では、リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極サブアセンブ

50

りを製造する方法は、電気化学活物質を含むナノ構造を受容する段階と、アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムをナノ構造上に堆積して、ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続する段階とを備える。電気化学的活物質の例としては、シリコン、ゲルマニウム、スズ及びこれらの組み合わせが挙げられる。その他の活物質を使用してもよい。特定の実施形態では、ナノ構造は、平均アスペクト比が少なくとも略4であるナノワイヤを含む。ナノワイヤは、完全に放電された状態において、略1ナノメートルから2マイクロメートルの間、より詳細には、600ナノメートルから1,500ナノメートルの間の平均断面寸法を有してもよい。同じ実施形態又はその他の実施形態において、ナノワイヤは、完全に放電された状態において、少なくとも略10マイクロメートルの長さを有する。

#### 【0007】

ある実施形態において、アモルファスシリコンを堆積する段階は、シランを含む処理ガスを、化学気相成長(CVD)チャンバ内に流す段階を有する。処理ガスに含まれるシランの濃度は、略1%から略20%の間であってもよい。アモルファスシリコンの堆積と同時に、ナノ構造が、略200 から700 の間の平均温度に維持されてもよい。相互接続材料のその他の例としては、ゲルマニウム、アルミニウム、ニッケル、銅、チタン、タンゲステン、モリブデン及びタンタルが挙げられ、これらはそれぞれ、CVD又はその他の方法によって堆積させることができる。これら材料の一部は、相対的に延性を有してもよく、及び／又は、リチオ化されていなくてもよい。このような材料から形成された相互接続構造は、特に重要な相互接続位置において、強固な機械的支持を提供してもよい。一般的に、相互接続材料は、電極製造の様々な段階において、様々なCVD、物理的気相成長(PVD)及び原子層成長(ALD)技術を使用して堆積されてもよい。例えば、相互接続材料は、活物質と並行して堆積されてもよい。これに替えて、相互接続材料は、活物質上のコーティングとして堆積されてもよい。その他の堆積方法としては、例えば、相互接続材料をアニールして、シリサイド又はその他の種類の結合を形成した後に、スラリーコーティング、溶媒コーティング又はスプレーコーディングを行う方法が挙げられる。

#### 【0008】

ある実施形態では、ナノ構造は、基板に固着されていてもよい。基板は、銅箔、ステンレススチール箔、ニッケル箔及び／又はチタン箔であってもよい。基板のその他の例を使用してもよい。ある実施形態では、ナノ構造のうちの少なくとも略10%が、より詳細には、少なくとも略20%、又は、少なくとも略30%、又は、少なくとも略40%、又は、少なくとも略50%が、基板に固着している。アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムの一部分が基板上に堆積されて、ナノ構造を更に機械的に支持し、ナノ構造と基板との間の電氣的接続を提供してもよい。ある実施形態では、ナノ構造は、バインダによって基板に固着される。バインダは、アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを堆積する間に少なくとも部分的に除去されてもよい。

#### 【0009】

ある実施形態では、方法は、ナノ構造の少なくとも一部分を電氣的に相互接続させるべく、ナノ構造を圧縮する段階を備える。圧縮する段階は、ナノ構造を少なくとも略200の温度に維持して、実行される。同じ又はその他の実施形態において、圧縮する段階は、ナノ構造によって形成された層に電流を流した状態で実行されてもよい。更に、圧縮する段階は、アモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを堆積する前又は後に実行されてもよい。

#### 【0010】

本願はまた、リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極サブアセンブリを提供する。リチウムイオン電極アセンブリは、電気化学的活物質を含むナノ構造、及び、ナノ構造上に堆積されナノ構造の少なくとも一部分を電氣的に相互接続するアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムを備える。同様に、電気化学的活物質を含むナノ構造と、ナノ構造上に堆積されナノ構造の少なくとも一部分を電氣的に相互接続するアモルファスシリコン及び／又はゲルマニウムをと備えるリチウムイオン電池が提供される。

#### 【0011】

10

20

30

40

50

ある実施形態では、リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極サブアセンブリを製造する方法は、電気化学的活物質を含むナノ構造を受容する段階と、活性層を形成する段階と、ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続するべく相互接続材料を活性層上に堆積する段階とを備え、ナノ構造の少なくとも10%は、基板に直接固着している。別の実施形態では、基板に直接接するナノ構造の部分は、非常に少ない。このような実施形態では、ナノ構造は、相互接続された電極層を構成し、この層は全体として基板に直接接触しており、この層におけるナノ構造の大部分は、基板に間接的に接触する。相互接続材料としては、金属含有材料が挙げられる。金属含有材料の例には、銅、ニッケル、鉄、クロム、アルミニウム、金、銀、スズ、インジウム、ガリウム、鉛、及びこれらの種々の組み合わせが挙げられる。これらの材料は、塩として提供されていてもよい。方法はまた、ナノ構造を更に電氣的に相互接続する及び/又は存在する電気接続を改善させるべく、層を処理する段階を備えてもよい。処理の例としては、層を少なくとも200に熱する、層に圧力をかける、及び/又は、ナノ構造と金属含有相互接続材料との界面に金属シリサイドを形成する処理が挙げられる。電気化学的活物質の例には、ゲルマニウム及びスズが含まれる。

10

#### 【0012】

また、電気化学的な活物質を含むナノ構造を受容する段階と、ナノ構造によって構成された層に電流を流してナノ構造を結合させ、ナノ構造の少なくとも一部を電氣的に相互接続する段階とを備える、リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオン電極サブアセンブリの製造方法を提供する。層を圧縮する時に電流を流してもよい。同じ又はその他の実施形態において、ナノ構造が少なくとも略200の温度に維持されている状態で、電流が前記層に流されてもよい。

20

#### 【0013】

これら及びその他の特徴が、特定の図面を参照して以下に更に説明される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

【図1】ある実施形態に係る、少なくとも部分的に相互接続されたナノ構造を有するリチウムイオン電極サブアセンブリを製造する方法の概略を示したプロセスフローチャートである。

【図2】ある実施形態に係る、2つのナノ構造を相互接続する、ナノ構造上に堆積されたシリコン含有材料の層と上記2つのナノ構造とを示した図である。

30

【図3】ある実施形態に係る、相互接続材料を堆積した後の、2つのナノ構造及び相互接続材料粒子を示した図である。

【図4】ある実施形態に係る、1以上の堆積後処理オペレーションを実行した後の、2つのナノ構造及び相互接続材料粒子を示した図である。

【図5A】ある実施形態に係る、電極配置例の概略的な上面図である。

【図5B】ある実施形態に係る、電極配置例の概略的な側面図である。

【図6A】ある実施形態に係る、丸型巻きセルの一例を示した概略的な上面図である。

【図6B】ある実施形態に係る、丸型巻きセルの一例を示した概略的な斜視図である。

【図7】ある実施形態に係る、プリズム型巻きセルの一例を示した概略的な上面図である。

40

【図8A】ある実施形態に係る、電極及びセパレータシートの積層体の一例を概略的に示した上面図である。

【図8B】ある実施形態に係る、電極及びセパレータシートの積層体の一例を概略的に示した斜視図である。

【図9】ある実施形態に係る、巻きセルの一例を概略的に示した断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

以下の説明では、本発明の完全な理解を提供するべく、数多くの詳細事項が記載される。本発明は、これらの詳細事項の一部又は全てがなくとも、実施可能である。また、本発

50

明を不必要に曖昧にしない目的から、周知のプロセスオペレーションに関してはその記載を省略している。また、発明が、特定の実施形態を参照して説明されるが、本発明はこれら実施形態に限定されることを意図していないことは理解されるべきである。

#### 【0016】

ナノ構造及び特定のナノワイヤは、電池に使用される新規の材料の可能性を有している。粉化による電池性能の低下、ナノ構造内の電氣的及び機械的接触の喪失等を起こすことなく、高容量電極活物質をナノ構造として採用することが提案されている。シリコンで観察されるように、リチオ化の間に大きな膨張が発生するが、ナノ構造はサイズが小さいためにナノ構造の構造的な信頼性が失われることはない。より詳細には、膨張が、少なくとも1つのナノスケールの寸法で発生し、膨張及び収縮の程度が小さいことから、膨張及び収縮の間に発生する応力は、破壊に達するようなレベルにまではならないと考えられる。ナノ構造の例には、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノファイバ、ナノロッド、ナノフレーク、及び、その他の数多くのナノ形状及び形態が含まれる。通常では、ナノ構造の少なくとも1つの寸法、例えば、ナノフレークの厚みは、略1マイクロメートル未満である。しばしば、ナノワイヤの断面、又は、ナノ粒子の3つの寸法が全て略1マイクロメートル未満であるといったように、2つ以上の寸法が略1マイクロメートル未満である。

#### 【0017】

ナノワイヤは、2つの他の寸法よりも大きい主寸法を有する。ナノワイヤは、1より大きいアスペクト比を有し、典型的には、少なくとも略2、より一般的には、少なくとも略4のアスペクト比を有する。ナノワイヤは、主寸法を使用して、別の電気部品、例えば、基板又はその他のナノ構造との接続を行う。ある実施形態では、ナノワイヤは、一端又はその他の部分が基板と接触する態様で基板に固着される。基板に固着された端部を有するナノ構造は、端部固着ナノ構造とも称される。特定の実施形態では、活性層内の少なくとも50%のナノ構造は、基板に固着している又は端部が固着している。高い割合で端部が固着されたナノワイヤを得るためには、ナノ構造の初期形成（すなわち、成長）段階で固着が発生する必要がある。別の実施形態では、ナノ構造基板に固着する部分は、略10%から50%の間である。この部分は、ナノ構造（すなわち、電極層）の相互接続されるネットワークを形成するのに十分であると考えられ、商業的に利用可能な容量レベルを達成するのに十分な活物質充電量を有する。基板に固着する部分の割合が大きいほど、容量は低くなる（すなわち、電極層が薄くなる）、又は、同じ容量を達成するのにより長いナノワイヤを必要とする。すなわち、単位面積当たりの所定の容量を達成するのに、相互接続されるネットワーク（すなわち、電極層）の一定の厚みが必要とされる。典型的なナノワイヤの長さである20~25マイクロメートルでは、商用的に利用可能な容量を提供するのに十分でない場合があり、相互接続されるネットワークが厚くなってしまふ。ネットワークが厚い場合には、多くのナノ構造は直接基板に接続されない。ナノワイヤの長さ、ナノワイヤの方向、基板に固着するナノワイヤの部分及び容量の間には、様々なトレードオフの関係が存在し、それによって電極の設計が制約を受ける場合もある。ナノワイヤの他の2つの寸法は小さく、膨張を許容するために設けられる活性層中の隣接空乏域が存在することから、リチオ化の間にナノワイヤに蓄積する内部応力は小さく、大きな構造の場合に発生していたようなナノワイヤの破壊は発生しない。すなわち、ナノワイヤの2つの寸法が、使用される活物質、形状及びその他のパラメータによって決まる"破壊"のレベルを下回っている。特定の実施形態では、ナノ構造の平均断面寸法は、完全に放電された状態における平均の状態ですら略1ナノメートルから2,000ナノメートルの間であり、より詳細には、略600ナノメートルから1500ナノメートルの間である。相互接続構造のサイズは、略10ナノメートルから1,000ナノメートルの間であってもよい。同時にナノワイヤの主寸法は、上記の特徴を犠牲にすることなく、完全に放電した状態の平均で、例えば、少なくとも略10マイクロメートルであってもよい。このように、高いアスペクト比を有するナノワイヤは、電極面の単位当たり面積の容量（及び材料の装填率）が相対的に高くなるという利点を有する。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

ナノ構造は、電池セル全体の性能に寄与するべく、セルの電気端子のうちの１つと電氣的に接続される必要がある。銅、ニッケル、ステンレススチール又はアルミ箔のような導電基板を使用して、活物質とセル端子との間の導電接続及び機械的支持を実現してもよい。このような実施形態では、ナノ構造を、基板の一方の側又は両側に配置することができる。ナノ構造は、基板に直接接触することにより（例えば、基板固着ナノワイヤにより）、又は、基板に間接的に接触することにより（例えば、活物質、導電添加物等を含むその他のナノ構造を介して）、基板との電気接続を形成することができる。

#### 【００１９】

本明細書の目的から、"相互接続ナノ構造"は、新規の電気接続を形成する技術、又は、ナノ構造の少なくとも一部分における既存の電気接続を改善する技術によって形成される。相互接続ナノ構造は、活性層内に配置されてもよい。この技術は、ナノ構造の一部と基板との間の新規の接続を形成することに関し、すでに接続が存在する場合には、この接続を改善させることに関してもよい。相互接続はまた、ナノ構造と基板との間、及び／又は、ナノ構造同士に存在する機械的結合を新規に確立する及び／又は改善することに関してもよい。相互接続は、直接的（例えば、２つのナノ構造が互いに直接電氣的に接続される）であってもよいし、又は、間接的であってもよい（例えば、２つのナノ構造が互いに１以上の相互接続材料構造を介して接続される）。ある実施形態では、物理的及び導電的結合が、ナノ構造間及び／又はナノ構造と基板の間で形成される。これら及びその他の例について、以下に詳細に説明する。

#### 【００２０】

図１は、ある実施形態に係る、リチウムイオン電池で使用される相互接続ナノ構造を少なくとも部分的に有するリチウムイオン電極サブアセンブリを製造する方法の概略に対応するプロセスフローチャートである。プロセス１００は、電気化学的な活物質を含有するナノ構造を受容するオペレーション１０２から開始してもよい。ある実施形態では、ナノ構造は、結晶シリコン及び／又はアモルファスシリコンのようなシリコン含有材料、ゲルマニウム含有材料、及び／又は、スズ含有材料を含む。その他の活物質の例については、以下で記載する。ナノ構造は、必ずしも電気化学的に活性でないその他の材料を含んでもよい。例えば、ナノ構造は、相互接続を改善することができる材料を含んでもよい。

#### 【００２１】

特定の実施形態において、ベースナノ構造は、実質的に活物質を含まない、又は、電極容量に対する活物質の寄与が非常に小さくてもよい。例えば、ベースナノ構造は、ニッケルシリサイドを含んでもよい。これらの構造は後に、実質的に全容量を電極に付与する１以上の活物質と相互接続される。例えば、アモルファスシリコンが、ニッケルシリサイド構造上に堆積されてもよい。一般的に、ニッケルシリサイドベース構造は、セルの全容量に対して大きく寄与しない。ベース構造において、リチオ化が発生しない又はほとんど発生しないように、サイクル構成が設計されてもよい。例えば、ベース構造の基板への固着を維持するためにベース構造の元の形態を保存するために、リチオ化を制限する態様が使用されてもよい。その他の例では、ベースナノ構造の容量寄与は、少なくとも略１０％、又は、少なくとも略２５％、又は、少なくとも略５０％、又は、少なくとも略７５％であってもよい。一例として、ＶＬＳ（vapor-liquid-solid）成長を使用してシリコンナノワイヤを形成してもよく、これらの上には、例えば、ＣＶＤ技術を使用して後でアモルファスシリコンが堆積されることにより、相互接続される。

#### 【００２２】

ナノ構造内に複数の材料が存在する場合には、これらの材料は、様々な態様で分布していてもよい。例えば、１以上の材料がナノ構造の体積中に均一に分布してもよく、例えば、ナノワイヤの直径のような断面寸法にわたって均一に分布してもよい。また、分布が特定のプロファイル（例えば、漸増又は漸少する分布）に従ってもよい。例えば、相互接続を改善する、所望のＳＥＩ層成分の形成を助長する、及び／又は、その他の表面特性を提供する材料を、ナノ構造の表面付近に位置させてもよい。また、コアシェル状の構造を形成する複数の材料については、Cui等による２０１０年５月２５日出願の、米国仮出願第1

10

20

30

40

50



2/787,168号"CORE-SHELL HIGH CAPACITY NANOWIRES FOR BATTERY ELECTRODES (電池電極のためのコアシェル高容量ナノワイヤ)"に記載されており、当該出願の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0023】

オペレーション102において受容されたナノ構造は、既に活性層の形態であってもよい。このような実施形態では、プロセスはオペレーション104を含まない。ナノ構造は、基板、バインダ及びその他の手段によって、活性層内に保持されてもよい。基板の例としては、銅箔、ステンレススチール箔、ニッケル箔、及び、チタン箔が挙げられる。その他の基板の例については、以下に列挙する。ある実施形態では、ナノ構造は、基板に固着されるが、これについては、2009年5月7日出願の米国特許出願第12/437,529号"ELECTRODE INCLUDING NANOSTRUCTURES FOR RECHARGEABLE CELLS (再充電可能電池のためのナノ構造を含む電極)"に記載されており、当該出願の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。基板固着ナノ構造は、バインダを使用することなく、基板との直接結合を形成する。別のナノ構造基板固着の実施形態では、ナノ構造が互いに保持され、及び/又は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、及び、ポリアクリル酸(PAA)等のバインダによって基板に固着されてもよい。バインダは後に、部分的に又は完全に活性層から取り除かれる。

#### 【0024】

別の実施形態では、受容されたナノ構造は、活性層内に配置されず、プロセス100は、オペレーション104の活性層の形成に進んでもよい。例えば、ナノ構造は、最初に緩い形態で、例えば、粉状の形態で、形成されてもよい。このようなナノ構造は、エレクトロスピニング、化学エッチング、滅又は化学還元/変換、独立CVD(例えば、流動層反応器)、PVD、溶液ベースの合成、又は、その他の好適な製造技術によって生成されてもよい。一部のナノ構造は、様々なサプライヤから商業的に入手可能である。例えば、シリコンナノロッドは、米国、カリフォルニア、ロスアンゼルス社のAmerican Elements社から入手可能(例えば、製品コードSI-M-01-NR)である。オペレーション104において活性層の形成は、ナノ構造を、例えば、PVDFのようなポリマーバインダを含むスラリー中に混合することを伴ってもよい。バインダ及び/又はその他の材料は、恒久的に又は一時的に(相互接続オペレーション自体によって恒久的な結合が確立されるまで)活性層中にナノ構造を保持するのを助ける。以下に説明する相互接続オペレーションの間に確立される結合は、活性層中の活物質に提供される典型的な結合の支持構造とは区別可能である。このような相互接続オペレーションの間又は後に確立される結合は、ある実施形態では、化学的結合及び/又は金属結合であってもよい。この様な結合は、通常は、導電性を有し、相互接続されたナノ構造に機械的支持を提供する。ある実施形態では、バインダは後に活性層から少なくとも部分的に取り除かれて、ナノ構造の更なる膨張を可能とし、イオン移動経路を提供する。バインダを完全に又は部分的に除去することによって、被覆されるシリコン構造と活性シリコン粒子との間のような、その他の構造間の電氣的接触及び接着を改善させてもよい。ナノ構造間の結合は、支持及び電氣的相互接続に使用される。そして、基板上にスラリーが堆積され、乾燥されてもよい。これに替えて、ナノ構造は、基板又はその他の支持面に配置されて、重力、ファンデルワールス力、静電気場、電磁場、表面張力(例えば、スラリー)又はその他の手段によって、その面上に一時的に保持されてもよい。オペレーション104又はその他のオペレーションで形成される活性層は、次の処理の間に改質されてもよい。例えば、最初に形成された活性層が、以下に説明する層の圧縮の後には、厚みが小さくてもよい。

#### 【0025】

全体のプロセス100は、次に、ナノ構造を相互接続するオペレーション106に移る。相互接続は、相互接続オペレーションの前又は間に活性層に導入されてもよい1以上の相互接続材料を添加することを伴ってもよい。ある実施形態では、相互接続材料の堆積は、必要な相互接続を確立するのに十分であり、オペレーション106を完成するのに更なる処理が必要ない。その他の実施形態において、堆積の後に、1以上の結合技術を実行す

る。別の実施形態では、相互接続は、相互接続材料を使用せずに実行されてもよい、すなわち、ナノ構造間、及び／又は、ナノ構造と基板の間の直接結合を形成する。ある実施形態では、活性層の形成及びナノ構造の相互接続は、並列に実行されてもよい。例えば、ナノ構造の集合体が、これらの構造を圧縮することにより活性層内に形成されてもよく、それによりナノ構造間の結合が一部形成されてもよい。これらの例について、以下に詳細に記載する。

#### 【0026】

上記したように、相互接続オペレーションは、（例えば、アモルファスシリコンである）シリコン含有材料、例えば、（電気分解バインダからの）カーボン含有材料、（例えば、シリサイドのような様々な望ましくない種の形成を低減する又は抑制する低い堆積温度を可能とする）ゲルマニウム、又は、（例えば、銅粒子である）金属含有材料のような1以上の相互接続材料を堆積することを伴ってもよい。堆積技術には、粒子の機械による分配、電気化学めっき、化学気相成長（CVD）、スパッタリング、物理気相成長（PVD）、化学的凝縮、及び、その他の堆積技術が使用されてもよい。ある実施形態では、相互接続材料の堆積により、十分な電気接続が確立され、ナノ構造の相互接続に、その他の堆積後処理は必要ない。図2には、相互接続材料の堆積の間に、ナノ構造202上に形成される層204の一例が示されている。図から分かるように、層204は2つの粒子を相互接続している。1つの具体的な例として、CVDを使用してシリコンを含有する材料を堆積する段階を以下に説明する。

#### 【0027】

別の実施形態では、相互接続材料の堆積の後に、更なる処理の段階が実行される。これらの堆積後の段階は、新規の接続を形成する、及び／又は、既存の接続を改善するために必要であり、このオペレーションにおいて複数の別個の処理段階が存在する場合もあるが、オペレーション108の一部を成すと見なされる。相互接続材料は、活性層が形成される前後に、活性層に導入されてもよい。例えば、緩いナノ構造を、相互接続材料粒子と混合してもよい。相互接続材料粒子は、例えば、ワイヤ、ロッド、フィラメント、メッシュ、泡、及び、その他の様々な形状であってもよい。この混合物が、例えば、オペレーション104において、活性層中に形成されてもよい。活性層が形成された後に相互接続材料が導入される場合には、活性層は、材料が活性層を貫通するのを可能とするのに十分な空隙率（全堆積に対する空隙の割合）を有してもよい。図3には、ある実施形態に係る、相互接続材料を堆積した後に存在してもよい、2つのナノ構造302及び相互接続材料粒子304を含む配置が示されている。例えば、図3に示すように堆積の後に、ナノ構造302の間に一部の接触が存在しており、この接触は、バッテリー性能の観点からすると不適切であると考えられる。また、多くのナノ構造は、互いに、別のナノ構造及び／又は基板から、電氣的に接続されていない状態のままである。

#### 【0028】

このように、ナノ構造を含む及び／又は1以上の相互接続材料を含む活性層を、オペレーション106において更に処理して、活性層中に十分な程度の相互接続（例えば、一定の導電性及び／又は機械的強度が得られる）を確立する必要がある場合がある。加熱、圧縮又は電流印加等の様々な技術を使用することができる。技術の選択は、一部、ナノ構造材料及び相互接続材料、及び、その他の要因に応じて行われる。例えば、相互接続に金属粒子を使用する場合、これら粒子を溶融して、溶融金属がナノ構造周辺を流れることを可能にする及び／又は隣接するナノ構造を合金にすることを可能とするべく、活性層を加熱してもよい。

#### 【0029】

ある実施形態では、相互接続を形成する金属とナノ構造とが合金となってもよく、別の場合には、シリコン含有ナノ構造とシリサイドを形成してもよい。機械的な表面接触を確立する（例えば、圧縮のみによって形成される）のとは対照的に、合金を形成することは、通常、より強い機械的結合を提供し、より良好な導電性を提供する。特に、例えば、シリコンナノワイヤのような高容量ナノ構造に適用される場合に、このような合金相互接続

は有用である。

【0030】

先に説明したように、多くのナノ構造は、導電性が十分でなく、サイクル間の基板との電気的接続を失ってしまう可能性がある。高い導電性及び機械的に優れた強度を有する相互接続は、このような問題の発生を最小にし、長いサイクル及び／又はデープサイクルにわたって、基板と導通可能な活物質をより多く含むことを助ける。図4には、このような結合技術のうちの1以上を実行した後の、2つのナノ構造402及び改質された相互接続材料粒子404の一例が示されている。より広い接触面積を確立するべく、及び、様々な相間物質（例えば、化学反応物、合金及びその他の形態学的組み合わせ）を形成するべく、結合技術が使用されてもよい。このような例については、以下に詳細に説明する。

10

【0031】

ある実施形態では、特別な相互接続材料を活性層に添加せずに、オペレーション106において相互接続が実行されてもよい。すなわち、活性層の処理の間に、ナノ構造が互いに及び／又は基板との間に直接接続を形成する。ナノ構造は、圧力、熱及び／又は電流を印加することにより、又は、以下に記載するその他の結合技術を使用することにより、直接相互接続されてもよい。特定の実施形態において、ナノ構造の表面は、相互接続を強固にするべく、改質される又は機能化されてもよい。

【0032】

本明細書に記載される相互接続技術の様々な例は、同じオペレーション又は連続した一連のオペレーションにおいて組み合わせられてもよい。例えば、圧縮する又は電流を流すことによってナノ構造を接続した後に、電気接続を更に改善するべく、シリコン含有材料を堆積してもよい。

20

【0033】

ある実施形態では、ナノ構造は、アモルファスシリコンのようなシリコン含有材料を堆積することによって、相互接続される。ナノ構造を有する活性層は、CVDチャンバに提供される。以下の説明及びプロセスパラメータは、概して、PECVDに関する。しかしながら、シリコン含有相互接続材料は、よく知られた熱CVDのようなその他の処理によって堆積することもできる。熱CVDプロセスでは、通常、例えば、シリコンの場合、略300 から600 の、より詳細には、略450 から550 の比較的高温の堆積温度が採用される。ジシランが使用される場合には、堆積温度は略400 未満である。略200 から400 の間の温度で実行される熱CVD技術を使用して、ゲルマニウムが堆積されてもよい。PECVD堆積に使用される温度は、これよりも低い。

30

【0034】

ナノ構造を、まず加熱してもよい。シランのような前駆体を含むシリコンを含有する処理ガス、及び／又は、アルゴン、窒素、ヘリウム、水素、酸素、二酸化炭素、メタンのような1以上のキャリアガスをチャンバに導入する。ある例では、ヘリウム中のシランの濃度は、分圧に基づいて略5%から20%の間であり、より詳細には、略8%から15%の間である。処理ガスはまた、ホスフィンのような材料を含むドーパントを含んでもよい。ある実施形態では、チャンバは、略0.1 Torrから10 Torrの間、より詳細には、略0.5 Torrから2 Torrの間の圧力に維持される。前駆体を含有するシリコンの分解を促進するべく、プラズマをチャンバ内で点火させてもよい。

40

【0035】

以下に示すプロセスパラメータ（すなわち、FR電力及び流量）が、直径略4インチまでの基板を処理可能な、英国Surface Technology Systems社から入手可能なSTS ME SC Multiplex CVDシステムに対して供給される。ここで、当業者であれば、これらの処理パラメータは、別の種類のチャンバのサイズ及び基板のサイズに合わせて、大きく又は小さくすることが可能であることが理解できる。ある実施形態では、RF電力は、略10Wと100Wの間に維持されてもよく、処理ガスの全体の流量は、略200 sccmから1000 sccmの間、より詳細には、略400 sccmから700 sccmの間に維持されてもよい。

50

## 【0036】

ある実施形態では、アモルファスシリコンの相互接続を形成する段階は、略1 Torrの圧力に維持された処理チャンバで実行される。処理ガスは、略50 sccmのシラン及び略500 sccmのヘリウムを含有する。活物質をドーブするべく、略50 sccmの15%ホスフィン、処理ガスに添加してもよい。基板は略300℃に維持される。RF電力は、略50ワットに設定される。

## 【0037】

ナノ構造の適切な相互接続に必要なシリコン含有の適切な厚みを達成するべく、堆積が約5分から30分間実行されてもよい。活物質の堆積物の厚みは、エネルギー密度条件、材料の特性（例えば、論理的容量、破壊応力限界）、テンプレート表面積、及び、その他のパラメータによって決定されてもよい。ある実施形態では、略10ナノメートルから500ナノメートルの厚み、より詳細には、略50ナノメートルから300ナノメートルの厚みを有するアモルファスシリコンの層が堆積される。このような層は、典型的には、10分～20分間堆積を行ってもよいことが分かっている。所望の厚みは、活性層の空隙率、ナノ構造の方向及び形状、この層に望ましい架橋結合の程度に依存する。

## 【0038】

ナノ構造はまた、金属粒子、金属ナノワイヤ又は金属半田のような1以上の金属含有相互接続材料を使用して相互接続されてもよい。金属含有材料の例には、銅、ニッケル、鉄、クロム、アルミニウム、金、銀、スズ、インジウム、ゲルマニウム、鉛又はこれらの組み合わせが含まれる。ある実施形態では、金属含有材料として、リチウムが含まれる。リチウムの一部は、後に、電荷を搬送するイオンとして機能し、例えば、形成サイクルの間にリチウムが失われるのを補償するのに使用されてもよい。相互接続に使用される金属は、電気化学的に安定である必要がある。粒子サイズは、活性層の形成の前に粒子が導入される場合には、大きな粒子を使用することが可能であり、活性層の形成の後に粒子が導入される場合には、活性層を貫通可能な小さな粒子を使用する必要があるといったように、活性層の形成の前後に使用されるかに依存して異なる。

## 【0039】

金属半田の例としては、スズ、鉛、銅、亜鉛、銀、その他の材料、及び、これらの組み合わせ（例えば、スズ-鉛、銅-亜鉛、銅-銀）が含まれる。半田は、基板上に活性層を形成する前に、基板に塗布されてもよい。同じ実施形態又は別の実施形態において、半田は、活性層の形成の前又は形成の間に、ナノ構造上に導入されてもよい。活性層の形成の後に、半田が導入されてもよい。表面上及びナノ構造の接合点への半田の流れを改善するべく、ナノ構造の表面に特に処理を行ってもよい。

## 【0040】

相互接続材料を含有する金属と、ナノ構造とを接続するには、加熱、圧縮及び電流の印加のような1以上の結合技術を実行することが必要となる。ある実施形態では、ナノ構造と相互接続材料を含有する金属との混合体が、少なくとも200℃に熱せられる。加熱の間には、混合体に圧力が印加される。シリコンを含むナノ構造の場合、当該ナノ構造と相互接続材料との界面に金属シリサイドが形成されてもよい。補完的な処理オペレーションには、表面機能化、pH変更、及び/又は、良好な接合及び/又は活性化を促進するエッチングが含まれてもよい。機能化の例には、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）又はその他の化学物質を使用して、官能基又は水素末端をヒドロシリル化することによってベース構造の表面を改質することにより、疎水性を変更することが含まれる。また、所望の分散均一性を達成するべく、界面活性剤を使用してもよい。

## 【0041】

活性層に圧力を加えることにより、ナノ構造を相互接続可能であることが分かっている。更なる相互接続材料を使用する必要なく、2つの構造が"融合（fuse）"すると、相互接続が得られる。また、この技術を、本明細書に記載される様々な相互接続材料に適用することが可能である。圧力レベル、圧力印加時間及びその他の処理パラメータ（例えば、加熱）は、ナノ構造及び基板の材料、空間的配置、及び、ナノ構造の空間的特性（例えば、

寸法、空隙率)、機械的特性(弾性、形さ)及びその他の要因に依存してもよい。加熱は通常、この結合技術を促進するために行われる。また、加熱されたナノ構造は可撓性を有して、溶融するのに必要な圧力を低減させてもよく、それにより、ナノ構造が損傷してしまうのを回避できると考えられる。ある実施形態において、ナノ構造は、少なくとも略200、より詳細には、少なくとも略300、又は、少なくとも略700に加熱される。ある特定の実施形態では、加熱は、略50 Torrの不活性雰囲気中にアルゴンガスを500 sccmで流しながら行われた。別の実施形態では、還元環境が使用され、例えば、アルゴン中に略4%の水素を含む。この混合体が、略50 Torrに保持されたチャンバに流量略500 sccmで供給された。別の実施形態では、加熱は、酸化環境中で実行される。例えば、周囲圧力略760 Torrで空気を使用してもよい。

10

#### 【0042】

ナノ構造を相互接続する別の方法は、ナノ構造を含む活性層に電流を流すことである。上記で説明した圧力を印加する技術と同様、この技術は、相互接続材料を使用しても使用しなくても実行可能である。また、この技術は、本明細書に記載されたその他の相互接続技術と組み合わせることが可能である。例えば、圧力下で、活性層に電流を流してもよい。層は、相互接続を更に促進するべく、加熱されてもよい。

#### 【0043】

特定の理論に限定されることなく、電流が活性層を流れる時に、高い抵抗値を有するナノ構造の接点が加熱される。加熱により、溶解を含む様々な形態学的歪みが生じ、それにより、接点におけるナノ構造の結合の形成が助長される。

20

#### 【0044】

活性層に電流を流すために、活性層が、2つの金属板の間で圧縮されてもよい。これらの金属板は、ナノ構造及び基板が、金属板に接合してしまうのを防ぐべく、特別な表面処理が施されている。そして、これらの金属板にDC又はAC電圧が印加される。電圧レベルは、活性層の伝導率及びその他の因子(例えば、物質の特性)に依存してもよい。抵抗性を下げるために、ナノ構造はドーブされてもよく、及び/又は、導電性を有する添加物が活性層に添加されてもよい。

#### 【0045】

ある実施形態では、ナノ構造の相互接続は、電気接続の形成、基板との機械的結合に関してもよい。一例では、緩みを持たせた状態で受容されるナノ構造は先ず、基板表面に配置される。これらナノ構造の少なくとも一部は、例えば、熱アニールによって、基板と融合される。例えば、少なくとも略200、より詳細には、少なくとも略300という高温で、あるナノ構造材料は、特定の基板材料と化学的に反応する、又は、合金を形成する又はその他の組み合わせを形成してもよい。例えば、ナノ構造を含むシリコンを銅表面に接触させた状態で、少なくとも略200に加熱することにより、様々な銅シリサイド相が形成されてもよい。シリサイドは、ナノ構造に対して機械的接続及び/又は電氣的接続の両方を提供することができる。更に、シリサイドは、サイクル間の膨張がシリコンよりも小さく、基板とナノ構造との結合を維持するのに適している。

30

#### 【0046】

ナノ構造は、本明細書に記載されるその他の様々な技術を使用して、基板に接続することが可能である。例えば、シリコンを含む材料を、上記のように基板上に分散したナノ構造を覆うように堆積させてもよい。堆積の間、前駆体を含むシリコンが、活性層を貫通して基板に達する。このように、シリコンを含む材料が、ナノ構造と基板との界面に堆積される。この界面への堆積により、上記と同様に、ナノ構造と基板との間の機械的支持及び電気接続が提供されてもよい。

40

#### 【0047】

ある実施形態では、基板は、ナノ構造の相互接続を強化する1以上の表面層を含む。例えば、薄い層(例えば、略100 nmから10  $\mu$ m)のスズ、銅、金、これらの合金の半田、及び、その他の様々な種類の半田を、基板表面に堆積させてもよい。そして、ナノ構造が、この"機能化"された面上に分散される。ある実施形態では、このような複合体を加

50

熱した後、圧縮する。更に、複合体は、基板及び半田層が活性層上に存在するように方向付けられる。溶解した半田は、重力及び表面張力により、少なくとも部分的に活性層を貫通して、ナノワイヤを相互接続し、ナノワイヤの少なくとも一部分が基板に接続されるのを助ける。

#### 【0048】

本明細書に記載された1以上の技術を利用して相互接続されるナノ構造は、少なくとも1つの電気化学的活物質を含む。この活物質は、電池の充放電サイクルのリチウムイオンのインサージョン及びエキストラクションに適した物質である。このような電気化学的活物質の例には、シリコン含有材料（例えば、結晶シリコン、アモルファスシリコン、その他のシリサイド、酸化シリコン、亜酸化物、酸窒化物）、スズ含有材料（例えば、スズ、酸化スズ）、ゲルマニウム、炭素含有材料、種々の金属水素化物（例えば、 $MgH_2$ ）、シリサイド、リン化物、及び、窒化物が挙げられる。その他の例としては、炭素及びシリコンの組み合わせ（例えば、カーボン被覆シリコン、シリコン被覆カーボン、シリコンドーブカーボン、カーボンドーブシリコン、及び、炭素及びシリコンを含む合金）、炭素及びゲルマニウムの組み合わせ（例えば、カーボン被覆ゲルマニウム、ゲルマニウム被覆カーボン、ゲルマニウムドーブカーボン、及び、カーボンドーブゲルマニウム）、カーボン及びスズの組み合わせ（例えば、カーボン被覆スズ、スズ被覆カーボン、スズドーブカーボン、及び、カーボンドーブスズ）が挙げられる。列挙した物質は一般的に負極サブアセンブリを製造するのに使用されるが、上記の技術は、正極サブアセンブリの製造に利用可能である。正極の電気化学的活物質の例には、様々なりチウム金属酸化物（例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、 $LiFe_2(SO_4)_3$ 、 $Li_2FeSiO_4$ 、 $Na_2FeO_4$ ）、フッ化炭素、フッ化鉄（ $FeF_3$ ）のような金属フッ化物、金属酸化物、硫黄、及び、これらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0049】

これら正極及び負極活物質のドーブされたバリエーション及び化学量論的バリエーションが、本明細書に記載された様々な技術を使用して相互接続されるナノ構造に存在してもよい。ドーパントの例には、周期表のⅢ族及びⅤ族元素が含まれ、例えば、ボロン、アルミニウム、ガリウム、インジウム、テリウム、リン、ヒ素、アンチモン及びビスマスが含まれ、硫黄、セレン及びリチウムのようなその他の好適なドーパントも含まれる。ドーパントは、ナノ構造の導電性を改善するのに使用されてもよく、導電性の改善は、上記の課題に対処するべく、電気化学的側面及び加工の側面から重要であると考えられる。

#### 【0050】

基板は、電極の一部（例えば、集電体）を構成してもよいし、又は、製造工程の間に、活物質を含む電極層及びその他の構造を支持する一時的な担体として使用されてもよいし、及び/又は、電極製造の間の材料のソース（例えば、金属シリサイド堆積における金属のソース）として使用されてもよい。基板が電極の一部を構成する場合には、当該電極での使用に（機械的に、電気的に及び電気化学的に）適した材料を含んでもよい。このような材料の例には、銅、銅で被覆された金属酸化物、ステンレススチール、チタン、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン、金属窒化物、金属炭化物、炭素、カーボンファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンメッシュ、導電ポリマー、又は、多層構造を含む上記の組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、ベース材料は、略1マイクロメートルから50マイクロメートルの間、より詳細には、略5マイクロメートルから30マイクロメートルの間の厚みを有する金属箔である。基板は、ロール状、シート状又はその他の形態で、1以上の以下のオペレーションで使用される処理装置に供給されてもよい。

#### 【0051】

電極は通常、積層体型又はジェリーロール型に組み立てられる。図5A及び図5Bは、ある実施形態に係る、正極電極502、負極電極504、及び、2つのシート状のセパレータ506a及び506bを含むアライメントされた積層体の側面図及び上面図である。

正極電極 5 0 2 は、正極活性層 5 0 2 a 及び被覆されていない正極基板部分 5 0 2 b を含む。同様に、負極電極 5 0 4 は、負極活性層 5 0 4 a 及び被覆されていない負極基板部分 5 0 4 b を含む。多くの実施形態において、負極活性層 5 0 4 a の露出領域は、正極活性層 5 0 2 a の露出領域よりも僅かに大きく、正極活性層 5 0 2 a から放出されるリチウムイオンのうちの大部分又は全てが、負極活性層 5 0 4 a に入るようにしている。一実施形態において、負極活性層 5 0 4 a は、1 以上の方向（典型的には全方向）に正極活性層 5 0 2 a を略 0 . 2 5 mm から 5 mm 越えて延在する。より詳細な実施形態では、負極活性層は、1 以上の方向に正極活性層を略 1 mm から 2 mm 越えて延在する。ある実施形態では、セパレータのシート 5 0 6 a 及び 5 0 6 b の縁は、少なくとも負極活性層 5 0 4 a の外縁を越えて延在して、電極と別の電池構成要素とを電氣的に絶縁する。被覆されていない正極基板部分 5 0 2 b は、正極端子を接続するために使用されてもよく、負極電極 5 0 4 及び / 又はセパレータシート 5 0 6 a 及び 5 0 6 b を越えて延在してもよい。同様に、被覆されていない負極基板部分 5 0 4 b は、負極端子を接続するために使用されてもよく、正極電極 5 0 2 及び / 又はセパレータシート 5 0 6 a 及び 5 0 6 b を越えて延在してもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0052】

正極電極 5 0 2 が、扁平正極集電体 5 0 2 b の対向する両側にそれぞれ設けられる 2 つの正極活性層 5 1 2 a 及び 5 1 2 b と共に示されている。同様に、負極電極 5 0 4 が、扁平負極集電体の対向する両側にそれぞれ設けられる 2 つの負極活性層 5 1 4 a 及び 5 1 4 b と共に示されている。正極活性層 5 1 2 a 、対応するセパレータのシート 5 0 6 a 、及び、対応する負極活性層 5 1 4 a の間の間隔は、通常、特に電池の第 1 サイクルの場合、非常に小さい又は存在しない。電極及びセパレータは、ジェリーロール型に共にきつく巻かれる又は積層体として構成され、密封容器に入れられる。電解質が導入された後に、電極及びセパレータは容器内で膨張する傾向があり、リチウムイオンが 2 つの電極及びセパレータ間を循環することから、第 1 サイクルの隙間又はドライ領域が取り除かれる。

#### 【0053】

巻きつけられた構成が一般的である。細長い電極が 2 つセパレータのシートと共に巻かれてサブアセンブリ内に配置され（時に、ジェリーロールと称される）、多くの場合、円筒形状の容器の内部曲面に従った形状及びサイズを有する。図 6 A には、正極電極 6 0 6 及び負極電極 6 0 4 を含むジェリーロールの上面図が示されている。電極間の白い空間は、セパレータのシートを表している。ジェリーロールが、容器 6 0 2 に入れられる。ある実施形態では、ジェリーロールにはその中心に心棒 6 0 8 が挿入されており、それにより、最初に巻きつける直径を確立し、内部の巻きが中心軸領域を占めるのを防いでいる。ある実施形態では、心棒 6 0 8 は、導電材料で形成されていてもよく、電池端子の一部を構成してもよい。図 6 B には、ジェリーロールから伸びる正極タブ 6 1 2 及び負極タブ 6 1 4 を有するジェリーロールの斜視図が示されている。タブは、電極基板の被覆されていない部分に溶接されてもよい。

#### 【0054】

電極の長さ及び幅は、電池全体の寸法、及び、活性層及び集電体の高さに依存する。例えば、広く知られている直径 1 8 mm 及び長さ 6 5 mm の 1 8 6 5 0 電池は、略 3 0 0 mm から 1 0 0 0 mm の間の長さの電極を有する。低率放電 / 高容量のアプリケーションに対応する短い電極は、より厚みが大きく巻き数が少ない。

#### 【0055】

充放電サイクルの間に電極が膨張し容器に圧力がかかることから、一部のリチウムイオン電池の場合には、円筒形状の設計が望ましい。丸型の容器は、十分に薄く且つ圧力に十分耐えられるように形成されてもよい。プリズム電池は、同様に巻き型の電池であるが、容器の長手方向に沿って内圧により容器が曲がる可能性がある。また、電池の異なる部分では圧力が一定ではなく、プリズム電池の角部分に何も無い空間ができてしまう場合がある。リチウムイオン電池に空の空間ができてしまうと、電極が膨張する時に電極が不均一に押される傾向があることから望ましくない。更に、電解質が凝集して、空の空間に位置

する電極間にドライ領域ができてしまうことが考えられ、リチウムイオンの電極間の移動に悪影響を与える。しかしながら、矩形のフォームファクターを有するといったような特定のアプリケーションの場合には、プリズム電池が適切である。ある実施形態では、プリズム電池は、矩形の電極及びセパレータのシートの積層体を採用して、巻き型のプリズム電池に伴う問題を回避する。

#### 【0056】

図7は、容器702内に位置する巻き型プリズムジェリーロールの上面図である。ジェリーロールは、正極電極704及び負極電極706を含む。電極間の白で示された空間は、セパレータシートを表している。ジェリーロールが、矩形のプリズム型容器に入れられる。図6A及び図6Bに示した円筒形状のジェリーロールとは異なり、プリズム状のジェリーロールの巻きは、ジェリーロールの中央の平坦に延びる部分から開始される。一実施形態において、ジェリーロールは、ジェリーロールの中央に心棒（図示せず）を含み、心棒に電極及びセパレータを巻きつけてもよい。

10

#### 【0057】

図8Aには、交互に設けられる複数の正極電極及び負極電極、並びに、これら電極間に配置されるセパレータの複数のセット（801a、801b及び801c）を含む積層体セル800の側面図が示されている。積層体セルは、プリズム電池に特に適した、任意の形状に形成することができる。しかしながら、このようなセルは、通常、正極電極及び負極電極の複数のセットを必要とし、より複雑な電極の配置を必要とする。集電体タブは通常、各電極から延在し、電池端子へと延びる集電体全体へと接続する。

20

#### 【0058】

電極が上記のように配置されると、セルが電解質で満たされる。リチウムイオン電池の電解質は、液体、固体又はゲルであってもよい。固体の電解質を有するリチウムイオン電池は、リチウムポリマー電池とも称される。

#### 【0059】

典型的な液体の電解質は、1以上の溶媒及び1以上の塩を含み、そのうちの少なくとも1つがリチウムを含む。第1充電サイクル（時に、形成サイクルとも称される）の間に、電解質中の有機溶媒が、負極上で部分的に分解されてSEI層が形成される。相間物質は、一般的に絶縁性を有するが、イオン伝導性を有するので、リチウムイオンが通過可能である。相間物質はまた、後の充電サブサイクルにおいて電解質が分解されるのを防ぐ。

30

#### 【0060】

一部のリチウムイオン電池に好適な非水溶媒の例としては、環状カーボネート（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）、ブチレンカーボネート（BC）及びビニレンエチレンカーボネート（VEC）、ビニレンカーボネート（VC）、ラクトン（例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）、及び、 $\epsilon$ -アングリカラクトン（AGL）、鎖状カーボネート（例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルブチルカーボネート（NBC）及びジブチルカーボネート（DBC）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジエトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン及び1,2-ジブトキシエタン）、亜鉛酸塩（例えば、アセトニトリル及びアジポニトリル）、鎖状エステル（例えば、プロピオン酸メチル、ピバル酸メチル、ピバル酸ブチル及びピバル酸オクチル）、アミド（例えば、ジメチルホルムアミド）、有機リン酸塩（例えば、トリメチルフォスフェイト、トリオクチルフォスフェイト）、S=O基を含む有機化合物（例えば、ジメチルスルホン及びジビニルスルホン）、及び、これらの組み合わせが挙げられる。

40

#### 【0061】

非水溶液溶媒を組み合わせて使用することができる。組み合わせの例としては、環状カーボネート及び鎖状カーボネートの組み合わせ、環状カーボネート及びラクトンの組み合

50



わせ、環状カーボネート、ラクトン及び鎖状カーボネートの組み合わせ、環状カーボネート、鎖状カーボネート及びラクトンの組み合わせ、環状カーボネート、鎖状カーボネート及びエーテルの組み合わせ、環状カーボネート、鎖状カーボネート及び鎖状エステルとの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、環状カーボネートは、環状エステルと組み合わせられてもよい。更に、環状カーボネートは、ラクトン及び鎖状エステルと組み合わせられてもよい。その他の構成要素には、フルオロエチレンカーボネート（FEC）及びピロカーボネートを含んでもよい。特定の実施形態では、鎖状エステルに対する環状カーボネートの割合は、体積比で、略1：9から10：0の間、好ましくは、2：8から7：3の間である。

#### 【0062】

液体の電解質に対する塩は、以下のうちの1以上を含んでもよい。LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、環状アルキル基を有するリチウム塩（例えば、(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> × Li及び(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> × Li）、リチウム-フルオロアルキル-フォスフェイト（LiFAP）、リチウムビス（オキサレート）ボラート（LiBOB）、及び、これらの組み合わせが挙げられる。一般的な組み合わせとしては、LiPF<sub>6</sub>及びLiBF<sub>4</sub>の組み合わせ、LiPF<sub>6</sub>及びLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の組み合わせ、LiBF<sub>4</sub>及びLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の組み合わせが挙げられる。

#### 【0063】

一実施形態において、液体非水溶媒（又は溶媒の組み合わせ）中の塩の総濃度は、少なくとも略0.3 Mであり、より詳細な実施形態では、塩の濃度は少なくとも略0.7 Mである。濃度の上限は溶解限度によって決められてもよく、また、略2.5 M未満であってもよい、より詳細な実施形態では、略1.5 M未満であってもよい。

#### 【0064】

固体の電解質は、それ自体がセパレータとして機能するため、通常、別個にセパレータを設けることなく使用される。固体の電解質は、電気的絶縁性及びイオン伝導性を有し、電気化学的に安定である。固体の電解質を使用する場合、上記で説明した液体の電解質を使用する電池の場合と同様に、塩を含むリチウムが採用され、塩が有機溶媒に溶解されて固体のポリマー複合体として保持される。固体のポリマー電解質の例としては、導電の間に移動及び付着する電解質塩のリチウムイオンに対して利用可能な電子の孤立電子対を有する原子を含むモノマーから調合されたイオン伝導性を有するポリマーであってもよい。このようなポリマーの例としては、ポリビニリデンフッ化物（PVDF）又は塩化物、又は、これら誘導体の共重合体、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、ポリ（エチレン-クロロトリフルオロ-エチレン）、又は、ポリ（フッ化エチレン-プロピレン）、ポリエチレンオキサイド（PEO）及びオキシメチレン結合PEO、三官能性ウレタンと架橋結合されたPEO-PEO-PEO、ポリ（ビス（メトキシ-エトキシ-エトキシド））-ホスファゼン（MEEP）、二官能性ウレタンと架橋結合されたチオール型PEO、（ポリ（オリゴ）オキシエチレン）メタクリレートコアルカリメタルメタクリレート、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PNMA）、ポリメチルアクリロニトリル（PMAN）、ポリシロキサン、及び、これらの共重合体及び誘導体、アクリレート系ポリマー、その他の同様な無溶媒ポリマー、異なるポリマーを形成するべく縮合された又は架橋結合された上記のポリマーの組み合わせ、及び、上記のポリマーのうちの任意の物理的混合物が挙げられる。薄い積層体の強度を向上させるべく、上記のポリマーと組み合わせ使用してもよい導電性の低いポリマーの例として、ポリエステル（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が挙げられる。

#### 【0065】

図 9 には、一実施形態に係る巻型円筒形状セルの断面図が示されている。ジェリーロールは、螺旋巻型正極電極 902、負極電極 904、及び、セパレータ 906 の 2 つのシートを含む。ジェリーロールは、電池容器 916 に入れられて、キャップ 918 及びガスケット 920 を使用して電池が密封される。ある実施形態では、次のオペレーションが終了するまで電池は密封されない。ある場合には、キャップ 918 又は電池容器 916 は、安全装置を含む。例えば、過剰な圧力が電池内に蓄積する場合には、安全弁又は破裂弁を設けてもよい。ある実施形態では、一方向のガス放出弁が設けられ、正極材料の活性化の間に生成された酸素を当該弁を使用して放出する。また、損傷を受けて電池がショートしてしまうのを低減させるために、正の温度係数を有する (PTC) デバイスをキャップ 918 の導電経路に組み込んでもよい。キャップ 918 の外面を正極端子として使用してもよく、電池容器 916 の外面を負極端子として使用してもよい。別の実施形態では、電池の極性を反対にして、キャップ 918 の外面を負極端子として、電池容器 916 の外面を正極端子として使用してもよい。タブ 908 及び 910 を使用して、正極電極及び負極電極と対応する端子との間の接続を確立してもよい。内部短絡の可能性を回避するべく、適切な絶縁ガスケット 914 及び 912 を挿入してもよい。例えば、内部絶縁に、Kapton (登録商標) 膜を使用してもよい。製造の間に、キャップ 918 を電池容器 916 に圧着して、電池を密封してもよい。しかしながら、このオペレーションの前に、電解質 (図示せず) を添加して、ジェリーロールの空隙を満たしてもよい。

10

#### 【0066】

リチウムイオン電池には、典型的には剛性を有する容器が使用されるが、リチウムポリマー電池の場合には、可撓性を有する金属薄片型 (ポリマーラミネートされている) の容器を使用してもよい。容器には、様々な材料を選択可能である。リチウムイオン電池の場合、Ti-6-4、その他の Ti 合金、Al、Al 合金、及び、300 系のステンレスチールが正の導電容器部分及びエンドキャップに好適であると考えられ、商用の純粋な Ti、Ti 合金、Cu、Al、Al 合金、Ni、Pb 及びステンレスチールが、負極導電容器部分及びエンドキャップに好適であると考えられる。

20

#### 【0067】

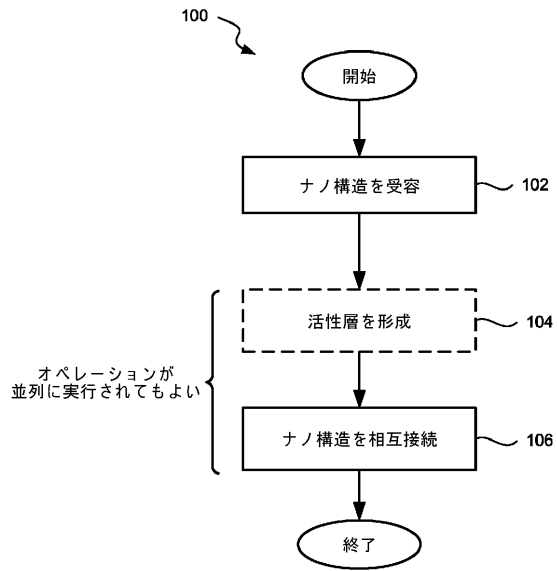
上記では発明が、理解を明確にする目的から詳細に説明されたが、添付の特許請求の範囲内において、変更及び改良が可能であることは明らかである。本発明のプロセス、システム及び装置を実装するのに数多くの代替方法が存在することも明らかである。従って、本実施形態は例示することを目的としており、本発明は実施期待の詳細事項によって限定されない。

30

#### 【0068】

本明細書に引用された、全ての文献、特許文献、特許出願文献又はその他の書面は、参照により、それぞれが独立して示されるようにその内容が本明細書に組み込まれる。

【図 1】



【図 2】

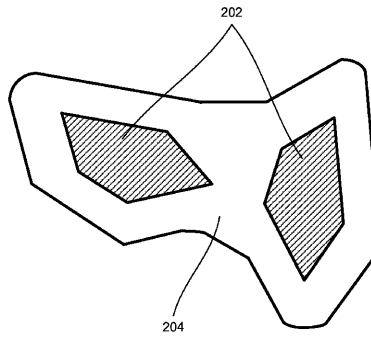


FIG. 2

【図 3】

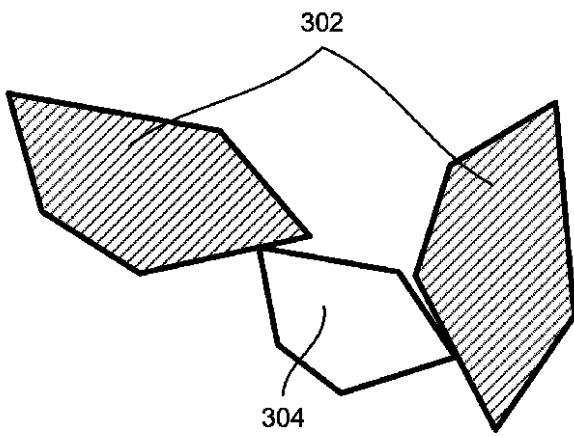


FIG. 3

【図 4】

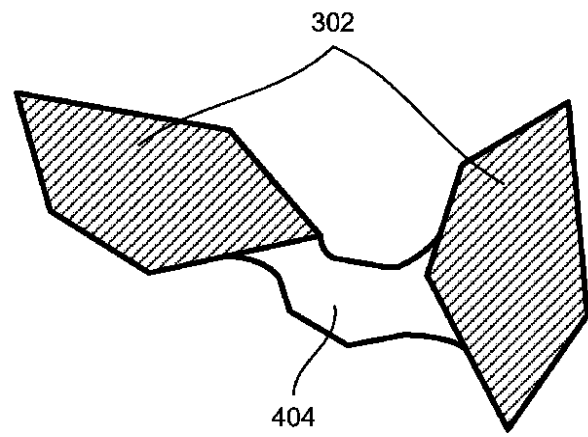


FIG. 4

【図 5 A】

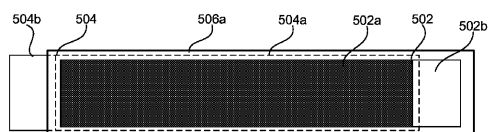


FIG. 5A

【図 5 B】

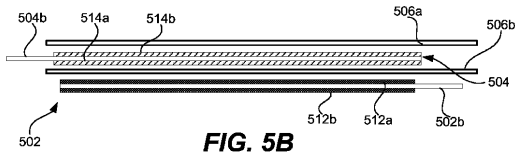


FIG. 5B

【図 6 A】

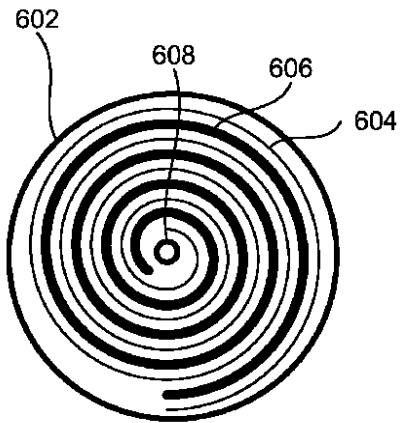


FIG. 6A

【図 6 B】

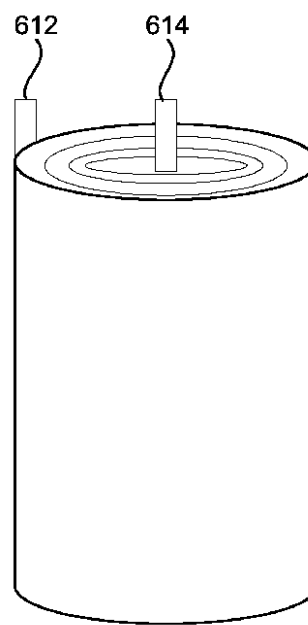


FIG. 6B

【図 7】

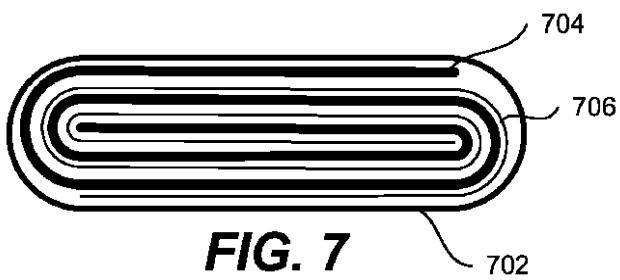


FIG. 7

【図 8 B】

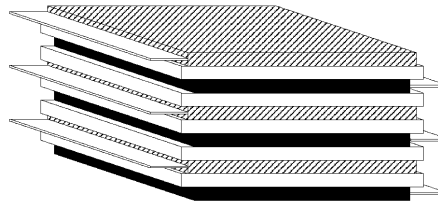


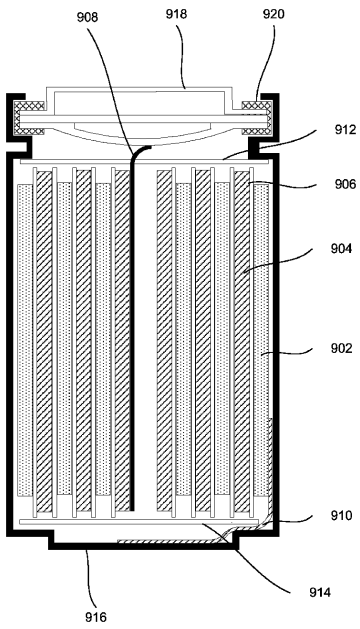
FIG. 8B

【図 8 A】





FIG. 8A

【 図 9 】

**FIG. 9**

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2011/029440</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/04(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, C23C 14/00(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/04; B05D 5/12; H01M 4/48; B32B 9/00; B32B 3/00; H01J 27/00; H01M 2/14; H01M 4/02; H01M 4/58; B29C 59/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: active material, lithium, coat, deposit, silicon, germanium, tin, nanostructure		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2009-0214944 A1 (ROJESKI, RONALD ANTHONY) 27 August 2009 See abstract, paragraphs [0028]-[0070], claims 1-20, figures 2A-8.	1-5,9-12,17-21,26 13-16,22-25
X Y	US 2008-0261116 A1 (BURTON, DAVID J. et al.) 23 October 2008 See abstract, paragraphs [0010]-[0013], [0033]-[0055], claims 1-22.	1,6-8,17-18 19-21,26
Y	US 2007-0077433 A1 (JEONG, TAE-WON et al.) 05 April 2007 See abstract, paragraphs [0021]-[0029], claims 1-20, figures 1-2E.	13-16,22-25
X	US 2009-0117472 A1 (IWAMOTO, KAZUYA) 07 May 2009 See abstract, paragraphs [0063]-[0119], claims 1-13, figures 1-4.	1,9-11,17-18
Y	US 6770353 B1 (MARDILOVICH, PETER et al.) 03 August 2004 See abstract, columns 2-4, claims 1-7, 11-24, figures 4A-12.	19-21,26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 NOVEMBER 2011 (28.11.2011)		Date of mailing of the international search report <b>29 NOVEMBER 2011 (29.11.2011)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Cho Ki Yun Telephone No. 

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2011/029440

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Group 1: Claims 1-26 relate to a method of fabricating a lithium ion electrode subassembly for a lithium ion cell, or a lithium ion electrode for a lithium ion cell, comprising 1) receiving nanostructures, and 2) depositing amorphous silicon and/or germanium over the nanostructures.

Group 2: Claims 27-29 relate to a method of fabricating a lithium ion electrode subassembly for a lithium ion cell, comprising 1) receiving nanostructures, and 2) passing an electrical current.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-26

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2011/029440**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0214944 A1	27.08.2009	CN 101953014 A CN 102044659 A DE 112009000443 T5 JP 2011-108639 A JP 2011-514631 A JP 2011-514631 T KR 10-2010-0128282 A KR 10-2011-0044158 A US 2011-0027655 A1 WO 2009-108731 A2 WO 2009-108731 A3	19.01.2011 04.05.2011 17.03.2011 02.06.2011 06.05.2011 06.05.2011 07.12.2010 28.04.2011 03.02.2011 03.09.2009 30.12.2009
US 2008-0261116 A1	23.10.2008	EP 2162564 A2 JP 2010-525549 A JP 2010-525549 T WO 2009-009206 A2 WO 2009-009206 A3	17.03.2010 22.07.2010 22.07.2010 15.01.2009 30.04.2009
US 2007-0077433 A1	05.04.2007	CN 100542952 C CN 1868871 A CN 1868871 C0 KR 10-2006-0121518 A	23.09.2009 29.11.2006 29.11.2006 29.11.2006
US 2009-0117472 A1	07.05.2009	CN 101356670 A CN 101356670 B DE 602007010097 D1 EP 1978580 A1 EP 1978580 A4 EP 1978580 B1 JP 04-027966 B2 JP W020-070864 11A1 KR 10-1020909 B1 WO 2007-086411 A1	28.01.2009 10.11.2010 09.12.2010 08.10.2008 22.07.2009 27.10.2010 26.12.2007 02.08.2007 09.03.2011 02.08.2007
US 6770353 B1	03.08.2004	None	



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ハン、 ソン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
アンブリウス、インコーポレイテッド内

(72)発明者 ラブネス、ガイルン、イー .

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
アンブリウス、インコーポレイテッド内

(72)発明者 ファスチング、レイナー

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
アンブリウス、インコーポレイテッド内

(72)発明者 デルハゲン、ウィリアム、エス .

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
アンブリウス、インコーポレイテッド内

(72)発明者 ベルディケフスキー、エウジェンヌ、エム .

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 0 8 9 サニーベール、ホンバルト コート 2 2 5  
アンブリウス、インコーポレイテッド内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 BB06 BB16 CC01 EE01 EE04 EE05 HH03 HH06

HH08

5H050 AA01 BA16 CA01 CA02 CA08 CA09 CA10 CA11 CB11 DA04

GA03 GA18 GA24 HA04 HA14