

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6389127号  
(P6389127)

(45) 発行日 平成30年9月12日(2018.9.12)

(24) 登録日 平成30年8月24日(2018.8.24)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	Z
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058	
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052	
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 14 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-553546 (P2014-553546)
(86) (22) 出願日	平成25年1月24日 (2013.1.24)
(65) 公表番号	特表2015-511369 (P2015-511369A)
(43) 公表日	平成27年4月16日 (2015.4.16)
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/022868
(87) 國際公開番号	W02013/112670
(87) 國際公開日	平成25年8月1日 (2013.8.1)
審査請求日	平成28年1月21日 (2016.1.21)
(31) 優先権主張番号	13/357,320
(32) 優先日	平成24年1月24日 (2012.1.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	514157766 エノビクス・コーポレイション Enovix Corporation アメリカ合衆国95438カリフォルニア 州フレモント、レイクビュー・ブルバ ド46758番
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100132241 弁理士 岡部 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微細構造電極構造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エネルギー蓄積デバイスにおいて使用するための電気化学スタックであって、前記電気化学スタックは、積み重ねられた配置において、カソード活性物質層を含むカソード構造、セパレータ層、および基準面に対して直交する方向において測定された少なくとも 50 マイクロメートルの高さ H A を有するアノード構造の集合体を含み、

前記集合体のそれぞれのメンバーは、フロント面、バック面、前記フロント面から前記バック面までの測定された厚み T 、および少なくとも 0.1 のボイド容量率を有する微細構造のアノード活性物質層を有し、

前記フロント面と前記バック面は、前記基準面に対して実質的に垂直であり、

前記厚み T は、前記基準面に平行な方向に測定され、少なくとも 1 マイクロメートルであり、

前記カソード構造、前記セパレータ層および前記アノード構造の積み重ねられた方向は、基準面に対して平行であり、充電プロセス又は放電プロセスにおける、前記カソード構造のカソード活性物質層と、前記アノード構造の微細構造のアノード活性物質層との間のキャリアー・イオンの移動方向は、基準面に対して略平行であり、

前記微細構造のアノード活性物質層は、繊維質又は多孔質のアノード活性物質を含み、(i) 前記微細構造の物質層により構成されたアノード活性物質の繊維質が、当該層のバック面に付着され、大部分が微細構造のアノード活性物質層のバック面に前記繊維質の付着点で前記基準面に対して実質的に平行な中心軸を有するように、および

10

20

( i i ) 前記微細構造の物質層により構成された多孔質のアノード活性物質の細孔の大部分が、前記基準面に対して実質的に平行である主軸を有するように、配向された纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含むように構成されており、その構成において、

前記基準面に平行な方向に測定された、前記集合体の少なくとも 2 つのメンバーの間の直線的な距離  $D_L$  は、前記集合体のための  $HA$  の最大値より大きな値である、エネルギー蓄積デバイスにおいて使用するための電気化学スタック。

**【請求項 2】**

前記アノード構造の前記集合体の各メンバーが、アルミニウム、錫、シリコン、又はそれらの合金を含む、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 3】**

前記アノード構造の前記集合体の各メンバーが、シリコン若しくはその合金を含み、1 ~ 100 マイクロメートルの厚みを有する、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 4】**

前記アノード構造の前記集合体の各メンバーの  $HA$  が  $T$  より大きい、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 5】**

前記アノード構造の前記集合体の各メンバーの前記微細構造のアノード活性物質層が、多孔質シリコン若しくはその合金を含み、0.8 未満であり少なくとも 0.1 のボイド容量率、および 1 ~ 200 マイクロメートルの厚みを有する、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 6】**

前記アノード構造の前記集合体のための  $HA$  の最大値が 5,000 マイクロメートル未満である、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 7】**

前記アノード構造の前記集合体の各メンバーの前記微細構造のアノード活性物質層は、シリコン若しくはその合金、又は多孔質シリコン若しくはその合金のナノ細線を含み、0.8 未満であり少なくとも 0.1 のボイド容量率を有し、1 ~ 200 マイクロメートルの厚みを有し、10 シーメンス / cm 未満の電気伝導率を有するバックボーンに支持され、そして前記集合体のための  $HA$  の最大値は 5,000 マイクロメートル未満である、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 8】**

前記アノード構造はアノード電流コレクタを含み、前記カソード構造はカソード電流コレクタを含み、前記アノード電流コレクタ又は前記カソード電流コレクタはイオン透過伝導層を含む、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 9】**

前記アノード構造はアノード電流コレクタ層を含み、前記アノード電流コレクタ層は前記アノード活性物質層とセパレータ層との間で直接接触して配置された、請求項 1 に記載の電気化学スタック。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の構造の電気化学スタックを備えるエネルギー蓄積デバイス。

**【請求項 11】**

キャリアー・イオンが、リチウムイオンである、請求項 10 に記載のエネルギー蓄積デバイス。

**【請求項 12】**

前記微細構造のアノード活性物質層は、メソ多孔質のシリコン若しくはその合金、マクロ多孔質のシリコン若しくはその合金、又はメソ多孔質とマクロ多孔質のシリコンとの組み合わせ若しくはその合金を含み、前記微細構造のアノード活性物質層は、2 から 75 マイクロメートルの厚みを有する、請求項 10 又は 11 に記載のエネルギー蓄積デバイス。

**【請求項 13】**

10

20

30

40

50

前記基準面に平行な方向に測定された、前記集合体の少なくとも2つのメンバーの間の直線的な距離D Lは、前記集合体のためのH Aの最大値より少なくとも10倍大きな値である、請求項10又は11に記載のエネルギー蓄積デバイス。

【請求項14】

二次電池が少なくとも2つの電気化学スタックを含み、前記電気化学スタックが前記基準面に対して直交する方向に互いに積み重ねられた、請求項10から13のいずれか一項に記載のエネルギー蓄積デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、一般的に、エネルギー蓄積デバイスにおいて使用される構造、そのような構造を組込んだエネルギー蓄積デバイス、およびそのような構造およびエネルギー蓄積デバイスを製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ロッキングチェア型、又はインサート型二次電池は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムイオンのようなキャリアー・イオンが電解質を通ってアノード電極とカソード電極の間を移動するエネルギー蓄積デバイスの一形式である。二次電池は単一の電池セル、若しくは電池を形成するために電気的に連結された2つ以上の電池セルを備えており、各電池がアノード電極、カソード電極および電解質を含んでいる。

20

【0003】

ロッキングチェア型電池セルにおいて、アノードとカソードの両方は、キャリアー・イオンが挿入され引き出される物質を含んでいる。セルが放電されるとき、キャリアー・イオンはアノードから引き出され、カソードに挿入される。セルが充電されるとき、逆のプロセスが生じる。キャリアー・イオンはカソードから引き出され、アノードに挿入される。

【0004】

図1は、例えば、非水性、リチウムイオン電池の従来のエネルギー蓄積デバイスの電気化学スタックの断面図である。電気化学スタック1はカソード電流コレクタ2を含んでおり、その上にカソード層3が形成されている。この層は、微孔セパレータ4により覆われ、その上にアノード電流コレクタ5およびアノード層6が配置されている。このスタックは、二次電池を組み立てるために、アノード電流コレクタ5の上に別のセパレータ層(図示せず)で覆ったり、丸くなって容器の中に詰められて、非水性の電解質が充填されている。

30

【0005】

アノードとカソードの電流コレクタは、それぞれの能動的な電気化学電極からの電流をプールし、そして電池の外側の環境へ電流を流すことができる。カソード電流コレクタの一部がカソード能動物質に接している間、アノード電流コレクタの一部はアノード能動物質に物理的に接触している。電流コレクタは、電気化学反応に関与しておらず、したがって、アノードとカソードのためのそれぞれの電気化学ポテンシャルレンジにおいて電気化学的に安定している物質に限定される。

40

【0006】

電流コレクタのために電流を電池の外側の環境に流すために、タブ、タグ、パッケージ・フィードスルーあるいはハウジングフィードスルー等の典型的にはまとめて接点と呼ばれているものが典型的に接続されている。接点の一端が1つ以上の電流コレクタに接続されており、一方、他端が電気接続用の電池パッケージングを通り抜けて電池の外側の環境に接続されている。アノード接点はアノード電流コレクタに接続されている。また、カソード接点は溶接、クリンプ、又は超音波接合によってカソード電流コレクタに接続されるか、若しくは電気伝導性の接着剤で適所に固着される。

【0007】

50

充電プロセス中において、リチウムはカソード層3を離れ、リチウムイオンとしてセパレータ4を通ってアノード層6の中へ移動する。使用されたアノード物質によって、リチウムイオンが差し込まれるか（例えば、合金を形成することなく、アノード物質の母体の中に入り込む）、又は合金が形成される。放電プロセス中において、リチウムは、アノード層6を離れ、セパレータ4を通って移動し、そして通り過ぎてカソード層3に到達する。これらの電流伝導体は、電池の端子（図示せず）から電極まで、あるいは逆方向に電子を導いている。

#### 【0008】

典型的に、電池、燃料電池および電気化学キャパシターのような従来のエネルギー蓄積デバイスは、図1に示すように、その幾何学的な設置面積（孔隙率および表面粗さを無視）と概略同様の各積層の表面積を伴う、二次元薄層構成（例えば、平面の積層あるいは螺旋状に巻かれた積層）を典型的には有している。

#### 【0009】

三次元電池は、電池容量および能動物質の使用の改良方法として、文献の中で提案されている。2次元の薄層電池構成と比較して、より高い表面積およびより高いエネルギーを提供するために、三次元の構成を使用することが、提案されている。小さな幾何学的な面積から得られるかもしれないエネルギーの増大分により三次元のエネルギー蓄積デバイスが作成されることは利点がある。例えば、ラスト等（Rust et al.）、WO2008/089110、およびロング等（Long et al.）、「3次元の電池構成」ケミカルレビュー（2004）、104, 4463-4492参照。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

新しいアノードおよびカソードの物質もまた、二次電池のエネルギー密度、安全性、充電／放電率、および寿命を改善する方法として提案されている。リチウム電池におけるシリコン、アルミニウム又は錫のアノードのような新しい高容量物質のうちのいくつかには、リチウムの挿入および引き出し中にその既存の電子電流コレクタから分裂および剥離を引き起こす重大な体積膨張を有している。シリコンアノードはリチウム電池適用のリチウムのためのホスト物質の単位体積当たりのエネルギーより著しく大きなエネルギーを供給する容量を有しているので、シリコンアノードが、例えば、炭素電極の置換として使用することが提案されている。例えば、コニシイケ等（Konishiike et al.）、米国特許公報番号2009/0068567；カサバジュラ等（Kasavajjula et al.）、「リチウムイオン二次電池用のナノおよびバルクシリコンに基づく挿入アノード」、ジャーナルオブパワーソース163（2007）1003-1039参照。リチウムがアノードに挿入される場合のリチウム・シリコン化合物の構成は、アノードのクラック形成および粉碎に結びつく重大な体積変化をもたらす。その結果、電池が繰り返し放電され充電されるにつれて、電池の容量が減少する場合がある。

#### 【0011】

様々な方策としては、繰り返された充電および放電のサイクルの結果として、シリコンアノードによって経験する著しい体積変化を示す課題を克服することが提案されている。例えば、ボーディラウ等（Bourderau et al.）は、アモルファス・シリコンを開示している（ボーディラウ等（Bourderau et al.）、「リチウムイオン電池のために可能なアノード物質としてのアモルファス・シリコン」（ジャーナルオブパワーソース81-82（1999）233-236））。リー等（Li et al.）は、シリコン・ナノ細線を開示している（リー等（Li et al.）「室温でリチウム挿入および引き出しによって引き起こされるナノシリコン・アノードのクリスタル構造の進展」、ソリッドステートイオニクス135（2000）181-191）。NL1015956では、スロー・ヤーオ・カン（Sloeyao Kan）は、電池用の多孔質シリコン電極を開示している。また、シン等（Shin et al.）は、複数の電池用の多孔質シリコン電極（複数）を開示している（シン等（Shin et al.）、「複数の電池用の多孔質シリコン電極（複数）」、特許出願番号2010-15956）。

10

20

30

40

50

a 1 . ) 、「再充電可能なりチウム電池用の多孔質シリコンネガティブ電極」( ジャーナルオブパワーソース 139 ( 2005 ) 314 - 320 ) 。

【 0012 】

モノリシック電極は、即ち、バインダーを使用することなく形状を保持する多くの電極物質を含む電極は、成型又は他の方法で形作られ、微粒子物質の凝集体の形を残すように伝導性の作用物質又はバインダーに依存する、微粒子電極を超える性能(重量測定および質量測定のエネルギー密度、率、等)に改良する代替物として提案されている。モノリシックアノードは、例えば、シリコンの単一の凝集体(例えば、単結晶シリコン、多結晶シリコン、あるいはアモルファス・シリコン)を含んでもよく、あるいは、焼結された、又はアノード物質と一緒に溶かし、そして如何なるバインダーも取り除くように他の方法で10  
処理された凝集体となった微粒子体を含んでいてもよい。そのような典型的な実施例においては、シリコン・ウエハーは、ウエハーの一方側がセパレータを通して第1のカソードエレメントに結合し、他方の側がその反対側の第2のカソードエレメントに結合して、リチウムイオン電池用のモノリシックアノード物質として使用することができる。そのような構成においては、重要な技術的な課題の1つとしては、電池の内部において利用可能なスペースを効率的に使用しているときのモノリシック電極から電池の外部への電流を集めて運ぶ能力である。

【 0013 】

また、電池をより効率的にパックするために、従来の電池のエネルギー密度は、活動していないコンポーネントの重量および容量を減らすことにより、増やすことができるかもしれない。活性物質アプリケーションプロセスを乗り切るのに十分強くなるために、電流コレクタを形成する箔が最小厚み要求で使用されるので、現在の電池は比較的厚い電流コレクタが使用されている。電流コレクタを制約処理から離れて発明がなされた場合、性能における利点は予想することが可能である。20

【 0014 】

様々なアプローチにもかかわらず、電池容量および活性物質の使用を改善することの必要性は依然として残っている。

【課題を解決するための手段】

【 0015 】

本発明の様々な態様の中には、電池、燃料電池および電気化学キャパシターのようなエネルギー蓄積デバイスにおいて使用される三次元構造の対策がある。そのような三次元構造は、バックボーン構造の側面上の微細構造のアノード活性物質の層を含んでおり、その層は充電と放電との間を循環するようにアノード活性物質における著しい容積変化に適応するボイド率を含む。有利的には、そのような三次元構造は、垂直に積み重ねられた2つ以上の電池セルに組み入れら、それによって、電池セルにおけるアノード活性物質とカソード物質との間の最短距離は、電池セルの積み重ねられている方向に直角の方向に測定される(例えば、三次元の直交座標(X-Y-Z)において、積み重ねられる方向がZ方向である場合、アノード活性物質とカソード物質との間の最短距離は、Xの方向、又はYの方向において測定される)。そのような三次元のエネルギー蓄積デバイスは、従来のデバイスより、単位幾何学的面積当たりにおいて、より高いエネルギーの蓄積および回復を生み出すことができる。それらは、蓄積されたエネルギーの具体的な量のために、例えば、アノードとカソードとの間の電子およびイオンの移動のための移動距離を最小化又は減少させることにより、二次元エネルギー蓄積デバイスよりエネルギー回復の率が高いものを提供することができる。これらのデバイスは、デバイスのために利用可能な幾何学的面積が制限されたところの、および/またはエネルギー密度の要求が薄層デバイスで達成されるものより高いところの、小型化および適用化のために、より適したものとなる。30  
40

【 0016 】

したがって、簡潔に述べると、本発明の1つの態様は、エネルギー蓄積デバイスにおいて使用される構造である。この構造はポピュレーション(集合体)を含み、微細構造化されたアノード活性物質層のポピュレーションを含んでおり、(a) ポピュレーションのメ50

ンバーは、纖維質で多孔質のアノード活性物質を含み、基準面に実質的に直角である表面を有し、(i i)基準面に平行な方向に測定された少なくとも1マイクロメートルの厚みと、基準面に直交する方向に測定された少なくとも50マイクロメートルの高さと、少なくとも0.1のボイド容量率を有する。さらに、基準面に平行な方向に測定された、ポピュレーションの少なくとも2つのメンバーの間の直線的な距離は、ポピュレーションにおける層のいずれ層の最大の高さより大きい。

【0017】

本発明の別の態様は、一連の側面を含むバックボーン・ネットワークを含むエネルギー蓄積デバイスにおいて使用される構造である。側面は、基準面に実質的に垂直であり、基準面に実質的に垂直な方向において測定された高さが少なくとも50マイクロメートルである。さらに、その構造は、表面に支持され、測定されたアノード活性物質層のポピュレーション(集合体)を含んでおり、基準面に平行な方向において測定されたポピュレーションにおける表面の少なくとも二つの間の直線的な最大距離が一連の表面におけるいずれのものの最大高さより大きい。微細構造のアノード活性物質層は、フロント面と、バック面と、そして纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含んでおり、アノード活性物質層が少なくとも0.1のボイド容量率を有し、少なくとも1マイクロメートルのフロント面とバック面の間の厚みを有する。そのような微細構造のアノード活性物質層のそれぞれのバック面は、そのような微細構造のアノード活性物質層を支持しているバックボーンの側面に近位である。そのような微細構造のアノード活性物質層のそれぞれのフロント面は、そのような微細構造のアノード活性物質層を支持しているバックボーンに遠位である。微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションのメンバーにより備えられているファイバーは、そのようなファイバーを含むポピュレーションメンバーのバック面にファイバーのアタッチメントを取り付けるポイントの基準面に実質的に平行である中心軸に取り付けられ、その中心軸を有している。微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションのメンバーにより構成されている細孔は、基準面に実質的に平行である長軸を有している。

【0018】

本発明の別の態様はエネルギー蓄積デバイスで使用される電気化学スタックである。電気化学スタックは、積み重ねられた配置において、カソード構造、セパレータ層、およびアノード構造を備えており、セパレータ層はアノード構造とカソード構造の間に配置され、電気化学スタックにおけるカソード構造と、セパレータ層と、アノード構造の積み重ねられた方向が基準面に平行である。アノード構造は、微細構造のアノード活性物質層を含んでおり、そこにおいて(a)ポピュレーション(集合体)のメンバーは、纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含んでおり、そして(i)基準面に実質的に垂直な表面と、(i i)基準面に平行な方向に測定された少なくとも1マイクロメートルの厚みと、(i i i)基準面に直交する方向に測定された少なくとも50マイクロメートルの高さと、そして(i v)少なくとも0.1のボイド容量率とを有している。さらに、基準面に平行な方向に測定された、ポピュレーションの少なくとも2つのメンバーの間の直線的な距離は、ポピュレーションのメンバーの最大高さより大きい。

【0019】

本発明の別の態様は、エネルギー蓄積デバイスで使用される電気化学スタックである。電気化学スタックは、アノード構造、カソード構造、およびアノード構造とカソード構造の間の多孔質の誘電体を含むセパレータ層のポピュレーション(集合体)を含む。アノード構造、カソード構造およびセパレータ層は、基準面に実質的に平行な方向に積み重ねられており、それぞれのアノード構造は、(a)側面を有するバックボーンと、(b)表面により支持された微細構造のアノード活性物質層とを含み、表面が、基準面に実質的に垂直であり、そして基準面の表面に実質的に垂直である方向に測定された少なくとも50マイクロメートルの高さを有している。基準面に平行な方向に測定された、ポピュレーションの少なくとも2人のメンバーの間の直線的な距離は、ポピュレーションのメンバーの最大高さより大きい。微細構造のアノード活性物質層は、バック面、フロント面、および纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含んでいる。さらに、微細構造のアノード活性物質

10

20

30

40

50

層は、少なくとも 0.1 のボイド容量率と、および少なくとも 1 マイクロメートルのバック面とフロント面との間の厚みを有しており、そこにおいて (i) そのような微細構造のアノード活性物質層のそれぞれのバック面が、そのような微細構造のアノード活性物質層を支持するバックボーンの表面に近位であり、(i i) そのような微細構造のアノード活性物質層のそれぞれのフロント面が、そのような微細構造のアノード活性物質層を支持するバックボーンの表面に遠位であり、(i i i) 微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションのメンバーにより備えられているファイバーは、そのようなファイバーを含むメンバーのバック面に実質的に垂直である中心軸に取り付けられ、そしてその中心軸を有しており、および、(i v) 微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションのメンバーにより備えられている細孔は、基準面に実質的に平行である長孔開口を持つている。

#### 【0020】

本発明の別の態様は、キャリアー・イオン、非水性の電解質および電気化学スタックを含むエネルギー蓄積デバイスであり、キャリアー・イオンはリチウム、ナトリウムあるいはカリウムのイオンであり、電気化学スタックは、積み重ねられた配置において、カソード構造、セパレータ層およびアノード構造を含み、セパレータ層はアノード構造とカソード構造との間に配置される。電気化学スタックにおけるカソード構造、セパレータ層、およびアノード層の積み重ねの方向は、基準面と平行である。アノード構造は、微細構造のアノード活性物質層を含んでおり、そこにおいて、(a) ポピュレーション(集合体)のメンバーは、纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含んでおり、そして (i) 基準面に実質的に垂直である表面と、(i i) 基準面に平行な方向に測定された少なくとも 1 マイクロメートルの厚みと、(i i i) 基準面に直交する方向に測定された少なくとも 50 マイクロメートルの高さと、そして (i v) 少なくとも 0.1 のボイド容量率とを有している。基準面と平行な方向に測定された、ポピュレーションの少なくとも 2 つのメンバーの間の直線的な距離は、微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションの如何なるメンバーの最大高さより大きい。

#### 【0021】

本発明の別の態様は、キャリアー・イオン、非水性の電解質および少なくとも 2 つの電気化学スタックを含む二次電池であり、キャリアー・イオン、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムのイオンである。電気化学スタックの各々は、積み重ねられた配置において、カソード構造、セパレータ層およびアノード構造を含む。セパレータ層はアノード構造とカソード構造との間に配置され、それぞれのそのような電気化学スタック内のカソード構造、セパレータ層およびアノード構造の積み重ねの方向は、基準面に平行である。アノード構造は、微細構造のアノード活性物質層を含んでおり、そこにおいて、(a) ポピュレーション(集合体)のメンバーは、纖維質又は多孔質のアノード活性物質を含んでおり、そして (i) 基準面に実質的に垂直である表面と、(i i) 基準面に平行な方向に測定された少なくとも 1 マイクロメートルの厚みと、(i i i) 基準面に直交する方向に測定された少なくとも 50 マイクロメートルの高さと、そして (i v) 少なくとも 0.1 のボイド容量率とを有している。さらに、電気化学スタックは基準面に直交する方向に互いに積み重ねられている。

#### 【0022】

他の目的および特徴は、以下において一部分において明白になり、一部分において指摘されるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0023】

【図 1】リチウムイオン電池のような従来の二次元のエネルギー蓄積デバイスの電気化学スタックのセルの一般的な断面を示す断面図

【図 2】二次電池のような本発明の三次元エネルギー蓄積デバイスの 2 個のセルの概略図

【図 3】図 2 の線 3-3 に沿ったシリコンを含むアノード活性物質層の断片的な断面図

【図 4 A】アノードとカソードの構造が本発明の一実施例に従って組み立てられるいくつ

10

20

30

40

50

## かの形状の概略図

【図 4 B】アノードとカソードの構造が本発明の一実施例に従って組み立てられるいくつかの形状の概略図

【図 4 C】アノードとカソードの構造が本発明の一実施例に従って組み立てられるいくつかの形状の概略図

【図 4 D】アノードとカソードの構造が本発明の一実施例に従って組み立てられるいくつかの形状の概略図

【図 4 E】アノードとカソードの構造が本発明の一実施例に従って組み立てられるいくつかの形状の概略図

【図 5】各々が電気化学スタックを含む 3 つのダイの断片的な断面図

10

【図 6】図 5 のダイの 1 つのアノード構造の図

【図 7】図 6 の線 7 - 7 に沿った多孔質シリコンを含むアノード活性物質層の断片的な断面図

【図 8】本発明のアノード・バックボーンおよびカソード支持構造を製造する工程の出発物質の略図

【図 9】本発明のプロセスの一実施例により形成された例示的なアノード・バックボーンおよびカソード支持構造の略図

【図 10】本発明の二次電池の略図

【図 11】本発明の代替実施例によるエネルギー蓄積デバイスの 3 次元の電気化学スタックの略図

20

【図 12】本発明の代替実施例によるエネルギー蓄積デバイスの 3 次元の電気化学スタックの断片的な略図

【図 13】本発明の代替実施例によるエネルギー蓄積デバイスのインター・ディジット型の 3 次元の電気化学スタックの略図

【図 14】具体例 1 に述べられているように準備されたシリコン・バックボーン上の多孔質シリコン層の写真 図面における対応する参照符号は、図面の全体にわたって対応する部分を示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0024】

本発明の多様な態様の中には、バッテリー、コンデンサーおよび燃料電池のようなエネルギー蓄積デバイスの電気化学スタックに組み入れられた時、特別の長所を提供している 3 次元構造に言及しているかもしれない。例えば、そのような構造は、アノード、カソードおよび / またはセパレータが本来は非薄層の二次電池に組み入れられるかもしれない。有利には、そのような非薄層のアノード構造およびカソード構造用の表面積は、1.5 倍、2 倍、2.5 倍あるいは 3 倍以上に電極を支持するベースの幾何学的な設置面を超えるかもしれない。好ましい例示的な実施例の一つにおいて、そのような構造は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムイオンから選択されたキャリアー・イオンがアノードとカソードとの間を移動する二次電池に組み入れられてもよい。

30

## 【0025】

図 2 は、本発明の一実施例に従って三次元電池の 2 個のセルの電気化学スタックを概略的に描いている。説明を容易にするために、1 つのアノード構造 24 と 2 つのカソード構造 26 だけが各セル 20 の図 2 に描かれており、2 個のセルだけが図 2 に示されている。しかしながら、実際的には、各セルの電気化学スタックは、適用に応じて 1 セル当たりのアノードとカソード構造の数、および電池におけるセルの数で、典型的には、共通の基準面から垂直に延設される一連のアノード構造とカソード構造を含むであろう。例えば、一実施例において、電気化学スタックにおけるアノード構造の数は、少なくとも 10 である。一実施例のさらなる例示として、電気化学スタックにおけるアノード構造の数は、少なくとも 50 である。さらなる例示として、電気化学スタックにおけるアノード構造の数は、少なくとも 100 である。

40

## 【0026】

50

各セル20の電気化学スタックは、描かれているように、ベース22、アノード構造24およびカソード構造26を含む。アノード構造24はそれぞれ、(図示のように)ベース22の表面である共通基準面から垂直(即ち、図2に表れている直交座標系の軸によって説明されるようなZ方向)に突出している。アノード構造のそれぞれは、ベース22に対して近位であるボトム面Bと、ベース22に対して遠位であるトップ面Tと、トップ面Tからボトム面Bまで伸びる側面S1, S2を有している。側面S1は角度でベース22の表面と交差しており、側面S2は角度でベース22の表面と交差している。好ましい実施例においては、とは略等しく、約80°と100°との間にある。例えば、一実施例においては、とは略等しく、90°±5°である。特に好ましい実施例では、とは実質的に同じであり、約90°である。交差の角度とは無関係に、各々の側面S1およびS2の表面積の大部分が(表面S1およびS2における如何なる多孔質も無視)、基準面に対して、この実施例においては、ベース22の表面に対して実質的に垂直である。異なる言い方をすると、各々の側面S1およびS2の表面積の大部分が(表面S1およびS2における如何なる多孔質も無視)、約80°と100°との間、より好ましくは90°±5°の角度で基準面(説明されているようにベース22の表面)に交差する面(又は複数の面)の中にあることが概ね好ましい。トップ面Tは、側面S1およびS2(表面S1およびS2における如何なる多孔質も無視)に実質的に垂直であり、そして、この実施例においてはベース22の表面である、基準面に対して実質的に平行であることがさらに概ね好ましい。例えば、現在の好ましい一実施例において、ベース22は実質的に平面を有し、そしてアノード構造24は、基準面に対して、即ち、この実施例においてはベース22の平面に対して、実質的に平行なトップ面Tを有しており、そして、側面S1およびS2は(表面S1およびS2における如何なる多孔質も無視)、基準面に対して、即ちこの実施例においてはベース22の平面に対して実質的に垂直である。

### 【0027】

説明したように、アノード構造24のそれぞれは、(説明したようにベース22の平面である基準面に平行な方向において表面S3からS4まで測定された)厚みT3を有するアノード・バックボーン32と、(説明したようにベース22の平面である基準面に平行な方向において表面S1からS3まで測定された)厚みT1と(説明したようにベース22の平面である基準面に平行な方向における表面S2からS4まで測定された)T2とをそれぞれ有するアノード活性物質層30および31と、を含んでおり、アノード活性物質層30および31が、(基準面に直交する方向に測定された)高さHAを含んでいる。充電プロセスにおいて、リチウム(又は他のキャリアー)はカソード構造26を離れ、アノード活性物質層30および31の中へリチウムイオンとしてのセパレータ(図示せず)を通って矢印23の方向に概ね移動する。使用されたアノード活性物質層によって、リチウムイオンが、挿入する(例えば、合金を形成せずに、アノード物質の母体に入り込む)、又は合金を形成する。放電プロセスにおいて、リチウムイオン(又は、他のキャリアー・イオン)は、アノード活性物質層30および31を離れて、セパレータ(図示せず)を通して、矢印21の方向に移動し、そしてカソード構造26に移動する。図2で示されているように、2つのセルは垂直(即ち、説明されているように、Z方向)に配置され、アノード活性物質層と個別セルのカソード物質との間の最短距離は、基準面、即ち、この実施例においてはベース22の実質的な平面(即ち、図示のようにX-Y面)に平行な方向であり、且つセルの積み重ねられている方向(即ち、図示のようにZ方向)において測定される。別の実施例においては、2つのセルが水平に配置されており(即ち、図2に示すように、X-Y面において)、アノード活性物質層と個別セルのカソード物質との間の最短距離は、基準面、即ち、この実施例においてはベース22の実質的な平面(即ち、図示のようにX-Y面)に平行な方向において測定され、そしてセルの積み重ねられている方向

10

20

30

40

50

が、基準面（即ち、図2で示されるようなX-Y面）に平行である。

### 【0028】

アノード・バックボーン32は、アノード活性物質層30、31に機械的な安定性を提供する。典型的には、アノード・バックボーン32は、少なくとも1マイクロメートルの厚みT3（基準面、即ち、図示されているようにベース22の実質的な平面である基準面の表面に平行な方向においてバック面S3からバック面S4まで測定）を有するであろう。アノード・バックボーン32は実質的より厚みを有するが、100マイクロメートルを超えた厚さを概ね有するものではないであろう。例えば、一実施例において、アノード・バックボーン32の厚みは約1～約50マイクロメートルであろう。一般的に、アノード・バックボーンは、少なくとも約50マイクロメートルの高さ、より典型的には、少なくとも約100マイクロメートルの高さ（基準面、即ち、図示したようにベース22の実質的な平面である基準面に対して垂直な方向に測定される）を有するであろう。しかしながら、一般的に、アノード・バックボーン32は約10,000マイクロメートルより高い高さを有しておらず、さらに典型的には約5,000マイクロメートルの高さより高くなはないであろう。例示として、一実施例において、アノード・バックボーン32は、約5～約50マイクロメートルの厚み、および約50～約5,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示として、一実施例において、アノード・バックボーン32は、約5～約20マイクロメートルの厚み、および約100～約1,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示として、一実施例において、アノード・バックボーン32は、約5～約20マイクロメートルの厚み、および約100～約2,000マイクロメートルの高さを有するであろう。

### 【0029】

適用に応じて、アノード・バックボーン32は電気的な伝導性、又は絶縁性であるかもしれない。例えば、一実施例において、アノード・バックボーン32は電気伝導性であってもよく、アノード活性物質層30、31のための電流コレクタを含んでもよい。一実施例において、アノード・バックボーンは、少なくとも約 $10^3$ シーメンス/cmの伝導率を有する電流コレクタを含む。さらなる例示として、一実施例において、アノード・バックボーンは、少なくとも約 $10^4$ シーメンス/cmの伝導率を有する電流コレクタを含む。さらなる例示として、一実施例において、アノード・バックボーンは、少なくとも約 $10^5$ シーメンス/cmの伝導率を有する電流コレクタを含む。他の実施例においては、アノード・バックボーン32は比較非伝導性である。例えば、一実施例において、アノード・バックボーン32には $10$ シーメンス/cm未満の電気伝導率を有している。一実施例におけるさらなる例示として、アノード・バックボーン32は $1$ シーメンス/cm未満の電気伝導率を有している。一実施例における例示として、アノード・バックボーン32は $10^{-1}$ シーメンス/cm未満の電気伝導率を有している。

### 【0030】

アノード・バックボーン32は、例えば、金属、半導体、有機物、セラミックスおよびガラスなどの、形作られる如何なる物質を含んでもよい。現在の好ましい物質としては、シリコンとゲルマニウムのような半導体を含む。しかしながら、代替的に、炭素系有機物、又はアルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、チタンおよびタンゲステンのような金属が、アノード・バックボーン構造に組み込まれてもよい。典型的な一実施例においては、アノード・バックボーン32はシリコンを含む。例えば、シリコンは、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファス・シリコンあるいはそれらの組み合わせでもよい。

### 【0031】

アノード活性物質層30、31は、充電および放電プロセス中にリチウムイオン（又は他のキャリアー・イオン）がアノード活性物質層30、31に組み込み（吸蔵）又は離れる（離脱）ので、容量の膨張と収縮に適応するよう意味のある大幅なボイド容量率を提供するために微細構造になっている。一般的に、アノード活性物質層のボイド容量率は少なくとも0.1である。しかしながら、典型的には、アノード活性物質層のボイド容量率は

0.8を超えるものではない。例えば、一実施例において、アノード活性物質層のボイド容量率は約0.15～約0.75である。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層のボイド容量率は約0.2～約0.7である。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層のボイド容量率は約0.25～約0.6である。

### 【0032】

微細構造アノード活性物質層の構成およびその形成方法に依存して、微細構造アノード活性物質層は、マクロ多孔質、微小多孔質、又はメソ多孔質の物質の層、若しくは、それらの組み合わせ、例えば、微小多孔質とメソ多孔質との組み合わせ、メソ多孔質とマクロ多孔質との組み合わせなどを含んでもよい。微小多孔質物質は、典型的に、10nm未満の孔寸法、10nm未満の壁寸法、1～50マイクロメートルの孔深さ、および「スponジ」および不規則な外観、滑らかでない壁および枝分かれした細孔により一般的に特徴付けられている細孔形態により特徴付けられている。メソ多孔質物質は、10～50nmの孔寸法、10～50nmの壁寸法、1～100マイクロメートルの孔深さ、および多少良く定義された細孔、又は樹枝状の細孔である枝分かれした細孔により概ね特徴付けられた細孔形態により典型的に特徴付けられている。マクロ多孔質物質は、50nmより大きい孔寸法、50nmより大きい壁寸法、1～500マイクロメートルの孔深さ、および、変化し、直線、枝分かれ又は樹枝状の分岐、および滑らか又は凸凹の壁となるかもしれない細孔形態により典型的に特徴付けられている。さらに、空隙容量は、開放空隙、あるいは閉鎖空隙、又はその組み合わせを含んでもよい。一実施例において、空隙容量は、開いた空間を含み、すなわち、アノード活性物質層のフロント面（図2に図示されている面S1、S2）に開口を有する空隙を含み、その空隙開口がセパレータおよびカソード活性物質に対向しており、その空隙開口を通して、リチウムイオン（あるいは他のキャリアー・イオン）がアノード活性物質層に入り（吸蔵）、又は離れる（離脱）ことができ、例えば、リチウムイオンは、カソード活性物質層を離れ、そして、概ね矢印23により示されている方向にアノード活性物質に移動した後、空隙開口を通して、アノード活性物質層に入るかもしれない。別の実施例において、空隙容量は、閉鎖空間を含み、すなわち、アノード活性物質層は、アノード活性物質によって囲まれている空隙を含んでいる。一般的に、開放空隙は、キャリアー・イオンのために、より大きな界面表面積を提供することができる、一方、閉鎖空隙は、それがキャリアー・イオンの入るときのアノード活性物質層の膨張のための空間を提供している間、固体電解質インターフェース（「SEI」）に左右されない傾向がある。したがって、特定の実施例においては、アノード活性物質層が、開放および閉鎖の空隙との組み合わせを備えていることが好ましい。

### 【0033】

アノード活性物質層30、31は、リチウムのようなキャリアー・イオンを吸収（吸蔵）および放出（離脱）することができるアノード活性物質を含む。そのような物質は、グラファイトのような炭素材、あるいは金属、半金属、合金、酸化物、およびリチウムを備えた合金を形成することができる合成物におけるいずれかを含んでいる。アノード物質を構成することができる金属、又は半金属の具体例は、錫、鉛、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、シリコン、インジウム、ジルコニウム、ゲルマニウム、ビスマス、カドミウム、アンチモニー、金、銀、亜鉛、ヒ素、ハフニウム、イットリウムおよびバラジウムを含む。典型的な一実施例において、アノード活性物質層30、31は、アルミニウム、錫又はシリコンを含み、あるいはそれらの酸化物、それらの窒化物、それらのフッ化物又はそれらの他の合金を含む。別の典型的な一実施例において、アノード活性物質層30、31は、微細構造シリコン又はその合金を含む。特に好ましい一実施例において、アノード活性物質層30、31は、多孔質シリコン又はその合金、シリコンのファイバー（例えば、ナノ細線）又はその合金、多孔質シリコン又はその合金およびシリコンのファイバー（例えば、ナノ細線）又はその合金との組み合わせ、あるいは少なくとも0.1のボイド容量率を有する微細構造シリコン又はその合金の他の形状を含む。この段落において記載した実施例および具体例のそれぞれにおいて、および本出願における他の箇所において、アノード活性物質層はモノリシック又は微粒子の凝集体であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0034】

一般的に、アノード活性物質層30、31のそれぞれには、フロント面S1、S2、バック面、S3、S4、および(ベース22の表面に平行な方向に測定された)少なくとも1マイクロメートルの厚みT1、T2を有している。しかしながら、典型的には、アノード活性物質層30、31は各々、200マイクロメートルを超えない厚みを有している。例えば、一実施例において、アノード活性物質層30、31は約1～約100マイクロメートルの厚みを有しているであろう。さらなる例示においては、一実施例において、アノード活性物質層30、31は約2～約75マイクロメートルの厚みを有しているであろう。さらに別の例示においては、一実施例において、アノード活性物質層30、31は約10～約100マイクロメートルの厚みを有している。さらに別の例示においては、一実施例において、アノード活性物質層30、31は約5～約50マイクロメートルの厚みを有している。さらに別の例示においては、そのような実施例において、アノード活性物質層30、31は約1～約100マイクロメートルの厚みを有し、微細構造シリコンおよび/または、ニッケル・ケイ素化合物のようなその合金を含む。さらに、一実施例において、アノード活性物質層30、31は約1～約50マイクロメートルの厚みを有し、微細構造シリコンおよび/またはニッケル・ケイ素化合物のようなその合金を含む。一般的に、アノード活性物質層30、31は、少なくとも約50マイクロメートルの高さHA(基準面、即ち、図示しているようにベース22の実質的な平面である基準面に対して垂直な方向に測定されたように)を有しており、典型的には、少なくとも約100マイクロメートルを有するであろう。しかしながら、一般的に、アノード活性物質層30、31は、典型的には、高々約10,000マイクロメートルの高さHAを有しており、そしてさらに典型的には、高々約5,000マイクロメートルの高さHAを有しているであろう。例示としては、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、約1～約200マイクロメートルの厚さを有し、および約50～約5,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、約1～約50マイクロメートルの厚みを有し、および約100～約1,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示において、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、約5～約20マイクロメートルの厚みを有し、および約100～約1,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示において、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、約10～約100マイクロメートルの厚みを有し、および約100～約1,000マイクロメートルの高さを有するであろう。さらなる例示において、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、約5～約50マイクロメートルの厚みを有し、および約100～約1,000マイクロメートルの高さを有するであろう。

## 【0035】

一実施例において、微細構造のアノード活性物質層30、31は、多孔質アルミニウム、錫、又はシリコン、あるいはそれらの合金を含む。多孔質シリコン層は、例えば、アノード処理によって、又はエッティング処理によって(例えば、金、プラチナ、又は金/パラジウムを単結晶シリコンの(100)表面上に被覆し、そして沸化水素酸と過酸化水素の混合物を備えた表面をエッティングすることによって)、あるいはパターン化された化学エッティングの当技術分野において既知の他の方法により形成されてもよい。さらに、アノード活性物質層は、少なくとも約0.1、但し0.8より小さい多孔率(ボイド率)を有し、そして約1～約100マイクロメートルの厚みを概ね有するであろう。例えば、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、多孔質シリコンを含み、約5～約100マイクロメートルの厚みを有し、そして約0.15～約0.75の多孔率を有する。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、多孔質シリコンを含み、約10～約80マイクロメートルの厚みを有し、そして約0.15～約0.7の多孔率を有する。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、多孔質シリコンを含み、約20～約50マイクロメートルの厚みを有し、そして約0.25～約0.6の多孔率を有する。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層30、31は、多孔質シリコンを含み、約5～約50マイクロメートルの厚みを有し、そして約0.1～約0.5の多孔率を有する。

ド活性物質層 30、31 は、多孔質シリコン合金（ニッケル・ケイ素化合物のような）を含み、約 5 ~ 約 100 マイクロメートルの厚みを有し、そして約 0.15 ~ 約 0.75 の多孔率を有する。先に述べた実施例のそれぞれにおいて、アノード活性物質層の厚みは、典型的には細孔の深さを超えるであろう。別の言い方をすれば、細孔のベース（例えば、アノード・バックボーン 32（図 2 参照）に近位である細孔の表面）はアノード活性物質層とアノード・バックボーンとの間の境界（即ち、図 2 に描かれているような面 S3 および S4）では典型的には生じないであろう、言い換えると、アノード活性物質層とアノード・バックボーンとの間の境界は、細孔のベースから大きな深さ（例えば、図 2 における矢印 23 の方向に測定された、より長い距離）で生じるであろう。

## 【0036】

10

重大な細孔対細孔の変化があるかもしれないが、多孔質シリコン（あるいはその合金）の細孔は、化学又は電気化学のエッティング・プロセスの方向に主に存在する長軸（時々、重心軸として参照される）を有している。ここで、図 3 参照すると、アノード活性物質層 32 が多孔質シリコンを含むとき、細孔 60 は、側面 S1（図 2 参照）に主に垂直であり、基準面、この実施例におけるベース 22 の平面、に対して概ね平行な長軸 62 を持つであろう。特に、図 2 に示されているように、セルが垂直に積み重ねられているとき、細孔の長軸はセル積み重ねられる方向に概ね直交する（即ち、積み重ねられる方向が図 2 に示されているような Z 方向のとき、細孔の長軸は X-Y 面に含まれる）。

## 【0037】

20

別の実施例において、微細構造のアノード活性物質層 30、31 は、アルミニウム、錫、又はシリコン、あるいはそれらの合金のファイバーを含む。個々のファイバーの直径（厚みの次元）は、約 5 nm から約 10,000 nm、および微細構造のアノード活性物質層 30、31 の厚みに概ね対応する長さを有しているであろう。シリコンのファイバー（ナノ細線）は、例えば、化学蒸着法により、および気体液体固体（VLS）成長法および固体液体固体（SLS）成長法のような当技術分野において既知の他の技術によって形成されるかもしれない。さらに、アノード活性物質層は、少なくとも約 0.1、但し 0.8 より小さい多孔率を概ね有し、約 1 ~ 約 200 マイクロメートルの厚みを有するであろう。例えば、一実施例において、アノード活性物質層 30、31 は、シリコン・ナノ細線を含み、約 5 ~ 約 100 マイクロメートルの厚みを有し、約 0.15 ~ 約 0.75 の多孔率を有する。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層 30、31 はシリコン・ナノ細線を含み、約 10 ~ 約 80 マイクロメートルの厚みを有し、約 0.15 ~ 約 0.7 の多孔率を有する。さらなる例示として、1 つのそのような例示において、アノード活性物質層 30、31 はシリコン・ナノ細線を含み、約 20 ~ 約 50 マイクロメートルの厚みを有し、約 0.25 ~ 約 0.6 の多孔率を有する。さらなる例示として、一実施例において、アノード活性物質層 30、31 は、（ニッケル・ケイ素化合物のような）シリコン合金のナノ細線を含み、約 5 ~ 約 100 マイクロメートルの厚みを有し、約 0.15 ~ 約 0.75 の多孔率を有する。

30

## 【0038】

40

重要なファイバー対ファイバーの変化があるかもしれないが、アルミニウム、錫、又はシリコン、（あるいはそれらの合金）のナノ細線は、（微細構造のアノード活性物質層に対するナノ細線のアタッチメントのポイントで）アノード・バックボーンに主に垂直であり、バックボーンを支持するベースの表面に平行である長軸（時々重心軸として参照される）を有している（図 2 参照）。特に、図 2 に示されるように、セルが垂直に積み重ねられている場合、ファイバーの長軸はセルの積み重ねられている方向に概ね直角である。

## 【0039】

50

別の実施例において、微細構造のアノード活性物質層 30、31 は、シリコン又はその合金、および多孔質シリコン又はその合金のナノ細線を含む。そのような実施例において、アノード活性物質層は、多孔質シリコンとシリコンのナノ細線に関して前述したように、少なくとも約 0.1、但し 0.8 より小さい多孔率を概ね有し、約 1 ~ 約 100 マイクロメートルの厚みを有するであろう。

## 【0040】

図2を再び参照して、ベース22は堅いバックプレーンとして機能し、広範囲の物質のうちのいずれを用いて構成してもよい。例えば、ベース22は、セラミックグラス、ポリマー、又は全体の構造に十分な剛性を与える他の物質のいずれかを含む。一実施例において、ベース22は絶縁しており、例えば、ベース22は10シーメンス/cmより小さい電気伝導率を有していてもよい。一つの具体的な実施例においては、ベース22はシリコン・オン・インシユレーター構造を含んでもよい。しかしながら、いくつかの実施例においては、電気化学スタックが形成された後、ベース22は除去されてもよい。

## 【0041】

ここで、図4A～4Eを参照すると、アノード構造24およびカソード構造26は、同じ基準面、この実施例においてはベース22の平面から突設されており、そして周期的に交替する。さらに、各々の図4A～4Eにおいて、アノード構造24のそれぞれは、図2により十分に示されているように、そのボトム面とトップ面との間の少なくとも一つの側面を含み、微細構造のアノード活性物質層30のポピュレーション(集合体)をサポートしている。例えば、アノード構造24が柱形状(図4A)である場合、微細構造のアノード活性物質層は、側面の周囲に少なくとも部分的に、好ましくは全体的に延びている。さらなる例示として、図示されているように、アノード構造24が2つの(又はさらに多くの)側面を有している場合、例えば、図4B～4Eにおいて、少なくとも部分的に、および好ましくは全体的にアノード活性物質層が、側面の少なくとも1つをカバーしている。さらに、ポピュレーションにおける微細構造のアノード活性物質層のそれぞれが、(ベース22に垂直な方向に測定された)高さを有し、そしてそれらの層は、ベース22の平面に実質的に平行である方向に測定されたポピュレーションの少なくとも2つの層、例えば、層30Aおよび層30B、の間の直線的距離(DL)がポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きくなるように配置されている(即ち、ポピュレーションにおけるアノード活性物質層の全ての最大の高さを有するアノード活性物質層の高さHAを超える直線的距離DLにより分けられているアノード活性物質層のポピュレーションにおける少なくとも一組のアノード活性物質層が存在している)。例えば、一実施例において、ポピュレーションの少なくとも二つの層、例えば、層30Aおよび層30B、の少なくとも2つの間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションの大部分の層の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。

## 【0042】

図4Aは、柱形状におけるアノード構造24およびカソード構造26での三次元組立を示す。柱の各々は、ベース22から垂直に突出している側面(図示せず)を有するバックボーンを含む。バックボーンの各々の側面は、アノード活性物質層30を支持し、層30は、ポピュレーションの少なくとも2つの層の間の直線的距離、例えば、層30Aと層30Bの間の直線的距離が、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きい。例えば、一実施例において、ポピュレーションのアノード活性物質層の少なくとも一組(即ち、ポピュレーションにおける2つのアノード活性物質層の可能な組における少なくとも一組)の部材の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションの大部分のアノード活性物質層の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。

## 【0043】

10

20

30

40

50

図4Bは、プレート形状におけるカソード構造26およびアノード構造24での三次元組立を示す。プレートの各々は、ベース22から垂直に突出している側面(図示せず)を有するバックボーンを含む。バックボーンの各々の側面は、アノード活性物質層30を支持し、層30は、ポピュレーションの少なくとも2つの層の間の直線的距離、例えば、層30Aと層30Bの間の直線的距離が、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きい。例えば、一実施例において、ポピュレーションのアノード活性物質層の少なくとも一組(即ち、ポピュレーションにおける2つのアノード活性物質層の可能な組における少なくとも一組)の部材の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。  
10

#### 【0044】

図4Cは、同心円形状におけるカソード構造26およびアノード構造24での三次元組立を示す。同心円の各々は、ベース22から垂直に突出している側面(図示せず)を有するバックボーンを含む。バックボーンの各々の側面は、アノード活性物質層30を支持し、層30はポピュレーションの少なくとも2つの層の間の直線的距離、例えば、層30Aと層30Bの間の直線的距離が、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きい。例えば、一実施例において、ポピュレーションのアノード活性物質層の少なくとも一組(即ち、ポピュレーションにおける2つのアノード活性物質層の可能な組における少なくとも一組)の部材の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションの大部分のアノード活性物質層の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。  
20

#### 【0045】

図4Dは、波形状におけるカソード構造26およびアノード構造24での三次元組立を示す。波の各々は、ベース22から垂直に突出している側面(図示せず)を有するバックボーンを含む。バックボーンの各々の側面は、アノード活性物質層30を支持し、層30はポピュレーションの少なくとも2つの層の間の直線的距離、例えば、層30Aと層30Bの間の直線的距離が、ポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きい。例えば、一実施例において、ポピュレーションのアノード活性物質層のいずれの組(即ち、ポピュレーションにおける2つのアノード活性物質層の可能な組のいずれの組)の2つの部材の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションの大部分のアノード活性物質層の間の直線的距離(DL)は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。  
40

#### 【0046】

図4Eは、ハニコームパターンにおけるカソード構造26およびアノード構造24での三次元組立を示す。カソード構造26は、ハニコーム構造の各単位セルの中心に柱形状に形成されており、そしてハニコーム構造の各単位セルの壁は、ベース22から垂直に突出している側面(図示せず)を有する相互に連結したバックボーン・ネットワーク(システム)を含む。バックボーン・ネットワーク(システム)の側面は、アノード活性物質層3

10

20

30

40

50

0を支持し、層30はポピュレーションの少なくとも2つの層、例えば、層30Aと層30B、の間の直線的距離がポピュレーションにおけるいずれの層の最大高さより大きい。例えば、一実施例において、ポピュレーションのアノード活性物質層のいずれの組（即ち、ポピュレーションにおける2つのアノード活性物質層の可能な組のいずれの組）の2つの部材の間の直線的距離（DL）は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションの大部分のアノード活性物質層の間の直線的距離（DL）は、ポピュレーションにおけるいずれのアノード活性物質層の最大高さより少なくとも2倍大きく、そしていくつかの実施例においては、例えば、少なくとも5倍又は10倍までも実質的により大きくなっている。代替の実施例において、三次元組立はハニコーム構造であるが、アノード構造およびカソード構造の相対的位置が、図4Eに示された実施例の構成に対して逆であり、即ち、代替の一実施例においては、アノード構造が、（アノード活性物質層を支持する側面を有する）柱形状に形成されており、各単位セルの壁はカソード活性物質を含む。  
10

#### 【0047】

アノード構造の形状とは無関係に、一実施例において、エレクトロクロミック・スタックは、部材として少なくとも20のアノード活性物質層を有している微細構造のアノード活性物質層のポピュレーションを含む。例えば、一実施例において、ポピュレーションは少なくとも50の部材を含む。さらなる例示として、一実施例において、ポピュレーションは少なくとも100の部材を含む。他の実施例において、ポピュレーションは少なくとも150、少なくとも200、又は少なくとも500の部材までも含んでもよい。  
20

#### 【0048】

ここで図5を参照すると、ダイ・スタック14は3つのダイを含み、各ダイ20は、ベース22と、ベース22から突出しているアノード構造24およびカソード構造26の交互のシリーズを含む電気化学スタックを含む。アノード構造24のそれぞれは、アノード・バックボーン32、微細構造のアノード活性物質層31、およびアノード電流コレクタ28を含む。アノード構造24のアノード活性物質層31のそれぞれは、（ベース22に直交する方向に測定された）高さHAを有する。カソード構造26のそれぞれは、カソード物質27、カソード電流コレクタ34、およびカソード・バックボーン36を含む。セパレータ38は各アノード構造24と各カソード構造26との間に配置されている。一実施例において、ベース22は除去され、アノード構造24およびカソード構造26はベース22に平行な共通基準面から突出する。  
30

#### 【0049】

図示を容易にするために、各ダイ20のために2つのアノード構造24および1つのカソード構造26だけを図5に示し、図5においては3つのダイのみを表している。しかしながら、実際、各ダイは、適用に応じて電気化学スタックあたりのアノード構造とカソード構造の数、および垂直スタックのダイの数で、アノード構造およびカソード構造の交互のシリーズを含む電気化学スタックを典型的には有している。携帯電話とコンピューターのようなポータブル電子機器用リチウムイオン電池については、例えば、各ダイは約20～約500のアノード構造およびほぼ等しい数のカソード構造を含んでもよい。例えば、一実施例において、各ダイは、少なくとも20、少なくとも50、少なくとも100、少なくとも150、少なくとも200、又は少なくとも500までもアノード構造、およびほぼ等しい数のカソード構造を含んでもよい。ダイのサイズは、適用に応じて実質的に変わるかもしれない。携帯電話とコンピューターのようなポータブル電子機器用リチウムイオン電池については、例えば、各ダイは、50mm(L)×50mm(W)×5mm(H)のサイズを有していてもよい。さらに、一実施例において、好ましくは、ダイの電気化学スタック内のアノード構造、セパレータ層およびカソード構造の積み重ねられている方向に直交する方向に、互いに関連して積み重ねられている。異なる言い方をすると、各ダイは、好ましくは、個々のダイの各ベース22（又は共通の基準面）の実質的な平面に直  
40  
50

交している方向に積み重ねられている。代替の一実施例において、ダイの電気化学スタック内のアノード構造、セパレータ層およびカソード構造の積み重ねられている方向に平行である方向に、好ましくは、互い関連して積み重ねられている。異なる言い方をすると、各ダイは、個々のダイの各ベース 22 (又は共通の基準面) の実質的な平面に平行である面内に横たわる方向に好ましくは積み重ねられている。

#### 【0050】

ベース 22 は硬質バックプレーンとして機能し、物質における広範囲のもので構成してもよい。以前に述べたように、ベース 22 は、セラミック、グラス、ポリマー、又は全体構造に対して十分な剛性および電気絶縁を提供する他の一連の物質のいずれかを含んでもよい。一実施例において、ベース 22 は除去されるか、そうでなければ (アノード構造とカソード構造との間の電気的短絡を防止するためにいくつかの構造又は手段の提供を条件として) 省略され、アノード構造とカソード構造が共通ベースに代わり共通の基準面から突出している。

10

#### 【0051】

アノード構造 24 の全体の寸法は、一部分において、適用に依存するかもしれないし、一部分において、製造関連に依存するかもしれない。携帯電話とコンピューターのようなポータブル電子機器用リチウムイオン電池については、例えば、各アノード構造 24 は、典型的には少なくとも約 50 マイクロメートルの高さ、より典型的に少なくとも約 100 マイクロメートルの高さ (ベース 22 に垂直の方向に測定されたように) を有するであろう。しかしながら、一般的に、アノード構造は、典型的には、約 10,000 マイクロメートル未満の高さを有し、より典型的には、約 5,000 マイクロメートル未満の高さを有する。さらに、同じ電気化学スタック 20 のアノード活性物質層 31 の少なくとも 1 組 (図示せず) の間の直線的距離は、同じ電気化学スタックにおけるアノード活性物質層のポピュレーションの部材の最大高さ (HA) を好ましくは超える。

20

#### 【0052】

再び図 5 を参照して、各アノード構造 24 は、アノード電流コレクタ層 28 を含み、アノード電流コレクタ層 28 がアノード活性物質層 31 に重なって接触し、そしてアノード活性物質層 31 がアノード・バックボーン 32 に順番に重なって接触している。キャリアー・イオンがそのような電気化学スタックのアノード活性物質とカソード活性物質との間を移動するため、したがって、それらは、セパレータとアノード活性物質層との間に配置されたアノード電流コレクタ層 28 を通り抜ける。この実施例において、アノード電流コレクタ層 28 は、セパレータからアノード活性物質層へのキャリアー・イオンの移動を容易にするキャリアー・イオンに対する十分なイオン透過性と、電流コレクタとして機能することを可能とする十分な電気伝導性を有するイオン透過コンダクタを含む。

30

#### 【0053】

アノード活性物質層とセパレータとの間に配置されて、アノード電流コレクタ層がアノード活性物質層の表面を横切ってアノード電流コレクタからの流れを分配することにより、より一定のキャリアー・イオンの移動を促進することができる。これは、次に、キャリアー・イオンのより一定の挿入 (吸蔵) および引出し (離脱) を促進するものとし、そのために、循環においてアノード活性物質におけるストレスを減らすことができる。アノード電流コレクタ層は、セパレータに対向しているアノード活性物質層の表面に電流を分配しているので、キャリアー・イオン濃度が最も大きいところで、キャリアー・イオンのためのアノード活性物質層の反応度は、最も大きくなるであろう。

40

#### 【0054】

この実施例において、アノード電流コレクタ層は、イオンおよび電気の両方の伝導性を有するイオン透過コンダクタ物質を含む。異なる言い方をすると、アノード電流コレクタ層は、厚み、電気伝導率、および、電気化学スタックにおける、イオン透過コンダクタ層の一方側の直に隣接した活性電極物質層と、アノード電流コレクタ層の他方側の直に隣接したセパレータ層との間のキャリアー・イオンの移動を容易なものとするキャリアー・イオンのイオン伝導度を有している。相対的な基本において、デバイスにエネルギーを格納

50

するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層は、そのイオン伝導度より大きい電気伝導度を有する。例えば、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、典型的には、それぞれに、少なくとも 1,000 : 1 であろう。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 5,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 10,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 50,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 100,000 : 1 である。

#### 【0055】

一実施例において、およびデバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、例えば、二次電池が充電され、又は放電される場合、アノード電流コレクタ層は、隣接するセパレータ層のイオン伝導度に匹敵するイオン伝導度を有する。例えば、一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード電流コレクタ層は、セパレータ層のイオン伝導度の少なくとも 50 % である（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度を有している（即ち、それぞれが、0.5 : 1 の比率）。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するアノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するアノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1.25 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するアノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1.5 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオン（アノード電流コレクタ層）のための）イオン伝導度に対するアノード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 2 : 1 である。

#### 【0056】

一実施例において、アノード電流コレクタ層は、さらにアノード活性物質層の電気伝導度より実質的に大きい電気伝導度を有する。例えば、一実施例において、デバイスにエネ

10

20

30

40

50

ルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード活性物質層の電気伝導度に対するアノード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 100 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード活性物質層の電気伝導度に対するアノード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 500 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード活性物質層の電気伝導度に対するアノード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 1000 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード活性物質層の電気伝導度に対するアノード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 5000 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、アノード活性物質層の電気伝導度に対するアノード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 10,000 : 1 である。

#### 【0057】

この実施例において、アノード電流コレクタ層（即ち、セパレータと、アノード電流コレクタ層が挟まれるアノード活性物質層との間の最短距離）の厚みは、電気化学スタックのための層の成分および仕様の構成に依存するであろう。一般的に、アノード電流コレクタ層がイオン透過伝導層である場合、その厚みは少なくとも約 300 オングストロームであろう。例えば、いくつかの実施例において、それは約 300 ~ 800 オングストロームの範囲の厚みを有しているかもしれない。しかしながら、より典型的には、それは約 0.1 マイクロメートルより大きな厚みを有しているであろう。一般的に、イオン透過伝導層は約 100 マイクロメートルより大きくない厚みを有するであろう。したがって、例えば、一実施例において、アノード電流コレクタ層は約 0.1 ~ 約 10 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。さらなる例示として、いくつかの実施例において、アノード電流コレクタ層は約 0.1 ~ 約 5 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。さらなる例示として、いくつかの実施例において、アノード電流コレクタ層は約 0.5 ~ 約 3 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。一般的に、アノード電流コレクタ層の厚みがほぼ一定であることは好ましい。例えば、一実施例において、アノード電流コレクタ層は約 25 % より小さい不均一厚みを有していることが好ましく、そこにおいて、不均一厚みとは、その層の最大厚みからその層の最小厚みを引いて、平均層厚みで割った値として定義される。特定の実施例において、厚みの変化はさらに小さいものである。例えば、いくつかの実施例において、アノード電流コレクタ層は約 20 % より小さい厚み不均一を有する。さらなる例示として、いくつかの実施例において、アノード電流コレクタ層は約 15 % より小さい厚み不均一を有する。いくつかの実施例において、イオン透過伝導層は約 10 % より小さい厚み不均一を有する。

#### 【0058】

好ましい一実施例において、アノード電流コレクタ層は、イオン透過性および電気伝導性に寄与する、電気伝導コンポーネントとイオン伝導コンポーネントとを含むイオン透過伝導層である。典型的には、電気伝導コンポーネントは、メッシュ又はパターン化の表面、フィルムの形の連続電気伝導物質（例えば、連続物質又は金属合金）、又はこの連続電気伝導物質（例えば、連続物質又は金属合金）を含む複合物質を含むであろう。さらに、イオン伝導コンポーネントは、典型的には、細孔を含んでおり、例えば、メッシュの隙間、パターン化金属又は金属層を含む金属合金の間のスペース、金属フィルムにおける細孔、あるいはキャリアー・イオンのための十分な拡散率を有する固体イオン伝導体を含むであろう。特定の実施例において、イオン透過伝導層は、析出された多孔質物質、イオン輸送物質、イオン反応物質、複合物質、又は物理的多孔質物質を含むかもしれない。もし、

10

20

30

40

50

多孔質ならば、例えば、イオン透過伝導層は少なくとも約0.25のボイド率を有する場合があるかもしれない。しかしながら、一般的に、ボイド率は典型的には約0.95を超えるものではないであろう。より典型的には、イオン透過伝導層が多孔質である場合、ボイド率は約0.25～約0.85の範囲にある。いくつかの実施例において、例えば、イオン透過伝導層が多孔質である場合、ボイド率は約0.35～約0.65の範囲にある。

#### 【0059】

図5に示された実施例において、アノード電流コレクタ層28は、アノード活性物質層31のための単一のアノード電流コレクタである。異なる言い方をすると、この実施例において、アノード・バックボーン32はアノード電流コレクタを含まない。しかしながら、他の特定の実施例において、アノード・バックボーン32は任意にアノード電流コレクタを含んでもよい。

10

#### 【0060】

各カソード構造26は、カソード活性物質の混合物を含むカソード活性物質27のいずれを含んでもよい。例えば、リチウムイオン電池のために、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{x}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、などのカソード物質、およびモリブデン酸硫化物。カソード活性物質は、例えば、電気泳動析出、電着、共同析出、又はスラリー析出を含む一連の技術のうちのどれによってもカソード構造を形成するように析出される。典型的な一実施例において、前述のカソード活性物質の1つ、又はその組み合わせは、微粒子形において、電気泳動で析出される。別の典型的な実施例において、 $\text{V}_2\text{O}_5$ のようなカソード活性物質は電着される。別の典型的な実施例において、前述のカソード活性物質の1つ、又はその組み合わせは、微粒子形において、ポリアニリンのような伝導母体において共同析出される。別の典型的な実施例において、前述のカソード活性物質の1つ、又はその組み合わせは、微粒子形において、スラリーで析出される。析出の方法と関係なく、カソード活性物質層は、典型的には、1ミクロンと1mmの間の厚さを有しているであろう。特定の実施例においては、層厚みは5ミクロンと200ミクロンの間であり、また、特定の実施例においては、層厚みは10ミクロンと150ミクロンの間にある。

20

#### 【0061】

各カソード構造26は、図5に示されている実施例において、カソード・サポート36に重なるカソード電流コレクタ34を含む。カソード電流コレクタ34は、アノード電流コレクタのために以前に識別された金属のうちのいずれを含んでもよい、例えば、一実施例において、カソード電流コレクタ34はアルミニウム、炭素、クロミウム、金、ニッケル、 $\text{NiP}$ 、パラジウム、プラチナ、ロジウム、ルテニウム、シリコンとニッケルの合金、チタン、又はそれらの組み合わせ（エイ・エッチ・ホワイトヘッドおよびエム・シュレーベル、電気化学学会のジャーナル（152（11）A2105-A2113（2005））による「リチウムに基づいたバッテリーの正極用の電流コレクタ」参照）を含む。さらなる例示として、一実施例において、カソード電流コレクタ層34は、金、又は金・ケイ素化合物のようなその合金を含む。さらなる例示として、一実施例において、カソード電流コレクタ層34はニッケル、又はニッケル・ケイ素化合物のようなその合金を含む。

30

#### 【0062】

同様に、カソード・サポート36は、アノード・バックボーンのために以前に識別された物質のうちのいずれかを含んでもよい。現在、好ましい物質は、シリコンとゲルマニウムのような半導体物質を含んでいる。しかしながら、代替的に、プラチナ、ロジウム、アルミニウム、金、ニッケル、コバルト、チタン、タンクスチタンおよびそれらの合金のような、炭素に基づいた有機物質あるいは金属が、カソード・サポート構造にまた組み入れられるかもしれない。典型的には、カソード・サポートは、少なくとも約50マイクロメートルの高さを有するであろうし、より典型的には、少なくとも約100マイクロメートルの高さを有するであろうし、そして、使用される製造方法により許容される厚み（最小を含む）のうちのいずれも有するであろう。しかしながら、一般的に、カソード・サポート36は、典型的には、約10,000マイクロメートルより大きくない高さを有するであ

40

50

ろうし、そしてさらに典型的には、約 5,000 マイクロメートルより大きくない高さを有するであろう。さらに、そのような実施例において、カソード電流コレクタ 34 は約 0.5 ~ 50 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。

#### 【 0 0 6 3 】

代替的な実施例において、カソード電流コレクタ 層およびカソード活性物質 層の位置は、図 5 に示されているようなそれらの位置に対して逆である。異なる言い方をすると、いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ 層はセパレータ 層とカソード活性物質 層との間に配置される。そのような実施例において、直に隣接したカソード活性物質 層のためのカソード電流コレクタ は、アノード電流コレクタ 層に関して述べた成分および構成を有しているイオン透過伝導体を含む。即ち、カソード電流コレクタ 層は、イオン伝導性および電気伝導性のイオン透過伝導物質の層を含む。この実施例において、カソード電流コレクタ 層は、厚み、電気伝導率、そして、電気化学スタックにおける、カソード電流コレクタ 層の一方における直に隣接するカソード電流コレクタ 層と、カソード電流コレクタ 層の他方における直に隣接するセパレータ 層との間のキャリアー・イオンの移動を促進する、キャリアー・イオン用のイオン伝導率を有している。この実施例における相対的な基本において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層は、そのイオン伝導度より大きい電気伝導度を有する。例えば、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、典型的には、それぞれに、少なくとも 1,000 : 1 であろう。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 5,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 10,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 50,000 : 1 である。さらなる例示として、そのような一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対する電気伝導度の比率は、それぞれに、少なくとも 100,000 : 1 である。

#### 【 0 0 6 4 】

この実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、例えば、二次電池が充電され、又は放電される場合、カソード電流コレクタ 層は、隣接するセパレータ 層のイオン伝導度に匹敵するイオン伝導度を有する。例えば、一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード電流コレクタ 層は、セパレータ 層のイオン伝導度の少なくとも 50 % である（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度を有している（即ち、それぞれが、0.5 : 1 の比率）。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ 层の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するカソード電流コレクタ 層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において

10

20

30

40

50

、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するカソード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1.25 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度に対するカソード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 1.5 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、セパレータ層の（キャリアー・イオン（カソード電流コレクタ層）のための）イオン伝導度に対するカソード電流コレクタ層の（キャリアー・イオンのための）イオン伝導度の比率は、少なくとも 2 : 1 である。

#### 【0065】

カソード電流コレクタ層がカソード活性物質層とセパレータとの間にある実施例において、カソード電流コレクタは、カソード活性物質層の電気伝導度より実質的に大きい電気伝導度を有するイオン透過伝導層を含む。例えば、一実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード活性物質層の電気伝導度に対するカソード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 100 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード活性物質層の電気伝導度に対するカソード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 500 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード活性物質層の電気伝導度に対するカソード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 1000 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード活性物質層の電気伝導度に対するカソード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 5000 : 1 である。さらなる例示として、いくつかの実施例において、デバイスにエネルギーを格納するために電流が与えられている場合、又はデバイスを放電するために負荷が与えられている場合、カソード活性物質層の電気伝導度に対するカソード電流コレクタ層の電気伝導度の比率は、少なくとも 10,000 : 1 である。

#### 【0066】

この実施例において、カソード電流コレクタ層（即ち、セパレータと、カソード電流コレクタ層が挟まれるカソード活性物質層との間の最短距離）の厚みは、電気化学スタックのための層の成分および仕様の構成に依存するであろう。一般的に、カソード電流コレクタ層がイオン透過伝導層である場合、その厚みは少なくとも約 300 オングストロームであろう。例えば、いくつかの実施例において、それは約 300 ~ 800 オングストロームの範囲の厚みを有しているかもしれない。しかしながら、より典型的には、それは約 0.1 マイクロメートルより大きな厚みを有しているであろう。この実施例において、カソード電流伝導体は、典型的には、約 100 マイクロメートル未満の厚みを有するであろう。したがって、例えば、一実施例において、カソード電流コレクタ層は約 0.1 ~ 約 10 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。さらなる例示として、いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ層は約 0.1 ~ 約 5 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。さらなる例示として、いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ層は約 1 ~ 約 3 マイクロメートルの範囲の厚みを有するであろう。一般的に、カソード電流コレクタ層の厚みがほぼ一定であることは好ましい。例えば、一実施例において、イオン透過伝導層（カソード電流コレクタ層）は、約 25 % 未満の厚み不均一率を有している

10

20

30

40

50

ことが好ましく、そこにおいて、厚み不均一率とは、その層の最大厚みからその層の最小厚みを引いて、平均層厚みで割った値として定義される。特定の実施例において、厚みの変化はさらに小さいものである。例えば、いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ層は約20%未満の厚み不均一率を有する。さらなる例示として、いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ層は約15%未満の厚み不均一率を有する。いくつかの実施例において、カソード電流コレクタ層は約10%未満の厚み不均一率を有する。

#### 【0067】

好ましい一実施例において、カソード電流コレクタ層は、アノード電流コレクタに関連して述べたように、イオン透過性および電気伝導性に寄与する、電気伝導コンポーネントとイオン伝導コンポーネントとを含むイオン透過伝導層である。典型的には、電気伝導コンポーネントは、メッシュ又はパターン化の表面、フィルムの形の連続電気伝導物質（例えば、連続物質又は金属合金）、又はこの連続電気伝導物質（例えば、連続物質又は金属合金）を含む複合物質を含むであろう。さらに、イオン伝導コンポーネントは、典型的には、細孔を含んでおり、例えば、メッシュの隙間、パターン化金属又は金属層を含む金属合金の間のスペース、金属フィルムにおける細孔、あるいはキャリアー・イオンのための十分な拡散率を有する固体イオン伝導体を含むであろう。特定の実施例において、イオン透過伝導層は、析出された多孔質物質、イオン輸送物質、イオン反応物質、複合物質、又は物理的多孔質物質を含むかもしれない。もし、多孔質ならば、例えば、イオン透過伝導層は少なくとも約0.25のボイド率を有する場合があるかもしれない。しかしながら、一般的に、ボイド率は典型的には約0.95を超えるものではないであろう。より典型的には、イオン透過伝導層が多孔質である場合、ボイド率は約0.25～約0.85の範囲にある。いくつかの実施例において、例えば、イオン透過伝導層が多孔質である場合、ボイド率は約0.35～約0.65の範囲にある。

#### 【0068】

一実施例において、電極電流コレクタ層（即ち、アノード電流コレクタ層、又はカソード電流コレクタ層）によって含まれたイオン透過伝導層は、セパレータ層と電極活性物質層との間に配置されたメッシュを含む。メッシュは、電気伝導物質のメッシュ糸により定義された隙間を有する。例えば、電極活性物質層がアノード活性物質層である場合、メッシュは、炭素、コバルト、クロミウム、銅、ニッケル、チタン、あるいはそれらの1以上の合金の糸を含む。さらなる例示として、電極活性物質層がカソード活性物質層である場合、メッシュは、アルミニウム、炭素、クロミウム、金、NiP、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、チタンあるいはそれらの1以上の合金の糸を含む。一般的に、メッシュは少なくとも約2マイクロメートルの厚み（即ち、メッシュの糸は直径を有する）を有するであろう。典型的な一実施例において、メッシュは少なくとも約4マイクロメートルの厚みを有する。別の典型的な実施例において、メッシュは少なくとも約6マイクロメートルの厚みを有する。別の典型的な実施例において、メッシュは少なくとも約8マイクロメートルの厚みを有する。先に述べた実施例の各々では、メッシュ（即ち、メッシュ糸の間の隙間を構成するメッシュの比率）の開口領域比率は、好ましくは少なくとも0.5である。例えば、先に述べた実施例の各々では、メッシュの開口領域比率は少なくとも0.6かもしれない。さらなる例示として、先に述べた実施例の各々では、メッシュの開口領域比率は少なくとも0.75かもしれない。さらなる例示として、先に述べた実施例の各々では、メッシュの開口領域比率は少なくとも0.8かもしれない。先に述べた実施例の各々においては、しかしながら、一般的に、電極活性物質層の厚みに対するメッシュの糸の間の平均距離の比率は、100:1にすぎない。例えば、先に述べた実施例の各々では、電極活性物質層の厚みに対するメッシュの糸の間の平均距離の比率は、50:1にすぎない。さらなる例示として、先に述べた実施例の各々では、電極活性物質層の厚みに対するメッシュの糸の間の平均距離の比率は、25:1にすぎない。有利には、メッシュの一端又は両端は、溶着、又は他の方法として集められた電流を電池の外側の環境に運ぶことができるように金属タブ若しくは他のコネクタに接続されてもよい。

#### 【0069】

10

20

30

40

50

一実施例において、電極電流コレクタ層（即ち、アノード電流コレクタ層、又はカソード電流コレクタ層）により含まれたイオン透過伝導層は、以前に述べたように、金属又はその合金のメッシュを含み、そして、メッシュの糸の間の隙間は開口し、電解質が浸透しているかもしれない多孔質物質で充填されているかもしれないし、又は、それらがキャリアー・イオンが拡散するかもしれない非多孔質物質を含んでいるかもしれない。多孔質物質で充填されている場合、多孔質物質は、典型的には、少なくとも約0.5のボイド率を有するであろう。そして、いくつかの実施例において、ボイド率は、少なくとも0.6、0.7、又は少なくとも約0.8もあるでしょう。典型的な多孔質物質は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ のようにセラミックの微粒子の凝集体、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリル樹脂およびその共重合体のようなポリマーの微粒子の凝集体を含む。メッシュの隙間に配置されるかもしれない典型的な非多孔質の物質は、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （NASICON）、 $\text{Li}_{2+\frac{2}{x}}\text{Zn}_{1-\frac{1}{x}}\text{GeO}_4$ （LISICON）およびリチウム・リン・オキシ窒化物（LiPON）のような固体イオン伝導体を含む。

#### 【0070】

一実施例において、電極電流コレクタ層（即ち、アノード電流コレクタ層又はカソード電流コレクタ層）によって含まれたイオン透過伝導層は、直に隣接したセパレータ層又は直に隣接した電極活性材料層（即ち、直に隣接するアノード活性物質層、又は直に隣接するカソード活性物質層）の表面上に析出された、または別 の方法で形成された伝導性ラインを含む。この実施例において、伝導性ラインは、メッシュ要素に関して以前に識別された金属（又はその合金）のうちのいずれかを含んでもよい。例えば、イオン透過伝導層がセパレータ層とアノード活性物質層との間に配置されている場合、伝導性ラインは、炭素、コバルト、クロミウム、銅、ニッケル、チタン、又はそれらの1以上の合金を含むかもしれない。イオン透過伝導層がセパレータ層とカソード活性物質層との間に配置されている場合、伝導性ラインは、アルミニウム、炭素、クロミウム、金、 $\text{NiP}$ 、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、チタンあるいはそれらの1以上の合金を含むかもしれない。一般的に、伝導性ラインは少なくとも約2マイクロメートルの厚みを有するであろう。典型的な一実施例では、伝導性ラインは少なくとも約4マイクロメートルの厚みを有する。別の典型的な実施例では、伝導性ラインは少なくとも約6マイクロメートルの厚みを有する。別の典型的な実施例では、伝導性ラインは少なくとも約8マイクロメートルの厚みを有する。先に述べた実施例の各々では、電極活性物質層の厚みに対する伝導性ライン間の平均距離の比率が、それぞれ、100:1にすぎない。例えば、先に述べた実施例の各々では、電極活性物質層の厚みに対する伝導性ライン間の平均距離の比率が、それぞれ、50:1にすぎない。さらなる例示として、先に述べた実施例の各々では、電極活性物質層の厚みに対する伝導性ライン間の平均距離の比率が、それぞれ、25:1にすぎない。有利には、伝導性ラインの1つ以上の端部は、溶着、又は他の方法として集められた電流を電池の外側の環境に送ることができるよう金属タブ若しくは他のコネクタに接続されてもよい。

#### 【0071】

一実施例において、電極電流コレクタ層（即ち、アノード電流コレクタ層又はカソード電流コレクタ層）によって含まれたイオン透過伝導層は、以前に述べたように、金属又はその合金の伝導性ラインを含み、あるいは、塗布された物質の表面のスペースは開口しているかもしれないし、あるいは、それは、電解質が浸透しているかもしれない多孔質物質で充填され、あるいは、それは、キャリアー・イオンが拡散するかもしれない非多孔質物質を含んでいるかもしれない。多孔質物質で充填されている場合、多孔質物質は、典型的には、少なくとも約0.5のボイド率を有するであろう。そして、いくつかの実施例において、ボイド率は、少なくとも0.6、0.7、又は少なくとも約0.8もあるであろう。典型的な多孔質物質は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ あるいは $\text{Si}_3\text{N}_4$ のようにセラミックの微粒子の凝集体、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリル樹脂およびその共重合体のようなポリマーの微粒子の凝集体を含む。伝導性ライ

10

20

30

40

50

ン間に配置されるかもしれない典型的な非多孔質の物質は、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NASICON)、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$  (LISICON) およびリチウム・リン・オキシ窒化物 (LiPON) のような固体イオン伝導体を含む。

#### 【0072】

一実施例において、電極電流コレクタ層 (即ち、アノード電流コレクタ層又はカソード電流コレクタ層) によって含まれたイオン透過伝導層は、多孔質金属層のような多孔質層又はフィルムを含む。例えば、電極活性物質層がアノード活性物質層ある場合、多孔質層は、炭素、コバルト、クロミウム、銅、ニッケル、チタン、又はそれらの 1 以上の合金の多孔質層を含むかもしれない。さらなる例示として、電極活性物質層がカソード活性物質層である場合、多孔質層は、アルミニウム、炭素、クロミウム、金、NiP、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、チタン、又はそれらの 1 以上の合金の多孔質層を含むかもしれない。そのような多孔質層を形成する典型的な析出技術は、無電解析出、電気析出、スパッタリングのような真空蒸着技術、置換めっき、化学蒸着および物理蒸着のような蒸着技術、選択エッチングが続く共同析出、およびバインダーを伴う金属微粒子のスラリー・コーティングを含む。一般的に、そのような多孔質層のボイド率は、少なくとも 0.25 であることが好ましい。例えば、一実施例において、多孔質金属層のボイド率は、少なくとも 0.4、少なくとも 0.5、少なくとも 0.6、少なくとも 0.7 および約 0.75 までであろう。望ましい電気伝導度を提供するために、層は典型的には少なくとも約 1 マイクロメートルの厚みを有するであろう。いくつかの実施例では、層は少なくとも 2 マイクロメートルの厚みを有するであろう。いくつかの実施例では、層は少なくとも 5 マイクロメートルの厚みであろう。しかしながら、一般的に、層の厚みは、典型的には 20 マイクロメートルを超えることがなく、さらに典型的には約 10 マイクロメートルを超えないであろう。任意的に、そのような金属層あるいはフィルムは、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、又は他の重合体、又はセラミック物質のようなバインダーを含む。

#### 【0073】

さらにもう一つの代替の実施例では、電極電流コレクタ層 (即ち、アノード電流コレクタ層又はカソード電流コレクタ層) によって含まれたイオン透過伝導層は、金属充填イオン導電性高分子コンポジットフィルムを含む。例えば、イオン透過伝導層は、ポリエチレンオキシド、又はアルミニウム、炭素、金、チタン、ロジウム、パラジウム、クロミウム、NiP、あるいはルテニウム、若しくはそれらの合金のような導体を含むポリマーゲル電解質のようなイオン伝導フィルムを含むかもしれない。しかしながら、典型的には、固体イオン伝導体は、比較的低いイオン伝導率を有しており、したがって、層は望ましいイオン伝導度を提供するように比較的薄い必要がある。例えば、そのような層は約 0.5 ~ 約 10 マイクロメートルの範囲の厚みを有しているかもしれない。

#### 【0074】

さらにもう一つの代替の実施例では、電極電流コレクタ層 (即ち、アノード電流コレクタ層又はカソード電流コレクタ層) によって含まれたイオン透過伝導層は、金属又は金属合金、好ましくはリチウムを備えた金属間化合物を形成しないもの多孔質層を含む。この実施例では、例えば、イオン透過伝導層は、銅、ニッケルおよびクロミウムから成るグループから選ばれた少なくとも 1 つの金属、あるいはそれらの合金を含むかもしれない。例えば、そのような一実施例では、電極電流コレクタ層は、多孔質の銅、多孔質のニッケル、銅またはニッケルの多孔質の合金、又はそれらのコンビネーションを含む。さらなる例示として、そのような一実施例では、電極電流コレクタ層は多孔質の銅あるいはその多孔質の銅のケイ素化合物のような合金を含む。さらなる例示として、そのような一実施例では、電極電流コレクタ層は多孔質のニッケルあるいはその多孔質のニッケル・ケイ素化合物のような多孔質の合金を含む。このパラグラフにおいて記載された先に述べた実施例の各々においては、電極電流コレクタ層 (即ち、直に隣接した電極活性物質層と直に隣接したセパレータ層との間の最短距離) の厚みは、一般的に、少なくとも約 0.1 マイクロメートルであろうし、典型的には、約 0.1 ~ 10 マイクロメートルの範囲にあるであろう。このパラグラフにおいて記載された先に述べた実施例の各々においては、電極電流コレ

10

20

30

40

50

クタ層は、約0.25～約0.85の範囲のボイド率の多孔質であるかもしれないし、特定の実施例においては約0.35～約0.45の範囲のボイド率かもしれない。

#### 【0075】

好みの一実施例では、アノード電流コレクタ層は置換めっきのステップを含むプロセスによって形成される。この実施例では、アノード活性物質層は好ましくはシリコンを含み、そして、その層は、メタルのイオンと、シリコンの溶解部分のための溶解コンポーネントとを含む溶液に接触している。そのシリコンは溶解されており、溶液における金属は、シリコンの溶解により提供された電子により低減されており、その金属はアノード活性物質層に析出し、そして、メタル-シリコン合金層を形成するようにアニーリングしている。「溶解コンポーネント」は、半導体物質の溶解を促進する成分に言及する。溶解コンポーネントは、フッ化物、塩化物、過酸化物、水酸化物、過マンガン酸塩などを含む。好みの溶解コンポーネントは、フッ化物と水酸化物である。最も好まれる溶解コンポーネントは、フッ化物である。金属は、好みのニッケルと銅を伴う前述の金属のいずれかでもよい。有利には、結果として生じる層は、約0.15～約0.85のボイド率を有する多孔質である。さらに、結果として生じるイオン透過伝導層の厚みは、約100ナノメーターと3マイクロメートルの間となるように制御される。もし望むならば、より厚い層を形成することができる。

#### 【0076】

再び図5参照して、セパレータ層38は各アノード構造24と各カソード構造26との間に配置される。セパレータ層38は、例えば、微孔ポリエチレン、ポリプロピレン、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ など(P.アロラおよびJ.ツアン、「電池セパレータ」のケミカルレビュー2004、104、4419-4462)を含む二次電池セパレータとして通常使用される物質のうちのいずを含んでもよい。そのような物質は、例えば、微粒子セパレータ物質の電気泳動析出、微粒子セパレータ物質のスラリー析出(スピンまたはスプレーコーディングを含む)、又はイオン伝導微粒子セパレータ物質のスパッタコーティングにより析出されるかもしれない。セパレータ層38は、例えば、約5～100マイクロメートルの厚さ(隣接したアノード構造および隣接したカソード構造を分離している距離)、および約0.25～約0.75のボイド率を有しているかもしれない。

#### 【0077】

動作においては、セパレータは、非水性電解質二次電池に従来使用されているいかなる非水性電解質を含む非水性電解質で浸透してはならない。典型的には、非水性電解質は、有機溶媒に溶かされたリチウム塩を含む。典型的なリチウム塩は、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCl$ および $LiBr$ のような無機のリチウム塩と、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiNSO_2CF_3$ 、 $LiNSO_2CF_5$ 、 $LiNSO_2C_4F_9$ 、 $LiNSO_2C_5F_{11}$ 、 $LiNSO_2C_6F_{13}$ および $LiNSO_2C_7F_{15}$ のような有機のリチウム塩を含んでいる。リチウム塩を溶解する典型的な有機溶媒は、環状エステル、チェーン・エステル、環状エーテルおよびチェーン・エーテルを含む。環状エステルの具体例は、プロピレン・カーボネート、ブチレン炭酸塩、-ブチロラクトン、ビニレン炭酸塩、2メチル-ブチロラクトン、アセチル-ブチロラクトン、および-バレロラクトンを含む。チェーン・エステルの具体例は、ジメチル炭酸塩、炭酸ジエチル、ジブチル炭酸塩、ジプロピル炭酸塩、メチル炭酸エチル、メチル・ブチル炭酸塩、メチルのプロピル基の炭酸塩、エチル・ブチル・カーボネート、エチルのプロピル基の炭酸塩、ブチルのプロピル基の炭酸塩、アルキル基のプロピオン酸エステル、ジアルキルマロン酸エステル、およびアルキル・アセタートを含む。環状エーテルの具体例は、テトラヒドロフラン、アルキル・テトラヒドロフラン、ジアルキル・テトラヒドロフラン、アルコシキル・テトラヒドロフラン、ジアルコシキル・テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、および1,4-ジオキソランを含む。チェーン・エーテルの具体例は1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシタン、ジエチルエーテル、エチレングリコール・ジアルキル・エーテル、ジエチレン・グリコール・ジアルキル・エーテル、ト

10

20

30

40

50

リエチレン・グリコール・ジアルキル・エーテル、およびテトラエチレン・グリコール・ジアルキル・エーテルを含む。

【0078】

ここで図6を参照すると、アノード構造24は、ベース22に近位のボトム面B、ベース22に遠位のトップ面T、およびトップ面Tからボトム面Bまで延びる側面S1、S2を有する。側面S1は、ベース22の表面に対して角度 $\theta$ で交差しており、側面S2はベース22の表面に対して角度 $\phi$ で交差している。好ましい実施例では、 $\theta$ はほぼ等しく、そして $80^\circ$ と $100^\circ$ の間である。例えば、一実施例では、 $\theta$ はほぼ等しく、 $90^\circ \pm 5^\circ$ である。特に好ましい実施例では、 $\theta$ は実質的に同じであり、ほぼ $90^\circ$ である。交差の角度と無関係に、各々の側面S1およびS2の表面の大部分が基準面、この実施例においてはベース22の表面、に対して実質的に垂直であることが概ね好ましい。異なった言い方をすると、各々の側面S1およびS2の大部分の表面が、基準面(図示されているようにベース22の表面)と約 $80^\circ$ と $100^\circ$ との間の角度で交差する面(複数の面)にあり、より好ましくは、 $90^\circ \pm 5^\circ$ の角度で交差することが、概ね好ましい。また、トップ面Tが側面S1およびS2に実質的に垂直であり、ベース22の表面と実質的に平行であることが概ね好ましい。例えば、現在好ましい一実施例では、ベース22は実質的に平面を有しており、アノード構造24はベース22の平面に実質的に平行なトップ面Tを有しており、そして、側面S1とS2はベース22の平面に実質的に垂直である。

【0079】

ここで図7を参照すると、多孔質層31は、細孔60および細孔軸62を有するアノード活性物質を含む。好ましい実施例では、アノード活性物質は多孔質シリコン、又はニッケル・シリサイドのようなシリコンの合金を含む。細孔60のサイズ、形状および対称性は、異なっているかもしれないが、細孔軸62は、(i)側面S1に近位である多孔質層31の領域において側面S1に主に垂直、(ii)側面S2に近位である多孔質層31の領域において側面S2に主に垂直、そして(iii)トップ面Tに近位である多孔質層31の領域においてトップ面Tに主に垂直であろう(図6参照)。したがって、側面S1およびS2がベース22の表面に実質的に垂直な場合、細孔軸62は、(i)側面S1およびS2に近位である多孔質層31の領域においてベースBの表面に主に平行であり、そして、(iii)トップ面Tに近位である多孔質層31の領域において、ベース22の表面に主に垂直であろう(図6参照)。さらに、一実施例において、トップ面Tに近位の多孔質層31の領域における細孔の大きさ、壁の大きさ、細孔の深さ、細孔の形態は、面S1およびS2に近位の多孔質層31の領域における壁の大きさ、細孔の深さ、細孔の形態とは異なるかもしれない。

【0080】

図8~9は、本発明のアノード・バックボーンおよびカソード・サポートを製造するための工程の一実施例を示す略図である。ここに、図8を参照して、シリコン・ウエハー50は、ベース22に従来の手段によって付着されている。ベースは、基板と同じ大きさを持っていてもよく、基板より寸法的に大きいか、小さいくてもよい。例えば、ウエハー50およびベース22は一緒にアノード接合されるか、接着剤を使用して固着されるか、または高分子層がもとの場所に形成されてもよい。以前に示したように、ベース50は、グラス、セラミック、ポリマー、又は後に続く処理工程において十分な堅さを提供する他の物質の層を含んでもよい。あるいは、シリコン・オン・インシユレーター・ウエハーは出発原料として使用されてもよい。

【0081】

ここで、図9を参照して、フォトレジストは、望ましいバックボーン構造を提供するためにウエハー50上にパターン化されており、アノード・バックボーンおよびカソード・サポートを提供するために化学的にエッチングされる。結果として生じるアノード・バックボーン32は、長さLAB、高さHABおよび幅WABを有しており、高さHABはベース22の表面に垂直な方向に測定され、長さLABおよび幅WABは、ベース22の表

10

20

30

40

50

面に平行である方向に測定される。典型的には、W A B は少なくとも 5 マイクロメートルであり、H A B は少なくとも 50 マイクロメートルであり、L A B は少なくとも 1,000 マイクロメートルであるであろう。結果として生じるカソード・サポート 36 には長さ L C B、高さ H C B および幅 W C B を有しており、高さ H C B はベース 22 の面に垂直な方向に測定され、そして長さ L C B および幅 W C B も測定される。

#### 【0082】

アノード・バックボーンおよびカソード・サポートが図示されている実施例が形成された後、カソード・サポートは覆われ、アノード・バックボーン 32 は、以前に述べたように、アノード・バックボーン 32 の上に少なくとも 0.1 のボイド容量率を有している微細構造シリコンの層を形成するように処理される。その後、カソードはさらされ、そしてアノード電流コレクタは、アノード活性物質層上に形成され、そしてカソード電流コレクタはカソード・サポート上に形成される。カソード物質がカソード電流コレクタに選択的に析出された後、セパレータはカソード物質とアノード電流コレクタとの間に析出され、それぞれの電流コレクタはバッテリー・タブに接続され、そして、全体の組み立て品は従来のバッテリー・ポーチに挿入される。従来のバッテリー・ポーチは、リチウム塩を含んでいる従来のリチウム電池電解質および有機的な炭酸塩（プロピレン・カーボネート + エチレン・カーボネート）の混合物が充填されており、電気的接続を形成するために、ポーチ外側に延びるワイヤーで真空シーラーを使用して密封されている。代替の一実施例において、2つ以上のダイの各々が1つ以上のアノードおよび1つ以上のカソードを含んで前述のように組み立てられており、2つ以上のダイは、電池を形成するために全体の組み立て品が従来の電池ポーチ内に挿入される前に、スタックの内部に配置され、バッテリー・タブに電気的に接続される。

#### 【0083】

ここで図 10 を参照して、本発明の三次元バッテリー 10 の一実施例は、バッテリー容器 12、ダイ・スタック 14、および外部エネルギー供給あるいは消費者（図示せず）にダイ・スタック 14 を電気的に接続するためタブ 16、18 を含む。携帯電話およびコンピューターのようなポータブル電子機器用リチウムイオン電池のために、例えば、電池容器 12 はポーチあるいは他の従来の電池容器でもよい。ダイ・スタック 14 は、いくつかのダイを含み、それぞれのダイがアノードがタブ 16 に電気的に接続されており、カソードがタブ 18 に電気的に接続されて互いに入り込んだ一連のアノードとカソードを有する電池セルを含んでいる。垂直のスタックにおけるダイの数は臨界的なものではなく、例えば、典型的なスタックにおいて、2 ~ 20 の範囲を含む 1 ~ 50 までの範囲でもよい。

#### 【0084】

ここで図 11 を参照すると、一実施例では、電気化学スタック 610 は基準面 601、および基準面 601 から概ね垂直に突出するバックボーン 603 を含む。電気化学スタック 610 のカソード要素はカソード電流コレクタ層 620 およびカソード活性物質層 618 を含む。電気化学スタック 610 のアノード要素はアノード活性物質層 612、およびアノード電流コレクタ層として機能するイオン透過伝導層 614 を含む。好ましくは、イオン透過伝導層 614 は、バックボーン 603 の頂部、即ち、それは基準面 601 から遠位バックボーンの表面に厚みを有している。即ち、バックボーン 603 の側面（頂部と基準面 601 との間の表面）のイオン透過層の厚みより大きい。例えば、一実施例では、バックボーンの頂部のイオン透過伝導体の厚みは、側面上のイオン透過伝導体の厚みの 110 % から 2,000 % である。さらなる例示として、一実施例では、バックボーンの頂部の厚みは、側面上のイオン透過伝導体の厚みの 200 % から 1,000 % である。一実施例において、バックボーンの頂部におけるイオン透過伝導体の透過率は、側面上のイオン透過伝導体であるものよりキャリアー・イオン（例えば、リチウムイオン）に対する浸透性が小さく、キャリアー・イオンを透過しないかもしれない。セパレータ層 616 はイオン透過伝導層 614 およびカソード活性物質層 618 との間にある。カソード電流コレクタ層 620 は、カソード接点（図示せず）に電気的に接続され、イオン透過伝導層 614 はアノード接点（図示せず）に電気的に接続される。図示を容易なものとするために、1

10

20

30

40

50

つのアノード・バックボーンおよび2つのカソード・バックボーンだけを図11に表示する。しかしながら、実際的には、電気化学スタックは、典型的には、適用に応じてスタックあたりの数で、アノードおよびカソードのバックボーンが交代的に続くものを含む。

#### 【0085】

ここで図12を参照して、一実施例では、電気化学スタック610は基準面601、および基準面601から概ね垂直に突出するバックボーン603を含む。電気化学スタック610のカソード要素はカソード電流コレクタ層620およびカソード活性物質層618を含む。電気化学スタック610のアノード要素の各々は、(基準面601に直交する方向において基準面から測定された)高さHAを有するアノード活性物質層612、およびアノード電流コレクタ層として機能するイオン透過伝導層614を含む。セパレータ層616はイオン透過伝導層614およびカソード活性物質層618の間にある。この実施例では、アノード活性物質層612が、バックボーン603の頂部と側面の上にあり、カソード活性物質618がバックボーン603の頂部と側面の近位にある。その結果、電気化学スタック610を含むエネルギー・ストレージ・デバイスの充電中および放電中において、キャリアー・イオンは、基準面601に対して2つの方向に同時に移動する；キャリアー・イオンは、(バックボーン603の側面上のアノード活性物質612に入る(吸収される)又は離れる(離脱される)ように)基準面601に対して概ね平行な方向、および(バックボーン603のトップ面でアノード活性物質612に入る(吸収される)又は離れる(離脱される)ように)基準面601に対して概ね直交する方向に移動する。カソード電流コレクタ層620は、カソード接点(図示せず)に電気的に接続され、イオン透過導体層614はアノード接点(図示せず)に電気的に接続されている。図示を容易にするために、3つのアノード・バックボーンおよび2つのカソード・バックボーンだけを図12に示す。また、図示は、図において示された割れ目の左側のアノード要素およびカソード要素が図において示された割れ目の右側の2つのアノードおよび1つのカソードの要素と直に隣接しないことを示すように、一部分を分離した断片で示す。しかしながら、実際的には、電気化学スタックは、前述したように、典型的には、適用に応じてスタックあたりの数で、アノードおよびカソードのバックボーンが交代的に続くものが含まれる。図示されているよう、電気化学スタック610は少なくとも1つのアノード活性物質層612を含み、そのアノード活性物質層612が、電気化学スタック610により含まれたアノード活性物質層のポピュレーションの部材のための最大値HAを超える直線的距離DLにより互いに分かれている。(異なる言い方をすると、アノード活性物質層は、電気化学スタック610により含まれたアノード活性物質層のポピュレーションのなかに少なくとも1つのアノード活性物質層が存在し、電気化学スタック610が、ポピュレーションにおけるアノード活性物質層の全てにおける最大高さを有するアノード活性物質層の最大値HAを超える直線的距離DLにより分けられている。)したがって、例えば、直線的距離DLによって互いに分けられたアノード活性物質層612の組の図示された2つの部材は、電気化学スタック610により含まれるポピュレーションにおける一つ以上介在しているカソード活性物質層618およびアノード活性物質層612により互いに分けられるかもしれない(例えば、図4A、4B、4C、4D、4E、および関連する記述参照)。

#### 【0086】

ここで図13を参照すると、一実施例では、電気化学スタック710は、互いに入り込むアノード活性物質層712およびカソード物質層718を含む。電気化学スタック710のカソード要素は、さらにカソード電流コレクタ層720を含み、そして電気化学スタックのアノード要素は、アノード電流コレクタとして機能するイオン透過伝導層714を含む。セパレータ716は、イオン透過伝導層714とカソード活性物質層718との間にある。サポート層705、707は、互いに入り込むアノード活性物質層712の機械的な支持を提供する。図12には示されませんが、一実施例では、図2に示し、関連して述べたように、アノード活性物質層712およびカソード活性物質層718はバックボーンにより支持されてもよい。

#### 【0087】

10

20

30

40

50

以下の限定しない例示は本発明をさらに説明するために提供される。

#### 具体例

##### 具体例 1

###### 【 0 0 8 8 】

100 μm / 1 μm / 675 μm (デバイス層 / 絶縁層 / 支持層) の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター (S O I) ウエハーは、サンプルとして使用された。2000 のシリコンダイオードのハードマスク層は、デバイスシリコン層の頂部上にスパッタリングされた。その後、このウエハーは 5 μm のレジストがスピニコーティングされ、そして、100 μm のハニコーム壁厚で 200 μm のギャップ厚でハニコーム形状の構造を得るために、マスクでパターン化された。その後、イオン・ミリングによってシリコン・ジオキサイド (二酸化ケイ素) を除去するために、フォトレジストがフォトマスクとして使用された。10

###### 【 0 0 8 9 】

二酸化ケイ素とフォトレジストの組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッチング (D R I E) を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。ハニコーム・ギャップにおけるデバイス層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、D R I E が実行され、酸化膜上で停止された。使用されたオーバーエッチング時間は、トレンチ (溝) ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総 D R I E 時間の 10 % であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。20

###### 【 0 0 9 0 】

頂部マスク酸化膜は、バッファード・オキサイド・エッチと水溶液を薄めて (5 : 1) 1 分間サンプルを浸けることにより除去された。トレンチ (溝) の底における絶縁酸化膜が完全にエッチングされないように、溶解時間は調整されている。

###### 【 0 0 9 1 】

その後、シリコン・サンプルは蒸発室に挿入され、そして 100 の金 (A u) がサンプル表面に析出される。このプロセスは、ハニコーム構造の頂部上に金をもたらし、その側面壁、およびボトム面の酸化膜上にももたらした。シリコン支持層は、接着テープ・マスクによってこの時間保護されていた。このサンプルは、多孔質シリコン層を形成するために 30 で沸化水素酸 (49 %) および過酸化水素 (30 %) の容積にして 1 : 1 の溶液の中に連続的に浸された。多孔質シリコンの深さはエッチング時間を変えることにより調整された。多孔質シリコン形成の概算率は 750 ~ 1000 nm / 分であった。30 μm の目標細孔深さに到達したとき、その部分を削除し乾燥した。結果として生じる多孔質シリコン層はおよそ 0.3 のボイド容量率を有していた。30

###### 【 0 0 9 2 】

その後、サンプルが乾燥され、横に切って、撮影した。図 14 に示したように、乾燥され、横に切られたサンプルの細孔は、ベース酸化膜に平行な方向に主に配向している。

##### 具体例 2

###### 【 0 0 9 3 】

100 μm / 1 μm / 675 μm (デバイス層 / 絶縁層 / 支持層) の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター (S O I) ウエハーは、サンプルとして使用された。1000 のパラジウム (P b) は、2000 のシリコン・ジオキサイド (二酸化ケイ素) のハードマスク層に続くデバイス層の頂部上にスパッタリングされた。その後、このウエハーは 5 μm のレジストがスピニコーティングされ、そして、図 3 に示すように、互いに分離するように、2つの互いに入り込んだコームを伴うコーム形状構造を得るために、マスクでパターン化された。2つの互いに入り込んだコームは、それぞれのサイドにランディング・パッドをまた有しており、それらのサイドは分離され、処理のための、および最終電池のためのコンタクト・パッドとして機能するかもしれない。その後、イオン・ミリングによって二酸化ケイ素とパラジウムを除去するために、フォトレジストはフォトマスクとして使用された。4050

## 【0094】

二酸化ケイ素、フォトレジストおよびパラジウム (Pb) の組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッチング (DRIE) を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。マスク・ギャップにおける素子層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、DRIE が実行され、酸化膜上で停止された。使用されるオーバーエッチング時間は、トレンチ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総 DRIE 時間の 10 % であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。この点において、2つのコームは、DRIE によって電気的に分離された。

## 【0095】

10  
頂部マスク酸化膜は、バッファード・オキサイド・エッチ溶液を薄めて (5 : 1) 1 分間サンプルを浸けることにより除去された。トレンチ (溝) の底における絶縁酸化膜が完全にエッチングされないように、溶解時間は調整されている。

## 【0096】

構造物のようなコームの分離されたペアの 1 つが、パラジウム伝導体を通して電気的に接続され、電気泳動レジスト・バスに浸積された。市販の電気泳動レジストが使用され (シップリー EAGLE)、また、コームはレジスト・コーティングを形成するために、120 秒間 50 V で電気泳動で析出された。ダイはレジストを固くするために 30 分間 120 で焼かれた。このレジストは、後の金属析出ステップにおける保護層として機能する。  
20

## 【0097】

その後、シリコン・サンプルは蒸発室に挿入され、100 の金 (Au) がサンプル表面に析出された。この金析出プロセスは、コームの頂部上に金をもたらし、その側面壁、およびボトム面の酸化膜上にももたらした。しかしながら、コームのうちの 1 つの上に存在するフォトレジストは、金 (Au) を 2 つのコーム構造のうちの 1 つだけのシリコンに接続させた。シリコン支持層もまた、このとき、接着テープ・マスクによって保護される。このサンプルは、多孔質シリコン層を形成するために、30 で、沸化水素酸 (49 %) および過酸化水素 (30 %) の容積にして 1 : 1 の溶液の中に連続的に浸された。多孔質シリコンの深さはエッチング時間を変えることにより調整された。多孔質シリコン形成の概算率は 750 ~ 1000 nm / 分であった。30 μm の目標細孔深さに到達したとき、その部分を削除し乾燥した。結果として生じる多孔質シリコン層はおよそ 0.3 のボイド容量率を有していた。  
30

## 【0098】

多孔質シリコンは、コーム・セット上でのみ形成され、その上にパターン化された電気泳動レジストを持っていないコーム・セットであった。その後、多孔質シリコン・セットはリチウムイオン電池におけるアノードとして使用されてもよい。電気泳動レジストは、続けて 15 分間アセトンにおいて剥がされた。

## 具体例 3

## 【0099】

100 μm / 1 μm / 675 μm (デバイス層 / 絶縁層 / 支持層) の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター (SOI) ウエハーは、サンプルとして使用された。100 のパラジウム (Pb) は、2000 のシリコン・ジオキサイド (二酸化ケイ素) のハードマスク層に続くデバイス層の頂部上にスパッタリングされた。その後、このウエハーは 5 μm のレジストがスピンドルコートで形成され、そして、図 3 に示すように、互いに分離するように、2つの互いに入り込んだコームを伴うコーム形状構造を得るために、マスクでパターン化された。2つの互いに入り込んだコームは、それぞれのサイドにランディング・パッドを有しており、それらは分離され、処理のための、および最終電池のためのコンタクト・パッドとして機能するかもしれない。その後、イオン・ミリングによって二酸化ケイ素とパラジウムを除去するために、フォトレジストはフォトマスクとして使用された。  
40  
50

## 【0100】

二酸化ケイ素、フォトレジストおよびパラジウム (Pd) の組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッチング (DRIE) を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。マスク・ギャップにおける素子層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、DRIE が実行され、酸化膜上で停止する。使用されるオーバーエッチング時間は、トレンチ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総 DRIE 時間の 10 % であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。この点において、2つのコームは、DRIE によって電気的に分離された。

## 【0101】

10

頂部マスク酸化膜は、バッファード・オキサイド・エッチと水溶液を薄めて (5 : 1) 1 分間サンプルを浸けることにより除去された。トレンチ (溝) の底における絶縁酸化膜が完全にエッチングされないように、溶解時間は調整されている。

## 【0102】

構造物のようなコームの分離されたペアの 1 つが、パラジウム伝導体を通して電気的に接続され、電気泳動レジスト・バスに浸積された。市販の電気泳動レジストが使用され (シップリー EAGLE)、また、コームはレジスト・コーティングを形成するように、120 秒間 50 V で電気泳動で析出された。ダイはレジストを固くするために 30 分間 120 で焼かれた。

## 【0103】

20

その後、シリコン・サンプルは蒸発室に挿入され、20 の金 (Au) がサンプル表面に析出された。この金析出プロセスは、コームの頂部上に金をもたらし、その側面壁、およびボトム面の酸化膜上にもたらした。しかしながら、コームのうちの 1 つの上に存在するフォトレジストは、金 (Au) を 2 つのコーム構造のうちの 1 つだけのシリコンに接続させた。シリコン支持層は、このとき、接着テープ・マスクによって保護される。サンプルは、電気泳動レジストの頂部上の蒸発した金 (Au) に沿って、電気泳動レジストを除去するために、続いて 15 分間アセトンに浸積された。これは、2 つの分離されたコームのうちの 1 つに金ナノクラスタを分離する。

## 【0104】

30

その後、シリコン・ナノ細線が CVD 法によってコーム構造のうちの 1 つの頂部上に成長した。サンプルは CVD 室に挿入され、550 で加熱される。シラン・ガスがその室の内部に導入され、反応圧力が 10 Torr に維持された。シリコン・ナノ細線は、その上に金 (Au) が析出されている表面上で成長した。析出速度は 4  $\mu\text{m}$  / 時間であり、そして析出は 20  $\mu\text{m}$  の目標ナノ細線厚みで終了した。金がシリコン・ウェーブセットのうちの 1 つだけに接していたので、細線はボトム面の酸化膜に平行な方向において、このウェーブセットの外へ成長を始める。結果として生じるシリコン・ナノ細線層は、およそ 0.5 のボイド容量率を有していた。

## 具体例 4

## 【0105】

40

100  $\mu\text{m}$  / 1  $\mu\text{m}$  / 675  $\mu\text{m}$  (デバイス層 / 絶縁層 / 支持層) の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター (SOI) ウエハーは、サンプルとして使用された。1000 のパラジウム (Pb) は、2000 のシリコン・ジオキサイド (二酸化ケイ素) のハードマスク層に続くデバイス層の頂部上にスパッタリングされた。その後、このウエハーは 5  $\mu\text{m}$  のレジストがスピンドルコーティングされ、そして、図 3 に示すように、互いに分離するように、2 つの互いに入り込んだコームを伴うコーム形状構造を得るために、マスクでパターン化された。2 つの互いに入り込んだコームは、それぞれのサイドにランディング・パッドをまた有しており、それらのサイドは分離され、処理のための、および最終電池のためのコンタクト・パッドとして機能するかもしれない。その後、イオン・ミリングによって二酸化ケイ素とパラジウムを除去するために、フォトレジストはフォトマスクとして使用された。

50

## 【0106】

二酸化ケイ素、フォトレジストおよびパラジウム（Pb）の組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッティング（DRIE）を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。マスク・ギャップにおける素子層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、DRIEが実行され、酸化膜上で停止する。使用されるオーバーエッティング時間は、トレンチ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総DRIE時間の10%であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。この点において、2つのコームは、DRIEによって電気的に分離された。

## 【0107】

セコンド・フォトレジストは大多数のウエハー上で適用され、コームパターンの各々の上に開口している小さな領域エリアをさらすように、セカンド・マスクでさらされた。これは、イオン・ミルによって二酸化ケイ素を除去し、かつパラジウム（Pd）層をさらすために続けて使用された。

## 【0108】

アノードとして機能するように存在したコーム構造は、DMSO（2M/2.5M）におけるHF/H<sub>2</sub>Oを含んでいる溶液に浸され、アノードの可能性はプラチナ対電極に関して適用された。多孔質シリコンを形成するためにアノード酸化されるべきシリコン・コームは、オープン・ビアの中のパラジウム（Pd）を通して接続された。電流密度は3mA/cm<sup>2</sup>で維持され、20μmの細孔深さをもたらすために、アノード酸化処理は60分間行なわれた。結果として生じる多孔質シリコン層はおよそ0.4のポイド容量率を有していた。このプロセスは、2つのコーム構造のうちの1つだけに多孔質シリコン構成に制限した。

具体例5

## 【0109】

100μm/1μm/675μm（デバイス層/絶縁層/支持層）の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター（SOI）ウエハーは、サンプルとして使用された。1000のパラジウム（Pb）は、2000のシリコン・ジオキサイド（二酸化ケイ素）のハードマスク層に続くデバイス層の頂部上にスパッタリングされた。その後、このウエハーは5μmのレジストがスピンドルティングされ、そして、互いに分離するように、2つの互いに入り込んだコームを伴うコーム形状構造を得るために、マスクでパターン化された。2つの互いに入り込んだコームは、それぞれのサイドにランディング・パッドをまた有しており、これらのサイドは分離され、処理のための、および最終電池のためのコンタクト・パッドとして機能するかもしれない。その後、イオン・ミリングによって二酸化ケイ素とパラジウムを除去するために、フォトレジストはフォトマスクとして使用された。

## 【0110】

二酸化ケイ素、フォトレジストおよびパラジウム（Pb）の組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッティング（DRIE）を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。マスク・ギャップにおける素子層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、DRIEが実行され、酸化膜上で停止された。使用されるオーバーエッティング時間は、トレンチ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総DRIE時間の10%であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。この点において、2つのコームは、DRIEによって電気的に分離された。

## 【0111】

このポイントにおいて、サンプルは、すべての露出したシリコン表面の頂部上にSiO<sub>2</sub>の0.25μm層を形成するために、熱的に酸化された。このSiO<sub>2</sub>はシリコンの電気化学エッティングのためのマスクとして機能するように析出された。続けて、金（Au）の50層は、スパッタ析出技術を使用して、酸化膜の頂部上に析出された。金（Au）

10

20

30

40

50

のこの層の厚みは、フィルムの全てではなく、島の形状に金(Au)を得るために最適化された。その後、島の形状のこの金(Au)は、その下のサーマル酸化層をエッティングするためのマスク層として使用された。

#### 【0112】

セコンド・フォトレジストは大多数のウエハー上で適用され、コームパターンの各々の上のランディング・パッド・エリアをさらすように、セコンド・マスクでさらされた。これは湿式化学エッティングによって金(Au)と二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)の層を除去するために続けて使用された。金(Au)は市販のKI/I<sub>2</sub>溶液を使用して除去され、そして二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)層は、後の電気接点のためのパラジウム(Pb)の頂部層をさらすために、バッファード・オキサイド・エッチ溶液を用いた除去された。

10

#### 【0113】

その後、サンプルはフォトレジストを取り除くためにアセトンに浸され、続けて、BOE:水溶液の1:25に浸された。BOE溶液は、金(Au)粒子の直下のコームの側壁における二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)層をアタックし、酸化物の中に金(Au)のパターンを移送する。エッティングは、90秒後に停止された、これは、必ずしも金(Au)の下の酸化膜をアンダーカットするとは限らないが、酸化物をエッティングし、かつシリコン(Si)をさらすためには十分である。すすぎと乾燥の後、サンプルは電気化学分解するために準備された。

#### 【0114】

先のステップで露出されたコンタクト・パッドは、シリコン・アノード・エッチ・プロセス中においてサンプルのための電気的な接続を形成するために使用される。これは、プラチナ(Pt)対電極を使用して、作用電極として接続され、そして接続されたコーム構造の露出された領域からシリコンを溶かすように電気化学処理が駆動された。サンプルは、容量で1部のエタノール、1部の49%のフッ化水素(HF)、および10部の水を含む溶液に漬けられ、そして、15mA/cm<sup>2</sup>の電流密度でアノードとして駆動された。露出したシリコンは、ファイバーおよび開口部を含む金(Au)ナノクラスタ分配を複写した微細構造のシリコン層を残して、およそ0.5のボイド容量率を有して溶解された。

20

具体例6

#### 【0115】

100μm/1μm/675μm(デバイス層/絶縁層/支持層)の層厚を有するシリコン・オン・インシュレーター(SOI)ウエハーは、サンプルとして使用された。1000のパラジウム(Pb)は、2000のシリコン・ジオキサイド(二酸化ケイ素)のハードマスク層に続くデバイス層の頂部上にスパッタリングされた。

30

#### 【0116】

その後、このウエハーは5μmのレジストがスピンドルティングされ、そして、図3に示すように、互いに分離するように、2つの互いに入り込んだコームを伴うコーム形状構造を得るために、マスクでパターン化された。デザインは、それぞれの構造が電気接点を形成するためにふさわしいランディング・パッドにおいて終点となって、2つの独立したコーム形状の構造をもたらす構造を示している。その後、イオン・ミリングによって二酸化ケイ素とパラジウムを除去するために、このパターンにおけるフォトレジストはフォトマスクとして使用された。

40

#### 【0117】

二酸化ケイ素、フォトレジストおよびパラジウム(Pb)の組み合わせは、フッ化物プラズマにおけるディープ・リアクティブ・イオン・エッティング(DRIE)を使用しているシリコン除去のためのマスクとして使用された。マスク・ギャップにおける素子層を構成するシリコンが完全に除去されるまで、DRIEが実行され、酸化膜上で停止された。使用されるオーバーエッティング時間は、トレンチ・フロアにおけるシリコンの島を除去するために、総DRIE時間の10%であった。フォトレジストのいずれの頂部もアセトンの中で剥がされることにより除去された。この点において、2つのコームは、DRIEによって電気的に分離された。

50

## 【0118】

頂部マスク酸化膜は、バッファード・オキサイド・エッチ溶液を薄めて(5:1)1分間サンプルを浸けることにより続けて除去された。トレンチ(溝)の底における絶縁酸化膜が完全にエッティングされないように、溶解時間は調整されている。

## 【0119】

構造物のようなコームの分離されたペアの1つが、パラジウム伝導体を通して電気的に接続され、電気泳動レジスト・バスに浸積された。市販の電気泳動レジストが使用され(シップリーEAGLE)、また、コームはレジスト・コーティングを形成するように、120秒間50Vで電気泳動で析出された。ダイはレジストを固くするために30分間120で焼かれた。

10

## 【0120】

その後、シリコン・サンプルは蒸発室に挿入され、20の金(Au)がサンプル表面に析出された。この金析出プロセスは、ハニコーム構造の頂部上に金をもたらし、その側面壁上、およびボトム面の酸化膜上にももたらした。しかしながら、ハニコームのうちの1つの上に存在するフォトレジストは、金(Au)を2つのコーム構造のうちの1つだけのシリコンに接続させた。シリコン支持層もまた、このとき、接着テープ・マスクによって保護される。このサンプルは、電気泳動レジストの頂部上の蒸発した金(Au)と共に電気泳動レジストを除去するために、15分間アセトンに続けて浸された。これは、2つに分れたコームのうちの1つに金(Au)ナノクラスタを分離した。

## 【0121】

20

その後、シリコン・ナノ細線がCVD方法によってコーム構造のうちの1つの頂部上に成長した。サンプルはCVD室に挿入され、550に加熱された。シラン・ガスがその室の内部に導入され、反応圧力が10Torrに維持された。シリコン・ナノ細線は、その上に金(Au)が析出されている表面上で成長した。析出速度は4μm/時間であり、そして析出は20μmの目標ナノ細線厚みで終了した。結果として生じるシリコン・ナノ細線層は、およそ0.5のボイド容量率を有していた。リチウムイオン電池のためのアノードとして機能した。

## 【0122】

それに付けられたシリコン・ナノ細線のないコームは、リチウムイオン電池カソード物質で電気泳動処理で析出された。電気泳動析出溶液は、カソード資料(LiCO<sub>2</sub>)、15wt%のカーボンブラック、およびアセトン溶液内の150ppmのヨウ素を含んでいた。溶液混合は、粒子を一様に分散させるために、夜通し搅拌された。パラジウム(Pd)コンタクト・パッドは、カソード析出のための電気接続用ターミナルとして使用された。プラチナ(Pl)対電極が使用された。サンプルは、40μm厚カソード構造を析出するために、100Vの電圧で3分間、析出された。

30

## 【0123】

その後、マクロ多孔質セパレータがバッテリーに適用された場合、サンプルはスピンドーティングデバイスに送られた。この場合のマクロ多孔質セパレータは、2容積パーセントのPVDFバインダーと共に、アセトンの中で分散した細粒ガラス粉末(<2μm直径)の組み合わせであった。このスラリーはダイの上にコーティングされ、そして余分なスラリーはセパレータ層を満たして平坦化するようにスピンドルする。乾燥プロセスは、溶液を蒸発し、マクロ多孔質セパレータ層を形成する。

40

## 【0124】

その後、バッテリー用の接続点として機能するように、コンタクト・パッドは金(Au)ワイヤーをワイヤー・ボンディングするために使用した。全体の組み立て品は、リチウム塩を含んでいる従来のリチウム電池電解質、および有機炭酸塩(プロピレン・カーボネート+エチレン・カーボネート)の混合物で充填された、従来のバッテリー・ポーチに挿入された。その後、ポーチは、電気接続を形成するために、ポーチの外に延びるワイヤーで真空シーラーを用いて密閉された。

## 【0125】

5つのダイが互いの頂部上に積み重ねられ、各ダイからのコネクション・パッドからのラインのそれぞれが、各電極のためのタブに接続されていたことより以外は、具体例6のプロセスが繰り返された。

## 【0126】

全体の組み立て品は、リチウム塩を含んでいる従来のリチウム電池電解質、および有機炭酸塩（プロピレン・カーボネート+エチレン・カーボネート）の混合物で充填された、従来のバッテリー・ポーチに挿入された。その後、ポーチは、電気接続を形成するために、ポーチの外に延びるワイヤーで真空シーラーを用いて密閉された。

## 【0127】

10

上記の点を考慮して、本発明のいくつもの目的が達成され、他の有利な結果がもたらされることは理解されるであろう。

## 【0128】

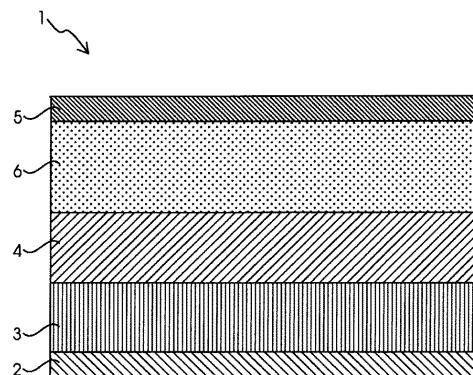
それについて本発明あるいは好ましい実施例の要素を導入する場合、冠詞「a」、「a n」、「t h e」、および「s a i d」は、1つ以上があることを意味するように意図されている。用語「含む」、「有している」、「持っている」は、包括的であることを意図されており、リストされた要素以外の追加の要素を含むかもしれないことを意味する。

## 【0129】

発明の範囲から外れることなく、上記の物品、構成および方法において様々な変更が可能であるとともに、上記の記載および添付図面の中で示された全ての事項は、例示として解釈されるべきものであり、限定しているものと解釈されるべきではないことを意図している。

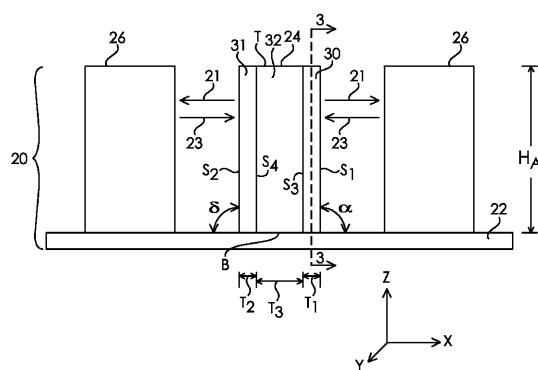
20

【図1】



従来技術

【図2】



【図3】

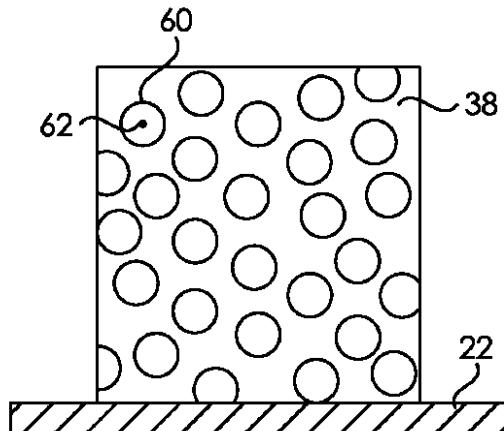


FIG 3

【図4A】

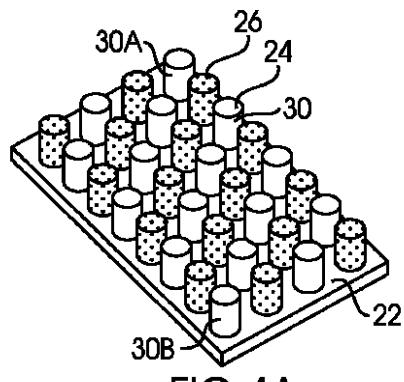


FIG 4A

【図4B】

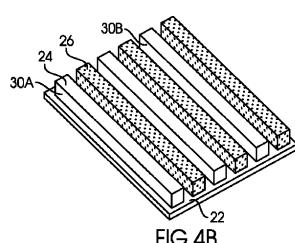


FIG 4B

【図4C】

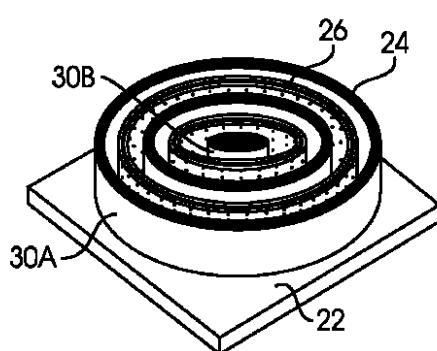


FIG 4C

【図4E】

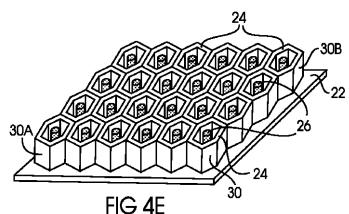


FIG 4E

【図4D】

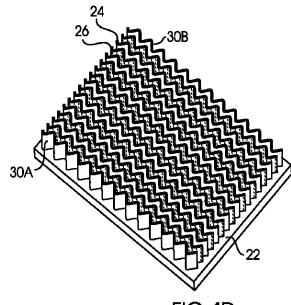


FIG 4D

【図5】

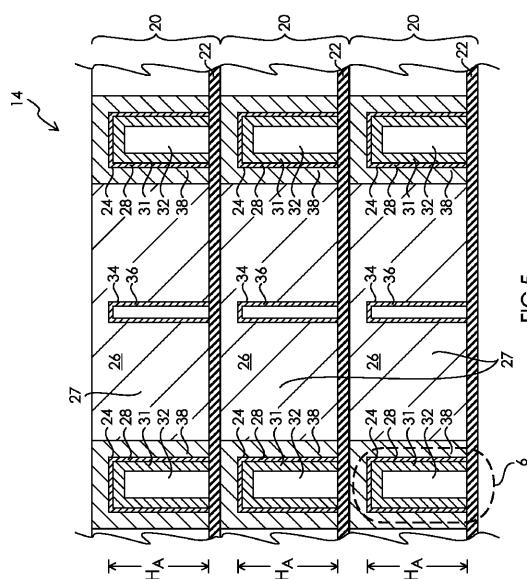


FIG 5

【図6】

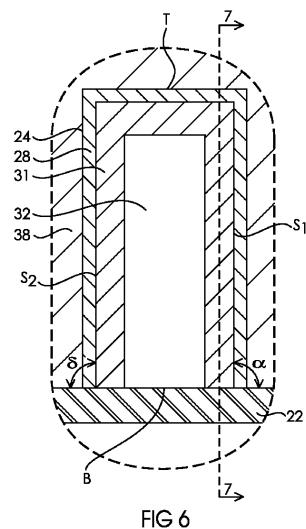


FIG 6

【図7】

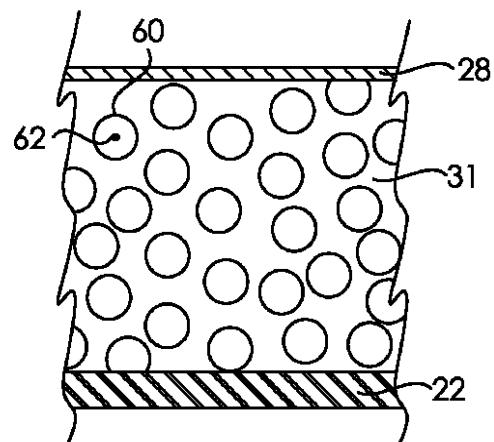


FIG 7

【図8】

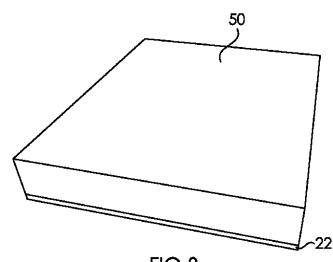


FIG 8

【図9】

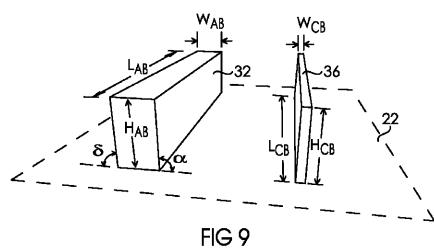


FIG 9

【図10】

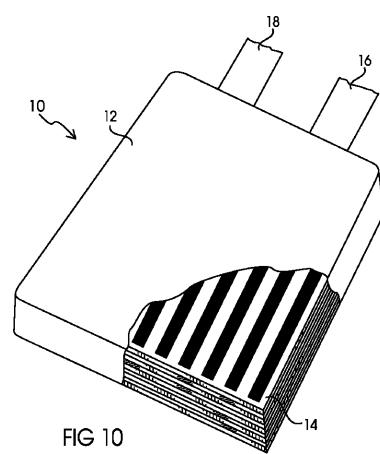


FIG 10

【図11】

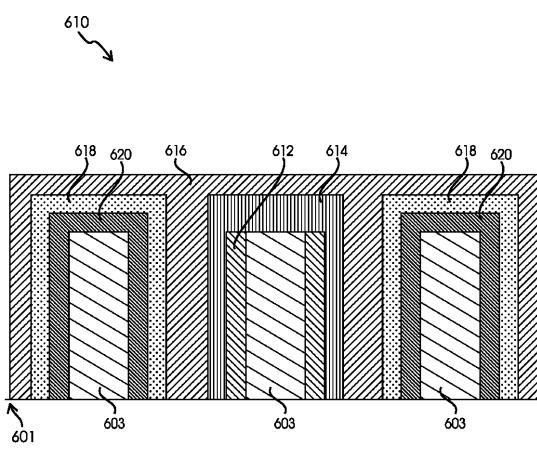


FIG 11

### 【図12】

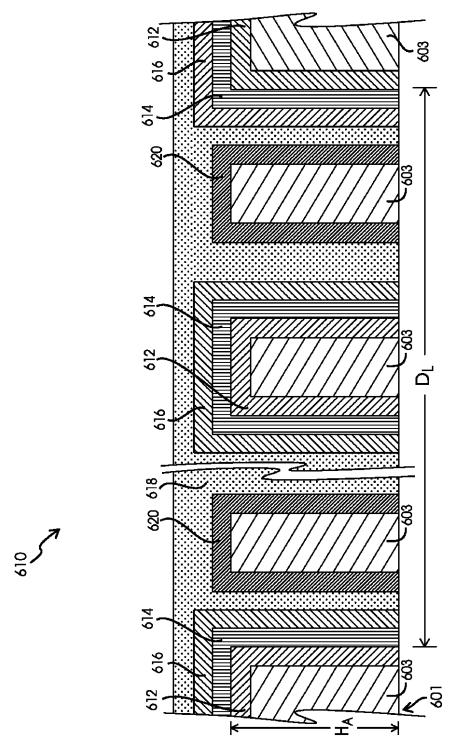


FIG 12

【図13】

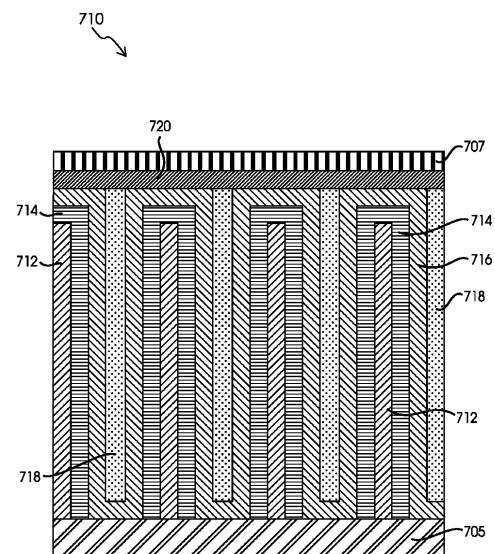


FIG 13

【図14】

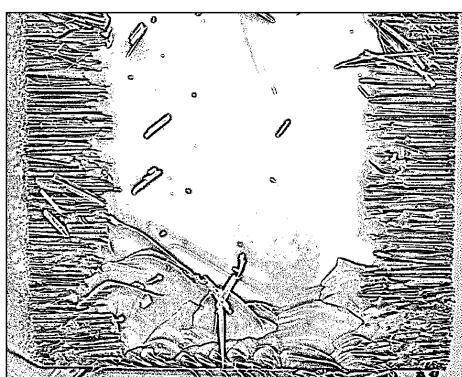


FIG 14

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 01M	4/70	(2006.01)	H 01M	4/70	Z
H 01M	4/13	(2010.01)	H 01M	4/13	
H 01M	4/134	(2010.01)	H 01M	4/134	
H 01M	10/054	(2010.01)	H 01M	10/054	
H 01G	11/26	(2013.01)	H 01G	11/26	

(72)発明者 アショク・ラヒリ

アメリカ合衆国95014カリフォルニア州ケーパーティー・ノ、プレイヤー・スプリング・コート  
11842番

(72)発明者 ロバート・スポットニツ

アメリカ合衆国94588カリフォルニア州プレザントン、デルッキ・ドライブ2277番

(72)発明者 ニラブ・シャー

アメリカ合衆国94566カリフォルニア州プレザントン、アーリーン・プレイス4726番

(72)発明者 ムラリ・ラマサプラマニアン

アメリカ合衆国94539カリフォルニア州フレモント、サウス・モレイ・ストリート43970番

(72)発明者 ハロルド・ジェイ・ラスト・ザ・サード

アメリカ合衆国94507カリフォルニア州アラモ、アラモ・カントリー・サークル2528番

(72)発明者 ジェイムズ・ディ・ウィルコックス

アメリカ合衆国94566カリフォルニア州プレザントン、カミーノ・ブラソス2220番

(72)発明者 マイケル・ジェイ・アームストロング

アメリカ合衆国94526カリフォルニア州ダンビル、アリカンテ・コート202番

(72)発明者 ブライアン・プラスカ

アメリカ合衆国95377カリフォルニア州トレイシー、ジャクソン・アベニュー2749番

(72)発明者 クリストファー・キャッスルダイ

アメリカ合衆国94089カリフォルニア州サニーベイル、トゥーソン・アベニュー1250番

(72)発明者 ローリー・ジェイ・ローケラン

アメリカ合衆国95070カリフォルニア州サラトガ、ラドイカ・ドライブ12508番

審査官 立木 林

(56)参考文献 特開2010-146732(JP,A)

特表2012-516941(JP,A)

米国特許出願公開第2008/0081256(US,A1)

特開2007-273249(JP,A)

国際公開第2006/080265(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4/00 - 4/62

H 01M 10/00 - 10/0587

H 01M 10/36 - 10/39