



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0141330
(43) 공개일자 2022년10월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) C01B 33/02 (2006.01)
C25F 3/12 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
C01B 33/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7031407
- (22) 출원일자(국제) 2021년02월11일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년09월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/DE2021/100137
- (87) 국제공개번호 WO 2021/160222
국제공개일자 2021년08월19일
- (30) 우선권주장
10 2020 103 531.4 2020년02월11일 독일(DE)

- (71) 출원인
레나 테크놀로지스 게엠베하
독일, 78148 쿨텐바흐, 회헨백 1
- (72) 발명자
스트라우브, 베네딕트
독일, 78148 쿨텐바흐, 회헨백 1, 레나 테크놀로지스 게엠베하
부르쉬크, 존
독일, 78148 쿨텐바흐, 회헨백 1, 레나 테크놀로지스 게엠베하
- (74) 대리인
성낙훈

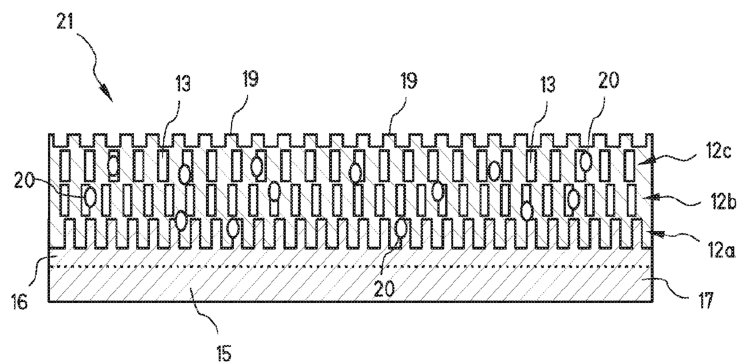
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전극, 전극의 용도, 배터리 및 전극 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 전극(21), 보다 구체적으로는 리튬 이온 배터리(28a; 28b)를 위한 전극에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 전극(21)은 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 및 구리층(15)을 구비한다. 본 발명은 추가로 이러한 유형의 전극(21)을 가진 배터리(28a; 28b), 이러한 유형의 전극(21)을 생산하는 방법 및 이러한 유형의 전극(21)을 배터리(28a; 28b)에서 사용하는 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C25D 5/12 (2022.05)
C25D 7/12 (2020.08)
C25F 3/12 (2013.01)
H01M 4/0438 (2013.01)
H01M 4/0445 (2013.01)
H01M 4/0452 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 및 구리층(15)을 구비하는, 특히 리튬 이온 배터리(28a; 28b)를 위한 전극(21).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 상의 구리층(15)은 바람직하게는 상기 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 상에 직접 배치되는 것으로 특징지어지는, 전극.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)의 각각이 서로 다른 기공도 및/또는 서로 다른 기공 크기 및/또는 서로 다른 기공 형태를 갖는다는 점에서 서로 상이한, 바람직하게는 서로 위아래로 배치되는 복수의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)으로 이루어진 다중층 시스템(11)에 의해서 특징지어지고, 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)은 상기 다중층 시스템(11)의 복수의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 중 하나인, 전극.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극(21)은 필름, 특히 롤링 가능한(rollable) 필름으로 설계되는 것으로 특징지어지는, 전극.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 내에 리튬(20)이 삽입되는 것으로 특징지어지는, 전극.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전극(21)을 생산하는 방법으로서,

- 실리콘 기관(2)을 에칭함으로써 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)을 형성하는 단계;
- 상기 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 상에 구리층(15)을 증착하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)을 형성하기 위해, 상기 실리콘 기관(2)은 바람직하게는 연속 공정에서, 습식 화학적 에칭되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)을 형성하기 위해, 상기 실리콘 기관(2)은 하나의 면에 에

칭되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)을 형성하기 위해, 상기 실리콘 기판(2)은 전기화학적 에칭되고,

- 상기 실리콘 기판(2)은, 각각이 에칭 매체(7)로 채워지고 각각에 전극(8)이 배치되는, 운송 방향(4)으로 앞뒤로 나란히 배치된 복수의 처리 탱크(6)를 통해서 운송 방향(4)을 따라 운송되고,

- 상기 처리 탱크(6)를 통한 운송 중에, 상기 실리콘 기판(2)은 기판 밀면(9) 상에서 각각의 처리 탱크(6) 내에 존재하는 에칭 매체(7)와 접촉되며,

- 상기 처리 탱크(6) 내에 배치된 전극(8)의 극성은 상기 운송 방향(4)에서 교대로 변하는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구리층(15)은 2-단계 공정으로 증착되며,

- 제 1 증착 단계에서 구리층(15)의 제 1 부분(16)이 갈바닉 전위(galvanic displacement)에 의해 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 상에 증착되고,

- 제 2 증착 단계에서 구리층(15)의 제 2 부분(17)이 전기화학적 증착에 의해 상기 구리층(15)의 제 1 부분(16) 상에 증착되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 11

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 제 1 증착 단계에서 니켈층이 전기화학적 증착에 의해 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 증착되고,

- 제 2 증착 단계에서 구리층이 전기화학적 증착에 의해 상기 니켈층 상에 증착되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 12

제 6 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 실리콘 기판(2)의 에칭은 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)의 각각이 서로 다른 기공도 및/또는 서로 다른 기공 크기 및/또는 서로 다른 기공 형태를 갖는다는 점에서 서로 상이한 복수의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)으로 이루어진 다중층 시스템(11)의 형성을 발생시키고, 상기 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)은 상기 다중층 시스템(11)의 복수의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 중 하나이며;

- 상기 다중층 시스템(11)은 가장 큰 기공도를 갖는 다중층 시스템(11)의 다공성 실리콘층(12d)이 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)에 바로 인접하도록 형성되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 13

제 6 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)이 구리층(15)과 함께 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 제거되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)과 구리층(15)을 함께 제거하기 위해, 상기 실리콘 기판

(2)이 바람직하게는 오븐에 의한, 특히 연속 오븐에 의한 열처리를 거치는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 15

제 6 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

바람직하게는 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)이 구리층(15)과 함께 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 제거된 후에, 적어도 하나의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d) 내에 리튬(20)이 삽입되는 것으로 특징지어지는, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전극(21)을 양극(31), 바람직하게는 배터리(28a; 28b)의 양극으로서 사용하는 용도.

청구항 17

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전극(21)을 구비하는 배터리(28a; 28b), 특히 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극, 특히 리튬 이온 배터리를 위한 전극 및 그의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 배터리 및 전극을 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 널리 사용되는 배터리 유형이며 다수의 디바이스, 특히 이동식 디바이스 또는 전기 자동차에서 사용된다.

[0003] 리튬 이온 배터리에서, 흑연을 포함하는 전극은 종종 양극으로 사용된다. 흑연의 상대적으로 낮은 리튬 흡수 용량으로 인해서, 이러한 전극은 최대 500mAh/g의 제한된 비전하 용량만을 갖는다.

[0004] 전극 재료로서 흑연의 대안은 실리콘이다. 실리콘 기반 전극을 이용하여 이론적으로 4200mAh/g의 비전하 용량을 획득할 수 있다. 그러나 실리콘은 흑연과 비교하여 리튬의 삽입이 실리콘 부피의 상당한 팽창을 발생시키는 단점을 가진다. 리튬 이온 배터리에 실리콘 기반 전극이 사용되는 경우, 실리콘의 상당한 부피 팽창이 수 회의 충전 주기 후에 배터리의 파손을 발생시킬 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 높은 비전하 용량 및 긴 수명을 획득할 수 있는 전극을 제공하며, 이러한 전극의 생산 방법을 명시하는 것이다.

[0006] 전극과 관련하여, 본 발명은 청구범위 제 1 항에 청구된 바와 같은 전극에 의해서 이러한 목적을 달성한다. 방법과 관련하여, 본 발명은 청구범위 제 6 항에 청구된 바와 같은 방법에 의해서 이러한 목적을 달성한다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 높은 비전하 용량 및 긴 서비스 수명을 획득할 수 있는 배터리를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은 청구범위 제 16 항에 청구된 바와 같은 용도 및 청구범위 제 17 항에 청구된 바와 같은 배터리에 의해 각각 이러한 목적을 달성한다.

[0009] 본 발명의 바람직한 추가 개발은 추가적인 특허 청구의 주제이다.

[0010] 본 발명의 전극은 적어도 하나의 다공성 실리콘층 및 하나의 구리층을 구비한다.

[0011] 전극 재료로서 실리콘을 사용함으로써 높은 비전하 용량을 획득하는 것이 가능하며, 이것은 특히 흑연의 리튬 흡수 용량에 비해 실리콘의 높은 리튬 흡수 용량의 결과이다.

[0012] 예를 들어 리튬의 삽입으로 인한 부피 팽창의 경우, 적어도 하나의 실리콘층의 기공은 실리콘이 기공에 의해 형성된 공동 내로 확장되도록 한다. 이것은 실리콘이 손상되지 않고 부피 팽창을 견딜 수 있게 하여, 전극이 긴 서비스 수명을 달성할 수 있게 한다.

- [0013] 또한, 적어도 하나의 다공성 실리콘층이 낮은 비용으로 생산될 수 있다. 예를 들어 생산 중에 마스크 단계 및/또는 다단계 에칭 프로세스를 생략하는 것이 가능하다. 낮은 비용으로 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 생산하는 능력은 유리하게는 낮은 비용으로 전체 전극을 생산하는 것을 가능하게 한다.
- [0014] 적어도 하나의 다공성 실리콘층은 바람직하게는 스펀지형 구조의 형태를 취한다. 적어도 하나의 다공성 실리콘층의 기공은 유리하게는 적어도 10nm의 기공 크기를 가진다. 이는 손상되지 않고 부피의 팽창을 견딜 수 있도록 충분히 큰 공동을 실리콘에 제공하는 것을 가능하게 한다. 특히 더 큰 기공이 잠재적으로 적어도 하나의 다공성 실리콘층의 안정성에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문에, 기공이 10,000nm 이하의 기공 크기를 갖는 경우에 더 유리하다.
- [0015] 또한, 적어도 하나의 다공성 실리콘층은 구리층에 적어도 부분적으로 매립될 수 있다. 즉, 구리층은 적어도 하나의 다공성 실리콘층의 기공 중 적어도 일부로 연장하도록 형성될 수 있다.
- [0016] 바람직한 방식에서, 구리층은 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에, 특히 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 직접 배치된다.
- [0017] 구리층이 적어도 1 μ m, 바람직하게는 적어도 2 μ m의 층 두께를 갖는 경우에 유리하다. 특히 구리층의 이러한 최소 층 두께가 실리콘 기판으로부터 적어도 하나의 다공성 실리콘층과 함께 구리층을 제거하는 것을 보다 용이하게 만들기 때문에, 구리층이 이러한 최소 층 두께를 갖는 경우 생산 공정에 유리하다. 또한, 특히 구리층의 층 두께가 20 μ m를 초과하면 잠재적으로 전극의 기계적 유연성에 불리할 수 있기 때문에, 구리층의 층 두께가 20 μ m 이하, 바람직하게는 12 μ m 이하인 경우가 유리하다.
- [0018] 본 발명의 유리한 추가 개발에서, 전극은 바람직하게는 서로 위아래로 배치된 복수의 다공성 실리콘층으로 구성된 다중층 시스템을 포함하고, 적어도 하나의 다공성 실리콘층은 이들 층 중 하나이다. 상기 층은 예를 들어 다공성 실리콘층 각각이 서로 다른 기공도 및/또는 서로 다른 기공 크기 및/또는 서로 다른 기공 형태를 갖는다는 점에서 서로 상이할 수 있다.
- [0019] 전극이 이러한 다중층 시스템을 포함하는 경우, 전극의 구리층은 바람직하게는 다중층 시스템의 다공성 실리콘층 중 하나에, 특히 다중층 시스템의 다공성 실리콘층 중 하나에 직접 배치된다.
- [0020] 전극이 필름, 특히 롤링 가능한 필름으로 설계될 때 유리하다. 전극을 롤링 가능한 필름 형태로 설계하는 것은, 예를 들어 원통형 구조를 갖는 배터리에서 롤업된 상태의 전극을 사용할 수 있게 한다. 대안으로 또는 추가로, 필름은 폴딩 가능할 수 있다. 이는 예를 들어 직사각형 베이스를 갖는 구조를 가진 전극을 구현하는 것을 가능하게 한다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 리튬은 전극의 적어도 하나의 다공성 실리콘층에 삽입된다. 전극이 복수의 다공성 실리콘층으로 이루어진 다중층 시스템을 가질 때, 리튬은 다중층 시스템의 하나보다 많은 다공성 실리콘층, 특히 다공성 실리콘층 모두에 삽입될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 전극을 생산하기 위한 본 발명의 방법은:
- [0023] - 실리콘 기판을 에칭하여 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하는 단계;
- [0024] - 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 구리층을 증착하는 단계를 포함한다.
- [0025] 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위해, 실리콘 기판은 예를 들어 습식 화학적 에칭될 수 있다. 즉, 실리콘 기판의 에칭은 특히 습식 화학적 에칭될 수 있다.
- [0026] 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위한 실리콘 기판의 에칭은 원칙적으로 예를 들어 침지 배스 (immersion bath)에서 실리콘 기판을 에칭함으로써, 배치(batch) 공정으로 알려진 공정에서 발생할 수 있다. 본 발명의 유리한 실시예에서, 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위한 에칭은 예를 들어 짧은 시간 내에 낮은 비용으로 본 발명의 다수의 전극을 생산하는 것을 가능하게 하는 연속 공정에서 발생한다.
- [0027] 바람직한 방식으로, 실리콘 기판은 하나의 면에 에칭된 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위한 것이다. 예를 들어, 실리콘 기판의 밑면만 에칭된 경우일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 유리한 실시예는, 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위해 실리콘 기판이 전기화학적으로 에칭되는 경우이다.
- [0029] 실리콘 기판은 예를 들어 각각이 에칭 매체로 채워지고 각각에 전극이 배치된, 운송 방향으로 서로 앞뒤로 배치

된 복수의 처리 탱크를 통해 운송 방향을 따라서 운송될 수 있다. 처리 탱크를 통한 운송 중에, 실리콘 기판은 바람직하게는 각각의 처리 탱크 내에 존재하는 에칭 매체와 기판 밀면 상에서 접촉된다. 처리 탱크에 배치된 전극의 극성이 운송 방향으로 교변하는 경우 더 유리하다.

- [0030] 처리 탱크에 배치된 전극 극성의 운송 방향으로 번갈아 변화하는 특징은 양전하를 띤 전극이 운송 방향에서 음전하를 띤 전극으로 이어지며 음전하를 띤 전극이 운송 방향에서 양전하를 띤 전극으로 이어짐을 의미하는 것으로 이해될 수 있으며, 이러한 극성 전환은 운송 방향에서 3개보다 많은 연속 처리 탱크가 존재하는 경우 상응하게 반복된다. 유사한 상황이 제 1 전극이 음으로 하전된 전극일 때 적용된다.
- [0031] 2개의 처리 탱크 사이에 각각의 경우에 기체 노즐이 배치될 수 있으며, 이를 통해 예를 들어 공기인 기체 또는 기체 혼합물이 기판의 밀면에 존재하는 에칭 매체를 제거하기 위해 기판의 밀면에 분사된다. 기체 노즐은 특히 에어 나이프로 알려진 형태를 취할 수 있다. 불활성 기체 또는 보호 기체, 특히 질소가 기체 노즐에 의해서 기판의 밀면에 불어오는 것이 바람직하다. 이는 기판의 산화 증가 및 연관된 더 큰 파손 위험을 방지하는 것을 가능하게 한다.
- [0032] 전기화학적 에칭의 경우, 바람직하게는 적어도 0.5 mA/cm², 특히 적어도 1 mA/cm²의 전류 밀도가 실리콘 기판에 인가된다. 추가로 전기화학적 에칭 중에 실리콘 기판에 인가되는 전류 밀도는 200 mA/cm² 이하, 특히 120 mA/cm² 이하인 것이 바람직하다.
- [0033] 처리 탱크를 채우는 에칭 매체는 바람직하게는 불화수소를 포함한다. 에칭 매체는 특히 수성 불화수소 용액일 수 있다. 선택적으로, 에칭 매체는 계면활성제 및/또는 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0034] 또한, 에칭은 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 형성하기 위한 목적으로 특히 금속 촉매화 화학적 에칭 공정(전문 분야에서는 "금속 보조 에칭"으로도 알려짐)의 형태로 실행될 수 있다.
- [0035] 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상의 구리층의 증착은 서로 다른 방식들로 수행될 수 있다. 예를 들어, 구리층은 ("이온 스퍼터링(ion sputtering)"으로도 알려진) 이온에 의한 구리 타겟의 스퍼터링에 의해서 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 증착될 수 있다. 대안적으로, 구리층은 예를 들어 스크린-프린팅 및/또는 롤링 공정에 의해 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 구리 페이스트를 도포함으로써 증착될 수 있다. 화학적 증착 공정에 의해 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 구리층을 증착하는 것도 가능하다.
- [0036] 구리층은 특히 2-단계 공정으로 증착될 수 있다. 예를 들어, 구리층의 제 1 부분은 제 1 증착 단계에서 갈바닉 전위에 의해 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 증착될 수 있다. 제 2 증착 단계에서, 그 다음 구리층의 제 2 부분이 전기화학적 증착에 의해서 구리층의 제 1 부분 상에 증착될 수 있다. 이러한 유형의 2-단계 공정은 균질하고 견고한 구리층이 형성될 수 있게 한다. 제 1 증착 단계는 특히 전기화학적 증착 중에 적어도 하나의 다공성 실리콘층 또는 다중층 시스템의 높은 전기 저항의 결과로 발달할 수 있으며 불균질한 구리층을 발생시킬 수 있는 구리 섬의 형성을 방지하는 것을 가능하게 한다. 각각의 경우에 증착 단계는 배치 공정 또는 연속 공정으로 실현될 수 있다.
- [0037] 대안적인 공정 변형에서, 니켈층이 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 제 1 증착 단계에서 증착된다. 그 다음, 이어지는 제 2 증착 단계에서 니켈층 상에 구리층이 증착된다. 니켈층은 니켈층에 이어지는 구리층의 실리콘층에 대한 개선된 접착력을 획득하는 것을 가능하게 한다. 제 1 증착 단계에서 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 니켈층을 증착하는 것은 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상의 구리층의 증착과 관련하여 이미 기술된 공정에 따라서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 니켈층은 전기화학적 증착에 의해서 적어도 하나의 다공성 실리콘층 상에 증착된다. 실리콘 기판 상의 니켈층의 전기화학적 증착에서, 바람직하게는 적어도 0.5 mA/cm²의 전류 밀도, 특히 적어도 10 mA/cm²의 전류 밀도가 실리콘 기판에 인가된다. 니켈층을 형성할 목적으로, 150mA/cm² 이하, 바람직하게는 100mA/cm² 이하의 전류 밀도를 적용하는 것이 유리하다. 또한, 니켈층이 적어도 0.1μm, 바람직하게는 적어도 0.5μm의 층 두께를 가질 때 유리한 것으로 밝혀졌다. 니켈층의 층 두께가 3μm 이하, 바람직하게는 1.5μm 이하인 것이 더욱 유리하다. 제 2 증착 단계에서, 구리층은 전기화학적 증착에 의해 니켈층 상에 증착될 수 있다. 각각의 경우에 증착 단계는 배치 공정 또는 연속 공정으로 실현될 수 있다.
- [0038] 갈바닉 전위는 자가-제한 프로세스이다. 이것은 유리하게는 구리층 또는 니켈층의 제 1 부분이 수백 나노미터의 얇은 층 두께를 갖는 결과를 갖는다. 구리층 또는 니켈층의 제 1 부분은 특히 전기 전도성 시드 층으로서, 즉 전기화학적 증착에 의해 제 2 증착 단계에서 증착되는 구리층의 제 2 부분의 형성을 위한 전도성 베이스로서의 역할을 할 수 있다.
- [0039] 갈바닉 전위에서, 즉 제 1 증착 단계에서, 실리콘 기판은 바람직하게는 특히 수성 증착 용액인 증착 용액과 접

축된다. 증착 용액은 구리층의 제 1 부분의 증착의 경우 예를 들어 황산구리를 포함할 수 있으며, 니켈층의 증착의 경우 예를 들어 황산니켈 또는 술폰산 니켈을 포함할 수 있다. 증착 용액은 불화수소를 추가로 포함할 수 있다. 선택적으로, 증착 용액은 첨가제, 특히 실리콘 기관 표면의 보다 우수한 습윤, pH 조정 및/또는 증착 용액의 균질화를 위한 유기 첨가제를 포함할 수 있다.

- [0040] 전기화학적 증착에서, 즉 제 2 증착 단계에서, 실리콘 기관은 유리하게는 증착 용액으로 적셔진다. 증착 용액은 바람직하게는 황산구리를 포함한다. 또한, 실리콘 기관과 후자의 증착 용액 사이에 전류가 인가될 때 유리하다.
- [0041] 바람직하게는, 적어도 0.5 mA/cm², 특히 적어도 1 mA/cm²의 전류 밀도가 구리층의 제 2 부분의 증착을 위해서 실리콘 기관 상에 증착된 황산구리의 제 1 부분에 적용된다. 150 mA/cm² 이하, 특히 100 mA/cm² 이하의 전류 밀도가 구리층의 제 2 부분을 형성하기 위해 실리콘 기관에 증착된 황산구리의 제 1 부분에 인가될 때 더욱 바람직하다. 구리층이 니켈층 상에 증착되는 전술된 설계 변형에서, 언급된 전류 밀도는 구리층을 증착할 목적으로 니켈층에 적용될 수 있다.
- [0042] 구리층 또는 구리층의 제 2 부분을 증착할 목적으로 구리층 또는 니켈층의 제 1 부분에 적용되는 전류 밀도는 전류 밀도가 시간에 걸쳐 일정하도록 조정될 수 있다. 대안적으로, 전류 밀도는 전류 밀도가 지정된 램프에 따라 증가하거나 시간에 걸쳐 교번하도록 조정될 수 있다. 후자는 예를 들어 구리층에서 보다 나은 균질성을 달성하기 위해 증가 또는 교번하는 증착 속도로 니켈층 상의 구리층 또는 구리층의 제 2 부분의 증착을 허용한다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 추가 발전에서, 실리콘 기관의 예칭은 복수의 다공성 실리콘층으로 이루어진 다중층 시스템의 형성을 발생시키며, 여기서 적어도 하나의 다공성 실리콘층은 다중층 시스템의 복수의 다공성 실리콘층 중 하나이다. 다공성 실리콘층은, 예를 들어 다공성 실리콘층의 각각이 서로 다른 기공도 및/또는 서로 다른 기공 크기 및/또는 서로 다른 기공 형태를 갖는다는 점에서 서로 상이할 수 있다.
- [0044] 다중층 시스템의 개별 다공성 실리콘층은 서로 다른 기능을 가질 수 있다. 다중층 시스템의 실리콘층 중 하나는 예를 들어 분리층으로 의도될 수 있다. 다중층 시스템의 하나 이상의 실리콘층은 예를 들어 리튬의 삽입을 위한 역할을 할 수 있다. 차례로, 다중층 시스템의 다른 실리콘층은 증착될 구리층에 대한 장벽층으로서 의도될 수 있다.
- [0045] 가장 큰 기공도를 갖는 다중층 시스템의 다공성 실리콘층이 실리콘 기관의 비다공화 부분에 바로 인접하도록 다중층 시스템이 형성되는 경우에 특히 유리하다. 가장 큰 기공도를 갖는 다중층 시스템의 다공성 실리콘층은 바람직하게는 분리 층으로서의 역할을 하고, 즉 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 다중층 시스템의 적어도 일부를 분리하는 역할을 한다.
- [0046] 적어도 하나의 다공성 실리콘층은 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 구리층과 함께 유리하게 제거된다.
- [0047] 다중층 시스템이 복수의 다공성 실리콘층으로부터 형성될 때, 다중층 시스템의 복수의 층, 특히 모든 층이 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 구리층과 함께 제거되는 것이 유리하다.
- [0048] 적어도 하나의 다공성 실리콘층과 구리층을 함께 제거하기 위해, 실리콘 기관은 바람직하게는 열처리를 거친다. 열처리는 예를 들어 오븐, 특히 연속 오븐에 의한 것일 수 있다.
- [0049] 열처리는 예를 들어 적어도 하나의 다공성 실리콘층의 기공 벽의 적어도 일부 및/또는 가능하게는 다중층 시스템의 다른 다공성 실리콘층 중 하나의 기공 벽의 적어도 일부, 특히 가장 큰 기공도를 갖는 다공성 실리콘층의 기공 벽의 붕괴를 가져올 수 있으며, 그 결과 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 구리층과 함께 적어도 하나의 다공성 실리콘층을 저렴하게 제거하는 것이 가능하다.
- [0050] 열처리에서, 실리콘 기관과 그 주변부 사이에 온도 구배가 유리하게 생성된다. 온도 구배는 예를 들어 핫플레이트에 의한 및/또는 적외선 램프에 의한 및/또는 재순환 가열에 의한 및/또는 유도 가열에 의한 서로 다른 방식으로 생성될 수 있다.
- [0051] 바람직한 방식에서, 온도 구배는 적어도 20°C, 특히 적어도 30°C이다. 또한, 특히 적어도 하나의 다공성 실리콘층의 다공성 구조의 파괴를 피하기 위해, 열처리에서 실리콘 기관의 온도가 실리콘의 용융 온도 미만으로 유지되는 것이 편리하다.
- [0052] 적어도 하나의 다공성 실리콘층과 구리층을 함께 제거하기 위해, 원칙적으로 열처리 대신 다른 방법, 특히 기계적 제거 방법을 사용하는 것이 가능하다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 추가 발전에서, 리튬은 적어도 하나의 다공성 실리콘층에 삽입된다. 다중층 시스템이 복수

의 다공성 실리콘층으로부터 형성될 때, 리튬은 특히 다중층 시스템의 하나보다 많은 다공성 실리콘층 또는 모든 다공성 실리콘층에 삽입될 수 있다.

- [0054] 리튬은 원소 형태, 예를 들어 리튬 클러스터 형태로 및/또는 화학적 화합물의 일부로서, 예를 들어 리튬-실리콘 혼합 결정 형태로 삽입될 수 있다.
- [0055] 리튬의 삽입은 바람직하게는 적어도 하나의 다공성 실리콘층 및 존재하는 임의의 다른 다공성 실리콘층이 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 구리층과 함께 제거된 후에 발생한다.
- [0056] 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 적어도 하나의 다공성 실리콘층 및 구리층을 함께 제거한 후, 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 임의의 금속 잔류물 및/또는 다공성 구조의 임의의 잔여물, 예를 들어 돌출된 절단단이 남아있는 실리콘 기관으로부터 제거될 수 있다. 이것은 남아있는 실리콘 기관이 재활용되도록 한다. 예를 들어, 남아있는 실리콘 기관은 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 임의의 금속 잔류물 및/또는 다공성 구조의 임의의 잔여물을 제거한 후, 특히 전술된 단계들의 반복을 통해 추가 전극의 생산에 사용될 수 있다.
- [0057] 다공성 구조의 임의의 잔여물 및/또는 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 임의의 금속 잔류물의 제거는, 예를 들어 특히 배치 공정으로서 또는 연속 공정으로서 실행될 수 있는 습식 화학적 에칭 공정에 의해서 수행될 수 있다.
- [0058] 다공성 구조물의 잔여물뿐 아니라 구리 잔류물, 니켈 잔류물과 같은 금속 잔류물을 제거해야 하는 경우, 바람직하게는 남아있는 실리콘 기관이 에칭 매체로 채워진 제 1 처리 탱크에서 처리되는 다음 다른 에칭 매체로 채워진 제 2 처리 탱크에서 처리되는 2-단계 에칭 공정에 의해서 제거되어야만 한다. 바람직한 방식으로, 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 금속 잔류물은 제 1 단계에서 제거되고 다공성 구조의 잔여물은 제 2 단계에서 제거된다.
- [0059] 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 금속 잔류물의 제거를 위해, 바람직하게는 산성 에칭 매체가 사용된다. 이것은 예를 들어 불화수소 및/또는 염화수소 및/또는 질산 및/또는 황산 및/또는 산화제, 예를 들어 과산화수소 및/또는 오존을 포함할 수 있다.
- [0060] 다공성 구조의 잔여물을 제거하기 위해, 알칼리성 에칭 매체 또는 산성 에칭 매체가 사용될 수 있다. 전자는 예를 들어 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨을 포함할 수 있다. 후자는 예를 들어 불화수소 및/또는 질산 및/또는 황산을 포함할 수 있다.
- [0061] 대안으로 또는 추가로, 다공성 구조의 임의의 잔여물 및/또는 구리 잔류물 또는 니켈 잔류물과 같은 임의의 금속 잔류물의 제거는, 예를 들어 기계적 연마 및/또는 폴리싱 및/또는 플라즈마 에칭 및/또는 레이저 삭마에 의한 다른 방식으로 수행될 수 있다.
- [0062] 도입에서 언급된 바와 같이, 본 발명은 특히 전극의 용도 및 배터리에 관한 것이다.
- [0063] 본 발명의 전극의 본 발명에 따른 용도에서, 전극은 바람직하게는 배터리에서 양극으로서 사용되도록 의도된다. 특히 유리하게는, 전극은 리튬 이온 배터리에서 양극으로서 사용될 수 있다.
- [0064] 배터리 내에 전극을 설치한 후에, 예를 들어 배터리에 대한 복수의 충전-방전 사이클을 수행함으로써 전극의 활성화가 이어진다. 충전-방전 사이클은 특히 하나 이상의 명시된 전류-전압 곡선에 따라 수행될 수 있다. 전극의 활성화는 특히 실리콘의 자가-조직화된 재결정화의 결과로서, 섬 구조가 적어도 하나의 다공성 실리콘층에 형성되는 것을 가능하게 하며, 이것은 수 회의 사이클 후에 추가로 발달하지 않으며 추가의 주기에 걸쳐 대체로 안정하게 유지된다. 전극의 적어도 하나의 실리콘층이 비다공성인 경우, 전극은 충전-방전 사이클을 수행하는 동안 파손될 것이다.
- [0065] 전극의 활성화를 통한 섬 구조의 형성에 대한 대안으로 또는 추가로, 전극을 배터리 내에 설치하기 전에 전극을 구조화하는 방법 단계가 수행될 수 있다. 전극의 구조화는 예를 들어 네거티브 몰드, 특히 마스크, 롤러 및/또는 실린더에 의한 기계적 구조화의 형태로 및/또는 레이저 구조화의 형태로 발생될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 배터리에는 본 발명의 전극이 장착된다. 바람직하게는, 배터리는 리튬 이온 배터리이다.
- [0067] 유리한 설계 변형에서, 상기 전극은 롤링 가능한 필름으로서 형성된다. 롤링 가능한 필름은 함께 용접 또는 접합되는 다수의 섹션으로부터 형성될 수 있다. 전극은 배터리의 추가적인 구성요소, 예를 들어 추가의 전극 및/또는 분리기와 함께 축을 중심으로 롤링되거나 감길 수 있다. 배터리의 추가적인 구성요소는 여기서 마찬가지로 롤링 가능한 필름으로서 형성될 수 있다. 이것은 원통형 구조를 갖는 배터리를 구현하는 것을 가능하게 한다.

[0068] 대안적으로, 배터리에는 폴딩된 전극이 장착될 수 있다. 적층을 형성하기 위해 전극 사이에서 배터리의 추가 구성요소를 폴딩하도록 폴딩 기술이 사용될 수 있다. 배터리의 추가 구성요소는 여기서 개별 섹션 및/또는 폴딩 가능한 필름으로서 형성될 수 있다. 배터리의 추가 구성요소가 폴딩 가능한 필름으로 설계되면, 필름 형태의 전극과 교번하는 적층으로 Z-폴딩 기술을 통해 폴딩될 수 있다. Z-폴딩 기술에서 폴딩은 임의의 횡수, 그러나 각각의 경우 이전 폴딩 방향과 반대 방향으로 적어도 2회 발생할 수 있다. 따라서 배터리의 구성, 예를 들어 직육면체 구성을 위한 다수의 실시예 옵션이 있다. 배터리가 적층 구성, 특히 직육면체 적층 구성을 갖는 것도 가능하며, 전극 및 배터리의 추가 구성요소의 단면, 특히 직사각형 단면이 각각 서로 분리되어 적층된다.

[0069] 본 발명은 본 발명의 바람직한 작업 예와 관련된 도면을 참조하여 아래에 보다 상세하게 설명된다. 적절한 경우, 동일한 요소 또는 동일한 기능을 갖는 요소에는 동일한 참조번호가 부여된다. 본 발명은 기능적 특징을 포함하여 도면에 도시된 설계로 제한되지 않는다. 지금까지의 설명과 이어지는 도면의 설명은 일부 경우에 종속 청구항에서 하나보다 많은 것으로 결합되는 다수의 특징을 포함한다. 그러나 당업자는 이러한 특징을 개별적으로 고려하고 이들을 유용한 추가 조합으로 결합할 것이다. 보다 구체적으로, 이들 특징은 각각이 개별적으로 그리고 본 발명의 전극 및/또는 본 발명의 방법 및/또는 본 발명에 따른 용도 및/또는 본 발명의 배터리와의 임의의 적절한 조합으로 결합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도면은 개략적인 도면으로 실제 축척대로 도시되지 않았다.

도면에서:

도 1은 기관의 처리를 위한 처리 디바이스를 도시하고;

도 2는 도 1의 처리 디바이스를 사용하여 처리된, 복수의 다공성 실리콘층으로 이루어진 다중층 시스템을 구비하는 실리콘 기관의 단면도를 도시하고;

도 3은 아래에서 본 도 2의 실리콘 기관을 도시하고;

도 4는 제 1 증착 단계에서의 실리콘 기관 및 실리콘 기관 상에 증착된 구리층의 제 1 부분을 단면도로 도시하고;

도 5는 제 2 증착 단계에서의 실리콘 기관 및 실리콘 기관 상에 증착된 구리층의 단면도를 도시하고;

도 6은 실리콘 기관의 비다공화 부분으로부터 복수의 다공성 실리콘층과 구리층을 함께 제거한 후의 실리콘 기관 및 실리콘 기관 상에 증착된 구리층의 단면도를 도시하고;

도 7은 분리된 구리층, 분리된 다공성 실리콘층 및 다공성 실리콘층 내에 삽입된 리튬에 의해 형성된 배터리를 위한 전극의 단면도를 도시하고;

도 8은 전극의 활성화 후의 도 7의 전극의 다공성 실리콘층 중 하나의 단면도를 도시하고;

도 9는 실리콘 기관의 비다공화 부분 및 실리콘 기관의 비다공화 부분 상에 존재하는 다공성 구조의 금속 잔류물 및 잔여물의 측면도를 도시하고;

도 10은 처리 탱크에서 금속 잔류물을 제거하는 동안의 실리콘 기관의 비다공화 부분을 도시하고;

도 11은 금속 잔류물의 제거 후에, 다공성 구조의 잔여물을 제거하기 위한 추가 처리 탱크 내에 존재하는 실리콘 기관의 비다공화 부분을 도시하고;

도 12는 도 7의 전극이 장착된 리튬 이온 배터리를 부분 단면도로 도시하고;

도 13은 도 7의 전극을 갖는 배터리의 대안적인 구성을 도시하고;

도 14는 도 7의 전극의 대안적인 가능한 구성을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 도 1은 기관의 처리를 위한, 특히 하나의 면 상의 기관의 전기화학적 에칭을 위한 처리 디바이스(1)를 도시한다. 또한, 도 1은 처리 디바이스(1)에 의해 처리될 실리콘 기관(2)을 도시한다.

[0072] 처리 디바이스(1)는 운송 방향(4)을 따라 처리될 실리콘 기관(2)을 운송하도록 설정된 운송 디바이스(3)를 포함

한다. 본 작업 예에서, 운송 디바이스(3)는 복수의 운송 롤러(5)를 구비하는 롤러 컨베이어의 형태를 취한다.

- [0073] 처리 디바이스(1)는 각각이 에칭 매체(7)로 채워지고 각각에 전극(8)이 배치되는, 운송 방향(4)으로 차례로 배치된 복수의 처리 탱크(6)를 더 포함한다. 도 1에서, 3개의 처리 탱크(6)가 예시로서 도시되었다. 처리 디바이스(1)는 원칙적으로 더 많거나 더 적은 수의 처리 탱크(6)를 가질 수 있다.
- [0074] 에칭 매체(7)는 바람직하게는 불화수소 수용액이다. 선택적으로, 에칭 매체(7)는 첨가제 및/또는 계면활성제를 포함할 수 있다. 각각의 전극(8)은 그에 전위를 인가하였으며, 이때 전극(8)의 극성이 운송 방향(4)으로 교대로 변화한다.
- [0075] 운송 디바이스(3)는 처리 탱크(6)를 통해 운송 방향(4)을 따라 실리콘 기관(2)을 운송하며, 여기서 실리콘 기관(2)은 기관 밀면(9) 상에서만 처리 탱크(6)에 존재하는 에칭 매체(7)와 접촉된다.
- [0076] 처리 탱크(6)를 통한 실리콘 기관(2)의 운송 중에, 전류 밀도의 국부적인 불균일이 에칭 피크 및 트로프(trough)가 발생하게 하는 전기화학적 반응이 일어나고, 이는 기관 밀면(9) 상에 기공의 형성을 초래하며, 그 결과 다공성 구조가 기관 밀면(9)에 형성된다.
- [0077] 전기화학적 반응은 전극(8)의 전위를 통해 조절될 수 있으며, 이는 처리 탱크(6) 내의 전류 밀도에 영향을 미친다. 반응은 첨가제 및/또는 계면활성제를 혼합하여 추가로 조절될 수 있다.
- [0078] 불화수소를 포함하는 에칭 매체가 에칭 매체(7)로서 사용될 때, 다음의 반응: $Si + 6F^- + 4h^+ \rightarrow SiF_6^{2-}$ 이 특히 기관 밀면(9) 상에서 발생한다. 전류는 실리콘 기관(2)의 표면에 전자 정공(electron holes)(h⁺)을 공급하고 불화수소는 용액 내에 불화수소 이온(F⁻)을 발생시킨다.
- [0079] 처리 탱크(6) 상의 전류 밀도는 실리콘 기관(2)의 다공성 구조가 실리콘 기관(2)의 깊이에 걸쳐 눈금이 매겨지도록 조정될 수 있으며, 그 결과 기공도 및/또는 기공 크기 및/또는 기공 형태가 서로 상이한 복수의 다공성 실리콘층이 기관 밀면(9) 상에 형성된다.
- [0080] 각각의 처리 탱크(6) 사이의 처리 디바이스(1)에는 (도면에 도시되지 않은) 에어 나이프가 추가로 존재하며, 이것을 이용하여 기관 밀면(9) 상에 존재하는 임의의 에칭 매체(7)를 불어내기 위한 질소의 기체 스트림(10)이 생성된다.
- [0081] 도 2는 도 1의 처리 디바이스(1)의 도움으로 처리된 실리콘 기관(2)의 단면도를 도시한다.
- [0082] 처리된 실리콘 기관(2)은 기관 밀면(9) 상에 서로 위아래로 배치된 복수의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)으로 이루어진 다중층 시스템(11)을 갖는다. 도 2에서, 4개의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)이 예로서 도시되었고, 원칙적으로 처리 디바이스(1)의 도움으로 처리 중에 실리콘 기관(2)의 기관 밀면(9) 상에 더 많거나 더 적은 수의 다공성 실리콘층을 형성하는 것이 가능하다.
- [0083] 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c, 12d)은 기공(13)의 크기 및/또는 기공(13)의 형태 및/또는 기공도에 있어서 상이하하며, 이에 의해 가장 큰 기공도를 가진 다중층 시스템(11)의 다공성 실리콘층(12d)은 실리콘 기관(2)의 비다공화 부분(14)에 바로 인접한다. 이러한 다공성 실리콘층(12d)은 실리콘 기관(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 다중층 시스템(11)을 이후에 제거하기 위한 분리 층의 역할을 한다(도 6 참조).
- [0084] 도 3은 아래에서 본 도 2의 실리콘 기관(2)을 도시한다.
- [0085] 도 3에서, 다양한 형태 및 크기의 복수의 기공(13)을 실리콘 기관(2)의 기관 밀면(9) 상에서 볼 수 있다.
- [0086] 다중층 시스템(11)의 형성 후에, 구리층(15)은 2-단계 증착 프로세스에서 다중층 시스템(11) 상에 증착된다(도 4 및 5 참조).
- [0087] 제 1 증착 단계에서, 구리층(15)의 제 1 부분(16)은 갈바닉 전위에 의해 다중층 시스템(11) 상에 증착된다. 이 증착 단계에서, 실리콘 기관(2)은 불화수소 및 황산구리를 포함하는 수성 증착 용액과 기관 밀면(9) 상에서 접촉된다. 불화수소는 실리콘 기관(2)의 기관 밀면(9)으로부터 이산화구소를 용해시켜 기관 밀면(9) 상에 산화되지 않은 실리콘을 남기며, 실리콘과 구리 사이의 화학적 전위 때문에 이것은 증착 용액 내에 존재하는 구리 이온에 끌린다.
- [0088] 갈바닉 전위는 극도로 다공성인 실리콘층(12a)이 구리로 완전히 커버될 때 자체적으로 중단하는 자가-제한 프로세스이다. 제 1 증착 단계의 끝에서, 구리층(15)의 상기 제 1 부분(16)은 매우 다공성인 실리콘층(12a)이 구리

층(15)의 제 1 부분(16)에 매립되도록 형성된다.

- [0089] 제 2 증착 단계에서, 구리층(15)의 제 2 부분(17)은 전기화학적 증착에 의해 구리층(15)의 제 1 부분(16) 상에 증착된다. 구리층(15)의 제 1 부분(16)은 구리층(15)의 제 2 부분(17)의 형성을 위한 전기 전도성 시드 층으로서의 역할을 한다.
- [0090] 제 2 증착 단계에서, 실리콘 기판(2)은 황산구리를 포함하는 증착 용액으로 기판 밀면(9) 상에서 습윤되고 전류가 인가된다. 실리콘 기판(2)은 전기화학적 증착에서 음으로 하전된 전극으로서의 역할을 하는 반면, 증착 용액은 양으로 하전된 반대 전극으로서의 역할을 한다.
- [0091] 도 4는 다중층 시스템(11) 상에 구리층(15)의 제 1 부분(16)을 증착한 후의 실리콘 기판(2)의 단면도를 도시한다.
- [0092] 도 5는 구리층(15)의 제 1 부분(16) 상에 구리층(15)의 제 2 부분(17)을 증착한 후의 실리콘 기판(2)의 단면도를 도시한다.
- [0093] 구리층(15)의 증착 후, 실리콘 기판(2)은 열처리를 거친다(도 6 참조). 이것은 예를 들어 연속 오븐(도면에 도시되지 않음)에서 발생할 수 있다.
- [0094] 열처리에서, 열복사(18)는 분리층으로서의 역할을 하는 다공성 실리콘층(12d)의 기공벽의 붕괴를 유발하도록 사용되며(도 2, 4 및 5 참조), 이것은 한편으로는 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c) 그리고 다른 한편으로는 다공성 실리콘층(12d) 사이의 팽창 열 계수의 차에 기인한다. 이것은 다중층 시스템(11)의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c)과 함께 구리층(15)이 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 분리되는 것을 가능하게 한다.
- [0095] 열처리 후에, 분리층으로서 작용하는 다공성 실리콘층(12d)의 모든 잔여물은 가느다란 절단단(19)이다. 이들은 각각 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14) 또는 이전에 분리층에 인접하는 다중층 시스템(11)의 다공성 실리콘층(12c)에 인접한다.
- [0096] 도 6은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 구리층(15) 및 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c)을 함께 제거한 후의 실리콘 기판(2) 및 실리콘 기판(2) 상에 증착된 구리층(15)을 단면도로 도시한다.
- [0097] 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 구리층(15) 및 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c)을 함께 제거한 후에, 리튬(20)이 분리된 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c) 내에 삽입된다(도 7 참조).
- [0098] 도 7은 롤링 가능한 필름으로 설계된 배터리를 위한 혁신적인 전극(21)의 작업 예의 단면도를 도시한다.
- [0099] 이러한 전극(21)은 다공질 실리콘층(12a, 12b, 12c), 구리층(15) 및 다공질 실리콘층(12a, 12b, 12c)에 삽입된 리튬(20)에 의해서 형성된다.
- [0100] 전극(21)을 배터리에 설치한 것에 이어 배터리에 대한 복수의 충전-방전 사이클을 수행함으로써 전극(21)을 활성화한다.
- [0101] 전극(21)의 활성화는 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c)에 수 회의 사이클 후에 추가로 발달하지 않는 섬 구조의 형성을 발생시키며 추가 사이클에 걸쳐 대체로 안정하게 유지된다(도 8 참조). 전극(21)의 실리콘이 비다공성이면, 실리콘의 무질서한 재결정화의 결과로서 충전-방전 사이클의 수행 중에 전극(21)이 파괴될 것이다. 그러나 이 경우에 실리콘의 다공성 구조는 구리층(15)에 매립된 실리콘 부분이 시드 결정으로서의 역할을 하는 실리콘의 자가-조직화된 재결정화를 발생시킨다.
- [0102] 도 8은 전극(21)의 활성화 후에 도 7의 전극(21)의 다공성 실리콘층(12a, 12b, 12c) 중 하나의 단면도를 도시한다.
- [0103] 복수의 직사각형 영역(22)으로부터 형성된, 도시된 다공성 실리콘층의 섬 구조를 도 8에서 볼 수 있다.
- [0104] 도 8에 도시된 다공성 실리콘층의 기공(13)과 달리, 도시된 다공성 실리콘층에 삽입된 리튬(20)은 더 나은 명확성을 위해 도 8에서 생략되었다.
- [0105] 대안적인 작업 예에서, 도 1 내지 8과 관련하여 전술된 제 1 작업 예와 대조적으로, 구리층은 대안적인 프로세스 변형에 의해서 도 2와 관련하여 기술된 다중층 시스템(11)에 해당하는 다중층 시스템 상에 증착된다. 이러한 대안적인 공정 변형예에서, 구리층(15)의 제 1 부분(16) 대신에, 니켈층은 제 1 증착 단계에서 다중층 시스템 상에 증착된다. 다중층 시스템 상의 니켈층의 증착은 전기화학 증착에 의해서 발생된다. 기판 밀면 상에 다중층 시스템을 갖는 실리콘 기판 상에 니켈층을 증착하기 위해, 실리콘 기판이 황산 니켈 또는 술파민산 니켈을 포함

하는 증착 용액으로 기판 밑면 상에서 적셔지고 전류가 인가된다.

- [0106] 니켈층의 증착은 도 4에 의해 예시될 수 있다. 그 표현에서, 참조번호 16은 이러한 대안적인 작업 예에서 니켈층을 지칭할 것이다. 다른 모든 측면에서, 대안적인 작업 예의 요소는 도 4에 도시된 요소와 일치한다.
- [0107] 니켈층의 증착에 이은 제 2 증착 단계에서, 대안적인 작업 예에서 전기화학적 증착에 의해 구리층이 니켈층 상에 증착된다. 여기서 니켈층은 구리층의 형성을 위한 전기 전도성 시드 층으로서의 역할을 하고 니켈층 상에 적용된 구리층의 다공성 실리콘층에 대한 향상된 접착력을 제공한다. 니켈층 상의 구리층 증착의 예시를 위해, 도 5를 참조할 수 있다. 그 표현에서, 참조번호 16은 이러한 대안적인 작업 예에서 니켈층을 지칭하며 참조번호 17은 니켈층 상에 증착된 구리층을 지칭한다.
- [0108] 도 9 내지 14와 관련하여 아래에 기술되는 사실 및 특징은 도 1 내지 8에 도시된 작업 예를 참조한다. 달리 언급되지 않는 한, 이들은 또한 전술된 대안적인 작업 예와 제한 없이 결합될 수 있다.
- [0109] 도 9는 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)을 측면도로 도시한다.
- [0110] 또한 도 9에는 가느다란 절단단(19)에 의해 형성된 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)에 인접한 다공성 구조의 잔여물 및 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14) 상에 존재하는 금속 잔류물(23)이 도시되었으며, 이로 인해 도 1 내지 8과 관련하여 기술된 제 1 작업 예에 따른 구리층(15)의 증착 시에 또는 대안적인 작업 예에 따른 니켈층 및 구리층의 증착 시에 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)이 오염될 것이다.
- [0111] 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)을 재활용할 수 있도록, 절단단(19) 및 금속 잔류물(23)은 2-단계 습식 화학적 에칭 공정에서 제거된다(도 9 및 10 참조). 이것은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)이 예를 들어 특히 전술된 공정 단계들의 반복을 통해서 전술된 유형의 추가 전극의 생산을 위해 사용될 수 있게 한다.
- [0112] 도 10은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14), 인접한 절단단(19), 상기 금속 잔류물(23) 및 처리 탱크(24)를 도시한다.
- [0113] 처리 탱크(24)는 제 1 작업 예의 경우에 구리의 형태인 또는 대안적인 작업 예의 경우에 구리 및 니켈의 형태인 금속 잔류물(23)을 제거하는 역할을 하는 산성 에칭 매체(25)로 채워진다. 에칭 매체(25)는 예를 들어 불화수소 및/또는 염화수소 및/또는 질산 및/또는 황산 및/또는 과산화수소 및/또는 오존을 포함할 수 있다.
- [0114] 도 10에 도시된 것은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)이 에칭 매체(25)에 담그어지고 상기 금속 잔류물(23)이 에칭 매체(25)에 용해된 상태이다.
- [0115] 도 11은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14) 및 추가 처리 탱크(26)를 도시한다.
- [0116] 도 11의 처리 탱크(26)는 위에서 언급된 절단단(19)의 제거를 위한 역할을 하는 에칭 매체(27)로 채워진다. 이러한 에칭 매체(27)는 알칼리성 에칭 매체 또는 산성 에칭 매체일 수 있다. 전자의 경우, 에칭 매체(27)는 예를 들어 탈이온수 및 또한 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨을 포함할 수 있다. 후자의 경우, 에칭 매체(27)는 예를 들어 불화수소 및/또는 질산 및/또는 황산 및/또는 과산화수소 및/또는 오존을 포함할 수 있다.
- [0117] 도 11에 도시된 것은 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)이 처리 탱크(26)에 존재하는 에칭 매체(27)에 담그어진 상태이다. 에칭 매체(27)는 실리콘 기판(2)의 표면 연마를 일으켜, 이 상태에서 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)으로부터 전술된 절단단(19)을 제거하고 실리콘 기판(2)의 비다공화 부분(14)이 전술된 유형의 전극의 추가 생산을 위해 사용될 수 있게 한다.
- [0118] 도 12는 본 발명의 배터리(28a)의 작업 예를 부분적인 단면도로 도시한다.
- [0119] 배터리(28a)는 본 발명의 작업 예에서 원통형 구조의 리튬 이온 배터리이다.
- [0120] 배터리(28a)는 원통형 하우징(29a)을 포함한다. 또한, 배터리(28a)는 음극(30a), 양극(31a) 및 음극(30a)과 양극(31a) 사이에 배치된 분리기(32a)를 포함한다. 음극(30a), 양극(31a) 및 분리기(32a)는 각각 롤업 필름으로서 형성되며 배터리(28a)의 하우징(29a) 내에 배치된다.
- [0121] 배터리(28a)의 양극(31a)은 전술된 전극(21)이다(도 7 및 8 참조). 즉, 전술된 전극(21)은 배터리(28a)의 양극(31a)으로서 사용된다.
- [0122] 도 13은 도 12와 관련하여 기술된 배터리의 대안적인 작업 예를 부분적인 단면도로 도시한다. 도 13에 도시된 작업 예에서, 배터리(28b)는 직사각형 베이스를 갖는 대안적인 구성을 갖는다.

- [0123] 배터리(28b)는 대안적인 구성에서 직육면체 하우징(29b)을 포함한다. 또한, 배터리(28b)는 음극(30b), 양극(31b) 및 음극(30b)과 양극(31b) 사이에 배치된 분리기(32b)를 포함한다. 음극(30b), 양극(31b) 및 분리기(32b)는 직사각형 단면으로서 형성되고 배터리(28b)의 하우징(29b) 내부에서 사전정의된 순서로 서로 위아래로 적층되어 배치된다.
- [0124] 배터리(28b)의 양극(31b)은 전술된 전극(21)이다(도 7 및 8 참조). 다시 말해, 전술된 전극(21)은 직사각형 단면의 형태로 배터리(28b)에서 양극(31b)으로서 사용된다.
- [0125] 도 14는 도 13과 관련하여 기술된 배터리(28b)의 대안적인 작업 예를 위한 직육면체 스택 형태의 음극(30b), 양극(31b) 및 분리기(32b)의 대안적인 가능한 배치를 도시한다. 여기서 양극(31b)은 접을 수 있는 필름으로서 형성된다. 이러한 대안적인 가능한 배치에서, 음극(30b) 및 분리기(32b)는 Z-폴딩 기술에 의해 양극(31b) 사이에서 폴딩된다. 음극(30b) 및 분리기(32b)는 여기에서 쌍을 이루는 방식으로 직사각형 섹션으로서 형성될 수 있다. 바람직하게는, 음극(30b) 및 분리기(32b)는 접을 수 있는 필름으로서 형성된다. 이는 오버레이된 Z-폴딩 기술이 적용되는 것을 가능하게 한다. 이것에 의해, 양극(31b), 음극(30b) 및 분리기(32b)가 직육면체 스택으로 폴딩될 수 있도록 교대로 폴딩하는 단계가 가능하다. 예를 들어, 음극(30b) 및 분리기(32b)는 제 1 접힘 단계에서 양극(31b) 사이에서 폴딩될 수 있다. 제 2 폴딩 단계에서, 양극(31b)은 음극(30b)과 쌍을 이루는 방식으로 배치된 분리기(32b) 사이에서 폴딩될 수 있다. 제 2 폴딩 단계 후에, 제 1 폴딩 단계가 새로 실행할 수 있다. 이것은 낮은 비용으로 및/또는 자동화된 방식으로 직육면체 구조를 갖는 배터리(28b)를 생산하는 것을 가능하게 한다.
- [0126] 본 발명은 도시된 작업 예를 참조하여 상세하게 설명되었다. 그러나 본 발명은 개시된 예로서 제한되지 않는다. 본 발명의 기초가 되는 사상을 벗어나지 않으면서, 당업자에 의해 이러한 작업 예로부터 다른 변형예가 파생될 수 있다.

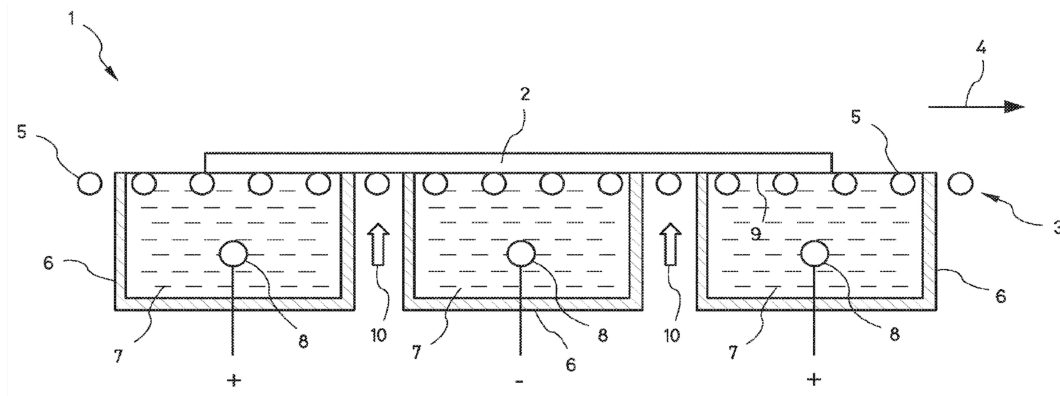
부호의 설명

- [0127] 1 처리 디바이스
- 2 실리콘 기판
- 3 운송 디바이스
- 4 운송 방향
- 5 운송 롤러
- 6 처리 탱크
- 7 에칭 매체
- 8 전극
- 9 기관 밀면
- 10 기체 스트림
- 11 다중층 시스템
- 12a 다공성 실리콘층
- 12b 다공성 실리콘층
- 12c 다공성 실리콘층
- 12d 다공성 실리콘층
- 13 기공
- 14 실리콘 기관의 비다공화 부분
- 15 구리층
- 16 구리층의 제 1 부분

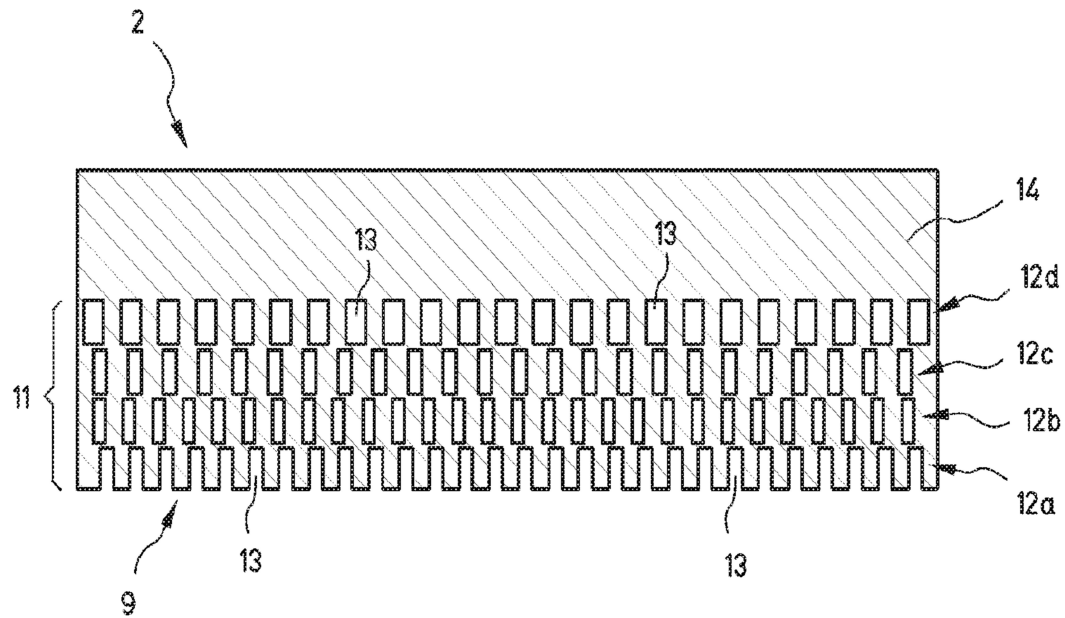
- 17 구리층의 제 2 부분
- 18 열복사
- 19 절단단(stump)
- 20 리튬
- 21 전극
- 22 직사각형 영역
- 23 금속 잔류물
- 24 처리 탱크
- 25 에칭 매체
- 26 처리 탱크
- 27 에칭 매체
- 28a 배터리
- 28b 배터리
- 29a 하우징
- 29b 하우징
- 30a 음극
- 30b 음극
- 31a 양극
- 31b 양극
- 32a 분리기
- 32b 분리기

도면

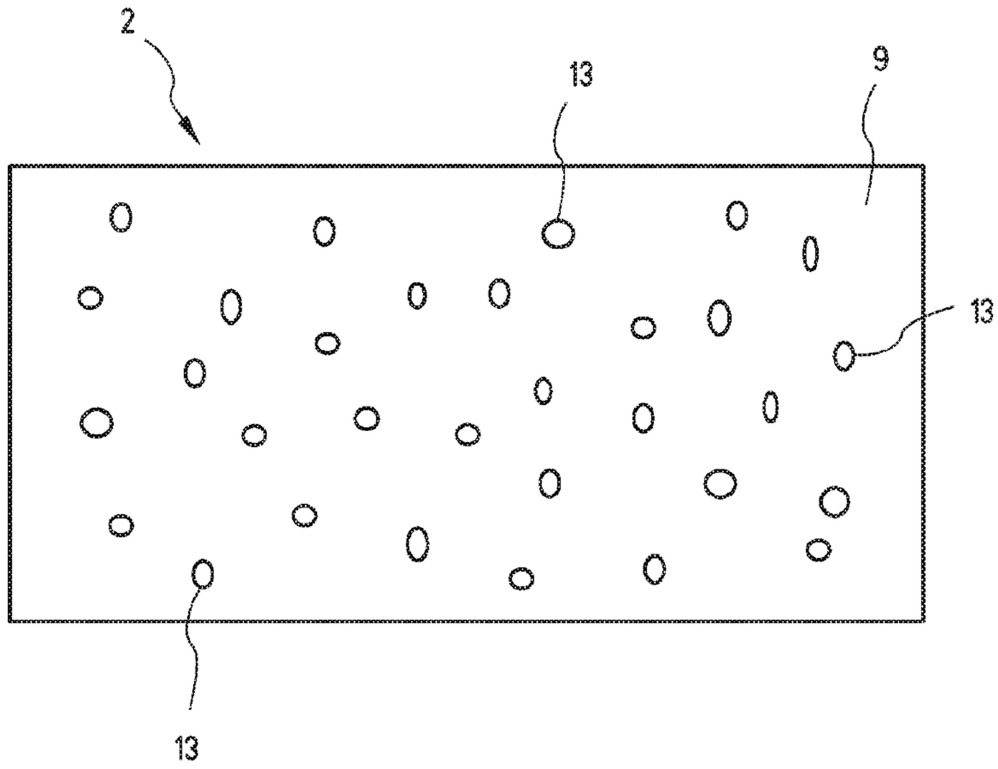
도면1



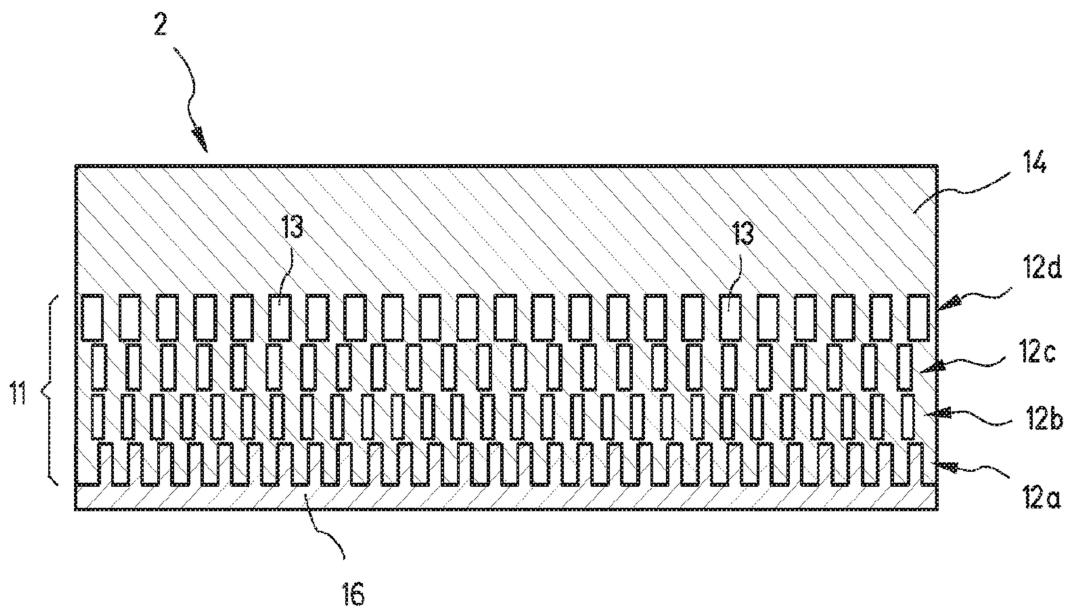
도면2



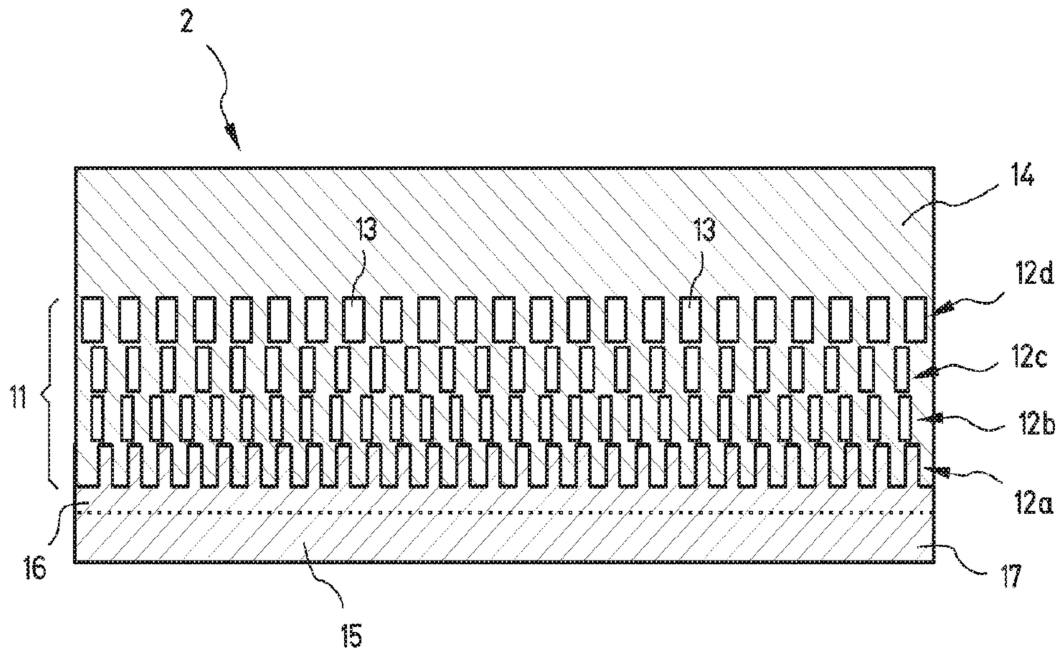
도면3



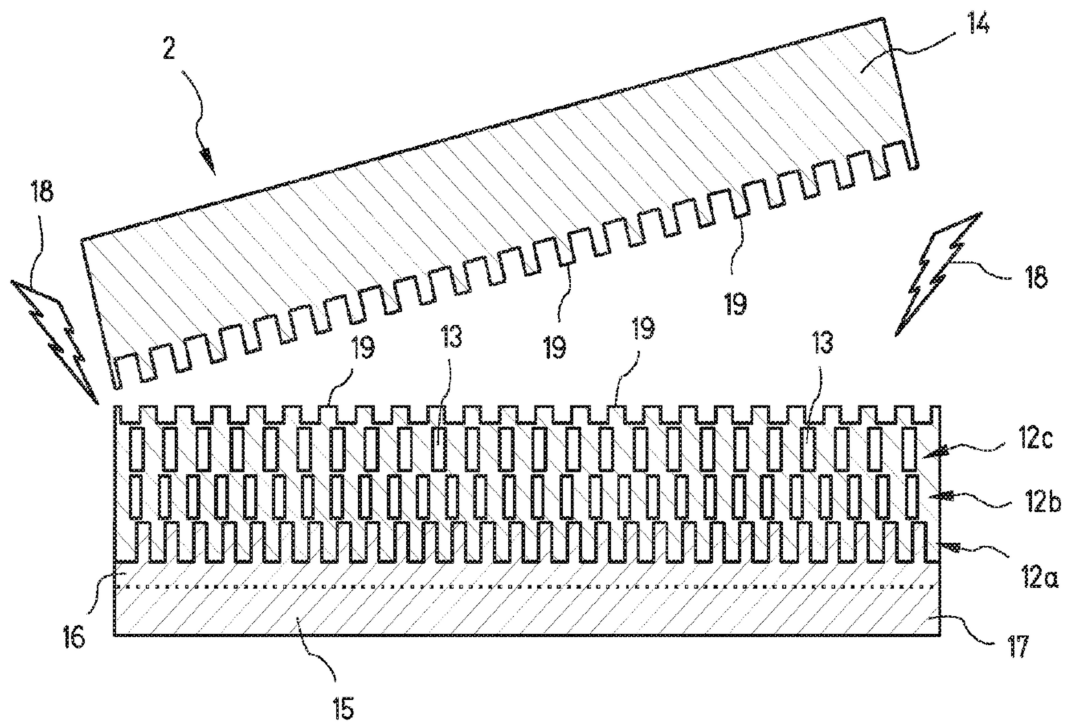
도면4



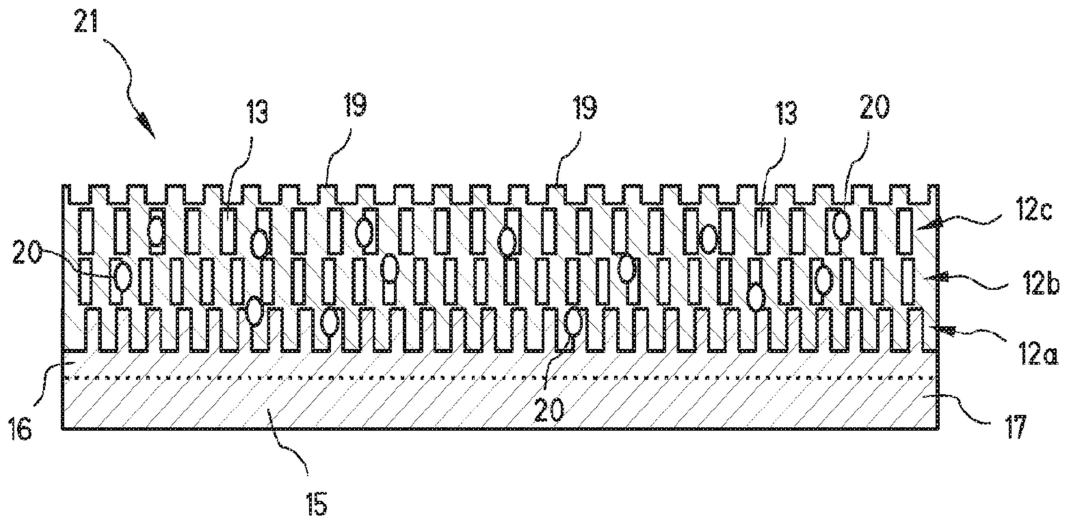
도면5



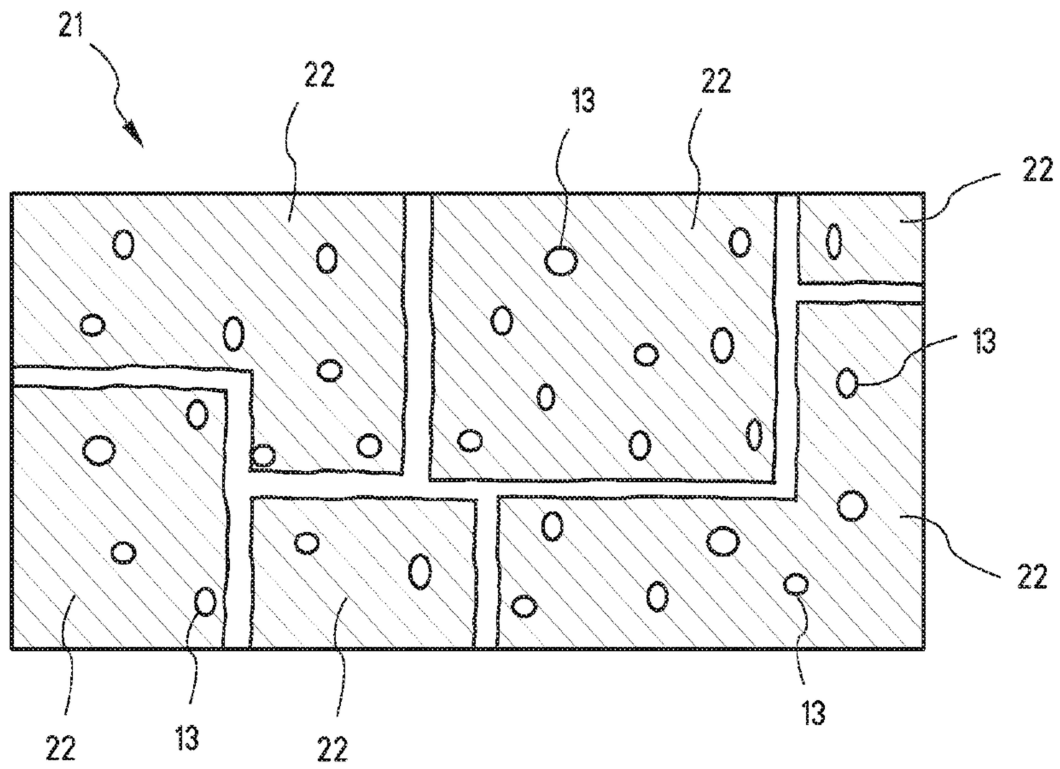
도면6



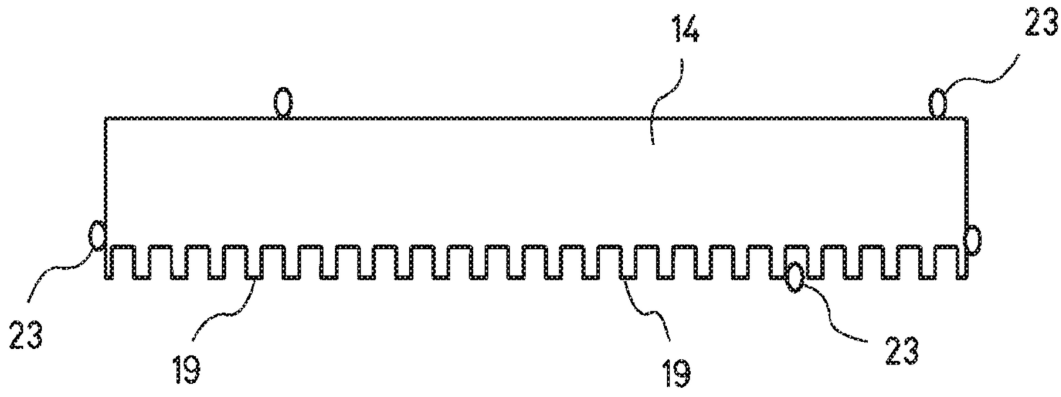
도면7



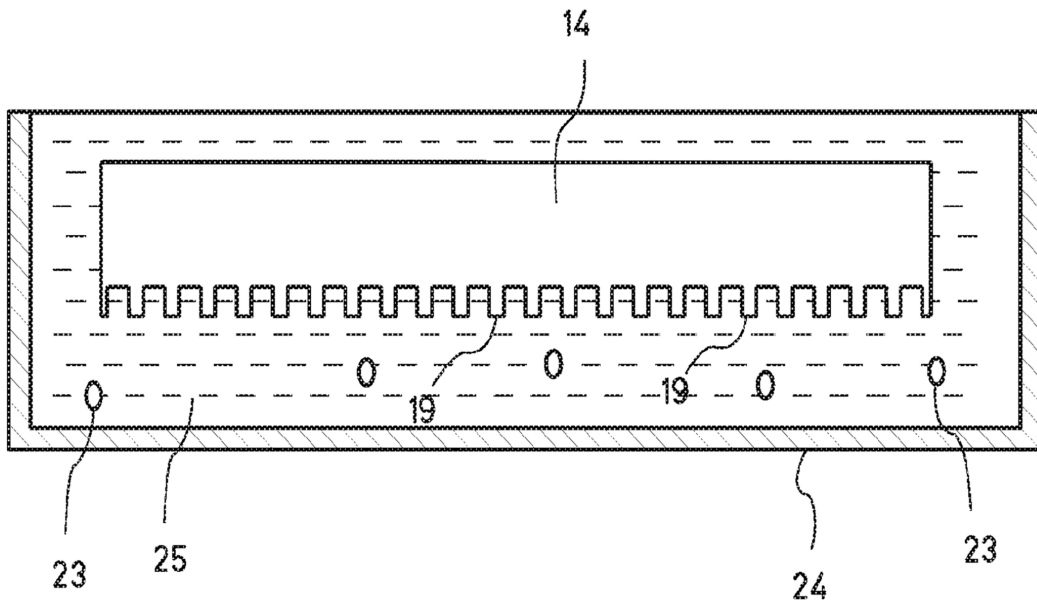
도면8



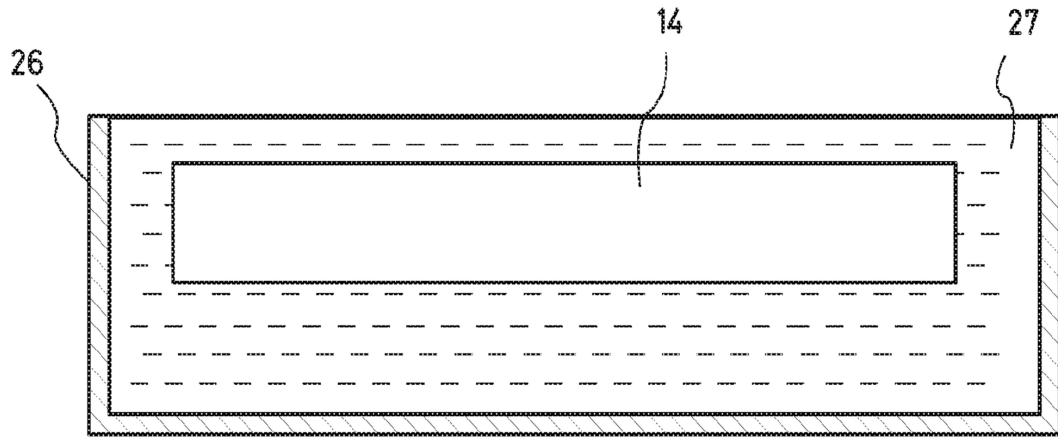
도면9



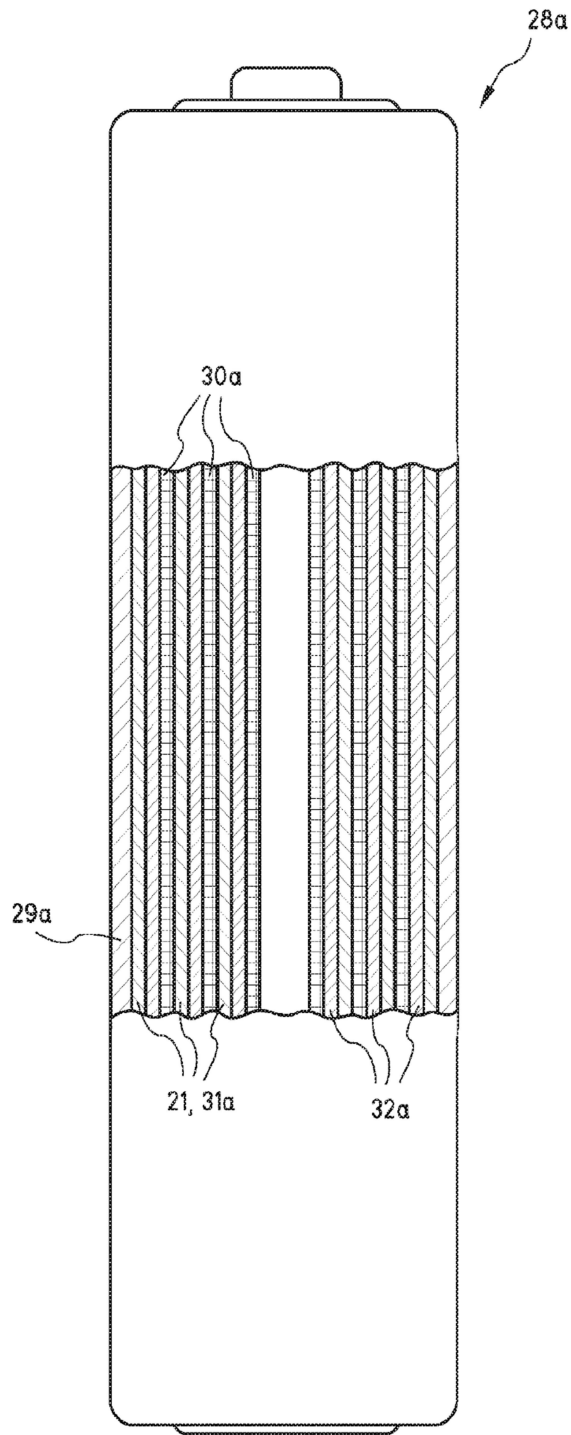
도면10



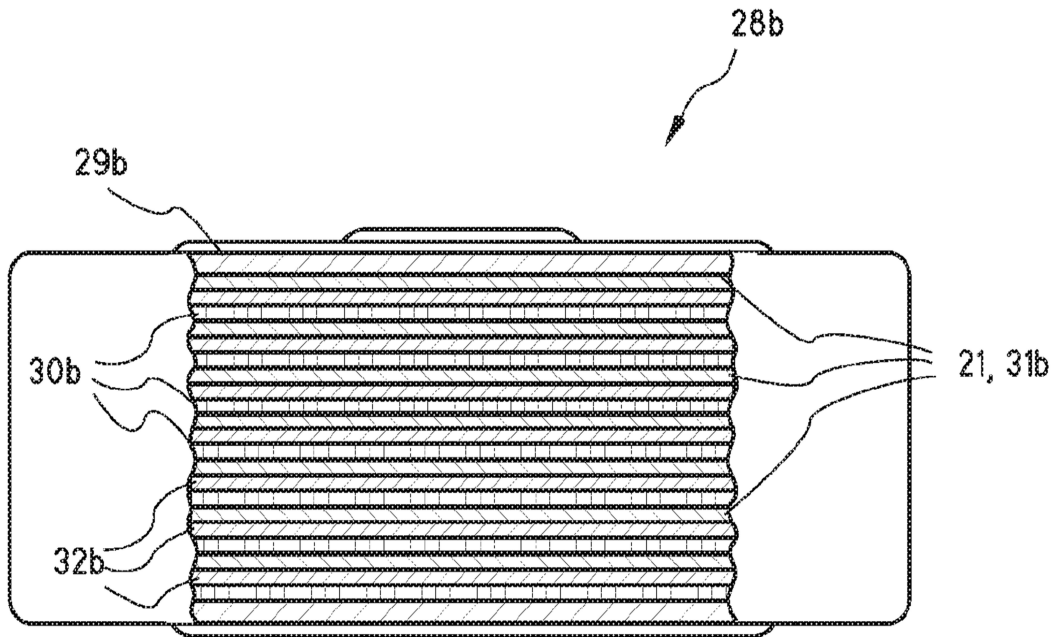
도면11



도면12



도면13



도면14

