



(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 201637274 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：105110883

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/052 (2010.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M4/1395 (2010.01)**C23C16/24 (2006.01)**C23C16/517 (2006.01)*

(30)優先權：2015/04/07 荷蘭

2014588

(71)申請人：荷蘭史迪克汀艾能吉翁德卓克中心 (荷蘭) STICHTING ENERGIEONDERZOEK
CENTRUM NEDERLAND (NL)

荷蘭

(72)發明人：索普 威廉默斯約瑟夫 SOPPE, WILHELMUS JOZEF (NL)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：3 共 23 頁

(54)名稱

可充電電池及其製造方法

RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

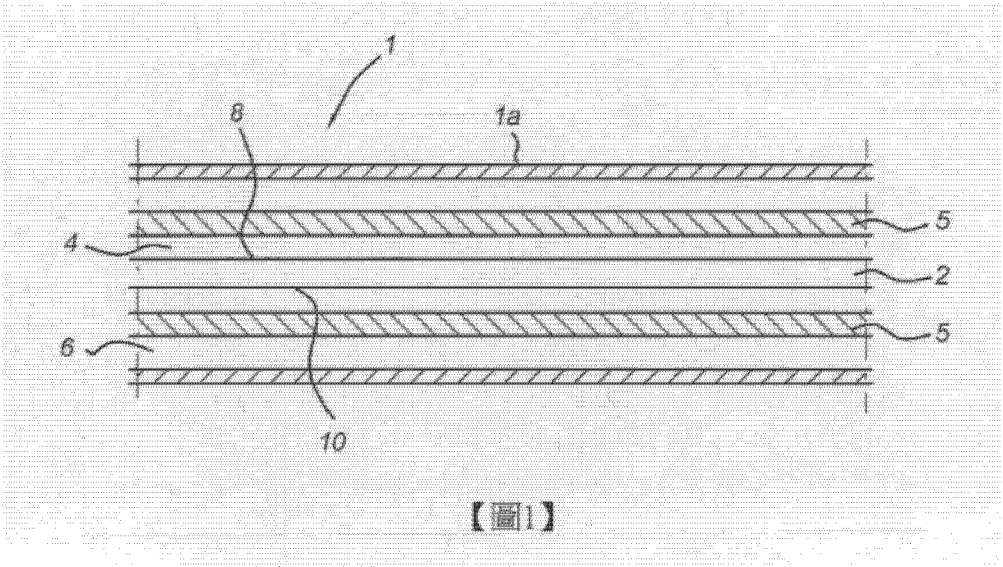
(57)摘要

一種可充電電池，至少包括電解質層 (2)、陰極層 (4) 及陽極層 (6)。所述電解質層 (2) 包括配置於陰極層 (4) 的陰極表面 (8) 與陽極層 (6) 的陽極表面 (10) 之間的鋰鹽化合物。陽極層 (6) 為包括多個柱 (12) 的奈米結構化含矽薄膜層，其中所述柱 (12) 指向垂直於或實質上垂直於矽薄膜層的陽極表面 (10) 的第一方向。所述柱在由沿第一方向延伸的晶粒狀柱邊界 (14) 分離的同時被配置成相鄰於彼此。所述柱 (12) 包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區。

A rechargeable battery includes at least an electrolyte layer (2), a cathode layer (4) and an anode layer (6). The electrolyte layer (2) includes a lithium salt compound arranged between a cathode surface (8) of the cathode layer (4) and an anode surface (10) of the anode layer (6). The anode layer (6) is a nanostructured silicon containing thin film layer including a plurality of columns (12), wherein the columns (12) are directed in a first direction perpendicular or substantially perpendicular to the anode surface (10) of the silicon thin film layer. The columns are arranged adjacent to each other while separated by grain-like column boundaries (14) running along the first direction. The columns (12) include silicon and have an amorphous structure in which nano-crystalline regions exist.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 可充電電池
 - 1a . . . 殼體
 - 2 . . . 電解質層
 - 4 . . . 陰極層
 - 5 . . . 基板
 - 6 . . . 陽極層
 - 8 . . . 陰極表面
 - 10 . . . 陽極表面





201637274

【發明摘要】

申請日:

105.4.3

IPC分類:

H01M10/052(2010.01)
H01M4/38(2006.01)
H01M4/134(2010.01)
H01M4/1395(2010.01)
C23C16/24(2006.01)
C23C16/517(2006.01)

【中文發明名稱】可充電電池及其製造方法

【英文發明名稱】RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD

FOR MANUFACTURING THE SAME

【中文】

一種可充電電池，至少包括電解質層（2）、陰極層（4）及陽極層（6）。所述電解質層（2）包括配置於陰極層（4）的陰極表面（8）與陽極層（6）的陽極表面（10）之間的鋰鹽化合物。陽極層（6）為包括多個柱（12）的奈米結構化含矽薄膜層，其中所述柱（12）指向垂直於或實質上垂直於矽薄膜層的陽極表面（10）的第一方向。所述柱在由沿第一方向延伸的晶粒狀柱邊界（14）分離的同時被配置成相鄰於彼此。所述柱（12）包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區。

【英文】

A rechargeable battery includes at least an electrolyte layer (2), a cathode layer (4) and an anode layer (6). The electrolyte layer (2) includes a lithium salt compound arranged between a cathode surface (8) of the cathode layer (4) and an anode surface (10) of the anode layer (6). The anode layer (6) is a nanostructured silicon containing thin film layer including a plurality of columns (12), wherein the columns (12) are directed in a first direction perpendicular or

substantially perpendicular to the anode surface (10) of the silicon thin film layer. The columns are arranged adjacent to each other while separated by grain-like column boundaries (14) running along the first direction. The columns (12) include silicon and have an amorphous structure in which nano-crystalline regions exist.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1：可充電電池

1a：殼體

2：電解質層

4：陰極層

5：基板

6：陽極層

8：陰極表面

10：陽極表面

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】可充電電池及其製造方法

【英文發明名稱】RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD

FOR MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可充電電池，具體而言是有關於一種被提供有矽系陽極材料的鋰離子可充電電池。在另一態樣中，本發明是有關於一種製造可充電電池的方法。

【先前技術】

【0002】 先前技術的鋰離子電池的當前狀態通常採用石墨作為陽極材料，其中石墨的儲存容量為大約 370 mAh/g (毫安時/克)。已知矽陽極材料具有大得多的大約 4200 毫安時/克的理論容量，但鋰的嵌入製程導致矽陽極材料的體積增大高達 300%或甚至大於 300%。大體積的矽陽極材料的一個主要問題是大體積的矽陽極材料在嵌入製程期間快速地粉碎且其在相對少數目的充電循環之後喪失其功能性。

【0003】 為應對矽陽極材料的體積膨脹並減少其在充電循環期間發生斷裂及粉碎，已提出若干矽陽極解決方案，例如矽奈米線、奈米管、多孔矽、或使矽與石墨混合，例如參見丁寧在功率源雜誌 192 (2009) 644-651 (Ning Ding, Journal of Power Sources 192

(2009) 644-651) 中所著的「矽作為鋰離子電池的陽極的可循環性的改良 (Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries)」以及烏代卡薩布尤拉在功率源雜誌 163(2007) 1003-1039 (Uday Kasavajjula, Journal of Power Sources 163(2007) 1003-1039) 中所著的「奈米矽系插入陽極及大體積的矽系插入陽極 (Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes)」。

【0004】所提出的用以製造矽陽極材料的解決方案中的諸多解決方案並不具有吸引力，因為需要各種複雜的製造步驟因而使得製造製程相當昂貴。此外，所提出的解決方案中的諸多解決方案不能夠輕易地規模化為用於商業的高良率產業生產水準。

【發明內容】

【0005】本發明力圖提供一種可充電電池，具體而言提供一種包含矽陽極材料、每單位重量的儲存容量提高、且容量衰減減少的鋰離子電池。

【0006】根據本發明，提供一種在前文中定義的類型且至少包括電解質層、陰極層及陽極層的可充電電池。所述電解質層包含鋰鹽化合物並配置於所述陰極層的陰極表面與所述陽極層的陽極表面之間。所述陽極層為包括多個相鄰柱的連續的奈米結構化薄膜層，且所述柱自所述陽極表面在垂直方向上延伸。所述多個柱在由在所述垂直方向上延伸的介面分離的同時被配置為「連續的」，即，相鄰於彼此。所述多個柱包含矽且具有非晶結構。

【0007】 根據本發明的所述可充電電池的優點是所述多個柱及其之間的介面大大有利於鋰離子嵌入所述陽極層（即，奈米結構化薄膜層）或自所述陽極層（即，奈米結構化薄膜層）脫嵌。所述多個柱及介面使得在鋰離子插入及提取期間鋰離子進入及退出所述陽極層中包含矽的所述柱的非晶結構時鋰離子的可及性（accessibility）提高，因而使得所述陽極層的每單位重量的儲存容量顯著增加，且在多個再充電循環中的容量衰減得以減少。

● 【0008】 根據所述實施例，所述陽極層因此由以上所定義的非晶柱狀材料組成，在所述非晶柱狀材料中存在奈米結晶區。

【0009】 所述陽極層包含矽系材料。

【0010】 根據本發明的態樣，所述柱的材料包含非晶矽。

【0011】 根據本發明的態樣，所述非晶結構包含最多約 80%的奈米結晶結構。

● 【0012】 根據本發明的態樣，所述柱的材料包含矽合金或矽系混合物。根據實施例，所述矽合金或矽系混合物具有非晶結構。

【0013】 所述矽合金可添加至所述非晶矽或作為所述非晶矽的替代。因此，根據本發明的態樣，所述柱的材料包含選自非晶矽及非晶矽合金的至少一種材料。

【0014】 根據另一態樣，所述柱的材料包含非晶矽及奈米結晶矽合金。

【0015】 在某些實施例中，所述矽合金可存在於所述陽極層中且呈奈米結晶相。

【0016】 根據實施例，所述矽合金或矽系混合物選自包含 Si-C、Si-N、Si-Ge、Si-Ag、Si-Sn 的合金或混合物的群組。

【0017】 在另一態樣中，本發明是有關於一種用於製造至少包括電解質層、陰極層及陽極層的可充電電池的方法。所述方法包括以下步驟：

在金屬基板上形成包含矽的奈米結構化薄膜層作為陽極層，其中所述形成製程包括藉由低壓力電漿增強型化學氣相沈積（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition；PECVD）而對所述陽極層進行沈積，且所述電漿增強型化學氣相沈積製程包括使用包含含有矽的氣體與氫氣 H_2 的混合物的微波電漿，其中所述形成製程用以產生包括多個相鄰柱的所述奈米結構化薄膜層，所述柱自所述基板在垂直方向上延伸，並且在由在所述垂直方向上延伸的柱邊界分離的同時被配置成相鄰於彼此，其中所述多個柱包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區。

【0018】 所述方法更包括：提供鋰鹽化合物作為所述電解質層，以及將所述電解質層配置於所述陰極層的陰極表面與所述陽極層的陽極表面之間。

【0019】 本發明的所述方法的優點是所述形成製程為自組織及自發製程，用於在基板上形成被奈米結構化為具有多個柱及所述多個柱之間的介面的連續非晶層，以產生每單位重量的儲存容量增加且容量衰減減少之可充電電池。

【0020】 根據所述方法，奈米結構化非晶陽極層中的介面將局部

地垂直於所述電解質層的表面。

【0021】 在某些實施例中，所述方法刺激矽柱的樹枝狀或多分支生長，其中維持鄰接的矽柱之間的晶粒狀或晶體狀接合。

【0022】 本發明的所述方法本質上為一種單一步驟製造製程而無需對例如基板及/或矽陽極層的預處理或後處理方法步驟，藉此有利於提高用於商業的產業生產水準。

● 【圖式簡單說明】

【0023】 以下將參照圖式基於多個示例性實施例更詳細地論述本發明，在圖式中：

圖 1 示出根據本發明的可充電電池的實施例的剖視圖。

圖 2 示出電子顯微鏡的螢幕影像，其繪示根據本發明的奈米結構化矽薄膜層的實施例的剖視圖。

● 圖 3 示出電子顯微鏡的螢幕影像，其繪示根據本發明的奈米結構化矽薄膜層的實施例的俯視圖。

【實施方式】

【0024】 圖 1 示出根據本發明的可充電電池 1 的實施例的剖視圖。在所示實施例中，可充電電池 1 至少包括電解質層 2、陰極層 4 及陽極層 6，其中所述層 2、4、6 是由殼體 1a 包封。電解質層 2 包含配置於陰極層 4 的陰極表面 8 與陽極層 6 的陽極表面 10 之間的鋰鹽化合物。陰極層 4 以及陽極層 6 分別配置於相應基板 5 上。

【0025】 在圖 2 中，示出根據本發明的陽極層的示例性實施例。陽極層 6 包括奈米結構化矽薄膜層，所述奈米結構化矽薄膜層包括配置於基板 5 上的多個矽柱 12 或柱 12。奈米結構化矽薄膜層具有所量測的為零或實質上為零的晶體部分 (crystal fraction)，因此奈米結構化矽薄膜層包含非晶矽 (a-Si)，具體而言所述多個矽柱 12 或柱 12 包含其中存在奈米結晶區的非晶矽。

【0026】 根據本發明，用語「非晶矽」應被理解為包含初生態晶矽 (protocrystalline silicon)，所述初生態晶矽是對包含奈米結晶矽的部分 (fraction) 的非晶矽的定義。此部分可為奈米結構化矽薄膜層的最多約 80%。因此，為易於參考起見，以下將使用用語非晶矽來指示奈米結構化矽薄膜層包含非晶矽，其中奈米結構化矽薄膜層的奈米結晶區以最多約 80% 的奈米結晶矽的部分存在。

【0027】 此外，應注意，除了「矽」之外或作為對「矽」的另一選擇，所述柱可包含矽系材料，即矽系合金或矽系混合物。因此，用語「矽」亦應被理解為包含矽系材料，即矽系合金或矽系混合物。

【0028】 根據實施例，奈米結構化矽薄膜層包含 n 型摻雜劑或 p 型摻雜劑以獲得分別具有 n 型導電性或 p 型導電性的奈米結構化矽薄膜層。

【0029】 根據實施例，矽合金選自包含 Si-C、Si-N、Si-Ge、Si-Ag、及 Si-Sn 的矽系合金或矽系混合物的群組。

【0030】 根據本發明，所述柱可包含非晶矽或非晶矽合金或者非

晶矽與非晶矽合金的組合。

【0031】 此外，陽極層可包含非晶材料與奈米結晶相的混合物。舉例而言，主要處於非晶狀態中的非晶矽與奈米結晶矽的混合物或非晶矽與奈米結晶矽合金的混合物或者矽與矽系合金的混合物包含所述混合物的處於奈米結晶狀態中的部分（最多約 80%）。

【0032】 根據本發明，非晶矽柱 12 自陽極表面 10（即，陽極層與電解質層之間的介面）在垂直方向上延伸，其中所述多個矽柱 12 在由垂直於陽極表面 10 延伸的介面分離的同時被配置成相鄰於彼此。

【0033】 本發明的可充電電池 1 展現出較先前技術鋰離子電池高的每單位重量的儲存容量，因為所述多個矽柱 12 及其之間的介面 14 提高了在充電循環期間（即，在鋰嵌入（脫嵌）期間）鋰離子進入及退出奈米結構化矽薄膜層的可及性及擴散。因此，利用本發明的可充電電池 1 可達成最多 4000 毫安時/克的具體儲存容量（storage capacity）。

【0034】 在實施例中，介面 14 相似於在垂直方向上延伸的柱之間的晶粒狀（grain-like）柱邊界 14。根據本發明，用語「晶粒狀柱邊界」指代鄰接的矽柱 12（域）之間的一種類型的介面或區，所述晶粒狀柱邊界相似於如習慣上針對由結晶原子晶格組成的晶粒所定義的晶粒或晶體邊界。因此，儘管所述多個矽柱 12 包含非晶矽系材料，但矽柱 12 展現出鄰接的柱之間的晶粒狀接合。

【0035】 鄰接的矽柱 12 之間的介面邊界 14 使本發明的可充電電

池 1 具有提高的每單位重量的儲存容量以及因奈米結構化矽薄膜層中的所述介面的足夠的孔隙率而使得在矽柱 12 之間的鋰擴散提高。

【0036】 在某些實施例中，奈米結構化矽薄膜層除所述多個矽柱 12 之間的柱狀介面接合之外亦至少部分地包括位於所述多個矽柱 12 之間的自由空間，其中所述自由空間進一步有利於在可充電電池 1 的充電及放電循環期間的體積變化，因此減少了容量衰減。

【0037】 在另一實施例中，矽柱 12 亦包括樹枝狀或多分支的矽柱 12，因此具有包含非晶矽的樹狀分支的矽柱 12。

【0038】 在該些實施例中，鄰接的矽柱 12 之間的上述晶粒狀或晶體狀接合仍存在於所述柱 12 之間的特定接觸區、點或線處。

【0039】 為進一步闡釋本發明的奈米結構化矽薄膜層的複雜及新穎的結構，圖 3 示出奈米結構化矽薄膜層的實施例的俯視圖。在所示實施例中，所述多個矽柱 12 被繪示為更亮的區域或粒狀斑點，且形成晶粒狀或「多晶」圖案。所述多個矽柱 12 之間的柱邊界 14 被繪示為分離粒狀斑點的較暗區域。自圖 3 進一步看出，晶粒或粒狀圖案相似於多晶結構，儘管所述多個矽柱 12 為初生態結晶體，即包含非晶矽及奈米結晶矽。所述多個矽柱 12 之間的此複雜及獨特的晶粒圖案使奈米結構化矽薄膜層具有提高的每單位重量的儲存容量以及提高的穿透奈米結構化矽薄膜層的鋰擴散。

【0040】 可充電電池 1 的另一優點是所述多個矽柱 12 以及其之間的介面 14 容許奈米結構化矽薄膜層在吸收及釋放鋰離子時發生體

積變化。更精確而言，所述多個矽柱 12 之間的介面 14 或空間能夠使得在鋰離子嵌入（脫嵌）期間發生體積變化期間出現應力鬆弛，以使得奈米結構化矽薄膜層的斷裂及粉碎減少。在可充電電池 1 的 100 次再充電循環之後高達 85% 的電荷保持能力（charge retention）是可行的。

【0041】 在實施例中，奈米結構化矽薄膜層（即，陽極層 6）具有約為 30% 至約 60% 的孔隙率，所述孔隙率是由所述多個矽柱 12 跨越陽極層 6 的空間分佈及配置來界定。奈米結構化矽薄膜層的孔隙率使鋰離子貫穿矽陽極層 6 的擴散得到提高，且有利於在嵌入（脫嵌）製程期間矽陽極層 6 的體積變化及應力鬆弛。根據布勞恩在固體薄膜 vol. 496 (2004) p505 (Braun in Thin Solid Films, vol. 496 (2004) p505) 中所述的方法，已自奈米結構化矽薄膜的樣本的光學量測值推出孔隙率值。

【0042】 在大部分實施例中，所述多個矽柱 12 的空間分佈或配置為跨越陽極層 6 的實質上隨機的分佈。亦即，所述多個矽柱 12 在相對於平面方向（例如，平行於陽極表面 10）的橫向方向上隨機分佈。矽柱 12 及其之間的介面 14 的此隨機分佈不僅提供在奈米結構化矽薄膜層的體積變化期間所述奈米結構化矽薄膜層內的提高的鋰擴散及應力減輕，且所述多個矽柱 12 及介面 14 的隨機分佈亦有利於所述製造製程，因為空間分佈無需進行積極地控制。本質上，奈米結構化矽薄膜層為自組織奈米結構化矽薄膜層。

【0043】 在實施例中，介面 14 形成在嵌入及脫嵌期間鋰離子的擴

散路徑。由介面 14 提供的擴散路徑提高了鋰離子至所述多個矽柱 12 中的每一者的可及性以及在嵌入（脫嵌）期間被所述多個矽柱 12 中的每一者吸收及釋放的可及性。因此，可達成最多 4000 毫安時/克的能量儲存容量。介面 14 藉由容許在鋰離子插入及提取時所述多個矽柱 12 的體積變化而亦減小了所述多個矽柱 12 內的應力及應變，藉此最小化奈米結構化矽薄膜層的斷裂及粉碎。

【0044】 在有利的實施例中，所述多個矽柱 12 中的每一矽柱在垂直於與電解質層介接的陽極表面的垂直方向上延伸。在此實施例中，所述多個矽柱 12 可被設想成垂直於或實質上垂直於陽極表面 10 及/或陽極層 6 的基板 5 配置的奈米結構化細長的柱 12 或立柱 12。所述多個矽柱 12 的細長形狀增加了在鋰離子的嵌入（脫嵌）期間矽柱 12 中每一者的體積變化的自由。舉例而言，矽柱 12 中的每一者能夠更自由地相對於垂直方向橫向膨脹或收縮，以使得所述多個矽柱 12 的斷裂及粉碎得到減少，且因此容量衰減保持為最小。

【0045】 在實施例中，所述多個矽柱 12 具有在垂直方向上約為 0.1 微米至約 10 微米的長度（或高度），藉此提供足夠薄的矽陽極層 6，所述矽陽極層 6 對在多個再充電循環中發生斷裂及粉碎具有提高的耐受性。

【0046】 在實施例中，矽柱的長度介於約 3 微米至約 8 微米之間。

【0047】 在另一具體實施例中，所述多個矽柱 12 中的每一矽柱具有沿奈米結構化矽薄膜層的陽極表面為約 0.25 平方微米至約 0.5

平方微米的平均覆蓋面積，所述平均覆蓋面積使得在矽柱 12 中每一者的垂直方向上的基部寬度與長度/高度之間的長寬比提高，此進一步有利於在鋰嵌入（脫嵌）期間的體積變化，因此使矽柱 12 中每一者的斷裂及粉碎減少。

【0048】 在有利的實施例中，奈米結構化矽薄膜層配置於包括金屬導體層（例如，銅、鎳）且提供優異的導電性的基板上。

【0049】 根據本發明，可結合奈米結構化矽薄膜層使用各種鋰鹽化合物。舉例而言，在一組實施例中，鋰鹽化合物可包含「鋰-鈷」（ LiCoO_2 ）、「鋰-錳尖晶石」（ LiMn_2O_4 ，「LMO」）、「鋰-磷酸鹽」（ LiFePO_4 ）、 LiNiMnCoO_2 （「NMC」）、 LiNiCoAlO_2 （「NCA」）或「鋰-鈦酸鹽」（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，「LTO」）。該些鋰鹽化合物中的每一者可見於特定應用中，自電動車輛（electric vehicle，EV）電池至可攜式電腦電池、行動電話電池等。本發明的可充電電池 1 因此可用於商業產品的現有電池配置中。

【0050】 在另一態樣中，本發明是有關於一種製造可充電電池的方法。參照圖 1、圖 2 及圖 3。

【0051】 根據本發明，提供一種用於製造可充電電池 1 的方法，所述可充電電池至少包括電解質層 2、陰極層 4 及陽極層 6。所述方法包括以下步驟：在基板 5 上形成奈米結構化矽薄膜層作為陽極層 6，其中所述形成製程用以產生包括多個相鄰矽柱 12（即，矽系柱）的奈米結構化矽薄膜層。如上所闡釋，奈米結構化矽薄膜層能夠提供較先前技術石墨陽極顯著更高的（例如，10 倍）的

能量儲存容量。

【0052】 在形成製程期間，矽系柱 12 垂直於奈米結構化薄膜層的表面延伸。所述多個矽柱 12 在由在垂直方向上延伸的介面 14 分離的同時被配置成相鄰於彼此，介面的分離距離實質上平行於奈米結構化薄膜層的表面。所述多個矽柱 12 一旦形成，便包含非晶矽 (am-Si)，如藉由薄膜材料的結構性分析所驗證。

【0053】 如前文所提及，用語非晶矽應被理解為包含初生態晶矽，因此其中非晶矽包含奈米結構化矽薄膜層的最多約 80% 的部分的奈米結晶矽的區。此外，用語「矽」亦應被理解為包含矽系材料，即矽合金。

【0054】 所述方法更包括：提供鋰鹽化合物作為電解質層 2，以及將電解質層 2 配置於陰極層 4 的陰極表面 8 與陽極層 6 的陽極表面 10 之間。

【0055】 所述方法的優點是所述多個矽柱 12 以自組織方式形成且跨越基板 5 隨機地分佈，因此沒有必要積極地引導或控制所述柱的形成。本發明的方法因此為用於形成奈米結構化矽薄膜層而無需方法前或方法後步驟的一步式、自組織、自發製程。因此，所述方法輕易地適於以用於商業的產業水準來生產矽系陽極。

【0056】 所述方法的另一優點是可使用各種基板 5 來形成奈米結構化矽薄膜層。基板 5 可包括金屬層或半導體層。然而，在大部分實施例中，基板 5 將根據其良好導電性而為金屬基板或金屬基板層（例如，銅、鎳）。

【0057】在實施例中，所述形成製程包括：藉由電漿增強型化學氣相沈積（Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition，PECVD）而對陽極層 6 進行沈積，藉此容許沈積具有 0.05 微米至 10 微米厚度的奈米結構化薄膜陽極層。

【0058】在另一實施例中，電漿增強型化學氣相沈積製程包括：使用矽化合物氣體與氫氣 H_2 的混合物的微波電漿。矽化合物可例如為矽烷 SiH_4 或氯-矽烷（例如， $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 ）。

● 【0059】使用微波頻率會減少在形成製程期間在基板上的陽極生長帶的離子撞擊，以增加陽極層 6 的生長速率。

● 【0060】在又一實施例中，矽化合物氣體與 H_2 的混合物更包含氬（Ar）。使用此種混合物容許持續性電漿處於較低壓力下並促進奈米結構化矽薄膜層（即，所述多個矽柱 12 及柱邊界（即，所述多個矽柱 12 之間的介面 14））的自組織生長。此處，自組織生長意指自發地進行所述多個矽柱 12 及其之間的介面 14 的形成。所述多個矽柱 12 以實質上隨機的方式跨越並沿著基板 5 進行沈積，因此形成實質上隨機的排列。所述多個矽柱 12 的自組織形成可被視為一步製造製程，以免去對基板 5 或所沈積矽陽極層 6 的預處理及後處理。

【0061】此外，形成奈米結構化薄膜層包括：添加摻雜前驅物以依據前驅物類型而獲得 n 型或 p 型的經摻雜奈米結構化矽薄膜層。在實施例中，所述前驅物為添加至矽烷與氫氣的混合物中的氣態物質。

【0062】 在諸多實施例中，電漿增強型化學氣相沈積製程為低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程。舉例而言，在實施例中，低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程包括高於 0.15 毫巴的壓力，以在使用矽化合物氣體（例如，矽烷 SiH_4 ）與氫氣 H_2 的混合物時能夠維持可持續電漿。在另一實施例中，當例如矽烷 SiH_4 與氫氣 H_2 的混合物更包含氬（Ar）時，低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程包括低於 0.15 毫巴的壓力。

【0063】 在另一實施例中，電漿增強型化學氣相沈積製程為微波電漿增強型化學氣相沈積製程。為達成矽陽極層 6 的大面積生產，在有利的實施例中，微波電漿是由細長的天線產生，所述線的每一端耦合至微波產生器。細長的天線在形成製程期間在電漿反應器中提供實質上線性的及均勻的微波輻射場，以在大的區域上達成所述多個矽柱的更均勻的沈積。在實施例中，天線的長度為 50 公分或大於 50 公分，例如 60 公分。天線的長度直接影響由奈米結構矽薄膜層產生的表面。增加天線的長度通常會增加能夠製造的奈米結構化矽薄膜層的可達成表面積。

【0064】 不受本發明概念的任何限制且不受限於關於沈積機制的任何理論，人們認為，根據實施例用於形成奈米結構化矽薄膜的方法用以提供矽薄膜的生長條件，其中所沈積矽原子經歷相對低的表面移動性，由此形成奈米結構化矽薄膜的典型柱狀結構。

【0065】 以上已參照如圖式所示及參照圖式所述的多個示例性實施例闡述了本發明實施例。某些部分或元件的潤飾及替代實施方

案是可能的，且包括於在隨附申請專利範圍中所界定的受保護的範圍中。

【符號說明】

【0066】

1：可充電電池

1a：殼體

2：電解質層

4：陰極層

5：基板

6：陽極層

8：陰極表面

10：陽極表面

12：柱

14：介面/邊界

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種可充電電池，至少包括電解質層（2）、陰極層（4）及陽極層（6）；所述電解質層（2）包括

鋰鹽化合物，配置於所述陰極層（4）的陰極表面（8）與所述陽極層（6）的陽極表面（10）之間；

所述陽極層（6）為包括多個相鄰的柱（12）的奈米結構化薄膜層，所述柱（12）自所述陽極表面（10）在垂直方向上延伸，其中所述相鄰的柱是由在所述垂直方向上延伸的柱邊界（14）分離；

其中所述柱（12）包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的可充電電池，其中所述柱包含最多 80%的奈米結晶矽。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的可充電電池，其中所述柱進一步由非晶矽組成。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的可充電電池，其中所述柱更包含矽合金。

【第5項】 如申請專利範圍第 4 項所述的可充電電池，其中所述矽合金具有非晶結構。

【第6項】 如申請專利範圍第 4 項至第 5 項中任一項所述的可充電電池，其中所述矽合金選自包含 Si-C、Si-N、Si-Ge、Si-Ag、Si-Sn 的合金的群組。

【第7項】 如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的可充電電池，其中所述奈米結構化薄膜層具有約30%至約70%的孔隙率。

【第8項】 如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述的可充電電池，其中所述柱邊界（14）形成鋰離子在嵌入及脫嵌期間的擴散路徑。

【第9項】 如申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述的可充電電池，其中所述柱在所述垂直方向上延伸。

【第10項】 如申請專利範圍第9項所述的可充電電池，其中所述柱具有在所述垂直方向上為約0.1微米至約10微米的長度。

【第11項】 如申請專利範圍第9項或第10項所述的可充電電池，其中所述柱具有在所述垂直方向上為約3微米至約8微米的長度。

【第12項】 如申請專利範圍第9項至第11項中任一項所述的可充電電池，其中所述柱具有沿所述奈米結構化薄膜層的表面為約0.25平方微米至約0.5平方微米的平均覆蓋面積。

【第13項】 如申請專利範圍第1項至第11項中任一項所述的可充電電池，其中所述奈米結構化薄膜層配置於包括金屬導體層或半導體層的基板上。

【第14項】 一種製造可充電電池的方法，所述可充電電池至少包括電解質層（2）、陰極層（4）及陽極層（6），所述製造可充電電池的方法包括以下步驟：

在金屬基板上形成包含矽的奈米結構化薄膜層作為陽極層（6），其中形成製程包括藉由低壓力的電漿增強型化學氣相沈積

(PECVD) 而對所述陽極層進行沈積，且所述電漿增強型化學氣相沈積的製程包括使用包含含有矽的氣體與氫氣 H_2 的混合物的微波電漿，其中所述形成製程用以產生包括多個相鄰的柱 (12) 的所述奈米結構化薄膜層，所述柱 (12) 自所述基板在垂直方向上延伸並且在由在所述垂直方向上延伸的柱邊界 (14) 分離的同時配置成相鄰於彼此，其中所述多個柱 (12) 包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區，

所述製造可充電電池的方法更包括：

提供鋰鹽化合物作為所述電解質層 (2)；以及

將所述電解質層 (2) 配置於所述陰極層的陰極表面 (8) 與所述奈米結構化薄膜層 (6) 的陽極表面 (10) 之間。

【第15項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述微波電漿是由細長的天線產生，其中所述線的每一端耦合至微波產生器。

【第16項】 如申請專利範圍第 14 項至第 15 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱包含最多 80% 的奈米結晶矽。

【第17項】 如申請專利範圍第 14 項至第 16 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱進一步由非晶矽組成。

【第18項】 如申請專利範圍第 14 項至第 17 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱更包含矽合金。

【第19項】 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述矽合金為非晶的。

【第20項】 如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱包含非晶矽與奈米結晶矽合金。

【第21項】 如申請專利範圍第 20 項所述的製造可充電電池的方法，其中含有矽的氣體與氫氣 H_2 的所述混合物更包含合金化組分以用於形成所述矽合金。

【第22項】 如申請專利範圍第 14 項至第 21 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中形成所述奈米結構化薄膜層包括：添加 n 型或 p 型的摻雜前驅物以對所述奈米結構化薄膜層進行摻雜，以使其作為 n 型導電層或 p 型導電層。

【第23項】 如申請專利範圍第 21 項至第 22 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中含有矽的氣體與氫氣 H_2 的所述混合物更包含氬 Ar。

【第24項】 如申請專利範圍第 14 項至第 23 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述基板包括金屬導體層或半導體層。

【第25項】 如申請專利範圍第 14 項至第 24 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述含有矽的氣體是選自包含矽烷及氯矽烷的群組。

地垂直於所述電解質層的表面。

【0021】 在某些實施例中，所述方法刺激矽柱的樹枝狀或多分支生長，其中維持鄰接的矽柱之間的晶粒狀或晶體狀接合。

【0022】 本發明的所述方法本質上為一種單步驟製造製程而無需對例如基板及/或矽陽極層的預處理或後處理方法步驟，藉此有利於提高用於商業的產業生產水準。

【圖式簡單說明】

【0023】 以下將參照圖式基於多個示例性實施例更詳細地論述本發明，在圖式中：

圖 1 示出根據本發明的可充電電池的實施例的剖視圖。

圖 2 示出電子顯微鏡的螢幕影像，其繪示根據本發明的奈米結構化矽薄膜層的實施例的剖視圖。

圖 3 示出電子顯微鏡的螢幕影像，其繪示根據本發明的奈米結構化矽薄膜層的實施例的俯視圖。

【實施方式】

【0024】 圖 1 示出根據本發明的可充電電池 1 的實施例的剖視圖。在所示實施例中，可充電電池 1 至少包括電解質層 2、陰極層 4 及陽極層 6，其中所述電解質層 2、陰極層 4、陽極層 6 是由殼體 1a 包封。電解質層 2 包含配置於陰極層 4 的陰極表面 8 與陽極層 6 的陽極表面 10 之間的鋰鹽化合物。陰極層 4 以及陽極層 6 分別配置於相應基板 5 上。

【0062】 在諸多實施例中，電漿增強型化學氣相沈積製程為低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程。舉例而言，在實施例中，低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程包括高於 0.15 毫巴的壓力，以在使用矽化合物氣體（例如，矽烷 SiH_4 ）與氫氣 H_2 的混合物時能夠維持可持續電漿。在另一實施例中，當例如矽烷 SiH_4 與氫氣 H_2 的混合物更包含氬（Ar）時，低壓力電漿增強型化學氣相沈積製程包括低於 0.15 毫巴的壓力。

【0063】 在另一實施例中，電漿增強型化學氣相沈積製程為微波電漿增強型化學氣相沈積製程。為達成矽陽極層 6 的大面積生產，在有利的實施例中，微波電漿是由細長的天線產生，所述天線的每一端耦合至微波產生器。細長的天線在形成製程期間在電漿反應器中提供實質上線性的及均勻的微波輻射場，以在大的區域上達成所述多個矽柱的更均勻的沈積。在實施例中，天線的長度為 50 公分或大於 50 公分，例如 60 公分。天線的長度直接影響由奈米結構矽薄膜層產生的表面。增加天線的長度通常會增加能夠製造的奈米結構化矽薄膜層的可達成表面積。

【0064】 不受本發明概念的任何限制且不受限於關於沈積機制的任何理論，人們認為，根據實施例用於形成奈米結構化矽薄膜的方法用以提供矽薄膜的生長條件，其中所沈積矽原子經歷相對低的表面移動性，由此形成奈米結構化矽薄膜的典型柱狀結構。

【0065】 以上已參照如圖式所示及參照圖式所述的多個示例性實施例闡述了本發明實施例。某些部分或元件的潤飾及替代實施方

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種可充電電池，至少包括電解質層（2）、陰極層（4）及陽極層（6）；所述電解質層（2）包括

鋰鹽化合物，配置於所述陰極層（4）的陰極表面（8）與所述陽極層（6）的陽極表面（10）之間；

所述陽極層（6）為包括多個相鄰的柱（12）的奈米結構化薄膜層，所述柱（12）自所述陽極表面（10）在垂直方向上延伸，其中所述相鄰的柱是由在所述垂直方向上延伸的柱邊界（14）分離；

其中所述柱（12）包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的可充電電池，其中所述柱包含最多80%的奈米結晶矽。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的可充電電池，其中所述柱進一步由非晶矽組成。

【第4項】如申請專利範圍第1項所述的可充電電池，其中所述柱更包含矽合金。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述的可充電電池，其中所述矽合金具有非晶結構。

【第6項】如申請專利範圍第4項所述的可充電電池，其中所述矽合金選自包含Si-C、Si-N、Si-Ge、Si-Ag、Si-Sn的合金的群組。

【第7項】如申請專利範圍第1項所述的可充電電池，其中所述奈

米結構化薄膜層具有約 30%至約 70%的孔隙率。

【第8項】如申請專利範圍第 1 項所述的可充電電池，其中所述柱邊界（14）形成鋰離子在嵌入及脫嵌期間的擴散路徑。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述的可充電電池，其中所述柱在所述垂直方向上延伸。

【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述的可充電電池，其中所述柱具有在所述垂直方向上為約 0.1 微米至約 10 微米的長度。

【第11項】如申請專利範圍第 9 項所述的可充電電池，其中所述柱具有在所述垂直方向上為約 3 微米至約 8 微米的長度。

【第12項】如申請專利範圍第 9 項所述的可充電電池，其中所述柱具有沿所述奈米結構化薄膜層的表面為約 0.25 平方微米至約 0.5 平方微米的平均覆蓋面積。

【第13項】如申請專利範圍第 1 項所述的可充電電池，其中所述奈米結構化薄膜層配置於包括金屬導體層或半導體層的基板上。

【第14項】一種製造可充電電池的方法，所述可充電電池至少包括電解質層（2）、陰極層（4）及陽極層（6），所述製造可充電電池的方法包括以下步驟：

在金屬基板上形成包含矽的奈米結構化薄膜層作為陽極層（6），其中形成製程包括藉由低壓力的電漿增強型化學氣相沈積（PECVD）而對所述陽極層進行沈積，且所述電漿增強型化學氣相沈積的製程包括使用包含含有矽的氣體與氫氣 H_2 的混合物的微波電漿，其中所述形成製程用以產生包括多個相鄰的柱（12）的

所述奈米結構化薄膜層，所述柱（12）自所述金屬基板在垂直方向上延伸並且在由在所述垂直方向上延伸的柱邊界（14）分離的同時配置成相鄰於彼此，其中所述多個柱（12）包含矽且具有非晶結構，在所述非晶結構中存在奈米結晶區，

所述製造可充電電池的方法更包括：

提供鋰鹽化合物作為所述電解質層（2）；以及

將所述電解質層（2）配置於所述陰極層的陰極表面（8）與所述奈米結構化薄膜層（6）的陽極表面（10）之間。

【第15項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述微波電漿是由細長的天線產生，其中所述天線的每一端耦合至微波產生器。

【第16項】 如申請專利範圍第 14 項至第 15 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱包含最多 80%的奈米結晶矽。

【第17項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱進一步由非晶矽組成。

【第18項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱更包含矽合金。

【第19項】 如申請專利範圍第 18 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述矽合金為非晶的。

【第20項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述柱包含非晶矽與奈米結晶矽合金。

【第21項】 如申請專利範圍第 20 項所述的製造可充電電池的方

法，其中含有矽的氣體與氫氣 H_2 的所述混合物更包含合金化組分以用於形成所述奈米結晶矽合金。

【第22項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中形成所述奈米結構化薄膜層包括：添加 n 型或 p 型的摻雜前驅物以對所述奈米結構化薄膜層進行摻雜，以使其作為 n 型導電層或 p 型導電層。

【第23項】 如申請專利範圍第 21 項至第 22 項中任一項所述的製造可充電電池的方法，其中含有矽的氣體與氫氣 H_2 的所述混合物更包含氬 Ar。

【第24項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述金屬基板包括金屬導體層或半導體層。

【第25項】 如申請專利範圍第 14 項所述的製造可充電電池的方法，其中所述含有矽的氣體是選自包含矽烷及氯矽烷的群組。