(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월04일
(11) 등록번호 10-2462639
(24) 등록일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/24 (2006.01) *C25D 1/00* (2006.01)
C25D 11/02 (2006.01) *C25D 11/04* (2006.01)
C25D 11/10 (2006.01) *C25D 11/12* (2006.01)
C25D 11/34 (2006.01) *C25D 9/06* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/74* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/24 (2013.01)
C25D 1/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7035387
(22) 출원일자(국제) 2018년07월10일
심사청구일자 2021년06월17일
(85) 번역문제출일자 2019년11월29일
(65) 공개번호 10-2020-0031563
(43) 공개일자 2020년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/068683
(87) 국제공개번호 WO 2019/016036
국제공개일자 2019년01월24일
(30) 우선권주장
17181782.8 2017년07월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011179103 A*
US09057144 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아이엠이씨 브이제트더블유
벨기에 비-3001 루벤 카펠드리프 75
카톨리에케 유니버시테이트 루벤
벨기에 3000 루벤 와아이스트라아트 6-박스 5105 케이유 루벤 알 앤드 디
(72) 발명자
잔코브스키, 스타니슬라프 피오트르
벨기에 3001 헤벌리 페이턴트 디파트먼트 카펠드리프 75 아이엠이씨 브이제트더블유 내
비르켄, 필립 엠.
벨기에 3001 루벤 페이턴트 디파트먼트 카펠드리프 75 아이엠이씨 브이제트더블유 내
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 27 항 심사관 : 한석환

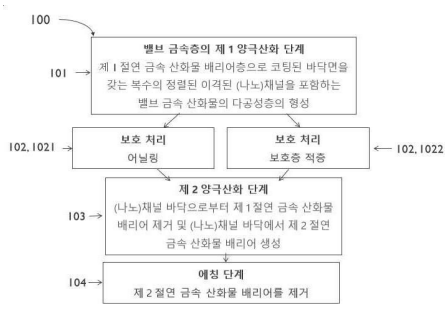
(54) 발명의 명칭 **복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층을 변형시키는 방법 및 복수의 이격된 (나노)채널 내부에 이격된 구조체를 형성하는 방법**

(57) 요 약

복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 복수의 (나노)채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성층을 형성하는 제1 양극 산화 단계; (나노)채널 벽과 (나노)채널 바닥에 소수성 표면을 유도하는 보호 처리 단계; 상기 보호 처리 단계 후 제2 양극 산화 단

(뒷면에 계속)

대 표 도



계; 및 에칭 단계;를 포함한다. 템플릿의 (나노)채널 내부에 복수의 이격된 구조체를 형성하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은, 전기 전도성 기판 상에 기능성 재료층의 형성 및/또는 고체 배터리 셀 및 배터리의 제조에 관한 것일 수 있다.

(52) CPC특허분류
C25D 11/022 (2020.08)
C25D 11/045 (2013.01)
C25D 11/10 (2013.01)
C25D 11/12 (2013.01)
C25D 11/34 (2013.01)
C25D 9/06 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/74 (2013.01)
H01M 4/80 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널(a plurality of spaced channel)(13)을 포함하는 템플릿(template)(20)으로 밸브 금속층(valve metal layer)(11)의 적어도 일부를 변형하는 방법(100)으로서,

상기 방법은,

밸브 금속층(11)의 적어도 일부를 두께 방향으로 양극 산화하여(anodizing), 복수의 채널(13)을 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성층(12)을 형성하는 제1 양극 산화 단계(first anodization step)(101)로서, 각각의 채널은 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 채널 벽(channel wall)(14) 및 채널 바닥(channel bottom)(15)을 갖고, 상기 채널 바닥(15)은 제1 양극 산화 단계(101)의 결과로서 제1 절연 금속 산화물 배리어층(first insulating metal oxide barrier layer)(21)으로 코팅되는, 단계(101);

상기 채널 벽(14)과 채널 바닥(15)에 소수성 표면을 유도하는 보호 처리 단계(102);

상기 보호 처리 단계 후, 채널 바닥(15)으로부터 제1 절연 금속 산화물 배리어층(21)을 제거하고, 복수의 채널(13)의 바닥(15)에만 양극 산화를 유도하고, 채널 바닥(15)에서 제2 절연 금속 산화물 배리어층(22)을 형성하는 제2 양극 산화 단계(103); 및

에칭 용액 중에서, 상기 채널 바닥(15)으로부터 제2 절연 금속 산화물 배리어층(22)을 제거하는 에칭 단계(104);를 포함하고,

상기 보호 처리 단계(102)는 채널 벽(14) 상에 및 채널 바닥(15) 상에 보호층(31)을 적층하는 단계(1022)를 포함하고, 상기 제2 양극 산화 단계(103)는 채널 바닥(15)으로부터만 보호층(31)을 더 제거하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 밸브 금속층(11)은 알루미늄, 알루미늄 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 탄탈럼 또는 탄탈럼 합금의 층을 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호 처리 단계(102)는 300 ℃ 내지 550 ℃ 범위 내의 온도에서 어닐링(annealing)하는 단계(1021)를 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 보호층(31)은 에칭 용액에 대해 저항성인 소수성 실란(hydrophobic silane) 또는 폴리머를 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 보호층(31)은 폴리스티렌, 폴리(메틸 2-메틸프로파노에이트)(poly(methyl 2-methylpropanoate)) 및 폴리(디메틸실록산)(poly(dimethylsiloxane))으로부터 선택된 폴리머를 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 에칭 용액은 인산, 황산, 옥살산, 크롬산, 암모니아, 과산화수소 또는 수산화칼륨을 포함하는 에칭 수용액인 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 에칭 용액은 표면 장력 조절제(surface tension adjusting agent)를 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 방법은, 제2 양극 산화 단계(103) 동안 초음파를 제공하는 단계를 더 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 산화 단계(101)는 두께 방향으로 밸브 금속층(11)의 일부만을 양극 산화하여, 템플릿(20) 및 상기 템플릿을 지지하는 기판(10)을 형성하고, 상기 기판(10)은 밸브 금속층(11)의 남아 있는, 비-양극 산화된 부분(non-anodized part)을 포함하는 것인, 변형하는 방법(100).

청구항 11

제1항 내지 제3항, 및 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있는, 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널(13)을 포함하는, 템플릿(20).

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 방향은 밸브 금속층(11)의 표면에 대해 60° 내지 90° 범위 내의 각도를 이루는 것인, 템플릿(20).

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 템플릿은 제1 방향과 상이한 제2 방향을 따라 배향된 복수의 상호 접속 채널을 더 포함하는 것인, 템플릿

(20).

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제2 방향은 제1 방향에 수직인 것인, 템플릿(20).

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널(14)은 이들의 전체 길이를 따라 일정한 직경을 가지며, 채널 바닥(15)은 전기 전도성층을 노출하는 것인, 템플릿(20).

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널(13)은 인접한 채널들 사이의 간격보다 작은 직경을 갖는 것인, 템플릿(20).

청구항 17

기판(10) 상에 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200)으로서,

상기 방법은,

제1항 내지 제3항, 및 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법(100)을 사용하여 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널(13)을 포함하는 템플릿(20)으로 밸브 금속층(11)의 적어도 일부를 변형(201)하여, 템플릿(20)과 기판(10)을 형성하는 단계; 및

상기 템플릿(20)의 채널(13) 내에 고체 기능성 재료(solid functional material)를 적층(202)하여 복수의 이격된 채널(13) 내부에 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200).

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 고체 기능성 재료를 적층(202)하는 것은, 전기 전도성 재료, 반도체 재료, 전기 절연성 재료 또는 이들의 조합을 적층하는 것을 포함하는 것인, 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200).

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 고체 기능성 재료를 적층(202)하는 것은, 정전류(galvanostatic) 또는 정전위(potentiostatic) 전착 또는 도금에 의해 전기 전도성 재료를 적층하여 복수의 이격된 전기 전도성 구조체(40)를 형성하는 것을 포함하는 것인, 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200).

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 기판(10)은 전기 전도성 기판이고, 상기 복수의 이격된 전기 전도성 구조체와 기판 사이에 전기적 접촉(electrical contact)이 확립되고, 상기 전기적 접촉은 1 Ohm cm^2 미만의 접촉 저항(contact resistance)을 갖는 것인, 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200).

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 방법은, 에칭에 의해 템플릿(20)을 제거하는 단계를 더 포함하는 것인, 복수의 이격된 구조체(40)를 형성하는 방법(200).

청구항 22

기판(10) 및 상기 기판(10) 상에 복수의 이격된 구조체(51)를 포함하는 개체물(entity)(50)로서,

상기 복수의 이격된 구조체(51)는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되고, 제17항에 기재된 방법(200)에 의해 수득될 수 있는 것인, 개체물(50).

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 제1 방향은 기판(10)의 표면에 대해 60° 내지 90° 범위 내의 각도를 이루는 것인, 개체물(50).

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 방법은, 제1 방향과 상이한 제2 방향을 따라 배향된 복수의 상호 접속 구조체(52)를 더 포함하는 것인, 개체물(50).

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 제2 방향은 제1 방향과 수직인 것인, 개체물(50).

청구항 26

제22항에 있어서,

상기 복수의 이격된 구조체(51)는 전기 전도성 재료, 반도체 재료 또는 전기 절연성 재료 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 개체물(50).

청구항 27

제22항에 기재된 개체물(50)을 포함하는 장치.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 장치는 배터리, 연료 셀, 센서, 슈퍼커패시터(supercapacitor), 전해조(electrolyzer), 광-전해조(photo-electrolyzer) 또는 화학 반응기(chemical reactor)인 것인, 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 복수의 이격된 채널(a plurality of spaced channel), 예를 들면, 나노채널을 포함하는 템플릿(template)으로 금속층을 변형시키는 방법, 및 이러한 방법에 의해 수득될 수 있는 템플릿에 관한 것이다. 본 개시는 이러한 템플릿의 복수의 이격된 (나노)채널 내부에 복수의 이격된 구조체, 예를 들면, 나노구조체를 형성하는 방법, 및 이러한 복수의 이격된 (나노)구조체를 포함하는 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체 배터리(Solid-state battery), 특히 박막 고체 배터리는 매력적인 에너지 저장 장치이다. 고체 배터리는 일반적으로 제1 집전체층, 제1 전극층 (예를 들어, 양극 활성 재료층 또는 캐소드층), 고체 전해질층, 제2 전극층 (예를 들어, 음극 활성 재료층 또는 애노드층) 및 제2 집전체층의 스택을 포함하는 고체 배터리 셀을 기초로 한다. 배터리는, 예를 들어 폴리머 패키지와 같이 더 캡슐화될 수 있다.

[0003] 고체 Li 이온 삽입 배터리 셀의 예에서, 집전체층은 알루미늄, 니켈 또는 구리의 호일과 같은 금속 호일을 포함할 수 있고, 활성 캐소드층은, 예를 들어 리튬 망간 산화물(LMO), 리튬 코발트 산화물(LCO) 또는 리튬 철 포스페이트(LPO)와 같은 리튬화 전이 금속 산화물(lithiated transition metal oxides) 또는 염을 포함할 수 있다. 애노드층은, 예를 들어 탄소, 규소, 스피넬 리튬 티타늄 산화물(LTO) 또는 금속성 리튬(metallic lithium)을 포함할 수 있다. 고체 전해질은 유리질, 세라믹, 결정질 또는 폴리머 리튬-함유 재료를 포함할 수 있다. 활성 재료의 높은 전기 및 이온 저항으로 인해, 애노드 및 캐소드 층 두께는 5 마이크로미터 미만으로 제한된다. 이는 박막 고체 배터리 셀의 제한된 에너지 및 전력 밀도를 초래한다.

[0004] 이러한 한계를 극복하기 위해서, 전극의 표면적을 증가시키는 3차원 전극 구조화가 제안되어, 배터리 셀의 단위 면적에 존재하는 활성 재료의 양이 증가된다. 이러한 3차원 접근법에서, 주요 제조 과제 중 하나는 3차원 전극 표면 상에 배터리 재료의 컨포멀 코팅(conformal coating)이다. 다른 과제는 3차원 전극 구조체를 제조하기 위한 진보된, 바람직하게는 저가의 방법에 대한 필요성이다.

[0005] 3차원 전극 구조체는, 예를 들어 동일한 방향을 따라 배향되고, 예를 들어 나노와이어 길이보다 1.2 내지 10배 작은 간격과 같이, 나노와이어 길이보다 작은 인접한 나노와이어 사이의 간격으로 밀접하게 이격된 복수의 전기 전도성 나노와이어를 포함하거나 이로 구성될 수 있다. 이러한 복수의 전기 전도성 나노와이어를 제조하기 위한 공지된 비교적 저가의 방법은 알루미늄 호일의 양극 산화(anodization)에 의해 형성된 다공성 양극 산화 알루미늄 (porous anodic aluminum oxide, AAO) 템플릿으로 금속을 전기 도금하는 단계를 포함한다. 100 마이크로미터 이하의 두께의 다공성 산화 알루미늄 템플릿이 제조될 수 있다. 그러나, 알루미늄 호일의 양극 산화에 의해 제조된 템플릿의 공극 또는 채널은 항상 수십 내지 수백 나노미터의 두께를 갖는 절연 산화 알루미늄 배리어층으로 덮여있다. 이러한 배리어 층은 전기 도금에 의해 복수의 전기 전도성 나노와이어를 후속적으로 형성할 수 있도록 채널 바닥으로부터 제거될 필요가 있다.

[0006] 알루미늄 호일의 하부 잔여 부분 (양극화되지 않은 부분)으로부터 템플릿을 분리하지 않고 채널 바닥으로부터 배리어층을 제거하기 위한 다양한 방법이 공지되어있다. 예를 들어, 양극 산화 공정에서 사용되는 전압은 양극 산화의 최종 단계 동안 점차적으로 감소될 수 있다. 이는, 더 작은 두께, 예를 들어 1 nm 이하의 배리어층을 사용하여 채널의 바닥에서 공극 간 거리 및 공극 크기를 감소시킨다. 이러한 배리어층 두께는 채널 또는 공극 내부의 금속을 전기 도금시키기에 충분히 적다. 그러나, 이러한 접근법은 긴 (수십 나노미터의 길이) 뿌리형, 얇은 (수 nm의 직경) 나노와이어를 통해 기판에 나노와이어가 제대로 연결되지 않게 한다. 이는 기판으로부터 박리되기 쉬운 나노와이어 네트워크의 열악한 기계적 안정성을 초래할 수 있다.

[0007] 템플릿의 채널 바닥으로부터 배리어층을 제거하는 다른 공지된 방법은 템플릿을 H_3PO_4 용액 중에 침지시켜 배리어층을 천천히 에칭함으로써 배리어층을 얇게하는 단계를 포함한다. 그러나, 이는 과도한 공극 확대(pore widening)를 초래하여, 다소 큰 직경을 갖고 대부분의 부피를 채우는 이러한 템플릿으로 형성된 나노와이어를 생성한다. 이는 활성 전극 재료가 코팅될 수 있는 잔여 체적을 제한하여, 결국 전극의 에너지 밀도를 제한한다.

[0008] 템플릿의 채널 바닥으로부터 배리어층을 제거하는 또 다른 방법은 알루미늄 호일의 하부의 나머지 부분 (양극화되지 않은 부분)으로부터 템플릿을 분리하는 것을 포함한다. 이 방법에 따르면, 예를 들어 알루미늄 호일은 다공성 템플릿의 형성 후에 제거, 예를 들어 용해된다. 이는 한쪽에는 노출된 배리어층을 다른 한쪽에는 개방된 공극을 갖는 깨지기 쉽고, 독립형(free standing) 템플릿을 생성한다. 그 후, 노출된 배리어층은, 예를 들어 희석된 H_3PO_4 용액에서 단일면 에칭에 의해 제거되고, 얇은 금속층은 템플릿에서 금속성 나노와이어의 후속 전착(electrodeposition)을 위한 작동 전극(working electrode)으로서 작용하도록 적층된다. 그러나, 독립형 템플릿의 취약성은 이 방법이 대규모 제조에서의 구현을 어렵게 한다.

[0009] 따라서, 예를 들어 전기 도금에 의해, 복수의 이격된 나노와이어의 후속 형성을 위해 다공성 양극 템플릿의 채널 바닥으로부터 배리어층을 제거할 수 있는 방법이 필요하고, 상기 방법은 한편으로 공극 확대가 제한되고, 다른 한편으로 공극 축소(pore narrowing)가 제한되고, 이 방법은 대규모 제조에서의 구현에 적합하다.

[0010] 3차원 전극 구조체를 갖는 고체 배터리의 제조방법에서, 3차원 전극 구조 상에 활성 전극 재료층을 형성할 필요가 있다. 활성 전극 재료층은 바람직하게는 컨포멀 적층(conformal deposition)을 허용하는 방법에 의해 형성된다. 유리하게 사용될 수 있는 공지된 방법은 전기 도금법이다. 예를 들어, Li 이온 삽입 전극의 경우에, 망간 산화물 ($1 \leq x \leq 2$인 MnO_x)이 캐소드 전구체 재료로 사용될 수 있으며, 이는 이후에 리튬으로 전환(리튬화) 시에 활성 리튬 망간 산화물 (LMO) 전극 재료로 더 변환된다.

[0011] 시판되는 배터리의 대규모 제조에서, $MnSO_4$ 및 H_2SO_4를 함유하는 고온 산성 욕(bath)이 일반적으로 MnO_x의 합성에 사용된다. 그러나, 욕의 산성 특성으로 인해, 양극 전류의 인가 시 산성 환경에서의 이들의 고유 산화 및 용해로 인해 대부분의 금속에서 전착이 수행될 수 없다. 산성 욕으로부터 MnO_2의 양극 적층에 적합한 유일한 금속은 Pt 또는 Au와 같은 귀금속 또는 티타늄과 같이 표면 상에 안정하고 조밀한 패시브(passive) 산화물층을 형성하는 금속이다. 그러나, 이러한 금속은 매우 고가이거나(귀금속), 전착이 매우 어렵다(티타늄).

[0012] 망간 산화물 캐소드 전구체의 다른 제조 방법은 아세테이트 또는 시트레이트와 같은 Mn^{2+}의 유기 착물에 기초한 중성 망간 욕을 사용한다. 7에 가까운 pH를 갖는 이들 욕은 Ni과 같이 덜 귀금속 상에 MnO_x 전구체를 전기 도금하는데 사용될 수있다. 그러나, 이러한 욕의 거의 중성의 pH 및 용존 산소의 존재로 인해, 이러한 용액은 안정하지 않으며, 시간에 따라 욕에서 MnO_x 침전물이 형성된다. 이는 경제적이고 산업적인 관점에서 욕의 안정성이 중요한 대규모 제조에서 이러한 욕의 적용 가능성을 사실상 제한한다. 또한, 욕의 조성의 변화는 전기 도금 동역학의 변화로 이어질 수 있으며, 이는 재생력이 불량하다.

[0013] 또한, 고체 배터리를 제조하는 방법에서, 어닐링 단계 (리튬화 단계)는 일반적으로 전극 구조체 상에 캐소드 전구체 재료의 적층 후에 수행되어, 캐소드 전구체 재료를 활성화 (리튬화)하고 활성 (리튬화된) 캐소드 재료를 형성한다. 전극 구조체를 형성하기 위해, 예를 들어 전이 금속과 같은 비-귀금속을 사용하는 경우에, 이러한 어닐링 단계는 전극 구조체의 바람직하지 않은 열적 열화 (예를 들어, 산화 또는 다른 화학적 반응으로 인한)를 야기할 수 있다.

[0014] 따라서, 광범위한 금속 상에 활성 전극 재료층을 형성할 수 있는 방법이 필요하며, 상기 방법은 바람직하게는 대규모 제조에 적합한 저비용 공정이고, 상기 방법은 사실상 컨포멀 적층을 허용한다. 또한, 어닐링과 같은 후속 처리 동안 전극 재료의 열화 위험이 감소된 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 개시의 목적은 복수의 이격된 채널, 예를 들어 복수의 이격된 나노채널을 포함하는 템플릿으로 금속층의 적어도 일부, 더욱 구체적으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하는 양극 산화 기반 방법을 제공하는 것이고,

상기 양극 산화 방법으로부터 생성되는 배리어층은 제거되어, 한편으로는 공극 확대가 없거나 제한되고 다른 한편으로는 공극 축소가 없거나 제한된다. 본 개시의 양태의 목적은 이러한 방법에 의해 수득될 수 있는 템플릿을 제공하는 것이다.

[0016] 본 개시의 다른 목적은 이러한 템플릿의 복수의 이격된 채널, 예를 들어 나노채널 내에, 복수의 이격된 구조체, 예를 들어 나노구조체를 형성하는 방법을 제공하는 것이고, 상기 복수의 이격된 구조체는 우수한 기계적 안정성을 갖는다. 본 개시의 다른 목적은 이러한 템플릿의 복수의 이격된 채널, 예를 들어 나노채널 내에 복수의 이격된 전기 전도성 구조체, 예를 들어 전기 전도성 나노구조체를 형성하는 방법을 제공하는 것이고, 상기 복수의 전기 전도성 구조체와 하부 전기 전도성 기판 사이에 우수한 전기적 접속이 확립된다. 본 개시의 목적은 이러한 복수의 이격된 구조체를 포함하는 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적들은 본 개시에 따른 방법 및 장치에 의해 적어도 부분적으로 달성된다.

[0018] 제1 측면에 따르면, 본 개시는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되는 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제1 측면에 따르는 방법은, 밸브 금속층의 적어도 일부를 두께 방향으로 양극 산화하여, 복수의 채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성층을 형성하는 제1 양극 산화 단계(first anodization step)로, 각각의 채널은 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 채널 벽(channel wall) 및 채널 바닥(channel bottom)을 갖고, 상기 채널 바닥은 제1 양극 산화 단계의 결과로서 제1 절연 금속 산화물 배리어층(first insulating metal oxide barrier layer)으로 코팅되는, 단계; 다음으로, 상기 채널 벽과 채널 바닥에 소수성 표면을 유도하는 보호 처리 단계; 상기 보호 처리 단계 후, 채널 바닥으로부터 제1 절연 금속 산화물 배리어층을 사실상 제거하고, 복수의 채널의 바닥에만 양극 산화를 유도하고, 채널 바닥에서 제2 절연 금속 산화물 배리어층을 형성하는 제2 양극 산화 단계; 및 산성 에칭 용액 중에서 또는 염기성 에칭 용액 중에서, 상기 채널 바닥으로부터 제2 절연 금속 산화물 배리어층을 제거하는 에칭 단계;를 포함한다. 복수의 이격된 채널은, 예를 들어 복수의 이격된 나노채널을 포함할 수 있다.

[0019] 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속은 알루미늄, 텅스텐, 티타늄, 탄탈럼, 하프늄, 니오븀, 바나듐 및 지르코늄의 군으로부터 선택되는 금속이다. 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속층은 밸브 금속 또는 밸브 금속 합금을 포함하는 층이다. 밸브 금속층은 단일 층일 수 있거나, 적어도 2개의 밸브 금속층을 포함하는 층 스택일 수 있다. 본 개시의 제1 측면의 방법의 바람직한 양태에서, 알루미늄, 알루미늄 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 탄탈럼 또는 탄탈럼 합금의 층을 포함하는 밸브 금속층이 사용될 수 있다.

[0020] 제1 측면의 방법의 양태에서, 상기 보호 처리를 수행하는 것은 300 ℃ 내지 550 ℃ 범위 내의 온도에서 어닐링(annealing)하는 것을 포함할 수 있다.

[0021] 제1 측면의 방법의 양태에서, 상기 보호 처리를 수행하는 것은 채널 벽과 채널 바닥 상에 보호층을 적층하는 것을 포함한다. 이러한 양태에서, 제2 양극 산화 단계는 채널 바닥으로부터 보호층만을 더 제거한다.

[0022] 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태의 이점은, 양극 산화에 의해 형성된 템플릿의 채널 바닥으로부터 배리어층을 제거시킨다는 점이고, 배리어층은 제거되어, 한편으로 공극 확대가 제한되고, 다른 한편으로 공극 축소가 제한될 수 있다. 이는 이들의 전체 길이를 따라, 즉 바닥까지 사실상 일정한 직경을 갖는 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿을 생성한다.

[0023] 제한된 공극 축소의 이점은, 이후 우수한 기계적 안정성을 가지며, 하부 기판으로부터의 박리의 위험이 제한되고, 하부 기판, 예를 들어 전기 전도성 하부 기판과의 우수한 전기적 및 기계적 접촉을 갖는 복수의 채널 내부에 복수의 구조체를 형성시킨다는 점이다.

[0024] 제한된 공극 확대의 이점은, 인접한 채널들 사이의 간격보다 작은, 예를 들어 사실상 작은 직경(최종 공극 직경에 해당됨)을 갖는 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿을 생성할 수 있다는 점이다(여기서, 간격은 마주보는 채널 벽들 사이의 거리로 정의된다). 이는 종래 기술의 템플릿과 비교하여 감소된 체적을 취하는 템플릿의 복수의 채널 내부에 복수의 구조체를 형성시키는 이점을 가지며, 공극 확대는 채널이 일반적으로 직경보다 작은 거리에서 이격되도록 한다. 감소된 체적을 취하는 복수의 구조체의 이점은, 증가된 체적이, 예를 들어 추가층 또는 추가층들의 적층을 위해 구조체들 사이에서 이용 가능한 상태로 유지된다는 점이다. 예를 들어, 복수의 채널 내부에 형성된 복수의 구조체는, 예를 들어 전기 화학 센서, 배터리, 슈퍼커패시터(supercapacitor), 연료 셀, (광)전해조(photo)(electrolyzer) 또는 화학 반응기(chemical reactor)와 같은 전기 화학 장치에서 집전체

로 사용될 수 있다. 그 후, 구조체들 사이에서 이용 가능한 증가된 체적은, 예를 들어 전해질 물질 또는 활성 전극 재료의 층과 같은 기능성 재료의 층을 제공하기 위해 이용될 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0025] 본 개시의 제1 측면의 방법의 이점은 상대적으로 단순하다는 점이다. 이는 정교한 장비나 진공 장비가 필요하지 않으므로 비용이 저렴하다. 이는 대규모 제조의 구현에 적합하다.

[0026] 본 개시의 제1 측면의 방법의 이점은, 템플릿을 형성하기 위한 양극 산화 기반 공정의 사용은 양극 산화 동안 사용되는 전압 또는 전류를 제어함으로써 인접한 채널들 사이의 거리 및 복수의 이격된 채널의 직경의 우수한 제어를 가능하게 한다는 점이다. 본 개시의 제1 측면의 방법의 이점은, 템플릿을 형성하기 위한 양극 산화 기반의 공정의 사용은 제1 양극 산화 단계의 기간을 제어함으로써 복수의 이격된 채널의 깊이의 우수한 제어를 가능하게 한다는 점이다.

[0027] 제1 측면의 방법의 양태에서, 보호 처리를 수행하는 것은 채널 벽과 채널 바닥 상에 보호층을 적층하는 것을 포함하고, 보호층은, 예를 들어 에칭 용액에 대해 저항성인, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리(메틸 2-메틸프로파노에이트)(poly(methyl 2-methylpropanoate)) 및 폴리(디메틸실록산)(poly(dimethylsiloxane))과 같은 폴리머 또는 소수성 실란을 포함할 수 있다.

[0028] 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태에서, 에칭 용액은 수용액일 수 있고, 이는 유기 용매를 사용하지 않고 템플릿이 형성될 수 있어, 친환경적인 방법을 생성할 수 있다는 이점이 있다. 에칭 수용액은, 예를 들어 인산, 황산, 옥살산 또는 크롬산 또는 이들의 조합을 포함하는 산성 에칭 용액일 수 있다. 또는, 에칭 용액은, 예를 들어 암모니아, 과산화수소, 수산화칼륨 또는 이들의 조합을 포함하는 염기성 에칭 용액일 수 있다.

[0029] 제1 측면의 방법의 양태에서, 에칭 용액은 표면 장력 조절제를 더 포함할 수 있으며, 이는 표면 장력 조절제가 채널 바닥을 향해 복수의 채널 내부에 에칭 용액의 침투를 용이하게 할 수 있다는 점에서 유리하다. 표면 장력 조절제는, 예를 들어 에틸 알콜, 이소프로필 알콜, 아세톤 및 소듐 도데실 설페이트로부터 선택될 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0030] 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태는, 제2 양극 산화 단계 동안 초음파를 제공하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이는 제2 양극 산화 단계 동안 채널 바닥으로부터, 제1 절연 금속 산화물 배리어층의 제거, 존재하는 경우에, 보호층의 제거를 용이하게 할 수 있다는 점에서 유리하다. 이는 에칭 단계 동안 채널 바닥으로부터 제2 절연 금속 산화물 배리어층의 제거를 더 용이하게 할 수 있다. 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태는, 제1 양극 산화 단계 동안 초음파를 제공하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태는, 제1 양극 산화 단계와 제2 양극 산화 단계 동안에 초음파를 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 본 개시의 제1 측면의 방법의 양태에서, 제1 양극 산화 단계는 두께 방향으로 밸브 금속층의 일부만을 양극 산화하여 템플릿을 형성하고, 템플릿을 지지하는 기판을 정의할 수 있는데, 여기서 기판은 밸브 금속층의 남아 있는, 비-양극 산화된 부분을 포함한다. 이는, 독립형(free-standing) 금속 호일, 예를 들어 독립형 알루미늄 호일과 같은 독립형 금속층으로부터 우수한 템플릿을 형성시킬 수 있다는 점이 유리하다. 이러한 양태에서, 밸브 금속층을 지지하는 분리된 기판을 제공할 필요성이 감소될 수 있고, 이는 비용을 감소시킬 수 있다. 금속의 독립형 층을 사용하는 추가 이점은, 2개의 대향하는 측면 또는 표면들에서 층을 양극 산화시켜, 밸브 금속 산화물(제1 템플릿), 비-양극 산화된 밸브 금속층(기판) 및 밸브 금속 산화물의 제2 다공성층(제2 템플릿)을 포함하는 스택을 형성시키는 것이다. 대향하는 기판 측면들에서 제1 템플릿 및 제2 템플릿을 포함하는 이러한 스택은, 예를 들어 배터리 셀의 스택을 포함하는 고체 배터리의 제조 공정에서 복수의 이격된 (나노)구조체를 형성하기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 양태에서, 단일 기판은 기판의 양쪽면에서 나노 구조체(예를 들어, 집전체의 기능을 갖는 나노 구조체)에 지지체를 제공하여, 배터리 셀 당 기판 재료에 의해 점유되는 체적을 감소시키는 것이 유리하다.

[0032] 본 개시의 제1 측면의 방법의 다른 양태에서, 밸브 금속층은 전기 전도성 기판 상에 제공될 수 있다. 이러한 맥락에서, "전기 전도성 기판(electrically conductive substrate)"은 또한 이의 노출된 표면에 전기 전도성층을 포함하는 임의의 기판을 포함한다. 이러한 양태에서, 제1 양극 산화 단계는 두께 방향으로 층에 걸쳐서 밸브 금속층을 양극 산화하여, 복수의 채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성 층을 형성할 수 있고, 각각의 채널은 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 채널 벽(channel wall) 및 채널 바닥(channel bottom)을 갖고, 상기 채널 바닥은 밸브 금속층과 하부 전기 전도성층 또는 기판 사이의 계면에 위치한다. 이러한 양태에서, 에칭 단계는 채널 바닥에서 전기 전도성층을 노출시킨다. 전기 전도성층은, 예를 들어 티타늄 나이트라이드 층, 티타늄 층, 니켈 층, 인듐 주석 산화물층, 금 층 또는 플래티넘 층일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지

않는다.

[0033] 제2 측면에 따르면, 본 개시는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿에 관한 것이고, 이 템플릿은 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0034] 일반적으로, 본 개시의 제2 측면의 특징은 본 개시의 제1 측면과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0035] 본 개시의 제2 측면의 템플릿의 양태의 이점은, 복수의 이격된 채널이 전체 길이를 따라, 즉 바닥까지 사실상 일정한 직경을 가질 수 있고, 이들은 임의의 배리어층이 없는, 즉 하부 기판이 노출된 채널 바닥을 가질 수 있다는 점이다. 이는, 이후 우수한 기계적 안정성을 가지며, 하부 기판으로부터의 박리의 위험이 제한되고, 하부 기판, 예를 들어 전기 전도성 하부 기판과의 우수한 전기적 및 기계적 접촉을 갖는 복수의 채널 내부에 복수의 구조체를 형성시킨다는 이점을 갖는다.

[0036] 본 개시의 제2 측면의 템플릿의 양태의 이점은, 복수의 이격된 채널은 인접한 채널들 사이의 간격보다 작은, 예를 들어 인접한 채널들 사이의 간격보다 사실상 작은 직경을 가질 수 있다는 점이다(여기서 간격은 마주보는 채널 벽들 사이의 간격으로 정의됨). 이는, 종래 기술의 템플릿과 비교하여 감소된 체적을 취하는 템플릿의 복수의 채널 내부에 복수의 구조체를 형성하게 하는 이점을 가지며, 공극 확대는 채널이 일반적으로 직경보다 작은 거리로 이격되도록 한다. 감소된 체적을 취하는 복수의 구조체의 이점은, 증가된 체적이, 예를 들어 추가층 또는 추가층들의 적층을 위해 구조체들 사이에서 이용 가능한 상태로 유지된다는 점이다. 예를 들어, 복수의 채널 내부에 형성된 복수의 구조체는, 예를 들어 전기 화학 센서, 배터리, 슈퍼커패시터, 연료 셀, (광)전해조 또는 화학 반응기와 같은 전기 화학 장치에서 집전체로 사용될 수 있다. 그 후, 구조체들 사이에서 이용 가능한 증가된 체적은, 예를 들어 전해질 재료 또는 활성 전극 재료의 층과 같은 기능성 재료의 층을 제공하기 위해 이용될 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0037] 본 개시의 제2 측면의 템플릿의 양태에서, 제1 방향은 템플릿이 형성되는 밸브 금속층의 표면에 대해 60° 내지 90°, 예를 들어 80° 내지 90°의 범위 내의 각도를 이룰 수 있다. 예를 들어, 제1 방향은 밸브 금속층의 표면에 사실상 수직일 수 있다.

[0038] 본 개시의 제2 측면의 템플릿의 양태에서, 템플릿은 제1 방향과 상이한 제2 방향을 따라 배향된 복수의 상호 접속 채널을 더 포함할 수 있고, 여기서 상호 접속 채널은 제1 방향을 따라 배향된 인접한 이격된 채널들 사이에 연결을 형성한다. 제2 방향은, 예를 들어 제1 방향과 사실상 수직일 수 있다. 이러한 상호 접속 채널을 포함하는 템플릿의 이점은, 이후에 템플릿의 복수의 채널의 내부에 복수의 상호 접속된 구조체를 형성시킨다는 점이다. 이러한 복수의 상호 접속된 구조체는, 예를 들어 메쉬형(mesh-shaped) 구조체를 형성할 수 있다.

[0039] 제3 측면에 따르면, 본 개시는 기판 상에 복수의 이격된 구조체를 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제3 측면에 따른 방법은, 본 개시의 제1 측면의 양태에 따라 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하여, 템플릿을 형성하고, 기판을 정의하는 단계; 및 상기 템플릿의 채널 내에 고체 기능성 재료(solid functional material)를 적층하여 복수의 이격된 채널 내부에 복수의 이격된 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다. 이는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 구조체를 생성한다. 이 방법은 에칭에 의해 템플릿을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 개시의 제3 측면의 방법을 사용하여 형성될 수 있는 이격된 전기 전도성 구조체의 예는, 필라(pillars), 나노필라, 와이어, 나노와이어, 튜브(또는 '중공(hollow)' 와이어), 나노튜브, 메쉬(mesh) 및 나노메쉬이다.

[0040] 본 개시의 제3 측면의 맥락에서, 기능성 재료 또는 기능성 재료층은, 정의된 기능성을 만족하거나 제공하고, 및/또는 통합되는 장치를 위해 조절되는 정의된 특성을 갖는 재료 또는 재료층이다.

[0041] 본 개시의 제3 측면의 방법의 양태에서, 템플릿의 채널 내에 고체 기능성 재료를 적층하는 것은, 전기 전도성 재료, 반도체 재료, 전기 절연성 재료 또는 이들의 조합을 적층하는 것을 포함할 수 있다.

[0042] 양태에서, 템플릿의 채널 내에 고체 기능성 재료를 적층하는 것은, 고체 기능성 재료로 채널을 충전하는 것을, 예를 들어 제1 방향과 수직인 측면 방향으로 채널을 완전히 충전하는 것을 포함할 수 있다. 양태에서, 채널 내에 고체 기능성 재료를 적층하는 것은, 채널 벽 상에 고체 기능성 재료의 층을 적층하여, 고체 기능성 재료와 측면 방향으로 채널을 오직 부분적으로 충전하고, 내부에 개구부를 남기는 것을 포함할 수 있다.

[0043] 본 개시의 제3 측면의 방법의 양태에서, 템플릿의 채널 내에 고체 기능성 재료를 적층하는 것은, 정전류(galvanostatic) 또는 정전위(potentiostatic) 전착 또는 도금에 의해 전기 전도성 재료를 적층하여 복수의 이

격된 전기 전도성 구조체를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 양태에서, 우수한, 낮은 저항 전기적 접촉은 복수의 이격된 전기 전도성 구조체와 하부 전기 전도성 기판 사이에 확립될 수 있다. 전기적 접촉은, 예를 들어 1 Ohm cm^2 미만의 접촉 저항을 가질 수 있다.

[0044] 일반적으로, 본 개시의 제3 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0045] 본 개시의 제3 측면의 방법의 이점은, 우수한 기계적 안정성을 가지며, 하부 기판으로부터의 박리의 위험이 제한되고, 하부 기판과의 우수한 기계적 접촉을 갖는 기판 상에 복수의 이격된 구조체를 형성시킨다는 점이다. 본 개시의 제3 측면의 방법의 이점은, 예를 들어 1 Ohm cm^2 미만의 접촉 저항을 갖는 하부 전기 전도성 기판에 우수한 전기적 접촉을 갖는 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 형성시킨다는 점이다. 본 개시의 제3 측면의 방법의 이점은, 예를 들어 추가층, 예를 들어 활성 전극 재료의 층과 같은 기능성 재료의 추가층의 적층을 위해, 상대적으로 제한된 체적을 취하는 복수의 이격된 구조체, 예를 들어 전기 전도성 구조체를 형성하여, 복수의 이격된 구조체들 사이에 이용 가능한 증가된 체적을 남기도록 한다는 점이다.

[0046] 본 개시의 제3 측면의 방법의 이점은, 이는 상대적으로 간단할 수 있다는 점이다. 이는 정교한 장비 또는 진공 장비를 필요로 하지 않으며, 따라서 잠재적으로 저비용이다. 이는 대규모 제조의 구현에 적합하다.

[0047] 본 개시의 제3 측면의 방법의 이점은, 복수의 이격된 구조체, 예를 들어 전기 전도성 구조체의 직경 및 길이(높이), 및 인접한 구조체들 사이의 거리를 양호하게 제어시킬 수 있다는 점이다. 이는, 예를 들어 이러한 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 포함하는 집전체를 갖는 배터리 셀의 전력 밀도 및 에너지 밀도를 양호하게 더 제어할 수 있다는 것이 이점이다.

[0048] 본 개시의 제3 측면의 방법의 양태에서, 템플릿의 채널 내에 적층되어 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 형성하는 전기 전도성 재료는 전이 금속일 수 있고, 이는 비용을 감소시킬 수 있다는 점에서 유리하다. 이는 이러한 복수의 이격된 전기 전도성 전이 금속 구조체를 포함하는 집전체를 갖는 배터리 셀의 비용을 더 감소시킬 수 있다는 것이 이점이다. 본 개시의 제3 측면의 양태에서, 전이 금속은, 예를 들어 니켈, 구리 및 크로뮴으로부터 선택될 수 있다.

[0049] 제4 측면에 따르면, 본 개시는 기판 상에 복수의 이격된 구조체를 갖는 기판을 포함하는 개체물(entity)에 관한 것이고, 상기 복수의 이격된 구조체는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되고, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0050] 일반적으로, 본 개시의 제4 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0051] 본 개시의 제4 측면의 개체물의 양태에서, 제1 방향은 기판의 표면에 대해 60° 내지 90°, 예를 들어 80° 내지 90° 의 범위 내의 각도를 이룰 수 있다. 예를 들어, 제1 방향은 기판의 표면에 사실상 수직일 수 있다.

[0052] 본 개시의 제4 측면의 개체물의 양태에서, 개체물은 제1 방향과 상이한 제2 방향을 따라 배향된 복수의 상호 접속 구조체를 더 포함할 수 있고, 여기서 상호 접속 구조체는 제1 방향을 따라 배향된 인접한 이격된 구조체들 사이에 연결을 형성하여, 예를 들어 메쉬형(mesh-shaped) 구조체를 형성할 수 있다. 제2 방향은, 예를 들어 제1 방향과 사실상 수직일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0053] 본 개시의 제4 측면의 양태에서, 복수의 이격된 구조체, 존재하는 경우에 복수의 상호 접속 구조체는 전기 전도성 재료, 반도체 재료, 전기 절연성 재료 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0054] 제5 측면에 따르면, 본 개시는 본 개시의 제4 측면에 따른 개체물을 포함하는 장치에 관한 것이다. 본 개시의 제5 측면의 양태에서, 장치는, 예를 들어 전기 화학 센서, 배터리, 슈퍼커패시터, 연료 셀, 전해조, 광-전해조 또는 화학 반응기와 같은 전기 화학 장치일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0055] 일반적으로, 본 개시의 제5 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0056] 제6 측면에 따르면, 본 개시는, 예를 들어 전이 금속 기판과 같은 전기 전도성 기판 상에 기능성 재료의 층을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제6 측면에 따른 방법은, 기판 상에 중간층(interlayer)을 적층하는 단계로, 상기 중간층은 전이 금속 산화물, 귀금속 또는 귀금속 산화물을 포함하고, 상기 중간층은 0.5 nm 내지 30 nm의 범위 내, 예를 들어 0.5 nm 내지 10 nm 범위 내의 두께를 갖는, 단계; 상기 중간층 상에 기능성 재료

전구체층을 적층하는 단계; 및 어닐링에 의해 기능성 재료 전구체층을 활성화하여, 기능성 재료의 층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0057] 본 개시의 제6 측면의 방법의 양태에서, 기능성 재료의 층은, 예를 들어 활성 전극 재료의 층일 수 있다. 이러한 양태에서, 기능성 재료 전구체층을 적층하는 것은 전극 재료 전구체층을 적층하는 것을 포함할 수 있다. 전극 재료 전구체층을 활성화하기 위한 어닐링 단계는, 예를 들어 리튬 함유 전구체, 소듐 함유 전구체 또는 마그네슘 함유 전구체와 같은 이온 함유 전구체의 존재 하에서 수행될 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 전극 재료는 캐소드 재료 또는 애노드 재료일 수 있다. 기능성 재료 전구체층은, 예를 들어 망간 산화물, 망간 이산화물, 코발트 산화물, 망간 니켈 산화물 또는 철 포스페이트를 포함하는 캐소드 전구체 재료의 층일 수 있거나, 이는 애노드 전구체 재료의 층일 수 있다.

[0058] 일반적으로, 본 개시의 제6 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0059] 본 개시의 제6 측면의 방법에 따른 중간층을 제공하는 이점은, 예를 들어 전기 전도성 기판 재료의 산화의 위험이 감소되는 것과 같이 하부 전기 전도성 기판 재료의 열화의 위험을 감소시킨다는 점이다. 전기 전도성 기판은, 예를 들어 배터리 셀의 집전체로 사용될 수 있다. 본 개시의 제6 측면의 방법에 따른 중간층을 제공하는 이점은, 예를 들어 어닐링에 의해 전극 전구체 재료의 층을 활성화하는 단계의 영향 하에서 집전체 재료의 열화(예를 들어, 산화)의 위험을 감소시킨다는 점이다.

[0060] 본 개시의 제6 측면의 방법에 따른 중간층을 제공하는 다른 이점은, 예를 들어 기능성 재료 전구체층을 적층하는데 사용될 수 있는 전기 화학 적층 공정의 영향 하에서 하부 전기 전도성 기판 재료, 예를 들어 집전체 재료의 열화의 위험을 감소시킬 수 있다는 점이다. 이러한 전기 화학 적층 공정은, 예를 들어 전극 전구체 재료의 층(전극 재료 전구체층)을 적층하기 위해 산성 욕에서 적층하는 단계를 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0061]

[0062] 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 기능성 재료 전구체층, 예를 들어 전극 전구체 재료의 층을 적층하는 단계는 산성 용액 또는 염기성 용액으로부터 양극 전착(anodic electrodeposition)을 포함할 수 있고, 이는 양극 전착이 대규모 제조에 적합한 저비용 공정이라는 점에서 유리하다. 일부 양태에서, 산성 용액의 사용은 전착 욕의 우수한 안정성을 유리하게 제공할 수 있다.

[0063] 본 개시의 제6 측면의 방법의 이점은, 예를 들어 상대적으로 저렴한 전이 금속을 포함하는 광범위한 금속 상에 활성 전극 재료의 층과 같은 기능성 재료층을 형성시킬 수 있다는 점이다. 이는 또한, 예를 들어 이러한 복수의 이격된 전기 전도성 전이 금속 구조체를 포함하는 집전체 구조체를 갖는 배터리 셀의 비용을 감소시킬 수 있다.

[0064] 본 개시의 제6 측면의 방법의 이점은, 전이 금속 기판을 포함하는 다양한 금속 기판 상에, 예를 들어 3차원 전이 금속 기판 상에 기능성 재료의 층을 컨포멀하게 형성시킨다는 점이다. 더욱 구체적으로, 본 개시의 제6 측면의 방법의 이점은, 전이 금속 기판을 포함하는 다양한 금속 기판 상에, 예를 들어 3차원 전이 금속 기판 상에 활성 캐소드 재료의 층을 컨포멀하게 형성시킨다는 점이다. 이는, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 개선된 고체 배터리 셀을 제조하도록 한다는 점에서, 활성 애노드 재료가 3차원 기판 상에 형성되는 제조 방법에 비해 유리하다. 이는 일반적으로 애노드 재료와 비교하여 캐소드 재료의 더 낮은 용량과 관련된다. 따라서, 캐소드 층의 3차원 구조화는 오직 애노드층이 3차원 구조화되고 캐소드층은 아닌 접근법과 비교하여 배터리 셀의 용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도에 더욱 유리한 효과를 갖는다.

[0065] 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 전기 전도성 기판은 사실상 제1 방향을 따라 정렬되는 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 포함하는 3차원 기판일 수 있고, 이는 평평한 기판과 비교하여 사실상 증가된 전극 표면적을 생성하고, 이는 이러한 3차원 전극 구조체를 포함하는 고체 배터리 셀의 사실상 더 높은 충전율을 더 야기할 수 있다는 점에서 유리하다. 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 전기 전도성 기판은, 예를 들어 제1 방향과 사실상 수직인 것과 같은 제1 방향과 상이한 제2 방향을 따라 배향된 복수의 전기 전도성 상호 접속 구조체를 더 포함할 수 있고, 전기 전도성 상호 접속 구조체는 제1 방향을 따라 배향된 인접한 전기 전도성 구조체들 사이에 연결을 형성한다.

[0066] 이격된 전기 전도성 구조체의 예는 필라, 나노필라, 와이어, 나노와이어, 튜브(또는 '중공' 와이어), 나노튜브, 메쉬 및 나노메쉬이다. 이러한 구조체는 벤딩(bending) 시 감소된 기계적 응력으로 인해 유연한 배터리 셀의

형성을 가능하게 한다는 점에서 유리하다.

[0067] 중간층이 전이 금속 산화물을 포함하는 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 중간층을 증착하는 것은, 예를 들어 7 내지 12 범위 내의 pH를 갖는 용액에서 전착을 포함할 수 있다. 기판, 예를 들어 전이 금속 기판 상에 중간층을 증착하기 위해 중성 또는 염기성 용액을 사용하는 것은, 중간층 적층 공정의 영향 하에서 기판, 예를 들어 전이 금속 기판의 열화의 위험을 감소시키는 중간층을 형성시킨다는 점에서 유리하다. 중간층을 적층하기 위한 전착 공정을 사용하는 이점은, 이는 저비용 대규모 제조에 적합하다는 점이다. 전이 금속 산화물은, 예를 들어 크로뮴 산화물, 니켈 산화물, 티타늄 산화물 또는 망간 산화물을 포함할 수 있다.

[0068] 제7 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시의 제7 측면에 따른 방법은, 본 개시의 제3 측면의 방법에 따라 기판 상에 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 형성하는 단계; 복수의 전기 전도성 구조체 상에 활성 전극 재료의 제1층을 형성하는 단계로, 상기 활성 전극 재료의 제1층은 복수의 전기 전도성 구조체의 표면을 컨포멀하게 코팅하는 것인, 단계; 상기 활성 전극 재료의 제1층 상에 고체 전해질 층을 적층하는 단계; 및 상기 고체 전해질 층 상에 활성 전극 재료의 제2층을 형성하는 단계로, 상기 활성 전극 재료의 제1층 및 활성 전극 재료의 제2층 중 하나는 캐소드층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀의 애노드층을 형성하는 것인, 단계;를 포함한다. 복수의 이격된 전기 전도성 구조체는 고체 배터리 셀의 제1 집전체를 형성할 수 있다. 이 방법은 활성 전극 재료의 제2층 상에 제2 집전체 또는 집전체층을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0069] 본 개시의 제7 측면의 방법의 양태에서, 복수의 전기 전도성 구조체 상에 활성 전극 재료의 제1층을 형성하는 단계는, 본 개시의 제6 측면의 양태에 따라 수행될 수 있다.

[0070] 일반적으로, 본 개시의 제7 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면들과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0071] 본 개시의 제7 측면의 방법의 이점은, 제조 단계의 사실상 일부는 단순하고, 저비용인 전기 화학 적층 공정을 이용하여 수행될 수 있다. 더욱 구체적으로, 템플릿을 형성하는 방법에서 양극 산화 단계, 템플릿 내에 전기 전도성 재료를 적층하는 단계 및 전극 재료 전구체층을 적층하는 단계는 전기 화학 적층 공정을 이용하여 수행될 수 있다. 이러한 단계들이 동일한 기기에서 수행될 수 있다는 것이 이점이다. 본 개시의 제7 측면의 방법의 이점은, 전기 화학 적층 공정이 유기 용매 없이 수용액에서 수행되어, 환경 친화적인 제조방법을 초래한다는 점이다.

[0072] 제8 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시의 제8 측면에 따르는 방법은, 기판 상에 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 형성하는 단계; 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 복수의 이격된 전기 전도성 구조체 상에 활성 전극 재료의 제1층을 형성하는 단계로, 상기 활성 전극 재료의 제1층은 복수의 이격된 전기 전도성 구조체의 표면을 컨퍼멀하게 코팅하는 것인, 단계; 활성 전극 재료의 제1층 상에 고체 전해질층을 적층하는 단계; 및 고체 전해질층 상에 상기 전극 재료의 제2층을 형성하는 단계로, 상기 활성 전극 재료의 제1층 및 활성 전극 재료의 제2층 중 하나는 캐소드 층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀의 애노드 층을 형성하는 것인, 단계;를 포함한다. 복수의 이격된 전기 전도성 구조체는 고체 배터리 셀의 제1 집전체층을 형성할 수 있다. 이 방법은 활성 전극 재료의 제2층 상에 제2 집전체층을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0073] 일반적으로, 본 개시의 제8 측면은 본 개시의 이전 측면들과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0074] 제9 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시의 제9 측면에 따른 방법은, 본 개시의 제7 측면 또는 제8 측면의 양태에 따른 복수의 고체 배터리 셀을 제조하는 단계; 및 인접한 고체 배터리 셀들 사이에 고체 전해질이 제공되는 복수의 고체 배터리 셀의 스택을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0075] 일반적으로, 본 개시의 제9 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면들과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0076] 제10 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀에 관한 것이다. 본 개시의 제10 측면에 따른 고체 배터리 셀은, 복수의 이격된 전기 전도성 구조체; 상기 복수의 이격된 전기 전도성 구조체의 표면을 컨포멀하게 코팅한 활성 전극 재료의 제1층; 상기 활성 전극 재료의 제1층 상의 고체 전해질층; 상기 고체 전해질층 상에 활성 전극 재료의 제2층- 상기 활성 전극 재료의 제1층과 활성 전극 재료의 제2층 중 하나는 캐소드층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀의 애노드층을 형성함-; 및 전기 전도성 구조체와 활성 전극 재료의 제1층 사이에 0.5

nm 내지 10 nm 두께의 중간층- 상기 중간층은 전이 금속 산화물, 귀금속 또는 귀금속 산화물을 포함함-;을 포함한다. 본 개시의 제10 측면의 양태에서, 복수의 이격된 전기 전도성 구조체는 고체 배터리 셀의 제1 집전체층을 형성할 수 있다. 고체 배터리 셀은 활성 전극 재료의 제2층 상에 제2 집전체층을 더 포함할 수 있다.

[0077] 일반적으로, 본 개시의 제10 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면들과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0078] 제11 측면에 따르면, 본 개시는 적어도 하나의, 예를 들면 복수의, 예를 들어 스택의 본 개시의 제10 측면에 따른 고체 배터리 셀을 포함하는 고체 배터리에 관한 것이다.

[0079] 일반적으로, 본 개시의 제11 측면의 특징은 본 개시의 이전 측면들과 관련하여 상기 논의된 바와 유사한 이점을 제공한다.

[0080] 본 개시의 특정 및 바람직한 측면은 첨부하는 독립 청구항 및 종속 청구항에 제시된다. 종속 청구항으로부터의 특징은 적절하게, 청구항에 명시적으로 제시되지 않은 독립 청구항의 특징 및 다른 종속 청구항의 특징과 조합될 수 있다.

[0081] 본 개시의 상기 및 다른 특성, 특징 및 이점은 본 개시의 원리를 예시적으로 나타내는 첨부 도면과 함께 취해지는 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 이 설명은 본 개시의 범위를 제한하지 않고 단지 예시를 위해 제공된다. 하기 인용된 참조 도면은 첨부 도면을 참조한다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1은 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하는 방법의 예시적인 공정 순서를 나타낸다.

도 2 내지 도 8은 도 1의 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 개략적으로 도시한다.

도 7 및 도 8은 본 개시의 제2 측면의 양태에 따른 템플릿의 예의 단면도를 도시한다.

도 9는 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 기판 상에 복수의 이격된 (나노)구조체를 형성하는 방법의 예시적인 공정 순서를 나타낸다.

도 10 및 도 11은 도 9의 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 도시한다.

도 11은 본 개시의 제4 측면의 양태에 따른 개체물의 예의 단면도를 도시한다.

도 12(a) 및 도 12(b)는 본 개시의 제4 측면의 양태에 따른 개체물의 예의 단면도를 도시한다.

도 13은 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 전기 전도성 기판 상에 기능성 재료의 층을 형성하는 방법의 예시적인 공정 순서를 도시한다.

도 14 내지 도 16은 도 13의 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 도시한다.

도 17은 Ni 나노-메쉬 샘플 상에 MnO_x 캐소드 전구체층의 정전류 적층 동안 측정되는 전위 트랜션트(potential transient)를 도시한다. (a)로 표시된 곡선은 중간층이 제공되지 않는 샘플에 해당되지만, (b)로 표시된 곡선은 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 중간층으로 덮인 샘플에 해당된다.

도 18은 니켈 기판 상에 증착된 MnO_x 층을 갖는 니켈 기판을 포함하는 구조체 상에서 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)의 실험 결과를 도시한다. (a)로 표시된 곡선은 중간층이 제공되지 않는 구조체에 해당되지만, (b)로 표시된 곡선은 본 개시의 제3 측면의 양태에 따라, MnO_x 층의 적층 전에 구조체 상에 제공되는 중간층을 갖는 구조체에 해당된다.

도 19는 본 개시의 제10 측면의 양태에 따른 고체 배터리 셀의 예의 단면도를 도시한다.

도 20은 본 개시의 제11 측면의 양태에 따른 고체 배터리의 예의 단면도를 개략적으로 도시한다.

상이한 도면들에서, 동일한 참조 번호는 동일하거나 유사한 요소를 말한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0083] 본 개시는 특정 양태에 대해 및 특정 도면에 대해 기재될 것이지만, 본 개시는 이에 제한되지 않고 청구항에 의

해서만 제한된다. 기재된 도면은 단지 개략적이로 비-제한적이다. 도면에서, 일부 요소의 크기는 설명을 위해 과장되어, 규모대로 도시되지 않을 수 있다. 치수 및 상대적인 치수는 본 개시를 실시하기 위한 실제 축소에 해당되지 않는다.

[0084] 발명의 상세한 설명 및 청구항에서 용어 제1, 제2, 제3 등은 유사한 요소들 사이의 구별을 위해 사용되며 반드시 시간적으로, 공간적으로, 순위 또는 다른 방식으로 순서를 설명하기 위한 것은 아니다. 사용되는 용어들은 적절한 상황에서 상호 교환 가능하며, 본 명세서에 기재된 본 개시의 양태는 본 명세서에 기재되거나 도시된 것과 다른 순서로 동작할 수 있음을 이해해야 한다.

[0085] 청구항에서 사용되는 용어 "포함하는(comprising)"은 이후 나열되는 수단을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다는 것을 숙지해야 한다; 이는 다른 요소 또는 단계를 배제하지 않는다. 따라서, 언급된 특징, 정수, 단계 또는 구성 요소의 존재를 특정하는 것으로 해석되지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계 또는 구성 요소 또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지는 않는 것으로 이해해야 한다. 따라서, "수단 A 및 B를 포함하는 장치(a device comprising means A and B)"라는 표현의 범위는 구성 요소 A 및 B로만 구성된 장치로 제한되어서는 안된다. 이는 본 개시 내용과 관련하여, 장치의 유일한 관련 구성 요소는 A 및 B인 것을 의미한다.

[0086] 본 명세서 전체에서 "일 양태(one embodiment)" 또는 "양태(an embodiment)"에 대한 언급은 양태와 관련하여 기재된 특정 특징, 구조 또는 특성이 본 개시의 적어도 하나의 양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체의 여러 곳에서 "일 양태에서" 또는 "양태에서"라는 문구의 출현은 반드시 모두 동일한 양태를 지칭하는 것은 아니지만, 가능할 수 있다. 또한, 특정 특징, 구조 또는 특성은 하나 이상의 양태에서 본 개시로부터 당업자에게 명백한 바와 같이 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다.

[0087] 마찬가지로, 본 개시의 예시적인 양태의 설명에서, 본 개시의 간소화 및 다양한 본 개시의 측면 중 하나 이상의 이해를 돕기 위해 본 개시의 다양한 특징이 때때로 단일 양태, 도면 또는 이의 설명으로 함께 그룹화됨을 이해해야 한다. 그러나, 본 개시의 이러한 방법은 청구된 개시가 각 청구항에 명시적으로 언급된 것보다 더 많은 특징을 요구한다는 의도를 반영하는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려, 다음의 청구 범위가 반영하는 바와 같이, 본 개시의 측면은 상기 기재된 양태의 모든 특징보다 적다. 따라서, 발명의 상세한 설명에 따른 청구항은 이에 의해 이러한 상세한 설명에 명시적으로 포함되며, 각각의 청구항은 본 개시의 개별 양태로서 그 자체에 기초한다.

[0088] 또한, 본 명세서에 기재된 일부 양태는 다른 양태에 포함되는 다른 특징이 아닌 일부를 포함하지만, 다양한 양태의 특징의 조합은 본 개시의 범위 내에 있고, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이 다른 양태를 형성하는 것을 의미한다. 예를 들어, 하기 청구 범위에서, 청구된 양태 중 어느 것은 임의의 조합으로 사용될 수있다.

[0089] 본 명세서에 제공되는 설명에서, 많은 특정 상세가 제시된다. 그러나, 본 개시의 양태는 이러한 특정 상세 없이 실시될 수 있음을 이해해야 한다. 다른 예에서, 공지된 방법, 구조 및 기술은 본 설명의 이해를 모호하게 하지 않도록 상세히 설명되지 않았다.

[0090] 하기 용어들은 본 개시의 이해를 돕기 위해 단독으로 제공된다.

[0091] 본 개시의 맥락에서, 배터리 셀은 그 사이에 전해질 층을 갖는 2개의 전극층을 포함하는 구조체, 즉 제1 전극층(활성 전극 재료의 제1층)/전해질층/제2 전극층(활성 전극 재료의 제2층)의 스택을 포함하는 구조체이다. 제1 전극층 및 제2 전극층은 반대 극성을 갖는다. 배터리는 단일 배터리 셀을 포함할 수 있거나 복수의, 예를 들어 적어도 2개의 배터리 셀을 포함할 수 있다. 배터리는 직렬로 또는 병렬로 연결된 둘 이상의 배터리 셀, 또는 직렬과 병렬로 연결된 배터리 셀의 조합을 포함할 수 있다. 배터리는 제1 집전체층 및 제2 집전체층을 더 포함하고, 제1 집전체층 및 제2 집전체층은 반대 극성을 갖는다.

[0092] 본 개시의 맥락에서, 이온 삽입 배터리 셀은 배터리 셀의 동작 동안 양이온 또는 음이온을 수용 또는 방출할 수 있는 전극을 포함하는 배터리 셀이다. 이온 삽입 배터리 셀은 하나의 양이온 원소, 다수의 양이온 원소, 음이온 또는 음이온과 양이온 원소의 혼합물의 삽입/추출에 의존할 수 있다. 이온 삽입 배터리 셀은 사용된 전극 재료에 대해 (전기)화학적으로 안정하면서 사용된 각각의 이온의 이온 전도를 허용하는 전해질을 더 포함한다.

[0093] 2차(rechargeable) 배터리 셀에서, 각각의 전극은 방전(즉, 배터리 작동) 동안 제1 극성 및 충전 동안 제2의 반대 극성을 갖는다. 그러나, 기술적으로 말하면, 음전극은 방전 동안 애노드이고, 충전 동안 캐소드이다. 반대로, 양전극은 방전 동안 캐소드이고, 배터리 충전 시에 애노드이다. 본 개시의 맥락에서, 방전(즉, 배터리 작동)의 용어가 사용된다. 또한, 본 명세서에서 애노드는 음 전극을 의미하고, 캐소드는 양 전극을 의미한다. 본 개시의 전반에 '애노드 재료'라고 언급될 때, 이는 음 전극 재료를 의미하고, '캐소드 재료'라고 언급될 때,

이는 양 전극 재료를 의미한다.

[0094] 본 개시의 맥락에서, 활성 전극 재료는 배터리 전극층의 성분인 재료이다. 활성 전극 재료에서, 실제 전기 화학 변형(원자의 원자가 또는 산화 상태의 변화)이 발생하고, 이는 전극에서 화학적 에너지의 저장을 발생시킨다. 전극층은 일반적으로 활성 전극 재료 및 지지 재료(supporting material)로 구성된다.

[0095] 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속(예를 들어 알루미늄)에 또는 밸브 금속층에 인가될 때 용어 '양극 산화(anodization)'는 산 전해질의 존재 하에서 한편으로 작동 전극으로 기능하는 밸브 금속층(양극 산화될 재료)과 다른 한편으로 카운터 전극 사이의 전위 또는 전류를 인가하는 단계를 포함하는 전기 화학 공정을 말한다. 이 방법은 복수의 공극 또는 채널, 예를 들어 층의 표면에 수직으로 질서 있는 방식으로(예를 들어, 육각형으로) 배열되는 채널의 클러스터를 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성층의 형성을 초래한다. 이 클러스터는 배열의 질서 정연한 특성으로 인해 어레이라고 할 수 있다.

[0096] 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속(valve metal)은 양극 산화 공정(양극 산화)에 의해 산화되어 안정한 밸브 금속 산화물을 형성할 수 있는 금속이다. 더욱 구체적으로, 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속은 알루미늄, 텅스텐, 티타늄, 탄탈럼, 하프늄, 니오븀, 바나듐 및 지르코늄의 군으로부터 선택되는 금속이다. 본 개시의 맥락에서, 밸브 금속층은 밸브 금속 또는 밸브 금속 합금(또는 '도핑된' 밸브 금속)을 포함하는 층이다. 예를 들어 본 개시의 맥락에서 사용될 수 있는 알루미늄 합금의 예는 1% 내지 10%의 범위 내의 도핑 농도를 갖는 구리 도핑된 알루미늄층이고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0097] 본 개시의 맥락에서, 기판이라고 하는 경우에, 기판은 평면 기판 또는 비-평면, 예를 들어 3차원(3D) 기판일 수 있다. 본 개시의 맥락에서, 3D 기판은, 예를 들어 3D 마이크로- 또는 나노-구조체와 같은, 예를 들어 복수의 마이크로-필라 또는 나노-필라, 복수의 마이크로와이어 또는 나노와이어 또는 3D (나노)메쉬, (나노)튜브 및/또는 다른 다공성 구조체와 같은, 예를 들어 다공성 양극 산화된 알루미나와 같은 복수의 3D 특징부, 3D 구조체를 포함할 수 있다. 3D 특징부는, 예를 들어 규칙적인 어레이 패턴과 같은 규칙적인 패턴으로 존재할 수 있거나, 기판 상에 임의로 분포될 수 있다.

[0098] 본 개시의 맥락에서, 복수의 이격된 채널(a plurality of spaced channel)은 서로 공간적으로 분리된, 즉 서로 떨어진 위치에 있는 복수의 채널을 말한다. 복수의 이격된 채널은, 예를 들어 둘러싸는 매체에 의해 서로 완전히 분리될 수 있거나 이들은, 예를 들어 둘러싸는 매체를 통해 복수의 상호 접속 채널에 의해 상호 접속, 예를 들어 부분적으로 상호 접속될 수 있다. 복수의 상호 접속 채널은, 예를 들어 복수의 이격된 채널의 길이 방향 배향과 사실상 수직인 길이 방향 배향을 가질 수 있다.

[0099] 본 개시의 맥락에서, 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿은 상호 접속된, 예를 들어 복수의 상호 접속 채널에 의해 부분적으로 상호 접속된 복수의 채널을 포함하는 템플릿 또는 서로 완전히 분리된 복수의 채널을 포함하는 템플릿을 말하는 것일 수 있다. 상호 접속 채널은 복수의 이격된 채널의 길이 방향과 사실상 수직인 방향으로 배향될 수 있다. 본 개시의 맥락에서, 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 채널을 포함하는 템플릿은 길이 방향을 따라 이후 배치되는 둘 이상의 영역을 포함하는 템플릿을 말하고, 여기서 적어도 제1 영역은 복수의 완전히 분리된(비-상호 접속된) 이격된 채널을 포함하고, 적어도 제2 영역은 복수의 상호 접속된 이격된 채널(상호 접속 채널에 의해 상호 접속된)을 포함한다.

[0100] 본 개시의 맥락에서, 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 구조체, 예를 들어 나노구조체는, 서로 떨어진 위치에 있는 복수의 구조체, 예를 들어 나노구조체를 말한다. 복수의 (나노)구조체는, 예를 들어 (나노)필라, (나노)와이어, (나노)메쉬 또는 (나노)튜브를 포함할 수 있다. 복수의 구조체, 예를 들어 나노 구조체는, 예를 들어 (나노)구조체 재료와 상이한 고체 재료 또는 공기와 같은 둘러싸는 매체에 의해 서로 완전히 분리될 수 있거나, 이들은, 예를 들어 복수의 상호 접속 구조체, 예를 들어 상호 접속 나노구조체에 의해 상호 접속, 예를 들어 부분적으로 상호 접속될 수 있다. 복수의 상호 접속 (나노)구조체는, 예를 들어 복수의 이격된 (나노)구조체의 길이 방향 배향과 사실상 수직인 길이 방향의 배향을 가질 수 있다. 상호 접속 (나노)구조체는 일반적으로 이격된 (나노)구조체 자체와 동일한 재료로 제조된다. 본 개시의 맥락에서, 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 (나노)구조체는 길이 방향을 따라 이후 배치되는 둘 이상의 영역을 포함하는 구조체를 말하는 것일 수 있고, 여기서 적어도 제1 영역은 복수의 이격된, 완전히 분리된(비-상호 접속된) (나노)구조체를 포함하고, 적어도 제2 영역은 복수의 이격된, 상호 접속된 (나노)구조체(예를 들어, 상호 접속 (나노)구조체에 의해 상호 접속된)를 포함한다.

[0101] 본 개시의 맥락에서, 기능성 재료 또는 기능성 재료층은, 집적되는 장치를 위해 조절되는 정의된 특성을 갖거나

/갖고 정의된 기능성을 만족시키거나 제공하는 재료 또는 재료층이다. 기능성 재료는, 예를 들어 금속, 금속 합금, 반도체, 산화물, 금속 하이브리드, 세라믹 재료, 금속-유기 결정, 폴리머, 또는 유기 초분자 고체(organic supramolecular solid)를 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 이는, 예를 들어 높은 전기 전도성, 화학 반응에 대한 촉매 활성, 이온 삽입에 대한 전기 화학적 활성, 높은 광학 흡광도, 은화(iridescence), 광 발광(photoluminescence), 높은 자기 이방성, 또는 압전과 같은 정의된 기능성 또는 특성을 제공하고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 이는 이것이 사용되는 의도된 적용 분야 또는 최종 장치에 맞게 조정된다. 기능성 재료 또는 기능성 재료층은, 예를 들어 전극, 집전체, 촉매, 에너지 저장 재료, 광 흡수체, 광 결정, 광 에미터(light emitter), 정보 저장 매체, 이온 트랩(ion trap), 또는 가스 흡수체의 기능을 가질 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0102] 본 개시는 본 개시의 몇 가지 양태의 상세한 설명에 의해 기재될 것이다. 본 개시의 다른 양태가 본 개시의 기술적 교시를 벗어나지 않고 당업자의 지식에 따라 구성될 수 있으며, 본 개시는 첨부된 청구 범위의 용어에 의해서만 제한되는 것이 명백하다.

[0103] 제1 측면에 따르면, 본 개시는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되는 복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 템플릿으로 밸브 금속층의 적어도 일부를 변형하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법의 예는, 예시적인 공정 순서를 포함하는 흐름도를 도시하는 도 1에 및 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 개략적으로 도시하는 도 2 내지 도 8에 개략적으로 도시된다.

[0104] 도 1에 도시되는 실시예에 도시되는 바와 같이, 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)은 밸브 금속층의 적어도 일부의 제1 양극 산화 단계(101)를 포함하고, 상기 제1 양극 산화 단계(101)는 제1 절연 금속 산화물 배리어로 코팅된 바닥면을 갖는 복수의 정렬된 이격된 (나노)채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 다공성 층의 형성시킨다. 제1 양극 산화 단계의 결과로 형성되는 복수의 (나노)채널은 제1 방향을 따라 사실상 길이 방향으로 정렬된다. 복수의 (나노)채널 각각은 제1 방향을 따라 사실상 길이 방향으로 정렬되는 (나노)채널 벽 및 밸브 금속층의 표면과 사실상 평행한 (나노)채널 바닥을 갖는다. 제1 양극 산화 단계의 결과로, (나노)채널 바닥의 표면은 제1 절연 금속 산화물 배리어층, 예를 들어 제1 밸브 금속 산화물 배리어층으로 덮인다.

[0105] 본 개시의 제1 측면의 양태에서, 밸브 금속층은 독립형 층(free-standing layer), 예를 들어 금속 호일과 같은 유연한 독립형 층일 수 있거나, 밸브 금속층은 기판 상에, 예를 들어 뻣뻣한 기판 상에 또는 플렉서블한 기판 상에 제공될 수 있다. 도 2는 밸브 금속층(11)이 독립형 층인 양태의 예를 도시하지만, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 제1 양극 산화 단계(101)는 도 3에 개략적으로 도시된 구조체를 생성할 수 있다. 이는 제1 방향을 따라 사실상 길이 방향으로 정렬된 복수의 이격된 (나노)채널(13)을 포함하는 양극 산화된 금속의 다공성층(12)의 형성을 도시한다. 본 개시의 양태에서, 제1 방향은 밸브 금속층의 두께 방향에 해당될 수 있고, 즉 이는 도 3에 도시되는 실시예에 개략적으로 나타내는 바와 같이 밸브 금속층의 표면과 사실상 수직일 수 있다. 그러나, 본 개시는 이에 제한되지 않으며, 제1 방향은 각도, 예를 들어 밸브 금속층의 표면에 대해, 예를 들어 60° 내지 90° 범위 내의 각도를 이룰 수 있다. 도 3은 제1 방향이 밸브 금속층(11)의 표면에 수직인 실시예를 도시한다. 즉, 제1 방향은 밸브 금속층(11)의 두께 방향 *Y*에 해당된다. 복수의 (나노)채널(13) 각각은 두께 방향 *Y*를 따라 사실상 길이 방향으로 정렬된 (나노)채널 벽(14) 및 (나노)채널 바닥(15)을 갖는다. 제1 양극 산화 단계(101)의 결과로, (나노)채널 바닥(15)의 표면은 도 3의 삽도에 더욱 자세히 도시되는 바와 같이 제1 절연 금속 산화물 배리어층(21)으로 덮인다.

[0106] 도 3에 도시된 실시예에서, 복수의 채널(13)을 포함하는 다공성층(12)은 밸브 금속층의 일부에만 형성된다. 그러나, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 밸브 금속층(11)이 기판 상에 제공되는 제1 측면에 따른 양태(도시되지 않음)에서, 복수의 (나노)채널(13)을 포함하는 다공성층(12)은 밸브 금속층(11)에서 형성되어, 채널 바닥에서 하부 기판을 노출시킬 수 있다.

[0107] 본 개시의 양태(도시되지 않음)에서, 제1 양극 산화 단계는 양극 산화 용액에 독립형 밸브 금속층(11)의 완전한 침지(immersion)를 포함할 수 있다. 이러한 양태에서, 제1 양극 산화 단계는 밸브 금속층의 제1 측면에 복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 제1 다공성층의 형성 및 동시에 밸브 금속층의 반대쪽 제2 측면에 복수의 이격된 (나노)채널을 포함하는 밸브 금속 산화물의 제2 다공성층의 형성을 초래할 수 있다. 제1 다공성층과 제2 다공성층 사이에, 비-양극 산화된 밸브 금속층이 남는다.

[0108] 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)은, 제1 양극 산화 단계(101) 후, 보호 처리(102)를 수행하는 단계를 포함한다(도 1). 보호 처리는 (나노)채널 벽(14) 및 (나노)채널 바닥(15)에 소수성 표면을 유도하고, 즉 소수성 (나노)채널 벽 표면 및 소수성 (나노)채널 바닥 표면을 갖는 (나노)채널(13)을 생성한다.

[0109] 본 개시의 제1 측면의 양태에서, 보호 처리를 수행하는 것은, 예를 들어 300 ℃ 내지 550 ℃ 범위 내의 온도에서 어닐링을 하는 것과 같은 어닐링(102, 1021)을 포함할 수 있다(도 1). 어닐링은, 예를 들어 질소 또는 아르곤 또는 공기 중에서와 같은 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 어닐링은 진공과 같은 감압에서 또는 주변 압력 하에서 수행될 수 있다.

[0110] 본 개시의 제1 측면의 양태에서, 보호 처리를 수행하는 것은 (나노)채널 벽 및 (나노)채널 바닥 상에 보호층을 적층하는 것(102, 1022)을 포함할 수 있다. 이는 (나노)채널 바닥(15) 상에 존재하는 제1 절연 금속 산화물 배리어층(21) 및 (나노)채널 벽(14) 상에 보호층(31)이 제공되는 것을 보여주는 도 4에 개략적으로 도시된다. 또한, 보호층(31)은 다공성층(12)의 상부면 상에 형성된다.

[0111] 양태에서, 보호층은, 예를 들어 공기 중에서 또는 진공에서, 예를 들어 80 ℃ 내지 120 ℃ 범위 내의 온도에서, 예를 들어 진공 증착에 의해 형성되는 소수성 실란을 포함하는 층일 수 있다. 다른 양태에서, 보호층은, 예를 들어 템플릿의 공극 벽 및 바닥 상에 폴리머 용액의 적용 및 건조에 의해 형성되는 폴리머층일 수 있다. 이러한 보호적 폴리머층은, 예를 들어 아세톤 중에서, 톨루엔 중에서 또는 디클로로메탄과 같은 염소화 용매 중에서 폴리스티렌 또는 PMMA(폴리(메틸 2-메틸프로파노에이트)) 또는 PDMS(폴리(디메틸실록산))의 1% 내지 20% 용액에 샘플을 침지시키고, 과량의 용액을 스핀 코팅한 후, 예를 들어 공기 중에서 또는 진공에서 20 ℃ 내지 60 ℃ 범위 내의 온도에서 건조시킴으로써 형성될 수 있다.

[0112] 본 개시의 제1 측면의 양태에서, 보호 처리를 수행하는 것은, 예를 들어 (나노)채널 벽 상에, 예를 들어 바로 위에 및 (나노)채널 바닥 상에 보호층(31)을 적층(102, 1022)(도 1)하고, 어닐링(102, 1021)(도 1)하는 것을 포함할 수 있다.

[0113] 보호 처리는 (나노)채널 벽 및(나노)채널 바닥 상에 소수성 표면을 형성시킨다. 이러한 소수성 표면은 유리하게는 적심(wetting), 예를 들어 이후 공정 단계에서 사용되는 에칭액에 의해 적심에 대해 보호를 제공할 수 있고, 따라서 이는 에칭에 대해 보호를 제공할 수 있다.

[0114] 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)은 보호 처리(102, 1021, 1022) 후, 제2 양극 산화 단계(103)(도 1)를 포함한다. 제2 양극 산화 단계는, 예를 들어 1분 내지 30분과 같이 바람직하게는 상대적으로 짧은 기간 동안, 예를 들어 제1 양극 산화 단계에서 사용된 것과 유사한 양극 산화 조건을 이용하여 수행될 수 있다. 본 개시의 제1 측면의 양태에서, 이러한 제2 양극 산화 단계는 (나노)채널 바닥에만 영향을 미치고, (나노)채널 바닥에서만 친수성 표면을 유도한다. 보호층(13)이 적층되는(도 1, 단계 1022; 도 4) 양태에서, 제2 양극 산화 단계(103)는 복수의 이격된 (나노)채널의 바닥으로부터 보호층(31)을 제거시킨다. 따라서, 제2 양극 산화 단계는 친수성, 비-보호된 (나노)채널 바닥(예를 들어, 적심에 대해 보호되지 않음)을 형성시킨다. 또한, 제2 양극 산화 단계는 (나노)채널 바닥으로부터 제1 절연 금속 산화물 배리어층(21)을 제거시킨다. 제2 양극 산화 단계는 복수의 (나노)채널 벽은 실질적으로 영향을 받지 않고, 즉 복수의 (나노)채널 벽은 사실상 보호된 상태로 유지된다. 제2 양극 산화 단계는 복수의 (나노)채널의 바닥에서만 추가의 양극 산화를 발생시키고, (나노)채널 바닥에 제2 (비보호) 절연 금속 산화물 배리어 층을 생성한다.

[0115] 도 5는 보호 처리가 어닐링을 포함하는 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법에서 제2 양극 산화 단계를 수행한 후 수득될 수 있는 구조체의 단면도를 개략적으로 도시한다. 보다 구체적으로, 도 5는 제2 양극 산화 단계(103)의 결과로서 채널 바닥(15)에서 제1 금속 산화물 배리어 층(21)이 제거되고, 채널 바닥(15)에서 제2 금속 산화물 배리어층(22)으로 대체되는 것을 도시한다.

[0116] 도 6은 보호 처리가 보호층(31)을 적층하는 것을 포함하는 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법에서 제2 양극 산화 단계를 수행한 후 수득될 수 있는 구조체의 단면도를 개략적으로 도시한다. 보다 구체적으로, 도 6은 제2 양극 산화 단계 (103)의 결과로서 채널 바닥(15)으로부터 보호층(31) 및 제1 금속 산화물 배리어층(21)이 제거되고, 채널 바닥(15)에서 제2 금속 산화물 배리어층(22)으로 대체되는 것을 도시한다. 또한, 도 6은 보호층(31)에 의해 채널 벽(14)이 보호되는 것을 도시한다.

[0117] 또한, 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)은, 예를 들어 산성 에칭 용액에서 또는 염기성 에칭 용액에서 에칭 단계(104)(도 1)를 포함한다. 공정의 이러한 단계에서, (나노)채널 벽(14)은 이전에 수행된 보호 처리(102)의 결과로, 에칭에 대해, 예를 들어 적심에 대해 사실상 보호되어, (나노)채널 벽에 소수성 표면을 생성한다. 공정의 이러한 단계에서, 오직 (나노)채널 바닥(15)(더욱 구체적으로 (나노)채널 바닥(15)에서 제2 절연 금속 산화물 배리어층(22))은 적심 및 에칭이 수행된다. 따라서, 이러한 에칭 단계(104)는 복수의 (나노)채널 바닥(15)으로부터 제2 절연 금속 산화물 배리어층(22)만을 제거하고, 다공성층(12)에 영향을 미치지 않는다.

이는, 에칭 단계 동안 복수의 (나노)채널(13)의 확대가 사실상 억제된다는 이점을 갖는다. 에칭 단계는, 예를 들어 H_3PO4 또는 KOH의 수용액에서 에칭을 포함할 수 있다. 에칭 용액은 유리하게는, 예를 들어 에탄올, 이소프로필 알콜, 아세톤 또는 소듐 도데실 설페이트와 같은 표면 장력 조절제를 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 수중에서 1 중량% 내지 30 중량%의 H_3PO4 및 1 중량% 내지 60 중량%의 이소프로필 알콜을 포함하는 용액은 에칭 단계에서 사용될 수 있다.

[0118] 도 7은 보호 처리가 어닐링을 포함하는 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)에서 에칭 단계(104)를 수행한 후 수득될 수 있는 구조체의 단면도를 개략적으로 도시한다. 더욱 구체적으로, 도 7은 에칭 단계(104) 후, (나노)채널 바닥(15)이 노출되는 것(즉, 제2 금속 산화물 배리어층(22)은 (나노)채널 바닥(15)으로부터 제거됨)을 도시한다. (나노)채널 벽(14)은 영향을 받지 않고, (나노)채널(13)의 확대가 존재하지 않는다.

[0119] 도 8은 보호 처리가 보호층을 적층하는 것을 포함하는 본 개시의 제1 측면의 양태에 따른 방법(100)에서 에칭 단계(104)를 수행한 후 수득될 수 있는 구조체의 단면도를 개략적으로 도시한다. 더욱 구체적으로, 도 8은, 이러한 에칭 단계(104) 후, (나노)채널 바닥(15)이 노출되는 것(즉, 제2 금속 산화물 배리어층(22)이 (나노)채널 바닥(15)으로부터 제거됨)을 도시한다. 또한, 이는 (나노)채널 벽(14)이 여전히 보호층(31)을 덮는 것을 도시한다.

[0120] 도 7 및 도 8에 도시되는 바와 같이, 에칭 단계를 수행한 후 얻어지는 구조체는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 (실시예에서, 밸브 금속층의 두께 방향 *Y*으로 도시되는) 정렬되는 복수의 이격된 (나노)채널(13) 및 템플릿(20)을 지지하는 기판(10)을 포함하는 템플릿(20)을 포함한다. 따라서, 도 7 및 도 8은 본 개시의 제2 측면의 양태에 따른 템플릿(20)의 예를 도시한다. 도 7 및 도 8에 도시된 실시예에서, 기판(10)은 밸브 금속층(11)의 남아 있는, 비-양극 산화된 부분에 해당된다.

[0121] 에칭 단계(104) 후, 기판(10) 및 템플릿(20)을 포함하는 구조체(도 7, 도 8)는 아연 산화물의 염기성 용액에 침지되어, (나노)채널 바닥에서 전도성 아연 박층을 생성할 수 있다. 이러한 (나노)채널 바닥에서 전도성 아연 박층의 존재는 이후 단계에서 복수의 (나노)채널에서 다양한 금속의 전기 도금을 가능하게 또는 용이하게 할 수 있다.

[0122] 본 개시의 양태에서, 밸브 금속층(11)은 단일층으로 구성될 수 있거나, 예를 들어 상이한 조성을 갖는 복수의 (적층된)층을 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들어, 밸브 금속층은, 예를 들어 1 마이크로미터 내지 1 ㎜의 범위 내의 두께를 가지고, 99% 이상의 순도의 알루미늄층과 같은 알루미늄층으로 구성될 수 있다. 다른 양태에서, 이는, 예를 들어 예를 들어 1 마이크로미터 내지 1 ㎜의 범위 내의 두께 및, 예를 들어 1% 내지 10% 범위 내의 도핑 농도를 갖는, 예를 들어 구리 도핑된 알루미늄층과 같은 도핑된 알루미늄층으로 구성될 수 있다. 다른 양태에서, 이는 제1층 및 제2층을 포함하는 층 스택일 수 있고, 여기서 제1층은, 예를 들어 99% 이상의 순도의 알루미늄층이고, 제2층은 예를 들어 도핑된, 예를 들어 구리 도핑된 알루미늄층이다. 도핑된 알루미늄층은, 예를 들어 1% 내지 10% 범위 내의 도핑 농도를 가질 수 있고, 이러한 층의 두께는, 예를 들어 1 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 범위 내일 수 있다.

[0123] 본 개시의 양태에서, 밸브 금속층(11)은, 예를 들어 10 마이크로미터 내지 1 밀리미터 범위 내의 두께를 갖는, 예를 들어 알루미늄 호일과 같은 독립형 호일과 같은 독립형 층일 수 있다. 본 개시의 다른 양태에서, 밸브 금속층은 비-독립형 층일 수 있고: 이는, 예를 들어 유연한 기판과 같은 기판 상에 제공될 수 있다. 플렉서블한 기판을 사용하는 이점은, 플렉서블한 고체 배터리를 가능하게 한다는 점이다. 사용될 수 있는 플렉서블한 기판의 예는 금속 호일(예를 들어, 알루미늄, 니켈 또는 구리 호일), 마이카 및 폴리이미드 테이프이다. 기판은 니켈층, 티타늄층 또는 티타늄 나이트라이드층과 같은 전기 전도성층으로 코팅될 수 있다.

[0124] 밸브 금속층이 독립형 층인 양태에서, 제1 양극 산화 단계는 바람직하게는 층의 일부에만, 즉 밸브 금속층 전체가 아닌 일부에 수행되고, 층의 일부는 영향받지 않고 남아 있다. 이러한 양태에서, 밸브 금속층의 남아 있는 (비-양극 산화된) 부분은 양극 산화된 부분(템플레이트(20))의 캐리어(또는 기판(10))로 유지될 수 있다. 추가 설명에서, 기판이 언급될 때, 이는 밸브 금속층이 초기에 제공되는 기판을 말하는 것일 수 있거나, 독립형 밸브 금속 층이 사용되는 양태에서, 이는, 예를 들어 도 7 및 도 8에 도시되는 바와 같이, 양극 산화 단계 후에 남아 있는 밸브 금속층의 부분(즉, 양극 산화되지 않고, 다공성층으로 변형되지 않는 부분)에 해당되는 기판(10)을 말하는 것일 수 있다. 양극 산화 단계가 양극 산화 용액에 독립형 밸브 금속층(11)을 완전히 침지시키는 것을 포함하여, 밸브 금속층의 제1 측면에서 밸브 금속 산화물의 제1 다공성층의 형성 및 동시에 밸브 금속층의 대향하는 제2 측면에서 밸브 금속 산화물의 제2 다공성층의 형성을 초래하는 양태에서, 기판(10)(양극 산화되지 않

은 부분)은 제1 다공성 층과 제2 다공성 층 사이에 존재한다. 즉, '제1 다공성층/기판/제2 다공성층' 스택이 형성된다.

[0125] 밸브 금속층, 예를 들어 알루미늄을 포함하는 층의 제1 양극 산화 단계는, 양극 산화 용액, 예를 들어 황산, 옥살산 또는 인산 용액과 같은 산성 매체에 밸브 금속층을 침지하고, 티타늄 전극(예를 들어, 시트 또는 메쉬) 또는 플래티넘 전극(정전위 양극 산화(potentiostatic anodization))와 같은 카운터 전극과 밸브 금속층 사이에 일정한 전위차(constant voltage difference)를 인가함으로써 수행될 수 있다. 전위차는, 예를 들어 10 V 내지 500 V의 범위 내일 수 있다. 또는, 정전류는 양극 산화 용액을 통해 밸브 금속층에 인가될 수 있다(정전류 양극 산화). 양극 산화 파라미터를 선택 및 제어함으로써, 복수의 (나노)채널의 크기(예를 들어, 이들의 직경) 및 복수의 (나노)채널의 분포(예를 들어, 인접한 (나노)채널들 사이의 거리)가 잘 제어될 수 있다.

[0126] 예를 들어, 30 ℃의 0.3M 옥살산에서, 알루미늄층(작동 전극)과 카운터 전극 사이에 40 V의 전위가 인가되어, 알루미늄층의 양극 산화를 수행하는 실험이 수행되었다. 이는, 알루미늄층 표면에 사실상 수직인 길이 방향을 갖는 복수의 40 nm 폭의(즉, 40 nm의 직경을 갖는) 이격된 나노채널을 형성시키고, 복수의 나노채널은 알루미늄층 표면과 사실상 평행한 방향에서 약 100 nm 서로(나노채널의 중앙들 사이) 떨어져 배치된다.

[0127]

[0128] 복수의 이격된 나노채널의 길이 방향 크기(즉, 밸브 금속층에 양극 산화의 깊이에 해당되는 나노채널의 길이, 즉 밸브 금속층의 상부면과 나노채널 바닥 사이의 거리)는 제1 양극 산화 단계의 기간에 따라 달라진다. 이는, 예를 들어 100 nm 내지 100 마이크로미터의 범위 내일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 제1 양극 산화 단계는, 예를 들어 1시간 내지 12시간의 범위 내의 기간을 가질 수 있다.

[0129] 밸브 금속층이, 예를 들어 99% 이상의 순도의 알루미늄층과 같은 고순도 알루미늄층을 포함하는 경우에, 제1 양극 산화 단계는 복수의 분리된, 비-상호 접속된 (나노)채널을 형성시킨다. 밸브 금속층이, 예를 들어 1% 내지 10%의 범위 내의 도핑 농도를 갖는, 예를 들어 구리 도핑된 알루미늄층과 같은 도핑된 알루미늄층을 포함하는 경우에, 제1 양극 산화 단계는 복수의 이격된 (나노)채널의 길이 방향 배향에 사실상 수직인 길이 방향 배향을 갖는 (나노)채널을 상호 접속함으로써 상호 접속되는 복수의 이격된 (나노)채널을 형성시킨다. 밸브 금속층이 제1층 및 제2층을 포함하는 층 스택인 양태에서, 제1층은, 예를 들어 99% 이상의 순도의 알루미늄층이고, 제2층은 도핑된, 예를 들어 구리 도핑된 알루미늄층이고, 복수의 이격된 (나노)채널이 제1 영역(제1층에 해당되는)에서 분리되고, 복수의 이격된 (나노)채널이 제2 영역에서 상호 접속되도록, 복수의 이격된 (나노)채널은 형성된다. 상호 접속 (나노)채널의 형성은, 템플릿 내에서 이후 형성될 수 있는 (나노)구조체의 향상된 기계적 안정성 및 증가된 표면적을 초래할 수 있다.

[0130] 예를 들어, 30 ℃의 0.3M 옥살산에서, Cu 도핑된 알루미늄층(작동 전극)과 카운터 전극 사이에 40 V의 전위가 인가되는 실험이 수행되었다. 이는, 금속 층 표면에 사실상 수직인 길이 방향을 갖는 복수의 40 nm 폭의 이격된 나노채널을 형성시키고, 여기서 복수의 이격된 나노채널은 금속층 표면과 사실상 평행한 방향에서 약 100 nm 서로 떨어져 배치되고, 또한, 금속층 표면과 사실상 평행한 길이 방향을 갖는 상호 접속 나노채널 또는 40 nm 폭 가지(branch)를 형성시키고, 금속층 표면에 사실상 수직인 방향으로 약 100 nm의 거리로 분리된다.

[0131] 밸브 금속층이, 예를 들어 니켈, 티타늄 또는 티타늄 나이트라이드층과 같은 전기 전도성층으로 코팅되는 플렉서블 기판과 같은 기판 상에 제공되는 양태에서, 제1 양극 산화 단계는, 밸브 금속층 전체에 형성되는 경우에 복수의 (나노)채널까지 진행될 수 있다. 이러한 양태에서, 형성된 복수의 (나노)채널의 바닥은 밸브 금속층과 하부 전기 전도성층 사이의 계면에, 즉 제1 양극 산화 단계로부터 생성되는 다공성층과 기판(10) 사이의 계면에 위치한다. 제1 양극 산화 단계 동안에, 복수의 (나노)채널의 바닥이 하부 기판(10)에 도달될 때, 이는 정전위 양극 산화의 경우에 전류를 감소시키거나 정전류 양극 산화의 경우에 전위를 증가시킨다. 이러한 방식으로, 형성된 이격된 (나노)채널(13)이 기판(10)에 도달될 때, 즉 복수의 이격된 (나노)채널이 밸브 금속층 전체에 형성되는 순간에 용이하게 검출될 수 있다.

[0132] 양태에서, 제2 양극 산화 단계(103)는 초음파의 조사 하에서 수행될 수 있다. 이러한 초음파는, 예를 들어 양극 산화 용액에 침지되는 초음파 발생 호른(ultrasound generating horn)에 의해 생성될 수 있다. 초음파를 제공하는 이점은, 제2 양극 산화 단계 (103) 동안, 제1 절연 금속 산화물 배리어층(21)의 제거, 및 존재하는 경우 (나노)채널 바닥으로부터 보호층(31)의 제거를 용이하게 할 수 있다는 점이다. 초음파를 제공하는 이점은, 에칭 단계 (104) 동안, (나노)채널 바닥으로부터 제2 절연 금속 산화물 배리어층(22)의 제거를 추가로 용이하게 할 수 있다는 점이다.

[0133] 제3 측면에 따르면, 본 개시는 기판 상에서, 예를 들어 복수의 이격된 전기 전도성 (나노)구조체와 같은 복수의 이격된 (나노)구조체를 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제3 측면에 따른 방법의 예는, 예시적인 공정 순서를 포함하는 흐름도를 도시하는 도 9에, 도 9의 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 개략적으로 도시하는 도 7, 도 8, 도 10 및 도 11에 개략적으로 도시된다.

[0134] 도 9에 도시되는 실시예에 나타내는 바와 같이, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법(200)은 우선 본 개시의 제1 측면의 방법(100)에 따라서, 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되는 복수의 이격된 (나노)채널(13)을 포함하는 템플릿(20)으로 밸브 금속층(11)의 적어도 일부를 변형하는 단계(201)를 포함한다. 이러한 단계(201)로부터 생성되는 구조체의 예는 도 7 및 도 8에 개략적으로 도시된다.

[0135] 이 방법(200)은 템플릿(20)의 (나노)채널(13) 내에서 고체 기능성 재료를 적층(202)하는 단계를 더 포함한다. 이는 복수의 이격된 채널(13) 내부에 복수의 이격된 (나노)구조체(40)를 형성시키고, 여기서 복수의 이격된 (나노)구조체는 도 10에 개략적으로 도시되는 바와 같이 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된다. 도 10에 도시된 실시예에서, 복수의 (나노)채널(13)은 고체 기능성 재료로 완전히 채워지고, 템플릿(20)의 두께와 사실상 동등한 길이(길이 방향 *Y*에서 크기)를 갖는 복수의 (나노)와이어(40)를 생성한다. 그러나, 본 개시는 이에 제한되지 않고, 본 개시의 제2 측면의 양태에서, 복수의 (나노)채널(13)은 부분적으로만 충전될 수 있다. 예를 들어, 양태에서, 기능성 재료는 길이 방향 Y의 일부에만 복수의 (나노)채널(13) 내에 적층되어, 템플릿(20)의 두께보다 작은 길이를 갖는 복수의 (나노)구조체(40)를 생성한다. 이는 적층 시간을 제어함으로써 제어될 수 있다.

[0136] 본 개시의 제3 측면의 방법의 양태에서, 고체 기능성 재료는 복수의 (나노)채널(13) 내에 적층되어 측면 방향 *X*에서 복수의 (나노)채널(13)을 완전히 채울 수 있고, 이는 예를 들어 복수의 (나노)채널 내에서 복수의 (나노)와이어 또는 (나노)필라를 형성시킬 수 있다. 다른 양태에서, 고체 기능성 재료는 복수의 (나노)채널(13) 내에 적층되어 측면 방향 *X*에서 복수의 (나노)채널(13)을 부분적으로만 채울 수 있고, 이는 예를 들어 복수의 (나노)채널(13) 내에서 복수의 (나노)튜브 또는 중공 (나노)와이어를 형성시킬 수 있다.

[0137] 고체 기능성 재료를 적층한 후, 템플릿(20)은 에칭(203)에 의해 제거될 수 있다(도 9). 에칭 단계(203)에서, 예를 들어 0.1M 내지 1M KOH를 포함하는 용액이 사용될 수 있다. 에칭 시간은, 예를 들어 20분 내지 90분의 범위 내일 수 있고, 에칭은 온도, 예를 들어 20 ℃ 내지 60 ℃의 범위 내에서 수행될 수 있다. 수득된 구조체는 도 11에 개략적으로 도시된다. 이는 기판 상에, 더욱 구체적으로 전기 전도성 기판(10) 상에 복수의 이격된 (나노)구조체(40)를 함유한다. 복수의 (나노)구조체(40)의 직경, 즉 측면 방향 *X*에서 이들의 크기, 및 이들의 분리(즉, 인접한 (나노)구조체들(40) 사이의 중앙 대 중앙 거리)는 템플릿(20)의 직경 및 (나노)채널(13)의 분리에 따라 달라진다. 복수의 (나노)와이어의 직경은, 예를 들어 10 nm 내지 500 nm, 예를 들어 10 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 15 nm 내지 200 nm 또는 50 nm 내지 200 nm의 범위 내일 수 있고, 이들의 분리 거리는, 예를 들어 15 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 50 nm 내지 250 nm의 범위 내일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0138] 독립형 밸브 금속층을 사용하는 양태에서와 같이, 밸브 금속층(11)의 일부만의 양극 산화에 의해 템플릿이 형성되는(즉, 양극 산화가 밸브 금속층(11)의 두께 방향 *Y*에서 부분적으로만 수행되는) 양태에서, 밸브 금속층의 비-양극 산화된 부분은 템플릿 내에 형성되는 복수의 이격된 (나노)구조체(40)를 위한 캐리어 또는 기판(10)으로 남긴다. 이러한 양태에서, 템플릿(20)의 제거는 밸브 금속층의 남아 있는 부분 상에 복수의 이격된 (나노)구조체(40)를 생성하고(본 명세서에서 기판(10)이라고도 함), 복수의 이격된 (나노)구조체(40)는, 예를 들어 밸브 금속층 (기판) 표면에 사실상 수직인, 즉 방향 *X*에 사실상 수직인 방향과 같은 제1 방향을 따라 이들의 길이 방향과 사실상 길이 방향으로 정렬된다.

[0139] 본 개시의 제3 측면의 양태에서, 고체 기능성 재료를 적층하는 것은 전기 전도성 재료, 반도체 재료, 전기 절연성 재료 또는 이들의 조합을 적층하는 것을 포함할 수 있다. 고체 기능성 재료를 적층하는 것은, 예를 들어 화학 증기 증착, 예를 들어 원자층 증착을 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 전기 전도성 재료를 적층하는 것은, 예를 들어 정전류 또는 정전위 전기 도금 또는 도금에 의해 재료를 적층하는 것을 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0140] 예를 들어, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법(200)에서, 니켈 (나노)구조체(40)는 20 ℃ 내지 60 ℃ 범위 내의 온도에서 니켈 설파메이트(nickel sulphamate) 및 붕산 및/또는 니켈 클로라이드의 용액으로부터 정전류적으로 성장될 수 있다. 성장은 전기 전도성 기판(10)(또는 전기 전도성층은 기판(10)의 일부임)과 니켈 또는 플

래티넘 카운터 전극과 같은 금속성 카운터 전극 사이에 캐소드 전류, 예를 들어 (1-20 mA/cm^2)의 인가에 의해 수행될 수 있다. (나노)구조체는 템플릿의 복수의 이격된 (나노)채널 내부에 형성되고, 템플릿의 (나노)채널의 구조물에 따라, 길이 방향으로 정렬된 이격된 (나노)와이어 또는 (나노)필라 또는 이격된 (나노)와이어들 사이에 길이 방향으로 정렬된 이격된 (나노)와이어 및 상호 접속 (나노)구조체를 포함하는 3차원 네트워크를 형성할 수 있다. (나노)와이어의 길이는 적층 시간을 제어함으로써 제어될 수 있다. 예를 들어, 이는 구리 도핑된 알루미늄으로부터 형성된 다공성 템플릿의 채널 내부에 150초 동안 10 mA/cm^2로 니켈의 적층은 2 마이크로미터의 높은 상호 연결된 니켈 (나노) 와이어의 형성을 초래하는 것이 실험적으로 밝혀졌다.

[0141] 예를 들어, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법(200)에서, 예를 들어 금과 같은 촉매 재료는 우선, 예를 들어 도금에 의해 템플릿의 복수의 (나노)채널 바닥에 제공되고, 이후, 예를 들어 Si, Ge, InP, GaP 또는 GaAs와 같은 반도체 기능성 재료는, 예를 들어 화학 증기 증착에 의해 (나노)채널 내에 적층되어, 복수의 (나노)채널 내부에 복수의 반도체 (나노)와이어를 형성할 수 있다.

[0142] 예를 들어, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법(200)에서, 금속-절연체-금속(Metal-Insulator-Metal) 스택은, 예를 들어 원자층 증착에 의해 복수의 (나노)채널 내에 적층될 수 있다. 이러한 양태에서, 절연체 재료는, 예를 들어 알루미나 또는 HfO_2을 포함할 수 있고, 금속층은, 예를 들어 TiN 또는 Ru를 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0143] 본 개시의 제3 측면의 바람직한 양태에서, 복수의 (나노)구조체가 밸브 금속층 (기판) 표면에 사실상 수직인, 즉 방향 *X*에 사실상 수직인 이들의 길이 방향 *Y*로 길이 방향으로 정렬되지만, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 본 개시의 양태에서, 복수의 이격된 (나노)구조체의 길이 방향은 (나노)와이어가 접하는 기판 표면과 예를 들어 60° 내지 90°의 각도를 이룰 수 있다. 바람직하게는, 이 각도는 80° 내지 90°이고, 더욱 바람직하게는 사실상 90°, 즉 사실상 수직이다.

[0144] 제4 측면에 따르면, 본 개시는 기판 및 기판 상에 복수의 이격된 구조체를 포함하는 개체물에 관한 것으로, 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법을 사용하여 수득될 수 있는 바와 같이, 복수의 이격된 구조체는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬된다. 도 11, 도 12(a) 및 도 12(b) 각각은 본 개시의 제4 측면의 양태에 따른 개체물의 예의 단면도를 개략적으로 도시한다. 도 12(a)는 기판(10) 및 기판(10)의 표면에 대해 약 90°의 각도를 형성하는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되고, 즉 기판의 표면에 사실상 수직으로 배향되는 복수의 이격된 구조체(51)를 포함하는 개체물(50)의 예를 도시한다. 도 12(b)는 기판(10) 및 기판(10)의 표면에 대해 약 90°의 각도를 형성하는 제1 방향을 따라 길이 방향으로 정렬되는 복수의 이격된 구조체(51)를 포함하고, 제1 방향과 사실상 수직인 제2 방향을 따라 배향되는 복수의 상호 접속 구조체(52)를 더 포함하는 개체물(50)의 예를 도시한다.

[0145] 제5 측면에 따르면, 본 개시는 본 개시의 제4 측면의 양태에 따른 개체물을 포함하는 장치에 관한 것이다. 이러한 개체물이 유리하게 사용될 수 있는 장치의 예는, 배터리, 연료 셀, 센서, 슈퍼커패시터, 전해조, 광-전해조 및 화학 반응기이다.

[0146] 제6 측면에 따르면, 본 개시는 전기 전도성 기판 상에 기능성 재료의 층을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 방법은, 예를 들어 유리하게는, 예를 들어 전이 금속 기판 상에 활성 전극 재료를 적층하는데 사용될 수 있다. 본 개시의 제6 측면에 따른 방법(300)의 예는 예시적인 공정 순서를 포함하는 흐름도를 도시하는 도 13에, 도 13의 공정 순서의 연속적인 단계의 결과를 나타내는 단면도를 개략적으로 도시하는 도 14 내지 도 16에 개략적으로 나타낸다.

[0147] 도 13에 도시된 실시예에 도시되는 바와 같이, 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 방법(300)은 전기 전도성 기판 상에 중간층을 적층(301)하는 단계를 포함한다. 중간층은, 예를 들어 0.5 nm 내지 30 nm의 범위 내, 예를 들어 0.5 nm 내지 5 nm의 범위 내, 바람직하게는 0.5 nm 내지 3 nm의 범위 내의 두께를 가질 수 있다.

[0148] 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 중간층의 재료는 추가 공정 단계 동안 하부 전기 전도성 기판 재료의 산화와 같은 열적 열화에 대해 보호를 제공하기 위해(즉, 산화를 억제하기 위해) 선택된다. 예를 들어, 중간층의 재료는 낮은 산소의 확산계수를 갖도록 선택될 수 있다. 이는 기능성 재료 전구체 도금 욕에 대해 화학적으로 불활성이 되어, 전착 동안 하부 기판 재료, 예를 들어 전이 금속의 전기-산화를 억제하도록 선택될 수 있다. 이는, 추가 공정에서 그 위에 적층되는 및/또는 추가 공정 단계에서 어닐링되는 기능성 재료 전구체의 층에 대해 화학적으로 불활성이 되어, 하부 금속의 열적 산화를 억제하도록 선택될 수 있다. 본 개시의 맥락에서, 낮은 산소

의 확산 계수는 300 ℃ 내지 500 ℃의 범위 내의 온도에서 NiO에서의 산소 확산 계수보다 낮은 산소 확산 계수를 나타낼 수 있다. 본 개시의 제6 측면의 양태에서, 기능성 재료 전구체층은, 예를 들어 전극 재료 전구체층일 수 있고, 전기 전도성 기판 상에 형성되는 기능성 재료의 층은, 예를 들어 고체 배터리 셀 또는 배터리의 활성 애노드 재료 또는 활성 캐소드 재료와 같은 활성 전극 재료일 수 있다.

[0149] 본 개시의 제6 측면에 따른 양태에서, 다양한 중간층이 혼합될 수 있고, 즉 상이한 유형의 중간층의 스택이 적층되어, 열적 산화 및 전기-산화에 대해 기판에 보호를 제공할 수 있다.

[0150] 중간층은, 예를 들어 전이 금속 산화물, 귀금속 또는 귀금속 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 중간층은 NiO_x, Cr_2O_3, TiO_2, RuO, RuO_2, Ru, Au 또는 Pt를 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 니켈 산화물 중간층 또는 크로뮴 산화물 중간층과 같은 전이 금속 산화물 중간층은, 바람직하게는 7 내지 12 범위의 pH를 갖는 약염기성 또는 염기성 용액에서 전착 공정에 의해 적층될 수 있다. 예를 들어, 중간층(31)은 0.1 M - 1M의 소듐 시트레이트 용액에 기판을 침지함으로써, 및 예를 들어 1 내지 10분 동안, 예를 들어 기판(예를 들어 복수의 니켈 (나노)와이어를 포함하는)과 금속성 카운터 전극 사이에 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 범위 내의 양극 정전류를 인가함으로써 적층될 수 있다.

[0151] 특히, 전기 전도성 기판이 전이 금속 기판인 양태에서, 중간층은 추가 공정 단계(예를 들어, 배터리 셀을 제조하기 위한) 동안 전이 금속의 산화를 사실상 억제 또는 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 이는, 예를 들어 애노드 전착에 의해 MnO_x 캐소드 전구체 재료층의 적층 동안 니켈 (나노)구조체의 용해를 억제할 수 있거나/있고, 이는, 예를 들어 캐소드 전구체 재료의 층을 활성화시키기 위해 어닐링과 같은 차후의 열 처리 동안 산화에 대해 니켈 (나노)구조체의 저항성을 개선할 수 있다.

[0152] 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 방법은, 복수의 이격된 (나노)구조체를 포함하는 구조체 상에, 예를 들어 본 개시의 제3 측면의 방법(200)에 따라 형성될 수 있는 복수의 이격된 (나노)와이어 또는 복수의 이격된 (나노)튜브 상에, 예를 들어 전기 전도성 전이 금속으로 형성된 복수의 이격된 (나노)구조체 상에 활성 캐소드 재료의 층을 컨포멀하게 형성하는데 사용될 수 있다. 이러한 구조체(3차원 기판)의 일부 예는 도 11, 도 12(a) 및 도 12(b)에 개략적으로 나타내지만, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0153] 본 개시의 제6 측면의 맥락에서 기판이 언급될 때, 전기 전도성 기판을 가리킨다. 이는 한편으로 전체가 전기 전도성 재료로 제조된 기판 또는 구조체를, 다른 한편으로는 이들의 표면에 노출되는, 예를 들어 니켈층과 같은 전기 전도성층과 함께 상이한 재료 또는 상이한 재료층을 포함하는 기판 또는 구조체를 포함한다. 활성 캐소드 재료의 층이 본 개시의 제6 측면에 형성될 수 있는 전기 전도성 기판, 더욱 구체적으로 3차원 전기 전도성 기판의 예는 도 11, 도 12(a) 및 도 12(b)에 개략적으로 도시된다.

[0154] 도 14는 본 개시의 제6 측면의 방법에 따른 중간층(41)의 적층(301) 후에 전기 전도성 기판(60)을 개략적으로 도시한다.

[0155] 다음 단계에서, 중간층(41)의 적층 후, 본 개시의 제6 측면에 따른 방법(300)은 중간층(41) 상에 기능성 재료 전구체층을 적층(302)하는 단계(도 13)를 포함한다. 기능성 재료 전구체층은, 예를 들어 애노드 전착과 같은 정전위 또는 정전류 전착에 의해 컨포멀하게 적층될 수 있다. 도 15는 중간층(41) 상에 기능성 재료 전구체층(42)의 컨포멀 적층(302) 후 구조체를 나타낸다. 컨포멀하게 적층된 층은 정확히 하부 층의 표면 형태(topography)를 따르는 균일한 두께를 갖는 층이다.

[0156] 이후 단계에서, 본 개시의 제6 측면에 따른 방법(300)은 어닐링에 의해 기능성 재료 전구체층(42)을 활성화(302)(도 13)하여, 기능성 재료의 층(43)을 형성하는 단계를 포함한다. 수득된 구조체는, 실시예에서, 기능성 재료의 층(43)으로 컨포멀하게 코팅되는 복수의 전기 전도성 (나노)구조체(61)를 포함하는 전기 전도성 기판(60)을 도시하고, 기능성 재료의 층(43)이 중간층(41) 상에 제공되는 도 16에 개략적으로 도시된다.

[0157] 기능성 재료 전구체층(42)은, 예를 들어 망간 산화물, 망간 이산화물, 코발트 산화물, 망간 니켈 산화물, 철 포스페이트를 포함하는, 예를 들어 캐소드 전구체 재료의 층일 수 있다. 기능성 재료의 층(43)은, 예를 들어 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 철 포스페이트 또는 리튬 설파이드를 포함하는, 예를 들어 활성 캐소드 재료일 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0158] 예를 들어, 중간층(41) 상에 캐소드 전구체 재료의 층(42)을 적층(302)하는 단계는, 20 ℃ 내지 100 ℃, 바람직하게는 20 ℃ 내지 50 ℃의 범위 내의 온도에서, 예를 들어 0.1M 내지 10M의 $MnSO_4$, 바람직하게는 0.1M 내지 1M

의 $MnSO_4$ 및 0.1M 내지 10M의 H_2SO_4, 바람직하게는 0.1M 내지 1M의 H_2SO_4을 함유하는 용액에서 중간층을 갖는 기판을 침지시킨 후, 전기 전도성 기판과 금속성 카운터 전극 사이에 애노드 정전류(예를 들어 1 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2의 범위 내에서)를 인가함으로써 중간층 상에 망간 이산화물(MnO_2) 층을 적층하는 단계를 포함할 수 있다. 캐소드 전구체 재료의 층의 두께는 전착 시간을 제어함으로써 제어될 수 있다. 상기 기재되는 바와 같이 적층된 MnO_x 재료의 층은 일반적으로 10% 내지 80% 범위 내의 공극률을 갖는다. 이러한 공극률의 이점은, 예를 들어 리튬화 망간 산화물로 전환하기 위한 리튬 함유 전구체와 같은 캐소드 전구체 재료(MnO_x)의 층을 활성화하기 위한 이온 전구체를 수용할 수 있다는 점이다. 이러한 공극률의 다른 이점은, 추가 공정 단계에서 제공될 수 있는 전해질을 수용할 수 있다는 점이다.

[0159] 어닐링에 의해 캐소드 전구체 재료의 층을 활성화(302)하는 단계는 이온 삽입/추출을 위해 캐소드 전구체 재료의 층을 활성화하는 단계를 포함한다. 이러한 어닐링은, 예를 들어 리튬 함유 전구체, 소듐 함유 전구체 또는 마그네슘 함유 전구체와 같은 이온 함유 전구체의 존재 하에서 수행하여, 활성 캐소드 재료의 층을 형성할 수 있다. 이러한 활성화 단계는, 예를 들어 리튬 함유 염과 같은 리튬 함유 전구체로 캐소드 전구체 재료의 층을 코팅하고, 추후 어닐링, 예를 들어 250 ℃ 내지 600 ℃의 범위 내의 온도에서 어닐링하는 단계를 포함할 수 있다.

[0160] 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 발명이 전기 전도성 전이 금속 기판 상에 활성 캐소드 재료의 층을 형성하기 위해 사용되는 실험을 나타내는 실시예가 하기에 제공된다. 이러한 실시예는 본 개시의 제3 측면의 양태의 특징 및 이점을 설명하기 위해, 및 당업자가 본 개시 내용을 실시하는데 도움이 되도록 제공된다. 그러나, 이들 실시예는 어떤 방식으로든 본 개시를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0161] NiO 함유 중간층의 형성은 자체 종료 행태(self-terminating behavior)를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이 중간층의 두께는 약 1 nm로 제한되는 것으로 밝혀졌다.

[0162] 중간층(41)은 후속 MnO_x 전기 도금 동안 하부 니켈 기판(40)의 전기 산화를 억제할 수 있지만, 전기 도금에 의한 MnO_x의 적층은 여전히 가능하다는 것이 실험적으로 밝혀졌다.

[0163] 이는 Ni 나노-메쉬 샘플 상에 MnO_x 캐소드 전구체 층의 정전류 적층 동안 측정된 전위 트랜션트를 나타내는 도 17에 도시된다. 실험에 사용된 샘플은 TiN/Si 웨이퍼 상에 3.3 마이크로미터 두께의 Ni 나노-메쉬 층을 포함한다. 샘플의 첫번째 부분(1)에 대해, 30 ℃에서 0.4M 소듐 시트레이트 용액 중에서 전착시키고, 이어서 각각 60초 동안 2,4 mA/cm^2 및 6 mA/cm^2에서 양극 전류를 인가함으로써 Ni 나노-메쉬 층 상에 중간층(41)을 제공했다. Pt 카운터 전극을 사용했다. 샘플의 두번째 부분(2)에 대해, Ni 나노-메쉬 층이 노출된 채로 중간층을 제공하지 않았다. MnO_x의 정전류 적층은 16 mA/cm^2 풋 프린트(footprint) (또는 0.16 mA/cm^2의 나노-메쉬 영역)의 전류 밀도를 사용하여 30 ℃에서 0.3M $MnSO_4$ + 0.55M H_2SO_4 욕에서 수행되었다. Ni 나노-메쉬층은 작동 전극으로서 작용했고, 백금 메쉬는 카운터 전극으로서 사용되었고, Ag/AgCl은 기준 전극으로서 사용되었다.

[0164] 도 17에서 (b)로 표시된 곡선은 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 중간층(41)으로 덮인 Ni 나노-메쉬 기판 상에서 측정되는 바와 같은 전위 트랜션트를 도시한다. 곡선은 MnO_x 전위에 대응하고, Ni 나노-메쉬 기판 상에 MnO_x 증착을 나타낸다. SEM 분석은 나노-메쉬의 어떠한 가시적 열화도 보이지 않았다. 도 17에서 (a)로 표시된 곡선은 중간층이 제공되지 않은 Ni 나노-메쉬 기판 상에서 측정된 전위 트랜션트를 나타내며, 따라서 Ni은 전기 도금 용액에 노출된다. 이는 Ni 용해의 전위에 해당된다. SEM 분석은 Ni 나노-메쉬의 열화를 보였고, 어떠한 MnO_x 적층도 나타내지 않았다.

[0165]

[0166] 이는 순환 전압 전류법 실험의 결과를 보여주는 도 18에 추가로 나타냈다. 이들 실험에서, Si 웨이퍼 상에 150 nm 두께의 TiN 층의 상부 위에 물리적 증기 증착에 의해 제공된 평면 150 nm 두께의 Ni 층을 포함하는 샘플이 사용되었다. 도 18에 (a)로 표시된 샘플을 아세톤 및 IPA로 세정하고, N_2로 건조시키고, (b)로 표시된 샘플을 20% HCl, 물 및 IPA로 세정하고 N_2로 건조시켰다. 이어서, 전기 화학 증착에 의해 샘플 (b) 상에 중간층을 제공했다. 6 mA/cm^2의 양극 전류를 180초 동안 30 ℃에서 소듐 시트레이트 욕에 침지한 니켈층에 통과시켰다.

이는 니켈층의 표면 상에 형성된 시트레이트 모이어티로 기능화될 수 있는 매우 얇은 $NiO/Ni(OH)_2$ 층을 생성한다는 것이 밝혀졌다: $Ni + 3H_2O \rightarrow NiO + 2e^- + 2H_3O^+$. MnO_x 층의 전착을 위해, 샘플을 작업 전극으로 사용하고, 플래티넘 메쉬를 카운터 전극으로 사용하고, Ag/AgCl (3M KCL)을 기준 전극으로 사용했다. 용액은 0.3M $MnSO_4$ 및 0.55M H_2SO_4로 구성되었다. 25 ℃에서 10mV/s의 스캐닝 속도로 작동 전극의 개방 회로 전위와 1.5 V 대 Ag/AgCl 사이에서 도 18에 도시된 순환 전압 전류도를 기록했다. 본 개시의 제3 측면의 양태에 따르면, (a)로 표시된 곡선은 MnO_x 층의 적층 전에 제공된 중간층이 없는 구조에 해당하는 반면, (b)로 표시된 곡선은 MnO_x 층의 적층 이전에 중간층이 제공된 구조에 해당된다. 양극 전위의 인가시, -0.1V 내지 0.3V의 니켈 용해 피크는 샘플 (a)에 대해 니켈 전극 상에 중간층이 제공되지 않고 명확하게 보여질 수 있고, 니켈 전극과 MnO_x 활성 캐소드 물질 사이에 NiO 중간층을 갖는 샘플(b)에 대해서는 니켈 용해가 보이지 않았다. 샘플 (a)에 대해서는 MnO_x 적층이 관찰되지 않았다. 이는 산성 매체에서 니켈의 양극 용해가 MnO_x의 적층보다 열역학적 및 동역학적으로 유리하다는 것을 나타낸다.

[0167] 본 개시의 제6 측면에 따른 방법의 양태에서, 중간층(41)은 차후 어닐링 단계 동안 산화를 위해, 하부 금속, 예를 들어 니켈을 더 보호할 수 있다. 예를 들어, 캐소드 전구체 재료(42)의 층을 활성화(303)하는 단계는 리튬화(리튬 삽입/추출을 위해 활성화)를 포함하여, 캐소드 전구체 재료(예를 들어, MnO_x)를 리튬-함유 활성 캐소드 재료(예를 들어, 망간 산화물(LMO))로 변환시킬 수 있다. 리튬화는 전기 화학 변환 또는 고체 변환을 포함할 수 있다. 리튬화 단계는, 예를 들어 MnO_x 층을 리튬-함유 염 (예를 들어, Li_2CO_3, LiOH, $LiNO_3$)으로 코팅하고, 고온, 예를 들어 250 ℃ 내지 600 ℃ 범위의 온도에서 어닐링하여 전기 활성 리튬 망간 산화물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. MnO_x의 산화 특성으로 인해, 니켈 나노와이어를 포함하는 기판 상에 직접 제공되는 MnO_x 층을 포함하는 샘플을 질소 분위기에서 어닐링할 때, 니켈 나노와이어가 산화되는 것이 실험적으로 밝혀졌다. 비교적 두꺼운 니켈 산화물 층이 형성되었다(예를 들어, 25% 내지 100%의 나노와이어 직경에 대응하는 5 nm 내지 20 nm의 두께). 반응은 하기와 같이 기재될 수 있다:

[0168] $yNi + 2MnO_x \rightarrow yNiO + MnO_{(x-0.5y)}$

[0169] 상기 식에서, $1 < x \leq 2$ 및 $y \leq -2(1-x)$이다.

[0170] 대부분의 극단적인 경우(더 긴 어닐링 시간 또는 더 높은 온도)에, 니켈 (나노)와이어의 완전한 산화가 관찰되었다. 니켈 산화물은 p형 반도체이므로, 배터리 집전체용 재료로 적합하지 않으며, 음전류 및 양전류 모두에 전도성이어야 한다.

[0171] 본 개시의 제6 측면의 양태에 따른 중간층(41)을 제공함으로써, 이러한 집 전체 재료(예를 들어, 니켈)의 바람직하지 않은 산화가 사실상 억제될 수 있다. 본 개시의 제6 측면에 따른 양태의 이점은, 중간층이, 활성 캐소드 재료 전구체, 예를 들어 MnO_x 전구체에 의해, 산화로부터, 예를 들어 하부 금속, 예를 들어 니켈을 차폐하는 효과적인 산소 확산 장벽을 형성한다는 점이다. 중간층은 바람직하게는, 예를 들어 전극에 과량의 부피를 첨가하지 않고 합리적인 전자 전도도를 갖기 위해 30 nm보다 작은 두께, 바람직하게는 5 nm보다 작은 두께를 갖는 얇은 층이다.

[0172] 중간층은, 예를 들어 상기 기재된 바와 같이 니켈 산화물로 구성될 수 있거나, 티타늄 또는 크로뮴과 같은 전이 금속, 또는 루테늄, 금 또는 플래티넘과 같은 귀금속으로 구성될 수 있다. 또한, 중간층은 이러한 금속의 산화물로 형성될 수 있다. 금속 또는 금속 산화물 중간층은, 예를 들어 ALD (Atomic Layer Deposition) 또는 CVD (Chemical Vapor Deposition)와 같은 전착 또는 기상법에 의해 (나노)구조체, 예를 들어 니켈 (나노)구조체 상에 코팅될 수 있다. 중간층은 일반적으로 이에 제한되지 않지만 전착, 물리 증기 증착, 화학 증기 증착 또는 원자층 증착과 같은 다양한 방법에 의해 적층될 수 있다. 원자층 증착은 높은 종횡비 표면 상에서 적층된 중간층의 최고 컨포멀리티(conformality)를 제공할 수 있고, 따라서 그 때문에 바람직할 수 있다. 코팅 후, 금속 산화물을 이의 상응하는 금속 형태로 환원시키기 위해 환원 분위기(예를 들어, H_2/Ar, 형성 가스(forming gas))에서 어닐링하는 추가 단계가 임의로 수행될 수 있다.

[0173] 양태에서, 활성 캐소드 재료의 스피넬 $LiMn_2O_4$ 층이 형성될 수 있다. 상기 기재되는 바와 같이 MnO_x의 층의 적층 후에, MnO_x로 적층된 기판은 0.1M 내지 3M의 LiOH 또는 $LiNO_3$ 또는 Li2CO3와 같은 리튬염을 함유한 용액에 침

지시키고, 과량의 용액을 제거하기 위해 스핀 코팅을 수행할 수 있다. 다음으로, 예를 들어 350 ℃에서 어닐링 단계는 스피넬 상 $LiMn_2O_4$를 형성하기 위해 수행될 수 있다. 과량의 리튬염은 물로 세정함으로써 추가로 제거될 수 있다. 이렇게 형성된 활성 재료는 일반적으로 10% 내지 80%의 다공성을 가지며, 유리하게는 나중에 제공된 전해질 재료의 부피를 수용할 수 있게 한다.

[0174] 제7 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀의 제조방법에 관한 것이고, 이 방법은 본 개시 내용의 제3 측면의 양태에 따라 복수의 전기 전도성 (나노)구조체를 형성하는 단계, 및 복수의 전기 전도성 구조체 상에 활성 전극 재료의 제1층을 형성하는 단계를 포함하고, 활성 전극 재료의 제1층은 복수의 전기 전도성 구조체의 표면을 컨포멀하게 코팅한다. 다음으로, 고체 전해질층은 활성 전극 재료의 층 위에 적층되고, 활성 애노드 재료의 제2층은 고체 전해질층 위에 형성된다. 활성 전극 재료의 제1층 및 활성 전극 재료의 제2층 중 하나는 캐소드 층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀의 애노드 층을 형성한다. 집전체층은 활성 전극 재료의 제2층 위에 적층될 수 있다.

[0175] 본 개시의 제7 측면에 따른 양태에서, 기판은 전기 전도성층을 포함한다. 양태에서, 기판은, 예를 들어 금속 호일, 예를 들어 알루미늄, 구리, 크로뮴 또는 니켈 호일과 같은 전기 전도성층으로 구성될 수 있다. 복수의 이격된 전기 전도성 (나노)구조체는, 예를 들어 (나노)와이어 또는 (나노)튜브를 포함할 수 있다. 복수의 이격된 전기 전도성 (나노)구조체는, 예를 들어 니켈, 알루미늄, 구리 또는 크로뮴을 포함할 수 있고, 이들은 기판 표면에 사실상 수직으로 배향된 길이 방향을 가질 수 있다. 캐소드 재료는, 예를 들어 망간 (이)산화물 (예를 들어, MnO 또는 MnO_2), 리튬 망간 산화물 (예를 들어, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 또는 Li_2MnO_3), 리튬 망간 니켈 산화물, 리튬 코발트 산화물 (예를 들어, $LiCoO_2$ 또는 $LiCo_2O_4$), 리튬 니켈 산화물 (예를 들어, $LiNiO_2$), 코발트 (II,III) 산화물, 리튬 망간 포스페이트 (예를 들어, $LiMnPO_4$), 리튬 철 포스페이트 (예를 들어, $LiFePO_4$), 리튬 코발트 포스페이트 (예를 들어, $LiCoPO_4$), 리튬 설파이드 (예를 들어, Li_2S), 리튬 티타늄 설파이드 (예를 들어, $LiTiS_2$), 소듐 철 포스페이트, 텅스텐 셀레나이드(tungsten selenide), 바나듐 펜톡사이드 (vanadium pentoxide), 몰리브데늄 다이설파이드(molybdenum disulfide) 또는 황을 함유할 수 있다. 활성 애노드 재료의 층은, 예를 들어 리튬 티타늄 산화물(예를 들어, $Li_4Ti_5O_{12}$), 금속성 리튬, 티타늄 다이옥사이드, 바나듐 펜톡사이드, 실리콘, 그래파이트, 망간(II) 모녹사이드(monoxide), 금속성 마그네슘, 금속성 소듐, 금속성 포타슘, 금속성 게르마늄 또는 금속성 주석을 포함할 수 있다. 유리한 양태에서, 이는 본 개시의 제3 측면의 양태에 따른 방법에 의해 형성될 수 있다. 집전체층은, 예를 들어 금속성 리튬 또는 니켈, 알루미늄, 구리, 크로뮴 또는 아연의 호일을 포함할 수 있고, 본 개시는 이에 제한되지 않는다.

[0176] 본 개시의 제7 측면에 따른 양태에서, 고체 전해질층은 활성 전극 재료의 제1층 상에 적층된다. 고체 전해질층은 활성 전극 재료의 제1층 위에 컨포멀하게 적층될 수 있거나, 예를 들어 기판 표면에 사실상 평평하고 사실상 평행한 상부면과 같이 비-컨포멀하게 적층될 수 있다. 양태에서, 컨포멀하게 코팅된 고체 전해질층과 비-컨포멀하게 코팅된 고체 전해질 층의 조합이 사용될 수 있다. 예를 들어, 제1 고체 전해질층은 활성 전극 재료의 제1층 상에 컨포멀하게 적층될 수 있고, 이후 제2 고체 전해질층은 제1 고체 전해질층 상에 비-컨포멀하게 적층될 수 있다. 고체 전해질 층의 적층은, 예를 들어 전착에 의해 수행될 수 있다. 전착에 의해, 전해질 전구체 용액의 드롭 캐스팅(drop casting) 및 과량의 전구체 용액의 스핀 코팅에 의해, 또는 원자층 증착과 같은 기상 증착에 의해 수행될 수 있다.

[0177] 예를 들어, 양태에서, 고체 전해질층은 리튬 인 옥시나이트라이드(lithium phosphorous oxynitride, LiPON) 또는 고체 복합체 전해질(예를 들어, Li_2S-P_2S_5)을 포함할 수 있다. 고체 LiPON 전해질층은, 예를 들어 적층 챔버 내에서 질소를 첨가하거나 첨가하지 않고, 리튬 tert-부톡사이드(lithium tert-butoxide), 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate) 및 물의 ALD 사이클링에 의해 적층될 수 있다. 이는 캐소드 활성 재료를 고체 전해질에 함침시킨다. 추가로, 예를 들어 50 nm 내지 1 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 고체 전해질층이, 예를 들어 스퍼터 코팅 또는 스핀 코팅에 의해 스택의 상부 위에 적층될 수 있다. 추가적인 적층 후, 스택은 향상된 겔화 또는 소결 목적을 위해, 예를 들어 50 ℃ 내지 350 ℃ 범위 내의 온도에서 열처리될 수 있다.

[0178] 본 개시의 제7 측면에 따른 양태에서, 활성 전극 재료의 제2층은 고체 전해질층 상에 형성된다. 활성 전극 재료의 제2층은 고체 전해질층 상에 컨포멀하게 적층될 수 있거나, 기판에 사실상 평평하고 사실상 평행한 상부면과 같이 비-컨포멀하게 적층될 수 있다. 양태에서, 컨포멀하게 코팅된 활성 전극 재료의 제2층과 비-컨포멀하게 코팅된 층의 조합이 사용될 수 있다. 활성 전극 재료의 제2층의 적층은, 예를 들어 DC 스퍼터링, 열 증발, 원자층 증착 또는 화학 증기 증착과 같은 기상 증착에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 양태에서, 제2 활성

전극 재료는 금속성 리튬일 수 있다. 금속성 리튬의 층은, 예를 들어 0.5 마이크로미터 내지 10 마이크로미터의 범위 내의 두께를 가질 수 있다. 이는, 예를 들어 고체 전해질층 상에 리튬의 열 증발에 의해 적층될 수 있다. 다른 양태에서, 활성 전극 재료의 제2층은, 예를 들어 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 또는 비결정질 TiO_2를 포함할 수 있다. 이러한 활성 애노드 재료는, 예를 들어 DC 스퍼터링 또는 ALD 코팅에 의해 증착된 후, 예를 들어 200 ℃ 내지 400 ℃ 범위 내의 온도에서 어닐링 (소결)될 수 있다. 일부 양태에서, 예를 들어 50 nm 내지 1 마이크로미터 범위 내의 두께를 갖는 알루미늄층 또는 니켈층과 같은 전기 전도성 박층은, 예를 들어, DC 스퍼터링 또는 열 증발에 의해 활성 애노드 재료의 층의 상부 위에 적층될 수 있다.

[0179] 따라서, 배터리 셀은 공기 또는 습기로부터 이를 보호하기 위해, 예를 들어 100 nm 내지 5 마이크로미터의 범위 내의 두께를 갖는 폴리디메톡시실란 (PDMS)층 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트)층과 같은 폴리머층으로 코팅될 수 있다. 폴리머층은, 예를 들어 스핀 코팅, 블레이드 코팅, 또는 드롭 캐스팅에 의해 적용된 후, 예를 들어 20 ℃ 내지 150 ℃ 범위 내의 온도에서 경화될 수 있다.

[0180] 제8 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀의 제조방법에 관한 것이고, 이 방법은, 기판 상에 복수의 이격된 전기 전도성 구조체를 형성하는 단계; 본 개시의 제6 양태의 방법에 따라 복수의 이격된 전기 전도성 구조체 상에 활성 전극 재료의 제1층을 형성하는 단계로, 여기서 활성 전극 재료의 제1층은 복수의 전기 전도성 구조체의 표면을 컨포멀하게 코팅하는 것인, 단계; 활성 전극 재료의 제1 층 위에 고체 전해질층을 적층시키는 단계; 및 고체 전해질 층 위에 활성 전극 재료의 제2층을 적층시키는 단계;를 포함한다. 활성 전극 재료의 제1층 및 활성 전극 재료의 제2층 중 하나는 캐소드 층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀의 애노드 층을 형성한다. 집전체층은 활성 전극 재료의 제2층 위에 적층될 수 있다.

[0181] 제9 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시의 제9 측면에 따른 방법은, 본 개시의 제7 또는 제8 측면의 양태에 따라 복수의 고체 배터리 셀을 제조하는 단계; 및 인접한 고체 배터리 셀들 사이에 고체 전해질이 제공되는 복수의 고체 배터리 셀의 스택을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0182] 제10 측면에 따르면, 본 개시는 고체 배터리 셀에 관한 것이다. 본 개시의 제10 측면에 따른 고체 배터리 셀의 예는 도 19에 개략적으로 도시된다. 도시된 실시예에서, 고체 배터리 셀(80)은 복수의 이격된 전기 전도성 구조체(70)를 포함한다. 더욱 구체적으로, 도 19는 복수의 이격된 전기 전도성 구조체(70)가 이들 구조체가 제공되는 기판(10)에 사실상 수직인 방향을 따라 정렬된다. 이는 단지 예시이며, 본 개시의 제10 측면의 양태에서, 다른 배향, 형상 및/또는 형태가 사용될 수 있다. 도 19에 도시되는 바와 같이, 복수의 이격된 전기 전도성 구조체(70)는 중간층(71)으로 컨포멀하게 코팅되고, 중간층(71)은 활성 전극 재료의 제1층(72)으로 컨포멀하게 코팅된다. 고체 배터리 셀(80)은 활성 전극 재료의 제1층(72) 위에 고체 전해질 층(73)을 추가로 포함한다. 도시된 실시예에서, 고체 전해질 층(73)은 비-컨포멀하게 제공되며, 사실상 평평하고 사실상 기판(10)의 표면에 평행한 상부면을 갖는다. 그러나, 이는 단지 예시이며, 본 개시가 이에 제한되지 않는다. 고체 배터리 셀(80)은 고체 전해질 층(73) 위에 활성 전극 재료의 제2층(74)을 추가로 포함한다.

[0183] 본 개시의 제10 측면의 양태에 따른 고체 배터리 셀(80)에서, 중간층(71)은, 예를 들어 전이 금속 산화물층, 귀금속층 또는 귀금속 산화물층을 포함할 수 있다. 이는, 예를 들어 0.5 nm 내지 30 nm 범위 내의 두께를 가질 수 있다. 활성 전극 재료의 제1층(72) 및 활성 전극 재료의 제2층(74) 중 하나는 캐소드 층을 형성하고, 다른 하나는 고체 배터리 셀(80)의 애노드 층을 형성한다.

[0184] 본 개시의 제10 측면의 배터리 셀은, 예를 들어 방전시 장치의 전달된 전위 또는 전류를 증가시키기 위해 배터리 또는 배터리 팩(pack)에 적층될 수 있다.

[0185] 제11 측면에 따르면, 본 개시는 본 개시의 제10 측면의 양태에 따른 적어도 하나의 고체 배터리 셀을 포함하는 고체 배터리에 관한 것이다. 도 20은 이러한 고체 배터리(90)의 실시예의 단면을 개략적으로 도시한다. 도 20에 도시된 실시예에서, 고체 배터리(90)는 도 19에 도시된 실시예에 대응하는 단일 고체 배터리 셀(80)을 포함한다. 그러나, 본 개시는 이에 제한되지 않는다. 또한, 본 개시의 제11 측면에 따른 고체 배터리(90)는 하나 초과, 예를 들어 2개, 예를 들어 복수의 고체 배터리 셀(80)(도시되지 않음)을 포함할 수 있다.

[0186] 도 20에 도시된 고체 배터리에서, 복수의 전기 전도성 구조체(70)는 배터리(90)의 제1 집전체의 기능을 갖는다. 고체 배터리(90)는 활성 전극 재료의 제2층(74) 위에 제2 집전체(75), 및 캡슐화층(encapsulation layer)(76)을 더 포함한다.

[0187] 앞선 설명은 본 개시의 특정 양태를 설명한다. 그러나, 상술한 내용이 텍스트로 얼마나 상세하게 기재된다 하더라도, 본 개시는 다양한 방식으로 실시될 수 있음이 이해될 것이다. 본 개시의 특정한 특징 또는 측면을 기

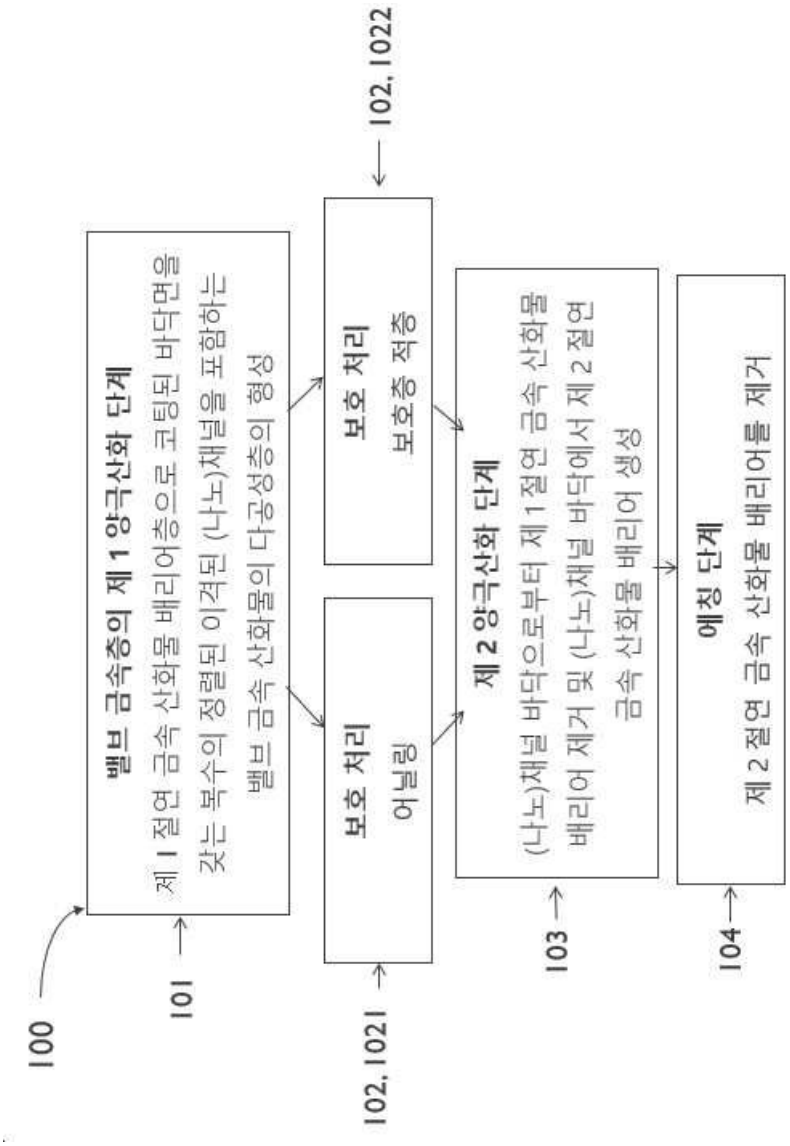
술할 때 특정 용어의 사용은, 그 용어와 관련되는 본 개시의 특징 또는 측면의 임의의 특정한 특성을 포함하도록 제한되도록 본 명세서에서 그 용어가 재정의되는 것을 의미해서는 안된다는 점에 주의해야 한다.

[0188] 바람직한 양태, 특정한 구성 및 형태 및 재료가 본 개시에 따른 장치에 대해 본 명세서에서 논의되지만, 본 개시의 범위에서 벗어나지 않고 형태 및 상세의 다양한 변형 또는 변경이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 단계들은 본 개시의 범위 내에서 기재되는 방법에 추가 또는 삭제될 수 있다.

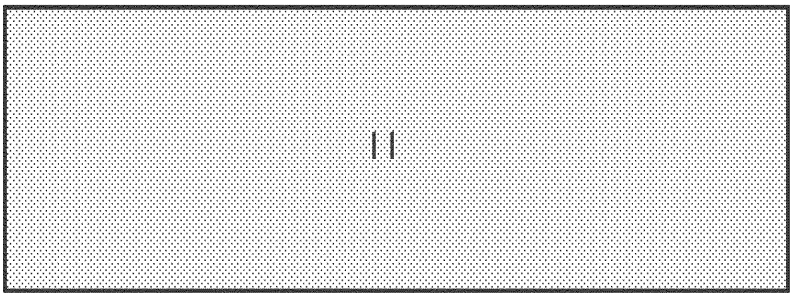
[0189] 상기의 상세한 설명 및 본 개시의 요약은 장치를 제조하는 방법에 초점을 두었지만, 본 개시는 또한 상기 기재된 바와 같은 임의의 양태 중 어느 것에 따른 방법을 사용하여 얻어진 패턴화된 층을 포함하는 장치에 관한 것이다.

도면

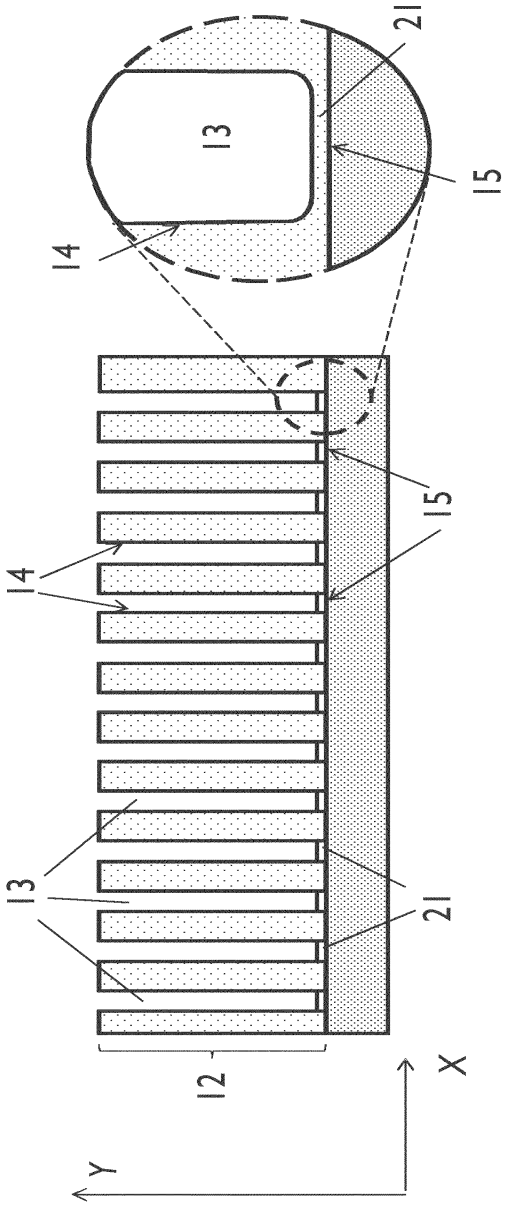
도면1



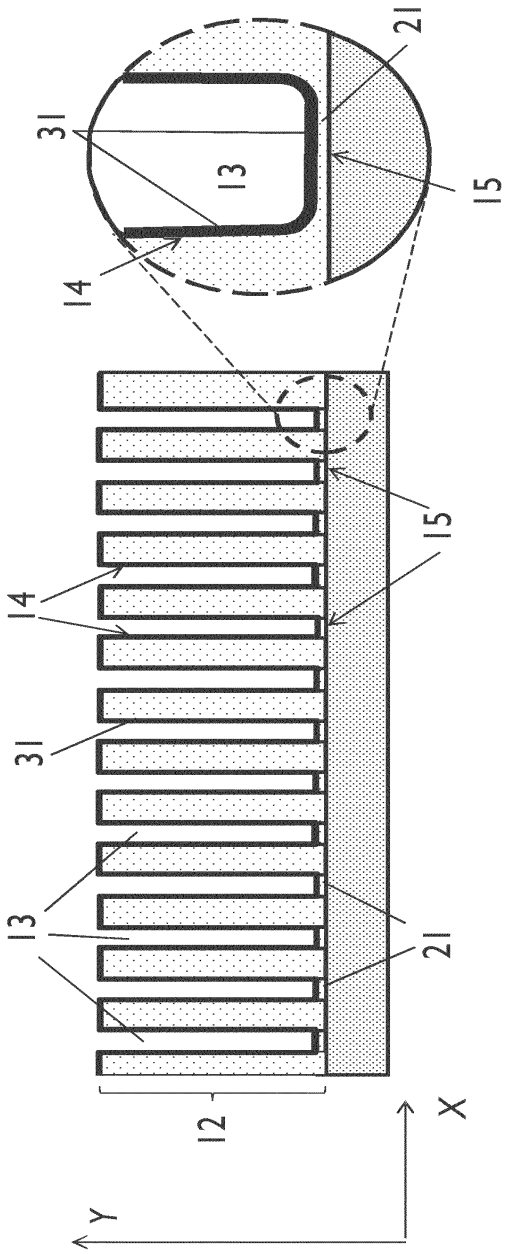
도면2



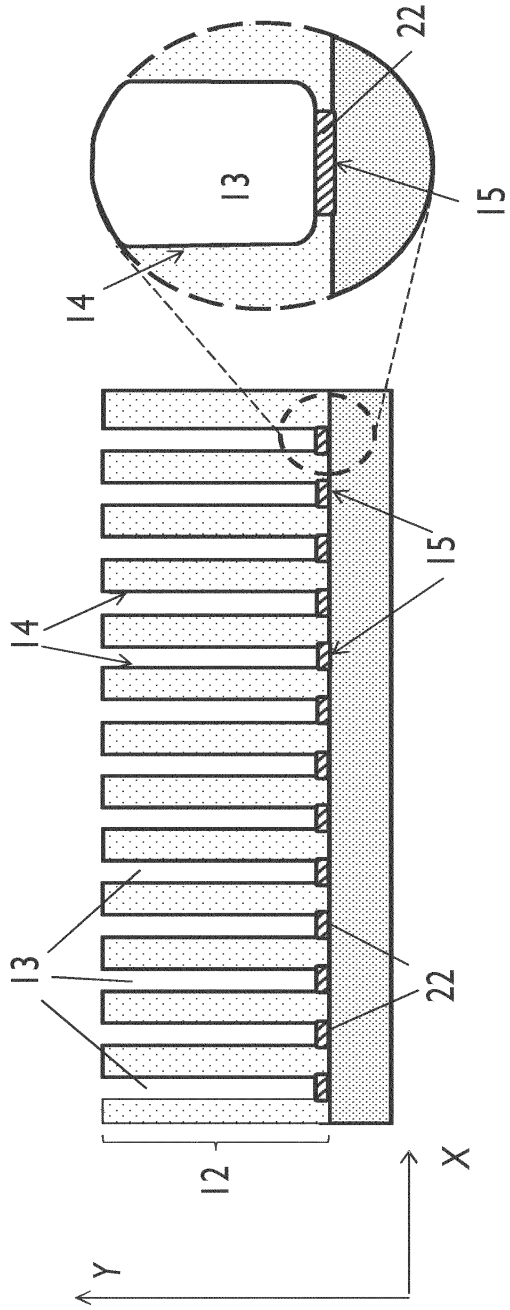
도면3



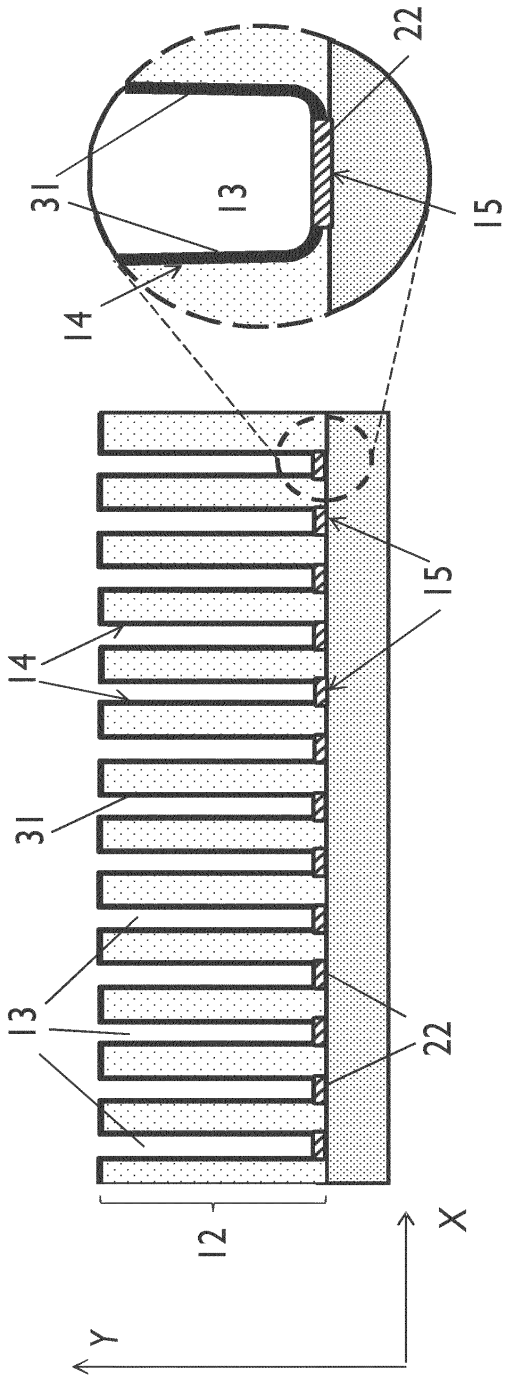
도면4



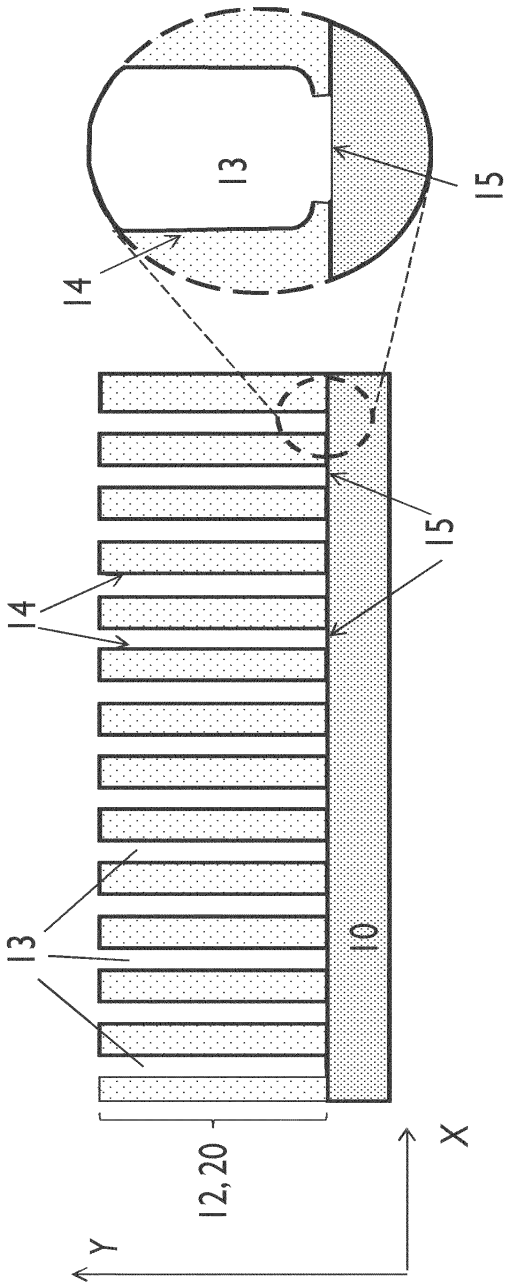
도면5



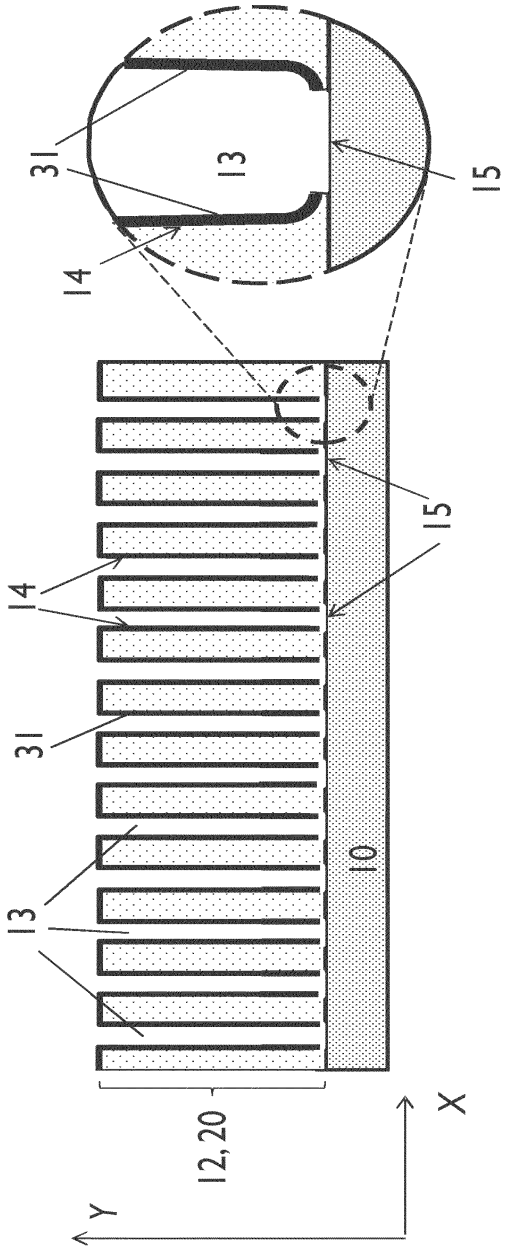
도면6



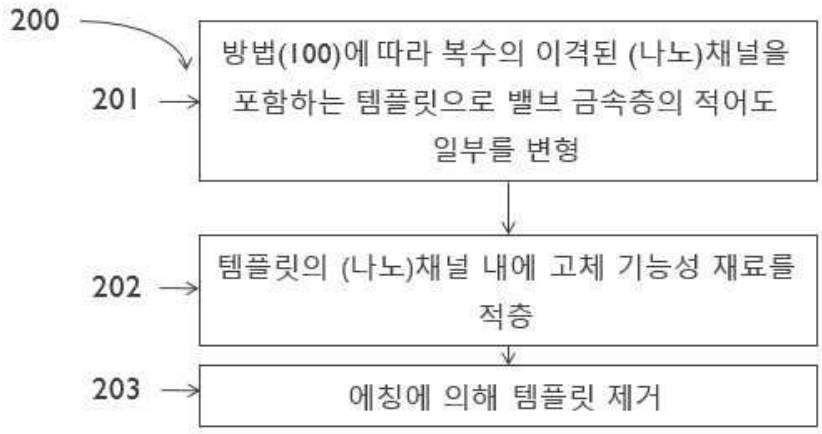
도면7



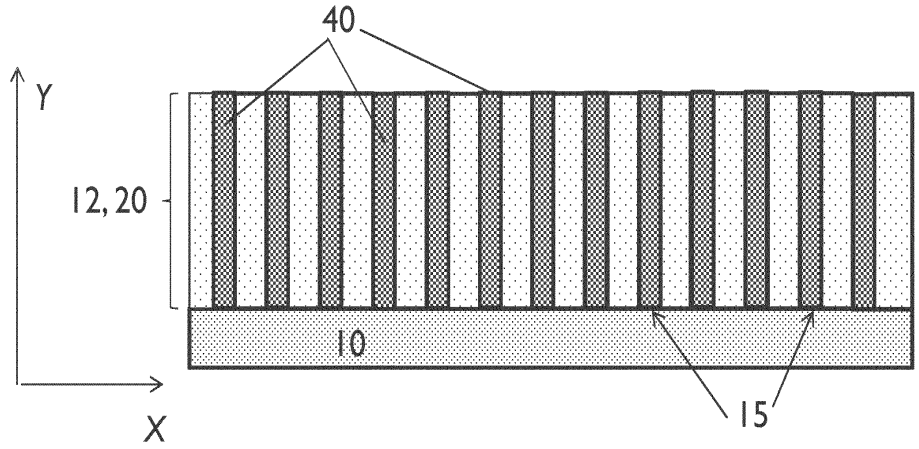
도면8



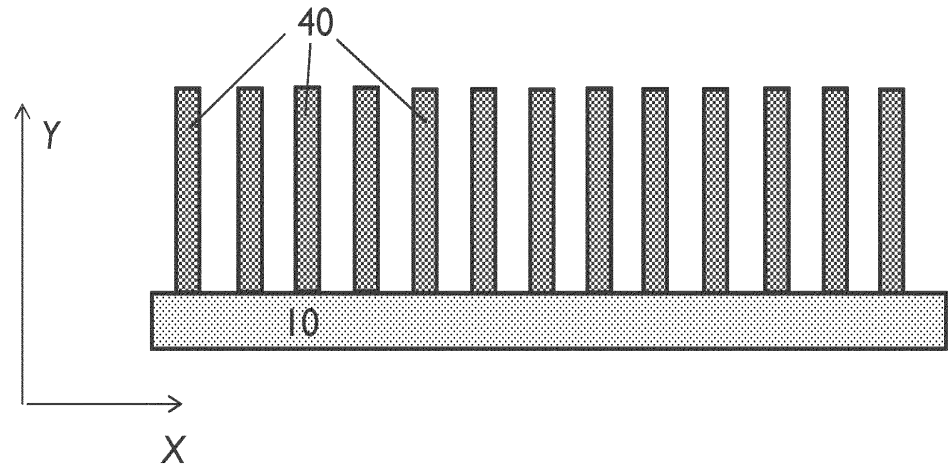
도면9



도면10



도면11



도면12

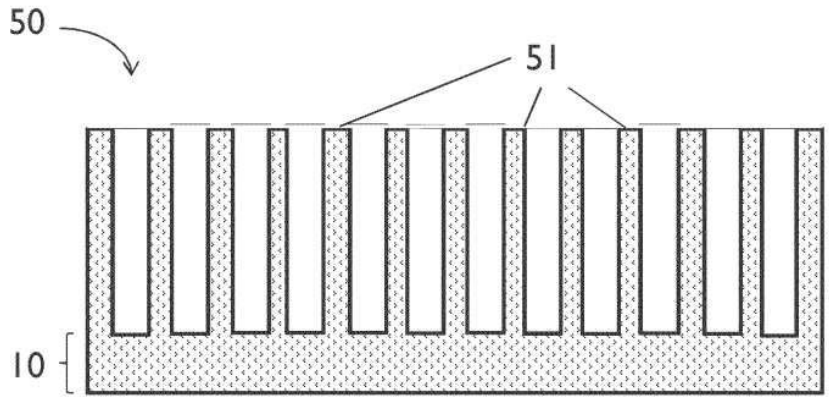


FIG 12(a)

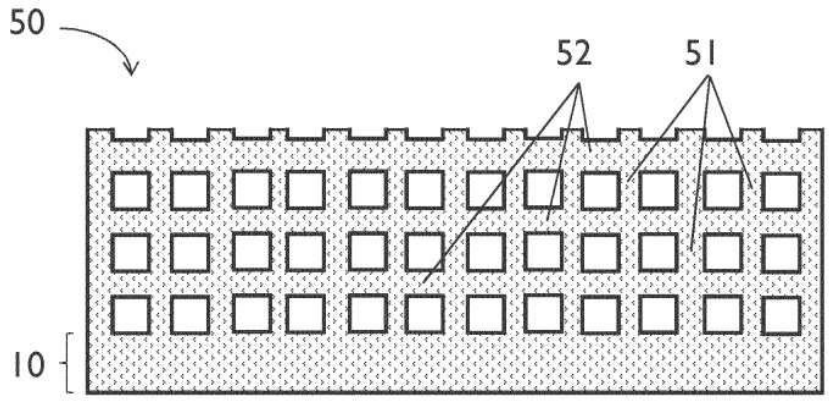
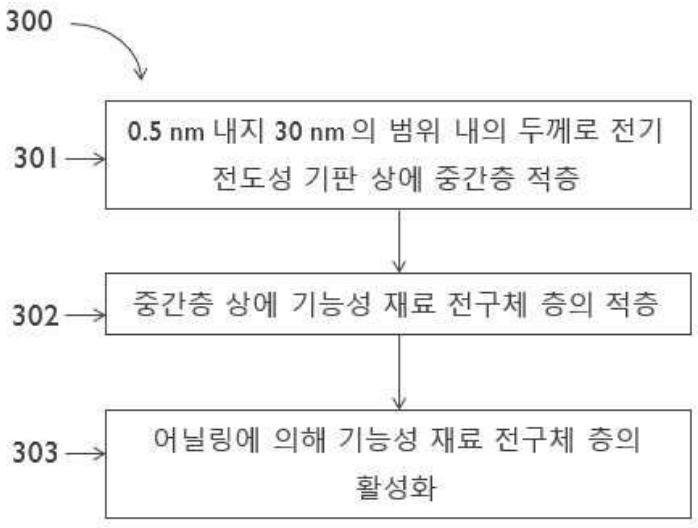
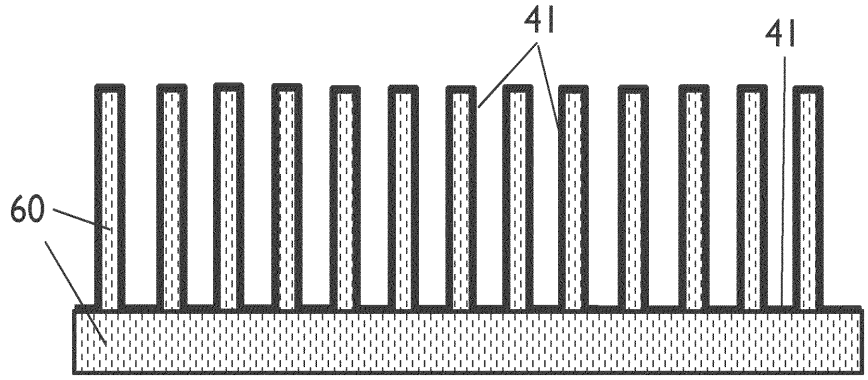


FIG 12(b)

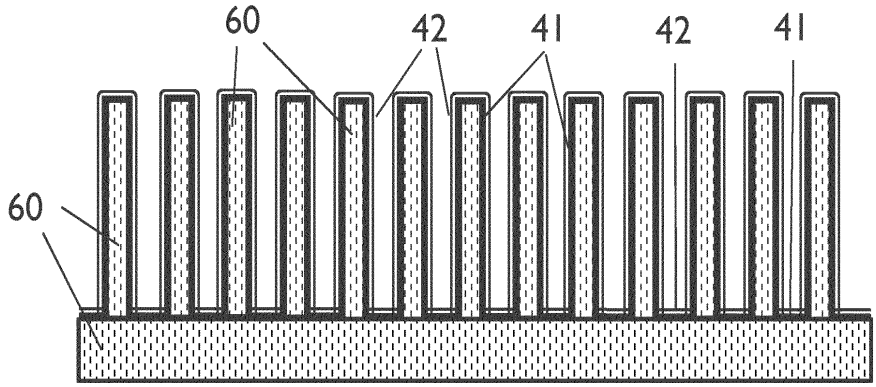
도면13



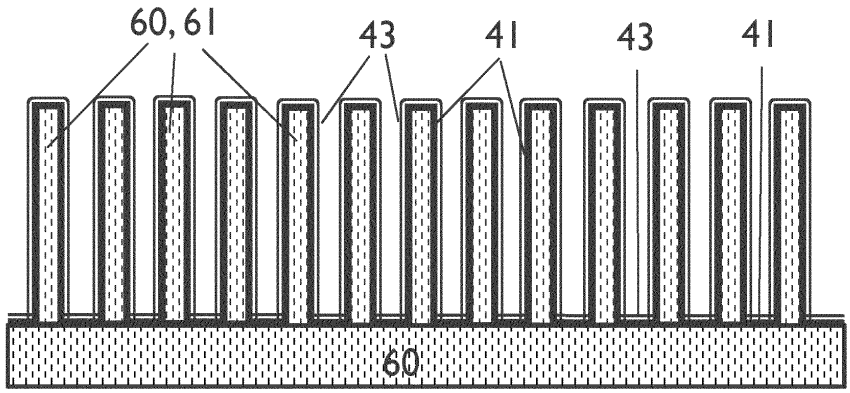
도면14



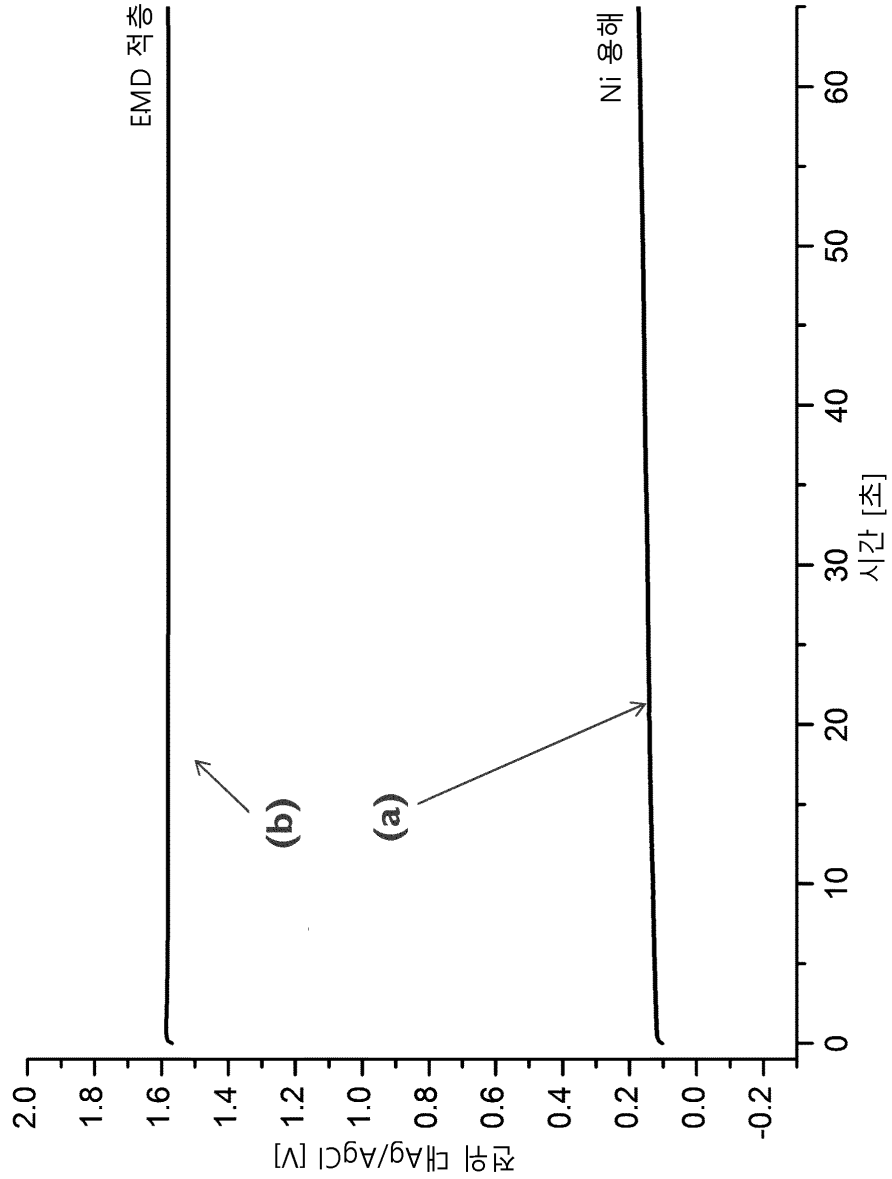
도면15



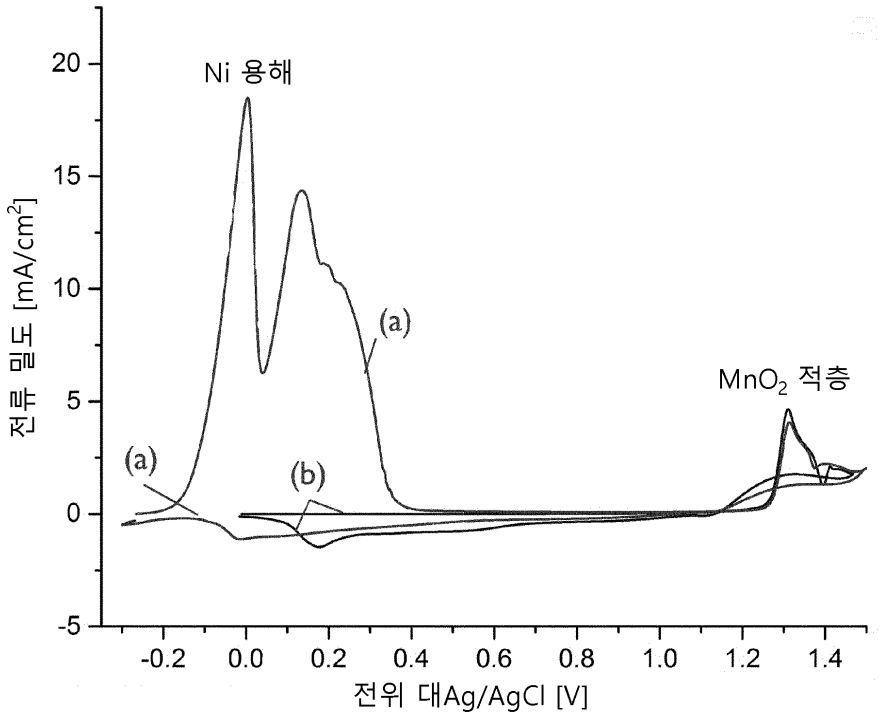
도면16



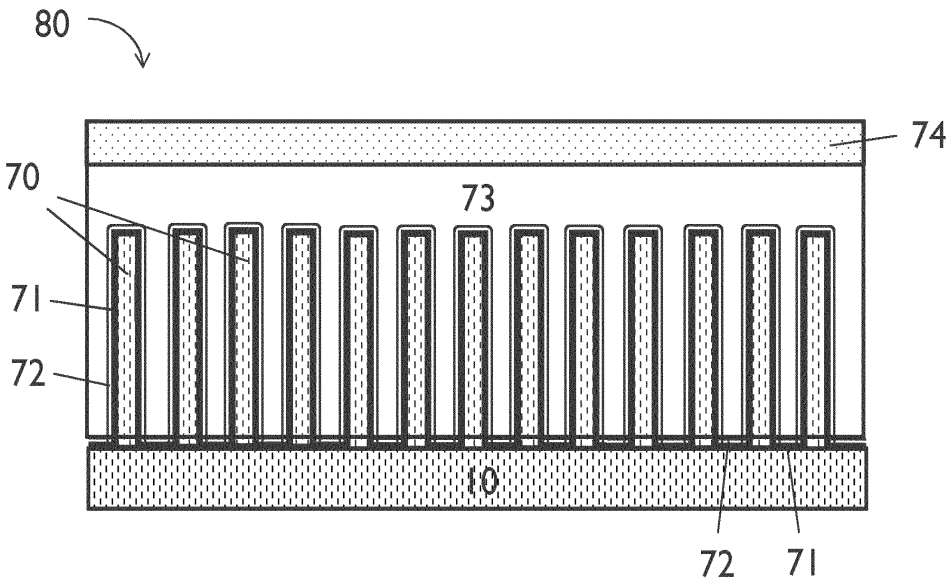
도면17


EMD 적층
Ni 용해
(b)
(a)
전위 대Ag/AgCl [V]
시간 [초]
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
0
10
20
30
40
50
60

도면18


Ni 용해
(a)
MnO_2 적층
(a)
(b)
전류 밀도 [mA/cm^2]
전위 대Ag/AgCl [V]
20
15
10
5
0
-5
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4

도면19


80
74
70
73
71
72
10
72
71

도면20

