



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222944 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100122818

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 29 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/02 (2006.01)**

**H01M4/04 (2006.01)**

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-148879

2010/06/30 日本

2010-148884

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY  
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：栗城和貴 KURIKI, KAZUTAKA (JP)；小西路子 KONISHI, MICHIKO (JP)；田所  
麻美 TADOKORO, ASAMI (JP)；吉田泰則 YOSHIDA, YASUNORI (JP)；荻野清  
文 OGINO, KIYOFUMI (JP)；竹內敏彥 TAKEUCHI, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：10 共 50 頁

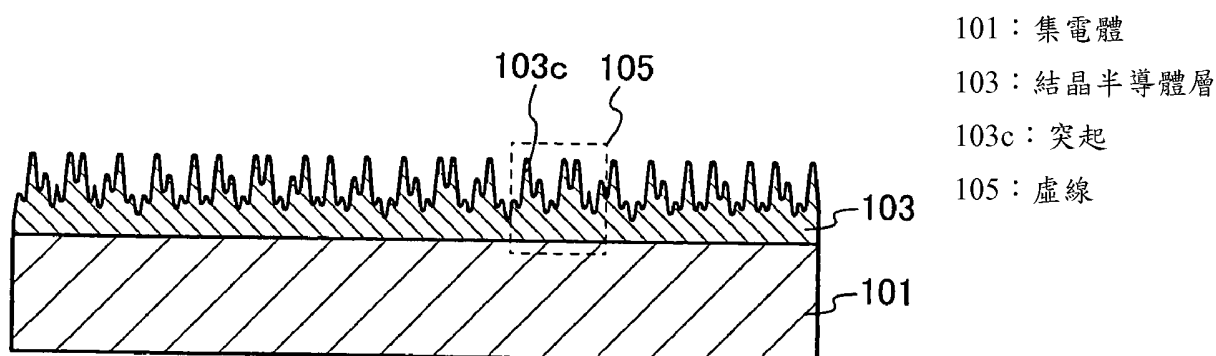
(54)名稱

蓄電裝置及蓄電裝置的製造方法

POWER STORAGE DEVICE AND MANUFACTURING METHOD OF POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

本發明的一個方式的目的之一在於在蓄電裝置中提高迴圈特性等的性能。一種蓄電裝置，包括集電體和密接地形成在該集電體上的具有晶須的結晶半導體層。並且，藉由密接性的提高，抑制結晶半導體層的脫離，從而實現相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90% 以上的迴圈特性。另外，實現相對於迴圈數第一次的第一百次的比容量為 70% 以上的迴圈特性。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222944 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100122818

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 29 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/02 (2006.01)**

**H01M4/04 (2006.01)**

(30)優先權：2010/06/30 日本

2010-148879

2010/06/30 日本

2010-148884

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY  
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：栗城和貴 KURIKI, KAZUTAKA (JP)；小西路子 KONISHI, MICHIKO (JP)；田所  
麻美 TADOKORO, ASAMI (JP)；吉田泰則 YOSHIDA, YASUNORI (JP)；荻野清  
文 OGINO, KIYOFUMI (JP)；竹內敏彥 TAKEUCHI, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：10 共 50 頁

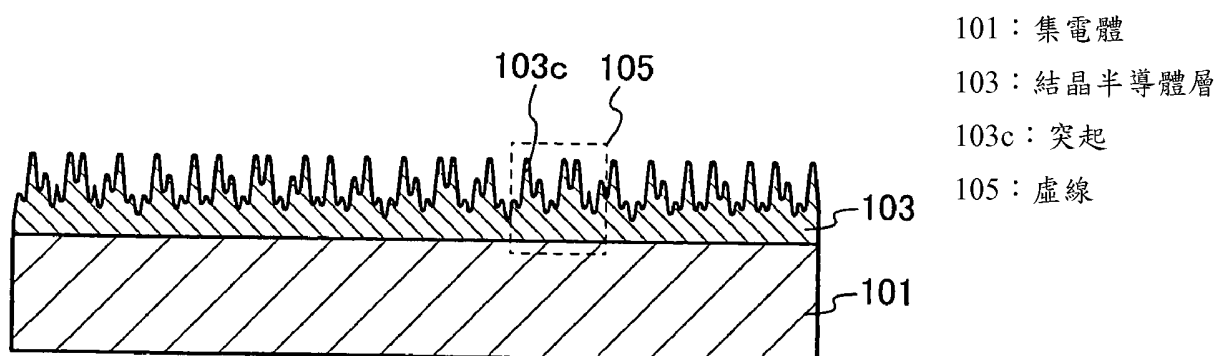
(54)名稱

蓄電裝置及蓄電裝置的製造方法

POWER STORAGE DEVICE AND MANUFACTURING METHOD OF POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

本發明的一個方式的目的之一在於在蓄電裝置中提高迴圈特性等的性能。一種蓄電裝置，包括集電體和密接地形成在該集電體上的具有晶須的結晶半導體層。並且，藉由密接性的提高，抑制結晶半導體層的脫離，從而實現相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90% 以上的迴圈特性。另外，實現相對於迴圈數第一次的第一百次的比容量為 70% 以上的迴圈特性。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明的技術領域關於一種蓄電裝置及其製造方法。

另外，蓄電裝置是指具有蓄電功能的所有元件以及裝置。

### 【先前技術】

近年來，對鋰離子二次電池、鋰離子電容器及空氣電池等的蓄電裝置進行了開發。

在蓄電裝置用電極中，作為活性物質，例如使用碳或矽等的材料。這些材料在蓄電裝置中能夠吸藏並放出反應物質（鋰離子等）。並且，矽（或摻雜有磷的矽）的理論容量比碳大，因此矽在蓄電裝置的大容量化上有優勢（例如專利文獻 1）。

[專利文獻 1] 日本專利申請公開第 2001-210315 號公報

然而，矽有其體積因反應物質的吸藏及放出而膨脹的問題。並且，因體積膨脹而矽從電極脫離（也稱為剝離（peeling）），這會導致蓄電裝置的劣化。另外，因矽脫離而導致蓄電裝置性能的降低。

### 【發明內容】

鑒於上述問題，本發明的一個方式的目的之一在於：當作為活性物質使用矽等的半導體材料時，抑制活性物質

層的脫離。

另外，本發明的一個方式的目的之一在於提高充放電容量等的蓄電裝置的各種性能。

在所公開的蓄電裝置中，作為電極的活性物質層，使用結晶半導體層。並且，該結晶半導體層具有晶須。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置，包括集電體以及形成在集電體上的具有晶須的結晶半導體層，其中相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90%以上。在本說明書中，迴圈數是指進行充放電的次數。另外，相對於迴圈數第一次的第十次的比容量是指在蓄電裝置中使用第一次的充電或放電的容量除第十次的充電或放電的容量來得到的值。

本發明的另一個方式是一種蓄電裝置，包括集電體以及密接地形成在集電體上的具有晶須的結晶半導體層，其中相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90%以上。

本發明的另一個方式是一種蓄電裝置，包括：具有集電體、密接地形成在集電體上的具有晶須的結晶半導體層的第一電極；電解質；以及以夾著電解質與第一電極相對的方式設置的第二電極，其中相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90%以上。

本發明的一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：對集電體進行表面處理；以及在集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

本發明的另一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包

括如下步驟：使用氫氟酸對集電體進行處理；以及在集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

本發明的另一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：使用氫氟酸對集電體進行處理；以及藉由低壓化學氣相沉積法（LPCVD:Low Pressure Chemical Vapor Deposition）在集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

本發明的另一個方式是一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：使用氫氟酸對集電體進行處理；以及使用包含矽的原料氣體藉由低壓化學氣相沉積法來在集電體上形成具有晶須的結晶矽層。

另外，在如上所述使用氫氟酸對集電體進行處理之後，也可以使用流水進行處理。

另外，本發明的另一個方式是一種安裝有上述蓄電裝置的電力牽引車輛。

在本發明的一個方式中，藉由具有晶須來使活性物質的表面積增大，從而可以提高充放電容量等的蓄電裝置的各種性能。

另外，藉由作為電極的結構具有密接地形成在集電體上的結晶半導體層，可以提高蓄電裝置的迴圈特性等。

另外，藉由對集電體進行表面處理，可以提高集電體與結晶半導體層的密接性。另外，藉由密接性的提高，可以降低蓄電裝置的劣化。另外，可以提高蓄電裝置的生產率。

## 【實施方式】

下面，參照圖式對本發明的實施方式的一個例子進行說明。但是，本發明不侷限於以下說明，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是其方式及詳細內容在不脫離本發明的宗旨及其範圍的情況下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在以下所示的實施方式所記載的內容中。另外，當說明中參照圖式時，有時在不同的圖式中也共同使用相同的圖式標記來表示相同的部分。另外，當表示相同的部分時有時使用同樣的陰影線，而不特別附加圖式標記。

### 實施方式 1

在本實施方式中，對蓄電裝置的製造方法、結構及性能進行說明。

圖 1A 至圖 1C 示出蓄電裝置的製造方法。

首先，準備集電體 101（圖 1A）。集電體 101 用作取出電氣的端子。

作為集電體 101 的材料，可以使用以鉑、鋁、銅、鈦等為代表的金屬材料。另外，也可以使用添加有矽、鈦、釹、銦、鉬等的提高耐熱性的元素的鋁合金。另外，作為集電體 101 的形狀，可以舉出箔狀、板狀或網狀等。

接著，對集電體 101 進行表面處理（圖 1B）。例如，使用濃度為 0.1% 以上且 1% 以下的氫氟酸，進行 1 分鐘以上且 1 小時以下的處理。藉由表面處理，集電體 101 表

面的清潔度等得到提高且凹凸變大，從而可以提高後面形成的結晶半導體層的密接性。因為藉由凹凸變大，產生所謂固著效果（*anchor effect*），半導體材料進入凹部而沉積，所以可以提高密接性。另外，作為表面處理，也可以在氫氟酸處理等之後進行利用流水的處理。藉由流水處理（也稱為流水洗滌），集電體 101 表面的清潔性進一步得到提高。另外，當使用集電體 101 的兩面構成電極時，對集電體 101 的背面也進行同樣的表面處理。

接著，藉由 LPCVD 法在集電體 101 上形成具有晶須的結晶半導體層 103（圖 1C）。結晶半導體層 103 用作蓄電裝置的活性物質層。在此，作為半導體材料使用矽。

LPCVD 法在加熱基板的狀態下使用包含矽的原料氣體而進行。作為原料氣體，有氫化矽、氟化矽或氯化矽，典型地有  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  等。作為加熱溫度，採用高於  $550^\circ\text{C}$  且 LPCVD 設備或集電體 101 能夠耐受的溫度以下的溫度，較佳的是採用  $580^\circ\text{C}$  以上且低於  $650^\circ\text{C}$  的溫度。另外，也可以將氫、氫、氬、氬等的稀有氣體、氮和氫中的一種以上混合到原料氣體中。另外，作為壓力，採用使原料氣體流過而能夠保持的壓力的下限以上且  $200\text{Pa}$  以下的壓力。

在此，晶須是指半導體材料（例如矽）以具有柱狀或針狀的突起 103c 的方式結晶生長而成的物體。換言之，結晶半導體層 103 的表面具有柱狀或針狀的突起 103c（也稱為晶須）。另外，結晶半導體層 103 具有一個以上的

晶須即可。另外，將多個晶須也稱為晶須群。藉由具有這種晶須，可以增加結晶半導體層 103 的表面積，從而可以提高充放電容量等的蓄電裝置的各種性能。

並且，如上所述，藉由在形成結晶半導體層 103 之前對集電體 101 進行表面處理，可以提高集電體 101 與結晶半導體層 103 的密接性。尤其是，因為結晶半導體的內部應力大，所以結晶半導體層 103 有可能從集電體 101 脫離而降低蓄電裝置的性能。因此，藉由提高密接性，可以提高蓄電裝置的性能。

另外，因為可以藉由氣相生長形成活性物質層，所以可以提高處理量。另外，因為在一次的沉積製程中在集電體 101 的表面及背面形成結晶半導體層，所以當使用集電體 101 的兩面形成電極時，可以縮減製程數。例如，當製造如圖 4B 所示的疊層型的蓄電裝置時有效。

另外，也可以在集電體 101 的表面形成包含集電體 101 的材料和結晶半導體層 103 的材料（例如矽）的層（參照圖 3A 至圖 3C 的層 107）。該層是混合有各種材料的混合物層或各種材料起反應而成的化合物層（例如矽化物層）。換言之，集電體 101 的一部分成為混合物層或化合物層。另外，集電體 101 的整體也可以成為混合物層或化合物層。

藉由具有這種混合物層或化合物層，可以提高集電體 101 與結晶半導體層 103 的密接性。另外，因為可以降低集電體 101 與結晶半導體層 103 之間的介面電阻，所以可

以提高充放電容量。

另外，作為形成上述矽化物的金屬元素，有鋅、鈦、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鈷或鎳等。並且，矽化物是這些金屬元素的化合物（例如矽化鋅等）。

如上所述，藉由在集電體 101 上密接地設置結晶半導體層 103，可以抑制結晶半導體層 103 的脫離，從而可以降低蓄電裝置的劣化。因此，可以提高蓄電裝置的迴圈特性。明確而言，可以將相對於迴圈數第一次的第十次的比容量（也稱為容量保持率）設定為 90%以上。另外，可以將相對於迴圈數第一次的第一百次的比容量設定為 70%以上。

接著，製造兩個鋰離子二次電池即樣品 A 和樣品 B，對根據本發明的一個方式的效果進行具體說明。

樣品 A 是對集電體進行表面處理而得到的樣品，而樣品 B 是不對集電體進行表面處理而得到的比較用樣品。並且，該表面處理的有無以外的條件彼此相同。

明確而言，在樣品 A 的製造製程中，作為集電體使用鈦箔，並且對該鈦箔進行表面處理。在表面處理中，在使用濃度為 0.5% 的氫氟酸進行處理 10 分鐘之後，進行流水處理，並進行吹氮。

並且，藉由 LPCVD 法在鈦箔上形成結晶矽層。作為 LPCVD 法的條件，以 300sccm 的流量對壓力為 20Pa 且基板溫度為 600℃ 的處理室導入矽烷，並進行 2 小時 15 分鐘的處理。

另一方面，當製造樣品 B 時，不對集電體（鈦箔）進行表面處理，並且作為其他條件採用與樣品 A 相同的條件。在形成結晶矽層前後觀察各樣品。

首先，圖 10A 是利用光學顯微鏡（OM:Optical Microscope）得到的平面照片，該平面照片是形成結晶矽層之前的樣品 A（進行了表面處理）中的鈦箔 Ti。

圖 10B 是利用光學顯微鏡得到的平面照片，該平面照片是形成結晶矽層之前的樣品 B（沒有進行表面處理）中的鈦箔 Ti。

根據光學顯微鏡照片確認到：在進行了表面處理的樣品 A（圖 10A）中，與沒有進行表面處理的樣品 B（圖 10B）相比，鈦箔 Ti 表面的凹凸更大。

並且，圖 8A 是：利用掃描離子顯微鏡（SIM:Scanning Ion Microscope）得到的平面照片（左圖）；以及從 SIM 照片的箭頭方向觀察並利用透射電子顯微鏡（TEM:Transmission Electron Microscope）而得到的剖面照片（右圖），該照片是形成結晶矽層之後的樣品 A（進行了表面處理）。

圖 8B 是利用 SIM 得到的平面照片（左圖）以及從 SIM 照片的箭頭方向觀察並利用 TEM 而得到的剖面照片（右圖），該照片是形成結晶矽層之後的樣品 B（沒有表面處理）。

根據 TEM 照片，在沒有進行表面處理的樣品 B（圖 8B）中，確認到在鈦箔 Ti 和結晶矽 Si 之間產生空隙。與

此相反，在進行了氫氟酸處理的樣品 A（圖 8A）中，在鈦箔 Ti 和結晶矽 Si 之間沒確認到空隙。換言之，可知：藉由進行表面處理，利用上述固著效果等的作用，集電體與活性物質層之間的密接性得到提高。

另外，根據 SIM 照片確認到：與樣品 B 相比，在樣品 A 中晶須以高密度生長得長。換言之，可以推測：藉由進行表面處理，因為集電體與活性物質的密接性得到提高，所以晶須的生長被促進。

另外，根據利用能量分散型 X 射線分析裝置（EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy）得到的檢測結果，確認到鈦箔 Ti 具有鐵、鎳。

接著，將樣品 A 和樣品 B 用作電極而製造鋰離子二次電池。在此，製造硬幣型鋰離子二次電池。以下，參照圖 9 對硬幣型鋰離子二次電池的製造方法進行說明。另外，使用相同條件製造樣品 A、B。

如圖 9 所示，硬幣型鋰離子二次電池具有電極 204、參照電極 232、分離器 210、電解液（未圖示）、外殼 206 及外殼 244。另外，還具有環狀絕緣體 220、間隔物 240 和墊圈 242。作為電極 204，使用在藉由上述製程得到的鈦箔（集電體 200）上設置有結晶矽層（活性物質層 202）的電極。參照電極 232 具有參照電極活性物質層 230。另外，作為參照電極活性物質層 230，使用鋰金屬（鋰箔）。作為分離器 210，使用聚丙烯。作為外殼 206、外殼 244、間隔物 240 及墊圈 242，使用不鏽鋼（SUS

）製品。外殼 206 及外殼 244 具有使電極 204 及參照電極 232 與外部電連接的功能。

將上述電極 204、參照電極 232 及分離器 210 浸漬到電解液。並且，如圖 9 所示，依次層疊外殼 206、電極 204、分離器 210、環狀絕緣體 220、參照電極 232、間隔物 240、墊圈 242、外殼 244 而使外殼 206 位於底部，並且利用“硬幣壓緊機”使外殼 206 與外殼 244 密貼來製造硬幣型鋰離子二次電池。

圖 2A 是鋰離子二次電池的放電中的迴圈特性。實線 A 示出樣品 A（進行了表面處理），而虛線 B 示出樣品 B（沒有進行表面處理）。

圖 2B 是充電中的迴圈特性。實線 A2 示出樣品 A（進行了表面處理），虛線 B2 示出樣品 B（沒有進行表面處理）。

另外，在圖 2A 和圖 2B 中，縱軸示出容量，而橫軸示出迴圈數。另外，當測定充放電時，採用定電流方式，以 0.2mA 的電流進行充放電，並且將上限電壓設定為 1.0V，將下限電壓設定為 0.03V。並且，所有測定在室溫下進行。

根據圖 2A 和圖 2B 確認到：在沒有進行表面處理的樣品 B（虛線 B、B2）中，隨著反復迴圈數，容量降低。與此相反，在進行了表面處理的樣品 A（實線 A、A2）中，沒有確認到容量降低。並且，在進行了表面處理的樣品 A 中，在放電中相對於迴圈數第一次（也稱為第一迴圈）

的迴圈數第十次（也稱為第十迴圈）的比容量為 99.7%，而在充電中為 108.0%。

另外，樣品 A 中的活性物質重量為 1.6mg，在第一迴圈（也稱為初期容量）中，單位活性物質重量的放電容量為 1500mAh/g。該值為例如比使用黑鉛電極的蓄電裝置的理論容量值 372mAh/g 極高的值。

根據上述結果可知：藉由進行表面處理，集電體與結晶半導體層的密接性得到提高，從而充放電的迴圈特性得到提高。另外，不侷限於進行表面處理的方法，藉由提高密接性來可以提高迴圈特性。另外，作為表面處理，可以使用：利用上述氫氟酸、鹽酸、硫酸或它們的混合酸等的酸的處理；或者利用  $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿、 $\text{ClF}_3$  電漿等的電漿的處理等。也可以使用其他處理。另外，藉由將上述處理組合使用，可以進一步提高密接性。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

## 實施方式 2

在本實施方式中，示出蓄電裝置結構的具體例子。

圖 3A 是圖 1C 的虛線 105 中的放大圖。

如圖 3A 所示，結晶半導體層 103（活性物質層）包括：覆蓋集電體 101 的結晶半導體區 103a；以及形成在結晶半導體區 103a 上的具有晶須（突起 103c）的結晶半導體區 103b。換言之，結晶半導體層 103 具有晶須。

另外，結晶半導體區 103a 與結晶半導體區 103b 的介

面不明確。因此，將藉由形成在突起 103c 與突起 103c 之間的穀中最深的谷底且平行於集電體 101 表面的平面看作結晶半導體區 103a 與結晶半導體區 103b 的介面。

作為突起 103c 的具體形狀，可以舉出圓柱狀或棱柱狀等的柱狀或者圓錐或棱錐狀的針狀等。另外，突起 103c 的頂部也可以彎曲。並且，突起 103c 的直徑為 50nm 以上且 10 $\mu$ m 以下，較佳的為 500nm 以上且 3 $\mu$ m 以下。另外，突起 103c 的軸的長度 h 為 500nm 以上且 1000 $\mu$ m 以下，較佳的為 1.0 $\mu$ m 以上且 100 $\mu$ m 以下。另外，每 100 $\mu$ m<sup>2</sup> 中的突起 103c 的個數為 1 個以上且 500 個以下，較佳的為 10 個以上且 50 個以下。

另外，突起 103c 的軸的長度 h 是指藉由突起 103c 的頂點（或上面的中心）的軸中的該頂點（或該上面的中心）與結晶半導體區 103a 之間的距離。

另外，結晶半導體層 103（活性物質層）的厚度為結晶半導體區 103a 的厚度與結晶半導體區 103b 的厚度的總和。在此，結晶半導體區 103b 的厚度是指突起 103c 的頂點與結晶半導體區 103a 之間的垂線的長度（換言之，高度）。

另外，突起 103c 的直徑是指切斷突起 103c 的根而得到的圓片剖面形狀的長軸的長度。

另外，將突起 103c 從結晶半導體區 103a 延伸的方向稱為長方向，並且將沿著長方向的剖面形狀稱為長方向剖面形狀。另外，將長方向成為法線方向的面稱為圓片剖面

形狀。

在圖 3A 中，突起 103c 的長方向向一個方向，例如對於結晶半導體區 103a 表面的法線方向延伸。另外，突起 103c 的長方向與對於結晶半導體區 103a 表面的法線方向大致一致即可，在此情況下，較佳的是方向的差異典型為  $5^\circ$  以內。如此，因為突起 103c 的長方向大致一致，所以在圖 3A 中只示出突起 103c 的長方向剖面形狀。

如此，因為包括具有晶須的結晶半導體區 103b，所以可以增加結晶半導體層 103（活性物質層）中的單位品質的表面積。

藉由表面積增大，蓄電裝置的反應物質（鋰離子等）被吸藏（或放出）到結晶半導體層的速度增大。藉由反應物質的吸藏（或放出）的速度增大，單位時間的反應物質的吸藏量或放出量增大，所以可以提高蓄電裝置的充放電容量。

另外，作為另一個例子，如圖 3B 所示，多個突起的長方向也可以不一致。典型地，具有晶須的結晶半導體區 103b 也可以具有長方向與法線方向大致一致的第一突起 113a 以及長方向與法線方向不同的第二突起 113b。並且，第二突起 113b 的軸的長度也可以比第一突起 113a 的軸的長度長。如此，因為多個突起的長方向不一致，所以在圖 3B 中與突起的長方向剖面形狀一起混合有突起的切斷剖面形狀（區域 103d）。

因為區域 103d 是圓柱狀或圓錐狀的突起的切斷剖面

形狀，所以具有圓形，但是如果突起為棱柱狀或棱錐狀，則區域 103d 為多棱形狀。如此，因為如果突起的長方向不一致，就突起有可能彼此繞上，所以在蓄電裝置的充放電中突起不容易脫離，從而可以使充放電特性穩定。

另外，作為另一個例子，如圖 3C 所示，突起也可以具有凹凸 121（也稱為凹凸部）。另外，也可以具有凹部和凸部中的一種。藉由具有凹凸 121，可以增加突起的表面積。換言之，因為與圖 3B 相比，可以進一步增加結晶半導體層 103 中的單位品質的表面積，所以可以提高充放電容量。

另外，如圖 3A 至圖 3C 所示，集電體 101 的表面也可以具有層 107（也稱為物質層）。層 107 是混合有集電體 101 的材料和結晶半導體層 103 的材料（例如矽）的混合物層或者集電體 101 的材料與結晶半導體層 103 的材料起反應而成的化合物層（矽化物）。換言之，層 107 是包含集電體 101 的材料和結晶半導體層 103 的材料的層。另外，將層 107 記載為集電體 101 的一部分。另外，集電體 101 的所有部分也可以為混合物層或化合物層。

藉由具有層 107，可以提高集電體 101 與結晶半導體層 103 之間的密接性。另外，因為藉由具有層 107，可以降低集電體 101 與結晶半導體層 103 之間的介面電阻，所以可以提高充放電容量。

另外，作為形成上述矽化物的金屬材料，有鋅、鈦、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鈷或鎳等。並且，矽化物

是這些金屬元素的化合物（例如矽化鋯等）。

另外，也可以對結晶半導體層 103 添加有磷、硼等的賦予一導電型的雜質元素。藉由添加磷、硼等的賦予一導電型的雜質元素，結晶半導體層 103 中的導電性得到提高，因此可以提高電極的導電率。由此，可以進一步提高充放電量。

並且，蓄電裝置包括：如上所述的具有集電體 101 及結晶半導體層 103 的第一電極；電解質；以及以夾著電解質與第一電極相對的方式設置的第二電極（也稱為相對電極）。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

### 實施方式 3

在本實施方式中，參照圖 4A 和圖 4B 對蓄電裝置的結構進行說明。

首先，下面，作為蓄電裝置，對二次電池的結構進行說明。

在二次電池中，使用  $\text{LiCoO}_2$  等的含鋰金屬氧化物的鋰離子電池具有高放電容量和高安全性。在此，對作為二次電池的典型例子的鋰離子電池的結構進行說明。

圖 4A 是蓄電裝置 151 的平面圖，而圖 4B 示出沿著圖 4A 的鏈式線 A-B 的剖面圖。

圖 4A 所示的蓄電裝置 151 在外裝部件 153 的內部具有蓄電元件（storage cell）155。另外，蓄電裝置 151 還

具有與蓄電元件 155 連接的端子部 157、159。外裝部件 153 可以使用層壓薄膜、高分子薄膜、金屬薄膜、金屬殼、塑膠殼等。

如圖 4B 所示，蓄電元件 155 包括負極 163、正極 165、設置在負極 163 與正極 165 之間的分離器 167、填充在外裝部件 153 中的電解質 169。

負極 163 包括負極集電體 171 及負極活性物質層 173。作為負極 163，可以使用實施方式 1 所示的電極。另外，因為藉由一邊在 LPCVD 設備中利用框狀的基座（susceptor）支撐負極集電體一邊形成由結晶矽層形成的負極活性物質層，可以在負極集電體的雙面上同時形成負極活性物質層，所以可以縮減製程數。

正極 165 包括正極集電體 175 及正極活性物質層 177。負極活性物質層 173 形成在負極集電體 171 的一方或兩者的面上。正極活性物質層 177 形成在正極集電體 175 的一方或兩者的面上。

另外，負極集電體 171 與端子部 157 連接。另外，正極集電體 175 與端子部 159 連接。另外，端子部 157、159 的一部分分別導出到外裝部件 153 的外側。

另外，在本實施方式中，雖然作為蓄電裝置 151 示出被密封的薄型蓄電裝置，但是可以使用扣型蓄電裝置、圓筒型蓄電裝置、方型蓄電裝置等的各種形狀的蓄電裝置。另外，在本實施方式中，雖然示出層疊有正極、負極和分離器的結構，但是也可以採用捲繞有正極、負極和分離器

的結構。

正極集電體 175 使用鋁、不鏽鋼等。作為正極集電體 175，可以適當地採用箔狀、板狀、網狀等的形狀。

作為正極活性物質層 177 的材料，可以使用  $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$  等的鋰化合物。另外，當載子離子是鋰以外的鹼金屬離子或鹼土金屬離子時，作為正極活性物質層 177，也可以在上述鋰化合物中使用鹼金屬（例如，鈉、鉀等）或鹼土金屬（例如，鈣、鋇、鋇等）、鉍、鎂代替鋰。

作為電解質 169 的溶質，使用能夠轉移作為載子離子的鋰離子且可以使鋰離子穩定地存在的材料。作為電解質的溶質的典型例子，有  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  等的鋰鹽。另外，當載子離子是鋰以外的鹼金屬離子或鹼土金屬離子時，作為電解質 169 的溶質，可以適當地使用鈉鹽、鉀鹽等的鹼金屬鹽或鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽等的鹼土金屬鹽、鉍鹽、鎂鹽等。

另外，作為電解質 169 的溶劑，使用能夠轉移鋰離子的材料。較佳的是作為電解質 169 的溶劑，使用非質子有機溶劑。作為非質子有機溶劑的典型例子，有碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁內酯、乙腈、二甲氧基乙烷、四氫呋喃等，可以使用它們中的一種或多種。另外，藉由作為電解質 169 的溶劑使用被膠凝化的高分子材料，包括漏液性的安全性得到提高。另外，

可以實現蓄電裝置 151 的薄型化及輕量化。作為被膠凝化的高分子材料的典型例子，有矽凝膠、丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氟類聚合物等。

另外，作為電解質 169，可以使用  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等的固體電解質。

分離器 167 使用絕緣多孔體。作為分離器 167 的典型例子，有纖維素（紙）、聚乙烯、聚丙烯等。

鋰離子電池的記憶效應小，能量密度高且放電容量大。另外，鋰離子電池的工作電壓高。由此，可以實現小型化及輕量化。另外，因重複充放電而導致的劣化少，因此可以長時間地使用而可以縮減成本。

接著，作為蓄電裝置，對電容器進行說明。作為電容器的典型例子，有雙電層電容器、鋰離子電容器等。

當蓄電裝置是電容器時，使用能夠可逆地吸藏鋰離子及/或負離子的材料代替圖 4B 所示的二次電池的正極活性物質層 177，即可。作為正極活性物質層 177 的典型例子，有活性炭、導電高分子、多並苯有機半導體（PAS）。

鋰離子電容器的充放電的效率 high，能夠進行快速充放電且重複利用的使用壽命也長。

藉由作為負極 163 使用實施方式 1 所示的電極，可以製造放電容量高的蓄電裝置。

另外，作為蓄電裝置的一個方式的空氣電極的負極，藉由使用實施方式 1 所示的電極的結構及材料，可以製造放電容量高的蓄電裝置。

本實施方式可以與其他實施方式等組合而實施。

#### 實施方式 4

在本實施方式中，使用圖 5A 和圖 5B 對在實施方式 2 中說明的蓄電裝置的應用方式進行說明。

可以將實施方式 3 所示的蓄電裝置用於數位相機、攝像機等影像拍攝裝置、數碼相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置等的電子裝置。另外，還可以將實施方式 3 所示的蓄電裝置用於電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅等的電力牽引車輛。在此，使用作為電力牽引車輛的典型例子的輪椅進行說明。

圖 5A 示出電動輪椅 501 的透視圖。電動輪椅 501 包括使用者坐下的座位 503、設置在座位 503 的後方的靠背 505、設置在座位 503 的前下方的擱腳架 507、設置在座位 503 的左右的扶手 509、設置在靠背 505 的上部後方的把手 511。扶手 509 的一方設置有控制輪椅的工作的控制器 513。藉由座位 503 下方的構架 515 在座位 503 的前下方設置有一對前輪 517，並且在座位 503 的後下部設置有一對後輪 519。後輪 519 連接到具有電動機、制動器、變速器等驅動部 521。在座位 503 的下方設置有具有電池、電力控制部、控制單元等的控制部 523。控制部 523 與控制器 513 及驅動部 521 連接，並且藉由使用者操作控制器 513，藉由控制部 523 驅動驅動部 521，從而控制電動

輪椅 501 的前進、後退、旋轉等的工作及速度。

可以將在實施方式 3 中說明的蓄電裝置用於控制部 523 的電池。藉由利用插件技術或非接觸供電從外部供給電力來可以給控制部 523 的電池充電。另外，當電力牽引車輛為鐵路用電動車廂時，可以從輸電線或鐵軌供給電力來進行充電。

圖 5B 示出電動汽車的一個例子。電動汽車 3050 安裝有蓄電裝置 3051。作為蓄電裝置 3051 的電力，由控制電路 3053 調整輸出，供給到驅動裝置 3057。控制電路 3053 由電腦 3055 控制。

驅動裝置 3057 利用直流電動機或交流電動機或者將電動機和內燃機組合來構成。電腦 3055 根據電動汽車 3050 的駕駛員的操作資訊（加速、減速、停止等）或行車時的資訊（上坡路或下坡路等的資訊、施加到驅動輪的負荷資訊等）的輸入資訊對控制電路 3053 輸出控制信號。控制電路 3053 根據電腦 3055 的控制信號調整從蓄電裝置 3051 供給的電能而控制驅動裝置 3057 的輸出。當安裝有交流電動機時，也安裝有將直流轉換為交流的轉換器。

藉由利用插件技術從外部供給電力來可以給蓄電裝置 3051 充電。藉由作為蓄電裝置 3051 安裝根據本發明的一個方式的蓄電裝置，可以縮短充電時間的等，從而可以提高方便性。另外，藉由充放電速度的提高，可以提高電動汽車的加速力，從而可以提高電動汽車的性能。另外，如果可以提高蓄電裝置 3051 的特性來進行蓄電裝置 3051 本

身的小型輕量化，則可以實現車輛的輕量化，也可以減少耗油量。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

#### 實施方式 5

在本實施方式中，使用圖 6 及圖 7 的方方塊圖對將根據本發明的一個方式的二次電池用於無線供電系統（以下，稱為 RF 供電系統）時的一個例子進行說明。注意，雖然在各方方塊圖中根據功能將受電裝置及供電裝置內的構成要素分類並作為彼此獨立的方方塊圖而示出，但是實際上難以根據功能將構成要素完全分類，一個構成要素有時與多個功能有關。

首先，使用圖 6 對 RF 供電系統進行說明。

受電裝置 600 是利用從供電裝置 700 供給的電力驅動的電子裝置或電力牽引車輛，但是可以適當地應用於其他的利用電力驅動的裝置。作為電子裝置的典型例子，有數位相機、攝像機等影像拍攝裝置、數碼相框、行動電話機（也稱為行動電話、行動電話裝置）、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、顯示裝置、電腦等。另外，作為電力牽引車輛的典型例子，有電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車、輪椅等。另外，供電裝置 700 具有向受電裝置 600 供給電力的功能。

在圖 6 中，受電裝置 600 具有受電裝置部 601 和電源負荷部 610。受電裝置部 601 至少具有受電裝置用天線電

路 602、信號處理電路 603、二次電池 604。另外，供電裝置 700 具有供電裝置用天線電路 701 和信號處理電路 702。

受電裝置用天線電路 602 具有接收供電裝置用天線電路 701 所發送的信號或對供電裝置用天線電路 701 發送信號的功能。信號處理電路 603 處理受電裝置用天線電路 602 所接收的信號，並控制二次電池 604 的充電以及從二次電池 604 供給到電源負荷部 610 的電力。另外，信號處理電路 603 控制受電裝置用天線電路 602 的工作。換言之，信號處理電路 603 可以控制從受電裝置用天線電路 602 發送的信號的強度、頻率等。電源負荷部 610 是從二次電池 604 接收電力並驅動受電裝置 600 的驅動部。作為電源負荷部 610 的典型例子有電動機、驅動電路等，但是可以適當地使用其他的接收電力來驅動受電裝置的裝置。另外，供電裝置用天線電路 701 具有對受電裝置用天線電路 602 發送信號或接收來自受電裝置用天線電路 602 的信號的功能。信號處理電路 702 處理供電裝置用天線電路 701 所接收的信號。另外，信號處理電路 702 控制供電裝置用天線電路 701 的工作。換言之，信號處理電路 702 可以控制從供電裝置用天線電路 701 發送的信號的強度、頻率等。

根據本發明的一個方式的二次電池被用作在圖 6 中說明的 RF 供電系統中的受電裝置 600 所具有的二次電池 604。

藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統，與現有的二次電池相比，可以增加蓄電量。因此，可以延長無線供電的時間間隔（可以省去多次供電的步驟）。

另外，藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統，如果該二次電池的能夠驅動電源負荷部 610 的蓄電量與現有的二次電池相同，則可以實現受電裝置 600 的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

接著，使用圖 7 對 RF 供電系統的其他例子進行說明。

在圖 7 中，受電裝置 600 具有受電裝置部 601 和電源負荷部 610。受電裝置部 601 至少具有受電裝置用天線電路 602、信號處理電路 603、二次電池 604、整流電路 605、調變電路 606、電源電路 607。另外，供電裝置 700 至少具有供電裝置用天線電路 701、信號處理電路 702、整流電路 703、調變電路 704、解調變電路 705、振盪電路 706。

受電裝置用天線電路 602 具有接收供電裝置用天線電路 701 所發送的信號或對供電裝置用天線電路 701 發送信號的功能。當接收供電裝置用天線電路 701 所發送的信號時，整流電路 605 具有利用受電裝置用天線電路 602 所接收的信號生成直流電壓的功能。信號處理電路 603 具有處理受電裝置用天線電路 602 所接收的信號，並控制二次電池 604 的充電以及從二次電池 604 供給到電源電路 607 的

電力的功能。電源電路 607 具有將二次電池 604 所儲蓄的電壓轉換為電源負荷部 610 所需的電壓的功能。當從受電裝置 600 將某種應答發送到供電裝置 700 時使用調變電路 606。

藉由具有電源電路 607，可以控制供給到電源負荷部 610 的電力。由此，可以降低施加到電源負荷部 610 的過電壓，從而可以降低受電裝置 600 的劣化或損壞。

另外，藉由具有調變電路 606，可以從受電裝置 600 將信號發送到供電裝置 700。由此，可以判斷受電裝置 600 的充電量，當進行了一定量的充電時從受電裝置 600 將信號發送到供電裝置 700，停止從供電裝置 700 對受電裝置 600 供電。其結果，可以不使二次電池 604 的充電量為 100%，而可以增加二次電池 604 的充電次數。

另外，供電裝置用天線電路 701 具有對受電裝置用天線電路 602 發送信號或從受電裝置用天線電路 602 接收信號的功能。當對受電裝置用天線電路 602 發送信號時，信號處理電路 702 是生成發送到受電裝置 600 的信號的電路。振盪電路 706 是生成一定頻率的信號的電路。調變電路 704 具有根據信號處理電路 702 所生成的信號和振盪電路 706 所生成的一定頻率的信號對供電裝置用天線電路 701 施加電壓的功能。由此，從供電裝置用天線電路 701 輸出信號。另一方面，當從受電裝置用天線電路 602 接收信號時，整流電路 703 具有對所接收的信號進行整流的功能。解調變電路 705 從由整流電路 703 進行了整流的信號抽出

受電裝置 600 對供電裝置 700 發送的信號。信號處理電路 702 具有對由解調變電路 705 抽出的信號進行分析的功能。

另外，只要能夠進行 RF 供電，就可以在各電路之間設置任何電路。例如，也可以在受電裝置 600 接收信號且在整流電路 605 中生成直流電壓之後利用設置在後級的 DC-DC 轉換器或調整器等電路生成恒壓。由此，可以抑制受電裝置 600 內部被施加過電壓。

根據本發明的一個方式的二次電池被用作在圖 7 中說明的 RF 供電系統中的受電裝置 600 所具有的二次電池 604。

藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統，與現有的二次電池相比，可以增加蓄電量，因此可以延長無線供電的間隔（可以省去多次供電的步驟）。

另外，藉由將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統，如果該二次電池的能夠驅動電源負荷部 610 的蓄電量與現有的二次電池相同，則可以實現受電裝置 600 的小型化及輕量化。因此，可以縮減總成本。

另外，當將根據本發明的一個方式的二次電池用於 RF 供電系統並將受電裝置用天線電路 602 和二次電池 604 重疊時，較佳的是不使如下情況發生：因二次電池 604 的充放電而導致二次電池 604 的形狀變化；並且由於因該變形導致的天線變形而使受電裝置用天線電路 602 的阻抗變化。這是因為如果天線的阻抗發生變化則有可能不

能實現充分的電力供給的緣故。例如，將二次電池 604 裝在金屬或陶瓷的電池組即可。另外，此時較佳的是受電裝置用天線電路 602 和電池組離開幾十  $\mu\text{m}$  以上。

另外，在本實施方式中，對充電用信號的頻率沒有特別的制限，只要是能夠傳送電力的頻率，就可以是任何帶域的頻率。充電用信號的頻率例如可以是 135kHz 的 LF 帶（長波）、13.56MHz 的 HF 帶、900MHz 至 1GHz 的 UHF 帶、2.45GHz 的微波帶。

另外，作為信號的傳送方式，有電磁耦合方式、電磁感應方式、共振方式、微波方式等的各種種類，適當地選擇即可。然而，為了抑制雨、泥等的含水的異物所引起的能量損失，在本發明的一個方式中較佳的是使用電磁感應方式、共振方式，這些方式利用了頻率低的頻帶，明確而言，超長波的 3kHz 至 30kHz、長波的 30kHz 至 300kHz、中波的 300kHz 至 3MHz 及短波的 3MHz 至 30MHz 的頻率。

本實施方式可以與其他實施方式適當地組合而實施。

#### 【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 至圖 1C 是示出蓄電裝置的製造方法的圖；

圖 2A 和圖 2B 是示出迴圈特性的圖；

圖 3A 至圖 3C 是示出蓄電裝置的結構的圖；

圖 4A 和圖 4B 是示出二次電池的結構的圖；

圖 5A 和圖 5B 是示出電子裝置的圖；

圖 6 是示出無線供電系統的結構的圖；

圖 7 是示出無線供電系統的結構的圖；

圖 8A 和圖 8B 是示出活性物質層的 SIM 照片及 TEM 照片；

圖 9 是二次電池的製造方法的例子；

圖 10A 和圖 10B 是集電體的光學顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

101：集電體

103：結晶半導體層

103c：突起

105：虛線

107：層

151：蓄電裝置

153：外裝部件

155：蓄電元件

157：端子部

159：端子部

163：負極

165：正極

167：分離器

169：電解質

171：負極集電體

173：負極活性物質層

175：正極集電體

177：正極活性物質層

200：集電體

202：活性物質層

204：電極

206：外殼

210：分離器

220：環狀絕緣體

230：參照電極活性物質層

232：參照電極

240：間隔物

242：墊圈

244：外殼

501：輪椅

503：座位

507：擱腳架

509：扶手

511：把手

513：控制器

515：構架

517：前輪

519：後輪

521：驅動部

523：控制部

103a：結晶半導體區

103b：結晶半導體區

103d：區域

113a：突起

113b：突起

600：受電裝置

601：受電裝置部

602：受電裝置用天線電路

603：信號處理電路

604：二次電池

605：整流電路

606：調變電路

607：電源電路

610：電源負荷部

700：供電裝置

701：供電裝置用天線電路

702：信號處理電路

703：整流電路

704：調變電路

705：解調變電路

706：振盪電路

3050：電動汽車

3051：蓄電裝置

201222944

3053：控制電路

3055：電腦

3057：驅動裝置

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100122818

※申請日：100 年 06 月 29 日

※IPC 分類：

H01M 4/02 (2010.01)  
H01M 4/04 (2010.01)

## 一、發明名稱：(中文／英文)

蓄電裝置及蓄電裝置的製造方法

Power storage device and manufacturing method of power storage device

## 二、中文發明摘要：

本發明的一個方式的目的之一在於在蓄電裝置中提高迴圈特性等的性能。一種蓄電裝置，包括集電體和密接地形成在該集電體上的具有晶須的結晶半導體層。並且，藉由密接性的提高，抑制結晶半導體層的脫離，從而實現相對於迴圈數第一次的第十次的比容量為 90% 以上的迴圈特性。另外，實現相對於迴圈數第一次的第一百次的比容量為 70% 以上的迴圈特性。

### 三、英文發明摘要：

It is an object to improve performance of a power storage device, such as cycle characteristics. A power storage device includes a current collector and a crystalline semiconductor layer including a whisker, which is formed on and in close contact with the current collector. Separation of the crystalline semiconductor layer is suppressed by an increase of adhesion, whereby cycle characteristics in which a specific capacity of a tenth cycle number with respect to a first cycle number is greater than or equal to 90 % is realized. In addition, cycle characteristics in which a specific capacity of a hundredth cycle number with respect to a first cycle number is greater than or equal to 70 % is realized.

七、申請專利範圍：

1.一種蓄電裝置，包括：

集電體；以及

形成在該集電體上的具有晶須的結晶半導體層，

其中，相對於迴圈數第一次的迴圈數第十次的比容量為 90%以上。

2.根據申請專利範圍第 1 項之蓄電裝置，其中使用選自氫氯酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料對該集電體進行表面處理。

3.根據申請專利範圍第 1 項之蓄電裝置，其中在選自數位相機、攝像機、數碼相框、行動電話機、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、顯示裝置和電腦中的電子裝置中使用該蓄電裝置。

4.根據申請專利範圍第 1 項之蓄電裝置，其中在選自電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車和輪椅中的電力牽引車輛中使用該蓄電裝置。

5.一種蓄電裝置，包括：

集電體；以及

形成在該集電體上且與該集電體接觸的具有晶須的結晶半導體層，

其中，相對於迴圈數第一次的迴圈數第十次的比容量為 90%以上。

6.根據申請專利範圍第 5 項之蓄電裝置，其中使用選自氫氯酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$

電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料對該集電體進行表面處理。

7.根據申請專利範圍第 5 項之蓄電裝置，其中在選自數位相機、攝像機、數碼相框、行動電話機、可攜式遊戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、顯示裝置和電腦中的電子裝置中使用該蓄電裝置。

8.根據申請專利範圍第 5 項之蓄電裝置，其中在選自電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車和輪椅中的電力牽引車輛中使用該蓄電裝置。

9.一種蓄電裝置，包括：

第一電極，包括：

集電體；以及

形成在該集電體上且與該集電體接觸的具有晶須的結晶半導體層；

電解質；以及

以夾著該電解質與該第一電極相對的方式設置的第二電極，

其中，相對於迴圈數第一次的迴圈數第十次的比容量為 90%以上。

10.根據申請專利範圍第 9 項之蓄電裝置，其中使用選自氫氟酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料對該集電體進行表面處理。

11.根據申請專利範圍第 9 項之蓄電裝置，其中在選自數位相機、攝像機、數碼相框、行動電話機、可攜式遊

戲機、移動資訊終端、聲音再現裝置、顯示裝置和電腦中的電子裝置中使用該蓄電裝置。

12.根據申請專利範圍第 9 項之蓄電裝置，其中在選自電動汽車、混合動力汽車、鐵路用電動車廂、工作車、卡丁車和輪椅中的電力牽引車輛中使用該蓄電裝置。

13.一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：

對集電體進行表面處理；以及

在該集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

14.根據申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置的製造方法，其中使用選自氫氟酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理該集電體，然後使用流水處理該集電體。

15.一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：

使用選自氫氟酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理集電體；以及在該集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

16.根據申請專利範圍第 15 項之蓄電裝置的製造方法，其中使用選自氫氟酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理該集電體，然後使用流水處理該集電體。

17.一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：

使用選自氫氟酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理集電體；以及藉由低壓化學氣相沉積法在該集電體上形成具有晶須

的結晶半導體層。

18.根據申請專利範圍第 17 項之蓄電裝置的製造方法，其中使用選自氫氯酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理該集電體，然後使用流水處理該集電體。

19.一種蓄電裝置的製造方法，包括如下步驟：

使用選自氫氯酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理集電體；以及

使用包含矽的原料氣體藉由低壓化學氣相沉積法來在該集電體上形成具有晶須的結晶半導體層。

20.根據申請專利範圍第 19 項之蓄電裝置的製造方法，其中使用選自氫氯酸、鹽酸、硫酸、它們的混合酸、 $\text{NF}_3$  電漿、 $\text{SiF}_4$  電漿和  $\text{ClF}_3$  電漿中的材料處理該集電體，然後使用流水處理該集電體。

圖 1A

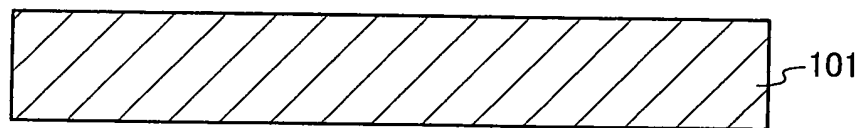


圖 1B

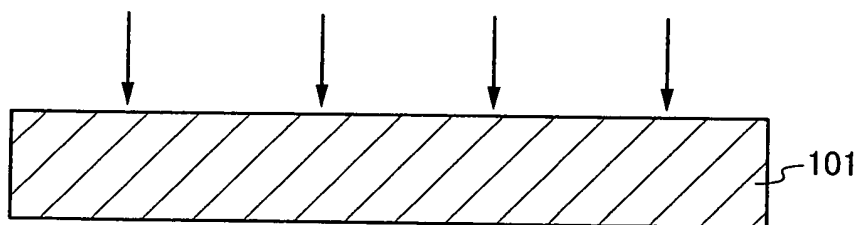


圖 1C

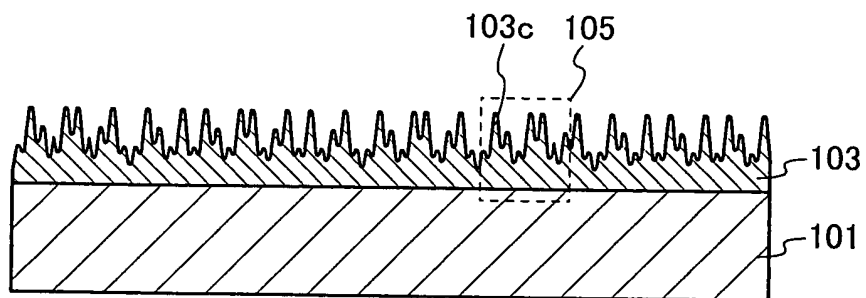


圖 2A

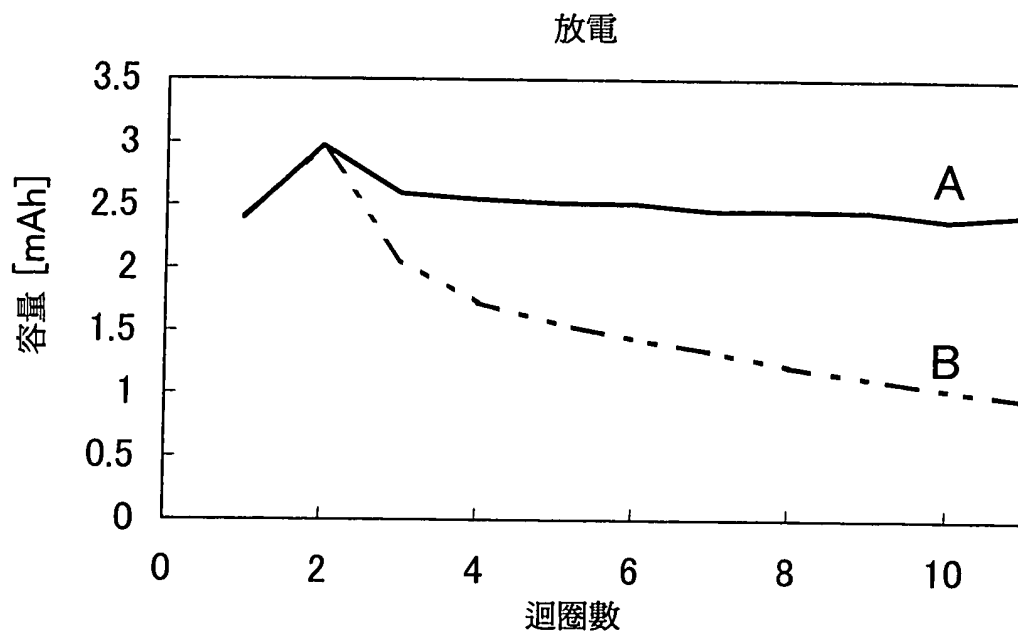


圖 2B

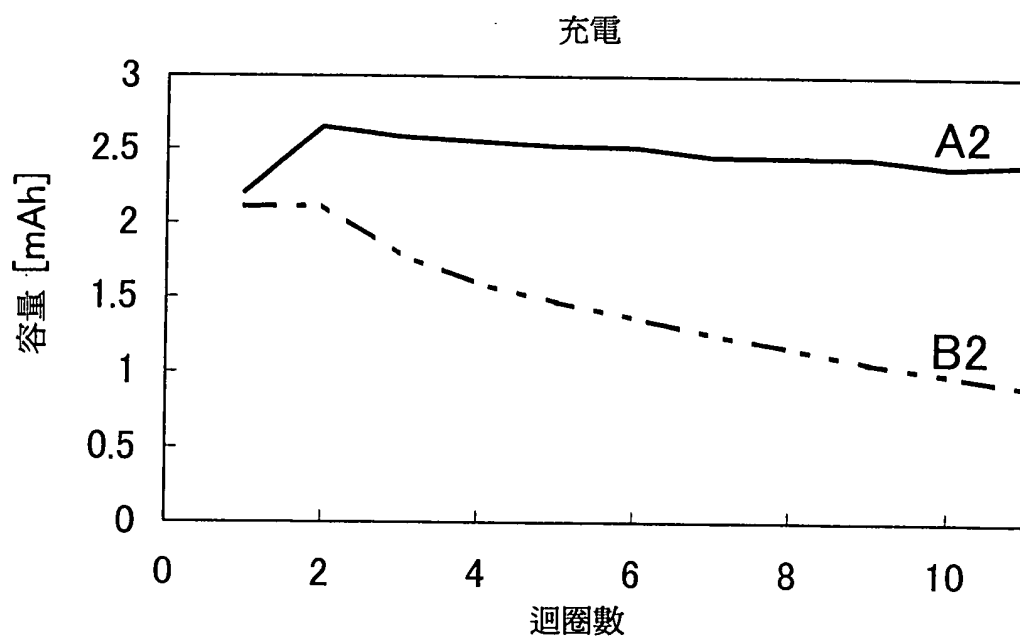


圖 3A

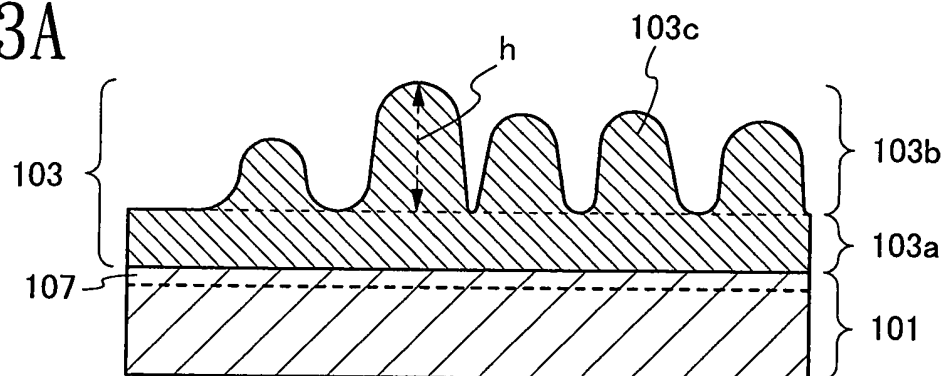


圖 3B

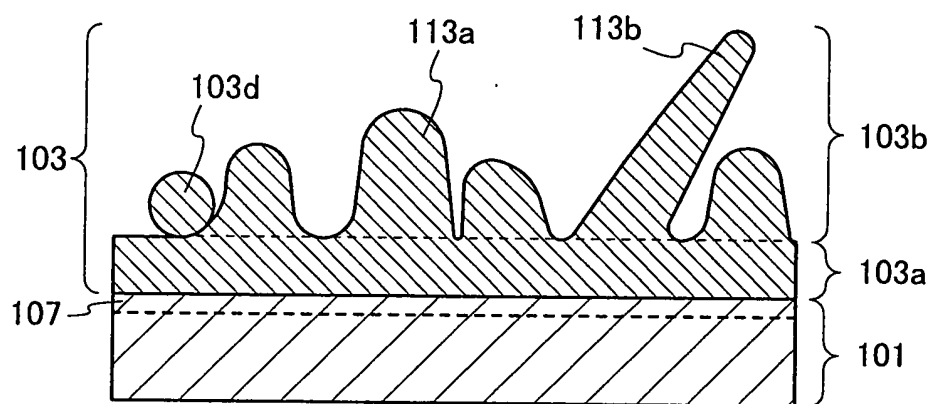


圖 3C

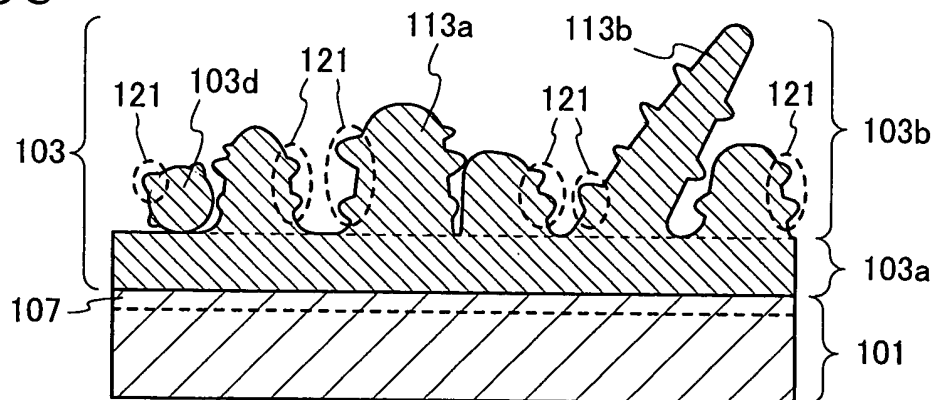


圖4A

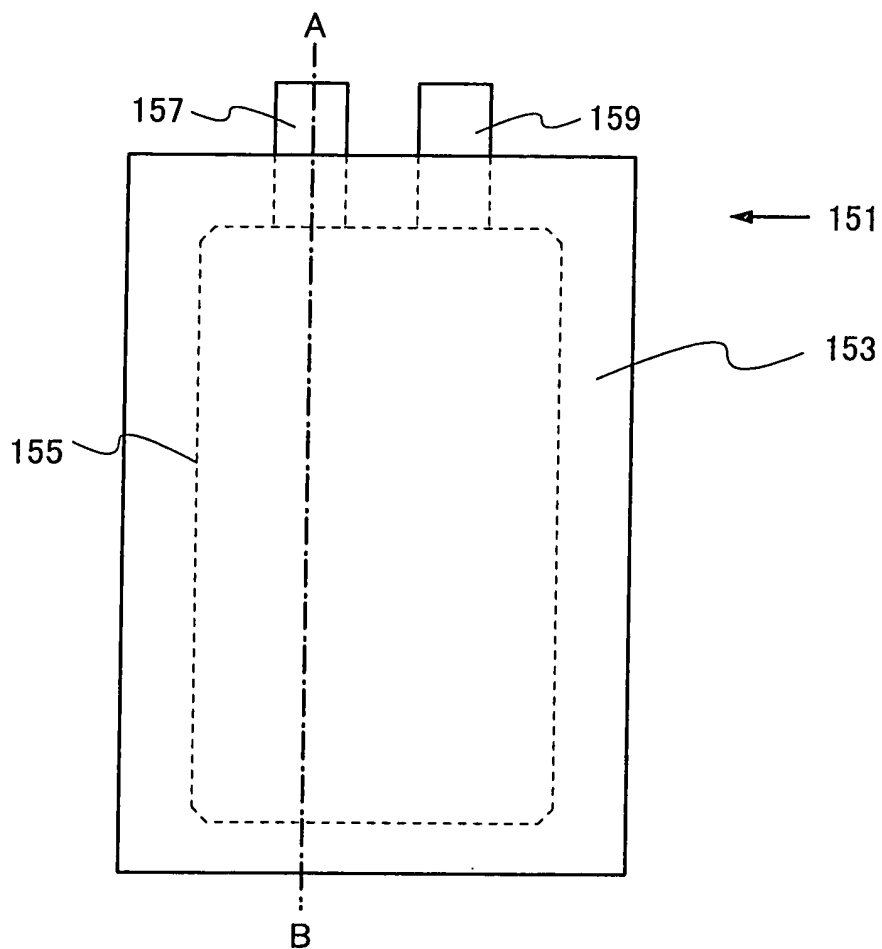


圖4B

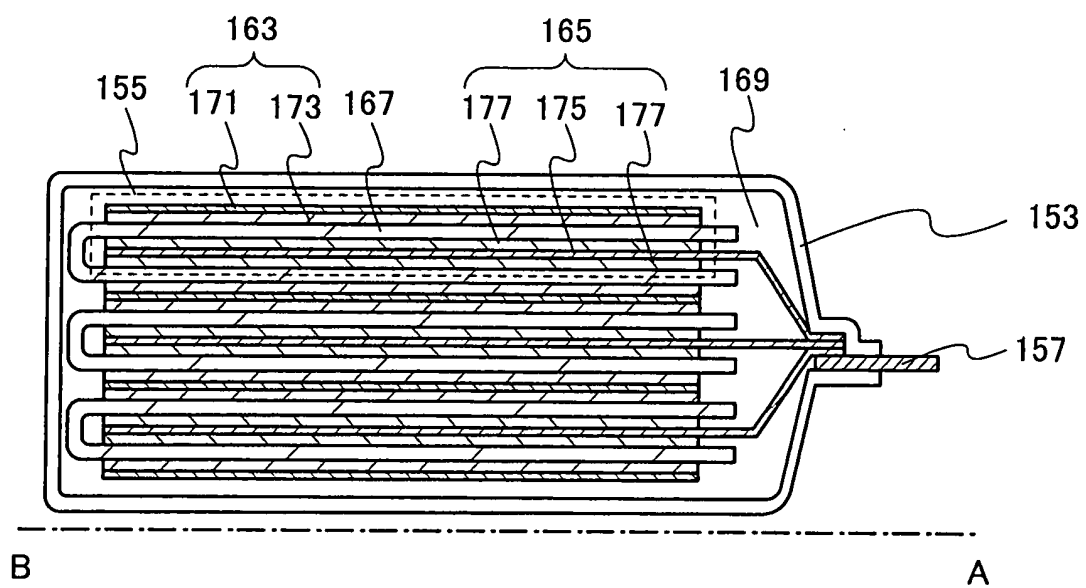


圖5A

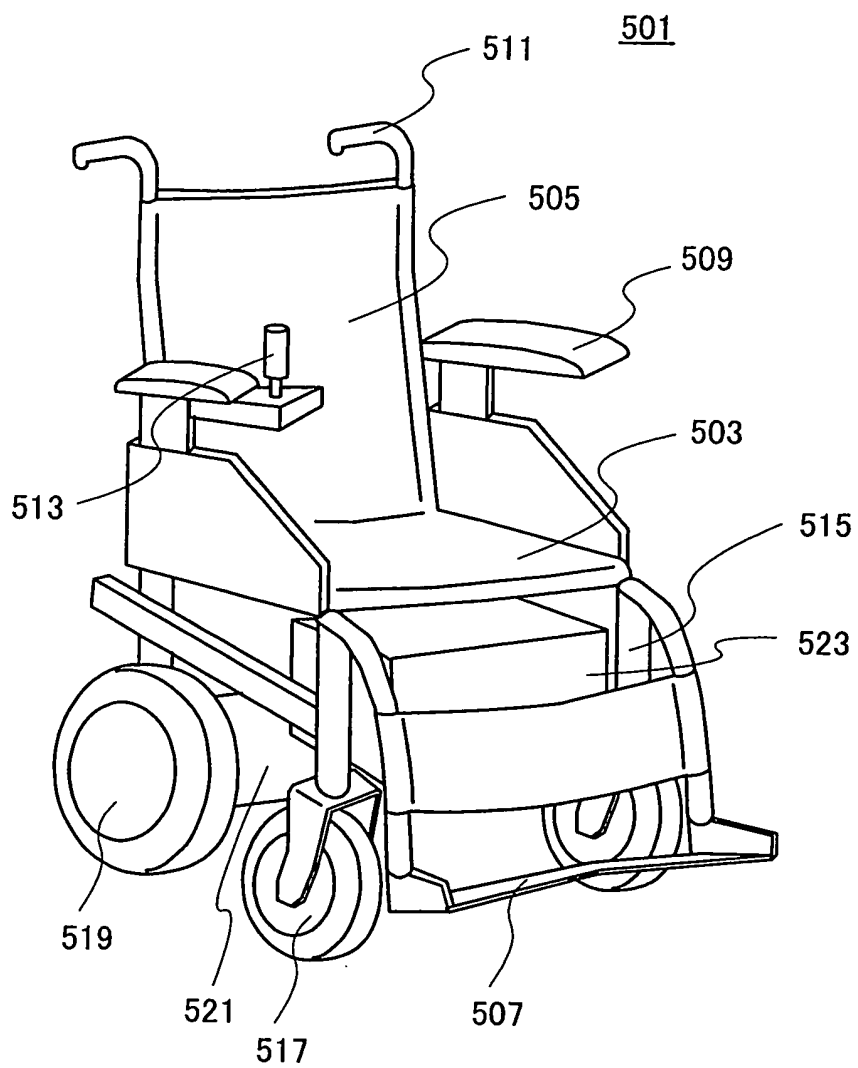


圖5B

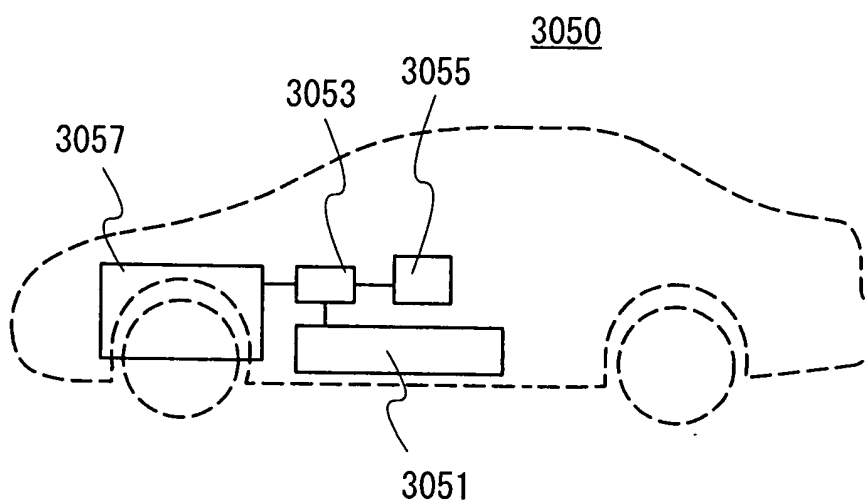


圖 6

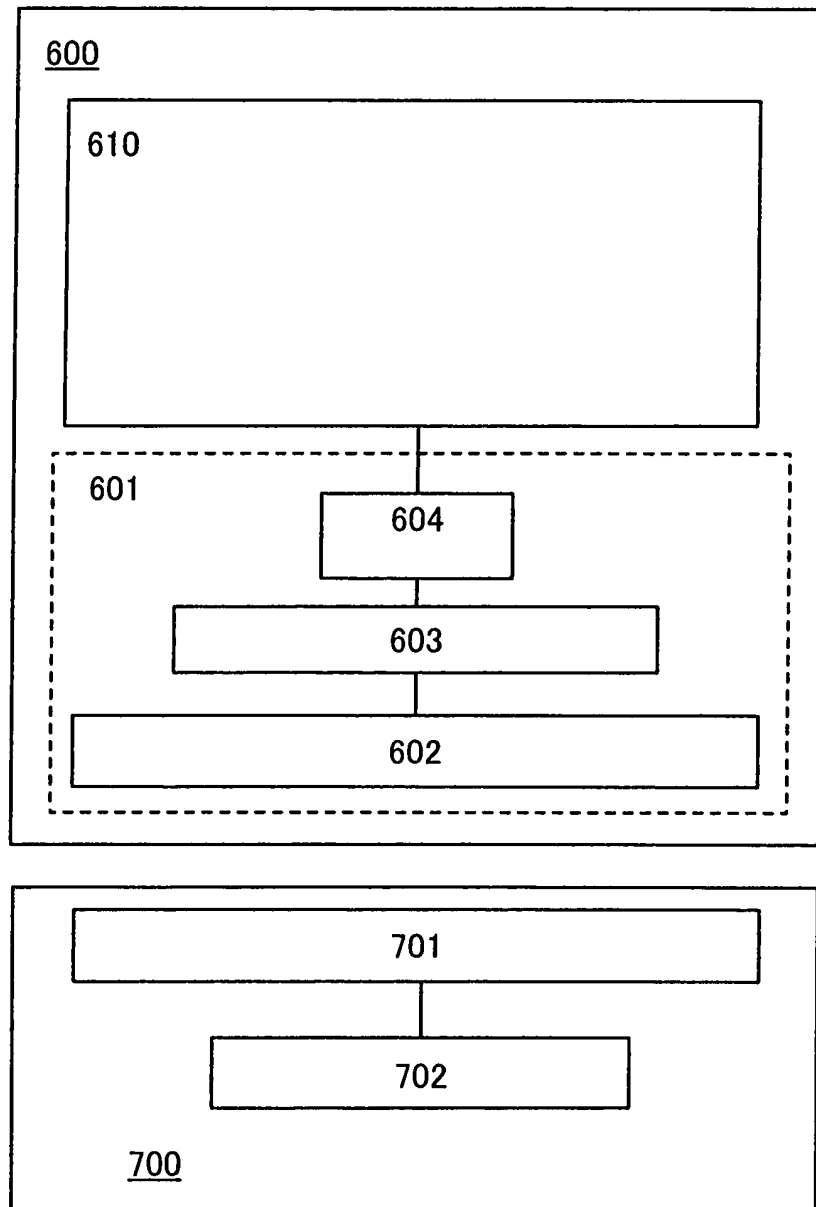
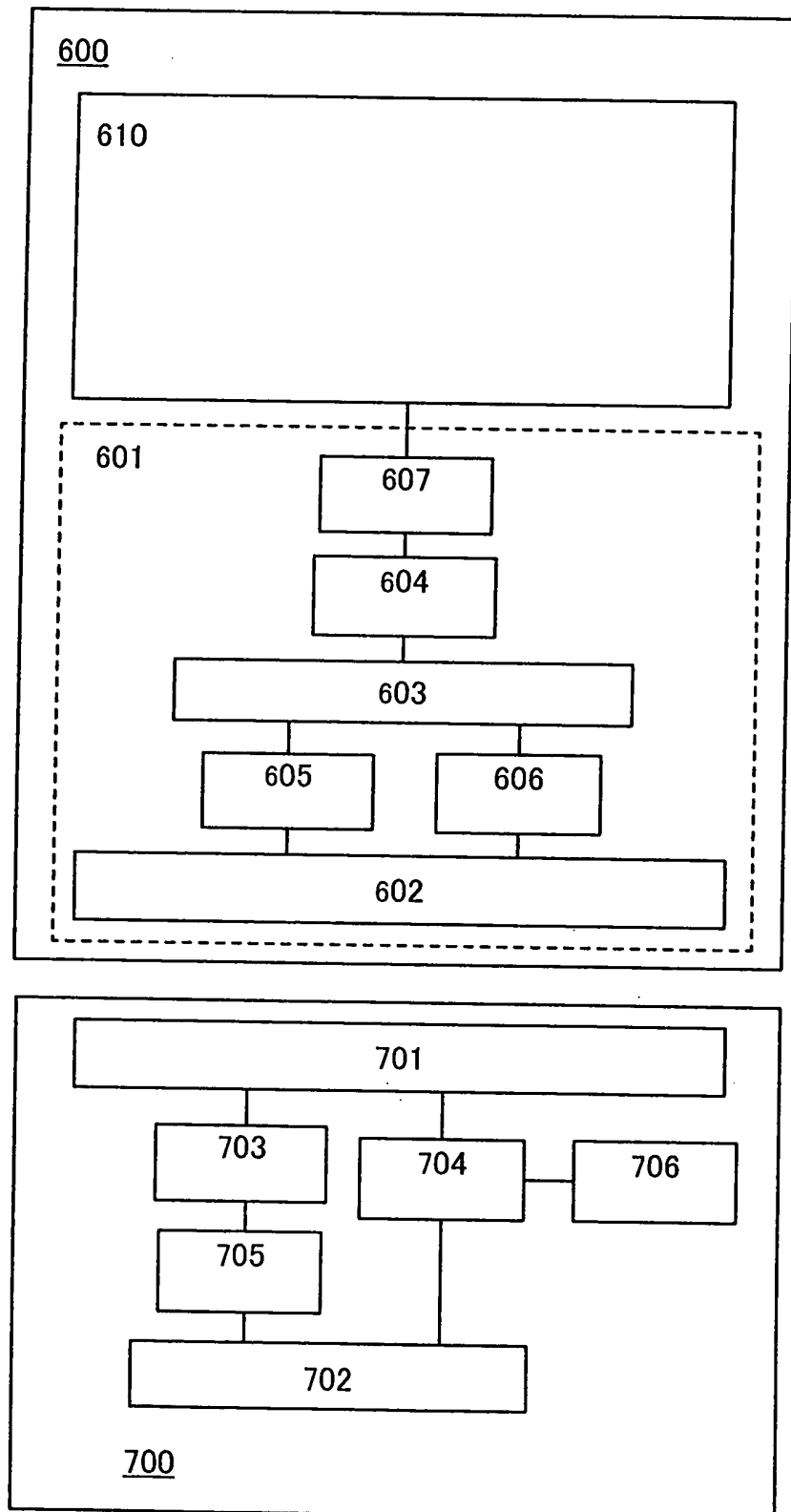


圖7



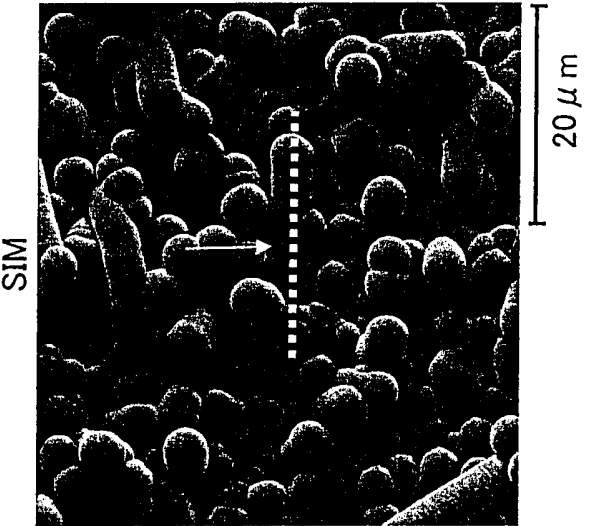
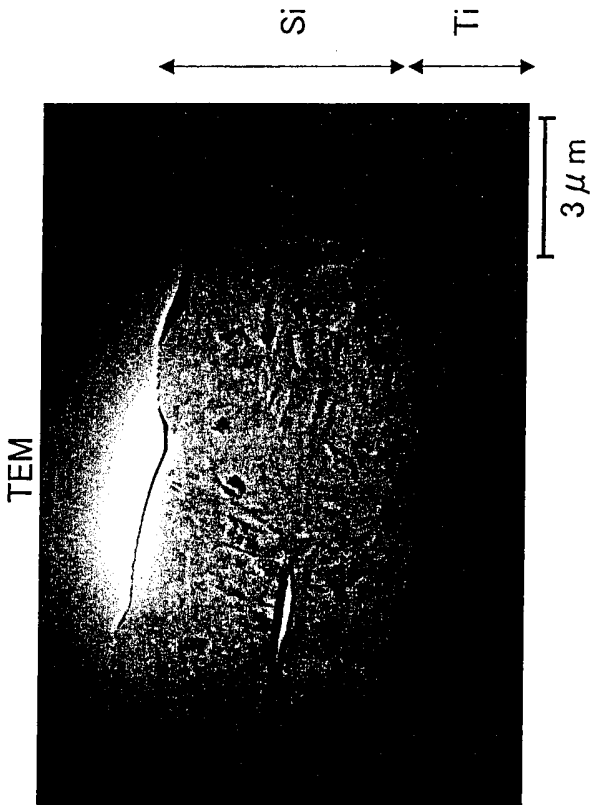


圖 8A

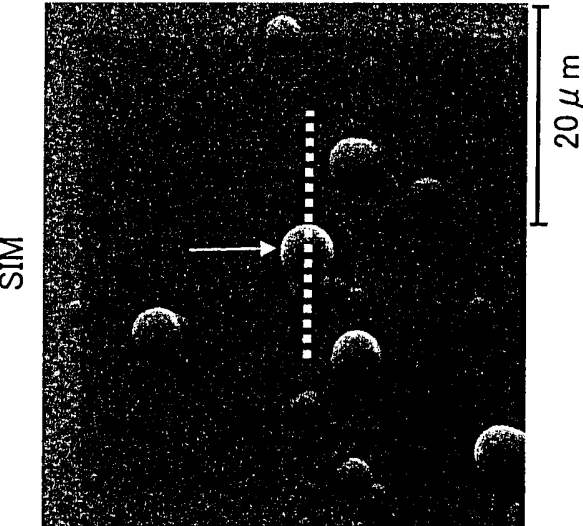
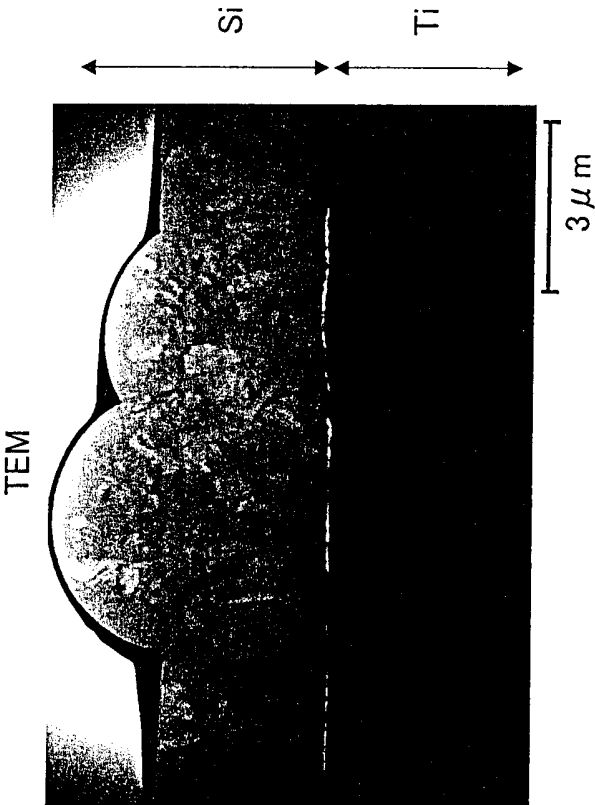


圖 8B

圖9

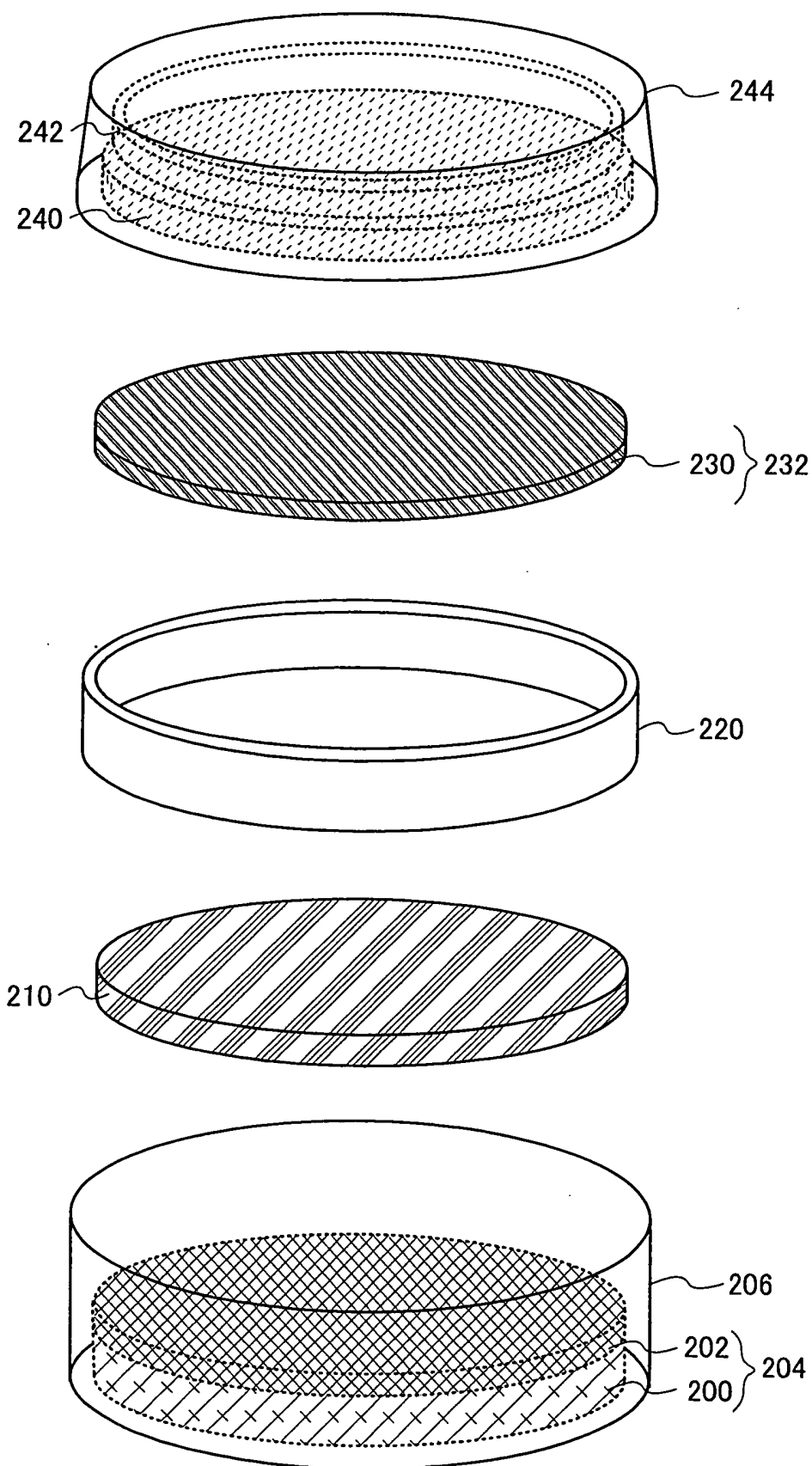


圖 10A

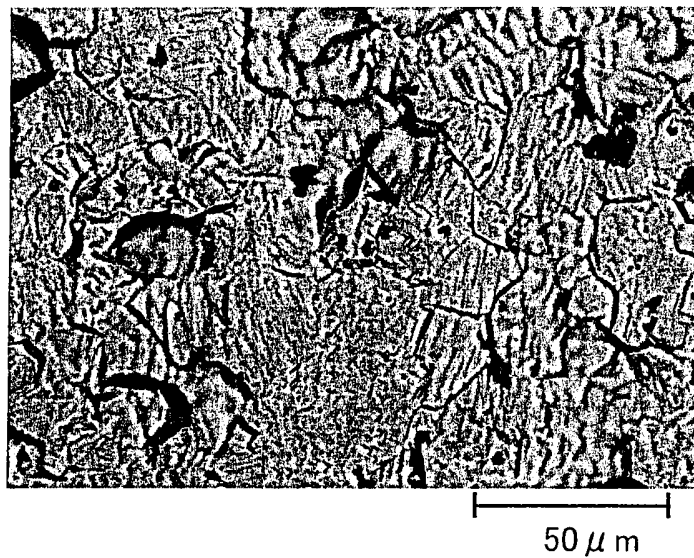
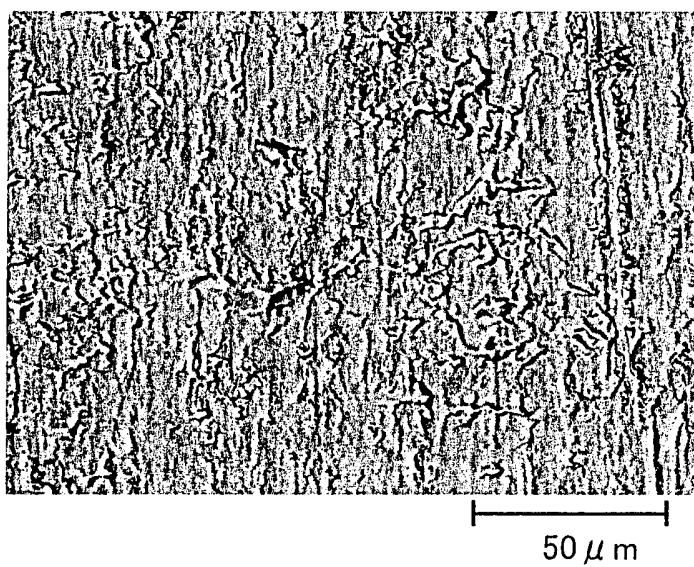


圖 10B



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1C)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

101：集電體

103：結晶半導體層

103c：突起

105：虛線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無