(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월22일
(11) 등록번호 10-2535137
(24) 등록일자 2023년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7034189
(22) 출원일자(국제) 2015년05월12일
심사청구일자 2020년04월22일
(85) 번역문제출일자 2016년12월06일
(65) 공개번호 10-2017-0003641
(43) 공개일자 2017년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/030336
(87) 국제공개번호 WO 2015/175509
국제공개일자 2015년11월19일
(30) 우선권주장
61/992,121 2014년05월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20120070741 A1*
KR1020110044158 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
암프리우스, 인코포레이티드
미국, 캘리포니아 94538, 프레몬트, 페이지 애비뉴 1180
(72) 발명자
왕, 웨이지
미국, 캘리포니아 94087, 써니베일, 메리 애비뉴 874
리우, 주킨
미국, 캘리포니아 94086, 써니베일, 스타브러쉬 드라이브 644
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 박윤원

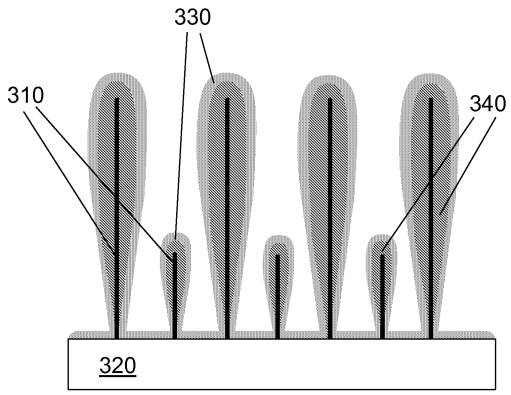
전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **나노와이어 상에 구조적으로 제어된 실리콘의 증착**

(57) 요 약

리튬 이온 배터리 전극을 위한 나노구조물 및 제작 방법이 본 명세서에서 제공된다. 일부 실시예에서, 실리콘 코팅물로 코팅된 나노구조물 템플릿이 제공된다. 실리콘 코팅물은 논-컨포멀이고, 더 많은 다공층 및 논-컨포멀이고 더 많은 다공성 층 상에 컨포멀이면서 더 밀도 있는 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 두 개의 서로 다른 증착 공정, 가령, 논-컨포멀 층을 증착하기 위한 PECVD 공정 및 컨포멀 층을 증착시키기 위한 열적 CVD 공정이 사용된다. 나노구조물을 포함하는 애노드는, PECVD 방법 또는 열적 CVD 방법 단독으로 사용하여 제조된 애노드 보다 더 긴 사이클 수명을 가진다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 4/0428 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/386 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
한, 송
미국, 캘리포니아 94404, 포스터 씨티, 콘스티튜션 드라이브 892
본스테인, 조나단
미국, 캘리포니아 95014, 쿠퍼티노, 스탈링 코트 22460
스테판, 콘스탄틴 이오넬
미국, 캘리포니아 95136, 산 호세, 코르테 드 블랑코 896

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 배터리를 위한 애노드에 있어서, 상기 애노드는,

a) 기판과,

b) 상기 기판에 박힌 나노와이어 템플릿과,

c) 상기 나노와이어 템플릿을 실질적으로 코팅하는 제1 실리콘 층 - 상기 제1 실리콘 층은 제1 밀도를 갖고, 제1 실리콘 층은 나노와이어 템플릿에 논-컨포멀(non-conformal)함 - 과,

d) 상기 제1 실리콘 층과 노출된 나노와이어 템플릿 위의 제2 실리콘 층 - 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 제1 밀도보다 더 높은 밀도를 가짐 - 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제1 밀도는 2.2 g/cm^3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제1 밀도는 2.1 g/cm^3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 2.25 g/cm^3 초과의 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 밀도보다 적어도 0.05 g/cm^3 큰 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 밀도보다 적어도 0.15 g/cm^3 큰 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 아래 놓인 표면에 컨포멀한 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 제1 실리콘 층의 수소 함량은 적어도 10 원자%인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층의 수소 함량은 단지 5 원자%인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한

애노드.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 나노와이어 템플릿은 실리사이드 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 제1 실리콘 층은, 나노와이어 템플릿 내 코팅된 나노와이어의 최대 지름에서, 5 내지 20 미크론의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 5 내지 500 나노미터 두께인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 5 내지 100 나노미터 두께인 것을 특징으로 하는 리튬 배터리를 위한 애노드.

청구항 15

리튬 배터리에 있어서, 상기 리튬 배터리는,

제 1 항의 애노드와,

리튬-포함한 캐소드와,

상기 애노드와 상기 캐소드 모두와 이온 교환하는 전해질을 포함하는 리튬 배터리.

청구항 16

리튬 배터리를 위한 애노드를 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법은,

기판을 제공하는 단계와,

상기 기판으로부터 나노와이어를 성장시키는 단계와,

PECVD 방법을 사용하여, 나노와이어 위에 제1 실리콘 층을 증착시키는 단계와,

열적 CVD 방법을 사용하여, 상기 제1 실리콘 층, 상기 나노와이어 및 상기 기판 위에 제2 실리콘 층을 증착시키는 단계를 포함하는 리튬 배터리를 위한 애노드를 제조하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 PECVD 방법은 확장형 열적 플라즈마(ETP) 방법인 것을 특징으로 하는 애노드를 제조하는 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 나노와이어는 실리사이드 나노와이어인 것을 특징으로 하는 애노드를 제조하는 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 열적 CVD 방법 동안의 압력은 2 Torr 미만인 것을 특징으로 하는 애노드를 제조하는 방법.

청구항 20

리튬 배터리를 위한 애노드로서,

a) 기판,

b) 상기 기판에 박힌(rooted) 나노와이어 템플릿,

c) 상기 나노와이어 템플릿을 실질적으로 코팅하는 제1 실리콘 층 - 상기 제1 실리콘 층은 제1 밀도를 갖고, 제1 실리콘 층은 나노와이어 템플릿의 단부에서 두껍고 기판에 가까운 나노와이어 템플릿의 루트(root)에서 얇음 - , 및

d) 상기 제1 실리콘 층과 노출된 나노와이어 템플릿 위의 제2 실리콘 층 - 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 밀도보다 더 높은 밀도를 가짐 - 을 포함하는, 애노드.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층에 컨포멀한, 애노드.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

리튬 배터리를 위한 애노드로서,

a) 기판,

b) 상기 기판에 박힌 복수의 나노와이어,

c) 복수의 나노와이어를 실질적으로 코팅하는 제1 실리콘 층 - 상기 제1 실리콘 층은 제1 밀도를 가짐 - , 및

d) 제1 실리콘 층 및 복수의 나노와이어의 노출된 부분 위의 제2 실리콘 층 - 상기 제2 실리콘 층은 제1 실리콘 층의 밀도보다 높은 밀도를 가짐 - 을 포함하며,

기판 상의 실리콘은 불연속임 및 기판 상의 실리콘은 2 미크론 미만의 두께를 가짐 중 적어도 하나를 특징으로 하는, 애노드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련된 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2014년 5월 12일에 출원된 미국 가특허 출원 번호 제61/992,121호에 대해 우선권을 청구하며, 그 전체가 모든 목적으로 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0003] 정부 지원의 진술

[0004] 본 명세서에 기술되고 청구된 본 발명은 미국 에너지부의 계약 제DE-EE0005474하에 의해 공급된 펀드를 일부 사용하여 이루어진 것이다. 정부는 본 발명에 특정 권리를 가진다.

[0005] **본 발명의 배경기술**

[0006] 본 발명의 기술 분야

[0007] 본 발명은 일반적으로 나노구조물에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로, 배터리 애노드에서 유용한 멀티층의 실리콘 나노와이어 구조물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0008] 리튬 배터리 애노드 내의 실리콘을 사용하기 위한 방법을 찾으려고 많은 노력을 해왔다. 실리콘은 현재 사용되는 그라파이트보다 열배의 리튬 용량을 가지기 때문에 훨씬 장래성을 가진다. 그러나, 불행하게도, 너무나 많은

리튬을 흡수하여, 실리콘은 400% 팽창하고, 이는 대개 실리콘의 부스러짐 및 짧은 배터리 수명을 초래한다.

발명의 내용

[0009] 일 태양에서, 리튬 배터리를 위한 애노드가 제공되는데, 상기 애노드는 기판과, 상기 기판에 박힌 나노와이어 템플릿과, 상기 나노와이어 템플릿을 실질적으로 코팅하는 제1 실리콘 층 - 상기 실리콘 층은 제1 밀도를 가짐 - 과, 상기 제1 실리콘 층과 노출된 나노와이어 템플릿 위의 제2 실리콘 층 - 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 밀도보다 더 높은 밀도를 가짐 - 을 포함한다. 다양한 실시예에 따르면, 제1 밀도는 2.2 g/cm^3, 2.1 g/cm^3, 2.0 g/cm^3, 1.9 g/cm^3, 1.8 g/cm^3, 또는 1.7 g/cm^3 미만일 수 있다. 제2 실리콘 층은 일부 실시예에서 2.25 g/cm^3 보다 더 큰 밀도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 제2 실리콘 층은 제1 실리콘 층의 밀도보다 적어도 0.05 g/cm^3 또는 0.15 g/cm^3 큰 밀도를 가진다.

[0010] 제1 실리콘 층은 나노와이어 템플릿에 대해 논-컨포멀(non-conformal)하다. 일부 실시예에서, 제2 층은 기초 표면에 대해 컨포멀하다. 일부 실시예에서, 제1 실리콘 층의 수소 함량은 적어도 10%이다. 동일하거나 다른 실시예에서, 제2 실리콘 층의 수소 함량은 단지 5%이다. 다양한 실시예에 따르면, 나노와이어 템플릿은 전도성일 수 있고, 실리사이드 나노와이어를 포함할 수 있다. 예시는 니켈 실리사이드 나노와이어 템플릿이다.

[0011] 일부 실시예에서, 제1 실리콘 층은 최대 지름에서 약 5 내지 20 미크론의 구께를 가진다. 일부 실시예에서, 제2 실리콘 층은 약 5 내지 500 나노미터 두께, 가령 약 5 내지 100 나노미터 두께이다.

[0012] 본 개시물의 또 다른 양태는 상기 기술된 애노드, 리튬-포함한 캐소드 및 상기 애노드와 상기 캐소드 모두와 이온 교환하는 전해질을 포함하는 리튬 배터리에 관한 것이다.

[0013] 본 개시물의 또 다른 양태는 제1 밀도를 가진 제1 실리콘 층과, 상기 제1 실리콘 층 위의 제2 실리콘 층 - 상기 제2 실리콘 층은 상기 제1 실리콘 층의 밀도보다 더 높은 밀도를 가짐 - 을 포함하는 나노구조물에 관한 것이다. 다양한 실시예에 따르면, 제1 밀도는 2.2 g/cm^3, 2.1 g/cm^3, 2.0 g/cm^3, 1.9 g/cm^3, 1.8 g/cm^3, 또는 1.7 g/cm^3 미만일 수 있다. 제2 실리콘 층은 일부 실시예에서 2.25 g/cm^3 보다 더 큰 밀도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 제2 실리콘 층은 제1 실리콘 층의 밀도보다 적어도 0.05 g/cm^3 또는 0.15 g/cm^3 큰 밀도를 가진다. 일부 실시예에서, 나노구조물은 제1 실리콘 와이어 내의 나노와이어를 포함한다. 나노와이어는 기판에 박혀서 성장될 수 있다.

[0014] 본 개시물의 또 다른 양태는 리튬 배터리를 위한 애노드를 제조하는 방법에 관한 것인데, 상기 방법은 기판을 제공하는 단계와, 상기 기판으로부터 나노와이어를 성장시키는 단계와, PECVD 방법을 사용하여, 나노와이어 위에 제1 실리콘 층을 증착시키는 단계와, 열적 CVD 방법을 사용하여, 상기 제1 실리콘 층, 상기 나노와이어 및 상기 기판 위에 제2 실리콘 층을 증착시키는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 나노와이어는 실리사이드 나노와이어이다. 일부 실시예에서, PECVD 방법은 확장형 열적 플라즈마(ETP) 방법이다.

[0015] 이들 및 다른 양태는 아래 도면을 참조하여 추가로 기술된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 상기 양태 및 다른 것들은 당업자가 첨부 도면과 함께 읽을 때, 기술된 실시예의 이하의 설명으로부터 용이하게 이해될 것이다.

도 1은 나노와이어의 개략도이고, 그 위에 실리콘 층이 열적 CVD(화학 증기 증착법)를 사용하여 증착되었다.

도 2는 나노와이어의 개략도이고, 그 위에 실리콘 층이 PECVD(플라즈마 향상된 화학 증기 증착법)를 사용하여 증착되었다.

도 3은 나노와이어의 개략도이고, 그 위에, 본 발명의 실시예에 따라 제1 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되고 나서, 제2 실리콘 층이 열적 CVD를 사용하여 증착되었다.

도 4는 나노와이어의 SEM(스캐닝 전자 현미경) 상면도이고, 그 위에 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되었다.

도 5는 나노와이어의 SEM 상면도이고, 그 위에, 본 발명의 실시예에 따라 제1 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되고 나서, 제2 실리콘 층이 열적 CVD를 사용하여 증착되었다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라, PECVD 실리콘의 내부 코어 및 열적 CVD 실리콘의 외부 층을 가진 나노구조물의 SEM 단면도이다.

도 7은 템플릿 나노와이어 상의 논-컨포멀 실리콘 코팅물의 표현의 개략도를 나타낸다.

도 8a 및 8b는 템플릿된 PECVD + 열적 CVD(TCVD) Si 층, 템플릿된 PECVD만의 Si 층 및 템플릿된 TCVD만의 층을 가진 전극에 대한, 커패시티 대 사이클 수 및 커패시티 리텐션(capacity retention) 대 사이클 수를 나타낸 그래프이다.

도 9a는 특정한 실시예에 따라, 본 명세서에 기술된 전극을 사용하는 부분적으로 조립된 전자화학 전지의 평면도의 개략도이다.

도 9b는 특정한 실시예에 따라, 본 명세서에 기술된 전극을 사용하는 부분적으로 조립된 전자화학 전지의 전극 스택의 단면도의 개략도이다.

도 10a-10c는 특정 실시예에 따라, 전지를 형성하기 위하여 두 장의 분리기와 함께 권취된 전극의 다양한 개략도이다.

도 11a 및 11b는 특정 실시예에 따라, 복수의 전지를 포함하는 스택형 셀의 단면도와 사시도의 개략도이다.

도 12는 특정 실시예에 따라, 권취된 원통형 셀의 단면도의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 특정한 실시예는 실리사이드 나노와이어 상의 실리콘 증착 맥락에서 기술된다. 그러나, 통상의 기술자는 본 명세서에 기술된 물질과 방법은, 구체적인 특징이 있는 층을 생성하기 위해 증착을 조절하는데 유용한 다른 여러 맥락에서의 응용예를 가진다는 것을 용이하게 알 것이다. 예를 들어, 다양한 실시예는 나노와이어를 참조하여 본 명세서에서 기술된다. 그러나, 다르게 진술되지 않는 한, 본 명세서의 참조인 나노와이어는 미국 특허 번호 8,257,866에 기술된 바와 같은 다른 타입, 가령, 나노튜브, 나노입자, 나노스피어, 나노막대, 나노위스커(nanowhisker) 등과 같은 나노구조물을 포함하고, 본 명세서의 참조로서 포함된다.

[0018] 일반적으로, 용어 "나노구조물"은 약 1 미크론 미만의 적어도 하나의 치수를 가진 구조물을 말한다. 예를 들어, 이러한 치수는 나노구조물(가령, 실리사이드 템플릿 나노와이어)의 지름, 템플릿 위에 형성된 쉘의 두께(가령, 무정형 실리콘 층의 두께) 또는 다른 나노구조물 치수일 수 있다. 최종 코팅된 구조물의 전체적인 치수(길이 및 지름)는 나노스케일에 있지 않을 수 있다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 최종 구조물은 가장 큰 지름에서 두께가 약 10 미크론이고, 지름이 약 100 나노미터이고 길이가 20 미크론인 템플릿 위에 코팅된 층을 포함할 수 있다. 이러한 전체적인 구조물에서 가장 큰 지름이 약 10.1 미크론이고 길이가 20미크론이지만, 템플릿의 치수 때문에 일반적으로 "나노구조물"이라고 할 수 있다. 특정 실시예에서, 용어 "나노와이어"는 연장된 템플릿 구조물 위에 위치된 나노스케일의 쉘이 있는 구조물을 말한다.

[0019] (나노구조물의 측정한 경우와 같은) 나노와이어는 1, 전형적으로 적어도 2, 좀 더 빈번하게는 적어도 약 4 보다 큰 종횡비를 가진다. 특정 실시예에서, 나노와이어는 적어도 약 10 및 심지어 적어도 약 100 또는 500의 종횡비를 가진다. 나노와이어는 다른 전극 구성(가령, 전도성 기판, 다른 활성 물질 구조물 또는 전도성 첨가제)에 연결하기 위해 더 큰 치수의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 나노와이어는 기판에 박혀서, 나노와이어의 대부분의 말단(또는 다른 부분)이 기판과 접촉하게 될 수 있다. 두 개의 다른 치수가 작고 확장이 가능한 인접 공간이 있기 때문에, 리튬화 동안에 나노와이어에 축적되는 내부 응력(가령, 실리사이드 템플릿 위에 위치된 나노-쉘의 팽창)도 작아지고 나노와이이와 분리되지 않는다(더 큰 구조물에서 발생하는 것과 같이). 나노와이어의 특정 치수(가령, 전체 지름 및/또는 쉘 두께)는 사용된 활성 물질의 대응되는 골절 레벨 아래로 유지된다. 또한, 나노와이어는 나노와이어의 연장된 구조물 때문에, 템플릿 구조물의 높이에 해당하는 전극 표면의 단위 면적당 비교적 높은 커패시티를 허용한다. 이는 비교적 높은 종횡비 및 기판으로의 말단 연결을 초래한다.

[0020] 우선, 실리콘 나노구조물은 순수한 실리콘이 아닌 나노와이어 템플릿 구조물을 성장시키고, 실리콘으로 템플릿을 코팅함에 의해 제조될 수 있다. 열적 CVD(화학 증기 증착), HWCVD(핫-와이어 CVD), 및/또는 PECVD(플라즈마 향상형 화학 증기 증착)이 실리콘을 증착하는데 사용될 수 있다.

[0021] 실리콘을 나노와이어에 증착시킬 때, 다양한 증착 공정은 다양한 프로필을 생성한다. 예를 들어, 열적 CVD는 컨포멀 무정형 Si 코팅물을 생성한다. HWCV(촉매 CVD라고도 알려짐)는 나노와이어의 끝단에서 더 두껍고, 기판 근처의 나노와이어의 뿌리에서 더 얇은 높은 밀도의, 논-컨포멀 무정형 Si 코팅물을 제조한다. 또한, PECVD는 나

노와이어의 말단에서 더 두껍고, 기판 근처의 나노와이어의 뿌리에서 더 얇은 논-컨포멀 무정형 Si 코팅물을 생성하나, 코팅물은 많고 작은 공간을 가진 낮은 밀도를 가진다.

[0022] 도 1은 나노와이어의 개략도이고, 그 위에 컨포멀(conformal) 실리콘 층이 열적 CVD(화학 증기 증착법)를 사용하여 증착되었다. 나노와이어 템플릿(nanowire template, 110)은 기판(120)으로부터 성장된다. 실리콘 층(130)은 나노와이어 템플릿(110)상에 증착된다. 실리콘 층(130)은 나노와이어(110)와 기판(120) 모두를 코팅하고, 코팅물은 모든 곳에서 대략 동일한 두께를 가진다는 것에 유의한다.

[0023] 도 1에 도시된 구조물에 대한 하나의 장점은 그 구조물이 매우 밀도있다는 것이다. 이러한 구조물로 제조된 애노드가 배터리에서 사이클될 때, 열적 CVD에 의해 형성된 실리콘이 매우 밀도 있기 때문에, 실리콘 상에 형성되는 고체 전해질 인터페이스(SEI) 층은 매우 얇아진다. 도 1에 도시된 구조물에 대한 단점 중 하나는 나노와이어의 뿌리에 실리콘의 층이 두껍다는 것이다. 이러한 구조물을 사용하여 제조된 애노드가 배터리에서 사이클될 때, 실리콘 층에서 많은 팽창과 수축이 있다. 뿌리 영역에서의 팽창은 Si 층의 주름 및 나노와이어의 박리를 유도하여 배터리 오동작을 야기할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 템플릿 내의 나노와이어가 정확하게 평행하지 않기 때문에, 또 다른 단점이 발생한다. 대신에, 나노와이어는 서로 다른 각도로 성장하고, 아주 종종 클러스터(cluster)로 성장한다. 나노와이어는 모두 동일한 길이를 가지지 않는다. 열적 CVD에 의해 코팅될 때, 이부짧은 나노와이어와 함께, 클러스터의 뿌리 영역은 연속적인 실리콘 층을 형성할 수 있고, 이는 또한 박리를 야기할 수 있다.

[0024] 도 2는 나노와이어의 개략도이고, 그 위에 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되었다. 우선, PECVD는 실리콘의 매우 얇은 층(1 미크론 미만이고 전형적으로 0.1 - 0.4 미크론과 같이 1 미크론보다 훨씬 미만)을 기판과 나노와이어의 뿌리에 증착할 수 있다. 그러나, 이들 영역은 나노와이어의 끝단에서의 이후 증착에 의해 빠르게 쉐도우된다(shadowed). 기판 표면에 걸친 나노와이어의 균일성에 의존하여, 기판 상의 매우 얇은 층은 연속적이거나 연속적이지 않을 수 있다. 이상적인 표면 및 증착 조건하에서, 균일하고 얇은 층이 예상될 수 있으나, 실제의 경우, 기판-나노와이어 계면에는 기판상에 나노와이어의 불균일한 분포 때문에 불연속성이 있을 수 있다.

[0025] 도 2에서, 나노와이어 템플릿(210)은 기판(220)으로부터 성장된다. 실리콘 층(240)은 나노와이어 템플릿(210) 상에 증착된다. 실리콘 층(240)은 나노와이어(210)의 끝단에서 가장 두껍고, 나노와이어(210)의 뿌리에서 실질적으로 실리콘이 없을 때까지 테이퍼된다는 것에 유의한다. 기판(220)상에도 실질적으로 실리콘이 없다.

[0026] 도 2에 도시된 구조물에 대한 하나의 장점은 나노와이어의 뿌리 영역은 이러한 매우 얇은 실리콘 층으로만 코팅된다는 것이다. 이러한 구조물을 사용하여 제조된 애노드가 배터리에서 사이클 될 때, 나노와이어 뿌리 영역에서의 팽창에 의해 야기된 오류 가능성은 많이 감소된다. 또 다른 장점은, PECVD 코팅물은 열적 CVD 코팅물처럼 밀도 있지 않다는 것인데, PECVD 코팅물은 많은 부피의 빈 공간(void)과 구멍(pore)을 포함할 수 있다. 이러한 결함은 실리콘이 리튬을 흡수하면서 팽창할 수 있도록 하는 공간을 제공하는데 매우 도움이 될 수 있다.

[0027] 도 2에 도시된 구조물의 단점들 중 하나는 나노와이어의 뿌리 부분은 사실상 코팅되지 않는다는 것이다. 이러한 구조물을 사용하여 제조된 애노드가 배터리에서 사이클될 때, 뿌리 근처의 영역은 전기화학적으로 참여할 수 없어서, 배터리의 부피적 에너지 밀도에서의 감소를 야기한다. 더 많은 실리콘이 나노와이어 상에 증착된다면, 나노와이어의 끝단에서의 실리콘 층은 너무 두꺼워져서, 사이클링 동안에 실리콘의 골절 및 이후의 애노드 오동작을 야기할 것이다. 또 다른 단점은 빈 공간의 존재가 코팅된 나노와이어의 넓은 표면적 및 층 이나 표면에서의 수분 흡수를 야기할 수 있다는 것이다. 배터리가 사이클되면서 매우 두꺼운 SEI 층이 형성될 수 있어서, 니오브 효율(columbic efficiency)을 감소시키고 배터리의 사이클 수명을 단축시킨다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에서, 상기에서 논의된 증착 방법들이 결합되어서 도 3에 도시된 최적의 Si 코팅을 제공하는데, 상기 도 3은 나노와이어의 개략도이고, 그 위에, 두 실리콘 층들이 증착되었다. 나노와이어 템플릿(310)은 기판(320)으로부터 성장된다. 테이퍼된 프로필을 가진 제1 실리콘 층(340)은 PECVD를 사용하여 나노와이어 템플릿(310) 상에 증착된다. 제1 실리콘 층(340)은 나노와이어의 상단에서 가령, 0.5 내지 10 미크론 두께일 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 실리콘 층은 가령, 약 10 내지 50 미크론 또는 10-20 미크론과 같이 더 두꺼울 수 있다. 컨포멀 프로필을 가진 제2 실리콘 층(330)은 열적 CVD를 사용하여 제1 실리콘 층(340)의 상단에 증착된다. 제2 실리콘 층(330)은 가령, 약 10 내지 500 nm 두께일 수 있다. 결과로 나온 구조물은 뿌리 말단보다 나노와이어어의 끝단에서 훨씬 더 많은 실리콘을 가진다. 좀 더 구체적인 실시예에서, 제2 실리콘 층은 약 5 내지 200 nm 두께 또는 10 내지 90 nm 두께일 수 있다. 제2 실리콘 층(330)은, 제1 실리콘 층(340), 기판(320) 및 나노와이어 템플릿(340)의 노출된 부분을 포함하는 기본 표면에 컨포멀이다.

[0029] 다양한 실시예에 따르면, 기판 표면 상의 층은 연속적이거나 연속적이지 않을 수 있다. 기판 상의 층이 너무 두껍고(가령, 2 미크론 보다 큼) 연속적인 것이 아니라면, 높은 성능이 달성될 수 있다.

[0030] 도 4는 나노와이어의 SEM(스캐닝 전자 현미경) 상면도이고, 그 위에 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되었다.

[0031] 도 5는 나노와이어의 SEM 상면도이고, 그 위에 제1 실리콘 층이 PECVD를 사용하여 증착되고 나서, 제2 실리콘 층이 열적 CVD를 사용하여 증착되었다.

[0032] 본 명세서에 기술된 신규의 구조물은 많은 이점을 가진다. 일부 실시예에서, 뿌리 보다는 나노와이어의 끝단 근처에 더 많은 실리콘이 있지만, 뿌리 근처에도 여전히 일부 실리콘이 있다. 뿌리에서의 이러한 얇은 실리콘 층을 가지는 것은 사이클링 동안에 박리가 발생하지 않도록 보장한다. 일부 실시예에서, 나노와이어의 전체 길이를 통해 전기화학적 참여도 있을 수 있다. 또한, SEI 층 형성은 안정화된다.

[0033] 일부 실시예에서, 증착된 제1 실리콘은 무정형이고, 약 1.70 g/cm^3 이하, 또는 2.10 g/cm^3 이하, 또는 2.2 g/cm^3 이하, 또는 2.25 g/cm^3 이하와 같ㄴ 낮은 밀도를 가지며, 많은 작은 빈 공간을 포함할 수 있다. 증착된 제2 실리콘 층은 무정형이고, 약 2.25g/cm^3 이상의 밀도와 같은 높은 밀도를 가진다. 각각의 층의 밀도는 결정질 실리콘의 밀도보다 작다.

[0034] 다양한 실시예에 따르면, 나노구조물은, 제1 실리콘 층 위에 제2 실리콘 층이 있고, 제2 실리콘 층이 제1 실리콘 층의 밀도보다 더 높은 밀도를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 일부 실시예에서, 제1 실리콘 층은 공간을 제공하는데, 제2 실리콘 층이 SEI 층 형성을 감소시키는 동안 실리콘이 리튬을 흡수하면서 상기 공간 내에서 팽창될 수 있다. 따라서, 각각의 층의 밀도는 전해질, 배터리의 용량, 나노와이어 템플릿 밀도 등에 의존하여 조절될 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 밀도는 절대 밀도 보다는 또는 절대 밀도와 더불어서, 층들간의 밀도 차이와 관련하여 특징이 될 수 있다. 일부 실시예에서, 제2 실리콘 층은 제1 실리콘 층보다 적어도 0.05 g/cm^3 더 큰, 제1 실리콘 층보다 적어도 0.1 g/cm^3 더 큰, 제1 실리콘 층보다 적어도 0.2 g/cm^3 더 큰, 제1 실리콘 층보다 적어도 0.3 g/cm^3 더 큰 밀도를 가질 수 있다.

[0035] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라서, PECVD 실리콘(640)의 내부 코어 및 열적 CVD 실리콘(630)의 외부 층을 가진 나노구조물의 SEM 단면도이다. PECVD 실리콘(640)의 다공성 형태는 열적 CVD 실리콘(630)의 비다공성 형태와 같이 명확하게 볼 수 있다.

[0036] 본 명세서에 개시된 방법과 구조물의 양태는 실리콘에 추가하여, 또는 실리콘 대신에, 높은 커패시티 활성 물질로 실행될 수 있다. 전기화학적으로 활성인 물질은 적어도 약 500 mAh/g 또는, 좀 더 구체적으로, 적어도 약 1000 mAh/g의 이론적 리튬화 커패시티를 가질 수 있다. 이러한 커패시티를 가진 활성 물질은 "높은 커패시티 활성 물질"이라고 할 수 있다. 무정형 실리콘에 더하여, 높은 커패시티 활성 물질의 예는 실리콘-포함 화합물, 주석 및 주석-포함 화합물, 게르마늄 및 게르마늄-포함 화합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 전극은 더 낮은 밀도를 가진 제1 내부 층 및 더 높은 밀도를 가진 제2 외부 층을 포함하는 듀얼 밀도 게르마늄 층을 포함할 수 있다.

[0037] 특정 실시예에서, 높은 커패시티 활성 물질 또는 템플릿은 기판에 박힌 나노구조물로 형성된다. 이들 나노구조물은 전도성 기판에 물리적으로 전도성있게 부착될 수 있는데, 이는 이러한 전극을 위한 전류 콜렉터로서의 역할을 할 수 있다. 물리적 부착은 간단한 기계적 접촉 이상일 수 있는데, 이는 가령 기판상에서 분리된 나노구조물로 바인더를 코팅함으로부터 기인할 수 있다. 일부 실시예에서, 물리적 부착은 기판으로의 나노구조물의 융합 또는, CVD 기술, 심지어 구체적으로 기체-액체-고체 CVD 성장법을 사용하여, 나노구조물 또는 나노구조물의 일부 부분의 직접적인 기판으로의 증착으로부터 기인한다. 또 다른 예시에서, 물리적 부착은 기판 상에 나노구조물의 탄도학적인 꿰뚫음(ballistic impalement)으로부터 기인한다. 특정 실시예에서, 물리적 부착은 두 개의 본딩된 물질의 합금(가령, 실리사이드)의 형성과 같은 금속공학적인 본딩의 어떤 형태를 포함한다.

[0038] 많은 실시예에서, 나노와이어 템플릿은, 금속 템플릿과 금속 실리사이드 템플릿을 포함하는 전도성 템플릿의 예시인 전도성 물질이다. 일부 실시예에서, 전도성 템플릿은 산화물을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "전도성"은 반도체와 절연체와 같이, 널리 전기적 전도체를 말한다. 나노와이어 템플릿은 적어도 약 10^3 S/m, 또는 좀 더 구체적으로 적어도 약 10^6 S/m 또는 심지어 적어도 약 10^7 S/m의 전도율을 가질 수 있다. 전도성 템플릿은, 실리콘 층을 기계적으로 지지함은 물론, 전기화학적으로 활성인 실리콘 물질로부터 전류 컬렉터까지의 수송 경로(transport path)를 제공하는데 유용할 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 나노와이어

템플릿은 실리콘에 기계적 지지부를 제공하는 반도체 또는 절연체(가령, 산화물)일 수 있다. 또한, 실리콘 나노와이어는 본 명세서에 기술된 바와 같이, 실리콘 나노와이어 위에 증착된 a-Si의 하나 이상의 코팅물이 있는 템플릿으로 사용될 수도 있다. 실리콘 나노와이어 애노드는 본 명세서에 참조로서 포함되는 미국 특허 번호 제7,816,031호에 기술된다.

[0039] 나노와이어 템플릿의 나노와이어는 가지 없는 선형 나노와이어 또는 가지형 나노와이어일 수 있다. 전극은 가지 없는 나노와이어와 가지형 나노와이어의 조합을 포함하거나, 이들 타입들 중 하나만을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 기술된 바와 같이, 템플릿이 연장된 템플릿 구조물일 수 있지만, 나노구, 나노막대, 나노위스커, 나노입자등이 사용될 수 있다. 나노와이어 템플릿은 복수의 치수의 구조물의 일부이거나 이를 포함할 수 있다. 이러한 구조물의 하나의 예시는, 복수의 나노와이어가 부착되어서 "퍼지 볼(fuzzy ball) 형" 또는 "눈덩이(snowball) 형" 구조물을 형성하는 중앙 코어이다. 이러한 구조물의 예시는, 본 명세서에 참조로서 포함되는 미국 특허 출원 제13/277,821호에 도시된다.

[0040] 특정 실시예에서, 나노와이어 템플릿 내의 나노와이어는 지름이 약 10 나노미터 내지 100 나노미터이고 길이가 약 10 미크론 내지 100 미크론이다. 일 실시예에서, 구조물은 5 내지 40 미크론의 나노와이어를 포함할 수 있다. 그러나, 다른 치수를 가진 나노와이어가 사용될 수 있다.

[0041] 나노와이어 밀도는 나노와이어의 길이, 원하는 용량, 활성 물질의 팽창 비율 및 특정 적용예에 의존할 수 있다. 템플릿 구조물들 사이의 간격이 코팅 두께 미만이라면, 활설 물질 층의 형저한 상호연결을 야기할 수 있다. 뿌리 근처의 상호연결은 응집형 또는 연속 필름형 구조물을 생성할 수 있는데, 이는 우수한 사이클 성능을 방해한다. 나노와이어는 다양한 길이로 랜덤하게 분포될고, 랜덤하게 배향될 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 균일한 밀도 및/또는 배향을 생성하는 성장의 템플릿되거나 가이드된 방법이 사용될 수 있다. 하나의 예시에서, 템플릿 구조물의 나노와이어는, 짧은, 중간 그리고 긴 사이즈의 다양한 크기의 빈(bin)으로 그룹화될 수 있다. 긴 나노와이어는 상기 도시된 바와 같이, 탑-다운 SEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 식별될 수 있다. 예시적인 밀도는 100 미크론 제곱당 0.5 내지 20 긴 나노와이어 및 100 미크론 제곱당 2 내지 400 전체 나노와이어일 수 있다. 일부 실시예에서, 나노와이어 밀도는 특정 질량 로딩을 위해 결정될 수 있다. 예를 들어, 2.5 내지 2.9 mg/cm^2 의 질량 로딩, 4 내지 6 미크론의 Si 코팅물의 상단 지름 및 0.2 내지 0.3 미크론의 하단 지름을 위해, 상단 나노와이어 밀도는 센티미터 제곱당 2×10^6 내지 6×10^6 긴 나노와이어일 수 있다.

[0042] 일반적으로, 기판은 적어도 약 10^3 S/m, 또는 좀 더 구체적으로 적어도 약 10^6 S/m 또는 심지어 적어도 약 10^7 S/m의 전도율을 가진 전도성 물질이고, 특히, 나노와이어 템플릿이 기판에 박히면, 배터리 내의 전류 컬렉터로 사용될 수 있다. 이는, 기판에 박힌 구조물이 배터리나 연료 전지를 위해 완전히 제작된 전극으로 사용될 때, 바람직할 수 있다. 전도성 기판 물질의 예시는 구리, 금속 산화물로 코팅된 구리, 스테인리스 강, 티타늄, 알루미늄, 니켈, 크롬, 텅스텐, 그 밖의 다른 금속, 금속 실리사이드 및 그 밖의 다른 전도성 물질 화합물, 탄소, 탄소 섬유, 그라파이트, 그라핀, 탄소 메쉬, 전도성 폴리머, 도핑된 실리콘 또는 복수-층 구조물을 포함하는 상기 조합물을 포함한다. 구조물은 호일, 필름, 메쉬, 폼(foam), 라미네이트, 와이어, 튜브, 입자, 복수-층 구조물 또는 임의의 다른 적절한 컨피규레이션으로 형성될 수 있다. 특정한 실시예에서, 기판은 약 1 미크론 내지 50 미크론 또는 좀 더 구체적으로 약 5 미크론 내지 30 미크론의 두께를 가진 금속 호일이다.

[0043] 다양한 실시예에 따르면, 실리콘 코팅물은 하나 이상의 모양(형태라고도 함), 밀도 및 벌크와 표면 조성을 특징으로 할 수 있다. 형태와 관련하여, 제1 실리콘 층은 일반적으로, 논-컨포멀(non-conformal)이 특징이고, 기판에 대해 수직 방향으로 가변적인 두께를 가진다.

[0044] 일부 실시예에서, 실리콘 층은 일반적으로 원형 대칭(circular symmetry)을 가진다. 가령, 도 4의 상면 SEM 이미지를 참조하라. 일반적으로 원형 대칭을 가진 나노와이어의 어레이는, 두 개의 나노와이어가 충분히 근접하여 나노와이어들의 코팅물이 서로 접해지기 때문에 비대칭이 도입된 어레이를 포함한다는 것에 유의해야 한다.

[0045] 도 7은 물방울이나 원뿔대와 같은 코팅물의 개략도를 나타낸다. 치수(d1, d2 및 h)가 레이블되는데, d1은 코팅물의 가장 큰 지름이고, d2는 코팅물의 바닥 지름이며, h는 코팅 후의 애노드의 높이이다. 논-컨포멀 코팅물(다공성 논-컨포멀 코팅물 단독, 또는 밀도있는 코팅물로 코팅된 다공성 논-컨포멀 코팅물)은, 1/2 내지 1/9의 d1/h, 1/400 내지 1/70의 d2/h 및 50:1 내지 1.5:1의 d1/d2의 비율에 의해 일부 실시예에서 특징이 될 수 있다.

[0046] 예시에서, d1은 4 내지 15 미크론 또는 4 내지 12 미크론일 수 있고, d2는 약 0.2 내지 2 미크론일 수 있으며,

높이는 약 20 내지 50 미크론, 가령 약 30 내지 40 미크론일 수 있다. 코팅물은, 일부 실시예의 나노와이어의 높이 위로 10 내지 20 미크론 연장될 수 있다. 논-컨포멀 층은, 적어도 나노와이어의 길이의 대부분에 연장되는, 일부 실시예에서, 전체 템플릿을 코팅하는 논-컨포멀 코팅물로 나노와이어를 실질적으로 코팅한다. 상기 기술된 바와 같이, 나노와이어 템플릿의 뿌리 또는 그 근처에서 불연속성이 있을 수 있다.

[0047] 하나의 예시에서, 약 10 내지 50 nm의 지름 및 약 10 내지 25 미크론의 길이를 가진 나노와이어는 실리콘으로 코팅되어서, 코팅한 이후에, 뿌리에서 나노구조물의 지름은 100 내지 400 nm이고, 최대 지름은 2 내지 20 미크론이며, 애노드의 전체 높이는 20 내지 40 미크론이다.

[0048] 일부 실시예에서, 논-컨포멀 층은 적어도 10%의 수소(H) 함량을 특징으로 할 수 있다. 일부 실시예에서, 컨포멀이고 밀도 있는 층은 단지 7% 또는 단지 5%의 벌크 H 함량을 특징으로 할 수 있다.

[0049] 논-컨포멀, 다공성 실리콘 층은 PECVD 대신에, 또는 이에 추가로, 증기 또는 다른 물리적 증기 증착법(PVD) 또는 HWCVD와 같은 방법에 의해 증착될 수 있다.

[0050] PECVD 공정에서, 다양한 실행예에 따르면, 플라즈마는 챔버 내에서 생성될 수 있는데, 그 챔버에서 기판은 챔버에 배치되거나 챔버의 업스트림에 있어서, 챔버내로 공급된다. 커패시티브적으로 결합된 플라즈마, 유도적으로 결합된 플라즈마 및 전도성으로 결합된 플라즈마를 포함하는 임의의 타입의 플라즈마가 사용될 수 있다. DC, AC, RF 소스를 포함하는 임의의 적절한 플라즈마 소스가 사용될 수 있고, 마이크로파 소스가 사용될 수 있다.

[0051] PECVD 공정 조건은 특정 공정 및 사용된 툴에 따라 가변할 수 있다. 매우 넓은 범위의 온도, 가령, 180℃ 내지 600℃가 사용될 수 있다. 공정에 의존하여, 가령, 50 mTorr 내지 400 Torr 또는 200 mTorr 내지 10 Torr의 범위와 같이, 일반적으로, 압력은 플라즈마 공정에 대해 낮을 수 있다.

[0052] 일부 실행예에서, PECVD 공정은 확장형 열적 플라즈마 화학 증기 증착(ETP-CVD) 공정이다. 이러한 공정에서, 플라즈마 생성 가스는, 웹이나 나노와이어 템플릿을 포함하는 다른 기판을 인접한 진공 챔버에서, 직류 아크 플라즈마 생성기를 통과하여 플라즈마를 형성한다. 실리콘 소스 가스는 생성된 라디칼과 함께, 플라즈마 내로 주입된다. 플라즈마는, 확산형 노즐을 통해 팽창되고, 진공 챔버 내로 주입되어서, 나노와이어 템플릿 상에 형성된 무정형 실리콘의 논-컨포멀 층이 있는 기판으로 향한다. 플라즈마 생성 가스의 예시는 아르곤(Ar)이다. 일부 실시예에서, 플라즈마 내의 이온화된 아르곤 종은 실리콘 소스 분자와 충돌하여서, 실리콘 소스의 라디칼 종을 형성하여, 나노와이어 템플릿 상의 증착을 초래한다. DC 플라즈마 소스에 대한 전압 및 전류에 대한 예시적인 범위는, 각각 60 내지 80 볼트 및 50 내지 70 암페어이다.

[0053] 컨포멀이고 밀도 있는 실리콘 층은 열적 CVD 대신에 또는 이에 추가하여, 원자 층 증착(ALD)과 같은 방법에 의해 증착될 수 있다. 저압 CVD(LPCVD)와 같은 임의의 적절한 열적 CVD 공정이 사용될 수 있다. 금소 기판을 사용할 때, 온도의 증가 때문에, 금속 실리사이드가 나노와이어-기판 인터페이스 주변에 형성되지 않는 한, 일부 실시예에서, 온도는 열적 예산(thermal budget) 만큼 높아질 수 있다.

[0054] 실리콘 층을 형성하기 위하여, 실레인(SiH_4), 디클로로실레인(H_2SiCl_2), 모노클로로실레인(H_3SiCl), 트리클로로실레인($HSiCl_3$) 및 실리콘 테트라클로라이드($SiCl_4$)를 포함하는 임의의 적절한 실리콘 소스가 논-컨포멀 및 컨포멀 실리콘 층에 대해 사용될 수 있다. 사용된 가스에 의존하여, 무정형 실리콘 층은 증착 또는 수소 환원에 의해 또 다른 합성물과 반응에 의해 형성될 수 있다. 다양한 실시예에 따르면, 동일하거나 서로 다른 실리콘 소스는 각각의 층들에 대해 사용될 수 있다.

[0055] 다양한 실시예에 따르면, PECVD 공정은, 실리콘 전구체의 가스상 라디칼 생성 및 가스상 결정핵생성 및 템플릿의 표면상의 응축 때문에, 논-컨포멀 코팅물을 초래한다. 이에 반해, 열적 CVD 반응은, 표면 반응을 초래하는 조건에서 실행된다. 표면에서의 높은 에너지 및 이동성은 컨포멀 층을 초래한다. 일부 실시예에서, 열적 CVD 공정 동안의 챔버 압력은 가령, 100 mTorr 내지 2 Torr와 같이 낮게 유지되어서, 가스 상 반응과 논-컨포멀 증착을 방지한다. 가령, 2 Torr 또는 500 Torr 같이 더 높은 압력은 논-컨포멀 증착을 초래할 수 있다.

[0056] 제어된 밀도를 가진 활성 물질 층을 증착시키는 추가적인 설명은 미국 특허 출원 번호 제13/277,821호에서 발견될 수 있고, 이는 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0057] 상기에서 나타난 바와 같이, 나노구조물은 제1 실리콘 층 위에 있는 제2 실리콘 층이 있고, 제2 실리콘 층은 제1 실리콘 층의 밀도 보다 더 높은 밀도를 가지는 것이 특징이 될 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 실리콘 층은 나노와이어 템플릿상에 직접적으로 증착될 수 있어서, 제2 실리콘 층은 코팅된 템플릿의 최외가 쉘이 된다. 그러나, 일부 실시예에서, 다른 층들은 존재할 수 있다. 예를 들어, 얇고 밀도 있는 실리콘 층이 나노와이어 템플

릿상에 증착될 수 있고, 이어서, 더 두꺼운 다공성 층 및 제2 얇은 밀도 있는 층이 증착될 수 있다.

[0058] 또한, 비-Si 층은 일부 실시예에서, 나노구조물의 최외각 쉘일 수 있다. 층들의 예시는 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 코발트 산화물 및 지르코늄 산화물, 금속 니트라이드 및 실리콘 니트라이드와 같은 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시예에서, 임의의 이들 층들의 얇은 층은 상기 기술된 밀도 있는 Si 층에 추가하여, 또는 그 대신에 증착될 수 있다.

[0059] 다양한 실시예에 따르면, 제1 및 제2 실리콘 층의 각각은 균일한 밀도를 가질 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 증착 조건은 증착 동안에 튜닝되어서, 하나의 층 또는 두 개의 층 모두에 밀도 그래디언트를 제공할 수 있다. 예를 들어, 어떤 층은 층의 외부 부분을 향에 더 밀도 있게 될 수 있다. 이러한 실시예에서, 층의 평균 밀도는 상기 기술된 바와 같이, 층의 밀도를 특징 짓는데 사용될 수 있다.

[0060] 일부 실시예에서, 실리콘은 HWCVD에 의해 증착될 수 있다. 이러한 일부 실행예에서, PECVD에 의해 전형적으로 증착되고, TCVD에 의해 전형적으로 증착되는 단일 Si 층이 증착될 수 있다. 또한, 증착 공정을 튜닝함에 의해, 제1 및 제2 Si 코팅물 모두를 코팅하는데 사용될 수 있다.

[0061] 실험예

[0062] 본 명세서에서 기술된 바와 같이, Si의 두 층을 가진 나노와이어로부터의 사이클링 데이터는, 이러한 구조물이 PECVD 만을 또는 열적 CVD 만을 사용하여 제조된 구조물에 걸쳐 증가된 사이클 수명을 가진다는 것을 나타낸다. 도 8a 및 8b는 템플릿된 PECVD + 열적 CVD(TCVD) Si 층, 템플릿된 PECVD만의 Si 층 및 템플릿된 TCVD만의 층을 가진 전극에 대한, 커패시티 대 사이클 수 및 커패시티 리텐션(capacity retention) 대 사이클 수를 나타낸 그래프이다. 커패시티와 커패시티 리텐션은 PECVD + TCVD Si 층에서 가장 높다. 상기 기술된 바와 같이, PECVD 층은 좀 더 다공성이고, 덜 밀도 있는 내부 층이고, TCVD 층은 더 밀도 있는 외부 층이다.

[0063] 조립체

[0064] 도 9a는 특정한 실시예에 따라, 본 명세서에 기술된 전극을 사용하는 부분적으로 조립된 전자화학 전지의 평면도의 개략도이다. 전지는 양 전류 컬렉터(903)의 주요 부분을 커버하는 것으로 도시된 양 전극 활성 층(902)을 가진다. 전지는 음 전류 컬렉터(905)의 주요 부분을 커버하는 것으로 도시된 음 전극 활성 층(904)도 가진다. 분리기(906)는 양 전극 활성 층(902)과 음 전극 활성 층(904) 사이에 있다.

[0065] 일 실시예에서, 음 전극 활성 층(904)은 양 전극 활성 층(902)보다 약간 더 커서, 음 전극 활성 층(904)의 활성 물질에 의해, 양 전극 활성 층(902)으로부터 방출된 리튬 이온의 트랩핑(trapping)을 보장한다. 일 실시예에서, 음 전극 활성 층(904)은 하나 이상의 방향으로, 양 전극 활성 층(902)을 넘어서 적어도 약 0.25 밀리미터 내지 7 밀리미터 연장된다. 좀 더 구체적인 실시예에서, 음 전극 활성 층(904)은 하나 이상의 방향으로, 양 전극 활성 층(902)을 넘어서 약 1 밀리미터 내지 2 밀리미터 만큼 연장된다. 특정 실시예에서, 분리기(906)의 모서리는 적어도 음 전극 활성 층(904)의 외부 모서리를 넘어 연장되어서, 다른 배터리 구성으로부터의 음 전극의 완벽한 전기적 절연을 제공한다.

[0066] 도 9b는 특정한 실시예에 따라, 본 명세서에 기술된 전극을 사용하는 부분적으로 조립된 전자화학 전지의 전극 스택의 단면도의 개략도이다. 일 측면에 양 전극 활성 층(902a)이 있고, 반대 측면에 양 전극 활성 층(902b)을 가진 양 전류 컬렉터(903)가 있다. 일 측면에 음 전극 활성 층(904a)이 있고, 반대 측면에 음 전극 활성 층(904b)을 가진 음 전류 컬렉터(905)가 있다. 양 전극 활성 층(902a)과 음 전극 활성 층(904a) 사이에 분리기(906a)가 있다. 분리기 시트(906a 및 906b)는 양 전극 활성 층(902a)과 음 전극 활성 층(904a) 사이에 기계적인 분리를 유지시키는 역할을 하고, 이후에 추가될 액체 전해질(미도시)을 흡수하는 스폰지 역할을 한다. 활성 물질이 없는 전류 컬렉터(903, 905)의 말단은 전지의 적절한 단자(미도시)를 연결하는데 사용될 수 있다.

[0067] 이와 함께, 전극 층(902a, 904a), 전류 컬렉터(903, 905) 및 분리기(906a)는 하나의 전기화학적 전지 유닛을 형성할 수 있다. 완벽한 스택(900)이 도 9b에 도시되는데, 이는 전극 층(902b, 904b) 및 추가적인 분리기(906b)를 포함한다. 전류 컬렉터(903, 905)는 인접한 전지들 사이에서 공유될 수 있다. 이러한 스택이 반복될 때, 결과는 단일 셀 유닛의 용량 보다 더 큰 용량을 가진 전지 또는 배터리이다.

[0068] 대용량의 배터리나 전지를 제조하기 위한 또 다른 방법은 매우 큰 전지 유닛을 하나 만들고, 이를 복수의 스택으로 제조하기 위해 자체적으로 권취하는 것이다. 도 10a에서의 단면 개략도는 길고 좁은 전극이 어떻게 두 개의 시트의 분리기와 함께 권취되어서, 젤리롤(jellyroll, 1000)이라고도 하는 배터리 또는 전지를 형성할 수 있는지를 도시한다. 젤리롤은 곡선형이고, 종종 원통형인 케이스(1002)의 내부 치수에 맞춤되게 모양과 크기를 가

진다. 젤리롤(1000)은 양 전극(1006)과 음 전극(1004)을 가진다. 전극들 사이의 여백은 분리기 시트이다. 젤리롤은 케이스(1002) 내로 삽입될 수 있다. 일부 실시예에서, 젤리롤(1000)은 초기 권취 지름을 형성하고, 내부 권취가 중심축 영역을 차지하는 것을 방지하는 만드렐(1008)을 중앙에 가질 수 있다. 만드렐(1008)은 전도성 물질로 제조될 수 있고, 일부 실시예에서, 전지 단자의 일부일 수 있다. 도 10b는 양 전류 컬렉터(미도시)와 음 전류 컬렉터(미도시)로부터 각각 연장되는 양 탭(1012) 및 음 탭(1014)을 가진 젤리롤(1000)의 사시도를 나타낸다. 이들 탭들은 전류 컬렉터에 용접될 수 있다.

[0069] 전극들의 길이와 너비는 전지의 전체적인 치수와 활성 층 및 전류 컬렉터의 두께에 의존한다. 예를 들어, 18 mm 지름과 85 mm 길이를 가진 종래의 18650-타입 전지는, 약 300 내지 1000 mm 길이인 전극을 가질 수 있다. 더 느린 속도/더 높은 용량 적용에 해당되는 더 짧은 전극은 더 두껍고, 더 적은 권취수를 가진다.

[0070] 특히 전극이 사이클링 동안에 팽창하여서, 케이싱에 압력을 가할 때, 원통형 설계는 일부 리튬 이온 전지를 위해 사용될 수 있다. 전지에 대해 (우수한 안전 마진을 가지고) 충분한 압력을 유지할 수 있는 동안, 가능한 얇은 원통형 케이싱을 사용하는 것이 유용하다. 각기둥형(평평한) 전지(cell)가 유사하게 권취될 수 있으나, 그 케이스는 유연하여서, 내부 압력을 수용하기 위해 더 긴 측면을 따라 구부러질 수 있다. 게다가, 압력은 전지의 서로 다른 부분 내에서 동일할 수 없고, 각기둥형 셀의 구석은 빈 공간으로 남게될 수 있다. 전극 팽창 동안에 전극은 이들 포켓 내로 불균일하게 푸쉬하는 경향이 있기 때문에, 리튬 이온 전지 내에서 빈 포켓은 형성되지 않는다. 게다가, 전해질은 빈 포켓 내에서 응집될 수 있고, 전극들 사이의 건조 영역으로 남게 되어서, 전극들 사이의 리튬 이온 수송에 악영향을 준다. 그럼에도 불구하고, 특정 적용예에 대하여, 직사각형 요소에 의해 영향이 있는 것과 같이, 각기둥형 전지가 적합하다. 일부 실시예에서, 각기둥형 전지는 직사각형 전극의 스택 및 분리기 시트를 사용하여, 권취된 각기둥형 전지가 겪을 수 있는 일부 어려움들을 회피한다.

[0071] 도 10c는 권취된 각기둥형 젤리롤(1020)의 상면도를 나타낸다. 젤리롤(1020)은 양 전극(1024) 및 음 전극(1026)을 포함한다. 전극들 사이의 여백은 분리기 시트이다. 젤리롤(1020)은 직사각 각기둥형 케이스(1022) 내에 감싸진다. 도 12에 도시된 원통형 젤리롤과 달리, 각기둥형 젤리롤의 권취(winding)는 젤리롤의 중간에서 평평하고 연장된 부분으로 시작한다. 일 실시예에서, 젤리롤은 젤리롤의 중간에 전극 및 분리기가 권취된 만드렐(미도시)을 포함할 수 있다.

[0072] 도 11a는 복수의 전지(1101a, 1101b, 1101c, 1101d, 및 1101e)를 포함하는 스택형 전지의 단면도를 나타내는데, 각각은 양 전극(가령, 1103a, 1103b), did 전류 컬렉터(가령, 1102), 음 전극(가령, 1105a, 1105b), 음 전류 컬렉터(가령, 1104) 및 전극들 사이의 분리기(가령, 1106a, 1106b)를 가진다. 각각의 전류 컬렉터는 인접한 전지에 의해 공유된다. 스택형 전지는 거의 모든 임의의 모양으로 제조될 수 있는데, 이는 특히 각기둥형 배터리에 적합하다. 전형적으로, 전류 컬렉터 탭은 스택 및 리드(lead)에서 배터리 단자까지 연장된다. 도 11b는 복수의 전지를 포함하는 스택형 전지의 사시도를 나타낸다.

[0073] 전극들이 상기 기술된 바와 같이 배열되면, 전지는 전해질로 채워진다. 리튬 이온 전지 내의 전해질은 액체, 고체 또는 겔 일 수 있다. 고체 전해질을 가진 리튬 이온 전지는 리튬 폴리머 전지라고 한다.

[0074] 전형적인 액체 전해질은 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 염을 포함하고, 이들 중 적어도 하나는 리튬을 포함한다. 제1 충전 사이클(가끔 형성 사이클이라고도 함) 동안에, 전해질 내의 유기 용매는 SEI 층을 형성하기 위해 음 전극 표면상에 부분적으로 분해된다. 인터페이즈(interphase)는 일반적으로 전기적 절연이나, 이온적으로 전도성이어서, 리튬 이온이 통과되도록 허여한다. 인테페이즈는 또한, 이후의 충전 서브-사이클에서 전해질의 분해를 방지한다.

[0075] 일부 리튬 이온 전지에 적합한 비-수성 용매의 일부 예시는 다음을 포함하는데, 이는 사이클릭 카보네이트(가령, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)), 비닐렌 카보네이트(VC), 락톤(가령, 감마-부티로락톤(GBL), 감마-발레로락톤(GVL) 및 알파-안젤리카 락톤(AGL)), 선형 카보네이트(가령, 디메틸 카보네이트(DMC), 메틸 에틸 카보네이트(MEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 부틸 카보네이트(NBC) 및 디부틸 카보네이트(DBC)), 에테르(가령, 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄 및 1,2-디부톡시에탄), 니트라이트(가령, 아세톤니트릴 및 아디포니트릴), 선형 에테르(가령, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발라트, 부틸 피발라트 및 옥틸 피발라트), 아미드(가령, 디메틸 포름아미드), 유기 포스페이트(가령, 트리메틸 포스페이트 및 트리옥틸 포스페이트), S=O 그룹을 포함하는 유기 합성물(가령, 디메틸 설폰 및 디비닐 설폰) 및 이들의 조합이다.

[0076] 비-수성 액체 용매는 조합으로 사용될 수 있다. 이들 조합의 예시는 사이클릭 카보네이트-선형 카보에니트, 사이클릭 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-락톤-선형 카보네이트, 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-선형 카보에니트-에테르 및 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-선형 에테르의 조합을 포함한다. 일 실시예에서, 사이클릭 카보네이트는 선형 에스테르와 결합될 수 있다. 게다가, 사이클릭 카보네이트는 락톤 및 선형 에스테르와 결합될 수 있다. 특정한 예시에서, 선형 에스테르에 대한 사이클릭 카보네이트의 비율은 부피로, 약 1:0 내지 10:0, 바람직하게는 2:8 내지 7:3이다.

[0077] 액체 전해질을 위한 염은 하나 이상의 다음을 포함할 수 있는데, 이는, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ $LiAsF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiN(C2F5SO2)2, LiCF3SO3, LiC(CF3SO2)3, LiPF4(CF3)2, LiPF3(C2F5)3, LiPF3(CF3)3, LiPF3(iso-C3F7)3, LiPF5(iso-C3F7), 사이클릭 알킬 그룹을 가진 리튬염(가령, (CF2)2(SO2)2xLi and (CF2)3(SO2)2xLi) 및 이들의 조합이다. 흔한 조합은 LiPF6 및 LiBF4, LiPF6 및 LiN(CF3SO2)2, LiBF4 및 LiN(CF3SO2)2을 포함한다.

[0078] 일 실시예에서, 액체 비수성 용매(또는 용매의 조합) 내의 염의 전체 농도는 적어도 약 0.3M이고, 좀 더 구체적인 실시예에서, 염 농도는 적어도 약 0.7 M이다. 농도의 상한선은 용해도 한계에 의해 구동될 수 있고, 또는 약 2.5 M보다 크지 않을 수 있으며, 좀 더 구체적인 실시예에서, 약 1.5 M보다 크지 않을 수 있다.

[0079] 전형적으로, 고체 전해질 자체가 분리기 역할을 하기 때문에, 고체 전해질은 분리기 없이 사용된다. 고체 전해질은 전기적으로 절연성이고 이온적으로 전도성이며, 전기화학적으로 안정하다. 고체 전해질 컨피규레이션에서, 상기 기술된 액체 전해질과 마찬가지로, 염을 포함한 리튬이 사용될 수 있으나, 그보다는 유기 용매에 용해되어서, 고체 폴리머 합성물 내에서 고정된다. 고체 폴리머 전해질의 예시는, 가령, 폴리비닐이덴 프루오라이드(PVDF) 또는 클로라이드 또는 이들 파생물의 코폴리머, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌), 또는 폴리(플루오리네이트 에틸렌-프로필렌), 폴리에틸렌 산화물(PEO) 및 옥시메틸렌 링크된 PEO, 트리펑셔널 우레탄이 있는 PEO-PPO-PEO 크로스 링크, 폴리(비스(메톡시-에톡시-에톡사이드))-포스파젠(MEEP), 디펑셔널 우레탄이 있는 트리올-타입 PEO 크로스 링크, 폴리((올리고)옥시에틸렌)메타크릴레이트-코-알칼리 메탈 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PNMA), 폴리메틸아크릴로니트릴(PMAN), 폴리실록산 및 이들의 코폴리머 및 파생물, 아크릴레이트계 폴리머, 그 밖의 유사한 용매없는 폴리머, 다른 폴리머를 형성하기 위해 응축되거나 크로스 링크되된 상기 폴리머의 조합 및 상기 임의의 폴리머의 물리적 혼합물과 같은, 전도되는 동안에 이동하고 부착되기 위한 전해질 염의 리튬 이온에 사용가능한 전자의 고립 전자쌍을 가진 원자를 포함하는 모노머로부터 준비된 이온적으로 전도성인 폴리머일 수 있다. 얇은 라미네이트의 강도를 개선하기 위해 상기 폴리머와의 조합에서 사용될 수 있는 그 밖의 전도성이 적은 폴리머는, 폴리에스테르(PET), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리비닐이덴 플루오라이드(PVDF), 폴리카보네이트(PC), 폴리페틸렌 설파이드(PPS) 및 폴리테트라플루오에틸렌(PTFE)이다.

[0080] 도 12는 일 실시예에 따라, 권취된 원통형 전지의 단면도를 나타낸다. 젤리롤은 나선형으로 권취된 양 전극(1202), 음 전극(1304) 및 두 장의 분리기(1306)를 포함한다. 젤리롤은 전지 케이스(1316)에 삽입되고, 캡(1318) 및 가스켓(1220)은 전지를 밀봉하는데 사용된다. 특정한 실시예에서, 전지는 이후 작업때까지 밀봉되지 않는다는 것에 유의해야 한다. 일부 경우에, 캡(1218) 또는 전지 케이스(1216)는 안전 장치를 포함한다. 예를 들어, 안전 벤트(safety vent) 또는 버스트 밸브(burst valve)는, 배터리 내에 초과 압력이 축적되면, 개방하기 위해 사용될 수 있다. 특정한 실시예에서, 양 물질의 활성 동안에 방출되는 산소를 방출하기 위해, 일방향 가스 릴리스 밸브가 포함된다. 또한, 양 열적 계수(PTC) 장치가 캡(1218)의 전도성 경로에 포함되어서, 전지가 단락 회로되는 결과가 되는 손상을 감소시킨다. 캡(1218)의 외부 표면은 양 단자로서 사용될 수 있는 반면, 전지 케이스(1216)의 외부 표면은 음 단자로서의 역할을 할 수 있다. 대안적인 실시예에서, 배터리의 극성이 바뀌어서, 전지 케이스(1216)의 외부 표면은 양 단자의 역할을 하는 반면, 캡(1218)의 외부 표면은 음 단자로서 사용된다. 탭들(1208 및 1210)은 양 전극과 음 전극 사이의 연결 및 대응되는 단자를 설립하는데 사용될 수 있다. 적절한 절연 가스켓(1214 및 1212)이 삽입되어서, 내부 단락의 가능성을 방지한다. 예를 들어, Kapton™ 필름은 내부 절연을 위해 사용될 수 있다. 제작 동안에, 캡(1218)은 전지를 밀봉하기 위해, 전지 케이스(1216)으로 주름지어질 수 있다. 그러나, 이러한 작업 이전에, 전해질(미도시)이 젤리롤의 다공성 공간을 채우기 위해 추가된다.

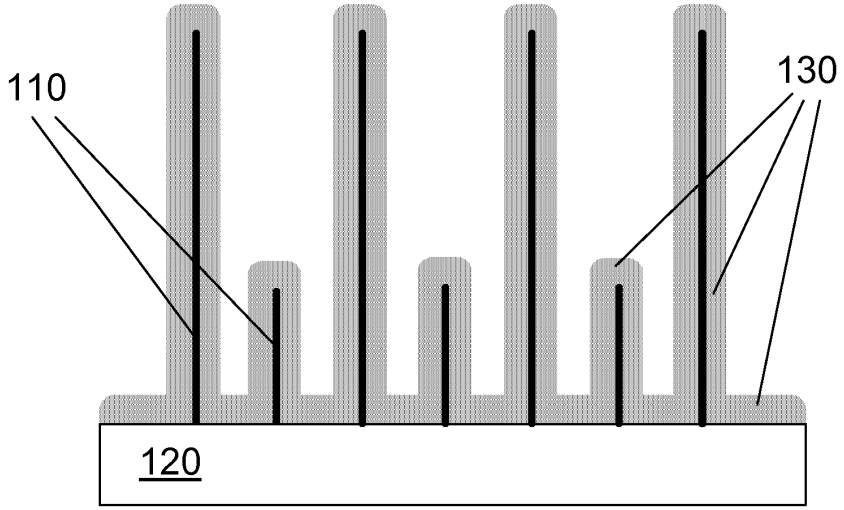
[0081] 전형적으로, 단단한 케이스는 리튬 이온 전지를 위해 사용되는 반면, 리튬 폴리머 전지는 유연하고, 호일-타입(폴리머 라미네이트) 케이스 내에 패키지될 수 있다. 다양한 물질이 케이스를 위해 선택될 수 있다. 리튬-이온 배터리를 위해, Ti-6-4, 그 밖의 Ti 합금, Al, Al 합금 및 300 시리즈 스테인리스 강이 양 전도성 케이스 부분 및 말단 캡에 적합할 수 있고, 상업적으로 순수한 Ti, Ti 합금, Cu, Al, Al 합금, Ni, Pb 및 스테인리스 강이 음 전도성 케이스 부분과 말단 캡에 적합할 수 있다.

[0082] 상기 기술된 배터리 적용예에 추가하여, 나노구조물은 연료 전지(가령, 애노드, 캐소드 및 전해질), 헤테로-정션 태양 전지 활성 물질, 전류 컬렉터의 다양한 형태 및/또는 흡수 코팅물에서 사용될 수 있다.

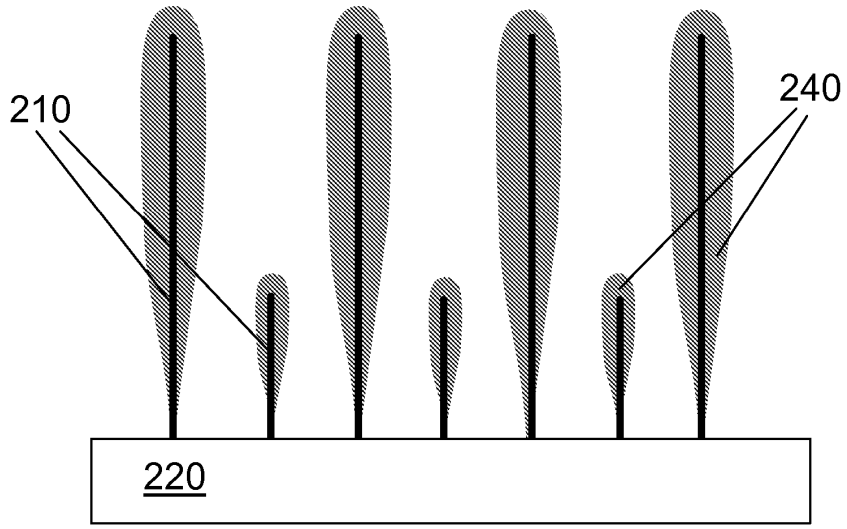
[0083] 본 발명은 신규한 원리를 응용하고, 이러한 전문적으로 요구되는 구성을 재건하고 사용하는 것과 관련된 정보를 기술 분야의 통상의 기술자에게 제공하기 위해, 상당히 자세히 기술되었다. 그러나, 본 발명은 다양한 장비, 물질 및 장치에 의해 수행될 수 있고, 장비와 작업 절차 모두에 대해 다양한 수정예가 본 발명 자체의 범위에서 벗어남 없이 달성될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

도면

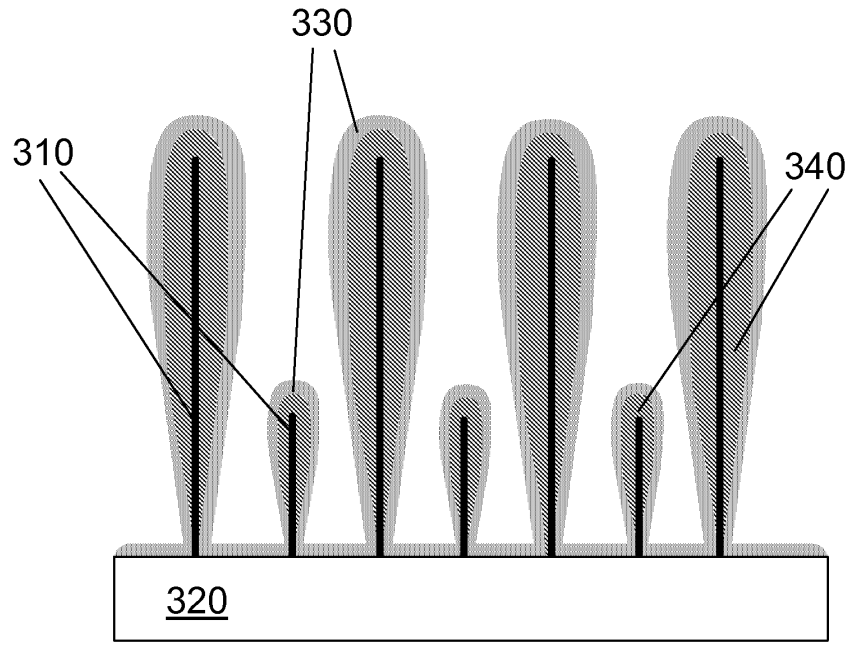
도면1



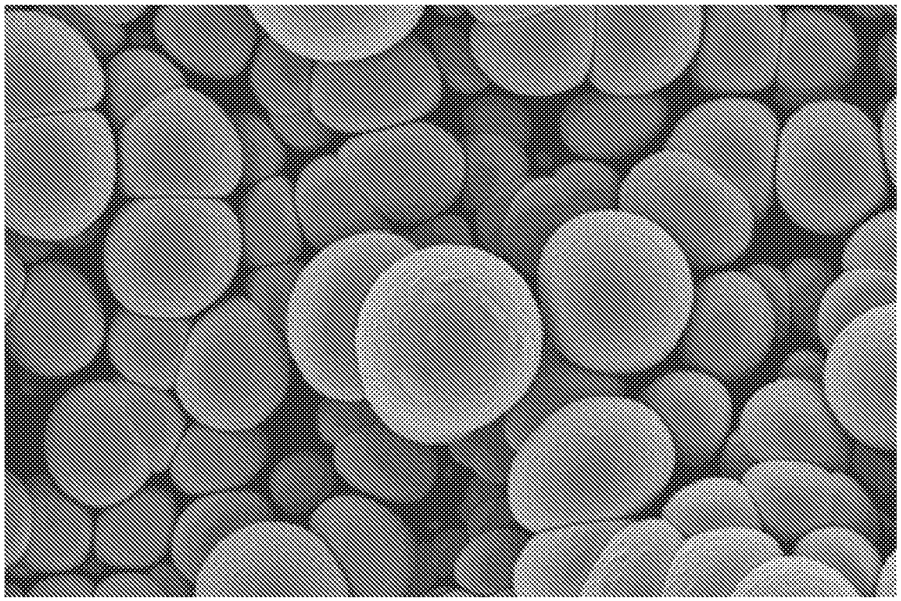
도면2



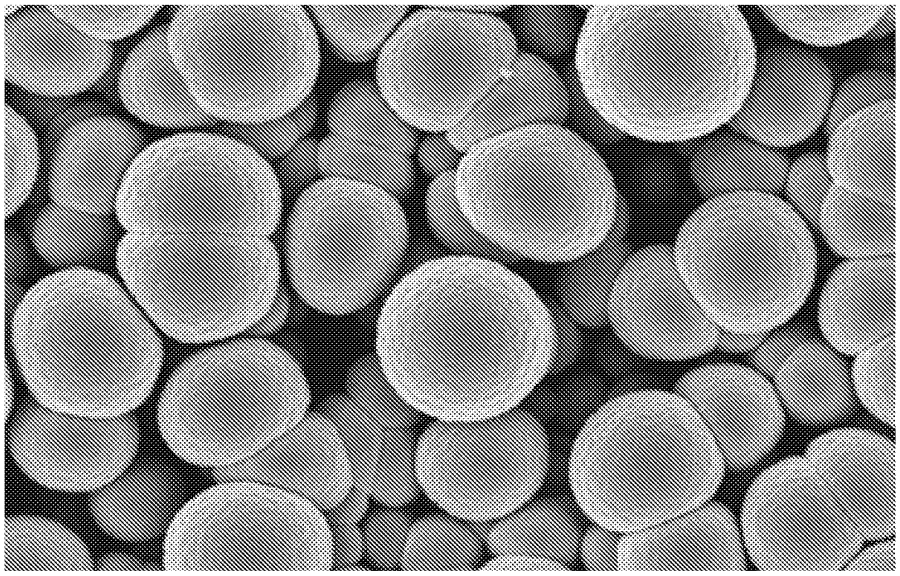
도면3



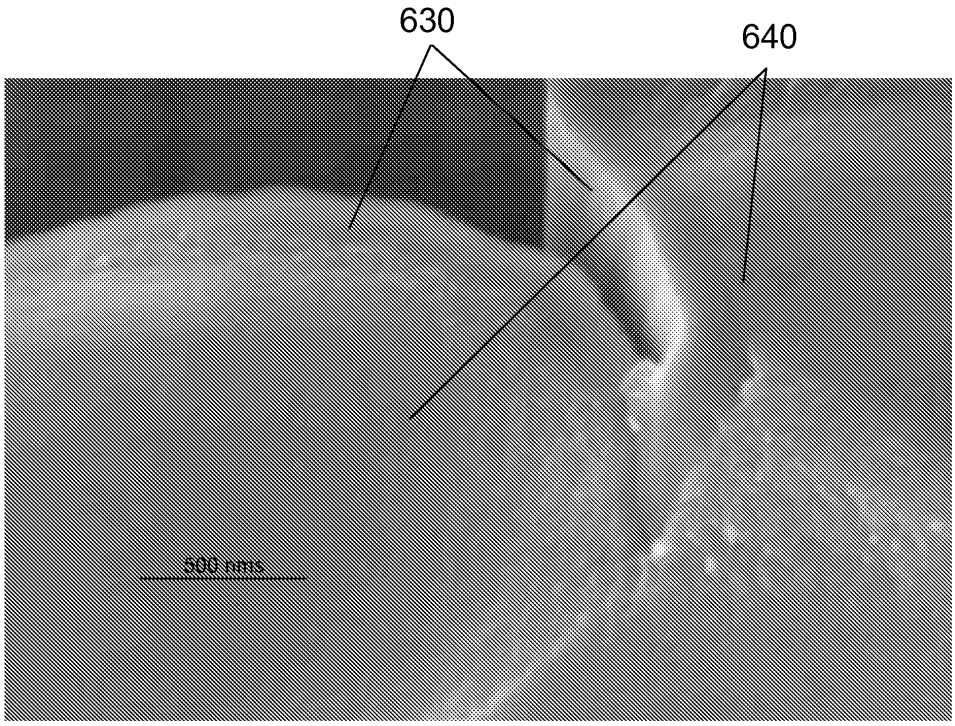
도면4



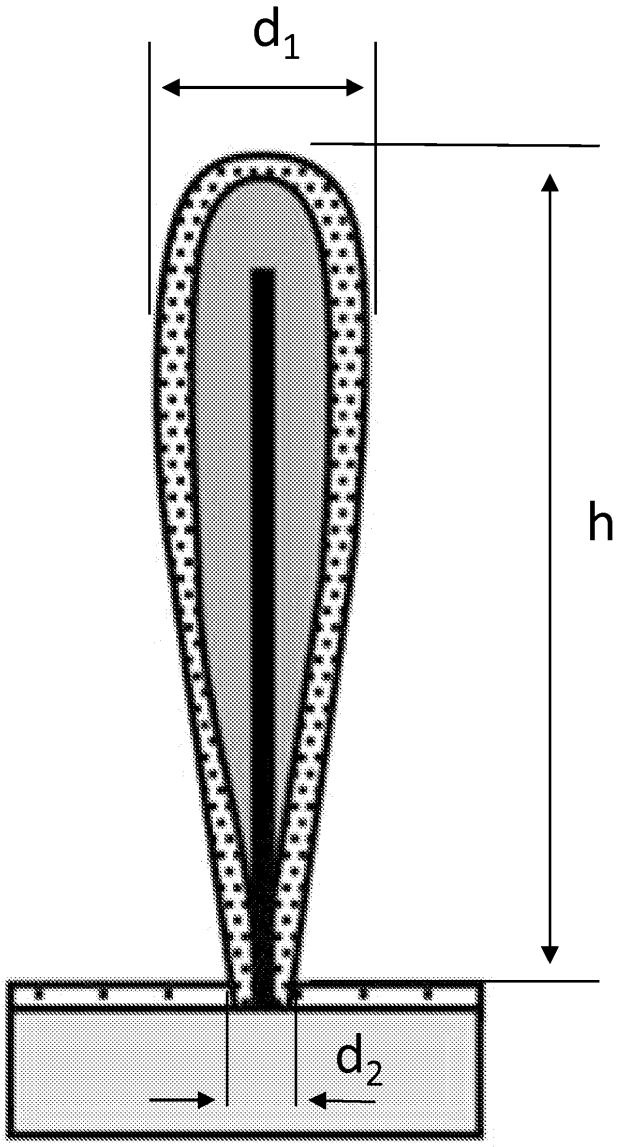
도면5



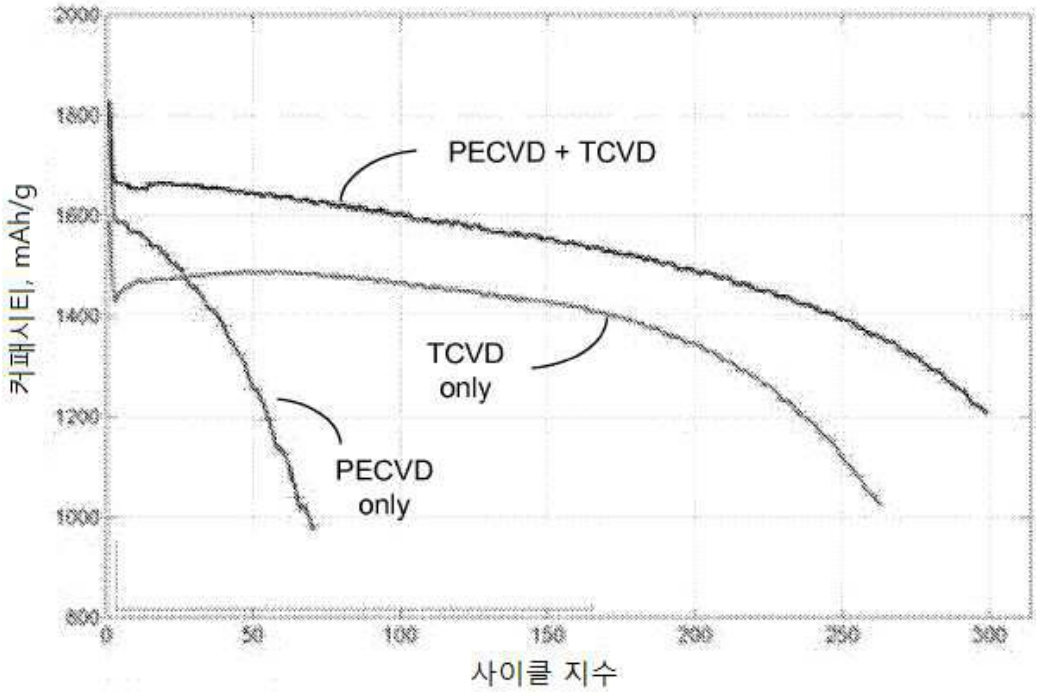
도면6



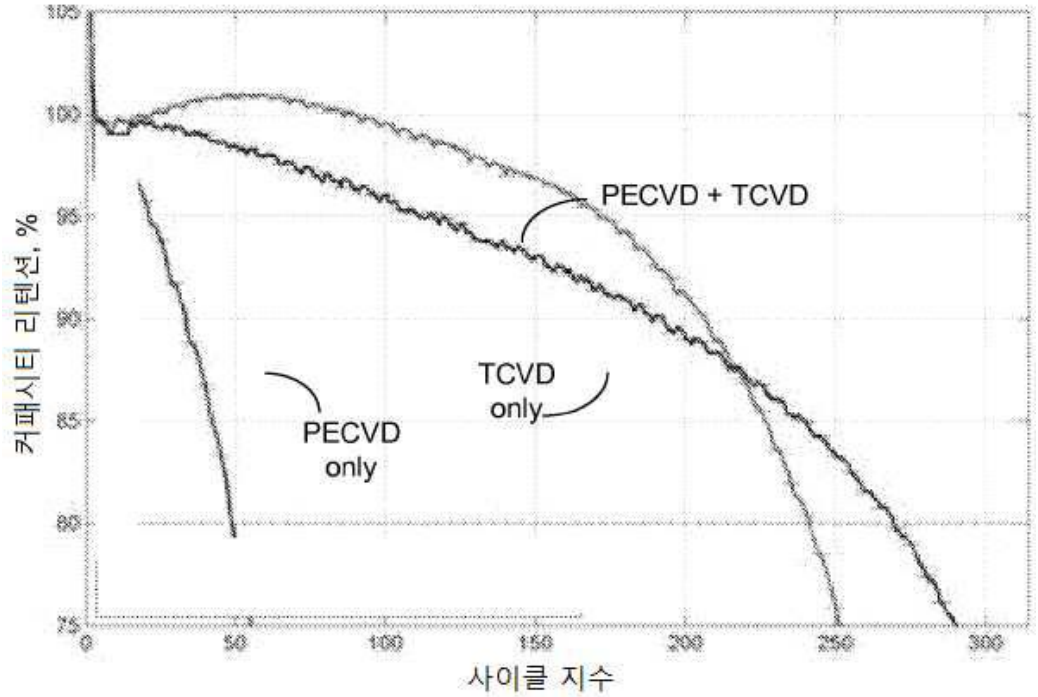
도면7



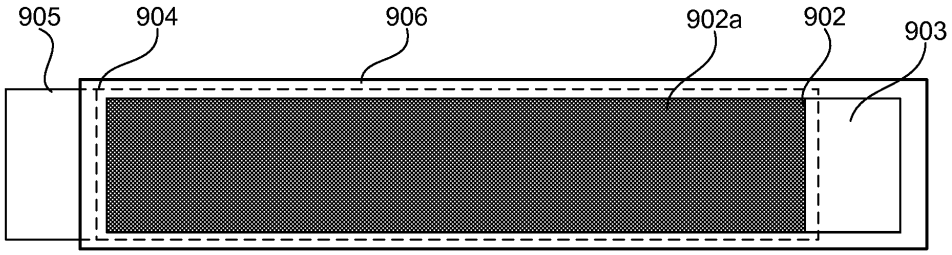
도면8a


커패시티, mAh/g
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
0
50
100
150
200
250
300
사이클 지수
PECVD + TCVD
TCVD
only
PECVD
only

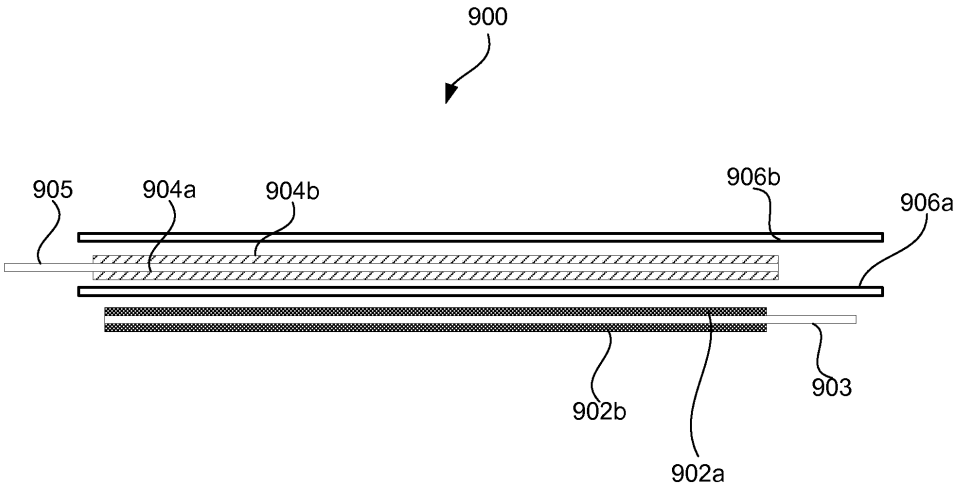
도면8b


커패시티 리텐션, %
105
100
95
90
85
80
75
0
50
100
150
200
250
300
사이클 지수
PECVD + TCVD
TCVD
only
PECVD
only

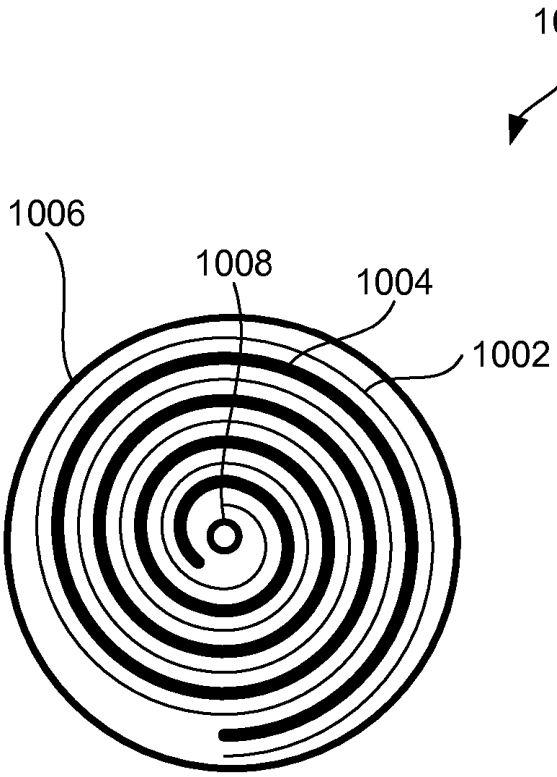
도면9a



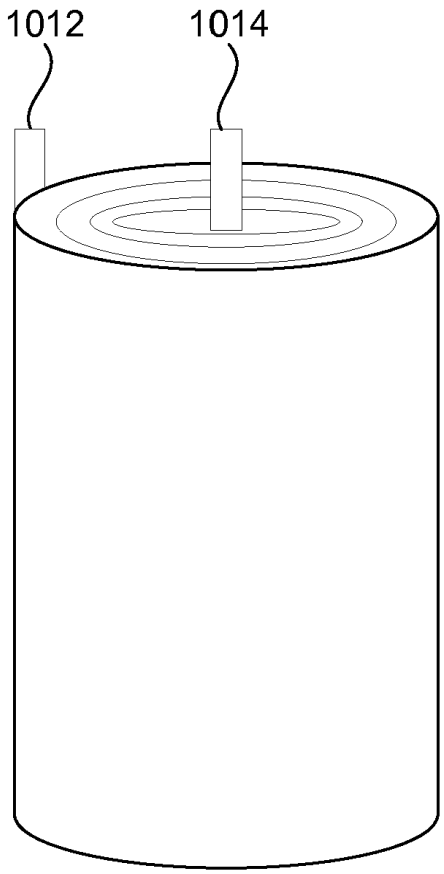
도면9b



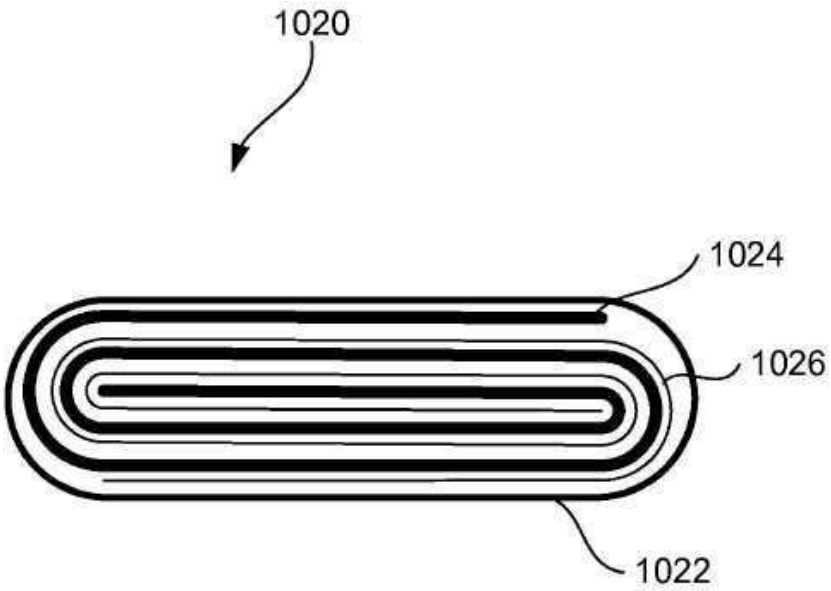
도면10a



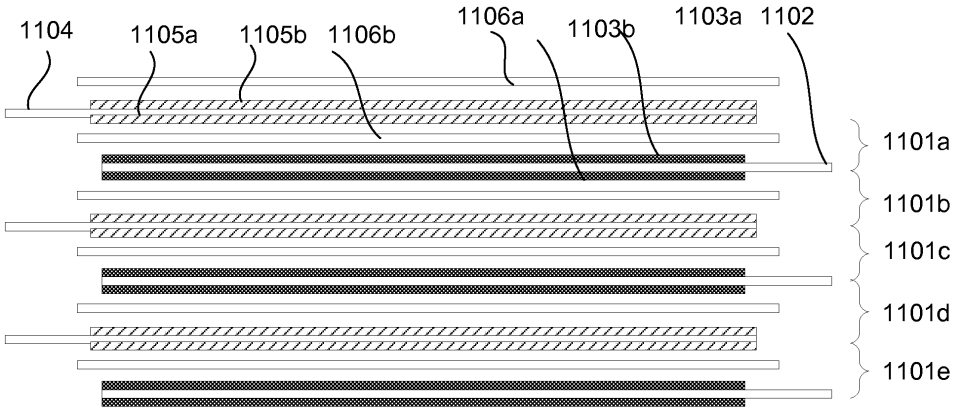
도면10b



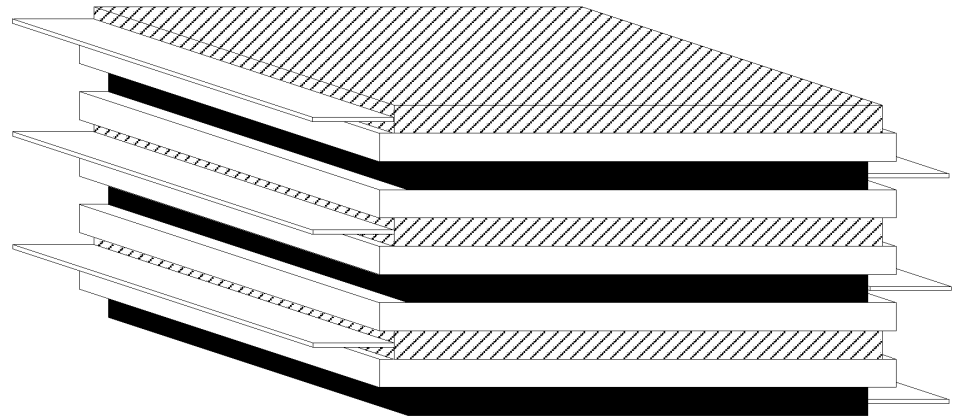
도면10c



도면11a


1104
1105a
1105b
1106b
1106a
1103b
1103a
1102
1101a
1101b
1101c
1101d
1101e

도면11b



도면12

