

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5535222号
(P5535222)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z
C O 1 B 33/02 (2006.01)	C O 1 B 33/02 Z
C 2 3 F 1/24 (2006.01)	C 2 3 F 1/24

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-530547 (P2011-530547)	(73) 特許権者	509040226
(86) (22) 出願日	平成21年10月2日 (2009.10.2)		ネグゼオン・リミテッド
(65) 公表番号	特表2012-505505 (P2012-505505A)		Nexxon Ltd
(43) 公表日	平成24年3月1日 (2012.3.1)		イギリス国、オーエックス14・4エスビー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2009/002348		ー オックスフォードシャー、アビンドン
(87) 国際公開番号	W02010/040985		、ミルトン・パーク 136
(87) 国際公開日	平成22年4月15日 (2010.4.15)		136 Milton Park, Abingdon, Oxfordshire OX14 3SB, United Kingdom
審査請求日	平成24年6月11日 (2012.6.11)		
(31) 優先権主張番号	0818645.4	(74) 代理人	100070150
(32) 優先日	平成20年10月10日 (2008.10.10)		弁理士 伊東 忠彦
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100091214
			弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン又はシリコン系材料及びそれらの充電式リチウム電池への使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エッチングされた表面にシリコン構造を形成するためのシリコンエッチング方法であって、

顆粒状のシリコンを；

5 から 10 M の HF、

0.01 から 0.1 M の Ag^+ イオン及び

0.02 から 0.2 M の NO_3^- イオンを含むエッチング溶液で処理し；

NO_3^- イオンをさらに、アルカリ金属又はアンモニウムの硝酸塩の形又は硝酸の形で、加えて硝酸イオンの濃度を前記濃度範囲に維持し及び

前記エッチングされたシリコンを前記溶液から分離する、ことを含む方法。

【請求項 2】

前記さらなる NO_3^- イオンが、アルカリ金属硝酸塩又は硝酸アンモニウムの形で添加される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記溶液が、0.05 重量% よりも少ない鉄イオン（第一イオン又は第二鉄イオン）を含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

前記溶液が、0.5 体積% よりも少ないアルコールを含む、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記溶液が、
 5 から 10 M の H F、
 0.01 から 0.1 M の Ag^+ イオン、
 0.02 から 0.2 M の NO_3^- イオン、
 水、水素イオン及びヒドロキシイオン
 及び場合により、
 SiF_6^{2-} イオン、
 アルカリ金属又はアンモニウムイオン、及び
 偶然の添加物及び不純物、を含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 6】

単一パスで行われる、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

最初に使用される前記溶液が、H F の濃度が 6.5 から 9 M である、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

塩基、好ましくは NaOH 又若しくは NH_4OH 又は硝酸を添加して混合物を調節するステップを含む、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記シリコンが、純度 90.00 質量% 又はそれ以上である、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 10】

表面に形成された、1 から 100 μm の範囲の高さを有する構造を含むシリコン粒子を製造するために、前記顆粒の粒子サイズが 5 から 500 μm の範囲である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記構造が、0.08 から 0.70 μm の範囲で基底部直径を有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記構造を下部シリコンから剥がしてシリコン繊維を製造するステップを含む、請求項 10 または 11 に記載の方法。 30

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の方法で作られたエッチングされた粒子又は繊維をひとつの活物質として含む、電極。

【請求項 14】

前記エッチングされたシリコン粒子又は繊維が、集電体上の複合体フィルムに取り込まれる、請求項 13 に記載の電極。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 いずれかに記載のアノードを含む、電気化学セル。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン、例えば表面がエッチングされピラーを有するシリコン粒子の製造方法、前記ピラーを下部シリコンから剥がすことによるシリコン繊維の製造方法、かかる粒子又は繊維を活物質として含む電極、電気化学セル及び充電式リチウム電池アノードに関する。

【背景技術】

【0002】

最近の携帯電話及びノートブックコンピューなどのポータブル電子デバイスの使用の増加や、ハイブリッド電気自動車で充電式電池の使用の新たな傾向は、上述した装置又は他 50

の電池駆動デバイスを駆動するための、より小さい、より軽い、より長時間使用できる充電式電池を要求してきた。1990年代に、充電式リチウム電池、特にリチウムイオン電池は一般的なものとなり、販売個数としては、現在ではポータブル電子デバイス市場で支配的となっている。また新たなコストに敏感な応用においても適用されてきている。しかしながら、上述したデバイスによりパワーが必要な機能（例えば携帯電話のカメラ）が追加されるに従い、単位質量及び体積あたりのより多いエネルギーを貯蔵できる改良された、より低価格の電池が要求されている。

【0003】

グラファイト系アノード電極を有する従来のリチウムイオン充電式電池の基本的成分構成が図1に示される。電池セルは単一のセルを含むが、又はそれ以上を含むことも可能である。

10

【0004】

電池セルは一般的には、アノード10に銅集電体及びカソード12にアルミニウム集電体を含み、これらは必要に応じて外部で負荷と結合されるか又は充電源と結合される。グラファイト系組成物アノード層14は、集電体10の上に重ねられており、リチウムを含む金属酸化物系組成物カソード層16は集電体12に重ねられる。多孔性プラスチックスペーサ又はセパレータ20が、グラファイト系組成物アノード層14とリチウムを含む金属酸化物系組成物カソード層16の間に設けられている。液体電解質材料が多孔性プラスチックスペーサ又はセパレータ20、組成物アノード14及び組成物カソード16内に分散されている。ある例では、多孔性プラスチックスペーサ又はセパレータ20は、ポリマー電極材料と置換されていてもよく、この場合ポリマー電極材料は組成物アノード14及び組成物カソード16の両方内に存在する。

20

【0005】

電池セルが十分に満充電される際、リチウムイオンはリチウム含有金属酸化物から電解質を通じてグラファイト系層に移動し、そこでグラファイトが LiC_6 化合物に形成される。グラファイトは、組成物アノード層においては電気的に活物質であり、最大 372 mA/g の容量を持つ。「アノード」及び「カソード」なる用語は、電池が負荷の間に配置される意味で使用される。

【0006】

シリコンが充電式リチウムイオン電気化学電池セルのアノード活物質として使用できることはよく知られている（例えば、Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10参照）。シリコンが、リチウムイオン充電式セルにアノード活物質として使用される場合、従来使用されてきたグラファイトに比べて極めて高い容量を提供できるということが一般的に考えられている。シリコンは、電気化学セルでリチウムと反応して化合物 $Li_{12}Si_5$ へ変換される場合、最大容量は 4200 mA/g となり、グラファイトの最大容量よりも極めて高い。従って、充電式リチウム電池においてグラファイトをシリコンで置き換えることができるなら、単位質量及び堆積あたりの貯蔵エネルギーの望ましい増加が達成できる。

30

【0007】

リチウムイオン電気化学的セルでのシリコン又はシリコン系アノード活物質を用いる試みが多くなされている。しかし、要求される充電/放電サイクル数に亘り容量を維持することを示すにはいまだ成功していないし、従って商業的に使えるものではない。

40

【0008】

当該技術で開示するひとつの方法は、ある例では電気的添加物を伴い又は伴わずに複合体として製造される $10\text{ }\mu\text{m}$ の直径を持つ粒子と、例えばポリビニリデンジフロリドである適当なバインダを含む粉末の形状でシリコンを使用するものであり、このアノード材料は、銅集電体上にコーティングされる。しかし、この電極システムは、充電/放電サイクルを繰り返した場合、容量を維持することを示すには成功していない。かかる容量損失は、ホストシリコンへ及びホストシリコンからのリチウム入/出に伴う体積の拡大/収縮によ

50

って起こされるシリコン粉末体の部分的な機械的分離に基づくものであると考えられている。従ってシリコン粒子が銅集電体及びそれぞれお互いから電氣的に分離される結果となる。さらに、体積の拡大/収縮は、個々の粒子が壊れて球状要素自体内で電氣的接触を失う結果となる。

【 0 0 0 9 】

連続するサイクル間での大きな体積変化という問題に対処するために、知られている他の方法は、シリコン粉末を作るシリコン粒子のサイズを非常に小さく、即ち 1 - 10 nm の範囲にすることである。この方法は、シリコン粉末がリチウム入/出に伴う体積の拡大/縮小を受ける際に、銅集電体及びそれ自体から球状要素が電氣的に分離することを抑制できない。重要なことに、ナノサイズの要素の大きな表面積は、リチウム含有表面膜を形成してしまい、リチウムイオン電池セルに大きな非可逆的容量をもたらす結果となる。さらに、非常に多くの数の小シリコン粒子は、シリコンの所与の質量について非常に多くの数の粒子 粒子接触を生じ、これらは接触抵抗を持つことからシリコン体の電気抵抗をあまりにも高くしてしまう可能性がある。

【 0 0 1 0 】

上記の問題により、シリコン粒子を、充電式リチウム電池、特にリチウムイオン電池におけるグラファイトの商業的価値ある代替物とすることが妨げられている。

【 0 0 1 1 】

Ohara等による Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306には他の方法であって、シリコンをニッケルホイル集電体上に薄膜として蒸着させ、この構造をリチウムイオンセルのアノードを形成するために使用することが記載されている。しかし、この方法は良好な容量維持を与えるが、非常に薄い膜 (例えば ~ 50 nm) の場合だけであり、従ってこれらの電極構造は単位面積当たりの使用可能な容量を与えるものではない。

【 0 0 1 2 】

リチウムイオン二次電池のためのナノ及びバルク - シリコン系が、Kasavajjula等により提供されており (J. Power Sources (2006), doi: 10.1016/j.powsour.2006.09.84)、この内容は参照として本明細書に取り込まれる。

【 0 0 1 3 】

UK特許出願GB2395059Aには他の方法として、シリコン材料上に形成された規則的又は不規則的配列をしたシリコンピラーを含むシリコン電極が記載されている。これらの構造化されたシリコン電極は、充電/放電サイクルが繰り返される際に優れた容量維持を示す。本発明者は、この優れた容量維持性について、シリコンピラーが、ピラーが毀損又は破壊することなく、ホストシリコンからリチウムの入/出に伴う体積の拡大/圧縮を吸収することができることによるものと考えている。しかし、上記刊行物に記載された構造化シリコン電極は、高い純度の単結晶シリコンウエハを用いて製造されるものであり、従って電極が高価となる。

かかるシリコンピラーを形成するシリコン系材料の選択的エッチングは、US-7033936から知られたものである。これによれば、シリコン基板表面上に半球島状の塩化セシウムを堆積することでマスクを形成させ、かかる島を含む基板表面を膜で覆い、さらに表面から (それを覆う膜を含めて) 半球構造を除去して、半球があった領域を露出させてマスクを形成することで製造される。基板はその後、反応性イオンエッチングを用いて露出された領域をエッチングし、レジストを除去 (例えば物理的スパッタリングで) してエッチングされていない領域 (即ち、半球状の位置の間の領域) にシリコンピラー配列が残される。

【 0 0 1 4 】

または化合物的方法が次に記載されている (Peng K-Q, Yan, Y-J, Gao S-P, and Zhu J., Adv. Materials, 14 (2002), 1164-1167, Adv. Functional Materials, (2003), 13, No 2 February, 127-132 and Adv. Materials, 16 (2004), 73-76)。Peng等は、化学的方法でシリコン上にナノピラーを形成する方法を示した。これによるとシリコンウエハ (n型又はp型であり、{ 1 1 1 } 面を溶液に露出する) が 50 で次の溶液 (5 MのHF及び20 mMのAgNO₃) でエッチングされる。論文で

10

20

30

40

50

考えられているメカニズムは、最初の段階で、銀の分離されたナノクラスタが無電解的にシリコン表面上に堆積するというものである（核化）。次の段階（エッチング）で、銀のナノクラスタ及びそれを囲むシリコンの領域が局所電極として作用し、銀ナノクラスタを囲む領域のシリコンの電気酸化を引き起こし、 SiF_6^- カチオンを形成し、これはエッチングサイトから拡散して除去され、その結果銀ナノクラスタの下にシリコンを残すことでピラー形状を形成するというものである。

【0015】

Peng等のAngew. Chem. Int. Ed., 44 (2005), 2737-2742; and K. Peng et al, Adv. Funct. Mater., 16 (2006), 387-394は、Peng等の上の論文に記載された方法と類似であるシリコンウェハのエッチング方法が記載されている。しかしこれには核化/銀ナノ粒子堆積ステップ及びエッチングステップが異なる溶液中で行われている。最初のステップ（核化）では、シリコンチップが4.6 MのHF及び0.01 Mの AgNO_3 の溶液中に1分間置かれる。次のエッチングステップでは、異なる溶液、即ち4.6 MのHF及び0.135 Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中で、30又は50分間実施される。これらのステップは共に50で行われる。当論文では先に紹介した論文に比べて異なるメカニズムが提唱されている。即ち、銀ナノ粒子の下にシリコンが除去されナノ粒子は徐々にバルクシリコン中に沈んでいき、銀ナノ粒子の下に直接存在しない領域でシリコンの柱を残すというものである。

【0016】

シリコンウェハ上のピラーの均一性及び密度を増加させ、また成長速度を増加させるために、WO2007/083152では当該プロセスをアルコールの存在下で行われることが提案されている。

【0017】

WO2009/010758には、ウェハの代わりにシリコン粉末をエッチングし、リチウムイオン電池に使用するシリコン材料を製造することが開示されている。得られるエッチングされた粒子は図2で例示されているが、その表面にピラーを有し、粒子全体が電池のアノード材料として使用されることができる。または、ピラーは粒子から剥がされシリコン繊維を形成し、シリコン繊維だけがアノードを製造するために使用される。使用されるエッチング方法はWO2007/083152に開示された方法と同じである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の第一の側面は、ピラー形成のためにシリコンをエッチングするための方法を提供するものである。本方法は商業的スケールで実施することが簡単である。というのは、本方法は、一つのバスで、核化とエッチングが可能であるからである。即ち本方法は、シリコンをバスからバスへと移動する必要がなく、少数の濃度の制御されるべき成分を含むエッチングバスを使用するものである。従って従来の方法よりも安価であり得る。

【0019】

本発明の方法で形成されるピラーは、高品質である。エッチングされるシリコンが顆粒状である場合、方法により得られる生成物は「ピラー粒子」となる。即ち表面に形成されたピラーを持つ粒子である。またエッチングされるシリコンがバルク又は顆粒状である場合、得られる生成物は繊維であり得る。即ち下にあるシリコン粒子又はバルクシリコンから剥がされたピラーである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の製造方法は：

シリコンを、

5 から10 MのHF、例えば6 から8 MのHF、

0.01 から0.1 Mの Ag^+ イオン、0.02 から0.2 Mの NO_3^- イオン、さらに前記範囲に硝酸イオンの濃度を維持するために NO_3^- イオンを例えばアルカリ金属硝酸

10

20

30

40

50

塩又はアンモニウム硝酸塩の形で加えた溶液で処理し、及び

前記エッチングされたシリコンを前記溶液から分離する、ことを含む。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、電池セルの構成を示す模式図である。

【図2】図2は、ピラー粒子の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

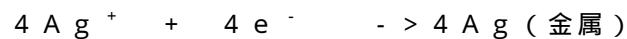
【0022】

以下の説明で、本発明は顆粒状シリコンをエッチングしてエッチングされたシリコン粒子を形成することを参照して記載される。しかし、同じ考察が又、バルク形状、例えばシリコンウェハ形状のシリコンにも適用可能である。

10

【0023】

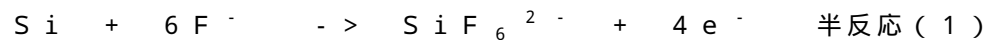
顆粒状シリコンのエッチング方法は、2つのステップで起こり得る。核化とエッチングである。核化では、次の反応により、銀の島が無電解的にシリコン顆粒状に堆積される。



核化は一般的に約1分で起こる。

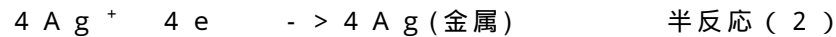
【0024】

エッチング工程は、ある結晶面に沿って優先的に起こり、シリコンは柱状(columns)にエッチングされる。シリコンは次の反応でエッチングされる。



20

半反応(1)で生じた電子は、シリコンを通じて堆積した銀に伝達され、溶液中の銀イオンが元素状銀に還元される対向反応が起こる。



堆積された元素状銀は、最初に堆積した銀の島から伸張して樹状突起を形成する。この樹状突起は、同じ粒子及び他の粒子の樹状突起とお互いに固定し合ってマットを形成する。樹状突起のお互いの固定化は電気プロセスの速度を増加させる。というのは、還元半反応(2)が起こり得る、より多くのサイトが生じ電荷が非局在化するからである。このプロセスでガスが発生するかもしれないが、これは前記マットを溶液に浮かせる原因となる。

【0025】

30

本プロセスは攪拌してもよいが、その必要はなく、攪拌が前記マットを壊す場合かえって不利である。

【0026】

顆粒状シリコン出発物には、ドーブされていないシリコン、又はシリコン-アルミニウムドーブシリコンのような、ドーブされたp又はn型又はその混合のシリコンが挙げられる。好ましくはシリコンはドーブされており、従ってエッチングプロセスの際に導電性が改良されるものである。我々は、pドーブシリコンであって 10^{19} から 10^{20} キャリア/ccのものが良好に作用することを見出した。かかる物質は、例えばIC工業のシリコンからのドーブシリコンを研磨し、得られた粒子から望ましいサイズの粒子に篩い分けて得ることができる。

40

【0027】

又は、顆粒は、市販品の、相対的に低純度の金属グレードシリコンであってよい。金属グレードのシリコンは特に好ましい。というのは相対的に欠陥がより高密度(半導体工業で使用するシリコンウェハに比べて)であり、これにより低抵抗及び高伝導性をもたらすからであり、シリコンピラー粒子又は繊維が再充電可能な電池のアノード物質として使用される場合に有利であるからである。そのようなシリコンは、粉碎され、等級化されてもよい。冶金グレードシリコンの例は、ノルウェイのエルケム(Elkem)社「シルグレイン(Silgrain)」であり、ピラー粒子製造のためには、平均粒径が、5から500 μm の範囲、例えば15から500 μm 、好ましくは15から40 μm であり、及び繊維を作るためには、50から500 μm の範囲である。(必要ならば)粉碎して篩い分けすること

50

ができる。粒子は、通常の又は特別の断面をもっていてよい。

【0028】

シリコン繊維を作る場合、繊維が除かれた後残る粒子はさらなるエッチングのためにリサイクルできる。

【0029】

顆粒は、シリコン純度90.00質量%又はそれ以上、好ましくは99.0%から99.99%である。シリコンは、ゲルマニウム、リン、アルミニウム、ホウ素及び/又は亜鉛などのいかなる物質でドーブされてもよい。エッチングのために使用される顆粒は、例えば単結晶又は多結晶のような結晶性であってよく、結晶子サイズが望ましいピラー高さと同程度又はより大きいものであってよい。多結晶性粒子は、いかなる数の、例えば2又はそれ以上の結晶を含んでいてよい。

10

【0030】

本プロセスは、0 から70 の温度で実施することができる。ただし室温で行うことが最も容易である。というのは、かかる温度範囲の上限付近での温度では非常に高価な容器のみが、高腐食性HFに耐え得るからである。この理由で、温度は通常40 を超えない。必要ならば、反応混合物は、プロセスの際に冷却する必要があるかもしれない。というのはこの反応は発熱反応であるからである。

【0031】

反応容器の材料は、好ましくはポリプロピレンであるが、他のHF抵抗性材料であれば代わりに使用することができる。

20

【0032】

エッチング手順は、高さが1から100 μm の範囲、例えば3から100 μm 、より好ましくは5から40 μm の十分に定義されたピラーが得られる十分なシリコンがエッチングされた場合に停止される。ピラー粒子のピラー高さは、通常5から15 μm であり、繊維を作る場合はより大きく、例えば10から50 μm の範囲である。プロセスの最適時間は、溶液中の物質の濃度、前記シリコンの導電性、温度及びシリコン量に対してエッチング溶液の量に依存する。

【0033】

ピラーは、通常それらのベース（即ちピラーはその下にあるシリコンに付着されている）から離れるにつれ先細りになる。ピラーの直径はベースでは一般的に0.08から0.70 μm のオーダー、例えば0.1から0.5 μm 、例えば0.2から0.4 μm であり、例えば0.3 μm 又はそれより大きい。ピラーは従って一般的に、10:1より大きいアスペクト比を持つ。ピラーは、実質的に円形断面であり得るが、それに限られるものではない。

30

【0034】

ピラー表面密度は、粒子の表面のピラーの密度を定義するため使用することができる。ここでは、 $F = P / [R + P]$ として定義され、Fはピラー表面密度を表し、Pはピラーで占められる粒子の全表面積及びRはピラーで占められない粒子の全表面である。

【0035】

ピラー表面密度が大きいほど、シリコン粒子電極の単位面積当たりのリチウム許容量が大きくなり、繊維を作るためのピラーをより多量に得ることができる。

40

【0036】

例えば、エッチング前平均粒子直径400 μm のノルウェーのエルケンから入手の前記シリコン粉末を用いると、約10から30 μm の高さ、約0.2から0.5 μm の直径を有するピラーを表面全体に有し、ピラー表面密度Fは、10から50%、より通常では30%であるピラーを製造できる。他の例では、エッチング前粒子直径約63から80 μm を持つ粒子を用いた場合は、約10から15 μm の高さ、約0.2から0.5 μm の直径を有するピラーを表面全体に有し、ピラー表面密度Fは30%であるピラーが得られる。

【0037】

50

核化段階及び樹状突起の成長には溶液中に銀の存在が必要であるが、これらが完了した場合は、エッチングは、溶液中に還元され得るイオンの存在のみが必要である。これは、銀（半反応（２））であってよいが、必ずしもそれが必要であるわけではなく、銀以外の特定の他の反応を使用することが好ましい。WO2007/083152において本出願人は、対向溶液中で２価鉄に還元され得る３価鉄を硝酸第一鉄に添加することを示唆した。しかし我々は、第二鉄イオンを反応混合物に添加することは当該方法を複雑なものとし費用を高くするという事を見出した。

【 0 0 3 8 】

WO2007/083152はまた、対向反応を提供するために水素イオンの使用を示唆する。しかし水素イオン及びフッ素イオンは溶液中で結合しこの目的のための水素イオンの利用可能性を低下させる。

10

【 0 0 3 9 】

我々は、対向反応の最適化は、溶液中の硝酸イオンを減少させることであることを見出した。硝酸イオンの選択は、銀が硝酸銀の形で添加されることから、硝酸イオンはすでに溶液に存在するからであり又他のアニオンが銀を沈殿させるからである。WO2007/083152には、硝酸イオンをエッチングステップの際に添加することを示唆しているが、硝酸銀又は硝酸第二鉄の形である。前者は高価であり、後者の鉄第二イオンは又上で説明したように不利を伴って還元され得る。従って我々は、硝酸イオンをエッチング溶液にアルカリ金属硝酸塩又はアンモニウム硝酸塩として添加する。特に硝酸ナトリウム又は硝酸アンモニウムであり、これらは高い溶解性を持ち、また硝酸第二鉄よりも安価であり、さらには不活性なカチオン（ Na^+ 及び NH_4^+ ）は溶液を害しない。

20

【 0 0 4 0 】

従って、エッチング溶液は実質的に鉄イオン（第一鉄イオン又は第二鉄イオン）を含まない。「実質的に存在しない」とは、本プロセスの効果を奏するには十分ではない濃度を意味し、一般的に 0.05 重量% よりも少なく、5 mM より、例えば 2 mM よりも少ない濃度である。

【 0 0 4 1 】

WO2007/083152の構成では、アルコールが 1 から 40 % の量で核化に存在するべきである。WO2007/083152のプロセスは、チップ又はウエハ上で実施されているが、我々はシリコン粒子状で実施される本発明プロセスの内容においてはアルコールの存在は必要なくむしろその存在はプロセスを複雑にすることを見出した。というのは、溶液中の濃度を制御する際に考慮されるべきは他の成分であるからである。従って、本発明で使用する溶液は、本発明のひとつの実施態様によれば、実質的にアルコールは存在しない。この意味は、いかなるアルコールの量も、本発明の意味ある効果を奏する濃度よりも少ないということであり、0.5 体積% より少ない濃度であり得る。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の最初に使用される溶液は、5 から 10 M の濃度、例えば 6 M から 8 M、例えば 6.5 M から 7.5 M の濃度及び通常は約 7 M 又は 7.5 M の濃度の HF を含む。プロセス中にさらに HF を追加する必要はないが、溶液に体積に比べて大量の物質がエッチングされる場合は、追加してもよい。

40

【 0 0 4 3 】

銀の島及び銀の樹状突起を堆積させるために、 Ag^+ 濃度は、0.01 M から 0.1 M の範囲、例えば 0.02 から 0.06 M の範囲、及び通常は約 0.03 M の濃度である。 Ag^+ イオンの量は、プロセス中のすべてのシリコンのエッチングに関わるには足りない量が好ましいが、島及び樹状突起の形成を引き起こすだけの量にむしろ制限されるべきである。エッチングの半反応に対向する半反応は従って、硝酸イオンの還元により引き起こされる。銀は好ましくは、エッチング反応が開始された後は溶液に添加されない。

【 0 0 4 4 】

指摘したように、 NO_3^- は、シリコンのエッチング（半反応（１））に対する対向反応を提供することができ、0.02 M から 0.2 M の濃度範囲、例えば 0.04 M から 0

50

、0.08 M、例えば約0.06 Mの濃度で存在することができる。銀は、一般的に、その硝酸塩の形で添加される。というのは他の塩は通常難溶性であるからである。このことで、特定の硝酸イオンが必要となる場合があるが、そのバランスは、アルカリ金属硝酸塩、例えば硝酸ナトリウム又は硝酸アルミニウムの添加により達成される。エッチングのための追加の硝酸イオンを供給するために、硝酸イオンはエッチングプロセスの間に添加されてもよい。

【0045】

SiF_6^{2-} は、エッチングが開始された溶液中に存在するであろう。

【0046】

エッチング溶液の成分が、塩基、好ましくはNaOH又は NH_4OH を添加して調節されてもよい。というのは、これらは相対的に安価でありそのカチオンが非常に高い溶解性であるからである。又は硝酸で溶液を酸性化させてもよい。

【0047】

本発明のひとつの実施態様によれば、水は別として他の成分は含まなくてよい。かかるプロセスの開始の際の溶液は：

5 から10 M（例えば6から8 M）のHF、

0.01から0.1 Mの Ag^+ イオン、

0.02から0.2 Mの NO_3^- イオン、

水、水素イオン及びヒドロキシルイオン、及び場合により、

SiF_6^{2-} イオン、

アルカリ金属又はアンモニウムイオン、及び

偶然添加された成分及び不純物を含む。

【0048】

シリコン粒子の量に対して使用されるエッチング溶液の量は、必要なピラーをエッチングするために十分でなければならない。我々は、20 gのシリコン粒子のため、3リットルのエッチング溶液が良好な結果を与えることを見出した。しかしかかる相対的比率は、スケールアップ又はスケールダウンされる場合には調節される必要があるかもしれない。

【0049】

本発明の他の側面は、本製造方法により作られたピラー粒子又は繊維及び集電体（場合により銅で形成されていてよい）と共にそれら粒子又は繊維を含む複合電極、特にアノードを提供する。複合電極は、前記製造方法で得られた粒子又は繊維を含む溶剤系スラリーを調製し、前記スラリーを集電体にコーティングし、溶媒を除去して複合膜を形成することで作ることが可能である。

【0050】

本発明はさらに、前記記載の電極と、活物質としてリチウムイオンを放出及び再吸収することができるリチウム含有化合物、特にリチウム系金属酸化物又はホスフェートである LiCoO_2 又は $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-2x}$ 又は LiFePO_4 及び特にリチウムコバルト二酸化物を含むカソードとを含む電気化学セル、例えば充電式セルを提供する。

【0051】

シリコン繊維は本発明の第一の側面による粒子から、はぎ落とす、掻き混ぜる（特に超音波による）又は化学的エッチングする、の一つ又はそれ以上により製造することができる。

【0052】

本発明の構造化された粒子及び繊維は、充電式セルでリチウムの良好な可逆反応性を奏する。特に、粒子又は繊維を、粒子又は繊維、ポリマーバインダ及び導電性添加物の混合物である複合体構造とすることによって又は粒子又は繊維を直接集電体に結合させることによって、充電/放電プロセスが可逆的及び繰り返し可能となり、従って優れた容量維持性が達成される。この優れた可逆性について本発明者は、構造化されたシリコン粒子の部分形成するシリコンピラーとシリコン繊維が共に、ピラーが毀損又は破壊することなく、ホストシリコンからリチウムの入/出に伴う体積の拡大/圧縮を吸収することができるこ

10

20

30

40

50

とによるものと考えている。

【 0 0 5 3 】

重要なことは、本発明で記載される製造方法は、低純度の冶金グレードのシリコンを、原料シリコン顆粒として使用することができるということであり、従って従来のようにシリコンウェハを原料として使用することに比べて、充電セルの電極に使用するためにシリコン粒子及び繊維を作るコストを下げるができるということである。上述した通り、シリコン顆粒は主に n 又は p 型であり、全ての露出結晶面もエッチング可能である。エッチングは結晶平面に沿って進行することから、得られるピラーは、単結晶である。この構造特徴から、ピラーは、実質的に直線的に促進された長さとの直径の比が 10 : 1 よりも大きい。

10

【 0 0 5 4 】

全体として、本発明は、特に充電式リチウムイオン電池で使用するために適用されるシリコンのピラー粒子又はシリコン繊維のためのエッチングの最適条件を提供するものと、本発明者は信じる。

【 0 0 5 5 】

本発明は、以下の一又はそれ以上の、限定するものではない例を参照して説明する。

実施例 1 ピラー粒子の取得

反応は、8 リットル容積のポリエチレン容器で行った。成分添加用及び攪拌のための孔を設けた蓋を配置した。次の反応材料を用いた。

【 0 0 5 6 】

20

【表 1】

シリコン粉末 Si	粒子サイズ 20—40 μm の Elkem Silgram HQ J272.2 を使用。 より大きいサイズの粒子は篩い分けして除去した。粉末を脱イオン水で 3 回洗浄した。
フッ化水素酸 HF	Aldrich Honeywell 17735, 40%(w/w) 半導体グレード PURANAL(TM)
AgNO ₃ /HNO ₃ 溶液	AgNO ₃ 及び HNO ₃ の濃度は 2.56 M 及び 3.65 M。
硝酸ナトリウム NaNO ₃	Sigma-Aldrich 無水、結晶粉末、ACS グレード 99.0% 以上
水酸化ナトリウム NaOH	VWR BDH Analytical Lot B0138150 734、Prod 102525P

30

40

反応は、室温で行った (10 から 25)。35 ml の AgNO₃ / HNO₃ を、3 リットルの 7 M の HF 溶液と共に反応容器に入れて混合し、その後 30 ml の水に溶解した 5.1 g の NaOH を添加した。

【 0 0 5 7 】

篩い分けされ洗浄された Si 粉末 (< 40 μm) の 20 g を反応容器の蓋の孔から漏斗を用いて添加し、その後混合物を、手動で蓋の孔から棒を用いて 1 分間ゆっくりと攪拌した。

50

【 0 0 5 8 】

反応混合物を 4 0 分間放置した。シリコンプラス銀の「マット」が最初の 1 , 2 分間でエッチング溶液の表面に形成された。

【 0 0 5 9 】

4 0 分後、1 5 g の NaNO_3 (又は 1 3 g の NH_4NO_3) を添加する。 NaNO_3 又は NH_4NO_3 は 5 0 m l の水に溶解し、漏斗を通じて添加した。 NaNO_3 又は NH_4NO_3 の添加終了後、溶液を約 1 分攪拌した。混合物をさらに 5 0 分間放置した。その後プロセスの開始から 9 0 分で、エッチングがほとんど完了し、使用されたエッチング溶液を貯蔵チャンバに約 4 ~ 5 分かけて移し、全時間は約 9 5 分であった。

【 0 0 6 0 】

前記マットを、3 回、3 ~ 4 リットルの水で洗浄した。最初の 2 回は、水を 5 分間接触させ、3 回目は 1 分間接触させて洗浄した。シリコンと銀のマットの銀を除去するために硝酸で適切に処理した。エッチングされたシリコンはさらに洗浄して保存する。洗浄水には銀が含まれ、銀の回収のために保存されてもよい。

【 0 0 6 1 】

反応容器及び反応物は実施例 1 と同じである。反応混合物は非常に熱くならないことから反応は室温で行う。

【 0 0 6 2 】

4 0 m l の $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ 溶液を 3 リットルの 7 M の HF 溶液と共に反応容器に入れて、5 . 9 g の NaOH を 3 0 m l の水に溶解して添加する。最終溶液には 0 . 0 0 3 3 M の AgNO_3 が含まれる。

【 0 0 6 3 】

2 0 g の Si 粉末 (J 2 7 2 . 1) を反応容器の上から漏斗を用いて天下し、蓋の孔から棒を使用して混合物を手動で静かに 1 分間攪拌した。反応物を 4 0 分間静置した。最初の 1 ~ 2 分でシリコンと銀の「マット」がエッチング溶液の表面に形成される。

【 0 0 6 4 】

4 0 分後、1 4 g の NaNO_3 (又は 1 2 g の NH_4NO_3) を添加する。 NaNO_3 又は NH_4NO_3 は 5 0 m l の水に溶解し、漏斗を通じて添加した。溶液を約 1 分攪拌する。混合物をさらに 5 0 分間放置する。その後プロセスの開始から 9 0 分で、エッチングがほとんど完了し、使用されたエッチング溶液を貯蔵チャンバに約 4 ~ 5 分かけて貯蔵チャンバに移して、全時間は約 9 5 分であった。その後前記マットを、3 回、3 ~ 4 リットルの水で洗浄した。最初の 2 回は、水を 5 分間接触させ、3 回目は 1 分間接触させて洗浄した。

【 0 0 6 5 】

シリコンと銀を含む濡れたマットを、銀を除去するために硝酸で 5 ~ 1 0 分間適切に処理した。シリコンはさらに洗浄して保存する。洗浄水には銀が含まれ、銀の回収のために保存されてもよい。

【 0 0 6 6 】

繊維は、得られたピラーが付いた粒子から、この粒子をビーカ又は適当な容器にいれ、エタノールや水のような不活性な液で覆い、超音波振動により超音波攪拌に晒して取得することができる。液体は数分で濁りだすことが見出された。また、電気顕微鏡により、この段階でピラーが粒子から除かれていることを観察することができる。

【 0 0 6 7 】

ピラーは、2 段階で粒子から除かれ得る。最初の段階では、粒子は数回水で洗浄され、必要ならば低真空圧システムで乾燥して水を除く。次の段階で、粒子は超音波容器内でかき混ぜられ、ピラーを脱着する。これらは水中で分散しており、遠心分離を用いて分離される。

実施例 3 アノードの製造

ピラー粒子又は繊維は、リチウムイオン充電式セルの複合アノードの活物質として使用される。複合アノードの製造のため、ピラー粒子又は繊維はポリビニリデンジフロリドと

10

20

30

40

50

混合されて、例えば n -メチルピロリジノンのような成形溶媒と共にスラリーにされる。このスラリーを、金属プレート若しくは金属ホイル又は他の導電性基板に、ブレード又は他のいかなる適切な手段を用いて物理的に適用又はコーティングして、要求される厚さのコーティングフィルムを形成する。その後成形溶媒をフィルムから適切な乾燥手段を用いて 50 から 140 の範囲で加熱させて蒸発させ除いて、成形溶媒の含まれない又は実質的に含まれない複合フィルムを得る。得られる複合フィルムは多孔構造を有しシリコン系ピラー化された粒子又は繊維の量は、通常 70 % から 95 % の範囲である。複合フィルムは、10 から 30 体積 %、好ましくは約 20 % の孔容積を有する。

【 0 0 6 8 】

リチウムイオン電池セルの製造は、その後、あらゆる適切な方法で実行することができる。例えば図 1 に示される一般的構造に従う方法である。ただし、グラファイトアノード活物質ではなくシリコン含有活物質を用いる。例えば、シリコン粒子系複合アノード層は、多孔性スペーサ 18 で覆い、最終構造に電解質を添加してすべての利用可能な孔容積に充填する。電解質の添加は、電極を適切な成型型に配置して行われ得る。また、孔容積が液体電解質で充填されることを確実にするために真空充填方法も含まれ得る。

10

【 0 0 6 9 】

容量維持性は、シリコンピラー粒子又は繊維のピラー化された構造が、リチウムの入/出（充填及び放電）に伴う体積の拡張を緩和することを可能とする。

【 0 0 7 0 】

現在のリチウムイオン電池セルのグラファイト系アノードと同じように、シリコン系アノードの大型シートが製造でき、巻き取られ又はその後切り取られることができるということは、ここで説明した方法が、既存の製造方法の可能性に合わせて改変することができることを意味する。

20

【 図 1 】

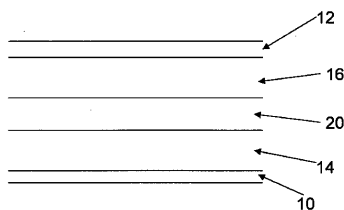
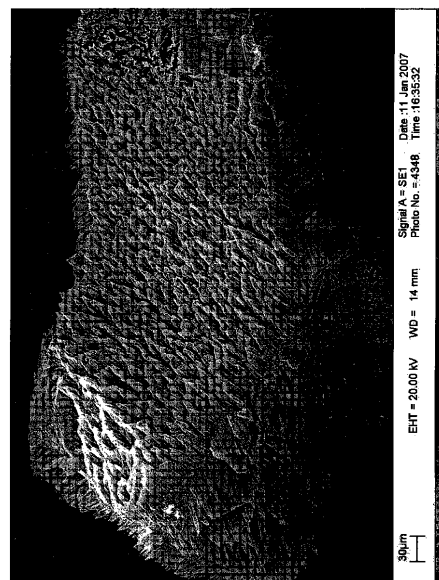


FIG. 1

【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(72)発明者 グリーン, ミノ

イギリス国, ロンドン エスダブリュー7 2 ビーティ, インペリアル カレッジ オブ サイエ
ンス アンド テクノロジー, ディパートメント オヴ エレクトリカル エンジニアリング (番
地なし)

(72)発明者 リウ, フェン - ミン

イギリス国, サリー ケーティ2 7 エージェイ, キングストン - アボン - テムズ, ジェメット
クローズ 5

審査官 太田 一平

(56)参考文献 国際公開第2007/083152 (WO, A1)

特開昭52-122479 (JP, A)

特開昭63-215041 (JP, A)

国際公開第2007/083155 (WO, A1)

特開2003-109589 (JP, A)

特開2006-278185 (JP, A)

特表2009-524264 (JP, A)

特表2009-523923 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

C23F 1/00 - 4/04

C01B 33/02